

灭蝇胺残留检测技术研究进展

席金忠, 张砚, 范守港, 叶扬扬, 陈作栋, 田佳榕, 薛晓明*
(南京警察学院刑事科学技术学院, 野生动植物物证技术国家林业和草原局重点实验室, 江苏南京 210023)

摘要: 从国家市场监督管理总局的通告来看, 农药残留已成为影响食品安全的首要因素, 如何加强食品中农药残留的检测成为社会关注的焦点。灭蝇胺是农药残留超标次数最多的农药, 灭蝇胺的滥用对食品安全和人体健康造成了严重威胁。该文概述了当前应用于食品中灭蝇胺检测的方法和技术, 包括高效液相色谱法、液相色谱—串联质谱法、免疫传感技术、化学传感器技术以及核酸适配体技术, 以期为提高灭蝇胺的检测效率提供研究思路。

关键词: 灭蝇胺; 检测技术; 研究进展; 农药残留

文章编号: 1673-9078(2025)08-266-273 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.8.0750

Research Progress on the Detection Technology for Cyromazine Pesticide Residues

XI Jinzhong, ZHANG Yan, FAN Shougang, YE Yangyang, CHEN Zuodong, TIAN Jiarong, XUE Xiaoming*
(Institute of Criminal Science and Technology, Key Laboratory of State Forestry and Grassland Administration on Wildlife Evidence Technology, Nanjing Police University, Nanjing 210023, China)

Abstract: According to the notice of the State Administration for Market Regulation, pesticide residues have become the primary factor affecting food safety, and how to strengthen the detection of pesticide residues in food has become the focus of social attention. Cyromazine is the pesticide with the highest number of reported pesticide residues exceeding the standard. The abuse of cyromazine poses a serious threat to food safety and human health. This review provides an overview of the current methods and technologies applied to detecting the cyromazine in food, including high-performance liquid chromatography, liquid chromatography-mass spectrometry, immunosensing technology, chemical sensor technology and aptamer-based sensor technology, in order to provide research ideas for improving the detection efficiency of cyromazine.

Key words: cyromazine; detection technology; research progress; pesticide residue

引文格式:

席金忠,张砚,范守港,等.灭蝇胺残留检测技术研究进展[J].现代食品科技,2025,41(8):266-273.

XI Jinzhong, ZHANG Yan, FAN Shougang, et al. Research progress on the detection technology for cyromazine pesticide residues [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(8): 266-273.

收稿日期: 2024-05-29
基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金项目 (LGZD202401); 公安理论及软研究计划项目 (2020LLYJSLJY041); “十四五”江苏省重点学科“公安技术”(苏教研函【2022】2号)
作者简介: 席金忠 (1993-), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 食品药品环境犯罪侦查技术, E-mail: xijinzhonga@126.com
通讯作者: 薛晓明 (1977-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 食品药品环境犯罪侦查技术, E-mail: xuexm@nfpce.edu.cn

灭蝇胺 (Cyromazine), 又名环丙氨嗪, 是一种低毒、高效的选择性昆虫生长调节剂。灭蝇胺对双翅目昆虫有特殊的生物活性, 可诱使幼虫及卵发生畸变, 导致不能正常化蛹, 因此常用于叶菜类、菜豆类、瓜果类和花卉上的美洲斑潜蝇等害虫的防治^[1]。灭蝇胺被美国环境保护署列为 C 类致癌物, 且其在植物体内代谢或环境中光降解, 形成 2B 类

致癌物三聚氰胺^[1]。灭蝇胺具有内吸性，且在植物体内具有较强的传导性，经植物根系吸收后可向顶传导^[2]。GB 2763-2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》^[3]中规定了灭蝇胺在 23 种蔬菜中的最大残留限量标准（Maximum Residue Limit, MRL），各类蔬菜中灭蝇胺的 MRL 在 0.1~20 mg/kg。近年来，学者对食用农产品豇豆^[2,4]、杨梅^[5]、苦瓜^[6]、莴笋、油麦菜^[7]、韭菜^[8]和芹菜^[9]进行了灭蝇胺残留和膳食风险评估。结果表明，这几类蔬菜中灭蝇胺的膳食摄入风险较低，不会对一般人群健康造成不可接受的风险。然而，灭蝇胺在食用农产品中的滥用，会导致其通过生物链富集，对人体的生殖系统、神经系统、免疫系统和内分泌系统等造成严重损害^[10,11]。在 2020~2022 年国家市场监督管理总局的通告中，共有 84 批次蔬菜检测出农药残留超标，其中豇豆（30 批次）是检测不合格批次最多的蔬菜，在检测不合格的豇豆批次中，灭蝇胺（16 批次）是超标次数最多的农药种类^[12]。由此可见，加强食品中灭蝇胺残留的检测监督已刻不容缓。

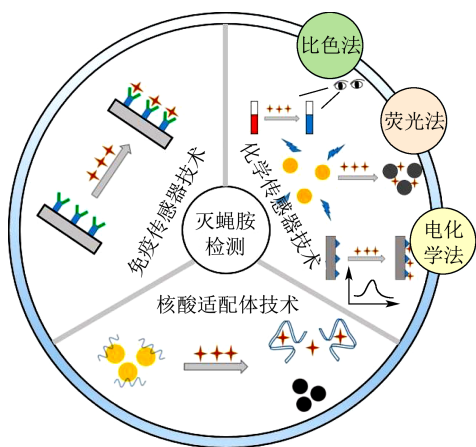


图 1 灭蝇胺残留的快速检测技术

Fig.1 Technology of rapid detection for cyromazine pesticide residues

农药的精准检测主要依赖于传统实验室检测方法，如高效液相色谱（High Performance Liquid Chromatography, HPLC）法，高效液相色谱-串联质谱（High Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry, HPLC-MS）联用法以及气相色谱-串联质谱（Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS）联用法等。GB/T 20769-2008《水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定》^[13]即采用液相色谱-串联质谱法，实现高通量检测各种类农药的残留。然而，黄健祥等^[2]指出，

灭蝇胺具有较强的极性和水溶性，GB/T 20769^[13]中规定的多农残前处理方法采用的有机试剂（乙腈+甲苯）前处理不能有效提取样品中的灭蝇胺，影响回收率。随着农药残留快速检测需求的增大，多种分子识别机制如免疫传感技术、化学传感器技术、核酸适配体技术（图 1）等，皆已应用于农药的快速检测技术中。本文总结了近年来国内外各类食品中灭蝇胺残留的检测分析研究，以期建立高灵敏度、高选择性的灭蝇胺残留的检测方法提高参考。

1 实验室检测方法

1.1 高效液相色谱法

高效液相色谱法具有灵敏度高、准确性好等优点，且样品前处理复杂，对操作人员有一定的技术要求^[14]。在 NY/T 1725-2009《蔬菜中灭蝇胺残留量的测定 高效液相色谱法》^[15]中，蔬菜样品中的灭蝇胺经乙酸铵-乙腈混合溶液提取，再用强阳离子交换（Strong Cation Exchange, SCX）萃取柱净化，最后直接采用 HPLC 法进行分离，紫外检测器定量检测灭蝇胺。该标准的检测限（Limit of Detection, LOD）为 0.02 mg/kg，标准曲线的质量浓度范围为 0.2~1.0 mg/L，适用于黄瓜、番茄、菜豆、甘蓝、大白菜、芹菜、萝卜等蔬菜样品的检测。然而，俞所银等^[16]指出，NY/T 1725-2009 的检测方法易受基质影响（韭菜样品的基质影响最明显），在灭蝇胺出峰时间处存在干扰峰，且分离度差，影响定量结果的准确度。因此，研究人员通过优化样品前处理技术，达到降低前处理操作难度，提升检测准确度、灵敏度等目的。

郭筠等^[17]采用甲醇超声提取黄瓜中的灭蝇胺，并经固相萃取柱净化，浓缩过膜后即可用 HPLC 测定，测得灭蝇胺的回收率为 76.2%~86.2%。与 NY/T 1725 相比，该法简化了提取步骤，同时更换了萃取柱类型，具有相同的 LOD（0.02 mg/kg），却具有更宽的线性检测范围（0.05~5.00 mg/kg）。在改良 HPLC 法检测灭蝇胺的研究中，除前处理优化外，HPLC 色谱柱的选择以及液相方法的优化也是一个重要部分。如王成龙等^[10]在对萃取溶剂、固相萃取净化柱和色谱程序进行优化后，建立了离子对反相液相色谱法测定蔬菜（豆角、黄瓜、大白菜和豇豆）中灭蝇胺的方法，该法的线性检测范围为 0.1~2.0 mg/L（ $r > 0.998$ ），LOD 为 0.012 mg/kg，回

收率在 77.7%~87.0% 范围, 相对标准偏差 (Relative Standard Deviation, RSD) 为 1.6%~3.7%。相对于 NY/T 1725, 该法的灵敏度、精确度和重现性更好, 且前处理更简单。上述研究表明, 调整萃取净化柱的选择可以在一定程度上扩大检测线性范围, 但在提高检测灵敏度方面仍力有不逮。

为提高检测灵敏度, 研究人员采用分子印迹技术结合固相萃取, 进一步提高前处理过程中灭蝇胺的特异性选择吸附萃取能力, 从而实现提高检测灵敏度, 降低 LOD 的目的。如齐娜等^[18]以灭蝇胺为模板, 以甲基丙烯酸为功能单体, 以乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂制备分子印迹聚合物, 并将其装填固相萃取柱, 用来进行样品中灭蝇胺的提取前处理。该法可用于黄瓜中灭蝇胺的检测, 其线性检测范围为 0.1~10.0 mg/L, LOD 为 0.05 mg/L。Wang 等^[19]以 2-(4,6-二氨基-1,3,5-三嗪-2-基)乙硫醇二硫化物为虚拟模板, 通过悬浮聚合制备了灭蝇胺的磁性分子印迹聚合物, 从而建立了一种基于分子印迹固相萃取-磁分离辅助提取生物基质样品中灭蝇胺的方法。该法在鸡蛋和牛奶中的回收率为 71.86%~80.57%, 线性检测范围为 0.1~8.0 mg/kg, LOD 为 8.0 $\mu\text{g/kg}$ 。磁性分子印迹的使用, 可通过磁吸附简化前处理过程, 同时提高样品中灭蝇胺的富集和萃取效率, 并大幅提升了检测灵敏度。在 Wang 等^[19]的研究中, 鸡蛋和牛奶样品在加入三氯乙酸并离心后, 向上清液中加入磁性分子印迹聚合物孵育 20 min, 经洗脱后即可进入 HPLC 分析。

Chen 等^[20]开发了基于氧化石墨烯的分子印迹聚合物作为固相萃取吸附剂, 结合 HPLC 法可用于从海水样品中选择性吸附, 萃取灭蝇胺进行检测。该法中灭蝇胺的回收率在 90.3%~104.1% 之间, LOD 为 0.7 $\mu\text{g/L}$, 定量限 (Limit of Quantitation, LOQ) 为 2.3 $\mu\text{g/L}$ 。上述研究通过引入分子印迹技术, 提高了灭蝇胺检测的灵敏度。然而, 对于 HPLC 法而言, 复杂的基质对灭蝇胺的测量具有较大干扰, 且 HPLC 法不能作为灭蝇胺的确证方法^[21]。

1.2 高效液相色谱-串联质谱法

在将 HPLC 法用于实际检测时, 会出现假阳性的情况, 导致检测结果出现偏差。而将液相色谱与质谱联用, 可结合保留时间和特征离子碎片分析, 进一步提高定性、定量检测的准确度^[22]。相较于采用 HPLC 法检测的标准 NY/T 1725 中的 LOD (0.02 mg/kg), 采用 HPLC-MS 技术检测的

GB/T 20769 中的 LOD 更低 (1.81 $\mu\text{g/kg}$), 灵敏度更高。

因此, 研究者在 HPLC-MS 技术的检测原理上, 通过优化前处理方法, 提高灭蝇胺的检测灵敏度。如汪春明等^[23]建立了基于 HPLC-MS/MS 法检测 9 种果蔬样品中灭蝇胺的方法, 该法采用氨化乙腈 (含 1% 氨水, V/V) 提取, 并通过优化的快速样品前处理技术 (Quick、Easy、Cheap、Effective、Rugged、Safe, QuEChERS) 净化, 对样品进行前处理。该法在 0.5~20.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内具有良好的线性关系, LOQ 为 5.0 $\mu\text{g/kg}$ 。俞所银等^[16]对样品中常见前处理方法进行了对比, 包括 (1) 乙腈提取、(2) 乙腈/氮吹、(3) QuEChERS 盐包、(4) QuEChERS 法、(5) SCX、(6) 石墨化碳黑/强阳离子/乙二胺-N-丙基硅烷固相萃取柱和 (7) 混合型阳离子 (Mixed Cation Exchange, MCX) 固相萃取柱法, 结果发现, “乙腈提取/氮吹”的前处理方法最佳, 操作便捷、定量准确且回收率高。“乙腈提取/氮吹”的具体前处理方法为: 10 g 样品中加入 20 mL 乙腈, 首先采用超声提取 20 min, 然后加入 5 g NaCl 并离心 2 min, 上清液经氮吹后加入 1 mL 乙腈溶解, 过 0.22 μm 滤膜后即可进行后续实验分析。在确定最优的前处理条件后, 俞所银等^[16]以“乙腈提取/氮吹”为前处理手段, 建立了超高效液相色谱-串联四级杆质谱联用法 (Ultrahigh Performance Liquid Chromatography-Triple Quadrupole Mass Spectrometry, UPLC-QQQMS) 检测 14 种蔬菜中灭蝇胺的方法。该法在 0.5~100.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内均有较好的线性关系 ($r > 0.99$), 回收率在 80.0%~113.0%, LOD 为 0.5 $\mu\text{g/kg}$, LOQ 为 2.0 $\mu\text{g/kg}$ 。与王春明等^[23]的研究相比, 俞所银等^[16]建立的方法具有更宽的线性检测范围, 更低的 LOD 和 LOQ, 以及更高的灵敏度, 这主要得益于 UPLC-QQQMS 高灵敏度, 高选择性的优势^[24]。吴淑秀等^[25]指出, NY/T 1725 及现有的大部分检测方法多采用 SCX 或 MCX 萃取小柱, 此类萃取柱存在时间耗费长, 柱成分使用不合理, 导致灭蝇胺回收率偏低的问题。因此, 吴淑秀等^[25]采用乙腈提取样品, 并使用乙二胺-N-丙基硅烷基质分散净化剂净化进行前处理优化, 从而建立了 LC-MS/MS 多反应监测正离子模式检测水果和蔬菜中灭蝇胺的方法。该法的 LOD 为 0.25 $\mu\text{g/kg}$, 远低于 GB/T 20769 中的 LOD (1.81 $\mu\text{g/kg}$), 并具有较宽的线性检测范围 (1.0~100.0 $\mu\text{g/L}$), $r=0.9998$, 在西红柿、黄瓜、大葱

和葡萄样品中的回收率在 75.4%~95.6%，表明其优化后的前处理方法可以显著提高检测灵敏度。

基质效应是影响农药残留定量检测准确度的关键因素。郝国辉等^[26]为探究 28 种农产品（包括叶菜类、葱韭类、茄果类、瓜类、茎类蔬菜、食用菌和水果）基质对灭蝇胺检测的影响，以基质标准曲线斜率与乙腈标准曲线斜率的比值描述基质抑制效果。研究结果表明，绝大多数蔬菜基质对灭蝇胺检测都有较强的基质抑制作用（斜率比值为 0.14~0.18）；而豆类农产品（斜率比值为 0.59）对灭蝇胺的抑制作用远低于其他蔬菜基质。为降低基质效应对灭蝇胺残留检测精确度和准确度的影响，部分研究人员致力于开发针对特定种类食品基质中灭蝇胺的检测方法。田培等^[5]建立了基于 HPLC-MS 法检测杨梅基质中灭蝇胺的方法。该法采用 1% 三氯乙酸提取杨梅中的灭蝇胺，经 MCX 固相萃取柱净化后进行检测，该法在 0.01~0.10 mg/kg 的质量浓度范围内具有良好线性关系，LOD 为 0.01 mg/kg，LOQ 为 0.05 mg/kg，加标回收率在 88.0%~110.0%。李潇舟等^[27]建立了 HPLC-MS 法测定鸡蛋中灭蝇胺的方法，LOD 为 0.4 $\mu\text{g/kg}$ ，LOQ 为 1.2 $\mu\text{g/kg}$ 。该法优化了鸡蛋样品前处理技术，利用甲酸水-乙腈对样品中灭蝇胺进行提取，同时采用 MCX 固相萃取柱净化，操作简单，效率高，可广泛用于鸡蛋中灭蝇胺残留的检测。前文中，学者主要采用液体溶剂对简单食品基质如蔬菜和水果等进行灭蝇胺残留的提取。在 HPLC 和 HPLC-MS 法中，前处理方法的改进以及检测仪器的优化，在一定程度上可以提高灭蝇胺检测的灵敏度和准确度，然而其复杂的前处理步骤和漫长的检测分析时间始终限制着其在灭蝇胺快速检测中的应用。

2 快速检测方法

上述 HPLC 和 HPLC-MS 法由于前处理复杂，耗时长，仪器贵，对检测人员的技术门槛高等限制，已无法满足急剧增长的农药残留检测的需求^[28]。在此背景之下，农药残留快速检测技术如免疫传感技术、化学传感器技术、核酸适配体技术等越来越引起人们的关注。

2.1 免疫传感器技术

免疫传感器因具有高特异性和高亲和力等优势而被广泛用于农药的快速检测^[14]。酶联免疫吸附法

（Enzyme Linked Immunosorbent Assay, ELISA）是基于抗原和抗体特异性结合原理建立的应用最广泛且最经典的免疫学方法，具有灵敏度高、检测限低、反应迅速且方便快捷等优点^[29]。Liu 等^[30]首次开发了基于 ELISA 法同时检测动物源性食品中灭蝇胺及其代谢物三聚氰胺的方法。该法采用含 20% 氨水的乙腈溶液进行样品前处理，检测动物肌肉组织中灭蝇胺残留的检测限为 4.5 $\mu\text{g/kg}$ 。

侧流免疫层析技术（Lateral Flow Immunoassay, LFIA），又称试纸条技术，是一种将层析分离和免疫分析相结合的新型简化检测技术^[31]。LFIA 因其特异性强、检验速度快、操作简便等，而被广泛应用。Le 等^[32]建立了一种基于竞争性结合免疫机制的胶体金侧流免疫分析检测灭蝇胺的方法，该法已成功用于动物源性食品（如猪、牛、羊的肝脏和肌肉等）中的灭蝇胺检测，回收率在 73.9% 至 104.2% 之间，RSD < 11.9%，在样品基质中的 LOD 为 0.22 $\mu\text{g/L}$ ，远低于 GB/T 20769 中的 LOD（1.81 $\mu\text{g/kg}$ ），该法体现了免疫传感技术高特异性和高灵敏度。

免疫探针是免疫传感技术的核心，也是决定免疫检测灵敏度的关键因素。在诸多探针种类中，胶体金纳米颗粒具有较好的生物相容性和较高的摩尔吸光系数^[31]，在 LFIA 中应用最广泛。目前采用免疫分析检测灭蝇胺的研究仍较少^[30,32]，后续研究可以从前处理优化和免疫探针增敏两个角度出发，进一步完善灭蝇胺快速检测技术。

2.2 化学传感器技术

常见的化学传感器分析技术包括荧光法、比色法和电化学法等。其中，比色法虽可直接用于人的肉眼辨别，却易受本底颜色干扰，在有色食品基质中的应用受限^[33]。相比之下，荧光法由于其不受本底颜色影响，在农药的快速定性分析中应用广泛。而电化学分析法则以其低检测成本和高检测效率满足食品安全检测的技术性需要。

2.2.1 荧光法

纳米金颗粒（Gold Nanoparticles, AuNPs）具有独特的量子表面边界效应^[34]，从而表现出特殊的物理化学性质和光学性质：其在分散状态下呈红色，交联聚集时变为蓝色^[35]。此外，AuNPs 具有较佳的化学稳定性、生物相容性和生物功能，因此被广泛应用于食品安全快速检测方法中。

Kong 等^[36]基于 AuNPs 构建了一个经典的

“开-关-开”荧光检测灭蝇胺的方法：(1) 当加入 AuNPs 时，由于荧光共振能量转移机制，导致罗丹明 B 溶液的荧光猝灭；(2) 灭蝇胺与 AuNPs 之间由于强亲和力而发生交联反应，导致罗丹明 B 解离，荧光迅速恢复，同时荧光强度显著增强。然而，由于缺少适合的线性检测范围，该法只可用于定性检测灭蝇胺。谭华东等^[37]建立了一种 CdSe/CdS 量子点荧光快速检测蔬菜中灭蝇胺的方法，该法在辣椒、豇豆、苦瓜、黄瓜和圣女果中的回收率为 82.5%~108.0%，在 5.0~120.0 nmol/L (0.83~19.94 $\mu\text{g/L}$) 范围内呈线性关系 ($r \geq 0.9991$)，LOD 为 0.8~1.4 nmol/L (0.13~0.23 $\mu\text{g/L}$)，LOQ 为 2.4~4.6 nmol/L (0.39~0.76 $\mu\text{g/L}$)。该法的测定原理主要是基于弱酸性条件下，灭蝇胺分子结构中的氨基官能团可与 CdSe/CdS 量子点表面的 Cd 发生配位作用，抑制量子点的团聚，从而导致荧光增强。然而，酸性条件下，三聚氰胺（灭蝇胺的降解产物）的氨基同样可与 CdSe/CdS 量子点表面的 Cd 发生配位作用导致荧光增强^[38]。Kong 等^[36]和谭华东等^[37]建立的荧光法检测灭蝇胺的方法中，在选择特异性和检测灵敏度上仍有所欠缺，后续研究可以针对灭蝇胺的化学性质进行荧光探针的特异性设计，从而进一步完善灭蝇胺的快速检测方法。

2.2.2 比色法

在农药的快速检测方法中，基于酶抑制的比色法快速检测是一种较为成熟的技术。该技术主要基于农药抑制动植物体内特定生物酶的酶活性原理，抑制酶反应产物的生成，后者可诱导 AuNPs 聚集，从而使检测体系变色的原理，实现农药的可视化快速检测^[39]。乙酰胆碱酯酶常用于有机磷类农药的检测；而改良的昆虫酯酶与农药残留的结合能力更强，且可同时作用于有机磷类和氨基甲酸酯类农药^[40]。然而，若存在能够抑制酶反应的其他农药或化学物质，则会导致检测的假阳性。

Liu 等^[41]建立了基于吐温 20 修饰的 AuNPs 检测灭蝇胺的方法，该法已成功应用于牛奶和黄瓜中灭蝇胺的检测，LOD 为 0.04 mg/kg，线性范围为 0.05~0.70 mg/kg。该法的作用机理为：灭蝇胺分子上的氨基可与 AuNPs 表面的柠檬酸根离子进行配体交换，导致 AuNPs 发生聚集，溶液体系由红色转变为蓝色。AuNPs 经吐温 20 修饰后，在不同 pH 值 (5.5~8.0) 和高离子强度的条件下都能够保持稳定，使得该体系的应用范围得以扩大。Liu 等^[41]验证了

牛奶和常见蔬菜中存在的氨基酸（亮氨酸、脯氨酸、丝氨酸、精氨酸）、金属离子 (K^+ 和 Na^+)、葡萄糖和蔗糖等都不会对灭蝇胺检测的产生干扰，却忽视了该体系中可能存在的其余种类农药对灭蝇胺检测的干扰。

2.2.3 电化学分析法

电化学分析法主要由识别元件和信号转换元件构成，以电势或电流为表现信号对目标物进行检测分析。常用的识别元件包括生物材料（如酶、抗体和微生物等），有机物（分子印迹聚合物、脲类化合物等）和无机物（金属氧化物如 CuO、 ZrO_2 和 TiO_2 等）^[42]。识别元件种类的不同，对电化学分析的检测灵敏度和特异性有较大影响。

分子印迹聚合物是针对目标物设计合成的，因此具有高特异性。Peng 等^[43]以灭蝇胺为模板分子， α -甲基丙烯酸为功能单体，三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯为交联剂，制备电化学分子印迹传感器，建立了一种便携、快速、灵敏检测蔬菜中灭蝇胺的方法。该法在番茄、豇豆和水中灭蝇胺的检测回收率达 90.0%~102.0%，LOD 为 0.083 mg/L，RSD < 5%。然而，分子印迹聚合物的制备涉及大量有机试剂的使用，具有一定毒性，且生产成本较高，一定程度上限制了其在农药快速检测中的应用。王惠等^[42]指出，开发适宜电化学传感器的样品前处理方法，能够进一步提高电化学分析的选择性和检测灵敏度。Guo 等^[44]采用双表面活性剂（Tween 20 和烷基化磷酸盐）辅助电膜萃取对灭蝇胺进行提取和纯化，并通过非接触式毛细管电泳进行检测，结果发现该方法的平均回收率在 93.3%~112.0% 之间，LOD 在 0.2~1.5 $\mu\text{g/L}$ 之间。由此可见，电化学分析法在食品中农药的快速检测上有较高的应用潜力。然而，电化学分析法在低毒农药如灭蝇胺中的检测研究十分有限。后续研究可从其他的识别元件入手，进一步完善灭蝇胺检测体系。

2.3 核酸适配体技术

核酸适配体是指从寡核苷酸合成文库中筛选出能与靶物质特异性结合的 DNA 或 RNA 链，其长度一般为 25~60 个核苷酸^[45]。核酸适配体可通过碱基配对、氢键、静电相互作用等，与靶物质形成稳定的空间结构，因此具有极强的亲和力和选择特异性^[46]。通过将核酸适配体与信号转换传感器（如 AuNPs）组合，实现信号放大，可满足食品安全快

速检测的需求。

Xing 等^[47]开发了一个基于核酸适配体 Tcy1 的 AuNPs 比色法检测灭蝇胺的方法。该法的检测原理为：灭蝇胺可与吸附在 AuNPs 表面的核酸适配体 Tcy1 自组装形成 G-四联体复合物，导致 AuNPs 发生聚集，体系颜色改变。该法在牛奶体系中的肉眼 LOD 为 0.17 mg/kg，分光光度计 LOD 为 9.0 $\mu\text{g/kg}$ 。类似的，Dang 等^[48]建立了基于适配体传感器 AuNPs 快速检测生牛乳中灭蝇胺的方法。与 Xing 等^[47]不同，该法利用核酸适配体 Tcyr1 与灭蝇胺自组装形成 G-四联体的原理，破坏核酸适配体 Tcyr1 与聚二烯丙基二甲基氯化铵通过静电相互作用稳定的 AuNPs 体系，间接导致体系颜色转变。该法在生牛乳中的回收率为 90.0%~120.0%，肉眼检测 LOD 为 200.0 $\mu\text{g/kg}$ ，分光光度计检测 LOD 为 5.8 $\mu\text{g/kg}$ ，线性检测范围为 0.1~1.0 mg/kg。然而，Xing 等^[47]和 Dang 等^[48]建立的方法的 LOD 都高于 GB/T 23211-2008《牛奶和奶粉中 493 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》^[49]中的 LOD (1.80 $\mu\text{g/L}$)，这是由比色法检测灵敏度低的局限性导致的。Xing 等^[50]建立了一种荧光标记的核酸适配体定量检测牛奶中灭蝇胺的方法。该法利用 6-羧基荧光素标记富含鸟嘌呤的单链 DNA Tcy2，后者可与灭蝇胺形成 G-四联体复合物，由于荧光共振能量转移机制机理导致荧光猝灭。该法在检测生牛乳中灭蝇胺的回收率为 98.0%~102.0%，线性检测范围为 0~200.0 $\mu\text{g/kg}$ ，LOD 为 0.68 $\mu\text{g/kg}$ ，低于 GB/T 23211 中的 LOD (1.80 $\mu\text{g/L}$)。核酸适配体具有高选择特异性，且可人工合成，制备成本低，筛选时间短等优点，因此在农药检测上具有较大优势。

3 结论与展望

目前，国内外对于灭蝇胺残留检测方面的研究仍较少，且大部分研究局限在改良 HPLC 或者 HPLC-MS 法中样品的前处理技术。这类型研究一定程度上提高了灭蝇胺检测的灵敏度，同时也扩大了 HPLC 或者 HPLC-MS 法在各类食品基质中的检测范围。然而，由于 HPLC 等大型仪器的价格昂贵，前处理复杂，且对操作人员有技术要求，导致其检测效率偏低，不能满足农药残留的快速检测需求。在此背景之下，快速检测技术如免疫传感技术、化学传感器技术、核酸适配体技术等快速发展。当前

食用农产品中农药残留的问题，正在由被禁止使用的、高毒的农药，向超剂量使用低毒农药转变。因此，利用好快速检测技术，建立操作简单、快速灵敏、特异性强、可定量分析的检测低毒农药的方法，是当前的主要工作目标。

参考文献

- [1] 齐秋爽,刘立宏,仇岑,等.清洗对蔬菜中灭蝇胺,咪唑胺及其代谢物的影响[J].食品研究与开发,2023,44(1):76-82.
- [2] 黄健祥,谢书越,唐雪妹,等.豇豆中灭蝇胺残留分析与膳食风险评估[J].现代食品科技,2023,39(11):263-269.
- [3] GB 2763-2021,食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S].
- [4] 张群,段云,马晨,等.豇豆中5种农药及其代谢物残留检测与膳食风险评估[J].中国蔬菜,2022,10:86-96.
- [5] 田培,赵慧宇,刘之炜,等.杨梅中灭蝇胺及其代谢物检测方法 with 风险评估[J].浙江农业学报,2021,33(3):534-540.
- [6] 韩永涛,张艳峰,王会利.灭蝇胺在苦瓜上的残留行为及膳食风险评估[J].农药,2020,59(6):441-444.
- [7] 冯义志,潘金菊,李瑞娟,等.灭蝇胺在莴笋和油麦菜中残留消解及膳食风险评估[J].现代农药,2020,19(3):30-34,38.
- [8] 毛江胜,李慧冬,陈子雷,等.噻虫胺和灭蝇胺在韭菜中的消解动态及初步膳食风险评估[J].山东农业科学,2019,51(3):118-123.
- [9] 梁晓涵,林敏,万娜,等.基于食品安全指数法和危害物风险系数法评估海南芹菜的农药残留风险[J].食品安全质量检测学报,2023,14(1):112-121.
- [10] 王成龙,刘佳,王宇,等.复合型固相萃取-离子对反相液相色谱法测定蔬菜中的灭蝇胺残留[J].中国食品学报,2022,22(9):285-292.
- [11] YU H, TAO Y, CHEN D, et al. Development of a high performance liquid chromatography method and a liquid chromatography-tandem mass spectrometry method with pressurized liquid extraction for simultaneous quantification and confirmation of cyromazine, melamine and its metabolites in foods of animal origin [J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 682(1): 48-58.
- [12] 席金忠,张砚,苏艾婧,等.2020~2022年国家食品安全监督抽检不合格情况分析[J].食品工业科技,2024,45(12):234-240.
- [13] GB20769-2008,水果和蔬菜中450种农药及相关化学品残留量的测定液相色谱-串联质谱法[S].
- [14] 陈可仁,李洁,常巧英,等.基于分子识别的农药残留快速检测研究进展[J].分析测试学报,2022,41(9):1439-1446.
- [15] NY17225-2009,蔬菜中灭蝇胺残留量的测定高效液相色谱法[S].

- [16] 俞所银,闫晴,梁佳.超高效液相色谱-串联四级杆质谱联用法测定14种蔬菜中灭蝇胺的残留[J].食品与发酵工业,2022,48(20):231-237.
- [17] 郭筠,莫汉宏,安凤春,等.HPLC法检测灭蝇胺在黄瓜和土壤中的残留[J].环境化学,2004,23(6):700-703.
- [18] 齐娜,陈军,张裕平.分子印迹固相萃取/高效液相色谱法检测黄瓜中灭蝇胺[J].分析测试学报,2012,31(10):1248-1253.
- [19] WANG X, FANG Q, LIU S, et al. Preparation of a magnetic molecularly imprinted polymer with pseudo template for rapid simultaneous determination of cyromazine and melamine in bio-matrix samples [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2012, 404(5): 1555-1564.
- [20] CHEN J, WANG J, TAN L. Highly selective separation and detection of cyromazine from seawater using graphene oxide based molecularly imprinted solid-phase extraction [J]. Journal of Separation Science, 2019, 42: 2100-2106.
- [21] 钱鸣蓉,章虎,何红梅,等.亲水作用色谱-串联质谱测定蔬菜中灭蝇胺及其代谢物三聚氰胺[J].分析化学,2009, 6:902-906.
- [22] 张鹤耀,国菲,贾振军,等.拟除虫菊酯类农药残留检测技术研究进展[J].分析实验室,2022,41(10):1227-1233.
- [23] 汪春明,乐粉鹏,赵鑫,等.QuEChERS-同位素内标-高效液相色谱-串联质谱法测定果蔬中灭蝇胺残留[J].食品科技,2022,47(5):309-316.
- [24] 岳伟芊,张旭桐,逯忠斌,等.超高效液相色谱-串联质谱法快速检测人参制品中39种农药残留[J].农药学报, 2023,25(3):721-738.
- [25] 吴淑秀,崔淑华,公茂金,等.水果和蔬菜中灭蝇胺的液相色谱-串联质谱测定法[J].环境与健康杂志,2012,29(10): 936-938.
- [26] 郝国辉,颜明,韩凯,等.农产品中灭蝇胺检测的基质效应影响分析[J].现代食品,2021,27(3):141-144.
- [27] 李潇舟,文娟,丁丽姿.高效液相色谱-串联质谱测定鸡蛋中灭蝇胺残留量的方法探讨[J].食品科技,2022,47(4): 329-334.
- [28] 李红霞,邹睿琦,苏长顺,等.荧光纳米探针在农药残留检测中的研究进展[J].食品科学,2023,44(5):205-211.
- [29] 王敏,王玮,吕青骏,等.间接竞争ELISA方法快速检测猪肉组织中的氯丙嗪[J].南京农业大学学报,2020,43(1):172-177.
- [30] LIU J X, ZHONG Y B, LIU J, et al. An enzyme linked immunosorbent assay for the determination of cyromazine and melamine residues in animal muscle tissues [J]. Food Control, 2010, 21(11): 1482-1487.
- [31] 高平婷,任玉伟,杨鑫焱,等.侧流免疫层析技术监控乳中致病因子的研究进展[J].食品科学,2022,43(5):252-263.
- [32] LE T, YAN P, XU J, et al. A novel colloidal gold-based lateral flow immunoassay for rapid simultaneous detection of cyromazine and melamine in foods of animal origin [J]. Food Chemistry, 2013, 138: 1610-1615.
- [33] 黄小林,李倩影,吴雨豪,等.多重免疫层析试纸辅助食品安全快速检测的研究进展[J].食品与生物技术学报, 2021,40(11):12-21.
- [34] APARNA T, RATNESH J, PRAJAKTA D. Rapid visual detection of *Mycobacterium tuberculosis* DNA using gold nanoparticles [J]. Analytical Methods: Advancing Methods and Applications, 2023, 15(20): 2497-2504.
- [35] 刘长勇,卢春霞,唐宗贵,等.基于无标记适配体-纳米金比色快速检测四环素类抗生素[J].现代食品科技,2023, 39(7):327-335.
- [36] KONG Y F, LIU D, GUO X R, et al. Fluorescence detection of three types of pollutants based on fluorescence resonance energy transfer and its comparison with colorimetric detection [J]. RSC Advances, 2023, 13: 22043-22053.
- [37] 谭华东,赵淑巧,武春媛.CdSe/CdS量子点荧光探针测定蔬菜中灭蝇胺的残留量[J].分析测试学报,2019,38(10): 1207-1212.
- [38] WANG M F, ZHANG M, QIAN J S, et al. Enhancing the photoluminescence of polymer-stabilized Cdse/Cds/Zns core/shell/shell and Cdse/Zns core/shell quantum dots in water through a chemical-activation approach [J]. Langmuir, 2009, 25(19): 11732-11740.
- [39] ZHAI R, CHEN G, LIU G, et al. Enzyme inhibition methods based on Au nanomaterials for rapid detection of organophosphorus pesticides in agricultural and environmental samples: A review [J]. Journal of Advanced Research, 2022, 37: 61-74.
- [40] 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,2022,2:37.
- [41] LIU H H, GAN Z Y, SONG C, et al. Use of a smartphone for intelligent detection of cyromazine based on tween 20 modified gold nanoparticles [J]. Analytical Methods, 2020, 12: 1469-1477.
- [42] 王惠,潘无双,钱玟,等.电化学传感器检测食品中有机磷农药残留的研究进展[J].食品与发酵工业,2023,49(20): 315-322.
- [43] PENG S H, WANG A Q, LIAN Y Y, et al. Technology for rapid detection of cyromazine residues in fruits and vegetables: molecularly imprinted electrochemical sensors [J]. Biosensors, 2022, 12(6): 414.
- [44] GUO M N, LIU S Y, WANG M M, et al. Double surfactants-assisted electromembrane extraction of cyromazine and

- melamine in surface water, soil and cucumber samples followed by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection [J]. *Journal of the Science of Food & Agriculture*, 2020, 100: 301-307.
- [45] MARCU I, SUCIU G, BLCEANU C, et al. Arrowhead technology for digitalization and automation solution: Smart cities and smart agriculture [J]. *Sensors*, 2020, 20(5): 1464.
- [46] 张倩雯,陶晴,赵婷婷,等.基于核酸适配体的比色传感策略用于牛奶中沙门氏菌的快速检测[J].*食品科学*,2022, 43(18):292-298.
- [47] XING H B, FEI X L, ZHENG B W, et al. Aptamer-facilitated design of gold nanoparticle-based logic gates for cyromazine and melamine detection in milk [J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2021, 74(8): 574-583.
- [48] DANG X, GU W C, ZHENG X Y, et al. A rapid and sensitive aptasensor for cyromazine detection in raw milk based on a nanogold probe and g-quadruplex formation [J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2019, 72: 555-560.
- [49] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局中国国家标准化管理委员会.牛奶和奶粉中493种农药及相关化学品残留量的测定液相色谱-串联质谱法:GB23211-2008[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [50] XING H B, GU W C, XU D, et al. A simple fluorescent assay for cyromazine detection in raw milk by using cyr-stabilized g-quadruplex formation [J]. *RSC Advances*, 2018, 8: 2418-2425.