

食品中莠去津残留检测方法的研究进展

杨阳, 刘霞*, 毛禄刚, 刘优钱

(湖南农业大学食品科技学院, 食品科学与生物技术湖南省重点实验室, 长沙 410128)

摘要: 莠去津是目前世界上使用范围最广、使用量最大的一种旱田除草剂, 长期接触会损害人体健康, 发展快速、简易、高灵敏检测食品中莠去津残留量的方法具有重要的现实意义。本文综述了近年来国内外食品中莠去津的主要检测技术及其研究进展, 包括免疫分析法、色谱分析法和生物传感器法, 对各种检测技术的检测原理、操作步骤及其各自的优缺点进行了比较分析。最后对食品中莠去津残留的检测技术在未来的发展方向作了展望。

关键词: 食品; 莠去津残留; 检测方法

Recent development of detection methods for atrazine residues in food

YANG Yang, LIU Xia*, MAO Lu-Gang, LIU You-Qian

(Hunan Province Key Laboratory of Food Science and Biotechnology, College of Food Science and Technology, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

ABSTRACT: Atrazine is one of the most widely and largely used herbicides in the world. The atrazine can damage human body health when human are exposed to atrazine. Thereby, it is imperative to development rapid, simple and high sensitive detection method for atrazine residues in food. This review focused on the research progress on detection method for atrazine residues in food. The detection methods included immunoassays, chromatography and biosensor method. The principle, operation advantages and disadvantages of the various detection methods were analyzed and compared. Finally, the future trends of detection atrazine in food were also prospected.

KEY WORDS: food; atrazine residues; detection methods

莠去津, 又名阿特拉津(atrazine), 是目前世界上使用范围最广、使用量最大的一种旱田除草剂农药, 主要施用于玉米、高粱、果园和林地等, 用于防除一年生禾本科的杂草, 对某些多年生的杂草也有一定的抑制作用。分子式为 $C_8H_{14}ClN_5$, 化学名称是 2-氯-4-二乙氨基-6-异丙氨基-1,3,5-三嗪, 是一种均三氮苯类的除草剂, 其毒性较低。相对分子量为 215.72 Da, 熔点在 173~175 °C 范围, 在 20 °C 条件下的蒸汽压为

40.00 μPa , 外观为白色的细粉末。莠去津不易溶于水, 在水中溶解度仅为 33 mg/L, 易溶于多数有机溶剂, 在微酸性或微碱性的介质中比较稳定。对人体的皮肤和眼睛有刺激作用^[1]。莠去津的化学性质比较稳定, 在自然环境中不易被分解, 不仅能够长期存留在土壤和水中, 污染自然环境, 而且还会残留在玉米、高粱、甘蔗、果蔬等农产品的根系及茎中。研究发现莠去津可能对被其污染地区的水生生物生长繁殖产生

基金项目: 国家自然科学基金项目(31201375)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (31201375)

*通讯作者: 刘霞, 副教授, 主要研究方向为食品分析与生物技术。E-mail: liuxiaspr@gmail.com

*Corresponding author: LIU Xia, Associate Professor, College of Food Science and Technology, Hunan Agricultural University, No.1, Nongda Road, Furong District, Changsha 410128, China. E-mail: liuxiaspr@gmail.com

影响, 长期接触莠去津的人患前列腺癌的比率要比平均水平高出 3.5 倍以上, 可导致乳腺癌和卵巢癌的发生, 也可能造成人类血管系统发生问题和再生繁殖困难^[2]。已有的研究证明莠去津对动物的生殖功能有极大的影响^[3], 已被世界野生动物基金会(WWF)列为环境荷尔蒙(内分泌干扰剂)的可疑物质, 有扰乱内分泌的作用^[4], 是人类潜在的致癌物。因此, 对食品中莠去津的检测与监控就变得十分必要。

本文主要综述了食品中莠去津的检测方法, 主要有免疫分析法、色谱分析法、生物传感器法。

1 免疫分析法

免疫分析法(immunoassay, IA)是一种以抗体作为生物化学检测器, 对化合物、酶或蛋白质等待测物进行定性和定量分析的分析技术。在农药残留分析中应用的免疫分析法主要有: 酶联免疫法(enzyme-linked immunosorbent assay, ELISA)、放射免疫法、荧光免疫法、胶体金免疫法、化学发光免疫法。但目前对除草剂莠去津残留的检测主要是酶联免疫法。

酶联免疫法检测莠去津残留的方法主要有三明治夹心法和竞争法, 三明治夹心法的基本原理是将特异性抗体与固相载体连接(常用的载体是聚苯乙烯微孔板), 形成固相抗体。再加受检标本, 使之与固相抗体充分结合, 形成固相抗体-抗原免疫复合物后, 再加酶标抗体, 与固相免疫复合物的抗原结合, 最后加入底物显色。根据显色情况进行待测抗原的定性或定量分析。竞争法的基本原理是将定量的特异抗体与固相载体连接, 形成固相抗体, 待测管中加受检标本和一定量酶标抗原的混合溶液, 接着使之与固相抗体反应, 这样待测样本中的抗原和一定量的酶标抗原与固相抗体发生竞争性的结合, 最后加底物显色, 根据显色情况进行待测物的定量和定性。

2010 年, 王彩虹等^[5]通过用 3-巯基丙酸取代莠去津的氯原子, 将莠去津羧基化修饰后, 再用二环己基碳二亚胺(*N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide, DCC)将羧基化莠去津与载体蛋白牛血清白蛋白(bull serum albumin, BSA)或鸡卵清蛋白(ovalbumin, OVA)偶联, 合成完全抗原, 进行动物免疫实验, 利用获得的免疫小鼠脾细胞与小鼠骨髓瘤细胞进行融合、阳性筛选、有限稀释法亚克隆获得能够分泌目标抗体的杂交瘤细胞株, 最终得到目标抗体, 并对其性质进行系统鉴

定, 在获得相应抗体的基础上初步建立间接 ELISA 检测莠去津的方法, 最低检测限达到了 ng 级, 该方法的建立为食品中莠去津的残留检测奠定了基础。

生威等^[6]在 2012 年建立了一种快速检测莠去津残留的免疫层析试纸条的方法。他们用双维平面划膜仪分别将包被的抗原与羊抗兔二抗以 1 $\mu\text{L}/\text{cm}$ 的量固定在硝酸纤维素膜(NC 膜)上, 作为检测线和质控线, 干燥后封闭备用; 将金标抗体稀释一定倍数后喷涂在结合垫上, 37 $^{\circ}\text{C}$ 干燥过夜。在聚氯乙烯(poly vinyl chloride, PVC)背板上依次粘贴 NC 膜、金标抗体结合垫、样品垫和吸水垫, 然后用全自动斩切机切成宽度为 3.7 mm 的试纸条, 密封干燥保存。该方法的检出限为 2 ng/mL, 10 min 内可以得到检测结果。玉米样品经简单处理后的检出限为 40 ng/g, 且该方法的检测结果与间接竞争 ELISA 方法的结果一致。虽然该方法对于食品中莠去津的残留只能进行定性或半定量的分析, 但是其成本低、操作简单、检测快速, 结果易于判定, 适用于大量样品的现场筛选。

2013 年, Lv 等^[7]应用莠去津的单克隆抗体, 采用间接竞争酶联免疫吸附法(IC-ELISA)测定了西红柿和梨中的莠去津残留, 其建立的标准曲线相关系数(R^2)为 0.9958, 最低检测限为 1.97 ng/mL, 检测范围为 3.20~95.69 ng/mL, 其实际样品的加标回收率为 80%~120%, 最低检出限的变异系数(coefficient of variation, CV)为 0.4%~7.9%。Sendra 等^[8]采用配有动力学停流装置的荧光偏振免疫分析(stopped-flow fluorescence polarization immunoassay, SF-FPIA)对红酒、白酒、橙汁和茶叶进行了莠去津残留的检测, 最低检测限为 0.2 ng/mL, 检测范围为 0.7~100 ng/mL, 加标回收率为 80%~104%。上述检测方法的最低检测限都达到了 ng 级, 基本满足了目前食品中莠去津的最大残留限量。

基于上述免疫分析法具有特异性高、简单、灵敏度高等优点, 目前已有市售快速检测莠去津的 ELISA 试剂盒和试纸条, 特别适用于野外、大量样品的现场筛选。

2 色谱分析法

色谱法是根据混合物中各个组分在互不相溶的两相之间溶解或吸附的差异, 而使它们得到分离。色谱仪就是一种将色谱分离技术和检测技术相结合的仪器, 可对混合物进行分离和检测, 从而实现复杂混

合物中各个组分的定性和定量分析。

2.1 气相色谱法

毛应明等^[9]以甲醇的水溶液(*v/v*, 1:1)作为提取溶剂,运用微波辅助的方法,提取了玉米中的莠去津,再用硅镁吸附剂进行柱层析净化后,应用配有氮磷检测器的气相色谱对玉米中莠去津残留量进行了检测。该方法的加标回收率为92%~104%,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为1.47%~4.35%,样品中的检出限为0.0005 mg/kg。与国家标准(GB/T 5009.132-2003)中的测定方法相比,该方法的样品提取时间大大缩短,试剂用量减少,精密度和准确度都有所提高,在方法的改进上取得了较为满意的结果。

谢碧俊等^[10]用配有电子捕获检测器的气相色谱仪进行莠去津的检测,该方法检测莠去津的残留量线性关系良好,相对偏差小于10%,甘蔗和玉米的回收率分别为82.0%~87.0%,88.3%~93.2%,最低检出量为0.3 ng。若取10 g样品,最低检出浓度为0.03 mg/kg。黎源倩等^[11]将样品依次用甲醇水(*v/v*, 1:1)和二氯甲烷-石油醚混合溶剂提取,经石油醚-乙腈分配,硅镁吸附剂净化后,同样用上述气相色谱仪进行莠去津的测定。方法检出限为0.03 mg/kg,加标回收范围为82.1%~93.2%,相对标准差为6.6%~10.3%。对市售和施用过莠去津除草剂的玉米和甘蔗样品进行了测定,获得了满意的结果。上述检测结果均低于我国已颁布的玉米、甘蔗的允许残留限量 ≤ 0.05 mg/kg^[12],已完全满足莠去津农药残留量分析的要求。

2.2 高效液相色谱

金射凤等^[13]用配有2487双波长紫外检测器的高效液相色谱仪(Waters, 美国)对小麦样品中的莠去津进行检测。样品先用丙酮与水(*v/v*, 3:1)为提取剂振荡提取,石油醚萃取去杂,再用LC-18固相萃取小柱分离和净化后进行检测。结果表明:该方法检测莠去津的线性范围为0.05~8.0 mg/L,相关系数为1.0000,最低检测质量浓度为0.02 mg/L,小麦中加标平均回收率为98.57%~107.44%,RSD为2.6%~3.2%。

2.3 色谱-质谱联用

翟增运等^[14]建立了抗莠去津大豆中莠去津、乙草胺的气相色谱-质谱联用的检测方法。样品经乙酸乙酯提取,Florisil固相萃取小柱净化后,直接采用气相色谱-质谱法进行检测。结果表明在0.02~1.0 mg/L

范围内有良好的线性关系,检测限达0.010 mg/kg,在大豆中莠去津回收率为76.92%~96.24%,相对标准偏差为6.54%。石冬冬等^[15]建立了高效液相色谱-质谱联用检测牛奶中莠去津及其两类代谢物残留的同步分析方法。他们向样品中加入1% HCl和0.265 mol/L Na₂S₂O₃后,用冰乙腈提取,混合型阳离子交换柱固相萃取净化后,采用液相色谱-串联质谱进行测定,外标法定量。莠去津及其代谢物在0.4~100 μg/L范围内线性良好,相关系数>0.99。在1~25 μg/L浓度范围内,除脱异丙基羟基莠去津的平均加标回收率较低约为64.2%外,其他目标物的回收率在75.0%~119.0%之间,相对标准偏差为1.5%~14.5%;脱乙基莠去津、羟基莠去津、脱乙基羟基莠去津的检出限为0.1 μg/L;其余目标物的检出限为0.5 μg/L。该方法的灵敏度较高,且简便、快速,可以较好地解决目标物极性差别大及样品基质对检测结果的干扰等问题,可以满足牛奶中莠去津及其两类代谢物残留检测的需要。

冯蕾等^[16]经过Varian Plexa固相萃取(solid phase extraction, SPE)柱前处理液态奶、奶粉、酸奶、豆奶粉等乳制品,结合超高效液相色谱-质谱联用法(ultra performance liquid chromatography-mass spectrum, UPLC-MS)分析,对乳制品中的三嗪除草剂进行定性及定量检测。具体是用Waters BEH C₁₈色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm)和梯度变化的水和乙腈流动相进行分离,Waters Q-ToF Premier质谱仪在 m/z 50~600范围内进行正离子全扫描监测,然后提取离子,用外标法进行定量分析。结果表明,该方法检测牛奶中三嗪除草剂含量的线性范围为1.0~40.0 ng/g,最低检测限为0.02~0.08 ng/g,回收率为84.30%~106.99%,RSD为0.04%~5.01%。

2.4 层析法

所谓的层析法是利用化合物在两相之间的物理化学性质的不同而将混合物中的两种或多种化合物相互分离方法的总称。所有的层析系统都由两个相组成:一个是固定相,它一般是固体物质或者固定于固体物质上的成分;另一个是流动相,即可以流动的物质,如水和各种溶剂。当待分离的混合物随流动相通过固定相时,由于各组分的理化性质存在差异,与两相发生相互作用(吸附、溶解、结合等)的能力不同,在两相中的分配(含量对比)不同,而随着流动相向前移

动, 各组分不断地在两相中进行再分配, 从而达到各组分分离的目的。按操作形式不同可分为: 柱层析法、薄层层析法、纸层析法、薄膜层析法。

李清波^[17]研究小组建立了莠去津的薄层层析检测方法, 该方法可以快速检测出样品中的莠去津。他们采用水加丙酮制作了硅胶 G 薄板、以二氯甲烷作展层剂、邻联甲苯胺和碘化钾作显色剂。采用数码相机采集图像后运用计算机图形处理技术, 可以得到清晰层析点影像; 利用 Photoshop 5.0 有关工具测量层析点的面积, 可以使测量精度大大提高, 并且莠去津浓度与层析点面积之间具有较高的相关性(R^2 值达到 0.95)。这种方法的最大的特点是分离效率高, 它能分离各种性质极其类似的物质。它既可以用于少量物质的分析鉴定, 又可用于大量物质的分离纯化制备。因此作为一种重要的分析分离手段与方法, 在食品检测等方面发挥着十分重要的作用。

从上述实验方法中可以看出, 色谱分析法灵敏度高、可靠性好、重复性好、假阳性少, 但是操作复杂。

3 生物传感器法

生物传感器(biosensor)是对生物物质敏感并将其浓度转换为电信号进行检测的仪器。该仪器是由固定化的生物敏感材料作识别元件(包括酶、抗体、抗原、微生物、细胞、组织、核酸等生物活性物质)与适当的理化换能器(如氧电极、光敏管、场效应管、压电晶体等)及信号放大装置构成的分析工具或系统。生物传感器具有接受器与转换器的功能, 实验过程中首先将大量生物分子有序地固定于支持物表面, 组成密集二维分子阵列, 然后与待测生物样品中靶分子结合, 通过特定的检测器对芯片表面的信号进行检测分析, 从而判断出样品中靶分子的含量^[18]。该技术处于研究开发阶段, 已成为世界科技发展的新热点, 21 世纪新兴的高技术产业的重要组成部分, 具有重要的战略意义。

3.1 电化学传感器

电化学传感器的基本原理是在电极表面固定生物活性材料或者化学复合材料, 通过这些物质对分析物进行特异性识别, 电极将这个识别信息传递到信息转换部分, 形成可检测的输出信号。根据识别前后电学信号的变化量, 对待测物进行定性或定量分

析^[19]。张智慧等^[20]采用自组装的方法制备了酪氨酸酶传感器对莠去津进行了检测, 并运用循环伏安法探讨了该传感器的电化学特性。实验结果表明, 莠去津在该修饰电极上具有良好的电流响应, 在 $8.7 \times 10^{-7} \sim 8.2 \times 10^{-5}$ mol/L 范围内, 电流与浓度有良好的线性关系, 线性方程为 $I_p = -0.328c(\text{Atr}) + 4.414$, 相关系数为 0.9934, 检出限为 5.4×10^{-7} mol/L ($S/N=3$)。具体的试验方法为: 将处理好的电极浸泡于 0.1 mol/L 除氧的 L-半胱胺水溶液中, 置黑暗处 7 h, 得到 L-半胱胺修饰电极。用超纯水彻底清洗以除去 L-半胱胺的物理吸附之后, 将电极浸泡于自制的银溶胶 12 h 得到纳米银/L-半胱胺修饰的金电极。再用 PBS(pH 7.0)洗涤修饰电极, 并将电极浸于 5 mg/mL 的酪氨酸酶(Ph 7.0 PBS)溶液中, 置于冰箱过夜后取出, 最后电极在 25%的戊二醛溶液中浸泡半个小时, 取出后用 PBS 彻底洗涤干净。电极不用时保存在 4 °C 下 0.1 mol/L PBS(pH 7.0)中。

Liu 等^[21]采用金纳米粒子修饰金电极, 采用循环伏安法直接检测玉米中莠去津的残留, 检测限为 0.016 ng/mL, 线性范围为 0.05~0.5 ng/mL, 回收率为 95.5%~119.8%。Train 研究小组^[22]将羟基化的莠去津与氮-(6-(4-羟基-6-异丙氨基-1, 3, 5-三氮六环-2-氨基烷基)己基)5-羟基-1, 4-萘醌-3-丙酰胺电聚合单体结合, 共同固定在玻碳电极表面, 然后将莠去津单克隆抗体与电聚合物上的羟基化莠去津结合, 再结合莠去津标准品, 由于莠去津结合抗体的能力比羟基化的莠去津强, 可将抗体从电极表面置换下来, 从而通过方波伏安法进行莠去津的检测。整个过程利用了羟基的电聚合作用、醌基的转导作用、羟基化莠去津作为生物受体的作用。其检测范围为 0.1~10 $\mu\text{mol/L}$, 检测限达到 1 pmol/L。

Ramon-Azcon 等^[23]将叉指阵列电极应用到阻抗型免疫传感器中, 非标记性地检测了莠去津, 其检测限为 0.04 $\mu\text{g/L}$, 相比固相萃取的检测限小得多; 而 Valera 等^[24]利用电导型的免疫传感器检测了红酒中的除草剂莠去津。运用金纳米粒子标记的抗体在不同电位下的叉指阵列电极上进行检测的最低检测限为 0.034 $\mu\text{g/L}$ (25 mV)和 0.489 $\mu\text{g/L}$ (100 mV)。Killard 等^[25]建立了以电化学传感器实时检测抗原抗体反应的方法, 并应用于莠去津的检测, 该方法克服了以往需多次洗涤及分离的繁杂步骤, 检测限可达 ppb 级。

Ionescu 等^[26]在金电极表面修饰一层聚吡咯, 经过蛋白质锚定结合抗体后, 应用阻抗型免疫传感器对莠去津进行了直接检测, 其检测范围为 1~10 $\mu\text{g/mL}$, 检测限为 10 pg/mL , 突出了阻抗型传感器的高灵敏性^[27]。

3.2 表面等离子共振技术

表面等离子共振技术(surface plasmon resonance, SPR)属于一种物理光学现象, 利用 P 偏振光在玻璃与金属薄膜界面处发生全内反射时渗透到金属薄膜内的消失波, 引发金属中的自由电子产生表面等离子体, 当表面等离子体与消失波的频率相等时, 二者将发生共振, 界面处的全反射条件将被破坏, 呈现衰减全反射现象, 入射光被金属表面电子吸收, 使反射光能量急剧下降, 在反射光谱上就会出现共振峰。SPR 对附着在金属薄膜表面的介质折射率非常敏感, 当表面介质的属性改变或者附着量改变时, 共振角将不同。因此, SPR 光谱能够反映与金属膜表面接触的体系的变化。

早在 1993 年, Minunnim 研究小组^[28]将莠去津的一个衍生物固定在 SPR 传感器芯片的表面, 莠去津的抗体与含有莠去津标准品的样品相互混合, 当抗体与固定在传感器芯片表面的莠去津衍生物特异性结合时, SPR 的响应信号强度就会随着样品中莠去津的浓度不同而发生相应的变化。最低检测限可到达 50 pg/mL , 单次检测循环只耗时 15 min。

2008 年 Valera 研究小组^[29]利用金纳米粒子标记莠去津抗体, 进行莠去津的高灵敏 SPR 检测。2010 年^[24]该研究小组利用金纳米粒子标记莠去津的抗体, 增强 SPR 响应信号, 检测红酒中残留的莠去津。研究表明, 通过金纳米粒子增强 SPR 响应信号的方法检测红葡萄酒中的莠去津, 其最低检测限要远远低于欧洲标准中红葡萄酒的莠去津最大残留量(50 $\mu\text{g/kg}$)标准。

2012 年林钊等^[1]将莠去津氨基化后, 利用氨基偶联的方法将其固定在传感器芯片表面, 采用竞争法进行莠去津检测; 此外还利用金纳米粒子增强 SPR 灵敏度直接检测莠去津; 利用磁纳米粒子增强 SPR 灵敏度直接检测莠去津; 利用磁纳米粒子增强 SPR 灵敏度, 采用竞争法检测莠去津四种方法检测甘蔗和玉米。上述四种方法的最低检测浓度依次为: 10、2、2、0.5 pg/mL 。

4 展 望

在上述莠去津检测的方法中, 免疫分析法具有简单、快速、灵敏度高、特异性强、处理样品量大等诸多优点, 适用于现场筛选。目前已有市售的 ELISA 的试剂盒和快速检测试纸条应用于莠去津的检测, 但由于它灵敏度高, 各个标本的操作间隙小, 容易互相影响(污染)出现假阳性结果。所以, 对于阳性标本, 应以适宜的方法复查, 以减少误报, 一般只作为阴性确认。色谱分析法分离效率高、灵敏度高、分析速度快、应用范围广、仪器化程度高, 适用于实验室的研究, 为国际公认的可信任定量技术, 近年来取得重大进展; 不足之处是样品前处理比较复杂, 若能够发展出便携式色谱仪, 将会更加扩大其应用范围。与上述方法相比较, 生物传感器以它特有的优势——高度微型化、自动化、集成化、高灵敏性、高选择性、低成本、实时性、简便和无需预处理, 近几年来得到快速发展, 已广泛应用于农药残留的检测, 但由于其稳定性不易控制, 目前还没有比较成型的、能稳定检测的仪器与方法, 需要进一步研究发展。在不断发展与研究的基础上, 相信生物传感器一定会有广阔的应用前景。综合以上方法的比较, 不难看出, 上述几种方法各有优缺点, 但可以肯定的是目前传统的检测方法如色谱法还是主要的检测方法, 免疫分析、传感器等快速、简便方法的引入, 满足了监测的需要, 但可靠性和稳定性还需要采用色谱法等进行验证, 因此, 需要进一步发展研究。

参考文献

- [1] 林钊. 农产品中阿特拉津残留的快速、高灵敏 SPR 检测方法研究[D]. 湖南农业大学, 2012.
Lin Z. Studies for quickly and high sensitivity detection methods of atrazine in farm produce by SPR[D]. Hunan Agricultural University, 2012.
- [2] Li QB, Huang GH, Wang YH, *et al.* Advances of studies on eco-logical risk of herbicide atrazine and its determination [J]. *Chin J Appl Eco*, 2002, 13(5): 625-628.
- [3] Hayes TB, Collins AC, Lee M, *et al.* Hermaphroditic demasculinized frogs after expose to the herbicide atrazine at low ecologically relevant doses [J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2002, 99(8): 5476-5480.
- [4] 齐文启, 孙宗光, 汪志国. 环境荷尔蒙研究的现状及其监测分析[J]. *环境监测仪器及应用*, 2000, 4: 32-38.
Qi WQ, Sun ZG, Wang ZG. The present research of environmen-

- tal hormone and its monitoring and analysis[J]. The Environ Monit Instrum Appl, 2000, 4: 32-38.
- [5] 王彩虹. 阿特拉津与氯苄青霉素单抗制备、鉴定及 ELISA 方法的初步建立 [D]. 军事医学科学院卫生学环境医学研究所, 2010.
- Wang CH. Preparation and characterization of McAb against atrazine and ampicillin and preliminary study on ELISA detection [D]. Hygiene Environment Institute For Medical Research Of Medical Sciences of Military academy, 2010.
- [6] 生威, 那宇, 张琳, 等. 胶体金免疫层析试纸条快速检测水和玉米中阿特拉津的残留[J]. 现代食品科技, 2012, 28(3): 360-363.
- Sheng W, Na Y, Zhang L, *et al.* Rapid Detection of Atrazine Residue in Water and Corn by Colloidal Gold-based Immunochromatographic Strip[J]. Mod Food Sci Technol, 2012, 28(3): 360-363.
- [7] Lv ZQ, Wang CH, Wang TT, *et al.* Detection of Atrazine Residue in Food Samples by a Monoclonal Antibody- based Enzyme-linked Immunosorbent Assay[J]. Biomed Environ Sci, 2013, 26(5): 398-402.
- [8] Sendra B, Panadero S, Eremin S. Kinetic determination of atrazine in foods based on stopped-flow fluorescence polarization immunoassay [J]. Talanta, 1998, 47: 153-160.
- [9] 毛应明, 王学松, 朱平华, 等. 玉米中阿特拉津残留量的测定方法研究[J]. 食品科学, 2008, 29(07): 336-339.
- Mao YM, Wang XS, Zhu PH, *et al.* Residual Determination Method of Atrazine in Corn [J]. Food Sci, 2008, 29(07): 336-339.
- [10] 谢碧俊, 方亚群, 向仕学. 气相色谱法测定玉米和甘蔗中阿特拉津残留量[J]. 预防医学情报杂志, 2001, 20(01): 84-85.
- Xie BJ, Fang YQ, Xiang SX. Gas chromatography determination of corn and sugarcane atrazine residues [J]. J Prev Med Inform, 2001, 20(01): 84-85.
- [11] 黎源倩, 牟文置, 孙成均, 等. 食品中阿特拉津农药残留量的气相色谱分析[J]. 中国公共卫生, 1995, 11(11): 514-516.
- Li YQ, Mu WZ, Sun CJ, *et al.* Gas chromatographic analysis of atrazine pesticide residues in food [J]. Chin J Public Health, 1995, 11(11): 514-516.
- [12] GB2763-2005 食品中农药最大残留量[S].
- GB2763-2005 The largest pesticide residues in food[S].
- [13] 金射凤, 周游, 张家俊, 等. 水、土壤和小麦中阿特拉津和草萘胺残留检测的前处理方法研究[J]. 南京农业大学学报, 2012, 35(6): 137-141.
- Jin SF, Zhou Y, Zhang JJ, *et al.* Preparation for determination of atrazine and napropamide in water, soil and wheat[J]. J Nanjing Agric Univ, 2012, 35(6): 137-141.
- [14] 翟增运, 王家保. 气相色谱法同时测定菜用大豆中阿特拉津和乙草胺[J]. 河南预防医学杂志, 2010, 21(10): 44-45.
- Zhai ZY, Wang JB. Determination of Atrazine and Acetochlor in Clycine max by Gas Chromatography-Mass Spectrometry [J]. Henan J Prev Med, 2010, 21(10): 44-45.
- [15] 石冬冬, 常碧影, 刘庆生, 等. 固相萃取-高效液相色谱/串联质谱法同时测定牛奶中阿特拉津及其两类代谢物的残留[J]. 分析化学研究简报, 2013, 41(01): 128-132.
- Shi DD, Chang BY, Liu QS, *et al.* solid phase extraction-High Performance Liquid Chromatography/ tandem mass spectrometry Simultaneous determination of milk atrazine and two kinds of metabolites residues[J]. Chin J Anal Chem, 2013, 41(01): 128-132.
- [16] 冯蕾, 胡晓芳, 许书军, 等. SPE-UPLC-MS 法同时检测乳制品中 11 种三嗪类除草剂的残留[J]. 上海交通大学学报, 2011, 29(02): 88-94.
- Feng L, Hu XF, Xu SJ, *et al.* Multiresidue Determination of 11 Triazine Herbicides in Milk By SPE-UPLC-MS[J]. J Shanghai Jiaotong Univ, 2011, 29(02): 88-94.
- [17] 李清波, 黄国宏, 刘孝义, 等. 阿特拉津薄层析检测方法[J]. 沈阳农业大学学报, 2002, 33(2): 112-114.
- Li QB, Huang GH, Liu XY, *et al.* Researches on thin layer chromatographic determination for atrazine[J]. J Shenyang Agric Univ, 2002, 33(2): 112-114.
- [18] 魏玲, 李越, 陈舜琮, 等. 蜂产品中氯霉素残留检测方法的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(04): 1095-1099.
- Wei L, Li Y, Chen SC, *et al.* Review on detection methods for chloramphenicol residues in bee products[J]. J Food Safe Qual, 2013, 4(04): 1095-1099.
- [19] 夏建平. 基于导电聚合物及核酸适体的电化学生物传感器的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2009.
- Xia JP. Study on electrochemical biosensor based on conducting polymer and aptamer [D]. Qing dao: Qingdao University of Science and Technology, 2009.
- [20] 张智慧, 应淑华, 史汶灵, 等. 一种新型的检测阿特拉津的酪氨酸酶传感器的研制[J]. 化学传感器, 2010, 30(03): 35-40.
- Zhang ZH, Ying SH, Shi WL, *et al.* A new tyrosinase biosensor for the determination of atrazine[J]. Chem Sensors, 2010, 30(03): 35-40.
- [21] Liu X, Li WJ, Li L, *et al.* A label-free electrochemical immunosensor based on gold nanoparticles for direct detection of atrazine [J]. Sensors Actuat B Chem, 2014, 191: 408-404.
- [22] Tran HV, Yougnia R, Reisberg S, *et al.* A lable-free electrochemical imunosensor for direct, signal-on and sensitive pesticide detection [J]. Biosens Bioelectron, 2012, 31(1): 62-68.
- [23] Ramon-azon J, Valera E, *et al.* An impedi-metric immunosensor based on interdigitated microelectrodes (IDuE) for the food sam-

- ples [J]. *Biosens Bioelectron*, 2008, 23(9): 1367–1373.
- [24] Valera E, Javier A, Barranco A, *et al.* Determination of atrazine residues in red wine samples [J]. *Food Chem*, 2010, 122(3): 888–894.
- [25] Killard AJ, Smyth MR, Grennan K, *et al.* Rapid antibody biosensor assays for environmental analysis[J]. *Biochem Soc Trans*, 2000, 28: 81–84.
- [26] Ionescu RE, Gondran C, Bouffier L, *et al.* Label-free impedometric immunosensor for sensitive detection of atrazine [J]. *Electrochim Acta*, 2010, 55(21): 6228–6232.
- [27] 李文进, 刘霞, 李荣卓, 等. 电化学传感器在农药残留检测中的研究进展 [J]. *食品与机械*, 2013, 29(04): 241–245.
- Li WJ, Liu X, Li RZ, *et al.* Progress on pesticide residues detection by electrochemical sensor[J]. *Food Mach*, 2013, 29(04): 241–245.
- [28] Mimunini M, Maschini M. Detection of pesticide in drinking water using real-time biospecific interaction analysis [J]. *Anal Lett*, 1993, 26: 1441–1460.
- [29] Farre M, Martinez E, Ramon J, *et al.* Part per trillion determination of atrazine in natural water samples by a surface plasmon resonance immunosensor [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 388(1): 207–214.

(责任编辑: 赵静)

作者简介



杨阳, 硕士研究生, 主要研究方向为食品中农药残留的 SPR 快速检测技术。
E-mail: 769968476@qq.com



刘霞, 副教授, 硕士研究生导师. 主要研究方向为食品分析与生物技术, 食品质量与安全。
E-mail: liuxiaspr@gmail.com