

文章编号: 1674-5566(2011)03-0399-06

气相色谱法测定南美白对虾中 10 种拟除虫菊酯残留方法的研究

母玉敏¹, 叶 玫², 吴成业², 余 颖², 邓武剑²

(1. 福建农林大学 食品科学学院, 福建 福州 350002; 2. 福建省水产研究所, 福建 厦门 361012)

摘 要: 建立了气相-电子捕获检测器(GC-ECD)同时测定南美白对虾(*Penaeus Vannamei*)中七氟菊酯等 10 种拟除虫菊酯类药物残留的检测方法。样品经正己烷-乙酸乙酯-丙酮有机溶剂提取后,先采用乙腈饱和的石油醚除脂,再通过 Florisil 层析柱净化,最后利用 GC-ECD 同时测定七氟菊酯等 10 种拟除虫菊酯类药物残留。实验结果表明:该方法在 1 ng/mL ~ 100 ng/mL 浓度范围内线性良好,相关系数 $r \geq 0.999 51$;在南美白对虾空白样本中加标浓度为 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 3 个水平下(七氟菊酯对应为 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、10 $\mu\text{g}/\text{kg}$)相应的回收率在 78.0% ~ 110.0% 之间,日内精密密度为 4.0% ~ 12.0% ($n=6$),日间精密密度为 2.3% ~ 12.0% ($n=3$);按照 10 倍信噪比计算,七氟菊酯的检测限为 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$;联苯菊酯、甲氰菊酯、三氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯、氟胺氰菊酯、氯菊酯、氟氯氰菊酯的检测限为 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。该方法快速、准确、可靠,适合于测定水产品中拟除虫菊酯类药物的残留。

研究亮点: 建立了水产品中七氟菊酯、氟胺氰菊酯、氟氯氰菊酯残留检测的气相检测方法,国内对于水产品中这 3 种拟除虫菊酯的气相检测研究很少。目前存在的检测方法最多可以同时检测 7 种拟除虫菊酯,而本课题探索出来的方法可以做到 10 种拟除虫菊酯同时检测。

关键词: 拟除虫菊酯; 水产品; 气相色谱法

中图分类号: S 948; O 657

文献标志码: A

拟除虫菊酯(pyrethroids)是一类含有苯氧基的环丙烷酯的广谱仿生杀虫剂,因其高效、低毒而被广泛使用^[1]。但最近研究表明,拟除虫菊酯类农药的毒性也较大,并具有一定的蓄积性,有些品种甚至有致癌、致畸、致突变作用^[2]。拟除虫菊酯类农药进入水体后,会在水生生物中富集,通过食物链传递而对鱼类等水产品和人类造成极大危害^[2]。因此,许多国家相关部门明文限定了水产品中拟除虫菊酯的最高残留量,如欧盟限定水产品中氯氰菊酯和溴氰菊酯的最高残留量分别为 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[3]。

国内关于拟除虫菊酯类药物的检测虽有报道,但最多只能同时检测出拟除虫菊酯类药物中的 7 种,缺乏广谱性,并且七氟菊酯、氟胺氰菊酯、氟氯氰菊酯在水产品中的残留检测方法的研究报告较少^[4]。因此迫切需要建立多种拟除虫

菊酯在水产品中能同时检测且满足灵敏度高、定量限低的检测方法。本研究以南美白对虾为检测对象,建立了同时检测七氟菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯、三氟氯氰菊酯、氯菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯、氟氯氰菊酯、氟胺氰菊酯等 10 种拟除虫菊酯类药物残留量的检测方法。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

气相色谱仪 GC-6890N(美国 Agilent 公司),电子天平,微型旋涡混合仪,旋转蒸发仪,超声波清洗器,砂芯玻璃层析柱(15 mm × 200 mm),离心机。

南美白对虾,由福建水产研究所提供。

拟除虫菊酯标准品:氯菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯、甲氰菊酯、联苯菊酯、三氟氯氰

收稿日期: 2010-12-05 修回日期: 2011-03-13

基金项目: 福建省海洋与渔业厅重点项目(闽海渔合同[2009]1-17号)

作者简介: 母玉敏(1985—),女,硕士研究生,研究方向为水产食品安全研究。Email: mu_yumin@sina.com

通讯作者: 吴成业, E-mail: wey@fjscs.ac.cn

菊酯、氟氯氰菊酯、氟胺氰菊酯购于农业部环境保护科研监测所,浓度均为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$,不准确度均在 $\pm 0.16 \mu\text{g}/\text{mL}$ 的范围内;七氟菊酯购于 Dr. Ehrenstorfer 公司,纯度为 98%。

Florisil 吸附剂(硅镁吸附剂):100~200目,650 $^{\circ}\text{C}$ 处理 4 h 后于干燥箱里冷却至室温。每 100 g 吸附剂添加 5 g 水去活化,于具塞瓶中贮存,有效期 7 d^[5-6]。

中性氧化铝:650 $^{\circ}\text{C}$ 处理 4 h 后于干燥箱里冷却至室温。加 5% 蒸馏水在研钵中混匀去活化^[5-6]。

无水硫酸钠:分析纯,650 $^{\circ}\text{C}$ 处理 4 h 后于干燥箱里冷却至室温^[5,7]。

氯化钠:500 $^{\circ}\text{C}$ 处理 4 h 后于干燥箱里冷却至室温^[6]。

正己烷、乙酸乙酯、丙酮、乙腈、石油醚(沸点 35~60 $^{\circ}\text{C}$)均为色谱纯,购自美国 Tedia 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液配制与标准曲线

将 10 种拟除虫菊酯标准品分别用正己烷配制 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备液,准确取 0.5 mL 七氟菊酯标准储备液及另 9 种拟除虫菊酯标准储备液各 1 mL 置于同一 100 mL 容量瓶,并用正己烷定容,得到 9 种拟除虫菊酯浓度均为 100 ng/mL(七氟菊酯为 50 ng/mL)的混合标准储备液。

吸取上述混合标准储备液,配制成梯度浓度标准溶液。取 1 mL 上述标准液至样品瓶中,进样测定峰面积。以标准品的浓度(ng/mL)为横坐标(x),以峰面积为纵坐标(y),制作标准曲线。

1.2.2 样品制备

取南美白对虾的肌肉组织,用高速匀浆机绞成糜^[7-8],置于磨口具塞试剂瓶中,放置在冰箱中备用。

1.2.3 样品提取

将上述对虾肉糜于室温下自然解冻(在具塞试剂瓶中),搅拌均匀,准确称 5.000 0 g(精确至 0.000 1 g)样品置于离心管中,加入 $V(\text{正己烷}):V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{丙酮})=1:2:1$ 提取液 20 mL 后,于漩涡震荡仪上振荡 1 min,再超声^[9-10]提取 5 min(频率 100 Hz)。之后 2000 r/min 离心 5 min。取上层有机相经装有无水硫酸钠的漏斗过滤至鸡心瓶。下层水相再加 10 mL 提取液重复提取 1 次,合并提取液于 40 $^{\circ}\text{C}$ 下旋转蒸近干。取

10 mL 乙腈溶解旋干物后转移至新的离心管,并用 5 mL 乙腈洗涤鸡心瓶,洗液合并至离心管中。

1.2.4 样品脱脂

向上述的乙腈溶解物中加入 15 mL 经乙腈饱和了的石油醚,振荡 1 min,使其充分混匀。静置后,于 1 000 r/min 离心 7 min,弃去上层的石油醚后取乙腈层于 40 $^{\circ}\text{C}$ 下旋转至干。

1.2.5 样品净化

取一根洁净的砂芯玻璃层析柱(15 \times 200 mm),关闭活塞,加入 5 mL 正己烷后,再依次填入 2 g 无水硫酸钠、3 g Florisil 吸附剂^[4,11-12]、2 g 无水硫酸钠^[13]。填料过程中用吸耳球轻轻敲打管壁,使柱子填充均匀。填毕,依次采用 5 mL $V(\text{正己烷}):V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{丙酮})=1:2:1$ 提取液和 5 mL 正己烷淋洗填充柱。之后,用 2 mL $V(\text{正己烷}):V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{丙酮})=1:2:1$ 提取液溶解上述除脂后的旋干物,上柱。控制流速每秒 1 滴,待液面下降至与填充剂水平面相切时,滴加 15 mL $V(\text{正己烷}):V(\text{乙酸乙酯})=9:1$ 的混合液进行洗脱。收集洗脱液于鸡心瓶中,40 $^{\circ}\text{C}$ 下旋转至干(含脂量高的样品可重复过柱 1 次)。最后用正己烷定容至 1 mL。

1.2.6 样品检测

色谱柱:DB-5MS(30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm)^[14-15];检测器:ECD^[16];柱压:78.9 kPa;载气:99.999% 高纯氮气;载气流速:0.8 mL/min;进样口温度为 260 $^{\circ}\text{C}$;检测器的温度为 300 $^{\circ}\text{C}$ 。

色谱柱升温程序:初始温度 100 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,以 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 175 $^{\circ}\text{C}$,再以 11 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 250 $^{\circ}\text{C}$,然后以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 min,最后以 11 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 300 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min。

进样方式:采用恒压方式,不分流进样,进样量为 1 μL 。

1.2.7 回收率与精密度的测定

准确称取 5.000 0 g 南美白对虾空白样品,分别添加 1 mL 不同浓度的拟除虫菊酯混合标准液:10 ng/mL,50 ng/mL,100 ng/mL。每种浓度批内实验做 6 个平行,批间实验做 3 个平行。按照上述实验方法进行前处理和检测,计算回收率和精密度。精密度采用相对标准偏差(RSD)表示。

1.2.8 最低检测限

计算药品峰响应值与基线噪音值的比值(信

噪比),将信噪比大于 10 且回收率大于 70% 的加标浓度作为方法的最低检测限。

2 结果

2.1 标准色谱图及标准曲线

取七氟菊酯浓度为 5 ng/mL 和另 9 种拟除虫菊酯浓度均为 10 ng/mL 的混合标准液进行测定,得出的标准色谱图见图 1。如图 1 所示,10 种拟除虫菊酯均得到很好的分离。

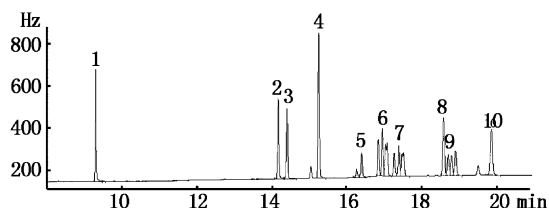


图 1 10 种拟除虫菊酯混合标准液色谱图

Fig. 1 Chromatograms of 10 pyrethroids standards

1. 七氟菊酯 (tefluthrin); 2. 联苯菊酯 (bifenthrin); 3. 甲氰菊酯 (fenpropanate); 4. 三氟氯氰菊酯 (cyhalothrin); 5. 氯菊酯 (permethrin); 6. 氟氯氰菊酯 (cyfluthrin); 7. 氯氰菊酯 (cypermethrin); 8. 氰戊菊酯 (fenvalate); 9. 氟胺氰菊酯 (tau-fluvalinate); 10. 溴氰菊酯 (deltamethrin)。

将各拟除虫菊酯浓度为 100 ng/mL 的标准混合液(其中七氟菊酯为 50 ng/mL)稀释成 7 个梯度浓度,将浓度与峰面积做线性回归,得以下结果见表 1。如表 1 所示,在 1 ng/mL ~ 100 ng/

mL 浓度范围内拟除虫菊酯线性良好,相关系数 $r \geq 0.999 51$ 。

表 1 10 种拟除虫菊酯类药物的线性回归方程及相关系数

Tab. 1 Linear regression equations and correlation coefficients for 10 pyrethroids

化合物	线性方程	线性系数
七氟菊酯	$Y = 48.311X - 17.899$	$r = 0.999 51$
联苯菊酯	$Y = 21.831X + 22.032$	$r = 0.999 69$
甲氰菊酯	$Y = 18.348X + 19.893$	$r = 0.999 64$
三氟氯氰菊酯	$Y = 44.494X - 20.082$	$r = 0.999 64$
氯菊酯	$Y = 5.683X + 6.994$	$r = 0.999 73$
氯氰菊酯	$Y = 7.967X - 2.217$	$r = 0.999 96$
氰戊菊酯	$Y = 19.167X + 11.118$	$r = 0.999 77$
溴氰菊酯	$Y = 25.115X + 5.323$	$r = 0.999 81$
氟氯氰菊酯	$Y = 11.267X + 2.981$	$r = 0.999 85$
氟胺氰菊酯	$Y = 9.837X + 1.826$	$r = 0.999 84$

2.2 回收率与精密度

在对虾空白样品中,加入 3 种水平的拟除虫菊酯混合标准液,其中七氟菊酯的加标浓度为: 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 对应另 9 种拟除虫菊酯的加标浓度均为: 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。结果如表 2 所示,各拟除虫菊酯类药物的回收率均在 78% ~ 110% 之内,日内精密密度为 4.0% ~ 12.0%, 日间精密密度为 2.3% ~ 12.0%。

表 2 平均回收率与精密密度结果

Tab. 2 Result of average recovery and precision

农药名称	加标浓度/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	日内精密密度		日间精密密度	
		平均回收率/ %	RSD/% ($n=6$)	平均回收率/ %	RSD/% ($n=3$)
七氟菊酯	1.0	94.2 \pm 3.8	4.00	95.7 \pm 9.2	9.60
	5.0	108.1 \pm 5.3	4.94	95.4 \pm 3.5	3.70
	10.0	83.8 \pm 8.8	10.45	78.5 \pm 3.2	4.08
联苯菊酯	2.0	101.4 \pm 6.0	5.95	84.6 \pm 7.0	8.24
	10.0	92.0 \pm 11.5	10.27	99.5 \pm 2.4	2.40
	20.0	92.5 \pm 9.2	9.99	98.2 \pm 3.1	3.18
甲氰菊酯	2.0	100.0 \pm 6.6	6.58	106.9 \pm 4.4	4.10
	10.0	84.8 \pm 11.2	9.79	97.1 \pm 2.2	2.25
	20.0	93.8 \pm 9.2	9.83	98.4 \pm 3.3	3.40
三氟氯氰菊酯	2.0	97.7 \pm 6.6	6.74	84.8 \pm 5.5	6.49
	10.0	80.3 \pm 9.1	8.22	86.3 \pm 4.2	3.99
	20.0	91.8 \pm 9.5	10.40	98.6 \pm 4.3	4.34
氯菊酯	2.0	96.0 \pm 9.1	9.44	101.4 \pm 11.2	11.01
	10.0	103.5 \pm 8.6	7.55	103.3 \pm 4.2	3.71
	20.0	94.8 \pm 9.2	9.67	100.1 \pm 5.0	4.95

续表 2

农药名称	加标浓度/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	日内精密度		日间精密度	
		平均回收率/ %	RSD/% ($n=6$)	平均回收率/ %	RSD/% ($n=3$)
氯氰菊酯	2.0	95.1 \pm 10.0	10.55	91.2 \pm 11.2	6.1
	10.0	90.4 \pm 9.2	8.34	97.7 \pm 4.2	9.23
	20.0	96.8 \pm 9.9	10.23	97.1 \pm 5.0	5.38
氰戊菊酯	2.0	94.9 \pm 9.0	9.45	96.1 \pm 5.6	10.67
	10.0	83.3 \pm 12.3	10.90	87.9 \pm 10.0	5.28
	20.0	91.4 \pm 8.0	8.71	94.7 \pm 5.2	7.22
溴氰菊酯	2.0	97.8 \pm 9.3	9.51	94.1 \pm 10.3	7.00
	10.0	83.0 \pm 11.0	9.76	84.8 \pm 5.7	3.33
	20.0	94.1 \pm 8.7	9.25	99.4 \pm 6.8	9.56
氟氯氰菊酯	2.0	95.1 \pm 10.0	10.55	92.8 \pm 6.6	7.14
	10.0	103.7 \pm 11.6	11.20	97.4 \pm 3.8	6.10
	20.0	97.9 \pm 10.6	10.85	101.5 \pm 9.5	5.37
氟胺氰菊酯	2.0	95.7 \pm 10.6	11.12	86.1 \pm 6.6	11.82
	10.0	104.9 \pm 10.1	9.60	110.2 \pm 6.0	10.20
	20.0	97.0 \pm 9.4	9.65	93.0 \pm 5.5	7.01

2.3 样品空白图谱

对照拟除虫菊酯标准色谱图(图1)中各标准品的保留时间,从图2可以看出对虾空白样品不含有上述10种拟除虫菊酯,即对虾空白样品满足实验条件。

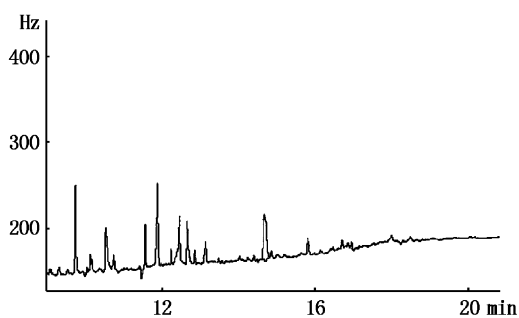


图2 对虾空白样品色谱图

Fig. 2 Chromatograms of *Penaeus Vannamei* sample blank

2.4 最低检测限

本方法在七氟菊酯的加标量为 $1.0 \mu\text{g}/\text{kg}$, 联苯菊酯、甲氰菊酯、三氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯、氟胺氰菊酯、氯菊酯、氟氯氰菊酯的加标量为 $2.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 时的回收率在 $78\% \sim 110\%$ 间,日内精密度和日间精密密度均在 15% 以内(表2)。南美白对虾空白样按上述浓度加标(图3),信噪比大于10,因此,将 $1.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 定为七氟菊酯在南美白对虾中的最低检测限,将 $2.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 定为联苯菊酯、甲氰菊酯、三氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯、氟胺氰菊酯、氯菊酯、氟氯氰菊酯在南美白对虾中的最低检测限。

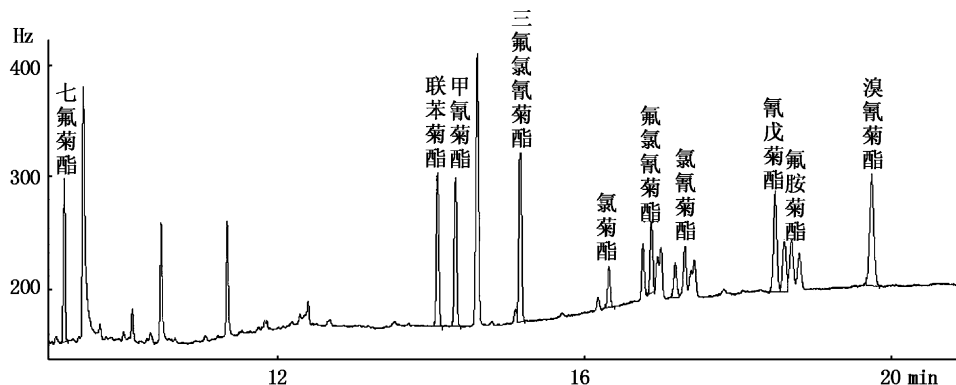


图3 检测限浓度加标谱图

Fig. 3 Chromatograms of spiked sample at concentration of detection limit

3 讨论

3.1 色谱条件的探索

3.1.1 色谱柱的选择

农残分析中常应用的色谱柱有 HP-1701 和 DB-5MS,它们分别属于中等极性柱和弱极性柱。本实验比较了两种色谱柱对 10 种拟除虫菊酯类药物的分离效果,结果显示 DB-5MS 的分离效果明显优于 HP-1701 柱(图 4)。

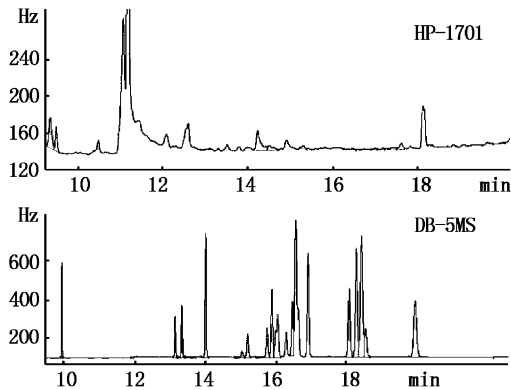


图 4 色谱柱 HP-1701 和 DB-5MS 对 10 种拟除虫菊酯的分离效果

Fig. 4 Separation of 10 pyrethroids in chromatographic column HP-1701 and DB-5MS

3.1.2 进样口与检测器的温度选择

试验中设定进样口温度先后为 250 °C、260 °C 和 280 °C,检测器的温度先后为 300 °C 和 310 °C。结果显示进样口温度和检测器的温度对标准品峰形影响不大,而对响应值影响较大。根据最佳响应值确定两者的温度为:进样口温度为 260 °C,检测器的温度为 300 °C。

3.1.3 程序升温

在程序升温的探索过程中发现:提高柱子初始温度可缩短出峰时间;175 °C ~ 300 °C 温度段的升温速率对目标峰的分离具有较明显的影响;柱温停留在 250 °C 处的时间越持久越有利于氟氯氰菊酯 4 种同分异构体的分离。

3.2 提取液的选择

本实验先比较了 $V(\text{正己烷}):V(\text{丙酮}) = 1:1$ 、 $V(\text{正己烷}):V(\text{丙酮}) = 2:1$ 和 $V(\text{正己烷}):V(\text{丙酮}) = 3:1$ 等 3 种提取液对拟除虫菊酯的提取效果,结果显示这 3 种提取液对七氟菊酯和联苯菊酯的提取效果均不理想。在提取液中增添乙酸乙酯^[17]后,七氟菊酯和联苯菊酯的提取效果显著

提高。进而比较了提取液: $V(\text{正己烷}):V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{丙酮}) = 1:1:1$ 、 $V(\text{正己烷}):V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{丙酮}) = 2:3:2$ 和 $V(\text{正己烷}):V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{丙酮}) = 1:2:1$ 这 3 者的提取效果。结果显示溶剂 $V(\text{正己烷}):V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{丙酮}) = 1:2:1$ 的提取效果最佳。

3.3 除脂方法的选择

本实验比较了经乙腈饱和的石油醚和经乙腈饱和的正己烷进行除脂的效果,结果显示采用前者对样品除脂后 10 种拟除虫菊酯标准品的回收率普遍略高于后者,且除脂操作只需 1 次,因为再次除脂会导致联苯菊酯的回收率下降至 60% 左右。这可能是因为联苯菊酯在弱极性溶剂中的分配系数较大,容易造成损失。

3.4 净化条件的选择

3.4.1 净化柱的选择

本实验采用自填层析柱进行净化,分别比较了 Florisil 吸附剂、氧化铝吸附剂和两者混合物对样品提取液的净化效果。结果显示采用氧化铝吸附剂会导致溴氰菊酯的回收率偏低,因此单一选用 Florisil 吸附剂。

3.4.2 洗脱液的选择

比较了 $V(\text{正己烷}):V(\text{乙酸乙酯}) = 9:1$ 、 $V(\text{正己烷}):V(\text{乙酸乙酯}) = 4:1$ 和 $V(\text{正己烷}):V(\text{乙酸乙酯}) = 2:1$ 等 3 种洗脱液,结果显示 3 种洗脱液对应的净化效果相差不大。依照拟除虫菊酯标准品的最佳回收率,确定溶剂 $V(\text{正己烷}):V(\text{乙酸乙酯}) = 9:1$ 作为洗脱液。

3.4.3 洗脱液体积的选择

将洗脱液以 5 mL 为单位,对样品进行批次洗脱,收集并分析各批次洗脱液中各拟除虫菊酯的含量。结果显示,采用 15 mL 洗脱液后,10 种拟除虫菊酯类药物基本可以完全洗脱下来。

参考文献:

- [1] 万译文,肖维,黄华伟. 气相色谱法测定水产品中拟除虫菊酯类农药残留量[J]. 食品与机械, 2010, 26(5): 68 - 70.
- [2] 胡春容. 拟除虫菊酯农药的毒性研究进展[J]. 毒理学杂志, 2005(3): 239 - 241.
- [3] 林维宣. 各国食品中农药兽药残留限量规定[M]. 大连: 大连海事大学出版社, 2002.
- [4] 高钰一,沈美芳,宋红波. 气相色谱法测定水产品 7 种拟除虫菊酯的残留量[J]. 水产学报, 2009, 33(1): 133 - 138.

- [5] 黄冬梅, 沈晓盛, 王媛. 贝类产品中溴氰菊酯残留量的测定[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(2): 270-271.
- [6] 马晓燕, 吴伟, 瞿建宏, 等. 气相色谱法测定罗非鱼体内溴氰菊酯残留[J]. 浙江海洋学院学报, 2006, 25(40): 390-392.
- [7] 姜琳琳. 水产品中拟除虫菊酯类农药残留检测方法的研究[J]. 福建水产, 2009(2): 66-71.
- [8] 邱明, 张晶, 高平, 等. 水产品中拟除虫菊酯残留量 GC-ECD 测定[J]. 湖北职业技术学院学报, 2007, 10(4): 99-104.
- [9] 王波, 李贤良, 张雷, 等. 气相色谱法测定火锅底料中的多种有机氯农药和拟除虫菊酯类农药残留[J]. 分析化学, 2010, 38(10): 1433-1438.
- [10] 陈艳艳, 陈勇辉, 卢庆宇. 甜玉米中 9 种拟除虫菊酯类农药多残留的检测[J]. 广东化工, 2010, 37(8): 287-288.
- [11] 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量[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(2): 242-244.
- [12] 曾小星, 万益群, 谢明勇. 气相色谱-电子捕获检测器同时测定茶叶中有机氯及拟除虫菊酯类农药残留[J]. 分析科学学报, 2008, 24(6): 636-640.
- [13] 张艳, 程淑华. 杀灭菊酯、溴氰菊酯在枸杞中残留量分析方法的研究[J]. 宁夏农林科技, 2000(3): 32-33.
- [14] ARREBOLA F J, MARTINEZ-VIDAL J L, FERNÁNDEZ-GUTIÉRREZ A, et al. Monitoring of pyrethroid metabolites in human urine using solid-phase extraction followed by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 1999, 401(1-2): 45-54.
- [15] MARIA F A, MARIA L J, PABLO L, et al. Development of a matrix solid-phase dispersion method for the simultaneous determination of pyrethroid and organochlorinated pesticides in cattle feed [J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(14): 2832-2842.
- [16] 骆爱兰, 余向阳, 张存政, 等. 拟除虫菊酯类农药残留分析研究进展[J]. 江苏农业学报, 2004(2): 120-125.
- [17] 李爱军, 赵冬晗, 卢利军, 等. 气相色谱法测定茶叶中拟除虫菊酯及硫丹类杀虫剂残留量[J]. 理化检验-化学分册, 2009, 45(6): 642-644.

Determination of 10 pyrethroids residues in *Penaeus vannamei* by gas chromatography

MU Yu-min¹, YE Mei², WU Cheng-ye², YU Ying², DENG Wu-jian²

(1. College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, Fujian, China; 2. Fisheries Research Institute of Fujian, Xiamen 361012, Fujian, China)

Abstract: The method for determination of 10 pyrethroids residues such as tefluthrin in *Penaeus vannamei* by gas chromatography with electron capture detection (GC-ECD) was developed. Pyrethroids were extracted with hexan-ethylacetate-actone organic solvent and lipids were removed with petroleum ether saturated with acetonitrile. After purification by Florisil column, 10 pyrethroids residues were detected simultaneously by GC-ECD. The results indicated that the working curves were linear ($r \geq 0.999\ 51$) in the range of 1-100 ng/mL for 10 pyrethroids. When spiked with 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ of pyrethroids (1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ for tefluthrin) in *Penaeus vannamei* blank sample, the average recoveries were 78.0% - 110.0% and the intra-day RSD ($n=6$) were 4.0% - 12.0% and the inter-day RSD ($n=3$) were 2.3% - 12.0%. The detection limit as estimated by 10 times signal to noise method for tefluthrin was 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and that for bifenthrin, fenpropanate, cyhalothrin, pemethrin, cyfluthrin, cypermethrin, tau-fluvalinate, fenvalate, deltamethrin was 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ respectively. This method can detect pyrethroids residues in aquatic product quickly and exactly.

Key words: pyrethroids; aquatic product; gas chromatography