

# 基于疏水性低共熔溶剂的分散液液微萃取结合 气相色谱-串联质谱法测定肉及肉制品中 拟除虫菊酯农药残留

李芳芳, 田其燕, 陈克云, 鞠 香, 梁秀清, 李 霞, 陈倩倩, 王艳丽, 刘艳明\*

[山东省食品药品检验研究院, 国家市场监督管理总局重点实验室(肉及肉制品监管技术),  
山东省食品药品安全检测工程技术研究中心, 济南 250101]

**摘要:** **目的** 建立疏水性低共熔溶剂-分散液液微萃取结合气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)测定肉及肉制品中9种拟除虫菊酯农药残留的分析方法。**方法** 样品先经乙腈进行提取, 提取液加入微量由DL-薄荷醇与正辛醇(物质的量比为1:3)合成的疏水性低共熔溶剂进行分散液液微萃取。对影响萃取效率的因素, 如样品提取条件、萃取剂种类及体积、氯化钠浓度等进行了考察。**结果** 所有目标物在0.002~0.500 μg/mL范围内线性良好, 相关系数( $r^2$ )为0.9964~0.9990, 检出限为0.5~2.0 μg/kg, 定量限为2.0~6.0 μg/kg, 目标物回收率为72.5%~101.6%, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为1.2%~6.0%。**结论** 该方法环保、准确、灵敏, 适用于肉及肉制品中拟除虫菊酯农药的测定。**关键词:** 疏水性低共熔溶剂; 分散液液微萃取; 拟除虫菊酯农药; 肉及肉制品

## Determination of pyrethroid pesticide residues in meat and meat products by gas chromatography-tandem mass spectrometry with hydrophobic deep eutectic solvent-dispersive liquid-liquid microextraction

LI Fang-Fang, TIAN Qi-Yan, CHEN Ke-Yun, JU Xiang, LIANG Xiu-Qing, LI Xia,  
CHEN Qian-Qian, WANG Yan-Li, LIU Yan-Ming\*

(Shandong Institute for Food and Drug Control, Shandong Research Center of Engineering and Technology for Quality Control of Food for Special Medical Purposes, Shandong Research Center of Engineering and Technology for Safety Inspection of Food and Drug, Jinan 250101, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the determination of 9 kinds of pyrethroid pesticide residues in meat and meat products by hydrophobic deep eutectic solvent-dispersive liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). **Methods** The sample was extracted with acetonitrile, the extraction solution was added with trace hydrophobic deep eutectic solvent that prepared with menthol-1-octanol (1:3, substance ratio) for dispersive liquid-liquid microextraction. The factors affecting extraction

基金项目: 山东省药品监督管理局科研项目(SDNMPAFZLS202202)、山东省食品药品检验研究院科研项目(SDIFDC-KY-2021011)

Fund: Supported by the Scientific Research Project of Shandong Medical Products Administration (SDNMPAFZLS202202), and the Scientific Research Project of Shandong Institute for Food and Drug Control (SDIFDC-KY-2021011)

\*通信作者: 刘艳明, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测与科研。E-mail: msymliu@163.com

\*Corresponding author: LIU Yan-Ming, Ph.D, Professor, Shandong Institute of Food and Drug Control, No.99, Tianluo Road, Gaoxin District, Jinan 250101, China. E-mail: msymliu@163.com

efficiency, such as sample extraction conditions, types and volumes of extractants, and concentration of sodium chloride, were investigated. **Results** The linearities were good within the range of 0.002–0.500  $\mu\text{g/mL}$ , with the correlation coefficient ( $r^2$ ) were 0.9964–0.9990, the limits of detection were 0.5–2.0  $\mu\text{g/kg}$ , the limits of quantitation were 2.0–6.0  $\mu\text{g/kg}$ , the recoveries of the target were 72.5%–101.6%, and the relative standard deviations (RSDs) were 1.2%–6.0%. **Conclusion** The developed method is environmental, accurate and sensitive, it is applicable for the determination of pyrethroid pesticide residues in meat and meat products.

**KEY WORDS:** hydrophobic deep eutectic solvent; dispersive liquid-liquid microextraction; pyrethroid pesticides; meat and meat products

## 0 引言

拟除虫菊酯农药是一种广谱性杀虫剂,对害虫有较强的杀伤力。动物体内的拟除虫菊酯农药主要有以下来源:养殖户为防治动物体内的寄生虫在饲养场所或动物身上使用菊酯类农药;动物食用了被农药污染的饲料等。这些途径均可通过生物富集和食物链的作用积累于动物组织,从而对人类产生危害<sup>[1]</sup>。我国发布实施的 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》对肉中联苯菊酯、甲氰菊酯、氯菊酯、氟氰菊酯等农药的最大残留限量进行了严格规定。目前,肉及肉制品在人们饮食生活中占据的比例日益升高,人们对其中的农药残留关注度也逐渐加大。近年来,国内外对肉及肉制品中拟除虫菊酯农药已有相关研究,并有文献报道出阳性样品<sup>[1–3]</sup>。因此,有必要建立一种快速、高效测定肉及肉制品中拟除虫菊酯农药残留的分析检测方法。

目前,拟除虫菊酯农药检测的仪器分析方法主要有气相色谱法<sup>[4–5]</sup>、气相色谱-质谱法<sup>[6–7]</sup>、气相色谱-串联质谱法<sup>[8–11]</sup>、高效液相色谱法<sup>[12]</sup>、超高效液相色谱-串联质谱法<sup>[13–14]</sup>。与气相色谱-串联质谱法相比,气相色谱法、气相色谱-质谱法的定性能力稍差,灵敏度低;高效液相色谱法和超高效液相色谱-串联质谱法溶剂消耗量大,对环境不友好。气相色谱-串联质谱法能够将色谱的高效分离与质谱的高通量、高灵敏度、高准确性和抗干扰性相结合,实现复杂基质中目标物的准确分析。农药残留检测的前处理方式主要有凝胶渗透色谱法、固相萃取法、分散固相萃取法、液液萃取法和 QuEChERS<sup>[15–20]</sup>。凝胶渗透色谱法和液液萃取法存在有机溶剂使用量大、对环境不友好、分析时间长等不足之处;其他 3 种方法存在耗材昂贵、实验成本高等特点。REZAEI 等<sup>[21]</sup>首次报道的分散液液微萃取技术 (dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME) 具备试剂消耗少、操作简单、成本低、时间短和对环境友好等优点,在食品分析领域已受到广泛关注。但目前分散液液微萃取技术大部分采用的是含氯有机试剂作为萃取剂,这类试剂具有一定毒性,污染环境,因此寻找一种绿色环保的萃取

剂至关重要。

2003 年,ABBOTT 等<sup>[22]</sup>首次发现共熔溶剂 (deep eutectic solvents, DESs) 与传统有机试剂相比,具有合成路线简单、生产成本低廉、无毒环保及可生物降解等优点。共熔溶剂是由氢键供体 (hydrogen bond donor, HBD) 和氢键受体 (hydrogen bond acceptor, HBA) 通过一定的物质的量比以氢键作用结合而成的绿色溶剂。近年来随着技术的不断发展,DESs 常被作为 DLLME 的萃取剂成功应用于饮料和食品接触塑料中塑化剂<sup>[23–24]</sup>、环境水中多环芳烃和杀菌剂<sup>[25–26]</sup>的测定。目前大多数种类的 DESs 都具有亲水性,拟除虫菊酯农药属于弱极性化合物,相比亲水性 DESs 而言,采用疏水性的 DESs 萃取效果更佳。迄今为止,疏水性 DESs 在食品领域已得到相关应用。陈梦轩等<sup>[27]</sup>选用薄荷醇和正十二醇合成疏水性 DESs 用于水样中杀菌剂的测定,周韞璐等<sup>[28]</sup>选用樟脑和对氯苯酚合成疏水性 DESs 用于黄酒中黄曲霉毒素的分析。但目前为止,疏水性 DESs 在肉及肉制品农药残留检测方面的研究鲜少被报道。本研究选取薄荷醇为 HBA,正辛醇为 HBD 合成新型绿色环保的疏水性共熔溶剂,进一步建立疏水性共熔溶剂-分散液液微萃取结合气相色谱-串联质谱法 (gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS) 测定肉及肉制品中拟除虫菊酯农药残留的方法,为肉及肉制品中农药残留的监测提供有效的技术支持与理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

香肠、牛肉和羊肉购自当地超市。

联苯菊酯、甲氰菊酯、氯菊酯、氟氰菊酯、氯氰菊酯、氟戊菊酯、氰戊菊酯、氟胺菊酯、溴氰菊酯 9 种标准物质的浓度和生产厂家见表 1; 甲醇、正己烷、乙腈 (色谱纯,德国 Merck 公司); N-N 二甲基甲酰胺 (N,N-dimethylformamide, DMF)、DL-薄荷醇、正辛醇、丁酸、辛酸 (分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 氯化钠 (分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

## 1.2 仪器与设备

TQ8040 气相色谱-串联质谱联用仪, 配有电子轰击源 (electron impact ion source, EI)(日本岛津公司); HP-5MS UI 柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm, 美国安捷伦公司); 3-18KS 高速冷冻离心机(美国 Sigma 公司); UMV-2 涡旋混合器(山东青云实验耗材有限公司); Milli-Q 超纯水制备器(美国 Millipore 公司); SQP-电子天平(精度 0.01 g, 美国塞多利斯科学仪器有限公司)。

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 样品前处理

#### (1)液液萃取(样品提取)

称取经粉碎混合均匀的香肠样品 2 g(精确至 0.01 g)于 50 mL 离心管中, 加入 8 mL 正己烷饱和的乙腈, 涡旋 2 min, 超声提取 15 min, 8000 r/min 离心 2 min, 全部上清液置于另一 50 mL 离心管, 并向其加入 2 mL 乙腈饱和的正己烷除脂。涡旋 2 min, 8000 r/min 离心 2 min, 上清液取出待用。

#### (2)DLLME

在 15 mL 离心管中加入 2 mL 质量浓度为 5% 的氯化钠水溶液, 将 2 mL 乙腈提取液和 275 μL 的 DESs (*DL*-薄荷醇与正辛醇按物质的量比 1:3 制备)快速加入到上述离心管中, 涡旋 60 s, 8000 r/min 离心 2 min, 用微量注射器取出 DESs 层于进样瓶, 丙酮定容至 0.5 mL, 混匀上机分析。

### 1.3.2 标准曲线溶液配制

分别准确移取联苯菊酯、甲氰菊酯、氯菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、氟氰戊菊酯、氰戊菊酯、氟胺氰菊酯和溴氰菊酯各 100 μL 至同一 10 mL 容量瓶中, 用丙酮定容至刻度。配制成质量浓度为 10 μg/mL 的混合标准溶液母液。

准确移取 1 mL 混合标准溶液母液于 10 mL 容量瓶中,

用丙酮稀释并定容至刻度。配制成质量浓度为 1 μg/mL 的混合标准溶液中间液。使用时稀释成所需浓度的混合工作标准溶液。

### 1.3.3 DESs 的制备

以 *DL*-薄荷醇为氢键受体, 丁酸、辛酸和正辛醇为氢键供体, 按照物质的量比 1:3 混合置于 10 mL 玻璃管中, 在涡旋混合器中振荡至形成均匀透明的液体。同理, 合成了 *DL*-薄荷醇和正辛醇物质的量比为 1:1、1:2、1:4、1:5 的 DESs。

### 1.3.4 仪器检测条件

色谱条件: 色谱柱: HP-5MS UI 柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 程序升温: 初始温度为 50°C, 保持 1 min, 以 25°C/min 的速率升至 125°C, 再以 10°C/min 的速率升至 300°C, 保持 5 min; 后运行温度为 300°C; 后运行时间为 5 min; 进样模式: 不分流; 柱流量: 1.69 mL/min; 载气为氦气; 进样口温度 250°C。

质谱条件: 离子化模式: 电子轰击离子源; 电离能量: 70 eV; 离子源温度: 200°C; 四级杆温度: 150°C; 传输线温度: 250°C; 溶剂延迟为 5 min; 采集模式: 多反应监测模式 (multiple reaction monitoring, MRM)。参数见表 1。

### 1.3.5 基质效应评价方式

采用基质匹配标准曲线的斜率与纯溶剂配制标准曲线的斜率的比值, 来定量评价拟除虫菊酯农药的基质效应 (matrix effects, ME)。公式为  $ME = \frac{\text{基质匹配标准曲线的斜率}}{\text{纯溶剂标准曲线的斜率}} \times 100\%$ 。ME 绝对值越大表明基质效应越强。ME 为 0 表示无基质效应,  $|ME| \leq 20\%$  为弱基质效应,  $20\% < |ME| \leq 50\%$  为中等基质效应,  $|ME| > 50\%$  为强基质效应<sup>[29]</sup>。

### 1.3.6 数据处理

采用 Origin 9.0 软件对数据进行分析。

表 1 拟除虫菊酯农药的 MRM 参数  
Table 1 MRM parameters of pyrethroid pesticides

分析物	质量浓度/ (μg/mL)	生产厂家	定量离子对	碰撞能量/ eV	定性离子对	碰撞能量/ eV
联苯菊酯	1000	曼哈格检测技术股份有限公司	181.10>166.10	12	181.10>179.10	12
甲氰菊酯	1000	曼哈格检测技术股份有限公司	181.10>152.10	22	265.10>210.10	12
氯菊酯	1000	上海安谱实验科技股份有限公司	183.10>153.10	14	183.10>168.10	14
氟氯氰菊酯	1000.3	曼哈格检测技术股份有限公司	226.10>206.10	14	198.90>170.10	25
氯氰菊酯	1000.1	曼哈格检测技术股份有限公司	163.10>127.10	6	163.10>91.00	14
氟氰戊菊酯	1013.9	曼哈格检测技术股份有限公司	199.10>157.10	10	157.10>107.10	12
氰戊菊酯	1000.8	曼哈格检测技术股份有限公司	225.10>119.10	20	225.10>147.10	10
氟胺氰菊酯	997.1	曼哈格检测技术股份有限公司	250.10>55.00	20	250.10>200.00	20
溴氰菊酯	1000	天津阿尔塔科技有限公司	180.90>151.90	22	252.90>93.00	20

## 2 结果与分析

### 2.1 样品提取条件优化

#### 2.1.1 提取剂种类的选择

本研究液液萃取中的提取剂有两方面的作用,一是将分析物从样品中提取出来,二是作为下一步 DLLME 中的分散剂,所以它的选择尤为重要。提取试剂的选择有以下原则:(1)对目标物有较强的提取能力;(2)分散能力强,在 DLLME 中使萃取剂以微小的液滴均匀分散在样品溶液中,与分析物充分接触;(3)与目标物分离度大,不影响目标物的色谱检测。基于以上特点,本研究考察了甲醇、乙腈和 DMF 分别作为提取剂时对提取效率的影响。研究发现(图 1A),选择甲醇作为提取剂时,所有分析物的回收率都较低。选择 DMF 作为提取剂时,联苯菊酯、甲氧菊酯、氯菊酯的回收率均低于 65%,其他分析物的回收率较高。选择乙腈作为提取剂时,联苯菊酯回收率为 72%,其他目标物回收率均高于 85%。因此本研究选择乙腈作为液液萃取步骤的提取剂,同时它也是后续 DLLME 的分散剂。

#### 2.1.2 提取剂体积的选择

为了考察提取剂体积对提取效率的影响,分别使用不同体积(4、6、8、10 mL)的乙腈进行提取实验。研究发现(图 1B),当乙腈体积小于 8 mL 时,联苯菊酯、甲氧菊酯、氯菊酯的回收率随着乙腈体积的增大逐渐增大,这可能是由于提取剂体积太小时不能充分提取目标物。在整个浓度范围内,除联苯菊酯、甲氧菊酯、氯菊酯之外的其他分析物的回收率均相差不大。综合考虑,选取乙腈的提取体积为 8 mL。

### 2.2 DLLME 萃取条件优化

#### 2.2.1 萃取剂种类的选择

在 DLLME 中,萃取剂的选择直接影响萃取效率。萃取剂需满足:在水中溶解度较小;与分散剂有良好的混溶性;对目标分析物的萃取能力好;具有较好的色谱行为<sup>[30]</sup>。按照 1.3.1 节前处理过程得到 3 种不同种类的 DESs,即 DL-薄荷醇-丁酸、DL-薄荷醇-辛酸、DL-薄荷醇-正辛醇。根据预实验的研究结果,本研究将上述 3 种 DESs 和正辛醇分别作为萃取剂,考察它们对目标物的萃取效率。结果表明(图 2),3 种 DESs 和正辛醇对目标物均有一定的萃取效果,但 DL-薄荷醇-丁酸和 DL-薄荷醇-辛酸作为萃取剂时,目标物的色谱峰有干扰;正辛醇的黏度大,并且对目标物的萃取效率低;DL-薄荷醇与正辛醇形成的 DESs 对所有目标物的萃取效果都很好,因此,选择 DL-薄荷醇-正辛醇作为 DLLME 的萃取剂。

#### 2.2.2 DESs 比例的选择

为了考察 DL-薄荷醇和正辛醇的最佳比例,将 DL-薄荷醇作为氢键受体,正辛醇作为氢键供体。本研究考察了

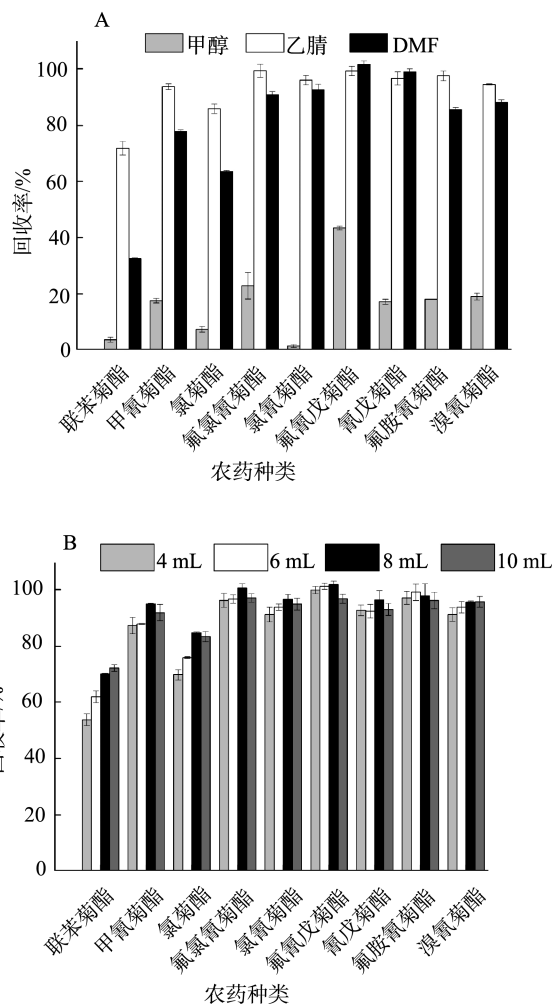


图 1 样品提取步骤中提取剂种类(A)和体积(B)对回收率的影响( $n=3$ )

Fig.1 Effects of the type (A) and the volume (B) of extractive solvent in the extraction step ( $n=3$ )

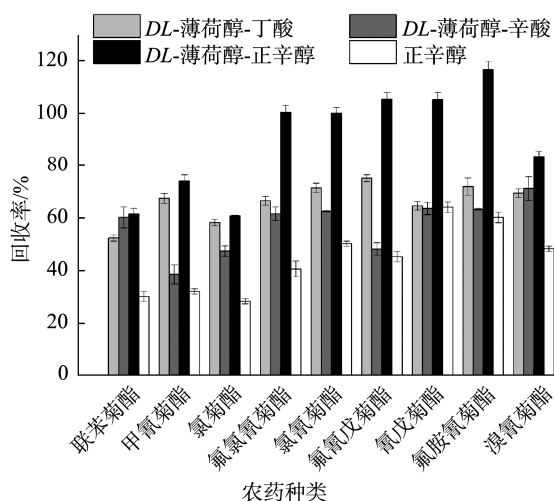


图 2 DESs 类型对萃取效率的影响( $n=3$ )

Fig.2 Effects of type of DESs on extraction efficiencies ( $n=3$ )

*DL*-薄荷醇和正辛醇物质的量比为 1:1、1:2、1:3、1:4、1:5 形成的 DESs 分别对 9 种拟除虫菊酯农药萃取效率的影响。研究结果(图 3)显示, 5 种不同比例的 DESs 对目标物均有一定的萃取效率; 当两者物质的量比为 1:3 时, 对大部分农药残留而言萃取效率都较高。由于在 1:1 和 1:2 时 DESs 不易合成, 另外随着正辛醇比例的增加, 生成的 DESs 黏度增大, 不利于目标物的传质。因此, 选择 *DL*-薄荷醇和正辛醇物质的量比为 1:3 的 DESs 作为最佳萃取剂进行实验。

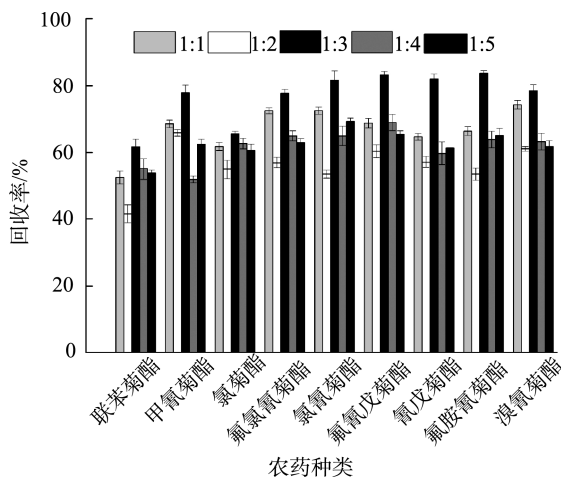


图 3 薄荷醇与正辛醇的物质的量比对萃取效率的影响( $n=3$ )  
Fig.3 Effects of substance ratio of menthol and n-octanol on extraction efficiency ( $n=3$ )

### 2.2.3 DESs 体积的选择

DESs 体积决定了 DLLME 的萃取效率。本研究在保证实验易操作的前提下, 研究了萃取剂用量(200、250、275、300、325  $\mu\text{L}$ )对所有目标物的萃取效果。实验结果如图 4 所示, 当萃取剂体积在 200~275  $\mu\text{L}$  时, 大部分目标物的萃取效率随体积增大而增加, 但当萃取剂体积逐渐增大到 325  $\mu\text{L}$  时, 各分析物的回收率均下降, 因此萃取剂 DESs 的体积选择 275  $\mu\text{L}$ 。

### 2.2.4 盐浓度的选择

样品中加入氯化钠会改变溶液的离子强度, 离子强度会影响目标分析物在样品溶液和萃取剂之间的分配系数。在样品溶液中加入一定量的氯化钠有利于目标分析物由水相转移到有机相中<sup>[31]</sup>。本研究考察了不同质量浓度(0%、5%、10%、15%)的氯化钠对萃取效率的影响。结果表明(图 5), 当氯化钠的质量浓度为 5% 时, 大多数目标物的回收率达到最高。这是由于盐效应一方面会减小目标物在水中的溶解度, 提高萃取剂的萃取效率, 另一方面还可能增大水的黏度, 使得目标物在水中的传质系数变差, 从而导致萃取效率降低<sup>[32]</sup>。因此本研究中氯化钠的质量浓度选择为 5%。

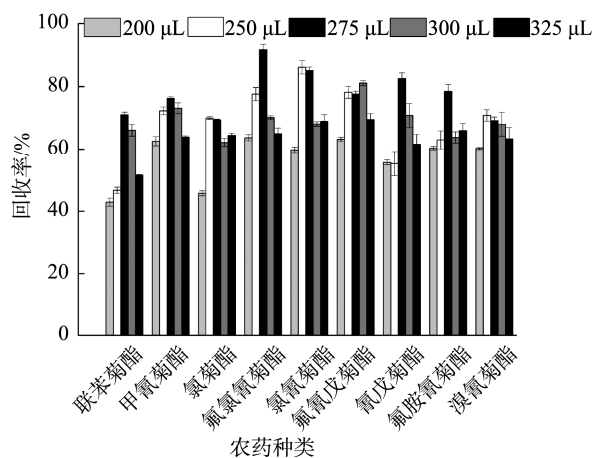


图 4 DESs 用量对萃取效率的影响( $n=3$ )  
Fig.4 Effects of the amount of DESs on extraction efficiencies ( $n=3$ )

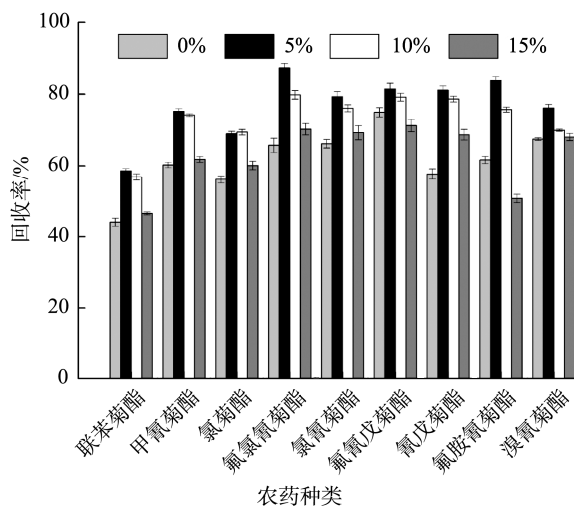


图 5 盐浓度对萃取效率的影响( $n=3$ )  
Fig.5 Effects of concentration of salt on extraction efficiencies ( $n=3$ )

## 2.3 定量方式的考察

样品基质效应的存在影响方法定量的准确性, 因此有必要对建立的方法进行基质效应考察。按 1.3.1 样品前处理过程操作后, 准确配制 0.002~0.500  $\mu\text{g}/\text{mL}$  范围内的混合空白基质标准溶液, 并与用丙酮溶液直接配制的相同质量浓度纯溶剂标准曲线直接上机对比分析, 按 1.3.5 节定量评价拟除虫菊酯农药的基质效应。实验结果发现(表 2), 大部分农药的 ME 在 -15.4%~4.9% 范围内, 而联苯菊酯和甲氰菊酯的 ME 分别为 21.4% 和 20.6%, 表现为中等基质增强效应, 因此为了准确定量, 本研究采用空白基质匹配标准溶液绘制标准曲线。

## 2.4 方法有效性评价

### 2.4.1 方法线性范围与灵敏度

以空白香肠基质作为溶剂准确配制 0.002~0.500  $\mu\text{g}/\text{mL}$

范围内的混合基质标准溶液。按 1.3.4 仪器条件进行测定,以所得目标物峰面积对目标物浓度作标准曲线。以 3 倍信噪比确定检出限(limits of detection, LODs),以 10 倍信噪比确定定量限(limits of quantitation, LOQs)。表 2 结果表明:9 种拟除虫菊酯农药在 0.002~0.500  $\mu\text{g/mL}$  范围内线性关系均良好,检出限和定量限均可满足肉及肉制品中拟除虫菊酯农药残留的国家限量要求。

#### 2.4.2 方法回收率和精密度

采用基质匹配标准溶液-外标法定量,在空白香肠基质中添加 9 种拟除虫菊酯农药进行回收率实验,添加水平为 0.01、0.10、0.20 mg/kg,每个水平重复测定 6 次,按优

化的方法测定 9 种菊酯的含量,方法的回收率结果见表 3。所有目标物的回收率为 72.5%~101.6%,相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为 1.2%~6.0%,可知本方法具有良好的准确度和精密度,可满足肉及肉制品中农药残留分析的要求。

#### 2.5 方法适用性和实际样品分析

为了评价建立方法的适用性,在最佳实验条件下分别对空白牛肉和羊肉样品进行加标回收检测。向实际样品中分别加入 20  $\mu\text{g/kg}$  和 100  $\mu\text{g/kg}$  浓度水平的菊酯农药混合标准溶液,测定的加标回收率和 RSDs 见表 4。

表 2 9 种拟除虫菊酯农药的线性范围、相关系数、方法检出限、定量限及基质效应

Table 2 Linear ranges, correlation coefficients ( $r^2$ ), limits of detection, limits of quantitation and MEs for 9 kinds of pyrethroid pesticides

农药残留种类	线性范围/ $(\mu\text{g/mL})$	相关系数( $r^2$ )	LODs/ $(\mu\text{g/kg})$	LOQs/ $(\mu\text{g/kg})$	MEs/%
联苯菊酯	0.002~0.500	0.9964	0.5	2.0	21.4
甲氰菊酯	0.002~0.500	0.9980	0.5	2.0	20.6
氯菊酯	0.002~0.500	0.9984	1.5	4.5	-4.9
氟氯氰菊酯	0.002~0.500	0.9990	1.0	3.0	-6.4
氯氰菊酯	0.002~0.500	0.9984	1.5	5.0	-15.4
氟氰戊菊酯	0.002~0.500	0.9987	2.0	6.0	-5.8
氰戊菊酯	0.002~0.500	0.9976	1.0	3.0	-8.4
氟胺氰菊酯	0.002~0.500	0.9983	1.0	3.0	-13.9
溴氰菊酯	0.002~0.500	0.9965	1.5	5.0	-12.5

表 3 9 种拟除虫菊酯农药的加标回收率及相对标准偏差( $n=6$ )

Table 3 Recoveries and relative standard deviations of 9 kinds of pyrethroid pesticides ( $n=6$ )

农药残留种类	0.01 mg/kg		0.10 mg/kg		0.20 mg/kg	
	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%
联苯菊酯	72.5	4.5	76.3	2.6	80.8	2.7
甲氰菊酯	85.2	3.7	97.5	4.4	101.1	3.3
氯菊酯	76.7	6.0	82.4	4.9	82.8	2.9
氟氯氰菊酯	85.4	5.1	93.9	2.1	95.7	2.6
氯氰菊酯	88.9	4.2	95.1	2.9	94.0	2.3
氟氰戊菊酯	90.3	2.2	98.4	2.2	97.1	2.8
氰戊菊酯	89.6	4.6	95.0	4.7	90.7	2.5
氟胺氰菊酯	91.7	3.4	94.8	4.6	92.5	4.3
溴氰菊酯	97.5	3.6	101.6	1.2	99.7	5.6

表 4 9 种菊酯农药在牛肉和羊肉样品中的加标回收率及相对标准偏差( $n=6$ )  
Table 4 Recoveries and RSDs of 9 kinds of pyrethroid pesticides in beef and lamb samples ( $n=6$ )

农药残留种类	添加水平/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	牛肉		羊肉	
		回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%
联苯菊酯	20	76.8	3.4	71.2	3.1
	100	88.6	3.6	87.6	2.7
甲氰菊酯	20	74.0	4.2	72.8	4.8
	100	82.2	3.9	83.4	5.3
氯菊酯	20	78.2	2.5	85.6	6.4
	100	80.7	6.1	79.7	2.3
氟氯氰菊酯	20	96.4	5.8	85.4	7.0
	100	86.1	4.9	84.1	4.5
氯氰菊酯	20	84.2	2.0	79.6	3.2
	100	87.5	0.6	94.4	3.3
氟氰戊菊酯	20	83.4	4.0	81.0	2.5
	100	101.7	3.4	96.8	7.3
氰戊菊酯	20	79.0	4.7	76.6	5.0
	100	85.0	4.9	76.4	6.0
氟胺氰菊酯	20	79.8	3.8	77.0	4.7
	100	82.3	5.1	87.5	7.2
溴氰菊酯	20	87.0	5.3	86.4	7.7
	100	91.1	6.7	86.9	4.8

所有目标物的回收率为 71.2%~101.7%, RSDs 为 0.6%~7.7%, 说明本方法能满足一般肉及肉制品中拟除虫菊酯类农药的检测需求。采用本方法对超市内销售的 4 批次香肠、3 批次猪肉、2 批次牛肉、3 批次羊肉、2 批次其他肉制品等共计 14 批次的肉及肉制品进行农药残留检测, 均未检出。

### 3 结论

本研究建立了疏水性 DESs-DLLME 结合 GC-MS/MS 测定肉及肉制品中拟除虫菊酯农药残留的分析方法, 同时对影响萃取效率的因素进行了考察, 确定了最佳实验条件。该技术采用 DL-薄荷醇和正辛醇组成的 DESs 为萃取剂, 与传统 DLLME 方法相比, 具备成本低、无毒及对环境绿色友好等特点。该方法具有良好的准确性和精密度, 适用于肉及肉制品中拟除虫菊酯农药的分析测定。

### 参考文献

- [1] 李桂琴, 王晓莉. 磁性分散固相萃取/ECD-GC 同时检测家禽、畜肉中有机氯和菊酯类农药残留[J]. 化学试剂, 2019, 41(9): 958-962.  
LI GQ, WANG XL. Simultaneous detection of organochlorine and pyrethroid pesticide residues in poultry and livestock meat by magnetic dispersion solid phase extraction/ECD-GC [J]. Chem Reag, 2019, 41(9): 958-962.
- [2] NARDELLI V, CASAMASSIMA F, GESUALDO G, *et al.* Sensitive screening method for determination of pyrethroids in chicken eggs and various meat samples by gas chromatography and electron capture detection [J]. J Agric Food Chem, 2018, 66(39): 10267-10273.
- [3] CAI Y, HE X, CUI PL, *et al.* Molecularly imprinted microspheres based multiplexed fluorescence method for simultaneous detection of benzimidazoles and pyrethroids in meat samples [J]. Food Chem, 2020, 319: 126539.

- [4] 邓小娟, 李文斌, 晋立川, 等. QuEChERS-气相色谱法测定牛奶中 24 种有机氯及菊酯类农药残留[J]. 食品科学, 2016, 37(18): 141-145.  
DENG XJ, LI WB, JI LC, *et al.* Determination of 24 organochlorine and pyrethroid pesticide residues in milk by modified QuEChERS method and gas chromatography [J]. Food Sci, 2016, 37(18): 141-145.
- [5] 杨延峰, 袁晓丽. 气相色谱法测定茶叶中有机氯和拟除虫菊酯类农药残留的基质效应[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(20): 7482-7488.  
YANG YF, YUAN XL. Matrix effects of the determination of organochlorine and pyrethroid pesticide residues in tea by gas chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(20): 7482-7488.
- [6] 刘爽, 张娟, 朱海荣, 等. 气相色谱-质谱联用法测定水溶肥料中 10 种拟除虫菊酯类农药含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(10): 3287-3293.  
LIU S, ZHANG J, ZHU HR, *et al.* Determination of 10 kinds of pyrethroid pesticides in water-soluble fertilizer by gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(10): 3287-3293.
- [7] 何健, 豆叶枝, 李菊颖, 等. 气相色谱-质谱法测定水-沉积物系统中 13 种拟除虫菊酯类农药[J]. 农药学报, 2021, 23(4): 732-738.  
HE J, DOU YZ, LI JY, *et al.* Determination of 13 pyrethroids in water and sediment system by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Pes Sci, 2021, 23(4): 732-738.
- [8] 杨金川, 白雪梅, 张建, 等. QuEChERS-GC-MS/MS 法测定淡水鱼中 6 种拟除虫菊酯的残留量[J]. 中国酿造, 2022, 41(4): 229-233.  
YANG JC, BAI XM, ZHANG J, *et al.* Residue analysis of 6 pyrethroids in freshwater fish by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. China Brew, 2022, 41(4): 229-233.
- [9] 陈锂, 朱正伟, 荣茂, 等. 改进 QuEChERS-气相色谱-三重四级杆质谱法测定鸡蛋中七种手性拟除虫菊酯类有机污染物[J]. 现代食品科技, 2020, 36(9): 284-292.  
CHEN L, ZHU ZW, RONG M, *et al.* Determination of seven chiral pyrethroid organic pollutants in eggs using gas chromatography-tandem mass spectrometry with modified QuEChERS method [J]. Mod Food Sci Technol, 2020, 36(9): 284-292.
- [10] 许芮茵, 谢倩文, 李旭军, 等. 基于多壁碳纳米管改进 QuEChERS 法结合气相色谱-串联质谱检测茶叶中 10 种拟除虫菊酯类农药残留[J]. 色谱, 2022, 40(5): 469-476.  
XU RH, XIE QW, LI XJ, *et al.* Modified QuEChERS method based on multi-walled carbon nanotubes coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry for the detection of 10 pyrethroid pesticide residues in tea [J]. Chin J Chromatogr, 2022, 40(5): 469-476.
- [11] 刘建辉, 李彦生, 张婷, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法检测蜂蜜中氟胺氰菊酯残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(22): 7591-7595.  
LIU JH, LI YS, ZHANG T, *et al.* Detection of tau-fluvalinate residues in honey by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(22): 7591-7595.
- [12] 于玲, 胡章记, 董丽丽. 滤膜吸附结合超声辅助分散液液微萃取/高效液相色谱法测定空气中溴氧菊酯残留[J]. 分析测试学报, 2015, 34(12): 1354-1359.  
YU L, HU ZJ, DONG LL. Determination of deltamethrin in air by membrane adsorption combined with ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction and high performance liquid chromatography [J]. J Instrum Anal, 2015, 34(12): 1354-1359.
- [13] 焦慧泽, 陆世清, 侯迪, 等. 加速溶剂萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶中拟除虫菊酯类农药残留[J]. 色谱, 2019, 37(6): 605-611.  
JIAO HZ, LU SQ, HOU D, *et al.* Determination of pyrethroid pesticide in tea by accelerated solvent extraction and ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2019, 37(6): 605-611.
- [14] 冯永巍, 许文艳, 郇宇, 等. 超高效液相色谱-串联飞行时间质谱法测定绿茶中 9 种拟除虫菊酯类农药[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(11): 3516-3520.  
FENG YW, XU WY, HUAN Y, *et al.* Determination of nine pyrethroids in green tea by ultra high performance liquid chromatography tandem time of flight mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(11): 3516-3520.
- [15] 毕春磊. 加速溶剂萃取-凝胶渗透色谱法净化-气相色谱-串联质谱法测定农作物土壤中 5 种有机磷类农药的残留量[J]. 理化检验, 2022, 58(4): 406-410.  
BI CL. Determination of residues of 5 organophosphorus pesticides in crop soil by gas chromatography-tandem mass spectrometry with accelerated solvent extraction and gel permeation chromatography purification [J]. Phys Test Chem Anal, 2022, 58(4): 406-410.
- [16] LI J, LIU D, WU T, *et al.* A simplified procedure for the determination of organochlorine pesticides and polychlorobiphenyls in edible vegetable oils [J]. Food Chem, 2014, 151: 47-52.
- [17] BAKAS I, OUJJI NB, MOCZKO E, *et al.* Computational and experimental investigation of molecular imprinted polymers for selective extraction of dimethoate and its metabolite omethoate from olive oil [J]. J Chromatogr A, 2013, 1274: 13-18.
- [18] 徐娟, 王岚, 黄华军, 等. 低温冷冻及分散固相萃取净化-超高效液相色谱-串联质谱法测定植物油中 104 种农药残留[J]. 色谱, 2015, 33(3): 242-249.  
XU J, WANG L, HUANG HJ, *et al.* Low temperature ferrzing followed by dispersive solid phase extraction for the determination of 104 pesticide residues in vegetable oils using ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2015, 33(3): 242-249.
- [19] ZHAO L, SZAKAS T, CHURLEY M, *et al.* Multi-class multi-residue analysis of pesticides in edible oils by gas chromatography-tandem mass spectrometry using liquid-liquid extraction and enhanced matrix removal lipid cartridge cleanup [J]. J Chromatogr A, 2019, 1584: 1-12.
- [20] PARRILLA VAZQUEZP, HAKME E, UCLES S, *et al.* Large multiresidue analysis of pesticides in edible vegetable oils by using efficient solid-phase extraction sorbents based on quick, easy, cheap, effective, rugged and safe methodology followed by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2016, 1463: 20-31.
- [21] REZAEI M, ASSADI Y, MILANI HOSSEINI MR, *et al.* Determination



- of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1116(1-2): 1-9.
- [22] ABBOTT AP, CAPPER G, DAVIES DL, *et al.* Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures [J]. *Chem Commun*, 2003, (1): 70-71.
- [23] MAYOR AS, HERRERA AVH, RAMOS RR, *et al.* Development of a green alternative vortex-assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on natural hydrophobic deep eutectic solvents for the analysis of phthalate esters in soft drinks [J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9(5): 2161-2170.
- [24] LI T, SONG Y, LI J, *et al.* New low viscous hydrophobic deep eutectic solvents in vortex-assisted liquid-liquid microextraction for the determination of phthalate esters from food-contacted plastics [J]. *Food Chem*, 2020, 309: 125752.
- [25] KHEZELI T, DANESHFAR A, SAHRAEI R. Emulsification liquid-liquid microextraction based on deep eutectic solvent: An extraction method for the determination of benzene, toluene, ethylbenzene and seven polycyclic aromatic hydrocarbons from water samples [J]. *J Chromatogr A*, 2015, 1425: 25-33.
- [26] 赵桐桐, 张冬昊, 郭振福, 等. 低共熔溶剂液相微萃取技术测定 5 种杀菌剂农药残留分析方法[J]. *现代食品科技*, 2019, 35(8): 281-286.
- ZHAO TT, ZHANG DH, GUO ZF, *et al.* A liquid-phase microextraction method based on deep eutectic solvents determination for five kinds of fungicides residues [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2019, 35(8): 281-286.
- [27] 陈梦轩, 吴友谊, 周韞璐, 等. 基于低共熔溶剂的涡旋辅助悬浮固化-分散液液微萃取/高效液相色谱法测定水中三氯生与三氯卡班[J]. *分析测试学报*, 2020, 39(4): 507-513.
- CHEN MX, WU YY, ZHOU YL, *et al.* Determination of triclosan and triclocarban in water samples by high-performance liquid chromatography with dispersive liquid-liquid microextraction based on vortex-assisted solidification of floating deep eutectic solvent [J]. *J Instrum Anal*, 2020, 39(4): 507-513.
- [28] 周韞璐, 吴友谊, 陈梦轩, 等. 基于高密度疏水性低共熔溶剂的涡旋辅助-分散液液微萃取检测黄酒中黄曲霉毒素[J]. *分析试验室*, 2021, 40(9): 1004-1009.
- ZHOU YL, WU YY, CHEN MX, *et al.* High density hydrophobic deep eutectic solvent based vortex-assisted dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of aflatoxins in rice wine [J]. *Chin Anal Lab*, 2021, 40(9): 1004-1009.
- [29] 徐芷怡, 陈梦婷, 侯锡爱, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法同时测定芝麻油中 7 种农药残留[J]. *分析化学*, 2020, 48(7): 928-936.
- XU ZY, CHEN MT, HOU XAI, *et al.* Simultaneous determination of seven pesticide residues in sesame oil using QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2020, 48(7): 928-936.
- [30] CUSTODIO-MENDOZA JA, AJA-MACAYA J, VALENTE IM, *et al.* Determination of malondialdehyde, acrolein and four other products of lipid peroxidation in edible oils by gas-diffusion microextraction combined with dispersive liquid-liquid microextraction [J]. *J Chromatogr A*, 2020, 1627: 461397.
- [31] ABDALLAH OI, AHMED AS. Development of a vortex-assisted dispersive liquid-liquid microextraction (VA-DLLME) and LC-MS/MS procedure for simultaneous determination of fipronil and its metabolite fipronilsulfone in tomato fruits [J]. *Food Anal Methods*, 2019, 12: 2314-2325.
- [32] ZHAO YL, HOU XA, QIN DM, *et al.* Dispersive liquid-liquid microextraction method for the simultaneous determination of four isomers of hexachlorocyclohexane and six pyrethroid pesticides in milk by gas chromatography electron capture detector [J]. *Food Anal Methods*, 2020, 13(2): 370-381.

(责任编辑: 张晓寒 韩晓红)

## 作者简介



李芳芳, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测与科研。

E-mail: lifangfyc@163.com



刘艳明, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测与科研。

E-mail: msymliu@163.com