

# 改进 QuEChERS-气相色谱-三重四级杆质谱法测定鸡蛋中七种手性拟除虫菊酯类有机污染物

陈锂, 朱正伟, 荣茂, 汪薇, 王小花, 石梦玲, 文红

(湖北省食品质量监督检验研究院, 湖北省食品质量安全检测工程技术研究中心, 湖北武汉 430075)

**摘要:** 以改进的 QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged and safe) 前处理方法结合气相色谱-三重四级杆质谱 (gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS) 技术, 建立了鸡蛋中七种手性拟除虫菊酯类有机污染物的检测和分析方法, 为鸡蛋中拟除虫菊酯残留量的制定提供依据。将鸡蛋样品经 80% 乙酸乙酯-丙酮提取, 乙二胺-N-丙基甲硅烷 (PSA) 净化, 无水硫酸镁脱水, 以 HP-5MS 毛细管柱进行分离, 在电子轰击源 (EI) 和多反应监测模式下进行测定, 基质曲线外标法定量。结果表明, 该方法能有效的分离 7 种手性拟除虫菊酯, 峰形良好, 待测物质在 1~200  $\mu\text{g/L}$  范围内线性良好, 相关系数大于 0.99, 检出限为 0.46~1.59  $\mu\text{g/kg}$ , 定量限为 1.52~5.29  $\mu\text{g/kg}$ , 加标回收率范围为 72.1%~117.5%, 相对标准偏差 (RSD) 为 1.6%~15.1% ( $n=6$ )。该方法前处理简单易行, 便于操作, 方法精密度高, 适用于鸡蛋中拟除虫菊酯类有机污染物的快速筛查和定量检测。

**关键词:** 拟除虫菊酯; 气相色谱-三重四级杆质谱; QuEChERS; 鸡蛋

文章编号: 1673-9078(2020)09-284-292

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.9.0291

## Determination of Seven Chiral Pyrethroid Organic Pollutants in Eggs using Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry with Modified QuEChERS Method

CHEN Li, ZHU Zheng-wei, RONG Mao, WANG Wei, WANG Xiao-hua, SHI Meng-ling, WEN Hong

(Hubei Provincial Institute for Food Supervision and Test, Hubei Provincial Engineering and Technology Research Center for Food Quality and Safety Test, Wuhan 430075, China)

**Abstract:** The modified quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe (QuEChERS) method, as a pre-treatment method, combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS), was established for the determination of seven chiral pyrethroid organic pollutants in eggs, so as to provide a basis for the establishment of the pyrethroid residue limit in eggs. The egg samples were extracted with 80% ethyl acetate-acetone, purified by ethylenediamine-N-propylsilane (PSA), and dehydrated by anhydrous magnesium sulfate. The obtained extracts were further separated using a HP-5MS capillary column. The seven compounds were determined using an electron impact (EI) ion source and multi-reaction monitoring (MRM) mode and quantified using the matrix-matched calibration curve external standard method. The results showed that this method could effectively separate the seven chiral pyrethroids. The seven compounds showed good peak shapes, displayed good linearity over the range of 1~200  $\mu\text{g/L}$ , and the correlation coefficients were greater than 0.99. The limits of detection (LODs) were 0.46~1.59  $\mu\text{g/kg}$ , the limits of quantitation (LOQs) were 1.52~5.29  $\mu\text{g/kg}$ , and the recovery rates were in the range of 72.1%~117.5% with

引文格式:

陈锂,朱正伟,荣茂,等.改进 QuEChERS-气相色谱-三重四级杆质谱法测定鸡蛋中七种手性拟除虫菊酯类有机污染物[J].现代食品科技,2020,36(9):284-292

CHEN Li, ZHU Zheng-wei, RONG Mao, et al. Determination of seven chiral pyrethroid organic pollutants in eggs using gas chromatography-tandem mass spectrometry with modified QuEChERS method [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(9): 284-292

收稿日期: 2020-03-30

基金项目: 国家重点研发计划项目重点专项(2018YFC1602304); 湖北省自然科学基金青年项目(2019CFB380); 湖北省食品药品监督管理局科研项目(201801011)

作者简介: 陈锂(1988-), 男, 博士, 工程师, 研究方向: 食品安全与检测

relative standard deviations (RSDs) between 1.6% and 15.1% ( $n = 6$ ). This pre-treatment method was proven to be simple, accurate, efficient, and suitable for rapid screening and quantitative analysis of chiral pyrethroid organic pollutants in eggs.

**Key words:** pyrethroid; gas chromatography-tandem mass spectrometry; QuEChERS; egg

拟除虫菊酯 (Pyrethroids) 是一类能防治多种害虫的广谱杀虫剂, 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<sup>[1]</sup>。由于其性质稳定在水果、蔬菜、茶叶、饲料和动物性食品中具有较高的检出率, 有研究表明拟除虫菊酯类农药有蓄积性<sup>[2]</sup>, 长期接触即使是低剂量也会引起慢性疾病, 有些品种还具有致畸、致癌、致突变作用<sup>[3]</sup>, 目前已有相关不同食品基质的国家食品检验标准 (如 GB 23200.113-2018 植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定, GB 23200.8-2016 水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留量的测定), 但在鸡蛋中的相关研究报道较少。随着 2017 年欧洲爆发的氟虫腈“毒鸡蛋”事件表明, 鸡蛋中农药残留的风险日益增加, 但目前农药残留的主要关注点依然停留在蔬菜、水果、牛奶等产品, 对鸡蛋中的农药残留问题关注较少。拟除虫菊酯类化合物属广谱类杀虫剂在鸡蛋中也有检出风险<sup>[4]</sup>, 在即将实行的国家标准 (GB 2763-2019 食品中农药最大残留限量) 中部分拟除虫菊酯已有鸡蛋限量, 但大部分均未给出推荐检测方法, 且拟除虫菊酯都被简单的当做单一的外消旋化合物看待, 检测和分析方法均未达到较好的分离效果。因此, 建立简单、快速、高效的有手性中心的拟除虫菊酯类农药在鸡蛋中的检测方法, 对于保证食品安全和保护人类健康具有重大的意义。

目前, 拟除虫菊酯类物质的检测方法有气相色谱法、气相色谱-质谱法、液相法和液相色谱串联质谱法<sup>[5-8]</sup>等。由于拟除虫菊酯类农药一般在样品中含量较低、种类较多且食品基质复杂, 在分析前通常需要先使用浸提法、超声波萃取、加速溶剂萃取、分散液液微萃取等萃取技术<sup>[9-13]</sup>, 再使用凝胶渗透色谱 (GPC) 或固相萃取 (SPE) 等<sup>[14-16]</sup>方法净化后浓缩上样分析。此类分步操作不仅耗时, 灵活性不强而且对前处理的辅助设备要求和成本均较高。近年来, 萃取和净化一体化技术有了较好的发展, 如固相微萃取 (SPME)、基质固相分散萃取 (MSPD)、QuEChERS 法和磁性固相萃取等<sup>[17-20]</sup>技术可以有效的简化前处理操作步骤, 缩短前处理时间, 提高了检测效率。而 QuEChERS 法可以根据不同样品基质以及不同目标物的理化特性差异, 灵活调整提取剂和吸附剂, 提高对特异性目标物的回收率, 并有效的简化在食品基质中复杂的前处理步骤。因此, 本研究拟沿用 QuEChERS 方法的思路优

化鸡蛋样品中的快速前处理方法, 通过气相色谱-串联质谱分析样品, 以基质标准曲线定量, 建立 QuEChERS-GC-MS/MS 法检测鸡蛋中拟除虫菊酯的残留检测方法, 为实现鸡蛋中拟除虫菊酯的快速监测提供实验依据。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器、试剂与材料

气相色谱-三重四极杆质谱仪 (TSQ 9000 GC-MS/MS 联用仪), 赛默飞世尔科技 (中国) 有限公司; Allegra X-22R 多功能台式冷冻离心机, 美国贝克曼公司; MSA125P-1CE-DU 分析天平, 德国 Sartorius 公司; XH-C 涡旋混合器, 江苏金怡仪器科技公司; HEI-VAP/LR20 旋转蒸发器, 德国 Heidolph GmbH 公司; N-EVAP 116 氮吹仪, 美国 Organomation 公司。

鸡蛋市购; 正己烷、乙酸乙酯、丙酮、甲醇、乙腈、石油醚、二氯甲烷 (色谱纯), Merck 公司; N-丙基乙二胺 (N-propylethylenediamine, PSA)、佛罗里硅土填料、无水硫酸镁 ( $MgSO_4$ )、十八烷基键合硅胶填料 ( $C_{18}$ )、石墨化炭黑吸附剂 (GCB), 北京迪马科技有限公司; 高效氯氟氰菊酯、氯菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、氟胺氰菊酯、溴氰菊酯、溴氰菊酯 (100  $\mu g/mL$ ), 农业部环境保护科研监测所。

### 1.2 标准溶液的配制

标准储备液的配置: 准确移取 7 种拟除虫菊酯 (高效氯氟氰菊酯、氯菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、氟胺氰菊酯、溴氰菊酯) 各 1 mL 至 10 mL 容量瓶中, 混合标准液用正己烷定容至 10 mL, 可得 1  $\mu g/mL$  的混合储备液, 4  $^{\circ}C$  保存备用, 保存期三个月。

### 1.3 样品前处理

鸡蛋去壳, 均质制成均一样品, 准确称取 5.0 g 至 50 mL 离心管中, 加入 80% 乙酸乙酯-丙酮 15 mL, 2.0 g 无水硫酸镁, 1.0 g 醋酸钠, 陶瓷均质子 1 颗, 涡旋 2 min, 以 4000 r/min 离心 3 min, 取上清液 7 mL 加入 PSA 50 mg、 $MgSO_4$  200 mg, 涡旋 1 min, 取上清液 2 mL 过 0.22  $\mu m$  有机相滤膜, 气相色谱-三重四极杆质谱测定分析。

### 1.4 基质标准曲线的制备

分别称取不含目标物的空白鸡蛋样品 5.0 g, 按

1.3 节方法进行预处理。用基质提取液稀释标准溶液, 以峰面积 (Y) 为纵坐标对各被测组分的质量浓度 (X,  $\mu\text{g/mL}$ ) 为横坐标作图, 绘制基质标准曲线。

表 1 七种手性拟除虫菊酯的出峰时间及选择反应监测模式分析参数

Table 1 Retention times and MS/MS parameters for 7chiral pyrethroids

Compound	Retention time/min	Precursor and product ion( $m/z$ )	Collision energy/eV
Cyhalothrin 1	23.93	180.9/151.9, 197/141.1*, 208.1/180.9	22, 10, 8
Cyhalothrin 2	24.26	181/151.9*, 208.1/151.8, 208.1/180.9	22, 28, 8
Permethrin 1	25.72	163/91.1, 183.1/153*, 183.1/168	12, 12, 12
Permethrin 2	25.97	183/153, 183/165.1, 183/168.1*	14, 10, 10
Cyfluthrin 1	26.79	163/65.1, 163/91.1*, 163/127.1	26, 12, 6
Cyfluthrin 2	26.97	163/65.1, 163/91.1*, 163/127.1	26, 12, 6
Cyfluthrin 3	27.07	163/65.1, 163/91.1*, 163/127.1	26, 12, 6
Cyfluthrin 4	27.17	163/65.1, 163/91.1*, 163/127.1	26, 12, 6
Cypermethrin 1	27.37	163/91.1*, 163/127.1, 180.9/152.1	12, 6, 20
Cypermethrin 2	27.58	163/91.1*, 163/127.1, 180.9/152.1	12, 6, 20
Cypermethrin 3	27.68	163/91.1*, 163/127.1, 180.9/152.1	12, 6, 20
Cypermethrin 4	27.78	163/91.1*, 163/127.1, 180.9/152.1	12, 6, 20
Fenvalerate 1	29.04	125/89, 167/89, 167/125*	18, 32, 10
Fenvalerate 2	29.41	125/89.3, 167/125*, 225.1/119.1	20, 10, 18
Fluvalinate 1	29.31	180.8/152.1*, 250/55.1, 250/199.9	22, 16, 18
Fluvalinate 2	29.44	180.8/152.1*, 250/55.1, 250/200	20, 16, 16
Deltamethrin 1	29.99	181/152.1*, 252.8/92.9, 252.8/172	22, 16, 8
Deltamethrin 2	30.30	181/152.1*, 252.8/92.9, 252.8/172	22, 16, 8

注: \*Quantitative ion

### 1.5 仪器条件

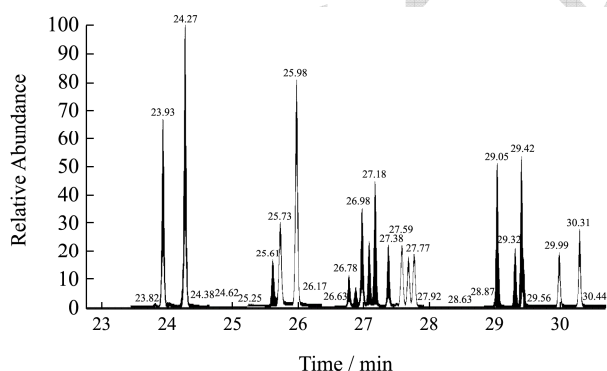


图 1 七种手性拟除虫菊酯总离子流图

Fig.1 Total ion chromatograms of 7 chiral pyrethroids

色谱条件: 色谱柱: HP-5 MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25  $\mu\text{m}$ ); 升温程序: 40  $^{\circ}\text{C}$  保持 1 min; 以 25  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 90  $^{\circ}\text{C}$  保持 1 min; 以 25  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 180  $^{\circ}\text{C}$ ; 以 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 280  $^{\circ}\text{C}$ ; 以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 300  $^{\circ}\text{C}$ ; 保持 5 min; 进样口温度 280  $^{\circ}\text{C}$ , 流速 1.2 mL/min; 进样量 1.0  $\mu\text{L}$ ; 进样方式: 不分流进样。

质谱条件: EI 源; 电离能量 70 eV, 离子源温度

280  $^{\circ}\text{C}$ , 传输线温度 280  $^{\circ}\text{C}$ , 溶剂延迟 3.5 min, 多反应监测模式, 其具体参数见表 1, 总离子流图见图 1, 七种拟除虫菊酯分离叠加图见图 2。

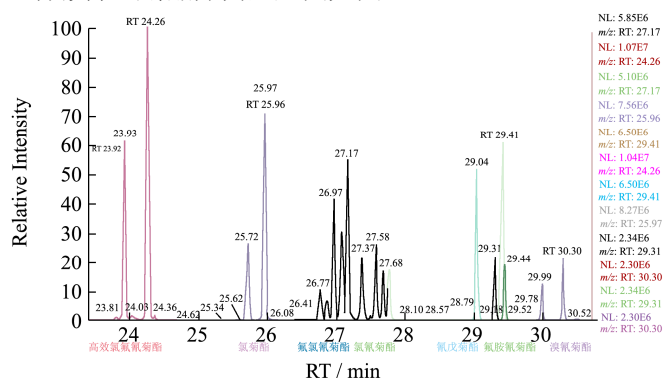


图 2 七种拟除虫菊酯离子叠加图

Fig.2 Ion overlay chromatograms of 7 chiral pyrethroids

## 2 结果与讨论

### 2.1 提取试剂的选择

鸡蛋是人类最重要的动物源性食物之一, 富含蛋白质、脂肪、胆固醇及矿物质等成分, 在提取过程中

蛋白质容易变性固化,从而降低拟除虫菊酯类农药的回收率<sup>[21]</sup>。本实验以鸡蛋为研究对象,分别比较了七种常用有机试剂(见图3中的A-H)对拟除虫菊酯类农药的提取效果。称取若干份鸡蛋试样5.0g,加入A-H提取溶剂15mL,重复测定三次,分别加入2.0g无水硫酸镁,1.0g醋酸钠,陶瓷均质子1颗,涡旋2min,以4000r/min离心3min,取上清液7mL加入PSA300mg、MgSO<sub>4</sub>300mg,涡旋1min,取上清液2mL过0.22μm有机相滤膜上机测定,结果见图3。

鸡蛋中含有大量水分,加入无水硫酸镁除水的同时会放热,使蛋白质变性并结块,从而降低拟除虫菊酯的提取率,而陶瓷均质子可以破坏结块达到分散基质的效果<sup>[22]</sup>,醋酸钠可以有效降低基质间共萃物数量<sup>[23]</sup>,前期预实验发现使用醋酸钠代替氯化钠可以有效的提高拟除虫菊酯的回收率,但不同的有机试剂对鸡蛋蛋白质的影响各不相同。使用试剂B(乙腈)、F(乙酸乙酯)、G(丙酮)、H(甲醇)时,鸡蛋中蛋白质未出现严重结块现象,拟除虫菊酯类农药的回收率相对较好;使用有机溶剂C(正己烷)、D(二氯甲烷)、E(石油醚)时较易结块,对回收率影响较大。由图3知,不同种类的有机试剂对拟除虫菊酯类农药表现出的提取率各有差异,大部分有机试剂对氯菊酯回收率均较低,丙酮却表现出了优异的回收率,但丙酮对氟胺氰菊酯、氯氰菊酯和高效氯氟氰菊酯提取率较低,而乙酸乙酯对七种拟除虫菊酯回收率整体较均衡。因此,采用溶剂复配的形式对提取剂进行进一步优化。

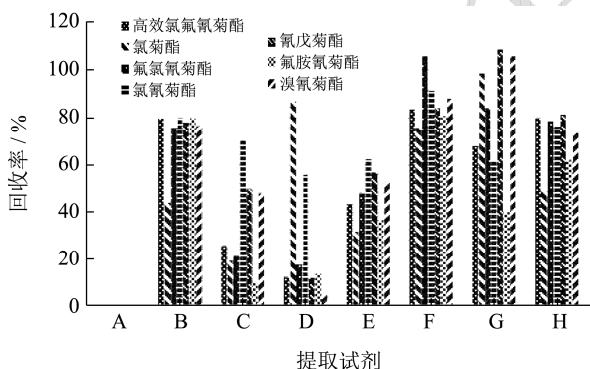


图3 不同提取溶剂对提取效率的影响

Fig.3 Effect of different pretreatments on extraction efficiency

注: A: 阴性对照; B: 乙腈; C: 正己烷; D: 二氯甲烷; E: 石油醚; F: 乙酸乙酯; G: 丙酮; H: 甲醇。

## 2.2 提取试剂的优化

由于单一溶剂的提取效率较差,针对七种不同类型的拟除虫菊酯类农药,采用不同混合溶剂进行提取实验。KOH-甲醇在碱性条件下可以有效的降低食品基质中的脂肪含量从而提高回收率<sup>[24]</sup>;浓硫酸-甲醇可

以通过甲酯化破坏基质中蛋白质和脂肪等有机物,从而蛋白质和脂肪的降低干扰提高回收率<sup>[25]</sup>;酸化乙腈和氯化乙腈是QuEChERS中常用试剂,可以沉淀蛋白减少脂肪和其他杂质溶出,加入适当的酸或氨可以减少基质的干扰<sup>[26]</sup>。以上不同类型的混合提取试剂可对鸡蛋中的脂肪和蛋白质可以进行了一定程度上的“碳化”,降低基质的影响。本实验称取若干份鸡蛋试样5.0g,加入A-H不同混合组分的提取溶剂15mL,每种溶剂各做三个平行,分别加入2.0g无水硫酸镁,1.0g醋酸钠,1颗陶瓷均自质子,涡旋2min,以4000r/min离心3min,取上清液7mL加入PSA300mg、MgSO<sub>4</sub>300mg,涡旋1min,取上清2mL过0.22μm有机相滤膜上机测定,结果见图4。

混合提取溶剂A-D虽然可以降低鸡蛋中的脂肪或蛋白质,但鸡蛋基质较易固化,增加了对拟除虫菊酯的吸附或包裹性,从而降低了回收率。乙酸乙酯-丙酮提取剂对鸡蛋基质影响较小,无固化现象,可充分分散基质,对七种不同的拟除虫菊酯类农药均有较好的回收率。实验结果表明,在80%乙酸乙酯-丙酮水平下各项指标回收率均相对较好。

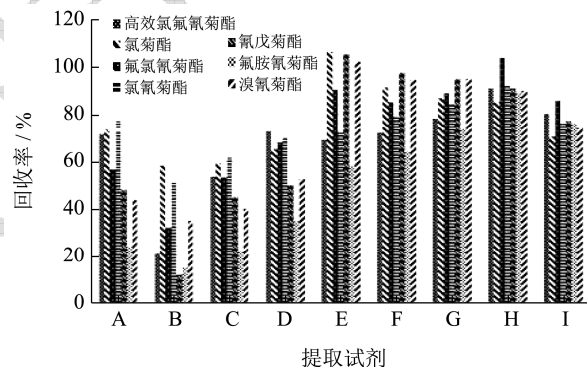


图4 不同组合提取剂对回收率的影响

Fig.4 Effect of different combination extractants on extraction efficiency

注: A: 1%酸化乙腈; B: 1%氯化乙腈; C: 4% KOH-甲醇; D: 10%硫酸-甲醇; E: 10%乙酸乙酯-丙酮; F: 20%乙酸乙酯-丙酮; G: 50%乙酸乙酯-丙酮; H: 80%乙酸乙酯-丙酮; I: 90%乙酸乙酯-丙酮。

## 2.3 净化填料的优化

QuEChERS提取方法中常用的净化吸附剂有PSA(N-丙基乙二胺)、C<sub>18</sub>(十八烷基键合硅胶)、弗罗里硅土、GCB(石墨化炭黑吸附剂)等固相萃取填料,它们分别对有机酸、非极性、极性物质、色素等有不同的吸附,可以有效地减少基质中的干扰<sup>[27-29]</sup>。由于鸡蛋中水分含量较高,无水硫酸镁脱水效果较好<sup>[30,31]</sup>,本实验中选用无水硫酸镁为脱水剂,在0.01

mg/kg 加标水平下,以 2 mL 提取液为研究对象,对净化填料和条件进行选择和优化。

### 2.3.1 净化填料的选择

实验固定了 MgSO<sub>4</sub> 和净化填料用量为 300 mg, 比较了 A (N-丙基乙二胺)、B (十八烷基键合硅胶)、C (弗罗里硅土)、D (石墨化炭黑吸附剂)、E (空白对照) 对提取率的影响。图 5 表明, PSA 为正相硅胶键合吸附剂, 可以有效吸附蛋白质、糖类、脂肪酸和极性较高的酸性物质, 在鸡蛋基质中对拟除虫菊酯表现出较好的回收率。C<sub>18</sub> 和 GCB 均可有效去除鸡蛋中的色素, 但对回收率都有一定的影响。弗罗里硅土适合从非极性基质中吸附极性化合物, 拟除虫菊酯类农药属弱极性物质<sup>[32]</sup>, 整体提取效果欠佳。因此本实验选用 PSA 作净化剂对鸡蛋基质进行净化, 结果见图 5。

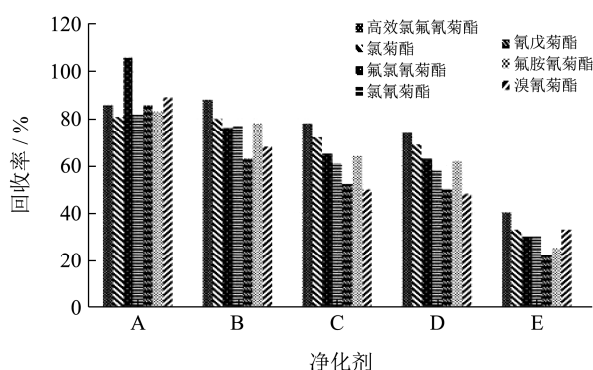


图 5 净化剂对回收率的影响

Fig.5 Effect of different combination extractants on extraction efficiency

注: A: N-丙基乙二胺; B: 十八烷基键合硅胶; C: 弗罗里硅土; D: 石墨化炭黑吸附剂; E: 空白对照。

### 2.3.2 PSA 用量的选择

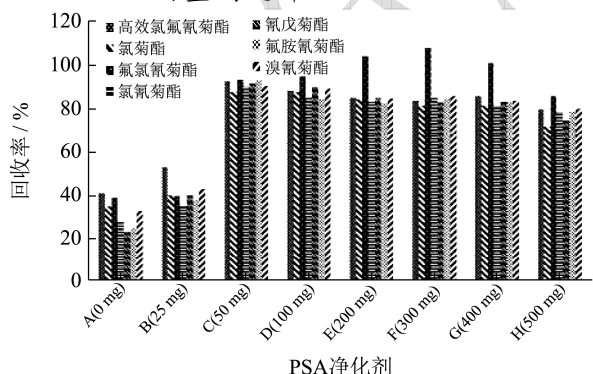


图 6 PSA 添加量对回收率的影响

Fig.6 Effect of PSA dosage on extraction efficiency

实验固定 MgSO<sub>4</sub> 用量为 300 mg, 取 7 mL 提取液 6 份, 分别加入 A (空白对照)、B (50 mg)、C (100 mg)、D (200 mg)、E (300 mg)、F (400 mg) 和 G (500 mg) PSA。结果表明, PSA 对拟除虫菊酯目标

物吸附较小, 仅对鸡蛋基质进行除杂, 回收率随着 PSA 用量的增加而小幅下降。PSA 用量在 200 mg 至 400 mg 区间时对拟除虫菊酯回收率影响较小。当增加用量至 500 mg 时 PSA 会对目标化合物产生吸附从而降低回收率。综合结果表明, PSA 用量为 50 mg 时各项拟除虫菊酯回收率相对较好。结果见图 6。

### 2.3.3 无水 MgSO<sub>4</sub> 用量的选择

实验固定 PSA 用量为 50 mg, 取 7 mL 提取液 6 份, 分别加入 A (50 mg)、B (100 mg)、C (200 mg)、D (300 mg)、E (400 mg) 和 F (500 mg) 无水硫酸镁。由于鸡蛋中水分较多, 此处 MgSO<sub>4</sub> 的作用仍是去除提取液中的水分, 降低进样溶液中水分对仪器的影响。实验结果表明, 回收率随着用量的增加逐渐提高, 达到 200 mg 时各组分平均回收率最好, 继续增加用量无明显变化 (图 7)。

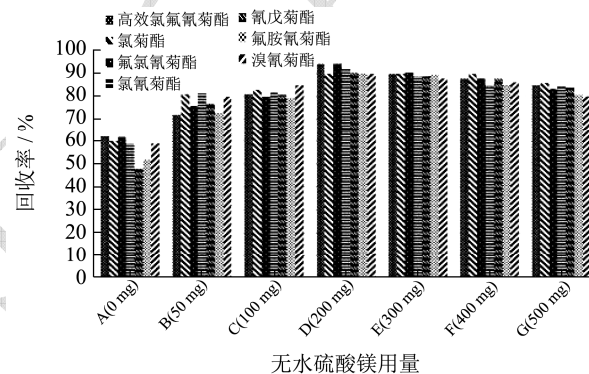


图 7 MgSO<sub>4</sub> 用量对提取效率的影响

Fig.7 Effect of MgSO<sub>4</sub> dosage on extraction efficiency

## 2.4 检出限、定量限和基质效应的考察

将拟除虫菊酯标准储备液用丙酮稀释, 制备 1, 10, 50, 100 和 200 μg/L 5 个不同水平的混合标准溶液, 在选定的色谱条件下, 以质量浓度为横坐标与峰面积为纵坐标制作标准曲线。采用基质加标回收的方法, 以信噪比(S/N)为 3 确定检出限(limit of detection, LOD), 以 S/N 为 10 确定定量限(limit of quantification, LOQ)。基质效应是残留检测中普遍存在的现象, 会对分析方法的重复性、灵敏度、准确度等产生影响, 表现为基质抑制或增强效应。本实验以基质匹配标准曲线与纯溶剂标曲斜率之比来确定基质效应 (ME)<sup>[33]</sup>:

$$ME = (1 - S_s / S_m) \times 100\%$$

其中, S<sub>s</sub> 是基质匹配曲线的斜率, S<sub>m</sub> 是标准曲线的斜率。

当 -50% < ME < 50% 时, 基质效应不明显; 当 ME < -50% 或 ME > 50% 时, 该化合物的基质效应明显<sup>[34]</sup>, 结果见表 2。

表2 七种拟除虫菊酯的线性方程、基质效应、检出限和定量限

Table 2 Limits of detection, limits of quantitation, linear equations and matrix effects of seven pyrethroids

Compound	Matrix linear equation	Solvent linear equation	ME/%	LOD/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	LOQ/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
Cyhalothrin 1	$Y=1.6 \times 10^5 X+9.9 \times 10^3$	$Y=1.2 \times 10^6 X+4.8 \times 10^4$	86.7	0.77	2.57
Cyhalothrin 2	$Y=1.6 \times 10^5 X+9.9 \times 10^3$	$Y=1.2 \times 10^6 X+4.8 \times 10^4$	86.7	0.84	2.80
Permethrin 1	$Y=7.8 \times 10^5 X+3.5 \times 10^4$	$Y=6.7 \times 10^6 X+2.4 \times 10^5$	88.4	1.59	5.29
Permethrin 2	$Y=7.8 \times 10^5 X+3.5 \times 10^4$	$Y=6.7 \times 10^6 X+2.4 \times 10^5$	88.4	1.19	3.96
Cyfluthrin 1	$Y=3.2 \times 10^6 X+1.2 \times 10^5$	$Y=2.4 \times 10^7 X+5.3 \times 10^5$	86.7	0.47	1.57
Cyfluthrin 2	$Y=3.2 \times 10^6 X+1.2 \times 10^5$	$Y=2.4 \times 10^7 X+5.3 \times 10^5$	86.7	0.46	1.52
Cyfluthrin 3	$Y=3.2 \times 10^6 X+1.2 \times 10^5$	$Y=2.4 \times 10^7 X+5.3 \times 10^5$	86.7	0.48	1.61
Cyfluthrin 4	$Y=3.2 \times 10^6 X+1.2 \times 10^5$	$Y=2.4 \times 10^7 X+5.3 \times 10^5$	86.7	0.50	1.65
Cypermethrin 1	$Y=7.4 \times 10^5 X+2.5 \times 10^4$	$Y=5.3 \times 10^6 X+1.6 \times 10^5$	86.1	0.75	2.50
Cypermethrin 2	$Y=7.4 \times 10^5 X+2.5 \times 10^4$	$Y=5.3 \times 10^6 X+1.6 \times 10^5$	86.1	0.70	2.33
Cypermethrin 3	$Y=7.4 \times 10^5 X+2.5 \times 10^4$	$Y=5.3 \times 10^6 X+1.6 \times 10^5$	86.1	0.72	2.39
Cypermethrin 4	$Y=7.4 \times 10^5 X+2.5 \times 10^4$	$Y=5.3 \times 10^6 X+1.6 \times 10^5$	86.1	0.72	2.40
Fenvalerate 1	$Y=8.8 \times 10^3 X+86$	$Y=4.7 \times 10^4 X+2.2 \times 10^3$	81.3	1.25	4.18
Fenvalerate 2	$Y=8.8 \times 10^3 X+86$	$Y=4.7 \times 10^4 X+2.2 \times 10^3$	81.3	1.24	4.13
Fluvalinate 1	$Y=9.3 \times 10^5 X+3.9 \times 10^4$	$Y=6.6 \times 10^6 X+2.1 \times 10^5$	85.9	0.90	3.01
Fluvalinate 2	$Y=9.3 \times 10^5 X+3.9 \times 10^4$	$Y=6.6 \times 10^6 X+2.1 \times 10^5$	85.9	0.88	2.93
Deltamethrin 1	$Y=9.4 \times 10^5 X+3.5 \times 10^4$	$Y=6.7 \times 10^6 X+9.4 \times 10^4$	85.9	0.89	2.99
Deltamethrin 2	$Y=9.4 \times 10^5 X+3.5 \times 10^4$	$Y=6.7 \times 10^6 X+9.4 \times 10^4$	85.9	0.90	3.00

表3 样品中拟除虫菊酯的添加回收率和RSD

Table 3 Recoveries and RSDs of seven pyrethroids

Compound	Add 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$		Add 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$		Add 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
	Average recovery/%	RSD/%	Average recovery/%	RSD/%	Average recovery/%	RSD/%
Cyhalothrin 1	76.5	9.7	84.5	6.5	94.6	4.5
Cyhalothrin 2	80.5	6.3	93.5	7.7	90.3	4.8
Permethrin 1	114.5	4.6	88.6	3.3	91.8	2.5
Permethrin 2	106.7	4.1	90.1	3.0	95.2	2.1
Cyfluthrin 1	74.7	15.1	83.1	10.3	117.5	7.2
Cyfluthrin 2	92.5	1.8	90.7	3.9	103.4	2.3
Cyfluthrin 3	76.5	6.7	80.6	7.6	106.9	8.7
Cyfluthrin 4	73.3	7.1	85.4	8.1	104.7	9.2
Cypermethrin 1	91.3	3.9	89.2	2.5	90.7	2.1
Cypermethrin 2	75.6	7.1	80.2	9.1	86.5	6.8
Cypermethrin 3	72.1	12.6	78.8	9.4	88.6	8.7
Cypermethrin 4	86.5	10.5	90.7	8.8	94.5	6.9
Fenvalerate 1	74.4	2.7	80.5	1.6	89.1	4.2
Fenvalerate 2	80.6	5.8	88.6	4.0	90.6	5.1
Fluvalinate 1	81.5	6.3	90.1	4.7	88.5	5.8
Fluvalinate 2	85.9	6.3	89.6	5.4	89.1	5.6
Deltamethrin 1	76	8.8	89	6.7	92	5.6
Deltamethrin 2	94	5.3	86.8	4.5	91	3.3

由表2知, 7种化合物在1~200  $\mu\text{g}/\text{L}$  范围内呈良好的线性关系, 其线性相关系数 ( $R^2$ ) 均大于0.99,

目标成分检出限在0.46~1.59  $\mu\text{g}/\text{kg}$  之间, 定量限在1.52~5.29  $\mu\text{g}/\text{kg}$  之间, 该方法可以满足复杂基质中痕

量物质的检测。实验表明七种拟除虫菊酯在鸡蛋中表现出较强的基质效应,因此在实际检测时为保证结果准确,采用基质匹配标准曲线对化合物进行定量分析。

## 2.5 回收率和精密度实验结果

空白鸡蛋样品中准确加入一定量混合标准溶液,使添加量分别为 10、20、100  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,按最优条件进行测定,方法的准确度用回收率表示,每个添加水平重复测定 6 次。方法的精密度用 6 次平行测定的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)表示。对手性拟除虫菊酯每个峰分别进行分析,加标回收率范围为 72.1%~117.5%,RSD 为 1.6%~15.1% (n=6)。

## 3 结论

手性拟除虫菊酯农药含有多个对映异构体,在检验过程中会出现多个色谱峰,受前处理和仪器条件影响较大。而鸡蛋中含有蛋白质、脂肪、胆固醇及矿物质等成分,在提取过程中蛋白质易变性固化包裹手性拟除虫菊酯类目标物,对目标物的定性和定量影响较大。目前主要使用凝胶色谱柱法进行分离纯化,在除去脂质的过程中会损失一部分的目标物,从而影响回收率,且耗时较长。本实验使用 QuEChERS 作为前处理方法,对提取剂和净化剂种类及用量进行选择和优化,有效的避免了蛋白质固化对目标物的包覆现象,提高了方法的灵敏度和回收率,7 种手性拟除虫菊酯分离效果好,对每种目标化合物对应的色谱峰进行单独定性和定量,7 种手性拟除虫菊酯检出限为 0.46~1.59  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,定量限为 1.52~5.29  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,远低于欧美国家和我国农业部制定的最高残留限量。所以本文建立的 QuEChERS-GC-MS/MS 法测定鸡蛋中七种手性拟除虫菊酯的检测方法具有高灵敏度、高精密度和高分离度等优点,前处理操作简便、快捷省时,适用于市场鸡蛋中拟除虫菊酯类农药的监督抽检工作,在理论和实践上都具有重要意义。

## 参考文献

- [1] TANG Wang-xin, WANG Di, WANG Jia-qi, et al. Pyrethroid pesticide residues in the global environment: an overview [J]. *Chemosphere*, 2018, 191: 990-1007
- [2] LI Hui-zhen, CHENG Fei, WEI Yan-li, et al. Global occurrence of pyrethroid insecticides in sediment and the associated toxicological effects on benthic invertebrates: an overview [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 324: 258-271
- [3] Rousis N I, Zuccato E, Castiglioni S. Wastewater-based epidemiology to assess human exposure to pyrethroid pesticides [J]. *Environment International*, 2017, 99: 213-220
- [4] 楼圣婷,赵悦臣,宋月.禽类产品中农药残留分析方法研究[J].农产品质量与安全,2018,4:31-39  
LOU Sheng-ting, ZHAO Yue-cheng, SONG Yue. Study on analytical method of pesticide residues in poultry products [J]. *Quality and Safety of Agro-products*, 2018, 4: 31-39
- [5] 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]. *Biomedical Chromatography*, 2016, 30(2): 142-148
- [6] LI Xiao-zhou, YANG Tian-yue, SONG You-tao, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS)-based immunochromatographic assay (ICA) for the simultaneous detection of two pyrethroid pesticides [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 283: 230-238
- [7] Klafke G M, Miller R J, Tidwell J P, et al. High-resolution melt (HRM) analysis for detection of SNPs associated with pyrethroid resistance in the southern cattle fever tick, *Rhipicephalus (Boophilus) microplus* (Acari: ixodidae) [J]. *International Journal for Parasitology: Drugs and Drug Resistance*, 2019, 9: 100-111
- [8] Watanabe E, Baba K. Highly sensitive quantification of pyrethroid insecticide etofenprox in vegetables with high-performance liquid chromatography and fluorescence detection [J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1385: 35-41
- [9] 郭爱华,李晔,李建红,等.气相色谱法测定水果中 14 种有机氯和拟除虫菊酯类农药残留[J].中国热带医学,2017,17(1): 50-54  
GUO Ai-hua, LI Ye, LI Jian-hong, et al. Determination of 14 organochlorine and pyrethroid pesticide residues in fruits with gas chromatography [J] *China Tropical Medicine*, 2017, 17(1): 50-54
- [10] 刘伟,孙谦,张然,等.浊点萃取技术在食品检测中的应用进展[J].食品安全质量检测学报,2016,7(8):3306-3311  
LIU Wei, SUN Qian, ZHANG Ran, et al. Application and progress of cloud-point extraction in food analysis [J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2016, 7(8): 3306-3311
- [11] 孟晓萌,朱风涛,闫新焕,等.超声萃取-气相色谱-质谱联用法检测干制红枣中 17 种农药残留[J].食品科技,2015,40(11):82-287  
MENG Xiao-meng, ZHU Feng-tao, YAN Xin-huan, et al. Determination of 17 pesticide residues in dry-cure red jujube

- using ultrasound extraction by gas chromatography-mass spectroscopy [J]. Food Science and Technology, 2015, 40(11): 282-287
- [12] 于玲. 超声辅助分散液液微萃取-高效液相色谱法测定蜂蜜中溴氰菊酯残留[J]. 食品工业科技, 2016, 37(2): 68-72  
YU Ling. Determination of deltamethrin residues in honey by HPLC coupled with ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction [J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(2): 68-72
- [13] 张群, 吴南村, 张月, 等. 凝胶渗透色谱净化联合气相色谱-串联质谱法同时测定番石榴中 3 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(5): 2020-2025  
ZHANG Qun, WU Nan-cun, ZHANG Yue, et al. Simultaneous determination of 3 kinds of pesticide residues in guava by gel permeation chromatography-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2016, 7(5): 2020-2025
- [14] 吴南村, 张群, 刘春华, 等. 凝胶渗透色谱/固相萃取净化-气相色谱-串联质谱检测白胡椒中的毒死蜱和溴氰菊酯残留[J]. 农药, 2016, 55(12): 903-905  
WU NAN-cun, ZHANG Qun, LIU Chun-hua, et al. Determination of chlorpyrifos and deltamethrin residues in white papper by combined gel permeation chromatography and solid phase extraction with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Agrochemicals, 2016, 55(12): 903-905
- [15] WU Zhao-feng, PENG Xiao-yan, CHEN Sheng, et al. Determination of 19 organochlorine pesticides residues in milk powder by GPC-GC-MS [J]. International Journal of Nutrition and Food Sciences, 2018, 7(4): 129
- [16] ZHU Xiao-dan, JIA Chun-hong, ZHENG Zun-tao, et al. Solid-phase extraction combined with dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of pyrethroid pesticides in wheat and maize samples [J]. Journal of Separation Science, 2016, 39(23): 4621-4628
- [17] ZHANG Shuai-hua, YANG Qian, YANG Xiu-min, et al. A zeoliticimidazolate framework based nanoporous carbon as a novel fiber coating for solid-phase microextraction of pyrethroid pesticides [J]. Talanta, 2017, 166: 46-53
- [18] ZHAO Peng-fei, DONG Xin-yi, CHEN Xiao-ming, et al. Stereoselective analysis of chiral pyrethroid insecticides tetramethrin and  $\alpha$ -cypermethrin in fruits, vegetables and cereals [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(33): 9362-9370
- [19] HOU Yu-ge, CHEN Hong, LI Xin, et al. A modified QuEChERS method for determination of pyrethroid residues in traditional Chinese medicine oral liquids by high-performance liquid chromatography [J]. Molecules, 2019, 24(8): 1470
- [20] YU Xi, YANG Hong-shun. Pyrethroid residue determination in organic and conventional vegetables using liquid-solid extraction coupled with magnetic solid phase extraction based on polystyrene-coated magnetic nanoparticles [J]. Food Chemistry, 2017, 217: 303-310
- [21] Abbas O S. Detection of deltamethrin residues in poultry egg and meat in dyalaprovince [J]. Al-Anbar Journal of Veterinary Sciences, 2016, 9(2): 41-46
- [22] 付文雯, 罗彤, 朱影, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱测定牛奶中有机氯农药及多氯联苯的分析[J]. 食品科学, 2018, 39(8): 309-313  
FU Wen-wen, LUO Tong, ZHU Ying, et al. Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in milk by QuEChERS-Gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. Food Science, 2018, 39(8): 309-313
- [23] 刘红, 曾建勇, 梁雪琪. QuEChERS EMR-Lipid 结合 LC-MS/MS 测定鸡蛋中磺胺类和喹诺酮类药物残留[J]. 现代食品科技, 2018, 34(9): 235-243  
LIU Hong, ZENG Jian-yong, LIANG Xue-qi, et al. Determination of sulfonamides and quinolones in eggs by QuEChERS EMR-lipid and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Modern Food Science and Technology, 2018, 34(9): 235-243
- [24] 林麒, 李国波, 葛品, 等. 气相色谱-质谱联用法检测母乳脂肪中反式脂肪酸[J]. 色谱, 2016, 34(5): 520-527  
LIN Qi, LI Guo-bo, GE Pin, et al. Determination of trans-fatty acid isomers in human milk fat by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2016, 34(5): 520-527
- [25] 吴益春, 祝世军, 罗海军, 等. 酸消化气相色谱法测定鱼肉中指示性多氯联苯研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(3): 923-928  
WU Yi-Chun, ZHU Shi-Jun, LUO Hai-Jun, et al. Determination of indicator polychlorinated biphenyls residues in the flesh of fish by gas chromatography using acid digestion [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2015, 6(3): 923-928
- [26] 周健, 许娇娇, 金米聪, 等. 响应面法优化 QuEChERS 法提取鸡蛋中杂色曲霉毒素工艺及方法学验证[J]. 食品科学, 2017, 38(24): 288-295  
ZHOU Jian, XU Jiao-jiao, JIN Mi-cong, et al. Optimization



- and validation of QuEChERS extraction for determination of sterigmatocystin in eggs by response surface methodology [J]. Food Science, 2017, 38(24): 288-295
- [27] De Paola E L, Montevicchi G, Masino F, et al. Determination of acrylamide in dried fruits and edible seeds using QuEChERS extraction and LC separation with MS detection [J]. Food Chemistry, 2017, 217: 191-195
- [28] Rahman M M, Lee H S, El-Aty A M A, et al. Determination of endrin and  $\delta$ -ketoendrin in five food products of animal origin using GC- $\mu$ ECD: a modified QuEChERS approach to traditional detection [J]. Food Chemistry, 2018, 263: 59-66
- [29] González-Jartín J M, Alfonso A, Rodríguez I, et al. A QuEChERS based extraction procedure coupled to UPLC-MS/MS detection for mycotoxins analysis in beer [J]. Food Chemistry, 2019, 275: 703-710
- [30] ZANG Guo-dong, FU Jing-wen, YANG Qin-zhan, et al. Determination of three kinds of polyether drug residues in eggs by QuEChERS dSPE EMR-Lipid-LC/MS/MS [J]. Agricultural Biotechnology, 2018, 7(1): 123-125
- [31] GUO Qiao-zhen, ZHAO Shan, ZHANG Jing, et al. Determination of fipronil and its metabolites in chicken egg, muscle and cake by a modified QuEChERS method coupled with LC-MS/MS [J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2018, 35(8): 1543-1552
- [32] 刘清清, 阎怡竹, 杨海霞, 等. 大孔吸附树脂对蜂蜜中拟除虫菊酯脱除的热力学性质研究[J]. 食品与发酵工业, 2016, 42(12): 57-61
- LIU Qing-qing, YAN Yi-zhu, YANG Hai-xia, et al. Study on thermodynamic properties of pyrethroid removal from honey with macroporous adsorption resin [J]. Food and Fermentation Industries, 2016, 42(12): 57-61
- [33] Matuszewski B K, Constanzer M L, Chavez-Eng C M. Strategies for the assessment of matrix effect in quantitative bioanalytical methods based on HPLC-MS/MS [J]. Analytical Chemistry, 2003, 75(13): 3019-3030
- [34] 王玉娇, 刘通, 邓亚美, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法快速检测茶叶中 6 种禁用香精成分[J]. 色谱, 2019, 37(7): 766-772
- WANG Yu-jiao, LIU Tong, DENG Ya-mei, et al. Rapid determination of six banned fragrance components in tea by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2019, 37(7): 766-772

---

(上接第 141 页)

- [30] 郭雨萱, 郝利平, 卢银洁. 不同处理对茄子采后及相关酶活性的影响[J]. 山西农业大学学报(自然科学版), 2016, 36(9): 668-672
- GUO Yu-xuan, HAO Li-ping, LU Yin-jie. Effects of different treatments on chilling injury and relevant enzymes activities of eggplant [J]. Journal of Shanxi Agricultural University (Nat. Sci. Ed.), 2016, 36(9): 668-672
- [31] 刘军伟, 胡志和, 苏莹. 紫薯中多酚氧化酶活性的研究及褐变控制[J]. 食品科学, 2012, 33(17): 207-211
- LIU Jun-wei, HU Zhi-he, SU Ying. Activity and browning inhibition of polyphenol oxidase from purple sweet potato [J]. Food Science, 2012, 33(17): 207-211
- [32] 王艳颖, 胡文忠, 刘程惠, 等. 间歇升温对采后香蕉李贮藏中酶促褐变的影响[J]. 食品科学, 2010, 31(2): 245-249
- WANG Yan-ying, HU Wen-zhong, LIU Cheng-hui, et al. Intermittent warming effects on enzymatic browning of plum fruits during postharvest cold storage [J]. Food Science, 2010, 31(2): 245-249
- [33] 毕伟. 多酚氧化酶(PPO)与酚类物质对果实颜色的影响[J]. 科技信息, 2008, 21: 384-385
- BI Wei. Effects of polyphenol oxidase (PPO) and phenols on fruit color [J]. Science & Technology Information, 2008, 21: 384-385
- [34] 邵毅, 罗云波, 陈安均, 等. 1-MCP 处理和贮藏温度对黑宝石李果肉褐变的影响[J]. 农业机械学报, 2010, 41(3): 128-133
- SHAO Yi, LUO Yun-bo, CHEN An-jun, et al. Effect of 1-MCP treatment and storage temperature on pulp browning of friar plum (*Prunus salicina* Lindl. cv. Friar) [J]. China Fruits, 2010, 41(3): 128-133