

气相色谱-质谱联用法测定糙米中9种拟除虫菊酯的残留

李妍¹, 董伟峰¹, 王璇², 刁文婷³, 王法众⁴, 张静波⁵, 刘慧颖¹,
马嗣同¹, 曹际娟^{1*}

(1. 辽宁出入境检验检疫局, 大连 116001; 2. 塔城出入境检验检疫局, 塔城 834700; 3. 通标标准技术服务有限公司大连分公司, 大连 116000; 4. 中粮日清(大连)有限公司 大连 116610;
5. 大连市产品质量监督检验所, 大连 116001)

摘要: **目的** 建立气相色谱-质谱联用法测定糙米中9种拟除虫菊酯类农药多残留分析方法。**方法** 样品经乙腈提取, C₁₈固相萃取柱净化, 采用气相色谱-质谱串联法进行测定。**结果** 9种农药均在18 min之内流出, 相关系数 r 在0.99以上, 回收率均为79.9%~122.8%之间, 重现性良好, 相对标准偏差在11%以内。**结论** 本方法可以简便快捷地一次性检测出糙米中9种拟除虫菊酯类农药残留, 较适用于日常大批量样品的检测。**关键词:** 糙米; 气相色谱-质谱联用法; 拟除虫菊酯

Determination of 9 synthetic pyrethroids in brown rice by gas chromatography-mass spectrometry

LI Yan¹, DONG Wei-Feng¹, WANG Xuan², DIAO Wen-Ting³, WANG Fa-Zhong⁴,
ZHANG Jing-Bo⁵, LIU Hui-Ying¹, MA Si-Tong¹, CAO Ji-Juan^{1*}

(1. Liaoning Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Dalian 116001, China; 2. Tacheng Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Tacheng 834700, China; 3. SGS-CSTC Standards Technical Services Co. Ltd, Dalian 116601, China; 4. COFCO Nisshin(Dalian)Co. Ltd, Dalian 116610, China; 5. Dalian City Product Quality Supervision and Inspection Institute, Dalian 116001, China)

ABSTRACT: Objective To establish a gas chromatography-mass spectrometry method for the simultaneous determination of 9 synthetic pyrethroids in brown rice. **Methods** Samples were extracted with acetonitrile, cleaned up with an SPE-C₁₈ cartridge. Finally, the analyte was determined by gas chromatography-mass spectrometry. **Results** All the 9 kinds of synthetic pyrethroids were drained out within 18 minutes. The correlation coefficient r was above 0.99. The recoveries were between 79.9%~122.8%, and the relative standard deviation was below 11%. **Conclusion** This method can be used for the determination of 9 synthetic pyrethroids in brown rice. This method is rapid, accurate and suitable for 9 synthetic pyrethroids of large quantities of samples, and can be used in routine assay.

KEY WORDS: brown rice; gas chromatography-mass spectrometry; synthetic pyrethroids

基金项目: 国家质检总局科技计划项目(2010IK134)

Fund: Supported by the Scientific and Technological Project of the General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China (2010IK134)

*通讯作者: 曹际娟, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: cjj0909@163.com

*Corresponding author: CAO Ji-Juan, Professor, Technical Center of Liaoning Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, No.60, Changjiang East Road, Zhongshan District, Dalian 116001, China. E-mail: cjj0909@163.com

1 引言

拟除虫菊酯是文菊花中天然成分除虫菊酯的合成类似物,是一类模拟天然除虫菊酯化学结构合成的农药,具有杀虫普广、高效、低毒、低残留的优点,是目前较理想的农药。多属中低毒性农药,对人畜较为安全,但由于防治普广,持效期长而被广泛使用^[1],目前国内杀虫剂市场上常见的拟除虫菊酯有七氟菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯、三氟氯菊酯、氟丙菊酯、氟氯菊酯、氰戊菊酯、氟胺菊酯、氟氰戊菊酯等^[2,3]。

近几年,我国输出韩国糙米量较大,查了多文献很少有针对糙米中针对拟除虫菊酯的检测方法。为了更好地适应进出口食品检测需求,提高实际工作的效率,在试验中建立了更高效、节能、环保的检测方法。此方法较国标方法能更好地降低试剂的损耗,前处理时间更短,回收率更高。

分析拟除虫菊酯农药残留的方法主要有气相色谱-电子捕获检测法(GC-ECD)、高效液相色谱法(HPLC)和气相色谱-质谱联用法(GC-MS)。GC-ECD灵敏度高,但干扰严重。因此对样品前处理净化要求很高;HPLC法灵敏度低,难以满足发达国家对农药残留限量的要求;而GC-MS法既能准确定量,又能通过保留时间和特征离子碎片及其丰度比可靠定性。本实验应用GC-MS法建立了9种拟除虫菊酯农药残留的分析方法,并应用在糙米中拟除虫菊酯农药残留的检测^[4-9,13,14]。

2 材料与方法

2.1 材料与试剂

材料:糙米(购于超市);C₁₈固相萃取柱(6 mL, 500 mg),美国菲罗门公司。

试剂:乙腈、正己烷(色谱纯,美国Fisher公司);9种农药标准品:纯度94%~99.7%(均购自德国Dr.公司)。

标准储备液的配制:分别准确称取9种农药(精确到0.1 mg)的标准品,用正己烷溶解配制成质量浓度均为1000 μg/mL的9种农药的单标准储备液,4℃冰箱中避光保存。

标准工作液的配制:根据检测要求用正己烷将储备液逐级稀释,配制9种农药质量浓度分别为0.01、0.02、0.05、0.1、0.2 μg/mL混合标准工作溶液,

供作标准曲线。

2.2 仪器与设备

气相色谱-质谱联用仪(GCMS-QP2010 Ultra,日本岛津公司),瑞士BUCHI旋转蒸发器;旋转蒸发器R-250,均质器(T25 digital ULTRA-TURRAX,德国IKA公司);电子天平(AE260,瑞士梅特勒公司);离心机(Z-323k,德国赫默公司);Strata C18, 2 g/12 mL(美国菲罗门公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 色谱条件和质谱条件

色谱柱:Rtx-35石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm);载气:氦气,纯度≥99.999%,流速:1 mL/min;色谱柱温度:100℃保持1 min,以30℃/min上升至280℃,再以15℃/min上升至280℃,保持15 min;进样口温度:250℃;进样量:1 μL;进样方式:不分流进样,1 min后开阀;气相色谱-质谱接口温度:280℃;四级杆温度:150℃;离子源温度:230℃;电离方式:EI;电离能量:70 eV;测定方式:SIM模式监测离子(*m/z*):监测离子分组见表1;溶剂延迟:3 min。

2.3.2 样品处理

分别称取10 g糙米样品均质器捣碎,置于100 mL的离心管中,加30 mL乙腈,均质5 min,4000 r/min下离心10 min后,将上清液倒入鸡心瓶中,残渣部分再加入20 mL乙腈,均质离心后,合并提取液。在旋转蒸发器(或本文“2.2”中提到的旋蒸器)上真空浓缩近干(48℃)用5 mL乙腈溶解,待净化^[10,12,15]。

2.3.3 样品净化

C₁₈ SPE柱(2 g/12 mL)用15 mL乙腈活化,然后将该柱放至固定架上,下接鸡心瓶,移入2.5 mL上述萃取液,并用15 mL乙腈洗脱C₁₈柱,收集萃取液及洗脱液,在旋转蒸发器上将收集的液体浓缩至近干(48℃)。用2 mL正己烷溶解后,装入自动进样瓶中,待质谱检测。

3 结果与分析

3.1 质谱与色谱条件的优化

本实验中9种拟除虫菊酯在分子结构上大都具有相同特征官能团,这样就可能产生相同的碎片离子。在选定的色谱条件下,首先通过全扫描的方式作出总离子流图(TIC),然后根据质谱图的碎片离子选

择丰度相对较高、分子质量较大的一组离子, 即 177、181、265、181、206、199、167、250 m/z 作为其目标监测离子, 并对样品进行选择离子模式测定。结果表明: 该组特征离子灵敏度高, 选择性好, 干扰小, 能够方便快捷的检测目标物^[11,16]。

3.2 样品前处理条件的优化

3.2.1 提取试剂的优化

同时检测的 9 种拟除虫菊酯类农药在样品中能与脂类物质结合, 不易分离, 提取溶剂需渗入组织内部才能得到良好的提取效果。乙腈、丙酮和正己烷均是常用的分析农药的提取剂, 但丙酮和正己烷提取的化合物中, 除了本实验所需检测化合物外, 油脂干扰较为严重。而乙腈提取色素、脂肪等非极性成分化合物的能力相对较小, 因此选择乙腈为提取剂。详情见表 2。

3.2.2 样固相萃取条件的优化

在固相萃取小柱的选择上, 采用了 C_{18} 固相萃取柱进行实验, 结果表明 C_{18} 柱的净化效果更好。同时比较 GB/T5009.146-2003^[7]介绍的前处理方法进行试验, 采用氧化铝固相萃取小柱, 提取试剂丙酮正己烷混合液进行比对, 实验^[10]证明国标方法溶剂消耗多, 周期长, 谱图峰干扰较大。

3.2.3 色谱柱的选择

在 9 种拟除虫菊酯的分析中, 分别选用了 Rtx-5、Rtx-35、Rtx-1701 同等规格的色谱柱, 在其他分离条件一致的情况下, Rtx-1701 和 Rtx-5 中氟氯氰菊酯、氟氰戊菊酯、氰戊菊酯、氟胺氰菊酯响应值极低; 而使用 Rtx-35 色谱柱, 九种拟除虫菊酯分离效果好, 杂峰较少, 分离效果好, 响应值高, 因此本实验选用 Rtx-35 色谱柱。经气相色谱-质谱联用仪测定检测谱图见图 1。

表 1 9 种农药化合物 GC/MS 测定的 SIM 参数表
Table 1 GC/MS single ions monitor parameters of 9 pesticides

农药	相对分子质量保留时间(min)	定量离子(m/z)	定性离子(m/z)	丰度比
七氟菊酯 Tefiuthri	7.07	177	197/161/199	100:27:4:9
联苯菊酯 Bifenthrin	10.69	181	165/166/182	100:26:27:16
甲氰菊酯 Fenpropathion	10.93	265	181/349/334	41:100:11:4
三氟氯氰菊酯 Lambda-cyhalothri	11.76	181	197/141	100:80:22
氟丙菊酯 Acrinathrin	11.88	181	289/247/208	100:39:14:63
氟氯氰菊酯 Cyfiuthri	13.88	206	199/226/157	100:6:4:4
	14.07			100:6:3:4
	14.19			100:5:3:4
	14.27			100:6:4:5
氟氰戊菊酯 Flucythrinate	14.93	199	181/225/451	100:36:14:8
	15.39			
氰戊菊酯 Fenvalerat	16.8	167	181/225/419	100:49:54:18
	17.41			100:51:48:28
氟胺氰菊酯 Fluvalinate	17.16	250	252/181/502	100:34:20:10
	17.38			100:33:20:10

表 2 三种试剂对回收率的影响
Table 2 The influence of three kinds of reagents on recovery

试剂	色素影响	油脂影响	回收率(%)
乙腈 acetonitrile	弱	弱	95.6
丙酮 acetone	强	弱	88.2
正己烷 hexane	弱	强	75.6

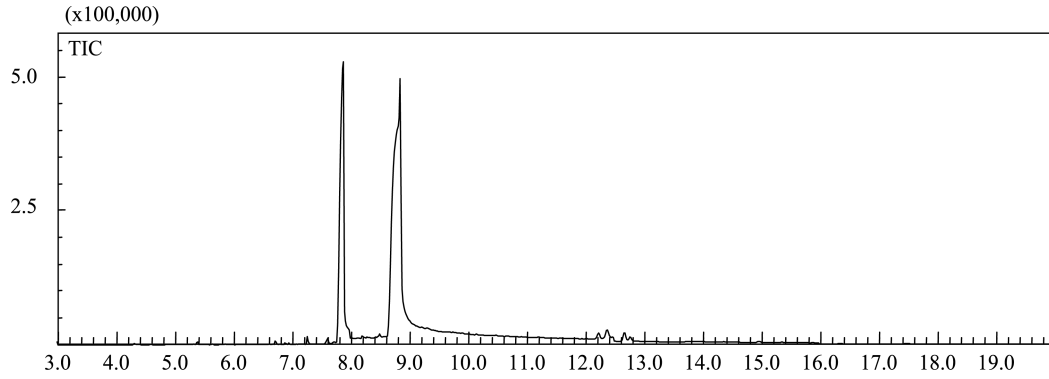


图1 样品(糙米)空白气相色谱-质谱选择离子色谱图

Fig.1 Blank samples (brown rice) gas chromatography-mass spectrometry and selected ion chromatogram

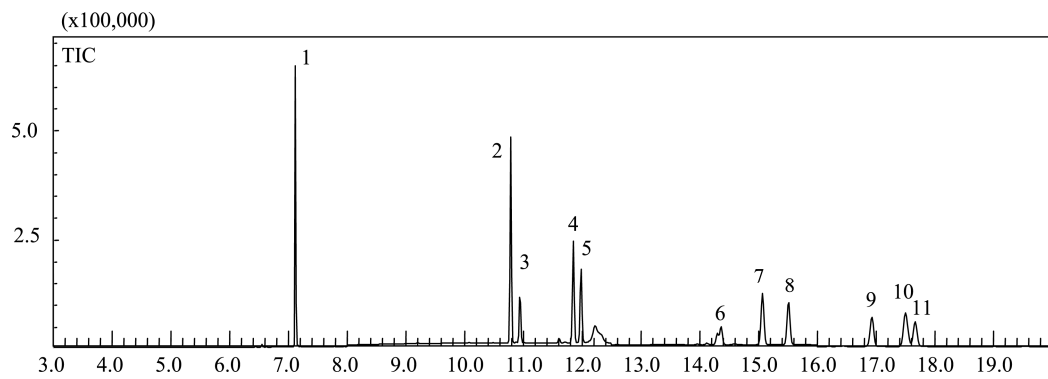


图2 9种拟除虫菊酯标准溶液气相色谱-质谱选择离子色谱图(0.1 µg/mL)

Fig.2 Nine kinds of chromatography - mass spectrometry and selected ion chromatograms of synthetic pyrethroids standard solution gas (0.1 µg/mL)

1: 七氟菊酯; 2: 联苯菊酯; 3: 甲氰菊酯; 4: 三氟氯氰菊酯; 5: 氟丙菊酯; 6: 氟氯氰菊酯; 7,8: 氟氰戊菊酯; 9,11: 氰戊菊酯; 10,11: 氟胺氰菊酯

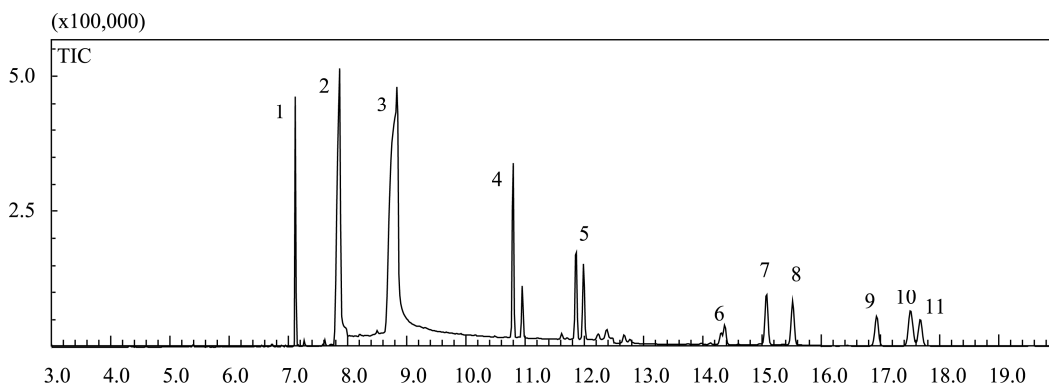


图3 糙米中添加九种拟除虫菊酯标准溶液气相色谱-质谱选择离子色谱图(添加水平 0.1 mg/kg)

Fig.3 Brown rice, adding nine chromatography-mass spectrometry and selected ion chromatograms of pyrethroid standard solution gas (0.1 mg/kg)

1: 七氟菊酯; 2: 联苯菊酯; 3: 甲氰菊酯; 4: 三氟氯氰菊酯; 5: 氟丙菊酯; 6: 氟氯氰菊酯; 7,8: 氟氰戊菊酯; 9,11: 氰戊菊酯; 10,11: 氟胺氰菊酯

3.3 方法学验证

3.3.1 线性关系

取不同浓度的 9 种拟除虫菊酯类农药标准溶液混标, 进样浓度在 0.01~0.20 $\mu\text{g/mL}$, 即相当于检测样品 0.01~0.20 mg/kg , 以各个组分的峰面积(Y)相对的质量浓度(X)作标准曲线。实验表明, 待测物质在 0.01~0.05 $\mu\text{g/mL}$ 范围内呈良好的线性关系(r 为 0.9976~0.9999), 可以满足定量分析的需要。

3.3.2 回收率、精密度和检测下限

在空白糙米样品中添加不同水平的混合标准溶液, 按照本文“2.3.2”步骤进行回收率实验, 每个添加浓度平行重复 6 次, 测定精密度, 结果显示 9 种农药加标回收率为 79.9%~122.8%, 精密度为 4.1%~11%。回收率和精密度均满足检测要求。在 0.01 mg/kg 的添加水平上, 所有 9 种农药的仪器信噪比均大于 10, 确定该方法的检测下限可达 0.01 mg/kg 。可满足日常进出口检验工作的需要。

表 3 线性关系、相关系数和标准加入回收率
Table 3 Linear equations, correlation coefficients and recoveries of 26 pesticides in soybean

农药	相关系数	线性范围 ($\mu\text{g/mL}$)	线性方程	添加浓度 (mg/kg)	平均回收率 ($n=6, \%$)	RSD ($n=6, \%$)
七氟菊酯 Tefiuthri	0.9996	0.01~0.20	$Y=36631X-68.988$	0.01	79.9	10.9
				0.02	100.6	10.9
				0.05	103.5	9.8
联苯菊酯 Bifenthrin	0.9999	0.01~0.20	$Y=235127X-99.02$	0.01	107	5.5
				0.02	113.9	6.3
				0.05	98.5	5.1
甲氰菊酯 Fenprothion	0.9992	0.01~0.20	$Y=224227X-98.06$	0.01	95.5	4.1
				0.02	95.3	4.2
				0.05	98.6	4.8
三氟氯菊酯 Lambda-cyhalothri	0.9981	0.01~0.20	$Y=87122X-505.26$	0.01	101.2	7.4
				0.02	98.5	6.8
				0.05	100.5	8.2
氟丙菊酯 Acrinathrin	0.996	0.01~0.20	$Y=48237X-351.84$	0.01	101.7	6.4
				0.02	97.8	5.9
				0.05	107.1	6.3
氟氯菊酯 Cyfluthri	0.9976	0.01~0.20	$Y=409419X-670.6$	0.01	95.2	9.8
				0.02	122.8	9.4
				0.05	98.5	10.1
氟氰戊菊酯 Flucythrinate	0.9991	0.01~0.20	$Y=106063X-28.76$	0.01	103.2	10.6
				0.02	104.9	9.7
				0.05	121.2	10.2
氰戊菊酯 Fenvalerat	0.9992	0.01~0.20	$Y=262892X-1422.4$	0.01	87.6	8.8
				0.02	90.2	9.1
				0.05	93.1	8.6
氟胺菊酯 Fluvalinate	0.9963	0.01~0.20	$Y=34252X-289.78$	0.01	99.4	10.9
				0.02	94.7	11
				0.05	108.3	10.3

4 结 论

本研究建立了糙米中9种农药的气相色谱-质谱联用检测方法。各类农药均在18 min内流出。C₁₈固相萃取小柱的使用提高了净化效率,有效地降低了基质效应。该方法灵敏度高、重现性良好,回收率和精密度均符合残留检测要求,较其他方法很大程度上节省了前处理所消耗时间,试剂的损耗。该方法可用于大批量样品的测定,提高了一定的工作效率。

参考文献

- [1] 董振霖, 杨春光, 薛大方, 等. 气相色谱-质谱法测定植物源性食品中残留的联苯菊酯[J]. 色谱, 2009, 27(1): 82-85.
Dong ZL, Yang CG, Xue DF, *et al.* Determination of bifenthrin in plant-based foods using gas chromatography-mass spectrometry [J] *Chin J Chromatogr*, 2009, 27(1): 82-85.
- [2] 金戈辉, 焦阳. 气相色谱法测定水果和蔬菜中多种拟除虫菊酯类农药残留[J]. 检验检疫科学, 2008, 4: 41-43.
Jin GH, Jiao Y. Method for the determination of fruits and vegetables of pyrethroid pesticide residues in the [J]. *Inspect Quar Sci*, 2008, 4: 41-43.
- [3] 王荟, 周春宏. 植物性食品中拟除虫菊酯类农药测定方法的改进[J]. 中国环境监测, 2008, 24(6): 37-40.
Wang H, Zhou CH. Optimized method of the determination of pyrethroid pesticide in plant food [J]. *Environ Monit China*, 2008, 24(6): 37-40.
- [4] 李璐, 徐秀玲, 刘加成, 等. 蔬菜中有机磷农药残留的检测方法[J]. 现代科学仪器, 2004, (5): 55-57.
Li L, Xu XL, Liu JC, *et al.* Method for detection of organophosphorus pesticide residues in vegetables [J]. *Mod Sci Instrum*, 2004, (5): 55-57.
- [5] 董振霖, 赵守成, 卫锋, 等. 粮谷中除草剂残留的甲基衍生化气相色谱法检测[J]. 中国公共卫生, 2005, 21(7): 881-882.
Dong ZL, Zhao SC, Wei F, *et al.* Methyl herbicide residues in grain derived [J]. *China Public Health*, 2005, 21(7): 881-882.
- [6] 王智良, 安静, 王晓红, 等. 玉米和大豆中多种有机氯农药残留检测方法研究[J]. 食品研究与开发, 2013, (7): 97.
Wang ZL, An J, Wang XH, *et al.* Method research of multi organochlorine pesticides determination technology in corn and soybean [J]. *Food Res Dev*, 2013, (7): 97.
- [7] GB/T5009.146-2003 植物性食品中有机氯和拟除虫菊酯等农药多种残留的测定[S].北京: 中国标准出版社, 2003.
GB/T5009.146-2003 Determination of organochlorine and pyrethroid pesticide residues in vegetable foods [S]. Beijing: China standard press, 2003
- [8] 朱莉萍, 朱涛, 潘玉香, 等. 气相色谱同时测定蔬菜水果及其制品中多种有机氯及拟除虫菊酯类农药残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(2): 242-244.
Zhu LP, Zhu T, Pan YX, *et al.* At the same time, the determination of organochlorine and vegetable fruit and its products and pyrethroid [J]. *Chin J Health Lab Pestic Residues*, 2008, 18(2): 242-244.
- [9] Siegfried BD. Comparative toxicology of pyrethroid insecticides to terrestrial and aquatic insect [J]. *Environ Toxicol Chem*, 1993(12):1683-1689.
- [10] Lehotay SJ, Collaborators MO, Hans AVGMC, *et al.* Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate: collaborative study [J]. *J AOAC Int*, 2007, (90): 485-519.
- [11] 王素利, 任丽萍, 刘聪云, 等. 分散固相萃取净化液相色谱-质谱联用快速检测糙米中的多种残留农药[J]. 分析实验室, 2009, 28(4): 38-42.
Wang SL, Ren LP, Liu CY, *et al.* Determination of pesticide residues in unpolished rice by high performance liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Lab*, 2009, 28(4): 38-42.
- [12] 孔祥虹, 何强, 李春艳. 气相色谱-质谱法同时检测枸杞子中的克百威、氧环唑、莎稗磷[J]. 农药, 2010, 49(3): 188-190.
Kong XH, He Q, Li CY, *et al.* Determination of carbofuran, azaconazole and anilofos in barberry wolfberry fruit using gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Agrichemicals*, 49(3): 188-190.
- [13] 支明, 赵桂鹏, 姜永波, 等. 哈尔滨市周边野生黄鼠肌肉中有机氯农药检测[J]. 中国公共卫生, 2013, 29(7): 1052-1054.
Zhi M, Zhao GP, Jiang YB, *et al.* Detection of organochlorine pesticide residues in muscle of wild ground squirrel around Harbin City [J]. *China Public Health*, 2013, 29(7): 1052-1054.
- [14] Gonalves C, Alpendurada MF. Solid-phase micro-extraction-gas chromatography (tandem) -mass spectrometry as a tool for pesticide residue analysis in water samples at high sensitivity and selectivity with confirmation capabilities [J]. *J Chromatogr A*, 2004, 1026: 239-250.
- [15] 闫实, 赵辉. 气质联用检测蔬菜中7种有机磷类农药残留量检出研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(1): 390-394.
Yan S, Zhao H. 7 kinds of organophosphorus pesticide residues detection of vegetable in conjunction with the temperament [J]. *J Agr Environ Sci Res*, 2008, 27(1): 390-394.
- [16] 张水华. 食品中农药残留及其检测[J]. 食品分析, 2009, (1): 272-275.
Zhang SH. Detection of pesticide residues in food [J]. *Food Anal*, 2009(1): 272-275.

(责任编辑: 张宏梁)

作者简介



李 妍, 学士, 工程师, 主要研究方向为食品安全与检验检疫安全。
E-mail: liyan_13700094186 @163.com



曹际娟, 教授, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: cjj0909@163.com