



# 食品中磷的检测方法

卫敏<sup>①</sup>, LIU RuiHai<sup>②</sup>, DING Liang<sup>③</sup>, CHENG WenLong<sup>③</sup>, XU JianFeng<sup>④</sup>,  
LUO Dan<sup>③</sup>, 刘钟栋<sup>①\*</sup>

① 河南工业大学粮油食品学院, 郑州 450052

② Department of Food Science, Cornell University, NY 14853-7201, USA

③ Department of Biological and Environmental Engineering, Cornell University, NY 14853-7201, USA

④ Arkansas Biology Institute, Arkansas State University, AR 72467, USA

\*通讯作者, E-mail: liuzhongdong2345@163.com

收稿日期: 2010-02-27; 接受日期: 2010-04-07

**摘要** 磷是人体内的重要元素之一, 对人体生命活动有十分重要的作用, 如何快速、简便、准确、灵敏地检测食品中磷的含量已经引起了世界各国的重视. 本文总结了前人的研究工作, 概述了近年来食品中总磷及有机磷农药的检测研究进展, 分析了各种检测方法的优势和局限性, 展望了未来该领域研究的发展趋势.

**关键词**

食品

总磷

残留有机磷农药

检测方法

## 1 引言

磷是人体内的重要元素之一, 对人体生命活动有着十分重要的作用. 人体缺乏对磷元素的摄取, 会引起骨骼和牙齿发育不正常、骨质疏松、软骨病、佝偻病等症状. 但过多的摄入磷, 会引起多动症、导致人呕吐、引起肾功能障碍, 也可以使肾病晚期患者产生各种机能紊乱, 比如引起心脏病和骨病, 甚至引起死亡. 磷是组成核酸的关键元素并控制“核酸分子信息的传递”. 由于磷对生命体有着不可低估的作用, 因而准确测定食品样品中磷的含量和存在形式显得尤为重要.

我国是一个农业大国, 农业生产对国民经济以及人民生活有着举足轻重的作用. 农作物病虫害是影响农业生产的主要问题, 而有机磷 (OPs) 农药是一类高效、广谱的杀虫剂, 在防治农作物病虫害等方面发挥着巨大的作用. 随着有机磷农药使用量的不断增加, 逐渐暴露出许多缺点, 其中最主要的就是农药残留问题. 食品中的有机磷农药残留问题严重影响了消费者的健康, 由农药残留引发的食品安全问

题已成为当今各国政府和社会各界广为关注的焦点问题之一. 建立快速、可靠、灵敏和实用的有机磷农药残留检测技术对保护生态环境、保证食品安全、保障人类健康有着重要而深远的意义.

共识于食品中磷元素对人体健康的重要影响及有机磷农药残留对人体健康的危害, 许多研究者已经开发出各种检测食品中总磷及有机磷农药的方法, 本文将在前人工作的基础上综述近年来食品中磷的检测方法研究进展.

## 2 食品中磷的检测方法

### 2.1 磷的含量测定

#### 2.1.1 分光光度法

目前, 食品中磷的测定方法一般多采用国标钼蓝比色法 (GB/T5009187-2003)<sup>[1]</sup>, 但此法存在显色时间长、所用试剂不够稳定、方法不够灵敏等缺点. 为此, 王玉新等<sup>[2]</sup>通过改变还原剂, 选择最大吸收波长, 扩大了该方法的线性范围, 提高了测定灵敏度,

缩短了显色反应时间, 提高了测定速度.

Reislima 等<sup>[3]</sup>在磷钼蓝分光光度法检测的基础上, 在紫外线催化作用下, 通过水解和氧化将磷转化为磷酸盐, 在线连续注射分析牛奶中总磷的含量. 与其他分析方法比较, 该法简化了分析步骤, 减小了人为误差, 节省了分析时间, 还具有节约试剂、安全等优势.

赵平娟等<sup>[4]</sup>应用钒钼黄比色法测定食品中磷的含量, 选择 4:1 硝酸-高氯酸混合液消解样品, 用钒钼酸铵作显色剂在分光光度计 400 nm 比色. 与钼蓝比色法相比, 该法具有处理简单、耗时短、重复性好、更具实用性等优势.

此外, Szydlowska-Czerniak 等<sup>[5]</sup>采用一种新的分光光度法来测量油菜籽和油菜籽油中的总磷含量, 与标准的钒钼和钼蓝法比较, 该方法简单方便, 回收率为 99.1%~100.3%, 标准偏差<1%.

### 2.1.2 其他方法

食品中总磷的测定除了分光光度法外, 还包括毛细管电泳、原子吸收光谱和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)等新型方法.

细管等速电泳法 (CITP) 已应用于肉类食品<sup>[6]</sup>与大豆食品中<sup>[7]</sup>总磷含量的测定. 该方法与标准分光光度法相比, 具有快速、简单、精确度高等优点, 在分析食品含总磷量显示出一定的优势.

López-García 等<sup>[8]</sup>利用电热原子吸收光谱法快速测定蜂蜜、牛奶和婴幼儿奶粉中的磷, 得到较宽的线性范围. 该方法避免了样品的采用干法或湿法的矿化处理, 大大降低了分析时间, 消除了分析所带来的损失.

Wu 等<sup>[9]</sup>采用  $\text{CH}_4$  和  $\text{O}_2$  为反应气体, 利用电感耦合等离子体来检测食品中的磷, 检出限为 0.3 ng/mL, 精确度为 0.9%, 检测所有样品精确度的重现性高于 4.8%.

此外, X 射线荧光<sup>[10]</sup>也用于食用油中磷和硫的检测, 得到较满意的结果. 该方法还被成功用于转基因 (GMO) 与无转基因食品中磷的检测<sup>[11]</sup>及马铃薯淀粉中磷的检测<sup>[12]</sup>.

## 2.2 磷的存在形态测定

同步辐射 X 光束线近边能谱 (XANES) 是一种很好的研究元素化学形态的方法, 由于其具有检测

限低、微区探测和不破坏样品等优点, 可直接测定一定能态、晶体、无定型和有机磷, 在磷的存在形态研究中具有独特的优势. XANES 已经成功用来分析禽粪、生物固体及土壤等中磷的形态<sup>[13~16]</sup>.

## 2.3 本课题组最新进展

目前我们正开展国际合作, 探索同步辐射方法对食品/粮食中磷元素的检测. 利用该技术对食品原料中的各种化学元素进行研究, 各种化学元素在粮食籽粒中的分布和状态检测已达到初步预期效果. 图 1 给出了铜元素在不同小麦籽粒中的分布. 磷元素的分布和状态已经获得视觉直接证实. 用光电子能谱进行淀粉表面元素的分析, 已获得 Ti 和 O 元素扫描图 (图 2). 我们还将利用同步辐射 X 光束线小角衍射, 解析磷元素取代淀粉过程中淀粉中间体在纳米空间的响应, 结果将在后续研究中阐述.

综上, 关于食品中磷的测定方法, 有的操作繁琐、稳定性差; 有的虽然准确度高, 但成本也高, 不适于批量检测; 有的无法区分食品中对人体有益和有害磷的存在形式和含量, 检测结果存在不科学、不合理、不准确的一面. 因此, 寻求操作简单、成本低、准确度高、稳定性好、广泛适用的检测方法仍然是将来的研究目标. 另外, 为了准确体现食品中有益磷的含量, 对食品中残留有机磷农药的检测也显得尤为重要.

## 3 食品中有机磷农药的检测方法

食品中有机磷农药残余量的测定方法主要有色谱法、色谱-质谱法及电化学方法.

### 3.1 色谱法

色谱法已广泛应用于食品中有机磷农药残留的检测, 主要有薄层色谱法、气相色谱法及高效液相色谱法.

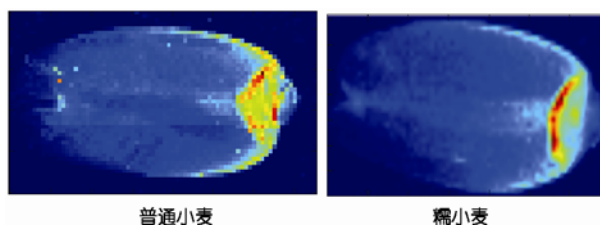


图 1 Cu 元素在小麦籽粒中的分布

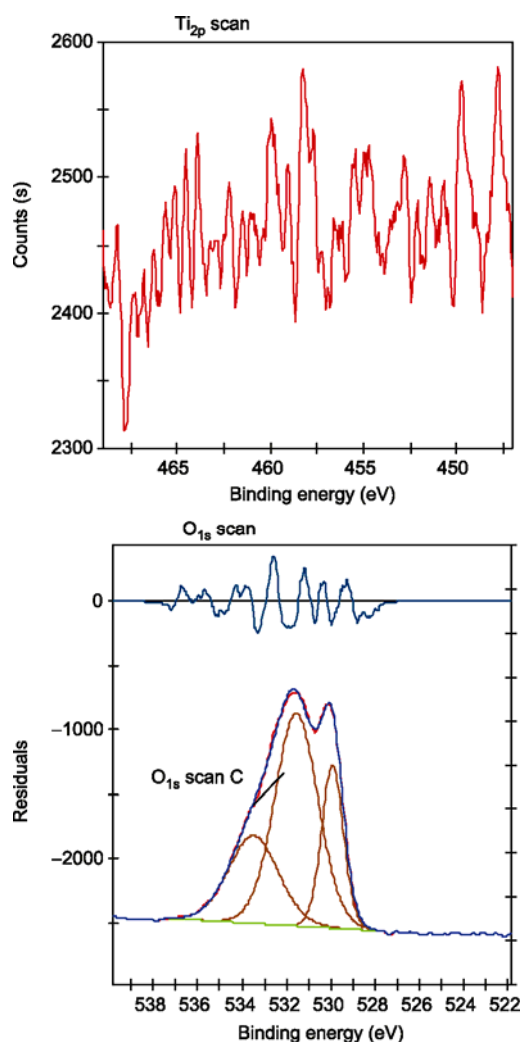


图2 Ti和O元素化学状态扫描图

### 3.1.1 薄层色谱法

薄层色谱法是一种应用较广的微量快速检测方法,先用适宜的溶剂提取,经纯化浓缩后,在薄层硅胶板上分离展开,显色后与标准OPs的 $R_f$ 值比较进行定性测定,用薄层扫描仪进行定量测定。该方法已应用于大白菜中的杀螟松、对硫磷等有机磷农药的检测<sup>[17]</sup>,操作简单、便于掌握、定性准确,但是定量测定准确度和灵敏度低。

### 3.1.2 气相色谱法

气相色谱法是测定有机磷农药的国家标准法<sup>[18]</sup>,具有即定性又定量、准确、灵敏度高、一次可以测定多种成分等优点。王燕等<sup>[19]</sup>采用气相色谱法测定青

菜中10种有机磷农药残留量,应用外标法定量,加标量为 $0.50\text{ }\mu\text{g}/20\text{ g}$ 时,回收率 $81.0\%\sim 111.3\%$ ,相对标准偏差 $2.2\%\sim 6.6\%$ 。

还有一些研究者采用气相色谱-火焰光度检测器<sup>[20-23]</sup>、气相色谱-氮磷检测器<sup>[24]</sup>及气相色谱-电子捕获检测器/氮磷检测器<sup>[25]</sup>检测食品中的有机磷农药的残余量,均获得较满意的结果。

### 3.1.3 高效液相色谱法

由于气相色谱不能检测高沸点或热不稳定的有机磷农药,高效液相色谱可以进行有效的分离检测。郑春慧等<sup>[26]</sup>采用高效液相色谱-紫外检测器检测白菜中的5种有机磷农药(杀扑磷、马拉硫磷、辛硫磷、丙溴磷、毒死蜱),得到满意效果。该方法也被用于检测其他有机磷残余量(丰索磷、苯胺磷、地虫磷、异柳磷、氯亚胺硫磷、硫丙磷和丙硫磷)<sup>[27]</sup>,检出限 $4.4\sim 37.5\text{ ng/mL}$ ,定量限 $14.5\sim 125.0\text{ ng/mL}$ 。

## 3.2 色谱-质谱法

### 3.2.1 气相色谱-质谱 (GC-MS) 法

GC-MS法既具有气相色谱的高分离性能,又具有质谱准确鉴定化合物结构的特点,其高灵敏度和良好的定性效果使该方法在食品中有机磷农药残留量的分析中得到了广泛地应用。李礼等<sup>[28]</sup>采用GC-MS技术快速检测了菠菜中13种有机磷农药的残留。结果表明,除乐果外,其余12种有机磷农药的回收率为 $76.8\%\sim 114.0\%$ ,相对标准偏差为 $1.5\%\sim 17.6\%$ ,检出限为 $0.5\sim 25\text{ }\mu\text{g/kg}$ 。王建等<sup>[29]</sup>利用气相色谱-质谱电子轰击离子化法同时测定了敌敌畏、甲胺磷、甲基对硫磷等6种农药残余量,得到较理想的结果。

### 3.2.2 液相色谱-质谱 (LC-MS) 法

LC-MS法可解决液相色谱缺乏高灵敏度检测器的问题,对高沸点或热不稳定的农药残余量的分析是一种有效的方法。Mol等<sup>[30]</sup>和Zavitsanos等<sup>[31]</sup>分别采用此法成功检测了不同的有机磷农药。与气质联用技术和液相-紫外检测技术等相比,该法简化了样品净化过程,缩短了样品分析的时间周期,提高了分析效率。

目前已开发出各种技术对有机磷农药残余量进行检测,尽管这些技术既灵敏又准确,但需要对样品

进行繁琐的预处理,耗时、成本高,而且所需仪器大都昂贵且庞大笨重,需要专业技术人员维护,不适用于现场检测.新型的电化学生物传感器可以弥补上述技术的缺点,是一种成本低、快速、简单、可以小型化、用于现场的分析方法,近年来在有机磷分析领域中研究发展迅速,显示出较大的潜力和优越性.

### 3.3 电化学法

有机磷农药的电化学检测方法主要包括电化学生物传感器法和直接电化学测定法.其中,电化学生物传感器是基于有机磷农药对酶活性的抑制来设计的,可分为电位型和电流型生物传感器.

#### 3.3.1 电位型生物传感器

乙酰胆碱在乙酰胆碱酯酶(AChE)的催化作用下水解为乙酸和胆碱,乙酸可以电离,从而使溶液的pH值发生变化;有机磷可抑制该酶反应,影响溶液的pH值,由此可以设计电位型生物传感器.电位型酶电极最常使用的基底电极是pH玻璃敏感电极,利用pH电极响应信号的改变量间接测定有机磷农药.

Snejdarkova等<sup>[32]</sup>将乙酰胆碱酯酶交联固定在聚苯胺修饰过的金电极表面测定敌百虫和克百威.由于聚苯胺可以提高金电极对H<sup>+</sup>的灵敏度,检出限分别达到了200 nmol/L和6 nmol/L.

#### 3.3.2 电流型生物传感器

在检测有机磷农药的电化学生物传感器的研究中,多数采用的是电流型生物传感器.电流型生物传感器不仅结构简单,而且酶层和转化器能实现紧密接触,灵敏度明显高于电位型.另一方面,随着纳米材料的诞生和纳米科技的发展,纳米材料由于具有大的比表面积、强的吸附能力、优良的催化能力、良好的导电性及生物相容性等独特的物理化学性质,已成功用于电化学生物传感器生物分子的固定中,为生物电化学的研究提供了一条崭新的途径.

刘淑娟等<sup>[33]</sup>在金电极表面电沉积二氧化锆纳米粒子并固定乙酰胆碱酯酶,将此电极浸入含有不同浓度的有机磷溶液中,根据电极在底物氯化乙酰胆碱中电化学信号强度的大小来实现溶液中有机磷的定量检测.结果表明,该传感器灵敏度高,再生性好,所用的二氧化锆纳米粒子层制备简单、操作方便,具有较大的应用潜力.

Wei等<sup>[34]</sup>基于光电协同催化制备了一种高灵敏度的电流型生物传感器,结合流动注射系统对敌百虫农药进行了检测.它是将乙酰胆碱酯酶通过吸附固定到纳米结构的PbO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Ti作为工作电极,该生物传感器在0.30 V检测底物(vs. SCE),线性抑制响应范围为0.01~20 μmol/L,检测限为0.1 nmol/L.该方法与气相色谱具有很好的一致性,成功应用于实际样品的检测.

碳纳米管由于具有良好的导电性和生物相容性,已成功应用于生物分子的固定及有机磷农药的残余量的检测.将乙酰胆碱酯酶固定到多壁碳纳米管-交联壳聚糖复合材料上,制备的电流型生物传感器实现了对乙酰胆碱的快速检测<sup>[35]</sup>.Choi等<sup>[36]</sup>将有机磷水解酶固定到碳纳米管/离子液体电极上,提高了对氧磷的浓度线性范围,其值为2~20 μmol/L.另外,众多研究者<sup>[37, 38]</sup>将多壁碳纳米管负载到玻碳电极上实现了有机磷农药的有效、快速检测.

金纳米颗粒具有优异的纳米效应,已广泛应用于电化学传感器的设计中.Gong等<sup>[39]</sup>将乙酰胆碱酯酶固定到Au纳米颗粒-聚吡咯纳米线复合膜修饰的玻碳电极上进行甲基对硫磷的检测,其线性范围为0.005~0.12和0.5~4.5 μg/mL,检测限为2 ng/mL.Du等<sup>[40]</sup>将乙酰胆碱酯酶固定到装配的金纳米颗粒(AuNPs)的硅溶胶凝胶(SiSG)膜上,用于定量检测有机磷农药,同样获得较满意的结果.

近几年,由于能够批量生产电极、降低传感器成本等优点,丝网印刷技术已应用于电流型生物传感器的设计中.张君等<sup>[41]</sup>采用丝网印刷技术设计的生物酶电极检测了乙基对氧磷农药,检出限为2.10 ng/mL,低于国家标准所要求的最低残留量.Sajjadi等<sup>[42]</sup>采用普鲁士蓝化学修饰丝网印刷电极,结合胆碱氧化酶成功完成对硫磷的检测.

上述电化学生物传感器获得了长足的进步,测定的灵敏度越来越高,响应的的时间大大缩短,但它的选择性差和生物材料易失活是制约其市场化的主要因素.

#### 3.3.3 直接电化学检测

对于对硫磷、甲基对硫磷、杀螟硫磷等少数具有芳香硝基结构的有机磷农药,其本身具有良好的氧化还原特性,利用这一特性可以对其进行直接电化学检测.闵红等<sup>[43]</sup>利用液相沉积法合成了金掺杂的

二氧化钛 ( $\text{Au-TiO}_2$ ) 复合纳米粒子, 以壳聚糖为交联剂, 制备了  $\text{Au-TiO}_2$  复合纳米粒子修饰的电化学传感器, 直接检测了有机磷农药对硫磷, 检测范围为  $1.0\sim 7.0\times 10^3$  ng/mL, 检测限达到 0.5 ng/mL. Li 等<sup>[44]</sup> 利用多壁碳纳米管/Nafion 膜修饰的玻碳电极直接检测对硫磷, 同样获得了理想效果; 并结合高性能液相色谱, 增加了对硫磷的线性测量范围, 该方法可直接检测大米中的对硫磷.

直接电化学检测方法虽然避免了使用酶带来的稳定性差、使用效率低及成本高等缺点, 但其适用范围窄, 仅适用于少量有机磷农药的检测.

在电化学检测方法中, 工作电极的选择是关键. 作为新型电极材料, 硼掺杂金刚石由于具有宽电化学势窗、低背景电流、极好的化学稳定性及抗电极表面玷污能力等常规电极不可比拟的优异性而受到广泛应用<sup>[45-47]</sup>. 本课题组利用硼掺杂金刚石电极的优点, 制备出不同的纳米材料修饰电极, 建立了各种电化学传感器对不同物质进行检测, 均达到良好的效果<sup>[48-50]</sup>. 目前, 已成功制备基于硼掺杂金刚石电极和纳米材料的电化学生物传感器用于食品有机磷农药残留检测, 相应成果还在总结中.

### 3.4 其他方法

Sun 等<sup>[51]</sup>制备了吡啶(ID)自组装多层膜, 通过荧光界面传感, 成功完成对甲基对硫磷与久效磷的检测. Gong 等<sup>[52]</sup>采用了一步共电沉积的方法制备纳米

$\text{CaCO}_3$ -壳聚糖复合膜检测甲基对硫磷, 检出限低于 1 ng/mL ( $S/N = 3$ ). 方波吸附-溶出伏安法<sup>[53]</sup>与漏光波导光学生物传感器<sup>[54]</sup>也可用于食品中的有机磷农药的残余量, 均得到了较佳的结果.

## 4 结论

随着人们生活水平的日益提高, 对食品安全的要求越来越高, 寻求操作简单、成本低、准确度高、稳定性好、广泛适用的食品中磷的检测方法是目前面临的一个重要课题.

综合前人工作可知, 食品中总磷含量和存在形态的检测方法均取得了重要进展, 但仍存在一些不足, 尤其是有的方法无法区分食品中对人体有益和有害磷的存在形式和含量, 检测结果存在不科学、不准确的一面. 因此, 为了准确体现食品中有益磷的含量, 对食品中有害磷尤其是残留有机磷农药的检测显得尤为重要.

在将来的研究中, 食品残留有机磷农药的检测仪器主要向成本低、快速、简便、小型化、现场化等方向发展. 其中, 电化学生物传感器是最具发展潜力的检测方法, 已在实验室广泛研究, 但由于其存在着稳定性差等问题, 在工业中并没有得以应用. 因此如何解决电化学传感器的缺点, 尽早实现其商品化是今后要解决的首要问题.

**致谢** 本工作得到国家高技术研究发展计划(863 计划)(2007AA100401), 国家自然科学基金(20911120202, 20672629, 30270762, 20811120358, 29576263) 资助; 得到国家大科学装置上海光源、合肥同步辐射实验室的支持, 特此一并致谢.

## 参考文献

- 1 食品中磷的测定. 中华人民共和国国家标准. GB/T5009, 87-2003
- 2 王玉新, 杨树坤. 食品中磷的钼锑抗法测定. 中国公共卫生, 2005, 21 (5): 611
- 3 Reislma MJ, Fernandes SMV, Rangel AOSS. A Sequential injection system for the in-line digestion and colorimetric determination of phosphorus in milk. *J Food Sci*, 2002, 67: 3280—3283
- 4 赵平娟, 张丙春, 王磊, 李桂凤. 钼钼黄比色法测定食品中的磷含量. 山东农业科学, 2009, 2: 97—98
- 5 Szydłowska-Czeriak A, Szlyk E. Spectrophotometric determination of total phosphorus in rape seeds and oils at various stages of technological process: Calculation of phospholipids and non-hydratable phospholipids contents in rapeseed oil. *Food Chem*, 2003, 81: 613—619
- 6 Jastrzebska A, Hol A, Szlyk E. Simultaneous and rapid determination of added phosphorus(V) compounds in meat samples by capillary isotachopheresis. *LWT-Food Sci Technol*, 2008, 41: 2097—2103
- 7 Szlyk E, Jastrzebska A, Brudka B. Determination of total phosphorus in soya food samples by capillary isotachopheresis (cITP). *Talanta*,

2004, 63: 575—580

- 8 López-García I, Viñas P, Romero-Romero R, Hernández-Córdoba M. Fast determination of phosphorus in honey, milk and infant formulas by electrothermal atomic absorption spectrometry using a slurry sampling procedure. *Spectrochim Acta Part B*, 2007, 62: 48—55
- 9 Wu M-C, Jiang S-J, Hsi T-S. Determination of the ratio of calcium to phosphorus in foodstuffs by dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal Bioanal Chem*, 2003, 377: 154—158
- 10 Dalen G. Determination of the phosphorus and sulphur content in edible oils and fats by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *X-ray Spectrom*, 1998, 27: 26—30
- 11 Jastrzebska A, Brudka B, Szymański T, Szlyk E. Determination of phosphorus in food samples by X-ray fluorescence spectrometry and standard spectrophotometric method. *Food Chem*, 2003, 83: 463—467
- 12 Noda T, Tsuda S, Mori M, Takigawa S, Matsuura-Endo C, Kim S-J, Hashimoto N, Yamauchi H. Determination of the phosphorus content in potato starch using an energy-dispersive X-ray fluorescence method. *Food Chem*, 2006, 95: 632—637
- 13 罗春燕, 冀宏杰, 张认连, 雷秋良, 龙怀玉. 有机废弃物的磷素形态研究进展. *土壤通报*, 2009, 40: 709—715
- 14 Toor GS, Condron L M. Preferential phosphorus leaching from an irrigated grassland soil. *Eur J Soil Sci*, 2005, 56: 155—167
- 15 Negassa W, Leinweber P. How does the Hedley sequential phosphorus fractionation reflect impacts of land use and management on soil phosphorus: A review. *J Plant Nutr Soil Sci*, 2009, 172: 305—325
- 16 Shober AL, Hesterberg DL, Thomas SJ, Gardner S. Characterization of phosphorus species in biosolids and manures using XANES Spectroscopy. *J Environ Qual*, 2006, 35: 1983—1993.
- 17 Cao HQ, Yue YD, Hua RM, Tang F, Zhang R, Fan W, Chen HY, Hua Y. HPTLC determination of imidacloprid, fenitrothion and parathion in Chinese cabbage. *J Planar Chromatog-Modern TLC*, 2005, 18: 151—154
- 18 粮食、水果和蔬菜中有机磷农药测定的气相色谱法. GB/T14553-2003
- 19 王燕, 彭利, 许雄飞, 丁庆云. 气相色谱法测定青菜中有机磷农药残留量. *化学工程师*, 2009, 167: 36—37, 68
- 20 Cai LS, Gong SL, Chen M, Wu CY. Vinyl crown ether as a novel radical crosslinked sol-gel SPME fiber for determination of organophosphorus pesticides in food samples. *Anal Chim Acta*, 2006, 559: 89—96
- 21 Tang B, Zhang J-E, Zang L-G, Zhang Y-Z, Li X-Y, Zhou L. Determination of nine organophosphorus pesticides in cereals and kidney beans by capillary gas chromatography with flame photometric detection. *J Chromatogr Sci*, 2005, 43: 337—341
- 22 Moinefar S, Hosseini MR. Development of dispersive liquid-liquid microextraction method for the analysis of organophosphorus pesticides in tea. *J Hazard Mater*, 2009, 169: 907—911
- 23 Bai YH, Zhou L, Wang J. Organophosphorus pesticide residues in market foods in Shaanxi area. *China Food Chem*, 2006, 98: 240—242
- 24 Wang Y-L, Zeng Z-R, Liu M-M, Yang M, Dong C-Z. Determination of organophosphorus pesticides in pakchoi samples by headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography using home-made fiber. *Eur Food Res Technol*, 2008, 226: 1091—1098
- 25 Herrera A, Pérez-Arquillué C, Conchello P, Bayarri S, Lázaro R, Yagüe C, Arino A. Determination of pesticides and PCBs in honey by solid-phase extraction cleanup followed by gas chromatography with electron-capture and nitrogen-phosphorus detection. *Anal Bioanal Chem*, 2005, 381: 695—701
- 26 郑春慧, 杨立刚, 姚志云, 赵道远, 杨明敏. 白菜中有机磷农药的电纺纳米纤维固相萃取-高效液相色谱法测定. *分析测试学报*, 2009, 28: 926—930
- 27 Buonasera K, D'Orazio G, Fanali S, Dugo P, Mondello L. Separation of organophosphorus pesticides by using nano-liquid chromatography. *J Chromatogr A*, 2009, 1216: 3970—3976
- 28 李礼, 许秀丽, 丁罡斗, 李翔, 张垚, 孙毅之, 何裕建, 仲维科, 陈彦长, 王大宁. 微型固相萃取柱结合胃袋式大体积进样-气相色谱-质谱法同时快速测定菠菜中的13种有机磷农药残留. *色谱*, 2007, 25: 573—576
- 29 王建, 林秋萍, 雷郑莉, 贾斌, 郭丽萍. 气相色谱-质谱法测定蔬菜中有机磷杀虫剂和克百威的残留量. *分析实验室*, 2002, 2: 27—30
- 30 Mol HGJ, Dam RCJ, Steijger OM. Determination of polar organophosphorus pesticides in vegetables and fruits using liquid chromatography with tandem mass spectrometry: selection of extraction solvent. *J Chromatogr A*, 2003, 1015: 119—127
- 31 Zavitsanos P, Yang P, Grey L. 液相/质谱(LC/MS)技术用于有机磷农药分析. *环境化学*, 2002, 21: 92—95
- 32 Snjdarkova M, Svobodoval L, Evtugyn G, Budnikov H, Karyakin A, Nikolelis D P, Hianik T. Acetylcholinesterase sensors based on gold electrode modified with dendrimer and polyaniline. *Anal Chim Acta*, 2004, 514: 79—88
- 33 刘淑娟, 谭正初, 钟兴刚, 吴再生, 沈国励. 基于二氧化锆纳米粒子固定乙酰胆碱酯酶的甲基对硫磷传感器. *传感技术学报*, 2009, 22: 613—617
- 34 Wei YY, Li Y, Qu YH, Xiao F, Shi GY, Jin LT. A novel biosensor based on photoelectro-synergistic catalysis for flow-injection analysis system/ampereometric detection of organophosphorus pesticides. *Anal Chim Acta*, 2009, 643: 13—18

- 35 Du D, Huang X, Cai J, Zhang AD, Ding JW, Chen SZ. An amperometric acetylthiocholine sensor based on immobilization of acetylcholinesterase on a multiwall carbon nanotube-cross-linked chitosan composite. *Anal Bioanal Chem*, 007, 387: 1059—1065
- 36 Choi B G, Park H, Park T J, Kim D H, Lee S Y, Hong W H. Development of the electrochemical biosensor for organophosphate chemicals using CNT/ionic liquid bucky gel electrode. *Electrochem Commun*, 2009, 11: 672—675
- 37 Chen HD, Zuo XL, Su S, Tang ZZ, Wu AB, Song SP, Zhang DB, Fan CH. An electrochemical sensor for pesticide assays based on carbon nanotube-enhanced acetylcholinesterase activity. *Analyst*, 2008, 133: 1182—1186
- 38 Liu GD, Lin YH. Biosensor based on self-assembling acetylcholinesterase on carbon nanotubes for flow injection/amperometric detection of organophosphate pesticides and nerve agents. *Anal Chem*, 2006, 78: 835—843
- 39 Gong JM, Wang LY, Zhang LZ. Electrochemical biosensing of methyl parathion pesticide based on acetylcholinesterase immobilized onto Au-polypyrrole interlaced network-like nanocomposite. *Biosens Bioelectron*, 2009, 24: 2285—2288
- 40 Du D, Chen SZ, Cai J, Zhang AD. Immobilization of acetylcholinesterase on gold nanoparticles embedded in sol-gel film for amperometric detection of organophosphorous insecticide. *Biosens Bioelectron*, 2007, 23: 130—134
- 41 张君, 王月伶, 袁倬斌, 可检测有机磷农药残留的丝网印刷酶电极. *化学学报*, 2006, 64: 428—434
- 42 Sajjadi S, Ghourchian H, Tavakoli H. Choline oxidase as a selective recognition element for determination of paraoxon. *Biosens Bioelectron*, 2009, 24: 2509—2514
- 43 闵红, 曲云鹤, 卫银银, 竹俊如, 李晓华, 金利通. Au-TiO<sub>2</sub> 纳米粒子修饰电极用于有机磷农药对硫磷的直接电化学检测的研究. *化学传感器*, 2007, 27: 20—25
- 44 Li CY, Wang CF, Ma Y, Bao W, Hu SS. A novel amperometric sensor and chromatographic detector for determination of parathion. *Anal Bioanal Chem*, 2005, 381: 1049—1055
- 45 Niwa O, Jia J, Sato Y, Kato D, Kurita R, Maruyama K, Suzuki K, Hirono S. Electrochemical performance of angstrom level flat sputtered carbon film consisting of sp<sup>2</sup> and sp<sup>3</sup> mixed bonds. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 7144—7145
- 46 Song Y, Swain GM. Development of a method for total inorganic arsenic analysis using anodic stripping voltammetry and a au-coated, diamond thin-film electrode. *Anal Chem*, 2007, 79: 2412—2420
- 47 Preechaworapun A, Ivandini TA, Suzuki A, Fujishima A, Chailapakul O, Einaga Y. Development of amperometric immunosensor using boron-doped diamond with poly(*o*-aminobenzoic acid). *Anal Chem*, 2008, 80: 2077—2083
- 48 Wei M, Sun LG, Xie ZY, Zhi JF, Fujishima A, Einaga Y, Fu DG, Wang XM, Gu ZZ. Selective determination of dopamine on boron-doped diamond electrode modified with gold nanoparticles/polyelectrolyte coating polystyrene colloidal. *Adv Funct Mater*, 2008, 18: 1414—1421
- 49 Wei M, Xie ZY, Sun LG, Gu ZZ. Electrochemical properties of boron-doped diamond electrode modified with gold/polyelectrolyte hollow spheres. *Electroanal*, 2009, 21: 138—143
- 50 Wei M, Terashima C, Lv M, Fujishima A, Gu ZZ. Boron-doped diamond nanograss array for electrochemical sensor. *Chem Commun*, 2009, 3624—3626
- 51 Sun XY, Xia KH, Liu B. Design of fluorescent self-assembled multilayers and interfacial sensing for organophosphorus pesticides. *Talanta*, 2008, 76: 747—751
- 52 Gong JM, Liu T, Song DD, Zhang XB, Zhang LZ. One-step fabrication of three-dimensional porous calcium carbonate-chitosan composite film as the immobilization matrix of acetylcholinesterase and its biosensing on pesticide. *Electrochem Commun*, 2009, 11: 1873—1876
- 53 Díaz TG, Cabanillas GA, Soto MDL, Ortiz JM. Determination of fenthion and fenthion-sulfoxide, in olive oil and in river water, by square-wave adsorptive-stripping voltammetry. *Talanta*, 2008, 76: 809—814
- 54 Zourob M, Simonian A, Wild J, Mohr S, Fan XD, Abdulhalim I, Goddard NJ. Optical leaky waveguide biosensors for the detection of organophosphorus pesticides. *Analyst*, 2007, 132: 114—120

## Development on method for determination of phosphorus in foods

WEI Min<sup>1</sup>, LIU RuiHai<sup>2</sup>, DING Liang<sup>3</sup>, CHENG WenLong<sup>3</sup>, XU JianFeng<sup>4</sup>, LUO Dan<sup>3</sup> & LIU ZhongDong<sup>1</sup>

1 Henan University of Technology, Zhengzhou 450052, China

2 Department of Food Science, Cornell University, NY 14853-7201, USA

3 Department of Biological and Environmental Engineering, Cornell University, NY 14853-7201, USA

4 Arkansas Biology Institute, Arkansas State University, AR 72467, USA

**Abstract:** Phosphorus plays an important role in human life and health. How to fast, simply and accurately detect the phosphorus in foods has attracted governmental attentions around the world. This paper summarizes the recent development on methods for determination of total phosphorus and organophosphorus pesticides in foods, analyzes the advantages and limitations of different detection methods, and discusses the trend for the future research in this field.

**Keywords:** food, total phosphorus, organophosphorus pesticides, detection methods