

三唑醇分子印迹聚合物的制备及在食品检测中的应用*

胡静¹ 褚建功² 高文惠^{1**}

(1. 河北科技大学生物科学与工程学院, 石家庄 050018; 2. 河北省气象局, 石家庄 050021)

摘要 目的: 制备三唑醇分子印迹聚合物(MIP), 建立食品中三唑醇残留检测方法。方法: 以三唑醇为模板分子, α -甲基丙烯酸(MAA)为功能单体, 乙二醇二甲基丙烯酸酯(EDMA)为交联剂, 采用本体聚合法合成了MIP, 以该MIP为固相萃取剂处理样品, 并采用高效液相色谱法检测, 使用Shim VP-C₁₈色谱柱(150 mm × 4.6 mm 5 μ m), 以甲醇-水(体积比为40:60)作为流动相, 检测波长为224 nm。结果: 三唑醇线性范围为0.1~200 μ g · mL⁻¹, 线性相关系数为0.9998, 检出限为0.5 μ g · g⁻¹, 在2 μ g · g⁻¹和10 μ g · g⁻¹添加水平下, 平均回收率在79.3%~86.0%之间, RSD ≤ 2.3% (n=5)。结论: 该方法灵敏度较高, 重现性好, 检测快速, 是检测食品中三唑醇杀菌剂残留的有效方法。

关键词: 杀菌剂; 三唑醇; 残留检测; 分子印迹; 吸附性能; 分子印迹固相萃取; 高效液相色谱

中图分类号: R917 文献标识码: A 文章编号: 0254-1793(2011)12-2260-06

Preparation of triadimenol molecularly imprinted polymer and its application in food detection*

HU Jing¹, CHU Jian-gong², GAO Wen-hui^{1**}

(1. College of Biological Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China;

2. Hebei Province Meteorological Bureau, Shijiazhuang 050021, China)

Abstract Objective: To prepare triadimenol molecularly imprinted polymer and establish a method for determination of triadimenol residues in food. **Methods:** Molecularly imprinted polymer(MIP) was prepared by the way of bulk polymerization, using triadimenol as template molecule, methacrylate acid(MAA) as functional monomer, ethylene glycol dimethacrylate (EDMA) as crosslinker. MIP was used as solid phase extraction agent to treat samples. Triadimenol residues in the samples were determined by high performance liquid chromatography. Samples were analyzed on Shim VP-C₁₈(150 mm × 4.6 mm 5 μ m) column, the mobile phase consisted of methanol-water(40:60 v/v), the wavelength was 224 nm. **Results:** The results showed that the linear range of triadimenol was 0.1-200 μ g · mL⁻¹, linear correlation coefficient was 0.9998; the detection limit was 0.5 μ g · g⁻¹; under 2 μ g · g⁻¹ and 10 μ g · g⁻¹ added levels, the average recoveries were between 79.3% - 86.0%, and the relative standard deviations (RSDs) were ≤ 2.3% (n=5). **Conclusion:** This method has good sensitivity and reproducibility, is an effective method of detecting triadimenol fungicide residues in food.

Key words: fungicide; triadimenol; vestigial detection; molecular imprinting; adsorption property; molecularly imprinted solid phase extraction; high performance liquid chromatography

近年来兴起的分子印迹聚合物是一种利用分子印迹技术合成的高分子材料, 具有构效预定性、特异识别性、广泛实用性三大特点^[1], 分子印迹技术已应用于手性拆分、仿生传感器、固相萃取、抗体模拟、酶催化模拟以及控释药物等领域, 其中固相萃取是目前分子印迹技术中很具潜在应用价值的领域。

目前, 对于三唑类杀菌剂的检测主要是色谱测定法。例如: 高效液相色谱法(HPLC)^[2,3]、液相色谱-质谱联用法(LC-MS)^[4,5]、气相色谱法(GC)^[6,7]、气相色谱-质谱联用法(GC-MS)^[8,9]等。色谱与质谱联用法测定灵敏度高, 多应用于多残留分析。

对于样品的前处理目前通常采用固相萃取法,分子印迹固相萃取与传统的固相萃取相比具有以下优点:(1)对目标物能进行特异性吸附;(2)能耐有机溶剂;(3)可重复使用;(4)选择性好,去除杂质较彻底,有效防止对色谱柱的污染;(5)稳定性好、使用寿命长等优点。因此可以使痕量待测物在复杂样品中得到分离富集,降低检测限,提高分析的精密度和准确性。目前,采用分子印迹固相萃取作为前处理技术,高效液相色谱法快速检测食品中三唑类杀菌剂残留尚未见报道。由于三唑类农药施用在蔬菜、水果上,由其残留引发的食品安全问题受到人们的广泛关注,三唑类农药在农产品中的残留检测也受到人们重视。

1 材料与amp;方法

1.1 仪器 LC-20A型高效液相色谱仪(日本岛津公司);SP-756P型紫外可见分光光度计(上海光谱仪器有限公司);SHZ-82A型恒温水浴振荡器(江苏省太仓医疗器械厂);SK5200LHC型超声波清洗器(上海科导超声仪器有限公司);202-2型电热干燥箱(江苏省台县电器厂);AL104分析天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司);SHB-III循环水式多用真空泵(郑州杜甫仪器厂);SZ-93自动双重纯水蒸馏器(上海亚荣生化仪器厂)。

1.2 试剂和样品 三唑醇对照品(99%,威海新月化玻仪器有限公司);氯仿、乙腈(分析纯);甲醇(色谱纯); α -甲基丙烯酸(MAA,分析纯,天津市化学试剂一厂,使用前需要重蒸以除去阻聚剂);乙二醇二甲基丙烯酸酯(EDMA,分析纯,New Jersey,USA,用前需要重蒸以除去阻聚剂);偶氮二异丁腈(AIBN,化学纯,上海市四赫维化工有限公司,使用前在乙醇中重结晶纯化);硅胶,阳离子交换树脂,氢氧化钠(分析纯)。玉米、胡萝卜(市场购买)。

1.3 制备三唑醇分子印迹聚合物 将1 mmol三唑醇和相应比例的MAA放入50 mL的圆底烧瓶中,加氯仿溶液15 mL使其反应,超声(200 W,35 kHz)1 h后,加入交联剂EDMA 30 mmol和引发剂AIBN 0.065 g。超声30 min后,通氮气15 min,抽真空1 min后密封,在恒温水浴振荡器中,设定温度为55 $^{\circ}\text{C}$ 振荡24 h,得到白色块状固体。经研磨后过200目筛,用蒸馏水洗滌沉淀聚合物以除去过细的粉末。然后用甲醇-醋酸(95:5)洗脱聚合物除去模板分子,再用甲醇平衡1 h除去残留的醋酸,洗脱好的聚合物放入干燥箱中50 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥6 h,得到三唑醇分子印迹聚合物(MIP)。空白聚合物(NMIP)除了未

加模板分子外其余操作同上。

1.4 结合特性实验 配制0.25 mmol \cdot L⁻¹的三唑醇-氯仿溶液,使模板分子与MAA的摩尔比为1:0.1:2,1:4,1:6,1:8,超声(200 W,35 kHz)10 min后在25 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴振荡器中振荡12 h,使其充分反应,然后用相应浓度的MAA-氯仿溶液作为参比,在220~300 nm下进行紫外扫描,考察紫外吸收光谱的变化情况。

1.5 结合量实验

1.5.1 不同比例聚合物吸附性能考察 分别称取模板分子与功能单体在不同比例下制备的三唑醇聚合物MIP及相应空白NMIP各20 mg放入10 mL具塞比色管中,分别加入5 mmol \cdot L⁻¹的三唑醇-乙腈溶液5 mL,在25 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴中振荡24 h。取出后以4000 r \cdot min⁻¹离心10 min,取上清液用HPLC法在224 nm处测定吸附平衡后溶液的浓度,根据吸附前后溶液浓度的变化计算聚合物对模板分子的吸附量 Q ,平行测定3次后取平均值。其中吸附量可由公式(1)计算:

$$Q = (C_0 - C) V / W \quad (1)$$

式中, C_0 ——吸附前溶液的浓度(mmol \cdot L⁻¹), C ——吸附后的平衡浓度(mmol \cdot L⁻¹), V ——溶液的体积(mL), W ——聚合物的质量(g)。

1.5.2 静态吸附实验 根据“1.5.1”项下吸附性能的考察,确定模板分子与功能单体摩尔比为1:6时制得的三唑醇MIP的吸附性能最佳,因而称取该比例制得的MIP及空白NMIP各20 mg放入10 mL具塞比色管中,分别加入0~5 mmol \cdot L⁻¹的三唑醇-乙腈溶液5 mL,在25 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴中振荡24 h。同样按照公式(1)计算其吸附量 Q ,以初始浓度 C_0 为横坐标、吸附量 Q 为纵坐标绘制吸附等温线,并进行Scatchard分析。

1.6 样品测定

1.6.1 提取 将玉米、胡萝卜切块,置于组织搅拌机中进行粉碎,称取样品5.0 g(\pm 0.05 g)于50 mL具塞离心管中,加入无水硫酸钠6 g,再加入甲醇20 mL,超声(200 W,35 kHz)提取15 min,以4000 r \cdot min⁻¹离心后将上清液过滤到试管中,待过固相萃取柱。

1.6.2 净化 向直径为1 cm的玻璃层析柱内填充2 cm高的分子印迹聚合物。先用3 mL甲醇(分析纯)过柱,再用3 mL去离子水过柱。将待净化液10 mL移入固相萃取柱中,在1 mL \cdot min⁻¹的流速下流过固相萃取柱。待样液全部通过固相萃取柱后,用10 mL水洗滌固相萃取柱,弃去全部流出液。用10

mL 甲醇洗脱, 流速不超过 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。收集洗脱液并通过 $0.45 \mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤, 供液相色谱测定。

1.6.3 色谱条件 色谱柱: Shim VP - C_{18} 柱, ($150 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm} \ 5 \mu\text{m}$); 流动相: 甲醇 - 水 ($40: 60$); 流速: $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 柱温: $40 \text{ }^\circ\text{C}$; 检测波长: 224 nm ; 进样量: $20 \mu\text{L}$ 。

2 结果与分析

2.1 紫外光谱分析三唑醇与 MAA 之间的相互作用
 选用 MAA 为功能单体, 三唑醇 - 氯仿溶液的浓度固定为 $0.25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 加入不同量的功能单体, 使功能单体与模板分子的摩尔比分别为 $0: 2: 1, 4: 1, 6: 1, 8: 1$, 在 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴振荡器中振荡 12 h , 使模板分子与功能单体充分作用, 用相应浓度的功能单体溶液作为参比, 在 $200 \sim 300 \text{ nm}$ 检测功能单体与模板分子在不同摩尔比时紫外吸收光谱的变化, 三唑醇紫外光谱的变化如图 1 所示。

从图 1 中可以看出, 随着 MAA 加入比例的增加,

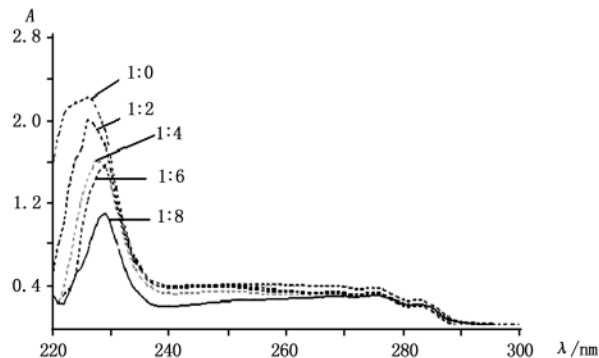


图 1 MAA 存在下三唑醇的紫外光谱图
 Fig 1 UV spectra of triadimenol in the presence of MAA

加, 光谱的最大吸收波长向着长波长方向移动, 说明三唑醇与 MAA 发生了一定作用, 由三唑醇的分子结构分析可知, 三唑醇分子中存在着带有孤对电子的 N 原子, 电负性较大, 可和羧基中的 H 原子形成氢键, 此外三唑醇分子还显示一定的碱性, 可以和功能单体 MAA 的羧基产生离子作用, 由此可推测印迹分子三唑醇与功能单体 MAA 的作用形式, 如图 2 所示。

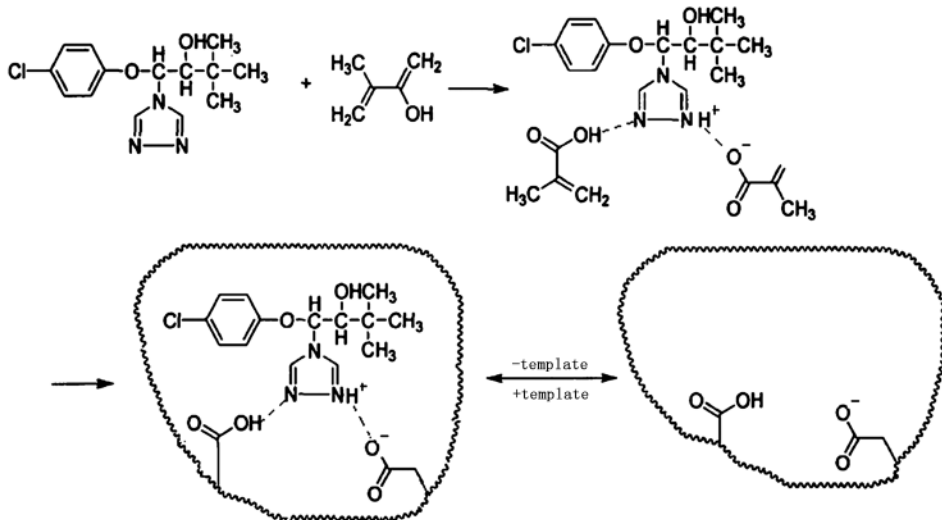


图 2 三唑醇分子印迹聚合物合成过程
 Fig 2 The synthesizing process of triadimenol molecular imprinted polymer

2.2 模板分子与功能单体比例对分子印迹聚合物吸附性能的影响

在模板分子和交联剂用量不变的情况下, 改变模板分子与 MAA 的比例, 通过结合量实验考察了不同比例制得的聚合物对三唑醇的吸附量, 结果见表 1。其中吸附量可由公式 (1) 计算。为了比较印迹效果定义印迹因子 IF, $IF = Q_{\text{MIP}} / Q_{\text{NMIP}}$, IF 的值越大, 表明分子印迹的效果越好; 其中 Q_{MIP} 为印迹聚合物吸附模板的量, Q_{NMIP} 为空白聚合物吸附模板的量。

表 1 功能单体对聚合物吸附性能的影响
 Tab 1 Influence of functional monomer on the adsorption property of polymer

聚合物 (polymer)	模板分子与功能单体的摩尔比 (the molar ratio of template to functional monomer)	$Q_{\text{MIP}} / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$Q_{\text{NMIP}} / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	IF
MIP1	1: 2	1. 611	1. 419	1. 135
MIP2	1: 4	2. 166	1. 404	1. 542
MIP3	1: 6	3. 729	1. 498	2. 489
MIP4	1: 8	4. 996	1. 475	3. 354

从表 1 的实验结果可见,当三唑醇与 MAA 的摩尔比为 1:6 时,制备的分子印迹聚合物具有较大的吸附量,IF 值为最高,说明具有最好的印迹效果;而当模板分子与功能单体摩尔比为 1:2 和 1:4 时,聚合物对三唑醇的吸附量较小,可能是由于 MAA 的量小未形成良好的印迹结构,无法有效地识别待测物,使得印迹聚合物吸附量低;而当模板分子与功能单体的摩尔比过高时(1:8),过量的功能单体会使聚合物中非特异性识别位点增加,反而会使印迹效果降低。因此实验确定模板分子与功能单体的摩尔比为 1:6。

2.3 聚合物对模板分子的特异吸附性及 Scatchard 分析

采用静态吸附法,测定了印迹聚合物对不同浓度三唑醇的等温吸附曲线,结果见图 3。由图中可以看出,印迹聚合物对三唑醇的吸附容量随着体系中三唑醇初始浓度的增加而增加。在三唑醇初始浓度相同的条件下,三唑醇 MIP 对三唑醇分子的吸附容量明显高于 NMIP 的吸附容量,这表明印迹聚合物对三唑醇分子具有特异性识别能力,可通过氢键和空间匹配达到吸附;而对于 NMIP 来说,它的内部可能不具有选择性的结合位点,主要依靠聚合物表面的非特异性吸附作用,无法对模板分子进行有效的识别,因此吸附量小。

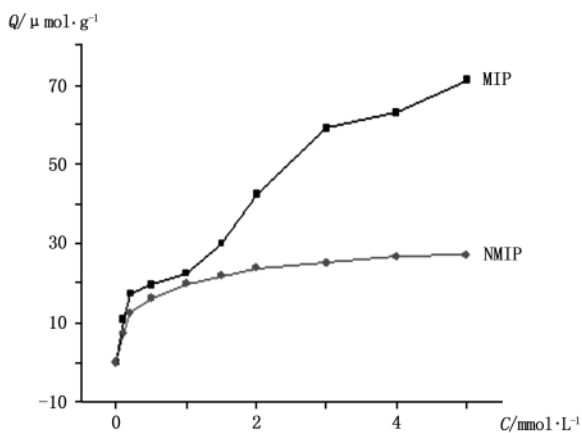


图 3 MIP 和 NMIP 的吸附等温线

Fig 3 Binding isotherm of MIP and NMIP

实验针对 MIP 对三唑醇的吸附数据用 Scatchard 模型进行分析,以便更好地评价分子印迹聚合物的结合特性。Scatchard 方程如公式(2):

$$Q/C = (Q_{max} - Q) / K_D \quad (2)$$

式中: K_D —结合位点的离解常数, Q_{max} —最大表观结合量($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$), C —吸附后的平衡浓度($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)。以吸附量 Q 为横坐标、 Q/C 为纵坐标绘制

Scatchard 分析图,如图 4 所示。

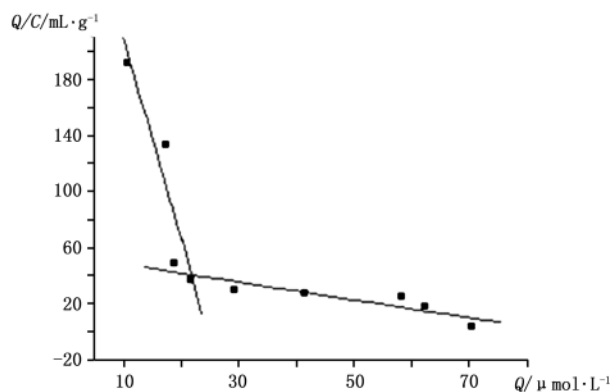


图 4 三唑醇分子印迹聚合物的 Scatchard 图

Fig 4 Scatchard plot of MIP

在 Scatchard 图中可以看出 Q/C 对 Q 明显是非线性的,说明三唑醇 MIP 中的结合位点不等价。因为在制备非共价型分子印迹聚合物时,模板分子和功能单体之间可以以多种结合方式形成复合物,不同类型的复合物在聚合之后,就形成了具有不同性质的结合位点。从图 4 中可看出,图中有 2 个线性良好的部分,说明印迹聚合物主要存在两类不同的结合位点,其产生的原因可能是:在聚合前和聚合期间的反应混合液中,功能单体 MAA 与三唑醇主要形成了 2 种不同的结合物,这 2 种结构不同的结合物经交联剂交联后均可进入聚合物母体中,因此在除去模板分子后在聚合物中形成了两种结合性质不同的结合位点。由 2 条直线的斜率和截距可求得高亲和力结合位点的回归方程为 $Q/C = 351.202 - 14.208Q$,离解常数 $K_{D1} = 0.075 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,最大表观结合量 $Q_{max1} = 25.18 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$;低亲和力的结合位点的回归方程为 $Q/C = 52.091 - 0.61Q$,离解常数 $K_{D2} = 3.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,最大表观结合量 $Q_{max2} = 133.93 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。所得到的聚合物是在这 2 类不同的结合位点共同作用下对三唑醇产生吸附作用。

2.4 固相萃取柱的选择 实验比较了阳离子树脂柱、硅胶柱、分子印迹固相萃取柱的提取效率。选用 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 三唑醇对照溶液(称取三唑醇对照品 0.0074 g ,用甲醇定容在 25 mL 量瓶中),经上样、淋洗后收集洗脱液进行检测。结果为不同萃取柱对三唑醇的提取效率由高到低依次为分子印迹固相萃取柱、硅胶柱、阳离子树脂柱。由于分子印迹聚合物具有与模板分子空间上相匹配的结构,能够对待测物具有专一的识别性,因此对三唑醇的提取效率高,比其他的固相萃取剂具有更高的选择性。

2.5 固相萃取柱装柱高度的选择 本实验比较了

装柱高度分别为 1 2 3 cm 时的净化效果。装柱过高 (3 cm) 时 柱压增高需加压进行洗脱 ,这样既不利于洗脱 ,而且会耗费大量洗脱剂 ;而装柱过低 (1 cm) 时 ,可能会使待测物不能完全被吸附且净化效果比较差 ;装柱高度为 2 cm 时 ,净化效果与填柱高度 3 cm 相当 且柱压不高利于洗脱 因此选择装柱高度为 2 cm。

2.6 洗脱剂的选择 本实验考察了甲醇和乙腈分别作为洗脱剂 ,在其他条件相同的情况下 ,进行洗脱 将收集到的洗脱液上机进行检测 ,如图 5 所示。从图中可以看出 ,甲醇的洗脱效果比乙腈好 故选择甲醇为洗脱剂。

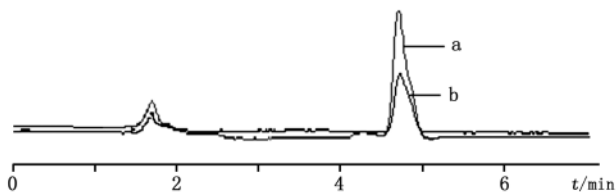


图 5 甲醇 (a)、乙腈 (b) 分别作洗脱剂的色谱图

Fig 5 Chromatogram of methanol (a) and acetonitrile (b) used as eluents

2.7 洗脱剂用量的选择 为考察净化过程中洗脱剂的用量 ,在分子印迹固相萃取柱装柱高度 2 cm ,内径 1 cm ,上样液浓度 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下 ,用甲醇 20 mL 进行洗脱 ,每隔 5 mL 收集 1 次洗脱液 ,经 HPLC 测定 ,结果为收集的第 1 次洗脱液 ,三唑醇为 $0.79 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,第 2 次为 $0.10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,在收集到 10 mL 洗脱液以后 ,已经检测不到待测物 ,说明 10 mL 甲醇已经足以将待测物洗脱下来 ,因此确定洗脱液用量为 10 mL。

2.8 流动相比例的选择 在液相色谱分析中 ,物质的分离效果会随流动相比例的变化而不同。实验考察了流动相甲醇 - 水体积比分别为 70:30 ,60:40 ,40:60 时三唑醇的出峰情况。结果表明 ,随着甲醇比例的减少 ,出峰时间延长 ,当流动相配比为 40:60 时 ,出峰时间为 4.84 min ,此时出峰时间适宜 ,能与溶剂峰分开 因此选用体积比为 40:60 的甲醇 - 水做为流动相。

2.9 样品测定 在上述实验条件下采用玉米、胡萝卜作为样品 ,在最佳测定条件下进行检测 ,外标法定量。样品未过柱之前 ,色谱图出峰较多 (如图 6 - A、图 7 - A) ,说明样品中杂质较多 ,过柱后 (如图 6 - B、图 7 - B) 出峰较少且平稳 ,说明分子印迹固相萃取柱对样品净化效果好 ,能够将样品中杂质去除 ,加标过柱后 (如图 6 - C、图 7 - C) ,只保留待测物的色

谱峰 ,说明能去除基体对待测物的干扰 ,且对待测物具有很高的选择性。

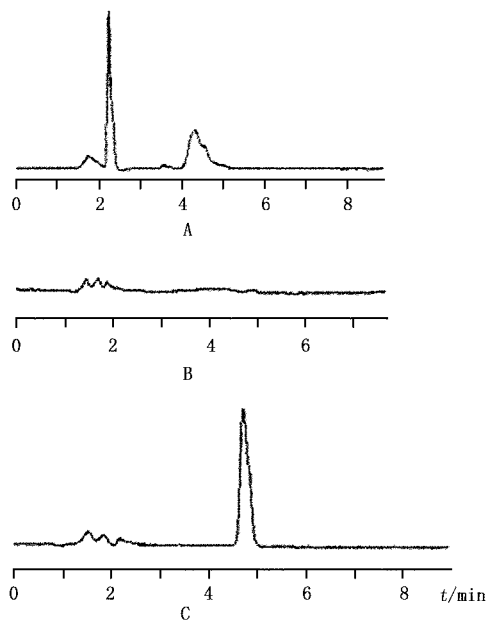


图 6 玉米样品原液 (A)、样品过 SPE 柱后洗脱液 (B) 和加标过 SPE 柱后洗脱液 (C) 色谱图

Fig 6 Chromatograms of corn original solution (A) ,passing -SPE column eluent (B) and passing -SPE column eluent after standard added (C)

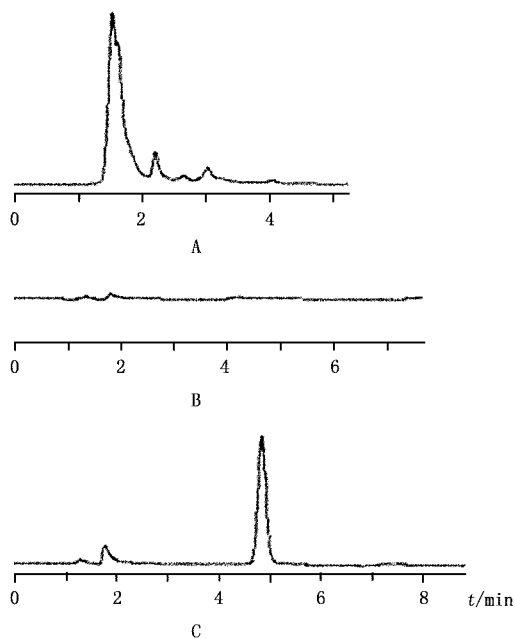


图 7 胡萝卜样品原液 (A)、样品过 SPE 柱后洗脱液 (B) 和加标过 SPE 柱后洗脱液 (C) 色谱图

Fig 7 Chromatograms of carrot original solution (A) ,passing -SPE column eluent (B) and passing -SPE column eluent after standard added (C)

2.10 线性范围和检测限 将三唑醇对照品储备液 (称取三唑醇对照品 0.0100 g ,用甲醇溶解并定容至

50 mL) 分别用甲醇稀释为 200, 100, 50, 20, 10, 5, 2, 1, 0.5, 0.1 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 等浓度, 绘制三唑醇的峰面积对浓度的线性关系图, 其线性方程为:

$$Y = 6.664 \times 10^3 + 5.005 \times 10^4 X \quad r = 0.9998$$

线性范围在 0.1 ~ 200 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 之间, 检出限为 0.5 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (以 3 倍噪声所对应待测物的量来计算)。

表 3 样品的回收率实验 ($n=5$)
Tab 3 Experimental recovery of sample

样品 (sample)	添加水平 (added levels) $/\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	平均检测值 (average concentration of detection) $/\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	平均回收率 (average recoveries) /%	RSD /%
玉米 (corn)	2	0.793	79.3	1.7
	10	3.984	81.1	2.3
胡萝卜 (carrot)	2	0.855	85.5	0.62
	10	4.301	86.0	1.1

3 结论

以三唑醇为模板分子, 采用本体聚合法合成分子印迹聚合物。考察模板分子与功能单体在不同比例下合成的聚合物对三唑醇的吸附量, 通过静态吸附实验研究了三唑醇分子印迹聚合物对三唑醇吸附性能的影响, 并进行 Scatchard 分析。实验确定, 模板分子与功能单体摩尔比为 1:6。

将制备的三唑醇分子印迹聚合物制成固相萃取柱用于样品的前处理。对玉米和胡萝卜进行了三唑醇残留分析。结果表明三唑醇线性范围为 0.1 ~ 200 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 线性相关系数为 0.9998, 在 2 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 10 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 添加水平下, 平均回收率在 79.3% ~ 86.0% 之间, RSD \leq 2.3% ($n=5$)。该方法灵敏度较高, 重现性好, 检测快速, 是检测食品中三唑醇杀菌剂残留的有效方法。

参考文献

- LAI Jia-ping(赖家平), HE Xi-wen(何锡文), GUO Hong-sheng(郭洪声), et al. A review on molecular imprinting technique (分子印迹技术的回顾、现状与展望). *Chin J Anal Chem* (分析化学) 2001, 29(7): 836
- DANG Hong-bin(党宏斌), FAN Zhi-jin(范志金), AI Ying-wei(艾应伟). Analysis of triadimenol by HPLC(三唑醇的高效液相色谱分析). *Mod Agrochem* (现代农药) 2003, 2(2): 21
- Millán S, Sampedro MC, Unceta N, et al. Coupling solid-phase microextraction and high-performance liquid chromatography for direct

2.11 方法回收率和精密度 采用本方法对玉米、胡萝卜在 2 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 10 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 2 个添加水平下, 进行添加回收率实验, 分析结果如表 3 所示, 平均回收率在 79.3% ~ 86.0% 之间, RSD 在 0.62% ~ 2.3% 之间 ($n=5$), 说明方法的回收率和精密度良好。

and sensitive determination of halogenated fungicides in wine. *J Chromatogr A* 2003, 995(1-2): 135

- Economou A, Botitsi H, Antoniou S, et al. Determination of multi-class pesticides in wines by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A* 2009, 1216(31): 5856
- Leandro CC, Hancock P, Fussell RJ, et al. Ultra-performance liquid chromatography for the determination of pesticide residues in foods by tandem quadrupole mass spectrometry with polarity switching. *J Chromatogr A* 2007, 1144(2): 161
- Fenoll J, Hellín P, Martínez CM, et al. Multiresidue method for analysis of pesticides in pepper and tomato by gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection. *Food Chem* 2007, 105(2): 711
- LI Jun-kai(李俊凯), WANG Yong(王勇), CHENG Ling(程玲). Study of residual analysis method of triadimenol in soybean seedlings by gas chromatography(气相色谱法测定大豆植株中三唑醇残留量研究). *J Yangtze Univ* (Nat Sci Ed) (长江大学学报 自然科学版) 2008, 5(3): 58
- SHEN Wei-jian(沈伟健), LIN Hong(林宏), ZHAO Zeng-yun(赵增运), et al. Determination of triadimenol residue in foods with dispersive solid phase extraction clean up by gas chromatography negative chemical ionization mass spectrometry(固相分散萃取与气相色谱-负化学离子源质谱联用法测定食品中三唑醇的残留量). *Chin J Chromatogr* (色谱) 2008, 26(4): 515
- Cortés-Aguado S, Sánchez-Morito N, Arrebola FJ, et al. Fast screening of pesticide residues in fruit juice by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Food Chem*, 2008, 107(3): 1314

(本文于 2010 年 12 月 10 日收到)