拟除虫菊酯及其代谢物免疫检测的研究进展

胥传来[1]， 陈秀金[1,2]， 任国艳[2]
（1. 江南大学食品学院，江苏 无锡 214122；2. 河南科技大学 食品与生物工程学院，河南 洛阳 471003）

摘要：作者主要介绍了检测拟除虫菊酯类农药及其代谢物的酶联免疫法和荧光免疫法。通过应用新型纳米材料（如磁纳米粒子，镧系发光纳米材料）以及噬菌体展示技术提高免疫检测的灵敏度，并对拟除虫菊酯类农药及其代谢物免疫检测的发展方向进行了展望。

关键词：拟除虫菊酯；酶联免疫法；荧光免疫法；新型纳米材料；噬菌体展示技术；检测
中图分类号：TS 201.6　**文献标志码**：A　**文章编号**：1673－1689(2012)03－0238－09

Research Progress of Immunoassays Detection for Pyrethroid Pesticides and Their Metabolites

XU Chuan-lai[1]， *CHEN Xiu-jin*[1,2]， *REN Guo-yan*[2]
(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Food and Biological Engineering Institute, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

Abstract: In this review manuscript, the methods of immuno-assay detection for pyrethroid pesticides and their metabolites were mainly introduced including enzyme-linked immunosorbent assays(ELISAs) and fluorescence immunoassays(FIA). In addition, the application of novel nano-materials (such as magnetic nanoparticles , lanthanide light-emitting nano-materials) , as well as phage－displayed technology were used to improve the sensitivity of immunoassay. Finally, the development trends of immuno－assay detection for pyrethroid pesticides and their metabolites were discussed.

Key words: pyrethroid pesticides, ELISAs, FIA, novel nano-materials, phage-displayed technology, detection

拟除虫菊酯类(Pyrethroids)农药是20世纪70年代根据除虫菊酯结构仿生而成的一类杀虫剂，如甲氰菊酯(fenpropathrin)、氯菊酯(permethrin)、氯氰菊酯(cypermethrin)和溴氰菊酯(deltamethrin)等，具有光稳定性、高效、低毒和残效时间长等优点，目前已被广泛应用于农业、林业、牧业、水产养殖、家庭的害虫防治。随着高毒有机磷农药的禁用，拟除虫菊酯杀虫剂得到了更加广泛地应用，但同时也带来了农产品的药残和环境污染问题。据报道，这已经成为我国农副产品出口的重要限制因素之一。同时，由于拟除虫菊酯对于一些非目标生物如蜜蜂、家蚕及天敌昆虫和鱼、虾、鳖等水生生物的毒性也比较大，因此，研拟除虫菊酯类农药的痕量检测方法具有十分重要的意义。另外，了解拟除虫菊酯类农药在环境和生物体内的残留变化，研究它们在自然界和生物体中主要代谢产物的检测也

收稿日期：2012－02－28
基金项目：国家自然科学基金项目(31000765)。
作者简介：胥传来(1965－)，男，江苏盐城人，工学博士，教授，博士研究生导师，主要从事食品安全检测方面研究。
E-mail：xcl688@163.com

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

是十分重要的。

拟除虫菊酯类农药及其代谢物的传统检测方法有气相色谱法（GC）[1-2]、高效液相色谱法（HPLC）[3-4]，色谱和质谱的联用技术[5-7]、毛细管电泳法[8]等，但是这些仪器分析方法需要经过繁琐的样品提取、净化和衍生化等处理，复杂的样品前处理不仅耗时费钱，而且会造成痕量拟除虫菊酯类农药丢失。此外，这些传统的农残分析方法很难实现快速、低成本、高通量和现场检测的要求，而免疫学分析方法正好可以弥补这些不足，所以近年来得到了迅猛的发展，其中酶联免疫检测技术发展的最快。因此，作者重点介绍拟除虫菊酯类农药及其代谢物的酶免疫分析法，同时对用于拟除虫菊酯类农药及其代谢物免疫检测的新纳米材料和新技术也进行了简述。

1　拟除虫菊酯类农药及其代谢物的酶联免疫法

1.1　拟除虫菊酯类农药

目前，许多拟除虫菊酯类农药残留分析的酶联免疫法已经建立[9-30]，文献采用 ELISA 种类、抗体类型、检测限和检测样品见表 1。

表 1　关于拟除虫菊酯类农药残留分析的 ELISAs

Tab. 1　ELISAs of analysis for pyrethroid pesticide residues

目标物	ELISAs	抗体类型	IC50/（μg/L）	LOD/（μg/L）	检测样品	文献
氯菊酯	cELISA	MAb	1.5	—	肉	Stanker 1989[9]
	cELISA	MAb	10	1.5	小麦粉	Skerritt 1992[10]
丙烯菊酯	IcELISA	PAb	46	—	—	Pullen 1995[11]
生物丙烯菊酯	cELISA	PAb	—	—	草莓	Mohammed2006[12]
甲氰菊酯	cELISA	PAb	20	2.5	—	Ingrid Wengatz1998[13]
顺式氰戊	IcELISA	PAb	30	3	水	Guomin Shan 1999[14]
功夫菊酯	IcELISA	PAb	37.2	4.7	水	HongBin Gao2006[15]
联苯菊酯	IcELISA	PAb	2000	16		Li Bo 2008[16]
氯氰菊酯	IcELISA	PAb	—	40	油	Mikaela Nichkova2009[17]
	IcELISA	PAb	—	—	白酒	Eun－Kee Park2004[18]
溴氰菊酯	IcELISA	MAb	20	1.2	沙湖水	Ye Kong 2010[19]
	IcELISA	PAb	21	1.0	河水	Hu－Jang Lee2002[20]
	cELISA	MAb	0.5	0.08	—	Anne－Laurence Q1998[21]
氰戊菊酯	IcELISA	MAb	94.5	8.8	水	Juan Jiang 2010[22]
	cELISA	PAb	9	0.5	茶叶	Yang Song2011[23]
Ⅰ型拟除虫菊酯	IcELISA	PAb	氯菊酯 30	—	工业水	Takaho
			苯醚菊酯 20			Watanabe2001[24]
Ⅱ型拟除虫菊酯	IcELISA	PAb	氯氰菊酯 78	—	工业水	Sally K. Mak 2005[25]
			氟氯氰菊酯 205			
			氯氟氰菊酯 120			
			溴氰菊酯 13			
			顺式氰戊菊酯 6			
			氰戊菊酯 8			

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

续表 1

目标物	ELISAs	抗体类型	IC50/(μg/L)	LOD/(μg/L)	检测样品	文献
			氟胺氰菊酯 123			
	IcELISA	PAb	苯醚氰菊酯 4.58	苯醚氰	太湖水	X. L. Hao2009[26]
			甲氰菊酯 5.62	菊酯		
			溴氰菊酯 7.08	0.1		
			氯氰菊酯 10.72	菊酯		
			氟胺氰菊酯 19.95	菊酯		
			顺式氰戊菊酯	菊酯		
			28.18	菊酯		
	IcELISA	PAb	氯氰菊酯 23.2		西湖水	Xiao Liang2011[27]
			溴氰菊酯 24.5			
			顺式氰戊 25.1			
	cELISA	PAb	溴氰菊酯 20		桃子、绿茶	Yang Lu 2010[28]
			氯氰菊酯 16		绿茶	
			氟胺氰菊酯 11			
			氰戊菊酯 15			
			甲氰菊酯 20			
I 型和 II 型			≤5(溴氰菊酯、氯氰菊酯、氟胺氰菊酯、氰戊菊酯、苯醚菊酯、氯菊酯、甲氰菊酯、氟氰戊菊酯)	—	河水	Junping Wang2011[29]
	IcELISA	PAb	20(氯菊酯、氯氰菊酯、功夫菊酯、溴氰菊酯和苯醚菊酯)	1.5	饮用水	Qi Zhang2010[30]

说明：cELISA：竞争酶联免疫吸附法；IcELISA：间接竞争酶联免疫吸附法；Pab：多克隆抗体；Mab：单克隆抗体；I 型拟除虫菊酯：分子中不含有氰基基团；II 型拟除虫菊酯指的是分子中含有氰基基团；IC50：半数抑制率；LOD：检测限。

建立酶联免疫分析法，关键是制备效价高，特异性好的抗体。由于拟除虫菊酯类农药是小分子化合物（相对分子质量小于 1 000），本身不具有诱导机体产生抗体的能力，往往需要和蛋白质分子偶联才能作为免疫原免疫动物，但是大多数拟除虫菊酯农药本身没有和蛋白质反应的活性基团，一般需要对目标农药分子进行改造或从头合成目标农药的结构类似物，进而与蛋白质偶联。半抗原的立体化学决定了免疫分析的特异性。据报道，关于拟除虫菊酯半抗原设计主要有 7 种情况：一是以菊酸的衍生物为半抗原[21]；二是以拟除虫菊酯水解后醇的衍生物作为半抗原[22]，三是在拟除虫菊酯的芳香族部位连上一个氨基臂[13-15,18-20]；四是在拟除虫菊酯的芳香族部位连上一个羧基臂[14-16,27]；五是在菊酯代谢物间苯氧苯甲基上连一个羧基臂[28-30]，六是将拟除虫菊酯的氰基水解后连上一个羧基臂[22]；七是在拟除虫菊酯的环丙烷部分接上一个羧基臂[25,27]。根据文献，第二种、第五种和第七种半抗原主要是用来制备群选性抗体，因为第七种半抗原比其他两种半抗原多了环丙烷结构，所以制备抗体的灵敏度

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

更高，识别的范围更窄。而第一种、第三种、第四种和第六种半抗原用来制备单一拟除虫菊酯农药的抗体，第四种半抗原和第六种半抗原应用的最多，制备抗体的灵敏度更好。可能由于半抗原和蛋白质的偶联方法不同，也可能由于不同结构半抗原，造成免疫原中半抗原的立体构型不同造成的。到目前为止，制备的拟除虫菊酯抗体以多克隆抗体为主，是因为其成本低，省时，高效价和高选择性。

对于已经建立拟除虫菊酯农药的 ELISA 方法，大多选用的是异源 ELISA，即合成免疫原的半抗原和合成包被原的半抗原不同。所以，在制备拟除虫菊酯的抗体时，往往需要合成多种半抗原，通过不同的组合筛选，才能得到效价高和灵敏度高的抗原抗体组合，建立异源的 ELISA。

现已建立的拟除虫菊酯类农药的 ELISA 方法，主要用于环境样品和农产品中的农残检测。如 Park 等[18] 对白酒中的氯氰菊酯，对白酒、红酒、苹果、香蕉、黄瓜、生菜、洋葱和桃中的氯菊酯进行了添加回收试验，得到了较好的回收率（70%）；而且样品前处理简单，直接用 40%甲醇的磷酸盐缓冲溶液进行稀释，然后直接测定。关于菊酯类农药的多残留检测目前主要对不同水样进行检测[14－15,19－20,22,24－27,29－30]，该法实现了高通量、高灵敏的菊酯多残检测，不过不同菊酯农药的交叉反应差别太大，限制了群选性抗体的进一步应用。

1.2　拟除虫菊酯类农药的代谢物

据报道，拟除虫菊酯类农药对于人类是相对安全的，但是对于长期接触农药人类是有潜在危害的，目前已经引起了人们的关注。研究表明：对于婴儿、幼儿、儿童、孕妇以及因为职业原因通过皮肤接触或者吸入菊酯农药人群的免疫系统受到一定程度的伤害（如损伤脾细胞），并具有致癌和干扰内分泌系统的作用。

由于室内的菊酯残留缺乏日照，雨淋和微生物的作用，故残效时间更长[31]。鉴于大部分商业化的菊酯农药都是酯类，进入体内会因为酯键断裂和氧化作用迅速断裂形成相应的酸（如氯菊酯生成二氯异氰脲酸，简称 cis－ and tran－DCCA）和间苯氧苯甲醇（PBOH），间苯氧苯甲醇会进一步氧化经过相应的醛，最终形成间苯氧苯甲酸（PBA）；其中间苯氧苯甲醇（PBAlc）是由 I 型菊酯形成的，间苯氧苯甲酸酐（PBAld）由 II 型拟除虫菊酯形成的，其中产物 II（DCCA）和产物 V（PBA）进一步会和甘氨酸结合；产物 VI 可能和葡糖醛酸结合形成进一步的代谢产物。详细过程[32]见图 1。

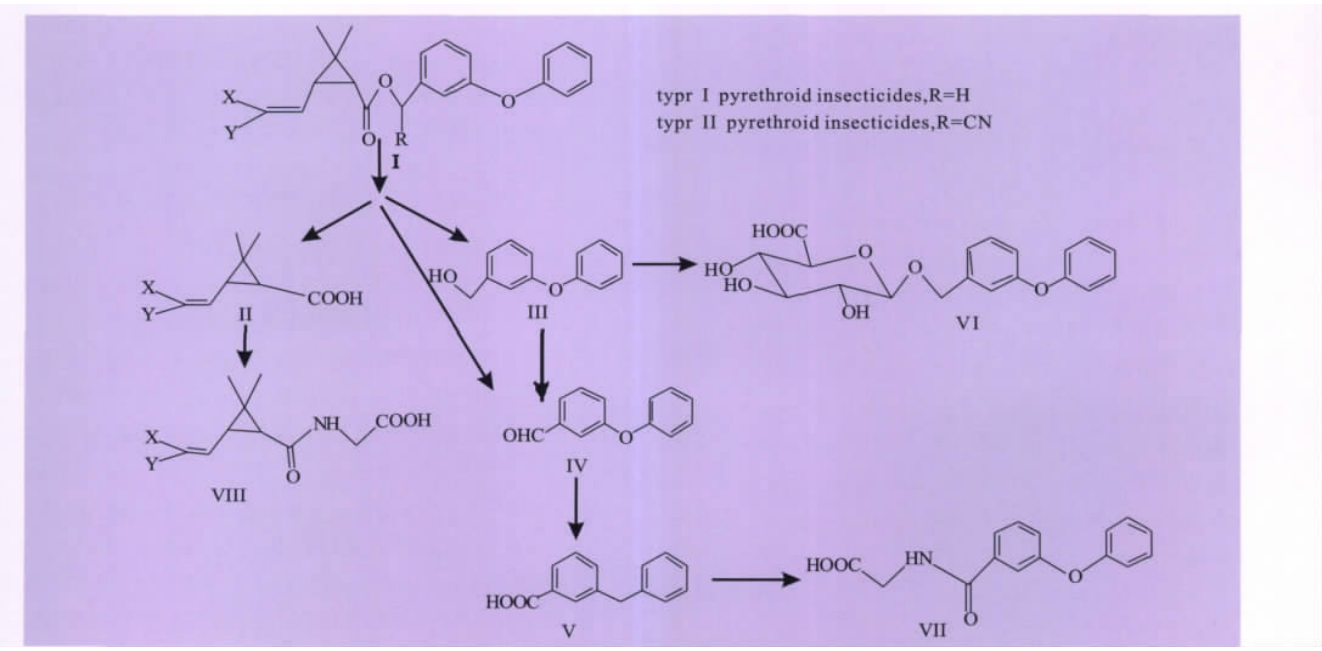

图 1　拟除虫菊酯农药在体内的主要代谢途径

Fig. 1　Major metabolic pathways of type I and II Pyrethroid insecticides in mammals

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

形成代谢产物最终都会进入尿液和血液中，其中主要代谢产物 II 和 V 可以作为接触菊酯人群尿样的生物标记，因为尿液可以避免侵入性感染，所以通常选择尿液作为样品。另外，因为拟除虫菊酯进入体内代谢后会很快排除体外，所以代谢物的检测需要在接触拟除虫菊酯后 24 h 内进行。

现已建立许多拟除虫菊酯代谢物的酶联免疫法，如 Ahn 等[33]以 DCCA-glycine，cis/tran-DCCA 作为目标物来设计半抗原建立了 ELISA 方法，得到抗体 IC50 为 0.4～2.8 ng/mL，并对接触氯菊酯的人群尿样进行检测。研究表明，该方法用于尿样的检测是可行的。Hee-Joo Kim 等人[34]以 3-间苯氧苯甲醇和葡萄糖酸的结合物(3-PBAlc-Gluc)为目标物，设计了多种半抗原，通过免疫原和包被原的组合筛选，得到抗体的 IC50 为 0.5 ng/mL。不过有人认为检测单一的 PBA 结合物用于检测菊酯农药是不够的，所以建立以 PBA 及 PBA 结合的各种偶联物为目标物的 ELISA 是必要的，这样检测菊酯农药的代谢动态将会更准确，更可靠。

2 拟除虫菊酯代谢物的荧光免疫法

近年来，世界各国对拟除虫菊酯农药残留的限量越来越严格，迫切需要科技工作者开发出更加灵敏的检测方法。目前，对于菊酯类农药代谢物的检测，大多数人都是以 3-PBA 及其结合物为目标建立的检测方法。例如 Matveeva E G[35]等人以间苯氧苯甲酸和甘氨酸结合物(简称：PBAG)为目标物，建立了一步同源免疫荧光法或荧光淬灭免疫法(Quenching fluoroimmunoassay 简称 QFIA)，其原理是利用标记荧光的半抗原和目标物竞争性地和相应抗体结合，根据分析物浓度和抗体荧光淬灭之间的关系建立标准曲线。研究表明：检测 PBAG 的 IC50 为 1.2 ng/mL，检测限为 0.25 ng/mL。该法优点在于不需要洗涤，省时，实现了对尿样简单、快速地分析。不过和 ELISA 相比，该法测定尿样中的 PBAG 的灵敏度不高，尿样背景干扰严重。后来，有人通过改变检测方式大大地提高了灵敏度，如 Kim H J 等人建立了检测 3-PBA 的非竞争流动荧光免疫法，该法和以前的同源 ELISA 方法相比，大大地提高了灵敏度。

此外，有人利用量子点作为免疫微阵列的标记物用于 3-PBA 和其他分析物的检测[36]。量子点作为生物标记具有很多优点：亮度高、光谱窄、可忽略的光淬灭、相当高产率和光稳定性。和其他荧光标记物相比，量子点最大的优势能够产生不同发射光，利用这种光谱特性可以进行多种目标物的检测。总之，上述这些方法的建立，为采用免疫传感器检测拟除虫菊酯代谢物提供了依据。

3 拟除虫菊酯代谢物基于纳米材料的检测

提高拟除虫菊酯及其代谢物的检测灵敏度，仅靠改变抗体的标记手段或检测方法还远远不够，因此，有人采用新型材料(如磁纳米粒子、化学发光纳米粒子)用于分离和标记抗体，以期提高检测的灵敏度。例如 Nichkova M[37]等人采用新型荧光材料 Eu:Gd2O3 纳米粒子来标记抗体，和其他材料相比，这种纳米粒子具有很多优良特性：具有窄的发射峰、长达 1 ms 的荧光寿命、不受生物自然荧光的干扰和光稳定性，这些特性将使其被更好地应用。该研究成功地应用了聚赖氨酸包裹的 Eu:Gd2O3 纳米粒子来借助微阵列方法和微接触印记技术建立了拟除虫菊酯代谢物 PBA 的检测方法，该法对 3-PBA 的检测限为 1.4 ng/L。和以前 ELISAs 的检测限[33-34]相比，检测限并没有提高。不过，试验表明：新型荧光材料 Eu:Gd2O3 纳米粒子作为荧光探针在微阵列技术、生物传感器技术、免疫诊断和高通量检测方面具有潜在的应用价值。

另外，Ahn K C 等[38]建立了高灵敏的化学自动发光免疫法用于检测 PBA，该方法的原理是采用 ACS:180 探针标记蛋白质(BSA)和半抗原的偶联物，然后用第二抗体(兔抗)对磁纳米粒子进行包裹，接着用抗 PBA 的抗体再与之相连，最后将连有化学发光探针的偶联物、连有特异性抗体的磁纳米粒子、样品混合竞争培养，根据发光探针反应产生的光进行定量测定。其中抗体和磁纳米粒子相连为了方便分离。试验表明：该方法对于 PBA 的 IC50 为 0.1 μg/L，比传统的 ELISA 的灵敏度(2.0 μg/L)高 20 倍，说明本研究建立的自动化学发光免疫法是灵敏的。同时该研究也对尿样中 3-PBA 进行检测，通过 C8 柱和强阴离子交换柱进行前处理，测定尿中的 PBA 的最低质量浓度为 1 μg/L；敏感的化学发光探针 ACS:180 在 15 min 内测到第一个

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

结果,接着每小时持续测定 130 个结果,表明该法适合于高通量样品的筛选。总之,该研究建立的 ACS:180 化学自动发光免疫法用于检测 3-PBA 具有高灵敏度和高通量性。

4 拟除虫菊酯代谢物基于噬菌体肽展示技术的检测

免疫分析法根据免疫原的半抗原和包被原的半抗原是否相同,可以分成同源免疫法(二者相同)和异源免疫法(二者不同)两种。通常情况下,异源免疫法的灵敏度往往更高,最好的异源 ELISA 灵敏度可提高到 13～100 倍。尽管异源免疫法比同源免疫法的灵敏度高,但是建立异源免疫法往往需要合成多种半抗原,而合成半抗原又是耗时的,繁琐的。最近研究发现,利用噬菌体展示肽技术(Phage-displayed peptides)从展示肽库中筛选的短肽可以建立敏感的异源免疫学方法,例如 Gonzalez-Techera A[39]等已经成功地建立了检测 3-PBA 的适配体肽技术,该技术以 3-PBA 多克隆抗体为目标分子,从噬菌体肽库中筛选短肽,利用短肽建立特异而敏感地异源 ELISA 法,可以使基于多克隆抗体的竞争免疫学方法的灵敏度达到最大。应用噬菌体抗免疫复合物技术(phage anti-immune complex assay,简称 PHAIA)的最大优势在于不用合成竞争的半抗原,可以建立敏感的异源 ELISA。试验表明:采用适配体肽建立的非竞争 ELISA 的灵敏度会提高 5 倍甚至更高。如 Kim H J[40]等使用了 8 个氨基酸循环形成的噬菌体展示肽库来筛选拟除虫菊酯两个主要代谢物(3-PBA or t-DCCA-glycine)多克隆抗体的适配肽,采用两种方法即 3-PBA(or t-DCCA-glycine)亲和柱或蛋白质 A 柱对多克隆抗体的适配体肽进行纯化。研究表明:从肽库中筛选的噬菌体肽,可以用于建立检测拟除虫菊酯两个主要代谢物的异源免疫法;比较两种不同的纯化方法,用半抗原亲和柱纯化多克隆抗体,建立的检测方法灵敏度更高;用蛋白质 A 纯化多克隆抗体更容易制备。和仪器分析方法相比,噬菌体 ELISAs 还是一种低成本的检测拟除虫菊酯代谢物的有力工具。总之,从噬菌体展示肽库中筛选的适配体肽可以代替竞争半抗原建立检测小分子的异源 ELISA。

免疫学方法可以被分成竞争法和非竞争法(也叫夹心法)两种。其中非竞争法主要用于检测蛋白质,具有很多优势,如灵敏度高、速度快和特异性好。但是小分子的相对分子质量太小,不适合用非竞争法进行测定。为了解决这个问题,Kim H J[41]等建立了噬菌体抗免疫复合物方法(PHAIA),实现了将非竞争免疫法用于小分子的测定。研究以 3-PBA 的多克隆抗体为目标,筛选到了抗免疫复合物的噬菌体肽 CFNGKDWLYC。结果表明:信号减半浓度(50% saturation of the signal,简称 SC50)为 0.2～0.4 ng/mL。对尿样检测,添加回收试验的回收率达到 80%～120%。该法的缺点是需要使用较多的抗体。不过研究通过使用商业化的磁珠可以大大地减少 3-PBA 多克隆抗体的使用量。此外,和经典的 ELISA 方法相比,噬菌体抗免疫复合物方法(PHAIA)的优点在于易于区分低浓度和零浓度所产生信号强度的差别。

5 展 望

目前,国内关于拟除虫菊酯及其代谢物的酶联免疫技术尚不成熟,市场还没有成熟的产品。究其原因,拟除虫菊酯农药的分子结构比较复杂,具有 3 个手性碳原子和多种光学异构体,这为其建立免疫学方法造成了一定的困难。目前,采用同源 ELISA 方法检测拟除虫菊酯及其代谢物灵敏度都比较低,往往需要通过建立异源 ELISA 方法来提高其灵敏度。而异源的 ELISA 方法的建立往往需要合成大量的半抗原,而合成半抗原对于具有生物学背景的人员来说是比较困难的。近年来,研究者通过改变标记方法如通过建立荧光淬灭免疫法、新型荧光材料 $Eu:Gd_2O_3$ 纳米粒子来标记和化学自动发光免疫法以提高灵敏度;或者利用量子点能产生不同发射光进行标记以实现对样品高通量的筛选;或者通过采用噬菌体展示肽技术筛选模拟肽建立检测拟除虫菊酯及其代谢物的异源免疫法,实现了不用合成大量的竞争半抗原,就可以大大地提高灵敏度。总之,目前拟除虫菊酯及其代谢物的各种检测方法各有利弊,像酶联免疫法由于灵敏度问题使其应用受到限制。而其他方法(如荧光免疫法、基于纳米材料的检测和噬菌体展示技术)由于技术的复杂性迄今尚未得到广泛的应用。

目前,微型传感器技术和噬菌体展示肽技术已

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

经开始用于拟除虫菊酯农药的检测，今后将会得到不断地完善和成熟。此外，应用新型纳米材料（如双功能具有磁和荧光的核壳纳米粒子[42]和新技术（如芯片技术），实现对拟除虫菊酯及其代谢物进行方便、现场、高通量和高灵敏的检测，也将是其今后的发展方向。

参考文献(References)：

[1] Elizabeth J, Avramides, Sotiris Gkatsos. A multiresidue method for the determination of insecticides and triazine herbicides in fresh and processed olives[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2007, 55: 561－565.

[2] Anselmo de Souza Pinheiro, Jailson B de Andrade. Development validation and application of a SDME/GC-FID methodology for the multiresidue determination of organophosphate and pyrethroid pesticides in water[J]. **Talanta**, 2009, 79: 1354－1359.

[3] Flavio A Pavan, Roge′rio M Dallago, Renato Zanella, et al. Determination of deltamethrin in cattle dipping baths by high-performance liquid chromatography[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 1999, 47: 174－176.

[4] Kyu Bong Kim, Michael G Bartlett, Sathanandam S Anand, et al. Rapid determination of the synthetic pyrethroid insecticide deltamethrin in rat plasma and tissues by HPLC[J]. **Journal of Chromatography B**, 2006, 834: 141－148.

[5] Mekebri A, Crane D B, Blondina G J. Extraction and analysis methods for the determination of pyrethroid insecticides in surface water, sediments and biological tissues at environmentally relevant concentrations[J]. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, 2008, 80: 455－460.

[6] Anne P Vonderheide, Peter E Kauffman, Thomas E Hieber, et al. Development of an analytical scheme for the determination of pyrethroid pesticides in composite diet samples[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2009, 57: 2096－2104.

[7] Jon W Wong, Kai Zhang, Katherine Tech. Multiresidue pesticide analysis in fresh produce by capillary gas chromatography-mass spectrometry/selective ion Monitoring (GC-MS/SIM) and tandem mass spectrometry (GC-MS/MS)[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2010, 58: 5868－5883.

[8] Fanggui Ye, Zenghong Xie, Xiaoping Wu, et al. Determination of pyrethroid pesticide residues in vegetables by pressurized capillary electrochromatography[J]. **Talanta**, 2006, 69: 97－102.

[9] Larry H Stanker, Carolyn Bigbee, Jeanette Van Emon, et al. An immunoassay for pyrethroids: detection of permethrin in meat[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 1989, 37: 834－839.

[10] John H Skerritt, Amanda S Hill, David P McAdam, et al. Analysis of the synthetic pyrethroids, permethrin and 1 (R)-phenothrin, in grain using a monoclonal antibody-based test[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 1992, 40: 1287－1292.

[11] Pullen S, Hock B. Development of enzyme immunoassays for the detection of pyrethroid insecticides 1. Monoclonal antibodies for allethrin[J]. **Analytical Letters**, 1995, 28: 765－779.

[12] Mohammed Kaware, Alisa Bronshtein, Jamal Safi. Enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) and sol-gel-based immunoaffinity purification (IAP) of the pyrethroid bioallethrinin food and environmental samples[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2006, 54: 6482－6492.

[13] Ingrid Wengatz, Donald W Stoutamire, Shirley J Gee, et al. Development of an enzyme linked immunosorbent assay for the detection of the pyrethroid insecticide enpropathrin[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 1998, 46: 2211－2221.

[14] Guomin Shan, Donald W Stoutamire, Ingrid Wengatz, et al. Development of an immunoassay for the pyrethroid insecticide esfenvalerate[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 1999, 47: 2145－2155.

[15] Hongbin Gao, Yun Ling, Ting Xu, et al. Development of an enzyme-linked immunosorbent assay for the pyrethroid insecticide cyhalothrin[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2006, 54: 5284－5291.

[16] Li Bo, Shi Hai-Yan, Wang Ming-Hua. An enzyme-linked immunosorbent assay for the detection of bifenthrin[J]. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, 2008, 36(1): 34－38.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[17] Mikaela Nichkova, Xun Fu, Zheng Yang, et al. Immunochemical screening of pesticides (Simazine and cypermethrin) in orange oil[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2009,57:5673－5679.

[18] Eun-Kee Park, Jung-Hyun Kim, Shirley J Gee, et al. Determination of pyrethroid residues in agricultural products by an enzyme-linked immunosorbent assay[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**,2004,52:5572－5576.

[19] Ye Kong, Qi Zhang, Wen Zhang, et al. Development of a monoclonal antibody-based enzyme immunoassay for the pyrethroid insecticide deltamethrin[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**,2010,58:8189－8195.

[20]Hu-Jang Lee,Guomin Shan,Takaho Watanabe, etal. Enzyme-linked immunosorbent assay for the pyrethroid deltamethrin [J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**,2002,50:5526－5532.

[21] Anne-Laurence Queffelec, Patrice Nodet, Jean-Pierre Haelters, et al. Hapten synthesis for a monoclonal antibody based ELISA for deltamethrin[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**,1998,46:1670－1676.

[22] Juan Jiang,Daohong Zhang,Wen Zhang, et al. Preparation, identification, and preminary application of monoclonal antibody against pyrethroid insecticide fenvalerate[J]. **Analytical Letters**,2010,43:2773－2789.

[23] Yang Song,Yang Lu, Liu Bing, et al. A sensitivity-improved enzyme-linked immunosorbent assay for fenvalerate: a new approach for hapten synthesis and application to tea samples[J]. **Journal of the Science Food and Agriculture**, 2011,91: 2210－2216.

[24] Takaho Watanabe, Guomin Shan, Donald W Stoutamire, et al. Development of a class-specific immunoassay for the type I pyrethroid insecticides[J]. **Analytica Chimica Acta**,2001,444:119－129.

[25] Sally K Mak, Guomin Shan, Hu-Jang Lee, et al. Development of a class selective immunoassay for the type II pyrethroid insecticides[J]. **Analytica Chimica Acta**,2005,534:109－120.

[26] X L Hao, H Kuang,Y L Li, et al. Development of an enzyme-linked immunosorbent assay for the -cyano pyrethroids multiresidue in Tai Lake Water[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**,2009,57:3033－3039.

[27] Xiao Liang, Rong Xie, Chunmei Wang G N,et al. Development of a broad-selective immunoassay for multi-residue determination of type II pyrethroids in West Lake water[J]. **Food and Agricultural Immunology**,2011,22:1－20.

[28] Yang Lu, Na Xu, Yan Zhang,et al. Development of general immunoassays for pyrethroids: a new approach for hapten synthesis using pyrethroid metabolite analogue and application to food samples[J]. **Food and Agricultural Immunology**, 2010,21(1):27－45.

[29] Junping Wang, Guichun Yu, Wei Sheng, et al. Development of an enzyme-linked immunosorbent assay based a monoclonal antibody for the detection of pyrethroids with phenoxybenzene multiresidue in river water[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**,2011,59:2997－3003.

[30] Qi Zhang, Wen Zhang, Xiuping Wang. Immunoassay development for the class-specific assay for types I and II pyrethroid insecticides in water samples[J]. **Molecules**,2010, 15:164－177.

[31] Hwang H M, Park E K, Young T M,et al. Occurrence of endocrine-disrupting chemicals in indoor dust[J]. **Science of the Total Environment**,2008,404:26－35.

[32] Ki Chang Ahn, Hee-Joo Kim, Mark R Mc Coy, et al. Immunoassays and biosensors for monitoring environmental and human exposure to pyrethroid insecticides[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**,2011,59:2792－2802.

[33] Ki Chang Ahn,Takaho Watanabe,Shirley J Gee, et al. Hapten and antibody production for a sensitive immunoassay determining a human urinary metabolite of the pyrethroid insecticide permethrin[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**,2004,52:4583－4594.

[34] Hee-Joo Kim, Ki Chang Ahn,Seung Jin Ma, et al. Development of sensitive immunoassays for the detection of the glucuronide conjugate of 3-phenoxybenzyl alcohol, a putative human urinary biomarker for pyrethroid exposure[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**,2007,55:3750－3757.

[35] Matveeva E G, Shan G, Kennedy I M,et al. Homogeneous fluoroimmunoassay of a pyrethroid metabolite in urine[J]. **Analytica Chimica Acta**,2001,444:103－117.

[36] Nichkova M, Dosev D, Davies A E,et al. Quantum dots as reporters in multiplexed immunoassays for biomarkers of exposure to agrochemicals[J]. **Analytical Letters**,2007,40:1423－1433.

[37] Nichkova M, Dosev D, Gee S J,et al. Microarray immunoassay for phenoxybenzoic acid using polymer encapsulated Eu:

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Gd_2O_3 nanoparticles as fluorescent labels[J]. **Analytical Chemistry**, 2005, 77: 6864－6873.

[38] Ahn K C, Lohstroh P, Gee S J, et al. High-throughput automated luminescent magnetic particle-based immunoassay to monitor human exposure to pyrethroid insecticides[J]. **Analytical Chemistry**, 2007, 79: 8883－8890.

[39] Gonzalez-Techera A, Kim H J, Gee S J, et al. Polyclonal antibody-based noncompetitive immunoassay for small analytes developed with short peptide loops isolated from phage libraries[J]. **Analytical Chemistry**, 2007, 79: 9191－9196.

[40] Kim H J, Gonzalez-Techera A, Gonzalez-Sapienza G G, et al. Phage-borne peptidomimetics accelerate the development of polyclonal antibody-based heterologous immunoassays for the detection of pesticide metabolites[J]. **Environmental Science and Technology**, 2008, 42: 2047－2053.

[41] Kim H J, Ahn K C, Gonzalez-Techera A, et al. Magnetic bead-based phage anti-immunocomplex assay (PHAIA) for the detection of the urinary biomarker 3-phenoxybenzoic acid to assess human exposure to pyrethroid insecticides[J]. **Analytical Biochemistry**, 2009, 386: 45－52.

[42] Ma Z, Dosev D, Nichkova M, et al. Synthesis and characterization of multifunctional silica core-shell nanocomposites with magnetic and fluorescent functionalities[J]. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 2009, 321: 1368－1371.

会　议　消　息

1. 会议名称(中文)：2012 第四届中国国际生物质能展览暨技术研讨会

所属学科：应用数学，动植物微生物学，农林基础，生物医学工程学

开始日期： 2012－07－24　　**结束日期：** 2012－07－26

具体地点：东北大学秦皇岛分校北戴河校区

主办单位：中国生物数学学会

全文截稿日期： 2012－03－10

联系人：刘超　　**联系电话：** 13930389864

E-MAIL: aaccbms2012@mail.neu.edu.cn

会议网站： http://conf.neu.edu.cn/aaccbms2012/

会议背景介绍：中国生物数学学会定于 2012 年 7 月 24－26 日在河北省秦皇岛市东北大学秦皇岛分校召开中国生物数学学会第七届学术年会。本次会议由中国生物数学学会主办，东北大学承办，旨在为从事生物数学及相关研究领域的学者提供一个学术平台，交流近阶段的发展动态及学术成果，促进生物数学学科的发展。本次会议将邀请本领域知名专家学者赴会并做学术报告。征文范围及要求：

(1) 以生物相关领域为背景的各种数学方法以及数学基础；

(2) 生态与数学；传染病动力学；生物统计；生物信息；计算生物学；农林生物数学；医药生物数学；生物医学工程与图像处理；生物物理与生物力学；环境、气候与应用气象等等。

2. 会议名称(中文)：2012 年 ASME 夏季生物工程年会

会议名称(英文)： 2012 ASME SUMMER BIOENGINEERING CONFERENCE

所属学科：生物技术与生物工程

开始日期： 2012－06－20　　**结束日期：** 2012－06－23

所在国家：美国　　**所在城市：美国**

具体地点： Fajardo, Puerto Rico, USA

主办单位： The Bioengineering Division of the American Society of Mechanical Engineering

联系人： Sara Wilson

E-MAIL: sbc2012.info@gmail.com

会议网站： http://www.asmeconferences.org/SBC2012/

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net