

采用超高效液相色谱-串联质谱结合改良 QuEChERS 方法快速分析农产品中天然除虫菊酯 6 种成分残留

池连学¹, 李锋², 王永丽^{2*}, 张禧庆¹, 张敏¹

1(烟台杰科检测服务有限公司, 山东 莱阳, 265231) 2(山东农业大学 食品科学与工程学院, 山东 泰安, 271018)

摘 要 建立了以改良 QuEChERS 作为前处理方法, 结合超高效液相色谱-串联质谱 (UPLC-MS/MS) 检测农产品中除虫菊酯 6 种化合物残留量的检测方法。对 QuEChERS 的净化试剂和萃取盐进行优化, 最终选用 0.1% 醋酸乙腈和 dSPE 萃取盐包萃取净化。采用多重反应监测 (MRM) 采集模式测定, 除虫菊酯的检出限可达 0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 最低定量限可达 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。在 0.2 ~ 5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 内具有良好的线性相关性, R^2 在 0.999 以上。除虫菊酯在菠菜、大蒜、生姜、胡萝卜和大头菜基质中的加标回收率为 85.6% ~ 117.5%, 相对标准偏差 (RSD) 值为 0.4% ~ 8.9%。改良的 QuEChERS 方法前处理简单, 通用性强、回收率高, 可以作为检测农产品中该类农药残留的有效前处理方法。

关键词 除虫菊酯; 液质联用仪; QuEChERS; 多重反应监测

除虫菊酯又称除虫菊素, 是由除虫菊花中分离萃取的具有杀虫效果的活性成分, 它由除虫菊素 I (pyrethrin I)、除虫菊素 II (pyrethrin II)、瓜叶菊素 I (cinerin I)、瓜叶菊素 II (cinerin II)、茉莉菊素 I (jasmolin I) 和茉莉菊素 II (jasmolin II) 组成^[1]。天然除虫菊素对蝇、跳蚤等昆虫均有击倒、杀死与驱避的效果; 其见光慢慢分解成 H_2O 和 CO , 具有微毒、无残留、气味低及不产生抗药性等优点^[2]。因此用其配制的农药或卫生杀虫剂等使用后无残留对人畜无副作用, 是国际公认安全的无公害天然杀虫剂。喷洒该类杀虫剂虽不直接接触食品, 但有可能随着空气飘散迁移至食品中。欧盟规定除大米实行 3 mg/kg 限量标准外, 大多数初级农产品规定除虫菊素的最大残留限量为 1.0 mg/kg ^[3]。另外日本肯定列表也规定了除虫菊酯在食品中的最大残留限量, 其中未加工谷类为 3.0 mg/kg , 干果、鲜蔬菜、和鲜果中最大残留限量为 1.0 mg/kg 。国内没有相关限量标准, 也没有关于果蔬中除虫菊素的检测标准方法, 也鲜有相关检测方法的报道。

农残检测前处理方法主要是固相微萃取 (SPME) 法和液液萃取法等^[4-6], 固相微萃取法操作复杂、需配套装置, 成本高^[7-8]; 液液萃取法需要使用

多种溶剂反复萃取才能达到样品分析纯化要求, 操作费时、复杂且溶剂用量大^[9]。QuEChERS 前处理方法使用乙腈提取后加入萃取盐包净化即可, 所用试剂盐包廉价易得, 操作简便、所需溶剂少、提取效率高^[10-12]。QuEChERS 方法采用 1% 甲酸乙腈提取, 净化后的提取液要经过氮吹和溶剂转化后再检测, 本文简化了原始 QuEChERS 方法的提取步骤, 采用 0.1% 醋酸乙腈和安谱 dSPE 萃取盐包萃取净化, 减少样液酸浓度和进样量。样品前处理后常用的检测除虫菊酯的方法有气相法^[13]、液相法^[14]和气质联用法^[15]等, UPLC-MS/MS 联用检测除虫菊酯有效成分还未见相应报道。本文通过优化前处理条件, 结合采用 UPLC-MS/MS, 建立了农产品中快速分析 6 种天然除虫菊酯有效成分的检测方法。该方法前处理简单, 适用于基质复杂含脂肪、色素和蜡状物的农产品, 在很大程度上降低了对质谱的损害和基质效应, 提高了回收率, 适合于食品实验室大批量检测农产品中除虫菊素的残留量。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

天然除虫菊酯 (pyrethrins, 21.75%) 中除虫菊素 I ($\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_3$, 10.35%)、除虫菊素 II ($\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_5$, 7.26%)、瓜叶菊素 I ($\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_3$, 1.51%)、瓜叶菊素 II ($\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_5$, 1.40%)、茉莉菊素 I ($\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_3$, 0.69%)、茉莉菊素 II ($\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_5$, 0.54%) 和乙腈 (色谱纯), 购

第一作者: 硕士研究生 (王永丽讲师为通讯作者, E-mail: wylily@sda.edu.cn)。

基金项目: 十二五国家科技支撑计划《动物源食品加工共性关键技术研究》(2012BAD28B01)

收稿日期: 2015-10-26, 改回日期: 2015-12-15

于美国 Sigma 公司;PSA(乙二胺-N-丙基硅烷)填料、GCB(石墨化碳黑)、PTFE(聚四氟乙烯)滤膜、 C_{18} 粉末,均购于艾杰尔科技有限公司;dSPE 萃取盐包(SBEQ-CA8425、SBEQ-CA8534),购于上海安谱科技有限公司;无水硫酸镁、无水乙酸钠,均为分析纯。

1.2 仪器与设备

ACQUITY UPLC I-Class/Xevo TQ-S 超高效液相色谱-串联质谱联用仪(ESI 源),美国 Waters 公司;Retsch GM200 刀式研磨仪,德国 Retsch 公司;高速冷冻离心机,美国 Sigma 公司;VORTEX-GENIE2 漩涡混合器,美国 Scientific Industries 公司;Milli-Q 超纯水机,美国 Millipore 公司。

1.3 标准溶液的配制

准确称取标准品 92.6 mg 置于 50 mL 容量瓶中,用乙腈溶解并定容,混合均匀,为混合标准储备液。其中除虫菊素 I、除虫菊素 II、瓜叶菊素 I、瓜叶菊素 II、茛菊素 I 和茛菊素 II 分别为 191.7、134.4、28.0、25.9、12.8 和 10.0 $\mu\text{g/mL}$,0~4 $^{\circ}\text{C}$ 存放备用。

准确吸取上述储备液 261 μL 于 50 mL 容量瓶,并用 $V(\text{乙腈}):V(\text{水})=1:1$ 定容,使除虫菊素 I 浓度为 1.0 $\mu\text{g/mL}$,梯度稀释浓度分别为 0.002、0.01、0.05、0.20 和 0.50 $\mu\text{g/mL}$,并计算其余 5 种成分相应浓度。进 UPLC-MS/MS 分析测定,所得峰面积与标准品浓度制作标准曲线。

1.4 色谱-质谱条件

色谱条件:色谱柱为 ACQUITY UPLC HSS T3 C18(美国 Waters 公司,2.1 mm \times 100 mm,1.8 μm ;柱温 35 $^{\circ}\text{C}$,进样体积:1 μL ;运行时间 5 min,流动相梯度见表 1(A 相为 0.1% 甲酸水,B 相为 0.1% 甲酸乙腈)。

表 1 除虫菊酯洗脱梯度表

Table 1 Elution gradient of pyrethrins

时间/min	流速/($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	A 通道/%	B 通道/%	曲线
0	0.45	60	40	/
0.6	0.45	50	50	6
2.5	0.45	5	95	6
4.5	0.45	5	95	6
4.6	0.45	60	40	1
5.0	0.45	60	40	1

质谱条件:离子源为 ESI 正离子模式;毛细管电压 2.0 kV、离子源温度 150 $^{\circ}\text{C}$ 、去溶剂气温度 400 $^{\circ}\text{C}$ 、去溶剂气为氮气、去溶剂气流量:900 L/h、碰撞气流

量:0.16 mL/min ;质谱采集参数:多重反应监测(MRM)采集模式,采集参数见表 2。

表 2 测定天然除虫菊酯的串联质谱 MRM 采集参数

Table 2 MS/MS parameters for the determination of pyrethrins

名称	母离子(m/z)	锥孔电压/V	子离子(m/z)	碰撞能量/V
瓜叶菊素 I	317.2	20	107.0	20
			149.0※	12
除虫菊素 I	329.2	20	143.0	15
			161.0※	5
茛菊素 I	331.2	20	121.1	18
			107.0※	20
瓜叶菊素 II	361.2	20	107.1	18
			149.1※	10
除虫菊素 II	373.2	20	143	10
			161※	5
茛菊素 II	375.2	20	107.1	20
			163.1※	10

注:※为定量离子。

1.5 前处理方法

大蒜、生姜、菠菜、胡萝卜和大头菜购自农贸市场,称取 15.0 g 用 Retsch GM200 刀式研磨仪均质化的蔬菜样品于 50 mL 离心管中,加入 15.0 mL 体积分数 0.1% 醋酸乙腈溶液,剧烈振荡 1 min,加入 6 g 无水 MgSO_4 及 1.5 g 无水乙酸钠,振荡 1 min,以 4 000 r/min 离心 5 min。然后取 1.0 mL 上清液加入 2 mL 离心管中,添加 dSPE 萃取盐包填料,其中大蒜和生姜用 SBEQ-CA8425(150 mg 无水 MgSO_4 、50 mg PSA、50 mg C_{18}),菠菜、胡萝卜和大头菜用 SBEQ-CA8534(150 mg 无水 MgSO_4 、50 mg PSA、50 mg GCB),后涡旋振荡 30 s,以 10 000 r/min 离心 1 min。取上清液 500 μL 加入 500 μL 超纯水中,混合均匀,过 0.2 μm PTFE 滤膜,供 UPLC-MS/MS 检测。

2 结果与讨论

2.1 前处理方法的优化

自行购买散装填料,无水 MgSO_4 经 250 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 4 h,冷却后贮于干燥器中冷却备用。人工称量规定的质量,制作自填填料,相对比 dSPE 萃取盐包填料成品的价格便宜,但人工自填填料存在称量质量大小不一,相对误差较大,且存在漏称某种填料的风险,并且超细粉末如 PSA、 C_{18} 和 GCB 易随空气的飘散,与皮肤接触或呼吸吸入,有一定的健康危害^[16-17]。通过添加回收实验可以看出,使用 dSPE 萃取盐包填料检测的回收率高于自填填料,而 RSD 值明显小于自填

填料实验的 RSD 值(见表 3),因此 dSPE 萃取盐包填料的回收率高,相对风险较低,性价比更高。

表 3 在大蒜基质中除虫菊酯分别用不同填料萃取后的回收率 (n = 6)

Table 3 Recoveries of pyrethrins in garlic matrix using different packing after extraction (n = 6)					
化合物名称	添加浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	dSPE 填料 回收率/%	RSD/ %	自填填料 回收率/%	RSD/ %
瓜叶菊素 I	2.9	91.9	3.0	89.8	9.5
除虫菊素 I	20.0	91.0	0.5	90.7	10.4
茛菊素 I	1.4	98.4	1.9	91.1	8.3
瓜叶菊素 II	2.7	89.0	5.2	82.9	7.7
除虫菊素 II	14.0	93.3	0.4	80.1	2.6
茛菊素 II	1.0	94.1	5.5	83.2	7.8

2.2 方法的线性关系及灵敏度

用标准溶液配制成工作液,使得除虫菊酯 I 浓度为 0.2 ~ 5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。在 1.4 的仪器条件下,以体积浓度为横坐标,定量离子对的峰面积为纵坐标建立标准曲线(见表 4)。可以看出,除虫菊酯 6 种有效成分标准曲线的相关系数的平方大于 0.999,相关性好。检出限(LOD)和定量限(LOQ)是采用向空白样品中逐级降低加标浓度的方法来确定。以 3 倍信噪比($S/N = 3$)对应的目标物含量计算检出限,以 10 倍信噪比($S/N = 10$)对应的目标物含量计算定量限,获得除虫菊酯的检出限和定量限,结果如表 4 所示。其范围为 0.2 ~ 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,6 种有效成分的定量限均小于 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$,符合国内外法规残留限量要求。

表 4 除虫菊酯的线性关系、检出限(LOD)和定量限(LOQ)

Table 4 Linear relationships, limes of detection (LOD) and limits of quantification (LOQ) for the pyrethrins					
化合物	线性范围/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	线性回归方程	相关系数的平方(R^2)	检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	定量限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
瓜叶菊素 I	0.2 ~ 5.0	$Y = 3\,498.8X + 4\,340.6$	0.999 2	0.6	2.1
除虫菊素 I	0.2 ~ 5.0	$Y = 2\,377.2X + 20\,539$	0.999 4	1.5	5.0
茛菊素 I	0.2 ~ 5.0	$Y = 21\,685X + 401.73$	0.999 9	0.3	1.0
瓜叶菊素 II	0.2 ~ 5.0	$Y = 61\,120X + 2\,215.3$	0.999 9	0.3	0.8
除虫菊素 II	0.2 ~ 5.0	$Y = 43\,308X + 10\,898$	0.999 9	1.5	4.8
茛菊素 II	0.2 ~ 5.0	$Y = 46\,431X - 536.89$	0.999 7	0.2	0.7

用标准溶液配制成工作液,使得除虫菊酯 I 浓度为 0.2 ~ 5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。在 1.4 的仪器条件下,以体积浓度为横坐标,定量离子对的峰面积为纵坐标建立标准曲线(见表 4)。可以看出,除虫菊酯 6 种有效成分标准曲线的相关系数的平方大于 0.999,相关性好。检出限(LOD)和定量限(LOQ)是采用向空白样品中逐级降低加标浓度的方法来确定。以 3 倍信噪比($S/N = 3$)对应的目标物含量计算检出限,以 10 倍信噪比($S/N = 10$)对应的目标物含量计算定量限,获得除虫菊酯的检出限和定量限,结果如表 4 所示。其范围为 0.2 ~ 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,6 种有效成分的定量限均小于 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$,符合国内外法规残留限量要求。

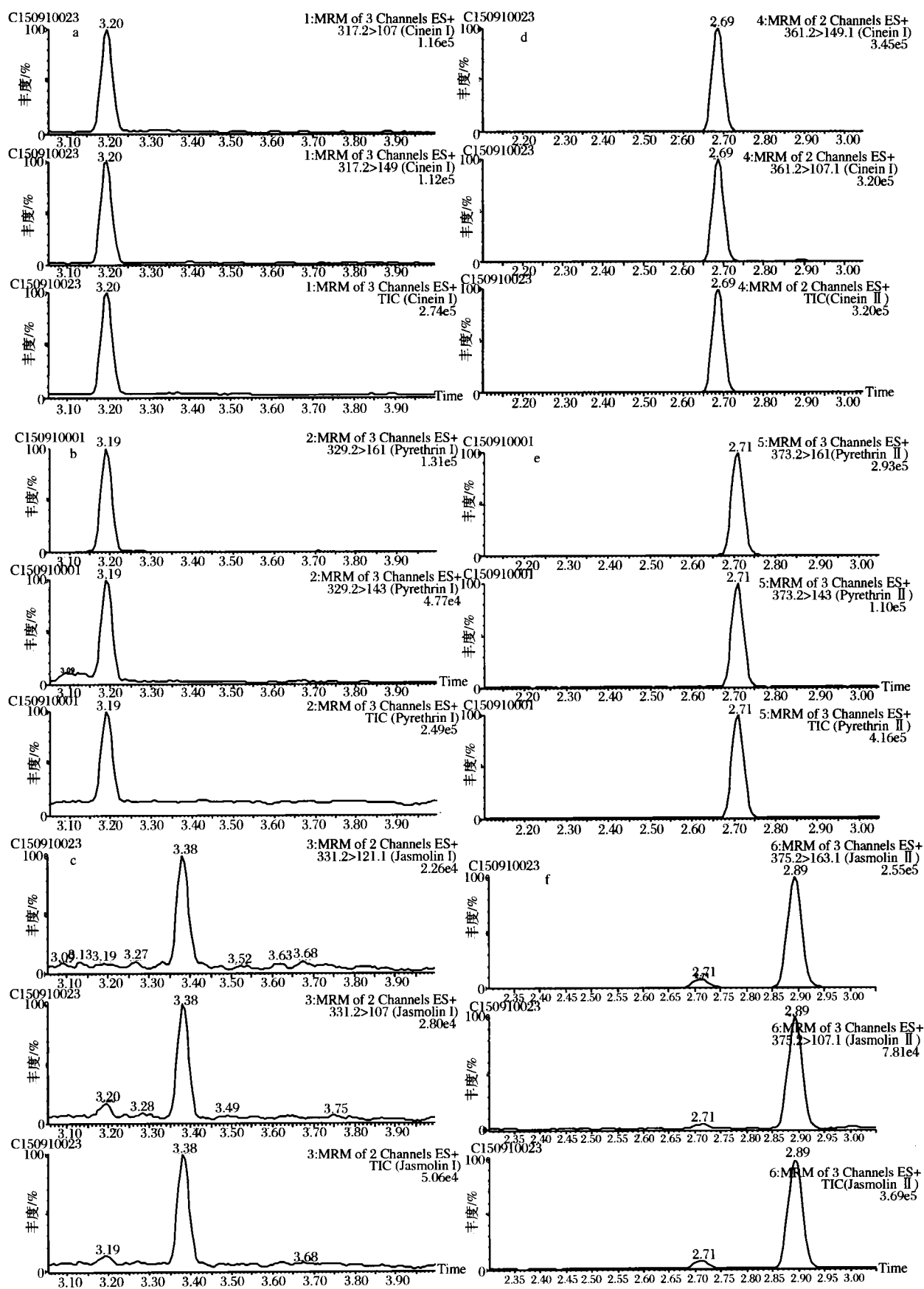
2.3 方法的添加回收率和精密度

本实验采用在菠菜、大蒜、生姜、胡萝卜和大头菜 5 种基质中添加除虫菊酯进行回收率试验,每种基质做 3 个浓度的回收试验,每个添加水平重复测定 6 次。按照方法 1.5 进行样品前处理,按照 1.4 所示色谱质谱条件进样。大蒜、菠菜、生姜、胡萝卜和大头菜

样品的加标回收率和 RSD 如表 5。从表 5 可以看出,该方法中除虫菊酯 6 种有效成分的回收率为 85.6% ~ 117.5%,说明方法的准确度良好,RSD 值为 0.4% ~ 8.9%,均符合分析要求。

大蒜和菠菜的基质效应 < 5%,生姜、胡萝卜和大头菜样品的基质效应 < 10%,除虫菊酯 6 种有效成分的回收率在可接受范围内,可以使用溶液标准曲线 5 点线性定量方法定量。除虫菊酯 6 种化合物的标准样品色谱图如图 1 所示。从空白样品和添加回收样品的图谱看出,分析物质与基质杂质分离效果良好,不受基体杂质的干扰(见图 2 和图 3)。

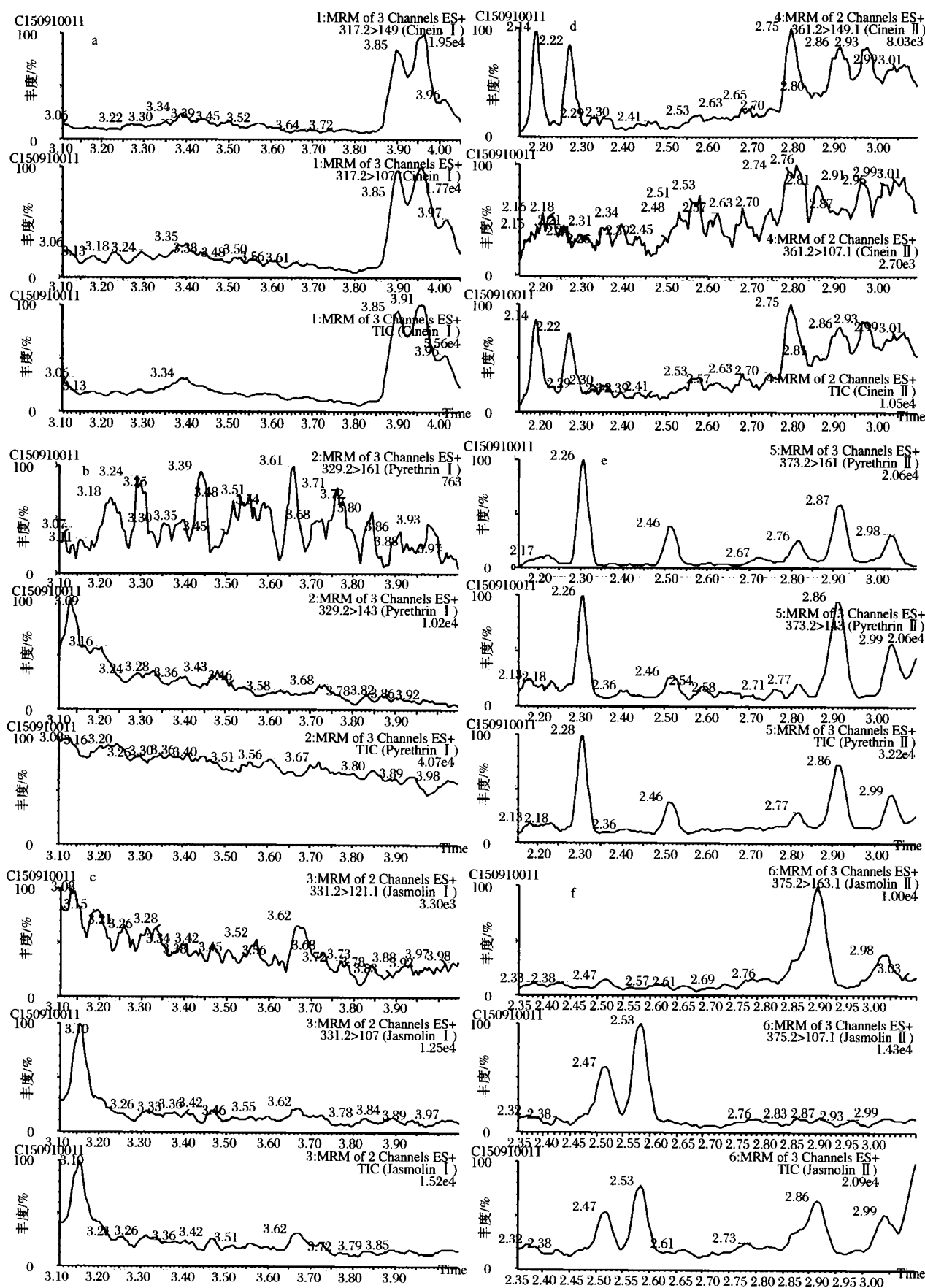
本实验简化了原始 QuEChERS 方法的氮吹、溶剂转换步骤,另外采用 0.1% 醋酸乙腈溶液提取,进样量稀释,很大程度上降低了基质效应。改良后的 QuEChERS 方法添加回收率为 85.6% ~ 117.5%,基质效应 < 10%。减少样品的基质效应对获得准确的回收率至关重要,改用 0.1% 醋酸乙腈提取、简化提取步骤、减少进样量和稀释进样浓度来降低基质效应,提高了样品的添加回收率。



a-瓜叶菊素 I; b-除虫菊素 I; c-莱酮菊素 I; d-瓜叶菊素 II; e-除虫菊素 II; f-莱酮菊素 II

图 1 除虫菊酯 6 种化合物的多重反应监测色谱图

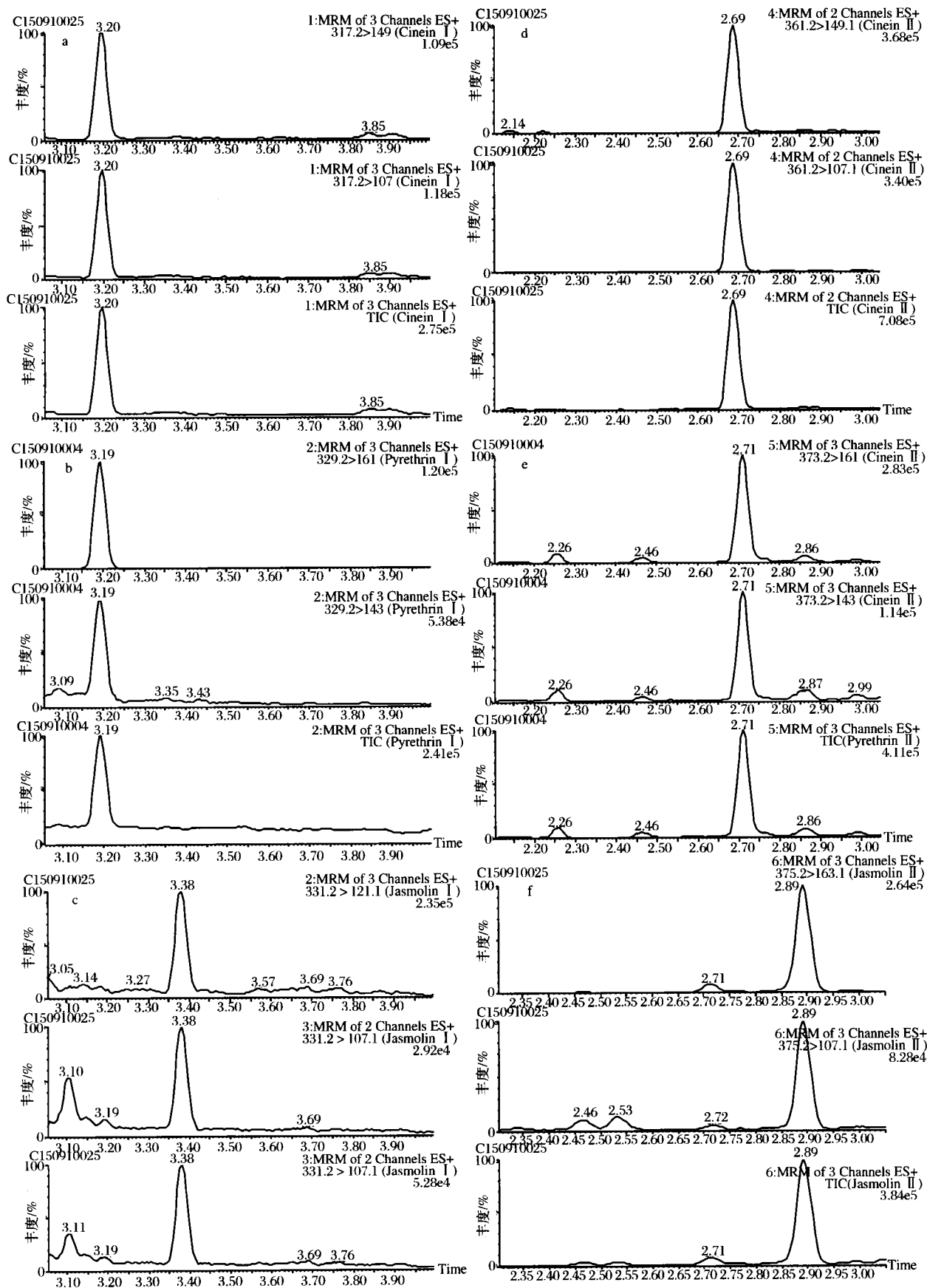
Fig. 1 Standard chromatograms of six compounds of pyrethrins in MRM mode



a-瓜叶菊素 I ; b-除虫菊素 I ; c-苯菊素 I ; d-瓜叶菊素 II ; e-除虫菊素 II ; f-苯菊素 II

图 2 空白对照样品的多重反应监测色谱图

Fig. 2 Chromatograms of pyrethrins of blank sample inMRM mode



a-瓜叶菊素 I; b-除虫菊素 I; c-苯酮菊素 I; d-瓜叶菊素 II; e-除虫菊素 II; f-苯酮菊素 II

图3 加标除虫菊酯6种化合物的样品多重反应监测色谱图

Fig. 3 Chromatograms of the sample spiked with six compounds of pyrethrins in MRM mode

表5 除虫菊酯在5种不同基质(大蒜、菠菜、生姜、胡萝卜和大头菜)中的回收率($n=6$)Table 5 Recoveries of pyrethrins infive matrix of garlic, spinach, ginger, carrot and turnip ($n=6$)

化合物 名称	添加浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	大蒜样品		菠菜样品		生姜样品		胡萝卜样品		大头菜样品	
		平均回收率/ %	RSD/ %	平均回收率/ %	RSD/ %	平均回收率/ %	RSD/ %	平均回收率/ %	RSD/ %	平均回收率/ %	RSD/ %
瓜叶菊素 I	1.5	92.7	3.0	90.5	3.1	95.8	2.0	101.6	3.0	103.5	2.1
	3.0	100.3	1.5	93.5	3.3	92.1	1.7	90.2	1.9	116.6	2.3
	7.5	102.1	0.4	98.6	2.5	87.6	1.4	98.5	2.3	105.8	2.6
除虫菊素 I	10	95.8	0.5	98.9	3.9	93.8	3.5	101.1	3.9	104.2	2.3
	20	100.1	0.8	92.9	4.6	96.7	2.4	96.0	4.6	117.5	3.6
	50	101.3	2.1	97.3	3.6	97.5	2.1	95.5	3.6	88.7	1.9
茛菊素 I	0.7	109.7	1.9	86.9	2.9	89.8	5.3	105.8	2.2	94.8	4.9
	1.4	97.2	5.2	92.4	3.9	93.9	2.5	99.2	2.4	98.5	1.9
	3.5	109.1	4.3	86.8	4.7	101.3	2.8	100.2	3.2	96.3	2.5
瓜叶菊素 II	1.4	98.3	5.2	88.4	1.9	95.4	3.4	96.9	4.1	90.2	8.9
	2.8	100.8	4.6	95.5	2.2	99.1	1.6	102.8	2.3	88.2	3.7
	7.0	103.2	2.8	93.9	2.4	96.8	2.5	97.7	5.5	85.6	2.4
除虫菊素 II	7	100.6	0.4	92.0	3.2	90.9	3.4	90.7	2.3	92.1	5.5
	14	104.2	3.4	96.2	4.6	92.3	0.4	95.7	6.2	96.2	4.2
	35	102.0	1.6	95.5	3.7	89.7	2.7	92.8	2.8	89.5	3.2
茛菊素 II	0.5	95.8	5.5	102.7	8.6	89.3	2.5	104.7	7.3	87.6	4.8
	1	110.7	6.2	99.2	3.4	95.4	4.8	94.3	3.5	100.3	2.4
	2.5	103.5	3.2	92.7	2.8	103.6	5.1	95.8	2.0	104.4	3.5

2.4 实际样品的检测

利用本研究建立的检测方法,选30个大蒜和菠菜样品,分别按照上述前处理和色谱条件进行检测,这30个样品未检出除虫菊酯,说明这些样品中农药残留控制较好。

3 结论

考虑农药多残留分析前处理复杂、溶剂用量大,难以获得较高的回收率^[18]。本研究对除虫菊酯的提取盐和净化试剂进行合理的优化,从基于改良的QuEChERS方法,采用0.1%醋酸乙腈和dSPE萃取盐包萃取净化,结合UPLC-MS/MS,快速分析农产品中六种天然除虫菊酯化合物。在0.2~5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内, $R^2 > 0.999$,通过加标回收试验,6种成分的回收率为85.6%~117.5%,说明方法的准确度良好,相对标准偏差RSD值为0.4%~8.9%,符合分析要求。方法检出限低于0.01 mg/kg,满足欧盟及日本等国家出口食品限量要求,同时为制定相关标准提供参考。改良的QuEChERS方法通用性强、所需提取试剂量少、提取回收率高,廉价并且操作简便,研究结果可为检测农产品中除虫菊酯农残提供参考方法。

参 考 文 献

[1] World Health Organization. WHO specifications and evalu-

ations for public health pesticides pyrethrum (pyrethrins) [C]. Geneva: World Health Organization, 2009.

[2] BALTUSSEN E, SANDRS P, DAVID F, et al. A novel extraction technique for aqueous samples: theory and principles[J]. Journal of Microcolumn Separations, 1999, 11 (10): 737-747.

[3] European Commission. Regulation (EC) No. 396/2005 of the European parliament and of the council of 23 February 2005 on maximum residue levels of pesticides in or on food and feed of plant and animal origin and amending Council Directive 91/414/EEC[S]. Luxembourg: Official Journal of the European Union, 2005.

[4] ANA J G, YOLANDA P, FONT G. Capillary electrophoresis for analyzing pesticides in fruits and vegetables using solid-phase extraction and stir-bar sorptive extraction [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1073 (1-2): 229-236.

[5] ABHISHEK N, ARNAB C, LAIQ U R, et al. Comparative extraction and enrichment techniques for pyrethrins from flowers of Chrysanthemum cinerariaefolium [J]. Industrial Crops and Products, 2015, 76: 955-960.

[6] DUAN W, LI Z, WANG G, et al. Separation and purification of natural pyrethrins by reversed phase high performance liquid chromatography [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2006, 34(12): 1776-1778.

[7] WANG I H, VENKATRAMAN S, RICHARD M, et al. Direct determination of pyrethrins in pyrethrum extracts by reversed-phase high-performance liquid chromatography

- with diodearray detection [J]. *Journal of Chromatography A*, 1997, 766(1-2): 277-281.
- [8] BAN D, SLADONJA B, LUKIĆ M, et al. Comparison of pyrethrins extraction methods efficiencies [J]. *African Journal of Biotechnology*, 2010, 9(18): 2 702-2 708.
- [9] PIERLUIGI C, ELIZABETH V M, MARCO C, et al. Degradation of pyrethrin residues on stored durum wheat after postharvest treatment [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55(3): 832-835.
- [10] NANNAN P, TIELONG W, JIYE H. Method validation and dissipation kinetics of four herbicides in maize and soil using QuEChERS sample preparation and liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Food Chemistry*, 2016, 190(1): 793-800.
- [11] CHUNG S W C, LAM C H. Development and validation of a method for determination of residues of 15 pyrethroids and two metabolites of dithiocarbamates in foods by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2012, 403(3): 885-896.
- [12] ARANZAZU P, CARMEN H, JUAN V S, et al. Development of a fast analytical method for the individual determination of pyrethrins residues in fruits and vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1307(17): 126-134.
- [13] VINAS P, CAMPILLO N, LOPEZ-GARCIA I, et al. Determination of pesticides in waters by capillary gas chromatography with atomic emission detection [J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, 978(1-2): 249-256.
- [14] I-HSIUNG W, VENKATRAMAN S, RICHARD M, et al. Direct determination of pyrethrins in pyrethrum extracts by reversed-phase high-performance liquid chromatography with diode-array detection [J]. *Journal of Chromatography A*, 1997, 766(1-2): 277-281.
- [15] HUANG X Z. Analytical method for pyrethrins in natural extracts by GC-MS [J]. *Pesticide Science and Administration*, 2004, 25(4): 6-9.
- [16] PAT S, BART T, FRANK D. Multi-residue screening of pesticides in vegetables, fruits and baby food by stir bar sorptive extraction-thermal desorption-capillary gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1000(1-2): 299-309.
- [17] ANGIONI A, DEDOLA F, MINELLI E V, et al. Residues and half-life times of pyrethrins on peaches after field treatments [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(10): 4 059-4 063.
- [18] LU C, LIU X, DONG F, et al. Simultaneous determination of pyrethrins residues in teas by ultra-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 678(1): 56-62.

Modified QuEChERS combined with UPLC-MS/MS in rapid analysis of six compounds of pyrethrins residues in agricultural products

CHI Lian-xue¹, LI Feng², WANG Yong-li^{2*}, ZHANG Xi-qing¹, ZHANG Min¹

¹(Yantai Jieke Inspection Service Limited Company, Laiyang 265231, China)

²(College of Food Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China)

ABSTRACT A analytical method for determining six compounds of pyrethrins in agricultural products was developed by modified-QuEChERS coupled with UPLC-MS/MS. Purification and extraction reagents were optimized and 0.1% acetic acid in acetonitrile and dSPE extraction formula was selected. Multiple reaction monitoring (MRM) was applied for qualitative and quantitative analysis of pyrethrins. The detection limits and quantitative limits for pyrethrins were 0.2 µg/kg and 5.0 µg/kg, respectively. The calibration curve of pyrethrins showed a good linearity within the range 0.2-5.0 µg/mL ($R^2 > 0.999$). Spiked recoveries ranged from 85.6% to 117.5% in five matrix of spinach, garlic, ginger, carrot and turnip, with the relative standard deviation (RSD) of 0.4% to 8.9%. The modified QuEChERS methods provided higher recoveries and extraction efficiency due to its simple operations and wide universality. It is an effective pretreatment method in analyzing the residues of pyrethrins in agricultural products.

Key words pyrethrin; LC-MS/MS; QuEChERS; multiple reaction monitoring