

# 粮油原料中农药使用与残留现状及快速检测技术研究进展

王元清, 李莎, 周巧, 覃池, 李建龙, 李琴, 胡凯弟, 刘书亮\*  
(四川农业大学食品学院, 四川雅安 625014)

**摘要:** 我国是粮油生产及消费大国, 粮食高产量发展与农药等化学药剂息息相关。随着生活水平的提高, 居民对食品的要求已从“产量安全”转变为“质量与产量并重”。为加强粮食质量安全管理, 亟需全面了解粮食中农药污染情况, 同时开发出更加高效便捷的快速检测技术。本文简要概述农药及残留特性, 总结分析我国粮油原料中农药使用与残留现状, 综述现有的应用于粮食中的农药残留快速检测方法与技术, 分析比较各种快检方法及产品的优缺点, 以期为原粮收购质量审查提供参考。

**关键词:** 粮油; 农药; 质量安全; 使用与残留现状; 快速检测技术

## Current Status of Pesticide Use and Residues in Raw Materials for Grains and Oils and Recent Development in Rapid Detection Technologies for Pesticide Residues

WANG Yuanqing, LI Sha, ZHOU Qiao, QIN Chi, LI Jianlong, LI Qin, HU Kaidi, LIU Shuliang\*  
(College of Food Science, Sichuan Agricultural University, Ya'an 625014, China)

**Abstract:** China is a big producer and consumer of grains and oils. The development of high-yield grains is closely related to chemicals such as pesticides. With the improvement of people's living standards, residents' requirements for foods have changed from 'security of output' to 'equal emphasis on quality and output'. In order to strengthen the management of grain quality and safety, it is urgent to comprehensively understand the status of pesticide pollution in grains and develop more efficient, convenient and rapid detection technologies. This paper briefly summarizes the characteristics of pesticides and pesticide residues, analyzes the current status of the use and residues of pesticides in raw materials for grains and oils in China, reviews the existing rapid detection methods and technologies for pesticide residues in grains, and compares the advantages and disadvantages of various rapid detection methods and products. This review is expected to provide a reference for quality inspection during grain purchase.

**Keywords:** grains and oils; pesticides; quality safety; current status of pesticide use and residues; rapid detection technologies

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220606-050

中图分类号: TS210.7

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2023)09-0287-10

引文格式:

王元清, 李莎, 周巧, 等. 粮油原料中农药使用与残留现状及快速检测技术研究进展[J]. 食品科学, 2023, 44(9): 287-296.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220606-050. <http://www.spkx.net.cn>

WANG Yuanqing, LI Sha, ZHOU Qiao, et al. Current status of pesticide use and residues in raw materials for grains and oils and recent development in rapid detection technologies for pesticide residues[J]. Food Science, 2023, 44(9): 287-296.

(in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220606-050. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2022-06-06

基金项目: “十三五”国家重点研发计划重点专项(2019YFC1605302-3)

第一作者简介: 王元清(1997—)(ORCID: 0000-0001-8226-4197), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品质量安全检测控制。

E-mail: 1344051745@qq.com

\*通信作者简介: 刘书亮(1968—)(ORCID: 0000-0003-1286-6939), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品微生物与发酵、食品质量安全检测控制。E-mail: lsliang999@163.com

粮食是人体必需营养素的重要来源,也是人类赖以生存和发展的基础,提高粮食产量对解决世界人民温饱问题意义深远<sup>[1]</sup>。近年来国内外食品安全事故频发,消费者对食物的需求已经从“吃得饱”转变为“吃得安心,吃得放心”<sup>[2]</sup>。尽管世界各国已颁布相应标准来规范农业生产活动中药剂的使用,但由于上级监管不严、种植农户安全意识不强、基层抽检不到位等问题导致食品污染(包括生物污染、化学污染等)越发严重,对食品安全造成了巨大影响,其中由化学性污染物造成的食品安全事故备受人们关注,农副产品特别是粮油中的农药残留问题日渐成为危害公众安全健康的重要问题之一<sup>[3]</sup>。研究人员相继对水果、蔬菜、烟草、中药材、土壤等基质中农药残留现状展开研究,通过分析主要农药残留种类对基质的影响来规范农业生产,加强对污染源的治理,以从根源上降低农药残留对人类健康的危害<sup>[4]</sup>。目前针对国内粮食中农药残留现状的综述文献较少,难以全面分析农药对粮食质量安全的影响,因此本文通过综述原粮中农药污染情况,有利于加强食品安全管理,进一步推动粮油行业的健康发展。

迄今为止,国内外粮油原料农药残留的检测技术主要分为经典的仪器检测法和现行的快速检测法<sup>[5]</sup>。由于粮油中残留的农药种类繁多、结构及理化性质不尽相同,所需的样品预处理方法也大相径庭,因此对检测方法及其配套仪器有较高的要求<sup>[6]</sup>。传统的仪器检测法主要包括气相色谱(gas chromatography, GC)、液相色谱(liquid chromatography, LC)、气相色谱-质谱联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)、液相色谱-质谱联用(liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS),大量研究表明这些方法的检测结果准确、精密度高,对不同农药种类纯化分离效果好,适用范围较广,是目前粮油原料农药残留实验室检测的常用方法<sup>[7]</sup>。尽管采用经典仪器检测优点众多,但一直存在样品前处理复杂繁琐、成本高昂、耗时较长、只能通过标准品进行定性等缺点,因此,仪器分析方法难以满足粮油原料现场、快速、非靶向的农药残留检测需求,与我国粮油原料现有的收购管理方式不匹配<sup>[8]</sup>。为了适应食品安全快速监管要求,快检技术的开发应用迫在眉睫。

本文从农药及其残留危害出发,分析其在我国粮油原料中的使用及残留现状,并综述现行原粮农药残留的快速检测方法,主要包括基于酶抑制、免疫分析、传感器及表面增强拉曼散射法(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)的现场快速检测技术和基于高分辨率仪器的实验室快速检测技术,通过分析比较各种快检方法的优缺点并对其进行展望,旨在为粮油原料收购现场质量评价提供理论参考。

## 1 农药概述

农药是用来防治或消除危害农林业等生产过程中病虫害及有目的地调节植物生长的药剂<sup>[9]</sup>。农药残留是使用农药后一段时间内没有被分解而残留于动植物体内和土壤、大气、水体中的微量农药原体、有毒的代谢物、降解物及杂质的总称<sup>[10]</sup>。随着农药工业的不断发展以及生产的实际需求变化,农药品种日渐增多,合理地使用农药有助于有效控制病虫害、提高粮油作物产量和控制流行疾病的发生。但若用药不科学谨慎,药物会通过各种途径直接或间接残留于周边环境或粮油作物本底,导致土壤酸化、板结、微生物生态系统紊乱,还会沉积于水体或漂浮于空气中,通过各种途径危害靶生物或非靶生物,最终对人体健康造成极大威胁<sup>[11-12]</sup>。

环境与食品中农药残留问题一直是危害生态及人体健康的重要问题之一。我国已制定了各类食品中农药残留的限量标准,目前执行的标准为GB 2763-2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》(以下简称《限量标准》),该标准对与限量相关食品的564种农药10 092项最大残留量进行了限定,与前一版本《限量标准》(GB 2763-2019)相比,新增了81个农药品种、2 985项残留限量。粮食是居民每日必需的重点农产品,保障其质量安全具有重要意义。大量研究表明粮食中确有农药检出<sup>[13-16]</sup>,这些农药残留源于粮油原料种植、初加工全过程的农药污染,对原粮农药污染情况进行归纳总结,有利于加大农药残留快速检测技术研究力度,进一步推动粮油行业的健康发展。

## 2 我国主要粮油原料农药使用及残留现状

### 2.1 粮油原料中农药禁用与使用情况

我国作为世界上人口最多的国家,耕地面积却不足世界耕地面积的1/10,因此提高单位耕地面积粮食产量对满足基本民生需求十分重要<sup>[17]</sup>。合理使用以农药为主的化学药剂是保障和提升粮食产量的重要途径<sup>[18]</sup>。但也有研究表明农药作用于害虫、杂草后对粮油原料的产量安全和质量安全均具有不良影响<sup>[19]</sup>。随着国家对食品安全重视程度加强,越来越多农药被纳入农业生产禁用名单。由表1可知,剧毒、高毒有机氯和有机磷农药基本已被禁用,尽管百草枯不是高毒农药,但因无特效解毒剂,2016年起我国农业部禁止了百草枯水剂的销售和使用<sup>[20]</sup>。

表1 我国农产品禁用农药名单  
Table 1 List of banned pesticides in agricultural products in China

农药名称	所属类别	禁用范围	农业农村部公告
氯苯虫酰胺	新型领苯二甲酰胺类杀虫剂	稻谷	农业部公告第2445号 (2016)
丁酰肼	琥珀酸类植物生长调节剂	花生	农农发 (2010) 2号
硫丹	有机氯类杀虫剂	农业	农业部公告第2552号 (2017)
六六六、滴滴涕、狄氏剂、艾氏剂、毒杀芬、氟乙酰胺	有机氯类杀虫剂、杀鼠剂	农业	农农发 (2010) 2号
杀虫脒、毒鼠强	有机氯类杀虫剂、杀鼠剂	农业	农农发 (2010) 2号
治螟磷、蝇毒磷、特丁硫磷、硫线磷、甲基硫环磷、地虫硫磷	有机磷类杀虫剂	农业	农业部公告第1586号 (2011)
磷胺、久效磷、对硫磷、甲基对硫磷、甲胺磷	有机磷类杀虫剂	农业	农农发 (2010) 2号
磷化锌、磷化镁、磷化钙	无机杀鼠、杀虫剂	农业	农业部公告第1586号 (2011)
磷化铝 (规范包装的产品除外)	无机杀虫剂	农业	农业部公告第2445号 (2016)
氟虫胺	全氟辛烷磺酸类杀虫剂	农业	农业农村部公告第148号 (2019)
氯磺隆、甲磺隆	磺酰胺类除草剂	农业	农业部公告第2032号 (2014)
百草枯水剂	联吡啶类除草剂	农业	农业部公告第1745号 (2012)
敌枯双	杂环类杀菌剂	农业	农农发 (2010) 2号

近几年我国主要粮食作物农药施用情况如表2所示:

1) 不同粮食产区不同粮食种类农药使用情况虽有所差异, 但基本以除草剂、杀虫剂和杀菌剂为主。有机磷、菊酯类农药中的毒死蜱、辛硫磷、草甘膦、高效氯氟氰菊酯因具有高效、广谱等特点常年来一直被使用。此外, 毒性更低且不易残留于环境中的吡虫啉、啶虫脒、乙草胺、莠去津、多菌灵、百菌清等农药在近几年粮油原料生产活动中使用频率也越来越高<sup>[21]</sup>。2) 尽管90%粮食生产使用的农药为低毒/微毒农药, 但也存在中毒甚至高毒或剧毒农药违规使用的现象。陆俊姣<sup>[22]</sup>、赵梓芸<sup>[23]</sup>等调研发现农户为追求药效而忽视了农药的毒性, 将克百威、氧化乐果等高毒农药, 甚至百草枯、甲胺磷等禁用农药违规用于水稻、玉米等粮食生产中。3) 研究发现很多农药在使用时其施用量远超过推荐使用量的最大值, 对粮油原料的质量安全产生了极大威胁。

表2 近几年我国主要粮油作物农药使用情况  
Table 2 Pesticide consumption for major grain crops in China in recent years

粮食种类	类别	常用农药	3类农药商品用量占比/%	参考文献
小麦	杀虫剂	吡虫啉、辛硫磷、氯氟菊酯、氧化乐果、高效氯氟氰菊酯	36.00	[23-26]
	杀菌剂	三唑酮、多菌灵、丙环唑	52.00	
	除草剂	苯磺隆、烟嘧莠去津、莠去津、唑啶磺隆	12.00	
稻谷	杀虫剂	吡虫啉、氯虫苯甲酰胺、吡蚜酮、毒死蜱	44.66~74.20	[24,27-33]
	杀菌剂	稻瘟灵、三环唑、多菌灵、井冈霉素	14.20~40.67	
	除草剂	百草枯、草甘膦、丁草胺、苯噻磺隆	11.60~25.64	
玉米	除草剂	莠去津、烟嘧磺隆、乙草胺、2,4-D-丁酯、苯磺隆	44.40~83.06	[22,24,34-39]
	杀虫剂	克百威、氧化乐果、吡虫啉、氯虫苯甲酰胺、高效氯氟菊酯、辛硫磷、毒死蜱	14.15~19.80	
	杀菌剂	福美双、啶菌酯、多菌灵、百菌清	2.54~11.20	
大豆	杀菌剂	多菌灵、三唑酮、百菌清、啶菌酯、	3.67	[40-42]
	杀虫剂	辛硫磷、毒死蜱、氧化乐果、高效氯氟氰菊酯、溴氰菊酯	6.37	
	除草剂	草甘膦、氟磺胺草醚、精喹禾灵、乙草胺	88.72	

## 2.2 粮油原料农药残留现状

通常粮食作物经生长、收获、运输及储存后, 残留于作物本体的农药种类显著变少。以酰胺类除草剂乙草胺为例, 其具有高效、广谱、选择性好且价格低廉等优点, 在玉米等粮食作物种植过程中被广泛使用<sup>[43]</sup>, 这类农药易受到环境中有机质吸附而发生迁移, 且在温度、光照、微生物等共同作用下发生降解, 由此降低了其在农作物本体中的残留量, 但这类农药仍会造成一定程度的环境污染<sup>[44-45]</sup>。

目前我国粮油原料农药残留主要分为以下几种情况: 1) 稻谷、小麦残留药物主要为杀虫杀菌剂, 其中毒死蜱、吡虫啉、啶虫脒、氯虫苯甲酰胺、多菌灵、氯氟氰菊酯等农药残留较为严重, 有些产区甚至出现农药超标现象<sup>[16]</sup>。2) 我国大豆产量低, 自2006年起年产量一直低于2 000万 t, 为满足日常消费需求, 每年需从国外进口超9 000万 t<sup>[46]</sup>。目前对于进口抗草甘膦大豆的安全性问题存在争议<sup>[47]</sup>, 且我国尚未明确草甘膦在大豆中的限量标准, 因此其残留问题还有待研究。3) 玉米中杀菌剂和杀虫剂均有检出, 一般残留水平低于限量标准<sup>[13,48]</sup>。此外, 尽管我国已禁止有机氯农药在粮油原料生产活动中使用, 但该类农药性质稳定, 难以自然降解, 残留周期长, 且仍有在稻谷田土壤检出滴滴涕和六六六的报道<sup>[49]</sup>, 因此对粮食安全具有潜在威胁。

粮食中农药残留的原因主要包括: 1) 尽管多数农药在粮食中的半衰期不长<sup>[50]</sup>, 但是由于粮油作物生产过程中农药使用频率高, 药物会逐渐积累于成熟的粮食原料中<sup>[51]</sup>; 2) 由于长期使用同种农药来防治小麦等作物的病虫害, 使得各种害虫或病菌对其产生了抗性<sup>[52]</sup>, 从而不得不加大农药的使用量, 进一步增加了食品中的农药残留水平; 3) 大量残留于土壤等周边环境中的农药由于迁移作用转移到作物本体, 间接影响粮食原料的质量安全。

综上, 我国不同粮食原料中均有不同程度的农药残留。与水果等其他农产品不同的是, 粮食是人体每日

必须摄入的食品,若长期食用残留农药的大米、小麦等主粮,农药则会通过食物进入体内并积累,从而增加各种慢性疾病发生率<sup>[53]</sup>。因此,为减少药物对身体健康的危害,应降低餐桌上含有农药粮食的来源,在加强从业人员理论培训和提升管理机制的基础上,加大粮油原料收储现场农药残留等安全指标的监控力度对保障人们身体健康具有重要意义。

近10年我国主要粮油原料农药残留情况如表3所示。

### 3 粮油原料农药残留快速检测技术

在众多粮油原料生产区,由于检测方法不适宜,粮油原料从农田到餐桌全过程的农药残留检测难以覆盖。从快速解决广大地区粮油原料收储环节食品安全检测仪器严重不足和提高验收效率这两个角度出发考量,亟需便捷高效的农药残留快速检测技术。农药残留快检技术对于判定粮油原料是否符合食品安全国家标准,能否走进千家万户具有十分重要的现实意义<sup>[61]</sup>。按照应用场合

划分,可将农药残留快检技术分为现场快速检测和实验室快速检测。现场快速检测主要基于酶抑制、免疫分析、生物传感器、拉曼光谱等原理,而实验室快速检测主要依赖于仪器分析。

#### 3.1 现场快速检测

##### 3.1.1 酶抑制法

酶抑制法是以生物体内的乙酰胆碱酯酶为识别元件,粮油原料中残留的氨基甲酸酯类农药和有机磷农药通过抑制其水解作用,且抑制作用随着农药的浓度增加而加强,从而可以通过抑制率判断出检测样品中的有机磷及氨基甲酸酯类农药是否超标<sup>[62-63]</sup>。目前我国已经制定了用于果蔬<sup>[64]</sup>、茶叶<sup>[65]</sup>、肉制品<sup>[66]</sup>中有机磷及氨基甲酸酯类农药残留量快速检测的酶抑制法国家标准,但在粮油原料农药残留检测相应标准的制定上还有所欠缺。由于稻谷等粮食对农药残留的限量比果蔬低很多,现有检测方法难以满足相关要求,因此,不同研究者从不同角度改进了酶抑制法并将其应用于实际粮食样品的检测<sup>[67]</sup>。

王文珺等<sup>[67]</sup>通过优化催化酶、提取剂、增强剂的条件,研发了一种改良的酶抑制法,将其应用于小麦、

表3 近10年我国主要粮食农药残留情况  
Table 3 Pesticide residues in main grains from China in past ten years

粮食种类	类别	毒性	农药名称	检出率/%	最大残留量/(mg/kg)	平均残留量/(mg/kg)	限量标准/(mg/kg)	检测方法	样品来源	参考文献			
稻谷	杀虫剂	低毒	有机磷类	毒死蜱	22.03	0.540 0	0.100 5	—	GC	浙江省永康市	[16]		
					64.60	—	—	—	GC-MS/MS	北京市	[54]		
					91.70	0.295 0	0.054 9	0.50	GC	江苏省连云港市	[55]		
			三嗪酮类	吡蚜酮	—	0.017 5	0.002 9	—	GC	贵州省	[56]		
					93.00	—	—	1.00	LC-MS	江苏省、江西省	[57]		
					85.00	0.010 5	0.004 9	0.50	UPLC-MS/MS	东北稻区、华南稻区、黄淮海稻区、长江中下游稻区	[13]		
			63.00	0.004 7	0.000 7	0.50							
			56.00	0.006 0	0.001 5	0.50							
			新型氯化烟碱类	噻虫啉	高毒	水胺硫磷	3.130 0	0.315 8	—	0.05	LC-MS	江西省	[14]
							1.150 0	0.126 2	—	10.00			
杀菌剂	三唑类	低毒	多菌灵	78.00	0.006 3	0.001 7	2.00	UPLC-MS/MS	东北稻区、华南稻区、黄淮海稻区、长江中下游稻区	[13]			
				85.00	0.005 3	0.001 7	—						
				78.00	0.003 2	0.000 7	1.00						
杀菌剂	三唑类	低毒	多菌灵	94.30	4.279 7	—	—	GC-MS	北京市	[58]			
				100.00	0.048 4	0.007 1	0.50						
				100.00	0.039 1	0.002 5	—						
小麦	杀虫剂	低毒	毒死蜱	28.40	0.021 4	—	0.05	UPLC-MS/MS	北方麦区、南方麦区	[13]			
				1.67	0.013 0	0.004 0	0.50						
				100.00	0.045 2	0.007 2	0.05						
				81.00	0.046 5	0.008 7	0.05						
				63.00	0.043 3	0.003 9	0.20						
拟除虫菊酯类	噻虫啉	高毒	联苯菊酯	94.00	0.032 5	0.002 3	0.10	GC-MS	北京市	[58]			
				60.00	0.076 1	—	0.05						
				—	—	—	—						
大豆	除草剂	低毒	莠去津	100	0.009 9	0.002 8	—	UPLC-MS/MS	河北省石家庄市	[59]			
				—	3.950 0	—	0.10						
玉米	杀虫剂	低毒	毒死蜱	69.00	0.001 9	0.000 4	0.05	UPLC-MS/MS	安徽省、吉林省、山东省	[60]			
				—	—	—	—						
				69.00	0.001 9	0.000 4	0.05						
				88.00	0.002 0	0.000 6	0.50						
杀菌剂	三唑类	低毒	多菌灵	88.00	0.002 0	0.000 6	0.50	UPLC-MS/MS	北方春玉米区、黄淮海夏玉米区、南方夏玉米区	[13]			
				70.00	0.001 0	0.000 3	0.05						
				70.00	0.001 0	0.000 3	0.05						
新型高效半合成抗生素类	甲维盐	低毒	吡虫啉	95.00	0.005 4	0.002 1	—	UPLC-MS/MS	—	—			
				—	—	—	—						

注:—文献中无相关报道,下同;UPLC-MS/MS.超高效液相色谱-串联质谱(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry)。

稻谷等200个实际样品硫代磷酸酯类农药检测,结果与色谱法的符合率为98%。但此法目前还难以进行全部有机磷农药的检测,会出现较低的假阴性结果。马宏等<sup>[68]</sup>以改良的昆虫酯酶为催化酶,以荧光底物为显色剂,研发了一种可快速定性检测有机磷及氨基甲酸酯类农药的生物荧光酶抑制法。采用限量酶抑制率作为判定标准对58份小麦样品中农药残留情况进行检测,发现假阳性率较传统判定方法有所降低,结果准确率大大提高。谢俊平等<sup>[69]</sup>通过增强剂改进样品前处理方式开发了基于酶抑制法的农药残留速测卡,并测定了粮食中有机磷农药含量。结果表明增强剂溴制剂有效提高了样品的检测灵敏度,检测限最低可达到0.01 mg/kg。将其应用于232份粮食样品农药残留检测,仅个别样品出现假阳性检测结果,主要原因可能是:1)部分农药残留速测卡检出限高于国家限量标准;2)该方法特异性不高,速测卡仅反映样品中多种农药残留的综合毒性。

改进样品前处理条件、添加增强剂或显色剂等不仅可以缩短农药前处理及检测时间,还可以大大提高酶抑制法的准确度。尽管酶抑制法可实现多种农药残留同时检测,但也仅限于有机磷和氨基甲酸酯这两类。随着人们食品安全意识和环境保护意识的增强,农业生产活动越来越倾向使用低/微毒、低残留新型农药,结合近几年粮油原料农药使用及残留现状可知,现有的酶抑制法还难以完全满足粮油原料常见残留农药的检测需求。

### 3.1.2 免疫分析法

免疫分析法是以抗体作为识别元件,利用抗原抗体特异性结合实现对目标化合物的定性或者定量检测。免疫分析法原多为定性筛查,且只针对单一农药组分,灵敏度和准确性较低。为了满足检测需求,近几年免疫分析法研究重点转向高通量多残留分析。由表4、5可知,

目前免疫分析法在粮食农药残留检测中的研究与应用主要包括:1)通过优化发光底物,优化标记物类型(如用稀土离子螯合物、纳米金颗粒),同时结合生物条形码、杂交瘤等技术可获取特异性更好的抗体,使免疫分析法的检出限/定量限远低于《限量标准》,能很大程度上避免实际检测时出现漏检导致假阴性结果出现,显著提高了免疫分析法的灵敏度,实现了粮食中农药残留的半定量或定量分析;2)目前研发的多农药残留免疫分析技术主要针对有机磷农药,与目标农药结构类似物交叉反应率低,且和仪器分析检测结果一致,特异性和准确度较高;3)该法分析农药残留时样品处理与检测耗时短,可满足实际原粮农药残留的现场检测。免疫分析法优点众多,但仍存在一定缺陷:1)目前该法检测农药种类有限,新烟碱类、苯并咪唑类等新型农药种类的研究与有机磷农药比相对较少;2)该法的应用受到抗体特性的限制,只能检测已知结构的农药,且抗体制备复杂、费用高昂。因此,为增强农药残留免疫分析法的现场实用性,未来研究可从粮油原料农药残留污染现状出发,向建立多种类型农药残留同时分析方法、制备低成本抗体等方向发展。

### 3.1.3 生物传感器

生物传感器是以生物敏感物质为识别元件,将其含量转换为电信号进行检测的仪器,其工作原理是复杂样品中目标成分与传感器中敏感成分之间相互识别后产生一些光、热、颜色等理化信号,随着反应的发生,这些信号也不断发生变化,并由不同的传感器转换成另一种信号,最终通过信号放大装置放大后显示,以此达到检测的目的<sup>[86]</sup>。

过去农药残留传感器法的研究主要集中于果蔬、茶叶以及环境<sup>[87]</sup>,较少涉及粮油原料,但已成为近几年的

表4 常见免疫分析法在单一农药残留检测中的研究与应用

Table 4 Research and application of common immunoassays in the detection of single pesticide residues

粮食基质	检测农药	检出限(或定量限) / (μg/kg)	限量标准 / (μg/kg)	加标回收率/%	仪器分析加标回收率/%	与仪器分析结果线性回归的决定系数R <sup>2</sup>	方法创新性	特点	参考文献
玉米	吡虫啉	1.70	50	84.10~108.50	—	0.98	荧光偏振免疫分析,将吡虫啉的半抗原与异硫氰酸荧光素乙二胺结合制备荧光示踪剂	均相分析,不需要培养和清洗	[70]
大米	三唑磷	0.003 2	50	76.90~98.60	87.40~94.40	0.962	生物条形码定量分析	稳定、重复性好,检测结果可靠	[71]
大米	三唑磷	0.489	600	97.00~118.40	—	0.957	直接竞争化学发光酶免疫分析,以4-(咪唑-1-基)苯酚作为增强剂	高通量、高灵敏度、高准确度	[72]
玉米 大米	阿特拉津	0.002	500	96.34~110.39 89.48~112.60	89.88~93.40 89.90~111.05	0.993	采用磁分离和上转换纳米粒为标签	操作简单,不受基质影响,灵敏度高、抗原抗体成本高,会同时识别丙嗪和扑草净	[73]
玉米 花生	百菌清	1.21 1.47	200	85.66~91.11 83.24~90.74	—	0.88	可以同时定量检测真菌毒素和农药的时分辨荧光免疫分析	样品制备简单、快速	[74]
大米	氟虫胺	0.60	—	100.80	89.70	0.987	基于试剂盒	特异性高、快速、简单	[75]
大米	吡虫啉	5.00	50	86.50~98.00	89.00~102.00	—	用胶体金标记吡虫啉克隆单体,制备吡虫啉金标试纸条	快速、简便、准确度高	[76]
大豆	氟乐灵	7.22	50	89.80~104.40	92.50~105.40	0.99	间接竞争酶联免疫分析,设计合成一种新型的氟乐灵完全抗原,通过免疫新西兰大白兔获得多克隆抗体,优化包被原和抗体的稀释倍数、包被原温度等因素	线性范围广、特异性强、准确度和灵敏度高	[77]
大豆	麦草畏	0.874	10 000	86.00~108.00	76.00~117.00	—	间接竞争化学酶免疫分析法,合成了新型带有醛基的麦草畏半抗原	快速、灵敏	[78]

表5 免疫分析法在多种农药残留检测中的研究与应用

Table 5 Research and application of common immunoassays in the detection of multiple pesticide residues

粮食 基质	检测 农药	检出限(或 定量限) / ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	限量标准/ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	加标回收率/%	仪器分析加标 回收率/%	与仪器分析结果线性 回归的决定系数 $R^2$	方法创新性	特点	参考文献
稻谷	三唑磷	0.003 9	50			0.963 0	竞争性生物条形码免疫分析, 使用纳米金探针信号放大技术和Au@Pt催化作用, 可进行3种农药残留分析	准确度和灵敏度高	[79]
	对硫磷	0.009 9	100	71.26~117.47	70.04~106.72	0.984 3			
	毒死蜱	0.001 5	500			0.953 6			
稻谷	三唑磷	0.012	50	97.40~103.50	96.10~96.40	—	将生物条形码免疫分析与催化发夹自组装技术相结合, 间接竞争反应和催化杂交反应, 无需酶催化, 可实现多残留分析	交叉反应率低、快速高效、灵敏	[80]
	对硫磷	0.005 7	100	96.50~99.70	88.40~94.90	—			
	毒死蜱	0.007 4	500	87.40~98.80	92.60~105.20	—			
稻谷	三唑磷	0.55	50	76.00~113.80	95.90~103.30	—	将荧光量子点与抗体标记相结合, 可同时进行3种农药残留分析	结果稳定性好、灵敏度高、分析快速	[81]
	对硫磷	1.43	100	89.00~112.80	74.10~103.40	—			
	毒死蜱	1.89	500	78.30~106.90	87.20~102.70	—			
稻谷	甲基对硫磷	0.10	20	86.00~118.00	—	—	直接竞争化学发光酶联免疫分析, 采用异源酶联免疫吸附试验筛选杂交瘤细胞, 获得对多种有机磷农药亲和力较高且详尽的宽谱抗体, 可同时进行3种农药	简便快速、经济有效	[82]
	杀螟硫磷	0.10	5 000	87.00~118.00	—	—			
	噻菌灵	20.00	—	71.00~86.00	83.00~89.00	0.998 5			
小麦	四氯醚唑	200.00	—	60.00~77.00	72.00~75.00	0.995 2	荧光偏振免疫分析, 以4-氨基荧光素标记示踪剂	分析灵敏度高、准确度高	[83]
	吡唑醚菌酯	2.50	200	89.20~97.50	88.70~94.50	—			
小麦	腈菌唑	2.00	100	93.80~101.70	91.30~98.10	—	侧流免疫层析, 制备了3种高度敏感和高度特异性的单克隆抗体, 可进行多农药残留分析	高度特异性和敏感性	[84]
	醚菌酯	8.80	500	96.20~98.50	94.30~102.70	—			
玉米	乙草胺	0.03	50				双功能化金纳米粒子探针, 双重特异性核酸酶触发, 可同时检测3种农药	探针制备过程简单、灵敏度超高	[85]
	异丙甲草胺	0.10	100	93.00~106.60	—	0.999 5			
	丙草胺	0.14	50						

研究热点。Tang Xiaoqian等<sup>[88]</sup>针对甲萘威和克百威制备了两种新型单克隆抗体, 以此开发了一种多时间分辨荧光纸传感器, 检出限分别为0.02、60.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 将其用于5种天然玉米样品检测并与高效液相色谱法比较, 发现两者结果一致。Flavio等<sup>[89]</sup>建立了一种可同时检测4种苯基氨基甲酸酯农药的纳米炭黑丝网印刷传感器, 检出限低于 $8.0 \times 10^{-8} \text{ mol}/\text{L}$ , 将其应用于谷物样品中, 检出结果与色谱质谱联用法结果一致。Bilal等<sup>[90]</sup>研发了一种基于昆虫乙酰胆碱酯酶的生物传感器, 并将其用于小麦样品中亚胺硫磷的检测, 加标回收率高达99%。

生物传感器便捷易携、结果准确度较高、实时快速的特点适合粮油原料农药残留现场检测, 现阶段的研究已向多残留方向发展, 但适用农药种类常见且单一, 稳定性、灵敏度等也会受到敏感成分性质不稳定性影响, 因此实际应用受限<sup>[91]</sup>。

### 3.1.4 表面增强拉曼光谱法

SERS是在普通拉曼光谱法基础上发展起来的一种检测技术。SERS检测农药的基本原理是基于不同结构农药的特征位移位置代表不同的化学键, 此化学键体现了农药分子的结构特征, 因此可以根据拉曼光谱确定农药的种类<sup>[92]</sup>。

由于SERS难以对混合组分中的目标成分进行准确定量, 因此在实际应用中仍存在很多难以克服的困难。国内外研究者针对这一问题逐渐把研究重心放在结合增强机理与实际应用上, 已在实际粮食样品农药检测方面取得了一些进展<sup>[93]</sup>。Xie Tianhua等<sup>[94]</sup>通过将3D金纳米粒子转移到聚二甲基硅氧烷膜上, 制备了具有多个

“热点”的等离子体基底材料, 用于农药残留的SERS检测, 大大增强了SERS信号和检测灵敏度。Lin Lei等<sup>[95]</sup>将SERS与化学计量学方法下相结合, 建立了油菜中噻菌灵的快速检测方法, 该法检测限可达0.1  $\text{mg}/\text{L}$ , 加标回收率为95.71%~118.92%。Jiao Tianhui等<sup>[96]</sup>在SERS基础上结合活性银纳米颗粒-镀氧化锌纳米花对小麦中溴氰菊酯进行定量分析, 用连续投影算法和偏最小二乘技术预测性能参数, 其检出限为0.16  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 回收率为96.33%~109.17%。邓晓娟<sup>[97]</sup>采用SERS技术可同时检测小麦样品中吡虫啉等3种杀虫剂的残留。纪炜达<sup>[98]</sup>也通过SERS法测定了大米中三唑酮的残留量, 检测结果与仪器法一致性较好。江澜<sup>[99]</sup>基于SERS技术结合化学计量学方法对大米中多菌灵、毒死蜱、禾草丹3种农药进行定性分析, 其结果与高效液相色谱结果相差不大。

尽管SERS检测方法尚未标准化, 但随着技术的优化, 将纳米技术和化学计量学方法与SERS结合, 检测灵敏度可得到大幅度提升。由于SERS技术不是分离技术, 因此在现场应用时要选择合适的前处理方式方可得到令人满意结果, 未来可将SERS技术与其他技术(如微流体技术、核磁共振光谱法)结合来提高其表征能力、检测能力。

### 3.1.5 农药残留快速检测产品

为了加强对原粮收储现场的验收管理, 根据不同技术原理制备各种类型的快速检测产品(试纸条、速测卡、商品化试剂盒等)是近几年快检发展的趋势。Sheng Enze等<sup>[100]</sup>研制了一种基于SERS原理的横向流动分析试纸条, 可同时进行吡虫啉、百菌清、氟草醚3种农药的

超敏分析,以水稻为基质进行加标回收试验,各农药的回收率为71.5%~100.6%,准确性和精密度符合我国农业标准NY/T 788—2018《农作物中农药残留试验准则》的要求。赵哲<sup>[101]</sup>根据免疫分析原理发明了一种胶体金农药残留快速检测卡用于吡虫啉检测,根据卡片上检测线和对照线颜色对比来判断是否存在农药超标,操作过程简单,可在10 min内完成检测。李绮敏等<sup>[102]</sup>用从海鱼中分离得到的高灵敏度乙酰胆碱酯酶制备了一种快检试剂盒,用来检测敌敌畏、克百威、敌百虫等5种农药,结果发现试剂盒对这几种农药的敏感性较强。

快检产品的现场适用性极强,但不同厂家的产品质量参差不齐<sup>[103]</sup>,国内外为加强对快检产品的管理制定了不同的评价标准。2011年国家质量监督检验检疫总局发布了SN/T 2775—2011《商品化食品检测试剂盒评价方法》,随后国家市场监督管理总局于2017年发布了《食品快速检测方法评价技术规范》(食药监办科(2017)43号),2023年发布了《市场监管总局关于规范食品快速检测使用的意见》(国市监食食规(2023)1号),这些标准和政策均对食品中化学污染物快检产品的评价指标做出了相应规定。美国分析化学家协会对快检产品的评价主要针对试剂盒的技术性能指标,重点考察了快检法与参考方法的一致性<sup>[104]</sup>。评价标准的实施极大程度上规范了快检产品的生产应用,在使用产品前按照相应的评价标准进行质量分析,用符合要求的产品进行检测方可保证结果的可靠性。

### 3.2 实验室快速检测

前面介绍的几种快检技术虽然已在原有的基础上得到了一定的完善和优化,但都存在只能选择性地检测一种或几种农药的缺陷,难以实现大批量实际样品中未知多农药残留的定性定量分析。针对粮油原料中多农药检测,我国已制定了23项基于色谱、质谱法的国家标准,这些方法不仅需要借助昂贵精密的仪器,还存在实际应用时由于分辨率较低及部分假阳性率影响数据可靠性等问题,因此不少研究者从优化仪器条件等角度出发,研发出了快速、非靶向且高通量的高分辨质谱与色谱相结合技术,已成功应用于粮食及果蔬的多农药残留检测中<sup>[105]</sup>。

唐雪妹等<sup>[106]</sup>基于超高效液相色谱-静电场轨道阱质谱结合分散固相萃取技术进行果蔬样品中农药残留的非靶向快速筛查,利用保留时间校准策略,不同农药在质量浓度0.005~0.500 ng/L的线性范围关系良好,加标回收率符合要求。Li Jianxun等<sup>[107]</sup>用醋酸乙腈溶液提取,固相萃取小柱净化,通过建立的气相色谱-四极杆飞行时间质谱实现了果蔬中439种农药的快速分析,81%的农药检出限低至10 μg/kg,并已用于9 817种实际样品的检测,进一步验证了该技术的实用性。韩梅等<sup>[108]</sup>采用简单的“快速、简便、经济、高效、耐用且安全”前处理技术建立了

一种超高液相色谱-四极杆/静电场轨道阱质谱法,用来快速筛查杂粮中53种农药残留。各种农药在线性范围内关系良好,定量限为1~10 μg/kg,加标回收率符合要求。孟志娟等<sup>[109]</sup>根据简单的提取方式,优化净化柱类型,建立了可同时定性定量分析农产品中70种农药残留的气相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱,该法检出限和定量限分别低至0.3、1 μg/kg。Cha等<sup>[110]</sup>开发了一种高分辨率四极杆飞行时间质谱结合气相色谱-常压化学电离定量分析多农药残留的快速筛查方法,经过糙米农产品中农药分析对该法进行测试,结果表明该技术可一次对几百种农药进行靶向/非靶向分析和敏感定量。

高分辨率质谱技术在实现高灵敏定量的基础上,还可以仅进行一次样品处理就筛选出几十至几百种农药,在实际样品多农药残留检测方面具有非常显著的优势。但是现有的研究针对粮食原料农药高通量检测较少,仪器不易携带且商品化质谱数据库相对缺乏,因此未来可考虑优化仪器体型、优化数据处理方式,以实现原粮收购现场的农药污染筛查。

## 4 结 语

本文通过综述近几年我国粮油原料中农药使用与残留现状发现,除草剂、杀虫剂、杀菌剂一直是我国粮油生产过程中使用频率最高的农药种类。除草剂草甘膦、莠去津、精喹禾灵,杀虫剂毒死蜱、吡虫啉、啶虫脒等,杀菌剂多菌灵、百菌清等尽管多数为低毒农药,但是由于使用量大或频次高,对粮油原料的质量安全造成极大威胁。为降低粮油种植过程中化学农药带来的危害,未来可从以下两方面展开研究:1)增加环境友好型农药的使用率,可施用高效低毒的化学农药或危害更低的生物农药,同时也应考虑生物农药使用时可能产生的致病因素;2)降低农药用量,完善农药与增效剂协同使用技术,坚持走绿色防治的发展道路。此外,针对目前相对严峻的粮油原料农药污染现状,在粮油原料进入市场前实施农药残留快速检测,不仅可以保障粮食安全,还可以显著提高现场收购效率。

随着国家对粮食安全重视程度的加强,越来越多的快检技术应用于粮油原料农药残留现场初筛和实验室精确定量,现有的基于酶抑制法、免疫分析法、生物传感器法及SERS的现场快检技术(产品)或基于非靶向、高分辨质谱的实验室快检技术已渐渐应用于稻谷、小麦、玉米等各种粮油原料的农药残留分析中。现场快检技术(产品)短时高效、现场适用性极强,但也存在着一些问题,如难以对多种未知农药进行精准定性、难以同时进行及时甚至几百种农药的筛选、检测结果可靠度与参比方法相比相对较低,易出现假阳性或假阴性结果,

因此在粮油原料收购现场使用快检技术进行检测前应充分考虑各个快检方法或产品的质量,根据《市场监管总局关于规范食品快速检测使用的意见》相关要求对快检技术或产品的质量评估,用符合评价标准如DB4403/T 96—2020《食品快速检测产品评价技术规范》中假阳性率、假阴性率等要求的产品进行初筛,对于初筛结果为阳性的样品再结合仪器法验证以最终确定其含量。实验室快检技术能通过一次前处理就实现多种未知农药的定性和定量分析,可提高粮食质量安全审查的准确度和效率,但由于该法需借助不易携带的精密仪器,适用场地受到限制。针对现场快速检测,未来可将研究重点集中于不同类型多农药残留同时分析,并与其他技术结合增强检测准确度和灵敏度;针对实验室快检,可朝着优化仪器体型、优化样品前处理方式等方向发展,使粮油原料农药残留检测效能进一步得到提升。

#### 参考文献:

- [1] OJHA S N, ANAND A, SUNDRIYAL R C, et al. Traditional dietary knowledge of a marginal hill community in the central Himalaya: implications for food, nutrition, and medicinal security[J]. *Frontiers in Pharmacology*, 2022, 12: 789360. DOI:10.3389/fphar.2021.789360.
- [2] SIMELANE K S, WORTH S. Food and nutrition security theory[J]. *Food and Nutrition Bulletin*, 2020, 41(3): 367-379. DOI:10.1177/0379572120925341.
- [3] LI Q H, ZHU K Y, LIU L, et al. Pollution-induced food safety problem in China: trends and policies[J]. *Frontiers in Nutrition*, 2021, 8: 703832. DOI:10.3389/fnut.2021.703832.
- [4] OMEJE K O, EZEMA B O, FINBARR O N, et al. Quantification of heavy metals and pesticide residues in widely consumed Nigerian food crops using atomic absorption spectroscopy (AAS) and gas chromatography (GC)[J]. *Toxins*, 2021, 13(12): 870. DOI:10.3390/toxins13120870.
- [5] GUAN J P, YANG J, ZHANG Y, et al. Employing a fluorescent and colorimetric picolyl-functionalized rhodamine for the detection of glyphosate pesticide[J]. *Talanta*, 2021, 224: 121834. DOI:10.1016/j.talanta.2020.121834.
- [6] 孔亚南, 曹慧, 徐斐, 等. 粮食中农药残留检测的主要前处理方法的介绍及应用[J]. *理化检验(化学分册)*, 2021, 57(9): 816-823. DOI:10.11973/lhfy-hx202109011.
- [7] ALEXANDER K, JANUSZ P. Multiresidue pesticide quantitation in multiple fruit matrices via automated coated blade spray and liquid chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2021, 339: 127815. DOI:10.1016/j.foodchem.2020.127815.
- [8] 崔超慧. 快速检测技术在食品安全监管中的应用实践探讨[J]. *食品安全导刊*, 2021(26): 143-144. DOI:10.16043/j.cnki.cfs.2021.26.098.
- [9] SAYED A, CHYS M, DE R J, et al. Pesticide residues in (treated) wastewater and products of Belgian vegetable-and potato processing companies[J]. *Chemosphere*, 2021, 280: 130619. DOI:10.1016/j.chemosphere.2021.130619.
- [10] JING X Y, ZHANG W Y, XIE J Y, et al. Monitoring and risk assessment of pesticide residue in plant-soil-groundwater system about medlar planting in Golmud[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(21): 1-14. DOI:10.1007/S11356-021-12403-0.
- [11] KALYABINA V P, ESIMBEKOVA E N, KOPYLOVA K V, et al. Pesticides: formulants, distribution pathways and effects on human health: a review[J]. *Toxicology Reports*, 2021, 8: 1179-1192. DOI:10.1016/j.toxrep.2021.06.004.
- [12] TUDI M, DANIEL R H, WANG Li, et al. Agriculture development, pesticide application and its impact on the environment[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2021, 18(3): 1112. DOI:10.3390/IJERPH18031112.
- [13] 姜朵朵. 典型农药在我国三种粮食产地残留特征及膳食风险评估[D]. 北京: 中国农业科学院, 2021: 43-100.
- [14] 操志林, 阳丽, 邓家军. 江西省稻米中农药残留风险评估[J]. *生物灾害科学*, 2019, 42(3): 210-214. DOI:10.3969/j.issn.2095-3704.2019.03.45.
- [15] FAN J C, HE H L, LIU S Y, et al. Investigation of pesticide residues in *Fragaria* and *Myrica rubra* sold in Hangzhou[J]. *Journal of Food Protection*, 2022, 85(3): 538. DOI:10.4315/JFO-21-273.
- [16] 陈正喜, 胡中豪, 胡营超. 永康市稻米中有机磷农药残留分析[J]. *现代农业科技*, 2016(2): 148-149. DOI:10.3969/j.issn.1007-5739.2016.02.086.
- [17] LU D, WANG Y H, YANG Q Y, et al. Exploring a moderate fallow scale of cultivated land in China from the perspective of food security[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, 16(22): 4329. DOI:10.3390/ijerph16224329.
- [18] DÍAZVALDERRAMA J R, NJOROGA A W, MACEDOVALDIVIA D, et al. Postharvest practices, challenges and opportunities for grain producers in Arequipa, Peru[J]. *PLoS ONE*, 2020, 15(11): e0240857. DOI:10.1371/journal.pone.0240857.
- [19] YANG J, CHEN S W, ZHANG B W, et al. Non-biological fluorescent chemosensors for pesticides detection[J]. *Talanta*, 2022, 240: 123200. DOI:10.1016/J.TALANTA.2021.123200.
- [20] 杨益军. 百草枯禁用加大, 敌草快孕育着替代机会?[J]. *营销界(农资与市场)*, 2018(15): 76-78.
- [21] 尤春梅, 王晓军, 高希武. 公共卫生害虫对新烟碱类杀虫剂抗性现状及合理使用策略[J]. *现代农药*, 2021, 20(5): 1-10. DOI:10.3969/j.issn.1671-5284.2021.05.001.
- [22] 陆俊姣, 任美凤, 李大琪, 等. 山西省玉米病虫害发生及农药使用现状[J]. *玉米科学*, 2021, 29(3): 82-87. DOI:10.13597/j.cnki.maize.science.20210313.
- [23] 赵梓芸, 王玉姝, 柴汕, 等. 豫北平原小麦高产区农药施用状况调查[J]. *湖南农业科学*, 2019(12): 51-55. DOI:10.16498/j.cnki.hnnykx.2019.012.013.
- [24] 张瑞珂, 马庭鑫. 云南省2019年主要粮食作物农药使用情况分析[J]. *云南农业科技*, 2020(3): 13-16. DOI:10.3969/j.issn.1000-0488.2020.03.004.
- [25] 韩萌萌, 陈金宏, 曹静. 2018—2020年宝应县农药使用强度调查分析[J]. *现代农业科技*, 2021(12): 108-109; 112. DOI:10.3969/j.issn.1007-5739.2021.12.043.
- [26] 文蕾, 曹世勤. 临洮县小麦农药施用情况调查分析[J]. *甘肃农业科技*, 2019(10): 62-65. DOI:10.3969/j.issn.1001-1463.2019.10.014.
- [27] 马丁. 吉林省西部地区水稻生产过程农药使用情况调查与分析[D]. 长春: 吉林农业大学, 2020: 11-29.
- [28] 陈伟. 农户信息获取与农药使用行为研究: 以江苏省水稻种植户为例[D]. 南京: 南京农业大学, 2019: 27-29.
- [29] 赵丽稳, 许燎原, 翟婧, 等. 宁波水稻和蔬菜农药使用情况调查分析[J]. *农药科学与管理*, 2017, 38(2): 17-21. DOI:10.3969/j.issn.1002-5480.2017.02.003.
- [30] 詹晓东, 黄显明. 攀枝花市水稻主产区农药使用情况调查[J]. *四川农业与农机*, 2014(6): 24-25. DOI:10.3969/j.issn.2095-3615.2014.06.011.
- [31] 徐炜枫. 水稻田农药面源污染状况调查分析及防控[J]. *农业与技术*, 2020, 40(23): 35-37. DOI:10.19754/j.nyys.20201215011.
- [32] 盛佳联, 杨晓云, 徐汉虹. 2019年我国水稻田农药登记最新情况[J]. *广东化工*, 2019, 46(18): 73-74. DOI:10.3969/j.issn.1007-1865.2019.18.033.
- [33] 金新梅, 张倩倩, 姚张良, 等. 桐乡市农药使用量情况调查与分析[J]. *中国植保导刊*, 2020, 40(10): 114-116; 105. DOI:10.3969/j.issn.1672-6820.2020.10.025.
- [34] 赵梓芸, 王玉姝, 柴汕, 等. 豫北平原玉米高产区农药施用状况调查分析[J]. *江西农业学报*, 2020, 32(3): 92-98. DOI:10.19386/j.cnki.jxnyxb.2020.03.17.

- [35] 王宇, 滕春红, 刘兴龙, 等. 黑龙江省玉米除草剂施用现状[J]. 玉米科学, 2021, 29(3): 70-75. DOI:10.13597/j.cnki.maize.science.20210311.
- [36] 常雪, 刘文哲, 王义生, 等. 东北中西部地区玉米田农药使用现状与分析[J]. 玉米科学, 2021, 29(4): 104-109. DOI:10.13597/j.cnki.maize.science.20210415.
- [37] 纪明山, 孙慕君, 杜颖, 等. 辽宁省玉米田农药使用现状、存在问题与建议[J]. 玉米科学, 2021, 29(3): 76-81. DOI:10.13597/j.cnki.maize.science.20210312.
- [38] 赵爱春, 姚焕钊, 王炜. 徐州市铜山区玉米农药使用现状及减量控害措施[J]. 安徽农业通报, 2020, 26(16): 141; 148. DOI:10.16377/j.cnki.issn1007-7731.2020.16.052.
- [39] 柏亚罗, 叶子雨. 全球玉米用农药市场及产品开况概况[J]. 世界农药, 2021, 43(9): 1-10; 26. DOI:10.16201/j.cnki.cn10-1660/tq.2021.09.01.
- [40] 朱友理, 王银. 我国油料作物农药登记现状及残留限量分析[J]. 天津农林科技, 2021(4): 11-15. DOI:10.16013/j.cnki.1002-0659.2021.0062.
- [41] 孙浩, 姚中统, 刘洋, 等. 黑龙江省大豆田农药用量及未来变化趋势研究与分析[J]. 大豆科学, 2018, 37(6): 932-942. DOI:10.11861/j.issn.1000-9841.2018.06.0932.
- [42] 张一宾. 近年来全球大豆用农药的市场和品种[J]. 世界农药, 2016, 38(1): 18-20. DOI:10.16201/j.cnki.cn31-1827/tq.2016.01.04.
- [43] 王新, 侯佳文, 柳文睿, 等. 残留酰胺类除草剂降解的研究进展[J]. 湖北农业科学, 2021, 60(7): 10-14; 29. DOI:10.14088/j.cnki.issn0439-8114.2021.07.002.
- [44] 唐易, 杨浩娜, 彭亚军, 等. 乙草胺迁移降解规律研究进展[J]. 农药, 2021, 60(5): 313-318. DOI:10.16820/j.cnki.1006-0413.2021.05.001.
- [45] LIN Z Q, PANG S M, ZHOU Z, et al. Current insights into the microbial degradation for butachlor: strains, metabolic pathways, and molecular mechanisms[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2021, 105(11): 4369-4381. DOI:10.1007/S00253-021-11346-3.
- [46] 张彩霞, 付桢. 国际背景下中国大豆的生产困境分析与对策[J]. 河北经贸大学学报(综合版), 2020, 20(4): 73-78. DOI:10.14178/j.cnki.issn1673-1573.2020.04.012.
- [47] 曾庆肖, 张文. 国内外转基因食品研究进展及安全性探讨[J]. 食品安全导刊, 2021(18): 6-7. DOI:10.16043/j.cnki.cfs.2021.18.005.
- [48] 于晓斌. 吉林省玉米种植区耕层土壤中莠去津和乙草胺残留分布特征及风险评价[D]. 长春: 东北师范大学, 2015: 26-51.
- [49] 李盛安, 张定煌, 冯敏铃, 等. 珠江三角洲地区典型农田土壤中六六六和滴滴涕残留分布状况[J]. 广东化工, 2017, 44(24): 37-38. DOI:10.3969/j.issn.1007-1865.2017.24.017.
- [50] MA C, LIU Z D, QI Y, et al. Residue behavior and risk assessment of thifluzamide in the maize field ecosystem[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2018, 25(21): 21195-21204. DOI:10.1007/s11356-018-2211-z.
- [51] 湛立伟, 沈峰平, 沈立, 等. 稻谷加工过程中4种常用杀虫剂残留的消解规律[J]. 农药学报, 2018, 20(4): 477-486. DOI:10.16801/j.issn.1008-7303.2018.0061.
- [52] LIU S M, FU L Y, WANG S, et al. Carbendazim resistance of *Fusarium graminearum* from Henan wheat[J]. Plant Disease, 2019, 103(10): 2536-2540. DOI:10.1094/PDIS-02-19-0391-RE.
- [53] ANTONIO P, AMALIA L. Impact of pesticide exposure in childhood[J]. Reviews on Environmental Health, 2020, 35(3): 221-227. DOI:10.1515/revhe-2020-0011.
- [54] LI R, HE L, WEI W, et al. Chlorpyrifos residue levels on field crops (rice, maize and soybean) in China and their dietary risks to consumers[J]. Food Control, 2015, 51: 212-217. DOI:10.1016/j.foodcont.2014.11.023.
- [55] 侍学柏. 稻谷中有机磷农药残留量降解[J]. 食品安全导刊, 2016(36): 112-113. DOI:10.3969/j.issn.1674-0270.2016.36.084.
- [56] 赵志染, 杨秀群, 娄杰. 贵州大米中毒死蜱的残留量调查[J]. 贵阳学院学报(自然科学版), 2020, 15(1): 50-51. DOI:10.3969/j.issn.1673-6125.2020.01.013.
- [57] 张皓然, 孙星, 卢海燕, 等. 水稻用药策略风险评估与安全性分析[J]. 南京农业大学学报, 2021, 44(4): 675-685. DOI:10.7685/j.nau.202010029.
- [58] TAO Y, JIA C H, JING J J, et al. Occurrence and dietary risk assessment of 37 pesticides in wheat fields in the suburbs of Beijing, China[J]. Food Chemistry, 2021, 350: 129245. DOI:10.1016/J.FOODCHEM.2021.129245.
- [59] 董新风. 色谱与质谱联用技术用于除草剂多残留检测及莠去津降解规律的研究[D]. 保定: 河北大学, 2015: 107.
- [60] TONG Z, SUN M N, ZHOU Z Y, et al. The fate and effect of chlorpyrifos and lambda-cyhalothrin in soybean (*Glycine max* L. Merrill) field[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, 209: 111861. DOI:10.1016/j.ecoenv.2020.111861.
- [61] 刘朔. 食品快速检测技术在农药残留物检测上的应用[J]. 食品安全导刊, 2021(9): 147-148. DOI:10.16043/j.cnki.cfs.2021.09.080.
- [62] TENA Ć, DORA K, GORAN Š, et al. Assessment of four organophosphorus pesticides as inhibitors of human acetylcholinesterase and butyrylcholinesterase[J]. Scientific Reports, 2021, 11(1): 21486. DOI:10.1038/s41598-021-00953-9.
- [63] CAO J, WANG M, YU H, et al. An overview on the mechanisms and applications of enzyme inhibition-based methods for determination of organophosphate and carbamate pesticides[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(28): 7298-7315. DOI:10.1021/acs.jafc.0c01962.
- [64] 国家质量监督检验检疫总局. 蔬菜中有机磷及氨基甲酸酯农药残留量的简易检验方法 酶抑制法: GB/T 18630—2002[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002: 8.
- [65] 国家质量监督检验检疫总局. 茶中有机磷及氨基甲酸酯农药残留量的简易检验方法 酶抑制法: GB/T 18625—2002[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002: 8.
- [66] 国家质量监督检验检疫总局. 肉中有机磷及氨基甲酸酯农药残留量的简易检验方法 酶抑制法: GB/T 18626—2002[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002: 8.
- [67] 王文珺, 叶升锋, 谢艳红, 等. 建立一种增强酶抑制法快速检测谷物中有机磷农药残留[J]. 食品工业科技, 2020, 41(21): 224-229. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2019110239.
- [68] 马宏, 吴宇, 陈晋莹, 等. 生物荧光酶抑制法快速定性测定粮食中有机磷类和氨基甲酸酯类农药残留[J]. 中国粮油学报, 2022, 37(2): 167-174. DOI:10.3969/j.issn.1003-0174.2022.02.027.
- [69] 谢俊平, 陈威, 卢新, 等. 改良酶抑制法快速检测稻谷中有机磷农药残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(23): 3387-3388; 3391.
- [70] ZHOU L L, YANG J C, TAO Z X, et al. Development of fluorescence polarization immunoassay for imidacloprid in environmental and agricultural samples[J]. Frontiers in Chemistry, 2020, 8: 615594. DOI:10.3389/fchem.2020.615594.
- [71] ZHANG X Y, DU P F, CUI X Y, et al. A sensitive fluorometric bio-barcodes immunoassay for detection of triazophos residue in agricultural products and water samples by iterative cycles of DNA-RNA hybridization and dissociation of fluorophores by Ribonuclease H[J]. Science of the Total Environment, 2020, 717: 137268. DOI:10.1016/j.scitotenv.2020.137268.
- [72] 杨丽华, 金茂俊, 杜鹏飞, 等. 农产品中三唑磷农药残留化学发光酶免疫分析方法研究[J]. 分析测试学报, 2014, 33(7): 758-765. DOI:10.3969/j.issn.1004-4957.2014.07.004.
- [73] SHENG W, SHI Y J, MA J, et al. Highly sensitive atrazine fluorescence immunoassay by using magnetic separation and upconversion nanoparticles as labels[J]. Mikrochimica Acta, 2019, 186(8): 564. DOI:10.1007/s00604-019-3667-3.
- [74] WANG D, ZHU J G, ZHANG Z W, et al. Simultaneous lateral flow immunoassay for multi-class chemical contaminants in maize and peanut with one-stop sample preparation[J]. Toxins, 2019, 11(1): 56. DOI:10.3390/toxins11010056.
- [75] EIKI W, KOJI B, SHIRO M. Analytical evaluation of enzyme-linked immunosorbent assay for neonicotinoid dinotefuran for potential application to quick and simple screening method in rice samples[J]. Talanta, 2011, 84(4): 1107-1111. DOI:10.1016/j.talanta.2011.03.019.
- [76] 龚航. 基于单克隆抗体农药吡虫啉、三唑磷免疫层析方法研究[D]. 滁州: 安徽科技学院, 2018: 30-45.
- [77] 黄惠威, 刘凤银, 曾思敏, 等. 氟灵灵抗体的制备及其酶联免疫分析方法的建立[J]. 现代食品科技, 2022, 38(1): 345-354. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.1.0470.

- [78] HUO J Q, BARNYCH B, LI H F, et al. Hapten synthesis, antibody development, and a highly sensitive indirect competitive chemiluminescent enzyme immunoassay for detection of Dicamba[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(20): 5711-57199. DOI:10.1021/acs.jafc.8b07134.
- [79] CHEN G, LIU G Y, JIA H Y, et al. A sensitive bio-barcode immunoassay based on bimetallic Au@Pt nanozyme for detection of organophosphate pesticides in various agro-products[J]. *Food Chemistry*, 2021, 362: 130118. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.130118.
- [80] 王源上. 基于发夹自组装的有机磷农药多残留生物条形码免疫分析方法研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2021: 42.
- [81] 廖芸. 基于荧光量子点的有机磷农药多残留免疫分析方法研究[D]. 海口: 海南大学, 2019: 28-30.
- [82] 邹茹冰, 柳颖, 王双节, 等. 化学发光酶联免疫分析法同时检测3种有机磷农药残留[J]. *农药学报*, 2017, 19(1): 37-45. DOI:10.16801/j.issn.1008-7303.2017.0006.
- [83] BORODULEVA A Y, MANCLUS J J, MONYOYA A, et al. Fluorescence polarization immunoassay for rapid screening of the pesticides thiabendazole and tetraconazole in wheat[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2018, 410(26): 6923-6934. DOI:10.1007/s00216-018-1296-z.
- [84] LIN L, XU X X, SONG S S, et al. A multiplex lateral flow immunochromatography assay for the quantitative detection of pyraclostrobin, myclobutanil, and kresoxim-methyl residues in wheat[J]. *Food Chemistry*, 2022, 377: 131964. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.131964.
- [85] ZHA Y H, LI Y S, HU P, et al. Duplex-specific nuclease-triggered fluorescence immunoassay based on dual-functionalized AuNP for acetochlor, metolachlor, and propisochlor[J]. *Analytical Chemistry*, 2021, 93(41): 13886-13892. DOI:10.1021/ACS.ANALCHEM.1C02736.
- [86] DASRIYA V, JOSHI R, RANVEER S, et al. Rapid detection of pesticide in milk, cereal and cereal based food and fruit juices using paper strip-based sensor[J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1): 18855. DOI:10.1038/S41598-021-96999-W.
- [87] 陈羚, 谢海洋. 生物传感器在食品安全检测中的应用[J]. *食品安全导刊*, 2021(28): 137-138. DOI:10.16043/j.cnki.cfs.2021.28.077.
- [88] TANG Xiaoqian, ZHANG Qi, ZHANG Zhaowei, et al. Rapid, on-site and quantitative paper-based immunoassay platform for concurrent determination of pesticide residues and mycotoxins[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1078: 142-150. DOI:10.1016/j.aca.2019.06.015.
- [89] FLAVIO D P, CLAUDIA A, MANUEL S, et al. Nano carbon black-based screen printed sensor for carbofuran, isoprocarb, carbaryl and fenobucarb detection: application to grain samples[J]. *Talanta*, 2018, 186: 389-396. DOI:10.1016/j.talanta.2018.04.082.
- [90] BILAL S, MUDASSIR H M, FAYYAZUR R M, et al. An insect acetylcholinesterase biosensor utilizing WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite modified pencil graphite electrode for phosmet detection in stored grains[J]. *Food Chemistry*, 2021, 346: 128894. DOI:10.1016/j.foodchem.2020.128894.
- [91] 陈盛, 吉训东, 邢日勋, 等. 农残快速检测方法研究进展和基层应用现状[J]. *农业灾害研究*, 2020, 10(5): 185-187. DOI:10.19383/j.cnki.nyzhyj.2020.05.077.
- [92] DAUDI K, GAIDI M, COLUMBUS S, et al. Hierarchically assembled silver nanoprisms-graphene oxide-silicon nanowire arrays for ultrasensitive surface enhanced Raman spectroscopy sensing of atrazine[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2022, 138: 106288. DOI:10.1016/j.mssp.2021.106288.
- [93] ZHANG D, LIANG P, CHEN W W, et al. Rapid field trace detection of pesticide residue in food based on surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Microchimica Acta*, 2021, 188(11): 370. DOI:10.1007/S00604-021-05025-3.
- [94] XIE Tianhua, CAO Zijin, LI Yuejing, et al. Highly sensitive SERS substrates with multi-hot spots for on-site detection of pesticide residues[J]. *Food Chemistry*, 2022, 381: 132208. DOI:10.1016/j.foodchem.2022.132208.
- [95] LIN Lei, DONG Tao, NIE Pengcheng, et al. Rapid determination of thiabendazole pesticides in rape by surface enhanced Raman spectroscopy[J]. *Sensors*, 2018, 18(4): 1082. DOI:10.3390/s18041082.
- [96] JIAO Tianhui, HASSAN M, ZHU Jiaji, et al. Quantification of deltamethrin residues in wheat by Ag@ZnO NFs-based surface-enhanced Raman spectroscopy coupling chemometric models[J]. *Food Chemistry*, 2021, 337: 127652. DOI:10.1016/j.foodchem.2020.127652.
- [97] 邓晓娟. 基于SERS技术检测小麦农药残留的研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2020: 1.
- [98] 纪伟达. 大米中农药残留的光谱快速检测方法研究[D]. 南昌: 江西农业大学, 2016: 1.
- [99] 江澜. 基于表面增强拉曼光谱技术的大米中农药残留快速检测方法研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2021: 1.
- [100] SHENG Enze, XIAO Yue, LI Zhenxi, et al. Simultaneous and ultrasensitive detection of three pesticides using a surface-enhanced Raman scattering-based lateral flow assay test strip[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2021, 181: 113149. DOI:10.1016/J.BIOS.2021.113149.
- [101] 赵哲. 胶体金法吡虫啉快速检测卡对蔬菜中吡虫啉农药残留快速检测的效果初探[J]. *上海农业科技*, 2017(4): 43.
- [102] 李琦敏, 郑泽洋, 林丹, 等. 农药残留快速检测试剂盒的制备方法及其应用研究[J]. *食品安全导刊*, 2021(21): 92-94. DOI:10.16043/j.cnki.cfs.2021.21.050.
- [103] 王元清, 周巧, 李莎, 等. 市售原粮农药残留快速检测产品的质量评价与分析[J/OL]. *中国粮油学报*. (2022-06-24)[2023-03-26]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2864.TS.20220623.1657.020.html>.
- [104] 宁霄, 贺鑫鑫, 金绍明, 等. 食品快速检测方法的评价及其贝叶斯推断[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(3): 1015-1020. DOI:10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2021.03.037.
- [105] GASPARINI M, ANGELONE B, FERRETTI E. Glyphosate and other highly polar pesticides in fruit, vegetables and honey using ion chromatography coupled with high resolution mass spectrometry: method validation and its applicability in an official laboratory[J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2020, 55(11): 4624. DOI:10.1002/jms.4624.
- [106] 唐雪妹, 陈志廷, 黄健祥, 等. 超高效液相色谱-高分辨质谱非靶向快速筛查蔬菜中农药残留[J]. *分析测试学报*, 2021, 40(12): 1720-1727. DOI:10.19969/j.fxcxb.21040605.
- [107] LI Jianxun, LI Xiaoying, CHANG Qiaoying, et al. Screening of 439 pesticide residues in fruits and vegetables by gas chromatography-quadrupole-time-of-flight mass spectrometry based on TOF accurate mass database and Q-TOF spectrum library[J]. *Journal of AOAC International*, 2018, 101(5): 1631-1638. DOI:10.5740/jaoacint.17-0105.
- [108] 韩梅, 郭灵安, 焦颖, 等. 比较3种不同前处理方法结合高分辨质谱测定姜中农药残留的效果[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(9): 3674-3683. DOI:10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2021.09.035.
- [109] 孟志娟, 孙文毅, 赵丽敏, 等. 气相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱快速筛查农产品中70种农药残留[J]. *分析化学*, 2019, 47(8): 1227-1243. DOI:10.19756/j.issn.0253-3820.181816.
- [110] CHA K H, LEE J, LEE J, et al. Development of a quantitative screening method for pesticide multiresidues in orange, chili pepper, and brown rice using gas chromatography-quadrupole time of flight mass spectrometry with dopant-assisted atmospheric pressure chemical ionization[J]. *Food Chemistry*, 2022, 374: 131626. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.131626.