

农田环境中农药残留比例型荧光传感系统研究

徐霞红 权浩然 何开雨 王柳 王新全 王强

(浙江省农业科学院农产品质量标准研究所, 杭州 310021)

摘要: 为监测农业环境中有机磷农药的残留,从种养源头管控农产品安全,基于锆离子和1,2,4,5-四(4-羧苯基)苯(H_4 TCPB)合成了蓝色荧光金属-有机框架材料(MOFs)Zr-TCPB,并与红色荧光量子点QDs组装成双荧光QDs@MOFs复合物,基于Zr-TCPB对有机磷农药特异性荧光淬灭效应,构建比例型荧光化学传感器系统,实现了有机磷农药的快速、灵敏、可视化检测。甲基对硫磷与对硫磷的检测限(LOD)分别为 $1.9\ \mu\text{g/L}$ 和 $4.9\ \mu\text{g/L}$,线性检测范围为 $0.005\sim 2\ \text{mg/L}$ 。研究表明,该荧光分析法能有效用于农业环境水样中甲基对硫磷及对硫磷的现场快速测定,甲基对硫磷回收率为 $93.23\%\sim 116.46\%$,平均相对标准偏差(RSD)为 5.29% ,对硫磷回收率为 $92.52\%\sim 107.83\%$,平均RSD为 5.74% 。该方法在环境样品农药残留快速监测方面具有巨大的应用价值。

关键词: 农田环境; 农药残留; 金属-有机框架材料; 荧光分析; 传感器; 快速检测

中图分类号: X592; S237 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2020)11-0229-06

OSID:



Proportional Fluorescence Sensing Analysis of Pesticide Residues in Agricultural Environment

XU Xiaohong QUAN Haoran HE Kaiyu WANG Liu WANG Xinquan WANG Qiang

(Institute of Quality and Standard for Agro-products, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China)

Abstract: Monitoring organophosphorus pesticide residues in agricultural environment is of great significance for the safety control of agricultural products from the source of breeding and planting. Based on zirconium ions and 1,2,4,5-tetramine (4-carboxyphenyl) benzene (H_4 TCPB), a kind of blue fluorescent Zr-TCPB metal-organic frameworks (MOFs) materials was synthesized. And the Zr-TCPB MOFs and quantum dots (QDs, emission at 625 nm) was employed to develop a proportional fluorescent sensor using the QDs@MOFs complex. Based on the specific fluorescence quenching response of Zr-TCPB MOFs to some kinds of organophosphorus pesticides, a proportional fluorescence chemical sensing technology was constructed to realize the rapid, sensitive and visual detection of organophosphorus pesticides such as methyl-parathion and parathion in agricultural environment. The limits of detection (LOD) for methyl-parathion and parathion were $1.9\ \mu\text{g/L}$ and $4.9\ \mu\text{g/L}$, respectively, and the linear detection range was $0.005\sim 2\ \text{mg/L}$. Based on the sensitive fluorescence quenching effect, it had a good specific detection ability for methyl-parathion and parathion. In addition, the fluorescence analysis method can be effectively applied to the rapid field determination of methyl-parathion and parathion in water samples of agricultural environment. The recovery rate of methyl-parathion was $93.23\%\sim 116.46\%$, with an average RSD of 5.29% , and the recovery rate of parathion was $92.52\%\sim 107.83\%$, with an average RSD of 5.74% . The results showed that the developed method had great application value in the rapid monitoring of pesticides residue in agricultural environmental samples.

Key words: agricultural environment; pesticide residues; metal-organic framework materials; fluorescence analysis; sensor; rapid detection

0 引言

农业生产中各种投入品的大量使用及工业生产

中污染物大量排放带来的农产品化学污染物残留问题不容忽视。有机磷农药(OPPs)是一类广泛应用于防治植物病虫害的农药,是果蔬农产品中存在的

典型化学污染物^[1]。OPP的半衰期较长,使用不当会导致在农产品、环境和水中残留严重。OPP对乙酰胆碱酯酶(AChE)活性具有不可逆的抑制能力,干扰人体重要器官的功能,最终导致呼吸麻痹、中毒^[2]。水中存在的有机磷农药残留主要来自田间喷洒农药,雨水的冲洗使农药渗透进入水渠、河流及地下水中。水是人类赖以生存的重要自然资源,水体的破坏对人类等生物体产生极大的伤害^[3]。因此,监测农业环境中有机磷农药残留对从种养源头管控农产品安全具有重大意义。

目前,OPP常用的检测方法有液相色谱、气相色谱、气相色谱-质谱联用、液相色谱-质谱联用等依赖大型仪器的实验室精准监测手段^[4-6],大型仪器难以携带,在农业环境现场快速监测中应用受限。国内外应用于农药残留快速检测的主流技术为酶抑制法和免疫法,分别使用胆碱酯酶和抗体作为分子识别探针^[7-9]。基于免疫法的快检技术利用抗原-抗体间的特异性分子识别而建立,特异性强、商品化技术成熟。但是由于农药分子量偏小,抗体创制难、不易获得,并且农药种类繁多,无法通过免疫分析解决其他无抗体农药及多残留同时检测的问题。我国现阶段普遍采用的农残速测仪和速测卡基于乙酰胆碱酯酶抑制作用而建立的快速分析技术,能在较短时间内完成大量样品的初筛,但酶活性有时会受到一些农产品基质成分的抑制,易产生假阳性,对有机磷和氨基甲酸酯类农药的检出限均为 mg/kg 级别,对含量更低、一些国家强制禁用及高毒的农药(甲基对硫磷、对硫磷、毒死蜱等)则不能检出。因此,开发新型检测技术与仪器、提高检测灵敏度和可靠性是目前快速检测农药残留、降低食品安全风险和进行早期预警的关键。

荧光检测具有灵敏度高、简单、高效等优势,其中比例型荧光检测抗干扰能力强,不受荧光探针浓度影响,可实现可视化检测。荧光金属-有机框架材料(Metal-organic frameworks, MOFs)具有孔隙度高、比表面积大、纳米空腔效应等优势,可通过吸附和包埋的方式固定与富集大量分子,也易合成与修饰^[10],是构成比例型荧光体系的优势材料^[11]。荧光 MOFs 的独特多孔性利于富集反应物、增加反应位点,其优异的包埋和后修饰能力能灵活包埋其他荧光探针或蛋白等物质,结合自身性质,可望集成识别-信号输出功能构建化学传感系统。已有研究表明,MOFs 能针对某些农药残留产生特异性荧光淬灭效应,在 2 min 内实现甲基对硫磷、对硫磷的现场快速检测,并能在果蔬样品上实现原位荧光成像分析^[12-14]。

本文基于锆离子和 1,2,4,5-四(4-羧苯基)苯(H_4 TCPB)合成蓝色荧光 MOFs 材料 Zr-TCPB,并与红色荧光量子点 QDs(荧光发射峰 E_m 为 625 nm)组装成双荧光 QDs@MOFs 复合物,基于 Zr-TCPB 对有机磷农药的特异性荧光淬灭效应,构建比例型荧光化学传感器系统,以期实现有机磷农药的快速、灵敏、可视化检测。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

氯化锆($ZrCl_4$)、1,2,4,5-四(4-羧苯基)苯(H_4 TCPB)购自 Sigma Aldrich 公司。苯甲酸和二甲基甲酰胺(DMF)购自生工生物技术公司,羟基水溶性量子点 QD-625(红色荧光)购自武汉珈源量子点技术开发有限责任公司,有机磷农药标准品如内吸磷、三唑磷、治螟磷、灭线磷、甲基异柳磷、氧乐果、水胺硫磷、甲胺磷、甲拌磷、马拉硫磷、蝇毒磷、苯线磷、特丁硫磷、地虫磷等均购于北京北方伟业计量技术研究院。采用微孔板检测仪 Gene5(美国伯腾)记录荧光光谱以及紫外-可见光谱。采用 SU8010 型场发射扫描电子显微镜(日立公司,日本)和 FEI Tecnai G2 F20 型高分辨场发射透射电子显微镜(FEI 公司,美国)获得扫描电子显微镜(SEM)及透射电子显微镜(TEM)图像。

1.2 实验方法

1.2.1 材料合成

Zr-TCPB 的制备:将 H_4 TCPB 50 mg,氯化锆 70 mg,苯甲酸 2 700 mg,DMF 20 mL 与水 10 mL 超声混合 15 min,放入聚四氟乙烯反应釜中在 120℃ 条件下反应 24 h,自然冷却后用 DMF 洗涤 2 次,甲醇洗涤 1 次,在 60℃ 条件下干燥 12 h,得白色粉末状 Zr-TCPB 材料。

QDs@MOFs 的制备:取适量的 Zr-TCPB 溶于水,超声混合均匀后加入 QDs 再超声混合,高速离心去上清液,用超纯水洗涤 3 次,干燥备用。

1.2.2 荧光检测

取上述备用 QDs@MOFs 分散液使用 PBS(0.1 mol/L, pH 值为 6.0)稀释一定质量浓度后,取 10 μ L QDs@MOFs 分散液,加入一定质量浓度(0.005 ~ 2 mg/L)的 90 μ L 有机磷农药,混匀后在微孔板检测仪中检测荧光强度。在特异性探讨实验中,将 10 μ L QDs@MOFs 与 90 μ L 不同种类的农药(均为 0.25 mg/L):甲基对硫磷、对硫磷、内吸磷、三唑磷、治螟磷、灭线磷、甲基异柳磷、氧乐果、水胺硫磷、甲胺磷、甲拌磷、马拉硫磷、蝇毒磷、苯线磷、特丁硫磷、地虫磷进行混合,以 PBS 为空白对照,混匀

3 min 后在微孔板检测仪中检测荧光强度。

2 结果与分析

2.1 材料表征

Zr⁴⁺ 和 H₄TCPB 在热溶剂条件下最终制得白色粉末状 Zr-TCPB MOFs 材料, 在 254 nm 紫外激发波长条件下产生强烈的蓝色荧光, 而 QDs@MOFs 由于包裹了红色荧光 QDs-625, 荧光表现出强紫红色(图 1a)。图 1b 为 Zr-TCPB 和 QDs@MOFs 的 SEM 及 TEM 表征图, 电镜图表明 Zr-TCPB 为片状晶体聚集而成的花朵形貌, 平均尺寸在 0.9 μm 左右, QDs@MOFs 由于包裹了 QDs, 表面片层变为颗粒形貌, 从图 1b 可以看出, MOFs 复合材料中已嵌入大量的 QDs 颗粒。

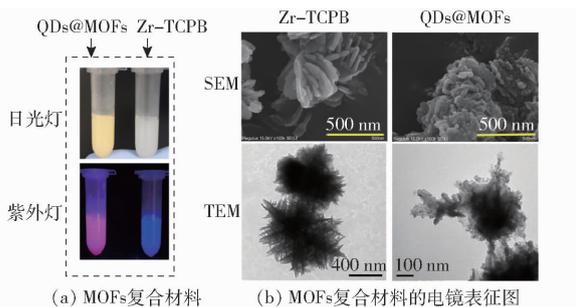


图 1 MOFs 材料的形貌表征图

Fig. 1 Morphology pictures of MOFs materials

2.2 条件优化

一定质量浓度 (0.1 mg/L) 的甲基对硫磷与 QDs@MOFs 混合后, 立即置于微孔板检测仪中读取 254 nm 激发下的 400 nm 处荧光强度。淬灭效率计算式为

$$Q = (I_0 - I_t) / I_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中 I_0 ——初始发射峰强度

I_t ——加入甲基对硫磷后的发射峰强度

如图 2 所示, 随着时间的增加, 荧光强度在 2 min 内下降迅速, 并在 3 min 后达到平衡, 说明农药对 MOFs 的荧光淬灭作用在 3 min 能完成并达到稳定状态, 因此, 后续实验选择 3 min 作为最佳反应时间。另一方面, 为实现对有机磷农药的灵敏检测, QDs@MOFs 的浓度优化通过甲基对硫磷与不同质量浓度的 QDs@MOFs 复合物溶液混合后的荧光变化来实现。如图 3 所示, 随着 QDs@MOFs 质量浓度的增加, 400 nm 荧光淬灭程度先增加后降低, 在 QDs@MOFs 的质量浓度为 25 μg/mL 时, 淬灭效率达到最高, 后续实验选用 QDs@MOFs 的最佳质量浓度为 25 μg/mL。

2.3 比例型荧光分析

QDs@MOFs 复合材料具有 2 个荧光发射峰, 分

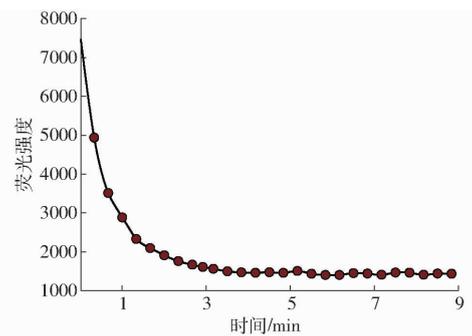


图 2 荧光动力学曲线

Fig. 2 Fluorescence kinetics curve

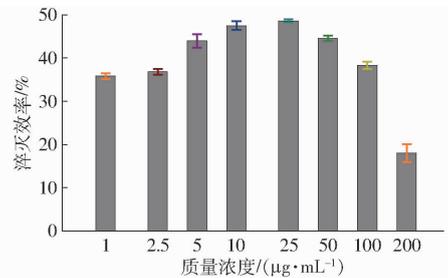


图 3 不同 QDs@MOFs 质量浓度下的荧光淬灭效率

Fig. 3 Fluorescence quenching efficiency at different concentrations of QDs@MOFs

别为 Zr-TCPB 蓝色荧光与 QDs 的红色荧光。由于甲基对硫磷对 Zr-TCPB 的荧光淬灭作用, 导致 QDs@MOFs 的蓝色荧光 (发射峰 400 nm) 强度降低, 通过蓝色荧光与红色荧光变化的比例, 可计算出甲基对硫磷的残留水平, 从而建立基于 QDs@MOFs 双色比例型荧光分析的农药定量传感体系。如图 4a 所示, 当加入不同质量浓度 (0 ~ 2 mg/L) 的甲基对硫磷后, 随着农药质量浓度增加, QDs@MOFs 在 400 nm 处的荧光发生显著降低, QDs 在 625 nm 处荧光也有下降趋势, 总体上荧光强度随着农药质量浓度的增加而降低, 最终表现出由强紫红色向弱红色荧光转变。相类似的, 甲基对硫磷可淬灭 Zr-TCPB 的蓝色荧光, 因此所得到的数据与甲基对硫磷类似 (图 4b)。依据农药质量浓度与荧光强度的对应关系, 得到甲基对硫磷和对硫磷的检测标准曲线, 如图 4c 所示, 淬灭效率随甲基对硫磷、对硫磷的对数质量浓度增加而增加。线性拟合方程分别为

$$y = 31.424x + 84.191 \quad (R^2 = 0.9930)$$

$$y = 34.564x + 83.76 \quad (R^2 = 0.9903)$$

线性范围为 0.005 ~ 2 mg/L, 最低检测限 (LOD) 计算公式为

$$LOD = 3N/S$$

式中 N ——最低质量浓度农药下响应的标准偏差

S ——校准曲线斜率

计算得到甲基对硫磷的 LOD 为 1.9 μg/L, 对硫磷的

LOD 为 4.9 $\mu\text{g/L}$ 。本研究开发的 QDs@MOFs 双色比例型荧光传感器对甲基对硫磷、对硫磷的检测灵

敏度优于已报道的同类型传感器,具体数据如表 1 所示。

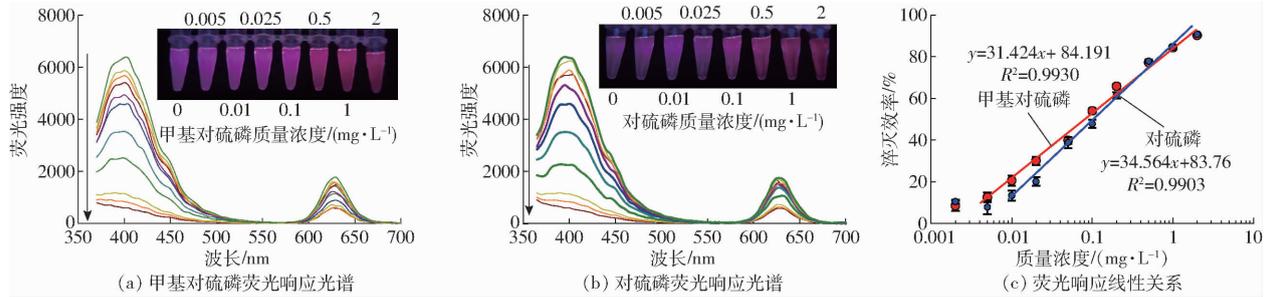


图 4 荧光响应光谱图

Fig. 4 Fluorescence response spectra

表 1 QDs@MOFs 荧光传感器的检测性能与文献方法对比

Tab. 1 Detection performance of QDs@MOFs fluorescence sensor compared with that of other literature methods

检测目标物	检测方法	检测范围	最低检测限	文献序号
甲基对硫磷	非绝热锥形光纤生物传感器	0.12 ~ 31 $\mu\text{mol/L}$	0.023 $\mu\text{mol/L}$	[15]
	氧化石墨烯纳米带修饰玻碳电极	0.3 ~ 40 $\mu\text{mol/L}$	0.016 $\mu\text{mol/L}$	[16]
	近红外 CuInS ₂ 量子点 (QDs) 探针	0.10 ~ 38.00 $\mu\text{mol/L}$	0.06 $\mu\text{mol/L}$	[17]
	还原氧化石墨烯 (LbL) 膜	0.25 ~ 40 $\mu\text{g/L}$	0.226 $\mu\text{g/L}$	[18]
	光学微板生物传感器	0 ~ 1 $\mu\text{g/L}$		[19]
对硫磷	有机磷水解酶偶联 UiO-66-NH ₂ -MOF	10 ~ 106 $\mu\text{g/L}$	10 $\mu\text{g/L}$	[20]
	QDs@MOFs 荧光传感器	0.005 ~ 2 mg/L	1.9 $\mu\text{g/L}$	
	氧化镍修饰丝网印刷电极	0.1 ~ 30 $\mu\text{mol/L}$	0.024 $\mu\text{mol/L}$	[21]
	光子学固定化石英晶体微天平检测		0.05 $\mu\text{mol/L}$	[22]
	石墨烯/纳米 ZrO ₂ 复合膜修饰电极	0 ~ 30 $\mu\text{mol/L}$	20 nmol/L	[23]
	分子印迹聚合物吸附剂	0.1 ~ 20 mg/L	0.097 mg/L	[24]
	QDs@MOFs 荧光传感器	0.005 ~ 2 mg/L	4.9 $\mu\text{g/L}$	

2.4 特异性分析

为了进一步探讨 QDs@MOFs 荧光传感器对农药残留检测的特异性,选用了 16 种代表性的国家禁用有机磷农药,分别为内吸磷、三唑磷、治螟磷、灭线磷、甲基异柳磷、氧乐果、水胺硫磷、甲胺磷、甲拌磷、马拉硫磷、蝇毒磷、苯线磷、特丁硫磷、地虫硫磷、对硫磷、甲基对硫磷,在相同检测条件下, QDs@MOFs 荧光传感器对相同质量浓度 (0.25 mg/L) 的农药反应并进行了荧光测定。如图 5 所示,除了

对硫磷、甲基对硫磷外,其余 14 种有机磷农药并未导致 QDs@MOFs 出现显著的荧光大程度降低或增强现象,其中蝇毒磷和苯线磷表现了稍微的荧光强度降低。对硫磷、甲基对硫磷产生如此大幅度的荧光淬灭效应,主要是由于甲基对硫磷和对硫磷中硝基苯基对 Zr-TCPB 的荧光能量转移作用导致的淬灭作用。上述结果表明, QDs@MOFs 荧光传感器对甲基对硫磷与对硫磷的检测具有较高的特异性。

2.5 实际环境水样分析

为了进一步探讨 QDs@MOFs 荧光传感器对农药残留检测的实际应用能力,采用环境水样标准添加法,测定样品中甲基对硫磷及对硫磷的含量,通过浓度检测比对及回收率分析,探讨 QDs@MOFs 荧光传感器的实际样品检测能力。将不同质量浓度的甲基对硫磷及对硫磷 (0.01、0.1、1 mg/L) 添加至河水、自来水及田间水中,3 min 后检测 QDs@MOFs 的荧光强度,根据线性标准曲线分析得到农药残留的质量浓度,平行分析 3 组数据,计算回收率。如表 2 所示,甲基对硫磷回收率在 93.23% ~ 116.41%,平均相对标准偏差 (RSD) 为 5.29%,对硫磷回收率在 92.52% ~ 107.83%,平均 RSD 为 5.74%,上述结果表明, QDs@MOFs 荧光传感器具有良好的可靠性,可

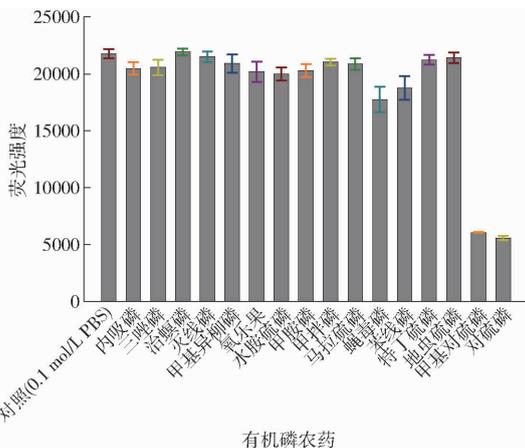


图 5 特异性分析

Fig. 5 Specificity analysis

表 2 实际样品中甲基对硫磷和对硫磷的检测结果

Tab. 2 Detection results of real samples

目标物	检测样品	添加量/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	平均 检测值/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收 率/%	RSD/ %
甲基对硫磷	河水	0.01	0.009 4	93.67	7.98
		0.1	0.116 5	116.46	8.02
		1	1.085 4	108.54	4.26
	田间水	0.01	0.009 8	98.34	7.70
		0.1	0.099 4	99.37	2.01
		1	1.051 4	105.14	1.14
	自来水	0.01	0.018 4	108.43	8.84
		0.1	0.101 3	101.30	6.79
		1	0.932 3	93.23	1.01
对硫磷	河水	0.01	0.099 0	99.00	9.62
		0.1	0.107 8	107.83	6.70
		1	1.057 3	105.73	2.58
	田间水	0.01	0.009 3	92.52	8.52
		0.1	0.097 5	97.48	5.23
		1	1.032 7	103.27	4.08
	自来水	0.01	0.010 3	102.68	8.36
		0.1	0.953 0	95.30	4.09
		1	0.898 5	89.85	2.53

适用于实际环境水样中的甲基对硫磷及对硫磷分析。

3 结论

(1) 开发了一种比例型荧光 QDs@ MOFs 复合材料, 可通过荧光响应用于检测甲基对硫磷及对硫磷两种有机磷农药, 其响应速度快, 能在 3 min 完成检测分析。

(2) 由于 MOFs 的高吸附性能, 使得分析物与 MOFs 的接触更加充分, 从而提高了检测效率; 同时由于红色荧光量子点的引入, 可通过荧光颜色的变化直观判断甲基对硫磷及对硫磷两种有机磷农药的残留水平。该荧光传感器是一种高灵敏度的农药残留快速检测仪器。

(3) 甲基对硫磷与对硫磷的检测限分别为 $1.9 \mu\text{g}/\text{L}$ 和 $4.9 \mu\text{g}/\text{L}$, 线性检测范围为 $0.005 \sim 2 \text{ mg}/\text{L}$, 该荧光传感器对甲基对硫磷及对硫磷具有良好的特异性检测能力。

(4) 该荧光分析法能有效用于农业环境水样中甲基对硫磷及对硫磷的现场快速测定, 在环境样品农药的快速监测方面具有巨大的应用价值。

参 考 文 献

- [1] 张媛媛, 王少伟, 徐强, 等. 生物酶电化学传感器在有机磷农药检测的研究进展[J]. 鲁东大学学报(自然科学版), 2020, 36(3): 239-243.
ZHANG Yuanyuan, WANG Shaowei, XU Qiang, et al. Research progress in electrochemical biosensors based on bio-enzyme for detection of organophosphorus pesticides [J]. Journal of Ludong University (Natural Science Edition), 2020, 36(3): 239-243. (in Chinese)
- [2] 李雯雯, 王岩, 王盛男, 等. 植物源性食品中有机磷农药残留检测前处理技术的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(6): 1852-1858.
LI Wenwen, WANG Yan, WANG Shengnan, et al. Research progress of pretreatment technology for detection of organophosphorus pesticide residues in plant-derived foods [J]. Food Safety and Quality Detection Technology, 2020, 11(6): 1852-1858. (in Chinese)
- [3] CHEN H, ZHU J Q, LI Z, et al. The occurrence and risk assessment of five organophosphorus pesticides in river water from Shangyu, China [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2016, 188(11): 614-622.
- [4] MOHAMMAD R K-Z J, YADOLLAH Y, NAJMEH Y, et al. Extraction and determination of organophosphorus pesticides in water samples by a new liquid phase microextraction-gas chromatography-flame photometric detection [J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 606(2): 202-208.
- [5] CHENG Z, DONG F, XU J, et al. Simultaneous determination of organophosphorus pesticides in fruits and vegetables using atmospheric pressure gas chromatography quadrupole-time-of-flight mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2017, 231: 365-373.
- [6] MAO X, WAN Y, YAN A, et al. Simultaneous determination of organophosphorus, organochlorine, pyrethroid and carbamate pesticides in Radix astragali by microwave-assisted extraction/dispersive-solid phase extraction coupled with GC-MS [J]. Talanta, 2012, 97: 131-141.
- [7] KUMAR M A, CHOUHAN R S, THAKUR M S, et al. Automated flow enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) system for analysis of methyl parathion [J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 560(1-2): 30-34.
- [8] BIN J, PEI D, ZHENG J. A novel amperometric biosensor based on covalently attached multilayer assemblies of gold nanoparticles, diazo-resins and acetylcholinesterase for the detection of organophosphorus pesticides [J]. Talanta, 2018, 183: 114-121.
- [9] 李德青, 石桂珍. 有机磷农药残留检测方法研究进展与分析[J]. 煤炭与化工, 2020, 43(2): 146-150.
LI Deqing, SHI Guizhen. Research progress and analysis of organophosphorus pesticide residue detection methods [J]. Coal and Chemical Industry, 2020, 43(2): 146-150. (in Chinese)
- [10] WANG B, LV X L, FENG D, et al. Highly stable Zr (IV)-based metal-organic frameworks for the detection and removal of

- antibiotics and organic explosives in water [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(19): 6204 – 6216.
- [11] HU Z, LUSTIG W P, ZHANG J, et al. Effective detection of mycotoxins by a highly luminescent metal-organic framework [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(51): 16209.
- [12] WANG L, HE K, QUAN H, et al. A luminescent method for detection of parathion based on zinc incorporated metal-organic framework [J]. *Microchemical Journal*, 2020, 153: 104441.
- [13] XU X H, GUO Y N, WANG X Q, et al. Sensitive detection of pesticides by a highly luminescent metal-organic framework [J]. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 2018, 260: 339 – 345.
- [14] HE K Y, LI Z S, WANG L, et al. A water-stable luminescent metal-organic framework for rapid and visible sensing of organophosphorus pesticides [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(29): 26250 – 26260.
- [15] ARJMAND M, ARAY A, SAGHAFIFAR H, et al. Quantitative analysis of methyl-parathion pesticide in presence of enzyme substrate using tapered fiber optic biosensor [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2020, 20(10): 5243 – 5250.
- [16] 董泽刚, 兰天宇, 张小远, 等. 水中甲基对硫磷的氧化石墨烯纳米带修饰玻碳电极-方波伏安测定法[J]. *环境与健康杂志*, 2019, 36(6): 540 – 543.
- DONG Zegang, LAN Tianyu, ZHANG Xiaoyuan, et al. Determination of methyl parathion in water by square wave voltammetry using graphene oxide nanoribbons-modified glassy carbon electrode [J]. *Journal of Environment and Health*, 2019, 36(6): 540 – 543. (in Chinese)
- [17] YAN X, LI H, YAN Y, et al. Selective detection of parathion-methyl based on near-infrared CuInS₂ quantum dots [J]. *Food Chemistry*, 2015, 173: 179 – 184.
- [18] RODRIGUES G, MIYAZAKI C M, RUBIRA, et al. Layer-by-layer films of graphene nanoplatelets and gold nanoparticles for methyl parathion sensing [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(2): 1082 – 1091.
- [19] MISHRA A, KUMAR J, MELO J S. An optical microplate biosensor for the detection of methyl parathion pesticide using a biohybrid of *Sphingomonas* sp. cells-silica nanoparticles [J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2017, 87: 332 – 338.
- [20] MEHTA J, DHAKA S, PAUL A K, et al. Organophosphate hydrolase conjugated UiO-66-NH₂ MOF based highly sensitive optical detection of methyl parathion [J]. *Environmental Research*, 2019, 174(6): 46 – 53.
- [21] KHAIRY M, AYOUB H A, BANKS C E. Non-enzymatic electrochemical platform for parathion pesticide sensing based on nanometer-sized nickel oxide modified screen-printed electrodes [J]. *Food Chemistry*, 2018, 255: 104 – 111.
- [22] FUNARI R, DELLA V B, CARRIERI R, et al. Detection of parathion and patulin by quartz-crystal microbalance functionalized by the photonics immobilization technique [J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2015, 67: 224 – 229.
- [23] 胡传正, 宋斌, 徐俊晖, 等. 基于石墨烯/纳米 ZrO₂ 复合膜修饰电极测定苹果中残余对硫磷的研究 [J]. *华中师范大学学报 (自然科学版)*, 2019, 53(6): 930 – 936.
- HU Chuazheng, SONG Bin, XU Junhui, et al. Determination of residual parathion in apples based on the graphene/nano ZrO₂ composite film modified electrode [J]. *Journal of Central China Normal University (Natural Sciences)*, 2019, 53(6): 930 – 936. (in Chinese)
- [24] 王小玉, 曾国屏, 孙复钱, 等. 基于分子印迹聚合物吸附剂应用于西红柿中对硫磷农药残留的检测 [J]. *分析科学学报*, 2018, 34(6): 819 – 823.
- WANG Xiaoyu, ZENG Guoping, SUN Fuqian, et al. The detection of parathion residue in tomatoes based on molecularly imprinted polymers adsorbent [J]. *Journal of Analytical Science*, 2018, 34(6): 819 – 823. (in Chinese)