

# 水胺硫磷分子印迹固相微萃取涂层的制备 及在果蔬水胺硫磷农药检测中的应用

赵丽丽 张雪娜 李秀娟 潘思轶

华中农业大学食品科学技术学院, 武汉 430070

**摘要** 以聚乙二醇为功能单体,水胺硫磷为模板分子,采用溶胶-凝胶技术,制备水胺硫磷分子印迹固相微萃取涂层,并建立顶空固相微萃取与气相色谱(HS-SPME/GC)联用检测果蔬中水胺硫磷残留量的方法。结果表明,制备的印迹涂层对水胺硫磷具有较高的选择性,且萃取能力大大高于非印迹涂层及常用商用涂层。在最优条件下,建立的检测方法在10~10 000  $\mu\text{g}/\text{kg}$  范围内线性相关系数为0.999 6,检出限为5.6  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,5次重复实验所得相对标准偏差为2.29%。应用该检测方法测定黄瓜、番茄、苹果、梨和大白菜等5种果蔬基质中水胺硫磷含量时,均未有水胺硫磷检出,在5种基质中加标回收率均在89.4%~106.6%之间。

**关键词** 分子印迹; 固相微萃取; 水胺硫磷; 溶胶-凝胶; 果蔬农药残留

**中图分类号** O 658.2 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2018)06-0098-07

有机磷(organophosphorus pesticides, OPPs)农药具有高效、广谱等特点,目前广泛用于农业生产中。由于农药的不合理使用以及易在人和动物体内蓄积,OPPs残留超标和中毒事件时有发生,对环境及人体健康产生了非常严重的影响<sup>[1]</sup>。固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)作为一种绿色简便快捷的样品前处理技术,已被广泛应用于果蔬中 OPPs 的检测<sup>[2]</sup>。由于果蔬基质复杂,且 OPPs 含量低,常用的商用涂层对 OPPs 的选择性不高,在萃取过程中存在着竞争和取代反应,待测物的萃取量容易受样品基体干扰,从而影响方法的灵敏度、精密度和准确度<sup>[3]</sup>。因此,研制对 OPPs 萃取效率高、选择性好、能够克服复杂基质干扰的 SPME 涂层具有重要意义。分子印迹聚合物(molecularly imprinted polymer, MIP)作为一种稳定性好、特异识别能力强的吸附萃取材料,已被广泛应用于传感器<sup>[4-5]</sup>、毛细管电色谱<sup>[6-7]</sup>、对映体分离<sup>[8]</sup>、固相萃取<sup>[9-13]</sup>、基质固相分散、催化<sup>[14-15]</sup>等领域。结合 SPME 简便快捷的特点,分子印迹固相微萃取(MI-SPME)技术应运而生<sup>[16-17]</sup>,该技术能够更高效地从复杂样品基质中分离富集目标分析物,克服基体干扰,提高检测方法的灵敏度和准确度。目前用于果

蔬中 OPPs 检测的分子印迹材料较多,但关于 MIS-PME 涂层材料的研究却较少。笔者所在课题组在溶胶-凝胶 MISPME 涂层材料的制备及其在 OPPs 检测中的应用方面做了大量的研究工作<sup>[3,18-19]</sup>,取得了较好的结果。本研究采用溶胶-凝胶法制备高选择性的水胺硫磷 MISPME 涂层,建立顶空固相微萃取/气相色谱法(HS-SPME/GC)测定果蔬样品中水胺硫磷残留量的分析方法,对快速、准确、高灵敏地检测果蔬中水胺硫磷以及保障食品安全具有现实意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器、试剂和材料

1) 试验仪器。SP-7890A 型气相色谱仪(配置氢火焰离子化检测器, FID), 山东鲁南瑞虹化工有限公司; N2000 色谱数据工作站, 浙江大学智达信息工程有限公司; CAN 型氮气空气氢气一体机, 武汉科林普丰仪器有限公司; SE-54 毛细管色谱柱(30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ ), 兰州中科安泰分析科技有限公司; DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器, 郑州长城科工贸有限公司; 自制 SPME 手柄; 商用 SPME 手柄, 美国 Supelco 公司; 商用 SPME 萃

收稿日期: 2018-03-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(30901007); 湖北省农业科技创新岗位项目(2016620000001044)

赵丽丽, 硕士研究生。研究方向: 食品科学。E-mail: 805801390@qq.com

通信作者: 李秀娟, 教授。研究方向: 食品品质与安全, 农产品加工及贮藏。E-mail: lixiujuan@mail.hzau.edu.cn

取头:二乙烯基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(50/30  $\mu\text{m}$ , DVB/CAR/PDMS)、聚二甲基硅氧烷/二乙烯基苯(65  $\mu\text{m}$ , PDMS/DVB)和聚丙烯酸酯(85  $\mu\text{m}$ , PA)萃取头,美国 Supelco 公司。

2) 试验试剂。甲苯、甲醇、丙酮、氯化钠、聚乙二醇 20M(PEG-20M)购自国药集团化学试剂有限公司,以上试剂均为分析纯。水胺硫磷、癸醛标准品(纯度 $>97\%$ )、邻苯二甲酸二乙酯标准品(纯度 $>99\%$ )购于百灵威科技有限公司;啶硫磷、甲基对硫磷、二嗪农、马拉硫磷及毒死蜱标准溶液(0.1 mg/mL, 1 mL)购自中国计量科学研究院。水胺硫磷、癸醛、邻苯二甲酸二乙酯单标储备溶液:分别准确称取 10 mg 的标准品于 10 mL 棕色容量瓶中,用丙酮溶解定容,得到 1.00 mg/mL 的单标溶液,并存放在 4  $^{\circ}\text{C}$  的冰箱中。水胺硫磷标准工作溶液:按需要取适量标准储备溶液用丙酮稀释到所需浓度。

3) 试验材料。供试样品均购自当地超市。蔬菜和水果样品包括番茄、黄瓜、大白菜、苹果和梨。样品预处理:分别取 100 g 样品,切碎,加入 100 mL 去离子水,高速匀浆,放置于棕色瓶中,密封,置于 4  $^{\circ}\text{C}$  冰箱保存。

## 1.2 试验方法

水胺硫磷分子印迹涂层(MIP)和非印迹涂层(NIP)参照文献[18]制备。涂层厚度约为 65  $\mu\text{m}$ 。

1) HS-SPME 萃取条件。在 10 mL 萃取瓶中,加入 4 mL 蒸馏水(或果蔬浆)和 1.6 g 氯化钠,添加一定量的标准溶液,盖紧瓶盖,涡旋混匀,将 SPME 装置的不锈钢管插入瓶中,推出萃取头,在 600 r/min 的搅拌速度下,于 80  $^{\circ}\text{C}$  萃取 40 min,萃取完成后,将萃取头抽回不锈钢管内,于 GC 进样口 250  $^{\circ}\text{C}$  解吸 10 min。

2) 色谱条件。以高纯氮气为载气,柱头压为 0.1 MPa,氢气 0.05 MPa,不分流进样;进样口温度 250  $^{\circ}\text{C}$ ;检测器温度 270  $^{\circ}\text{C}$ 。柱室升温程序:初温 60  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 3 min,以 15  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升到 180  $^{\circ}\text{C}$ ,保留 5 min,再以 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升到 220  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 6 min。

## 2 结果与分析

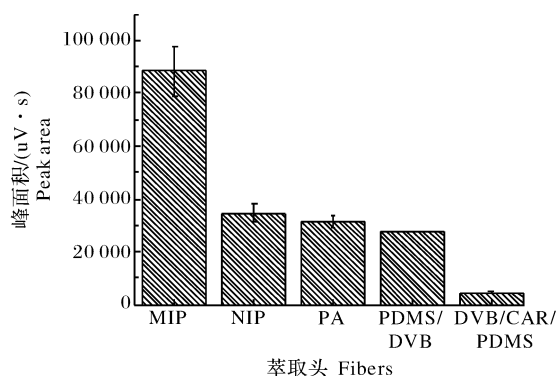
### 2.1 涂层性能评价

1) 热稳定性、溶剂稳定性和制备重现性。根据水胺硫磷的结构性质,选取 PEG-20M 作为功能单体,制备了水胺硫磷 MISPME 萃取头,并对水胺硫磷 MIP 涂层、对应 NIP 涂层及水胺硫磷晶体的红外光谱进行了测定。在未除去模板分子的 MIP 涂

层中出现了 2 个较为明显的吸收峰:2 961.96  $\text{cm}^{-1}$  和 1 689.82  $\text{cm}^{-1}$ ,这是水胺硫磷晶体结构中独有的吸收峰,而在 NIP 涂层所得图谱中,该位置无峰或峰很小;除去模板分子的 MIP 涂层与 NIP 涂层光谱图一致。

采用溶胶-凝胶法制备的萃取头在涂层和石英纤维之间形成了强烈的化学键,涂层具有很好的热稳定性和化学稳定性。将 MIP 萃取头分别在 250、270、290、310 及 330  $^{\circ}\text{C}$  下老化 30 min,其萃取效果没有明显改变;分别将萃取头在蒸馏水、pH=1 的盐酸溶液、pH=13 的氢氧化钠溶液、甲苯和甲醇中浸没 2 h,涂层的萃取能力并未有所降低。对萃取头的使用寿命进行考察。MIP 涂层在使用 200 次后,萃取效率没有降低,仍可继续使用。此外,4 根厚度相同的萃取头对水胺硫磷及结构类似物测定的相对标准偏差在 2.1%~12.3%之间,表明该涂层具有良好的制备重现性。

2) 萃取性能。图 1 对比了水胺硫磷 MIP 萃取头、NIP 萃取头与商用萃取头(PA、PDMS/DVB 和 DVB/CAR/PDMS)对水胺硫磷的萃取效率。结果显示,NIP 涂层对水胺硫磷的萃取效率高于 3 种商用涂层。主要原因可能为:溶胶-凝胶涂层具有多孔网络结构,增加了涂层的比表面积,增加了涂层与目标物的作用位点,从而提高了萃取效率;极性 PEG-20M 与水胺硫磷之间有较强的相互作用。同时,MIP 涂层的萃取效果大大优于 NIP 涂层,这主要归功于分子印迹技术,MIP 涂层具有与模板分子大小、



水胺硫磷质量浓度为 0.25  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。The concentration of isocarbofos was 0.25  $\mu\text{g}/\text{mL}$ .

图 1 水胺硫磷分子印迹、非印迹及商用涂层对水胺硫磷萃取效率的比较

Fig.1 Comparison of the extraction capability for isocarbofos by use of isocarbofos-imprinted, non-imprinted and three commercial fibers

空间结构相匹配的空腔,对水胺硫磷具有选择性识别作用。

3) 涂层的选择性。以 NIP 涂层为对照,通过对模板分子及其结构类似物和对照物的分析,考察 MIP 涂层的选择性,结果见表 1。癸醛为对照物, MIP 和 NIP 涂层对其萃取量基本相当,即涂层对其不具有选择性,这是由于癸醛与模板分子在化学结构上有较大区别,且相对分子质量相差极大,为非特异性吸附。水胺硫磷 MIP 涂层对其他 7 种分子均表现出一定的选择性,其中对模板分子具有最明显、最稳定的选择性;对马拉硫磷和甲基对硫磷具有较好的选择性,是由于两种农药具有和模板分子最为

相似的功能基团;而对于其他物质,虽有与水胺硫磷相似的基团,但分子结构与模板分子差异较大,选择性比水胺硫磷差。

由表 2 可知,随着加标浓度的降低, MIP 涂层对水胺硫磷的印迹因子显著提高,最高值达 3.29,大大高于混标萃取时的印迹因子,这可能是由于加入混标时,水胺硫磷之外的其他物质会占据一定数目的印迹位点,使得水胺硫磷的印迹效果下降。随着水胺硫磷浓度加大, MIP 印迹效果与混标中对水胺硫磷的印迹效果相差不大,表明印迹涂层中印迹位点数目有限,当这些有限的位点被占据以后,非特异性吸附越来越多。

表 1 水胺硫磷分子印迹涂层对水胺硫磷及其结构类似物和对照物的选择性

Table 1 Comparison of selectivity by isocarbophos-imprinted fiber to template, its analogues and reference compound at different spiking levels

加标体积/ $\mu\text{L}$ Standard volume	印迹因子 Imprinting factor							
	癸醛 Decanal	邻苯二甲酸二乙酯 Diethyl phthalate	二嗪农 Diazinon	甲基对硫磷 Parathion-methyl	马拉硫磷 Malathion	毒死蜱 Chlorpyrifos	水胺硫磷 Isocarbophos	喹硫磷 Quinalphos
2	0.94	0.90	0.89	0.99	1.01	1.11	1.47	1.04
6	0.97	1.07	0.85	1.17	1.24	1.15	1.48	1.13
24	1.05	1.27	0.90	1.15	1.15	1.01	1.48	1.19
48	1.19	1.16	1.29	1.25	1.27	1.22	1.53	1.22
60	1.00	1.25	1.09	1.42	1.36	1.16	1.51	1.11

注 Note: 印迹因子,由印迹涂层与非印迹涂层对各物质萃取量所得结果做商而得。标准溶液浓度:二嗪农,16.67  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;甲基对硫磷,83.33  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;马拉硫磷,166.67  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;毒死蜱,33.33  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;水胺硫磷,500.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;喹硫磷,20.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;癸醛,333.33  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;邻苯二甲酸二乙酯,66.67  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。Imprinting factors are obtained by comparison of the peak areas using imprinted fiber with that using the non-imprinted one. Concentrations of standard: diazinon, 16.67  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ; parathion-methyl, 83.33  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ; malathion, 166.67  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ; chlorpyrifos, 33.33  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ; isocarbophos, 500.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ; quinalphos, 20.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ; decanal, 333.33  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ; diethyl phthalate, 66.67  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

表 2 水胺硫磷分子印迹涂层对不同浓度水胺硫磷分子的选择性

Table 2 Selectivity ability for template at different spiking levels by the proposed fiber

加标质量浓度/ $(\mu\text{g}/\text{mL})$ Spiking level	印迹因子 Imprinting factor
0.25	3.29
0.50	3.07
0.75	2.67
1.50	1.51
3.00	1.46
4.50	1.72
7.50	1.38

4) 基质干扰。分别用 MIP 和 NIP 2 种涂层对 5 种加标果蔬中的水胺硫磷进行 HS-SPME/GC 分析,用 SAS 软件的 ANOVA 过程对所得峰面积进行方差分析,用 Duncan 检验分析确定不同样品基质之间的差异显著性,评价结果见表 3。MIP 涂层萃取得到的结果之间不存在显著差异,而用 NIP 涂

层萃取得到的结果之间差异显著。图 2 是 MIP 和 NIP 涂层分别萃取加标苹果样品中 OPPs 的色谱图。由图 2 可以看出, MIP 涂层对水胺硫磷的萃取量明显大于 NIP 涂层,但是对于二嗪农和毒死蜱,由于这 2 种农药与模板分子结构差异较大,两者萃取量相当,而 MIP 萃取得到的杂质明显少于 NIP 萃取头。以上结果说明,采用分子印迹的办法能够提高目标物的识别性,降低基质干扰。

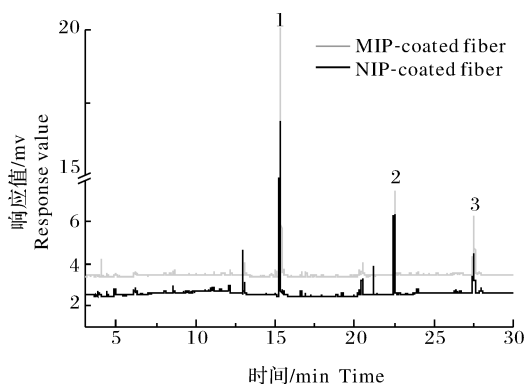
## 2.2 果蔬中水胺硫磷残留检测方法的建立

1) 萃取条件优化。对萃取温度、萃取时间、加盐量、样品量进行优化。在 40~80  $^{\circ}\text{C}$  的温度范围内,萃取头的萃取效率呈现不断上升的趋势(图 3A)。为避免萃取瓶温度太高而可能导致的危险,选取 80  $^{\circ}\text{C}$  进行后续实验。图 3B 表明萃取头在 40 min 时已经达到萃取平衡。图 3C 考察了加盐量对涂层萃取能力的影响。随着 NaCl 加入量的逐渐增加,萃取效率不断上升,这是因为 NaCl 降低了水胺

表 3 MIP 和 NIP 涂层对 5 种果蔬样品中水胺硫磷萃取差异性

Table 3 Statistical comparison of the peak areas of isocarbophos in five different samples using MIP and NIP SPME fibers

基质 Matrix	MIP		NIP	
	峰面积/( $\mu\text{V} \cdot \text{s}$ ) Peak areas	方差分析 Analysis of variance	峰面积/( $\mu\text{V} \cdot \text{s}$ ) Peak areas	方差分析 Analysis of variance
白菜 Cabbage	8 405 ± 491.5A	$F=0.66$ $P=0.632\ 9$	4 835 ± 752.7B	$F=13.71$ $P=0.000\ 5$
梨 Pear	7 939 ± 439.3A		4 768 ± 465.2B	
苹果 Apple	8 233 ± 709.2A		5 042 ± 249.5B	
黄瓜 Cucumber	8 609 ± 528.9A		6 899 ± 521.6A	
番茄 Tomato	8 044 ± 665.1A		6 563 ± 178.6A	



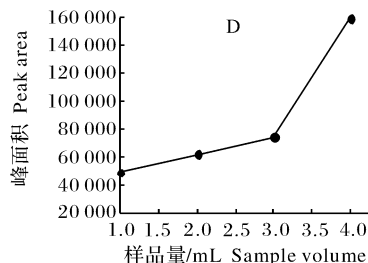
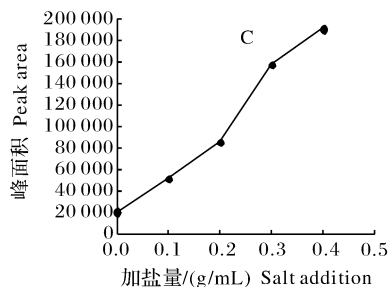
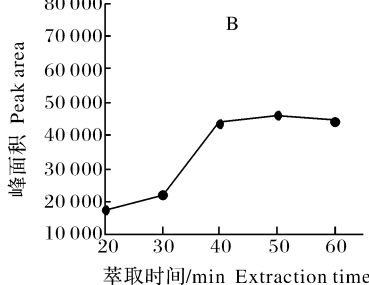
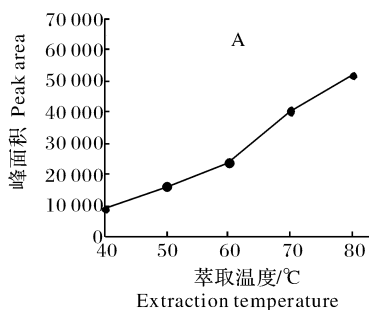
加标量:二嗪农 1.25  $\mu\text{g/g}$ ;毒死蜱 5  $\mu\text{g/g}$ ;水胺硫磷 10  $\mu\text{g/g}$ 。出峰顺序:1;二嗪农;2;毒死蜱;3;水胺硫磷。The concentrations were 1.25  $\mu\text{g/g}$  for diazinon, 5  $\mu\text{g/g}$  for chlorpyrifos and 10  $\mu\text{g/g}$  for isocarbophos. Peak: 1, diazinon; 2, chlorpyrifos; 3, isocarbophos.

图 2 采用 MIP 和 NIP 涂层分析加标苹果样品中 OPPs 的 HS-SPME/GC 色谱图

Fig.2 HS-SPME/GC chromatograms of OPPs in spiked apple samples using isocarbophos-imprinted and non-imprinted SPME fibers

硫磷在溶液中的溶解度,有利于萃取头的吸附。由于 0.4 g/mL 的 NaCl 溶液已经饱和,因此,NaCl 的添加量没有继续增加。HS-SPME 的灵敏度与样品体积和顶空体积关系密切。图 3D 考察了不同样品量对涂层萃取效果的影响。萃取头的萃取效率随样品量的增加而变大,但是继续增加样品体积将会淹没部分萃取头,因此,样品量确定为 4 mL。

2)方法评价。由基质差异评价可知,MIP 涂层成功克服了不同果蔬样品基质差异的影响,因此,只需在任何一种基质中建立标准曲线,就可准确检测不同果蔬中水胺硫磷的残留量。本研究选择在苹果基质中建立标准曲线。配制了不同含量的水胺硫磷加标样品(10、100、500、1 000、10 000、50 000  $\mu\text{g/kg}$ ),在最优实验条件下,将 SPME 与 GC 联用,考察 HS-SPME/GC 方法的线性关系。结果表明,水胺硫磷在 10~10 000  $\mu\text{g/kg}$  范围内具有良好的



基质为水,水胺硫磷质量浓度为 3.0  $\mu\text{g/mL}$ 。Matrix: water. The concentration of isocarbophos was 3.0  $\mu\text{g/mL}$ .

图 3 萃取温度(A)、时间(B)、氯化钠加入量(C)、样品量(D)对萃取效率的影响  
Fig.3 Effects of extraction temperature(A), extraction time(B), NaCl addition(C) and sample volume(D) on the extraction efficiency

线性关系,线性相关系数  $r^2$  为 0.999 6;加标量为 500  $\mu\text{g}/\text{kg}$  时,5 次重复实验的相对标准偏差为 2.29%,说明该方法精密度好。基于 3 倍信噪比计算得到方法的检测限为 5.6  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,低于国标中水胺硫磷最大残留限量<sup>[20]</sup>(10~50  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ),说明本方法能够满足检测的需求。

3)实际样品分析。将建立的方法应用于不同果蔬基质中水胺硫磷含量的检测,结果在 5 种样品中,均未检出水胺硫磷。考察了方法的加标回收率,5 种样品在 0.1、10  $\mu\text{g}/\text{g}$  2 个加标水平下的回收率均在 89.3%~106.6%之间,3 次重复实验所得 RSD 低于 8.6%(表 4),说明在实际应用中,本方法具有很好的重现性和准确度。

表 4 HS-SPME/GC 方法对实际样品中水胺硫磷的回收率及精密度

Table 4 Recoveries ( $n=3$ ) and precision (RSD) of isocarbofos obtained by HS-SPME/GC in different samples

样品 Sample	加标水平/ $(\mu\text{g}/\text{g})$ Spiking levels	回收率(精密度) / % Recoveries (RSD)
白菜 Cabbage	0.1	91.4 (2.3)
	10	94.7 (5.8)
梨 Pear	0.1	93.1 (3.3)
	10	89.3 (5.5)
苹果 Apple	0.1	106.6 (5.3)
	10	92.7 (8.6)
黄瓜 Cucumber	0.1	96.5 (5.9)
	10	90.5 (8.2)
番茄 Tomato	0.1	106.6 (1.3)
	10	97.1 (6.1)

### 3 讨论

采用溶胶-凝胶法制备了一种水胺硫磷分子印迹 SPME 涂层,该涂层热稳定性高,耐溶剂浸泡,使用寿命长,制备重现性好,对水胺硫磷具有很高的选择萃取能力,能够克服果蔬基质干扰。溶胶-凝胶法是一种制备无机聚合物和有机-无机键合材料的技术,能够在有机-无机相(即涂层与石英纤维表面)之间形成强烈的化学键。采用该方法制备的 SPME 涂层较传统涂层具有热稳定性高、耐溶剂冲洗能力强、使用寿命长、制备效率高等优点。此外,溶胶-凝胶涂层形成了三维网状多孔结构,显著增加了传质速率,分析时间短,也有利于模板分子的洗脱和印迹位点的识别。本研究制备的溶胶-凝胶 MIP 涂层在使用 200 次后仍可继续使用,而文献中其他方法制

备的 MIP 萃取头的使用寿命仅为 100 次左右<sup>[21]</sup>,甚至 50 次<sup>[22]</sup>,溶胶-凝胶涂层表现出了极大的优势。

本研究所得 MIP 涂层对水胺硫磷的印迹因子最高为 3.29,高于或相似于溶胶-凝胶法制备的其他 MIP 涂层<sup>[19-23]</sup>,但低于共聚法等得到的 MIP 涂层<sup>[24-25]</sup>,如 Hu 等<sup>[26]</sup>采用共聚法制备的 MIP 涂层对模板分子的印迹因子最高达 5.8,这可能是由于溶胶-凝胶法制备的涂层具有多孔网络结构,使涂层有较大的比表面积,NIP 的萃取量大于其他方法所得 NIP 涂层,而 MIP 涂层中印迹位点有限,从而导致印迹因子较小。但共聚法制得的涂层通常只在疏水性有机溶剂中对待测物表现出良好的选择性,在水中选择性却较差,大大限制了该涂层的使用范围<sup>[27]</sup>,而本 MIP 涂层均为水相中的应用结果。后期研究需进一步提高溶胶-凝胶 MIP 涂层的印迹因子。

本研究使用溶胶-凝胶 MIP 涂层,建立了 HS-SPME/GC 检测果蔬中水胺硫磷残留量的方法,该方法有效克服了果蔬样品之间的基质差异的影响,灵敏度、检出限和回收率都符合残留分析的要求。采用常规 SPME 萃取头,由于不同样品基质对萃取的影响不一样,需要采用标准加入法对每一种果蔬样品进行定量分析,工作量大,耗时长。而本 MIP 萃取头克服了样品基质差异的影响,在一种基质中的定量曲线即可用于所有样品的定量分析,显著减少了分析工作量,提高了分析效率。与传统检测 OPPs 的方法相比,如液-液萃取、固相萃取、超声波提取等,本方法无需复杂的样品前处理过程,无需使用大量有机试剂,操作简便快速,绿色环保,经济实用。

### 参 考 文 献

- [1] 胡媛,刘文民,周艳明,等.固相微萃取-气相色谱法测定葡萄酒中残留的有机磷农药[J]. 色谱,2006,24(3):290-293.
- [2] ABDULRA'UF L B, HAMMED W A, TAN G H. SPME fibers for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables: a review [J]. Critical reviews in analytical chemistry, 2012,42(2):152-161.
- [3] 李盟,张雪娜,李秀娟.基于溶胶-凝胶技术的乐果分子印迹固相微萃取涂层的评价及应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2015,6(12):4719-4725.
- [4] ZHANG H, YAO R, WANG N, et al. Soluble molecularly imprinted polymer-based potentiometric sensor for determination of bisphenol AF [J]. Analytical chemistry, 2018, 90(1): 657-

- 662.
- [5] FENG S, WEI X, ZHONG L, et al. A novel molecularly imprinted photoelectrochemical sensor based on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-AuNPs for the highly sensitive and selective detection of triclosan [J]. *Electroanalysis*, 2018, 30(2): 320-327.
- [6] WACKERLIG J, SCHIRHAGL R. Applications of molecularly imprinted polymer nanoparticles and their advances toward industrial use: a review [J]. *Analytical chemistry*, 2016, 88(1): 250-261.
- [7] ZHAO Q L, ZHOU J, ZHANG L S, et al. Coatings of molecularly imprinted polymers based on polyhedral oligomeric silsesquioxane for open tubular capillary electrochromatography [J]. *Talanta*, 2016, 152: 277-282.
- [8] KONG Y, ZHAO W, YAO S P, et al. Molecularly imprinted polypyrrole prepared by electrodeposition for the selective recognition of tryptophan enantiomers [J]. *Journal of applied polymer science*, 2010, 115(4): 1952-1957.
- [9] SUN G, LIU Y, AHAT H, et al. "Two-dimensional" molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with crystallization and high performance liquid chromatography for fast semi-preparative purification of tannins from pomegranate husk extract [J]. *Journal of chromatography A*, 2017, 1505(7): 35-42.
- [10] WANG G N, YANG K, LIU H Z, et al. Molecularly imprinted polymer-based solid phase extraction combined high performance liquid chromatography for determination of fluoroquinolones in milk [J]. *Analytical methods*, 2016, 8(27): 5511-5518.
- [11] ATLABACHEW M, TORTO N, CHANDRAVANSHI B S, et al. A (-)-norephedrine-based molecularly imprinted polymer for the solid-phase extraction of psychoactive phenylpropylamino alkaloids from Khat (*Catha edulis* Vahl. Endl.) chewing leaves [J]. *Biomed chromatogr*, 2016, 30(7): 1007-1015.
- [12] 祖广权, 赵琪, 谭策, 等. 分子印迹固相萃取-超高效液相色谱串联质谱法测定猪肉中磺胺二甲氧嘧 [J]. *分析测试学报*, 2017, 36(3): 292-296.
- [13] 李蓉, 储大可, 高永清, 等. 复合分子印迹固相萃取-HPLC-MS/MS法测定植物源性食品中多种农药残留 [J]. *分析测试学报*, 2015, 34(8): 907-912.
- [14] LAI C, WANG M M, ZENG G M, et al. Synthesis of surface molecular imprinted TiO<sub>2</sub>/graphene photocatalyst and its highly efficient photocatalytic degradation of target pollutant under visible light irradiation [J]. *Applied surface science*, 2016, 390: 368-376.
- [15] RESMINI M. Molecularly imprinted polymers as biomimetic catalysts [J]. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2012, 402(10): 3021-3026.
- [16] KOSTER E H M, CRESCENZI C, HOEDT W D, et al. Fibers coated with molecularly imprinted polymers for solid-phase microextraction [J]. *Analytical chemistry*, 2001, 73(13): 3140-3145.
- [17] MULLETT W M, MARTIN P, PAWLISZYN J. In-tube molecularly imprinted polymer solid-phase microextraction for the selective determination of propranolol [J]. *Analytical chemistry*, 2001, 73(11): 2383-2389.
- [18] WANG Y L, GAO Y L, WANG P P, et al. Sol-gel molecularly imprinted polymer for selective solid phase microextraction of organophosphorous pesticides [J]. *Talanta*, 2013, 115(17): 920-927.
- [19] LI J W, WANG Y L, YAN S, et al. Molecularly imprinted calixarene fiber for solid-phase microextraction of four organophosphorous pesticides in fruits [J]. *Food chemistry*, 2016, 192: 260-267.
- [20] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 中华人民共和国农业部国家食品药品监督管理局. GB 2763—2016, 食品安全国家标准: 食品中农药最大残留限量 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [21] HE J, LV R, ZHAN H, et al. Preparation and evaluation of molecularly imprinted solid-phase micro-extraction fibers for selective extraction of phthalates in an aqueous sample [J]. *Analytica chimica acta*, 2010, 674(1): 53-58.
- [22] KHORRAMI A R, NAROUENEZHAD E. Synthesis of molecularly imprinted monolithic fibers for solid-phase microextraction of acetaldehyde from head-space of beverages stored in PET bottles [J]. *Talanta*, 2011, 86(1): 58-63.
- [23] MOEIN M M, JAVANBAKHT M, KARIMI M, et al. Molecularly imprinted sol-gel nanofibers based solid phase microextraction coupled on-line with high performance liquid chromatography for selective determination of aceulfame [J]. *Talanta*, 2015, 134: 340-347.
- [24] TERZOPOULOU Z, PAPAGEORGIOU M, KYZAS G Z, et al. Preparation of molecularly imprinted solid-phase microextraction fiber for the selective removal and extraction of the antiviral drug abacavir in environmental and biological matrices [J]. *Analytica chimica acta*, 2016, 913: 63-75.
- [25] SOUZA I D, MELO L P, JARDIMI C S F, et al. Selective molecularly imprinted polymer combined with restricted access material for in-tube SPME/UHPLC-MS/MS of parabens in breast milk samples [J]. *Analytica chimica acta*, 2016, 932: 49-59.
- [26] HU X, CAI Q, FAN Y, et al. Molecularly imprinted polymer coated solid-phase microextraction fibers for determination of Sudan I - IV dyes in hot chili powder and poultry feed samples [J]. *Journal of chromatography A*, 2012, 1219(1): 39-46.

## Preparation and application of molecularly imprinted solid-phase microextraction coating for determination of isocarbophos in fruits and vegetables

ZHAO Lili ZHANG Xuena LI Xiujuan PAN Siyi

*College of Food Science & Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China*

**Abstract** An isocarbophos molecularly imprinted solid-phase microextraction (MISPME) coating was prepared by sol-gel technology with polyethylene glycol as a monomer and isocarbophos as a template, and a headspace solid phase microextraction method coupled with gas chromatography (HS-SPME/GC) for the determination of isocarbophos in fruits and vegetables was established. Results showed that the imprinted coating had very good selectivity to isocarbophos, and its extraction capability was better than the non-imprinted fiber and commercial fibers. At the optimum conditions, the proposed method was linear in the range of 10-10 000  $\mu\text{g}/\text{kg}$  with a coefficient of 0.999 6. The limit of detection was 5.6  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . The relative standard deviation of 5 replicates was 2.29%. The method was used for the determination of isocarbophos in 5 kinds of real samples including cucumber, tomato, apple, pear and cabbage. The results indicated that no residue of isocarbophos was detected in these samples. Satisfactory recoveries of 89.4%-106.6% were obtained in these matrices, indicating the accuracy of the method.

**Keywords** molecularly imprinted; solid phase microextraction; isocarbophos; sol-gel; pesticide residue in fruits and vegetables

(责任编辑:陆文昌)