• 研究论文 •

乙腈-无机盐-水双水相体系萃取-气相色谱法检测鱼肉中拟除虫菊酯

贾风燕 王文文 刘振波 殷军港 刘永明*

(烟台大学化学生物理工学院 烟台 264005)

摘要 以乙腈-无机盐-水双水相体系,建立了一种环保、高效的用于气相色谱法检测鱼肉样品中拟除虫菊酯的样品前处理方法.实验利用荧光猝灭法与气相色谱法研究了拟除虫菊酯药物在以蛋白质为主要基质的水产品中的存在状态,考察了双水相的形成条件,并探讨了蛋白质对双水相萃取率的影响.结果表明,拟除虫菊酯药物通过疏水作用力与蛋白质牢固结合.以体积分数为 80%的乙腈水溶液作为萃取液可以引起水产品中的蛋白质基质缓慢而彻底地变性,从而充分释放与蛋白质结合的农药,实现拟除虫菊酯的均相高效萃取.80%的乙腈水溶液具有较强的化学极性,因而在双水相系统上相中与农药残留共同萃入的脂溶性杂质较少,萃取液净化步骤大大简化.在双水相上相中加入无水 MgSO_4 , PSA 去除水分与杂质后,直接进样进行气相色谱检测.该方法用于鱼肉样品中六种拟除虫菊酯的萃取检测,回收率为 81.1%~96.4%,检出限为 $8\sim 14\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$.

关键词 拟除虫菊酯; 双水相体系; 蛋白质; 乙腈; 气相色谱

Extraction and Detection of Pyrethroids Pesticides in Fish Using Acetonitrile-Salt- H_2O System Coupled with Gas Chromatography

Jia, Fengyan Wang, Wenwen Liu, Zhenbo Yin, Jungang Liu, Yongming*

(School of Chemical and Biological Science and Engineering, Yantai University, Yantai 264005)

Abstract Based on the acetonitrile-salt- H_2O aquatic two phase system, an effective sample pretreatment method was developed for the analysis of pyrethroids pesticides residues in fish by gas chromatography (GC). The fluorescence quenching method and GC were applied to study the form of pyrethroids pesticides in protein matrix of aquatic products. The influence factors on formation of acetonitrile-salt- H_2O system were discussed in depth. Meanwhile, the influence of the protein on extraction of pyrethroids pesticides from fish was detailedly investigated. The results showed that pyrethroids strongly bound with BSA by the hydrophobic interaction. In the $\phi(\text{acetonitrile})$ 80%, a slow but full protein denaturation takes place, which causes the unfolding of protein and the release of pyrethroids. Then the drug residues was extracted into upper phase with high extraction efficiencies. Furthermore, the polarity of $\phi(\text{acetonitrile})$ 80% is greater than $\phi(\text{acetonitrile})$ 100%, the fat-soluble impurities are extracted less in $\phi(\text{acetonitrile})$ 80% aqueous solution than that of in $\phi(\text{acetonitrile})$ 100%. Therefore the purification steps were greatly simplified. The anhydrous magnesium sulfate (MgSO_4) and primary secondary amine (PSA) were added in upper phase to eliminate the moisture and other impurities. Then, the pyrethroids pesticides in extract (upper phase) was directly analyzed by GC. This method has been applied to the determination of pyrethroids pesticides residues in fish. The detection limits were in the range of $8\sim 14\text{ ng/mL}$, and the spiked recovery of fish were 81.1%~96.4%.

Keywords pyrethroids pesticides; aqueous two-phase system; protein; acetonitrile; gas chromatography

* E-mail: yongming_liu@163.com

Received June 30, 2011; revised October 13, 2011; accepted October 31, 2011.

Supported by the Project of Science and Technology of Shandong Province (No. 2009GG10009053).

山东省科技攻关(No. 2009GG10009053)资助项目.

食品安全是当今世界十分关注的重大问题,而农药残留是影响食品安全的重要因素之一。食品中农药残留检测多采用 GC-MS, HPLC-MS^[1,2]等先进仪器,随着科技进步,仪器的灵敏度、选择性和精密度已经能够满足一般样品测定的要求。对于基质比较复杂的样品,制约其农残检测的关键问题是样品前处理。

研究药物残留在大量基质中的存在状态是发展样品前处理技术的理论前提。残留药物与基质间作用的研究涉及物理化学、生物化学等多个学科,目前尚未引起分析化学领域研究者的重视。在水产品药物残留的检测中,蛋白质是主要基体物质。因此,研究蛋白质与药物的作用机理对发展样品前处理方法具有重要的意义。近年来有关血清蛋白与药物的结合作用研究屡见报道^[3],大多数药物与人血清蛋白(HSA)、牛血清蛋白(BSA)都有较强的结合作用^[4,5]。

拟除虫菊酯类药物是常用的广谱性杀虫剂,具有低毒和高降解的特点。由拟除虫菊酯类药物大剂量广泛使用而导致的大量残留,会对人体造成伤害^[6,7]。有研究表明拟除虫菊酯可以扰乱动物神经的正常生理活性,进而对动物产生危害^[8,9]。目前已有许多国家对拟除虫菊酯的残留量做了严格控制。对于瓜果、蔬菜、谷类等农作物中拟除虫菊酯类药物的检测已有许多报道^[7,10~13]。动物性食品中拟除虫菊酯类药物残留的检测,多采用乙酸乙酯、环己烷等为萃取剂的液液萃取法提取药残,尽管这些溶剂对药残有较好的溶解性,但与蛋白质的相容性差,不利于溶剂与药残的充分接触,导致萃取率偏低,同时样品中脂溶性杂质大量进入萃取液,使萃取液的净化变得困难复杂^[14]。

QuEChERS (QUick, Easy, CHEap, Effective, Rugged and Safe)方法最早由 Anastassiades^[15]提出,是目前较先进的样品前处理方法。它采用 100%乙腈为萃取液,萃取液经无水 MgSO_4 除水、净化剂(PSA 等)净化后直接进样分析。QuEChERS 方法在蔬菜、水果等低脂肪样品中得到广泛应用^[16~21]。对于以蛋白质为主要基质的样品,QuEChERS 方法中所用的 100%乙腈能够引起蛋白质的迅速变性而聚集沉淀、包埋药物,导致药物提取率偏低。

双水相萃取(aqueous two phase extraction, ATPE)技术是近年来迅速发展的绿色、高效萃取技术。均相萃取异相分离的双水相萃取具有萃取条件温和、溶剂用量少、价廉、低毒等优点,在生物物质萃取分离以及金属离子分离测定中得到广泛应用^[22]。

本文将首先研究拟除虫菊酯类药物(胺菊酯、甲氧菊酯、氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯)与蛋白质的结合作用。在此基础上改进 QuEChERS 技术,采用乙腈水溶液作为萃取液,使蛋白质发生缓慢且

彻底的变性,释放结合药物,然后在萃取液中加入无机盐形成双水相体系,利用双水相均相萃取、异相分离的特点,实现药物的高效提取。由于乙腈水溶液极性较大,萃取液中与药残共同萃取的脂溶性杂质将大大减少,本文将进一步探索简化提取液的净化方法,并结合气相色谱法实现水产品中拟除虫菊酯残留的高效、准确检测。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

GC-2010 气相色谱仪,配有 ECD 检测器(日本岛津公司);离心机(日本日立公司);JJ-2(2003-61)组织捣碎匀浆机(常州市国华电器有限公司)。

胺菊酯、甲氧菊酯、氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯标准品购于 Dr. Ehrenstorfer GmbH,纯度在 97.0%~99.0%;牛血清白蛋白(BSA)分子量为 68000,购自 Sigma 公司;无水硫酸镁(500 °C 马弗炉内烘 5 h),PSA(primary secondary amine)、PAX(阴离子型苯乙烯与二乙烯苯聚合物)和 GDX-103(弱极性苯乙烯与二乙烯苯聚合物)粉购于天津博纳艾杰尔科技有限公司;乙腈(色谱纯)购于天津科密欧公司;磷酸氢二钾购于上海优浦科学仪器有限公司;样品为市购的鲤鱼样品。

标准溶液的配制:胺菊酯、甲氧菊酯、氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯用丙酮配制成浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的单一标准储备溶液。

GC-ECD 条件:DB-1701 石英毛细管色谱柱(30.0 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm ,日本岛津公司,固定相为甲基聚硅氧烷涂层,弱/中性);色谱柱温度由程序升温设定:初始温度 220 °C,保持 1 min,以 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 250 °C,继而以 $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 280 °C,保持 15 min;进样口温度为 280 °C;检测器为 300 °C;进样量为 1 μL ,分流进样,分流比为 20。

1.2 拟除虫菊酯药物与 BSA 结合状态研究

准确移取 3.0 mL $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 BSA 溶液(pH = 7.4 的 Tris-HCl 配制)于 1 cm 石英比色池,用可调式微量注射器向石英比色池中依次加入一定体积的拟除虫菊酯标准溶液,加入拟除虫菊酯农药的总体积 $\leq 0.1 \text{ mL}$,以免引起浓度变化。恒温 298 K 或 310 K 磁力搅拌混匀 3 min。固定 $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$,激发和发射的光谱通带为 5 nm,在 290~440 nm 范围内,扫描加入不同浓度的猝灭剂后,胺菊酯(甲氧菊酯、氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯)-BSA 体系的荧光光谱。

1.3 双水相体系

在 10 mL 比色管中加入高纯水 2.0 mL、六种拟除虫菊酯标准储备液各 10.0 μL ,涡旋震荡 30 s,加入乙腈

8.0 mL, 涡旋震荡, 再加入一定量盐, 混合液再次涡旋震荡 1~2 min. 双水相形成后, 计算相比 V_u/V_l (其中 V_u 为上相体积, V_l 为下相体积).

取上相溶液 2.0 mL 于 10 mL 聚四氟乙烯管中, 加入 0.1 g 无水 $MgSO_4$, 20 mg PSA, 涡旋离心, 取上清液直接进样, 气相色谱检测拟除虫菊酯的含量. 拟除虫菊酯药物的分配用萃取率 (Extraction efficiency, E , %) 表示.

$$E = V_u C_u / m \quad (1)$$

其中 C_u 为上相溶液中拟除虫菊酯药物的浓度, m 为加入标准的总质量.

1.4 蛋白质、脂肪等基质对双水相萃取拟除虫菊酯的影响

取 6 个 20 mL 聚四氟乙烯离心管, 编号 1~6, 向 1 和 2 管中加入 0.5 mL 的水, 向 3 和 4 管中加入 0.5 mL $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 BSA 溶液, 向 5 和 6 管中加入 10.0 mg 鱼油; 在 6 个离心管中均加入六种拟除虫菊酯标准储备液 10 μL , 放置 30~45 min; 向 1, 3 和 5 管中加入 80% (V/V) 乙腈水溶液, 向 2, 4 和 6 管中加入乙酸乙酯, 震荡, 涡旋; 向 1, 3, 5 中加入 K_2HPO_4 , 混合液再次涡旋 1~2 min. 取上相溶液 2.0 mL 于 10 mL 聚四氟乙烯管中, 加入 0.1 g 无水 $MgSO_4$, 20 mg PSA, 涡旋离心, 取上清液直接进样, 气相色谱检测拟除虫菊酯的含量, 计算萃取率 E .

1.5 不同体积分数乙腈萃取液对双水相萃取拟除虫菊酯的影响

分别移取 0.5 mL $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的 BSA 溶液于 5 支 10 mL 玻璃离心管中, 加入 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 六种拟除虫菊酯标准储备液 10 μL , 放置 30~45 min; 然后分别加入 60%, 70%, 80%, 90% 和 100% (V/V) 的乙腈水溶液, 定容至 10 mL, 震荡, 再加入 K_2HPO_4 , 以下处理过程同 2.4 节, 计算萃取率 E . 同时用鱼肉样品替换 BSA, 做不同体积分数乙腈对鱼肉样品中拟除虫菊酯的萃取率的影响.

1.6 不同净化剂对双水相萃取拟除虫菊酯的影响

分别称取 2.0 g 匀浆后的鱼肉样品于 6 支 20 mL 聚四氟乙烯管中, 再加入六种拟除虫菊酯标准储备液 10 μL , 放置 30~45 min; 然后分别加入 80% (V/V) 乙腈水溶液, 定容至 10 mL, 震荡, 涡旋; 加入 K_2HPO_4 , 双水相形成后取上相溶液 2.0 mL 于 10 mL 聚四氟乙烯管中, 分别加入 20.0 mg PSA, 20.0 mg PAX, 20.0 mg GDX, 10.0 mg PSA+10.0 mg PAX, 10.0 mg PSA+10.0 mg GDX, 10.0 mg GDX+10.0 mg PAX, 然后再加入 0.1 g 无

水 $MgSO_4$, 涡旋离心, 取上清液直接进样, 气相色谱检测拟除虫菊酯的含量, 计算萃取率 E .

1.7 鱼肉样品的处理

称取 2.0 g 匀浆后的鱼肉样品于 20 mL 聚四氟乙烯管中, 加入拟除虫菊酯标准储备液, 涡旋震荡, 加入体积分数为 80% 乙腈 10.0 mL, 以下处理步骤同 1.4 节. 计算萃取率 E .

2 结果与讨论

2.1 拟除虫菊酯药物与 BSA 的结合状态研究

当小分子化合物与生物大分子之间存在结合作用时, 由参考文献^[23,24]可计算拟除虫菊酯药物-BSA 的结合常数 K_B 和热力学常数 (ΔH° , ΔG° , ΔS°), 结果见表 1.

由表 1 可知拟除虫菊酯与 BSA 的结合常数均大于 $10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明二者以菊酯-BSA 缔合物的形式存在. $\Delta G < 0$ 表明, 六种菊酯与 BSA 的作用过程是一个吉布斯自由能降低的自发过程. $\Delta S > 0$, 表明药物与蛋白质结合, 进入蛋白质的疏水腔内, 置换出疏水腔内的水分子, 导致熵增加, 混乱度增加.

2.2 双水相体系中无机盐的选择

实验研究了 K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , KCl , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$ 和 NH_4Cl 等七种盐的分相, 结果显示, K_2HPO_4 , KCl , $(NH_4)_2SO_4$ 和 NH_4Cl 这四种盐能与乙腈形成乙腈-无机盐-水双水相, 其他三种盐不能形成双水相. 为得到最好的分相、最高的萃取率, 分别对四种盐-水-乙腈形成的双水相体系进行了优化, 结果表明, 向乙腈-水混合液中加入 K_2HPO_4 能形成稳定的双水相体系. 为此参考文献^[25]方法, 制作了乙腈- K_2HPO_4 -水双水相体系在常压和 25 $^\circ\text{C}$ 条件下的相图如图 1. 借助相图进一步研究乙腈- K_2HPO_4 -水双水相的分相条件. 图 1 中曲线为双水相形成临界线, 在此曲线以上部分即可形成稳定的双水相. 本文参考此曲线, 在不同乙腈体积分数下, 选择合适盐用量进行双水相萃取研究. 结果表明向 10.0 mL 体积分数为 80% 的水溶液中加入 1.25 g K_2HPO_4 时, 形成的乙腈- K_2HPO_4 双水相相比 (V_u/V_l) 为 4.05, 对六种拟除虫菊酯有较高的萃取率.

2.3 蛋白质、鱼油等基质对拟除虫菊酯萃取率的影响

水产品样品中的主要基体物质是蛋白质和脂肪, 为进一步阐明药物在水产品样品中的存在状态, 本实验考察了蛋白质和鱼油在乙腈双水相基质去除法和乙酸乙酯液萃取法萃取拟除虫菊酯药物时的影响. 结果见表 2.

表 1 六种拟除虫菊酯与 BSA 结合常数 K_B 和热力学常数的计算Table 1 The binding constants K_B and thermodynamic parameters of BSA-pyrethroid pesticides procedures

Pesticides	T/K	$K_B/(L \cdot mol^{-1})$	$\Delta H^\ominus/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta G^\ominus/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta S^\ominus/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$
Tetramethrin	298	2.42×10^4	-3.26	-25.01	25.77
	310	2.30×10^4	-3.26	-25.88	25.77
Fenpropathrin	298	1.56×10^4	-2.09	-23.92	73.26
	310	1.51×10^4	-2.09	-24.80	73.26
Cyhalothrin	298	1.63×10^4	-8.83	-24.03	51.01
	310	1.42×10^4	-8.83	-24.03	51.01
Cypermethrin	298	2.18×10^4	-10.85	-24.75	46.64
	310	1.84×10^4	-10.85	-24.75	46.64
Fenvalerate	298	2.00×10^4	-28.56	-24.54	13.49
	310	1.28×10^4	-28.56	-24.37	13.49
Deltamethrin	298	1.11×10^4	15.76	-23.08	130.3
	310	1.42×10^4	15.76	-24.64	130.3

图 1 乙腈- K_2HPO_4 -水双水相体系在常压和 25 °C 条件下相图
Figure 1 Phase diagrams of acetonitrile- K_2HPO_4 -water systems (25 °C)

实验结果表明, 萃取方法相同时以 BSA 为基体的萃取率(59.50%~89.16%)低于以水(67.60%~101.66%)和鱼油(80.07%~103.23%)为基体的萃取率, 说明拟除

虫菊酯药物与 BSA(模拟样品基体)的结合降低了拟除虫菊酯药物的萃取率, 而鱼油对拟除虫菊酯萃取回收率影响较小(远小于蛋白质的影响). 同为 BSA 基体时乙腈双水相基质去除法的萃取率(80.01%~89.16%)高于乙酸乙酯液液萃取法的萃取率(59.50%~68.48%), 这是因为蛋白质在适当浓度的乙腈中可以缓慢并完全变性, 蛋白质变性后原来的空间结构发生改变, 疏水腔瓦解, 药物由原来的结合态变为游离态而溶于乙腈中. 另外, 未加无机盐之前, 乙腈与蛋白质水溶液以均相形式存在, 可以充分接触蛋白质变性后离解的拟除虫菊酯, 提高拟除虫菊酯的萃取率, 而乙腈极性较大, 对鱼油溶解度较小, 大大简化了净化过程. 乙酸乙酯尽管对拟除虫菊酯药物有较好的溶解能力, 但与 BSA 相容性差不能有效萃取与蛋白质结合的药物, 且由于脂溶性物质大量进入萃取液, 使得净化过程较为繁琐. 本实验选用乙腈- K_2HPO_4 双水相体系萃取药物, 上相溶液经除水净化后可直接用于气相色谱检测.

表 2 蛋白质和鱼油对拟除虫菊酯萃取率的影响

Table 2 The effect of protein and fish oil on the extraction efficiency of pyrethroids pesticides

Pesticides	Extraction efficiency of water as the matrix/%		Extraction efficiency of BSA as the matrix/%		Extraction efficiency of fish oil as the matrix/%	
	Acetonitrile	Ethyl acetate	Acetonitrile	Ethyl acetate	Acetonitrile	Ethyl acetate
Tetramethrin	89.69	73.73	80.01	68.48	86.90	88.77
Fenpropathrin	101.66	67.60	85.02	59.50	84.57	85.82
Cyhalothrin	96.52	79.31	88.97	65.56	88.59	90.23
Cypermethrin	94.31	80.16	87.34	67.19	90.14	93.11
Fenvalerate	95.74	92.14	89.16	64.12	103.23	80.07
Deltamethrin	93.89	85.03	80.23	60.25	84.96	100.97

2.4 不同体积分数乙腈萃取液对双水相萃取拟除虫菊酯的影响

为了进一步阐明蛋白质变性程度对拟除虫菊酯的影响, 实验考察了不同体积分数乙腈萃取液对拟除虫菊酯萃取率的影响, 实验结果见图 2。当萃取液为 80% ($V:V$) 乙腈水溶液时, 对拟除虫菊酯药物的萃取率较高, 这是因为此时乙腈使 BSA 缓慢并完全变性离解了与其结合的药物, 小于 70% 的乙腈水溶液不能引起 BSA 的完全变性, 100% 的乙腈使 BSA 快速变性导致蛋白质迅速凝聚而包裹药物导致萃取率偏低。因此实验中采用体积分数为 80% 乙腈水溶液萃取鱼肉样品中拟除虫菊酯药物。

图 2 不同体积分数的乙腈萃取液对拟除虫菊酯萃取率的影响

Figure 2 Effect of different percentage of acetonitrile on the extraction efficiency of pyrethroids pesticides

同时以空白鱼肉为基质, 考察了不同体积分数乙腈萃取液对拟除虫菊酯萃取率的影响, 结果表明: 100% 和 90% 的乙腈使鱼肉基质迅速结块沉淀, 包埋与其结合的药物, 使提取率降低; 而在 70% 的乙腈水溶液中鱼肉基质不能完全变性沉淀; 80% 的乙腈水溶液能使鱼肉样品缓慢完全变性沉淀, 释放与其结合的药物, 获得较高的提取率。

2.5 不同净化剂对拟除虫菊酯萃取率的影响

80% ($V:V$) 乙腈能够有效萃取水产品中拟除虫菊酯药物, 同时也会萃取与其共存的脂溶性杂质。实验选择了不同的净化剂除去萃取液中的杂质, 实验结果见表 3。PSA 吸附剂处理待测样品萃取液时可以有效去除脂肪类杂质, 而对拟除虫菊酯药物吸附作用可以忽略。

2.6 鱼肉样品的测定及加标回收实验

配置系列拟除虫菊酯药物标准溶液并进行气相色谱测定, 结果表明, 在 $0.04 \sim 4 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 线性范围内, 六种拟除虫菊酯的浓度和气相色谱积分峰面积成线性关系, 相关系数均大于 0.999。对空白鱼样和 0.1, 0.2, 0.5 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 三个水平的加标样品进行测量, 样品加标谱图见图 3, 计算结果见表 4。结果表明在本文所选实验条件下, 六种拟除虫菊酯能得到很好萃取、分离, 六种拟除虫菊酯的回收率在 81.1%~96.4% 之间, RSD 为 1.21%~3.98%。根据 $D_L = 3N/S$ 计算得胺菊酯、甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯的检出限分别为 0.014, 0.012, 0.009, 0.008, 0.011 和 0.009 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。本方法检出限与文献方法^[26,27]相当, 根据本实验样品处理方法, 上相萃取液浓缩至 1.0 mL, 经除水净化后, 实际检出限为 0.007, 0.006, 0.005, 0.004, 0.006 和 0.005 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。通过加大称样量, 本方法检出限还可进一步降低。

3 结论

本文以乙腈-无机盐-水双水相体系, 建立了一种环保、高效的用于气相色谱法检测鱼肉样品中拟除虫菊酯的样品前处理方法。研究表明: 拟除虫菊酯药物通过疏水作用力与蛋白质牢固结合, 以体积分数为 80% 的乙腈水溶液作为萃取液可以引起水产品中的蛋白质基质缓慢而彻底地变性, 从而充分释放与蛋白质结合的药物, 实现拟除虫菊酯的均相高效萃取。80% 的乙腈水溶液具有较强的化学极性, 在高效萃取水产品中药物残留的同时降低脂溶性物质引入萃取液, 简化了萃取液的净化

表 3 不同净化剂对拟除虫菊酯萃取率的影响

Table 3 Effect of different cleanser on the extraction efficiency of pyrethroids pesticides

Sorbent	Extraction efficiency/%					
	Tetramethrin	Fenpropathrin	Cyhalothrin	Cypermethrin	Fenvalerate	Deltamethrin
PSA	85.91	85.50	86.56	97.62	95.95	98.83
PAX	74.19	78.02	78.98	90.96	88.59	92.08
GDX	67.12	73.17	74.07	70.90	71.40	68.74
PSA+GDX	70.69	77.56	78.52	73.12	70.40	61.87
PSA+PAX	77.33	83.59	84.62	80.83	84.91	81.83
GDX+PAX	65.48	77.62	78.58	78.71	76.09	69.56

图3 鱼肉样品中拟除虫菊酯的加标气相色谱图, 胺菊酯($t_R=9.592$ min)、甲氰菊酯($t_R=9.931$ min)、氯氟氰菊酯($t_R=11.581$ min)、氯氰菊酯($t_R=12.190$ min)、氰戊菊酯($t_R=14.211$ min)和溴氰菊酯($t_R=15.153$ min)

Figure 3 The typical chromatogram of fish sample spiked with tetramethrin (retention 9.592 min), fenpropathrin (retention 9.931 min), cyhalothrin (retention 11.581 min), cypermethrin (retention 12.190 min), fenvalerate (retention 14.211 min) and deltamethrin (retention 15.153 min) at 0.1 $\mu\text{g/g}$

表4 鱼肉样品中拟除虫菊酯的加标回收实验($n=3$)

Table 4 Results for the determination of pyrethroids pesticides in spiked fish ($n=3$)

Pesticides	Detection limit/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	Spiked/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	Found/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	Recovery/%	RSD/%
Tetramethrin	0.014	0.1	0.091	91.5	2.31
		0.2	0.175	87.9	2.58
		0.5	0.463	92.7	2.22
Fenpropathrin	0.012	0.1	0.087	87.3	2.57
		0.2	0.164	82.3	3.98
		0.5	0.450	90.0	2.44
Cyhalothrin	0.009	0.1	0.090	90.3	2.12
		0.2	0.179	89.5	1.27
		0.5	0.482	96.4	1.84
Cypermethrin	0.008	0.1	0.093	93.1	2.29
		0.2	0.169	84.5	1.95
		0.5	0.464	92.8	2.01
Fenvalerate	0.011	0.1	0.083	83.7	2.65
		0.2	0.166	83.1	1.21
		0.5	0.421	84.2	3.01
Deltamethrin	0.009	0.1	0.081	81.1	2.87
		0.2	0.170	85.0	3.02
		0.5	0.437	87.4	1.35

步骤. 对鱼肉样品进行了检测, 得到满意结果. 该方法的提出不仅为鱼肉中拟除虫菊酯药物的检测提供简单、快速的方法, 也为其他基体、其他药物的分离检测提供参考.

References

- Cunha, S.; Lehotay, S.; Mastovska, K.; Fernandes, J.; Beatriz, M.; Oliveira, P. *J. Sep. Sci.* **2007**, *30*, 620.
- Koesukwiwat, U.; Sanguankaew, K.; Leepitapiboon, N. *Anal. Chim. Acta* **2008**, *626*, 10.
- Zhang, L.-W.; Wang, K.; Zhang, X.-X. *Anal. Chim. Acta* **2007**, *603*, 101.
- Li, G.-Z.; Liu, Y.-M.; Guo, X.-Y.; Wang, J.-J. *Acta Chim. Sinica* **2006**, *64*, 679 (in Chinese). (李桂芝, 刘永明, 邬新运, 王进军, 化学学报, **2006**, *64*, 679.)
- Seedher, N.; Agarwal, P. *J. Lumin.* **2010**, *130*, 1841.
- Barbini, D.; Vanni, F.; Girolimetti, S.; Dommarco, R. *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, *389*, 1791.
- Shen, C.-Y.; Cao, X.-W.; Shen, W.-J.; Jiang, Y.; Zhao, Z.-Y.;

- Wu, B.; Yu, K.-Y.; Liu, H.; Lian, H.-Z. *Talanta* **2011**, *84*, 141.
- 8 Soderlund, D. M.; Clark, J. M.; Sheets, L. P.; Mullin, L. S.; Piccirillo, V. J.; Sargent, D.; Stevens, J. T.; Weiner, M. L. *Toxicology* **2002**, *171*, 3.
- 9 Ray, D. E.; Fry, J. R. *Pharmacol. Ther.* **2006**, *111*, 174.
- 10 Woudneh, M. B.; Oros, D. R. *J. Agric. Food Chem.* **2006**, *54*, 6957.
- 11 Barro, R.; Garcia-Jares, C.; Llompart, M.; Cela, R. *J. Chromatogr. Sci.* **2006**, *44*, 430.
- 12 Barro, R.; Garcia-Jares, C.; Llompart, M.; Bollain, M. H.; Cela, R. *J. Chromatogr. A* **2006**, *1111*, 1.
- 13 Chen, Z. M.; Wang, Y. H. *J. Chromatogr. A* **1996**, *754*, 367.
- 14 *National Standard of China, GB/T 5009.161-2006*, China Standard Press, Beijing, **2006** (in Chinese).
(中华人民共和国国家标准 GB/T 5009.161-2006, 中国标准出版社, 北京, **2006**.)
- 15 Anastassiades, M.; Lehotay, S. J. *J. AOAC Int.* **2003**, *86*, 412.
- 16 Payá, P.; Anastassiades, M.; Sigalova, D. M. I.; Tasdelen, B.; Oliva, J.; Barba, A. *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, *389*, 1791.
- 17 Schenck, F. J.; Hobbs, J. E. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2004**, *73*, 24.
- 18 Stubbings, G.; Bigwood, T. *Anal. Chim. Acta* **2009**, *673*, 68.
- 19 Rawn, D.; Judge, J.; Roscoe, V. *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, *397*, 2525.
- 20 Rawn, D. F. K.; Judge, J.; Roscoe, V. *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, *397*, 2525.
- 21 Koesukwiwat, U.; Sanguankaew, K.; Leepipatpiboon, N. *Anal. Chim. Acta* **2008**, *626*, 10.
- 22 Deng, F.-Z.; Wei, Y.; Chen, Y.; Shi, Y. *Spectrosc. Spectr. Anal.* **2004**, *24*, 1637 (in Chinese).
(邓凡政, 魏迎, 陈影, 石影. 光谱学与光谱分析, **2004**, *24*, 1637.)
- 23 Feng, X.-Z.; Lin, Z.; Yang, L.-J.; Wang, C.; Bai, C.-L. *Talanta* **1998**, *47*, 1223.
- 24 Kandagal, P. B.; Ashoka, S.; Seetharamappa, J.; Shaikh, S. M. T.; Jadegoud, Y.; Ijare, O. B. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2006**, *41*, 393.
- 25 Zha, Q.-G.; Hu, M.-C.; Liu, Z.-H.; Xia, S.-P.; Gao, S.-Y. *Acta Phys.-Chim. Sinica* **2003**, *19*, 1089 (in Chinese).
(翟全国, 胡满成, 刘志宏, 夏树屏, 高世扬, 物理化学学报, **2003**, *19*, 1089.)
- 26 Khan, I.; Riazuddin, R.; Parveen, Z.; Ahmed, M. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2007**, *79*, 454.
- 27 Barbini, D. A.; Vanni, F.; Girolimetti, S.; Dommarco, R. *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, *389*, 1791.
- 28 Hicks, J. C.; Jones, C. W. *Langmuir* **2006**, *22*, 2676.

(A1106301 Sun, H.)