

# 氟虫腈的危害及检测技术研究进展

胡晓飞<sup>1\*</sup>, 魏凤仙<sup>2</sup>, 李向力<sup>3</sup>, 孙亚宁<sup>1</sup>, 姚静静<sup>1</sup>, 邢云瑞<sup>1</sup>, 徐帆<sup>1</sup>

(1. 河南省农业科学院动物免疫学重点实验室, 郑州 450002; 2. 河南省农业科学院畜牧兽医研究所, 郑州 450002;  
3. 河南省商业科学研究有限责任公司, 郑州 450002)

**摘要:** 食品生产是一个系统工程, 涉及到产地环境、种植过程、养殖过程、产品加工、货物流通、贮存及货架存放等各个环节, 因此影响因素复杂多样。其中农药残留是影响食品安全的重要因素之一。氟虫腈是一种广谱杀虫剂, 在作物害虫控制、家庭宠物寄生虫防控、娱乐场所环境卫生改善等各方面得到广泛应用。然而, 氟虫腈残留对水体、土壤及环境造成严重污染, 从而损害了有益生物的生理健康乃至威胁到其生命安全, 并最终通过食物链危害到人类健康和安全。2017年, 欧洲爆发了由氟虫腈引起的毒鸡蛋事件, 该事件爆发凸显出做好氟虫腈监控检测工作的重要性。本文综述了氟虫腈的应用、残留危害及监控检测方法研究进展, 并展望了其检测新技术未来发展趋势。

**关键词:** 氟虫腈; 危害; 监控检测

## Research progress on the harm of fluonitrile and its detection technology

HU Xiao-Fei<sup>1\*</sup>, WEI Feng-Xian<sup>2</sup>, LI Xiang-Li<sup>3</sup>, SUN Ya-Ning<sup>1</sup>, YAO Jing-Jing<sup>1</sup>,  
XING Yun-Rui<sup>1</sup>, XU Fan<sup>1</sup>

(1. Key Lab for Animal Immunology, Henan Academy of Agricultural Sciences, Zhengzhou 450002, China;  
2. College of Animal Science and Veterinary Medicine, Henan Academy of Agricultural Sciences, Zhengzhou 450002, China; 3. The Institute of Commercial Science Co., Ltd of He'nan Province, Zhengzhou 450002, China)

**ABSTRACT:** Food production is a systematic project, which involves various aspects such as producing area environment, planting process, animal husbandry, product processing, cargo circulation, storage, shelf display and so on. Therefore, the influencing factors are complex and diverse. Among which, pesticide residue is one of the key factors that affect food safety. Fipronil is a pesticide with broad spectrum, which has been widely applied in crop pest control, prevention and control of family pet parasites and improving environmental of entertainment place. However, the residual fipronil causes pollution in water, soil and environment, which subsequently hazards the physiological health of the beneficial organisms, and even threatens their safety, and finally harms human health through the food chain. In 2017, a food safety incident caused by toxic egg with fluonitrile outbreak in Europe, which highlighted the importance of monitoring of fluonitrile. This paper summarized the function, harmfulness of residues, monitoring and detection technology of fipronil. Furthermore, this paper also gave an outlook on the development trend of new determination technique of fipronil.

**KEY WORDS:** fipronil; harmfulness; monitoring and detection

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2014BAD13B05)

Fund: Supported by “the Twelfth Five-year” National Science and Technology Support Project (2014BAD13B05)

\*通讯作者: 胡晓飞, 博士, 研究员, 主要研究方向为动物营养, 食品饲料免疫学快速检测技术。E-mail: huxf1972@126.com

\*Corresponding author: HU Xiao-Fei, Ph.D, Professor, Key Lab of Animal Immunology, Henan Academy of Agricultural Sciences, Zhengzhou 450002, China. E-mail: huxf1972@126.com

## 1 引言

食品安全维护是世界性的难题,也是全世界关注焦点,随着世界各国对食品安全生产的重视,食品质量安全水平将越来越高。然而,食品安全生产是一个从农田到餐桌的系统工程,贯穿于粮食种植、动物养殖、产品加工、保存及流通等各环节,影响因素复杂多样,且新的威胁因素仍在不断出现,因此保障食品安全是一个长期而艰巨的任务。

农药残留是影响食品安全的一个重要因素。中国新闻网8月4日报道,荷兰食物及产品安全委员会(NVWA)在其抽检的一批鸡蛋中发现高浓度的有毒杀虫剂,构成严重的公共卫生风险<sup>[1]</sup>。其实早在7月20日比利时已通过欧盟食品饲料类快速预警系统(Rapid Alert System For Food and Feed, RASFF)通报鸡蛋中检测了有毒杀虫剂<sup>[2]</sup>。到2017年8月22日,查明有问题的毒鸡蛋已被销往欧洲的19个国家及中国的香港<sup>[3]</sup>。亚洲的韩国和中国台湾也先后发现当地所产鸡蛋含有有毒杀虫剂<sup>[4,5]</sup>。有毒鸡蛋被收回有近亿枚,被宰杀产毒蛋的鸡只近百万只,损失估计近千万元,这种有毒的杀虫剂就是氟虫腈。

氟虫腈,商品名称锐劲特,英文通用名称芬普尼(fipronil),化学名称(RS)-5-氨基-1-(2,6-二氯-a,a,a-三氟-对-甲基)-4-三氟甲基亚磺酰基吡唑-3-腈<sup>[6]</sup>,分子式 $C_{12}H_4C_{12}F_6N_4OS$ ,分子量437.2,是法国罗纳普朗克公司1981年开发的苯基吡唑类杀虫剂,属于苯基吡唑类化合物<sup>[7]</sup>。外观为白色固体,水中溶解度很低,而易溶于丙酮、二氯甲烷、甲苯等有机溶剂。在中性或酸性的溶液中稳定,在pH为碱性溶液中缓慢水解,DT50(50%降解)约为28 d;在太阳光照下缓慢降解,但在水溶液中经光照可快速分解。

尽管氟虫腈是一种应用广泛的杀虫剂,但人们对氟虫腈的了解还比较缺乏,为了增加人们对氟虫腈的本质认识、提高对氟虫腈认知水平,本文对氟虫腈应用领域,残留危害及检测技术研究进行了综述,并展望了氟虫腈监控检测技术未来发展趋势。

## 2 氟虫腈的应用

氟虫腈是一种世界范围内应用广泛的广谱杀虫剂,主要用于农作物害虫和动物寄生虫的消杀<sup>[8]</sup>,从20世纪90年代中期开始得以应用<sup>[9]</sup>。它通过与 $\gamma$ -氨基丁酸受体结合,有效抑制昆虫中枢神经系统中 $\gamma$ -氨基丁酸调节的氯离子通道,并且与这个通道有很高的亲和力<sup>[6]</sup>,从而干扰虫体中枢神经系统,导致其神经及肌肉兴奋过度而死亡<sup>[8,9]</sup>。大量的试验结果表明不同浓度的氟虫腈悬浮溶液、粉剂或颗粒剂通过叶面喷雾、种子包衣、拌土撒施等方式对水稻害虫

如螟虫、褐飞虱、灰飞虱<sup>[10,11]</sup>及稻水象甲害虫作用效果良好,对非靶标益虫类危害较小<sup>[12]</sup>。研究还表明氟虫腈对放牧蝗虫、蚱蜢<sup>[13]</sup>,对环境中的蚊子、蟑螂<sup>[14]</sup>,白蚁、阿根廷蚂蚁、草地红火蚁<sup>[15,16]</sup>也有特别好的防治效果。氟虫腈还被广泛地用于消除人类宠物如猫、狗等以及家禽、家畜身体上跳蚤、飞虱、蝉、螨虫、扰血蝇、人肤皮蝇、螺旋锥蝇等寄生虫<sup>[17-21]</sup>。

### 2.1 氟虫腈在杀灭农作物及环境害虫上的应用

氟虫腈在杀灭农作物及环境害虫上应用广泛。Ling等<sup>[10]</sup>将1%、2.28%和3.73%3个浓度的氟虫腈(丙酮+水)悬浮液喷洒在褐飞虱(也叫褐稻虱)身上,7 d后尽管氟虫腈发生了不同程度的分解,但暴露于氟虫腈大的褐飞虱脑细胞出现不同程度的损伤,表现为线粒体肿胀并形成空泡,细胞中粗面内质网破碎并脱颗粒,而且随着氟虫腈浓度增加损害程度越大,表明氟虫腈对昆虫细胞成分有特定作用,而昆虫的细胞超微结构变化可能是氟虫腈杀虫作用最好的生态毒理学指标。Dennett等<sup>[12]</sup>对比分析了氟虫腈和高效氯氟氰菊酯对不同水稻田中不同昆虫的控制效果,在小水稻田里按0.028 kg 氟虫腈活性成分/公顷和0.033 kg 氯氟氰菊酯活性成分/公顷的剂量喷洒水稻田植被和水体,结果发现喷洒24 h后,氟虫腈对稻田里四斑按蚊控制率达到69%,而对非靶标有益昆虫水龟虫和仰泳蝽的控制率分别为48%和10%,而高效氯氟氰菊酯对四斑按蚊控制率达到10%,而对水龟虫和仰泳蝽均为100%。48 h后,氟虫腈对四斑按蚊控制率为41%,水龟虫和仰泳蝽控制率分别为10%和7%,而高效氯氟氰菊酯对四斑按蚊控制率只有7%,对水龟虫和仰泳蝽控制率分别为93%和53%,说明作为一种杀虫剂,氟虫腈比氯氟氰菊酯副作用要小的多,对目标害虫作用比较强而对非靶标的有益昆虫危害作用比较小。

Noreliu等<sup>[13]</sup>通过在大面积的放牧草场试验发现,对爆发蝗虫灾害的草场喷洒氟虫腈2周后蝗虫控制率达73%,而4周后达99%,说明氟虫腈作用效果良好且作用持久。而且通过研究对比还发现使用3种杀虫剂防治蝗虫灾害,尽管效果都很好,但喷洒氟虫腈的草场鸟类群体密度没有发生变化;而使用马拉硫磷及西维因杀虫剂的草场,鸟类群体数量减少,说明氟虫腈对鸟类危害较小,即使喷洒氟虫腈后鸟类还可以在草场上捕食蝗虫;而马拉硫磷及西维因相对毒性较高,且残留影响的时间比较长,对鸟类造成危害,因此草场喷洒这2种药物后,虽然还有蝗虫可以捕食,但鸟类还是为了安全而选择飞离。不同生长环境的昆虫对氟虫腈的耐受性也不一样,研究表明<sup>[14]</sup>实验室饲养的白纹伊蚊比野生的对氟虫腈敏感性更高,实验室饲养的白纹伊蚊氟虫腈半数致死浓度为6 ng/mL,而对野生白纹伊蚊半数致死浓度为2.6 ng/mL,该试验结果说明针对不同

环境的害虫,为了达到良好的杀虫效果,氟虫腓的使用浓度应该有所调整,不能保持一层不变。有研究对比 0.06%联苯菊酯、0.5%溴虫腓、0.06%氟虫腓、0.06%噻虫嗪 4 种杀虫剂对防治蚂蚁作用效果<sup>[15]</sup>,结果表明 4 种药物均能显著致蚂蚁运动障碍,但氟虫腓效果显现的最慢,且致蚂蚁运动障碍率显著低于其他 2 种药物;致蚂蚁半数死亡的时间上,氟虫腓也是最长的为 168.7 min,而联苯菊酯 30 min 内已经致死 98.5%的蚂蚁;虽然氟虫腓药效作用慢,没有直接接触药物蚂蚁通过接触药物杀死的蚂蚁尸体而被杀死的试验中,氟虫腓致死率是最高的,而且随温度的升高致死率也相应升高。另外,当健康蚂蚁接触氟虫腓处理过的材料(如松针)时,其致死率也是 4 种药物中最高的,该研究表明氟虫腓可能并非通过直接喷洒在昆虫身体上来杀死昆虫作为唯一杀虫方式,也可通过杀死的昆虫再接触健康昆虫来发挥杀虫作用,还可以通过喷洒有氟虫腓的其他载体接触昆虫达到杀虫的目的,相当于放大了氟虫腓的杀虫效果。

## 2.2 氟虫腓在杀灭动物寄生虫上的应用

氟虫腓对动物寄生虫也有很强的杀灭作用。Beugnet 等<sup>[17]</sup>对比研究市售氟虫腓杀虫剂及保健洗涤剂对狗身上跳蚤杀灭效果,结果表明氟虫腓处理组杀虫效率 10 次计数,均高于 99.1%;而洗涤剂处理组杀虫效率均低于 79.2%;而且,洗涤剂需要连续作用,如果中间出现忘记洗涤情况,或推迟洗涤时间,则试验狗身上跳蚤会增多,杀虫效率显著降低。此研究证明对于宠物狗所处的环境,用氟虫腓作为消灭虱子、跳蚤的杀虫剂,效果显著且药效具有长期性。Dryden 等<sup>[18]</sup>考察了市售氟虫腓杀虫液对宠物猫跳蚤作用效果研究,结果表明,氟虫腓显著降低了试验猫身上的跳蚤数量,杀虫率在 68.2%~99.9%之间,一般是随用药后的期限延长,其杀虫效果下降。用 1.0%的氟虫腓油乳液喷淋在家禽身体表面,实验室的试验结果为第 7 d 测定杀虫效率为 100%,第 30 d 时为 88.8%;而实际生产中养鸡场的试验结果为第 7 d 测定杀虫效率为 100%,第 30 d 时为 65.4%<sup>[19]</sup>。把氟虫腓溶解在环亚甲基甘油醚/丙二醇溶液中,按 1 mg/kg 体重给已人工感染了微小扇头蚧(也叫微小牛蜱)的 250 kg 左右公瘤牛皮下注射,注射后的前几天杀虫效率逐渐升高,至第 9 d 达到高峰值 99.38%,此后杀虫效率逐渐降低,第 23 d 时为 73.83%,整个试验期(23 d)平均杀虫效率为 82.24%<sup>[21]</sup>。同样给牛体喷淋氟虫腓溶液也有很好的杀虫效果,对牛体上的微小扇头蚧、扰血蝇、人肤皮蝇、螺旋锥蝇均有很高的杀虫率<sup>[20]</sup>。

氟虫腓对农作物害虫、宠物及家禽家畜体表寄生虫均有良好杀灭效果,但由于氟虫腓本身对动物  $\gamma$ -氨基丁酸调节的氯离子通道亲和力相对较低,因此对动物作用比较小,对动物安全性相对比较高<sup>[22,23]</sup>。

## 3 氟虫腓的危害

由于氟虫腓对害虫良好的杀灭效果,而在作物害虫控制、家庭宠物寄生虫防控、公共卫生、娱乐场所环境卫生维护等各领域得到广泛应用<sup>[9,24]</sup>。然而,氟虫腓残留可以通过渗滤、农业径流、雨水和洪灾进入水体,对水生动物造成危害;在农作物、蔬菜、瓜果上喷洒氟虫腓农药后也会在表面形成氟虫腓残留,动物通过接触这些氟虫腓污染物也将受到危害;这些危害包括生理生化、血液学、组织病理学、基因遗传学等各个方面。氟虫腓最终将在动物体内各组织中沉积,并通过食物链危害人类的健康和生命安全。其对环境、生态系统及人类健康的影响愈来愈受到人们的普遍关注。

治疗农作物害虫及宠物寄生虫的氟虫腓残留最终进入环境水体,对水质恶化造成潜在威胁。对不同地方的用氟虫腓溶液为宠物狗驱除体表寄生虫的污水分析研究表明,氟虫腓使用剂量为每只宠物狗 67.1~410.0 mg 不等,而其冲洗后的污水中氟虫腓及其代谢物(统称为苯基吡唑类)含量为每只宠物狗 3.6~230.6 mg 不等(相当于使用量的 0.2%~86%),在整个 28 d 的测定期内,残留总量测定值随着氟虫腓使用后时间的延长而逐渐降低,而其中氟虫腓的残留占整个残留量的大部分,超过 63%,而越是早期收集的洗涤剂污水其氟虫腓原药残留占整个残留量的比例也越高<sup>[25]</sup>。含有氟虫腓的水体必定对水生动物产生不良影响,尤其是水体中的虾蟹,虾蟹属于甲壳纲类动物,而甲壳纲类动物与昆虫类皆属于节肢动物门成员,二者生理机能比较相似,因此虾蟹也对杀虫剂也比较敏感<sup>[26]</sup>。氟虫腓导致机体产生氧化应激,激活丝裂原活化蛋白激酶(mitogen-activated protein kinases, MAPK),通过 caspase-9 和 caspase-3 诱导细胞凋亡,减少分化细胞数量<sup>[27,28]</sup>。生活在氟虫腓污染水体中的蝌蚪体内氧化应激导致过氧化氢酶含量降低,而体内脂肪过氧化水平升高,代表脂肪过氧化指标的丙二醛含量上升,蝌蚪生理功能降低,从而导致群体性死亡<sup>[29]</sup>。

不但是生活在氟虫腓污染水体中动物会受到氟虫腓的危害。动物接触或食入含有氟虫腓残留的蔬菜、水果、农作物及其他产品,也将受到不良影响。蜜蜂食入含有亚致死剂量氟虫腓的糖浆(8  $\mu\text{g/L}$ ),将改变蜜蜂体内关键的代谢酶活性,如羧酸酯酶,从而导致身体代谢发生改变,就会显现出焦虑、震颤、麻痹的症状,运动功能降低<sup>[30,31]</sup>。接触氟虫腓使得蜜蜂雄蜂体质变弱,精液质量变差,生育能力降低,导致蜜蜂发育不良,蜂后数量减少,威胁到了蜜蜂的族群繁殖和扩群<sup>[32]</sup>。

氟虫腓在机体内被代谢成很多代谢产物,包括砷化物、亚砷化合物、硫化物、脱亚磺酰基化合物,这些代谢产物对哺乳动物  $\gamma$ -氨基丁酸调节的氯离子通道亲和力更强,

并产生有害效应<sup>[33]</sup>。已有的试验结果证明, 代谢物砒化物对鸟类、脊椎动物动物的毒性均比氟虫腈本身的毒性更高, 脱亚磺酰基化合物也有同样的表现<sup>[34,35]</sup>。这些代谢产物通过吸收、代谢、排泄、水解及光解作用, 广泛分布于动物的各个组织中, 主要作用于含高脂肪器官, 特别是脂肪组织、肾上腺及肝脏, 以及其他组织如甲状腺、肾脏<sup>[24]</sup>, 损害动物繁殖性能<sup>[36]</sup>, 且作用持久, 并通过食物链富集作用, 沉积在组织中<sup>[37-39]</sup>。

氟虫腈通过食物链进入人体后, 导致呕吐、焦虑不安及癫痫等可见的症状<sup>[9]</sup>。研究还表明氟虫腈增强了小鼠肝脏代谢, 甲状腺激素代偿性分泌增加, 甲状腺碘吸收增加, 甲状腺过氧化物酶活性增高, 小鼠患甲状腺滤泡细胞肿瘤的几率增加<sup>[40]</sup>。其他试验也证明氟虫腈显著增加了黑腹果

蝇肿瘤发生的几率, 氟虫腈在动物体细胞内具有致癌、致畸、致突变的不良作用<sup>[41]</sup>。

鉴于氟虫腈危害的存在, 虽然通过大田实验证明, 如果限制氟虫腈作为农作物杀虫剂使用, 将使得农作物安全维护费用显著升高, 相同效果的杀虫剂难以找到, 且农作物受病虫害威胁上升, 欧盟委员会还是从 2013 年限制了氟虫腈在农作物保护中的使用<sup>[42]</sup>。我国农业部联合工业和信息化部及环境保护部早在 2009 年 2 月 25 日发布的 1157 号公告, 就对氟虫腈的使用进行了限制。

为了杜绝氟虫腈残留引起食品安全事件的发生, 世界卫生组织(World Health Organization, WHO)和联合国粮农组织(Food and agriculture organization of the United

表 1 WHO 和 FAO 规定氟虫腈在各种食品饲料中最大残留限量值

Table 1 The maximum residual limits for fipronil in various foods and feeds provided by WHO and FAO

产品名称	最大残留限量 MRLs(mg/kg)
大麦	0.002
燕麦	0.002
鸡肉	0.01
黑麦	0.002
葵花籽	0.002
黑小麦	0.002
小麦	0.002
牛肉	0.5
玉米饲料(干)	0.1
稻秆及饲料(干)	0.2
香蕉	0.005
白菜头	0.02
牛肾	0.02
牛肝	0.1
牛奶	0.02
禽蛋	0.02
花球类芸薹属(包括西兰花, 中国花菜)	0.02
玉米	0.01
土豆	0.02
禽可食用下水	0.02
水稻	0.01
制糖用甜菜	0.2

注: 数据来源于 <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/standards/pestres/search/en/>

表 2 中国 GB2763-2016 规定氟虫腈在各种食品中最大残留限量值

Table 2 Maximum residual limits for fipronil in various foods provided by Chinese GB 2763-2016

食品名称	最大残留限量 MRLs (mg/kg)
糙米	0.02
谷物	玉米 0.1
	鲜食玉米 0.1
油料和油脂	花生仁 0.02
	鳞茎类蔬菜 0.02
	芸薹属类蔬菜 0.02
	叶菜类蔬菜 0.02
	瓜果蔬菜 0.02
蔬菜	豆类蔬菜 0.02
	茎类蔬菜 0.02
	根茎类和薯芋类蔬菜 0.02
	水生类蔬菜 0.02
	芽菜类蔬菜 0.02
	其他类蔬菜 0.02
	柑橘类水果 0.02
	仁果类水果 0.02
水果	核果类水果 0.02
	浆果和其他小型水果 0.02
	热带和亚热带水果 0.02
	瓜果类水果 0.02
糖料	甘蔗 0.02
	甜菜 0.02
食用菌	蘑菇 0.02

Nations FAO)对各种食品及饲料中的氟虫腈残留量制定了最高限量,如表1所示。由我国卫计委、农业部及食品药品监督管理局发布的中华人民共和国国家标准 GB 2763-2016 也对一些粮食、蔬菜、水果、食品等产品中氟虫腈残留制定了最高限量,如表2所示。

#### 4 氟虫腈的监控检测技术

为了减少氟虫腈的危害,杜绝由其引起的食品安全事件发生,增强对氟虫腈的监控检测能力,科研工作者研究建立了各种氟虫腈的残留检测技术方法,包括理化检测方法、免疫学检测方法等。

理化检测方法主要包括质谱(mass spectrometry, MS)法<sup>[43]</sup>;色谱法,包括液相色谱<sup>[44]</sup>和气相色谱<sup>[45]</sup>;液相色谱-质谱联用法<sup>[20,46]</sup>和气相色谱-质谱联用法<sup>[47-49]</sup>,以及由此衍生的各种方法,如高效液相色谱-紫外法(high performance liquid chromatography-ultraviolet, HPLC-UV)<sup>[21]</sup>、液相色谱-紫外-串联质谱法(liquid chromatography-ultraviolet-tandem mass spectrometry, LC-UV-MS/MS)<sup>[50]</sup>、电喷雾-液相色谱-串联质谱法(electrospray-liquid chromatography-tandem mass spectrometry, ESI-LC-MS/MS)<sup>[51]</sup>、气相色谱-电子捕获法(gas chromatography-electron capture detection, GC-ECD)<sup>[52,53]</sup>、气相色谱-电子捕获-质谱法(gas chromatography-electron capture-mass spectrometry, GC-EC-MS)<sup>[54]</sup>、气相色谱-负化学离子源-质谱法(gas chromatography-negative chemical ion-mass spectrometry, GC-NCI-MS)<sup>[55]</sup>、飞行时间质谱法<sup>[56]</sup>等。不同的理化检测方法,检测的对象有所不同,因此产生的基质效应也不尽相同,导致检测灵敏度从 0.3 ng/mL 至 10 ng/mL 而呈现出比较宽的灵敏度范围。

免疫学检测法是基于抗原抗体特异性结合原理,借助各种标记技术建立起来的灵敏度高特异性强的检测方法。目前氟虫腈免疫检测方法主要是基于氟虫腈多克隆抗体或单克隆抗体的酶联免疫吸附分析(ELISA)法<sup>[57,58]</sup>。ELISA 检测方法的灵敏性受相应抗体的敏感性影响比较大。

理化检测方法灵敏度均比较高,检测限比较低,能满足对氟虫腈的限量要求,而且准确性比较高,重复性比较好,因此其检测结果往往被作为解决食品安全争议及国际上农产品贸易争端的仲裁依据。我国食品安全标准检测方法采用的基本上此类方法。我国食品安全标准 GB 2763-2016 规定氟虫腈采用的检测方法针对不同检测对象有所不同,谷物、油料和油脂及蔬菜参考了 SN/T 1982-2007 的规定为 GC-MS(实际为 GC-NCI-MS)法,水果、糖料和食用菌参照 NY/T 1379-2007 的规定为 GC 法和 LC 法均可。SN/T 1982-2007 为中华人民共和国出入境检验检疫行业标准,对进口的食品中氟虫腈含量采用的检测方法,该标准为 2007 年制定。而 2014 年制定的标准 SN/T

4039-2014 规定我国出口产品食品中氟虫腈残留检测方法为 LC-MS/MS。理化检测方法也存在一些不足之处,理化检测方法一般来说仪器都是比较昂贵的,只有一些大型的试剂公司,科研、教学单位才以及承担国家监督检测任务的单位如出入境检验检疫局、食品安全风险评估中心等单位有能力购买这些仪器,一般的企业或地方科研单位没有能力购买这些设备;而且理化检测仪器设备需要专门经过培训的人员进行操作;这些因素制约了理化检测方法的推广普及。

免疫学检测方法相对于理化检测方法,操作比较简单,只需要按试剂盒要求步骤,加入单抗及样品孵育,洗涤后加入二抗孵育,然后洗涤后加入显色液孵育,再加入终止液,酶标仪读值共 5 步,大约 90~120 min 即可得到结果;而且,仪器比较廉价,一般单位都有能力购买;因此免疫学检测方法普及程度比理化检测法更广泛。免疫学检测方法也存在自身的一些不足,免疫学检测方法灵敏性特异性受制于所使用抗体的免疫学特性;抗体灵敏性易受到样品基质效应及溶液性质如离子强度、pH 影响;对于小分子半抗原,同一种抗体针对不同方法制备的同一物质的包被原时,由于小分子半抗原的抗原决定簇结构可能会受到影响,因此免疫学检测方法灵敏性也会受到很大的影响。

#### 5 展望

随着交通运输技术的发展,世界范围的货物流动也日益增加,随着我国经济的高速发展,我国进口的动物源性或植物源性食品也越来越多,同时随着生活水平的提高,人们对食品质量的要求也越来越高,为了提高对食品安全的检测能力,新型检测技术不断涌现。与其他农兽药残留、霉菌毒素污染检测方法相比,氟虫腈的检测方法还比较缺乏,尤其是免疫学快速检测技术产品。氟虫腈在食品中残留限量比较低,可以通过利用新型标记技术来建立更为灵敏的免疫学快速检测技术,如基于辣根过氧化物酶标记,底物由 TMB 更换为 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-鲁米诺后的化学发光检测技术,其检测灵敏度大大提高,比酶联免疫吸附分析方法灵敏度提高了 10~100 倍左右<sup>[59]</sup>;而基于镧系元素尤其是 Eu<sup>3+</sup> 标记技术建立的时间分辨荧光免疫分析技术,其灵敏度比酶联免疫吸附分析方法灵敏度提高了 30 至 100 倍,而且精确度更高,检测线性范围更宽<sup>[60,61]</sup>。胶体金标记技术结合免疫层析技术制备的免疫层析试纸是目前最为简单的检测方法,对于属于小分子半抗原的农兽药、生物毒素来说,金标免疫层析试纸为阻断模式,其裸眼检测灵敏度为 100% 抑制浓度,因此相比于以半数抑制浓度为检测灵敏度、以 10% 或 20% 抑制浓度为检测下限的 ELISA 试剂盒来说,试纸灵敏度要比试剂盒灵敏度低。尽管由于金标免疫层析试纸灵敏度比较低,但由于其具有两大优势,即操作简单,

不需要其他仪器及试剂, 人人都可以操作, 可以进行野外现场实施检测; 检测快速, 3~5 min 能够得到检测结果。因此, 金标免疫层析试纸问世以来得到快速发展, 在农兽药残留、霉菌毒素、违禁添加物等小分子化合物<sup>[62-66]</sup>以及食品过敏原等大分子蛋白质检测领域<sup>[67,68]</sup>被广泛应用。而且快速检测符合我国的产业发展要求, 我国农业部 2012 年 10 月 1 日开始实行的《农产品质量安全检测管理办法(农业部令 2012 第 7 号)》明确规定可以采用快速检测方法对食品安全进行快速检测筛查。因此, 氟虫腈快速检测试纸必定将成为一个研究热点, 而由于试纸检测简单快速, 容易推广应用, 对监控氟虫腈违规使用, 降低食品安全风险必将有显著的技术支撑作用。

### 参考文献

- [1] 欧洲现“毒鸡蛋”数百万鸡蛋疑遭杀虫药污染急召回[N/OL]. 中国新闻网, 2017-08-04. <http://www.chinanews.com/gj/2017/08-04/8295439.shtml>.  
Europe is now the "poison egg" egg suspected pesticide pollution millions of urgent recall [N/OL]. China News Network, 2017-08-04. <http://www.chinanews.com/gj/2017/08-04/8295439.shtml>.
- [2] 比利时涉瞒“毒鸡蛋”多国宣布将数百万只鸡蛋下架[N/OL]. 中国新闻网, 2017-08-08. <http://www.chinanews.com/gj/2017/08-08/8298322.shtml>.  
Belgium has concealed "poisonous eggs" in many countries and announced that millions of eggs were laid down [N/OL]. China News Network, 2017-08-08. <http://www.chinanews.com/gj/2017/08-08/8298322.shtml>.
- [3] 欧盟 RASFF 通报: “毒鸡蛋”已波及 20 个国家或地区[N/OL]. 食品伙伴网, 2017-08-14. <http://news.foodmate.net/2017/08/439722.html>.  
The European Union RASFF reported that "poisonous eggs" had spread to 20 countries or regions [N/OL]. The foodmate net, 2017-08-14. <http://news.foodmate.net/2017/08/439722.html>.
- [4] 韩国检出本土产“毒鸡蛋”三大超市停售鸡蛋[N/OL]. 环球网, 2017-08-16. <http://world.huanqiu.com/exclusive/2017-08/11131934.html>.  
South Korea checked out the eggs of "poisonous eggs" in three supermarkets [N/OL]. Global Network, 2017-08-16. <http://world.huanqiu.com/exclusive/2017-08/11131934.html>.
- [5] 台湾下架“毒鸡蛋”, 氟虫腈残留超标最高达 30 余倍[N/OL]. 澎湃新闻, 2017-08-22. [http://www.thepaper.cn/newsDetail\\_forward\\_1771374](http://www.thepaper.cn/newsDetail_forward_1771374).  
Poisonous eggs were off the shelf in Taiwan, The residual excess of fluonitrile was up to 30 times as high as possible [N/OL]. The Paper, 2017-08-22. [http://www.thepaper.cn/newsDetail\\_forward\\_1771374](http://www.thepaper.cn/newsDetail_forward_1771374).
- [6] Merkowsky K, Sethi RS, Gill JP, et al. Fipronil induces lung inflammation in vivo and cell death in vitro [J]. J Occup Med Toxicol, 2016, 11(1): 1-10.
- [7] Saini S, Rani M, Kumari B. Persistence of fipronil and its metabolites in soil under field conditions [J]. Environ Monit Assess, 2014, 186(1): 69-75.
- [8] Wang X, Martinez MA, Wu Q, et al. Fipronil insecticide toxicology: oxidative stress and metabolism [J]. Crit Rev Toxicol, 2016, 46(10): 876-899.
- [9] Mohamed F, Senarathna L, Percy A, et al. Acute human self-poisoning with the N-phenylpyrazole insecticide fipronil--a GABAA-gated chloride channel blocker [J]. J Toxicol Clin Toxicol, 2004, 42(7): 955-963.
- [10] Ling S, Zhang R. Effect of fipronil on brain and muscle ultrastructure of Nilaparvata lugens (Stal) (Homoptera: Delphacidae) [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2011, 74(5): 1348-1354.
- [11] Asahi M, Kobayashi M, Matsui H, et al. Differential mechanisms of action of the novel gamma-aminobutyric acid receptor antagonist ectoparasiticides fluralaner (A1443) and fipronil [J]. Pest Manag Sci, 2015, 71(1): 91-95.
- [12] Dennett JA, Bernhardt JL, Meisch MV. Operational note effects of fipronil and lambda-cyhalothrin against larval Anopheles quadrimaculatus and nontarget aquatic mosquito predators in Arkansas small rice plots [J]. J Am Mosq Control Ass, 2003, 19(2): 172-174.
- [13] Norelius EE, Lockwood JA. The effects of reduced agent-area insecticide treatments for rangeland grasshopper (Orthoptera: Acrididae) control on bird densities [J]. Arch Environ Contam Toxicol, 1999, 37(4): 519-528.
- [14] Xue RD, Pridgeon JW, Becnel JJ, et al. Fipronil as a larvicide against the container-inhabiting mosquito, Aedes albopictus [J]. J Am Mosq Control Ass, 2009, 25(2): 224-227.
- [15] Wiltz BA, Suiter DR, Gardner WA. Activity of bifenthrin, chlorfenapyr, fipronil, and thiamethoxam against red imported fire ants (Hymenoptera: Formicidae) [J]. J Econ Entomol, 2010, 103(3): 754-761.
- [16] Chen J, Allen ML. Significance of digging behavior to mortality of red imported fire ant workers, Solenopsis invicta, in fipronil-treated sand [J]. J Econ Entomol, 2006, 99(2): 476-482.
- [17] Beugnet F, Fourie J, Chalvet-Monfray K. Comparative efficacy on dogs of a single topical treatment with fipronil(S)-methoprene or weekly physiological hygiene shampoos against Ctenocephalides felis in a simulated flea-infested environment [J]. Parasite, 2012, 19(2): 153-158.
- [18] Dryden MW, Smith V, Davis WL, et al. Evaluation and comparison of a flumethrin-imidacloprid collar and repeated monthly treatments of fipronil(s)-methoprene to control flea, Ctenocephalides f. felis, infestations on cats for eight months [J]. Parasit Vectors, 2016, 9(1): 287.
- [19] Gentile AG, Sartini JL, Campo MC, et al. Efficacy of Fipronil in the control of the peridomiciliary cycle of Triatoma infestans in an area resistant to Deltamethrin [J]. Cad Saude Publica, 2004, 20(5): 1240-1248.
- [20] Lopes W, Chiummo RM, Vettorato LF, et al. The effectiveness of a fixed-dose combination pour-on formulation of 1.25% fipronil and 2.5% fluazuron against economically important ectoparasites and associated pharmacokinetics in cattle [J]. Parasitol Int, 2017, 66(5): 627-634.
- [21] Cid YP, Ferreira TP, Magalhaes VS, et al. Injectable fipronil for cattle: Plasma disposition and efficacy against Rhipicephalus microplus [J]. Vet Parasitol, 2016, 220: 4-8.
- [22] Ratra GS, Erkkila BE, Weiss DS, et al. Unique insecticide specificity of human homomeric rho 1 GABA(C) receptor [J]. Toxicol Lett, 2002, 129(1-2): 47-53.
- [23] Ratra GS, Kamita SG, Casida JE. Role of human GABA(A) receptor beta3 subunit in insecticide toxicity [J]. Toxicol Appl Pharmacol, 2001, 172(3): 233-240.
- [24] Tingle CC, Rother JA, Dewhurst CF, et al. Fipronil: environmental fate, ecotoxicology, and human health concerns [J]. Rev Environ Contam Toxicol, 2003, 176(1): 1-66.

- [25] Teerlink J, Hernandez J, Budd R. Fipronil washoff to municipal wastewater from dogs treated with spot-on products [J]. *Sci Total Environ*, 2017, 599–600: 960–966.
- [26] Leblanc GA. Crustacean endocrine toxicology: A review [J]. *Ecotoxicology*, 2007, 16(1): 61–81.
- [27] Ki YW, Lee JE, Park JH, *et al.* Reactive oxygen species and mitogen-activated protein kinase induce apoptotic death of SH-SY5Y cells in response to fipronil [J]. *Toxicol Lett*, 2012, 211(1): 18–28.
- [28] Zhang B, Xu Z, Zhang Y, *et al.* Fipronil induces apoptosis through caspase-dependent mitochondrial pathways in *Drosophila* S2 cells [J]. *Pestic Biochem Physiol*, 2015, 119(1): 81–89.
- [29] Gripp HS, Freitas JS, Almeida EA, *et al.* Biochemical effects of fipronil and its metabolites on lipid peroxidation and enzymatic antioxidant defense in tadpoles (*Eupemphix nattereri*: Leiuperidae) [J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2017, 136: 173–179.
- [30] Zaluski R, Kadri SM, Alonso DP, *et al.* Fipronil promotes motor and behavioral changes in honey bees (*Apis mellifera*) and affects the development of colonies exposed to sublethal doses [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2015, 34(5): 1062–1069.
- [31] Roat TC, Carvalho SM, Palma MS, *et al.* Biochemical response of the Africanized honeybee exposed to fipronil [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2017, 36(6): 1652–1660.
- [32] Kairo G, Biron DG, Ben AF, *et al.* Nosema ceranae, Fipronil and their combination compromise honey bee reproduction via changes in male physiology [J]. *Sci Rep*, 2017, 7(1): 8556.
- [33] Zhao X, Yeh JZ, Salgado VL, *et al.* Sulfone metabolite of fipronil blocks gamma-aminobutyric acid- and glutamate-activated chloride channels in mammalian and insect neurons [J]. *J Pharmacol Exp Ther*, 2005, 314(1): 363–373.
- [34] Hainzl D, Cole LM, Casida JE. Mechanisms for selective toxicity of fipronil insecticide and its sulfone metabolite and desulfanyl photoproduct [J]. *Chem Res Toxicol*, 1998, 11(12): 1529–1535.
- [35] Ozoe Y, Yagi K, Nakamura M, *et al.* Fipronil-related heterocyclic compounds: structure-activity relationships for interaction with g-aminobutyric acid and voltage-gated ion channels and insecticidal action [J]. *Pest Biochem Physiol*, 2000, 66(2): 92–104.
- [36] Khan S, Jan MH, Kumar D, *et al.* Fipronil induced spermatotoxicity is associated with oxidative stress, DNA damage and apoptosis in male rats [J]. *Pestic Biochem Physiol*, 2015, 124: 8–14.
- [37] Cravedi JP, Delous G, Zalko D, *et al.* Disposition of fipronil in rats [J]. *Chemosphere*, 2013, 93(10): 2276–2283.
- [38] Badgajar PC, Chandratre GA, Pawar NN, *et al.* Fipronil induced oxidative stress involves alterations in SOD1 and catalase gene expression in male mice liver: Protection by vitamins E and C [J]. *Environ Toxicol*, 2016, 31(9): 1147–1158.
- [39] Badgajar PC, Pawar NN, Chandratre GA, *et al.* Fipronil induced oxidative stress in kidney and brain of mice: protective effect of vitamin E and vitamin C [J]. *Pestic Biochem Physiol*, 2015, 118: 10–18.
- [40] Hurley PM. Mode of carcinogenic action of pesticides inducing thyroid follicular cell tumors in rodents [J]. *Environ Health Perspect*, 1998, 106(8): 437–445.
- [41] De Moraes CR, Bonetti AM, Carvalho SM, *et al.* Assessment of the mutagenic, recombinogenic and carcinogenic potential of fipronil insecticide in somatic cells of *Drosophila melanogaster* [J]. *Chemosphere*, 2016, 165: 342–351.
- [42] Kathage J, Castanera P, Alonso-Prados JL, *et al.* The impact of restrictions on neonicotinoid and fipronil insecticides on pest management in maize, oilseed rape and sunflower in eight EU regions [J]. *Pest Manag Sci*, 2017, 74(1): 88–99.
- [43] Jimenez JJ, Bernal JL, Del NM, *et al.* Sample preparation methods to analyze fipronil in honey by gas chromatography with electron-capture and mass spectrometric detection [J]. *J Chromatogr A*, 2008, 1187(1-2): 40–45.
- [44] Hafeez A, Tawab IA, Iqbal S. Development and validation of an HPLC method for the simultaneous determination of fipronil, chlorfenapyr, and pyriproxyfen in insecticide formulations [J]. *J AOAC Int*, 2016, 99(5): 1185–1190.
- [45] Zhou Y, Xu D, Chen D, *et al.* Determination of fipronil and its metabolites in tea by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2011, 29(7): 656–661.
- [46] Wu X, Yu Y, Xu J, *et al.* Residue analysis and persistence evaluation of fipronil and its metabolites in cotton using high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *PLoS One*, 2017, 12(3): e173690.
- [47] de Toffoli AL, Da MK, Bisinoti MC, *et al.* Development, validation, and application of a method for the GC-MS analysis of fipronil and three of its degradation products in samples of water, soil, and sediment [J]. *J Environ Sci Health B*, 2015, 50(11): 753–759.
- [48] Kaur R, Mandal K, Kumar R, *et al.* Analytical method for determination of fipronil and its metabolites in vegetables using the QuEChERS method and gas chromatography/mass spectrometry [J]. *J AOAC Int*, 2015, 98(2): 464–471.
- [49] Duhan A, Kumari B, Duhan S. Determination of residues of fipronil and its metabolites in cauliflower by using gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2015, 94(2): 260–266.
- [50] Lacroix MZ, Puel S, Toutain PL, *et al.* Quantification of fipronil and its metabolite fipronil sulfone in rat plasma over a wide range of concentrations by LC/UV/MS [J]. *J Chromatogr B*, 2010, 878(22): 1934–1938.
- [51] Kadar A, Faucon JP. Determination of traces of fipronil and its metabolites in pollen by liquid chromatography with electrospray ionization-tandem mass spectrometry [J]. *J Agric Food Chem*, 2006, 54(26): 9741–9746.
- [52] Wang T, Hu J, Liu C. Simultaneous determination of insecticide fipronil and its metabolites in maize and soil by gas chromatography with electron capture detection [J]. *Environ Monit Assess*, 2014, 186(5): 2767–2774.
- [53] Peng XT, Li YN, Xia H, *et al.* Rapid and sensitive detection of fipronil and its metabolites in edible oils by solid-phase extraction based on humic acid bonded silica combined with gas chromatography with electron capture detection [J]. *J Sep Sci*, 2016, 39(11): 2196–2203.
- [54] Jimenez JJ, Bernal JL, Del NM, *et al.* Comparative study of sample preparation procedures to determine fipronil in pollen by gas chromatography with mass spectrometric and electron-capture detection [J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1146(1): 8–16.
- [55] Lao W, Tsukada D, Greenstein DJ, *et al.* Analysis, occurrence, and toxic

- potential of pyrethroids, and fipronil in sediments from an urban estuary [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2010, 29(4): 843–851.
- [56] Memahen RL, Strynar MJ, Dagnino S, *et al.* Identification of fipronil metabolites by time-of-flight mass spectrometry for application in a human exposure study [J]. *Environ Int*, 2015, 78: 16–23.
- [57] Vasylieva N, Ahn KC, Barnych B, *et al.* Development of an immunoassay for the detection of the phenylpyrazole insecticide fipronil [J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 49(16): 10038–10047.
- [58] Liu X, Yan C, Dong J, *et al.* Poly- and monoclonal antibody-based ELISAs for fipronil [J]. *J Agric Food Chem*, 2007, 55(2): 226–230.
- [59] Yang M, Kostov Y, Bruck HA, *et al.* Carbon nanotubes with enhanced chemiluminescence immunoassay for CCD-based detection of Staphylococcal enterotoxin B in food [J]. *Anal Chem*, 2008, 80(22): 8532–8537.
- [60] Liu Z, Wei X, Ren K, *et al.* Highly efficient detection of paclitaxel in environmental water and soil samples by time-resolved fluoroimmunoassay [J]. *Sci Total Environ*, 2016, 569–570: 1629–1634.
- [61] Majima K, Fukui T, Yuan J, *et al.* Quantitative measurement of 17 beta-estradiol and estriol in river water by time-resolved fluoroimmunoassay [J]. *Anal Sci*, 2002, 18(8): 869–874.
- [62] Yang XD, Zhang GP, Wang FY, *et al.* Development of a colloidal gold based strip test for the detection of chlorothalonil residues in cucumber [J]. *Food Agric Immunol*, 2015, 26(5): 729–737.
- [63] Zhi AM, Li BB, Liu QT, *et al.* Development of a lateral-flow immunochromatographic test device for the rapid detection of difloxacin residues [J]. *Food Agric Immunol*, 2010, 21(4): 335–345.
- [64] Sun Y, Xing G, Yang J, *et al.* Development of an immunochromatographic test strip for simultaneous qualitative and quantitative detection of ochratoxin A and zearalenone in cereal [J]. *J Sci Food Agric*, 2016, 96(11): 3673–3678.
- [65] Yao J, Sun Y, Li Q, *et al.* Colloidal gold-McAb probe-based rapid immunoassay strip for simultaneous detection of fumonisins in maize [J]. *J Sci Food Agric*, 2017, 97(7): 2223–2229.
- [66] Yang XD, Wang FY, Song CM, *et al.* Establishment of a lateral flow colloidal gold immunoassay strip for the rapid detection of estradiol in milk samples [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2015, 64(4): 88–94.
- [67] Wang Y, Deng R, Zhang G, *et al.* Rapid and sensitive detection of the food allergen glycinin in powdered milk using a lateral flow colloidal gold immunoassay strip test [J]. *J Agric Food Chem*, 2015, 63(8): 2172–2178.
- [68] Wang Y, Li ZZ, Pei YF, *et al.* Establishment of a lateral flow colloidal gold immunoassay strip for the rapid detection of soybean allergen  $\beta$ -conglycinin [J]. *Food Anal Methods*, 2017, 10(7): 2429–2435.

(责任编辑: 姜 珊)

### 作者简介



胡晓飞, 博士, 研究员, 主要研究方向为动物营养, 食品饲料免疫学快速检测技术。

E-mail: huxf1972@126.com