

果蔬中菊酯类农药-氯氰菊酯检测技术的研究进展

唐 玮*

(长垣县农业农村局, 新乡 453400)

摘 要: 氯氰菊酯是一种拟除虫菊酯杀虫剂, 因杀虫能力强和药效持久等特点被广泛应用于果蔬农产品的害虫防治。但由于长期广泛使用, 会残留于食品和环境, 从而对环境和人体健康造成危害。本文主要介绍了近些年使用较多的仪器检测方法以及主要的快速检测方法的研究现状, 以期对菊酯类农药-氯氰菊酯检测技术的进一步发展提供参考。

关键词: 果蔬; 氯氰菊酯; 快速检测; 传感检测

Advances in the detection of pyrethroid pesticide cypermethrin in fruits and vegetables

TANG Wei*

(Changyuan County Agricultural and Rural Bureau, Xinxiang 453400, China)

ABSTRACT: Cypermethrin is a kind of pyrethroid insecticide, which is widely used in the pest control of fruits, vegetables and agricultural products due to its strong insecticidal ability and long-lasting efficacy. However, due to long-term widespread use, it will remain in food and the environment, thus causing harm to the environment and human health. This paper mainly introduced the research status of instrument detection methods and main rapid detection methods used in recent years, in order to provide references for the further development of detection technology of pyrethroid pesticide cypermethrin.

KEY WORDS: fruits and vegetables; cypermethrin; rapid detection; sensing detection

1 引 言

拟除虫菊酯类农药(pyrethroid pesticides, PPs)是一类新型仿生农药, 在农业发展中起着重要作用^[1-5]。PPs 是合成酯类, 具有高效、低毒和残留时间长等特点^[6-8]。除了对 140 多种害虫有防治效果外, 一些菊酯类农药对地下害虫等也有很好的防治效果。其杀虫效果比有机氯、有机磷、氨基甲酸酯类高 10~100 倍。近年来, 由于禁止使用高毒的有机氯、有机磷农药后, 拟除虫菊酯类农药有了更大的使用空间。使用量占据了近 20%的农药市场, 广泛应用于农业和家庭除虫^[9-11]。PPs 根据结构可分为 2 类: (1)没有氰基的 I 型(以氯菊酯为代表)拟除虫菊酯类农药; (2)含有氰基的

II 型(以氯氰菊酯等为代表)拟除虫菊酯类农药^[12]。由于 II 型具有良好的功效和稳定性, 被广泛用于害虫的防治。

氯氰菊酯(alpha-cypermethrin, CPM)为白色或者乳白色晶体或粉末。熔点为 78~81 °C, 常温下几乎不溶于水, 易溶于丙酮、芳烃和醇等有机溶剂。它在中性和酸性条件下稳定, 强碱条件下水解, 且具有良好的热稳定性。氯氰菊酯的结构式如图 1^[13]。

氯氰菊酯是一种高效的广谱杀虫剂。由于其杀虫效率高和效果持久, 被经常用于小麦、玉米、水果和蔬菜等农产品的害虫防治^[14]。起初该农药一直被认为是毒性较低、无蓄积性的安全农药, 但是近年来研究发现, 顺式氯氰菊酯是一类亲脂型化合物, 可通过鱼鳃进入水生生物中, 对

*通讯作者: 唐玮, 高级农艺师, 主要研究方向为果蔬农药残留检测。E-mail: z90460@163.com

*Corresponding author: TANG Wei, Senior Agronomist, Changyuan County Agricultural and Rural Bureau, Dengzhou 453400, China. E-mail: z90460@163.com

水体系统有损害;而且对哺乳动物的中枢神经系统、内分泌系统等也存在显著的危害;且环境中的残留物仍然可能对人体机能造成伤害。因此美国环境保护局将其确定为潜在的内分泌干扰物^[15,16]。而氯氰菊酯引起的环境污染问题和食品安全问题也日益受到重视。

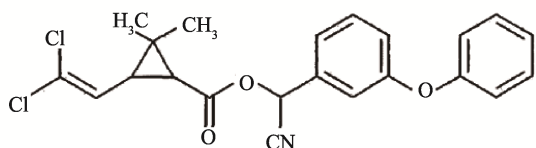


图 1 氯氰菊酯的化学结构式^[13]
Fig.1 Chemical formula of cypermethrin

2016 年食品安全国家标准规定苹果、梨、橙、白菜、菠菜中氯氰菊酯的最大残留量为 2 mg/kg^[17]。2018 年美国环保署对氯氰菊酯进行了风险评估,以评估其毒性、致癌性以及对其对婴幼儿的影响。最终确认柑橘类水果中的限量为 0.35 mg/kg 是安全的^[18-21]。因此对于氯氰菊酯的监测具有十分重要的意义。

本研究对当前主要的氯氰菊酯检测技术进行了介绍和总结,以期对菊酯类农药-氯氰菊酯检测技术的进一步研究提供参考。

2 氯氰菊酯仪器检测方法

目前,CPM 的测定主要是色谱法,包括高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)^[22-24]、气相色谱法(gas chromatography, GC)^[25]、气相色谱-质谱联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[26],这些方法具有回收率高、重现性好和检出限低优点,但也存在样品的前处理复杂,设备和人员要求高,试剂价格昂贵,检测时间长等缺点。

2.1 高效液相色谱法

高效液相色谱法是将液相柱层析的原理与气相色谱的理论基础结合并不断改进建立的分析方法。该方法引入了颗粒直径更小(0.5~10 μm)且更精细的高效层析柱填充材料,并结合高压泵、高测量精度的光学检测器以及能实现计算机进行数据共享的扫描和自动收集装置。HPLC 的分析效率和自动化水平高,这集中体现在检测精度高、分离能力强,且不会受到样品热稳定性和挥发度的限制。这些优异的性质使之在药物残留检测方面得到了广泛应用^[27]。Khan 等^[28]研究通过 Plackett-Burman 方法,基于乙腈-无机盐-水双水相萃取-高效液相色谱法构建了一种检测氯氰菊酯及它的降解产物 3-苯氧基苯甲醛与 3-苯氧基苯甲酸的方法,检测限为 10 μg/kg,其中对 10、100 mg/L 的底物和降解产物进行了回收实验,平均回收率可达到 94.6%~98.3%,变异系数为

2.1%~3.4%。邢红等^[29]采用高效液相色谱法测定氯氰菊酯含量,以正己烷为溶剂,正己烷-乙酸乙酯为流动相,经 Agilent ZORBAX RX-SIL 色谱柱和紫外检测器检测,方法的平均回收率为 100.6%,变异系数为 0.21%。袁和珍等^[30]采用高效液相色谱法测定顺式氯氰菊酯含量,样品经乙腈萃取后,用水和乙腈为流动相分离后由高效液相色谱仪-二极管阵列检测器测定,加标回收率为 99.3%~101.4%,标准偏差为 0.41%,变异系数为 0.46%,结果准确可靠。

2.2 气相色谱法

气相色谱法,是使用气体作为流动相的一种色谱分析手段,广泛地应用于气体和易挥发液体及固体的分离和检测,它具有分离效率高、分析速度快、选择性较好、样品消耗量少以及结果重复性好等优点^[31]。气相色谱法从 20 世纪 60 年代开始应用于兽药残留分析,是农药残留检测领域中最为典型、使用最为普遍的分析方法,极大提高了农药残留量的检测水平。Updike 等^[32]使用石油醚作为提取液萃取阴性玉米样品中残留氯氰菊酯,再利用毛细管气相色谱法对其进行检测,氯氰菊酯的平均回收率为 79.0%~91.4%,相对标准偏差均在 5.0%以下,符合 GB/T 5009.110-2003 中的相关规定。刘腾飞等^[33]采用气相色谱法测定生菜中的氯氰菊酯残留,方法的检出限为 0.0008 mg/kg,平均回收率在 87.5%~92.1%之间,相对标准偏差为 6.7%~12.1%。该方法操作简单,灵敏度、准确度和重复性良好。

3 氯氰菊酯的快速检测技术

目前针对食品生产各环节农药残留的现场快速检测技术日益重要。其中最具有代表性的酶联免疫法、生物传感器法等快速检测技术在农药残留现场检测领域的优势趋于明显。这些方法快速,简捷,环保,为各生产环节的有限管理提供了一种初筛的手段。

3.1 酶联免疫法

酶联免疫法(enzyme-linked immunosorbent assay, ELISA)是将免疫技术与现代测试技术相结合的一种超微量检测手段,ELISA 应用于农药残留检测起始于 20 世纪 80 年代,原理是酶分子与抗体分子共价结合,且抗体的免疫学特性与原抗体分子相同,酶的活性也得以保留。在检定时,令样品与酶标抗原或者抗体与固相载体表面的抗原或抗体反应,加入酶反应底物后,出现颜色反应,令其水解、氧化或还原成另一种有颜色的物质^[34]。因此就可以通过酶的降解底物与显色成正比的原理,根据颜色的深浅进行定性、定量分析。大多数拟除虫菊酯类农药属于小分子化合物,无免疫原性,因此需要和载体蛋白偶联后才可以作为免疫原。但是拟除虫菊酯自身无活性基团,无法与蛋白质直接反应,需要对拟除虫菊酯进行改造合成半抗原或

者合成为菊酯类似物。因此合理的半抗原设计是成功制备抗体的决定性因素^[35]。

国内外现已建立了多种菊酯类农药包括氯氰菊酯的酶联免疫法。陈秀金^[36]设计拟除虫菊酯的群选性半抗原,借助计算机软件对半抗原和菊酯的结构进行空间模拟和原子电荷计算,选择最匹配的半抗原为免疫半抗原拟除虫菊酯类农药免疫快速检测方法及其定量构效模型的建立,通过细胞融合和筛选,获得特异性单克隆抗体,利用酶联免疫分析法在优化的最适条件下,实现对氯氰菊酯的检测。吴元元等^[37]优化测定水果,蔬菜中拟除虫菊酯类农药多残留检测条件,建立适用于多种菊酯类农药的酶联免疫分析方法。该方法对氯菊酯、氯氰菊酯和溴氰菊酯有较强交叉反应,交叉率分别为 62.31%、43.43%、36.93%。成功建立可检测多种拟除虫菊酯类农药的酶联免疫分析方法,为免疫分析试剂盒的研发奠定基础。

此外,为了便于现场检测,一些专家研制出了关于拟除虫菊酯的金标免疫层析试纸条。但由于灵敏度较差,试纸条只适用于现场粗测,将来应研制灵敏度更高的抗体,提高试纸条的灵敏度^[38]。

3.2 传感器法

传感器是能够监控特定生物组织或特殊化学物质的综合分析体系,是当今研究发展速度最快的前沿领域之一。传感器通过将感受到的信息按一定规律转换为电、光、热、声和质量等信息输出,来实现信息的传输、处理、存储、显示、记录等要求。当样品中的目标物经过敏感元件进行分子识别之后,在通过换能器进行信号转换,转换为电信号或其他所需形式的信息被仪器所记录,建立被测物浓度与信号之间的关系,从而实现定量检测^[39-41]。目前传感器已经被广泛地应用于生命科学、环境监控、食品安全检测等各个领域并发挥着积极作用。

传感检测技术具有的快速、简便且低成本的优点,更加适合于在食品安全检测领域(食品生产和销售过程)的实时检测,现已在致病菌、抗生素残留、生物毒素以及农兽药残留的检测方面展示出其重要的作用^[42]。近年来,拟除虫菊酯的电化学新型传感器检测方法的构建已经成为一个热门的研究领域。刘引^[43]研制了在过氧化聚吡咯膜修饰玻碳电极(或碳纤维电极)上沉积纳米金后固定 DNA 的生物传感器。检测氯氰菊酯检测的线性范围为 $5.8 \times 10^{-8} \sim 1.3 \times 10^{-6}$ mol/L,检出限为 1.0×10^{-8} mol/L。

已有相关研究报道,如利用电化学及生物传感检测技术对拟除虫菊酯进行检测分析,主要包括玻碳电极、分子印迹传感检测技术、酶传感检测、免疫传感等^[44]。董泽刚等^[45]利用六方氮化硼修饰玻碳电极作为基底,苯酚作为功能单体,通过电聚合法制备了氯氰菊酯分子印迹电化学传感器,此传感器可用于水样中氯氰菊酯的快速检测。通

过实验得出该分子传感器响应电流变化值与氯氰菊酯的浓度在 $2.0 \times 10^{-8} \sim 3.0 \times 10^{-7}$ mol/L 范围内呈现良好的线性关系,检出限为 8.5×10^{-9} mol/L。此传感器具有制作简单,检测成本低并且具有良好的稳定性、选择性。

4 结 论

以上总结的检测氯氰菊酯的方法各自有优势,但同时也都存在不足,例如,色谱法虽然具有回收率高、重现性好和检出限低等优点,但往往需要繁琐的样品制备,并且存在设备及试剂价格昂贵、检测时间长、不适用于大量样品检测和不易携带等缺点。酶联免疫法适于生产各环节的现场粗测,但是检测精度及检测范围还存在一定的局限性。虽然基于拟除虫菊酯-氯氰菊酯的传感器技术成本低,灵敏度高、响应快速,简单易操作,但是传感器法也存在一些问题,如不能很好兼顾传感器的选择性和灵敏度、材料的稳定性有待提高、实用性欠缺等。这些问题都是传感器法未来研究的重点。随着食品安全监管力度的加大,势必会加大现场抽检的力度和数量,因此,针对拟除虫菊酯-氯氰菊酯快速、简便、灵敏和高选择性并且可以快速现场检测的分析方法是未来研究的重点。

参考文献

- [1] 谢明勇,陈绍军. 食品安全导论[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2009.
- [2] Xie MY, Chen SJ. Introduction to food safety [M]. Beijing: China Agricultural University Press, 2009.
- [3] Bajwa U, Sandhu KS. Effect of handling and processing on pesticide residues in food-a review [J]. J Food Sci Technol, 2014, 51(2): 201-220.
- [4] 骆爱兰, 余向阳, 张存政, 等. 拟除虫菊酯类农药残留分析研究进展 [J]. 江苏农业学报, 2004, 20(2): 120-125.
- [5] Luo AL, Yu XY, Zhang CZ, et al. Research progress of pyrethroid pesticide residues analysis [J]. J Jiangsu Agric Sci, 2004, 20(2): 120-125.
- [6] 胡志强, 许良忠, 任雪景, 等. 拟除虫菊酯杀虫剂的研究进展 [J]. 青岛化工学院学报, 2002, 23(1): 48-51.
- [7] Hu ZQ, Xu LZ, Ren XJ, et al. Research progress of pyrethroid insecticides [J]. J Qingdao Inst Chem Technol, 2002, 23(1): 48-51.
- [8] Weston DP, You J, Lydy MJ. Distribution and toxicity of sediment-associated pesticides in agriculture-dominated water bodies of california's central valley [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38: 2752-2759.
- [9] Li C, Xu P, Diao J, et al. Distribution, metabolism and toxic effects of beta-cypermethrin in lizards (eremias argus) following oral administration [J]. J Hazard Mater, 2016, 306: 87-94.
- [10] Amweg EL, Weston DP, You J, et al. Pyrethroid insecticides and sediment toxicity in urban creeks from california and tennessee [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40: 1700-1706.
- [11] Wolansky MJ, Harrilla JA. Neurobehavioral toxicology of pyrethroid insecticides in adult animals: A critical review [J]. Neurotoxicol Teratol, 2008, 30(2): 55-78.
- [12] Olsson AO, Baker SE, Nguyen JV, et al. A liquid chromatography-tandem

- mass spectrometry multiresidue method for quantification of specific metabolites of organophosphorus pesticides, synthetic pyrethroids, selected herbicides, and deet in human urine [J]. *Anal Chem*, 2004, 76: 2453–2461.
- [10] Weston DP, Holmes RW, Lydy MJ. Residential runoff as a source of pyrethroid pesticides to urban creeks [J]. *Environ Poll*, 2009, 157(1): 287–294.
- [11] 郭婷. 通用型拟除虫菊酯分子印迹聚合物的制备研究[D]. 重庆: 西南大学, 2013.
- Guo T. Preparation of general-purpose pyrethroid molecularly imprinted polymer [D]. Chongqing: Southwest University, 2013.
- [12] Zhao MY, Ma XD, Zhao FJ, *et al.* Molecularly imprinted polymer silica monolith for the selective extraction of alpha-cypermethrin from soil samples [J]. *J Mater Sci*, 2016, 51(7): 3440–3447.
- [13] Xu Z, Shen XL, Zhang XC, *et al.* Microbial degradation of alpha-cypermethrin in soil by compound-specific stable isotope analysis [J]. *J Hazard Mater*, 2015, 295: 37–42.
- [14] 姚国军. 顺式氯氰菊酯及其代谢物的环境行为生物毒性及其污染修复[D]. 北京: 中国农业大学, 2017.
- Yao GJ. Environmental behavioral biotoxicity of cypermethrin and its metabolites and its pollution remediation [D]. Beijing: China Agricultural University, 2017.
- [15] Yao GJ, Jing X, Peng W, *et al.* Chiral insecticide α -cypermethrin and its metabolites: Stereoselective degradation behavior in soils and the toxicity to earthworm *eisenia fetida* [J]. *J Agric Food Chem*, 2015, 63(35): 7714–7720.
- [16] 王媛. 氯氰菊酯对鱼类的分子毒理效应研究[D]. 上海: 华中师范大学, 2006.
- Wang Y. Study on the molecular toxicological effects of cypermethrin on fish [D]. Shanghai: Central China Normal University, 2006.
- [17] GB 2763-2016 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S].
GB 2763-2016 National food safety standard- Maximum residue limits of pesticides in food [S].
- [18] 袁和珍, 何海峰. 高效液相色谱法测定防蚊蚊帐中顺式氯氰菊酯含量[J]. *现代农业科技*, 2013, 7: 137–139.
- Yuan HZ, He HF. Determination of cypermethrin in mosquito nets by high performance liquid chromatography [J]. *Mod Agric Sci Technol*, 2013, 7: 137–139.
- [19] Zhang JH, Gao HX, Peng B, *et al.* Comparison of the performance of conventional, temperature-controlled, and ultrasound-assisted ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction combined with high-performance liquid chromatography in analyzing pyrethroid pesticides in honey samples [J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218: 6621–6629.
- [20] 梁雪松, 王红艳. 气相色谱法测定蔬菜中氯氰菊酯的残留[J]. *品牌与标准化*, 2011, (2): 16.
- Liang XS, Wang HY. Determination of cypermethrin residues in vegetables by gas chromatography [J]. *Brand Stand*, 2011, (2): 16.
- [21] Govindasamy M, Sakthinathan S, Chen SM, *et al.* Reduced graphene oxide supported cobalt bipyridyl complex for sensitive detection of methyl parathion in fruits and vegetables [J]. *Electroanalysis*, 2017, 29(8): 1950–1960.
- [22] Wang L, Zeng Z, Wang X, *et al.* Multiresidue analysis of nine beta-agonists in animal muscles by LC-MS/MS based on a new polymer cartridge for sample cleanup [J]. *J Separat Sci*, 2013, 36(11): 1843–1852.
- [23] 陈义. 毛细管电泳技术及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- Chen Y. Capillary electrophoresis technology and application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [24] Barron J, Lozano E, Bailac S, *et al.* Determination of difloxacin and sarafloxacin in chicken muscle using solid-phase extraction and capillary electrophoresis [J]. *J Chromatogr B*, 2002, 767: 313–319.
- [25] Sun H, Pan H, Li YK, *et al.* Effective separation and simultaneous determination of seven fluoroquinolones by capillary electrophoresis with diode array detector [J]. *J Chromatogr B*, 2007, (852): 145–151.
- [26] Khan AF, Brownson DAC, Randviir EP, *et al.* 2D Hexagonal boron nitride (2D-hBN) explored for the electrochemical sensing of dopamine [J]. *Anal Chem*, 2016, 88(19): 9729–9737.
- [27] Xie HZ, Dong C, Fen YL, *et al.* Determination of doxycycline, tetracycline and oxytetracycline simultaneously by TLC-fluorescence scanning densitometry [J]. *Anal Letter*, 1997, 30: 79–90.
- [28] Khan AF, Randviir EP, Brownson DAC, *et al.* 2D Hexagonal boron nitride (2D-hBN) explored as a potential electrocatalyst for the oxygen reduction reaction [J]. *Electroanalysis*, 2016, 29(2): 622–634.
- [29] 邢红, 侯德粉, 侯春青, 等. 高效液相色谱法测定顺式氯氰菊酯含量[J]. *农药*, 2017, (7): 28–29.
- Xing H, Hou DF, Hou CQ, *et al.* Determination of cypermethrin content by high performance liquid chromatography [J]. *Pesticide*, 2017, (7): 28–29.
- [30] 袁和珍, 何海峰. 高效液相色谱法测定防蚊蚊帐中顺式氯氰菊酯含量[J]. *现代农业科技*, 2013, (7): 137.
- Yuan HZ, He HF. Determination of cis-cypermethrin in mosquito net by high performance liquid chromatography [J]. *Mod Agric Sci Technol*, 2013, (7): 137.
- [31] Patel PD. (Bio) sensors for measurement of analytes implicated in food safety: A review [J]. *TrAC-Trends Anal Chem*, 2002, 21(2): 96–115.
- [32] Updike SJ, Hicks GP. The enzyme electrode [J]. *Nature*, 1967, 214(5092): 986–988.
- [33] 刘腾飞, 顾俊荣, 邓金花, 等. 气相色谱法测定生菜中的高效氯氰菊酯残留[J]. *光谱实验室*, 2013, 30(6): 2841–2845.
- Liu TF, Gu JR, Deng JH, *et al.* Determination of cypermethrin residue in lettuce by gas chromatography [J]. *Chin J Spectrosc Lab*, 2013, 30(6): 2841–2845.
- [34] 刘廷凤, 杨敏娜, 刘亚子, 等. 菊酯类农药酶联免疫吸附测定研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2006, 29(4): 100–102.
- Liu TF, Yang MN, Liu YZ, *et al.* Advances in the determination of pyrethroid pesticides by enzyme-linked immunosorbent assay [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 29(4): 100–102.
- [35] 吴元元, 金朵, 付聘宇, 等. 拟除虫菊酯类农药多残留酶联免疫分析方法的优化[J]. *农药*, 2017, (7): 510–514.
- Wu YY, Jin D, Fu CY, *et al.* Optimization of conditions for elisa of pyrethroid pesticide residues [J]. *Pesticide*, 2017, (7): 510–514.
- [36] 陈秀金. 拟除虫菊酯类农药免疫快速检测方法及其定量构效模型的建立[D]. 无锡: 江南大学, 2013.
- Chen XJ. Establishment of rapid detection method of pyrethroid pesticides and quantitative structure-activity model [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2013.
- [37] 吴元元, 金朵, 付聘宇, 等. 菊酯类农药广谱型免疫层析试纸条的研究

- 及应用[J]. 分析化学, 2016, 44(12): 1900–1906.
- Wu YY, Jin D, Fu CY, *et al.* Study and application of broad spectrum immunochromatographic strips for pyrethroids [J]. *Anal Chem*, 2016, 44(12): 1900–1906.
- [38] Jin XC, Fang GZ, Pan MF, *et al.* A molecularly imprinted electrochemiluminescence sensor based on upconversion nanoparticles enhanced by electrodeposited rGO for selective and ultrasensitive detection of clenbuterol [J]. *Bios Bioel*, 2018, 102: 357–364.
- [39] 王博文, 唐爱星, 韦滢军, 等. 双水相萃取-高效液相色谱法检测高效氯氰菊酯及其降解产物[J]. 江苏农业科学, 2015, 43(3): 268–271.
- Wang BW, Tang AX, Wei YJ, *et al.* Determination of cypermethrin and its degradation products by high performance liquid chromatography with double water phase extraction [J]. *Jiangsu Agric Sci*, 2015, 43(3): 268–271.
- [40] Tong R, Hu XP, Fang GZ, *et al.* Rapid detection of hexamethylenetetramine based on the substrate UC@SiO₂@Au@Ag using SERS [J]. *Rsc Adv*, 2017, 7(79): 49969–49974.
- [41] 郭晓君, 李德国, 张炯. 气相色谱法分析检测粮食中氯氰菊酯和溴氰菊酯[J]. 粮食科技与经济, 2018, 43(5): 62–63, 66.
- Guo XJ, Li DG, Zhang K. Gas chromatography analysis of cypermethrin and deltamethrin in grain [J]. *Food Sci Technol*, 2018, 43(5): 62–63, 66.
- [42] 刘鑫. 非标记荧光核酸适配体传感器检测果蔬中啶虫脒和丙溴磷残留的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2017.
- Liu X. Detection of chlordimeform and probromophos residues in fruits and vegetables by unlabeled fluorescence aptamer sensor [D]. Changchun: Jilin University, 2017.
- [43] 刘引. 拟除虫菊酯农药与 DNA 作用及其电化学传感器研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2010.
- Liu Y. Effects of pyrethroid pesticides on DNA and electrochemical sensors [D]. Changsha: Hunan University, 2010.
- [44] 杜海军, 柳斌, 罗乐, 等. 拟除虫菊酯的电化学与生物传感器检测的研究进展[J]. 化学试剂, 2015, 37(5): 415–419.
- Du HJ, Liu B, Luo L, *et al.* Research progress in electrochemical and biosensor detection of pyrethroids [J]. *Chem Reag*, 2015, 37(5): 415–419.
- [45] 董泽刚, 兰天宇, 马丽娇, 等. 六方氮化硼修饰分子印迹电化学传感器检测氯氰菊酯[J]. 化学试剂, 2019, doi: 10. 13822/j. cnki. hxsj. 2019006898
- Dong ZG, Lan TY, Ma LJ, *et al.* Detection of cypermethrin by hexagonal boron nitride modified molecularly imprinted electrochemical sensor [J]. *Chem Reag*, 2019, doi: 10. 13822/j. cnki. hxsj. 2019006898

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介

唐 玮, 高级农艺师, 主要研究方向为果蔬农药残留检测。

E-mail: z90460@163.com