

# 有机磷农药快速检测方法与技术进展

李俊杰<sup>1</sup>, 侯长军<sup>1\*</sup>, 霍丹群<sup>1</sup>, 杨眉<sup>1</sup>, 刘世龙<sup>2,3</sup>, 邱登荣<sup>2,3</sup>, 付琛娜<sup>1</sup>, 杨丽敏<sup>1</sup>

(1. 重庆大学生物工程学院, 生物流变科学与技术教育部重点实验室, 重庆 400030; 2. 重庆大学化学化工学院, 重庆 400030; 3. 泸州老窖股份有限公司, 国家固态酿造工程技术研究中心, 泸州 646000)

**摘要:** 我国是农业大国, 农药在农业生产中起着重要的作用。以有机磷为代表的农药的大量使用, 在为农业生产带来巨大利益的同时, 也造成了严重的环境问题和食品安全问题。因此, 如何进行快速高效的农药残留检测是当前关注的焦点。本文综述了目前基于有机磷类农药残留检测方法的研究进展, 详细介绍了生物传感器、光学传感器和化学传感器在该研究领域的应用与发展, 总结了现阶段农药残留分析方法的不足与发展方向, 对食品安全检测的具有重要的现实意义和指导作用。

**关键词:** 有机磷农药; 食品安全; 生物传感器; 光学传感器; 化学传感器

## Recent advance on fast detection methods and techniques for organophosphorus pesticide residues

LI Jun-Jie<sup>1</sup>, HOU Chang-Jun<sup>1\*</sup>, HUO Dan-Qun<sup>1</sup>, YANG Mei<sup>1</sup>, LIU Shi-Long<sup>2,3</sup>,  
QIU Deng-Rong<sup>2,3</sup>, FU Shen-Na<sup>1</sup>, YANG Li-Min<sup>1</sup>

(1. Bioengineering College of Chongqing University, Chongqing 400030, China; 2. Chemistry and Chemical Engineering of Chongqing University, Chongqing 400030, China; 3. National Engineering Research Center of Solid-State Brewing, Luzhou Laojiao Group Co.Ltd., Luzhou 646000, China)

**ABSTRACT:** As one of the largest agricultural country, China witnesses the critical role pesticides play in modern agriculture. Although the large-scale application of pesticides such as organophosphorus benefits a great deal to agricultural production, it also causes serious problems in respect of environment and food safety. Therefore, the study on fast detection methods and techniques for pesticide has been an important research focus in recent years. In this review, advances on the study of fast detection methods and techniques for organo-phosphorus pesticide have been summarized with emphasis on the development of biological sensors, optical sensors and chemical sensors. Besides, limitations as well as possible research tendency have been discussed, which might provide practical guidance for future food safety monitoring and assessment.

**KEY WORDS:** organophosphorus pesticide; food safety; biological sensors; optical sensors; chemical sensors

我国是个农业大国, 农药在农业生产中起着至关重要的作用。据统计, 农药的使用可使水果增产 40%、棉花增收 20%、粮食增收 10%<sup>[1]</sup>。鉴于在控制和预防农作物病虫害、杂草、鼠危害, 促进农作物增

基金项目: 国家自然科学基金项目(31171684、81102132)、四川省科技支撑计划项目(2010NZ0093)、重庆大学大型仪器设备开放基金项目

**Fund:** Supported by the National Natural Science Foundation of China (31171684, 81102132), Key Technologies R&D Program of Sichuan Province of China (2010NZ0093) and Sharing Fund of Chongqing University's Large-scale Equipment

\*通讯作者: 侯长军, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为纳米生物技术与材料、微阵列芯片技术与仪器以及微纳传感器与生物医学应用研究。E-mail: houcj@cqu.edu.cn

\*Corresponding author: HOU Chang-Jun, Professor, Bioengineering College of Chongqing University, Chongqing 400040, China. E-mail: houcj@cqu.edu.cn

产高产做出的巨大的贡献,农药的研发、生产和使用在可预见的将来仍会得到持续发展。

农药的大量使用有效提高了农作物产量,同时也引起了严重的环境污染问题。全球每年至少有数百万吨的农药喷洒到自然环境。喷洒到农作物上的农药,仅有10%~20%附着在农作物上,约5%~30%挥发到空气中,其余约40%~60%的农药流失在地面渗入土壤中。附着于农作物表面及渗入土壤的农药,一部分被农作物吸收,一部分残留在农作物表面,其余大部分被风吹雨淋冲刷到地下或流入江、河、湖、海,从而造成环境中农药残留问题<sup>[2]</sup>。因此,世界各国都规定了相关农药的最大残留限(MRL)。我国规定的MRL标准是以世界卫生组织(WHO)规定的每日允许摄入量值(ADI)为基础制定的,而欧美等国的MRL是以最低检出量(LOD)为标准,远远低于我国的MRL。加入世贸组织后,因为标准不同而产生的技术壁垒,我国每年因农副产品农残超标造成的直接经济损失多达70多亿美元<sup>[3]</sup>。鉴于农药残留检测的技术要求和我国经济发展的需要,研究和开发快速化、小型化、灵敏可靠的农药残留分析方法,建立健全我国的农药监测体系已刻不容缓。

## 1 有机磷农药的概述

目前为止,在全球注册的农药品种多达1500多种,较为常用的有300多种。根据研究和应用的便捷,按化学结构对农药进行分类,主要可分为有机磷(磷)类农药、氨基甲酸酯类农药、拟除虫菊酯类农药、有机氯类农药、抗生素类农药等。其中,有机磷农药仍是当今农药的主要类别之一,它几乎遍及农药的所有领域。1937年,Schradev首次在拜耳实验室发现具有杀虫活性的有机磷化合物<sup>[4]</sup>,有机磷类农药已成为杀虫剂三大支柱之一。

有机磷农药种类繁多,毒性较大,主要是通过皮肤接触,呼吸和直接食用等方式进入人体。目前在全球注册的有机磷农药达上百种,在我国大量使用的有机磷农药也多达数十种。有机磷农药的结构通式为 $X=PZ(R_1)(R_2)$ ,其中 $X$ 表示=O或=S, $Z$ 表示卤基、烷氧基或其他取代基等, $R_1$ 、 $R_2$ 表示甲氧基( $CH_3O^-$ )或乙氧基( $C_2H_5O^-$ )。有机磷农药的分子结构分为两类:一类是 $P=O$ ,如敌敌畏、氧化乐果等;另一类是 $P=S$ ,如甲拌磷、甲基嘧啶磷等。有机磷农药在结构

上含有 $P=O$ 、 $P=S$ 、 $C-P$ 、 $C-O-P$ 、 $C-N-P$ 、 $C-S-P$ 键,除敌百虫和乐果外大多数不溶于水,溶于有机溶剂,在碱性条件下易水解<sup>[5]</sup>。

有机磷农药可通过呼吸、接触等方式进入人体,经血液和淋巴循环到全身各器官和组织。有机磷农药进入神经系统后与乙酰胆碱酯酶活性中心结合生成磷酸化胆碱酯酶,磷酸化胆碱酯酶较难水解,破坏了胆碱酯酶的活性,使得乙酰胆碱在神经突触上大量积累,干扰了神经冲动的正常传导,最后导致动物体的死亡<sup>[6]</sup>。有机磷农药具有广谱高效、易降解、价格低廉等优点,是我国防治多种害虫的首选农药品种。但是由于有机磷农药的大量使用使得农作物和果蔬表面存在有机磷农药残留,对人民群众的生活和生命安全造成严重的威胁。

## 2 有机磷农药残留检测方法

### 2.1 色谱检测技术

利用色谱检测农药残留是目前农药残留检测中最常用的技术,经过近50年的发展,色谱技术已经成为全世界检测农药残留最为成熟的检测方法。色谱法检测农药残留主要有气相色谱法(GC)、液相色谱法(HPLC)、气质联用法(GC-MS)、液质联用(HPLC-MS)、毛细管电泳和薄层色谱等。这类方法的优点是:分离性高,灵敏度高、检测限低、稳定性和重复性好、定性定量准确。

#### 2.1.1 气相色谱检测技术(GC)

气相色谱法具有选择性高、分离效果好、检测速度快等优点,检测限可以达到 $10^{-12}$  mol/L级,并能同时测多个样品,重复性和稳定性较好<sup>[7]</sup>。利用气相色谱法检测有机磷农药残留的研究较多,各国也将气相色谱检测法作为有机磷农药残留检测的国家标准之一。张敬平等<sup>[8]</sup>利用气相色谱法研究了饮用水中27种有机磷农药,该方法用CP-Sil 24 CB毛细管柱分离,脉冲火焰光度检测器(PFPD)检测,结果表明27种有机磷农药在0.20~10.0  $\mu\text{g/ml}$ 范围内有较好的线性关系,线性相关系数均大于0.99,检出限为0.03~0.31  $\mu\text{g/L}$ ,水样的加标回收率为70.5%~103.0%,变异系数RSD为3.5%~9.7%。我国利用气相色谱法制定了国家标准GB/T 5009.207-2008,该标准利用气相色谱法检测糙米中50多种有机磷农药残留,用乙酸乙酯为前处理提取剂,用氮磷检测器进行检测,检测限达

到  $10^{-12}$  mol/L 级<sup>[9]</sup>。

### 2.1.2 高压液相色谱技术(HPLC)

HPLC 也是一种传统的检测方法, 检测限比 GC 高。它可以分离检测一些分子量较大、极性较强的离子型农药。对于高沸点或热不稳定的农药来说, 利用 GC 不能实现有效检测, 而 HPLC 可以达到较好的分离检测效果。徐远金等<sup>[10]</sup>建立了固相萃取/液相色谱法测定蔬菜中痕量甲胺磷、久效磷、敌百虫、马拉硫磷、对硫磷、二嗪农和辛硫磷 7 种有机磷农药残留量的方法, 并且结合二级质谱的特征碎片离子情况初步研究了 7 种有机磷类农药的裂解规律。结果表明, 7 种农药的浓度与其峰面积在一定的范围内呈良好的线性关系, 检出限为 0.002~0.090  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。样品的加标平均回收率为 85%~97%, 相对标准偏差为 3.1%~5.2%。Shan 等<sup>[11]</sup>利用固相微萃取技术进行前处理, 利用高效液相色谱法通过在线二极管阵列检测器和电化学检测器检测水中的杀螟硫磷及其代谢产物, 最低检出限分别为 1.2  $\mu\text{g}/\text{L}$  和 11.8  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

### 2.1.3 气相/液相色谱-质谱联用(GC/HPLC-MS)

质谱分析法是将被测样品离子化, 根据不同离子在电场或磁场中的运动形式不同, 把不同离子按照质荷比 ( $m/z$ ) 不同分开。通过样品的质谱提供的信息, 可以实现定性定量检测。GC-MS 是将气相色谱仪和质谱仪串联起来, 它既具有 MS 准确鉴定化合物结构的特点, 又具有 GC 的分离性能, 可达到同时定性、定量检测的目的。GC-MS 联用一般只需一次提取和一次 GC-MS 检测即可。对于极性或热不稳定性农药, 不能直接用 GC-MS 分析, 可以通过 HPLC-MS 实现检测。GC-MS 和 HPLC-MS 结合了 GC/HPLC 和 MS 的优点, 弥补了各自的缺陷, 既具有高分离能力, 又可以准确鉴定化合物结构, 因而具有灵敏度高、分析速度快、鉴别能力强等特点, 可同时完成待测组分的分离和鉴定, 被广泛应用于多种农药残留检测。王建等采用 GC-MS 电子轰击离子化法, 测定了甲拌磷、敌敌畏、甲胺磷、氧乐果、甲基对硫磷、克百威 6 种杀虫剂的残留量, 检测限为 0.0002~0.016  $\text{mg}/\text{kg}$ , 回收率为 72%~125%。Goncalves 等<sup>[12]</sup>通过 GC-MS 测定了水中的有机磷农药残留, 灵敏度比 GC 提高 1.3~20 倍。Lacorte 等<sup>[13]</sup>利用 HPLC-DAD 技术对甲基对硫磷、倍硫磷、二嗪农、毒死蜱进行了检测, 检测限为 13~105  $\text{ng}/\text{L}$ 。

此外, 高压毛细管电泳检测(HPCE)和薄层色谱法(TLC)也是常见的快速检测方法。Carmen 等<sup>[14]</sup>在 pH 7.0, 含 20 mmol/L 的羧甲基- $\beta$ -环糊精(CM- $\beta$ -CD)的 25 mmol/L Tris 缓冲溶液中, 采用 24 kV 高电压, 在 25 下, 很好地分离了马拉硫磷、稻丰散及其对应体。Hamada 等<sup>[15]</sup>利用荧光检测器, 在 TLC 板上成功的分离了水样品中的二嗪农、甲胺磷、氧乐果等有机磷农药, 效果较好。Cao 等<sup>[16]</sup>通过高压薄层色谱法, 成功对白菜中的杀螟松、对硫磷等农药进行了检测, 检测限分别为: 杀螟松 20  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 对硫磷 10  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 回收率为 80.04%~85.22%。

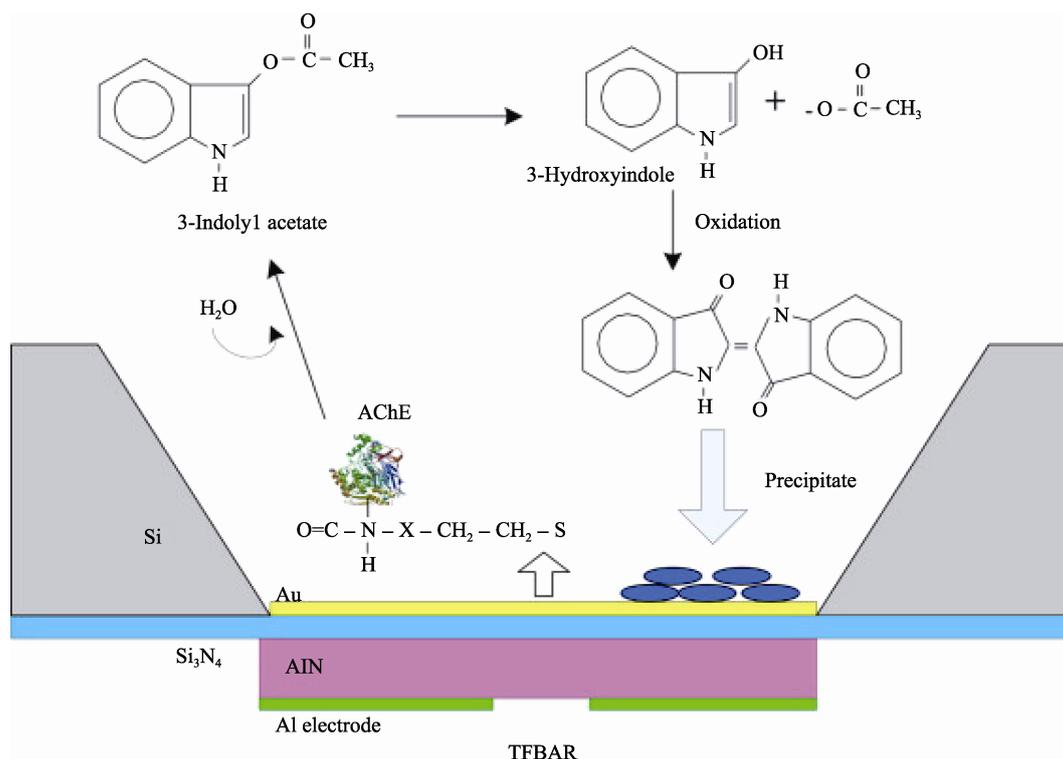
## 2.2 快速检测技术

大型仪器分析法灵敏度高、选择性好、结果准确可靠, 因此现行的有机磷农药残留检测标准方法为大型仪器检测法。但是色谱检测的仪器价格昂贵、大型, 样品的前处理过程繁琐, 需要专业人员进行操作并且检测耗时多等缺点也使得该项技术只能用于实验室及专业的检测机构而不能得到很好的普及。研究适合我国农作物和果蔬产销特点的快速、灵敏、准确的检测技术和方法是控制当前农药残留的关键技术措施。农药残留快速检测技术由于其操作简单、快速、成本较低等优点, 可以对农产品生产和销售实现实时检测, 世界各国在农药残留快速检测领域都投入了极大的资金和技术。目前国内外较常用的快速检测技术大致分为以下几类:

### 2.2.1 生物传感检测法

生物传感器以生物活性元件为敏感材料, 与化学、物理转换元件结合, 对被测物质具有高度选择性的一种快速分析方法(如图 1 所示)。根据检测原理的不同可分为酶抑制法(EI)、酶联免疫吸附分析法(ELISA)和生物传感器法(EBS)等。

EI 是利用有机磷、氨基甲酸酯类农药对胆碱酯酶的活性抑制作用而建立起来的。有机磷和氨基甲酸酯类农药都能抑制乙酰胆碱酯酶以及植物酯酶的活性, 如果在农作物及果蔬中含有有机磷或氨基甲酸酯类农药残留, 乙酰胆碱酯酶以及植物酯酶的活性受到抑制<sup>[17]</sup>。Chen 等<sup>[18]</sup>用这种方法构建的表面声波传感器检测了磷酸二乙基对硝基苯基酯, 检测限达到  $5.3 \times 10^{-11}$  mol/L。在酶抑制试验中加入底物和显色剂, 如果有微量的有机磷或氨基甲酸酯类农药, 底物不能水解, 造成颜色变化, 根据颜色的变化, 就可以判

图 1 生物传感检测示意图<sup>[18]</sup>Fig. 1 Schematic illustration of the biological detection method<sup>[18]</sup>

断农作物及果蔬中是否含有有机磷或氨基甲酸酯类农药<sup>[19]</sup>。

ELISA 是一种以抗体/抗原的特异性结合对小分子、酶或大分子蛋白质等实现定性定量检测的技术。有机磷农药属于小分子物质,利用 ELISA 检测有机磷农药的关键是制备特异性的抗体,必须与大分子物质偶联制备人工抗原,以人工抗原的形式免疫动物产生抗体<sup>[20]</sup>。ELISA 集高灵敏度和高特异性于一体,操作简单快速,适合现场筛选<sup>[21]</sup>。Hua 等<sup>[22]</sup>用双特异性单克隆抗体 BsMcAb 构建的 ELISA 传感器可用于八种有机磷农药残留多组分检测,最低检测浓度低至 129.8 ng/mL。

生物传感器也叫酶传感器(EBS),酶传感器是将酶作为敏感元件,由具有底物识别功能的固定化酶层和可以转换信号的转换器组成。底物经过酶催化转化成产物,产物经由检测器检测,并通过转换器转换为可视化的信号,从而达到检测的目的。李元光等<sup>[23]</sup>研制了一种便携式有机磷农药快速检测仪,将一次性的乙酰胆碱酯酶电极连接到 PC 机上,结果表明:响应时间为 3 min,对敌敌畏和对氧磷的检测范围分别为 0.5~43.1 μg/mL、0.1~15.0 μg/mL。

## 2.2.2 光谱传感检测法

光谱传感检测法是通过对待测物质的光谱特征进行分析,利用待测物质光谱信息的变化实现定性、定量检测的方法。目前常用于有机磷农残检测的光谱技术主要有紫外/可见分光光度法、荧光光谱法、近红外光谱法、傅立叶转换红外光谱法和拉曼光谱法等。

分光光度法是根据某些农药的官能团或还原产物与特殊的显色剂或在特定的条件下发生氧化、酯化、磺酸化、配合等化学反应,产生特定波长的颜色反应等来进行定性或定量测定。Cao 等<sup>[24]</sup>利用四苯基卟啉(TPP)与二嗪农作用的光谱变化来检测二嗪农。结果表明:反应后光谱发生红移,同时对二嗪农浓度与卟啉溶液光谱性质的影响进行了考察。董文庚等<sup>[25]</sup>用褪色分光光度法间接测定草甘磷。在 pH 5.6 的 HAc-NaAc 缓冲溶液中,草甘磷与微量过量的溴反应,剩余的溴能使罗丹明 B 褪色,草甘磷的测定范围分别为 0~0.5 mg/L、0.4~0.9 mg/L。

荧光光谱法是当前世界各国普遍使用的一种分析技术。利用紫外光或可见光照射待测物质,产生出能够反映出该物质特性的荧光,从而可以对待测



5 min, 检测限为  $1 \times 10^{-9}$  mol/L, 此传感器的稳定性很好, 保存 2~3 个月仍具有很好的特异识别性能。

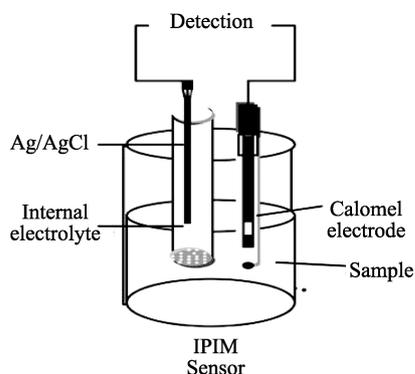


图3 甲拌磷分子印迹膜现场检测仪<sup>[33]</sup>

Fig. 3 The imprinted inclusion membrane-based field monitoring device for phorate<sup>[33]</sup>

### 3 农药残留快速检测的技术关键和发展趋势

农药残留检测与人民群众日常生活和生命健康息息相关, 我国人口多, 面积大, 农作物和果蔬的种类和数量多, 分布范围广, 若不能有效地检测出超标的农药残留, 大量的有毒农产品及食品会流入市场, 直接危害人民群众的生命健康。有鉴于此, 我国一直在农药残留领域加大投资力度, 投入了相当大的人力和技术支持, 各种新的农药残留检测技术不断涌现。农药残留检测是对复杂混合物中的微量成分进行检测的分析技术, 它对仪器的精密度要求极高, 对检测方法的灵敏度和特异性也有较高的要求。农药残留检测技术发展到现在, 需要解决的技术难点和发展方向主要包括以下几点:

(1) 前处理技术。农药残留检测的是一个包含有各种农药和其他物质的复杂的混合体系, 在检测时首要的步骤是对这一混合体系进行分离和浓缩, 一个好的分离方法可以对农药残留的检测起到事半功倍的作用。

(2) 检测成本的降低和检测时间的缩短。农药残留检测常用的仪器多为大型仪器, 价格昂贵、操作复杂、检测时间较长, 这大大制约了农残检测的应用范围和检测的普及。如何应用简便快捷的分析方法进行现场快速检测, 降低检测成本, 缩短检测时间, 是农残检测普及的一大难题。目前陆续出现的快速检测方法在一定程度上解决了这一问题, 各种快速检测仪器的研制和发明使得现场快速检测成为现实。

(3) 制定规范化的农药残留标准。我国经过近 50 年的发展和积累, 在农药残留领域积累了一定的经验, 制订了常用农药的残留标准和最大允许摄入量, 但是由于新型农药和有害物质层出不穷, 这对农药残留检测提出了一个新的挑战。及时更新农药残留的标准检测方法和制定新的农药残留标准具有十分重要的意义。

(4) 研究和开发新的农药残留检测技术。纵观农药残留检测的发展历史, 检测设备的发展趋势是趋向于快速化、小型化、自动化方向。各种在线联用检测技术有效地避免了样品损失, 减少中间环节的误差, 必将成为农药残留检测研究的热点。微生物技术与现代分析技术的结合也为农药残留检测提供了新的发展方向。

### 4 总结与展望

以有机磷为代表的农药的大量使用, 在为农业生产带来巨大利益的同时, 也造成了严重的环境问题和食品安全问题。选择合适的快速、简便、有效、实时的农药残留检测方法不仅具有重要的使用价值, 也具备十分巨大的潜在经济价值, 因而进行快速高效的农药残留检测是当前及以后关注的焦点。本文详细介绍了生物传感器、光学传感器和化学传感器在有机磷类农药残留检测领域的应用与发展, 并根据研究现状总结了现阶段农药残留分析方法的不足与发展方向, 对食品安全检测的具有重要的现实意义和指导作用。

#### 参考文献

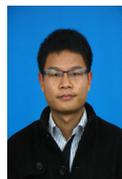
- [1] Barnard EA. The peripheral nervous system [M]. New York: Plenum, 1974.
- [2] 王大宁, 董益阳, 邹明强. 农药残留检测与监控技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.  
Wang DN, Dong YY, Zhou MQ. Pesticide residue detection and monitoring technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [3] 贺红武. 有机磷农药产业的现状与发展趋势[J]. 世界农药, 2008, 30(6): 29-34.  
He HW. Status and development trend of organoc phosphorus pesticide industry [J]. Pestic World, 2008, 30(6): 29-34.
- [4] Schrader GA, Prickett CO, Salmon WD. Symptomatology and pathology of potassium and magnesium deficiencies in the rat [J]. J Nutr, 1937, 14 (1): 85-109.

- [5] Millardcb, Broomfieldc A. Anticholinesterases: Medical applications of neurochemical principles [J]. *J Neurochem*, 1995, 64 (5): 1909–1918.
- [6] 文一, 潘家荣. 有机磷农药的联合毒性研究发展[J]. *环境与健康杂志*, 2007, 24(7): 553–556.  
Wen Y, Pan JR. Progress in studies on interactive toxicity of organophosphorus insecticides [J]. *J Environ Health*, 2007, 24(7): 553–556.
- [7] Zhang S, Zhao H, John R. Development of a quantitative relationship between inhibition percentage and both incubation time and inhibitor concentration for inhibition biosensors- theoretical and practical considerations [J]. *Biosens Bioelectron*, 2001, 16: 1119–1121.
- [8] 张敬平, 刘文卫, 周闰, 等. 气相色谱法同时检测生活饮用水中的 27 种有机磷农药残留[J]. *中国卫生检验杂志*, 2010, 20(3): 527–528.  
Zhang JP, Liu WW, Zhou R, *et al.* Gas chromatographic method for simultaneous detection of 27 organophosphorus pesticide residues in drinking water[J]. *Chin J Health Lab*, 2010, 20(3): 527–528.
- [9] GB/T 5009.207-2008. 糙米中 50 种有机磷农药残留检测方法[S].  
GB/T 5009.207-2008. Determination of 50 kinds of organophosphorus pesticide residues in brown rice 50 [S].
- [10] 徐远金, 李永库. 液相色谱-电喷雾质谱联用法测定蔬菜中 7 种有机磷农药残留量[J]. *分析测试学报*, 2006, 26(4): 36–40.  
Xu YJ, Li YK. Analysis of seven organophosphorous pesticides in vegetables by liquid chromatography-electrospray ion mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2006, 26(4): 36–40.
- [11] Shan JJ, Cheng XS, Huang L, *et al.* Solid Phase Extraction and HPLC Analysis of Pymetrozine Residues in Green Tobacco Leaves [J]. *Asian J Chem*, 2010, 22(4): 2774–2782.
- [12] Goncalves C, Alpendurada MF. Solid-phase microextraction gas chromatography (tandem)-mass spectrometry as a tool for pesticide residue analysis in water samples at high sensitivity and selectivity with confirmation capabilities [J]. *Chromatogr A*, 2004, 1026 (1-2): 239–250.
- [13] Lacorte S, Vreuls JJ, Salau JS, *et al.* Monitoring of pesticides in river water using fully automated on-line solid-phase extraction and liquid chromatography with diode array detection with a novel filtration device [J]. *J Chromatogr A*, 1998, 795: 71–82.
- [14] Carmen García-Ruiz, Gloria Álvarez Llamas, angel Puerta, *et al.* Enantiomeric separation of organo-phosphorus pesticides by capillary electrophoresis: Application to the determination of malathion in water samples after preconcentration by off-line solid phase extraction [J]. *Anal Chim Acta*, 2005, (543): 77–83.
- [15] Hamada M, Wintersteiger R. Fluorescence screening of organophosphorus pesticides in water by an enzyme inhibition procedure on TLC plates [J]. *J Planar Chromatogr-Mod TLC*, 2003, 16(1): 4–10.
- [16] Cao HQ, Yue YD, Hua RM, *et al.* HPTLC determination of imidacloprid, fenitrothion and parathion in Chinese cabbage [J]. *J Planar Chromatogr-Mod TLC*, 2005, 18(102): 151–154.
- [17] Vetkin DO, Gainullina ET, Eremin SA. Improving the Selectivity of the Determination of Organophosphorus Insecticides and Carbamates by Enzyme Assay [J]. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*, 2003, 58(11): 1214–1218. (Russian)
- [18] Chen D, Wang YJ, Xu Y, *et al.* Highly sensitive detection of organophosphorus pesticides by acetylcholinesterase-coated thin film bulk acoustic resonator mass-loading sensor [J]. *Biosens Bioelectron*, 2013, 41(15): 163–167.
- [19] 徐斐, 张慧君, 许学勤, 等. 用于有机磷农药残留检测的植物酯酶筛选[J]. *上海理工大学学报*, 2003, 25(2): 109–112.  
Xu F, Zhang HJ, Xu XQ, *et al.* Screening of plant-esterase for the detection of organophosphorus pesticide residue [J]. *J Univ Shanghai Sci Technol*, 2003, 25(2): 109–112.
- [20] Ward CM, Wilkinson AP, Lee HA, *et al.* Monoclonal anti-idiotypic antibody mimicking the pesticide binding site of esterase: potential for broad specificity organophosphate recognition [J]. *Immunol Methods*, 1999, 224: 197–202.
- [21] Sudi J, Heesehen W. Studies on the development of an immunoassay for group-specific detection of the diethylester of phosphates, thiophosphates, dithiophosphates and phosphonate s[J]. *Kieler Milchwirtschaftliche Forschung*, 1988, 40: 179–203.
- [22] Hua XD, Wang LM, Li G, *et al.* Multi-analyte enzyme-linked immunosorbent assay for organophosphorus pesticides and neonicotinoid insecticides using a bispecific monoclonal antibody [J]. *Anal Methods*, 2013, in press.
- [23] 李元光, 吴太虎, 罗金辉, 等. 有机磷农药现场快速检测仪的研制[J]. *医疗卫生装备*, 2001, 2: 19–20.  
Li YG, Wu TH, Luo JH, *et al.* Development of portable detector for organophosphorus pesticides [J]. *Chin Med Equip J*, 2001, 2: 19–20.
- [24] Cao HT, Nam J, Harmon H, *et al.* Spectrophotometric detection of organophosphate diazinon by porphyrin solution and porphyrin-dyed cotton fabric Spectrophotometric detection of organophosphate diazinon by porphyrin solution and porphyrin-dyed cotton fabric [J]. *Dyes Pigments*, 2007, (74): 176–180.
- [25] 董文庚, 邓晓丽, 刘长春, 等. 草甘膦与共存有机磷酸的对甲氧基苯磺酰氯衍生物反相高效液相色谱分离[J]. *理化检验-化学分册*, 2001, 37(11): 481–483.  
Dong WG, Deng XL, Liu CC, *et al.* Reverse phase HPLC separation

- tion of glyphosate from co-existing organic phosphonic acids using p-toluene sulfonyl chloride as derivation agent [J]. *Phys Cheml Inspection-chem*, 2001, 37(11): 481–483.
- [26] 赵永福, 张志, 黄志强.  $\beta$ -环糊精增敏荧光法快速测定蔬菜中有机磷农药残留[J]. *分析测试技术与仪器*, 2009, 15(4): 433–437.
- Zhao YF, Zhang Z, Huang ZQ. Rapid fluorometric determination of organophosphorus pesticide residues in vegetables with  $\beta$ -CD sensitizer [J]. *Anal Test Technol Instrum* 2009, 15(4): 433–437.
- [27] Yoshiaki A, Hivomr M. The structure of moranoline, a piperidinealdol dfrommo russpecies [J]. *Nippon Nogei Kagaku Kaishi*, 1976, 50(11): 571–572.
- [28] 刘翠玲, 隋淑霞, 吴静珠, 等. 基于近红外光谱的微量成分(毒死蜱)检测技术研究[J]. *农机化研究*, 2008, 6: 156–159.
- Liu CL, Sui SX, Wu JZ, *et al.* NIR determination analysis of traces of chlorpyrifos in pesticide formulations [J]. *J Agr Mech Res*, 2008, 6: 156–159.
- [29] 肖怡琳, 张鹏翔, 钱晓凡. 几种农药的显微拉曼光谱和荧光光谱[J]. *光谱学与光谱分析*, 2004, 24(5): 579–581.
- Xiao YL, Zhang PX, Qian XF. Micro-raman and fluorescence spectra of several agrochemicals [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2004, 24(5): 579–581.
- [30] Fujisawa T, Katagi T. Oxidative Activation and Degradation of Organophosphorus Pesticides Mediated by Iron Porphyrins [J]. *Pestic Sci Soc Japan*, 2005, 30(2): 103–110.
- [31] Amanda L, Jenkinsa, Baeb SY. Molecularly imprinted polymers for chemical agent detection in multiple water matrices [J]. *Anal Chim Acta*, 2005: 32–37.
- [32] Prasad K, Prathish KP, Gladis JM, *et al.* Design and development of imprinted polymer inclusion membrane-based field monitoring device for trace determination of Phorate (O,O-Diethyl S-Ethyl Thiomethyl Phosphorodithioate) in natural water [J]. *Electroanalysis*, 2007, 19 (11): 1195–1200.
- [33] Vishnuvardhan V, Prathish KP, Naidu GRK, *et al.* Fabrication and topographical analysis of non-covalently imprinted polymer inclusion membranes for the selective sensing of pinacolyl methylphosphonate-A simulant of soman [J]. *Electrochim Acta*, 2007, 52(24): 6922–6928.
- [34] Prathish KP, Prasad K, Rao TP, *et al.* Molecularly imprinted polymer-based potentiometric sensor for degradation product of chemical warfare agents: Part I. Methylphosphonic acid [J]. *Talanta*, 2007, 71(5): 1976–1980.

(责任编辑: 赵静)

### 作者简介



李俊杰, 在读博士, 主要研究方向为功能材料与光学传感器的研究。

E-mail: lijunjie2006@hotmail.com



侯长军, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为纳米生物技术与材料、微阵列芯片技术与仪器以及微纳传感器与生物医学应用研究。

E-mail: houcj@cqu.edu.cn