

气相色谱-串联质谱法测定韭菜中拟除虫菊酯类农药残留

张艳^{1,2,3}, 陈子雷^{1,2,3}, 郭长英^{1,2,3}, 丁蕊艳^{1,2,3}, 张文君^{1,2,3}, 毛江胜^{1,2,3}, 李慧冬^{1,2,3*}

(1. 山东省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 济南 250100; 2. 农业农村部产品质量安全风险评估实验室, 济南 250100; 3. 山东省食品质量与安全检测技术重点实验室, 济南 250100)

摘要: **目的** 建立气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)测定韭菜中拟除虫菊酯类农药残留的分析方法。**方法** 样品采用 QuEChERS 处理, 经乙腈提取, 氯化钠盐析后, 采用 N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)净化, 浓缩定容后用 GC-MS 在选择离子监测模式(select ion monitoring, SIM)下进行测定, 外标法定量。**结果** 7 种拟除虫菊酯农药在质量浓度 0.01~1.0 µg/mL 范围内, 线性关系良好, 相关系数(r^2)在 0.9989~0.9995 之间; 检出限为 0.6~3.0 µg/kg。分别向韭菜样品中加入标准品 0.01、0.1、0.5 mg/kg 时, 加标平均回收率为 85.4%~102.4%, 相对标准偏差($n=6$)为 1.8%~6.1%。**结论** 该方法简便快速、灵敏度好、准确度高, 可用于韭菜样品中拟除虫菊酯类农药残留的测定。

关键词: QuEChERS; 气相色谱-串联质谱法; 韭菜; 拟除虫菊酯

Determination of pyrethroid pesticide residues in Chinese chives by gas chromatography-mass spectrometry

ZHANG Yan^{1,2,3}, CHEN Zi-Lei^{1,2,3}, GUO Chang-Ying^{1,2,3}, DING Rui-Yan^{1,2,3}, ZHANG Wen-Jun^{1,2,3}, MAO Jiang-Sheng^{1,2,3}, LI Hui-Dong^{1,2,3*}

(1. Institute of Agricultural Quality Standards and Testing Technology, Shandong Academy of Agricultural Sciences, Jinan 250100, China; 2. Agricultural Product Quality and Safety Risk Assessment Laboratory, Ministry of Agriculture and Rural Areas, Jinan 250100, China; 3. Shandong Key Laboratory of Food Quality and Safety Testing Technology, Jinan 250100, China)

ABSTRACT: Objective To establish an analytical method for the determination of pyrethroid pesticide residues in Chinese chives by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **Methods** The samples were treated by QuEChERS method, extracted by acetonitrile, salted out with sodium chloride, purified with N-propyl secondary amine (PSA), and after concentrated and stabilized, the samples were determined by GC-MS under select ion monitoring (SIM), and external standard method was used for quantification. **Results** The linear relationship of 7 pyrethroids was good in the mass concentration range of 0.01–1.0 g/mL, and the correlation coefficient (r^2) were 0.9989–0.9995. The limits of detection were 0.6–3.0 g/kg. When adding standard 0.01, 0.1, 0.5 mg/kg to leek

基金项目: 山东省农业科学院农业科技创新工程项目(CXGC2017A3)、农业农村部风险评估项目

Fund: Supported by the Agricultural Science and Technology Innovation Project of Shandong Academy of Agricultural Sciences (CXGC2017A3), and Risk Assessment Project of Ministry of Agriculture and Rural Affairs

***通信作者:** 李慧冬, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量安全与营养品质评价。E-mail: lihuidong8066@163.com

***Corresponding author:** LI Hui-Dong, Associate Professor, State Key Laboratory of Quality and Safety of Agricultural Products and Evaluation of Nutritional Quality, No. 202 Industrial North Road, Jinan 250100, China. E-mail: lihuidong8066@163.com

samples, the average recoveries were 85.4%–102.4%, and the relative standard deviations ($n=6$) were 1.8%–6.1%.

Conclusion This method has the advantages of simplicity, rapidity, good sensitivity, and high accuracy, and can be used for the determination of pyrethroid pesticide residues in leek samples.

KEY WORDS: QuEChERS; gas chromatography-mass spectrometry; Chinese chives; pyrethroid

0 引言

韭菜为百合科多年生草本, 抗寒耐热, 全国各地种植广泛, 是我国重要的葱蒜类蔬菜之一。其别名有丰本、草钟乳、起阳草、懒人菜、长生韭等^[1]。韭菜富含维生素、粗纤维、硫化物及矿物质, 具独特辛香强烈气味, 可抗菌、消食、预防疾病, 深受广大消费者喜爱^[2]。但由于韭菜生长过程易生韭蛆, 为防治病虫害, 容易造成农药的违规使用, 使韭菜中容易存在农药残留。

拟除虫菊酯(pyrethroids)是一类能防治多种害虫的广谱杀虫剂, 具有高效、性质稳定、低毒、使用浓度低、触杀作用强等特点^[3], 因其优异的生物活性和环境相容性, 已成为我国目前使用范围最广、用量最大的农药^[4]。有研究表明拟除虫菊酯类农药据有蓄积性^[5], 长期接触会引起神经毒性、生殖发育毒性和免疫毒性等^[6-8]疾病, 有些品种还具有致畸、致癌、致突变作用^[9]。因此, 建立简单、快速、高效地检测韭菜中拟除虫菊酯类农药的分析方法, 对于保证食品安全和保护人类健康具有重大的意义。

目前, 关于拟除虫菊酯类农药的检测方法主要包括气相色谱法^[10]、免疫色谱分析法^[11]、气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS)^[12-13]和液相色谱法^[14]等。张亚男等^[15]利用气相色谱法测定了韭菜中 16 种有机磷农药残留; GONZALEZ 等^[16]研究报道了韭菜在特殊培养条件下根基及土壤中的有机氯农药残留情况; 甘沛明等^[17]利用 SPE/QuEChERS 2 种前处理法结合液相色谱串联质谱测定了韭菜中 11 种氨基甲酸酯农药。但尚未有气相色谱-串联质谱法同时测定韭菜中多种拟除虫菊酯类农药残留的报道。QuEChERS 是一种被广泛用于食品基质中农药多残留分析的样品前处理技术, 操作简单、溶剂用量少、回收率高, 具有快速、准确、高效等特点^[18]。本研究采用 QuEChERS 前处理技术结合 GC-MS 法, 一次性同时检测 7 种菊酯, 并结合保留时间和特征选择离子判断结果, 旨在建立简单、快速、高效的拟除虫菊酯类农药在韭菜中的检测方法, 以期为韭菜等蔬菜中的农药多残留检测提供方法参考。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

韭菜样品购于济南农贸市场。

7 种农药混合标准品: 联苯菊酯、甲氰菊酯、氯氟氰

菊酯、氯氰菊酯、氟氰戊菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯(100 $\mu\text{g/mL}$, 天津农业部环境保护科研监测所); N-丙基乙二胺吸附剂(PSA, 40~60 μm , 天津博纳艾杰尔公司); 正己烷、乙腈(色谱级, 美国 Fisher 公司); 氯化钠(分析纯, 国药集团)。

Agilent 5977B-7890A 气相色谱串联质谱仪(美国安捷伦公司); LDZS-2 高速离心机(北京京立离心机公司); MS3 D S25 漩渦混合器、T25 D 均质机、RV10 D 旋转蒸发仪(德国 IKA 公司); BSA224S-CW 万分之一电子天平(德国 Sartorius 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理

提取: 将韭菜样品切碎, 置于破壁机中粉碎混匀, 盛于分装容器中, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存备用。准确称取 10.0 g 样品, 加入 20.0 mL 乙腈, 用匀浆机高速匀浆 3 min, 加入 5 g 氯化钠, 涡旋 3 min, 静置分层, 在离心机中 12000 r/min 离心 5 min, 上清液待净化。

净化: 吸取 10 mL 上清液于 PSA 净化管中, 摇匀并涡旋 1 min, 12000 r/min 离心 5 min, 取 5 mL 上清液于 250 mL 圆底烧瓶中, 用旋转蒸发仪中旋蒸至干, 用 2.5 mL 正己烷定容, 装于进样小瓶供上机测定。

1.2.2 标准曲线的绘制

将 7 种农药混合标准品用正己烷稀释至合适浓度。按 1.2.1 的方法进行预处理, 用韭菜空白提取液稀释标准溶液, 得到浓度为 0.01、0.05、0.1、0.2、0.5、1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的系列基质混合标准溶液, 供 GC-MS 测定。以菊酯的峰面积(Y)为纵坐标, 对各被测组分的质量浓度(X)为横坐标绘制标准曲线。

1.2.3 色谱条件

色谱柱: HP-5MS 毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μm); 升温程序: 初始温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min, 后以 $30\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 程序升温至 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, 再以 $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 升温至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, 再以 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 升温至 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min; 载气: 氮气, 纯度 $\geq 99.999\%$; 进样口温度: $280\text{ }^{\circ}\text{C}$; 流速: 1.2 mL/min; 进样方式: 不分流进样; 进样量: 1.0 μL 。

1.2.4 质谱条件

质谱条件: EI 源: 电离能量 70 eV; 离子源温度: $230\text{ }^{\circ}\text{C}$; 接口温度: $280\text{ }^{\circ}\text{C}$; 溶剂延迟: 6 min; 采集方式: 选择离子监测(select ion monitoring, SIM)模式; 7 种拟除虫菊酯的分子式、保留时间和定性、定量离子见表 1。

2 结果与分析

2.1 7 种农药的总离子流图

样品前处理后进入 GC-MS 分析, 首先经过全扫描模式(full scan)模式确定各目标化合物的保留时间和质谱图。根据质谱图结果, 选择丰度高、荷质比大的离子作为定量离子, 其次每个化合物再选择 2 个定性离子, 根据保留时间分段扫描建立选择离子监测模式。将质

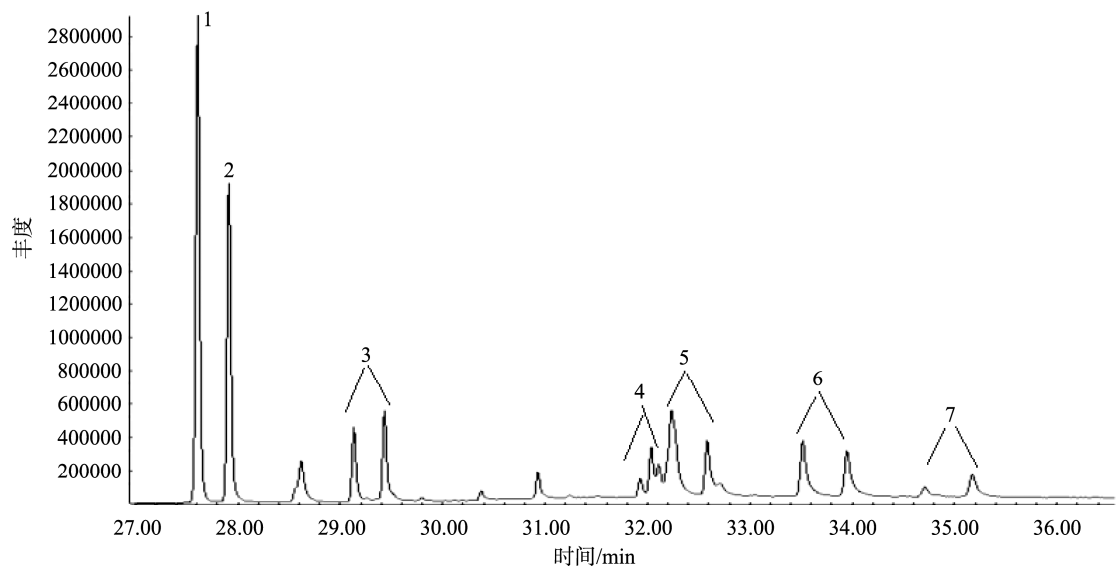
量分数为 1.0 μg/mL 的 7 种拟除虫菊酯混合标准溶液扫描, 各组分分离效果良好, 混合标准溶液的总离子流图见图 1。

2.2 标准曲线与检出限

由表 2 可知, 7 种拟除虫菊酯在 0.01~1.0 μg/mL 的范围内, 线性关系良好, 相关系数(r^2)在 0.9989~0.9995 之间, 均大于 0.99, 检出限为 0.6~3.0 μg/kg。

表 1 7 种拟除虫菊酯的保留时间与特征离子
Table 1 Retention time and characteristic ions of 7 pyrethroid pesticides

化合物名称	英文名称	CAS	分子式	保留时间/min	定量离子(m/z)	定性离子(m/z)
联苯菊酯	bifenthrin	82657-04-3	$C_{23}H_{22}ClF_3O_2$	27.609	165	166、181
甲氰菊酯	fenpropathrin	39515-41-8	$C_{22}H_{23}NO_3$	27.892	181	125、265
氯氟氰菊酯	cyhalothrin	68085-85-8	$C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$	29.129, 29.413	181	197、141
氯氰菊酯	cypermethrin	52315-07-8	$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$	31.902, 32.026, 32.101	181	152、180
氟氰戊菊酯	flucythrinate	70124-77-5	$C_{26}H_{23}F_2NO_4$	32.226, 32.575	199	157、225
氰戊菊酯	fenvalerate	51630-58-1	$C_{25}H_{22}ClNO_3$	33.497, 33.921	167	225、419
溴氰菊酯	deltamethrin	52918-63-5	$C_{22}H_{19}Br_2NO_3$	34.694, 35.143	181	253、172



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

图 1 7 种拟除虫菊酯混合标准溶液的总离子流图

Fig.1 Total ion current diagram of 7 kinds of pyrethroid mixed standard solutions

表 2 7 种拟除虫菊酯的工作曲线和检出限
Table 2 Working curves and limits of detection of 7 pyrethroid pesticides

化合物名称	线性范围/(μg/mL)	线性方程	相关系数	检出限/(μg/kg)
联苯菊酯	0.01~1.00	$Y=41846X-457.78$	0.9992	1.3
甲氰菊酯	0.01~1.00	$Y=18417X-352.15$	0.9995	1.7
氯氟氰菊酯	0.01~1.00	$Y=26002X-658.74$	0.9989	0.6
氯氰菊酯	0.01~1.00	$Y=4772.7X-185.89$	0.9991	2.7
氟氰戊菊酯	0.01~1.00	$Y=26358X-1039.7$	0.9991	3.0
氰戊菊酯	0.01~1.00	$Y=4247X-172.56$	0.9995	1.0
溴氰菊酯	0.01~1.00	$Y=2353.6X-66.657$	0.9993	2.6

2.3 回收率与精密度

在韭菜的空白基质中，分别添加 0.01、0.1 和 0.5 mg/kg 3 个水平的标液做回收率实验，每个添加水平重复测定 6 次，计算回收率和相对标准偏差。由表 3 可知，7 种拟除虫菊酯在 0.01、0.1 和 0.5 mg/kg 3 个添加水平下的回收率为 85.4%~102.4%，相对标准偏差(relative standard deviation, RSDs)为 1.8%~6.1%，说明此方法准确可靠。

表 3 韭菜中 7 种拟除虫菊酯的回收率和精密度
Table 3 Recoveries and RSDs of 7 pyrethroid pesticides in chives

化合物名称	0.01 mg/kg		0.1 mg/kg		0.5 mg/kg	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
联苯菊酯	101.1	2.8	99.5	1.8	92.3	2.4
甲氰菊酯	91.3	3.2	92.2	4.3	90.4	3.6
氯氟氰菊酯	92.1	3.5	97.6	3.7	91.3	2.9
氯氰菊酯	89.9	5.3	85.4	2.8	88.6	4.7
氟氰戊菊酯	87.3	3.3	87.5	3.6	89	2.6
氰戊菊酯	96.5	3.3	91.2	4.6	102.4	6.1
溴氰菊酯	89.8	3.7	95.4	3.4	99.5	5.3

2.4 实际样品检测

选用 SIM 模式结合保留时间定性，并采用 QuEChERS 技术进行前处理，增强了抗干扰能力，减弱基质效应。利用本方法对市场上购买的 30 批韭菜样品进行检测。结果显示，1 批次样品中含有氰戊菊酯，残留量为 0.12 mg/kg，说明韭菜中存在违禁添加拟除虫菊酯类农药的现象，此方法可以用于韭菜样品中拟除虫菊酯的批量测定，减少食品安全隐患。

3 结 论

本研究采用 QuEChERS 前处理技术，与气相色谱-质

谱联用法相结合，建立了韭菜样品中 7 种拟除虫菊酯类农药的检测方法。色谱分离效果良好、灵敏度较高，可满足韭菜中菊酯类农药的定性定量检测，该方法操作简单、省时省力、准确度高，适用于市场上韭菜样品的监督抽查，具有一定的实际应用价值。

参考文献

[1] 温雅君, 肖志勇, 马啸, 等. 韭菜中农药残留状况调查与分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(13): 4231–4235.
WEN YJ, XIAO ZY, MA X, *et al.* Investigation and analysis of pesticide residues in leek [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(13): 4231–4235.

[2] 马楠, 张玉娟, 张志强. QuEChERS/GC–MS 法检测韭菜中 19 种农药残留[J]. 食品工业, 2020, 41(1): 323–326.
MA N, ZHANG YJ, ZHANG ZQ. Determination of 19 pesticide residues in Chinese chives by QuEChERS method coupled with gas chromatography–mass spectrometry [J]. Food Ind, 2020, 41(1): 323–326.

[3] 周生葆, 宋亚会, 刘桂香, 等. 分散液液微萃取–高效液相色谱法测定枸杞中拟除虫菊酯类农药残留研究[J]. 现代农业科技, 2020, (9): 104–105, 109.
ZHOU SB, SONG YH, LIU GX, *et al.* Determination of pyrethroid pesticide residues in lycium barbarum by dispersive liquid–microextraction and high performance liquid chromatography [J]. Mod Agric Sci Technol, 2020, (9): 104–105, 109.

[4] TANG WX, WANG D, WANG JQ, *et al.* Pyrethroid pesticide residues in the global environment: An overview [J]. Chemosphere, 2018, 191: 990–1007.

[5] 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.

[6] 冯永巍, 许文艳, 郇宇, 等. 超高效液相色谱–串联飞行时间质谱法测定绿茶中 9 种拟除虫菊酯类农药[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(11): 3516–3520.
FENG YW, XU WY, XUN Y, *et al.* Determination of nine pyrethroids in green tea by ultra high performance liquid chromatogram tandem time of flight mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(11): 3516–3520.

[7] VANACKER M, QUINDROIT P, ANGELI K, *et al.* Aggregate and cumulative chronic risk assessment for pyrethroids in the French adult population [J]. Food Chem Toxicol, 2020: 111519.

- [8] WANG Q, SHEN JY, ZHANG R, *et al.* Effects and mechanisms of pyrethroids on male reproductive system [J]. *Toxicol*, 2020, 438: 152460.
- [9] ROUSIS NI, ZUCCATO E, CASTIGLIONI S. Wastewater-based epidemiology to assess human exposure to pyrethroid pesticides [J]. *Environ Int*, 2017, 99: 213–220.
- [10] ZHANG Y, HU D, 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): 142–148.
- [11] LI XZ, YANG TY, SONG YT, *et al.* Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS)-based immunochromatographic assay (ICA) for the simultaneous detection of two pyrethroid pesticides [J]. *Sens Actuators B*, 2019, 283: 230–238.
- [12] RAEPEL C, APPENZELLER BM, MILLET M. Determination of seven pyrethroids biocides and their synergist in indoor air by thermal-desorption gas chromatography/mass spectrometry after sampling on Tenax TA[®] passive tubes [J]. *Talanta*, 2015, 131: 309–314.
- [13] 刘爽, 张娟, 朱海荣, 等. 气相色谱-质谱联用法测定水溶肥料中 10 种拟除虫菊酯类农药含量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(10): 3287–3293.
- LIU S, ZHANG J, ZHU HR, *et al.* Determination of 10 kinds of pyrethroid pesticides in water-soluble fertilizer by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(10): 3287–3293.
- [14] WATANABE E, BABA K. Highly sensitive quantification of pyrethroid insecticide etofenprox in vegetables with high performance liquid chromatography and fluorescence detection [J]. *J Chromatogr A*, 2015, 1385: 35–41.
- [15] 张亚男, 李晓莉, 高燕春. 硫酸铜处理气相色谱法测定韭菜中 16 种有机磷农药残留[J]. *农业与技术*, 2020, 40(8): 47–49.
- ZHANG YN, LI XL, GAO YC. Determination of 16 organophosphorus pesticide residues in leek by gas chromatography treated with copper sulfate [J]. *Agric Technol*, 2020, 40(8): 47–49.
- [16] GONZALEZ M, MIGLIORANZA KSB, AIZPÚN DM, *et al.* Organochlorine pesticide residues in leek (*Allium porrum*) crops grown on untreated soils from an agricultural environment [J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51(17): 5024–5029.
- [17] 甘沛明, 邓晓华, 招钰娟, 等. SPE/QuEChERS 2 种前处理法-液相色谱串联质谱测定韭菜中 11 种氨基甲酸酯农药[J]. *现代农业科技*, 2017, (8): 114–115.
- GAN PM, DENG XH, ZHAO YJ, *et al.* Determination of 11 carbamate pesticide residues in garlic chives by SPE/QuEChERS tow pretreated methods and liquid chromatography-tandem mass spectrometer [J]. *Mod Agric Sci Technol*, 2017, (8): 114–115.
- [18] LEHOTAY SJ, KOK, ANDRÉ DE, *et al.* Validation of a fast and easy method for the determination of residues from 229 pesticides in fruits and vegetables using gas and liquid chromatography and mass spectrometric detection [J]. *J AOAC Int*, 2005, 88(2): 595–614.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



张 艳, 硕士, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: zhangyan6923@126.com



李慧冬, 博士, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量安全与营养品质评价。

E-mail: lihuidong8066@163.com