

农药残留检测新方法研究进展

王兆守^{1,3,4}, 刘丽花^{1,2}, 邵宗泽⁴, 陈小兰², 黄加扬¹

(¹厦门大学化学化工学院化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005; ²厦门大学化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005; ³近海海洋环境科学国家重点实验室(厦门大学), 福建 厦门 361005; ⁴国家海洋局第三海洋研究所海洋生物遗传资源重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要:介绍了农药残留检测的步骤与方法。农药残留检测主要分为4个步骤:样品的提取、净化、浓缩和检测。提取方法主要有震荡法、索式提取法、固相微萃取法、超临界流体萃取法、快速溶剂萃取法等。净化方法主要有:液-液分配净化法、柱层析法、磺化法等。浓缩方法主要有:蒸发浓缩、反渗透浓缩、K-D浓缩仪浓缩等。检测方法主要有:气相色谱-质谱联用法、荧光分析法、酶抑制法、免疫分析法、生物传感器检测法、红外光谱法、拉曼光谱法等。评述了这些方法的优点与缺陷,提出了今后的发展方向。

关键词: 农药残留; 提取; 净化; 检测

中图分类号: X 836 文献标识码: A 文章编号: 1000-6613(2008)09-1370-06

Advance in new determination methods for pesticide residues

WANG Zhaoshou^{1,3,4}, LIU Lihua^{1,2}, SHAO Zongze⁴, CHEN Xiaolan², HUANG Jiayang¹

(¹Department of Chemical and Biochemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; ²Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; ³State Key Laboratory of Marine Environmental Science (Xiamen University), Xiamen 361005, Fujian, China; ⁴Key Laboratory of Marine Biogenetic Resources, Third Institute of Oceanography State Oceanic Administration, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The determination of residual pesticides is mainly divided into four processes: extraction, cleanup, concentration and detection. The methods for extracting samples include shaking extraction, soxhlet's extraction, solid phase micro-extraction, supercritical fluid extraction, accelerated solvent extraction and so on. The cleanup methods include liquid-liquid partition process, column chromatography, sulfonation and so on. The concentration methods include evaporation and concentration, reverse-osmosis, Kuderna Danish (K-D) concentrator and so on. The detection methods include gas chromatography-mass spectrometry, fluorometry, enzyme inhibition, immunoassay, biosensor and infrared spectrometry, Raman spectrometry, and so on. The advantages and disadvantages of these methods were reviewed and the development tendency in the future was pointed out.

Key words: pesticide residues; extraction; cleanup; detection

农药大量使用造成的环境污染问题日益严重,加强对农药残留的检测研究对于合理使用农药、保护环境和保障人类健康具有重要的意义。检测方法要求具有精细的操作手段、较高的灵敏度和较强的特异性。同时,由于农药品种多、化学结构和性质各异、样品基质复杂等因素的影响,使得农药残留检测具有相当的难度,成为一项重大的研究课题。

农药残留检测技术可简单归纳为样品提取、净

收稿日期: 2008-01-25; 修改稿日期: 2008-03-18。

基金项目: 福建省青年科技人才创新项目(2007F3094)、厦门大学引进人才科研启动费项目(0000-X071C3)、近海海洋环境科学国家重点实验室(厦门大学)开放基金(MEL0603)、国家海洋局第三海洋研究所海洋生物遗传资源重点实验室开放研究基金(HY200601)及国家海洋局近岸海域生态环境重点实验室开放基金(200702)。

第一作者简介: 王兆守(1972—),男,博士,讲师。研究方向为有机污染物的生物降解。电话 0592-2186195; E-mail wzs@xmu.edu.cn。

联系人: 王兆守。

化、浓缩、检测等4个方面。

1 提取方法

1.1 振荡法

这是一种最常用的提取目标物的方法，可用于蔬菜、水果等样品。韩红新等^[1]采用此法提取测得油菜籽样品中的异菌脲农药残留含量，方法简便、快速、高效和易于净化。

1.2 索氏提取法

索氏提取法是指用适当的提取剂在索氏提取器里连续提取样品数小时的一种方法^[2]。该方法的优点是提取完全，缺陷是干扰物质多。索氏提取法因其提取完全彻底，被视为“完全提取法”，也是公认的经典提取方法。由于常用它作为其它方法提取效果的评价标准，故又称之为“标准提取法”。

1.3 固相微萃取法

这是一种非溶剂提取方法，不但简单、省时、省力、无需溶剂，而且设备小巧，占用空间小，对水中污染物的提取具有突出的优势。如顶空固相微萃取法，与吹气捕集法相比，它既可萃取挥发性样品，又可处理挥发性低的样品。其缺点是目标化合物的回收率和精密度要略低于液/液萃取。特别重要的是，固相微萃取法容易自动化及与其它方法联用。Hercegova等^[3]用固相微萃取法对婴儿食品中的农药残留量进行萃取，提取水平达到5 μg/kg。

1.4 超临界流体萃取法

超临界流体萃取法是近几年发展起来的一种化工分离方法，利用超临界状态下的流体具有高渗透能力和高溶解能力的特性，以超临界流体为溶剂，进行非极性混合物的萃取分离^[4]。与传统的提取方法相比，具有萃取过程易于调节、萃取效率高、能耗低、产物易与溶剂分离、无溶剂残留等优点。超临界流体以其独特的优势成为目前研究土壤和植物中农药残留最理想的方法。陈文团等^[5]采用超临界流体萃取方法和气相色谱法相结合测定了土壤中溴虫腈残留，平均回收率为88.33%~95.20%，最低检出质量分数为 1.0×10^{-4} mg/kg。该方法用于食品、土壤、药材中的农药残留分析具有样品前处理简单、萃取时间短、提取效率高、结果准确、重现性好等优点。

1.5 快速溶剂萃取法

快速溶剂萃取法是通过在升高的温度和压力下使用有机或极性溶剂达到萃取目的的方法。其优点是通过升高温度降低或减弱了样品基质对被分析物的作用，提高了溶剂对被分析物的溶解能力，同时，

升高的压力则保持溶剂相不变。整个萃取过程仅使用极少的溶剂(15~45 mL)，所用的时间也很短(仅需15 min左右)。张桃英^[6]运用该方法检测有机氯、有机磷类农药残留，与其它方法(如索氏提取法：1~100 g样品平均溶剂使用量200~500 mL，萃取时间为4~48 h)做了比较，表明该方法具有时间短、溶剂使用量少等优点。

在以上介绍的几种提取方法中，振荡法、索氏提取法属于传统的提取方法，在条件一般的实验室中仍是较常用的方法，它们的共同点是不需要复杂的设备，但需使用大量有机溶剂，提取时间较长；固相微萃取法、超临界流体萃取法、快速溶剂萃取法属于新发展起来的提取方法，不需要或只需要少量有机溶剂，具有快捷、重现性好等特点，是提取方法未来发展的方向，但需要较复杂的设备，成本较高，在不需大批量提取样品的情况下，在条件好的实验室可以使用。其它的提取方法还有匀浆法、超声波提取法、微波辅助萃取等。待测组分的提取通常根据农药性质和样品基质的不同，采用相应的提取方法。

2 净化方法

样品净化是指通过物理或化学手段去除提取液中干扰物质的措施。其基本原理是利用化学反应破坏干扰物，或利用提取物在互不相溶的溶剂中系数的差异排除干扰物，或利用吸附剂的吸附特性和淋洗剂的解吸附作用去除干扰物。

2.1 液-液分配净化法

基本原理是根据分配定律，即农药与杂质在不同溶剂中溶解度的差别，通常用一种弱极性溶剂和强极性溶剂组成混合溶剂进行分配。该方法适用性强、便于掌握，但存在着试剂用量大、操作繁琐、不便批量操作等缺陷。

2.2 柱层析法

柱层析法是最普遍应用的一种方法，它是将提取液中的农药与杂质一起通过一支适宜的吸附柱，使它们被吸附在具有表面活性的吸附剂上，然后用适当极性的溶剂来淋洗，农药一般先被淋洗出来，而脂肪、蜡质和色素等杂质则留在吸附柱上，从而达到分离、净化的目的。常用的活性吸附剂有弗罗里硅土(Florisil)和氧化铝。这两种吸附剂使用前都需要活化处理，然后根据农药特性进行适当减活。通常的处理方法是加入一定比例的蒸馏水。此外，硅胶、活性炭、硅藻土等也可作为吸附剂。

2.3 磺化法

利用脂肪、蜡质等杂质与浓硫酸的磺化作用,生成极性很大的物质而与农药进行分离,此法通常用于有机氯农药的净化。

其它净化方法还有薄层层析法、离子交换层析法、凝胶渗透层析法、高压液相柱净化法、低温冷冻柱法等。对难净化的样品通常将几种净化方法联合使用。未来发展的趋势应是倾向于将提取和净化一步完成。如基质固相分散法整合了传统的样品前处理中的样品匀化、提取、净化等过程,减少了试剂用量,提高了分析速度,适于自动化分析。

3 浓缩方法

在农药残留分析中,样品经过提取和净化之后,溶液的浓度一般都很稀,所以在检测前必须对其进行浓缩。在这个过程中农药最容易损失,必须选择合适的浓缩方法。常用的方法有蒸发浓缩、反渗透浓缩、K-D 浓缩仪浓缩等。

3.1 蒸发浓缩

在减压、加热条件下蒸发溶剂而实现浓缩样品,特点是速度快、简便、农药不易损失,可回收溶剂,减少环境污染。

3.2 反渗透浓缩

反渗透浓缩即反渗透膜分离,是一种使用半透膜的分离方法。分离膜是一类坚固的具有一定大小孔径的合成材料,在一定压力或电场的作用下,可使溶液中不同大小的分子或不同电性的离子有选择地通过膜,如果通过半透膜的只是溶剂,则物质得到浓缩。

3.3 K-D 浓缩仪浓缩

用 K-D 浓缩仪浓缩后,浓缩液最终被收集在底部的刻度试管里,不必进行转移,能使农药损失降低到最小程度。但由于这种方法加热面小,因而浓缩速度较慢。

其它浓缩方法还有自然挥发法、吹气法等。自然挥发法很简便,但速度慢,吹气法浓缩速度较慢,易氧化、蒸气压高的农药不能采用这种方法。蒸发浓缩是目前最普遍采用的方法,K-D 浓缩仪浓缩是较普遍采用的方法,反渗透浓缩是近 20 年来发展起来的新方法。样品浓缩是提高灵敏度的成熟方法。但近年发展起来的大体积进样技术是一种不用浓缩溶剂、有效提高灵敏度的方法。它采用比常规气相色谱法大几十到几百倍的进样量(5~500 μL),就可提高灵敏度 1~2 个数量级。

4 检测方法

样品的检测是指检测样品中的农药残留,近几年发展起来的方法有:气相色谱-质谱联用法、荧光分析法、酶抑制法、免疫分析法、生物传感器检测法、红外光谱法、拉曼光谱法等。

4.1 气相色谱-质谱联用法

这是一种应用非常广泛的检测方法:将气相色谱仪和质谱仪联用对样品进行检测分析,具有快速、简便、定性准确可靠、分离度高、分辨率高等优点。张均媚等^[7]用该法对茶叶中 12 种残留农药进行测定,最低检测限为 0.01~0.5 mg/kg。吴永江等^[8]用该法检测中药材中 16 种残留农药,检测限为 0.03~7.23 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

4.2 荧光分析法

这是一种根据氨基甲酸酯类农药在紫外光照射下能够产生荧光的机理而设计一种用于检测氨基甲酸酯类农药残留的荧光系统。该系统采用单光源、双光路结构,能够对测量信号和参考信号同时进行处理。采用所设计的筒式光纤探头激发并探测荧光,设计了相应的信号处理电路,实现了计算机管理。该法具有灵敏度高、操作简便、速度快等优点。王忠东等^[9]使用这一种方法测得氨基甲酸酯类农药最小浓度为 5×10^{-7} $\mu\text{g}/\text{L}$ 。王玉田等^[10]利用光纤式荧光光谱系统检测西维因农药残留,检测的最小限度为 2.7 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。Graciela 等^[11]用该法对呋喃基苯并咪唑、西维因、噻苯咪唑、杀鼠灵进行检测,检测限度分别达到了 0.02 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、3.9 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、0.03 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

4.3 酶抑制法

有机磷、氨基甲酸酯类农药进入机体以后,与胆碱酯酶结合,形成了不易水解的磷酰化胆碱酯酶,丧失了水解乙酰胆碱的活力,如果大多数胆碱酯酶都转变为相当稳定难以水解的磷酰化胆碱酯酶,乙酰胆碱就在体内大量蓄积,产生迟发性神经毒性使中枢神经、交感神经、运动神经和一些腺体首先兴奋而活动增强,引起运动失调等,最后转入抑制和衰竭、瘫痪,甚至中毒死亡。有机磷、氨基甲酸酯类农药可以抑制乙酰胆碱酯酶的活性,使其分解乙酰胆碱的速度变慢或停止。酶抑制法的原理是利用这一反应特性,用滤纸片或电极作为载体,将乙酰胆碱酯酶吸附在上面,加入显色剂,如果酶的活性没有被抑制,则生成的产物可以使显色剂显色,如果被测样品中含有农药残留则酶活性被抑制不能生成水解产物,显色剂不显色,根据颜色的变化或测

定酶与某种特定化合物反应的物理化学信号的变化,可判断是否存在有机磷及氨基甲酸酯类农药。此法具有操作简便、快速、无需昂贵仪器设备、测定方法易于掌握等优点。

Naoki 等^[12]也对乙酰胆碱酯酶在食品中农药残留检测方面的应用做了研究,利用这一原理制成了乙酰胆碱酯酶膜碎片,可检测到含量 0.1 mg/kg 和 0.2 mg/kg 的杀虫剂。而且检测时间短,在一个小时内即可完成。酶抑制方法检测蔬果农药残留灵敏度,准确性好,已得到广泛的运用^[13]。黄永春等^[14]将乙酰胆碱酯酶制成固化酶来检测黄瓜中氨基甲酸酯类农药,灵敏度在 0.1~0.2 mg/kg 之间。于基成等^[15]利用酶抑制法检测蔬菜中有机磷农药残留,最小检出限为 0.13~0.24 $\mu\text{g/mL}$ 。

4.4 免疫分析法

农药残留免疫分析方法是以前抗原与抗体的特异性结合为基础,把抗体作为生物化学检测器对化合物、酶或蛋白质等物质进行定性和定量分析的一门技术。按标记抗原或抗体标记物的不同可区分为放射免疫分析法(RIA)、酶免疫分析法(EIA)、荧光免疫分析法(FIA)等。由于保存期长、高敏感性、结果准确且可进行光谱分析等优点,使酶免疫分析法成为迄今为止农药残留免疫检测中应用最广泛的一种免疫分析方法^[16]。特别是酶联免疫吸附法(ELISA)法成为农药残留检测中的首选方法。ELISA 法可分为抗体包被直接竞争法、抗原包被直接竞争法和间接竞争抑制法 3 种。

4.4.1 抗体包被直接竞争法

将纯化的抗体吸附到酶联板上后,再同时加入用酶标记的农药和没用酶标记的待测农药样品,酶标记的农药和样品中同一种未标记农药与吸附在酶联板上的抗体进行竞争性结合。反应完之后,洗掉游离的部分(包括酶标记和未标记的),加入酶的底物,酶催化底物反应产生有色物质。由于抗体上结合的酶标记农药量与样品中待测农药的含量成反比,经比色测定可对待测农药进行定性定量检测。董玉华等^[17]以 DDA-BSA 为包被抗原,免疫多克隆抗血清为多克隆抗体,建立间接竞争法测定了海水样品和海洋贝类中 DDT 农药残留的含量,发现 DDT 回收率分别为 88.23% 和 93.86%~100.08%,最低检出限为 25 ng/mL。

4.4.2 抗原包被直接竞争法

将人工抗原包被到酶联板上,加入酶标记的抗体和待测农药样品,农药与抗原竞争性与酶标记的

抗体结合反应后,洗掉未结合到酶联板上的,反应板上只留下与包被抗原结合的酶标抗体。同样,加入酶的底物,产生有色物质。由于抗体结合量与样品中同种待测农药量成反比,经比色法可对待测农药进行定性定量测定。

4.4.3 间接竞争抑制法

将人工抗原包被到酶反应板后,加入抗血清和待检农药,农药与抗原竞争性与抗体结合反应,反应结束后,洗涤反应板,板上只留下与抗原结合的抗体(称为第一抗体),再加入酶标记的第二抗体,与第一抗体进行选择性的结合,洗涤后加入酶的底物。由于酶催化反应的产物量与被结合的第一抗体和酶标第二抗体量成正比,与待测样品中相应的农药量成反比,所以,可测得农药的残留量。

Bjarni 等^[18]对水中的农药进行免疫检测,其检测限度为 0.1 $\mu\text{g/L}$ 。赵肃清等^[19]运用了这个方法制成了单克隆抗体来检测农药的残留,结果表明该法快速、灵敏,以西维因为例,检测限度达到 31.6 ng/L。Zacco 等^[20]对莠去津进行检测,检测限度达到了 6×10^{-3} $\mu\text{g/L}$ 。

4.5 生物传感器检测法

这是一种利用电化学生物传感器来检测农药残留量的方法,目前方法比较成熟,最常用的是电化学酶传感器。电化学酶传感器由于结合固定化酶和电极而兼具两者的优点:对底物高度选择性和电化学电极的高灵敏度。原理为:酶电极和含被测底物的溶液一旦接触发生酶促反应,就会产生或消耗一种可被测定的电活性物质,并对电极发生响应,将化学信号转变为电信号,从而加以检测。生物传感器应用在环境、食品和农产品中农药残留检测具有检测范围广、快速、灵敏、性能稳定等优点^[21]。近年来,表面等离子共振(SPR)生物传感技术由于具有前处理简单、快捷及不用标定等优点而成为食品检测中的最新前沿技术之一。Lin 等^[22]首先把乙酰胆碱酯酶共价偶联到金纳米粒子生成的生物传感器浸入 0.05 mmol/L 乙酰胆碱(Ach)溶液中,采用局部表面等离子体共振技术成功测定在 1~100 ng/mL 范围内的有机磷农药对氧磷,而且这种传感器在 4 $^{\circ}\text{C}$ 存储 60 天仍保持活性,具有灵敏度高、稳定性好等优点。

4.6 红外光谱法

应用红外光谱法可以直接对蔬菜上的农药残留进行检测,通过农药在水中的吸收建立的模型来模拟其在蔬菜体内的吸收,这为实现对蔬菜上的农药残留进行快速检测提供了一条可能的途径。因为在

中红外农药特征吸收区域, 蔬菜中的各种色素对农药的特征吸收基本没有干扰, 农药在蔬菜汁溶液中与在标准试剂溶剂中反映出基本相同的吸收特性。李文秀等^[23]用农药敌百虫和敌敌畏的水溶液和蔬菜汁进行了中红外衰减全反射光谱实验, 实验结果表明, 在中红外波段范围内, 蔬菜中的色素几乎没有吸收, 仅在 3300 cm^{-1} 附近有微小的差异。据分析这个微小差异有可能是实验误差造成的。可见蔬菜中的色素对农药的中红外光谱的吸收没有造成影响。目前这种方法还有待进一步的研究, 但是这一方法如果研发成功, 将为农药残留检测带来极大的方便, 不用对农药进行提取就可对其进行检测, 还可以提高精确度, 应用前景非常广泛。

4.7 拉曼光谱法

傅里叶变换拉曼光谱 (FT-Raman) 采用近红外光作为激发光源, 大大地消除荧光的干扰; 在 $10\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ 范围内谱线反映生物大分子组分或结构的细微变化, 可以用于检测分子化合物的含量。该方法具有不用对样品预处理、不破坏样品、快速方便等优点。周小芳等^[24]用傅里叶变换拉曼光谱仪 (激发波长为 1064 nm) 测定梨、香蕉、苹果等常见水果中常用农药的特征拉曼光谱, 结果表明拉曼光谱能同时显示出水果和农药的特征谱, 从而可以判断出水果表面的各种农药。

以上这些检测方法中, 气相色谱-质谱联用法是目前比较权威的方法, 可以精确定性、定量多种不同种类农药。缺点是所需的仪器设备价格昂贵, 需要专业人员操作。酶抑制法检测无须大型设备和专业人员, 成本较低, 缺点是灵敏度低, 不能定量。免疫分析法检测可准确定性、定量, 特异性强, 灵敏度高, 快速简便, 适用于现场检测, 但易出现假阴性、假阳性现象, 且抗体制备较困难。生物传感器检测法响应时间短, 灵敏度高, 仪器自动化程度高, 适合现场检测, 但方法选择性有限, 生物材料固定化易失活。其它几种化学法检测操作简便、速度快、针对性强, 适合于现场检测, 但适用范围小, 仅限于果蔬的氨基甲酸酯类农药和有机磷农药残留检测。目前国际上已较多采用多残留检测技术和快速筛选检测技术, 对多种类型或同一类型农药多残留分析来说, 毛细管色谱是最有力的工具。用二维或多维毛细管柱分离的农药可达 $200\sim 300$ 种之多。

5 结 语

20 世纪 90 年代以来, 一些新的样品前处理技

术不断被引入农药残留检测中, 样品预处理越来越注重于减少各种人为因素的干扰等偶然误差及从提高设备的精确性等方面减少系统误差, 尽可能地避免样品转移的损失, 提高回收率, 同时处理技术向微量、自动化、无毒化、快速化和低成本方向发展。未来农药残留量检测的样品前处理技术的发展方向应该是尽可能地快速、精确、环保和高度自动化。采用多残留检测技术和快速筛选检测技术, 结合各种先进、高效、简单、绿色和自动化的前处理技术检测农药残留, 已成为当今农药残留检测发展的趋势。农药残留检测是一门综合性很强的学科, 涉及分析化学、电化学、生物化学、发酵化学、免疫化学等方面的学科知识, 检测结果的准确性依赖于多学科技术的发展, 所以应及时引进、吸收国际上这些领域的最新研究成果, 及时更新检测方法, 为环境保护、产品进出口和食品安全保障体系的不断完善提供技术支持。

参 考 文 献

- [1] 韩红新, 岳永德, 花日茂, 等. 异菌脲在油菜籽中残留分析方法研究[J]. 粮食食品科技, 2007, 15(6): 60-63.
- [2] 蒋国辉, 郑永权, 董丰收. 农药残留检测技术研究进展[J]. 农业质量标准, 2005(1): 32-35.
- [3] Hercegova A, Domotorova M, Matisova E, et al. Fast gas chromatography with solid phase extraction clean-up for ultratrace analysis of pesticide residues in baby food[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1084: 46-53.
- [4] 许丽娟, 柏连阳, 欧阳建文. 超临界流体萃取技术及其在农药残留分析研究中的应用[J]. 现代农药, 2006, 5(5): 13-16.
- [5] 陈文团, 钟国华, 施楚新, 等. 溴虫脲在土壤的残留动态[J]. 生态环境, 2007, 16(5): 1441-1445.
- [6] 张桃英. 农药残留检测快速溶剂萃取技术[J]. 农药科学与管理, 2004, 25(5): 7-9.
- [7] 张均媚, 薛刚, 刘伟娟. 气相色谱-质谱法测定茶叶中 12 种农药残留的方法[J]. 食品研究与开发, 2005, 26(3): 157-159.
- [8] 吴永江, 朱炜, 程翼宇. 气相色谱-质谱联用检测中药材中 16 种残留农药[J]. 中国药学杂志, 2006, 41(19): 1497-1500.
- [9] 王忠东, 王玉田, 李艳春. 基于荧光分析的氨基甲酸酯类农药残留检测系统[J]. 光学技术, 2005, 31(2): 217-220.
- [10] 王玉田, 王忠东, 关晓晶. 一种检测西维因农药残留的光纤式荧光光谱系统的研究[J]. 分析测试技术与仪器, 2004, 10(4): 210-213.
- [11] Graciela de Armas, Manuel Miro, Jose Manuel Estel, et al. Simultaneous determination of fluorophores with overlapped spectra by sequential injection analysis coupled to variable angle scanning fluorescence spectrometry and multivariate linear regression algorithms[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2002, 471: 173-186.
- [12] Naoki Nagatani, Akihiro Takeuchi, M Anwar Hossain, et al. Rapid and sensitive visual detection of residual pesticides in food using acetylcholinesterase-based disposable membrane chips[J]. *Food Control*, 2007, 18: 914-920.

(下转第 1389 页)

- [19] Oreal. Cosmetic composition containing a polyoxyalkylenated aminosilicone and a conditioner, and uses thereof: US, 6589519[P]. 2003-07-08.
- [20] Manfred K, Holger L, Sascha O, et al. Linear polydialkylorganosiloxanes having polyoxyalkylene and amino, functional groups which additionally have terminal alkoxy groups: US, 6617391[P]. 2003-09-09.
- [21] 周宇鹏, 廖宗强, 孙拥军, 等. 聚醚聚硅氧烷季铵盐嵌段共聚物的合成及其在洗发香波中的应用[J]. 有机硅材料, 2005, 19(2): 26-29.
- [22] Metha Rutnakompituk. Surface and mechanical properties of microporous membranes of poly(ethylene glycol) epolydimethylsiloxane copolymer/chitosan[J]. *Polymer*, 2006, 47: 7909-7917.
- [23] O'lenick Jr, Anthony J. Silicone based glycosides: US, 5428142[P]. 1995-06-27.
- [24] Gomes D. Gas transport properties of segmented poly(ether siloxane urethane urea) membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 281: 747-753.
- [25] Jiang W F. Synthesis of a new polysiloxane modified polyurethane [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2006, 17(5): 581-583.
- [26] 朱春风, 李伯耿, 姚明, 等. 聚硅氧烷改性聚氨酯显色基团的结构、机理与表征[J]. 高校化学工程学报, 2007, 21(1): 126-130.
- [27] Fujishiro Y, Uchida S, Sato T. Synthesis and photochemical properties of zinc-aluminum layered double hydroxide/organic UV ray absorbing molecule/ silica nanocomposites [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2004, 65: 395-402.
- [28] 路德待, 安秋凤, 黄玲, 等. 一种新型有机硅抗紫外整理剂的合成与应用[J]. 针织工业, 2005, (7): 51-54.
- [29] 王前进, 安秋凤, 李明涛. 聚醚/二苯甲酮类紫外吸收基聚硅氧烷应用性能研究[J]. 化工新型材料, 2007, 35(5): 54-56.
- [30] 黄文润. 特殊结构的有机硅表面活性剂[J]. 有机硅材料, 2005, 19(2): 38-40; 19(3): 48-50.
- [31] Lin L H, Chen K M. Surface activity and water repellency properties of cleavable-modified silicone surfactants[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2006, 275: 99-106.
- [32] Liu H J, Lin L H, Chen K M. Synthesis and surface activity of polyethylene glycolmaleic anhydride polydimethyl siloxane polyester surfactants[J]. *Colloids and Surfaces, A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2003, 215(1): 213-219.
- [33] Nunes S C, Bermudez V de Zea, Ostrovskii D, et al. Spectroscopic and structural studies of di-ureasils doped with lithium perchlorate[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53(4): 1466-1475.
- [34] Zhang Z C, Jin J J, Bautista F, et al. Ion conductive characteristics of cross-linked network polysiloxane-based solid polymer electrolytes[J]. *Solid State Ionics*, 2004, 170(3/4): 233-238.
- [35] Chaker J A, Dahmouche K, Santilli C V, et al. Local and nanoscopic structure of potassium triflate-doped siloxane-polyoxyethylene ormolytes [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, 352(32-35): 3457-3462.
- [36] Walkowiak M, Schroeder G, Gierczyk B, et al. New lithium ion conducting polymer electrolytes based on polysiloxane grafted with Si-tripodand centers[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(7): 1558-1562.



(上接第 1374 页)

- [13] 赵永福, 董学芝. 酶抑制技术检测蔬果农药残留量研究进展[J]. 分析测试技术与仪器, 2005, 11(4): 277-286.
- [14] 黄永春, 刘红梅, 裴瑞瑞, 等. 应用固化酶检测黄瓜中氨基甲酸酯类农药[J]. 环境科学, 2006, 27(7): 1469-1472.
- [15] 于基成, 边辞, 赵娜, 等. 酶抑制法快速检测蔬菜中有机磷农药残留[J]. 江苏农业科学, 2006(5): 170-172.
- [16] 王升吉, 杨崇良, 尚佑芬, 等. 免疫分析法在农药残留检测中的应用及前景[J]. 山东农业科学, 2005(4): 72-75.
- [17] 董玉华, 刘仁沿, 许道艳, 等. 酶联免疫吸附方法分析海水和贝类中的滴滴涕及代谢物[J]. 水产科学, 2007, 26(4): 229-233.
- [18] Bjarni Bjarnason, Luke Chimuka, Patrik Onnerfjord, et al. Enzyme flow immunoassay using a protein G column for the screening of triazine herbicides in surface and waste water analytical[J]. *Chimica Acta*, 2001, 4(26): 197-207.
- [19] 赵肃清, 蔡燕飞, 李军, 等. 单克隆抗体在农药残留检测中的应用[J]. 免疫学杂志, 2005, 21(3): 96-98.
- [20] Zacco E, Pividori M I, Alegret S. Electrochemical magnetoimmunosensing strategy for the detection of pesticides residues[J]. *Anal. Chem.*, 2006, 78: 1780-1788.
- [21] 蒋雪松, 应义斌, 王剑平. 生物传感器在农药残留检测中的应用[J]. 农业工程学报, 2005, 21(4): 118-122.
- [22] Lin Tsao-Jen, Huang Kuang-Tse, Liu Chia-Yu. Determination of organophosphorous pesticides by a novel biosensor based on localized surface plasmon resonance[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2006, 22: 513-518.
- [23] 李文秀, 徐可欣, 雷震霖, 等. 蔬菜农药残留检测的红外光谱法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(10): 1202-1204.
- [24] 周小芳, 方炎, 张鹏翔. 水果表面残留农药的拉曼光谱研究[J]. 光散射学报, 2004, 16(1): 11-14.