三 5 月 Journal of Beijing Technology and Business University(Natural Science Edition)

May 2012

13

专家论坛专栏

编者按:农药残留不仅是重大的农产品质量安全问题,更是涉及到现代农业发展、法律法规建设、监管机制、全社会消费观念等方面的社会问题. 为了较深入讨论农药残留问题,上期的专家论坛栏目,我们已经邀请专家,从我国农药残留的控制和管理等方面进行了阐述. 本期专家论坛,我们又特别邀请了2位专家,从国际上先进的农药检测技术,美国和欧盟等发达国家和地区对农药的使用和控制方法等方面进行了探讨,以期在技术、制度、措施等方面,为我国农药残留控制工作提供参考、建议和对策.

文章编号:1671-1513(2012)03-0013-06

农药残留检测新技术研究进展

桂文君

(浙江大学 农药与环境毒理研究所, 浙江 杭州 310029)

摘 要:伴随人们对食品和环境中农药残留污染问题的高度重视,农药残留的检测技术也快速发展. 综述了样品前处理方法及农药残留分析检测技术,对近年来出现的一些新技术和新动态作了简要介绍,总结了农药残留检测技术的发展趋势,以期为农药残留分析检测技术的完善与发展提供一定的参考.

关键词: 农药残留; 样品前处理; 残留检测中图分类号: TS201.3 文献标志码: A

食品安全是关系人类健康和国计民生的重大问题.由于农药使用规模不断扩大,农药残留造成的环境影响对人类健康的慢性和长期效应也日益受到人们关注,因而对农药残留的限制也越来越严格,如检测对象、种类、数量、范围、指标等诸方面都提出了更高的要求和标准.客观地讲,农药残留污染引起的食品安全问题除了作为重大公共卫生问题外,更是一个社会问题,涉及到法律法规建设、管理监督水平、食品生产经营者的素质、全社会消费观念等.然而,长期存在的科技"瓶颈"也是影响农药残留污染控制的重要因素.由于我国农业生产和食品消费的特点,目前还无法真正实现从"农田到餐桌"的全过程管理,因此市场监督和监测成了控制农药残留污染食品的最后一道关,也是最重要的一道防线.农

药残留检测技术亦成为食品安全检测技术研究的重要内容.

食品种类的多样性、样品基质的复杂性、污染源的未知性、被测成分多样性和含量的痕量性,检测手段的环保性,检测成本的经济性,以及检测结果的时效性等原因和需求,不断地考量着农药残留检测技术手段. 如何解决这些问题,满足目前越来越苛刻的要求,成为科技工作者研究的方向. 20 世纪90 年代以来,新的技术手段不断被引入农药残留分析中,主要分为2类;一是样品前处理技术,二是信号检测技术.

1 样品前处理技术

农药残留分析中,样品前处理要求尽可能完全 提取其中的待测组分,还要求尽可能除去与目标物

收稿日期: 2012-03-10

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目(Y5110109).

作者简介: 桂文君,男,副教授,博士,主要从事农药残留、农药免疫化学和农药环境毒理学方面的研究.

同时存在的杂质,以减少对检测结果的干扰,避免对检测仪器的污染. 样品前处理是农药残留分析过程中重要步骤之一,它是保证测定结果的准确性、可靠性和重现性的重要因素[1].

1.1 样品前处理技术种类

在农药残留检测领域,传统的样品提取、净化前 处理技术包括震荡浸提、匀浆、索氏提取、超声波提 取、液-液分配、柱层析、薄层层析和离心等方法[2]. 这些技术尽管不需要昂贵设备,但其程序繁琐,费时 费力,且容易造成误差,大量使用有机溶剂很容易对 环境造成污染. 但由于样品基质背景复杂,被测成 分浓度低,传统的前处理过程繁琐、回收率不稳定. 随着色谱技术的发展,一些快速、高效、环保、自动化 的样品前处理技术如固相萃取(solid phase extraction, SPE)、固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)、超临界流体萃取(supercritical fluid extraction, SFE)、微波辅助萃取(microwave assisted extraction, MAE)、快速溶剂萃取(accelerated solvent extraction, ASE)、基质固相分散萃取技术(matrix solid phase dispersion, MSPD)、凝胶渗透色谱 (gel permeation chromatography, GPC)、免疫亲和层析 (immunoaffinity chromatography, IAC)、分子印迹聚 合物萃取(molecularly imprinted solid phase extraction, MISPE)等[3]被引入农药残留分析,目前已取得广泛应 用. 目前的农药残留分析前处理技术日臻成熟,近年来 研究较多的是 SPE、SPME、IAC、MISPE 等技术.

1.2 样品前处理技术新进展

1.2.1 固相萃取技术

SPE 是进行样品净化和浓缩的一项前处理技术,由液固萃取和液相色谱技术相结合发展而来的. 该技术所需有机溶剂少、便捷、安全、高通量、净化效果好、回收率高和重现性好等,已广泛用于萃取、浓缩和净化样品中的半挥发和不挥发性化合物. 该技术特别适合于高灵敏度检测器的配套使用. 最近,有研究者利用铁矿物和磁性铁氧化物如 Fe_3O_4 和磁赤铁矿 $(\gamma-Fe_2O_3)^{[4]}$ 、超顺磁性的氧化铁纳米粒子(super paramagnetic iron oxide nano particles,SPIONs)开发了磁性固相萃取(magnetic solid phase extraction,MSPE)技术,用于农药、兽药等多种有机和无机污染物的分析[5].

1.2.2 固相微萃取技术

SPME 目前主要与气相色谱 (gas chromatography, GC) 联用,用于挥发性农药残留量检测^[6-7],

对于难挥发性农药,则对检测仪器要求较高,需要具备进样器(气化室)瞬间快速升温的功能. 近年来,有学者开发了 SPME 与液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)联用技术,弥补了这方面的不足^[8]. 但与 HPLC 联用不如与 GC 联用广泛,主要原因是液相吸附剂和接口的选择余地小,液相的平衡时间较长,自动化程度不够等.

由于该方法取样量极少,仅适用于均匀样品的分析,对于非均匀样品的检测,准确性不够. 因此,目前应用较多的是 SPME 与 GC/MS 联用,用于定性分析. 另一方面,对于一些难获得的、珍贵样品的检测,SPME 又有很大的优势,故该技术近年来也颇受重视. 新的研究重点主要在以下几个方面^[9]:研究具有更高萃取效率、更好的选择性和稳定性的新的涂载体;开发可能改善萃取过程的新设备;研究SPME 相关的方法;研究新的校正方法;研究 SPME 应用领域的拓展. 一些纳米材料被用于 SPME 涂层的开发,如多壁碳纳米管^[10-12],纳米 TiO₂^[13],纳米 SiO₂^[14],电纺纳米纤维^[15-16]等. 总体上商品化的SPME 涂层种类较少,而且选择性有限,在复杂样品分析中的应用受到了限制.

1.2.3 免疫亲和色谱技术

IAC 是一种将免疫反应与色谱层析原理相结合的分离方法,即基于免疫反应的基本原理,利用色谱的差速迁移理论,实现样品的分离净[17].使用时把抗体固定在适当的担体上,样品中待测组分利用与吸附剂上的抗体发生抗原-抗体结合反应而被保留在柱上,再用适当溶剂洗脱下来,达到净化和富集目的.因此,它也被很多学者视为是 SPE 技术的发展.它的特点是具有高度的选择性.该技术首先需要制备相应的高亲和性、高特异性抗体,而这种抗体的制备不是件容易的事,免疫亲和柱的运输、保存一般也需要低温条件,因而它的应用受到一定的限制.近年来已开始应用于部分生物农药残留分析的样品前处理.

1.2.4 分子印迹固相萃取技术

MISPE 是用于制备合成受体的一种新技术. 其首先使拟被印迹的分子(模板分子)与功能单体键合, 然后与交联剂反应生成聚合物, 再将印迹分子从聚合物中洗脱出来, 聚合物分子内部就留下了被印迹分子的空穴, 这种具有分子空穴的聚合物(molecularly imprinted polymer, MIP)—旦与被印迹的分子再次相遇, 就会发生物理吸附. MIP 具有构效预定性、特异识别性和广泛实用性等特点[18], 又被称

为"塑料抗体". MIP 与 SPE 相结合,被广泛应用于固相萃取、固相微萃取、膜萃取等样品前处理技术,已成为当前样品前处理方法研究的一个热点.

Chimuka 等^[19]将膜辅助溶剂萃取-分子印迹吸附技术联用(membrane assisted solvent extraction and molecularly imprinted solid phase extraction, MASPE-MISPE),用于测定食品中三嗪类农药多残留;Turiel等^[20]利用特丁津印迹聚合物对环境水和底泥样品中的微量氯代三嗪类农药进行选择性富集,除扑灭津外(回收率为53%),所有的三嗪类化合物回收率都高于80%.

MI-SPE 存在一定的局限性:吸附容量低、抗大分子干扰能力差、水相中选择性差以及模板分子渗漏.为解决这些问题,近年来出现了纳米分子印迹聚合物、限进介质-分子印迹聚合物、水相识别分子印迹聚合物等新型固相萃取 MIP 材料.目前主要处于实验室研究性阶段,真正能用于小分子污染物检测的产品很少.

2 检测技术

2.1 理化分析技术

2.1.1 理化分析技术种类

理化分析技术又称为仪器检测技术,食品中农药残留仪器检测技术多种多样,大体可分为1)光谱技术,包括紫外-可见光谱法、红外光谱法、荧光光谱法、拉曼光谱法、化学发光光谱法、共振光散射光谱法、原子发射光谱法、原子吸收光谱法等;2)色谱及色谱-光谱联用技术,包括薄层色谱法、气相色谱法、高效液相色谱法、毛细管电泳法和毛细管区带电泳法、超临界流体色谱等;3)质谱及色谱-质谱联用技术,包括气-质联用法和液-质联用法等.事实上,目前的仪器检测方法一般均结合了多种技术手段,类别界限趋向于模糊.

2.1.2 仪器检测新技术研究进展

在众多的检测技术中,应用最为广泛的当属色谱技术.由于色谱检测技术具有良好的检测灵敏度、准确性、精密性以及相对较低的价格,仍然是我国农药残留分析的支柱技术,但在世界范围内,色谱-质谱联用技术已成为主导检测技术.最近 10 年来,随着国民经济的发展,色谱-质谱联用技术在我国农业、化工、医药等多个领域得到了迅速的应用发展.近年来农药残留分析领域的仪器检测技术研究进展主要有以下 5 个方面. 1) 近红外光谱技术,这

是近年来快速发展的新型、便携式近红外光谱检测技术,它的研究和应用为农药残留的检测提供了广阔的途径;2)三维荧光技术、化学计量-荧光光谱法等也被应用于农药残留的测定;3)最近有研究者将一种新的远红外光谱测试技术——基于飞秒激光器的太赫兹时域光谱技术应用于灭多威和乙氧氟草醚两种农药的残留检测并获得了成功[19];4)上世纪90年代出现了全二纬气相色谱法,以其高效性、高分辨性、定性更可靠性等优点逐渐受到人们的关注;5)近年来一些仪器公司推出了超高效液相色谱,它比一般的HPLC具有更高的分离效果和更快的分析速度.因而该技术倍受推崇,但因价格高,国内普及尚待时日.

总而言之,近20年来,仪器检测技术研究进展不是很明显,主要方向是检测仪器的小型化、便携式,以及多技术的联用.

2.2 其他快速测定技术

由于仪器分析方法费用相对昂贵,前处理步骤 繁琐、溶剂消耗量大,耗时长、需要专门的仪器设备 和操作人员,当需要对大量样品进行低成本快速筛 选时就显得力不从心. 因此人们迫切希望有一种简 单、快速、灵敏及价廉的检测技术能在野外和实验室内 进行大批量的筛选试验. 因此,近年来,一大批农药残 留快速分析方法涌现出来,如酶抑制法、免疫化学法、 生物传感器技术、分子印迹技术,生物受体技术等.

2.2.1 生物活体测定技术

目前利用生物活体开展农药残留检测的主要是发光细菌.曹丙花等^[21]利用发光菌进行农药残留检测,最小检出浓度为 3 mg/L,已能用于检测甲胺磷、敌敌畏等常用有机磷农药.该方法存在定量不够准确,不能区分农药品种等缺点,但它具有快速、简便、灵敏、价廉的特点,在定性、半定量的现场快速检测中逐渐显现出了其优势.随着食品工业的发展,采用发光细菌法检测食品安全性作为一种快速的初筛方法,已逐渐受到人们的广泛关注^[22-23].

2.2.2 酶抑制法

酶抑制法主要有3类,胆碱酯酶抑制法、植物酯酶(phytoesterase)抑制法和有机磷水解酶(organophosphorus hydrolase, OPH)法,其中胆碱酯酶抑制法应用最为普遍,能够检测有机磷和氨基甲酸酯两类农药,与传统的仪器分析方法相比,酶抑制法农药残留快速检测技术在成本、时间、检测速度等方面都具有明显的优势.近几年,特别是比色法的应用,在

欧美等国家已被推广使用. 我国上世纪 90 年代初期曾大力推广,但在使用过程中发现了一些问题,如酶获得不易、不易保存、灵敏度不高等,因此其应用受到很大限制,目前主要用于农残普查和防止农药残留的急性中毒等方面.

2.2.3 免疫分析法

农药残留免疫分析方法(immunoassay,IA)是以 抗原与抗体的特异性、可逆性结合反应为基础,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,具有常规理化 分析技术无可比拟的选择性和高灵敏度,常适宜于 复杂基质中痕量组分的分析. 自 20 世纪 80 年代 初, Hammock 等首先将免疫分析应用于农药残留分 析以来,该法得到不断改进和发展,并涌现出诸多各 具特色的免疫分析方法,如放射免疫分析法(radio immunoassay, RIA)、酶免疫分析法(enzyme immunoassay, EIA)、荧光免疫分析法(fluorescence immunoassay, FIA)、化学发光免疫分析法(chemiluminescent immunoassay, CLIA)、等. 由于免疫化学分析技 术具有简单、快速、灵敏及价廉的检测技术能在野外 和实验室内进行大批量的筛选试验等优点,已经成 为农药残留分析领域中最有发展和应用潜力的痕量 分析技术之一[24-26].

到目前为止,国外已开发了100余种农药的免疫化学分析方法. AOAC 推荐了四十余种农药的商品化试剂盒,其中除草剂最多,杀虫剂次之,杀菌剂和植物生长调节剂较少;应用对象主要是水样和土样,在植物样品和食物样品中应用较少;试剂盒的方法以酶免疫分析法为主,尤其是酶联免疫分析法(enzyme-linked immunosorbent assay, ELISA)应用的最为广泛. 从近年来的文献报道看,FIA和 CLIA技术发展较快. 国内研究从上世纪90年代中后期开始起步,迄今已有近百种农药的人工抗原和高亲和力的特异性抗体制备及相关测定方法进行食品和环境样品中痕量农药分析的报道.

免疫化学分析技术尽管有其很大的优点,但同样存在一定的不足:1)并非所有农药都适合开发免疫化学分析技术;2)抗体制备难度较大,开发费用高,开发时间较长;3)抗体一般具有很高的特异性,只适用于单一农药残留量的检测分析,不适合应用于多残留分析,这也是免疫化学分析所面临的技术性"瓶颈". 尽管目前有很多报道该技术用于农药多残留分析,但检测对象一般不超过5种农药. 此外,

我国农药残留免疫化学分析技术的发展还面临着一个政策性"瓶颈":我国尚未制定农药残留免疫快速检测方法标准,亦未有相应的监管机构或体系.因此,迄今未有农药残留免疫快速测定试剂盒等国产化商品.

2.2.4 生物传感器法

生物传感器(biosensor, BS)也是农药残留快速 检测技术研究的热点.是利用生物活性物质,如酶、 抗原、抗体、细胞、组织等作为传感器的识别元件,与 样品中的待测物质发生特异性反应,通过适当的换 能器将这些反应(形成复合物、发色、发光等)转换 成可以输出检测的信号(电压、频率等),通过分析 信号对待测物进行定性和定量检测.

农药残留分析应用的有酶生物传感器和免疫传感器等. 酶生物传感器研究得较多的是基于胆碱酯酶分子识别元件的电化学生物传感器. 如魏福祥等^[27]、Vakurova A等^[28]先后用乙酰胆碱酯酶生物传感器法测定蔬菜水果中机磷农药残留,效果理想. Brecht等^[29]采用光学转换器已成功地作为直接、无标记物免疫探针应用于农药残留检测. Alexandra等^[30]将免疫传感器与流动注射分析技术结合,建立了流动注射免疫分析(flow injection immunoassay, FIIA)用于 DDT 的检测.

目前生物传感器已经在美国等国家被广泛应用于农药残留检测上.我国近几年也加快了步伐.加大了对生物传感器研究和应用的力度,可以预见,随着性能的日趋成熟和品种的不断增加,生物传感器在农药残留分析中具有广阔的应用前景.但由于生物传感器是一门跨学科的高新技术,起步较晚,其研制过程有诸多难点,在实际推广应用前还有许多待探索和改进的地方.现阶段,生物传感器的发展还存在很多问题:影响生物传感器的因素复杂而多样,这使得它的有效使用时间很短、稳定性差、精确度和灵敏度不容易把握,因此,很难批量生产并应用到工业中.

2.2.5 分子印迹技术

MIP 具有亲和性和选择性高、抗恶劣环境能力强、稳定性好、使用寿命长、应用范围广等特点,除了可用于样品前处理还,还可用于检测. 例如, Xie 等^[30]通过表面印迹的方法制备毒死蜱的 MIP,结合到化学发光反应中,用于检测蔬菜样品中的毒死蜱. 结果显示,其对毒死蜱的 LOD 值达到 0. 92 nM,是常规发光反应的 2 倍,且重复使用 200 次以上性质没有发生改变. Zhao 等^[32]通过沉淀聚合法制备草甘

膦的印迹聚合物,然后将其固定于微板表面,制成化学发光分子印迹传感器,这种传感器可以在 10 分钟内同时进行 96 次独立测量,其对草甘膦的 LOD 值可以达到 0.046 μg/mL. 此外,还有对对硫磷、三唑磷、敌敌畏等的 MIP 研制报道^[33-35].

总体而言,MIP 用于农药残留检测领域,虽取得过较好结果,尚不太成熟,有待进一步的提高.

2.2.6 受体-配体技术

在环境内分泌干扰物快速筛选研究中,利用雌激素受体的体外结合分析是首选第一级筛选试验.而目前已知的环境内分泌干扰物大部分属于农药.因此,此技术也可用于农药残留检测,而且具有很大的优势,即可同时检测生物作用机制相同一类农药.目前基于人雌激素受体的筛选试剂盒已经商品化,也有学者开展基于乙酰胆碱受体技术的烟碱类农药残留快速检测方法研究,但尚未见有成功的报道.

3 总结与展望

伴随其他学科的发展,越来越多的新技术被应 用到农药残留检测分析中.农药残留检测方法日趋 完善,采用多残留检测技术和快速筛选检测技术,结 合各种先进的、各具特色的前处理技术检测农产品 中农药残留量已成为当今的发展主流,并向简单、快 速、灵敏、低成本、易推广的方向发展.

参考文献:

- [1] 王新雄,成秀娟,徐伟松,等.农产品农药残留检测技术的研究进展[J].广西农业科学,2009(39):700-704.
- [2] 曾祥斌. 农药残留检测前处理方法初探[J]. 农业科技与装备,2011(2):47-49.
- [3] 刘传德,周先学,王志新. 我国蔬菜水果农药残留检测技术发展动向和质量安全控制对策[J]. 北方园艺,2010(11):210-213.
- [4] Aguilar-Arteaga K, Rodriguez J A, Barrado E. Magnetic solids in analytical chemistry: a review [J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 674: 157-165.
- [5] Hsu C C, Whang C W. Microscale solid phase extraction of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in water and guava fruit extract using alumina-coated iron oxide nanoparticles followed by capillary electrophoresis and electrochemiluminescence detection[J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(49): 8575-8580.

- [6] 耿星,郭寅龙. 固相微萃取/气相色谱/质谱联用技术 在农药残留物分析中的应用[J]. 分析测试技术与仪 器,2001,7(4): 230-235.
- [7] 魏立青,郭杰. 固相微萃取(SPME) GC/MS/MS 法检测环境中的有机磷杀虫剂[J]. 刑事技术,2004(5): 31-35.
- [8] Chen J, Pawliszyn J. Solid phase microextraction coupled to high-performance liquid chromatography [J]. Anal Chem, 1995, 67(15): 2530 2533.
- [9] Nerin C, Salafranca J, Aznar M, et al. Critical review on recent developments in solventless techniques for extraction of analytes [J]. Anal Bioanal Chem, 2009, 393:809.
- [10] 汪雨,支辛辛,张玲金.利用碳纳米管固相萃取气相 色谱法对水中有机氯农药和多氯联苯的测定[J].分 析测试学报,2008,27(5);493-496.
- [11] Du Dan, Wang Minghui, Zhang Jianming, et al. Application of multi-walled carbon nano tubes for solid-phase extraction of o rganopho sphate pesticide [J]. Electrochemistry Communications, 2008, 10(1):85 89.
- [12] Amjad H E, Ahmad A I, Jamal A S. Effect of oxidation and dimensions of multi-walled carbon nano tubes on solid phase extraction and enrichment of som e pesticides from environmental waters prior to their simultaneous determination by high performance liquid chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1164 (1 2):25 32.
- [13] 金会会,范支束,赵广超. 壳聚糖/nano-TiO₂/TiO₂ solgel 固相微萃取膜的制备及其应用[J]. 安徽师范大学学报:自然科学版,2009,32(3);244-248.
- [14] 郑向华,黄佳蓉,吴雅玲,等. 纳米 SiO₂ 膜新型萃取头固相微萃取测定蔬菜中 5 种农药残留的研究[J]. 分析试验室,2009(8):75-78.
- [15] 郑春慧,杨立刚,姚志云,等. 白菜中有机磷农药的电纺纳米纤维固相萃取-高效液相色谱法测定[J]. 分析测试学报,2009,128(18):926-930.
- [16] 姚志云,杨立刚,郑夺慧,等. 电纺纳米纤维固相萃取 拟除虫菊酯的研究[J]. 化学通报,2009,72(9):845 -848.
- [17] 高立勤,左文坚. 免疫亲和色谱及其在生物样本分析中的应用[J]. 国外医学药学分册, 2000, 27(2): 107-111.
- [18] 李萍. 氨基甲酸酯农药残留分析方法[J]. 国外医学卫生学分册, 1999, 26(6): 366-370.
- [19] Chimuka L, van Pinxteren M, Billing J, et al. Selective extraction of triazine herbicides based on a combination of membrane assisted solvent extraction and molecularly imprinted solid phase extraction [J]. Journal of Chroma-

- tography A, 2011, 1218(5): 647 653.
- [20] Turiel E, Martin-Esteban A, Fernandez P, et al. Molecular recognition in a propazine-imprinted polymer and its application to the determination of triazines in environmental samples [J]. Analytical Chemistry, 2001, 73 (21); 5133-5141.
- [21] 曹丙花,侯迪波,颜志刚,等. 基于太赫兹时域光谱技术的农药残留检测方法[J]. 红外与毫米波学报,2008,27(6):429-432.
- [22] 杨大进. 农药残留生物快速检验方法[J]. 中国食品 卫生杂志,1998,10(2):38-40.
- [23] 朱丽梅. 生物检测方法在农药残留检测中的应用 [J]. 南京农专学报,2003,19(3):42-46.
- [24] 凌云,赵渝,徐亚同,等.发光细菌法在食品安全性检测中的应用[J].食品与生物技术学报,2005,24(6);106-110.
- [25] Conaway J E. New trends in analytical technology and methods for pesticide residue analysis [J]. Journal-Association of Official Analytical Chemists, 1991, 74(5): 715-717.
- [26] Goodrow M H, Harrison R O, Hammock B D. Hapten synthesis, antibody development, and competitive inhibition enzyme immunoassay for s-triazine herbicide [J]. J. Agric. Food Chem., 1990, 38, 990 – 996.
- [27] 魏福祥, 韩菊, 刘庆洲, 等. 胆碱酯酶生物传感器测定有机磷农药敌敌畏[J]. 河北科技大学学报, 2003,24(4):92-94.
- [28] Vakurova A, Simpsona C E, Dalya C L, et al. Acetylcholinesterase-based biosensor electrodes for organophosphate pesticide detection I. Modification of carbon surface for immobilization of Acetylcholinesterase [J]. Bio-

- sensors and Bioelectronics, 2004, 20:1118 1125.
- [29] Brecht G G. Label free optical immunoprobes for pesticide detection [J]. Analytica Chemica Acta, 1997, 347:219-233.
- [30] Alexandra E B, Fabiana F, Sergei E, et al. Development of a heterogeneous chemiluminescent flow immuno-assay for DDT and related compounds [J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 453:43-52.
- [31] Xie C, Li H, Li S, et al. Surface molecular imprinting for chemiluminescence detection of the organophosphate pesticide chlorpyrifos [J]. Microchimica Acta, 2011, 174: 311-320.
- [32] Zhao P N, Yan M, Zhang C C, et al. Determination of glyphosate in foodstuff by one novel chemiluminescencemolecular imprinting sensor [J]. Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2011, 78(5): 1482-1486.
- [33] Huang Y, Lian H, Sun X, et al. Preparation and electrochemical characters of parathion molecule imprinted polymeric sensors [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2011, 27(1): 28-33.
- [34] Xie C, Zhou H, Gao S, et al. Molecular imprinting method for on-line enrichment and chemiluminescent detection of the organophosphate pesticide triazophos [J].

 Microchimica Acta, 2010, 171(3-4): 355-362.
- [35] Xu Z, Fang G, Wang S. Molecularly imprinted solid phase extraction coupled to high-performance liquid chromatography for determination of trace dichlorvos residues in vegetables [J]. Food Chemistry, 2010, 119 (2): 845-850.

Recent Advances in Residue Detection of Pesticide

GUI Wen-jun

(Institute of Pesticide and Environmental Toxicology, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Abstract: Along with the pollution of pesticide residue in environmental and food stuff being highly valued, its detection method is being rapidly developed. The sample pretreatment methods and residue detection technology were reviewed in this paper, some new technologies and developments in recent years were also briefly introduced, and the development trend of residue detection technology for pesticide were summarized. The reviewe was expected to provide certain reference to the development and improvement of pesticide residues detection.

Key words: pesticide residue; sample pretreatment; residue detection