

实验技术与方法

QuEChERS结合一次性滴管辅助的分散液液微萃取快速测定
蔬菜中7种拟除虫菊酯类农药杨进劫^{1,2}, 乐诗文¹, 覃胜², 赵琴¹

(1. 武汉科技大学公共卫生学院, 职业危害识别与控制湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430065;
2. 湖北省宜昌市夷陵区疾病预防控制中心, 湖北 宜昌 443100)

摘要:目的 将 QuEChERS 与一次性滴管辅助的分散液液微萃取(DPP-DLLME)技术联用, 结合 GC-ECD 检测, 建立一种可同时检测蔬菜中 7 种拟除虫菊酯类农药的新方法。方法 首先使用乙腈作为提取剂对匀质蔬菜样品中的拟除虫菊酯类农药进行提取, 收集的乙腈提取液经 QuEChERS 净化后作为 DPP-DLLME 的分散剂, 采用一次性滴管为萃取容器, 正辛醇为萃取剂, 萃取完成后, 萃取剂聚集漂浮在一次性滴管上端的窄颈处, 直接提取进样。考察富集效率的影响因素, 优化提取液的种类和作为分散剂时的用量、萃取剂的种类和体积、离子强度等一系列参数。结果 在优化的萃取条件下, 7 种拟除虫菊酯类农药在 0.5~200 ng/g 范围内有良好的线性关系, r^2 大于 0.995, 检出限在 0.04~0.1 ng/g 之间, 定量限在 0.1~0.5 ng/g 之间。低中高三个浓度(1、10、100 ng/g)的加标回收率在 94.5%~110.5% 之间, 日内日间相对标准差分别小于 9.0%、8.2%。结论 该方法前处理操作简单, 除杂效果好, 富集效率高, 同时具有经济性和环保性, 为蔬菜中拟除虫菊酯类农药检测提供了新方法。

关键词: QuEChERS; 一次性滴管辅助的分散液液微萃取; 拟除虫菊酯类农药; 气相色谱法; 蔬菜; 农药残留

中图分类号: R155 文献标识码: A 文章编号: 1004-8456(2024)10-1130-08

DOI: 10.13590/j.cjfh.2024.10.005

Rapid determination of seven pyrethroid pesticides in vegetables by combining QuEChERS with disposable polyethylene pipet assisted dispersed liquid-liquid micro extractionYANG Jinjie^{1,2}, YUE Shiwen¹, QIN Sheng², ZHAO Qin¹

(1. School of Public Health, Wuhan University of Science and Technology; Hubei Provincial Key Laboratory of Occupational Hazard Identification and Control, Hubei Wuhan 430065, China; 2. Center For Disease Control of Yiling District, Hubei Province, Hubei Yichang, 443100, China)

Abstract: Objective A new method for the separation and enrichment of pyrethroid pesticides in vegetables was developed by combining QuEChERS with disposable polyethylene pipet assisted dispersed liquid-liquid micro-extraction (DPP-DLLME). **Methods** Firstly, acetonitrile was used as extraction agent for separation of pyrethroid pesticides from vegetable samples, and the collected acetonitrile extract was purified, then used as the dispersant of DPP-DLLME. A disposable dropper was used as the extraction vessel for DPP-DLLME, and n-octanol was used as the extractant. After phase separation, the extractant was floating on the aqueous solution and concentrated in the narrow neck of the pipet, which can be directly withdrawn by a microsyringe for instrument analysis. **Results** Under the optimized extraction conditions, the linearity range was 0.5-200 ng/g with correlation coefficient r^2 higher than 0.995 for seven pyrethroid pesticides. The limits of detection were in the range of 0.04-0.1 ng/g, and the limits of quantitation were in the range of 0.1-0.5 ng/g. The recoveries at three spiking levels of 1, 10 and 100 ng/g were in the range of 94.5%-110.5% with the RSDs less than 9.0% (intra-day) and 8.2% (inter-day). **Conclusion** The method was simple and effective, which provided a new choice for the detection of pyrethroid pesticides in vegetables.

Key words: QuEChERS; disposable pipet assisted dispersive liquid-liquid microextraction; pyrethroid pesticides; gas chromatography; vegetables; pesticide residue

收稿日期: 2024-05-30

作者简介: 杨进劫 男 硕士研究生 研究方向为痕量分析 E-mail: 1050335071@qq.com

通信作者: 赵琴 女 副教授 研究方向为样品前处理与痕量分析 E-mail: happyhaber@163.com

目前,中国已成为全球最大的农药使用国和生产国。拟除虫菊酯类农药为常用的农药,被广泛应用于农田的虫害防治。随着国家对食品安全要求的提高,蔬菜中拟除虫菊酯类农药的残留问题也越来越受到关注^[1-2]。拟除虫菊酯类农药残留可通过食物链进入人体并对神经系统、肝脏、肾脏、关节和心血管系统造成损害,对人体健康构成危险^[3-5]。准确监测拟除虫菊酯类农药在蔬菜中的残留量是评估其对食品安全影响的前提。

蔬菜样品基质复杂,且其中的拟除虫菊酯类农药含量较低,有效的样品前处理是准确测定蔬菜中拟除虫菊酯类农药含量的必要环节。目前,已报道的处理方法主要是固相萃取法(Solid phase extraction, SPE)^[6-8]与 QuEChERS 法^[9-13]。其中,QuEChERS 法操作简单,精密度和准确度好,但由于无富集步骤,其灵敏度通常较低,检出限偏高。本方法将一次性滴管辅助的分散液液微萃取法(Disposable polyethylene pipet assisted dispersed liquid-liquid micro-extraction, DPP-DLLME)与 QuEChERS 法联用,蔬菜样品经 QuEChERS 处理后将净化的乙腈提取剂作为分散剂,以正辛醇为萃取剂,进一步富集浓缩。结合 GC-ECD 检测,成功实现了蔬菜样品中氟氯氰菊酯(Cyfluthrin)、甲氰菊酯(Fenpropathrin)、氯氟氰菊酯(Cyhalothrin)、氯氰菊酯(Cypermethrin)、溴氰菊酯(Deltamethrin)、联苯菊酯(Bifenthrin)、氰戊菊酯(Fenvalerate)7种目标分析物的测定^[14-15]。该方法检出限低,精密度好且有机试剂使用量低,为蔬菜中拟除虫菊酯类农药的检测提供了一种新选择。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

拟除虫菊酯类农药标准品:氟氯氰菊酯(Cyfluthrin)、甲氰菊酯(Fenpropathrin)、氯氟氰菊酯(Cyhalothrin)、氯氰菊酯(Cypermethrin)、溴氰菊酯(Deltamethrin)、联苯菊酯(Bifenthrin)、氰戊菊酯(Fenvalerate)均购自于农业农村部环境质量监督检测测试中心(天津)。

样品检测使用 Agilent 7890B 气相色谱仪(安捷伦,美国);纯水使用 PGJ-20-AS 超纯水机制备(武汉品冠仪器设备有限公司);离心机(长沙湘智离心机仪器有限公司);振荡使用 WH-3 微型漩涡混合仪(上海沪西分析仪器厂有限公司);一次性滴管和 15 mL 塑料离心管购买自多文实验器材经营部(北京,通州)。

色谱纯丙酮、甲醇、乙醇、乙腈购自默克公司(德国)。磷酸三丁酯(色谱纯)、正己烷、乙酸乙酯、二氯甲烷、正辛醇购自国药集团化学试剂上海有限

公司。乙二胺-N-丙基硅烷(Primary-secondary amine, PSA)、石墨化炭黑(Graphitized carbon black, GCB)均购自武汉艾逗生物科技有限公司。

1.2 标准系列与样品的配制

在条件优化中,以加标浓度为 100 ng/g 的黄瓜样品作为基质,研究不同条件下的 DPP-DLLME 对富集效率的影响。使用经检测不含目标分析物的黄瓜样品由湖北省农业科学院提供,4 °C 冷藏保存,样品处理前使用匀浆机将黄瓜样品充分搅拌均匀。建立工作曲线的标准系列通过在匀浆的黄瓜样品中直接添加 7 种目标分析物配置而成,浓度范围为 0.5~200 ng/g。

1.3 实验方法与条件

本方法将 QuEChERS 法与 DPP-DLLME 法联用,分离富集蔬菜中的拟除虫菊酯类农药,其具体流程如图 1 所示。具体步骤如下:准确称取 3.0 g 完全均质的黄瓜样品至 15 mL 聚丙烯离心管中,加入 4.5 mL 乙腈(HPLC 级)。混合物剧烈涡旋 2 min 后,6 000 r/min 离心 5 min,在此过程中,目标分析物迁移至上层溶液中。收集萃取液转移至另一个含 60 mg GCB、240 mg PSA 和 450 mg NaCl 的 15 mL 聚丙烯离心管中,剧烈涡旋 3 min,6 000 r/min 离心 5 min,收集上层纯化的乙腈萃取液进行下一步 DPP-DLLME 处理。

在 1 mL 一次性滴管中添加纯水(2.6 mL),使用移液枪向水相中快速注入 1 mL 纯化的乙腈萃取液(分散剂)和 50 μ L 正辛醇(HPLC 级,萃取剂)。有机溶剂注入后,滴管内形成由分散的细小液滴组成的浑浊溶液。将滴管固定在 15 mL 旋盖锥底离心管中,剧烈涡旋 3 min,2 000 r/min 离心 5 min。离心结束后,有机相(约 40 μ L)浮于水溶液上层,并集中在滴管上端的细颈处,可以方便地使用移液枪取出。最后,取 1 μ L 萃取液直接注入 GC-ECD 中分析。

1.4 GC-ECD 参数

色谱柱:InertCap 5 色谱柱(0.32 mm \times 30 m \times 0.25 μ m, GL Sciences Ins, 日本);采用不分流进样模式,进样量为 1 μ L,高纯度氮气为载气,柱流量:1 mL/min,进样口温度:260 °C,检测器温度 300 °C。程序升温:初始柱温 50 °C,保持 1 min,以 10 °C/min 升温至 150 °C,保持 1 min,再以 10 °C/min 升温至 280 °C,保持 8 min,一次进样检测时间为 33 min。

2 结果

2.1 前处理方法的优化

QuEChERS 方法中,样品粉碎后使用乙腈进行提取和分离,加入 MgSO₄ 等盐类去除水分,并加入 PSA 等吸附剂去除杂质,取上清液进行检测。虽然

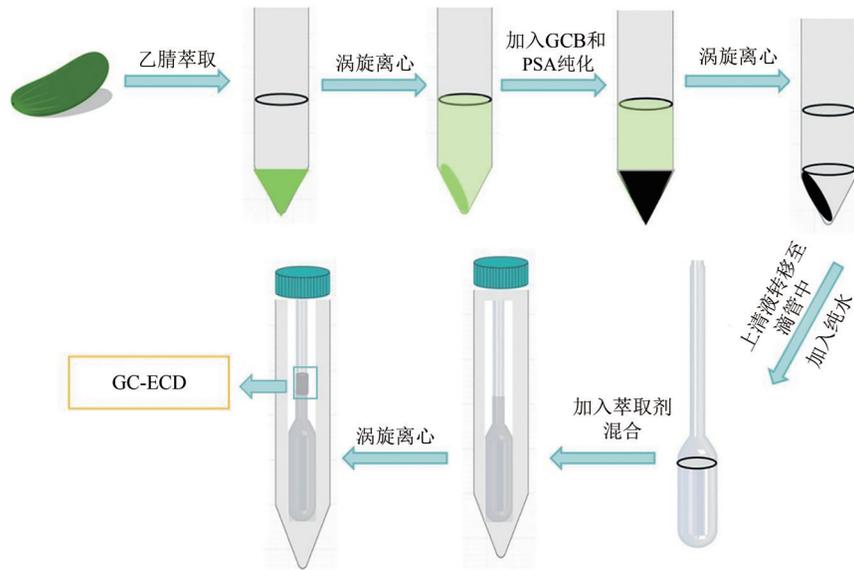


图1 样品前处理过程示意图

Figure 1 Schematic diagram of sample pretreatment process

这种方法操作简便,检测周期短,溶剂使用量少,价格低,但灵敏度较低的问题尚未解决。本方法将 QuEChERS 与 DPP-DLLME 结合,将乙腈中的目标分析物进一步富集浓缩到萃取剂中,从而有效地提高了方法的灵敏度。为了获取最佳的萃取条件,研究了一系列影响拟除虫菊酯类农药峰面积参数,包括提取剂种类和作为分散剂时的用量,萃取剂种类和用量,以及样品溶液的离子强度。在优化实验中,以加标浓度为 100 ng/g 的黄瓜样品作为基质进行研究,并对每种条件进行了 3 次平行实验,通过比较处理前后的目标物的峰面积考察富集效率。

2.2 提取剂的种类

在 QuEChERS 中,合适的提取剂是准确测定蔬菜样品中残留农药含量的关键。在实验中,保持 QuEChERS 环节提取剂的使用体积为 4.5 mL, DPP-DLLME 环节提取剂作为分散剂使用体积为 0.6 mL,正辛醇(萃取剂)使用体积为 50 μ L,更换 4 种不同溶剂(乙腈、甲醇、乙醇、丙酮)作为提取剂,考察不同提取剂对富集效率的影响。如图 2(a)所示,乙腈作为提取剂时峰面积最大,丙酮次之,甲醇和乙醇均无法很好地提取蔬菜中的 7 种拟除虫菊酯类农药。此外,乙腈对蔬菜样品中的农药具有更强的选择性,不易提取多余的杂质,并且能够通过盐析与基质中的水分分离。因此,最终选择乙腈作为提取剂。

2.3 离子强度

在样品溶液中加入 NaCl 会产生盐析效应,一方面可以降低水相中目标分析物的溶解度,使其在有机相中富集,从而增加富集效率;但另一方面盐浓度的增加也会降低分散剂和萃取剂在水相中的溶解度,使得萃取完成后,有机相体积增大,导致稀

释效应,从而使富集效率下降。本方法通过在水相中添加不同浓度的 NaCl(0~6 mol/L)来考察离子强度对 7 种拟除虫菊酯类农药峰面积的影响。在实验中,固定乙腈作为分散剂使用体积为 0.6 mL,正辛醇(萃取剂)使用体积为 50 μ L。结果如图 2(b)所示,随着 NaCl 浓度的增加,7 种拟除虫菊酯类农药的峰面积不断降低,当不添加 NaCl 时峰面积最高,这说明稀释效应起主导作用。因此,后续选择在水相中不加入 NaCl,在该条件下最终收集的萃取相约为 40 μ L。

2.4 萃取剂种类和体积

萃取剂的种类和体积是影响 DPP-DLLME 环节富集效率的主要因素。萃取剂需要具有低密度,与水不混溶,对 7 种拟除虫菊酯类农药有较好的萃取能力并且在气相色谱条件下有较好的色谱行为等特征。本方法考察了 5 种常用的低密度溶剂的富集效率:正辛醇,磷酸三丁酯,正己烷,乙酸乙酯,二氯甲烷。实验中固定萃取剂使用体积为 50 μ L,乙腈提取液使用体积为 0.6 mL。如图 2(c)所示,正辛醇作为萃取剂时,7 种拟除虫菊酯类农药的峰面积最高。正己烷、乙酸乙酯和二氯甲烷未能分层,这可能是由于分散剂的助溶效应所致。因此,最终选择正辛醇作为萃取剂。

萃取剂的体积也是影响目标分析物富集效率的关键因素。理论上,随着萃取剂体积的增加,提取的目标分析物的量会逐渐增加。然而,随着萃取相体积的增加,稀释作用也增强,从而降低富集效率。此外,最佳的萃取剂体积不仅要使目标分析物具有较高的富集效率,同时在萃取后需要有足够的有机相体积供后续自动进样分析使用。本方法通

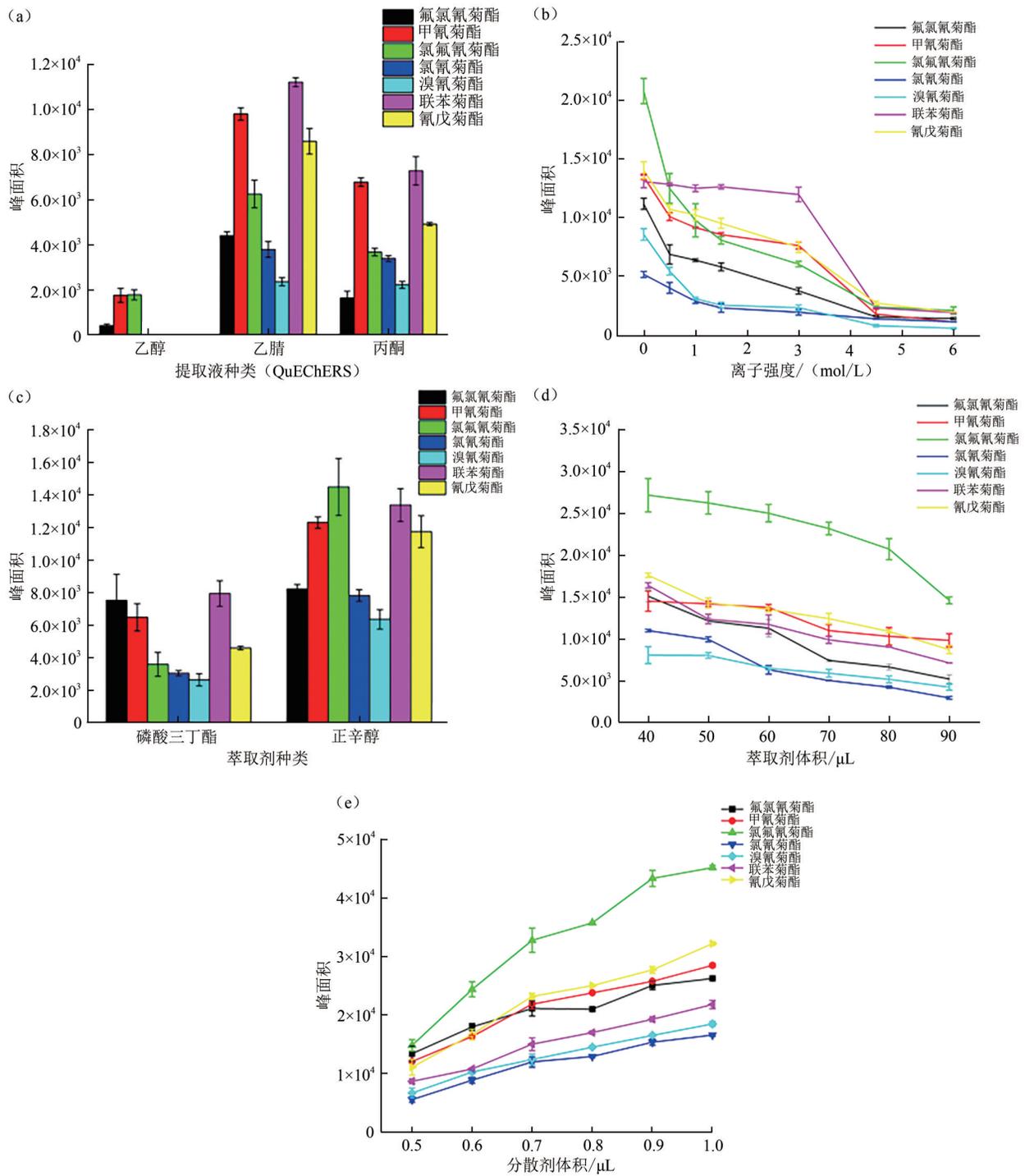


图2 不同条件对蔬菜中7种拟除虫菊酯类农药的峰面积的影响:(a)提取液种类;(b)离子强度;(c)萃取剂种类;(d)萃取剂体积;(e)分散剂体积

Figure 2 Effect of different conditions on the peak area of 7 pyrethroid pesticides in vegetables

过添加不同体积的正辛醇(40~90 μL)来考察萃取剂体积对富集效率的影响。在实验中,固定乙腈提取液(分散剂)使用体积为 0.6 mL,正辛醇为萃取剂。结果如 2(d)所示,随着萃取剂体积的增加,目标物的峰面积不断降低,说明稀释作用占主导。当萃取剂体积为 40 μL 时,萃取后的有机相体积小于 30 μL ,无法使用自动进样且稳定性降低。因此,最终选择 50 μL 作为萃取剂的使用量。

2.5 分散剂(提取剂)用量

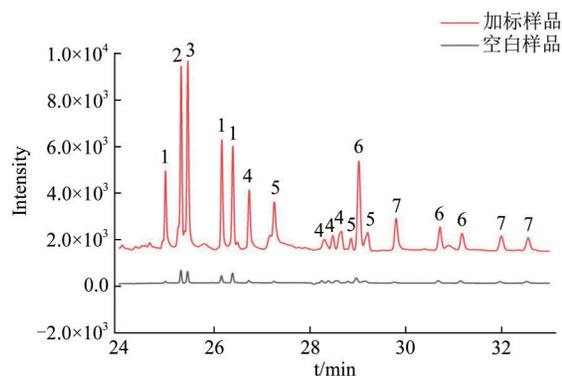
在本方法中,加入水相的主要作用是溶解乙腈,促使 7 种拟除虫菊酯类农药向萃取剂迁移并且使液面能够到达一次性滴管的窄颈处从而降低有机溶剂使用量。由于目标分析物存在于分散剂中,因此增加分散剂体积理论上可以提高目标分析物的富集效率。受限于一一次性滴管容积的限制,本方法固定水相体积为 2.6 mL,通过在水相中添加不同

体积的乙腈提取剂(0.5~1 mL)作为分散剂以考察分散剂用量对7种拟除虫菊酯类农药峰面积的影响,实验中保持正辛醇(萃取剂)使用体积为50 μ L。如图2(e)所示,随着分散剂体积的增加,目标物的峰面积不断增加。因此,最终选择1 mL为分散剂的使用量。

基于以上讨论,最优实验方案如下:QuEChERS环节中,使用乙腈作为提取剂,DPP-DLLME环节中使用2.6 mL纯水用于溶解乙腈,促使目标物向萃取剂迁移;50 μ L正辛醇作为萃取剂;1 mL提取剂作为分散剂。图3为QuEChERS-DPP-DLLME处理前和处理后的7种拟除虫菊酯类农药的典型气相色谱图,因为部分拟除虫菊酯类农药具有同分异构体,峰面积为各目标物同分异构体的峰面积之和。通过对各同分异构体的分离,可以有效地提高样品分析时定性的准确度和可靠性。通常样品中检出的拟除虫菊酯类农药化合物也是各同分异构体同时存在,并与标准色谱图一致,使得分析结果更具有可靠性。如图3所示,经过QuEChERS-DPP-DLLME后,7种目标分析物的峰面积明显升高,说明该方法的富集效率较好。

2.6 方法学验证

为了验证本方法的分析性能及实际应用的可行性,在最佳实验条件下对工作曲线的线性范围、检出限(Limit of detection, LODs)、定量限(Limit of quantitation, LOQs)、精密度、准确度等参数进行分析评价。以空白黄瓜样品作为基质制备了11个浓度水平的样品,添加7种拟除虫菊酯类农药的浓度分别为0.5、1、2.5、7.5、10、20、50、75、100、200 ng/g。在构建工作曲线时,曲线上每个浓度水平的校准样品进行3次平行实验,取其峰面积的平均值,通过绘制平均值与相应样品浓度的线性拟合获得工作曲线。结果如表1所示,7种目标化合物的线性相关系数良好, r^2 大于0.995。LODs和LOQs分别为目标分析物



色谱峰:1.氯氟氰菊酯;2.联苯菊酯;3.甲氰菊酯;4.氟氯氰菊酯;
5.氯氰菊酯;6.氰戊菊酯;7.溴氰菊酯

图3 实际样品加标100 ng/g经过QuEChERS-DPP-DLLME与同浓度标样的典型气相色谱图

Figure 3 The gas chromatography of an actual sample spiked with 100 ng/g and subjected to QuEChERS-DPP-DLLME, along with a standard solution of 100 ng/mL

信噪比(S/N)为3和10的浓度,LODs范围为0.04~0.1 ng/g,LOQs范围为0.1~0.5 ng/g。

本方法的精密度使用日内RSDs和日间RSDs两个参数进行评价,以加入3种不同浓度水平的7种拟除虫菊酯类农药(1、10、100 ng/g)的黄瓜样品为研究对象分析计算得出。日内RSDs通过一日之内对3个浓度水平的同一蔬菜样品进行6次平行萃取检测计算得出;日间RSDs通过在连续3日内,每日对3个浓度水平的加标蔬菜样品进行3次平行萃取,取3日平均值计算得出。结果如表2所列,日内RSDs低于9.0%,日间RSDs低于8.2%,说明所提出的QuEChERS-DPPDLLME方法精密度在可接受的范围内。方法的准确性通过相对回收率评价,在空白黄瓜样品中分别加标1、10、100 ng/g 3个浓度水平,通过建立的工作曲线来计算样品中目标分析物的相对回收率。结果如表2所列,加标回收率在94.5%~110.5%范围内,结果表明该方法的准确度良好。

表1 QuEChERS-DPP-DLLME检测蔬菜中7种拟除虫菊酯类农药的线性范围、线性方程、相关系数、LOD、LOQ

Table 1 The linear range, linear equation, r^2 , limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ) for the determination of 7 pyrethroid pesticides in vegetables samples by the QuEChERS-DPP-DLLME method

目标物	线性范围/(ng/g)	线性方程	相关系数 r^2	LOD/(ng/g)	LOQ/(ng/g)
氟氯氰菊酯	0.5~200	$Y=123.16x-21.385$	0.999 5	0.08	0.3
甲氰菊酯	0.5~200	$Y=174.78x-665.92$	0.996 5	0.04	0.1
氯氟氰菊酯	0.5~200	$Y=264.16x-247.61$	0.995 8	0.1	0.5
氯氰菊酯	0.5~200	$Y=69.313x$	0.999 5	0.06	0.2
溴氰菊酯	0.5~200	$Y=91.29x-256.57$	0.997 4	0.1	0.5
联苯菊酯	0.5~200	$Y=207.32x-508.48$	0.998 1	0.1	0.5
氰戊菊酯	0.5~200	$Y=178.62x-344.87$	0.997 8	0.1	0.5

注:LOD为检测限,LOQ为定量限

2.7 实际样品中的应用

使用本方法检测湖北各地(武汉、潜江、沙洋、

枝江)的常见蔬菜(黄瓜、番茄、白菜、西葫芦)中7种拟除虫菊酯类农药的含量,检测结果列于表3

表2 QuEChERS-DPP-DLLME法在三种不同浓度的7种拟除虫菊酯类农药蔬菜样品中的精密度和准确度
Table 2 Precisions (intra- and inter-day) and method accuracy at three different concentrations of 7 pyrethroid pesticides detected in vegetables samples by the QuEChERS-DPP-DLLME method

目标物	回收率/(%,n=6)			日内精密度/(RSD/%,n=6)			日间精密度/(RSD/%,n=3)		
	1 ng/g	10 ng/g	100 ng/g	1 ng/g	10 ng/g	100 ng/g	10 ng/g	10 ng/g	100 ng/g
氟氰菊酯	95.6±3.8	98.9±4.2	110.5±3.0	4.8	4.1	2.6	4.6	2.5	3.1
甲氰菊酯	108.0±12.3	97.4±2.0	101.0±2.1	7.7	3.7	1.3	8.2	1.5	1.0
氯氟氰菊酯	105.0±6.8	106.3±4.3	107.8±4.3	8.8	3.3	2.3	8.2	4.4	3.4
氯氰菊酯	97.0±15.2	99.2±1.1	96.9±3.0	9.0	5.2	3.0	0.9	0.5	3.7
溴氰菊酯	101.0±8.3	108.4±5.1	101.3±4.2	3.6	5.3	1.5	5.9	6.1	3.9
联苯菊酯	101.0±4.1	103.4±0.9	100.0±1.9	6.3	0.8	2.0	2.8	0.9	2.0
氰戊菊酯	94.5±4.6	104.5±2.9	102.9±1.0	6.1	1.3	3.4	1.8	1.5	0.4

中。在11个实际样品中均检测到一定含量的拟除虫菊酯类农药,其中氰戊菊酯含量较高,这表明本方法是灵敏有效的。对11份蔬菜样品加标后进行QuEChERS-DPP-DLLME处理,采用所建立的工作曲线

来计算加标样品中目标分析物的相对回收率,结果见表4。在加标质量浓度为10 ng/g的水平下,7种目标分析物的回收率在80.2%~121.7%之间,相对标准偏差小于8.0%,表明该方法具有较好的普适性。

表3 11份蔬菜样品中7种拟除虫菊酯类农药浓度(n=3)/(ng/g)
Table 3 Concentration of 7 pyrethroid pesticides detected in 11 vegetable samples (n=3)/(ng/g)

目标物样品	氟氰菊酯	甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	溴氰菊酯	联苯菊酯	氰戊菊酯
黄瓜样品1	0.5	16.2	0.4	54.9	13.9	7.5	5.3
黄瓜样品2	0.6	34.8	12.3	55.8	10.4	0.7	0.8
黄瓜样品3	0.4	15.4	0.3	50.4	15.1	7.9	5.4
黄瓜样品4	0.3	9.5	1.2	34.9	7.7	19.5	0.8
南瓜样品1	0.3	16.7	0.3	42.4	6.5	ND	1.3
番茄样品1	0.9	ND	ND	1.7	25.4	34.4	15.6
番茄样品2	0.6	23.3	3.4	6.0	17.9	20.7	ND
番茄样品3	0.3	16.6	ND	35.1	10.9	ND	1.9
番茄样品4	0.5	18.9	ND	20.5	ND	ND	1.5
卷心菜样品1	0.6	6.7	0.4	3.5	1.2	ND	64.5
卷心菜样品2	0.6	3.4	0.6	9.3	ND	ND	ND

注:ND表示未检出

表4 蔬菜样品中7种拟除虫菊酯类农药的加标回收率和精密度(n=3)/(ng/g)
Table 4 Recoveries and precisions of 7 pyrethroid pesticides in 11 vegetables samples (n=3)/(ng/g)

样品	氟氰菊酯		甲氰菊酯		氯氟氰菊酯		氯氰菊酯		溴氰菊酯		联苯菊酯		氰戊菊酯	
	RCY/%	RSD/%												
黄瓜样品1	93.5	2.8	92.3	3.5	80.2	3.9	89.5	3.4	92.0	10.1	90.8	1.3	92.5	1.8
黄瓜样品2	102.1	3.3	102.6	4.1	105.2	2.2	96.3	7.4	105.4	8.5	101.8	1.2	107.0	1.9
黄瓜样品3	101.0	4.5	98.1	4.3	97.6	3.9	111.0	2.4	100.0	7.1	101.2	4.5	104.7	3.6
黄瓜样品4	98.6	5.6	104.7	4.7	104.0	3.3	106.7	7.4	109.1	4.7	100.2	8.2	103.5	5.7
南瓜样品1	94.7	3.2	100.3	5.8	81.4	2.2	100.9	8.0	110.4	10.2	99.8	2.6	117.7	1.6
番茄样品1	113.2	8.3	102.1	3.8	104.5	4.4	91.6	6.1	111.4	9.1	95.5	9.3	114.8	9.1
番茄样品2	116.6	4.9	99.6	5.0	105.2	5.5	96.7	6.8	110.8	10.3	90.7	4.2	118.2	0.9
番茄样品3	105.3	7.2	103.7	1.4	110.6	4.6	97.9	7.7	118.7	4.2	110.9	6.5	117.7	0.4
番茄样品4	99.1	3.8	103.3	6.3	103.3	2.7	95.4	2.9	121.7	8.9	101.4	1.9	114.8	5.1
卷心菜样品1	96.8	1.8	105.4	10.9	95.7	1.6	102.3	3.1	105.4	2.5	102.0	0.8	104.5	10.8
卷心菜样品2	94.4	2.2	105.1	13.6	94.8	3.2	97.4	4.5	117.5	2.9	105.3	6.3	102.8	5.1

2.8 与已报道的方法比较

将本方法与文献已报道的拟除虫菊酯类农药的检测方法通过对比检出限、回收率、精密度等参数进行比较,结果见表5。本方法使用一次性滴管作为萃取容器,价廉易得,使用正辛醇作为萃取剂,毒性低且用量少。本方法采用GC-

ECD系统,具有操作简单、价格低廉、易于维护的特点,更适用于普通基层实验室的常规分析,同时本方法的LODs达到了0.04~0.1 ng/g与已报道的MS/MS方法相当。综上所述,本方法比大多数已报道的前处理方法更为经济、简便、快速、高效。

表5 蔬菜中7种拟除虫菊酯类农药测定方法的比较评价

Table 5 The comparative evaluation of our proposed method with the reported methods

年份	目标物质	前处理方法	检测方法	检出限	参考文献
2019	18种拟除虫菊酯类农药	QuEChERS-DSPE	GC-MS	5 ng/g	[7]
2022	4种拟除虫菊酯类农药	QuEChERS	GC-MS	0.01 mg/L	[9]
2020	10种拟除虫菊酯类农药	QuEChERS	GC-MS	5.8 ng/g	[11]
2020	10种拟除虫菊酯类农药	QuEChERS-SPE	GC-MS	0.01 mg/kg	[10]
2018	10种拟除虫菊酯类农药	SPE	GC-MS	4.5 μg/kg	[6]
2017	7种拟除虫菊酯类农药	SPE	GC-ECD	0.005 mg/kg	[8]
2016	7种拟除虫菊酯类农药	QuEChERS	GC-ECD	0.1 μg/mL	[12]
2022	10种拟除虫菊酯类农药	QuEChERS	GC-MS	0.01 mg/kg	[13]
2024	7种拟除虫菊酯类农药	QuEChERS-DPP-DLLME	GC-ECD	0.04~0.1 ng/g	本实验

3 结论

本方法将QuEChERS与DPP-DLLME联用,结合GC-ECD检测,建立了蔬菜中7种拟除虫菊酯类农药检测的新方法。该方法采用QuEChERS对蔬菜样品进行预处理以去除基质组分并提取目标分析物,然后结合DPP-DLLME技术对目标分析物进行浓缩以提高检测灵敏度。在DPP-DLLME中,使用一次性滴管作为萃取容器,价廉易得,萃取完成后,萃取剂富集悬浮在滴管的窄颈处,可以使用移液枪直接取出,使得操作大大简化。此外,采用正辛醇作为萃取剂,毒性低且用量少,符合绿色分析化学的要求。综上所述,本方法具有操作简单,成本低廉、准确度好、灵敏度高、试剂环保低毒等优点,为蔬菜中拟除虫菊酯类农药的检测提供了新选择。

参考文献

- [1] HAGGERTY C J E, DELIUS B K, JOUANARD N, et al. Pyrethroid insecticides pose greater risk than organophosphate insecticides to biocontrol agents for human schistosomiasis[J]. Environ Pollut, 2023, 319: 120952.
- [2] TANG T, WU R, ZHANG L, et al. Distribution and partitioning of pyrethroid insecticides in agricultural lands: Critical influencing factors[J]. Environment international, 2021, 156: 106736.
- [3] JACOB M S, IYYADURAI R, JOSE A, et al. Clinical presentation of type 1 and type 2 pyrethroid poisoning in humans[J]. Clinical toxicology (Philadelphia, Pa), 2022, 60(4): 464-71.
- [4] LIANG Z, SUN X, LAN J, et al. Association between pyrethroid exposure and osteoarthritis: a national population-based cross-sectional study in the US[J]. BMC public health, 2023, 23(1): 1521.
- [5] SHRESTHA S, PARKS C G, UMBACH D M, et al. Use of permethrin and other pyrethroids and mortality in the Agricultural Health Study [J]. Occupational and environmental medicine,

2022, 79(10): 664-72.

- [6] HUANG W, LI N, XU R, et al. [Determination of nine pyrethroid pesticide residues in tea by gas chromatography-tandem mass spectrometry combined with accelerated solvent extraction and solid phase extraction][J]. Chinese journal of chromatography, 2018, 36(12): 1303-10.
- [7] OLIVEIRA L G, KURZ M H S, GUIMARÃES M C M, et al. Development and validation of a method for the analysis of pyrethroid residues in fish using GC-MS[J]. Food Chemistry, 2019, 297: 124944.
- [8] 黄惠玲, 何翠花, 王玉健, 等. 气相色谱法测定荔枝中7种拟除虫菊酯类农药残留量[J]. 理化检验(化学分册), 2017, 53(02): 130-133.
HUANG H L, HE C H, WANG Y J, et al. GC determination of residual amounts of 7 pyrethroid pesticides in litchi[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2017, 53(02): 130-133.
- [9] KIM B J, YANG S H, CHOI H. Simultaneous determination of pyrethroid insecticides in foods of animal origins using the modified QuEChERS method and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Foods (Basel, Switzerland), 2022, 11(22): 130-133.
- [10] HUANG Y, MENG Z, ZHAO L, et al. Determination of 10 pyrethroid pesticide residues in tea by gas chromatography-tandem mass spectrometry coupled with multi-plug filtration cleanup[J]. Chinese journal of chromatography, 2020, 38(7): 798-804.
- [11] TIAN F, QIAO C, LUO J, et al. Method development and validation of ten pyrethroid insecticides in edible mushrooms by Modified QuEChERS and gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Scientific reports, 2020, 10(1): 7042.
- [12] 陈少芳, 欧天成, 罗轩. QuEChERS-气相色谱法测定果蔬中7种拟除虫菊酯类农药残留量的研究[J]. 海峡预防医学杂志, 2016, 22(3): 62-65.
CHEN S F, OU T C, LUO X. Study on the Determination of Seven Pyrethroid Pesticide Residues in Fruits and Vegetables by QuEChERS Gas Chromatography [J]. Strait Journal of Preventive

- Medicine, 2016, 22(03): 62-65.
- [13] XU R, XIE Q, LI X, 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]. Chinese Journal of Chromatography, 2022, 40(5): 469-76.
- [14] 张鹤耀, 国菲, 贾振军, 等. 拟除虫菊酯类农药残留检测技术研究进展[J]. 分析实验室, 2022, 41(10): 1227-1233.
- ZHANG H Y, GUO F, JIA Z J, et al. Research progress of pyrethroid pesticide residues detection technology [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2022, 41(10): 1227-1233.
- [15] 陈玲, 刘霜霜, 王锡兰, 等. QuEChERS技术净化材料在果蔬农药残留检测中的应用进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(3): 1-9.
- CHEN L, LIU S S, WANG X L, et al. Application progress of QuEChERS technique purify agent in pesticide residue detection of fruit and vegetables[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2023, 14(3): 1-9.

(上接第1129页)

- 刘成伟(江西省疾病预防控制中心)
刘兆平(国家食品安全风险评估中心)
刘守钦(济南市疾病预防控制中心)
刘烈刚(华中科技大学公共卫生学院)
刘爱东(国家食品安全风险评估中心)
孙长颢(哈尔滨医科大学)
李 宁(国家食品安全风险评估中心)
李 黎(中华预防医学会)
李凤琴(国家食品安全风险评估中心)
李业鹏(国家食品安全风险评估中心)
李国梁(陕西科技大学食品与生物工程学院)
李静娜(武汉市疾病预防控制中心)
杨 方(福州海关技术中心)
杨 钧(青海省卫生健康委员会卫生监督所)
杨大进(国家食品安全风险评估中心)
杨小蓉(四川省疾病预防控制中心)
杨杏芬(南方医科大学公共卫生学院)
肖 荣(首都医科大学公共卫生学院)
吴永宁(国家食品安全风险评估中心)
何更生(复旦大学公共卫生学院)
何来英(国家食品安全风险评估中心)
何洁仪(广州市疾病预防控制中心)
- 贾旭东(国家食品安全风险评估中心)
徐 娇(国家食品安全风险评估中心)
徐海滨(国家食品安全风险评估中心)
高志贤(军事科学院军事医学研究院)
郭云昌(国家食品安全风险评估中心)
郭丽霞(国家食品安全风险评估中心)
唐振柱(广西壮族自治区疾病预防控制中心)
黄 薇(深圳市疾病预防控制中心)
黄锁义(右江民族医学院药学院)
常凤启(河北省疾病预防控制中心)
崔生辉(中国食品药品检定研究院)
章 宇(浙江大学生物工程与食品学院)
章荣华(浙江省疾病预防控制中心)
梁进军(湖南省疾病预防控制中心)
程树军(广州海关技术中心)
傅武胜(福建省疾病预防控制中心)
谢剑炜(军事科学院军事医学研究院)
赖卫华(南昌大学食品学院)
裴晓方(四川大学华西公共卫生学院)
廖兴广(河南省疾病预防控制中心)
熊丽蓓(上海市疾病预防控制中心)
樊永祥(国家食品安全风险评估中心)