

基于复合功能单体噻菌灵印迹传感器的制备及应用

Preparation and application of thiabendazole molecularly imprinted sensor based on composite functional monomers

尤晓亭¹ 胡静² 张东东¹ 唐录华¹ 高文惠¹

YOU Xiao-ting¹ HU Jing² ZHANG Dong-dong¹ TANG Lu-hua¹ GAO Wen-hui¹

(1. 河北科技大学食品与生物学院, 河北 石家庄 050018; 2. 石家庄工商职业学院, 河北 石家庄 050091)

(1. College of Food and Biology, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China; 2. Shijiazhuang Vocational College of Industry and Commerce, Shijiazhuang, Hebei 050091, China)

摘要:目的:快速检测食品中噻菌灵残留量。方法:通过紫外光谱法筛选邻氨基苯酚和邻苯二胺作为复合功能单体,采用电化学分析法研究了聚合条件、洗脱条件,对传感器性能进行了评价,建立了食品中噻菌灵残留的快速检测方法。结果:在最佳条件下,该印迹传感器对噻菌灵及其结构类似物具有特异吸附性能,且对噻菌灵的选择性最强;该方法的线性范围在 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-4}$ mol/L,检出限为 3.3×10^{-9} mol/L,样品加标平均回收率为 88.16%~100.73%,相对标准偏差(RSD) $\leq 2.63\%$ 。结论:该传感器具有优异的印迹效应以及良好的选择性、重现性与稳定性,可用于食品中噻菌灵残留的快速检测。

关键词:噻菌灵;复合功能单体;分子印迹技术;电化学传感器;快速检测

Abstract: Objective: This study aimed to rapidly detect the residual quantity of thiamendazole in food. **Methods:** O-aminophenol and o-phenylenediamine were screened as composite functional monomers by ultraviolet spectroscopy. The polymerization and elution conditions were studied by electrochemical analysis, and the performance of the sensor was evaluated. A rapid method for the determination of thiamendazole residues in food was established.

Results: Under the control of the optimal conditions, the imprinted sensor had the specific adsorption performance for thiamendazole and its structural analogues, and the selectivity for thiamendazole was the strongest. The linear relationship of this method

ranged from 1.0×10^{-8} to 1.0×10^{-4} mol/L, and the detection limit was 3.3×10^{-9} mol/L; The average recoveries of the spiked samples were 88.16%~100.73%, and the relative standard deviations were less than 2.63%. **Conclusion:** The sensor has excellent imprinting effect, selectivity, reproducibility and stability, and can be used for the rapid detection of thiamendazole residues in food.

Keywords: thiabendazole; composite functional monomers; molecular imprinting technology; electrochemical sensor; rapid detection

噻菌灵(Thiabendazole, TBZ)又称特克多、涕必灵等,属于苯并咪唑类农药,结构如图 1 所示,具有高效、低毒、适用范围广等特点^[1-2]。因其持效期长且能够抑制病原菌有丝分裂过程中纺锤体的形成,能有效抑制真菌的繁殖和生长,常被作为一种广谱杀菌剂用于防治多种作物真菌病害及果蔬防腐保鲜^[3-5]。但咪唑环结构稳定,因此在环境与农作物中残存期较长,长期接触或摄入人体产生恶心呕吐、精神恍惚等中毒症状,也可能导致免疫系统紊乱,严重威胁健康^[6-9]。

目前,国内外用于 TBZ 的检测方法主要有高效液相色谱法^[10-12]、拉曼光谱法^[13-14]、免疫法^[15-16]。但其中高效液相色谱法仪器昂贵、前处理复杂、难以实现快速检测;拉曼光谱法稳定性差;免疫法不耐酸碱,易失活,结果可能出现假阳性。因此,建立一种快速、灵敏、简便,且具有良好的准确性、稳定性和选择性的 TBZ 检测方法尤为重要。而今,采用分子印迹电化学传感器检测 TBZ 的研究鲜有报道。

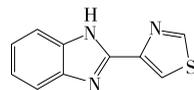


图 1 噻菌灵分子结构式

Figure 1 Thiabendazole molecular formula

基金项目:河北省重点研发计划项目(编号:20327122D, 21327115D);石家庄市科技研发计划项目(编号:211170183A)

作者简介:尤晓亭,女,河北科技大学在读硕士研究生。

通信作者:高文惠(1963—),女,河北科技大学教授,博士。

E-mail: wenhuigao@126.com

收稿日期:2022-08-25 **改回日期:**2022-12-24

研究拟以 TBZ 为模板分子,优选复合功能单体,并优化其比例,然后在经羧基化多壁碳纳米管(carboxylated multi-walled carbon nanotube,CMWCNTs)修饰后的电极表面进行电聚合,采用电化学分析法考察该传感器(molecularly imprinted electrochemical sensor,MIECS)的制备条件及电化学性能,并将其应用于实际食品样品的检测中。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

电化学分析仪:CHI660E 型,配有三电极系统(玻碳电极,Ag/AgCl 参比电极,铂丝电极),上海辰华仪器有限公司;

噻菌灵(98%)、多菌灵(97%)、苯菌灵(95%);南京罗迈美生物科技有限公司;

2-氨基苯并咪唑(97%)、克百威(97%)、邻苯二胺(1,2-diaminobenzene,OPD;99%)、间苯二酚(resorcinol,RC;99%)、邻氨基苯酚(2-aminophenol,OAP;98%)、4-羟基苯硫酚(4-mercaptophenol,4-MAP;99.8%);阿拉丁试剂有限公司;

CMWCNTs(2.5 μm ,70%);德科岛金科技有限公司;

乙酸钠、无水乙醇:分析纯,天津市永大化学试剂有限公司;

试验用水为超纯水;

大米、马铃薯、香菇、砂糖橘、葡萄等样品:市售。

1.2 玻碳电极的修饰

参照文献[17]对玻碳电极进行清洗活化。参照文献[18]对玻碳电极进行修饰,得到修饰电极,即羧基化多壁碳纳米管—玻碳电极(CMWCNTs-CS/GCE)。

1.3 噻菌灵印迹传感器的制备

TBZ-MIECS 的制备流程如图 2 所示,将 CMWCNTs-CS/GCE 置于含有 4 mmol/L TBZ、20 mmol/L OAP-OPD 复合功能单体的醋酸钠缓冲液(NaAc-HAc)中,在 0.0~2.0 V 电位范围内采用循环伏安法(cyclic voltammetry,CV)聚合 15 圈后得到一层致密且绝缘的聚合物膜,然后将电极置于甲醇—0.5 mol/L NaOH($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{NaOH}}=3:1$)中洗脱 15 min,去除模板分子,用水反复冲洗,即制得有特异性识别的 TBZ-MIECS。

1.4 电化学分析方法

在电化学检测过程中,采用三电极系统,以 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 为氧化还原探针,在 1 mol/L KCl 溶液中对 TBZ-MIECS 的电化学性能进行考察,并对试验条件

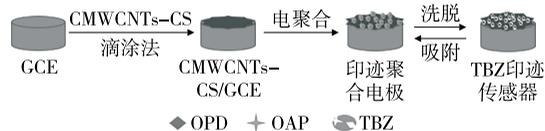


图 2 TBZ 印迹传感器的制备流程

Figure 2 Preparation process of TBZ imprinted sensor

进行优化。采用 CV(电位 -0.2~0.8 V,扫描速率 50 mV/s)和方波伏安法(square wave voltammetry,SWV;电位为 -0.1~0.6 V)记录峰值变化。

1.5 试验条件优化

1.5.1 聚合条件的优化 根据 TBZ 的结构特点选取适当的 4 种功能单体(RC、OAP、4-MAP 和 OPD)分别与 TBZ 混合,然后在 190~400 nm 的波长范围内进行光谱扫描,选出与 TBZ 作用力较大的 3 种功能单体两两组合后再与 TBZ 混合,在相同波长范围内进行光谱扫描,根据吸光度差值筛选最佳复合功能单体。固定 TBZ 的浓度,将修饰后的电极置于 $C_{\text{TBZ}}:C_{\text{OPD}}:C_{\text{OAP}}$ 为 4:5:5~4:30:30 的混合溶液中进行 CV 聚合,洗脱模板分子后采用 SWV 进行表征并记录响应电流值。

将修饰后电极分别置于 pH 5.2 的 KCl 溶液和 NaAc-HAc 缓冲溶液中进行 CV 电聚合,记录洗脱模板分子后的响应电流值,选择最佳聚合液。将修饰后电极置于 pH 4.6~5.6 的最佳聚合液中,记录电极 CV 聚合后的洗脱电流值,据此选择最佳 pH。

采用 CV 法将修饰后电极在初始电位为 0.0 V 或 -0.5 V,终止电位为 1.5 V、2.0 V 或 2.5 V 的情况下聚合 5~30 圈,通过 CV 和 SWV 进行表征选择最佳聚合电位和聚合圈数。

1.5.2 洗脱条件的优化 将聚合后电极分别置于甲醇—0.5 mol/L H_2SO_4 ($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{H}_2\text{SO}_4}=3:1$)、甲醇—0.2 mol/L NaOH($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{NaOH}}=3:1$)、甲醇—0.5 mol/L NaOH($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{NaOH}}=3:1$)、50% 甲醇—0.5 mol/L NaOH($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{NaOH}}=3:1$)、50% 甲醇中进行洗脱,通过 SWV 的表征结果确定最佳洗脱条件。

1.6 样品处理

分别取 2.00 g 捣碎样品(大米、马铃薯、香菇、砂糖橘、葡萄)加入 3.0 g 无水硫酸钠(大米样品除外),然后加入 10 mL 乙醇,依次振荡(150 次/min,2 min)、超声(150 W,50 kHz,10 min)、离心(4 000 r/min,10 min),取上清液,渣渣再用 10 mL 乙醇二次提取,合并两次上清液于 20 mL 容量瓶中,并用乙醇定容待测。

2 结果与分析

2.1 聚合条件的选择

2.1.1 复合功能单体筛选及比例确定 在紫外光谱理论中,若两个物质不发生反应,则两种物质混合后的吸光度是两者吸光度之和,即为理论值;若两物质发生反应,则实际测量值与理论值之间会产生一定差异,差值越大,两者间的作用力越强。TBZ 结构含有苯环和 N、S 原子,故应选择含有苯环、羰基、氨基等易与之产生 $\pi-\pi$ 共轭效应、氢键作用基团的物质作为功能单体,经考察研究 RC、OAP、4-MAP 和 OPD 基本满足要求。由试验结果可知,RC、OAP、4-MAP 和 OPD 与 TBZ 的紫外光谱吸光度差

值分别为 0.515 9, 0.674 9, 0.149 1, 0.672 6, 表明 RC、OAP、OPD 与 TBZ 之间的相互作用力较大。

由于复合功能单体存在不同种类的官能团,能与模板分子之间产生多种识别位点,可大大提高传感器的灵

敏度。因此,试验将 RC、OAP 和 OPD 两两组合探究复合功能单体同时参与聚合过程的优势。由图 3 可知, TBZ 与 OAP-OPD 之间的结合力最大。因此,选择 OAP-OPD 作为试验复合功能单体。

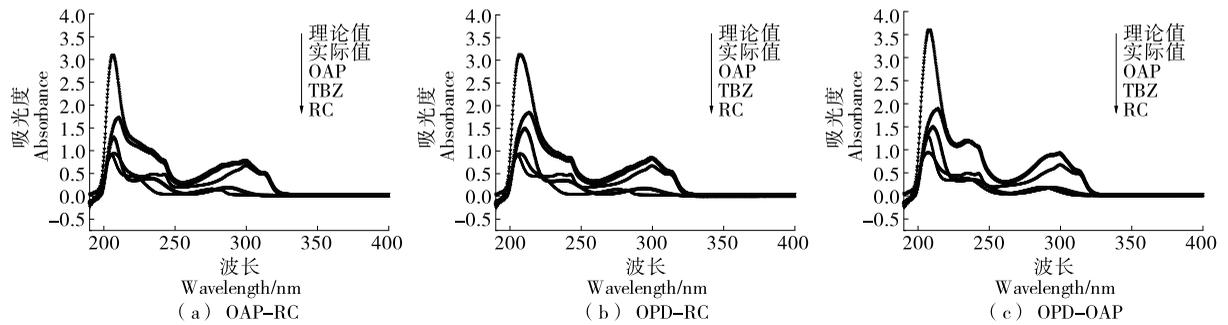


图 3 TBZ 与复合功能的紫外吸收光谱图

Figure 3 Ultraviolet absorption spectra of TBZ with composite functional monomers

TBZ 与 OAP-OPD 的用量决定着传感器的印迹效应。试验首先固定功能单体的浓度为 10 mmol/L,依次配制浓度为 1~7 mmol/L TBZ 溶液后加入电解质溶液,采用 CV 进行电聚合,通过 SWV 考察电流响应。结果表明,当 TBZ 浓度为 4 mmol/L 时,电流响应最大,且电极的聚合效果好。试验进一步对功能单体的用量进行了优化,由图 4 可以看出,洗脱后电极的响应电流随 TBZ、OPD、OAP 单体浓度的变化先增大后减少,当 $C_{TBZ} : C_{OPD} : C_{OAP}$ 为 4 : 15 : 15 时洗脱后的响应电流值最大,表明形成的特异性识别印迹位点数量最多,继续增大复合功能单体的浓度洗脱后响应电流反而变小,说明功能单体过多从而促使功能单体间产生缩合作用,导致印迹位点减少。因此,最佳 $C_{TBZ} : C_{OPD} : C_{OAP}$ 为 4 : 15 : 15。

2.1.2 电解质选择及 pH 优化 根据预试验初步探索结果,分别选取了 pH 5.2 的 KCl 溶液和 NaAc-HAc 溶液作为聚合电解质溶液,由图 5 可以看出,当在 NaAc-HAc 缓冲溶液中进行电聚合时响应峰电流较高,聚合效果好,成膜速度快,通过洗脱除去模板分子后,其电流值最大。因此,最佳聚合电解质溶液是 NaAc-HAc 溶液。

不同 pH 电解质溶液直接影响了模板分子与功能单

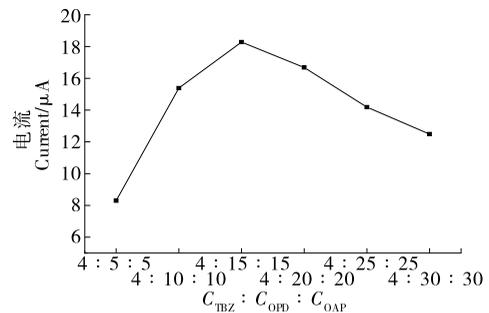


图 4 聚合比例的优化

Figure 4 Optimization of polymerization proportion

体间的作用力大小、印迹聚合膜的聚合效果以及印迹效果。由图 6 可以看出,随着 pH 的增大洗脱模板分子后响应电流值也不断增加;当 $pH > 5.0$ 时,洗脱后响应电流值降低,说明 pH 值再增高可能对模板分子与功能单体的结合强度产生影响。因此,电解质溶液的最佳 pH 为 5.0。

2.1.3 聚合电位和圈数选择 试验对聚合电位进行了优化。当聚合电位为 0.0~2.5 V 和 -0.5~2.0 V 时,聚合后的响应峰电流较小,但洗脱效果不佳;当初始电位为 -0.5 V 或 0.0 V,终止电位为 1.5 V 时,聚合膜在洗脱时

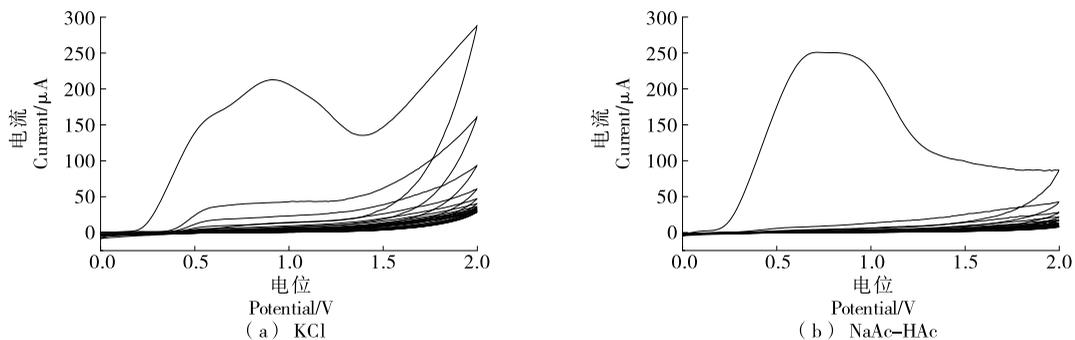


图 5 在不同电解质溶液中的聚合情况

Figure 5 Polymerization in different electrolyte solutions

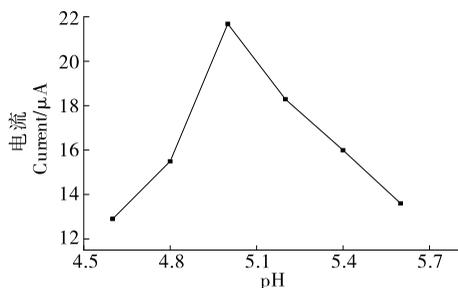


图 6 NaAc-HAc 溶液的 pH 优化

Figure 6 pH optimization of NaAc-HAc solution

易脱落;当聚合初始电位为 0.0 V,终止电位为 2.0 V 时,聚合、洗脱效果俱佳。因此,确定最佳聚合电位为 0.0~2.0 V。

聚合圈数的多少直接影响聚合膜的厚度,从而影响传感器的灵敏度。如图 7 所示,随着聚合圈数的增加,洗脱模板分子后的响应峰电流不断增大。聚合圈数超过 15 圈后,响应电流降低,可能是因为形成的聚合膜较厚,模板分子被包埋难以洗脱。因此,确定聚合圈数为 15 圈。

2.2 洗脱条件的优化

试验选用极性大的溶液作为洗脱剂,考察了 50% 甲醇、甲醇—0.5 mol/L H₂SO₄ (V_{甲醇}:V_{H₂SO₄} = 3:1)、甲醇—0.2 mol/L NaOH (V_{甲醇}:V_{NaOH} = 3:1)、甲醇—0.5 mol/L NaOH (V_{甲醇}:V_{NaOH} = 3:1)、50% 甲醇—0.5 mol/L NaOH (V_{甲醇}:V_{NaOH} = 3:1) 对 TBZ 的洗脱效果,结果表明,甲醇—0.5 mol/L NaOH (V_{甲醇}:V_{NaOH} = 3:1) 的洗脱效果最好。试验进一步优化了洗脱时间,如图 8 所示,洗脱时间 < 15 min 时,响应电流值呈增长趋势,超过 15 min 后,响应电流变化较小,说明洗脱时间为 15 min 时,模板分子已被最大限度地去除。因此,最佳洗脱时间为 15 min。

2.3 修饰效果与分子印迹效应

试验采用 CV 表征电极的修饰效果及 TBZ-MIECS 的分子印迹效应。由图 9 可知,当玻碳电极表面经 CMWCNTs-CS 修饰后(曲线 e),响应峰电流值明显高于裸电极(曲线 c),说明 CMWCNTs-CS 的修饰能明显提高

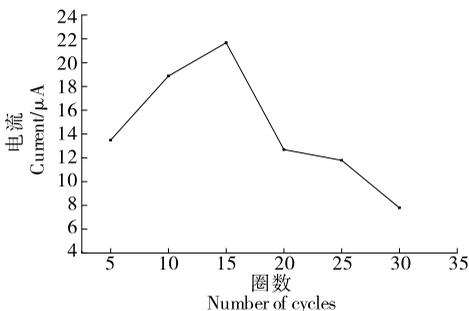


图 7 聚合圈数的优化

Figure 7 Optimization of polymerization cycles

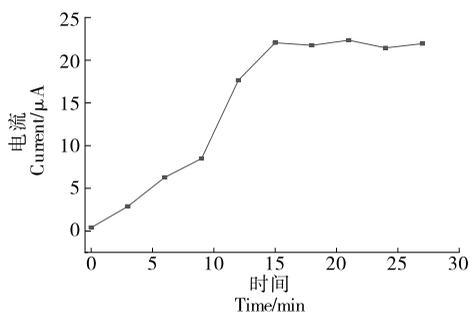
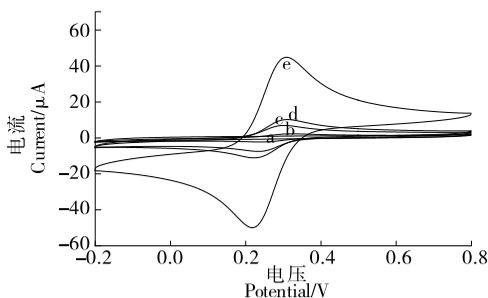


图 8 模板分子洗脱时间的优化

Figure 8 Optimization of the elution time for template molecule



a. TBZ-MIP/CMWCNTs-CS/GCE b. adTBZ-MIP/CMWCNTs-CS/GCE c. GCE d. MIP/CMWCNTs-CS/GCE e. CMWCNTs-CS/GCE

图 9 MIECS 印迹效果表征

Figure 9 Characterization of MIECS imprinting effect

传感器的灵敏度;聚合后的电极氧化峰电流基本消失(曲线 a),表明此时致密且几乎不导电的聚合膜已制备完成;TBZ 经洗脱除去后又出现了明显的电流响应(曲线 b),说明洗脱剂破坏了 TBZ 与 OPD 和 OAP 之间的作用力,使模板分子脱离原位,形成与 TBZ 空间结构匹配的三维印迹空穴,探针离子通过印迹空穴在电极表面实现电子转移;重新吸附模板分子后(曲线 d),TBZ 重新占据部分印迹空穴,致使电子传递受阻,峰电流值降低。结果表明,噻菌灵印迹传感器已被成功制备并具有良好的印迹效应。

2.4 印迹传感器的选择性分析

试验选取与模板分子 TBZ 结构类似的 2-氨基苯并咪唑、多菌灵、苯菌灵作为结构类似物,并选用克百威作为干扰物质来研究传感器的选择性。通过 SWV 表征 MIECS 在相同浓度(0.1 mmol/L)的 TBZ、结构类似物及干扰物质标准溶液中吸附前后峰电流的差值,对该 MIECS 的选择性进行考察。如图 10 所示,MIECS 对 TBZ 的特异吸附能力最强,对结构类似物的吸附能力有所下降,几乎不吸附干扰物质,表明该印迹传感器具有良好的选择性。

2.5 线性范围与检出限

试验用 SWV 测定 MIECS 吸附不同浓度 TBZ 标准

溶液(0.001~100.000 μmol/L)的峰电流值,以不同浓度TBZ标准溶液对应的 -lgC 为横坐标,吸附前后响应电流的差值 ΔI 为纵坐标作图。由图 11 和图 12 可知,线性方程为 $\Delta I = 3.875 2lgC + 32.536 9$,相关系数 $R^2 = 0.999 2$,检出限为 3.3×10^{-9} mol/L($S/N=3$)。

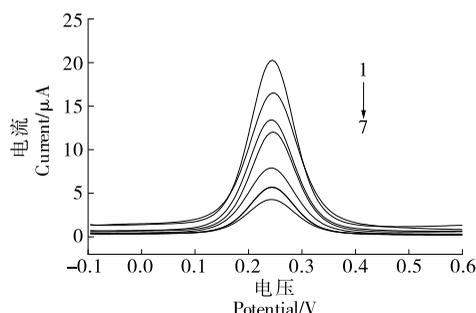
2.6 回收率与精密度

最佳条件下,在低、中、高 3 个添加水平(1×10^{-8} , 1×10^{-7} , 2.5×10^{-6} mol/L)下进行加标回收试验,由表 1 可知,样品加标平均回收率为 88.16%~100.73%,相对标准偏差(RSD)为 1.10%~2.63%($n=5$),表明 MIECS 的准确度和精密度良好。

2.7 重现性和稳定性

最佳条件下平行制备 3 支印迹电极,在相同浓度(0.1 mmol/L)TBZ 标准溶液中连续吸附—洗脱、检测 25 次,并在表征溶液中分别对其进行电化学检测, $RSD \leq 2.16\%$ ($n=25$),表明 MIECS 的重现性良好。将制

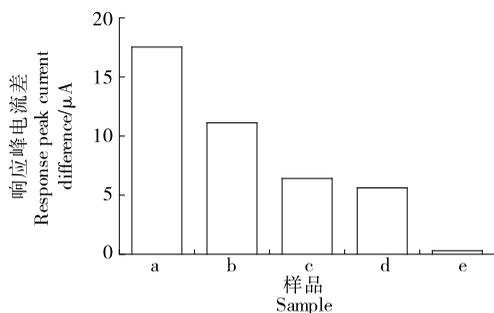
备的印迹电极在 4 °C 下分别放置 7,14,21 d 后,在探针离子溶液中对其进行电化学检测,其实际测量值分别为初始值的 93.7%,89.8%,81.4%。结果表明,制得的噻菌灵



1. 0.01 μmol/L 2. 0.1 μmol/L 3. 0.5 μmol/L 4. 1 μmol/L
5. 0.01 mmol/L 6. 0.05 mmol/L 7. 0.1 mmol/L

图 11 不同浓度的噻菌灵标准溶液 SWV 曲线

Figure 11 SWV curves of different concentrations of thiabendazole standard solutions



a. 噻菌灵 b. 2-氨基苯并咪唑 c. 多菌灵 d. 苯菌灵 e. 克百威

图 10 印迹电极的选择性

Figure 10 Selectivity of imprinted electrode

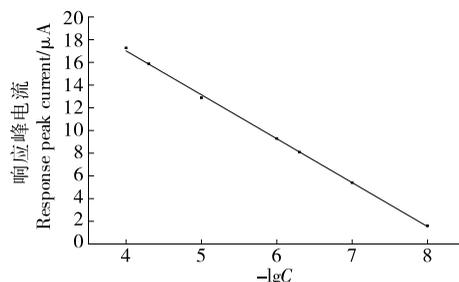


图 12 响应峰电流与噻菌灵线性关系

Figure 12 Linear relationship between response peak current and thiabendazole

表 1 各样品的加标回收率和精密度

Table 1 Recovery and precision of each sample ($n=5$)

测定次数	马铃薯			香菇			大米		
	低水平	中水平	高水平	低水平	中水平	高水平	低水平	中水平	高水平
1	88.40	95.70	98.35	87.46	95.17	99.52	86.90	96.16	98.21
2	86.58	94.92	100.57	93.54	97.39	102.10	87.43	95.72	99.19
3	90.65	95.84	103.08	93.05	94.56	101.49	91.21	93.37	101.43
4	91.21	96.58	99.39	90.80	94.75	99.75	88.69	92.26	100.30
5	89.36	92.11	102.24	91.38	96.40	100.63	86.57	94.80	98.52
平均回收率	89.24	95.03	100.73	91.25	95.65	100.70	88.16	94.46	99.53
RSD	2.07	1.83	1.94	2.63	1.26	1.10	2.14	1.73	1.34
测定次数	砂糖橘			葡萄					
	低水平	中水平	高水平	低水平	中水平	高水平			
1	89.64	94.38	102.06	88.73	96.84	97.69			
2	91.56	95.03	98.72	92.67	93.01	101.35			
3	87.83	93.42	100.34	90.52	96.26	99.73			
4	89.71	95.59	101.28	87.45	94.12	99.29			
5	87.82	97.25	99.97	91.81	95.73	101.04			
平均回收率	89.31	95.13	100.47	90.24	95.19	99.82			
RSD	1.75	1.51	1.27	2.38	1.67	1.47			

电化学印迹传感器稳定性良好,可在一定条件下稳定保存并能重复使用。

2.8 实际样品检测及与国标法比较

将 TBZ 印迹传感器应用于实际样品大米、马铃薯、香菇、砂糖橘、葡萄等的检测中,根据 1.6 方法处理上述样品,1.4 方法检测样品,结果未在样品中检出 TBZ。GB 23200.17—2016《水果和蔬菜中噻菌灵残留量的测定》中采用液相色谱法对水果和蔬菜中 TBZ 残留量进行测定,其定量限为 0.05 mg/kg。而研究制备的印迹传感器定量限为 1×10^{-8} mol/L(0.02 mg/kg),低于国标中检测方法的定量限,且样品前处理简单、易于操作、检测成本低,可满足食品样品中 TBZ 的检测要求。

3 结论

工作电极经羧基化多壁碳纳米管修饰后灵敏度大大提高,以噻菌灵为模板分子,氨基苯酚—邻苯二胺作为复合功能单体,使用循环伏安法进行电聚合,成功制备了噻菌灵印迹电化学传感器;通过循环伏安法、方波伏安法对电化学分析法考察该传感器制备条件进行优化,建立印迹传感器快速检测食品中噻菌灵残留的方法,并对该传感器的印迹效应与选择性进行了考察。结果表明,在醋酸钠缓冲液(pH 5.0)电解质溶液中,0.0~2.0 V 电位下聚合 15 圈后,经甲醇—0.5 mol/L NaOH($V_{\text{甲醇}} : V_{\text{NaOH}} = 3 : 1$)洗脱,制备的传感器具有优异的印迹效应以及良好的选择性、重现性与稳定性;噻菌灵印迹传感器在 $1.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L 的浓度范围内线性关系良好,检出限为 3.3×10^{-9} mol/L,样品平均回收率为 88.16%~100.73%,相对标准偏差在 1.10%~2.63%,可用于食品中噻菌灵残留量的快速检测。

参考文献

[1] 曹雪琴, 杨飞, 陈国通, 等. 超高效液相色谱—串联质谱法同时测定水果中 10 种保鲜剂残留量[J]. 食品科学, 2020, 41(4): 319-324.
CAO X Q, YANG F, CHEN G T, et al. Determination of 10 preservative residues in fruits by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Science, 2020, 41(4): 319-324.

[2] DONG Y Y, YANG L J, ZHANG L. Simultaneous electrochemical detection of benzimidazole fungicides carbendazim and thiabendazole using a novel nanohybrid material-modified electrode [J]. J Agric Food Chem, 2017, 65(4): 727-736.

[3] 杨续金, 王东清, 任儒政, 等. 液相微萃取法快速检测果蔬中噻菌灵残留量[J]. 食品工业, 2021, 42(7): 292-296.
YANG X J, WANG D Q, REN F Z, et al. Rapid determination of thiabendazole residues in fruits and vegetables by liquid phase microextraction[J]. The Food Industry, 2021, 42(7): 292-296.

[4] 陈丽霞, 许丽建. 动物源食品中噻菌灵残留分析的净化方法比

较[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(24): 218-223.

CHEN L X, XU L J. Comparison of purification method for the determination of thiabendazole residues in foods of animal origin[J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(24): 218-223.

[5] FENG J Y, HU Y X, GRANT E, et al. Determination of thiabendazole in orange juice using an MISPE-SERS chemosensor [J]. Food Chemistry, 2018, 239: 816-822.

[6] 李涛, 李文辉, 李俊毅, 等. HPLC 测定菠萝汁中多菌灵、噻菌灵和甲基硫菌灵[J]. 食品工业, 2017, 38(4): 289-291.
LI T, LI W H, LI J Y, et al. Determination of residuals of carbendazim, thiabendazole and thiophanate-methyl in pineapple juice by HPLC[J]. The Food Industry, 2017, 38(4): 289-291.

[7] 李青龙, 王利华, 钟跃汉, 等. 表面增强拉曼光谱法快速检测香蕉中的噻菌灵[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(1): 135-136.
LI Q L, WANG L H, ZHONG Y H, et al. The fast detection of thiabendazole in fruit by SERS [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(1): 135-136.

[8] ROMERO-CANO R, DIEGO K, PERIS-VICENTE J, et al. Analysis of thiabendazole, 4-tert-octylphenol and chlorpyrifos in waste and sewage water by direct injection-micellar liquid chromatography[J]. Analyst, 2015, 140(5): 1 739-1 746.

[9] 孙海博, 吴海龙, 陈安祺, 等. 三维荧光结合化学多维校正快速灵敏测定环境水样中的噻菌灵和双酚 A[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(8): 2 511-2 517.
SUN H B, WU H L, CHEN A Q, et al. Determination of thiabendazole and bisphenol A in environmental water samples using excitation-emission matrix fluorescence coupled with chemical multi-way calibration method [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41(8): 2 511-2 517.

[10] 周冰, 安国荣, 朱琳, 等. LC-MS/MS 法检测樱桃和土壤中抗灰霉病农药残留[J]. 中国测试, 2022, 48(2): 80-85.
ZHOU B, AN G R, ZHU L, et al. Determination of insecticides against botrytis cinerea in cherry and soil using LC-MS/MS method[J]. China Measurement & Test, 2022, 48(2): 80-85.

[11] 杨丽芬, 杨忠平, 邵林, 等. QuEChERS-高效液相色谱法测定苹果中多菌灵和噻菌灵[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(7): 2 257-2 262.
YANG L F, YANG Z P, SHAO L, et al. Determination of carbendazim and probenazole in apple by QuEChERS-high performance liquid chromatography[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(7): 2 257-2 262.

[12] ZHU S S, GAO M, TIAN S, et al. Simultaneous determination of 19 antibiotics and 19 anthelmintics residues in edible fungi by UHPLC-MS/MS in combination with QuEChERS method[J]. Food Analytical Methods, 2021, 14(6): 1 278-1 288.

[13] OLIVEIRA M, RUBIRA R, FURINIL N, et al. Detection of thiabendazole fungicide/parasiticide by SERS: Quantitative analysis and adsorption mechanism[J]. Applied Surface Science, 2020, 517: 1-29.

(下转第 232 页)

- [38] SÁEZ-JIMÉNEZ V, SANDRA A, VICTOR G, et al. Improving the oxidative stability of a high redox potential fungal peroxidase by rational design[J]. *PLoS One*, 2015, 10(4): e0124750.
- [39] MLGPA B, MPMA C, LRCA B. Presence of *aiiA* homologue genes encoding for N-Acyl homoserine lactone-degrading enzyme in aflatoxin B₁ decontaminating *Bacillus* strains with potential use as feed additives[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2019, 124: 316-323.
- [40] KUMAR V, BAHUGUNA A, RAMALINGAM S, et al. Recent technological advances in mechanism, toxicity, and food perspectives of enzyme-mediated aflatoxin degradation[J]. *Food Science and Nutrition*, 2021, 62(20): 5 395-5 412.
- [41] GUAN Z B, QUAN L, WANG H R, et al. Bacterial laccases: Promising biological green tools for industrial applications [J]. *Cellular and Molecular Life Sciences*, 2018, 75(19): 3 569-3 592.
- [42] WANG X, BAI Y, HUANG H, et al. Degradation of aflatoxin B₁ and zearalenone by bacterial and fungal laccases in presence of structurally defined chemicals and complex natural mediators[J]. *Toxins*, 2019, 11(10): 609.
- [43] WANG J, OGATA M, HIRAI H, et al. Detoxification of aflatoxin B₁ by manganese peroxidase from the white-rot fungus *Phanerochaete sordida* YK-624 [J]. *FEMS Microbiology Letters*, 2011, 314(2): 164-169.
- [44] LOI M, RENAUD J B, ROSINI E, et al. Enzymatic transformation of aflatoxin B₁ by Rh_DypB peroxidase and characterization of the reaction products[J]. *Chemosphere*, 2020, 250(7): 126296.
- [45] ZHAO L H, GUAN S, GAO X, et al. Preparation, purification and characteristics of an aflatoxin degradation enzyme from *Myxococcus fulvus* ANSM068 [J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2010, 110(1): 147-155.
- [46] LIANG X, MOHAMED E A, LANCINE S, et al. Novel aflatoxin-degrading enzyme from *Bacillus shackletonii* L7[J]. *Toxins*, 2017, 9(1): 36.
- [47] LIU D L, YAO D S, LIANG R, et al. Detoxification of aflatoxin B₁ by enzymes isolated from *armillariella tabescens* [J]. *Food & Chemical Toxicology an International Journal Published for the British Industrial Biological Research Association*, 1998, 36(7): 563-574.
- [48] TRIPATHI S, MISHRA H N. Modeling and optimization of enzymatic degradation of aflatoxin B₁ (AFB₁) in red chili powder using response surface methodology [J]. *Food & Bioprocess Technology*, 2011, 4(5): 770-780.
- [49] SAMUEL M S, SIVARAMAKRISHNA A, MEHTA A. Degradation and detoxification of aflatoxin B₁ by *pseudomonas putida*[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2014, 86: 202-209.
- [50] CUI R Y, ZHENG J, WU C D, et al. Effect of different halophilic microbial fermentation patterns on the volatile compound profiles and sensory properties of soy sauce moromi [J]. *European Food Research & Technology*, 2015, 240(2): 669-670.

(上接第 60 页)

- [14] 刘霄希. 基于柔性材料和 SERS 技术的番茄表面农药残留快速检测的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2021: 50-51.
LIU X X. Rapid detection of pesticide residues on tomato surface based on flexible materials and SERS technology[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2021: 50-51.
- [15] 占绣萍, 刘彬, 黄兰淇, 等. 应用胶体金法检测叶类蔬菜中吡虫啉、多菌灵、啶虫脒、噻虫嗪的残留量分析[J]. *农药科学与管理*, 2021, 42(10): 24-31.
ZHAN X P, LIU B, HUANG L Q, et al. Determination of imidacloprid, carbendazim, acetamiprid and thiamethoxam residues in leafy vegetables by colloidal gold immunochromatography[J]. *Pesticide Science and Administration*, 2021, 42(10): 24-31.
- [16] WANG M S, ZHU W B, ZHAO L Y, et al. Simultaneous detection of thiabendazole and carbendazim in foods based on two-color up conversion and magnetic separation nanoparticles fluorescence immunoassay[J]. *European Food Research and Technology*, 2021, 248(1): 85-94.
- [17] LI J, MA X G, ZHANG M Y, et al. Preparation of molecularly imprinted polymer sensor on electrochemically reduced graphene oxide modified electrode for selective probing of thiabendazole[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2019, 166(2): 84-91.
- [18] 唐录华, 秦思楠, 高林, 等. 基于对巯基苯胺膜的高灵敏己烯雌酚印迹传感器的制备及应用[J]. *化工进展*, 2019, 38(11): 5 074-5 083.
TANG L H, QIN S N, GAO L, et al. Preparation and application of sensitive diethylstilbestrol imprinting sensor based on p-aminothiophenol film [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(11): 5 074-5 083.

(上接第 187 页)

- [18] 徐勇, 孙培龙, 张安强. 姬松茸多糖提取、生物活性及产品开发生研究进展[J]. *食药菌*, 2017, 25(5): 308-312.
XU Y, SUN P L, ZHANG A Q. Research progress on preparation analysis, biological activities and product development of polysaccharides from *Agaricus Blazei* Murill [J]. *Edible and Medicinal Mushrooms*, 2017, 25(5): 308-312.
- [19] 艾有伟, 刘超群, 陈艳丽. 香菇、平菇酶解液成分及其免疫功能研究[J]. *食品科学*, 2011, 32(19): 258-261.
AI Y W, LIU C Q, CHEN Y L. Composition analysis and immunological functions of enzymatic hydrolysates of *lentinus edodes* and oyster mushroom prepared with papain [J]. *Food Science*, 2011, 32(19): 258-261.