

· 专论与综述 ·

环境水中西维因残留的检测方法

李崇瑛, 钮松召, 白亚之, 杨涛, 王安, 余朝琦
(成都理工大学材料与化学化工学院, 四川 成都 610059)

摘要:综述了酶传感器、酶联免疫传感器、液相色谱、荧光光谱和流动注射化学发光等方法在环境水西维因残留检测中的应用,对各种分析方法的工作原理作了简要介绍,并对其应用前景作了展望。

关键词:西维因;检测;环境水质

中图分类号: O657

文献标识码: A

文章编号: 1006-2009(2007)05-0007-05

Determination Methods of Carbaryl Residues in Water

LI Chong-ying, NU Song-zhao, BAI Ya-zhi, YANG Tao, WANG An, YU Zhao-qi
(College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology,
Chengdu, Sichuan 610059, China)

Abstract: The methods of enzymatic biosensors, enzyme-linked immunosorbent assay, liquid chromatography, fluorescence analysis, flow-injection chemiluminescence were reviewed for determination of carbaryl residues in water. The working principles of each kind of analysis methods were briefly introduced. The application prospects of analysis methods for carbaryl determination were also mentioned.

Key words: Carbaryl; Determination; Environmental water quality

西维因(1-萘基-N-甲基氨基甲酸酯, Carbaryl)是世界上第一个商品化使用的高效低毒氨基甲酸酯类杀虫剂,大量应用于农业和非农业领域^[1]。西维因具有触杀及胃毒作用,能对人体免疫系统造成危害,长期暴露于有西维因的环境中,会使神经中枢受到损害,从而影响活动能力。随着该类农药大面积、持续地使用,西维因已渗透到环境水中。1984年美国检测出地表水中低含量西维因的存在^[2]。西维因对非靶向生物体的毒性已引起广泛关注,2001年联合国粮食与农业组织(FAO)及世界卫生组织(WHO)联合会议将其列为需要定期评估的化合物之一^[3]。因此,检测环境水中西维因及其降解产物是否超标具有重要意义。

1 生物传感器法

生物传感器是20世纪70年代迅速发展起来的检测技术,由于具有快速、简便、适合现场操作等特点,应用领域已从临床分析扩展到环境监测。近年来,酶传感器、酶联免疫传感器应用于检测环境

水中西维因等氨基甲酸酯类农药残留已有报道。

1.1 酶传感器

酶生物传感器(Enzymatic Biosensors, EBS)主要由固定化酶层和信号转换器构成。酶层能将底物催化转化成产物,转换器则对酶层发生的变化检测,并转换为可定量的信号输出,从而达到检测底物浓度的目的。

检测西维因等氨基甲酸酯类农药的EBS中使用最多的酶是胆碱酯酶(Cholinesterase, ChE),包括乙酰胆碱酯酶(AChE)和丁酰胆碱酯酶(BChE)。高度纯化的ChE已有商品供应,西维因等氨基甲酸酯类农药对酶活性的抑制机理也已有较为深入的研究。其识别原理是基于AChE可以催化乙酰胆碱的水解反应,当西维因等氨基甲酸酯类农药存在时,能够抑制ChE的活性,且抑制程度

收稿日期:2006-12-12;修订日期:2007-07-30

基金项目:四川省应用基础研究基金资助项目(04JY029-009-02)

作者简介:李崇瑛(1962—),男,四川成都人,副教授,硕士,主要研究领域为高效液相色谱分离理论及仪器技术。

由农药浓度确定,抑制率与农药浓度成对应关系,然后通过信号转换器将生化反应信号转换成电、光、热、声等信号输出。

EBs 最主要的一个元件是固定化敏感酶膜。酶的固定一直是生物传感器研究中的关键环节,直接关系到 EBs 的选择性、灵敏度、稳定性、检测范围和使用寿命。传统的酶固定方法主要有吸附法、包埋法、交联法、共价耦合法 4 种,在实际应用中,为了得到良好的性能,往往将两种固定法联合使用。

EBs 结构简单,易于微型化,能大规模生产,因

而在环境痕量物质的原位监测中占据重要地位。然而目前 EBs 还存在着选择性不高、对不同农药的灵敏度差别大、稳定性不好等问题,最关键的问题是如何提高检测限。要解决这些问题,就需要发展新的酶固定化技术,克服现有技术均一性和重现性差的缺陷,还需要进一步解决固定化酶流失问题,提高固定化酶活力,发展新的信号转换技术,不断扩展酶固定载体范围。这些问题的解决将大大推动 EBs 大规模应用的进程。EBs 在环境水西维因检测中的应用见表 1。

表 1 EBs 在环境水西维因检测中的应用

酶膜固定及检测模式	LOD	检测时间 t/min	样本种类	文献
戊二醛将 AChE 交联包埋于含有溴甲酚红紫 sol-gel 层中,置于支撑玻璃上,通过光纤纤维传导,分光光度仪检测	108 μg/L	12	饮用水、 地下水	[4]
AChE 与处理过的马铃薯淀粉形成的溶液沉积在聚氨酯泡沫上,形成凝胶酶反应器,通过流动注射热透镜检测	4 μg/L	15	自来水	[5]
AChE 被活化硅胶共价包埋形成酶反应器,通过流动注射用电位计(电导计)检测	3×10^{-10} mol/L	35(31)	井水	[6]
变异 AChEs 和稳定剂羟乙基纤维素(HEC)混合作为丝网印刷的墨汁,印刷成酶层覆盖在导电层上,通过流动注射 pH 计检测	1×10^{-8} mol/L	3	饮用水	[7]
AChE、戊二酰胺与牛血清蛋白溶液添加到尼龙网格上,通过流通安培计检测	4×10^{-7} mol/L	120	湖水	[8]
AChE 和碳作为丝网印刷的墨汁,印刷成酶层覆盖在铂表面,通过流动注射安培计检测	5.3 μg/L	6	污水	[9]

检出限; 为电位计(电导计)的检测时间。

1.2 酶联免疫传感器

抗原-抗体间的特异性分子识别机制是酶联免疫传感器工作原理的核心,抗原(抗体)可以识别并结合与其相对应的抗体(抗原)。通常具有免疫原性的物质分子质量应 > 1 000 u,而农药的分子质量一般 < 1 000 u,其本身不能诱导机体免疫应答,是半抗原物质,半抗原和载体蛋白通过共价键偶联后,可借助 T 细胞表位间接诱导 B 细胞的增殖及分化,产生特异性抗体,才具有免疫原性^[10]。蛋白质(抗原或抗体)携带大量电荷、发色基因,抗原、抗体反应时会产生电学、光学等方面的变化,将其转化为合适的检测参数,从而实现农药的检测,此方法即酶联免疫分析(Enzyme-linked Immunosorbent Assay, ELISA)。

在制作西维因酶联免疫传感器时多采用 6 - [(1 - 萘氧基)碳酰基 - 氨基]己酸(CNH)、6 - [(1 - 萘氧基)碳酰基 - 氨基]丙酸(CNA)、1 - (5 - 羧

苯) - 3 - (1 - 萘基)脲(CPNU)等作为半抗原。共价偶联体经 T 细胞表位间接诱导 B 细胞增殖及分化,产生 LB - CNH45、LB - CNH36 等西维因单克隆抗体,通过免疫反应实现对西维因的检测。

ELISA 具有特异性强、灵敏度高、分析容量大、方便快捷、设备简单等优点,采用该技术开发的检测试剂盒已广泛应用于现场样品和大量样品的快速检测。但其开发利用也存在着一些不利因素,如需要投入较多的资金和较长的时间,抗体制备难度较大,在应用过程中抗体有特异性,只适用于单一农药残留量的快速检测等,因而具有一定的局限性。ELISA 在环境水西维因检测中的应用见表 2。

2 液相色谱法

液相色谱(LC)是农药残留分析的常用方法,但单独使用高效液相色谱(HPLC)时,检测限通常达不到 μg/L 级。为了提高检测灵敏度,目前最有

表 2 ELISA 在环境水西维因检测中的应用

酶膜固定及检测模式	线性范围 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	LOD $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	传感表面可 再生次数 n /次	样本来源	文献
CBL 半抗原 CNH 与 BSA 共价偶联后, 产生 CBL 单体克隆抗体 LB - CNH45 和 LB - CNH36, 偶联体置于金处理过的玻璃上, 通过流动注射光反射检测	2.78 ~ 3.55	1.37	>220	地下水	[11]
CBL 等多种农药半抗原与 BSA 共价偶联后, 产生各自单体克隆抗体, 偶联体置于金处理过的玻璃上, 通过流动注射光反射检测	0.9 ~ 1.4	1.35	>200	地下水	[12]
单体克隆抗体 LB - CNH36 被共价交联到控制空玻璃内表面, 用山葵氧化酶作酶标, 通过流动注射荧光检测	0.05 ~ 1.00	0.029	>200	自来水 河水 地下水 自来水 饮用水	[13]

效的方法是将 HPLC 与各种离线、在线预富集方法或 MS 等高灵敏检测器联用, 有时为了提高灵敏度并减少基体干扰, 也采用柱后衍生荧光检测法。

2.1 固相萃取预富集方法

固相萃取 (SPE) 是 20 世纪 70 年代中期出现的技术, 是提高 HPLC 灵敏度的极有效方法。李娟等^[14]报道了用 SPE 提取、柱后衍生 HPLC 法测定地表水中西维因等 10 种氨基甲酸酯类农药的方法, 测定结果可靠, 回收率高。

用离线进行样品预浓缩虽然能提高检测灵敏度, 但是耗时长, 而且样品被稀释和污染及检测波长选择等问题仍然存在。目前常采用装有合适吸附剂的预浓缩柱或配有接口的微萃取装置进行在线富集。Nogueira 等^[15]采用 SPE - LC - ESI - MS 测定了饮用水中 CBL 等 6 种 N - 氨基甲酸酯农药, 检测限可达到 0.5 ng/L ~ 3 ng/L。李崇瑛等^[16]研究了在线预富集 - HPLC 法在环境水克百威残留检测中的应用情况, 结果表明该方法不但具有高灵敏度和准确廉价的特点, 而且为样品自动化富集提供了依据。

2.2 固相微萃取预富集方法

固相微萃取 (SPME) 是基于分析物在流动相

及固定在熔融 SiO_2 纤维表面的高分子固定相之间两相分配的原理, 实现对样品中有机分子的萃取和富集。可直接在线联用仪器进行解吸、进样和分析, 使样品预处理过程大为简化, 加快了分析速度, 提高了灵敏度。与传统的样品前处理技术如液液萃取、索氏提取、SPE 相比, SPME 克服了溶剂和样品用量大、处理时间长、操作繁琐、易产生二次污染及不易在线联用等缺点。胡玉玲等^[17]采用 SPME - HPLC 法测定了农田灌溉水中西维因等 3 种氨基甲酸酯农药, 选用 PDMS/DVB 萃取头, 研究了 SPME 条件 (如萃取时间、搅拌速度、解吸方式、解吸时间) 对萃取量的影响, 得到了满意的回收率和检测限。

2.3 液相色谱柱后衍生荧光检测

HPLC 常用紫外检测器, 但西维因等大多数氨基甲酸酯类农药不带强的紫外吸收基因, 因而灵敏度不佳。西维因及氨基甲酸酯类农药在碱性溶液中和加热条件下, 水解生成甲胺, 甲胺会在溶有 2 - 巯基乙醇 (2 - ME) 的碱性溶液中与邻苯二甲醛 (OPA) 反应, 生成具有强荧光性的物质, 然后通过荧光检测器检测, 可有效提高灵敏度。

LC 法在环境水西维因检测中的应用见表 3。

表 3 LC 法在环境水西维因检测中的应用

联用方式	柱类型	(回收率 标准偏差) /%	线性范围 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	LOD _s $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	样本来源	文献
SPME - LC - UV	C ₁₈		5 ~ 10 000	1.0	清洁水	[18]
SPE - LC - DAD	C ₁₈		1.2 ~ 20.5		冻干水	[19]
LC - PCD - FL	C ₁₈		50.0 ~ 1 500	3 ~ 4	地表水、地下水	[20]
SPE - LC - ESI - MS	C ₁₈	(73.4 ~ 92.6) ± 14.7		0.000 5 ~ 0.003	实验室用水	[15]
SPME - LC	ODS	(98.3 ~ 102) ± (2.8 ~ 6.1)		0.12 ~ 1.7	灌溉用水	[17]
SPE/LC - MS (ESD)	ODS3	(73.5 ~ 89.8) ± (4.50 ~ 12.6)		0.000 8 ~ 0.003 2	水源水	[21]
SPE - LC - PCD - FL	C ₁₈	(91.5 ~ 104) ± 7.6		0.10 ~ 0.73	实验室用水	[22]
SPE - LC - ESI - MS	C ₁₈			0.1	饮用水	[23]

PCD 指柱后衍生, FL 指荧光。

3 现代光谱法

3.1 荧光光谱法

氨基甲酸酯类农药在一定的溶剂条件下能够受激发产生荧光,而且荧光光谱具有清晰、分辨率高、受干扰较小等优点。近年来利用荧光光谱检测氨基甲酸酯类农药残留已有报道。王玉田等^[24-25]研究了西维因等农药受激发产生荧光的光谱特性,并研制了光纤式改进系统,以氙灯为激发光源,用光纤传光,结合 CCD 光谱探测,实现了对氨基甲酸酯类农药的快速测定,西维因和克百威的线性范围为 $0 \text{ mol/L} \sim 1.2 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$,最低检出限分别为 $2.17 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 和 $7.10 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 。

激光是极好的激发诱导荧光光源,农药残留物

在激光照射下会产生荧光。由于不同农药荧光的频谱分布、时间延迟及产生效率等特性往往具有明显差异,因而通过对其激光诱导荧光特性的研究,可以探测出农药残留的种类及浓度。激光诱导荧光分析方法快速,重现性好,具有很高的灵敏度,适于痕量物质检测。

环糊精 (Cyclodextrins, Cyclamyloses) 具有疏水空腔和亲水表面,是一类重要的分子受体 (主体),能选择性地结合底物 (客体) 形成超分子配合物,是化学和生物化学等领域的研究热点之一。近年来,环糊精及其衍生物与西维因等农药形成超分子配合物,以提高荧光分析的灵敏度已有报道。荧光光谱法在环境水西维因检测中的应用见表 4。

表 4 荧光光谱法在环境水西维因检测中的应用

提高灵敏度的方法	激发波长 /nm	荧光波长 /nm	(回收率 ± 标准偏差) /%	LOD / (ng · L ⁻¹)	样本来源	文献
激光诱导	277/337		(95.0 ~ 107) ± (0.9 ~ 2.0)	30	自来水	[26]
激光诱导	333/485		(95.0 ~ 107) ± (0.9 ~ 2.8)	20	自来水	[27]
			(95.8 ~ 108) ± (1.4 ~ 3.2)		地下水	
- 环糊精增敏	279.8 / (336 ~ 337)		97	1 940	地下水、自来水、雪水	[28]
十二烷基硫酸钠胶束提取	292/335		(90.7 ~ 98.6) ± (1.4 ~ 6.0)	mg/L 级	泉水、湖水	[29]
频域荧光	290/320		100 左右	2 700	标准溶液	[30]
荧光偏振			91 ~ 107	1 200	储备溶液	[31]

3.2 流动注射化学发光法

流动注射化学发光法将流动注射与化学发光相结合,不但具有流动注射高效进样、易于实现自动化等优势,而且具有化学发光灵敏度高、线性范围宽、不存在空白等特点,已成为当前分析化学领域的研究热点。有报道采用多通道流动注射化学

发光法,利用紫外照射使 CBL 加速光降解,光解产物甲胺与双 (2,4,6 - 三氯苯) 草酸盐、过氧化氢在咪唑催化下产生化学发光,优化后的方法成功分析了不同天然水样,获得了满意的回收率 (89.0% ~ 106%),检测限也满足测定要求^[32]。流动注射化学发光法在环境水西维因检测中的应用见表 5。

表 5 流动注射化学发光法在环境水西维因检测中的应用

参与发光物质	线性范围 / (μg · L ⁻¹)	标准偏差 /%	LOD / (μg · L ⁻¹)	n/次	样本来源	文献
硝酸、若丹明 6G、铈 ()	50 ~ 2 000	1.4	45.6	10	地表水	[33]
高锰酸钾、氢氧化钠、发光氮	5 ~ 100	2.0	2.9	6	标准溶液	[34]
高锰酸钾、硫酸	0.01 ~ 1.0	2.3	14.8	14	河水、湖水	[35]
三 - [2,2 - 联吡啶衍 ()]、过 (二) 硫酸钾	40 ~ 4 000	1.2	1.2	12	实验室用水	[36]

4 结语

EBS 和 ELISA 以其结构简单、易于微型化、能大规模生产等优点,将会在环境痕量物质的原位监测中占据越来越重要的地位。SPE、SME 等富集技术使液相色谱对水样中农药残留检测的灵敏度

越来越高,甚至超过欧盟饮用水法规要求的最低检测限,足以使液相色谱技术在环境监测等方面显示出独特的优势。近年来荧光光谱技术的快速发展,尤其是激光诱导荧光等技术的应用,使其在痕量物质检测方面显示出强大的生命力。由于流

动注射的自动控制性,以及化学发光反应具备的灵敏度高、线性范围宽等特点,使流动注射化学发光法能实现实时、在线监测,在环境监测等方面的应用潜力也越来越大。

[参考文献]

- [1] SHIH I L, VAN Y T. The production of poly (7 - glutamic acid) from microorganism and its various applications[J]. *Bioresource Technology*, 2001 (79): 207 - 225.
- [2] EPA/600/x - 84/155, Health and environmental effects profile for carbaryl[S].
- [3] A linom 01/24A, Appendix IX, Priority list of compounds scheduled for evaluation or reevaluation by JMPR[S].
- [4] ANDREOU V G, CLONIS Y D. A portable fiber-optic pesticide biosensor based on immobilized cholinesterase and sol-gel entrapped bromocresol purple for in-field use[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2002, 17: 61 - 69.
- [5] POGAŃIK L, FRANKO M. Determination of organophosphate and carbamate pesticides in spiked samples of tap water and fruit juices by a biosensor with photothermal detection[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 1999, 14: 569 - 578.
- [6] SUWANSA-ARD S, KANATHARANA P. Semi disposable reactor biosensors for detecting carbamate pesticides in water[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2005, 20: 445 - 454.
- [7] BOGDAN B, DIER F, ANDREID, et al Biosensors based on highly sensitive acetylcholinesterases for enhanced carbamate insecticides detection [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006 (562): 115 - 121.
- [8] ROSA C L, PARIENTE F, HERNÁNDEZ L, et al Amperometric flow-through biosensor for the determination of pesticides[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1995(308): 129 - 136.
- [9] SOLNÁR, SAPELNÍKOV S, SKLÁDAL P, et al Multienzyme electrochemical array sensor for determination of phenols and pesticides[J]. *Talanta*, 2005 (65): 349 - 357.
- [10] 周培, 陆贻通. 农药残留的酶联免疫检测技术研究进展[J]. *环境污染与防治*, 2002, 24(4): 248 - 251.
- [11] MAURIZ E, CALLE A, ABADA, et al Determination of carbaryl in natural water samples by a surface plasmon resonance flow-through immunosensor[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2006, 21: 2129 - 2136.
- [12] MAURIZ E, CALLE A, MONTAYA A, et al Determination of environmental organic pollutants with a portable optical immunosensor[J]. *Talanta*, 2006 (69): 359 - 364.
- [13] GONZÁLEZ-MARTÍNEZ M A, MORAS S, PUCHADES R, et al Development of an automated controlled-pore glass flow-through immunosensor for carbaryl[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1997(347): 199 - 205.
- [14] 李娟, 赵永刚, 丁曦宁. 固相萃取-高效液相色谱法测定地表水中氨基甲酸酯类农药[J]. *环境监测管理与技术*, 2005, 18(1): 27 - 28.
- [15] NOGUEIRA J M F, SANDRAB T, SANDRAB P. Considerations on ultra trace analysis of carbamates in water sample[J]. *Journal of Chromatography A*, 2003 (996): 133 - 140.
- [16] 李崇瑛, 卢彦, 余利军, 等. 在线富集高效液相色谱法检测水样中的克百威残留[J]. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 2005, 32(4): 383 - 385.
- [17] 胡玉玲, 钟伟健, 李攻科. 固相微萃取-高效液相色谱联用分析环境水样中的氨基甲酸酯农药[J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 2004, 43(6): 124 - 127.
- [18] GOU Y, EISERT R, PAWLISZYN J. Automated in-tube solid-phase microextraction high-performance liquid chromatography for carbamate pesticide analysis[J]. *Journal of Chromatography A*, 2000(873): 137 - 147.
- [19] FERRER I, BARCELÓ D. Determination and stability of pesticides in freeze-dried water samples by automated on-line solid-phase extraction followed by liquid chromatography with diode-array detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 1996 (737): 93 - 99.
- [20] LLASERA M P G, BERNAL M. Presence of carbamate pesticides in environmental waters from the northwest of Mexico: determination by liquid chromatography[J]. *Elsevier Science Ltd Wat Res*, 2001, 35(8): 1933 - 1940.
- [21] 陈剑刚, 赵倩铃, 连宗, 等. 高效液相色谱、质谱法分析测定水中氨基甲酸酯[J]. *分析化学研究简报*, 2005, 33(8): 1167 - 1170.
- [22] 陈晓红, 仇佩虹, 金米聪, 等. 固相萃取-高效液相色谱柱后衍生法测定水中痕量 N-甲基氨基甲酸酯[J]. *中国卫生检验检疫杂志*, 2006, 16(1): 9 - 11.
- [23] NOGUEIRA J M F, SANDRA T, SANDRAB P. Multiresidue screening of neutral pesticides in water samples by high performance liquid chromatography-electrospray mass spectrometry[J]. *Analytical Chimica Acta*, 2004(505): 209 - 215.
- [24] 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.
- [25] 王忠东, 王玉田, 关晓晶. 对几种氨基甲酸酯类农药的荧光特性研究[J]. *分析测试技术与仪器*, 2004, 10(4): 214 - 217.
- [26] BUREL L, GAMARCHI P, STEPHAN L, et al Molecular and atomic ultra trace analysis by laser induced fluorescence with OPO system and ICCD camera[J]. *Talanta*, 2003 (60): 295 - 302.
- [27] OLMO M D, LASERNA J, ROMERO D, et al Determination of trace amounts of carbaryl in water by solid-phase laser-induced fluorescence[J]. *Talanta*, 1997(44): 443 - 449.
- [28] PACDIN L, VEGLIA A V. Determination of carbaryl and carbofuran in fruits and tap water by β -cyclodextrin enhanced fluorimetric method[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003(488): 193 - 202.
- [29] JIA G, LIL, QIU J, et al. Determination of carbaryl and its

(下转第 45 页)

数 r 为 0.905。 r 高于临界值 $r_{0.05(12)} = 0.532$, 表明 NO₂ 被动采样监测结果也与自动监测结果高度相关, 见图 3。

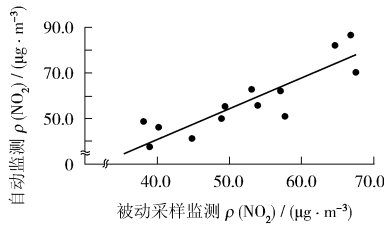


图 3 NO₂ 被动采样监测与自动监测结果的相关性

利用两者监测数据的回归方程对被动采样监测数据进行修正, 修正后被动采样监测数据与自动监测结果的平均相对误差降低到 10.4%。同时, 取置信水平 $\alpha = 0.05$ 对修正后数据进 t 检验, 得到 $t = 0.007$ 小于临界值 $t_{0.025(13)}$, 经过修正后 NO₂ 的被动采样监测结果与自动监测结果没有统计学意义上的显著性差异。

3 结论

(1) 被动采样监测环境空气中 SO₂ 和 NO₂ 质量浓度时, 由于现场采样以及实验室分析等诸多因素的影响, 将可能产生误差, 被动采样监测结果与自动监测结果具有统计学意义上的显著性差异。

(2) 被动采样其结果与自动监测的结果有高度相关性, SO₂ 的相关系数为 0.926, NO₂ 的相关系数为 0.905。用被动采样监测结果与自动监测结

果的线性回归方程对被动采样结果进行修正, 消除误差后, 两者的结果没有统计学意义上的显著性差异。

(3) 建议用被动采样技术开展环境空气质量调查时, 同步开展自动监测系统的对比, 获取相应的线性回归方程, 以消除误差, 确保监测数据真实、可靠。

【参考文献】

[1] 刘瑛, 陶秀君, 王珍, 等. 被动扩散技术在环境空气监测中的应用 [J]. 黑龙江环境通报, 2006, 30 (1): 18-20.

[2] KASPER - GIEBL A, KRENN S, PUXBAUM H. Laboratory and field measurements of a badge type passive sampler for the determination of ambient sulfur dioxide concentrations [J]. Fresenius J Anal Chem, 1999, 363: 73-76.

[3] DE S F, DOGEROGLU T, FNO A, et al. Laboratory development and field evaluation of a new diffusive sampler to collect nitrogen oxides in the ambient air [J]. Anal Bioanal Chem, 2002, 373: 901-907.

[4] 陈建江. 南京市空气质量时间变化规律及其成因 [J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15 (3): 16-17.

[5] 李艳红. 被动扩散技术的应用 [J]. 环境保护科学, 2001, 27 (6): 34-35.

[6] 吴光英, 刘峰磊, 邹强. “分析家”被动采样器在区域空气质量评估中的应用 [J]. 污染防治技术, 2006, 19 (4): 67-68.

[7] 胥学鹏, 李艳红. 应用被动扩散管采样监测室内空气的 SO₂ 和 NO₂ [J]. 环境保护科学, 2003, (29) 2: 41-42.

[8] 张彩香, 张兆年, 赵新泽, 等. 被动采样在大气监测中的应用 [J]. 环境卫生工程, 2004, 12 (1): 6-8.

[9] 何少华, 文竹青, 姜涛. 实验设计与数据处理 [M]. 北京: 国防科技大学出版社, 2002: 199.

(上接第 11 页)

metabolite 1 - naphthol in water samples by fluorescence spectrophotometer after anionic surfactant micelle-mediated extraction with sodium dodecylsulfate [J]. Elsevier, 2006, 67 (2): 460 - 464.

[30] DÁZAN, SÁNCHEZ F G, GUERRERO M M L. Modulated anisotropy fluorescence for quantitative determination of carbaryl and benomyl [J]. Talanta, 2003 (60): 629 - 634.

[31] SÁNCHEZ F G, DÁZAN, TORILAS M C. Selective determination of carbaryl and benomyl by fluorescence polarization [J]. Analytica Chimica Acta, 2000 (414): 25 - 32.

[32] SOTO J J, GARCÍA A M, GÁLIZ L, et al. Determination of a N-methylcarbamate pesticide in environmental samples based on the application of photodecomposition and peroxyoxalate chemiluminescent detection [J]. Analytica Chimica Acta, 2004 (524): 235 - 240.

[33] MURILLO J A, MOLINA A A, LOPEZ P F. Automatic chemiluminescence-based determination of carbaryl in various types of matrices [J]. Talanta, 2006 (68): 586 - 593.

[34] HUERTAS J F, GARCÍA A M, GÁLIZ L, et al. Sensitive determination of carbaryl in vegetal food and natural waters by flow-injection analysis based on the luminol chemiluminescence reaction [J]. Analytica Chimica Acta, 2004 (524): 161 - 166.

[35] TSOGAS G Z, GDKAS D L, NIKOLAKOPOULOS P G, et al. Determination of the pesticide carbaryl and its photodegradation kinetics in natural waters by flow-injection direct chemiluminescence detection [J]. Analytica Chimica Acta, 2006 (573 - 574): 354 - 359.

[36] PÉREZ T, LOZANO C M, TOMÁS V, et al. Flow injection chemiluminescence determination of carbaryl using photolytic decomposition and photogenerated tris (2, 2 - bipyridyl) ruthenium () [J]. Analytica Chimica Acta, 2003 (476): 141 - 148.

本栏目责任编辑 姚朝英