

王乐新,陈丹萍,高天祯. 血清与戊唑醇相互作用的吸收光谱研究[J]. 江苏农业科学,2016,44(8):320-324.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.08.093

# 血清与戊唑醇相互作用的吸收光谱研究

王乐新<sup>1</sup>, 陈丹萍<sup>2</sup>, 高天祯<sup>2</sup>

(1. 黑龙江八一农垦大学理学院, 黑龙江大庆 163319; 2. 黑龙江八一农垦大学信息技术学院, 黑龙江大庆 163319)

**摘要:**用吸收光谱法研究戊唑醇与人体血清之间的相互作用。戊唑醇溶液在 221、326、566 nm 处有明显的特征吸收峰,血清水溶液在 278 nm 处有明显的特征吸收峰。当血清样本中加入不同浓度的戊唑醇药液后,血清的特征吸收峰出现衰减现象,而且在可见区域内逐渐出现戊唑醇溶液的特征吸收峰。利用 Matlab 对血样中戊唑醇药液浓度值与 326、566 nm 处吸光度进行线性函数拟合,相关系数均超过 0.98,拟合误差都小于 0.000 6,此结果说明线性拟合效果很好,并且在波长为 566 nm 处的函数模型比波长为 326 nm 处的函数模型拟合效果更好。因此,566 nm 处的波长可作血样中戊唑醇农药残留的特征吸收峰。此结果可为血样中农药残留吸收光谱检测作参考依据。

**关键词:**吸收光谱;戊唑醇;血清;Matlab;农药中毒;急救

**中图分类号:**0433.4 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2016)08-0320-04

戊唑醇化学名(RS)-1-(4-氯苯基)-4,4-二甲基-3-(1H-1,2,4-三唑-1-基甲基)戊-3-醇,化学式为  $C_{16}H_{22}ClN_3O$ 。该品为无色晶体,是一种低毒、高效、广谱、内吸性三唑类杀菌农药,具有保护、治疗、铲除三大功能,杀菌谱广、持效期长,适用于重要经济作物的种子处理或叶面喷撒,可有效防治禾谷类作物的多种锈病、白粉病、网斑病、根腐病、赤霉病、黑穗病、种传轮斑病及早稻纹枯病等<sup>[1]</sup>,它能够抑制真菌的麦角甾醇的生物合成,导致病原菌不能形成细胞膜,从而使病菌死亡。它可以在植物组织内部转移,杀死植物表面和内部的病菌,不仅具有杀菌活性,还可以促进作物生长,是一种值得大力推广的杀菌剂<sup>[2]</sup>。

目前,戊唑醇是三唑类杀菌剂中销售量最高的一种产品,已有多家原药生产厂,原药最高含量超过 98%,市场前景十分广阔。近几年对戊唑醇农药的研究也有很多,如丁蕊艳建立了气相色谱氮磷检测器检测苹果、水稻及土壤中戊唑醇的分析方法<sup>[3]</sup>,李洪等为了了解戊唑醇在黄瓜和土壤中的残留状况及消解动态,通过田间试验建立了戊唑醇在黄瓜和土壤中的高效液相色谱分析方法<sup>[4]</sup>,王汉成等研究了戊唑醇对立枯丝核菌的抑制作用及在水稻上的应用<sup>[5]</sup>。紫外-可见吸收光谱分析方法具有快速、操作简便、准确、样品使用量少等优点,可以实现对农药的直接检测,在医学、制药、石油化工及环境监测等领域已被广泛应用<sup>[6-8]</sup>。而目前利用此方法对戊唑醇农药检测研究的相关文献很少,所以本研究利用紫外-可见吸收光谱法研究血液与戊唑醇的相互作用规律,为医学中农药中毒急救提供一定的参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验仪器及样品

试验研究所用的吸收光谱检测系统为澳大利亚 GBC 科学仪器公司生产的 UV-VIS DB-20R 紫外-可见分光光度计;试验样品:血清样品由健康人 (GLU 4.67 mmol/L, TG 1.37 mmol/L, CHO 5.27 mmol/L)、高血糖 (GLU 20.73 mmol/L, TG 0.75 mmol/L, CHO 2.24 mmol/L)、高血脂 (GLU 4.56 mmol/L, TG 3.02 mmol/L, CHO 3.91 mmol/L) 病人清晨空腹静脉采血后经离心分离后得到 (黑龙江八一农垦大学医院);北农(海利)涿州种衣剂有限公司生产的 6% 戊唑醇悬浮种衣剂;实验室用蒸馏水。

### 1.2 试验方法

(1)将蒸馏水与戊唑醇农药配制成浓度为 0.003% 的标准溶液,然后对所配制的戊唑醇药液依次进行稀释,稀释后的浓度为 0.000 12%、0.000 17%、0.000 22%、0.000 27%、0.000 32%、0.000 37%、0.000 41%、0.000 46%、0.000 50%、0.000 54%。

(2)取正常、异常血清样品按体积 1:40 的比例配制成水溶液备用。把以上 8 种不同浓度的戊唑醇药液分别取 1 mL 加入 3 mL 含有配制好的正常、异常血液溶液比色皿中,每次加入后都进行充分摇匀,最后得到混合溶液。

(3)试验利用 UV-VIS DB-20R 紫外-可见分光光度计对戊唑醇药液、不同生化指标血样水溶液以及戊唑醇药液与血液相互作用的变化进行吸收光谱检测,采样间隔 0.5 nm,狭缝宽 1 nm,扫描速度 400 nm/min,进行快速扫描,得到相关的吸收光谱。

## 2 结果与分析

### 2.1 戊唑醇的紫外-可见吸收光谱的测定

将蒸馏水与戊唑醇农药配制成不同浓度比的戊唑醇标准药液,利用微型注射器取浓度为 0.000 37% 的药液 3 mL 放入比色皿中,用 UV-VIS DB-20R 进行检测,测量波长范围为

收稿日期:2015-07-08

基金项目:黑龙江省教育厅资助项目(编号:12521376);黑龙江省自然科学基金资助项目(编号:F201427);黑龙江省农垦总局科技项目(编号:HNK11A-06-09);大学生省级创新创业训练项目(编号:201410223009)。

作者简介:王乐新(1967—),男,山东日照人,博士,教授,主要从事光谱与光信息处理的研究。E-mail:wanglexin@126.com。

200 ~ 700 nm, 检测结果如图 1 所示, 得到戊唑醇溶液在 221、326、566 nm 处有特征吸收峰, 并且从图中可以看出, 在 250 ~ 300、390 ~ 450、500 ~ 550 nm 之间有 3 处峰肩存在。

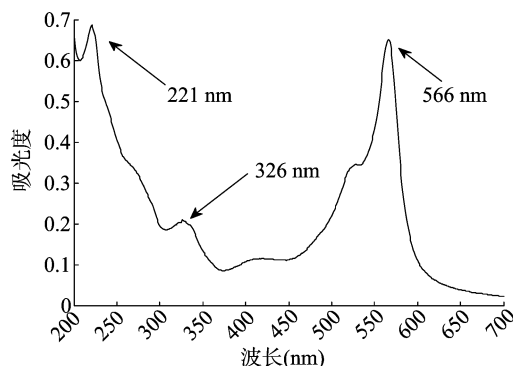


图1 戊唑醇药液的吸收光谱

## 2.2 不同生化指标血液样本的吸收光谱

为了对血样中的药物残留作定性分析, 要了解农药残留药物的吸收特征峰对血样的吸收特征峰的影响, 因此, 本试验研究不同生化指标血清样本水溶液的吸收光谱。将具有不同生化指标的血清样品按体积 1 : 40 的比例配制成水溶液, 利用 UV - VIS DB - 20R 分光光度计进行检测吸收光谱。试验结果如图 2 所示, 血清在紫外区有明显的特征吸收峰, 而且所有血清的特征吸收峰都在 278 nm 处。由于血清中含有血清蛋白、糖类和无机盐类等, 血清蛋白中又含有色氨酸、酪氨酸和苯丙氨酸, 这些氨基酸的存在都在血清溶液吸收光谱上有很好的反应, 所以所有血清样品在 278 nm 处的特征吸收峰可能是由氨基酸引起的。由图 2 还可以看出, 高血糖血清在 278 nm 处的峰值比正常血清小, 而高血脂血清比正常血清大, 高血糖高血脂血清样本的吸收峰值最小。可能是由血清中组织细胞代谢产物分子和含量变化引起的。

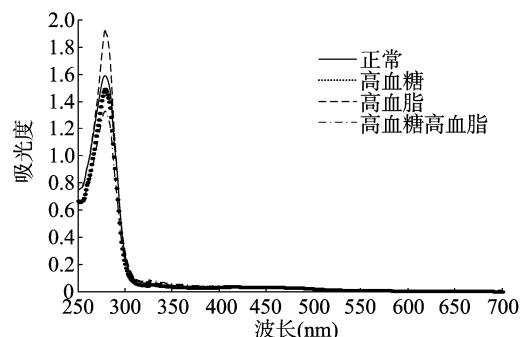


图2 不同血清样本的吸收光谱

## 2.3 戊唑醇与血清样本相互作用的吸收光谱

首先研究不同浓度对不同生化指标血清的影响, 利用滴定管取出配制好的正常、异常血清样品水溶液 3 mL 到比色皿中, 再利用滴定管取不同浓度比的戊唑醇 (0.000 12%、0.000 17%、0.000 22%、0.000 27%、0.000 32%、0.000 37%、0.000 41%、0.000 46%、0.000 50%、0.000 54%) 滴定到含有正常、异常血清样品的比色皿中, 摇匀后得到含有农药残留血样标准样品。用 UV - VIS DB - 20R 分光光度计, 由低浓度到高浓度逐个测量不同浓度农药残留血清样品溶液的吸收光谱, 结果如图 4、图 5、图 6 和图 7 所示。由此可以看出, 血清样本

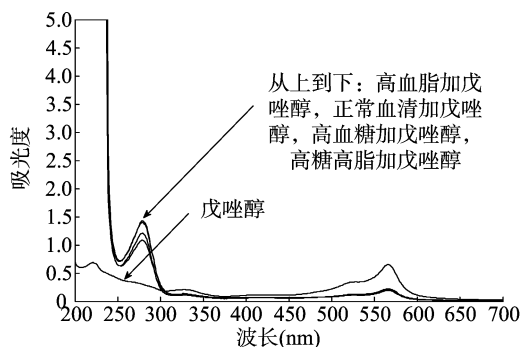
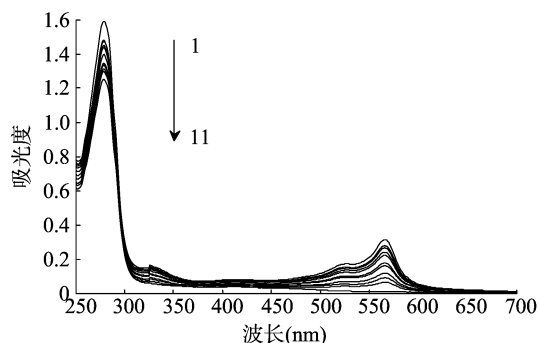
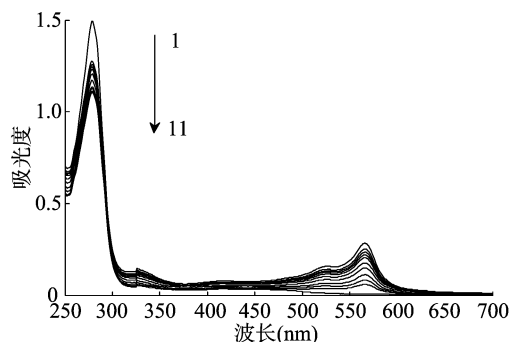


图3 不同血清样品加同浓度的戊唑醇



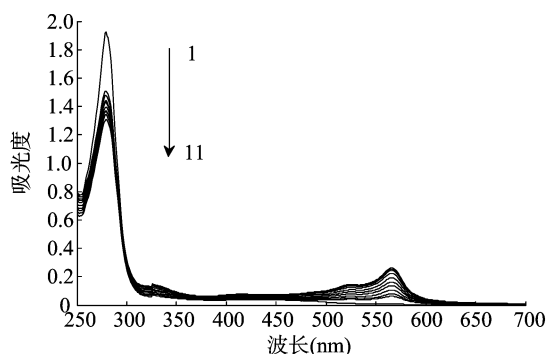
1—正常血清; 2~11——加入戊唑醇的浓度由高到低

图4 正常血清加戊唑醇药液



1—高血糖血清; 2~11——加入戊唑醇的浓度由高到低

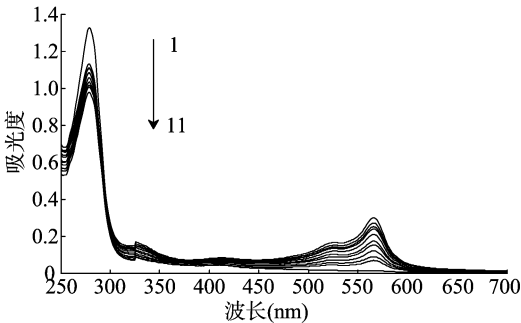
图5 高糖血清加戊唑醇药液



1—高血脂血清; 2~11——加入戊唑醇的浓度由高到低

图6 高脂血清加戊唑醇药液

在加入低浓度的戊唑醇药液后吸光度降低, 随着加入戊唑醇药液浓度的增加, 吸光度又逐渐增加, 但是一直低于血清样本的吸光度值, 并且在可见区域内出现戊唑醇药液的特征吸收峰。说明血清样本与戊唑醇药液发生了相互作用, 从而降低



1—高血糖高血脂血清；2~11—加入戊唑醇的浓度由高到低  
图7 高糖高脂血清加戊唑醇药液

了血清的光照度值。这一结果可成为血液农药残留检测的参考依据。

其次研究同浓度的戊唑醇药液对不同生化指标血清的影响,图 3 给出了浓度为 0.000 37% 的戊唑醇与正常、异常血清水溶液相互作用的光谱图。由图 3 可以看出,同浓度的戊唑醇加入不同生化指标中吸收光谱的变化是相同的,但衰减的程度不同。在吸收峰为 278 nm 处的高血脂血清衰减程度最大,其次是高血糖血清,再次是高血糖高血脂血清,最后是正常血清。可能是由于高血脂是一种血液内脂肪浓度过高,高血糖是体内糖代谢紊乱,酯酶活性降低,再加入戊唑醇药液

后,使发生变化的组织细胞与该药液发生反应后,产物分子变化不同引起的。但是衰减后的峰值大小顺序和图 2 一样,正常血清峰值比高血糖血清大,比高血脂血清小,高血糖高血脂血清样本的吸收峰值仍然最小。

2.4 建模与分析

通过利用紫外-可见吸收光谱技术对戊唑醇药液与血样进行检测,得出戊唑醇药液能对血清吸收光谱产生衰减现象,可能是血清中加入戊唑醇后,血清分子与戊唑醇分子发生相互作用,吸光度降低。又因为不同血清(正常、高血糖、高胆固醇、高甘油三酯血清)中分子浓度不同,所以同一浓度戊唑醇药液与不同血清相互作用,吸光度衰减的程度会不同。当血清中加入不同浓度戊唑醇药液后吸光度先下降再上升,可能是因为戊唑醇农药有复杂的分子结构式所产生的,存在闭合的共轭体系产生强吸收峰。但是血清加入高浓度戊唑醇药液后吸光度增加的程度要远远小于血清本身的吸光度。

为了研究农药戊唑醇与血样之间的关系,表 1 列出了峰值为 326、566 nm 处的血清样品中含不同浓度戊唑醇与所对应的吸光度。以农药的不同浓度  $C$  作因变量,以含有农药残留血样溶液在特征波长处的吸光度  $D$  为自变量,利用 Matlab 作线性拟合(如图 8、图 9、图 10、图 11 所示),得到不同浓度的农药残留血样在特征波长处的回归方程(表 2)。

表 1 添加不同浓度戊唑醇药液的血清样本

正常				高血糖			
326 nm		566 nm		326 nm		566 nm	
吸光度	浓度( $\times 10^{-5}\%$ )	吸光度	浓度( $\times 10^{-5}\%$ )	吸光度	浓度( $\times 10^{-5}\%$ )	吸光度	浓度( $\times 10^{-5}\%$ )
0.071	12.000	0.064	12.000	0.061	12.000	0.059	12.000
0.085	17.000	0.090	17.000	0.069	17.000	0.082	17.000
0.093	22.000	0.118	22.000	0.081	22.000	0.111	22.000
0.113	27.000	0.161	27.000	0.096	27.000	0.148	27.000
0.116	32.000	0.177	32.000	0.110	32.000	0.176	32.000
0.134	37.000	0.222	37.000	0.117	37.000	0.204	37.000
0.143	41.000	0.240	41.000	0.124	41.000	0.220	41.000
0.151	46.000	0.266	46.000	0.129	46.000	0.235	46.000
0.158	50.000	0.278	50.000	0.135	50.000	0.252	50.000
0.165	54.000	0.314	54.000	0.146	54.000	0.284	54.000
$r^2=0.989\ 5$		$r^2=0.999\ 41$		$r^2=0.983\ 1$		$r^2=0.991\ 0$	
高血脂				高血糖高血脂			
326 nm		566 nm		326 nm		566 nm	
吸光度	浓度( $\times 10^{-5}\%$ )	吸光度	浓度( $\times 10^{-5}\%$ )	吸光度	浓度( $\times 10^{-5}\%$ )	吸光度	浓度( $\times 10^{-5}\%$ )
0.080	12.000	0.063	12.000	0.088	12.000	0.068	12.000
0.085	17.000	0.079	17.000	0.098	17.000	0.088	17.000
0.094	22.000	0.106	22.000	0.104	22.000	0.119	22.000
0.107	27.000	0.137	27.000	0.118	27.000	0.152	27.000
0.114	32.000	0.163	32.000	0.125	32.000	0.173	32.000
0.126	37.000	0.193	37.000	0.139	37.000	0.209	37.000
0.135	41.000	0.224	41.000	0.147	41.000	0.238	41.000
0.141	46.000	0.244	46.000	0.150	46.000	0.251	46.000
0.146	50.000	0.253	50.000	0.160	50.000	0.271	50.000
0.149	54.000	0.263	54.000	0.170	54.000	0.299	54.000
$r^2=0.988\ 1$		$r^2=0.988\ 3$		$r^2=0.993\ 2$		$r^2=0.995\ 5$	

从回归方程、相关系数和拟合误差可以看出,正常、异常血清样品中加入戊唑醇药液后,检测的吸光度和所加农药的浓度都呈线性关系,且拟合效果很好。由此还可以看出,566 nm 处的回归模型要比 326 nm 处的回归模型拟合效果更好。

3 结论

本研究结果表明,在 221、326、566 nm 处戊唑醇有明显的特征吸收峰,而且还有 3 处峰肩,位置分别在 250 ~ 300、

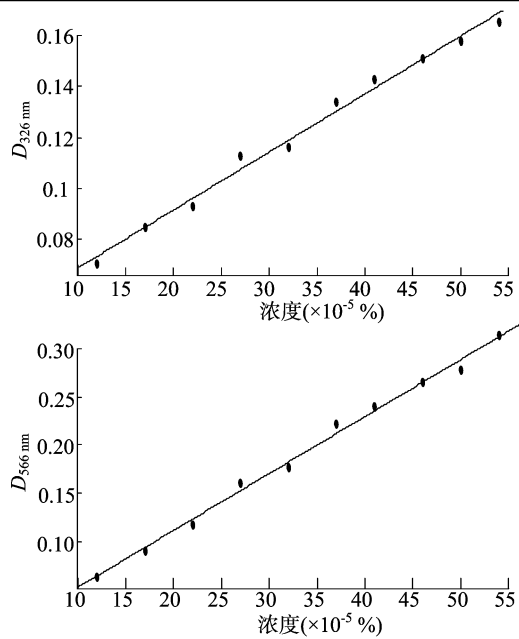


图8 正常血清样品中戊唑醇溶液浓度与吸光度之间的关系

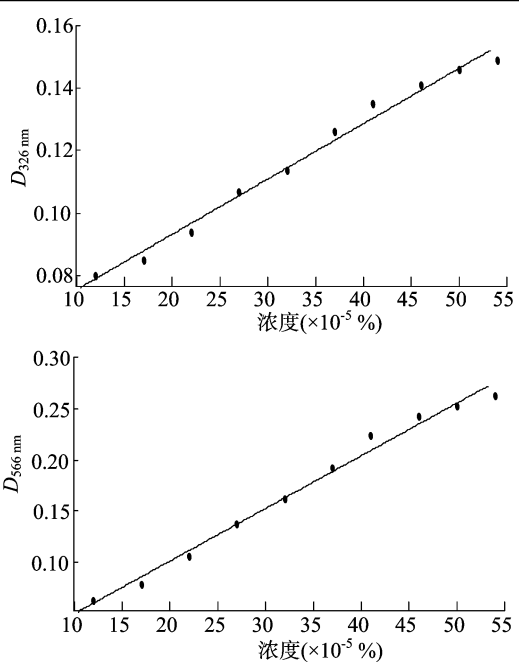


图10 高脂血清样品中戊唑醇溶液浓度与吸光度之间的关系

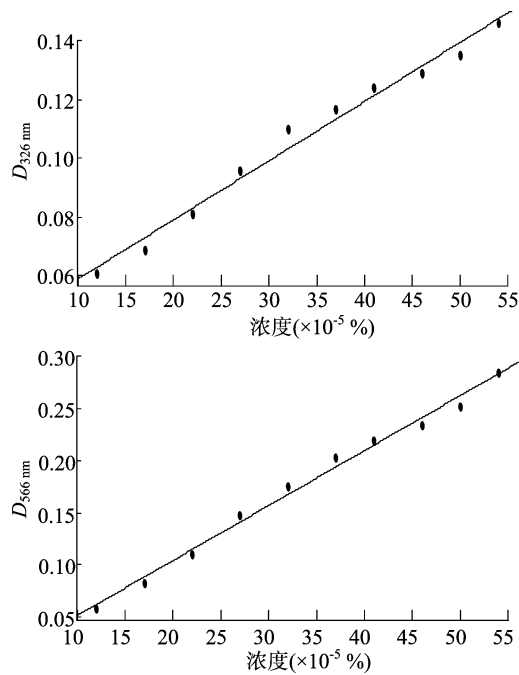


图9 高血糖血清样品中戊唑醇溶液浓度与吸光度之间的关系

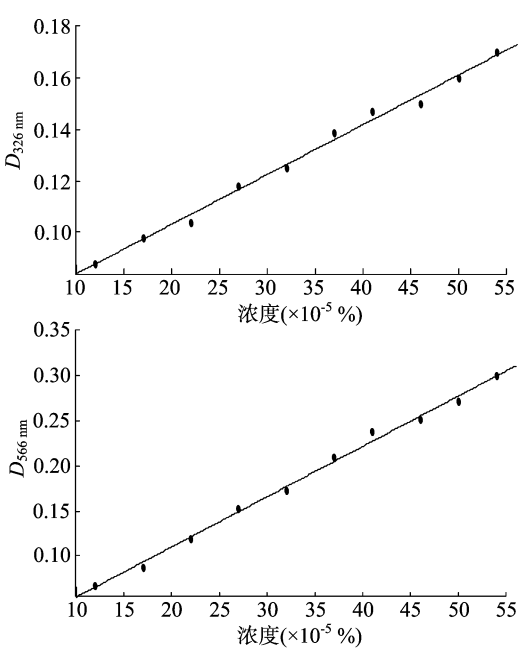


图11 高血糖高脂血清样品中戊唑醇溶液浓度与吸光度之间的关系

表 2 血清样品的线性回归方程、相关系数和拟合误差

残留农药	特征波长 (nm)	线性回归方程	相关系数 ( $r^2$ )	拟合误差 (SSE)
正常血样加戊唑醇	326	$C = 0.002\ 267D + 0.046\ 28$	$r^2 = 0.989\ 5$	0.000 100 00
	566	$C = 0.005\ 919D - 0.007\ 052$	$r^2 = 0.994\ 1$	0.000 377 50
高糖血样加戊唑醇	326	$C = 0.002\ 01D + 0.038\ 71$	$r^2 = 0.983\ 1$	0.000 127 20
	566	$C = 0.005\ 267D - 0.000\ 928\ 9$	$r^2 = 0.991\ 0$	0.000 460 50
高脂血样加戊唑醇	326	$C = 0.001\ 782D + 0.057\ 48$	$r^2 = 0.988\ 1$	0.000 069 88
	566	$C = 0.005\ 166D - 0.002\ 122$	$r^2 = 0.988\ 3$	0.000 579 90
高糖高脂血样加戊唑醇	326	$C = 0.001\ 937D + 0.064\ 43$	$r^2 = 0.993\ 2$	0.000 046 81
	566	$C = 0.005\ 562\ 6D - 0.001\ 186$	$r^2 = 0.995\ 5$	0.000 254 90

王承克,陈丹,张俊俊,等. 免标记法快速检测啉虫脒的研究[J]. 江苏农业科学,2016,44(8):324-327.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.08.094

# 免标记法快速检测啉虫脒的研究

王承克,陈丹,张俊俊,陆峰

(江苏大学食品与生物工程学院,江苏镇江 212032)

**摘要:**发展了一种利用纳米金探针,免标记法检测啉虫脒的方法。本方法基于适配体能够使纳米金在 NaCl 溶液中保持一定的稳定性,当啉虫脒存在时,由于啉虫脒与适配体特异性的相互作用,使纳米金稳定性降低,在 NaCl 存在时发生聚集的原理,根据溶液吸收光谱 630 nm 波长处吸光度值的改变,利用酶标仪实现了啉虫脒的快速定量检测。检测线性范围为 2~20 nmol/L,检测限为 2 nmol/L,检测过程在 5 min 内即可完成。本方法还成功用于实际水样(校园湖水)中啉虫脒的检测。结果表明此方法具有较好的选择性和较高的灵敏度,对解决农产品和食品中农药残留等食品安全问题具有重要意义。

**关键词:**啉虫脒;纳米金;适配体;酶标仪;检测

**中图分类号:** O657.32 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)08-0324-04

啉虫脒(acetamiprid)是一种被广泛使用的烟碱类高效杀虫剂,具有很强的触杀、胃毒和内吸杀虫作用,主要作用于昆虫神经突触后膜的乙酰胆碱受体,起到杀虫作用<sup>[1-2]</sup>。由于其对于哺乳动物具有较低的毒性,同时与目前常见的有机磷类、氨基甲酸酯类农药不存在交叉抗性,啉虫脒在现代农业中被广泛使用。然而,由于过量使用或不当操作,在农产品或食品中有时会存在一定程度的农药残留,特别是在谷物、蔬菜和水中累积的啉虫脒会对人体健康带来隐患,对人体外周血淋

巴细胞具有一定的毒性,还会诱发 DNA 损伤;啉虫脒在水体中的残留对于水生生物,如鱼、虾、藻类等具有高致毒性,对于家蚕、鸟类、蜜蜂等也有较高的毒性,给环境安全带来隐患,也给农业带来较大的损失<sup>[3-6]</sup>。因此,农产品、食品和水体中啉虫脒的检测对于保障食品安全具有重要意义。

目前,常见的检测啉虫脒的方法包括高效液相色谱、气相色谱和酶联免疫吸附测定法等<sup>[7-11]</sup>,尽管这些方法可以用于灵敏检测实际样品中的啉虫脒,但是由于所用仪器昂贵,耗时较长,且操作繁琐,限制了其在食品安全快速检测中的应用。建立一种快速、灵敏、便捷地检测食品中啉虫脒的方法对于保障食品安全很有必要。

适配体是一种经指数富集的配体系统进化技术筛选出的能与待测分子发生特异性相互作用的 DNA/RNA 片段,由于其合成便利、成本低、易于设计、亲和力强、特异性好的优点,被广泛用于小分子的检测<sup>[12-15]</sup>。另一方面,功能化的纳米金

收稿日期:2015-06-30

基金项目:国家自然科学基金(编号:21305032);中国博士后科研基金(编号:2014M551522);江苏省博士后科研基金(编号:1402073B)。

作者简介:王承克(1984—),男,河南平顶山人,博士,讲师,硕士生导师,主要从事食品安全分析研究。Tel:(0511)88780201;E-mail:wangck@ujs.edu.cn。

390~450、500~550 nm 之间,此结果可作为利用紫外-可见吸收光谱检测农药的定性分析。由图 2 可以看出,把血清样本按同比例配成血清水溶液后检测的吸收光谱,得出正常、高血糖、高血脂、高血糖高血脂的吸收光谱图基本相同,峰位也相同,都为 278 nm,只是具体的峰值不同。由图 3 可以看出,同一浓度的戊唑醇加入不同生化指标血清中,278 nm 处的吸收峰都产生显著的衰减现象,但是衰减的程度不同,高血脂血清的衰减程度大于正常血清、高血糖血清和高血糖高血脂血清。通过利用 Matlab 对血样中戊唑醇药液浓度值与 326、566 nm 处吸光度的关系建立了线性回归模型,发现 566 nm 处的函数模型比 326 nm 处的函数模型拟合效果更好。该结果可为吸收光谱检测不同生化指标中农药残留作参考。为进一步研究农药与血清样本相互作用吸收光谱检测作理论依据,并且在医学上农药中毒急救有重要的参考价值。

**参考文献:**

[1] 黄新辉,张发亮,马淑惠,等. 新型杀菌剂戊唑醇的合成工艺[J].

安徽农业科学,2007,35(1):144-192.

[2] 王爱华,徐宝强. 戊唑醇使用方法[J]. 河北果树,2009(4):41.

[3] 丁蕊艳. 戊唑醇在苹果、水稻及土壤上的残留动态研究[D]. 济南:山东大学,2012.

[4] 李洪,周游,李伟声,等. 戊唑醇在黄瓜和土壤中的检测方法及其残留动态研究[J]. 西南农业学报,2014,27(3):1159-1164.

[5] 王汉成,周明国,张艳军. 戊唑醇对立枯丝核菌的抑制作用及在水稻上的应用[J]. 农药学报,2007,9(4):357-362.

[6] 黄鑫,王隆勇,高乃云. 工业污水消毒脱色的紫外-可见吸收光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析,2012,32(10):2739-2742.

[7] 邵思蜜,苏海楠,张熙颖,等. 光谱学方法对钝顶螺旋藻异藻蓝蛋白活性构象研究[J]. 光谱学与光谱分析,2010,30(6):1643-1646.

[8] 梁晶,冯素玲. 光谱法和分子对接法研究盐酸氨溴索与人血清白蛋白的相互作用[J]. 光谱学与光谱分析,2011,31(4):1020-1024.