

菊薯中3种硫代磷酸酯类有机磷农药 残留量的快速测定

周梦春¹ 何海¹ 舒耀皋² 王帆林¹ 舒少华¹ 王沫¹

1.华中农业大学植物科学技术学院, 武汉 430070; 2.上海化工研究院, 上海 200062

摘要 应用超分子印迹微球与逆基质固相分散加速溶剂萃取,采用气相色谱质谱(GC-MS)检测方法测定菊薯中3种硫代磷酸酯类有机磷农药(毒死蜱、啶硫磷和甲基立枯磷)残留量。以甲基立枯磷为模板分子制备对3种农药有特异性识别的分子印迹微球聚合物,然后作为固相分散剂进行加速溶剂萃取,再以气相色谱质谱法测定菊薯中3种农药的残留量,质谱条件为电子轰击离子源正离子选择离子监测模式。结果表明:3种农药的线性范围均为0.01~2.50 $\mu\text{g/mL}$,相关系数为0.998 7~0.999 6;3种农药的检出限范围为0.174~0.526 $\mu\text{g/kg}$,相对标准偏差为2.3%~9.9%,回收率为79.8%~104.5%。

关键词 菊薯;有机磷农药;残留;测定

中图分类号 S 481+.8 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2015)04-0031-06

菊薯(*Smallanthus sonchifolius*)是菊科类草本植物,富含黄酮类、酚酸、酯类和多糖等化学成分,具有多种保健和美容等功效^[1]。在菊薯的栽培过程中,需施用毒死蜱、啶硫磷、甲基立枯磷等有机磷农药进行病虫害防治。毒死蜱(Chlorpyrifos)是一种高效机磷杀虫剂,在农作物种植过程中使用广泛^[2]。啶硫磷(Quinalphos)是一种有机磷杀虫杀螨剂,对害虫具有强烈的触杀和胃毒作用^[3]。甲基立枯磷(Tolclofos-methyl)是一个广谱、高效、低毒、对环境安全的有机磷杀菌剂^[4]。因菊薯的化学成分复杂,施药后的农药残留直接影响菊薯的食用和药用功效,故农药残留是食材和药材质量控制的一项重要指标^[5]。

有机磷农药残留检测方法主要有色谱检测法和快速检测法。色谱检测法是目前农药残留主要的检测方法,包括高效液相色谱(HPLC)法、气相色谱(GC)法、薄层色谱(TLC)法等^[6]。快速检测法是一类快速检测农药残留的方法,包括免疫分析技术和酶抑制法等^[6]。基质固相分散法(MSPD)是一种样品提取方法,具有简便快捷、样品和溶剂用量少等优点^[7]。近年来,分子印迹聚合材料在农药残留分析中得到广泛应用^[8-12]。分子印迹聚合物(MIPs)是

一类有较强分子识别能力的新型高分子仿生材料,具有预定性、识别性、实用性和稳定性,在较苛刻的条件如使用有机溶剂或高温及一定压力情况下,也不会破坏它的识别能力,可从复杂样品中分离富集目标分子或与目标分子结构相似的化合物,清除基质干扰,提高分析精度和准确性,很适合用于基质复杂样品的净化、萃取等前处理过程。由于MIPs在识别目标物时具有很高的专一性和理化稳定性^[13],因此被广泛应用于样品分离富集、传感器和模拟酶功能等研究中^[14-16]。然而,在制备过程中,分子印迹大多采用的是以待测物为模板分子的本体聚合技术,得到的聚合物模板分子包埋过深、容易渗漏、不利于洗脱,且处理繁琐^[17]。

将分子印迹聚合物(MIPs)与加速溶剂固相基质分散萃取技术(ASE-MSPD)结合,用于菊薯中毒死蜱残留样品前处理萃取净化后采用气相色谱质谱法(GC-MS)进行检测,在国内外还未见相关报道。本试验以待测物甲基立枯磷作为模板分子,采用沉淀印迹法制备的印迹聚合微球,旨在解决传统的本体聚合带来的模板分子包埋过深、印迹微粒形状不规则、聚合物后处理繁琐等问题,建立一种新颖、简便和高效的有机磷农药残留量快速测定方法。

收稿日期:2014-09-24

基金项目:国家“十二五”科学支撑计划项目(2011BAI06B03)

周梦春,博士研究生,工程师,研究方向:农药残留与毒理。E-mail: zmc506308230@126.com

通信作者:舒少华,博士,讲师,研究方向:中药材栽培与质量管理。E-mail: shushaohua@mail.hzau.edu.cn

1 材料与方法

1.1 仪器与设备

EYELA N-1100/OSB-2100 型旋转蒸发仪,北京五洲东方科技发展有限公司产品;KQ5200DE 型超声波清洗仪,昆山市超声仪器有限公司产品;VARIAN CP-3800 SATURN 2000 气相色谱质谱联用仪(配有电子轰击 EI 源)及色谱工作站,美国 VARIAN 公司产品;S23000N 扫描电镜,日本 Hitachi 公司产品;CR-21G 高速冷冻离心机,日本 Hitachi 公司产品;VERTEX70 型红外光谱仪,德国 Bruker 公司产品;DIONEX ASE300 加速溶剂萃取仪,德国 Dionex 公司产品。

1.2 试剂与材料

乙酸,分析纯;丙酮、甲醇、乙酸乙酯、乙腈、无水硫酸钠(650 ℃烘 5 h),分析纯,国药集团产品;乙二醇二甲基丙烯酸酯,分析纯,美国 Sigma-Aldrich 公司产品;甲基丙烯酸,分析纯,国药集团产品;偶氮二异丁腈,分析纯,国药集团产品;标品溶液,美国阿拉丁试剂(上海)有限公司产品;1 000 $\mu\text{g/mL}$ 毒死蜱标准溶液(甲醇中),1 000 $\mu\text{g/mL}$ 甲基立枯磷标准溶液(甲醇中),1 000 $\mu\text{g/mL}$ 啉硫磷标准溶液(丙酮中)。

对照空白菊薯,取自华中农业大学药用植物园。对 500 g 空白菊薯进行检测,确定无有机磷农药残留后,将空白菊薯与样品同样处理萃取。

1.3 气相色谱-质谱仪 GC-MS 检测条件

色谱条件:VF-5MS 毛细管柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm);载气为纯度大于 99.999% 的氦气,载气柱流速 1 mL/min;进样口温度 200 ℃;柱升温程序:初始温度 80 ℃,保持 3 min,以 12 ℃/min 速率升至 280 ℃,保持 5 min;不分流进样,进样量为 1 μL 。

质谱条件:电子轰击(EI)离子源,电子能量 70 eV,灯电流 60 μA ,检测器电压 1.00 kV, EI 源温度 200 ℃,接口温度 250 ℃,溶剂延迟时间 3.0 min,传输线温度:280 ℃。选择离子监测(m/z):毒死蜱 199, 258, 286, 314;甲基立枯磷 93, 145, 207, 286;啉硫磷 118, 129, 265。

1.4 标准曲线的配制

将毒死蜱、甲基立枯磷、啉硫磷标品溶液依次用乙腈稀释成 100 $\mu\text{g/mL}$ 单剂标准储备溶液和 50 $\mu\text{g/mL}$ 的混剂标准储备溶液,然后用乙腈依次逐

级稀释成 2.50、1.00、0.25、0.05、0.01 $\mu\text{g/mL}$ 的系列混剂标准工作溶液,依次进样按照仪器 GC-MS 检测条件测定,绘制峰面积-质量浓度标准曲线。

1.5 高分子印迹聚合微球 MIPs 制备

将 1.5 mmol 模板子甲基立枯磷溶解于 120 mL 乙腈溶液中,依次加入 6 mmol 功能单体甲基丙烯酸,室温下振荡 90 min,再置于冰箱中冷藏 10 h,使甲基立枯磷与甲基丙烯酸充分作用,取出,加入 30 mmol 交联剂乙二醇二甲基丙烯酸酯和 30 mg 引发剂偶氮二异丁腈,混匀后向混合溶液中通入氮气 20 min,以除去溶解氧,密封后置于 60 ℃ 水浴中反应聚合 24 h,取出冷却至室温,于 4 ℃ 下 7 000 r/min 离心 10 min 得聚合物沉淀,以含体积分数 5% 乙酸的甲醇为溶剂对聚合物沉淀进行索氏提取 2 次,每次提取 24 h,用以去除模板分子甲基立枯磷,再用甲醇洗去过量的乙酸至中性,于 35 ℃ 下真空干燥至恒质量,然后取少量分子印迹微球 MIP 进行电镜扫描。

按上述方法不加入模板分子甲基立枯磷同时制备非印迹聚合微球(NIPs),然后取少量印迹聚合微球进行红外光谱分析。

1.6 分子印迹聚合微球 MIP 的吸附特异性试验

在甲醇体系中进行 MIP 吸附性能试验,称取 100.0 mg 洗脱掉模板分子后的印迹聚合微球 MIP,置于 5 mL 试管中,加入 3 mL 甲醇,加入 3 种系列硫代磷酸酯类有机磷农药标准溶液 1.0、5.0、10.0、25.0、50.0、100.0 $\mu\text{g/mL}$ 各 200 μL ,用甲醇定容至 5 mL,振荡吸附 1 h 后于 4 ℃ 下 8 000 r/min 转速离心 25 min,取出沉淀物,用 5 mL 甲醇(含 5% 乙酸)解析 MIP 聚合沉淀物并过滤,将甲醇解析液于 45 ℃ 下浓缩近干,加入 1 mL 乙腈溶解残余物,经 0.2 μm 滤膜过滤后在仪器工作条件下进行分析,再以不同含量的吸附量计算绘制等温吸附曲线。

1.7 添加回收率与检出限试验

在匀浆了的空白菊薯样品中,添加一定量的毒死蜱、甲基立枯磷、啉硫磷标准溶液,添加水平分别为 0.1、0.5、2.0 $\mu\text{g/g}$,每组设 5 个重复,按照所建立的样品前处理和 GC-MS 检测条件进行测定,然后分别计算出添加回收率。再取匀浆过的空白菊薯 10 g,加入 50 mL 甲醇/水(1/4)振荡提取 20 min,以 0.45 μm 滤膜真空抽滤后弃去滤液,将残渣加入 3 g 无水硫酸钠并加入 25 mL 乙腈振荡提取 20 min,过滤后取出乙腈滤液。将此基质提取液用

于将含毒死蜱、甲基立枯磷、啶硫磷的 $50 \mu\text{g/mL}$ 混剂标准储备液稀释至 $0.1 \mu\text{g/mL}$, 分别按 GC-MS 检测条件进样测定, 用于计算检出限。

1.8 样品处理

空白菊薯样品取自华中农业大学药用植物园, 实际菊薯样品采购于湖北省武汉市洪山区果蔬批发市场。将新鲜菊薯样品取回后经组织匀浆机匀浆, 称取 10 g 匀浆样品, 加入 200 mg 分子印迹聚合物 MIPs, 于 25 mL 具塞锥形瓶中, 加入甲醇/水 (1/3) 20 mL , 再加入 0.1 g MgCl_2 , 充分搅拌混匀于 90 r/min 匀速振荡 60 min 后转移至 100 mL 不锈钢萃取池中, 再置于加速溶剂萃取仪 ASE 300 中, 先以甲醇/水 (1/4) 混合溶剂为杂质萃取剂, 于 15°C 、 2 MPa 压力下, 静态萃取 5 min , 重复萃取 2 次。每次冲洗体积为 20 mL , 氮气吹扫 20 s , 然后将此提取液弃去, 换上含 5% 乙酸的甲醇作为萃取剂, 于 25°C 、 10 MPa 压力下, 静态萃取 25 min , 重复萃取 3 次。每次冲洗体积为 60 mL , 氮气吹扫 40 s 。将萃取液转移到旋转蒸发仪中, 于 45°C 旋转蒸发至近干时, 加入 1 mL 乙腈溶解残余物, 经 $0.2 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后再用乙腈定容至 2 mL , 在仪器工作条件下进行检测分析。

2 结果与分析

2.1 分子印迹聚合微球 MIP 的表征与吸附特异性

经电镜扫描显示 (图 1), 印迹微球的直径均小于 $1 \mu\text{m}$, 微球中有致密的孔隙和凹凸不平的表面, 能够有效识别吸附目标分子。印迹聚合物的红外光谱图如图 2 所示。对于分子印迹聚合物, 3508 cm^{-1} 处为 O—H 的伸缩振动吸收峰; 2956 cm^{-1} 处为 C—H 的伸缩振动吸收峰; 1731 cm^{-1} 处为 C=O 伸缩振动吸收峰; 1455 cm^{-1} 和 1389 cm^{-1} 处为 C—H 弯曲振动吸收峰; 1160 cm^{-1} 处为 Si—O 振动吸收峰。这些震动吸收峰表明模板分子与功能单体和交联剂发生了有效键合作用。

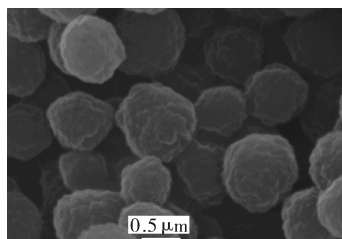


图1 甲基立枯磷分子印迹聚合微球 MIPs 的扫描电镜图

Fig.1 SEM micrographs of tolclorophos-methyl MIPs

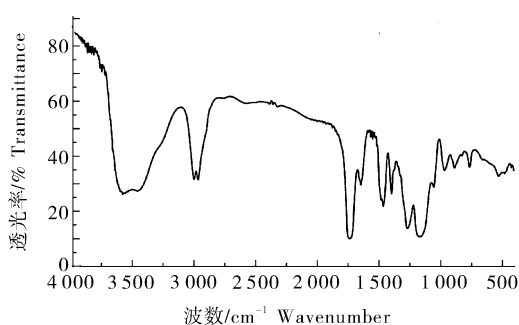
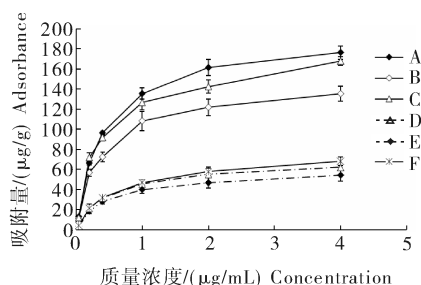


图2 甲基立枯磷分子印迹聚合物的红外谱图

Fig.2 FTIR spectra of tolclorophos-methyl MIP

为进一步表征分子印迹聚合物 MIP, 对 3 种农药进行吸附特异性试验。图 3 表明, 3 种农药在 MIP 上的吸附量要明显高于在 NIP 上的吸附量, 两者对农药的吸附量差值在 2 倍以上, 并且在 $2.0 \mu\text{g/mL}$ 时, MIP 和 NIP 对 3 种农药的吸附量趋于饱和。其中, MIP 对甲基立枯磷 A 的吸附量最高, 对毒死蜱 B 的吸附量最低, 这是因为该分子聚合物是以甲基立枯磷为模板分子进行印迹聚合的, 故对甲基立枯磷有很强的特异吸附性。又因 3 种农药中毒死蜱的分子质量最大, 分子体积较大, 故 MIP 对其吸附量明显偏低些, 且 MIP 对啶硫磷和甲基立枯磷的吸附量要明显略高于毒死蜱。NIP 对 3 种农药的吸附差异性明显没有 MIP 显著, 说明 MIP 对 3 种农药具有明显的吸附差异性和选择性, 这是由其分子结构差异造成的。NIP 对不同农药的吸附差异性不明显, 具有较弱的选择性与吸附量。



A, B, C: MIP 对甲基立枯磷 A, 毒死蜱 B, 啶硫磷 C 的吸附曲线; D, E, F: NIP 对甲基立枯磷 D, 毒死蜱 E, 啶硫磷 F 的吸附曲线。A, B, C, D, E, F: Adsorption curves of Chlorpyrifos (B, E), Tolclorophos-methyl (A, D), Quinalphos (C, F) on MIP (A, B, C) and NIP (D, E, F)。

图3 MIP 和 NIP 对 3 种农药的等温吸附曲线

Fig.3 Adsorption curves of three pesticides on MIP and NIP

2.2 仪器的精密度

在气相色谱仪条件下, 待仪器基线稳定后连续对同一质量浓度的毒死蜱样品 ($0.5 \mu\text{g/mL}$) 进行 7 次平行测定, 进样量为 $1 \mu\text{L}$ 。结果表明: 峰面

积和保留时间的平均值分别为 1.423×10^3 (RSD 2.18%) 和 15.36 min (RSD 0.12%), 说明该方法重现性好, 仪器的精密度高。

2.3 方法的线性关系、检出限和定量限

经检出限测定, 计算得到仪器响应信噪比 (S/N) 分别为 12.9、13.5 和 11.2, 以 $S/N \geq 3$ 为检出限 (LOD), 折算得基质匹配标准溶液中的 LOD 值分别为 $0.283 \mu\text{g/kg}$ (毒死蜱)、 $0.174 \mu\text{g/kg}$ (甲基立枯磷)、 $0.526 \mu\text{g/kg}$ (啉硫磷); 以 $S/N \geq 10$ 为定量限 (LOQ), 折算得基质匹配标准溶液中的 LOQ 值分别为 $0.914 \mu\text{g/kg}$ (毒死蜱)、 $0.625 \mu\text{g/kg}$ (甲基立枯磷)、 $1.452 \mu\text{g/kg}$ (啉硫磷)。3 种有机磷农药的线性范围均在 $0.01 \sim 2.5 \mu\text{g/mL}$, 线性相关系数 r 值均在 0.99 以上 (表 1)。

由图 4 可知, 3 种农药均得到充分分离, 且与相关文献对比后发现, 3 种农药在菊薯中检出限均明显低于相关文献中检出限的 LOD 值^[18-19]。

表 1 3 种农药的线性范围、相关系数与标准曲线

Table 1 Linear range, linear equations and correlation coefficients of three pesticides

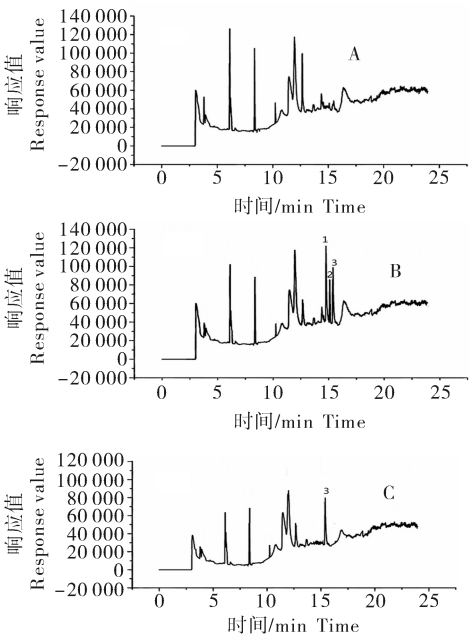
农药 Agrochemicals	线性方程 Linear equations	相关系数(r) Correlation coefficient
毒死蜱 Chlorpyrifos	$y = 31324.7x - 2528.5$	0.998 7
甲基立枯磷 Tolclofos-methyl	$y = 43467.2x - 2736.7$	0.999 6
啉硫磷 Quinalphos	$y = 36152.4x - 3849.8$	0.999 2

表 2 空白菊薯样品中毒死蜱、啉硫磷和甲基立枯磷的添加回收率与精密度 ($n=5$)

Table 2 Standard recoveries and precision of chlorpyrifos, quinalphos and tolclofos-methyl in blank yacon samples ($n=5$)

检测物 Detected component	实际样品检测值/(mg/kg) Detection value of actual sample	添加水平/(mg/kg) Added concentration	检测平均值/(mg/kg) Mean of detection value	平均回收率/% Average recovery	变异系数/% RSD
毒死蜱 Chlorpyrifos	0.069±0.005	0.10	0.081±0.008	81.2	9.9
		0.50	0.461±0.017	92.2	3.7
		2.00	2.090±0.058	104.5	2.8
啉硫磷 Quinalphos	—	0.10	0.080±0.005	80.4	5.8
		0.50	0.474±0.013	94.9	2.8
		2.00	1.990±0.047	99.6	2.3
甲基立枯磷 Tolclofos-methyl	—	0.10	0.080±0.004	79.8	5.4
		0.50	0.473±0.015	94.7	3.1
		2.00	2.070±0.093	103.6	4.5

在不同的加标回收率中, 毒死蜱的回收率为 81.2%~104.5%, 甲基立枯磷的回收率为 79.8%~103.6%, 啉硫磷的回收率为 80.4%~99.6%, 其相对标准偏差 RSD 均低于 10%。这说明 3 种有机磷农药的回收率和相对标准偏差结果都比较理想, 能够满足菊薯中农药残留分析的要求。



1.啉硫磷 Quinalphos; 2.甲基立枯磷 Tolclofos-methyl;
3.毒死蜱 Chlorpyrifos.

图 4 对照空白样品、添加样品 (0.1 $\mu\text{g/g}$) 和实际样品的总离子流 (TIC) 色谱图

Fig.4 Total ion current (TIC) chromatogram of the standards of blank sample, spiked sample (0.1 $\mu\text{g/g}$) and actual sample

2.4 方法的准确度和精密度

添加回收试验结果表明: 回收率显然受添加浓度的影响, 浓度越高时回收率越高, 相对标准偏差越低 (表 2)。

2.5 仪器条件的选择

因农药残留量检测属痕量分析, 样品中含量往往很低, 故进样方式采用“不分流”的方式。为增加检测的灵敏度, 进样量设为 $1 \mu\text{L}$ 。根据 3 种有机磷农药的气化温度, 采用程序升温, 初始温度设为 80°C , 略高于溶剂温度而低于样品沸点, 充分利用

热聚集效应改善峰形,同时可避免溶剂效应所致的空间谱带展宽。将溶剂延迟时间设为 3 min,可避免高浓度溶剂对离子源灯丝的不利影响。

分析菊薯中有机磷农药,提取液中杂质干扰比较大,用全扫描则灵敏度低。本试验采用全扫描结合选择离子(毒死蜱 199, 258, 286, 314;甲基立枯磷 93, 145, 207, 286;喹硫磷 118, 129, 265)监测方式,大大提高了检测的灵敏度,保留时间结合 NIST 2.0 质谱库检索,使定性结果更为可靠;以分子离子峰(毒死蜱 m/z 314, 甲基立枯磷 m/z 286, 喹硫磷 m/z 265)的峰面积积分值定量,结果更为准确。3 种农药的保留时间以及 GC-MS 监测的特征离子和丰度比详见表 3 与图 5。

表 3 3 种农药的保留时间、特征离子和丰度比
Table 3 Retention times,characteristic ions and abundance ratios of three pesticides

农药 Agrochemicals	保留时间/min Retention time	特征离子(m/z) Characteristic ion	丰度比 Abundance ratio
毒死蜱 Chlorpyrifos	15.38	314 286 199	100 : 45 : 83
甲基立枯磷 Tolclofos-methyl	15.04	145 286 207 93	100 : 78 : 42 : 85
喹硫磷 Quinalphos	14.72	265 129 118	100 : 35 : 82

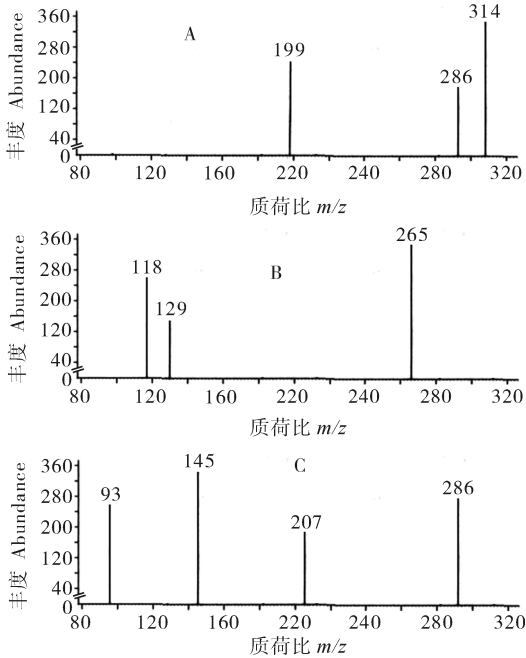


图 5 毒死蜱(A)、喹硫磷(B)和甲基立枯磷(C)
标准物质选择离子扫描质谱图

Fig.5 Selected ion scan mass spectra of chlorpyrifos(A), quinalphos(B) and tolclofos-methyl(C) standard substance

2.6 实际样品测定分析

测定结果表明,在实际样品中只检出毒死蜱,平均含量为 0.069 ± 0.005 mg/kg ($n=5$),而喹硫磷和甲基立枯磷均未检出。这说明在实际菊薯栽培中毒死蜱已被广泛应用于防治该作物的病虫害,但样品中毒死蜱的检测值未超出第 5 版欧洲药典的最大残留限量(MRL)值 0.2 mg/kg 和 2006 年韩国中药材农药残留限量标准的 MRL 值 0.5 mg/kg^[20]。中国目前还没有毒死蜱、喹硫磷、甲基立枯磷在中药材中的残留限量标准,但若将菊薯作为保健类果蔬食品进行食品安全评价研究可参考国家《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》(GB2763-2014)中根茎类蔬菜中毒死蜱,喹硫磷和甲基立枯磷的 MRL 值。

3 讨 论

本试验建立了菊薯中 3 种硫代磷酸酯类有机磷农药的高分子印迹基质固相分散-加速溶剂萃取-气相色谱质谱测定方法,将分子印迹微球作为固相分散萃取剂应用在加速溶剂萃取中,在 0.1~2.0 $\mu\text{g/g}$ 的添加水平内,采用甲醇/水(1/4)先萃取除去杂质后,再用含 5% 乙酸的甲醇萃取解析出分子印迹聚合物所吸附的有机磷农药,3 种硫代磷酸酯类有机磷农药(毒死蜱、甲基立枯磷、喹硫磷)的平均回收率为 79.8%~104.5%,RSD 为 2.3%~9.9%。本试验以甲基立枯磷为模板分子,以甲基丙烯酸为功能单体,以乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂的沉淀印迹聚合方法,既具有基质固相分散技术简便快捷的特点,又具有分子印迹聚合物选择性高的优势,再结合采用 NPD 检测器的气相色谱质谱(GC-MS)检测方法,使得 3 种农药的检出限明显降低,且低于相关文献的检出限。应用该方法能够灵敏地测定菊薯中 3 种硫代磷酸酯类农药的残留量,最低检测限达到了 0.174 $\mu\text{g/kg}$,显著提高毒死蜱的检测灵敏度,能够适用于菊薯样品中硫代磷酸酯类有机磷农药的残留测定和食品药品安全评价研究。

参 考 文 献

[1] 李卓亚.雪莲果化学成分及其药理作用的研究进展[J].食品与药品,2007,9(6):41-43.
[2] 吴华,李冰清,林琼芳,等.毒死蜱在豆角、辣椒和土壤中的残留动态[J].农药,2007,46(11):767-769.
[3] 陈茹娟.喹硫磷乳油产品液相色谱分析方法的研究[J].四川化工,2010,13(4):34-36.

- [4] 张骞,周明国,叶钟音.植物病原真菌对甲基枯磷的抗药性及风险研究[J].农药学学报,2000,2(1):95-87.
- [5] 隋吴彬.中药材中多种有机磷农药残留量测定方法研究[J].安徽农业科学,2008,36(5):1942-1943.
- [6] 李焱辛,董全.有机磷农药残留检测技术的研究进展[J].中国食物与营养,2010(4):12-15.
- [7] 刘茜.基质固相分散-高效液相色谱法测定鲫鱼肌肉中残留的辛硫磷[J].色谱,2009,7(4):476-479.
- [8] 徐靖,刘娟,金江岚.分子印迹基质固相分散-超高效液相色谱法测定儿童玩具中双酚 A[J].理化检验:化学分册,2011,47:665-671.
- [9] LIU Y, HOSHINA K, HAGINAKA J. Monodispersed, molecularly imprinted polymers for cinchonidine by precipitation polymerization [J]. Talanta, 2010, 80(5): 1713-1718.
- [10] CHEN L X, XU S F, LI J H. Recent advances in molecular imprinting technology: current status, challenges and highlighted applications [J]. Chem Soc Rev, 2011, 40(5): 2922-2942.
- [11] 马向霞,李文友,何锡文,等.钴离子配位分子印迹聚合物膜渗透特性的研究[J].化学学报,2005,63(18):1681-1685.
- [12] 卢春阳,马向霞,何锡文.邻香草醛分子印迹聚合物膜的制备及其透过选择性质的研究[J].化学学报,2005,63(6):479-483.
- [13] ENG L, QIAO X G, SONG J M. Study of an online molecularly imprinted solid phase extraction coupled to chemiluminescence sensor for the determination of trichlorfon in vegetables [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59: 12749-12751.
- [14] URIEL E, MARTIN-ESTEBAN A. Molecularly imprinted polymers: towards highly selective stationary phases in liquid chromatography and capillary electrophoresis [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2004, 378: 1876-1886.
- [15] UI B T S, HAUCPT K. Molecularly imprinted polymers: synthetic receptors in bioanalysis [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2010, 398: 2481-2492.
- [16] AGINAKA J. Molecularly imprinted polymers for solid-phase extraction [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2004, 379: 332-334.
- [17] 陈述,姜涵,邓晨辉,等.分子印迹-基质固相分散快速分离分析辣椒制品中的苏丹红. <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1759.TS.20140327.1504.002.html>.
- [18] 李爱军,卢利军,牟俊,等.气相色谱/气相色谱-质谱法测定食品中毒死蜱残留量[J].农药,2008,47(11):828-831.
- [19] 赵颖,刘瑜,金雁.气相色谱-质谱法同时检测中草药保健食品中 41 种有机磷和氨基甲酸酯类农药残留[J].分析实验室,2011,30(12):59-65.
- [20] 张玉婷,郭永泽,刘磊.中草药中农药残留限量标准国内外对比分析[J].世界标准信息,2008(4):22-25.

Rapid determination of three phosphorothioate pesticides in yacon

ZHOU Meng-chun¹ HE Hai¹ SHU Yao-gao² WANG Fan-lin¹ SHU Shao-hua¹ WANG Mo¹

1.College of Plant Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China;

2.Shanghai Research Institute of Chemical Industry, Shanghai 200062, China

Abstract This study developed a method to assess the levels of three phosphorothioate pesticides (chlorpyrifos, tolclofos-methyl, quinalphos) in yacon that based on using a molecularly imprinted reversed matrix solid-phase dispersion (MI-MSPD) and accelerated solvent extraction (ASE) combined with GC-MS. The MIPs are cross-linked polymers with specific binding sites for a particular analyte, which recognize target molecules by imprinting a molecule during polymer synthesis through covalent or non-covalent interactions. The obtained MIPs was used to extract and preconcentrate three phosphorothioate pesticides as adsorbent of matrix solid phase dispersion from yacon sample in extraction pot and cell of ASE, then the samples were detected by gas chromatography-mass spectrograph (GC-MS), and the positive ion mode of selected ion monitoring (SIM) with electron impact ionization source was adopted in MS. The results of 3 kinds of phosphorothioate agrochemicals identified in yacon samples in Wuhan area were satisfactory. The linear correlation was 0.998 7-0.999 6 between concentrations range of 0.01-2.5 $\mu\text{g/mL}$; the detection limit of the method was 0.174-0.526 $\mu\text{g/kg}$ in yacon samples, the relative standard deviations were in the range of 2.3%-9.9% in yacon samples, the recoveries were in the range of 79.8%-104.5% in yacon samples.

Key words *Smallanthus sonchifolius*; organic phosphorus pesticide; residue; determination