

农药残留检测技术

赵斯奇, 阎肃 (1. 沈阳药科大学生命科学与生物制药学院, 辽宁沈阳 110016; 2. 辽宁省血液中心, 辽宁沈阳 110044)

摘要 介绍了目前农药残留各项检测技术的原理、优缺点及应用现状。

关键词 农药残留; 检测; 技术

中图分类号 S481+.8 文献标识码 B 文章编号 0517-6611(2008)10-04176-03

On the Detection Technologies of Pesticide Residues

ZHAO Si-qi et al (College of Life Science and Biopharmaceutics, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang, Liaoning 110016)

Abstract The principles, advantages and disadvantages and current application status of each detection technologies of pesticide residues at present were introduced.

Key words Pesticide residues; Detection; Technology

防治病虫害、增加农产品产量是保证食物来源充足与稳定的根本, 农药在这方面的作用不可替代。据联合国粮农组织(FAO)统计, 如果不使用农药, 全世界农业每年平均因病、虫、草害造成的损失约占作物总产量的37%, 年损失额高达1 260 亿美元^[1]。但是农药在扮演其重要角色的同时, 也带来了一定的副作用。农药被喷洒于农作物, 其中大约10%~20%洒落于土壤、大气和水中, 同时农作物还可以通过根和叶的吸收将环境中的农药再转移到作物中, 成为不可避免的客观农药残留。除此之外, 生产者因为不严格按照农药安全使用准则的要求进行生产, 使用违禁农药或使用量和安全期掌握不好等导致我国农药残留问题比较明显。近年来, 农副产品导致人畜食物中毒事件经常发生, 除急性中毒外, 长期接触残留农药还可以引发慢性中毒, 导致“三致”(致癌、致畸、致突变)^[2-3]。因此, 世界各国对农药残留痕量均制定了严格的检测底线, 笔者旨在综述目前应用于农药残留检测方面的各项常用技术。

1 气相色谱技术

1.1 气相色谱法(Gas Chromatography, GC) 气相色谱法是当今农药残留检测工作中应用最多、最广泛, 技术最成熟的一种方法, 具有灵敏度高、分离效能高、选择性高、分析速度快以及应用范围广等特点。凡是沸点大约在500 以下, 相对分子质量在400 以下的农药, 原则上都可以用气相色谱法分离和分析, 因此绝大部分农药都可以应用该法进行分析。但是, 对于沸点太高或热稳定性差的物质都难以应用气相色谱法进行直接分析, 需进行衍生化法处理后再进行分离检测, 这样就增加了样品前处理的难度, 使其应用范围受到一定程度的限制。2006 年王锡宁等^[4]利用气相色谱法同时测定了蔬菜和水果中的三氯杀螨醇及菊酯类农药残留。

目前, 气相色谱法已由过去的以填充柱为主转到以毛细管为主。毛细管柱省却了选择固定液、装填色谱柱的麻烦, 在分辨能力、灵敏度、分析速度以及色谱柱的相对惰性方面都比填充柱优越, 并且还可以得到较好的分离效果。气相色谱仪的检测器有多种, 并且都具有不同的特点, 可以根据农药种类的不同来选择检测器, 来达到一个更好的灵敏度和分离效果。2007 年晋玉霞等^[5]应用柱层析净化技术和毛细管

气相色谱法, 并采取程序升温模式和不分流进样方式在 μ ECD检测器上同时测定韭菜样品中5 种拟除虫菊酯类农药多残留组分。

1.2 气相色谱-质谱联用法(Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC/MS)

气相色谱-质谱法(GC/MS)就是将气相色谱仪和质谱仪串联起来, 成为一个整机使用的检测技术。色谱技术分离能力强, 适合于混合物地定量分析, 但有时会因为样品纯度不够而不能对未知峰进行定性, 或者因保留时间过于相近而得出错误的判断。质谱技术鉴别能力强, 适用于单一成分的定性分析, 无法对多组分混合物进行定性分析。因此, 通过联用, 有机地结合了色谱法和质谱法的特点, 可以对多残留农药进行更为准确、灵敏的定量分析。2007 年吕思禄等^[6]使用GC/MS建立了快速测定茶叶中多种农药残留方法。2006 年张伟国等^[7]建立了一种以气相色谱/离子阱质谱(GC/MS)离子技术为基础的多种农药同时检测的方法, 实现了1 次进样、107 种农药同时分析的效果。

2 液相色谱技术

2.1 高效液相色谱法(High Performance Liquid Chromatography, HPLC)

高效液相色谱法也是一种传统的检测方法, 适合分离检测不易气化、受热易分解或失去活性的离子型农药或强极性农药及其代谢物(比如氨基甲酸酯类农药), 是农药残留定性、定量分析的有效手段。此法有效弥补了气相色谱技术的不足, 但是液相色谱通常应用紫外检测器, 而有很多农药缺乏对UV的吸收, 从而在一定程度上限制了HPLC的使用范围。2004 年郭筠等^[8]建立了高效液相色谱测定灭蝇胺在黄瓜和土壤中残留的方法。2007 年张翔等^[9]建立了高效液相色谱-二极管阵列检测器测定棉织品中9 种有机氯农药含量的方法。

2.2 液相色谱-质谱联用法(Liquid Chromatography-Mass Spectrometry, LC/MS)

液相色谱-质谱联用技术(LC/MS)是一种利用内喷射式和粒子流式接口技术将液相色谱与质谱连接起来的方法。LC/MS联用技术集LC的高分离能力与MS的高灵敏度、高选择性于一体, MS还可以提供物质的结构信息, 因此, LC/MS能够分析比较复杂的农药多残留样品, 是农药残留分析中很有力的一种方法。但是, 由于HPLC和MS的接口技术还不是很成熟, 仪器相对昂贵。Thorsten等^[10]对LC/MS技术在痕量极性有机污染物中的应用作了综述。Granby等^[11]应用LC/MS实现了谷物中草甘膦残留的分析。

作者简介 赵斯奇(1980-), 女, 辽宁昌图人, 硕士, 助教, 从事分子生物学研究。

收稿日期 2007-11-29

3 超临界流体色谱(Supercritical Fluid Chromatography, SFC)

SFC 是以超临界流体(SF) 作为流动相的色谱过程。SF 是处于气态和液态临界温度与临界压力以上的一种状态, 气、液相界面消失, 成为一种均相流体, 此时其不能再被液化, 兼具气体和液体的性质。由于超临界流体具有气体和液体的双重性质, 综合利用了气相色谱和高效液相色谱的优点, 弥补了气相色谱和高效液相色谱的不足, 成为一种强有力的分离和检测手段。超临界流体色谱法自1962 年首次由 Klesper 等^[12] 提出, 并于1981 年将细内径毛细管色谱柱用于 SFC 以来, 得到迅速发展。此外, SFC 还可与各种 GC 或 HPLC 的检测器匹配以及与红外、质谱(简称 MS) 联用, 大大增强了它的应用范围与分离、检测能力。SFC 由于仪器昂贵、技术性高, 方法还不是十分成熟, 目前很少对农药残留进行分析检测, 多是应用于对手性药物拆分和检测食品添加剂, 但仍然是农药残留检测分析非常具有发展潜力的技术之一。

4 薄层色谱法(Thin Layer Chromatography, TLC)

薄层色谱法实质上是以固体吸附剂(如硅胶、氧化铝等) 为担体, 水为固定相溶剂, 有机溶剂为一般流动相所组合的分配型层析分离分析方法。薄层色谱法不需要特殊设备和试剂, 快速、简便、直观, 可同时分析多个样品。但是, 由于灵敏度不高, 近年来较少使用, 多用于复杂混合物的分离和筛选。刘丹等^[13] 利用薄层色谱法采用希尔反应对9 种能抑制光合作用的除草剂进行了定位及半定量的探索。

薄层色谱可与诸如 HPLC、GC 等其他色谱技术联用, 对于组成非常复杂的物质且其中的农药残留含量又极微时, 若直接采用 HPLC 分析, 困难较大, 但如将农药残留的粗提液在薄层上进行分离、纯化后再进行 HPLC 分析, 可得到清晰的指纹图谱; 同样先将农残样品在薄层上分离, 定量地收集欲测组分的斑点, 经洗脱衍生化等步骤, 再将样品溶液注入气相色谱仪中进行分离及鉴定, 就可以得到较满意的结果。San 等^[14] 研究者即是将反向 HPLC 与 HPILC 全自动多次展开相结合应用到了环境与食物中农药残留分析中去, 收效明显。

5 毛细管电泳法(Capillary Electrophoresis, CE)

毛细管电泳亦称为高效毛细管电泳, 是以电场为驱动力, 利用离子或荷电粒子在毛细管中按各自不同的淌度或分配系数进行高效、快速分离的一种电泳技术。CE 具有高效、快速、样品用量少等最基本和最优异的特点, 此外, 还具有操作简便、溶剂用量低、环境污染少等优点。根据样品组分的背景缓冲液中所受作用的不同, CE 又被分为毛细管区带电泳(Capillary Zone Electrophoresis, CZE)、毛细管凝胶电泳(Capillary Gel Electrophoresis, CGE)、毛细管胶束电动电泳(Micellar Electrokinetic Capillary Electrophoresis, MECC)、毛细管等电聚焦电泳(Capillary Isoelectric Focusing, IEF)。在农药残留分析中, CZE 和 MECC 的应用最为广泛。费新平等^[15] 采用高效毛细管电泳- 安培检测法对农药甲基对硫磷、对硫磷、西维因和速灭威水解产物酚类进行了测定研究, 考察了影响水解和毛细管分离的各种因素。

CE 也可与质谱和原子分光光度法联用。2005 年 Garcia 等^[16] 利用毛细管电泳与质谱连用的方法定量检测了桃和油

桃中抗蚜威、地乐酚等6 种农药的残留量。该方法国内起步较晚, 国外同行利用这一方法针对各种除草剂已做了大量研究工作。目前, 毛细管电泳尚缺乏高灵敏度的检测器, 只有研发出灵敏度更高的检测系统, 毛细管区带电泳的优势才能充分发挥出来^[17]。

6 红外光谱分析技术

红外光谱分析技术主要利用近红外或红外光谱仪直接对农药残留进行分析。红外光谱分析方法具有检测快速、不破坏样品、绿色无污染、可同时对多种成分进行定量分析等优点。但由于受仪器本身的灵敏度限制, 一直以来农药残留等微量检测始终是红外检测方法有待突破的领域。此外, 原位过程监测中红外光的传递和高性能红外探头的研制也是难以解决的问题。不过近年来, 红外光谱分析法也取得了一定的突破, 如借助光路系统或光导纤维来传递红外光, 利用衰减全反射(Attenuated Total Reflection, ATR) 原理和表面增强技术, 灵敏度也得到了大大的提高。日本的Ishizawa^[18-20] 小组正在尝试使用傅立叶变换型衰减全反射方法(FT-ATR) 对蔬菜表面残留的农药进行直接检测。

7 酶抑制法(Enzyme Inhibition)

酶抑制法最初应用于临床医学分析, 该技术用于农药残留检测始于20 世纪50 年代。在农药残留检测方面, 酶抑制技术是利用有机磷与氨基甲酸酯农药的毒理特性建立的一种检测方法。有机磷与氨基甲酸酯农药能抑制中枢和周围神经系统中的乙酰胆碱酯酶活性, 导致神经传导介质乙酰胆碱的积累, 影响正常传导, 最终使昆虫中毒死亡。根据这种特性, 可以在农产品的提取液中加入底物和显色剂, 观察颜色的变化^[21] 或测定酶与某种特定化合物反应的物理化学信号的变化^[22], 即可判断是否存在有机磷或氨基甲酸酯类农药残留。如果农药残留量比较高, 酶的活性就会被农药所抑制, 底物就不能被酶水解或水解速度较慢, 反之亦然。在酶抑制法中酶最为关键, 酶的种类决定着检测的灵敏度。动物乙酰胆碱酯酶的专一性最好, 灵敏度高, 干扰小, 但是乙酰胆碱酯酶的制备比较困难, 国内还不能大量制备。动物来源的丁酰胆碱酯酶与植物来源的植物酯酶来源广、价格便宜, 但是使用时干扰较多、专一性较差、出现假阳性率较高^[23]。2007 年刘开华等^[24] 初步确定了小麦中胆碱酯酶的提取工艺, 比较了不同小麦品种中胆碱酯酶的活性, 筛选出辽春14 为试材, 分析了提取液用量、pH 值等因素对胆碱酯酶活性的影响。2007 年李顺等^[25] 采用酶抑制分光光度法快速检测蔬菜中有机磷农药残留, 以抑制率为指标, 研究了抑制时间、抑制温度、底物(碘化硫代丁酰胆碱) 加入量和酶液加入量4 个因素对检测条件的影响。

酶抑制法操作简便、快速而且不需要昂贵仪器, 适用于现场检测及大批量样品的检测, 依据酶抑制法原理设计的农药残留检测方法主要有试纸法(速测卡与速测箱)、比色法和酶传感器法。但由于酶种类与来源的不稳定, 相应仪器设备的灵敏度和重复性还有待提高。欧美一些国家已利用酶抑制法开发的试剂盒或试纸条作为田间实地检测农药残留的基本手段, 我国目前也有大批相关产品上市^[26], 但是还都没有摆脱稳定性差、不同批次产品重复率低等问题。

8 免疫分析法(Immunoassay, IA)

免疫分析是基于抗原抗体特异性识别与结合反应的分析方法。而农药残留的免疫分析是临床免疫方法在分析化学领域的延伸。通常,具有免疫原性的物质相对分子质量大于10 000,而一般农药的相对分子质量小于1 000,不能刺激动物机体产生特异性抗体,因此将农药小分子以半抗原的形式与大分子载体(一般为蛋白质)耦联后才具有免疫原性,产生对该农药特异性的抗体,定量结合与识别农药分子,再对半抗原或抗体进行标记,利用标记物的放大作用实现农药的免疫分析。根据标记物不同,免疫分析可分为放射免疫法、荧光免疫法、酶免疫法等。目前最常用的农残免疫分析方法是酶联免疫吸附测定技术(Enzyme-Linked Immunosorbent Assay, ELISA)。2006年韩丽君等^[27]采用自制多克隆抗体,考察了不同离子强度和不同甲醇含量对竞争反应的影响,并对反应体系进行了优化,最终建立了黄瓜中甲基对硫磷的残留检测ELISA方法。2007年黎媛萍等^[28]通过对反应体系中酶标二抗(辣根过氧化物酶标记羊抗兔IgG)和抗体的最佳稀释浓度等条件的筛选和确定,最终建立了用间接竞争ELISA分析方法,快速灵敏地测定了污染稻田土壤中毒莠定残留量。

免疫分析具有高选择性、高灵敏度和快速的优点,与仪器分析法对样品的前处理要求相比,要简便得多。自20世纪90年代以来,农药残留酶联免疫吸附测定技术得到了全面迅速的发展,美国化学会(AOAC)已将免疫分析与气相色谱、液相色谱同列为农药残留检测的3大支柱技术。ELISA因其稳定性比酶抑制法优越,成为开发农药残留快速检测仪的一大热点,欧美发达国家已有产品上市,我国目前还没有相关产品,还处于研究开发阶段,有许多问题有待解决^[29]。

9 生物传感器法(Biosensor, BS)

生物传感器通常是指由一种生物敏感部件与转化器紧密相连,对特定种类化学物质或生物活性物质具有选择性和可逆响应的分析装置。传感器的生物敏感层与复杂样品中特定的目标分析物之间(如酶与底物,抗体与抗原,外源凝聚素与糖、核酸与其互补片段之间)的识别反应产生一些物理学信号(如光、热、声、质量、颜色、电化学等)的变化,这些变化通过不同原理的转化器(如光敏管、压电装置、光极、热敏电阻、离子选择性电极等)转换成第二信号(通常为电信号),放大后显示或记录。相对其他分析器件,生物传感器具有灵敏度高,选择性及抗干扰能力强、响应快,一般不需对样品进行预处理、适合现场和在线监测等优点。近年来,随着生物技术和微电子学技术的迅速发展以及实际应用领域的迫切要求,生物传感器作为一种多学科交叉的高技术,具便携、灵敏、快速、稳定等特点,已成为一种强有力的分析工具。袁倬斌等^[26]研制出了一种用于有机磷农药残留快速检测的掌上型有机磷农药监测仪。2006年Arduini等^[30]制备了普鲁士蓝修饰的丝网印刷胆碱酯酶生物传感器,对水中的氨基甲酸酯类和有机磷类农药进行了检测。但是,生物传感器的研制有很多难点,近年来有关生物传感器的报道也很多^[31-33]。

10 活体检测法(Bacterial Biological Measurement)

活体生物测定法是以大量敏感性活体生物作为试验材料接触待检样品,加以统计分析后确认结果。目前有2种基

本方法,一是利用发光细菌体内的荧光素在有氧参与时经荧光酶的作用会产生荧光,但当受到某些有毒化合物作用时发光会减弱,其减弱的程度与毒物的浓度呈一定的线性相关关系,利用这一特点对农药残留试样进行测定。朱文杰等^[34]分离获得自主知识产权淡水发光细菌,为国际上唯一非致病的淡水发光菌菌株,在试验中无须加入高盐度的发光细菌培养液,使得操作更为简便,对样品的影响也更小,目前已经应用于环境污染物的生物毒性评价中。该方法的优点是操作方便、快速、成本价廉、无需复杂仪器检测^[35],缺点是农药浓度与发光强度的线形关系不够准确,因此只能半定量。另一种方法是利用实验室培养的对农药敏感的生物(昆虫、病原菌、杂草等)为试验材料,当敏感生物接触到含有农药的样品后,通过测定敏感生物的中毒程度(或死亡情况)来确定试样中是否有农药残留。但该法只对少数药剂有反应,无法辨别残留农药的种类,准确性较低。而且,由于其他生物对不同农药的毒性反应与人畜可能不同,因此影响对农药残留量的判断,如家蝇对毒性较低的拟除虫菊酯类敏感,远超过有机磷和氨基甲酸酯类中毒或高毒的农药。活体检测方法受外界影响较大,所以它们的随机性比较大,不能精确地得出定量结果,因此很难作为严格的科学鉴定结果来使用。

11 结语

农药残留检测方法很多,且各有特点,各种色谱技术灵敏度高、稳定、准确、重现性佳,是大多数国家规定的技术,但此类方法的样品前处理复杂,仪器设备昂贵,需要具备相应技术的人员操作,不能满足实际生活中对农药残留的直观检测,不能直接保障人民群众的身体健康。所以,目前发展最为热切的是残留农药快速检测方法,比如酶抑制法、免疫分析法和生物传感器方法。这些快速检测法适用于田间普查、农贸市场抽查甚至是老百姓对农产品的自查。但能够满足这种目的的稳定、可靠的农药残留快速检测技术还不是很成熟,需要时间进行研究完善。残留农药不仅危害人体健康,也破坏生态环境,完善检测方法、加强监测力度固然重要,但是并不能从根本上解决问题,要想最低限度地降低残留农药的危害,必须加上辅助措施:保证施药器具喷洒的均匀性,防止局部给药超量;对生产者进行农药使用培训,严禁不严格按照农药安全使用准则进行生产的操作。这样才可以最大限度地发挥检测应有的效果。

参考文献

- [1] 袁增, 张一宾. 农药与环境[J]. 化学世界, 2000(5): 22-24.
- [2] 蒋士强. 食品安全保障体系建设与分析测试技术[J]. 现代科学仪器, 2003(1): 4-7.
- [3] 张学富, 王志民, 李伟红. 动物性食品中常见的化学污染物[J]. 肉品卫生, 2002(7): 13-24.
- [4] 王锡宁, 季萍. 气相色谱法同时测定蔬菜和水果中三氯杀螨醇及菊酯类农药残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(5): 545-546.
- [5] 晋玉霞, 白红进, 刘文杰. 毛细管气相色谱法测定韭菜中拟除虫菊酯类农药多残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(5): 777-778.
- [6] 吕思禄, 赵海峰. GC-MSD快速测定茶叶中多种农药残留方法[J]. 现代科学仪器, 2007(1): 89-91.
- [7] 张伟国, 储晓刚, 李重九. 气相色谱-离子阱质谱选择离子方法同时检测大米中百种农药残留[J]. 分析化学研究报告, 2006, 34(4): 484-488.
- [8] 郭筠, 莫汉宏. 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.
- [9] 张翔, 廖青, 张焱. 高效液相色谱法同时检测棉织品中的9种有机氯农药残留[J]. 色谱, 2007, 25(3): 380-383.

常(0级); $T_p - 1.0 s > T - T_p - 1.5 s$ 偏冷(-1级); $T_p - 1.5 s > T > T_p - 2.0 s$ 明显偏冷(-2级); $T - T_p - 2.0 s$ 异常偏冷(-3级); 其中, T 为全年、夏季和冬季的平均气温, T_p 为 T 的历年总平均, s 为全年、夏季和冬季平均气温标准差。降水等级采用相同的方法和标准。近50年来,年平均气温的偏暖期主要在20世纪90年代后期到21世纪初,1998、2003年异常偏暖,1987、2006年明显偏暖;偏冷期多集中在60年代中期到70年代前期和80年代前期,1976年明显偏冷。夏季气温偏暖期主要在90年代后期到21世纪初,1998年异常偏暖,1977明显偏暖;明显偏冷、偏冷期主要在70年代前期。冬季气温偏冷期多在60、70年代和80年代前期,1967、1983年异常偏冷,1983、1984年明显偏冷;偏暖期多在80年代后期以后,1966、1979、1994年明显偏暖。这说明60、70年气温变化幅度大,80年代气温逐渐变暖,90年代后期以后升温较明显。年降水1981年异常偏多,1973、1980、1994、2002年明显偏多,1998、2006年明显偏少;夏季降水1980、1994年异常偏多,2001年明显偏多,1970年明显偏少;冬季降水1983、1990年异常偏多;降水异常偏少不存在。

3 小结

(1) 通过近50年来资料分析,遂溪县年平均气温、四季和极端最低气温均呈上升趋势,倾向率分别为0.215、0.163、0.164、0.190、0.329 / 10年,极端最高气温变化趋势不明显。夏季增温较早(70年代末),春季增温较晚(90年代初)。

(2) 以20世纪80年代中期为界遂溪县气候可分为冷、暖

2个阶段,前期为冷期,后期为暖期,90年代后期起增温明显。

(3) 遂溪县近50年降水量呈下降趋势,倾向率为-27.088 mm/10年,夏、冬季呈上升趋势,春、秋季呈下降趋势。20世纪90年代以来,虽然夏季降水量偏多,但春、秋、冬季3季降水量都偏少,这就是造成年降水量偏少的主要原因。

(4) 遂溪县近50年年平均气温明显偏暖主要在90年代后期到21世纪初,1998、2003年异常偏暖,偏冷期多集中在60年代中期到70年代前期和80年代前期,1976年明显偏冷;年降水异常偏多只有1981年,1973、1980、1994、2002年明显偏多,1998、2006年明显偏少,异常偏少不存在。

参考文献

- [1] 王馥棠. 近十年来我国气候变暖影响研究的若干进展[J]. 应用气象学报, 2002, 13(6): 755 - 766.
- [2] 冯明, 陈正洪, 刘可群, 等. 湖北省主要农业气象灾害变化分析[J]. 中国农业气象, 2006, 27(4): 343 - 348.
- [3] 林而达. 气候变化与农业[J]. 地学前缘, 1997, 4(4): 222 - 226.
- [4] 于淑秋, 林学椿, 徐祥德. 我国西北地区近50年降水和温度的变化[J]. 气候与环境研究, 2003, 8(1): 9 - 18.
- [5] 林学椿. 近四十年我国气候趋势[J]. 气象, 1990, 16(10): 16 - 21.
- [6] 任崇. 华南沿海近42年来的气候变化[J]. 气象, 2002, 28(6): 51 - 55.
- [7] 洪霞, 陈建萍. 江西省1960年以来气温和降水量趋势分析[J]. 江西气象科技, 2004, 27(2): 20 - 22.
- [8] 韩路, 王海珍, 曹新川. 塔里木区近40年气候变化特征[J]. 气象, 2002, 28(4): 53 - 56.
- [9] 钱畏宏, 符娇兰, 张玮玮, 等. 近40年中国平均气候与极值气候变化的概述[J]. 地球科学进展, 2007, 22(7): 673 - 684.
- [10] 覃志年, 何慧, 况雪源. 广西季气温、降水量异常频次的时空分布特征[J]. 气象研究与应用, 2007, 28(2): 27 - 30.
- [11] THORSTEN R. Liquid chromatography-mass spectrometry and strategies for trace level analysis of polar organic pollutants[J]. Journal of Chromatography A, 2003(1): 477 - 501.
- [12] GRANBY K, JOHANNESSENS, VAHL M. Analysis of glyphosate residues in cereals using liquid chromatography-mass spectrometry[J]. Food Addit Contam, 2003, 20(8): 692 - 698.
- [13] KLESPER E, CORWIN A H, TURNER D A. High pressure gas chromatography above critical temperatures[J]. J Org Chem, 1962, 27: 700 - 701.
- [14] 刘丹, 钱传范. 薄层色谱法半定量分析抑制光合作用的除草剂的残留[J]. 色谱, 2004, 22(5): 567.
- [15] HANS JURGENSTAN, FRED SCHWARZER. On-line coupling of liquid chromatography with thin-layer chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 1998, 819: 35 - 44.
- [16] 费新平, 王立世, 张水锋, 等. 毛细管电泳-安培检测法对甲基对硫磷、对硫磷、西维因和速灭威农药残留的测定研究[J]. 分析测试学报, 2004, 23(5): 70 - 73.
- [17] JUAN GARCIA A, FONTE G. Quantitative analysis of six pesticides in fruits by capillary electrophoresis-electrospray-mass spectrometry[J]. Electrophoresis, 2005, 26(7/8): 1550 - 1561.
- [18] 王军, 朱鲁生, 林爱军, 等. 农药残留速测技术研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(1): 17 - 24.
- [19] ISHZAWA H, TOBA E. Proceedings of International conference Electric measurement Instrument (I CEM) [Z]. 1997: 27 - 130.
- [20] ISHZAWA H, MAISUZAWA T, TOBA E. Conference Proceedings of IMC [Z]. 1998, 98: 675 - 678.
- [21] ISHZAWA H, MAISUZAWA T, TOBA E. 17th IEEE Instrumentation and measurement technology conference proceedings [C]. 2000: 1524 - 1528.
- [22] 土恒亮, 张保民, 王兰芝, 等. 酶活性抑制测定农药残毒技术研究[J]. 河南农业科学, 1997(1): 25 - 26.
- [23] 蒙绮芳, 周锡良, 奚定平. 测量农药和乙酰胆碱酯酶抑制物光化学式生物传感器[J]. 化学传感器, 1996, 16(3): 192 - 195.
- [24] 温艳霞, 李建科. 酶抑制法在农残检测中的应用及乙酰胆碱酯酶的研究进展[J]. 食品研究与开发, 2005, 26(1): 130 - 131.
- [25] 刘开华, 邢淑婕. 小麦中胆碱酯酶的提取及其在蔬菜农药残留检测中的应用研究[J]. 食品科技, 2007(2): 237 - 240.
- [26] 李顺, 纪淑娟, 李东华. 酶抑制法快速检测蔬菜中有机磷农药残留的最佳条件研究[J]. 食品科技, 2007(1): 171 - 173.
- [27] 袁倬斌, 张君, 黄鸿年. 用于农药残留检测的掌上型有机磷农药检测仪[J]. 生命科学仪器, 2004, 6(3): 31 - 32.
- [28] 韩丽君, 钱传范, 李文明. 酶联免疫吸附分析法测定黄瓜中的甲基对硫磷[J]. 农业基础科学, 2006, 21(6): 146 - 149.
- [29] 黎媛萍, 曾光明, 汤琳. 间接竞争ELISA法测定稻田土壤中除草剂毒莠定的残留量[J]. 环境科学学报, 2007, 27(7): 1222 - 1226.
- [30] 黎其万, 潘灿平. 农药残留免疫分析方法及其应用研究进展[J]. 西南农业学报, 2004, 17(2): 248 - 252.
- [31] ARDUN F, RICCI F. Detection of carbamic and organophosphorous pesticides in water samples using a cholinesterase biosensor based on Prussian Blue-modified screen printed electrode[J]. Analytica Chimica Acta, 2006(2): 155 - 162.
- [32] 蒋雪松, 王剑平. 用于食品安全检测的生物传感器的研究进展[J]. 农业工程学报, 2007, 23(5): 272 - 277.
- [33] 乌日娜, 李建科. 生物传感器在农药残留分析中的研究现状及展望[J]. 食品与机械, 2005, 21(2): 54 - 57.
- [34] 张耀东, 杨伯伦. 胆碱酯酶生物传感器检测农药残留物研究进展[J]. 卫生研究, 2006, 35(2): 250 - 253.
- [35] 朱文杰, 汪杰. 发光细菌一新种青海弧菌[J]. 海洋与湖沼, 1994, 25(3): 275 - 279.
- [36] 吴淑杭, 凌云, 赵渝. 生物发光法在农产品安全性检测中的应用前景[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(5): 421 - 424.

(上接第4178页)