

分子印迹技术及其在农药残留检测中的应用

王慎苓¹, 朱化平², 王传刚³, 王磊², 郑振佳^{1*}

(1. 山东农业大学食品科学与工程学院, 山东省高校食品加工技术与质量控制重点实验室, 泰安 271018;
2. 山东雨霖食品有限公司, 烟台 265200; 3. 山东安谱检测科技有限公司, 泰安 271000)

摘要: 分子印迹技术是指制备可选择性识别目标分子的高分子聚合物的技术。该技术具有识别特异性、高效选择性、可重复利用性等优点, 可以有效去除基质干扰, 适用于基质复杂样品中痕量水平物质的检测分析。分子印迹聚合物是具有特异性识别功能的选择性吸附材料, 通过其识别功能可有效将目标成分从样品中分离出来, 在目标分子的分离富集方面有着独特的优势。分子印迹技术的选择性和实用性等优点, 使其具有广泛的应用前景。近年来, 分子印迹技术在农药残留检测方面受到越来越多的关注, 在有机磷、氨基甲酸酯类等农药残留检测分析中取得良好效果。本文在介绍分子印迹技术的基础上, 总结了近年该方法在农药残留检测中的重要应用, 并展望了分子印迹技术在农药残留检测中的发展前景, 为农药残留检测的完善和发展提供参考。

关键词: 分子印迹; 特异性识别; 前处理; 农药残留

Molecular imprinting technology and its application for the detection of pesticide residue

WANG Shen-Ling¹, ZHU Hua-Ping², WANG Chuan-Gang³, WANG Lei², ZHENG Zhen-Jia^{1*}

(1. College of Food Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Key Laboratory of Food Processing Technology and Quality Control in Shandong Province, Taian 271018; 2. Shandong Yulin Food Co., Ltd., Yantai 265200, China; 3. Shandong Anpu Testing Technology Co., Ltd., Taian 271000, China)

ABSTRACT: Molecular imprinting technology refers to a technique for preparing a high molecular polymer that selectively recognizes a target molecule. The technology has the advantages of recognition specificity, high selectivity, reusability, etc., which can effectively remove matrix interference and is suitable for the detection and analysis of trace levels of substances in complex samples of matrix. Molecularly imprinted polymer is a selective adsorption material with specific recognition function, which can effectively separate the target component from the sample through its recognition function, and has unique advantages in the separation and enrichment of the target molecule. The selectivity and practicability of molecular imprinting technology make it have broad application prospects. In recent years, molecular imprinting technology has received more and more attention in the detection of pesticide residues, and has achieved good results in the detection and analysis of pesticide residues such as organophosphorus and carbamate. Based on the introduction of molecular imprinting technology, this paper summarized the important application of this method

基金项目: 2017年泰山产业领军人才工程高效生态农业创新类计划(LJNY201705)、山东省2018年度农业重大应用技术创新项目、2018年烟台市重点研发计划重大科技创新类项目(2018ZDCX014)

Fund: Supported by 2017 Taishan Industry Leading Talent Project Efficient Ecological Agriculture Innovation Project (LJNY201705), Shandong Province 2018 Agricultural Major Applied Technology Innovation Project, and 2018 Yantai Key Research and Development Program Major Science and Technology Innovation Project (2018ZDCX014)

*通讯作者: 郑振佳, 博士, 副教授, 主要研究方向为农产品精深加工与质量控制。E-mail: zhengzhenjia@sdau.edu.cn

*Corresponding author: ZHENG Zhen-Jia, Ph.D, Associate Professor, School of Food Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Taian 271018, China. E-mail: zhengzhenjia@sdau.edu.cn

in pesticide residue detection in recent years, and prospected the development prospect of molecular imprinting technology in pesticide residue detection, in order to provide reference for the improvement and development of pesticide residue detection.

KEY WORDS: molecular imprinting; specific recognition; pretreatment; pesticides residues

1 引言

农药残留检测中的样品前处理过程主要包括样品中目标待测物的提取、分离、除杂及富集^[1],对基质复杂的样品前处理过程尤为关键^[2]。传统的样品前处理技术主要有固相萃取技术^[3]、固相微萃取技术^[4]、超临界流体萃取技术^[5]、索氏提取技术及微波辅助萃取技术^[6]等方法,这些方法对目标分析物的选择具有局限性,无法有效消除杂质干扰。由于普通材料通常不能对农药物质进行特异性识别,不适用于农药残留的检测分析,因此,研究开发灵敏度高、选择性强的前处理技术具有重要的意义。

分子印迹技术是指将模板分子与功能单体采用共价或非共价结合力结合,在交联剂作用下共聚制备聚合物,该聚合物能够高选择性识别复杂样品中的印迹分子^[7]。该技术具有构效预定性、选择识别性、适用范围广及性质稳定等特点^[8],能够特异性吸附目标化合物,被广泛应用于固相萃取^[9]、色谱分离^[10]、化学传感器^[11]、模拟酶催化^[12]等方面,在农药残留检测领域也得到广泛应用。

2 分子印迹技术简介

分子印迹技术起源于免疫学,20世纪40年代Pauling^[13]首次提出以抗原作模板合成抗体理论,虽然该理论经实验研究证明是错误的,但为分子印迹技术的发展奠定了一定基础。1972年,Wulff等^[14]首次提出分子印迹聚合物概念,但其应用仅限催化领域,未开展分子识别领域的相关研究。分子印迹技术前期发展缓慢,但从1993年起该技术发展迅速,并逐渐进入平稳高速发展时期,成为各领域的研究热点。近年来,分子印迹技术涉及领域包括药物分析^[15]、环境监测^[16]、食品安全^[17]等。

2.1 分子印迹基本原理

分子印迹技术的原理与抗原抗体的特异性结合性质类似^[18],模板分子与功能单体通过分子相互作用力结合,聚合成具有完整性和组织性的聚集物,该聚合物称为分子印迹聚合物(molecularly imprinted polymer, MIPs)。MIPs具有特定的空间结构和结合位点,制备过程包括预组装、聚合和模板洗脱3个过程^[19]。通过适当溶剂将聚合物中的模板分子洗脱后留下空穴,该空穴的空间构型和官能团的确定与所脱模板分子完全匹配,从而能够对样品中的目标物分子进行可逆的特异性结合^[20]。在分析过程中,聚合物通过这种选择性识别作用将待测目标物从混合物中进行吸附,

从而达到分离富集目标物的目的。

2.2 分子印迹聚合物的制备方式

用于制备MIPs的方式主要有本体聚合法^[21]、悬浮聚合法^[22]、沉淀聚合法及表面印迹法^[23]等。聚合物制备方法决定了聚合物的形态和结构,并对MIPs的特异选择能力和结合容量产生影响^[24]。因此应该根据实验目的和实验要求的不同,选择合适的聚合物制备方法。

2.2.1 本体聚合法

本体聚合方法是最早使用的MIPs聚合方法,也是最常用的方法之一。将模板分子和功能单体按照一定的比例在溶剂中均匀混合后进行预聚合,在无氧条件下,通过交联剂和引发剂进行交联聚合。刘菁华等^[25]以氯氰菊酯作模板分子,以甲基丙烯酸为载体,通过本体聚合制备得到对5种拟除虫菊酯类农药具有高度识别性的MIPs,应用于水产品的测定分析。该方法操作简单,体系纯净,实验条件要求较低,对印迹分子有较高的选择性和识别性^[26]。但此方法所获得的产物多呈块状或者棒状,需对其进行研磨,后处理过程繁杂,并且研磨过程会导致印迹位点有一定程度的破坏。由于大部分的识别位点位于MIPs内部,模板洗脱的难度较大,使得MIPs的吸附时间延长以及对模板分子的结合容量降低^[27]。

2.2.2 悬浮聚合

悬浮聚合方法是将目标分子、功能单体、交联剂及致孔剂等物质所组成的有机相溶于加入分散剂的溶剂中,在搅拌作用下,通过引发剂引发单体聚合,得到粒径均匀的MIPs球形颗粒^[28]。芮超凡等^[29]采用悬浮聚合法制备得到对马拉硫磷农药具有特异选择性的MIPs,最大吸附量为4.62 μg/mg。悬浮聚合工艺简单,可获得颗粒均匀的MIPs材料,其可在水中聚合的特性能够满足部分水溶性分子的印迹要求。但该方法中的模板分子与功能单体之间的相互作用易受强极性分散液的破坏,从而会对聚合物的特异吸附性产生影响^[30]。

2.2.3 沉淀聚合法

沉淀聚合是近年来广泛应用的微球状MIPs聚合方法,聚合过程中低聚物相互作用形成微球状的聚合物,即分子印迹微球。该聚合方法可以制备不同粒径大小的MIPs微球,此微球通常是纳米级别,具有较大比表面积。沉淀聚合无研磨、过筛等繁杂的后处理操作,减少了MIPs结合位点的破坏。并且该方法聚合过程无需加入稳定剂,降低在微球表面形成无效交联的可能性,从而减少非特异性吸附

现象^[31]。该方法对致孔剂的粘性要求较高,采用粘性小的致孔剂可产生较大的流动性,避免功能单体与低聚物之间的聚合,有利于获得粒径均匀的分印迹微球。郑亚丽等^[32]将氯磺隆作模板分子,采用沉淀聚合法制备 MIPs 微球作为固相萃取柱填料,用于富集烟叶中的氯磺隆、甲磺隆等 6 种磺酰脲类农药残留。

2.2.4 表面印迹聚合法

表面印迹聚合法是在固相载体或基质的表面发生聚合反应,从而使分子印迹特异识别位点分布于聚合物表面或基质材料的外层的印迹技术^[33]。该方法的合成过程是将目标分子与功能单体按一定比例在反应介质中生成配合物,然后在改性硅胶、交联剂、引发剂等物质作用下反应生成 MIPs。表面印迹聚合法多以硅胶作为基质,增大了微球的比表面积,有效减少模板分子的包埋现象,其吸附效率显著提高。王芳等^[34]在硅胶表面接枝倍硫磷印迹聚合物,用于固相萃取介质,实现了对食品中倍硫磷农药残留的特异性吸附。与本体聚合方法相比,该方法无繁琐的后处理程序,操作简便。适用于色谱柱与 SPE(固相萃取)柱中,由于硅胶粒径对聚合物的大小有很大的影响,需要根据不同实验需求选择合适的粒径和聚合条件^[35]。

2.3 分子印迹技术分类

在 MIPs 合成过程中,模板分子与功能单体的相互结合力大小决定着聚合物的特异识别能力。根据结合方式的不同,该技术主要分为 3 类,分别是共价法^[36]、非共价法^[37]及半共价法^[38]。

2.3.1 共价印迹技术

共价法又称为预组织法,该方法是将模板分子与功能单体通过共价键结合,通过加入交联剂发生交联聚合反应,随后将已生成的共价键断裂,洗脱模板分子^[39],功能单体与模板分子间的共价键作用为可逆性^[40]。该方法所形成的聚合物选择性强,结合基团有效准确。但由于该方法需要较高反应能,聚合速度易受能量变化影响,该方法适于对小分子目标物的印迹,目前应用范围不广泛^[41]。

2.3.2 非共价印迹技术

非共价方法又称自组合法,是目前最常见的合成方法,该方法过程为模板分子与功能单体进行聚合前有序排列,两者通过非共价键结合,结合成具有多重结合位点的聚合物,固定构型后将模板分子洗脱,与功能单体相互作用的基团被保留下来^[42]。该方法的分子作用力小,模板分子去除难度低,特异识别用时少,应用范围广泛^[43]。

2.3.3 半共价印迹技术

半共价法又称牺牲空间法,介于共价法与非共价法之间^[44]。该法是将模板分子与功能单体通过共价键方式结合,聚合后洗脱模板分子,所形成的 MIPs 则是以非共价方式识别目标分子。该法既具有共价分子印迹聚合物选择性强等优点又具有非共价分子印迹聚合物操作简单快捷、条件温和的优点^[45]。

3 分子印迹技术在农药残留检测中的应用

MIPs 是选择性吸附材料,具有特异性识别功能,在复杂基质体系中,可通过其识别功能有效地将目标分子分离出来,对于痕量水平分子的分离优势明显^[46],因此分子印迹技术被广泛应用于农药残留检测分析技术中,如分子印迹固相萃取^[47]、分子印迹固相微萃取^[48]、分子印迹色谱柱填充物^[49]、分子印迹传感器等^[50]。

3.1 分子印迹技术在固相萃取中的应用

MIPs 具有选择性和亲和性,将其用作固相萃取剂,可以克服传统吸附剂对目标分子选择性差的缺点,并可减少样品预处理时间^[51]。王小玉等^[52]采用对硫磷分子印迹聚合物作为固相萃取柱吸附剂,成功应用于番茄中对硫磷农药残留量的测定,实验结果表明对硫磷的线性范围是 0.10~20.0 mg/L,检测限为 0.097 mg/L,方法回收率可达 76.1%。胡艳云等^[53]制备了三唑类分子印迹固相萃取小柱,对果蔬样品中 20 种三唑类农药进行选择分离富集,回收率为 81.0%~109.7%。赵琪^[54]将油酸修饰的 Fe₃O₄ 作为磁性载体制备得到磁性分子印迹聚合物,对水样中的 6 种氨基甲酸酯类农药残留进行特异性吸附,6 种氨基甲酸酯类农药的检出限为 2.7~11.7 μg/L,方法回收率为 59%~91%。Khan 等^[55]采用沉淀聚合法合成了非共价氯苯嘧啶醇分子印迹聚合物。对苹果、香蕉和番茄样品中的氯苯嘧啶醇农药残留进行测定,该方法的检出限为 0.03~0.06 μg/mL,定量限为 0.12~0.21 μg/mL,加标回收率为 91.16%~99.52%。分子印迹技术结合固相萃取对农药残留进行检测,具有良好的应用前景。

3.2 分子印迹技术在化学传感器中的应用

MIPs 以其优良选择性及环境耐受性的优点,为各种传感器的研究提供了良好基础^[56]。魏传平^[57]以乙酰甲胺磷作为模板分子,制备得到印迹聚合物膜,通过 SPR(表面等离子共振)传感器进行分析测定,对黄瓜和油菜样品中的乙酰甲胺磷农药残留进行检测,在油菜和黄瓜中乙酰甲胺磷的回收率分别是 95.8%和 97.1%。谭学才等^[58]制备了毒死蜱分子印迹电化学传感器,并成功应用于对水和油麦菜样品中毒死蜱农药残留量的测定,该方法下毒死蜱加标回收率为 94.1%~101.4%。赵永福等^[59]采用电聚合方法制备得到氧乐果分子印迹聚合膜,并进一步制得了氧乐果分子印迹电化学传感器,应用于对菠菜和小青菜样品中氧乐果农药残留检测分析,该方法回收率为 96%~98%,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 2.7%~3.1%,该印迹传感器制备简单,选择性和灵敏度较高,为氧乐果农药残留的检测提供了新的有效方法。

3.3 分子印迹技术在磁性纳米材料中的应用

磁性纳米粒子是一种新型功能材料,与分子印迹技

术结合可以制备得到磁性纳米印迹聚合物。赵风年^[60]采用表面印迹技术成功制备得到分散性好且球状规则的 Fe_3O_4 磁性分子印迹纳米微球, 应用于固相萃取黄瓜中三唑类农药残留, 实验结果显示该方法吸附量明显大于传统 MIPs, 并且缩短了样品前处理时间, 实现了快速检测的目的。赵庆^[61]以莠去津作为模板分子, Fe_3O_4 磁性纳米微球作功能单体, 制得莠去津磁性分子印迹材料, 对水样中莠去津农药残留进行吸附, 结果显示富集回收率约为 90%。该方法具有选择性吸附、可重复利用等优点, 并且有效避免了传统萃取方法的试剂消耗, 为莠去津的定量检测提供了新方法。

4 结论与展望

分子印迹技术因其在复杂样品中的高效选择性被广泛应用于农药残留检测领域, 近年来的研究主要集中在制备和筛选富集应用上。对于更进一步的结合机制、发展新型功能单体及多技术结合等方面研究较少, 使得该技术仍存在一定的局限性。后期的研究方向主要有以下几方面: 针对 MIPs 所使用功能单体和交联剂的选择范围较小的问题, 需要开展新型功能单体提高 MIPs 的选择识别性的研究, 改进印迹材料提供更多识别位点和更高的吸附容量; 以农药的类似物或其官能团作为模板分子, 需要提高应用效率和富集农药种类数量; 加强分子印迹技术与纳米材料等新技术的集成, 为自动化快速检测技术的实现提供有效基础。随着分子印迹的逐渐成熟和完善, 该技术在农药残留分析检测中的应用将越来越广泛。

参考文献

- [1] 杜寒春, 王珏, 刘绍刚, 等. 分子印迹固相萃取技术在痕量物质分析中的应用进展[J]. 化工技术与开发, 2018, 47(9): 23–29.
Du HC, Wang J, Liu SG, *et al.* Progress in the application of molecularly imprinted solid phase extraction in the analysis of trace substances [J]. Chem Technol Dev, 2018, 47(9): 23–29.
- [2] 吕开青, 苏荣荣, 汤亚如, 等. 分子印迹在食品药物残留分析中的应用进展[J]. 广州化工, 2017, 45(2): 18–19, 44.
Lv KQ, Su RR, Tang YR, *et al.* Progress in the application of molecular imprinting in the analysis of drug residues in food [J]. Guangzhou Chem Ind, 2017, 45(2): 18–19, 44.
- [3] 翟硕莉, 张秀丰. 固相萃取-气相色谱法检测草莓中农药残留量[J]. 现代食品科技, 2013, 29(6): 1434–1436.
Zhai SL, Zhang XF. Determination of pesticide residues in strawberry by solid phase extraction-gas chromatography [J]. Mod Food Sci Technol, 2013, 29(6): 1434–1436.
- [4] 邱霞琴, 岳都盛. 固相微萃取技术在果蔬农残检测中的应用研究[J]. 安徽农业科学, 2016, 44(3): 90–92.
Qiu XQ, Yue DS. Application of solid phase microextraction technology in detection of fruits and vegetables residues [J]. Anhui Agric Sci, 2016, 44(3): 90–92.
- [5] 贾玮, 储晓刚, 凌云, 等. 粮油作物及茶叶中农药多残留检测的前处理技术进展[J]. 分析测试学报, 2014, 33(6): 732–738.
Jia W, Chu XG, Ling Y, *et al.* Progress in pretreatment technology for pesticide multi-residue detection in grain, oil and crop crops and tea [J]. J Test Anal, 2014, 33(6): 732–738.
- [6] 魏巍, 张宝华. 农药残留检测中样品前处理技术[J]. 河南农业, 2018, (5): 53–55.
Wei W, Zhang BH. Sample pretreatment technology in pesticide residue detection [J]. Henan Agric, 2018, (5): 53–55.
- [7] 余佳照, 李延斌, 刘艳丽, 等. 表面分子印迹材料的制备及在生物分子分离分析中的应用[J]. 化学通报, 2018, 81(8): 675–680.
Yu JZ, Li YB, Liu YL, *et al.* Preparation of surface molecularly imprinted materials and their application in separation and analysis of biomolecules [J]. Chin Note, 2018, 81(8): 675–680.
- [8] 梁宇岚, 杨鑫, 潘玲玲, 等. 分子印迹技术及其在萜类化合物中的应用[J]. 中国中药杂志, 2018, 43(2): 267–273.
Liang YL, Yang X, Pan LL, *et al.* Molecular imprinting technique and its application in terpenoids [J]. Chin J Tradit Chin Med, 2018, 43(2): 267–273.
- [9] Yang HH, Zhou WH, Guo XC, *et al.* Molecularly imprinted polymer as SPE sorbent for selective extraction of melamine in dairy products [J]. Talanta, 2009, 80(2): 821–825.
- [10] 欧俊杰, 董靖, 吴明火, 等. 分子印迹整体柱在高效液相色谱和电色谱手性分离中的应用[J]. 色谱, 2007, 25(2): 129–134.
Ou JJ, Dong J, Wu MH, *et al.* Application of molecularly imprinted monolithic column in chiral separation of high performance liquid chromatography and electro chromatography [J]. Chin J Chromatogr, 2007, 25(2): 129–134.
- [11] 马秀玲, 陈日耀, 郑曦, 等. 柚皮苷分子印迹传感器的制备与应用[J]. 分析化学, 2010, 38(1): 100–104.
Ma XL, Chen RY, Zheng X, *et al.* Preparation and application of naringin molecular imprinting sensor [J]. Chin J Anal Chem, 2010, 38(1): 100–104.
- [12] 刘华东. 基于脯氨酸的光响应性分子印迹催化剂的合成及其催化 Aldol 反应的研究[D]. 重庆: 西南大学, 2015.
Liu HD. Synthesis of a photoreactive molecularly imprinted catalyst based on proline and its catalytic Aldol reaction [D]. Chongqing: Southwest University, 2015.
- [13] Pauling L. A theory of the structure and process of formation of antibodies [J]. J Am Chem Soc, 1940, 62(3): 2643–2657.
- [14] Wulff G, Sarchan A, Zabrocki K. Enzyme-analogue built polymers and their use for the resolution of racemates [J]. Tetrahed Lett, 1972, (44): 4329–4332.
- [15] 阿斯古丽·麦麦提. 分子印迹-荧光猝灭方法的建立及甲硝唑等药物的分析应用[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2013.
Ascury MMT. The establishment of molecular imprinting-fluorescence quenching method and the application of metronidazole and other drugs [D]. Urumqi: Xinjiang University, 2013.
- [16] 何文涓. 铅离子印迹技术在环境监测和环境保护中的应用[J]. 科技视界, 2016, (27): 396.
He WJ. Application of lead ion imprinting technology in environmental monitoring and environmental protection [J]. Sci Technol Vision, 2016, (27): 396.
- [17] 索维查(Sovichea Lay). β -环糊精衍生的分子印迹聚合物作为选择性吸附剂用于食品安全分析的应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
Sovichea L. Application of β -cyclodextrin-derived molecularly imprinted

- polymer as a selective adsorbent for food safety analysis [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.
- [18] 郭怡光, 关瑾. 分子印迹技术在农药残留检测中的应用[J]. 辽宁化工, 2017, (2): 169–172, 176.
- Guo YG, Guan J. Application of molecular imprinting technology in pesticide residue detection [J]. Liaoning Chem Ind, 2017, (2): 169–172, 176.
- [19] 胡小刚, 李攻科. 分子印迹技术在样品前处理中的应用[J]. 分析化学, 2006, 34(7): 1035–1041.
- Hu XG, Li GK. Application of molecular imprinting technology in sample pretreatment [J]. Chin J Anal Chem, 2006, 34(7): 1035–1041.
- [20] 宋兴良. 分子印迹固相萃取材料的制备及应用研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010.
- Song XL. Preparation and application of molecularly imprinted solid phase extraction materials [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2010.
- [21] 唐萍萍, 李华. 分子印迹聚合物在高效液相色谱柱中的应用[J]. 化工技术与开发, 2014, 43(6): 59–63.
- Tang PP, Li H. Application of molecularly imprinted polymer in high performance liquid chromatography column [J]. Chem Technol Dev, 2014, 43(6): 59–63.
- [22] 王荣艳, 王培龙, 王静, 等. 分子印迹技术的研究的新进展及应用[J]. 现代科学仪器, 2008, (1): 11–16.
- Wang RY, Wang PL, Wang J, *et al.* New progress and application of molecular imprinting technology [J]. Mod Sci Instrum, 2008, (1): 11–16.
- [23] 曹丙庆, 潘勇, 赵建军, 等. 分子印迹聚合物的合成进展[J]. 现代科学仪器, 2006, 16(6), 29–33.
- Cao BQ, Pan Y, Zhao JJ, *et al.* Progress in the synthesis of molecularly imprinted polymers [J]. Mod Sci Instrum, 2006, 16(6): 29–33.
- [24] 苗珊珊. 硅胶表面分子印迹聚合物及新型电化学发光生物传感器在农药残留分析中的应用[D]. 南京: 南京农业大学, 2016.
- Miao SS. Application of molecularly imprinted polymer on silica gel surface and novel electrochemiluminescence biosensor in pesticide residue analysis [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2016.
- [25] 刘菁华, 孙爱丽, 李德祥, 等. 分子印迹固相萃取-气相色谱法测定水产品中拟除虫菊酯类农药残留[J]. 世界科技研究与发展, 2013, 35(02):230–233.
- Liu JH, Sun AL, Li DX, *et al.* Determination of pyrethroid pesticide residues in aquatic products by molecularly imprinted solid phase extraction-gas chromatography [J]. World Sci Technol Res Dev, 2013, 35(02): 230–233.
- [26] 文洋. 茶叶中农药残留的分离与分析方法研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2017.
- Wen Y. Study on separation and analysis methods of pesticide residues in tea [D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2017.
- [27] 王颖, 李楠. 分子印迹技术及其应用[J]. 化工进展, 2010, 29(12): 2315–2323.
- Wang Y, Li N. Molecular imprinting technology and its application [J]. Chem Ind Eng Prog, 2010, 29(12): 2315–2323.
- [28] Shi XZ, Song SQ, Sun AL, *et al.* Characterization and application of molecularly imprinted polymers for group-selective recognition of antibiotics in food samples [J]. Analyst, 2012, 137(14): 3381–3389.
- [29] 芮超凡, 宋立新, 陈思, 等. 悬浮聚合合法合成马拉硫磷分子印迹聚合物的吸附性能研究[J]. 分析测试学报, 2018, 37(3): 359–362.
- Rui CF, Song LX, Chen S, *et al.* Adsorption properties of malathion molecularly imprinted polymers by suspension polymerization [J]. J Instrum Anal, 2018, 37(3): 359–362.
- [30] 柯珍, 朱华, 钟世安, 等. 分子印迹技术及其应用研究进展[J]. 化学研究与应用, 2018, 30(6): 865–874.
- Ke Z, Zhu H, Zhong SA, *et al.* Progress in molecular imprinting technology and its application [J]. Chem Res Appl, 2018, 30(6): 865–874.
- [31] 周梦春. 基于分子印迹技术的四种中药材生产中中毒死蟀残留动态研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2015.
- Zhou MC. Study on the dynamics of chlorpyrifos residues in the production of four Chinese herbal medicines based on molecular imprinting technology [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2015.
- [32] 郑亚丽, 顾丽莉, 师君丽, 等. 分子印迹固相萃取-高效液相色谱法同时检测烟叶中磺酰脲类农药残留[J]. 色谱, 2018, 36(7): 659–664.
- Zheng YL, Gu LL, Shi JL, *et al.* Simultaneous determination of sulfonyleurea pesticide residues in tobacco leaves by molecularly imprinted solid phase extraction coupled with high performance liquid chromatography [J]. Chin J Chromatogr, 2018, 36(7): 659–664.
- [33] Lu CH, Zhou WH, Han B, *et al.* Surface-imprinted core-shell nanoparticles for sorbent assays [J]. Anal Chem, 2007, 79(14): 5457–5461.
- [34] 王芳, 李兆周, 李道敏, 等. 倍硫磷表面印迹聚合物的制备及表征[J]. 核农学报, 2016, 30(9): 1744–1753.
- Wang F, Li ZZ, Li DM, *et al.* Preparation and characterization of thiophosphoric surface imprinted polymer [J]. Chin J Nuclear Agric, 2016, 30(9): 1744–1753.
- [35] 郑亚丽, 顾丽莉, 张梦晓, 等. 分子印迹技术及其在农药残留检测中的研究进展[J]. 化工科技, 2017, 25(2): 70–75.
- Zheng YL, Gu LL, Zhang MX, *et al.* Molecular imprinting technology and its research progress in pesticide residue detection [J]. Chem Technol, 2017, 25(2): 70–75.
- [36] Wulff G. Molecular imprinting in cross-linked materials with the aid of molecular templates a way towards artificial antibodies [J]. Cheminform, 1995, 26(51): 1812–1832.
- [37] Gong CB, Wong KL, Lam MHW. Photoresponsive molecularly imprinted hydrogels for the photoregulated release and uptake of pharmaceuticals in the aqueous media [J]. Chem Mater, 2008, 20(4): 1353–1358.
- [38] 张新鸽, 郭明, 卢闻君, 等. 分子印迹聚合物的制备研究进展[J]. 高分子通报, 2018, (4): 1–14.
- Zhang XG, Guo M, Lu WJ, *et al.* Progress in the preparation of molecularly imprinted polymers [J]. Polym Bull, 2018, (4): 1–14.
- [39] 黄健祥, 胡玉玲, 胡玉斐, 等. 配位印迹聚合物在分析化学中的应用进展[J]. 分析化学, 2012, 40(4): 643–650.
- Huang JX, Hu YL, Hu YF, *et al.* Progress in the application of coordination imprinted polymers in analytical chemistry [J]. Chin J Anal Chem, 2012, 40(4): 643–650.
- [40] 李景景, 郭玉蓉. 分子印迹技术研究进展[J]. 农产品加工 学刊, 2011, (12): 89–93.
- Li JJ, Guo YR. Progress in molecular imprinting technology [J]. Acad Period Farm Prod Process, 2011, (12): 89–93.
- [41] 高张丹, 蒋春燕, 雷丹, 等. 分子印迹技术基础及部分应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2017, 15(3): 15–18.
- Gao ZD, Jiang CY, Lei D, *et al.* Basis and application of molecular

- imprinting technology [J]. Chem Propell Polym Mater, 2017, 15(3): 15–18.
- [42] 马雄辉, 李建平, 王超, 等. 生物大分子印迹传感器研究进展[J]. 分析化学, 2016, 44(1): 152–159.
Ma XH, Li JP, Wang C, *et al.* Progress in biomolecular imprinting sensors [J]. Chin J Anal Chem, 2016, 44(1): 152–159.
- [43] Arabi M, Ghaedi M, Ostovan A, *et al.* Synthesis and application of molecularly imprinted nanoparticles combined ultrasonic assisted for highly selective solid phase extraction trace amount of celecoxib from human plasma samples using design expert (DXB) software [J]. Ultrason Sonochem, 2016, (33): 67–76.
- [44] 高磊. 分子印迹技术的研究进展[J]. 天津化工, 2016, 30(1): 1–3.
Gao L. Research progress of molecular imprinting technology [J]. Tianjin Chem Ind, 2016, 30(1): 1–3.
- [45] 关清靖, 王丹, 孟子晖, 等. 采用分子印迹检测生姜中甲胺磷的残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(10): 2356–2360.
Guan QJ, Wang D, Meng ZH, *et al.* Determination of methamidophos residues in ginger by molecular imprinting [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(10): 2356–2360.
- [46] 孔光辉, 张梦晓, 顾丽莉, 等. 烟叶中三嗪类除草剂的分子印迹固相萃取-高效液相色谱检测[J]. 化工科技, 2018, 26(6): 17–21.
Kong GH, Zhang MX, Gu LL, *et al.* Molecularly imprinted solid phase extraction-high performance liquid chromatography for detection of triazine herbicides in tobacco leaves [J]. Chem Technol, 2018, 26(6): 17–21.
- [47] Matusui J, Okada M, Tsuruoka M, *et al.* Solid-phase extraction of a triazine herbicide using a molecularly imprinted synthetic receptor [J]. Anal Commun, 1997, 34(3): 85–87.
- [48] Boonpangrak S, Prachayasittikul V, Leif B, *et al.* Molecularly imprinted polymer microspheres prepared by precipitation polymerization using a sacrificial covalent bond [J]. J Appl Polym Sci, 2006, 99(4): 1390–1398.
- [49] Liu XJ, Ouyang CB, Zhao R, *et al.* Monolithic molecularly imprinted polymer for sulfamethoxazole and molecular recognition properties in aqueous mobile phase [J]. Anal Chim Acta, 2006, 571(2): 235–241.
- [50] 谢黎明. 新型分子印迹电化学传感器的制备及其对农药残留检测性能的研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2017.
Xie LM. Preparation of a novel molecularly imprinted electrochemical sensor and its performance in detecting pesticide residues [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2017.
- [51] 吕艳荣, 苏立强, 楚善明, 等. 敌百虫分子印迹聚合物的制备及应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(16): 4393–4396.
Lv YR, Su LQ, Chu SM, *et al.* Preparation and application of trichlorfon molecularly imprinted polymer [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(16): 4393–4396.
- [52] 王小玉, 曾国屏, 孙复钱, 等. 基于分子印迹聚合物吸附剂应用于西红柿中对硫磷农药残留的检测[J]. 分析科学学报, 2018, 34(6): 819–823.
Wang XY, Zeng GP, Sun FQ, *et al.* Detection of parathion pesticide residues in tomatoes based on molecularly imprinted polymer adsorbents [J]. J Anal Sci, 2018, 34(6): 819–823.
- [53] 胡艳云, 徐慧群, 姚剑, 等. 分子印迹固相萃取-液相色谱-质谱法测定果蔬中20种三唑类农药残留[J]. 分析化学, 2014, 42(2): 227–232.
Hu YY, Xu HQ, Yao J, *et al.* Determination of 20 triazole pesticide residues in fruits and vegetables by molecularly imprinted solid phase extraction-liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2014, 42(2): 227–232.
- [54] 赵琪. 分子印迹复合材料的制备及用于食品和环境样品中污染物快速检测的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2015.
Zhao Q. Preparation of molecularly imprinted composites and rapid detection of contaminants in food and environmental samples [D]. Changchun: Jilin University, 2015.
- [55] Khan S, Hatia T, Trivedi P, *et al.* Selective solid-phase extraction using molecularly imprinted polymer as a sorbent for the analysis of fenarimol in food samples [J]. Food Chem, 2016, (199): 870–875.
- [56] Sun JW, Liu B, Zhang Y, *et al.* Development of an enzyme-linked immunosorbent assay for metolcarb residue analysis and investigation of matrix effects from different agricultural products [J]. Anal Bioanal Chem, 2009, 394(8): 2223–2230.
- [57] 魏传平. 分子印迹结合 SPR 技术检测蔬菜中农药残留[J]. 泰山学院学报, 2015, (6): 90–93.
Wei CP. Molecular imprinting combined with SPR technique for detection of pesticide residues in vegetables [J]. J Taishan Univ, 2015, (6): 90–93.
- [58] 谭学才, 吴佳雯, 胡琪, 等. 基于石墨烯的毒死蜱分子印迹电化学传感器的制备及对毒死蜱的测定[J]. 分析化学, 2015, (3): 387–393.
Tan XC, Wu JW, Hu Q, *et al.* Preparation of graphene-based chlorpyrifos molecularly imprinted electrochemical sensor and determination of chlorpyrifos [J]. Chin J Anal Chem, 2015, (3): 387–393.
- [59] 赵永福, 陈振林. 碳纳米管修饰电极分子印迹传感器的制备及其对氧乐果的测定[J]. 分析测试学报, 2016, 35(9): 1176–1180.
Zhao YF, Chen ZL. Preparation of molecular imprinted sensor for carbon nanotubes modified electrode and its determination of omethoate [J]. J Instrum Anal, 2016, 35(9): 1176–1180.
- [60] 赵风年. 基于磁性纳米分子印迹技术的三唑类农药多残留检测方法研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2017.
Zhao FN. Study on multi-residue detection method of triazole pesticides based on magnetic nano-molecular imprinting technology [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2017.
- [61] 赵庆. 莠去津磁性分子印迹材料制备与吸附应用研究[D]. 合肥: 安徽建筑大学, 2016.
Zhao Q. Study on preparation and adsorption of magnetic molecularly imprinted materials of atrazine [D]. Hefei: Anhui Jianzhu University, 2016.

(责任编辑: 苏笑芳)

作者简介



王慎苓, 硕士研究生, 主要研究方向为食品安全与质量控制。
E-mail: wshenling@163.com



郑振佳, 副教授, 主要研究方向为农产品精深加工与质量控制。
E-mail: zhengzhenjia@sdau.edu.cn