

基于皮克林乳液聚合四环素磁性分子印迹—生物炭微球的研制

Study on the preparation of tetracycline magnetic molecularly imprinted biochar microspheres based on Pickering emulsion polymerization

马珍珍 何金兴 赵涛 赵晓磊

MA Zhen-zhen HE Jin-xing ZHAO Tao ZHAO Xiao-lei

(齐鲁工业大学[山东省科学院]食品科学与工程学院, 山东 济南 250353)

(College of Food Science and Engineering, Qilu University of Technology [Shandong Academy of Sciences], Jinan, Shandong 250353, China)

摘要:以四环素(TC)为模板分子,生物炭和四氧化三铁为皮克林乳液共稳定剂,通过皮克林乳液聚合法制备了对四环素类抗生素(TCs)具有特异性吸附的磁性分子印迹生物炭微球。通过吸附动力学试验、等温吸附试验及选择性吸附试验对微球的吸附性能进行了详细评价,结果表明印迹微球对 TC 具有良好的特异性吸附,印迹因子为 3.79。将所得材料作为吸附剂用于实际样品中 TCs 的提取、净化,结合高效液相色谱对样品中 TCs 含量进行测定。在最优条件下,方法在 5~160 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好,精密密度为 1.23%~9.99%,最低检出限(LOD)为 1.42~1.58 $\mu\text{g/L}$,实际样品的回收率为 90.6%~103.4%,表明所建立的方法可以用于食品中 TCs 痕量残留的准确分析。

关键词:四环素类抗生素;磁性印迹生物炭微球;皮克林乳液聚合法;固相萃取;高效液相色谱

Abstract:In this study, magnetic molecularly imprinted biochar microspheres for specific adsorption of tetracyclines (TCs) were prepared by Pickering emulsion polymerization using tetracycline (TC) as template and Fe_3O_4 and biochar as co-stabilizers. The adsorption properties of the imprinted microspheres for TC were studied by adsorption kinetics test, adsorption isothermal test, and selectivity adsorption test, exhibiting the excellent specific adsorption for TC with imprinting factor of 3.97. Further more, the imprinted materials were used as adsorbents for extraction

and purification of TCs in real samples, and the content of TCs were detected through high performance liquid chromatography (HPLC). Under the control of the optimum conditions, the established method showed a good linearity in the range from 5 $\mu\text{g/L}$ to 160 $\mu\text{g/L}$ with the precision of 1.23%~9.99%, limits of detection (LOD) of 1.42~1.58 $\mu\text{g/L}$, and high recoveries of 90.6%~103.4%. This indicated that the proposed method could be applied for the accurate analysis of TCs at trace level in food.

Keywords:tetracyclines; magnetic imprinted biochar microspheres; Pickering emulsion polymerization; solid-phase extraction; high performance liquid chromatography

四环素类抗生素(Tetracyclines, TCs)是一类临床应用较早的广谱抗生素。由于 TCs 成本低且较易获得,被广泛应用于防治动物疾病和促进动物生长^[1],不合理的滥用导致 TCs 在动物源性食品中残留严重,对人体健康和环境具有潜在危害,如过敏反应^[2]、抗药性基因的出现和传播^[3],增加患皮肤癌的风险^[4]。GB 31650—2019 中明确规定在禽蛋中 TCs 最大残留限量为 400 $\mu\text{g/kg}$,动物肌肉组织中为 200 $\mu\text{g/kg}$,肝脏中为 600 $\mu\text{g/kg}$,牛奶中为 100 $\mu\text{g/kg}$ 。目前,针对 TCs 的定量分析方法包括色谱法^[5]、荧光分析法^[6]、免疫分析法^[7]、微生物抑制法^[8]和传感器分析技术^[9]等。其中,色谱法是最常用的检测技术,该方法的测量准确度高、重现性好,但因食品基质中干扰成分多且分析物丰度低,样品前处理过程对检测结果的准确性和灵敏度有很大影响。

生物炭作为一种新兴吸附材料,已被证实可用于去除环境中氯霉素和四环素(TC)污染^[10-11]。生物炭来源广泛、价格低廉、制备简单,具备丰富的多孔结构且易于修饰^[12],在食品样品前处理领域具有广阔的应用前景。

基金项目:山东省重点研发计划(编号:2018GNC110029)

作者简介:马珍珍,女,齐鲁工业大学(山东省科学院)在读硕士研究生。

通信作者:何金兴(1978—),男,齐鲁工业大学(山东省科学院)副教授,博士。E-mail:jinhe.h@163.com

收稿日期:2020-03-23

但实际应用中,生物炭缺乏特异性的劣势给食品中痕量目标物的识别带来了难度。分子印迹技术是模拟抗体—抗原的识别过程,制备高特异性的聚合物材料的方法,常规的分子印迹材料的制备方法包括本体聚合、原位聚合和表面印迹等^[13]。皮克林乳液是以固定颗粒作为稳定剂形成两相或多相体系,由于固体颗粒在水相和在油相的亲润性不同,能够稳定吸附在两相界面上阻止液滴的碰撞和合并^[14-15]。利用皮克林乳液聚合法制备生物炭印迹聚合物,通过两相界面上印迹方法,可以改善生物炭在常规溶剂中分散性差并解决常规方法合成过程中生物炭可能团聚导致印迹位点分布不均的问题。

试验拟以生物炭作为皮克林乳液稳定剂,制备新型水包油型皮克林乳液。以 TC 为模板分子、甲基丙烯酸为功能单体、二乙烯基苯为交联剂、偶氮二异丁腈为引发剂,四氧化三铁(Fe_3O_4)与生物炭作为共稳定剂,制备磁响应四环素印迹生物炭微球(MMIPMs)。并以此聚合物为磁性固相萃取材料,与高效液相色谱仪(HPLC)离线联用,建立适用于动物源性食品中 TCs 痕量残留检测的方法。旨在为生物炭在食品中痕量污染物检测方面的应用提供一种新思路和新方法。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

TC:98%,梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;

盐酸土霉素(OTC)、盐酸强力霉素(DC):98%,上海源叶生物科技有限公司;

磺胺二甲基嘧啶(SMZ,99%)、甲基丙烯酸:西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;

速灭威(TMC,99.2%)、偶氮二异丁腈:天津市科密欧化学试剂有限公司;

二乙烯基苯:80%,上海易恩化学技术有限公司;

生物炭:400~450 °C 热解的稻壳生物炭,沈阳卡力玛生物炭科技开发有限公司;

鱼和鸡肉样品:市售,用均质机均质后置于-20 °C 冰箱保存备用。

1.1.2 主要仪器设备

HPLC:1260 Infinity II 型,美国 Agilent Technologies 公司;

扫描电子显微镜:EM-30plus 型,韩国 COXEM 公司;

X 射线衍射仪:D8-Advance 型,德国 Bruker 公司;

热重分析仪:TGA-1 型,瑞士 Mettler 公司;

傅里叶红外光谱仪:Nicolet 6700 型,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;

紫外可见分光光度计:TU1901 型,北京普析通用仪

器有限责任公司。

1.2 方法

1.2.1 二乙烯基苯纯化 取 200 mg 的碱性氧化铝装填在固相萃取小柱中,取 3 mL 的二乙烯基苯混合物过柱,去除阻聚剂,将纯化后的二乙烯基苯低温避光储存。

1.2.2 生物炭表面改性 首先研磨稻壳生物炭,过 70 目筛。取 20.0 g 生物炭溶于 200 mL 氢氧化钠溶液(3 mol/L)中,在 60 °C 下搅拌 2 h。用 G5 砂芯漏斗分离得到的碱性处理的生物炭颗粒,用乙醇和蒸馏水洗涤,直到洗脱液呈中性。随后将碱性处理后的生物炭在-0.1 MPa 和 60 °C 下真空干燥 8 h,干燥避光保存。

1.2.3 四氧化三铁的制备 将 1.99 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 3.24 g FeCl_3 溶于 100 mL 蒸馏水中。配制 50 mL 2 mol/L 的 NaOH 溶液,80 °C 水浴加热,之后在搅拌状态下逐滴加入 5 mL 铁离子溶液,继续剧烈搅拌 30 min。通过外加磁场分离收集产物,用蒸馏水洗涤至 pH 为中性,然后将制备的产物 Fe_3O_4 在真空中干燥。

1.2.4 皮克林乳液聚合法制备 MMIPMs 以生物炭和 Fe_3O_4 作为皮克林乳液共稳定剂,形成水包油型乳液体系,其中水相为蒸馏水,油相为甲苯。取 90 mg 生物炭和 30 mg Fe_3O_4 ,将其分散在 12 mL 蒸馏水中,超声处理 10 min。取 1 454 μL 甲苯置于离心管中,加入 200 μL 48 mg/mL 的 TC 甲醇溶液、64 μL 甲基丙烯酸、278 μL 二乙烯基苯、30 mg 偶氮二异丁腈,混匀作为油相。然后将油相与水相混合,手动摇晃 3 min,直至形成稳定的皮克林乳液,60 °C 水浴下反应 5 h。聚合反应结束后,将乳液倒入 G5 砂芯漏斗中抽滤,用甲醇洗涤 3 次,除去残留的低聚物和单体。利用甲醇—乙酸(体积比 9:1)洗涤,去除模板分子 TC,真空干燥得到最终的 MMIPMs。

非印迹材料(MNIPMs)的合成除不加模板分子 TC 外与上述印迹材料合成方法一致。

1.2.5 材料的表征

(1) 扫描电镜:将合成的材料粘在导电胶上喷金处理通过扫描电镜观察微球形貌。

(2) 红外光谱:干燥的待测样品与干燥的溴化钾按 1:100 的比例混合,于研钵中研磨压片,用傅里叶变换红外光谱进行分析测试。

(3) X 射线衍射:在 2θ 为 $10^\circ \sim 90^\circ$ 范围内对 Fe_3O_4 和 MMIPMs 的晶型结构进行表征。

(4) 热重分析:以 10 °C/min 的加热速率,在 45~600 °C 范围内检测材料的热稳定性。

1.2.6 材料的吸附性能

(1) 吸附动力学试验:称取 10 mg MMIPMs/MNIPMs 材料,分别加入 5 mL 20 mg/L 的 TC 甲醇溶液,分散于棕色容量瓶中。放置于摇床上振荡,通过磁分离取振荡不同时间后(5,10,20,40,60,120,240 min)的样

品上清液。通过紫外分光光度计测定上清液吸光度,并按式(1)计算吸附容量。

$$Q = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m}, \quad (1)$$

式中:

Q ——吸附容量,mg/g;

C_i ——溶液中模板分子吸附前的浓度,mg/L;

C_f ——溶液中模板分子吸附后的浓度,mg/L;

V ——样品溶液的体积,L;

m ——合成材料的质量,g。

(2) 等温吸附性能评价:称取 10 mg MMIPMs/MNIPMs 置于棕色容量瓶中,分别加入 5 mL 不同浓度(5,10,20,40,60,80 mg/L)TC 溶液。振荡一段时间后,通过磁分离手段取上清液。通过紫外分光光度计测定上清液吸光度,并按式(1)计算吸附容量。

(3) 选择吸附试验:TC 和 OTC 作为结构类似对照组,SMZ 和 TMC 作为参比化合物对照组,进行选择试验。首先,称取 10 mg MMIPMs 和 MNIPMs 加入到棕色容量瓶中,配置浓度为 40 mg/L 不同物质的甲醇标准溶液,分别取 5 mL 上述溶液加入到容量瓶中。放置在摇床上,室温下振荡混合物一段时间后,用外加磁场分离混合物,上清液通过尼龙 66 膜(0.22 μ m)过滤。用紫外分光光度计分别检测 4 种分析物的浓度,按式(1)计算吸附容量,根据式(2)~(3)计算分配系数、选择性系数和相对选择性系数。

$$K_d = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m \times C_f}, \quad (2)$$

$$K = \frac{K_d(\text{TC})}{K_d(\text{analyte})}, \quad (3)$$

$$K' = \frac{K_{\text{MIPs}}}{K_{\text{NIPs}}}, \quad (4)$$

式中:

K_d ——分配系数;

K ——选择性系数;

K' ——相对选择性系数。

1.2.7 固相萃取与 HPLC 联用

(1) 样品处理:5.0 g 鸡肉/鱼肉样品,加入 5 mL $\text{Na}_2\text{EDTA-MCilvaine}$ 缓冲液,冰水浴中超声处理 20 min,然后 8 000 r/min 离心 10 min,重复操作两次,合并两次上清液。水样取 5 mL。

(2) 磁性固相萃取程序:称取 20.0 g MMIPMs,加入上述样品提取液,振荡提取 2 h,通过外加磁铁分离,丢弃上清液。用 3 mL 超纯水—甲酸(体积比 80:20)洗脱 20 min,磁分离取上清液,过 0.22 μ m 滤膜,然后用 HPLC 进行测定。

(3) HPLC 条件:色谱柱为 Xterra C_{18} 反相色谱柱(100 mm $\times$ 2.1 mm,5 μ m);流动相为含 30% 甲醇的乙腈

溶液—0.01 mol/L 柠檬酸溶液(体积比 21:79);流速 1.0 mL/min;柱温 35 $^{\circ}\text{C}$;进样量 20 μ L;检测波长 357 nm。

2 结果与分析

2.1 结构表征

图 1(a)表明,通过皮克林乳液聚合法合成的 MMIPMs 为球形结构,生物炭和 Fe_3O_4 分散附着在球体表面。通过对合成的 MMIPMs 和 MNIPMs 进行傅里叶红外光谱分析,验证磁性生物炭微球的成功制备。如图 1(b)所示,3 448 cm^{-1} 处为生物炭分子间氢键 O—H 的伸缩振动,2 927 cm^{-1} 处为生物炭中脂肪烃或环烷烃中 C—H 的伸缩振动,1 737 cm^{-1} 处为甲基丙烯酸酯的 C=O 吸收峰,1 603~1 447 cm^{-1} 的 4 个强度不等的峰为二乙烯基苯的苯环 C=C 骨架振动,575 cm^{-1} 为 Fe—O 的吸收峰,上述结果表明成功合成了 MMIPMs。通过 X 射线衍射仪进一步分析所制备的 Fe_3O_4 和 MMIPMs 的磁性,如图 1(c)所示,合成的 Fe_3O_4 在 2θ (30.24 $^{\circ}$, 35.59 $^{\circ}$, 43.25 $^{\circ}$, 57.29 $^{\circ}$, 62.88 $^{\circ}$)处有衍射峰,分别为(220)、(311)、(400)、(511)和(440)面的特征衍射峰,与反尖晶石型的 Fe_3O_4 标准衍射谱的特征衍射图吻合较好(JCPDS card, No. 19-0629)。此外,MMIPMs 的衍射图谱与 Fe_3O_4 的峰位相似,表明在 MMIPMs 合成过程中 Fe_3O_4 的结晶结构得到了很好的保持,因此合成的 MMIPMs 具有 Fe_3O_4 超顺磁性,可以应用于磁分离。通过热重分析仪对 MMIPMs 的热稳定性进行了分析,结果如图 1(d)所示。在温度达到 380 $^{\circ}\text{C}$ 之前,材料基本无质量损失;380~458 $^{\circ}\text{C}$ 有明显的失重(60%),在此阶段主要是由于聚合物基本解体,主体骨架坍塌由 MMIPMs 的热降解所致,剩余的组分为生物炭和 Fe_3O_4 粒子。以上结果表明,通过皮克林乳液聚合法,只需要简单地将 Fe_3O_4 作为共稳定剂,便成功制备了形状规则的 MMIPMs,而且合成的材料具有很好的热稳定性。

2.2 材料的吸附性能评价

2.2.1 吸附动力学 吸附动力学是评价印迹材料吸附效率的重要指标。如图 2(a)所示,MMIPMs 和 MNIPMs 对 TC 的吸附速率呈先增加后减小的趋势,在吸附初始阶段聚合物表面暴露足够多的结合位点,而随着吸附的进行,大多数结合位点被 TC 占据,导致后续吸附过程中的空间阻力较大,吸附速率下降。另外,聚合物在吸附 30 min 内就可达到最大吸附量的 50%,吸附 60 min 后吸附量呈现极缓慢的增长,直至 120 min 后吸附达到平衡,吸附平衡时间短,是因为生物炭的多孔结构提高了传质速率。在实际应用过程中,快的传质速率有利于增强前处理过程中的萃取效率。

2.2.2 等温吸附曲线 如图 2(b)所示,MMIPMs 和 MNIPMs

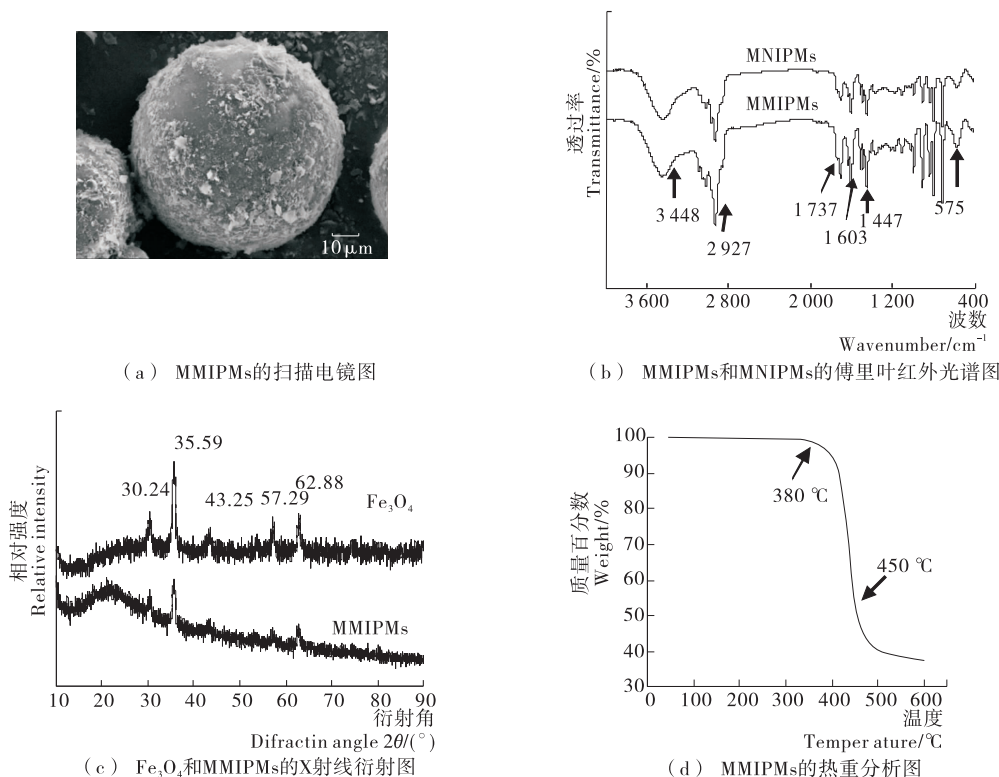


图1 聚合物的扫描电镜、傅里叶红外光谱、X射线衍射和热重分析表征

Figure 1 Characterizations of polymers by scanning electron microscope, fourier transform infrared spectrometer, X-ray diffractometer and thermogravimetric analysis

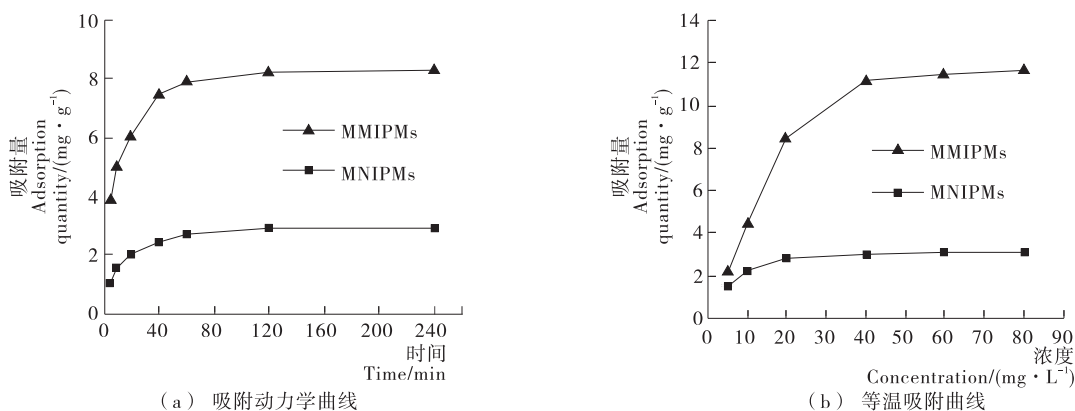


图2 MMIPMs和MNIPMs的吸附动力学曲线以及吸附等温线

Figure 2 Kinetic adsorption curves and binding isotherms of MMIPMs and MNIPMs

的吸附量随初始浓度的增加而增加。与 MNIPMs 相比, MMIPMs 明显具有更高的吸附能力,当非印迹材料达到吸附饱和时,印迹材料吸附量仍呈上升趋势。当溶液初始浓度为 80 mg/L 时,印迹材料和非印迹材料的吸附量分别为 11.68, 3.08 mg/g, 印迹因子为 3.79, 说明 MMIPMs 具有较好的印迹效果。

2.2.3 选择性试验 由表 1 可知,MMIPMs 对 TC 的吸附量明显高于对其他分析物(OTC、SMZ、TMC)的吸附

量,且高于 MNIPMs 的吸附量。MMIPMs 对 TC 的吸附量(11.1 mg/g)是对 SMZ 吸附量(0.353 mg/g)的 31.4 倍,表明制备的 MMIPMs 对模板分子 TC 表现出良好的选择性。用选择性系数 K 进一步评价 MMIPMs 和 MNIPMs 的吸附选择性。显然,对于 4 种参比物质,MMIPMs 的选择性系数均大于 MNIPMs,且 MMIPMs 和 MNIPMs 的相对选择性系数 $K' > 1$,进一步证实了 MMIPMs 对 TCs 的良好特异性识别能力。

表 1 MMIPMs 和 MNIPMs 对 4 种分析物的选择性

Table 1 The selectivity of MMIPMs and MNIPMs for four different analytes

分析物	吸附量 $Q/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$		K_d		K		K'
	MMIPMs	MNIPMs	MMIPMs	MNIPMs	MMIPMs	MNIPMs	
TMC	2.339	2.422	0.068	0.070	9.22	1.27	7.29
SMZ	0.353	0.427	0.018	0.022	34.83	4.04	8.66
OTC	6.562	3.083	0.219	0.083	2.86	1.07	2.67
TC	11.124	3.035	0.627	0.089	—	—	—

2.3 固相萃取条件的优化

为了得到最佳的萃取效果,对试验过程中可能影响萃取效率的因素进行优化,包括洗脱溶剂的种类、洗脱剂体积和洗脱时间,结果见图 3。选用不同种类的洗脱液(10%~20%甲酸乙腈溶液、5%~20%甲酸水溶液)对吸附后的 MMIPMs 淋洗,如图 3(a)所示,当洗脱液为 20%的甲酸水溶液时,获得的回收率最高(82.4%~85.8%),因此选用 20%的甲酸水溶液洗脱。选用不同体积(2~5 mL)的 20%甲酸水溶液进行洗脱,如图 3(b)显示洗脱剂体积为 3 mL 时,3 种 TCs 的回收率就能达到 94.8%~104.0%。图 3(c)为不同洗脱时间(10~60 min)下的回收率情况,当洗脱时间为 20 min 时,回收率为 97.0%~100.0%),随着洗脱时间的增大,回收率没有明显的增长,因此选用 20 min 为洗脱时间。

根据优化试验结果,用 3 mL 含 20%甲酸的水溶液作为洗脱剂,洗脱 20 min 进行后续研究。

2.4 实际样品中的应用

以合成的 MMIPMs 作为磁性固相萃取吸附材料,结合 HPLC 建立了一种适用于食品中 TCs 兽药残留的检测方法。在最佳萃取条件下,当 TCs 浓度为 5~160 $\mu\text{g/L}$ 时,目标物浓度与峰面积之间呈现良好的线性关系($R^2 > 0.997\ 2$),选取信噪比(S/N)为 3 时的溶液浓度为 TCs 的最低检测限,TC 和 OTC 仪器检测限分别为 1.42, 1.58 $\mu\text{g/L}$,方法检出限分别为 0.46,0.51 $\mu\text{g/L}$ 。

为进一步证明所建方法的可行性,对鱼肉、鸡肉和水样品进行 3 个浓度水平加标(5,10,20 $\mu\text{g/kg}$),通过得到的加标回收率评价所建立方法的准确度。由表 2 可知,加标鱼肉、鸡肉、水样中的回收率分别为 91.2%~103.4%,90.6%~98.9%,92.0%~101.4%,RSD 为 1.23%~9.99%,该结果满足 GB/T 27404—2008 定量分析检测要求(被测组分含量 $<0.1\ \text{mg/kg}$,回收率范围为 60%~120%),与其他方法(表 3)比较,试验方法具有较高的回收率和较低的检出限,说明该方法可用于食品中 TCs 残留定量分析。

3 结论

以生物炭和四氧化三铁作为皮克林乳液的共稳定

剂,结合分子印迹技术,合成了一种新型磁响应四环素印迹生物炭微球。该方法制备过程简单、成本低、合成的聚合物为具有磁响应特性的规整球形结构,可以简化样品前处理的提取和净化环节。吸附性能研究表明得到的磁响应四环素印迹生物炭微球传质速率较快(120 min 基本

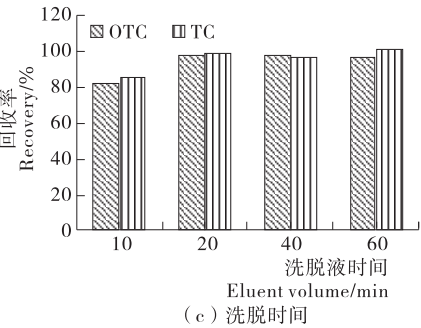
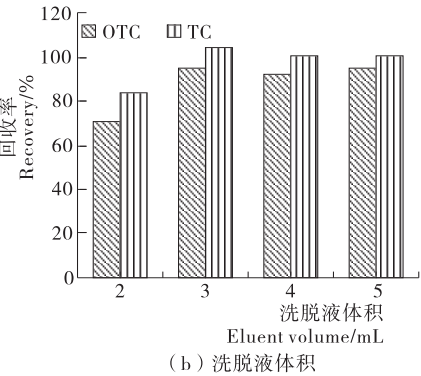
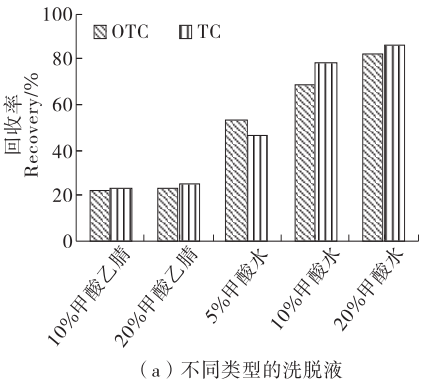


图 3 不同萃取条件对回收率的影响
Figure 3 The recoveries under different extraction conditons

表 2 不同样品中 3 种 TCs 的加标回收率及精密度

Table 2 The recoveries and RSDs of three TCs in different spiked samples ($n=3$)

TCs 浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	分析物	鱼肉/%		鸡肉/%		自来水/%	
		回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
5	OTC	96.1	5.35	98.2	4.94	101.4	6.42
	TC	103.4	3.80	91.8	6.28	92.0	1.23
10	OTC	100.4	6.25	98.9	5.88	95.7	1.56
	TC	94.6	4.43	92.5	3.71	94.7	5.99
20	OTC	91.2	1.30	96.6	1.98	95.2	9.99
	TC	97.1	1.72	90.6	4.95	93.6	5.51

表 3 与其他文献方法的比较[†]

Table 3 Comparison of the analytical results with other method in the literatures

方法	分析技术	回收率/%	RSD/%	LOD	参考文献
MIP-MSPE	HPLC	90.6~103.4	1.23~9.99	1.42~1.58 ^a	试验方法
MIP-SPE	HPLC	74.0~93.0	4.30~8.10	20.0~40.0 ^b	[16]
QuEChERS	UPLC-MS/MS	80.1~105.0	2.90~7.80	1.70~4.40 ^b	[17]
HF-DLLME	HPLC	92.4~107.0	<8.66	0.95~3.60 ^a	[5]

[†] a 单位为 $\mu\text{g/L}$; b 单位为 $\mu\text{g/kg}$ 。

达到吸附平衡)、吸附量较大(11.68 mg/g)、对目标物具有良好的选择性(印迹因子为 3.79)。以高效液相色谱仪作为分析仪器,所建立的检测方法实现了对食品中四环素类抗生素的准确分析(3 种样品的回收率为 90.6%~103.4%,RSD 为 1.23%~9.99%)。为生物炭在食品样品中污染物检测方面的应用提供了一条新的思路和方法。

参考文献

[1] DAGHRIR R, DROGUI P. Tetracycline antibiotics in the environment: A review [J]. Environmental Chemistry Letters, 2013, 11(3): 209-227.

[2] LIU Xi-qing, WANG Tao, WANG Wen-juan, et al. A tailored molecular imprinting ratiometric fluorescent sensor based on red/blue carbon dots for ultrasensitive tetracycline detection[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019, 72: 100-106.

[3] SHAO Si-chen, HU Yong-you, CHENG Jian-hua, et al. Research progress on distribution, migration, transformation of antibiotics and antibiotic resistance genes (ARGs) in aquatic environment[J]. Critical Reviews in Biotechnology, 2018, 38(8): 1-14.

[4] LI Wen-qing, DRUCKER A M, CHO E, et al. Tetracycline use and risk of incident skin cancer: A prospective study[J]. British Journal of Cancer, 2018, 118: 294-298.

[5] XU Hui, MI Hong-yu, GUAN Ming-ming, et al. Residue analysis of tetracyclines in milk by HPLC coupled with hollow fiber membranes-based dynamic liquid-liquid micro-extraction[J]. Food Chemistry, 2017, 232: 198-202.

[6] YANG Ji, LIN Zheng-zhong, NUR A Z, et al. Detection of trace tetracycline in fish via synchronous fluorescence quenching with carbon quantum dots coated with molecularly imprinted silica[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2018, 190(1): 450-456.

[7] CHEN Yan-ni, KONG De-zhao, LIU Li-qiang, et al. Development of an ELISA and immunochromatographic assay for tetracycline, oxytetracycline, and chlortetracycline residues in milk and honey based on the class-specific monoclonal antibody[J]. Food Analytical Methods, 2016, 9(4): 905-914.

[8] KURITTU J, LÖNNBERG S, VIRTAMÄKI M, et al. A group-specific microbiological test for the detection of tetracycline residues in raw milk[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48(8): 3372-3377.

[9] HUANG Yun-fei, YAN Xiao-chen, ZHAO Lian-hui, et al. An aptamer cocktail-based electrochemical aptasensor for direct capture and rapid detection of tetracycline in honey[J]. Microchemical Journal, 2019, 150: 104179.

[10] AHMED M B, ZHOU Jun-liang, NGO H H, et al. Competitive sorption affinity of sulfonamides and chloramphenicol antibiotics toward functionalized biochar for water and wastewater treatment[J]. Bioresource Technology, 2017, 238: 306-312.

[11] SHEN Qi-bin, WANG Zhao-yue, YU Qiao, et al. Removal of tetracycline from an aqueous solution using manganese dioxide modified biochar derived from Chinese herbal medicine residues [J]. Environmental Research, 2020, 183: 109195.

(下转第 94 页)

19 种多环芳烃物质,能满足胶基型嚼烟中多环芳烃简单、快速、准确检测的要求。该方法还可推广至含烟、鼻烟等其他类型的无烟气烟草制品的检测中。

参考文献

- [1] FOULDS J, RAMSTROM L, BURKE M, et al. Effect of smokeless tobacco (snus) on smoking a public health in Sweden[J]. Tobacco Control, 2003, 12(4): 349-359.
 - [2] BATES C, FAGERSTROM K, JARVISM J, et al. European Union policy on smokeless tobacco: A statement in favour of evidence based regulation for public health[J]. Tobacco Control, 2003, 12(4): 360-367.
 - [3] RICKERT W S, JOZA P J, TRIVEDI A H, et al. Chemical and toxicological characterization of commercial smokeless tobacco products available on the Canadian market[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2009, 53(2): 121-133.
 - [4] RICHTER P, HODGE K, STANFILL S, et al. Surveillance of moist snuff: Total nicotine, moisture, pH, un-ionized nicotine, and tobacco-specific nitrosamines[J]. Nicotine & Tobacco Research, 2008, 10(11): 1 645-1 652.
 - [5] 周昆, 王超, 杨继, 等. 模拟溶出法研究胶基型嚼烟烟碱在口腔中的释放行为[J]. 烟草科技, 2018, 51(10): 71-76, 96.
 - [6] 韩敬美, 汤建国, 袁大林, 等. HS/GC-MS 法分析胶基型嚼烟中的挥发性香味物质[J]. 分析测试学报, 2016, 35(8): 1 005-1 009.
 - [7] 王丁众, 李鹏, 张启东, 等. UPLC-HRMS 法测定无烟气烟草制品中的小分子醛[J]. 烟草科技, 2018, 51(1): 43-49.
 - [8] 张杰, 王兆宇, 李鹏, 等. 无烟气烟草制品中 TSNA 的分析研究[J]. 中国烟草学报, 2012(5): 1-8.
 - [9] 张杰, 李鹏, 宗永立, 等. 国外口含型无烟气烟草制品总烟碱、游离烟碱和烟草特有亚硝胺含量分析[J]. 烟草科技, 2011(10): 44-48.
 - [10] 张洪非, 李雪, 姜兴益, 等. 一种在线固相萃取高效液相色谱测定无烟气烟草制品中多环芳烃的方法: 中国, 201510561591.4[P]. 2015-12-09.
 - [11] 张杰, 李鹏, 孙世豪, 等. GC/MS 法同时检测无烟气烟草制品中的 1,2-丙二醇、丙三醇和三甘醇[J]. 烟草科技, 2011(3): 36-42.
 - [12] 张东豫, 李鹏, 朱琦, 等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定口胶基型嚼烟中 7 种重金属元素[J]. 食品安全质量检测学报, 2016(10): 4 179-4 186.
 - [13] 安社娟, 陈家堃, 陈学敏. 多环芳烃致癌的分子毒理学研究进展[J]. 国外医学: 卫生学分册, 2005, 32(1): 10-13.
 - [14] 胡碧清, 叶佳, 李倩莲, 等. 基于共价有机骨架-MSPE-HPLC-UV 法测定多环芳烃[J]. 食品与机械, 2019, 35(11): 64-69, 197.
 - [15] HECHT S S. Tobacco smoke carcinogens and lung cancer[J]. Journal of the National Cancer Institute, 1999, 91(14): 1 194-1 210.
 - [16] 何智慧, 练文柳, 罗嘉, 等. 选择性降低卷烟烟气中苯并芘含量的研究[J]. 现代科学仪器, 2006(1): 76-77.
 - [17] 刘晓晨, 齐琳, 杨波, 等. 大连地区 6 种贝类体内苯并(a)芘和 3-羟基苯并芘含量测定[J]. 中国卫生检验杂志, 2013(5): 1 243-1 244, 1 247.
 - [18] ARIMILLI S, DAMRATOSKI B E, BOMBICK B, et al. Evaluation of cytotoxicity of different tobacco product preparations[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2012, 64(5): 350-360.
 - [19] COGGINS M, BALLANTYNE M, CURVALL M, et al. The in vitro toxicology of Swedish snus[J]. Toxicology Letters, 2012, 42(4): 304-313.
 - [20] WHO. WHO framework convention on tobacco control: Control and prevention of smokeless tobacco products and electronic cigarettes[EB/OL]. (2010-09-15) [2017-02-26]. <http://apps.who.int/iris/handle/10665/75749>.
 - [21] 蔡洁云, 王惠平, 陈新瑞, 等. GC-MS/MS 法快速测定卷烟主流烟气中苯并[a]芘的含量[J]. 云南民族大学学报: 自然科学版, 2018, 27(2): 95-101.
 - [22] 刘春波, 申钦鹏, 张凤梅, 等. 在线液相-气相二维色谱测定卷烟主流烟气中的苯并[a]芘[J]. 分析化学, 2016(2): 241-246.
-
- (上接第 75 页)
- [12] CHANG Rui-hai, SOHI S P, JING Fan-qi, et al. A comparative study on biochar properties and Cd adsorption behavior under effects of ageing processes of leaching, acidification and oxidation[J]. Environmental Pollution, 2019, 254: 113123.
 - [13] SPELTINI A, SCALABRINI A, MARASCHI F, et al. New applications of molecularly imprinted polymers for extraction of contaminants from environmental and food matrices: A review[J]. Analytica Chimica Acta, 2017, 974: 1-26.
 - [14] BINKS B P. Particles as surfactants-similarities and differences[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2002, 7(1): 21-41.
 - [15] AVEYARD R, BINKS B P, CLINT J H. Emulsions stabilised solely by colloidal particles[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2003, 100/101/102: 503-546.
 - [16] FENG Meng-xiao, WANG Geng-nan, YANG Kun, et al. Molecularly imprinted polymer-high performance liquid chromatography for the determination of tetracycline drugs in animal derived foods[J]. Food Control, 2016, 69: 171-176.
 - [17] GRANDE-MARTÍNEZ Á, MORENO-GONZÁLEZ D, ARREBOLA-LIÉBANAS F J, et al. Optimization of a modified QuEChERS method for the determination of tetracyclines in fish muscle by UHPLC-MS/MS[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2018, 155: 27-32.