

食品中拟除虫菊酯类农药残留检测前处理技术研究进展

舒小桂, 张媚玉, 贺利民*

(华南农业大学兽医学院, 国家兽药残留基准实验室, 广州 510642)

摘要: 拟除虫菊酯类农药是一类高效、低毒、广谱杀虫剂, 大量用于农业生产, 其残留广泛分布于食物链中, 对人类的食品安全构成威胁。随着人类生活水平的提高, 人们对食品质量安全愈加重视。因此, 建立各种食品基质中拟除虫菊酯类农药残留量可靠的分析测定方法十分必要。而在整个样品分析过程中, 前处理环节是瓶颈。本文重点对近年来不同基质源食品中拟除虫菊酯类农药残留分析的样品前处理技术和方法进行综述, 主要总结了植物源食品(水果、蔬菜和食用油等)和动物源食品(肉、蛋、奶以及水产品等)基质中菊酯类农药残留提取、净化和富集等前处理步骤, 同时, 对常用的前处理方法的优点和限制因素进行了比较, 并对具有发展前景的前处理技术进行了展望。

关键词: 拟除虫菊酯类农药; 前处理技术; 残留

Advances in pretreatment of pyrethroid residues in foodstuffs

SHU Xiao-Gui, ZHANG Mei-Yu, HE Li-Min*

(National Reference Laboratory of Veterinary Drug Residues, College of Veterinary Medicine, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

ABSTRACT: Pyrethroid pesticides are highly effective, low-toxic and broad-spectrum pesticides, which are widely used in agricultural production. Their residues are widely distributed in the food chain and pose a threat to human food safety. With the improvement of human living standard, people pay more and more attention to food quality and safety. Therefore, it is necessary to establish a reliable method for the determination of pyrethroid pesticide residues in various food substrates. In the whole process of sample analysis, pretreatment is the bottleneck. This paper reviewed the techniques and methods of sample pretreatment for the analysis of pyrethroid pesticide residues in food from different matrix sources in recent years, mainly summarized the extraction, purification and enrichment of pyrethroid pesticide residues in plant-derived food (fruits, vegetables and edible oils) and animal-derived food (meat, eggs, milk and aquatic products). At the same time, this paper compared the advantages and limitations of the common pretreatment methods, and also discussed the prospect of the pretreatment techniques.

KEY WORDS: pyrethroid pesticides; pretreatment techniques; residues

基金项目: 广州市科技计划重点项目(201804020019)、以农业领域为单元的广东省现代农业产业共性关键技术研发创新团队建设项目(农产品质量安全)(2019KJ130)

Fund: Supported by Guangzhou Science and Technology Key Project (201804020019), and Guangdong Provincial Generic Key Technology Research and Development Innovation Team Construction Project in the Agricultural Field (Quality Safety of Agricultural Products)(2019KJ130)

***通讯作者:** 贺利民, 研究员, 主要研究方向为食品质量安全分析检测技术研究。E-mail: liminokhe@scau.edu.cn

***Corresponding author:** HE Li-Min, Professor, College of Veterinary Medicine, South China Agricultural University, Wushan Road, Tianhe District, Guangzhou 510642, China. E-mail: liminokhe@scau.edu.cn

1 引言

拟除虫菊酯类农药是一类人工合成的广谱性杀虫剂,具有对哺乳动物低毒和环境中易降解等特点^[1]。因此,在实际生产、生活中,拟除虫菊酯类农药应用广泛,主要用于室内、农业及林业害虫等防治工作。在集约化养殖过程中,为控制环境害虫和防治动物体外寄生虫,通常使用高效、低毒的拟除虫菊酯类杀虫剂,这样动物不可避免地会接触和吸入这类农药,从而可能造成农药在食品动物中残留,甚至超标^[2]。此外,饲喂了经过这类杀虫剂处理的饲料,也可能导致其在食品动物体内二次残留,对人类健康构成潜在威胁^[3,4]。

根据拟除虫菊酯类农药的化学结构,可将其简单地分为 2 种类型;具有环丙烷羧酸结构的 I 型,以及具有 α 氰基结构的 II 型^[5]。拟除虫菊酯类农药主要作用于钠离子通道,通过延迟钠离子门控通道的关闭,使得钠离子持续流入,导致电信号重复发射,引起虫体感觉异常^[6]。由于 II 型拟除虫菊酯类农药还能影响电压依赖性氯离子通道,所以这可能是造成 II 型比 I 型显示更强毒性的原因。拟除虫菊酯类农药的杀虫机制除了通过对昆虫的神经系统进行改变以外,还由于昆虫自身的体型小,体温低,代谢速率慢等原因造成的^[6,7]。虽然拟除虫菊酯类杀虫剂在控制无脊椎害虫扮演着重要的角色,但植物和环境中残留的拟除虫菊酯类农药对某些有益昆虫和非目标生物如水生生物表现出极端毒性^[8,9]。例如,蜜蜂在传播花粉过程中接触到残留于植物上的菊酯类农药,在低剂量下仍对蜜蜂表现神经毒性,这可能是导致蜜蜂种群衰弱的重要原因之一^[10]。有研究表明,通过斑马鱼胚胎模型系统发现拟除虫菊酯类农药在高剂量下会导致其心包水肿和轻度致畸,在低剂量下可观察到体轴蜷缩和痉挛^[11]。

由于拟除虫菊酯类杀虫剂的广泛使用及其亲脂特性,导致其易在自然生态系统中发生生物富集^[8]。Li 等^[12]和 Chang 等^[13]分别报道了此类农药在底栖无脊椎动物和蚯蚓体内生物积累的现象。随着集约化农业模式的广泛应用,菊酯类杀虫剂等农药在食品中的出现频率越来越高,长期接触这些农药可导致慢性中毒,出现头痛,头晕和恶心等症状^[9]。近年来,有研究表明,职业性地接触此类杀虫剂可能会导致工作人员机体发生基因突变,免疫紊乱和氧化应激的症状^[14];而非职业性接触可能导致心脏病,精子 DNA 损伤和精液质量低等^[15,16]。此外,通过对中国杭州 9~15 岁女孩进行问卷调查及监测尿液中拟除虫菊酯代谢物的情况,发现拟除虫菊酯类农药的存在具有引起女孩性成熟延迟的风险^[17]。Tang 等^[18]和 Giampreti 等^[19]的报道中,分别发现一名 25 岁女性和一名 19 个月大的女婴在接触拟除虫菊酯类杀虫剂之后均出现中毒症状。

因此,为保障食品质量和人类健康,对食品中拟

除虫菊酯类农药残留进行有效监控非常重要。鉴于在整个样品分析检测过程中,样品的前处理过程既重要也是瓶颈环节,本文综述了近年来食品基质中拟除虫菊酯类农药残留分析中的样品前处理技术和方法,主要从植物源和动物源食品基质展开阐述。其中,植物源性食品基质中主要介绍 QuEChERS(quick, easy, cheap, effective, rugged, safe)、固相萃取(solid phase extraction, SPE)、分散液-液微萃取(dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME)等前处理技术和方法;动物源性食品基质中主要介绍加速溶剂萃取(accelerated solvent extraction, ASE)、凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography, GPC)、分散固相萃取(dispersive solid phase extraction, d-SPE)等的前处理技术和方法,以期食品中拟除虫菊酯类农药残留进行有效监控提供参考。

2 样品前处理方法

2.1 植物源食品基质的前处理

植物源性食品是指以植物的种子、果实或组织部分为原料,直接或加工后为人类提供能量的一类物质,主要有谷物、新鲜的水果蔬菜及其制品、茶叶等。

2.1.1 QuEChERS 法

QuEChERS 方法最初由 Anastasiades 等^[20]用于水果和蔬菜中多种农药残留的同步提取、净化。它综合了传统液-液萃取(liquid-liquid extraction, LLE)和 SPE 方法,首先使用有机溶剂(乙腈)和无机盐(如无水硫酸钠, Na_2SO_4)对样品进行均质提取,随后选择合适的吸附剂(如 C_{18} 、N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)和石墨化炭黑(graphitized carbon black, GCB)等)净化上清液^[1,9]。

Shen 等^[21]采用 QuEChERS 法对大蒜、洋葱、葱和辣椒中的 17 种拟除虫菊酯类残留物进行提取、净化,经负化学电离模式气相色谱-串联质谱检测,方法检测限和回收率分别为 0.02~6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 54.0%~129.8%。Zhang 等^[22]对传统 QuEChERS 方法中萃取溶剂、吸附剂材料以及分散材料进行了优化,采用 1%乙酸乙腈和氯化钠(NaCl)提取,PSA 和 GCB 进行净化,经气相色谱电子捕获检测分析以确证在青辣椒、红辣椒和脱水红辣椒中的 8 种拟除虫菊酯类农药残留。结果显示在红辣椒和青辣椒中,方法定量限是 0.004~0.04 mg/kg ,脱水红辣椒是 0.04~0.5 mg/kg ,三者平均回收率 79.0%~104%。

2.1.2 SPE 技术

SPE 是一种集样品的分离、纯化和浓缩为一体的前处理技术,其操作简单、方便,减少了有机溶剂的使用。通常,在实际应用过程中,往往会根据基质的不同以及分析物特性,选择合适的 SPE 小柱对样品进行处理,从而提高分析物的回收率和净化效果。

曲粟等^[23]采用丙酮和正己烷等比混合提取茶叶、大米、苹果、花菜等 11 种植物源性食品中的 20 种拟除虫菊

酯类杀虫剂残留, 经活性炭 SPE 小柱进行净化, 经气相色谱-三重四极杆质谱检测, 方法的平均回收率 75.2%~107%, 方法检测限达 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 定量限为 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。Wu 等^[24]用乙腈提取水稻中的 10 种拟除虫菊酯类农药残留, 经无水硫酸镁 (MgSO_4) 和 NaCl 盐析, Florisil SPE 小柱进行净化, 采用气相色谱-串联质谱进行检测, 该方法的检测限在 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 以下, 方法的平均回收率 75.0%~115.5%。李妍等^[25]用乙腈提取糙米中的 9 种拟除虫菊酯类农药残留, 采用 C_{18} SPE 小柱净化, 经气相色谱-质谱联用分析检测, 方法回收率在 79.9%~122.8%。在优化提取试剂时, 发现相比于丙酮和正己烷, 乙腈作为提取试剂对色素和脂肪等非极性成分的提取相对较小; 相比于氧化铝 (Al_2O_3) SPE 小柱, C_{18} 小柱所需的溶剂较少, 净化效果较好。Xu 等^[26]用乙腈提取, GCB/氨基 SPE 小柱净化, 气相色谱电子捕获检测器测定豇豆中的 8 种农药残留物, 在 3 种加标水平下测定方法回收率为 76.6%~107.0%, 每种农药的定量限为 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.1.3 DLLME 方法

Rezaee 等^[27]开发的 DLLME 方法, 主要采用非水溶性萃取溶剂和水溶性极性分散剂溶剂的混合物对含水样品进行前处理。虽然 DLLME 方法具有操作简单、快速、有机试剂用量较少、成本低和预浓缩因子高等诸多优点, 但是它的净化效果不理想。为了更好地对复杂基质中的农药进行分析检测, 有关将 2 种前处理方法进行联用的报道越来越多。SPE-DLLME 是一种结合了高净化率和高富集因子的前处理技术。Shamsipur 等^[28]采用 SPE-DLLME 技术提取了果汁中的氯菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯等 19 种农药残留, 系统优化了 SPE 过程中样品溶液的流速、pH、上样体积、洗脱溶剂组成与洗脱体积, 并对 DLLME 中提取试剂类型、体积, 盐效应以及提取时间和离心速度等条件进行了探索, 最后建立的方法稳定、可靠, 检测限低。Zhu 等^[29]采用 SPE-DLLME 前处理技术对玉米和小麦中的 8 种拟除虫菊酯类农药进行提取、净化, 对 Florisil SPE 过程的洗脱试剂组成以及 DLLME 中的不同萃取溶剂的类型、体积和添加 NaCl 的量进行优化, 最终选择体积比为 8:2 的正己烷和丙酮作为洗脱剂, 50 μL 的氯苯作为萃取溶剂效果较好。Zhang 等^[30]根据不同的果汁样品, 采用了 2 种前处理方法; 对于简单基质(苹果、梨、葡萄和桃)的果汁采用 DLLME 技术; 对于复杂基质(橙子、柠檬、猕猴桃和芒果)采用 QuEChERS-DLLME 方法进行前处理。本研究对可能影响 DLLME 和 QuEChERS-DLLME 的因素, 如萃取溶剂和分散溶剂的类型和体积、超声时间、盐浓度、涡旋和离心时间进行了仔细地研究。两种优化的前处理方法各自获得了可接受的准确度与精密性。

2.1.4 其他方法

用于低脂含量的植物源食品中拟除虫菊酯类农药残留分析测定的前处理方法还有很多。如通过改变使用温度、

离子强度或者 pH 值等条件实现萃取的均相液-液微萃取 (homogeneous liquid-liquid microextraction, HLLME) 技术, 将新鲜水果、蔬菜及果汁中的拟除虫菊酯残留物从均相溶液中萃取至提取溶剂中^[31]; 通过向玉米、苹果等样品加入无水 Na_2SO_4 除水后, 直接添加提取溶剂甲醇, 进行超声辅助乳化萃取^[32]。Wang 等^[33]考虑到大多数 DLLME 应用主要局限于液体样品, 开发了一种将微波辅助提取 (microwave-assisted extraction, MAE) 与超声波辅助分散液-液微萃取 (ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction, UADLLME) 相结合的前处理方法(命名为 MAE-UADLLME), 应用于荔枝中拟除虫菊酯类农药残留的提取、净化, 在 MAE 的辅助下, UADLLME 提取目标分析物的同时还能完成样品的净化。这些方法的开发均在一定程度上提高了不同基质中拟除虫菊酯类农药的提取效率。

2.2 动物源食品基质的前处理

动物源性食品是指动物来源的食品, 主要包括畜禽肉、蛋、奶及其制品、蜂蜜、水产品等。动物源性食品含脂量较植物源食品高, 分离提取拟除虫菊酯所采用的方法往往是根据被检测的基质来选择^[9]。

2.2.1 ASE 技术

ASE 技术是一种在较高温度和压力下用溶剂萃取固体或半固体样品的前处理方法。因其能在减少溶剂消耗的同时, 还能更快地进行批量样品的提取而受到欢迎。

Castillo 等^[1]以二氯甲烷: 丙酮作为 ASE 萃取溶剂, 提取肉类、内脏、鱼类、贝类和乳制品基质中的脂质部分; 使用 18% 正己烷乙腈溶液作为 ASE 萃取溶剂提取脂质中亲脂性的农药残留物, 结果表明该方法能降低大部分色谱干扰、色谱图更清晰、定量更容易。Chiesa 等^[34]采用“在线”ASE 方法提取有机蜂蜜中 53 种农药残留物, 评价了己烷: 乙酸乙酯和 Florisil 以及乙腈和 PSA 分别作为 ASE 的萃取溶剂和净化吸附剂, 结果表明后者具有更好的重现性, 且拟除虫菊酯类农药的回收率大多数在 70%~120%。

2.2.2 GPC 方法

GPC 方法常用于从较高分子量的基质组分中分离农药残留物, 可实现农药多残留自动提取和净化^[9]。Wu 等^[35]采用 Extrelut 20 柱用乙腈提取猪肉、牛肉、鸡肉和鱼肉中残留的拟除虫菊酯类农药, 随后, 使用环己烷/乙酸乙酯作为流动相, 在装有 Bio-Beads S-X3 的 GPC 柱上进行净化, 最后采用气相色谱-质谱联用仪分析。结果表明, 该方法线性良好, 拟除虫菊酯类农药的回收率在 84%~99% 之间。然而, David 等^[36]在采用 GPC 分析动物脂肪的过程中发现, GPC 净化过程中损失的化合物主要是高分子量的拟除虫菊酯类农药。虽然 GPC 可以提取多种菊酯类农药残留物, 但是由于干扰峰的出现可能导致拟除虫菊酯类农药的定量不准确, 特别是在脂肪含量高的基质中容易发生^[37]。在使用 GPC 处理含脂量较高的样品时, 不仅需要额外的净化步骤来满

足仪器分析的要求, 还需要大量的有机试剂来纯化样品提取物^[1]。这些原因促使分析研究者寻找 GPC 的替代方法, 在提高回收率的同时可以减少有机溶剂的使用。

2.2.3 d-SPE 技术

d-SPE 是一种将吸附剂材料添加到萃取物中除去杂质的技术, 具有操作简单, 溶剂用量少, 安全等优点^[38]。这种方法多被用于净化液体样品, 现有许多不同的 d-SPE 吸附剂可用于样品的净化、富集, 常用的有 PSA、C₁₈、GCB 和 Florisil 等吸附剂^[9]。曹军等^[39]以冰乙酸-乙腈溶液为萃取溶剂, 采用 PSA、C₁₈ 和 GCB 作吸附材料, 其中, PSA 可有效去除提取液中的脂肪酸、糖类、酚类以及较强极性色素等成分, GCB 有效去除弱极性的色素, C₁₈ 则用于去除油类杂质。随后, 采用气相色谱-电子捕获检测器测定银鱼中两种不同浓度的 6 种拟除虫菊酯类农药残留, 方法的回收率在 82.9%~106.1%。Centre 等^[38]开发了一种 d-SPE 吸附剂, 将具有强吸附力的多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNT)与无水 MgSO₄ 混合对牛奶中的氟氯氰菊酯等 5 种菊酯类目标物进行净化、富集。在优化好的前处理条件下, 该方法具有较高的灵敏度和较好的回收率。

2.2.4 SPE 技术

SPE 的操作简便, 固定相材料多样, 能满足动物源各种基质中目标分析物的提取、净化和富集的要求而被广泛应用。李小桥等^[40]采用中性 Al₂O₃ 层析柱对牛肉样品中的拟除虫菊酯类农药进行净化, 氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯等 7 种农药的平均回收率在 80%~108%。Amendola 等^[41]则采用 C₁₈ SPE 小柱对以肉、奶酪和鱼为原料制备的婴儿食品实现了有效净化。贺小雨等^[42]采用乙腈提取鳗鱼样品中的溴氰菊酯等 21 种农药残留物, 提取液先进行冷冻过滤除脂, 随后经氨基 SPE 小柱进行净化, 取得理想结果。近年也有采用多种净化方法进行偶联的报道。Stefanelli 等^[43]在分析牛肉中的农药残留物时, 采用了多种吸附剂净化方法。通过将自动提取器萃取的提取液引入由 Extrelut NT3 玻璃柱与 Sep-Pack C₁₈ 柱和 Florisil 小柱组成的偶联净化系统中, 对拟除虫菊酯类农药等残留物进行提取、净化。但对于动物源食品中拟除虫菊酯类农药残留分析, 采用碱性 Al₂O₃ 与 C₁₈ 偶联对样品进行净化的前处理方法文献报道较多, 总体净化效果都良好^[4,44,45]。

2.2.5 其他方法

为了更好地从不同动物源性食品基质中提取不同农药残留物, 一些其他技术也被应用于样品的前处理过程, 如基质分散固相萃取(matrix solid phase dispersion, MSPD) 作为 SPE 的进一步发展, 由于其具有明显节省溶剂消耗的优势, 被认为是一项有应用前景的前处理技术^[46]。Hildmann 等^[47]开发了一种样品前处理方法, 用于鸡蛋样品中 178 种农药的残留分析。该方法通过量化的无水 Na₂SO₄、海砂与一定量的样品研磨混合进行 MSPD 萃取。

低温净化法是利用亲脂性基质成分在低温凝固析出而从样品中去除^[9]。由于大多数脂质在-20 °C 条件下会从溶剂中凝固出来, 低温除脂方法在高脂肪食品基质中的多药物残留分析中应用广泛。由于动物性食品基质的复杂性, 前处理技术和方式多种多样。植物源食品基质中的 QuEChERS 法^[48-51]和 MAE 技术^[52,53]等也广泛采用。

2.3 新的样品前处理方法

为了进一步提高净化效果和方法的灵敏度, 也开发了一些新的前处理方法。

分子印迹聚合物(molecularly imprinted polymers, MIPs) 是一种具有对某一种(类)目标分析物具有特异性识别和选择性吸附功能的高分子聚合物材料, 与传统的吸附剂材料相比具有众多优点, 如对目标物显示出更优的提取和净化效果、使用时间长和重现性好等^[36]。MIPs 制备流程一般为: 首先, 将模板和单体混合, 在选定的溶剂中形成稳定的预聚合复合物; 其次, 在合适的交联剂存在下引发聚合; 最后, 从合成的聚合物中移除模板分子, 留下特异性空腔, 其能够选择性地从复杂混合物中萃取、分离、净化和富集原目标分析物或其类似结构物质^[54]。近年来, MIPs 在食品和环境基质中菊酯类农药残留分析检测方面的应用越来越多。Shi 等^[55]通过使用氯氰菊酯作为模板分子, 开发了一种可以同时检测 6 种拟除虫菊酯类杀虫剂表现良好选择性与富集能力的 MIP, 将合成的 MIP 制成分子印迹固相萃取(molecularly imprinted solid phase extraction, MISPE)小柱, 与气相色谱-电子捕获检测相结合, 成功地对水产养殖海水中的 6 种拟除虫菊酯类杀虫剂残留进行了测定。Gao 等^[56]通过将分子印迹和荧光技术进行组合, 以三氟氯氰菊酯为模板, 采用沉淀聚合法合成了一种新型荧光分子聚合物(fluorescent molecularly imprinted polymer, F-MIP)微球, 成功应用于蜂蜜中超痕量菊酯类农药残留的特异性富集。

原位分析是一种采用现代技术, 就地对物质某一指定区域内目标分析物的成分、含量和分布情况进行分析的手段; 活体分析是一种获取生命体内时空动态化学信息的重要方法; 固相微萃取(solid phase microextraction, SPME) 是一种能一步完成对目标分析物的采集、提取、净化和富集的技术, 适合原位活体样品的制备^[57]。原位活体固相微萃取技术较传统前处理方法优势突出, 如样品用量少、操作简便、耗时短、能捕获样品中不稳定易降解的目标分子等^[58]。Hou 等^[59]开发了一种表面增强拉曼光谱(surface enhanced raman spectroscopic, SERS)的原位分析方法, 用于快速检测和鉴别鲜茶叶和苹果皮表面的拟除虫菊酯等多种农药, 其中鲜茶叶中检测限为 0.25~0.5 mg/kg, 苹果皮中检测限为 0.01~0.02 mg/kg。

用于各类食品基质中拟除虫菊酯类农药残留的分析的前处理方法汇总见表 1。

表 1 食品基质中拟除虫菊酯残留物前处理方法
Table1 Pretreatment method of pyrethroid residues in food matrix

基质	萃取试剂	萃取	净化	文献
肉类、肝脏、鱼类、贝类、乳制品、蛋	二氯甲烷:丙酮(1:1, V:V)	ASE	d-SPE(MgSO ₄ +C ₁₈ +PSA)	[1]
牛肉、鸡肉、鸡蛋、鱼、牛奶	己烷: 二氯甲烷(2:1, V:V)	超声辅助萃取	SPE(C ₁₈ & Al ₂ O ₃)	[4]
蜂蜜	乙腈	QuEChERS	—	[10]
大蒜、洋葱、葱、辣椒	1%乙酸乙腈	QuEChERS	—	[21]
茶叶、大米、苹果、花菜等	丙酮: 正己烷(1:1, V:V)	SPE(活性炭)	—	[23]
水稻	乙腈	SPE(Florisil)	—	[24]
糙米	乙腈	SPE (C ₁₈)	—	[25]
豇豆	乙腈	SPE(GCB/氨基)	—	[26]
蜂蜜、牛奶、果汁	氯苯	SPE-DLLME	—	[28]
玉米、小麦	乙腈: 水(4:1, V:V)	SPE-DLLME	—	[29]
果汁	四氯化碳	QuEChERS & QuEChERS-DLLME	—	[30]
水果、果汁	新戊酸	HLLME	—	[31]
荔枝	氯苯	MAE-UADLLME	—	[33]
有机蜂蜜	乙腈	ASE(PSA)	—	[34]
猪肉、牛肉、鸡肉、鱼肉	乙腈	ASE(Extrelut 20 硅藻土)	GPC(Bio-Beads S-X3)	[35]
植物油、动物脂肪	环己烷	—	GPC	[36]
鸡蛋	己烷: 丙酮(95:5, V:V)	磁力搅拌辅助萃取	LLE(Extrelut NT3) & SPE (C ₁₈)	[37]
牛奶	乙腈	超声辅助萃取	d-SPE (MWCNT & MgSO ₄)	[38]
银鱼	1%乙酸乙腈	—	d-SPE(C ₁₈ +GCB+PSA)	[39]
牛肉	乙腈	—	SPE(Al ₂ O ₃)	[40]
婴儿配方食品(兔肉、鸡肉、牛肉、鱼肉、奶酪)	乙腈	UltraTurraxT25 辅助萃取	SPE(C ₁₈)	[41]
鳗鱼	乙腈	—	低温 & SPE(氨基)	[42]
牛肉	丙酮: 乙腈(1:1, V:V)	SER148 自动提取器	LLE& SPE (C ₁₈ & Florisil)	[43]
野生河鱼	己烷: 二氯甲烷(2:1, V:V)	超声辅助萃取	SPE(Al ₂ O ₃ & C ₁₈)	[44]
牛奶	己烷: 二氯甲烷(2:1, V:V)	超声辅助萃取	SPE(Al ₂ O ₃ & C ₁₈)	[45]
小麦	乙酸: 乙腈(5:95, V:V)	—	MSPD	[46]
鸡蛋	环己烷: 乙酸乙酯(1:1, V:V)	MSPD	小规模 GCP & SPE (C ₁₈ & PSA)	[47]
鱼类、贝类	1%乙酸乙腈	QuEChERS	—	[48]
高脂肪猪肉、全脂牛奶	乙腈	QuEChERS	低温	[50]
鱼组织	乙腈	QuEChERS	—	[51]
海豚肝脏	己烷: 二氯甲烷(2:1, V:V)	超声辅助萃取	SPE(C ₁₈ & Al ₂ O ₃)	[52]
海豚脂肪、肌肉	己烷: 二氯甲烷(2:1, V:V)	超声辅助萃取	SPE(C ₁₈ & Al ₂ O ₃)	[53]
鲜茶叶、苹果皮	—	SERS	—	[59]

3 总结与展望

对食品中拟除虫菊酯类农药残留物进行痕量分析,往往涉及到复杂的样品前处理步骤。虽然近年来优化和开发了许多简单、快速和有效的前处理方法用于各类食品基质中拟除虫菊酯类农药残留的分析,但脂肪组织等复杂基质仍是具有挑战性的分析基质,需要选择性更高的样品前处理技术才能有效提取、净化和富集其中的目标分析物。MISPE 吸附剂是一种具有对特定目标分子具有高特异性识别和选择性吸附的功能性高分子聚合物材料,与传统的 SPE 相比具有很多优点。因此,建议在关注节省人力资源和时间消耗的同时,从绿色环保且可重复利用的样品前处理思路出发,研发更有效地从复杂食品基质中提取分离农药残留物的新方法。在动物源食品中拟除虫菊酯类农药残留前处理方法和技术的研究中,基于 MIP 吸附剂的各种前处理手段和技术值得大力研究开发。

参考文献

- Castillo M, Carbonell E, González C, *et al.* Pesticide residue analysis in animal origin food: procedure proposal and evaluation for lipophilic pesticides [M]. Intech Open, 2012.
- 吴卫东, 林黎, 蓝芳, 等. 气相色谱-质谱法检测食品中甲氧菊酯的残留量[J]. 江西农业学报, 2012, 24(8): 73-76.
Wu WD, Lin L, Lan F, *et al.* Determination of fenpropathrin residues in food by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Jiangxi J Agric Sci, 2012, 24(8): 73-76.
- LeDoux M. Analytical methods applied to the determination of pesticide residues in foods of animal origin. A review of the past two decades [J]. J Chromatogr A, 2011, 1218(8): 1021-1036.
- Dallegre A, Pizzolato TM, Barreto F, *et al.* Methodology for trace analysis of 17 pyrethroids and chlorpyrifos in foodstuff by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Anal Bioanal Chem, 2016, 408(27): 7689-7697.
- Akelma H, Kilic ET, Salik F, *et al.* Pyrethroid intoxication: A rare case report and literature review [J]. Niger J Clin Pract, 2019, 22: 442-444.
- Bradberry SM, Cage SA, Alex T. Proudfoot poisoning due to pyrethroids [J]. Toxicol Rev, 2005, 24(2): 93-106.
- Iyyadurai R, Peter JV, Immanuel S, *et al.* Organophosphate-pyrethroid combination pesticides may be associated with increased toxicity in human poisoning compared to either pesticide alone [J]. Clin Toxicol, 2014, 52(5): 538-541.
- Palmquist K, Salatas J, Fairbrother A. Pyrethroid insecticides: Use, environmental fate, and ecotoxicology [M]. Intech Open, 2012.
- Tuck S, Furey A, Crooks SRH, *et al.* A review of methodology for the analysis of pyrethrin and pyrethroid residues in food of animal origin [J]. Food Addit Contam A, 2018, 35: 911-940.
- Paradis D, Géraldine B, Bonmatin JM, *et al.* Sensitive analytical methods for 22 relevant insecticides of 3 chemical families in honey by GC-MS/MS and LC-MS/MS [J]. Anal Bioanal Chem, 2014, 406(2): 621-633.
- Demicco A, Cooper KR, Richardson JR, *et al.* Developmental neurotoxicity of pyrethroid insecticides in zebrafish embryos [J]. Toxicol Sci, 2010, 113(1): 177-186.
- Li HZ, Cheng F, Wei YL, *et al.* Global occurrence of pyrethroid insecticides in sediment and the associated toxicological effects on benthic invertebrates: an overview [J]. J Hazard Mater, 2017, 324: 258-271.
- Chang J, Wang YH, Wang HL, *et al.* Bioaccumulation and enantioselectivity of type I and type II pyrethroid pesticides in earthworm [J]. Chemosphere, 2016, 144: 1351-1357.
- El-Okda ES, Abdel-Hamid AA, Hamdy AM. Immunological and genotoxic effects of occupational exposure to α -cypermethrin pesticide [J]. Int J Occup Med Environ Health, 2017, 30(4): 603-615.
- Parente CET, Lestayo J, Guida YS, *et al.* Pyrethroids in chicken eggs from commercial farms and home production in Rio de Janeiro: Estimated daily intake and diastereomeric selectivity [J]. Chemosphere, 2017, 184: 1261-1269.
- Han JJ, Zhou LQ, Luo M, *et al.* Nonoccupational exposure to pyrethroids and risk of coronary heart disease in the Chinese population [J]. Environ Sci Technol, 2016, 51(1): 664-670.
- Ye XQ, Pan WY, Zhao YH, *et al.* Association of pyrethroids exposure with onset of puberty in Chinese girls [J]. Environ Pollut, 2017, 227: 606-612.
- Tang WX, Wang D, Wang JQ, *et al.* Pyrethroid pesticide residues in the global environment: An overview [J]. Chemosphere, 2018, 191: 990-1007.
- Giampreti A, Lampati L, Chidini G, *et al.* Recurrent tonic-clonic seizures and coma due to ingestion of type I pyrethroids in a 19-month-old patient [J]. Clin Toxicol, 2013, 51(6): 497-500.
- Anastassiades M, Scherbaum E, Bertsch D. Validation of a simple and rapid multiresidue method (QuEChERS) and its implementation in routine pesticide analysis [C]. MGPR Symposium, Aix en Provence, France, 2003: 1-7.
- Shen CY, Cao XW, Shen WJ, *et al.* Determination of 17 pyrethroid residues in troublesome matrices by gas chromatography/mass spectrometry with negative chemical ionization [J]. Talanta, 2011, 84(1): 141-147.
- Zhang YP, Hu DY, Zeng S, *et al.* Multiresidue determination of pyrethroid pesticide residues in pepper through a modified QuEChERS method and gas chromatography with electron capture detection [J]. Biomed Chromatogr, 2016, 30(2): 142-8.
- 曲粟, 李优, 曾静, 等. 气相色谱-三重四极杆质谱法测定植物源性食品中 20 种拟除虫菊酯类农药残留[J]. 色谱, 2017, 35(7): 778-784.
Qu L, Li Y, Zeng J, *et al.* Determination of 20 pyrethroid pesticide residues in plant-derived foods by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2017, 35(7): 778-784.
- Wu L, Cao ZY, Mou RX, *et al.* Determination of 10 pyrethroids pesticide residues in rice by GC-MS-MS [J]. Agric Sci Technol, 2017, 18(8): 1526-1530.
- 李妍, 董伟峰, 王璇, 等. 气相色谱-质谱联用法测定糙米中 9 种拟除虫菊酯的残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(1): 65-71.
Li Y, Dong WF, Wang X, *et al.* Determination of 9 pyrethroids residues in brown rice by gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2015, 6(1): 65-71.
- Xu Z, Huan ZB, Luo JH, *et al.* Simultaneous determination of eight

- pesticide residues in cowpeas by GC-ECD [J]. *J Chromatogr Sci*, 2016, 55(1): 1–6.
- [27] Rezaee 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.
- [28] Shamsipur M, Yazdanfar N, Ghambarian M. Combination of solid-phase extraction with dispersive liquid-liquid microextraction followed by GC-MS for determination of pesticide residues from water, milk, honey and fruit juice [J]. *Food Chem*, 2016, 204: 289–297.
- [29] Zhu XD, Jia CH, Zheng ZT, *et al.* Solid-phase extraction combined with dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of pyrethroid pesticides in wheat and maize samples [J]. *J Sep Sci*, 2016, 39(23): 4621–4628.
- [30] Zhang YH, Zhang XL, Jiao BN. Determination of ten pyrethroids in various fruit juices: comparison of dispersive liquid-liquid microextraction sample preparation and QuEChERS method combined with dispersive liquid-liquid microextraction [J]. *Food Chem*, 2014, 159: 367–373.
- [31] Torbati M, Farajzadeh MA, Torbati M, *et al.* Development of salt and pH-induced solidified floating organic droplets homogeneous liquid-liquid microextraction for extraction of ten pyrethroid insecticides in fresh fruits and fruit juices followed by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2018, 176: 565–572.
- [32] 赵玲钰, 王姣姣, 高文惠. 三氟氯氧菊酯分子印迹固相萃取膜的制备及其在食品检测中的应用[J]. *化学通报*, 2019, 82(1): 80–86.
Zhao LY, Wang JJ, Gao WH. Preparation of cyhalothrin molecularly imprinted solid phase extraction membrane and its application in food detection [J]. *Chem Bull*, 2019, 82(1): 80–86.
- [33] Wang K, Xie XJ, Zhang Y, *et al.* Combination of microwave-assisted extraction and ultrasonic-assisted dispersive liquid-liquid microextraction for separation and enrichment of pyrethroids residues in Litchi fruit prior to HPLC determination [J]. *Food Chem*, 2018, 240: 1233–1242.
- [34] Chiesa LM, Labella GF, Panseri S, *et al.* Accelerated solvent extraction by using an ‘in-line’ clean-up approach for multiresidue analysis of pesticides in organic honey [J]. *Food Addit Contam A*, 2017, 34(5): 809–818.
- [35] Wu G, Bao XX, Zhao SH, *et al.* Analysis of multi-pesticide residues in the foods of animal origin by GC-MS coupled with accelerated solvent extraction and gel permeation chromatography cleanup [J]. *Food Chem*, 2011, 126(2): 646–654.
- [36] David F, Devos C, Dumont E, *et al.* Determination of pesticides in fatty matrices using gel permeation clean-up followed by GC-MS/MS and LC-MS/MS analysis: A comparison of low-and high-pressure gel permeation columns [J]. *Talanta*, 2017, 165: 201–210.
- [37] Dell’Oro D, Casamassima F, Gesualdo G, *et al.* Determination of pyrethroids in chicken egg samples: Development and validation of a confirmatory analytical method by gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Int J Food Sci Technol*, 2014, 49(5): 1391–1400.
- [38] Gao YL, Sun P. Determination of five pyrethroid pesticides residue in liquid milk by gas chromatography using multi-walled carbon nanotubes as dispersion solid phase extraction sorbent [J]. *Acta Chromatogr*, 2018, 30(2): 141–146.
- [39] 曹军, 陈勇, 杨瑞章, 等. 分散固相萃取分离-气相色谱法测定银鱼中拟除虫菊酯类农药残留量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2010, 46(10): 1176–1178.
- Cao J, Chen Y, Yang RZ, *et al.* Determination of pyrethroid pesticide residues in silver fish by dispersed solid phase extraction separation-gas chromatography [J]. *Phys Test Chem Anal B*, 2010, 46(10): 1176–1178.
- [40] 李小桥, 刘戎, 沈祥广, 等. GC-MS 法检测牛肉中拟除虫菊酯的残留量[J]. *分析测试学报*, 2011, 30(3): 316–320.
Li XQ, Liu R, Shen XG, *et al.* Determination of pyrethroid residues in beef by GC-MS method [J]. *J Instrum Anal*, 2011, 30(3): 316–320.
- [41] Amendola G, Pelosi P, Attard Barbini D. Determination of pesticide residues in animal origin baby foods by gas chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry [J]. *J Environ Sci Health B*, 2015, 50(2): 109–120.
- [42] 贺小雨, 陈树兵, 俞雪钧, 等. 冷冻去脂-固相萃取/气相色谱-质谱法对水产品中禾草丹, 溴氰菊酯及 19 种有机氯农药残留的测定[J]. *分析测试学报*, 2009, 28(3): 306–309.
He XY, Chen SB, Yu XJ, *et al.* Determination of chlordane, deltamethrin and 19 organochlorine pesticide residues in aquatic products by freeze-fat-solid phase extraction/gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2009, 28(3): 306–309.
- [43] Sefanelli P, Santilio A, Cataldi L, *et al.* Multiresidue analysis of organochlorine and pyrethroid pesticides in ground beef meat by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Environ Sci Health B*, 2009, 44(4): 350–356.
- [44] Corcellas C, Eljarrat E, Barceló D. First report of pyrethroid bioaccumulation in wild river fish: a case study in Iberian river basins (Spain) [J]. *Environ Int*, 2015, 75: 110–116.
- [45] Feo ML, Eljarrat E, Barceló D. Performance of gas chromatography/tandem mass spectrometry in the analysis of pyrethroid insecticides in environmental and food samples [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2011, 25(7): 869–876.
- [46] Liang T, Wang SS, Chen LG, *et al.* Metal organic framework-molecularly imprinted polymer as adsorbent in matrix solid phase dispersion for pyrethroids residue extraction from wheat [J]. *Food Anal Method*, 2019, 12(1): 217–228.
- [47] Hildmann F, Gottert C, Frenzel T, *et al.* Pesticide residues in chicken eggs—A sample preparation methodology for analysis by gas and liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2015, 1403: 1–20.
- [48] Rawn DFK, Judge J, Roscoe V. Application of the QuEChERS method for the analysis of pyrethrins and pyrethroids in fish tissues [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2010, 397(6): 2525–2531.
- [49] Meneghini L, Rübensam G, Bica V, *et al.* Multivariate optimization for extraction of pyrethroids in milk and validation for GC-ECD and CG-MS/MS analysis [J]. *Int J Environ Res Public Health*, 2014, 11(11): 11421–11437.
- [50] Anagnostopoulos C, Liapis K, Haroutounian SA, *et al.* Development of an easy multiresidue method for fat-soluble pesticides in animal products using gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Anal Method*, 2014, 7(1): 205–216.
- [51] Sahu RK, Nelapati K. Method validation for analysis of 24 pesticides in catla catla fish through gas chromatography triple quadrupole mass spectrometer (GC-MS/MS) [J]. *J Anim Res*, 2018, 8(2): 217–224.
- [52] Alonso MB, Feo ML, Corcellas C, *et al.* Pyrethroids: A new threat to

- marine mammals? [J]. *Environ Int*, 2012, 47: 99–106.
- [53] Alonso MB, Feo ML, Corcellas C, *et al*. Toxic heritage: maternal transfer of pyrethroid insecticides and sunscreen agents in dolphins from Brazil [J]. *Environ Pollut*, 2015, 207: 391–402.
- [54] Yi LX, Fang R, Chen GH. Molecularly imprinted solid-phase extraction in the analysis of agrochemicals [J]. *J Chromatogr Sci*, 2013, 51(7): 608–618.
- [55] Shi XZ, Liu JH, Sun AL, *et al*. Group-selective enrichment and determination of pyrethroid insecticides in aquaculture seawater via molecularly imprinted solid phase extraction coupled with gas chromatography-electron capture detection [J]. *J Chromatogr A*, 2012, 1227: 60–66.
- [56] Gao L, Li XY, Zhang Q, *et al*. Molecularly imprinted polymer microspheres for optical measurement of ultra trace nonfluorescent cyhalothrin in honey [J]. *Food Chem*, 2014, 156: 1–6.
- [57] 吴大朋, 吴倩, 关亚风. 快速, 原位, 活体固相微萃取样品制备技术 [C]. 第二十届全国色谱学术报告会及仪器展览会论文集 (第二分册), 2015.
- Wu DP, Wu Q, Guan YF. Rapid, in situ, *in vivo* solid phase microextraction sample preparation technology [C]. *Proceedings of the 20th National Chromatography Academic Conference and Instrument Exhibition (Second Volume)*, 2015.
- [58] 吴倩, 吴大朋, 关亚风. 静电纺丝原位活体固相微萃取 [C]. 全国生物医药色谱及相关技术学术交流会, 2014.
- Wu Q, Wu DP, Guan YF. Electrospinning in situ solid phase microextraction [C]. *National Biomedical Chromatography and Related Technology Academic Conference*, 2014.
- [59] Hou R, Pang S, He L. In situ SERS detection of multi-class insecticides on plant surfaces [J]. *Anal Methods*, 2015, 7(15): 6325–6330.

(责任编辑: 武英华)

作者简介

舒小桂, 硕士, 主要研究方向为兽药残留。
E-mail: sxg_papercranes@163.com

贺利民, 研究员, 主要研究方向为食品
质量安全分析检测技术研究。
E-mail: liminokhe@scau.edu.cn