

目 录

II 食品农药残留及国际贸易标准

- S II -001 食品中农药最大残留限量标准、法规的发展和世界贸易问题
..... 庄无忌,李淑娟,王金花,等(2)
- S II -002 分子印迹固相萃取净化中草药取代脲类除草剂残留方法研究
..... 岳永德,汤锋,操海群,等(3)
- S II -003 QuEChERS 方法-液相色谱-电喷雾质谱法检测生菜中 19 种农药残留
适用性研究 刘聪云,王小丽,刘丰茂(4)
- S II -004 以乙烯基吡啶和 VDAT 为功能单体制备环腺苷酸印迹材料
..... 徐云,张慧婷,朱必学,等(10)
- S II -005 2,4-二氯苯氧乙酸和 2-甲基苯氧乙酸在分子印迹聚合物上的保留
行为 张慧婷,张微,华伟,等(16)
- S II -006 农药残留样本在不同条件下的储存稳定性研究 王素利,刘丰茂,江树人,等(17)
- S II -007 不同贮藏条件对蔬菜中 13 种农药残留稳定性的影响
..... 黄宝勇,高景红,肖志勇,等(19)
- S II -008 GC/MS 测定果蔬中 101 种农药的残留 欧阳喜辉,肖志勇,高景红,等(20)
- S II -009 杀虫剂多杀菌素的环境行为研究进展 赵尔成,江树人,周志强,等(27)
- S II -010 苦参中生物碱的杀虫活性与提取分离方法 张壮,李楠(32)
- S II -011 浊点萃取-高效液相色谱法分析新型杀菌剂丁吡吗啉 王颖,李楠(39)
- S II -012 氯霉素分子印迹聚合物的制备及其液相色谱行为研究
..... 李文明,韩丽君,张微,等(45)

III 农药毒理与环境安全评估

- S III -001 八氯二丙醚在液相中的光化学降解研究 操海群,岳永德,花日茂,等(49)
- S III -002 乳糖诱导重组甲基对硫磷水解基因在大肠杆菌中的表达 杨继建,乔传令(50)
- S III -003 噻吩磺隆在土壤和腐植酸上的环境行为研究 崔昕,张俊燕,常娜,等(56)
- S III -004 除草剂的主要作用靶标及作用机理 宋倩,梅向东,宁君,等(65)
- S III -005 替代高毒农药防治花椰菜小菜蛾区比试验 崔小英,史桂荣,张永华,等(71)
- S III -006 几种抗烟草花叶病毒药剂生物活性的比较 苑建勋,范志金,刘秀峰,等(76)
- S III -007 毒死蜱对蚯蚓抗氧化酶和纤维素酶活性的影响 刘伟,朱鲁生,王军,等(80)
- S III -008 几种新化合物对棉铃虫的作用初探 王振,杨新玲,张衡,等(86)
- S III -009 唑菌酯对主要作物病害杀菌谱的室内测定 贾俊超,范志金,刘秀峰,等(90)

- SⅢ-010 水体中除草剂的残留分析研究进展 董茂锋,赵尔成,王祥云,等(95)
- SⅢ-011 环境中农药残留的生物降解技术研究进展 张衡,杨超,李超堃,等(101)
- SⅢ-012 中国蚊虫对拟除虫菊酯类杀虫剂的抗性及其研究进展
..... 燕帅国,南平,崔峰,等(107)
- SⅢ-013 欧洲及地中海地区农药环境风险评价程序概述 张志恒,苍涛,俞瑞鲜(115)
- SⅢ-014 微生物对除草剂降解的研究进展 成玉红,王成菊,蒋家珍,等(120)
- SⅢ-015 锰对草甘膦防治空心莲子草生物活性的影响研究
..... 朱金文,张国华,周继芳,等(127)
- SⅢ-016 三唑磷和氰戊菊酯暴露下麦穗鱼脑乙酰胆碱酯酶的含量变化
..... 李少南,谢显传(129)

IV 农药质量、生产及规范

- SⅣ-001 BTH 诱导黄瓜抗黄瓜炭疽病菌筛选体系的构建
..... 张永刚,范志金,刘秀峰,等(131)
- SⅣ-002 2-氯烟酸含量的 HPLC 分析方法 王海英,李淑琴,蔡飞,等(138)
- SⅣ-003 二氯代苯的气相色谱分析 李淑芹,王海英,蔡飞,等(142)
- SⅣ-004 中国农药企业技术创新战略管理 杨宝元(146)

V 新农药创制与合成

- SV-001 化学信息学技术平台在农药创制中的应用 刘斌,俞飞,沈天翔,等(152)
- SV-002 2-嘧啶氧基-N-芳基苄胺类化合物的 ALS 抑制活性的 QSAR 研究
..... 冯骁,姚建华,吕龙,等(153)
- SV-003 [2-(4,6-二甲氧基-2-嘧啶氧基)苯基]-苄胺基-乙腈的合成及生物活性
..... 吕强,唐庆红,王华,等(155)
- SV-004 新除草剂丙酯草醚同位素修饰物的制备及其应用
..... 杨征敏,叶庆富,唐庆红,等(156)
- SV-005 一类新型鱼尼丁受体杀虫剂—邻甲酰胺基苯甲酰胺类化合物的比较定量构效
关系研究 董卫莉,马翼,李正名(160)
- SV-006 N-(4'-甲氧基嘧啶-2'-基)-2-甲氧羰基-5-三氟乙酰胺基苯磺酰脲化合物的合成、
除草活性及水解性能研究 王美怡,穆小丽,兰峰,等(166)
- SV-007 一些 Hydantoin 结构类似物的合成及其生物活性 肖玉梅,吴燕华,傅滨,等(171)
- SV-008 N-(3-氰基-1-(2,6-二氯-4-(三氟甲基)苯基)-1H-吡唑-5-基)菊酰胺类化合物
的合成及生物活性 赵金浩,程敬丽,魏方林,等(175)
- SV-009 噻唑啉化合物的合成及抗菌活性研究 齐卿卿,程学明,肖玉梅,等(184)
- SV-010 壳聚糖/木质素磺酸钠复凝聚法制备生物农药微胶囊 周斌,赵静(187)
- SV-011 新农药简介及创制方法概述 刘正,乔传令(188)
- SV-012 利用簇合效应发现和创制高效新农药 梅向东,杨国权,赵前飞,等(196)
- SV-013 β -环糊精与丁吡吗啉包结作用的紫外光谱研究 王健,肖玉梅,李楠,等(204)
- SV-014 植物诱导抗病激活剂的研究现状与展望 马洪菊,梅向东,宁君(209)

SV-015	生物电子等排原理的应用	刘文剑,张鹭,肖玉梅,等(214)
SV-016	钠离子通道抑制剂的研究进展	苏旺苍,张政,徐妍,等(221)
SV-017	3(2H)-哒嗪酮类化合物的研究进展	张红卫,崔紫宁,李映,等(230)
SV-018	浅述昆虫海藻糖作用及代谢	林荣华,王晓军,卢丹,等(241)

VI 制剂、施药技术与规范

SVI-001	树干注射施用吡虫啉、乙酰甲胺磷对国槐尺蠖的防治效果	董崧,袁会珠,何林(243)
SVI-002	基于变量施药控制系统的精准定位设计	尹君,吕晓兰,王体朋,等(248)
SVI-003	基于 AT89S52 单片机的变量施药控制器设计	吕晓兰,何雄奎,尹君,等(254)
SVI-004	雾滴荷电对喷雾沉积效果的影响	李杨,何雄奎,仲崇山(260)
SVI-005	小麦不同生长期内冠层特征与雾滴沉积分布关系初探	王凯,董长海,何雄奎(266)
SVI-006	蝗虫微孢子虫水基悬浮剂的研制	王薇,曾爱军,赵艳梅,等(273)
SVI-007	水的硬度对几种农药用表面活性剂在不同靶标表面的润湿性和动态行为的 影响	周璐,李向东,申茜,等(279)
SVI-008	浓度对 Silwet 助剂溶液在不同性质靶标表面的润湿性及动态行为的 影响	周璐,李向东,申茜,等(284)
SVI-009	75%三环唑水分散粒剂的研制	夏建波,黄啟良,沈娟,等(289)
SVI-010	农药水乳剂的研究进展	钱坤,邱立红(294)
SVI-011	悬浮剂的流变学行为研究	沈娟,黄啟良,夏建波,等(300)
SVI-012	pH 值对微乳剂制剂热贮稳定性的影响	陈福良,尹明明,王仪,等(307)
SVI-013	2%蛇床子素微乳剂的研究	张晓光(312)
SVI-014	喷雾机械综合试验台的研制	胡军,张伟,张红霞,等(316)
SVI-015	慢滤系统在抑制土传病原菌方面的研究与应用	芦珊珊,宋卫堂(320)
SVI-016	环境因子对农药利用率的影响与“精准施药”	王凯,何雄奎(325)
SVI-017	推广 IPM 技术控制滇池农业面源农药污染	傅杨,李志敏(329)
SVI-018	生物农药的应用现状	康占海,李星,庞民好,等(342)
SVI-019	水稻农药减量控害技术开发应用研究	李春生(346)
SVI-020	基于 PWM 技术的连续式变量喷雾的雾化特性研究	邓巍,丁为民(351)
SVI-021	微生物除草剂的研究概况与发展方向	许贤,王贵启,樊翠芹,等(371)

II

食品农药残留及 国际贸易标准

食品中农药最大残留限量标准、 法规的发展和世界贸易问题

庄无忌^{1,*} 李淑娟¹ 王金花² 蓝芳³

1 中国检验检疫科学研究院

2 北京出入境检验检疫局

3 深圳出入境检验检疫局

正如我们所知,现代农业生产依赖于广泛使用农药防治有害生物。同时公众极大关注控制食品中农药残留物和食品的安全质量,从而使食品和环境中的农药残留量减小至其毒性达到可接受的水平。粮农组织/世界卫生组织食品法典委员会(CAC)采用基于科学的原则、方法和程序制定了食品中农药残留物的安全标准,确保食品安全。按照世界贸易组织卫生和植物卫生措施协定(SPS)规定,在世界贸易中应考虑接受国际食品法典委员会/农药残留法典委员会(CCPR)的标准。应采用基于科学的食品安全标准,即法典食品中农药最大残留限量(MRLs)规定。

本文从下列几方面概述了制定国际法典食品中农药最大残留限量近期所采用的原则和方法及其相关的风险评估,确保食品的安全和促使国际贸易的公平发展:

- 农药残留专家委员会联席会议(JMPR)基于其制定的每日允许摄入量(ADI),及在评审各国按照其良好农业规范(GAP)提交的监督残留试验数据,评定和推荐法典食品中农药最大残留限量(MRLs);
- 由评定的最大残留限量(MRLs)计算膳食摄入农药残留量,对食品中农药残留物进行风险评估;
- 为按商品类别评定和外推农药最大残留限量(MRLs)促使法典食品和动物饲料商品分类的发展;
- 最大残留限量(MRLs)的残留物(计量)定义;
- 为制定和实施最大残留限量(MRLs)的分析方法;
- 国家与国际农药最大残留限量(MRLs)的不同导致贸易摩擦和壁垒问题。

分子印迹固相萃取净化中草药 取代脲类除草剂残留方法研究

岳永德¹ 汤 锋^{1,2} 操海群² 花日茂²

1 国际竹藤网络中心,北京 100102

2 安徽省农产品安全重点实验室,安徽农业大学资源与环境学院,合肥 230036

摘 要 以异丙隆为模板采用封管聚合法合成分子印迹聚合物,制备固相萃取柱,并对其应用性能进行评价。添加回收结果表明,除氯溴隆外,其余 4 种除草剂(异丙隆、绿麦隆、快草隆和敌草隆)的回收率在 93.99%~104.90%之间,RSD 在 2.63%~12.14%之间,符合农药残留分析要求。其中对异丙隆的回收率为 96.48~100.76,RSD 为 3.37~3.63,表现出极好的回收效果。对氯溴隆的回收结果偏低,应该是由于 MIP 对其吸附程度低所致,这与底物选择性研究结果一致。尽管回收率不太高,在 67.52%~72.00%之间,但相对标准偏差却较低,因此在多残留分析中也是可以接受的。

研究表明,制备的固相萃取柱净化效果好,可有效去除板蓝根、白芍共提物的干扰,回收率高,相对标准偏差较低,符合农药残留分析要求,具有较广阔的应用前景。

关键词 分子印迹聚合物,中草药,取代脲除草剂,分子印迹固相萃取柱,农药残留

QuEChERS 方法-液相色谱-电喷雾质谱法 检测生菜中 19 种农药残留适用性研究

刘聪云¹ 王小丽² 刘丰茂^{1,*}

1 中国农业大学理学院, 北京 100094

2 农业部农药检定所, 北京 100026

摘 要 QuEChERS 方法是近几年出现的一种适用性比较广泛的农药多残留分析方法。本文以乙腈(加 1% 乙酸)作为提取剂, 使用 *N*-丙基乙二胺键合固相吸附材料(PSA primary-secondary amine)分散净化, 利用 LC-MS 检测, 对生菜中 19 种农药残留的 QuEChERS 方法适用性进行了研究。结果表明, 19 种农药用 LC-MS 进行检测, 质量浓度与其峰面积呈现出良好的相关性(相关系数高于 0.979 8), 方法检出限可达 0.01~0.1 mg/kg, 样品的加标回收率为 80.3%~113.2%, 相对标准偏差在 20.3% 以下。QuEChERS 方法结合 LC-MS 检测技术, 方法快速简单, 适用于生菜中多种农药残留检测。

关键词 QuEChERS 方法, 液质联用, 农药残留, 生菜

1 引 言

蔬菜水果中农药的广泛使用, 给人类带来增产增收的同时, 也给环境和食品安全造成威胁, 农产品中农药残留问题越来越受到人们的关注, 因此快速简便的农药多残留检测方法一直是研究热点之一。目前蔬菜水果中的农药残留检测以 GC-MS 方法居多, 但是在分析热不稳定、强极性和难挥发农药时往往需要进行衍生化等繁琐的前处理过程, 操作复杂费时^[1]。针对这些目标化合物, 高效液相色谱-质谱法是更加合适的检测方法, 目前已广泛地应用于水^[2,3]、蔬菜和水果^[4-8]中的农药残留测定。

QuEChERS(quick, easy, cheap, effective, rugged, safe)方法是美国化学家 Anastassiades 等(2003)^[9]首次提出的一种新型农药多残留分析方法, 通过对该方法的各个环节进行优化, 包括提取溶剂、组织捣碎机与涡旋仪的使用、溶剂量与样本量的比率、不同盐对乙腈/水分层的作用、pH 值的影响、不同吸附剂及 PSA 加入量的多少等, 最终确立了该方法。Schenck^[10]等(2004)对该方法进行了验证。随后 Lehotay 等(2005)^[11]针对碱性介质中敏感的部分农药, 如克菌丹、灭菌丹、甲苯氟磺胺、苯氟磺胺等提出了改进方法, 在提取溶剂乙腈中加 1% 乙酸效果更好。

Lehotay 等(2005)^[12]用 QuEChERS 与大体积进样(large volume injection)LVI/GC-MS、LC-MS/MS 联用以及基质分散固相萃取实现了生菜和柑橘中 229 种农药的多残留分析。

通讯作者: 刘丰茂(1971—), 男, 副教授, 硕士生导师, 主要从事农药残留分析、环境与食品安全等方面的研究。
E-mail: lfm2000@cau.edu.cn。

本文采用经 Lehotay 等改进的 QuEChERS 方法^[11],并进一步改进某些环节,称样量改为 15 g,以乙腈(加 1%乙酸)作为提取剂,采用操作更简单的 PSA 分散净化和液相色谱—一级电喷雾质谱法,针对中国生菜生产中常见的 19 种农药残留的 QuEChERS 方法适用性进行了验证。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Agilent1100 LC-MSD 高效液相色谱-质谱联用仪;分析天平:Sartorius BS1100S 型万分之一天平(德国);JY2002,JY12001 千分之一电子天平(上海精密科学仪器有限公司),捣碎机(2L,上海帅佳电子科技有限公司);涡旋混合器(海门市其林贝尔仪器制造有限公司);手掌离心机;离心机(北京医用离心机厂);移液枪(1 000~5 000 μ L,100~1 000 μ L,10~100 μ L,5~50 μ L,大龙医疗设备有限公司)。

甲酸:分析纯;乙酸:分析纯;甲醇:色谱纯;乙腈:色谱纯;NaAC、无水 MgSO_4 :分析纯,北京化学试剂公司;PSA:40 μ m,美国 Varian 公司;农药标准品:残杀威、乐果、嘧霉胺、甲霜灵、水胺硫磷、扑草净、氯苯嘧啶醇、丙线磷、异丙甲草胺、啶硫磷、甲基嘧啶磷、噻嗪酮、精吡氟禾草灵、禾草灵、毒死蜱、联苯菊酯、氰戊菊酯、氟氯氰菊酯,纯度均大于 99%,啉螨酯为 95%,农业部农药检定所。

2.2 色谱和质谱条件

色谱柱:XDB-C18:250 mm $\times$ 4.6 mm $\times$ 5 μ m id;流动相 A:甲醇,B:水(含 0.08%甲酸);采用梯度洗脱,最佳洗脱条件为 0~10 min:20% A,10~25 min:20% A~60% A,25~30 min:60% A~90% A,30~40 min:90% A~95% A,40~45 min:90% A~20% A;进样量:10 μ L。

采用电喷雾离子化正离子采集模式(ESI+),扫描范围 m/z :100~500,雾化气压力:35 psi,碰撞气为氦气,干燥气为氮气,流速:8.0 mL/min,干燥气温度:350 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.3 实验方法

2.3.1 供试材料及标样配制

生菜样本采自北京超市发农大店。

19 种农药用乙腈配成 100 mg/L 标准储备液,低温储存备用。

2.3.2 样品处理

将 15 g 捣碎的样品放入 50 mL 离心管中,加 15 mL 含 1%乙酸的乙腈(V/V)提取,手摇 30 s 后涡旋 1 min,将离心管放在冰水浴中,加入 6 g 无水 MgSO_4 和 1.5 g NaAc,立刻手摇 30 s 再涡旋 1 min,离心 5 min,4 000 r/min。取 1 mL 上清液,加入 50 mg PSA 和 150 mg 无水 MgSO_4 ,手摇 30 s 再涡旋 1 min,手掌离心机离心 2 min,取 500 μ L 上清液于进样小瓶中,待进样。

3 结果与讨论

3.1 色谱及质谱条件的选择

3.1.1 流动相条件的确定

本实验采用甲醇/水作为流动相进行梯度洗脱,通过实验表明甲醇加适量甲酸比纯甲醇更有利于梯度洗脱,通过进一步实验证明,甲酸比例从 0.01% 提高到 0.08%,可以达到最佳的洗脱效果。由此确定最终梯度洗脱条件为:甲醇/0.08% 甲酸 0~10 min:20%,10~25 min:20%~60%,25~30 min:60%~90%,30~40 min:90%~95%,40~45 min:90%~20%。

3.1.2 质谱条件的选择

所选农药大部分为极性、热不稳定化合物,因此本研究采用电喷雾正离子检测模式(ESI)。ESI 是一种软电离技术,在 MS 谱图上通常有目标物的质子化分子离子峰或是加 H、加 Na 峰出现,易于对目标物进行确证。19 种农药的保留时间及选择离子见表 1。

表 1 19 种农药保留时间及选择离子
 Table 1 Retention times and target ions of 19 pesticides

农药 pesticide	监测离子 ion monitored	保留时间 retention time/min
残杀威 propoxur	232(M+Na)	12.0
乐果 dimethoate	253(M+Na)	12.7
啉霉胺 pyrimethanil	200(M)	13.8
甲霜灵 metalaxyl	302(M+Na)	14.6
水胺硫磷 isocarbophos	312(M+Na)	14.8
扑草净 prometryn	242(M+H)	14.9
氯苯嘧啶醇 fenarimol	331(M)	18.9
丙线磷 ethoprophos	265(M+Na)	19.1
异丙甲草胺 metolachlor	306(M+Na)	19.5
啉硫磷 quinalphos	321(M+Na)	20.6
甲基嘧啶磷 pirimifos-methyl	306(M+H)	21.5
噻嗪酮 buprofezin	306(M+H)	23.8
精吡氟禾草灵 fluazifop-p-butyl	406(M+Na)	24.4
禾草灵 diclofop-methyl	363(M+Na)	24.8
毒死蜱 chlorpyrifos	373(M+Na)	26.6
氟氯氰菊酯 fenpyroximate	422(M+Na-Cl)	27.3
啉螨酯 fenvalerate	442(M+H)	28.0
氰戊菊酯 propargite	351(M-CN)	29.8
联苯菊酯 bifenthrin	445(M+Na)	30.5

19 种农药混合标样的总离子流色谱图见图 1。

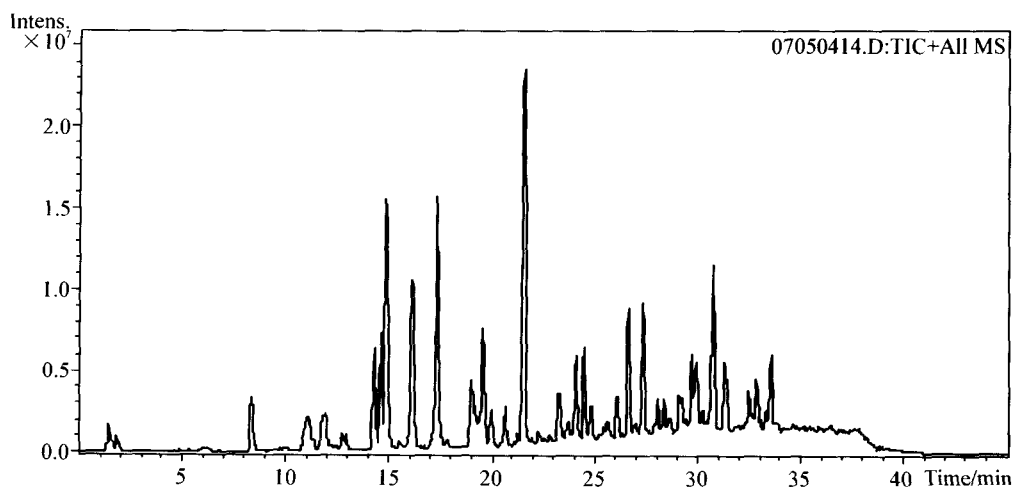


图1 19种农药混合标样溶液 HPLC-MS 总离子流图(1 mg/L)

Fig. 1 LC-MS total ion chromatogram of 19 pesticide standards(1 mg/L)

3.2 线性范围及检出限

分别用生菜空白提取液配成 0.1、0.2、0.5、1、2 mg/L 的基质匹配标样,用外标法作标准曲线,19 种农药的质量浓度与其峰面积在一定范围内呈良好的线性关系,分别以基线噪声的 3 倍和 10 倍计算 LOD 和 LOQ,得到检出限为 0.01~0.1 mg/kg,相关系数大于 0.979 8,结果见表 2。

表2 19种农药线性方程及检出限

Table 2 Regression equation, limits of detection(LOD), and limit of quantification(LOQ) of 19 pesticides

农药 pesticide		线性方程 regression equation	R	LOD /(mg/kg)	LOQ /(mg/kg)
残杀威	propoxur	$y = 1\,312\,600x - 73\,675$	0.998 5	0.04	0.13
乐果	dimethoate	$y = 3\,185\,800x - 14\,218$	0.999 7	0.01	0.03
啉霉胺	pyrimethanil	$y = 14\,871\,800x + 2\,774\,000$	0.979 8	0.03	0.11
甲霜灵	metalaxyl	$y = 17\,524\,900x + 534\,417$	0.999 2	0.01	0.03
水胺硫磷	isocarbophos	$y = 38\,787\,300x + 245\,336$	0.999 5	0.01	0.02
扑草净	prometryn	$y = 7\,881\,790x + 887\,680$	0.994 8	0.03	0.10
氯苯嘧啶醇	fenarimol	$y = 7\,494\,320x - 153\,430$	0.999 0	0.03	0.08
丙线磷	ethoprophos	$y = 1\,226\,250x + 119\,680$	0.991 2	0.07	0.24
异丙甲草胺	metolachlor	$y = 11\,866\,100x - 417\,030$	0.999 2	0.01	0.03
喹硫磷	quinalphos	$y = 84\,051\,200x - 1\,878\,300$	0.999 7	0.05	0.16
甲基嘧啶磷	pirimifos-methyl	$y = 6\,700\,610x + 294\,610$	0.999 6	0.03	0.09
噻嗪酮	buprofezin	$y = 7\,728\,810x - 301\,920$	0.998 6	0.01	0.03
精吡氟禾草灵	fluazifop-P-butyl	$y = 2\,206\,510x - 175\,910$	0.999 8	0.02	0.08
禾草灵	diclofop-methyl	$y = 19\,279\,100x - 150\,330$	0.997 0	0.02	0.07
毒死蜱	chlorpyrifos	$y = 730\,060x - 106\,650$	0.999 8	0.01	0.03
唑螨酯	fenpyroximate	$y = 730\,056x - 106\,654$	0.996 9	0.10	0.34
氟戊菊酯	fenvalerate	$y = 7\,698\,500x - 349\,260$	0.998 9	0.01	0.03
炔螨特	propargite	$y = 2\,726\,930x - 148\,700$	0.999 4	0.06	0.19
联苯菊酯	bifenthrin	$y = 1\,360\,460x - 94\,870$	0.997 4	0.02	0.07

3.3 回收率及相对标准偏差

以生菜为基质,添加浓度分别为 0.2、0.5、1 mg/L($n=7$),测定方法的回收率和精密度,样品平均添加回收率为 80.3%~113.2%,相对标准偏差小于 20.3%,结果见表 3。

表 3 19 种农药在生菜中的添加回收率
Table 3 The average recovery of 19 pesticides in lettuce

农药 pesticide		回收率 fortified recovery/%					
		0.2 mg/kg	RSD	0.5 mg/kg	RSD	1 mg/kg	RSD
残杀威	propoxur	113.2	17.0	80.3	14.9	101.6	10.8
乐果	dimethoate	95.5	4.6	97.7	6.1	109.0	4.5
噻霉胺	pyrimethanil	84.5	7.5	98.1	19.0	104.7	8.3
甲霜灵	metalaxyl	92.5	6.2	97.2	7.5	105.9	3.6
水胺硫磷	isocarbophos	98.5	18.4	105.6	16.6	104.1	13.0
扑草净	prometryn	93.8	6.6	98.8	5.0	104.5	5.3
氯苯嘧啶醇	fenarimol	93.2	3.4	99.3	8.0	106.1	3.9
丙线磷	ethoprophos	97.5	20.3	95.3	15.0	108.6	9.9
异丙甲草胺	metolachlor	94.8	4.1	102.4	6.1	105.1	4.5
喹硫磷	quinalphos	91.5	7.4	91.7	9.7	118.6	8.7
甲基嘧啶磷	pirimifos-methyl	95.3	4.2	103.3	5.0	106.7	4.4
噻嗪酮	buprofezin	96.9	3.3	96.0	5.8	103.9	5.8
精吡氟禾草灵	fluazifop-P-butyl	92.1	6.7	101.2	8.0	101.7	4.8
禾草灵	diclofop-methyl	82.7	14.8	100.4	15.9	104.8	5.8
毒死蜱	chlorpyrifos	95.2	3.6	96.7	6.1	106.5	3.4
氟氯氰菊酯	fenpyroximate	90.5	10.6	95.8	10.3	90.1	7.6
唑螨酯	fenvalerate	90.7	2.7	101.0	5.8	106.4	4.3
氰戊菊酯	propargite	93.8	4.2	102.2	7.5	107.1	7.7
联苯菊酯	bifenthrin	102.4	10.5	105.4	6.9	106.0	8.6

3.4 小结

实验选择 pH 值较高(pH 5.8~6.0)的生菜基质,在提取液中加入乙酸防止碱性介质中敏感农药在提取过程中发生分解,同时采用冰水浴以降低温度对农药稳定性的影响;采用基质匹配标样,PSA 分散净化,采用液相色谱—电喷雾质谱法同时测定生菜生产中常用的 19 种农药的残留。方法简便易行、快速灵敏,实验获得较好的回收率、重复性和较低的检出限,可用于蔬菜中农药的多残留检测。

参 考 文 献

- [1] 文岳中,蔡喜运,马云,等. 衍生化-手性毛细管色谱分离和测定水中的 2,4-D 丙酸,分析化学,2004(32): 1421-1425
- [2] Irace-Guigand, S., Aaron, J. J., Scribe, P., Barcelo, D., A comparison of the environmental impact of pesticide multiresidues and their occurrence in river waters surveyed by liquid chromatography coupled in tandem with UV diode array detection and mass spectrometry, Chemosphere, 2004, 55: 973-981
- [3] Nogueira J M F, Sandra T, Sandra P. Multiresidue screening of neutral pesticides in water samples by high

- performance liquid chromatography-electrospray mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 505: 209–215
- [4] Jansson C, Pihlstrom T, Osterdahl B G. , A new multi-residue method for analysis of pesticide residues in fruit and vegetables using liquid chromatography with tandem mass spectrometric detection *Journal of Chromatography A*, 2004, 1023: 93–104
- [5] Frenich G. A, Vidal M. J. L, López L. T. , Aguado C. S. , Salvador M. I. , Monitoring multi-class pesticide residues in fresh fruits and vegetables by liquid chromatography with tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 2004, 1048: 199–206
- [6] Melo, L. F. C. , Collins, C. H. , Jardim, I. C. S. F. , New materials for solid-phase extraction and multiclass high-performance liquid chromatographic analysis of pesticides in grapes *Journal of Chromatography A*, 2004, 1032: 51–58
- [7] Liu M. , Lin J. M. , Simultaneous determination of carbamate and organophosphorus pesticides in fruits and vegetables by liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 2005, 1097: 183–187
- [8] Ortelli D. , Edder P. , Corvi C. , Multiresidue analysis of 74 pesticides in fruits and vegetables by liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 2004, 520: 33–45
- [9] Anastassiades, M, Lehotay, S. J. , Štajnbaher, D. , Schenck, F. J. , Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. *Journal of AOAC International*, 2003, 86(2): 412–431
- [10] Schenck, F. J. , Hobbs, J. E, Evaluation of the Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe (QuEChERS) approach to pesticide residue analysis. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2004, 73(1), 24–30
- [11] Lehotay, S. J. , Mastovska, K. , Lightfield, A. R. ., Use of buffering and other means to improve results of problematic pesticides in fast and easy method for residue analysis of fruits and vegetables. *Journal of AOAC International*, 2005, 88(2): 615–629
- [12] Lehotay, S. J, Kok A. D, Hiemstra M, Bodegraven P. V, Validation of a fast and easy method for the determination of residues from 229 pesticides in fruits and vegetables using Gas and Liquid Chromatography and Mass spectrometric detection. *Journal of AOAC International*, 2005, 88(2): 595–614

以乙烯基吡啶和 VDAT 为功能 单体制备环腺苷酸印迹材料

徐 云¹ 张慧婷² 朱必学¹ 潘灿平²

1 贵州大学理学院物理化学专业, 贵州

2 中国农业大学理学院, 北京 100094

摘 要 环腺苷酸(cAMP)是神经传导和信号通路中重要的第二信使物质,研究环腺苷酸的印迹材料具有重要的实际应用价值。具有良好选择性的人工受体材料可以代替天然受体进行吸附测定,或者用于纯化和痕量分析。印迹材料具有稳定性好、抗酸碱干扰,可以重复利用、简便易得等优点。本文以环腺苷酸为模板,选择了 4-乙烯基吡啶(VP)或 4-乙烯基-2,6-二氨基-1,3,5-三嗪(VDAT)为功能单体,三甲氧基丙烷三甲基丙烯酸酯(TRIM)为交联剂,偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,将其按照一定比例超声混合,引发聚合。聚合物经研磨、洗涤制得印迹材料。比较了上述两种单体对合成材料的选择性吸附特征,发现以 4-VP 为单体合成的材料对模板的选择性吸附能力优于以 VDAT 为单体合成的材料对模板的选择性吸附能力。本文讨论了制备和考察环腺苷酸分子印迹材料的改进方法。

关键词 分子印迹,本体聚合,环腺苷酸

1 引 言

分子印迹技术也叫分子模板技术^[1-4],源于 20 世纪 40 年代的免疫学,由 Pauling L 首次提出抗体形成学说,即用抗原作为模板,使抗体形成与抗原分子互补的空间构型,虽然该学说已经被“克隆选择”理论所否定,但化学家们却由此受到启发而发明了分子印迹技术^[2]。1972 年 Wulff G 研究小组首次成功制备出分子印迹聚合物(molecularly imprinted polymers,简称 MIPs)^[5],使这方面的研究取得了突破性的进展^[3],尤其是 1993 年 Mosbach 等人有关茶碱分子印迹聚合物的研究^[6],报道了非共价型印迹物的聚合方法,成为近年来印迹物聚合的经典方法,使印迹技术在传感器、人工抗体模拟及色谱固相分离等方面得以发展,并由此使其成为化学和生物学交叉的新兴领域之一,得到世界注目并迅速发展^[7]。

分子印迹技术逐渐成为众多科学家与研究者的关注点,因为有很多物质具有很多活性位点,能够在模板的存在下,与交联剂共同发生作用^[8-14]。本体聚合技术,对于合成所得的聚合物还需要对此聚合物进行粉碎,筛分才能获得所需要的物质^[15]。

环腺苷酸(CAMP)是神经传导和信号通路中重要的第二信使物质^[16,17],研究环腺苷酸的印迹材料具有重要的实际应用价值。具有良好选择性的人工受体材料可以代替天然受体进行吸附测定,或者用于纯化和痕量分析。印迹材料具有稳定性好、抗酸碱干扰,可以重复利用、

通讯作者:潘灿平, Tel: +86-10-62733219; fax: +86-10-62733620; E-mail: panc@cau.edu.cn.