

吡蚜酮分子印迹聚合物的制备 及吸附性能表征

汤轶伟, 高子媛, 高静纹, 魏立巧, 兰建兴, 李 译, 高 雪, 张德福, 励建荣*

(渤海大学化学化工与食品安全学院, 渤海大学食品研究院, 辽宁省食品安全重点实验室, 辽宁锦州 121013)

摘要:以吡蚜酮为模板分子, 甲基丙烯酸为功能单体, 乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂, 偶氮二异丁腈为引发剂, 采用本体聚合法制备了吡蚜酮分子印迹聚合物。实验优化了模板分子与功能单体的摩尔比, 通过吸附动力学和等温吸附实验对聚合物的吸附性能进行了表征, 利用拟二级动力学模型和 Scatchard 分析研究了聚合物对目标物的吸附行为。实验结果表明: 模板分子与功能单体摩尔比为 1:4 时, 制备的吡蚜酮分子印迹聚合物具有较好的印迹效果, 最优条件下聚合物的吸附容量为 25.11mg/g, 印迹因子为 3.0, 可在 80min 内达到吸附平衡 (20mg/L); 聚合物对目标物的吸附行为符合拟二级动力学模型 ($R^2 = 0.999$), Scatchard 分析结果表明聚合物在聚合过程中形成了较为明显的印迹位点, 对目标物呈现一致的亲和力。

关键词:吡蚜酮, 分子印迹聚合物, 吸附性能

Study on preparation and adsorption properties of pymetrozine molecularly imprinted polymers

TANG Yi-wei, GAO Zi-yuan, GAO Jing-wen, WEI Li-qiao, LAN Jian-xing,
LI Yi, GAO Xue, ZHANG De-fu, LI Jian-rong*

(Food Science Research Institute of Bohai University, Food Safety Key Lab of Liaoning Province, College of Chemistry,
Chemical Engineering and Food Safety, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

Abstract: A molecular imprinted polymer was prepared by bulk polymerization using pymetrozine as template, methylacrylic acid as monomer, azo-bio (isobutyronitrile) as initiator, ethylene glycol dimethacrylate as cross-linker. The molar ratio of template to monomer was optimized and the synthesized molecular imprinted polymer was characterized by isothermal adsorptions test and adsorption kinetics. The results indicated that the molecular imprinted polymer was 3.0 times of adsorption capacity than that of non-imprinted polymers, and could reach adsorption equilibrium within 80min at 20mg/L concentration. The adsorption behavior was studied using pseudo-second-order kinetic model ($R^2 = 0.999$) and scatchard analysis and the results showed that the adsorption behavior obeyed pseudo-second-order kinetic model and the polymers with specific imprinted site formed during imprinting proceedings possess the same binding with the targets.

Key words: pymetrozine; molecular imprinted polymer; adsorption properties

中图分类号: TS201.2 文献标识码: A 文章编号: 1002-0306(2015)05-0091-04

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2015.05.010

吡蚜酮 (Pymetrozine, PYM) 属于吡啶类或三嗪酮类杀虫剂, 由瑞士 Novartis AG 公司于 1988 年研制开发而成, 具有高效、低毒、选择性高、对环境友好等优点, 被广泛应用在水稻、蔬菜、果树、小麦等作物的蚜虫、飞虱、叶蝉、粉虱、蝗虫等刺吸式或咀嚼式口器类型害虫的综合防治中^[1-2]。2009 年, 我国将该药物列为重点推广的高毒农药替代产品。到目前为止, 全

国累计防治面积达 1 亿亩次以上。然而, 研究表明: 吡蚜酮药物对蚜虫天敌蚜寄生蜂有一定的致死率, 能使牛血清白蛋白构象发生改变、 α -螺旋含量升高^[3-4], 可致鼠肿瘤、良性肝细胞瘤等^[5], 美国环境保护署已将吡蚜酮列为人类潜在致癌物^[6]。

目前, 检测食品中吡蚜酮残留的方法主要有气相色谱法 (GC)^[5], 高效液相色谱法 (HPLC)^[6-12], LC/

收稿日期: 2014-06-12

作者简介: 汤轶伟 (1981-), 男, 讲师, 研究方向: 食品安全检测技术。

* 通讯作者: 励建荣 (1964-), 男, 博士, 教授, 主要从事水产品 and 果蔬贮藏加工、食品安全方面的研究。

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划 (2012BAD29B06); 辽宁省高校重大科技平台“食品贮藏加工及质量安全控制工程技术研究中心”与“辽宁省食品安全重点实验室”放课题资助项目 (LNSAKF2011021)。

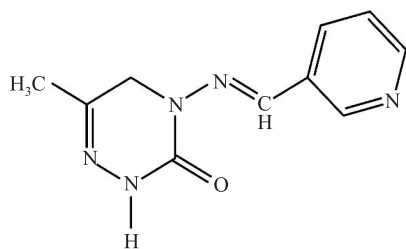


图1 吡蚜酮结构式

Fig.1 Chemical structure of pymetrozine

MS/MS^[13-14], 脉冲极谱法^[15]等。但是要满足复杂基质中痕量吡蚜酮残留的检测要求,就要对样品进行预处理和富集。固相萃取(SPE)是一项简单有效的样品前处理方法^[16]。然而,传统的SPE不能对目标物进行特异性吸附,所以在富集目标物时,物理化学性质相近的干扰物质被一同富集,这些物质可能会影响仪器分析结果的准确性或灵敏度。

分子印迹聚合物(MIPs)以其对目标物出色的识别能力受到了广泛的关注^[17],并且以MIPs为吸附剂的SPE已成功的应用在环境和生物样品的预处理中^[18]。本论文采用本体聚合法制备吡蚜酮分子印迹聚合物,优化了制备条件,考察了聚合物对目标物的吸附性能,为其在食品中痕量吡蚜酮的提取、净化和富集过程中的应用奠定基础。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

吡蚜酮(纯度>98%) 山东沾化天元精细化工有限公司;甲基丙烯酸 沈阳市华东试剂厂;乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA) sigma公司;冰乙酸 天津市天力化学试剂有限公司;偶氮二异丁腈(AIBN)、乙腈、无水乙醇 天津市致远化学试剂有限公司;甲醇,天津市康科德科技有限公司。本实验所用试剂为分析纯或色谱纯。

紫外可见分光光度计(Cary50-Bio) 澳大利亚Victoria公司;单道微量可调移液器 德国Eppendorf;磁力搅拌器 德国IKA公司;真空干燥箱(DZF-6050) 上海一恒科技有限公司;电热套 山东聊城华鲁电热仪器有限公司。

1.2 吡蚜酮分子印迹聚合物的制备

准确称取1mmol吡蚜酮于50mL圆底烧瓶中,加入30mL甲醇与乙腈(5:1;v:v)的混合溶剂,磁力搅拌直至吡蚜酮完全溶解,然后加入4mmol甲基丙烯酸功能单体,室温连续搅拌3h,使模板分子与功能单体之间形成稳定的契合物,再加入15mmol交联剂EGDMA和40mg引发剂AIBN,30min后充氮5min除氧密封,65℃下热引发聚合24h。聚合物经研磨后用甲醇-乙酸(9:2;v:v)混合溶剂洗脱模板分子至洗脱液中无模板分子检出为止,洗脱完毕的聚合物在60℃真空干燥箱中干燥24h后备用。非印迹聚合物制备过程同印迹聚合物,但在制备过程中未添加模板分子。

1.3 吸附性能研究

1.3.1 紫外吸收波长的确定及标准曲线的绘制 配

制12.5mg/L的吡蚜酮甲醇溶液,在200~400nm波长范围内吸收扫描,以吸收峰最高的波长为测定波长。

吡蚜酮标准曲线:分别配制浓度为12.5、6.25、3.125、1.56、0mg/L 5个浓度梯度的吡蚜酮甲醇溶液,在选定波长下测定吸光度值A,以A为纵坐标、浓度为横坐标回归标准曲线。

1.3.2 吸附性能表征 为了评价合成的吡蚜酮分子印迹聚合物对目标分子的吸附速率,对聚合物进行吸附动力学实验。具体方法如下:准确称取20mg吡蚜酮印迹聚合物于25mL容量瓶中,加入5mL浓度为20mg/L的吡蚜酮甲醇溶液,室温下水平振荡吸附一定时间(10、20、40、80、120、160min)后,溶液用0.45μm孔径滤膜过滤后利用紫外分光光度计测定滤液中吡蚜酮的浓度,通过式(1)计算吸附容量。

$$Q = \frac{(C_i - C_f)}{W} \times V \quad \text{式(1)}$$

式中, C_i 为初始浓度(mg/L), C_f 为吸附后滤液浓度(mg/L), V 为吸附溶液体积(L), W 为聚合物用量(mg)。

为了评价分子印迹聚合物对目标分子的吸附能力,对聚合物进行等温吸附实验。具体方法如下:准确称取20mg吡蚜酮印迹聚合物和非印迹聚合物于25mL容量瓶中,加入5ml不同浓度的吡蚜酮甲醇溶液(10~160mg/L),室温下水平振荡120min后,溶液用直径为0.45μm的滤膜过滤,利用紫外分光光度计测定滤液中吡蚜酮的浓度,利用式(1)计算吸附容量。

印迹聚合物的吸附容量与非印迹聚合物吸附容量的比值即为印迹因子,可对分子印迹聚合物对目标物的选择性进行评价。一般印迹因子越大,印迹聚合物的印迹效果越好。

1.4 数据处理

论文中的数据均由Origin 8.0软件完成。

2 结果与分析

2.1 紫外检测条件的确定与标准曲线的绘制

浓度为12.5mg/L的吡蚜酮甲醇溶液紫外扫描图如图2所示。由图2可见,吡蚜酮在波长为299nm时吸收强度较大,能满足实际测定的需要。所以,实验选取299nm波长为测定波长。

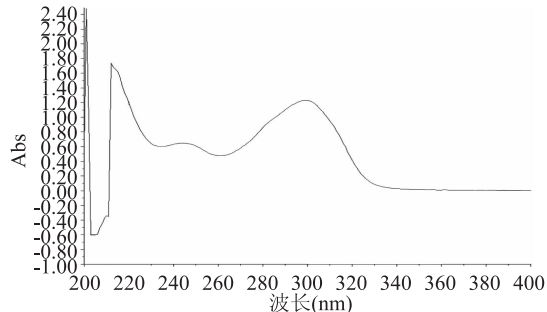


图2 吡蚜酮标准溶液紫外扫描图

Fig.2 Spectra of standard solution of pymetrozine in ultraviolet spectrum region

在测定波长为299nm下,吡蚜酮甲醇溶液的标准曲线如图3所示。由图3可知,在测定浓度范围

内,浓度与吸光度值具有良好的线性关系。

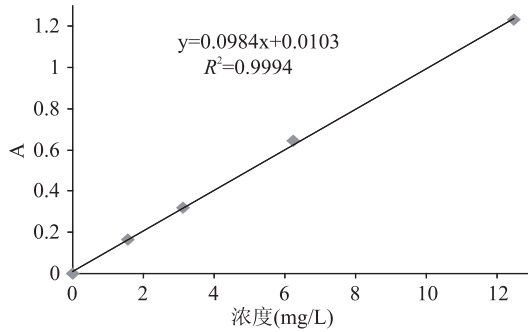


图3 吡蚜酮标准曲线

Fig.3 The standard curves of pymetrozine

2.2 模板分子与功能单体比例优化

功能单体的用量在印迹聚合物的制备和吸附过程中起着极为重要的作用,它提供了与模板分子形成非共价键或共价键的功能基团。为了考察不同功能单体用量对聚合物吸附容量的影响,实验选取不同摩尔比例(1:2、1:4、1:6)的模板分子与功能单体合成吡蚜酮分子印迹聚合物,在浓度为20mg/L时其吸附容量如图4所示。由图4可见,模板分子与功能单体的摩尔比为1:4时印迹聚合物的吸附容量(6.38mg/g)是非印迹聚合物吸附容量(2.5mg/g)的2.55倍,印迹效果最好。所以,实验选择模板分子与功能单体的摩尔比为1:4合成吡蚜酮分子印迹聚合物。

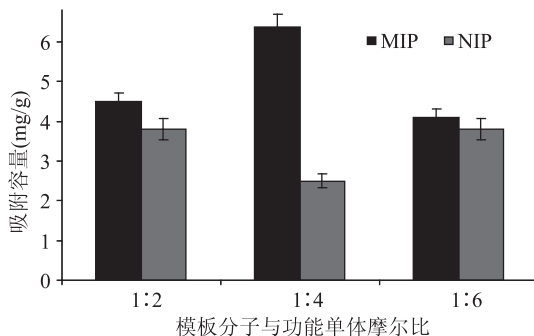


图4 不同模板分子与功能单体摩尔比合成聚合物的吸附容量

Fig.4 Adsorption capacity of imprinted polymers with different molar between template and monomer

2.3 吸附动力学表征

为了评价分子印迹聚合物对目标物的吸附速率,考察了聚合物在不同时间内对吡蚜酮吸附容量的变化,结果如图5所示。由图5可见,该聚合物对吡蚜酮有较快的传质速率,对浓度为20mg/L的吡蚜酮溶液在20min内可达到吸附容量的90%,80min内基本达到吸附平衡。研究表明目标物的浓度越小,达到吸附平衡的时间越短。较短的吸附平衡时间有利于分子印迹聚合物的实际应用。

吸附动力学可以用拟二级动力学方程进行验证。拟二级动力学模型可以用式(2)表示。

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

其中, k 为速率常数(mg/g·min); q_t 为不同时间

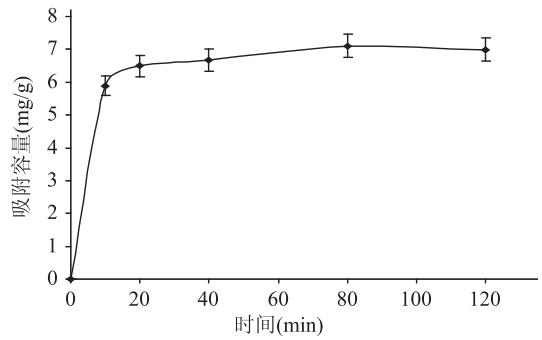


图5 吡蚜酮分子印迹聚合物吸附动力学

Fig.5 Kinetic uptake plot of imprinted polymer of pymetrozine

的吸附容量(mg/g); q_e 为平衡时的吸附容量(mg/g)。 t/q_t 对 t 作图如图6所示。由图6可知,拟二级动力学方程的相关性系数 R^2 为0.999,并且由实验得到的 q_e 值(6.9mg/g)与拟二级动力学方程得到的 q_e 值(7.1mg/g)相接近,表明本吸附过程符合拟二级动力学模型。

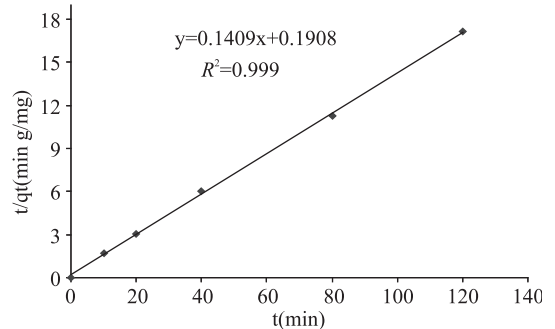


图6 拟二级动力学模型

Fig.6 Pseudo-second-order kinetic model for adsorption of pymetrozine onto the MIPs

2.4 等温吸附实验

为了测定印迹聚合物和非印迹聚合物对目标分子吡蚜酮的吸附容量,进行了等温吸附实验,结果如图7所示。由图7可知,印迹聚合物和非印迹聚合物的吸附容量都随着吡蚜酮溶液初始浓度的增加而增加。在吡蚜酮溶液浓度为160mg/L时,印迹聚合物的吸附容量(18.05mg/g)是非印迹聚合物的吸附容量(6.01mg/L)的3.0倍,说明分子印迹聚合物在制备过程中产生了很强的印迹效应,对吡蚜酮具有较好的选择性吸附。

2.5 Scatchard 分析

Scatchard模型是对受体平衡键合进行分析的一种数学方法(式3),常用来评价分子印迹聚合物的吸附特性^[19]。

$$\frac{Q}{C} = \frac{Q}{K_d} + \frac{Q_{max}}{K_d} \quad (3)$$

其中: C 是溶液的初始浓度, Q 是达到吸附平衡时的吸附容量, Q_{max} 是最大饱和吸附容量, K_d 为结合位点的平衡解离常数。以 Q/C 对 Q 作图,结果如图8所示。由图8可知,所得数据进行线性回归可得到一条线性良好的直线,这说明在所研究的浓度范围

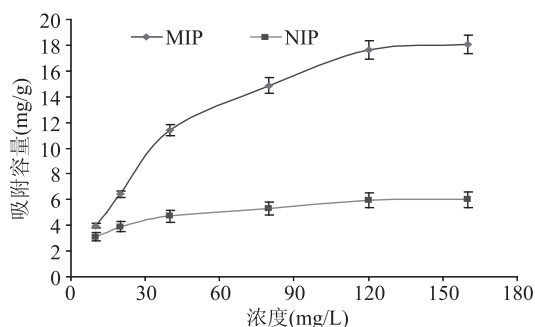


图7 MIP 和 NIP 等温吸附曲线

Fig.7 Adsorption isotherms of MIP and NIP

内,分子印迹聚合物对吡蚜酮分子呈现一致的亲和力,且印迹聚合物对底物的识别是在特异性孔隙中进行的。由回归方程 $y = -0.0185x + 0.4646$ ($R^2 = 0.9671$) 的斜率和截距可求得印迹聚合物对吡蚜酮的饱和吸附容量 Q_{max} 为 25.11 mg/g,表明印迹聚合物对模板分子具有较高的结合容量,聚合过程中形成了比较明显的印迹位点。

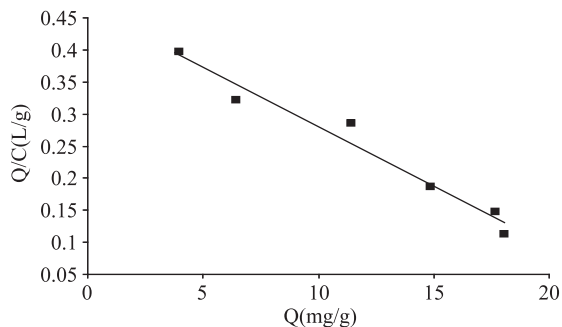


图8 印迹聚合物的 Scatchard 曲线

Fig.8 Linearized scatchard plot of MIP

3 结论

以吡蚜酮为模板分子,甲基丙烯酸为功能单体,在摩尔比为 1:4 时制备的分子印迹聚合物具有较好的印迹效果,印迹因子为 3.0;印迹聚合物对目标物具有较快的吸附速率,符合拟二级动力学模型 ($R^2 = 0.999$),在浓度为 20 mg/L 时能在 80 min 内达到吸附平衡,最大吸附容量为 25.11 mg/g,适合用于复杂样品中痕量吡蚜酮残留的提取、净化与富集过程。

参考文献

[1] Ausborn J, Wolf H, Mader W, et al. The insecticide pymetrozine selectively affects chordotonal mechanoreceptors[J]. The Journal of Experimental Biology, 2005, 208: 4451-4466.
 [2] 何月平, 陈利, 陈建明, 等. 吡蚜酮对水稻褐飞虱取食行为的影响[J]. 中国水稻科学, 2010, 24(6): 635-640.
 [3] Sabahi Q, Rasekh A, Michaud J P. Toxicity of three insecticides to Lysiphlebus fabarum, a parasitoid of the black bean aphid, Aphis fabae[J]. Journal of Insect Science, 2011, 11(104): 1-8.
 [4] 徐巍, 吴霞, 周海平, 等. 吡蚜酮与牛血清白蛋白的相互作用[J]. 高等学校化学学报, 2009, 11(30): 2175-2179.
 [5] Jang J, Rahman M M, Ah-Young K, et al. A matrix sensitive gas chromatography method for the analysis of pymetrozine in red

pepper: Application to dissipation pattern and PHRL [J]. Analytical Methods, 2014, 146: 448-454.

[6] Zhang X, Cheng X, Wang C, et al. Efficient high-performance liquid chromatography with liquid-liquid partition cleanup method for the determination of pymetrozine in tobacco [J]. Annali di Chimica, 2007, 97: 295-301.

[7] Talebi K, Ghazizadeh Ahsaii H. Determination of pymetrozine residues in cucumber [J]. Communication in Agricultural and Applied Biological Sciences, 2006, 71(2): 75-78.

[8] Watanabe E, Kobara Y, Baba K, et al. Reduction of Hazardous Organic Solvent in Sample Preparation for Hydrophilic Pesticide Residues in Agricultural Products with Conventional Liquid Chromatography [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2013, 61(20): 4792-4798.

[9] 胡璇, 沈国清, 陆贻通, 等. 西兰花中吡蚜酮残留量的高液相色谱检测与条件优化研究[J]. 环境污染与防治, 2008, 9: 40-42.

[10] 杨辉, 陈力华, 任凤莲, 等. 高效液相色谱法测定水稻中吡蚜酮残留量[J]. 农药, 2010, 11: 825-827.

[11] 单菊菊, 程新胜, 黄兰. 固相萃取-高效液相色谱法测定烟叶中“吡蚜酮”残留量[J]. 烟草科技, 2010, 5: 38-41.

[12] Hong J H, Lee C R, Lim J S, et al. Comparison of analytical methods and residue patterns of pymetrozine in Aster Scaber [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2011, 87: 649-452.

[13] Lethotay S J. Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate: collaborative study [J]. Journal of AOAC International, 2007, 90(2): 485-520.

[14] Lethotay S J, Son K A, Kwon H, et al. Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables [J]. Journal of Chromatography A, 2010, 16(1217): 2548-2560.

[15] Mercan H, Yilmaz E, Inam R. Determination of insecticide pymetrozine by differential pulse polarography/application to lake water and orange juice [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 3(141): 700-706.

[16] Qi P P, Wang J C, Jin J, et al. 2, 4-Dimethylphenol imprinted polymers as a solid-phase extraction sorbent for class-selective extraction of phenolic compounds from environmental water [J]. Talanta, 2010, 81: 1630-1635.

[17] Yan H, Wang M, Han Y, et al. Hybrid molecularly imprinted polymers synthesized with 3-aminopropyltriethoxysilane-methacrylic acid monomer for miniaturized solid-phase extraction: A new and economical sample preparation strategy for determination of acyclovir in urine [J]. Journal of Chromatography A, 2014, 346: 16-24.

[18] Jin Y Z, Row K H. Solid-Phase Extraction of Caffeine and Catechin Compounds from Green Tea by Caffeine Molecular Imprinted Polymer [J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2007, 28(2): 276-280.

[19] Gong S L, Yu Z J, Meng L Z, et al. Dye-molecular-imprinted polysiloxanes. II. Preparation, characterization, and recognition behavior [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 93: 637-643.