

拟除虫菊酯类农药在 NCI 源和 EI 源中的质谱行为

连增维^{1,2}, 倪建成³, 龚小丽², 朱宏斌², 胡银凤²

(1. 漳州市农业检验检测中心, 福建 漳州 363000; 2. 吉克检测技术(福建)有限公司, 福建 漳州 363005;
3. 宁德师范学院生命科学学院, 福建 宁德 352100)

摘要:通过分析 19 种拟除虫菊酯类农药(pyrethroid pesticides, PyPs)在负化学离子源(NCI)和电子轰击离子源(EI)中的碎片离子信息,得出每种农药在不同离子源中的质谱行为差异。在 NCI 源中,PyPs 获得 1 个热电子,形成负离子后不稳定而发生热裂解,与酯基相连的碳氧键断裂形成菊酯烷酸根离子,再脱去中性分子(如 CO₂、HF、HCl、HCF₃ 等)形成各种碎片离子。一般情况下,含卤原子越多的 PyPs,其在 NCI 源的响应越高。在 EI 源中,PyPs 裂解规律为:1) 与羰基相连的碳氧键发生 α 断裂脱去 1 分子 CO,得到含环丙烷结构的特征碎片离子;2) 发生六元环的氢原子重排,当含有苄基苯基醚且甲基上有氰基取代基的 PyPs,易形成 m/z 181、208 特征碎片离子,而不含氰基的 PyPs 易形成 m/z 183 特征碎片离子。

关键词:拟除虫菊酯类农药;负化学离子源(NCI);电子轰击离子源(EI);质谱;裂解规律

中图分类号:O657.63;S482.3

文献标志码:A

文章编号:1004-2997(2021)03-0241-12

doi:10.7538/zpxb.2020.0092

Mass Spectrometry Behavior of Pyrethroid Pesticides in NCI and EI Sources

LIAN Zeng-wei^{1,2}, NI Jian-cheng³, GONG Xiao-li², ZHU Hong-bin², HU Yin-feng²

(1. Zhangzhou Agricultural Test and Inspection Center, Zhangzhou 363000, China;

2. Jike Testing Technology Co., Ltd. (Fujian), Zhangzhou 363005, China;

3. School of Life Sciences, Ningde Normal University, Ningde 352100, China)

Abstract: The mass spectrometry behaviors of 19 kinds of pyrethroid pesticides (PyPs) in different ion sources were obtained by analyzing and comparing their ion fragment information in negative chemical ionization (NCI) and electron impact ionization (EI). In this work, the fragment information of precursor and product ions of PyPs in NCI and EI sources was obtained by different instrument acquisition modes. In NCI source, it was easy to lose one hydrogen halide molecule to form a secondary ion when PyPs with cyclopropane structure, such as bifenthrin and cypermethrin. And, the stronger electronegativity of functional group connected to the cyclopropane, the stronger its

收稿日期:2020-08-01;修回日期:2020-11-12

基金项目:福建省自然科学基金项目(2020J05226);宁德师范学院引进人才科研启动项目(2018Y14)资助

作者简介:连增维(1989—),男(汉族),福建三明人,硕士研究生,从事食品质量控制与分析测试。E-mail: lianzengwei@qq.com

通信作者:倪建成(1987—),男(汉族),福建南平人,博士,讲师,从事中药成分分析。E-mail: njc2130215001@163.com

ionic strength. It was easy to lose one CO_2 to form secondary ions for the others that without cyclopropane structure, such as flucythrinate and fluvalinate. PyPs obtained a hot electron in NCI source, which was unstable after forming an anion and thermal cracking occurs. After cleavage of carbon oxygen bond linked to ester group, a negative pyrethroid alkane radical was formed, and then neutral molecules (such as CO_2 , HF, HCl, HCF_3 , etc.) were lost to form various fragment ions. In EI source, the ester or benzyl positions of PyPs were prone to cleavage. When the ester group was broken, some PyPs would produce RCO^+ , the common fragment ion of carboxylic acid esters, such as benfluthrin and bifenthrin. However, most PyPs only showed fragment ion R^+ on mass spectrum, the ion RCO^+ was not been seen, such as cyfluthrin and flucythrinate. First, the C—O bond of PyPs connected to the carbonyl group underwent α breaking, and then a molecule of CO was lost resulting in a characteristic ion fragment containing a cyclopropane structure. The second was that a hydrogen atom rearrangement of six membered ring occurs after one electron was lost on benzene ring. The m/z 181 and m/z 208 were formed when it contained benzyl phenyl ether and the methyl group had a substituted cyano group, while the m/z 183 was formed when it didn't contain a substituted cyano group.

Key words: pyrethroid pesticides; negative chemical ionization (NCI); electron impact ionization (EI); mass spectrometry; fragmentation pathway

拟除虫菊酯类农药(pyrethroid pesticides, PyPs)是以天然除虫菊素化学结构为模板,人工合成的一系列具有高效、低毒、广谱等优点的农药^[1-2]。自烯丙菊酯上市以来,截至2020年7月1日,在我国登记上市的含有拟除虫菊酯类农药成分的产品共有5340种,已广泛用于农业和卫生害虫防治^[3]。有研究表明,PyPs具有神经毒性、生殖毒性、免疫毒性^[4-6],大范围、大规模地使用PyPs,使得人类接触风险越来越高。对PyPs的检测主要以气相色谱分离为基础,采用电子捕获检测器(ECD)或质量分析器(MSD)检测。如贝峰等^[7]采用气相色谱-负化学源质谱法(GC-NCI/MS)测定牛肉中10种PyPs,定量限为0.1~2 $\mu\text{g}/\text{kg}$;沈伟健等^[8]采用气相色谱-负化学源质谱法测定蔬菜中17种PyPs,其定量限为0.02~5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。这些研究的定量限均达到0.01 mg/kg 以下,符合GB 2763—2019的限量要求^[9]。然而以液相色谱分离为基础,采用MSD或其他检测器的灵敏度较低,因此很少应用于实际检测中^[10-12]。

有机物分子在负化学源中裂解机理的研究兴起于20世纪70年代后期,一般认为其质谱裂解规律是由于捕获的热电子能量不同,发生

了不同程度的化学反应:1) 有机物分子捕获1个热电子形成分子离子,即 $M + e^- \rightarrow M^-$; 2) 捕获的热电子能量超过分子内少部分化学键的解离能,发生分子内化学键的断裂,并生成中性分子,即 $M + e^- \rightarrow (M-X)^- + X$; 3) 捕获的热电子能量很高,大多数化学键发生断裂,无分子离子生成^[13]。有机磷农药在NCI源中易形成磷酸酯基负离子 $[(\text{RO})_2\text{P}(=\text{O})\text{O}]^-$ 或 $[(\text{RO})_2\text{P}(=\text{S})\text{S}]^-$ (其中 $\text{R}=\text{CH}_3$ 或 C_2H_5),如敌敌畏形成的碎片离子 $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(=\text{O})\text{O}]^-$ (m/z 125)、甲拌磷形成的碎片离子 $[(\text{RO})_2\text{P}(=\text{S})\text{S}]^-$ (m/z 185);若含有邻对位取代的苯基硫代磷酸酯,则会发生重排反应,生成 $(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S})^-$,如对硫磷的分子结构 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(=\text{S})\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$,形成基峰碎片离子 $(\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4)^-$ (m/z 122);硫丹、六六六等氯代烷烃类农药因C—Cl极易断裂,分子离子峰较弱,易形成 Cl^- (m/z 35)和 $(\text{HCl}_2)^-$ (m/z 71);而对于滴滴涕等芳香有机氯农药,其分子离子峰比氯代烷烃类更强^[14]。除虫菊酯类农药易在酯基处发生断裂,形成带环丙烷结构的羧酸碎片离子,易形成碎片离子 $[\text{M}-\text{HCl}]^-$ ^[8]。醚类除草剂大部分易形成分子离子,碎片离子峰通常是由醚键左右两侧发生

断裂形成,但含有硝基苯类除草剂不易产生分子离子峰,如三氟硝草醚和啶氧灵^[15]。其他农药(如三唑酮、己唑醇、氟虫腈等)在 NCI 源上有响应,主要是因为其结构上含有卤代苯环^[16]。

Raina 等^[17]对比了大气样品中二硝基苯胺类除草剂(氟乐灵等 3 种)、有机磷农药(毒死蜱等 20 种)和有机氯农药(六六六、滴滴涕等 27 种)在负化学源-单离子检测扫描(NCI-SIM)、负化学源-选择反应监测扫描(NCI-SRM)、电子轰击源-单离子检测扫描(EI-SIM)和电子轰击源-选择反应监测扫描(EI-SRM)模式下的灵敏度,认为 NCI-SIM 的检测限最低(2.5~10 $\mu\text{g/L}$),且大部分小于 NCI-SRM,但 NCI-SRM 适用于这些农药的定性分析。对于大多数农药,EI-SRM 的检测限低于 100 $\mu\text{g/L}$ 时不适用,EI-SIM 比 NCI-SIM 更易受到干扰,但对于 NCI 模式下响应小的农药,其在 EI-SIM 模式下的检测限也能达到 1~10 $\mu\text{g/L}$,故没有一种方法能够在检测多种农药的同时还能获得最低的检测限。Húsková 等^[18]比较了 23 种农药(如溴氰菊酯、联苯菊酯)在 NCI-SIM 和 EI-SIM 的灵敏度,发现在同等检测浓度下,NCI-SIM 的检测限低于 EI-SIM。

李娇等^[19-20]对 PyPs 在 EI 源中的质谱裂解规律做了系统性分类和研究,但未见 PyPs 在 NCI 源中质谱裂解规律的研究。为此,本工作拟利用现有的仪器设备对 19 种 PyPs 在 NCI 源上得到的全扫描质谱图和二级裂解扫描质谱图进行归纳整理,希望为 PyPs 农药残留日常检测时监测离子的选择提供依据,为假阳性的确证提供方法参考。

1 实验部分

1.1 仪器与设备

TQ8040 三重四极杆气相色谱-质谱联用仪:日本岛津公司产品,配有 EI 源和 NCI 源。

1.2 标准品和试剂

19 种拟除虫菊酯类农药标准品:德国 Dr. Ehrensorfer 公司产品;正己烷:色谱纯,德国 Meker 公司产品。

1.3 实验条件

1.3.1 色谱条件 SH-RxiTM-5ms 石英毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm);进样口温

度 260 $^{\circ}\text{C}$;进样模式:不分流;进样量 1 μL ;载气:氦气;柱流量 1.2 mL/min;升温程序:200 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min,以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 300 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min;传输线温度 280 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.3.2 质谱条件 EI 模式:离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$,四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$,Q1 为离子全通过模式,Q3 为离子全扫描模式。

NCI 模式 1:离子源温度 150 $^{\circ}\text{C}$,四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$,Q1 为离子全通过模式,Q3 为离子全扫描模式,反应气为甲烷。

NCI 模式 2:离子源温度 150 $^{\circ}\text{C}$,四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$,Q1 为离子选择模式,Q3 为全扫描模式,反应气为甲烷,碰撞气为氩气,碰撞电压(CE)15 V。

1.4 实验方法

称取适量的农药标准品,用正己烷配制成 1.0 mg/L 或 10.0 mg/L 的上机测试液。上机测试条件参照 1.3 节。

2 结果与讨论

2.1 通用参数的选择

PyPs 属于弱极性农药,能够溶解于正己烷中,按“相似相溶”原理,可以选择固定相为 100%聚甲基硅氧烷或 95%聚甲基-5%聚苯基硅氧烷的弱极性毛细管色谱柱,依现有实验条件,最终选择 SH-RxiTM-5ms 色谱柱。

进样口温度:进样口温度太低不利于相对分子质量数较高的有机物汽化,进样口温度太高不利于热不稳定农药的测定。由于 PyPs 的相对分子质量数均大于 300 且热稳定性良好,考虑到高温会缩短隔垫寿命,加快色谱柱前端的柱流失,最终选择进样口温度 260 $^{\circ}\text{C}$ 。在 EI-SIM 模式下,以溴氰菊酯的碎片离子 m/z 181 为定量离子,进样量 1 μL ,浓度 1.0 mg/L,进样品温度 260 $^{\circ}\text{C}$ 时的峰面积是 200 $^{\circ}\text{C}$ 时的 1.5 倍。

升温程序:为了节约时间,并使 PyPs 在 6~10 min 内出峰,经测试,最终确定的色谱条件如 1.3.1 节。

传输线温度:直接采用岛津公司推荐的默认参数 280 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.2 EI 模式下的参数选择

直接采用岛津仪器使用说明书推荐的默认参数,离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$,四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$,

电子能量 70 eV, 发射电流 35 μA 。

EI-SCAN 模式: 设置 Q1 为全通过模式, Q3 为 SCAN 模式。此种模式相比于 Q1 为 SCAN 模式, Q3 为全通过模式的灵敏度更优。

EI-SIM-SCAN 模式: 设置 Q1 为选择离子模式, Q3 为 SCAN 模式, 打开碰撞气, 碰撞电压 20 V。

EI-SIM(单离子选择)模式: 设置 Q1 为全通过模式, Q3 为选择离子模式。

EI-SRM(多离子选择)模式: 设置 Q1 为选择母离子模式, Q3 为选择子离子模式。母离子、子离子和碰撞电压直接采用厂家提供的优化参数。

2.3 NCI 模式下的参数选择

离子源温度: 设置 Q1 为全通过模式, Q3 为 SCAN 模式, 同时分别设置 NCI 模式下的离子源温度为 120、150、180、210、240 $^{\circ}\text{C}$ 。联苯菊酯随着温度的升高, 其 m/z 386 的丰度越来越低, 而 m/z 241、205 的丰度越来越高, 可见低温条件的离子源有利于分子离子峰的稳定存在, 但 120 $^{\circ}\text{C}$ 离子源温度低于四极杆的工作温度, 显然是不合适的, 故选择离子源温度为 150 $^{\circ}\text{C}$ 。

反应气的设置: 反应气的流路没有配置流量控制器, 只能通过减压阀调节, 厂家推荐的压强是 0.1~0.4 MPa。反应气压强过低, 不利于热电子的形成; 反应气压强过高, 背景噪音太大。经调试, 最终确定 PyPs 的甲烷气压强为 0.2 MPa。

碰撞电压: 为了明确负离子模式下分子离子峰可以产生的碎片离子, 故设定碰撞电压均为 15 V, 碰撞气为氙气。

NCI-SCAN、NCI-SIM-SCAN、NCI-SIM 和 NCI-SRM 模式 Q1 和 Q3 的设置与 EI 源一致。

2.4 联苯菊酯在不同采集模式下的质谱图

在 NCI-SCAN 模式下, 联苯菊酯的全扫描质谱图示于图 1a。在 NCI-SIM-SCAN 模式下, 不同母离子在碰撞池与氙气发生碰撞后, 形成的碎片离子峰示于图 1b~1d。可以看出, 在碰撞电压 15 V 条件下, 所得的碎片离子是有差异的。 m/z 205 在氙气的碰撞下, 通过不断脱去中性分子 HF, 得到碎片离子 m/z 121、141、161(图 b); m/z 241 在氙气的碰撞下, 通过脱去中性分子 HCl, 形成碎片离子 m/z 205, 后脱去 HF 得到 m/z 185、165, 脱去 HCF_3 得到 m/z 135(图 c); m/z 386 在氙气的碰撞下, 形成 4 个主要碎片离子是 m/z 205、185、161、141(图 d)。

2.5 不同拟除虫菊酯类农药在 NCI 源中的质谱裂解过程

2.5.1 含有环丙烷酸结构的 PyPs 联苯菊酯(bifenthrin)得到 1 个热电子, 形成分子离子 m/z 422, 其不稳定、易裂解, 裂解途径示于图 2。裂解途径 1: 分子离子发生热裂解, 先脱去 1 个中性分子 HCl, 形成碎片离子 $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{O}_2^-$ (m/z 386), 然后与酯基相连的 C—O 键发生 α 断裂, 形成带环丙烷酸根结构的碎片离子 $\text{C}_9\text{H}_8\text{F}_3\text{O}_2^-$ (m/z 205), 之后脱去不同的中性

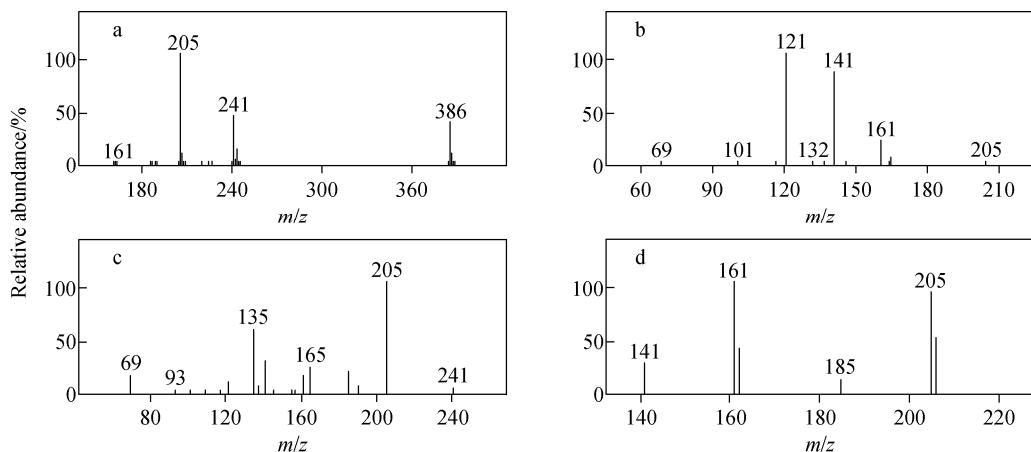


图 1 NCI-SCAN 模式(a)和母离子 m/z 205(b)、241(c)、386(d)的 NCI-SIM-SCAN 模式下, 联苯菊酯的质谱图

Fig. 1 Mass spectra of bifenthrin in NCI-SCAN mode (a) and NCI-SIM-SCAN mode for precursor ion m/z 205 (b), 241 (c), 386 (d)

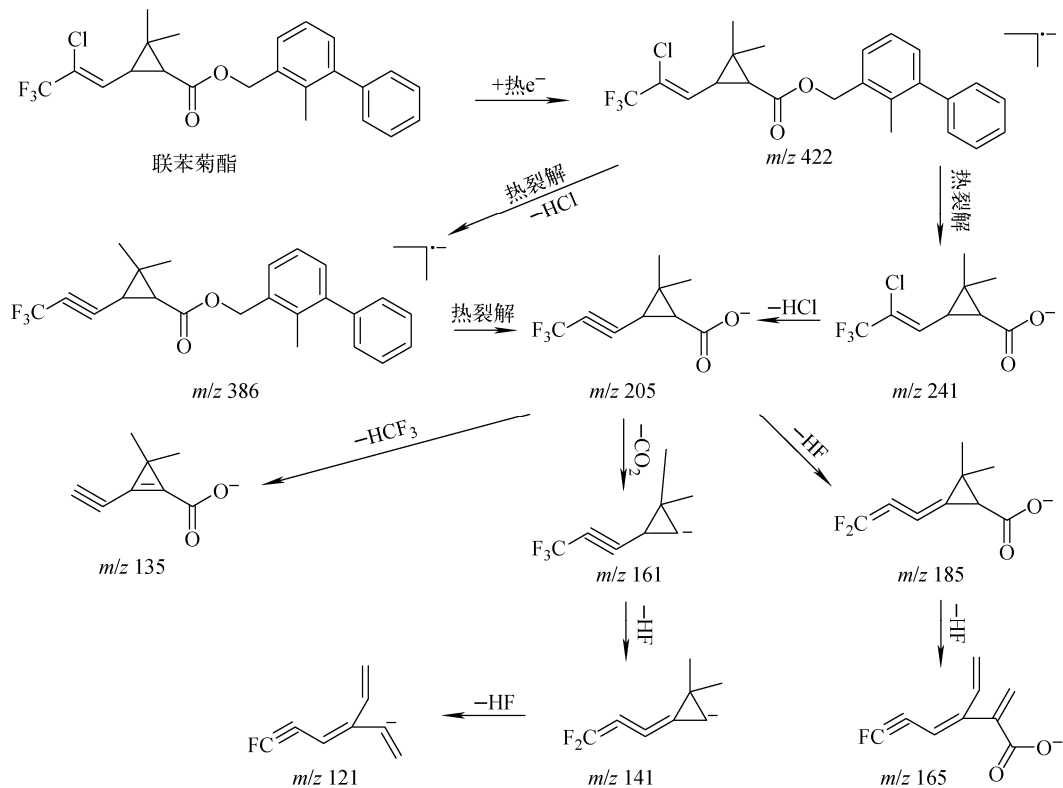


图 2 联苯菊酯在 NCI 源中主要碎片离子可能的裂解过程

Fig. 2 Possible fragment pathways of the main ion fragments of bifenthrin in NCI source

分子(HCF_3 、 CO_2 、 HF)形成不同的碎片离子;裂解途径 2:在与酯基相连的 C—O 键发生 α 断裂,形成带环丙羧酸根的碎片离子 $C_9H_9ClF_3O_2^-$ (m/z 241),然后脱去 1 个中性分子 HCl ,形成碎片离子 m/z 205,之后同裂解途径 1。

氯氰菊酯(cypermethrin)得到 1 个热电子发生热裂解,形成 $C_8H_9Cl_2O_2^-$ (m/z 207);脱去 1 个中性分子 HCl ,得到 $C_8H_8ClO_2^-$ (m/z 171),脱去 1 分子 CO_2 ,得到 $C_7H_8Cl^-$ (m/z

127);或者先脱去 1 分子 CO_2 ,得到 $C_7H_9Cl_2^-$ (m/z 163),再脱去 1 分子 HCl ,得到 $C_7H_8Cl^-$ (m/z 127),其裂解途径示于图 3。

2.5.2 不含环丙烷结构的 PyPs 氟氰戊菊酯(flucythrinate)得到 1 个热电子产生热裂解,形成 $C_{12}H_{13}F_2O_3^-$ (m/z 243),脱去 1 分子 CO_2 得到 $C_{11}H_{13}F_2O^-$ (m/z 199),脱去 CH_4 得 $C_{10}H_9F_2O^-$ (m/z 183),其裂解途径示于图 4。

氟胺氰菊酯(flualinate)得到 1 个热电子

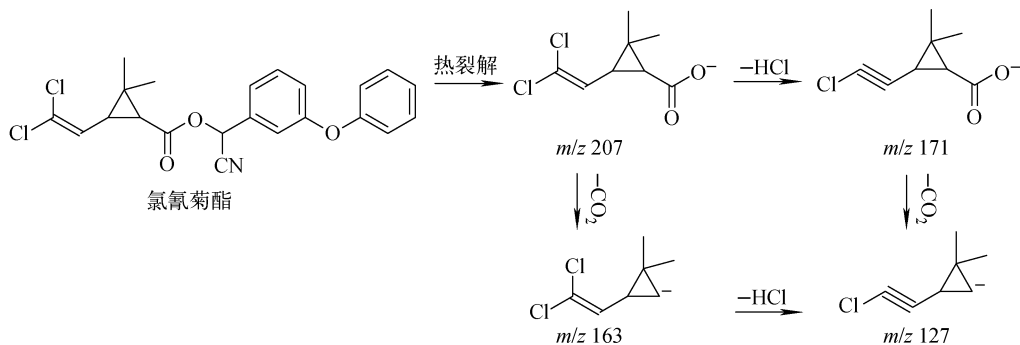


图 3 氯氰菊酯在 NCI 源中主要碎片离子可能的裂解过程

Fig. 3 Possible fragment pathways of the main ion fragments of cypermethrin in NCI source

发生热裂解,形成 $C_{12}H_{12}ClF_3NO_2^-$ (m/z 294),
脱去 1 分子 CO_2 得到 $C_{11}H_{12}ClF_3N^-$ (m/z 250),
脱去 1 分子 HCl 得到 $C_{11}H_{11}F_3N^-$ (m/z 214),

脱去 1 分子 HF 得到 $C_{11}H_{10}F_2N^-$ (m/z 194),
脱去 1 个自由基 $CH_3\cdot$ 得到 $C_{10}H_7F_2N^-$ (m/z 179),
其裂解途径示于图 5。

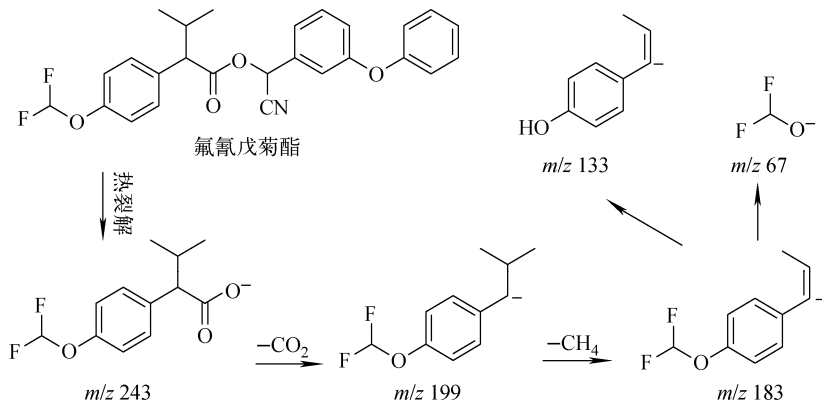


图 4 氟氰戊菊酯在 NCI 源中主要碎片离子可能的裂解过程

Fig. 4 Possible fragment pathways of the main ion fragments of flucythrinate in NCI source

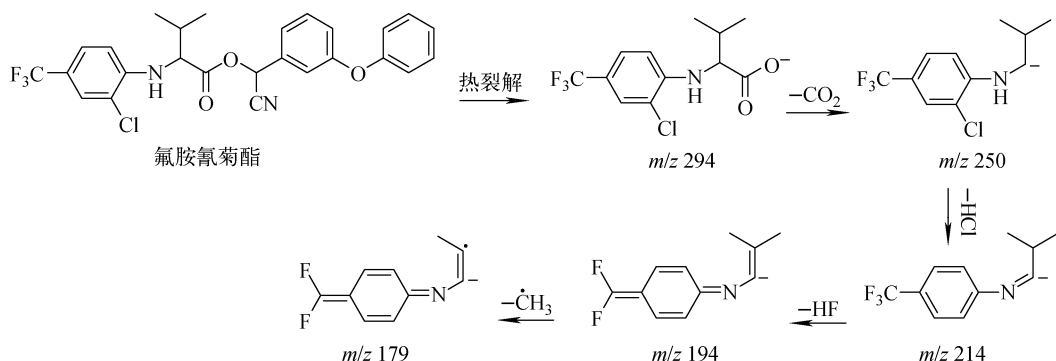


图 5 氟胺氰菊酯在 NCI 源中主要碎片离子可能的裂解过程

Fig. 5 Possible fragment pathways of the main ion fragments of fluvalinate in NCI source

2.5.3 不含卤原子的 PyPs 不含卤原子的 PyPs 在 NCI 源中很难捕获 1 个热电子而发生热裂解,所以这些农药(如醚菊酯、氟硅菊酯)在进样量 $1.0 \mu L$, 浓度 10 mg/L 的气相色谱-质谱条件下,其质谱图上不能获得可辨认的碎片离子峰。在相同条件下,烯丙菊酯和苜呋菊酯的质谱图上能够获得可辨认的碎片离子峰,但峰强度不高,其能够有响应的主要原因是含有共轭结构。

2.6 不同拟除虫菊酯类农药在 EI 源中的质谱裂解过程

2.6.1 含有环丙烷结构的 PyPs 联苯菊酯在 EI 源中失去 1 个电子,形成分子离子 $C_{23}H_{22}ClF_3O_2^+$ (m/z 422)。裂解途径 1^[20]: 分子内重排,形成

碎片离子 $C_{18}H_{14}ClF_3^+$ (m/z 322), 其峰强度不高;裂解途径 2: 与环丙烷上相邻的甲基上的氢迁移至与羰基相连的氧上,形成羟基,同时酯基在电荷的诱导下发生 α 断裂,生成分子 $C_{14}H_{14}O$ (m/z 198), 脱去 1 个 OH^- 形成碎片离子 $C_{14}H_{13}^+$ (m/z 181), 后脱去 $CH_3\cdot$ 形成 m/z 166, 再脱去 $H\cdot$ 形成碎片离子 m/z 165; 裂解途径 3: 羰基上氧的电荷诱导,发生 α 裂解形成碎片离子 $C_9H_9ClF_3O^+$ (m/z 225), 脱去 1 分子 CO 形成 m/z 197, 其裂解途径示于图 6。

氯氰菊酯在 EI 源中失去 1 个电子,形成分子离子 $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3^+$ (m/z 415)。裂解途径 1: 分子内重排,形成碎片离子 $C_8H_9Cl_2O_2^+$ (m/z 207); 裂解途径 2: 与环丙烷上相邻的甲

基上的氢迁移至与羰基相连的氧上,形成羟基,同时在羰基的吸电子作用下发生断裂,生成分子 $C_{14}H_{11}NO(m/z 209)$,失去 1 个电子,得到 $C_{14}H_{11}NO^+(m/z 209)$,脱去 1 个苯酚,得到 $C_8H_5N^+(m/z 115)$,或脱去 $C_8H_6N^+(m/z 116)$,得到 $C_6H_5O^+(m/z 93)$;裂解途径 3:羰基上氧的电荷诱导,发生裂解得到 $C_{14}H_{10}NO^+(m/z 208)$,再脱去 1 个 HCN,得到 $C_{13}H_9O^+(m/z 181)$,裂解途径示于图 7。

2.6.2 不含环丙烷结构的 PyPs 氟氰戊菊酯

在 EI 源中失去 1 个电子,形成分子离子 $C_{26}H_{23}F_2NO_4^{+\cdot}(m/z 451)$ 。裂解途径 1:分子内重排得到分子 $C_{14}H_{11}NO_2(m/z 225)$,失去 1 个电子再脱去 1 个羟基,得到 $C_{14}H_{10}NO^+(m/z 208)$,脱去 1 个 HCN 得到 $C_{13}H_9O^+(m/z 181)$;裂解途径 2:羰基上氧的诱导,酯基发生 α 裂解,得到 $C_{12}H_{13}F_2O_2^+(m/z 227)$,脱去 1 个 CO 得到 $C_{11}H_{13}F_2O^+(m/z 199)$,脱去 1 个 $CH_3\cdot$ 得到 $C_{10}H_{10}F_2O^+(m/z 184)$,脱去 1 个 $C_2H_3\cdot$ 得到 $C_8H_7F_2O^+(m/z 157)$,裂解途径示于图 8。

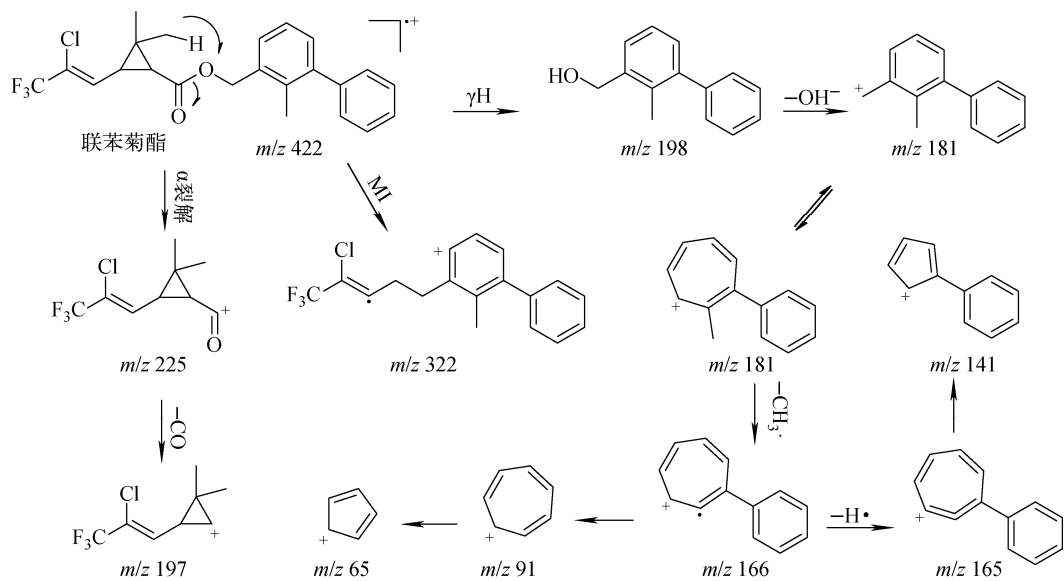


图 6 联苯菊酯在 EI 源上主要碎片离子可能的裂解过程

Fig. 6 Possible fragment pathways of the main ion fragments of bifenthrin in EI source

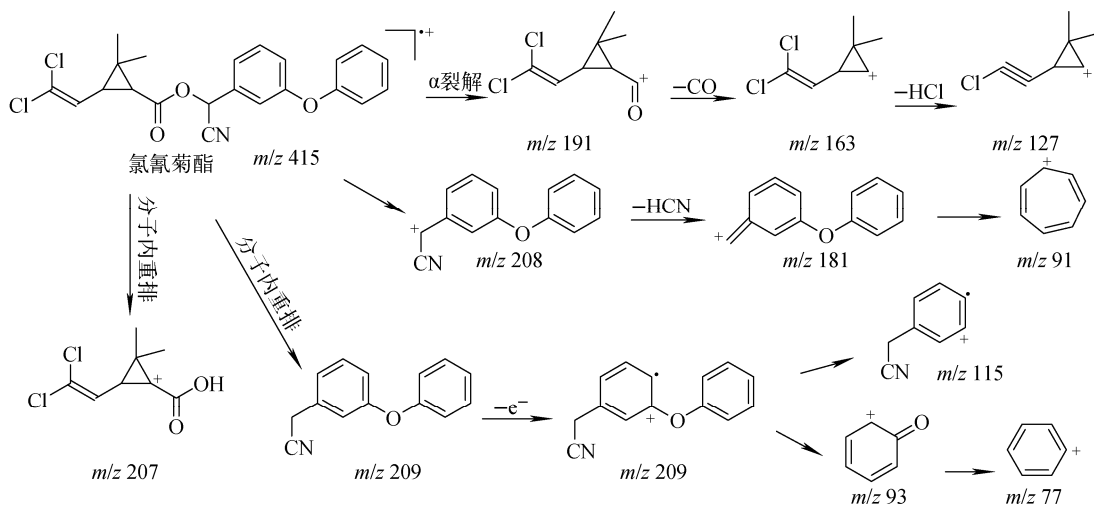


图 7 氯氰菊酯在 EI 源上主要碎片离子可能的裂解过程

Fig. 7 Possible fragment pathways of the main ion fragments of cypermethrin in EI source

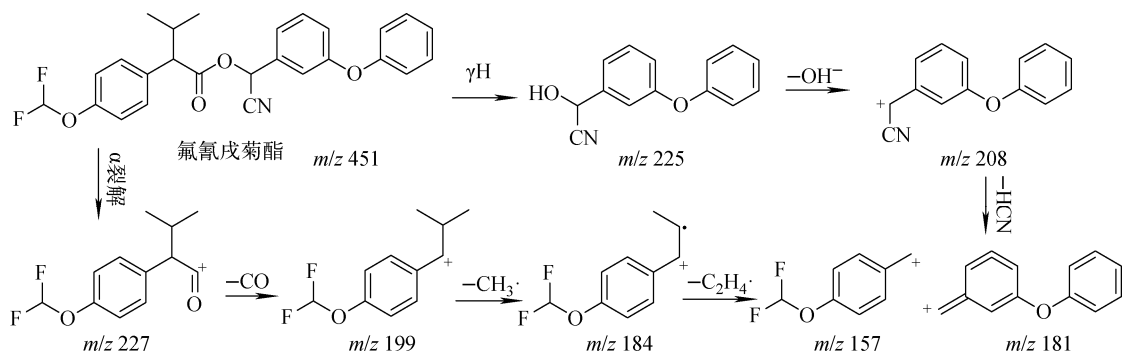


图 8 氟氰戊菊酯在 EI 源上主要碎片离子可能的裂解过程

Fig. 8 Possible fragment pathways of the main ion fragments of flucythrinate in EI source

氟胺氰菊酯在 EI 源中失去 1 个电子, 形成分子离子 $C_{26}H_{22}ClF_3N_2O_3^{+\cdot}$ (m/z 502)。裂解途径 1: 分子内重排形成分子离子 $C_{14}H_{11}NO_2^{+\cdot}$ (m/z 225), 脱去 1 个羟基, 得到 $C_{14}H_{10}NO^+$ (m/z 208), 脱去 1 个 HCN 得到 $C_{13}H_9O^+$ (m/z 181); 裂解途径 2: 羰基上氧的诱导, 酯基发生 α 裂解, 得到 $C_{12}H_{12}ClF_3NO^+$ (m/z 278), 脱去 1 个 CO, 得到 $C_{11}H_{12}ClF_3N^+$ (m/z 250), 脱去 1 个 CH_4 , 得到 $C_{10}H_8ClF_3N^+$ (m/z 234), 裂解途径

示于图 9。

2.6.3 不含卤原子的 PyPs 烯丙菊酯在 EI 源中失去 1 个电子, 形成分子离子 $C_{19}H_{26}O_3^{+\cdot}$ (m/z 302)。裂解途径 1: 分子内重排形成分子离子 $C_{10}H_{16}O_2^{+\cdot}$ (m/z 168), 脱去 1 个甲酸, 得到 $C_{10}H_{14}^+$ (m/z 107); 裂解途径 2: 羰基上氧的诱导, 酯基发生 α 裂解, 得到 $C_{10}H_{15}O^+$ (m/z 151), 脱去 1 个 CO, 得到 $C_9H_{15}^+$ (m/z 123), 裂解途径示于图 10。

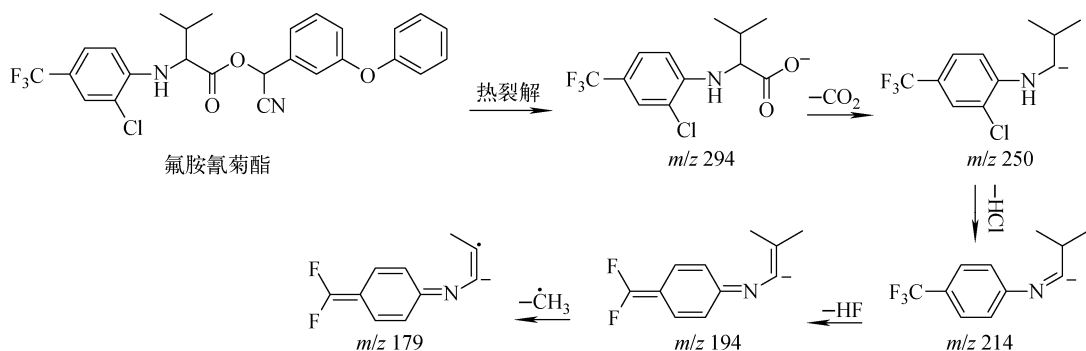


图 9 氟胺氰菊酯在 EI 源上主要碎片离子可能的裂解过程

Fig. 9 Possible fragment pathways of the main ion fragments of fluvalinate in EI source

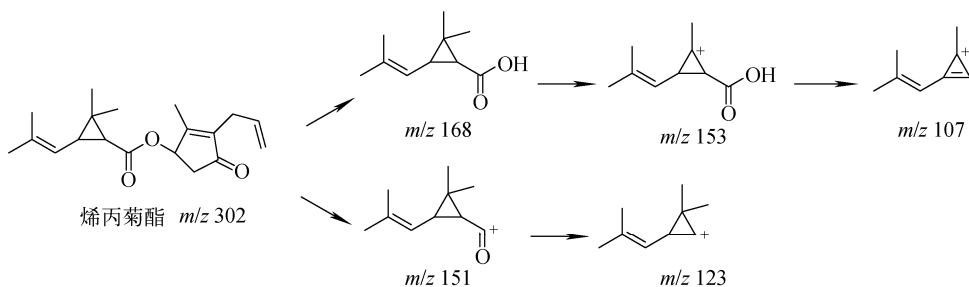


图 10 烯丙菊酯在 EI 源上主要碎片离子可能的裂解过程

Fig. 10 Possible fragment pathways of the main ion fragments of S-bioallethrin in EI source

苄呋菊酯在 EI 源中失去 1 个电子,得分子离子 $C_{22}H_{26}O_3^{+\cdot}$ (m/z 338)。裂解途径 1:羰基上氧的诱导,酯基发生 α 裂解,得到 $C_{10}H_{15}O^+$ (m/z 151),脱去 1 个 CO 得到 $C_9H_{15}^+$ (m/z 123);裂解途径 2: σ 键发生电离得到 $C_{12}H_{11}O^+$ (m/z 171),脱去 1 个 CO 得到 $C_{11}H_{11}^+$ (m/z 143),脱去 1 个 CH_3 ,得到 $C_{10}H_8^+$ (m/z 128),裂解途径示于图 11。

2.7 拟除虫菊酯类农药在 NCI 源和 EI 源中碎片离子的比较

PyPs 在 NCI 源中易发生热裂解,主要是与酯基相连的碳氧键断裂形成带负电的羧酸根离子(图 12 Path 1)。在含有环丙烷的结构中,与环丙烷相连的官能团电负性越强,其离子强度越强,且易失去 1 个卤化氢形成次级离子,如联苯菊酯、氯氰菊酯;不含环丙烷结构

的 PyPs 则易失去 1 个 CO_2 ,形成次级离子,如氟氰戊菊酯、氟胺氰菊酯。各菊酯类农药的典型碎片离子列于表 1,以这些碎片离子为母离子,脱去中性分子,如 HBr 、 HCl 、 HF 、 CO_2 、 HCF_3 等(图 12 Path 2),从而形成各种不同的次级碎片离子,PyPs 在 NCI 源中常见的碎片离子结构示于图 12。

在 EI 源模式下,PyPs 的酯基或苄基位易发生断裂。在酯基位发生断裂时,有些 PyPs 会产生羧酸酯类常见的碎片离子 RCO^+ ,如苄呋菊酯、联苯菊酯,但是大部分 PyPs 在质谱图上只出现碎片离子 R^+ ,并未见到碎片离子 RCO^+ ,如氟氯氰菊酯、氟氰戊菊酯(图 13 Path 3);含有苄基苯基醚类结构的 PyPs 当甲基位上有氰基取代时易形成特征碎片离子 m/z 181、208,如氯氰菊酯、氟氰戊菊酯、氟胺氰菊酯

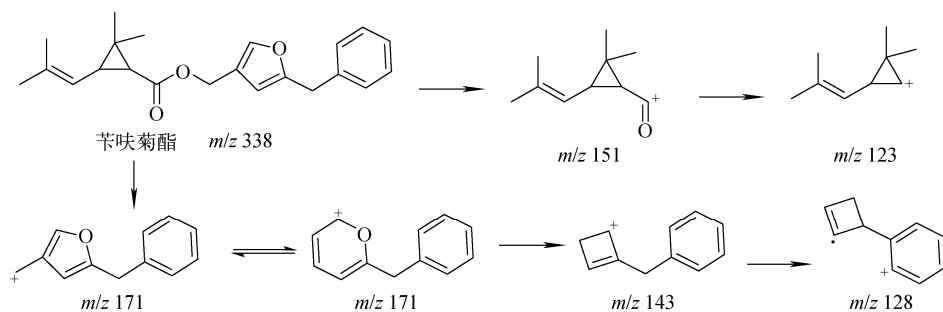


图 11 苄呋菊酯在 EI 源上主要碎片离子可能的裂解过程

Fig. 11 Possible fragment pathways of the main ion fragments of chrysron in EI source

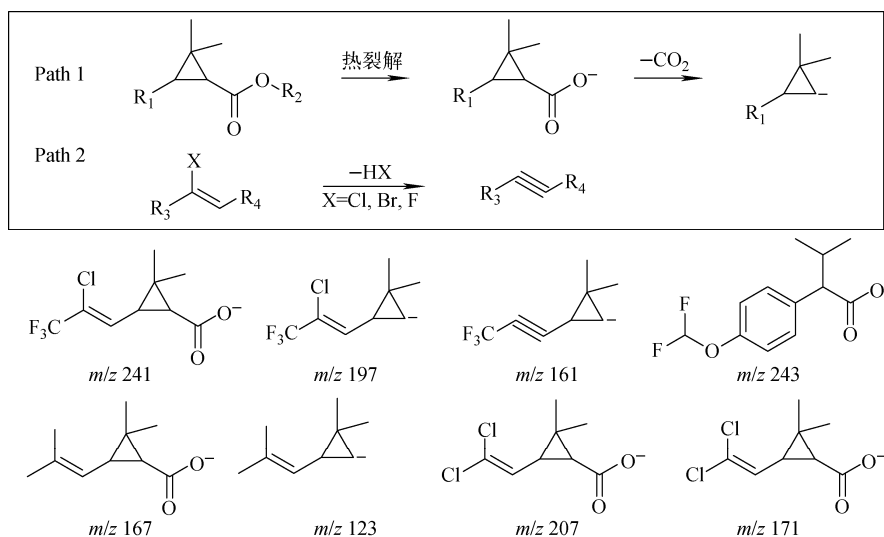


图 12 NCI 源模式下不同菊酯类农药产生的主要碎片离子及其裂解通式

Fig. 12 Main ion fragments produced by different pyrethroids and its general formula in NCI source

(图 13 Path 1); 当甲基上无取代基时, 形成特征离子 m/z 183, 如氯菊酯、醚菊酯、苯醚菊

酯(图 13 Path 2)^[20], 常见的特征碎片离子结构示意图于图 13。

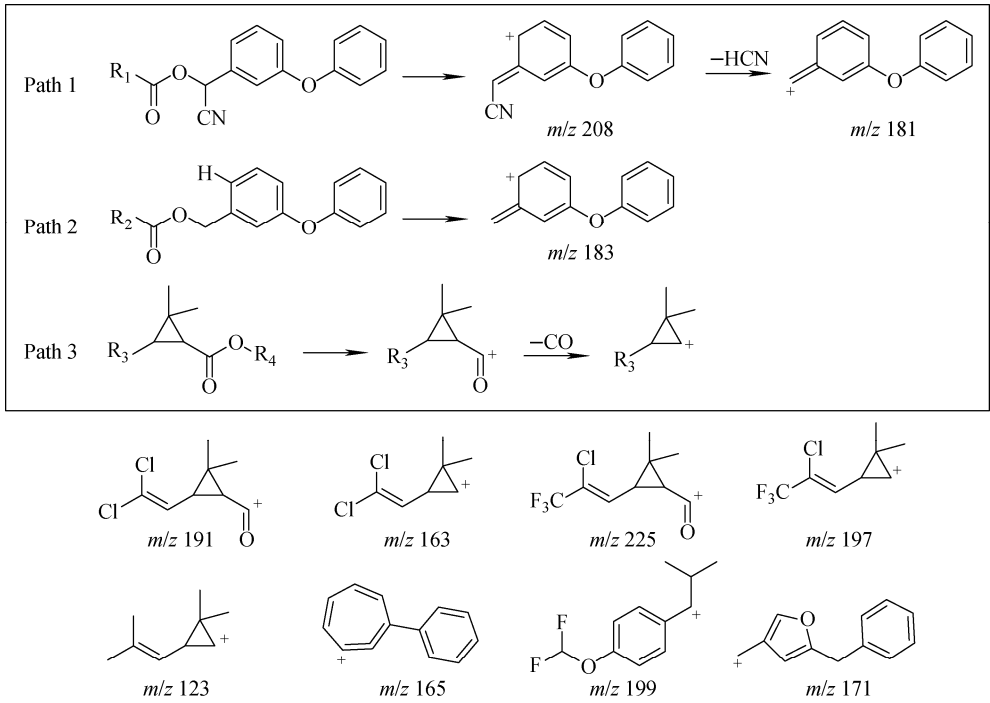


图 13 EI 源模式下, 拟除虫菊酯类农药产生的主要碎片离子及其裂解通式

Fig. 13 Main ion fragments produced by different pyrethroids and its general formula in EI source

表 1 拟除虫菊酯类农药在不同离子源中的主要碎片离子

Table 1 Main ion fragments of pyrethroid pesticides in different ion sources

序号 No.	拟除虫菊酯类农药 PyPs	碎片离子 Fragment ion	
		NCI	EI
1	七氟菊酯 Tefluthrin	241, 243, 205	177, 197, 141
2	四氟苯菊酯 Transfluthrin	207, 209, 211	163, 165, 335
3	烯丙菊酯 S-Bioallethrin	167, 168, 134	123, 136, 168, 302
4	苜呋菊酯 Chrysron	167, 188, 235	123, 171, 143, 338
5	胺菊酯 Tetramethrin	167, 168, 331, 332	164, 165, 123
6	联苯菊酯 Bifenthrin	205, 241, 386	181, 165, 166
7	甲氧菊酯 Fenpropathrin	141, 142	181, 208, 265, 349
8	苯醚菊酯 Phenoxythrin	167, 168, 294	123, 183, 350
9	氯氟氰菊酯 Cyhalothrin	205, 241, 243	181, 197, 208, 449
10	氟丙菊酯 Acrinathrin	333, 167, 305, 209	181, 208, 289, 541
11	氯菊酯 Permethrin	207, 209, 171, 354	183, 184, 163
12	氟氯氰菊酯 Cyfluthrin	207, 209, 171	163, 206, 226
13	氯氰菊酯 Cypermethrin	207, 209, 171	163, 181, 209
14	醚菊酯 Ethofenprox	无响应	163, 135, 183, 376
15	氟硅菊酯 Silafluofen	无响应	179, 258, 286
16	氟氰戊菊酯 Flucythrinate	243, 244, 199	199, 181, 225, 451
17	氰戊菊酯 Fenvalerate	211, 213, 167	167, 181, 225, 419
18	氟胺氰菊酯 Fluvalinate	294, 296, 258	250, 252, 181, 502
19	溴氰菊酯 Deltamethrin	297, 299, 215, 217	253, 181, 208, 281

3 结论

本文系统性地对比了 19 种拟除虫菊酯类农药在 NCI 源和 EI 源中碎片离子的差异,给出了 PyPs 在不同离子源中形成的常见碎片离子,明确了裂解规律,为采用 NCI 源测定 PyPs 时的离子选择提供了理论依据。

参考文献:

- [1] KATSUDA Y. Development and future prospects for pyrethroid chemistry[J]. *Pesticide Science*, 1999, 55(8): 775-782.
- [2] 刘尚钟,王敏,陈馥衡. 拟除虫菊酯类农药的研究和展望[J]. *农药*, 2004, 43(7): 289-293.
- LIU Shangzhong, WANG Min, CHEN Fuheng. Research progress and development prospect of pyrethroid pesticide[J]. *Chinese Journal of Pesticides*, 2004, 43(7): 289-293(in Chinese).
- [3] 农业农村部农药检定所药情信息处. 农药登记数据[DB/OL]. 中华人民共和国农业农村部农药检定所, (2020-05-22)[2020-07-01]. <http://www.icama.org.cn/hysj/index.jhtml>.
- [4] 袁红霞,秦粉菊. 环境激素拟除虫菊酯类农药的内分泌干扰效应[J]. *安徽农业科学*, 2007, 35(33): 10 714-10 715.
- YUAN Hongxia, QIN Fenju. Endocrine disrupting effects of pyrethroid pesticides[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2007, 35(33): 10 714-10 715(in Chinese).
- [5] 赵颖. 拟除虫菊酯生殖和神经毒性及补肾健脾中药干预作用的研究[D]. 广州:广州中医药大学, 2005.
- [6] ROUSIS N I, ZUCCATO E, CASTIGLIONI S. Wastewater-based epidemiology to assess human exposure to pyrethroid pesticides[J]. *Environment International*, 2017, 99: 213-220.
- [7] 贝峰,周杨学. MSPD/GPC-GC-NCI/MS 法测定牛肉中 10 种菊酯类农药残留方法的研究[J]. *山东畜牧兽医*, 2014, 35(9): 12-13.
- BEI Feng, ZHOU Yangxue. MSPD/GPC-GC-NCI/MS method to determine the residual method of 10 pyrethroid pesticides residue in beef[J]. *Shandong Journal of Animal Science and Veterinary Medicine*, 2014, 35(9): 12-13(in Chinese).
- [8] 沈伟健,曹孝文,刘一军,张睿,范欣,赵增运,沈崇钰,吴斌. 气相色谱-负化学源质谱法测定蔬菜中 17 种拟除虫菊酯类农药残留量[J]. *色谱*, 2012, 30(11): 1 172-1 177.
- SHEN Weijian, CAO Xiaowen, LIU Yijun, ZHANG Rui, FAN Xin, ZHAO Zengyun, SHEN Chongyu, WU Bin. Determination of 17 pyrethroid pesticide residues in vegetables by gas chromatography-mass spectrometry with negative chemical ionization[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2012, 30(11): 1 172-1 177.
- [9] GB 2763—2019. 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S]. 北京:中国农业出版社, 2019.
- [10] MAHUGIJA JOHN A M, KHAMIS F A, LUGWISHA E H J. Determination of levels of organochlorine, organophosphorus, and pyrethroid pesticide residues in vegetables from markets in Dar es Salaam by GC-MS[J]. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2017, doi: 10. 1155/2017/4676724.
- [11] 王青,黄铮. 食品中拟除虫菊酯类农药残留检测前处理技术研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2018, 39(11): 186-191.
- WANG Qing, HUANG Zheng. The study on the development of pretreatment techniques about the detection of pyrethroid pesticides residue in the food[J]. *Food Research and Development*, 2018, 39(11): 186-191(in Chinese).
- [12] 刘凤海,荣胜忠,牛莹莹,石文秀,潘洪志,王爱杰. 拟除虫菊酯类农药残留检测的研究进展[J]. *环境与健康*, 2018, 35(8): 741-744.
- LIU Fenghai, RONG Shengzhong, NIU Yingying, SHI Wenxiu, PAN Hongzhi, WANG Aijie. Determination of synthetic pyrethroids pesticide residue: a review of recent studies[J]. *Journal of Environment and Health*, 2018, 35(8): 741-744 (in Chinese).
- [13] BUDZIKIEWICZ H. Negative chemical ionization (NCI) of organic compounds[J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2010, 5(4): 345-380.
- [14] 王素娟. 白桦叶化学成分及 GC-NCIMS 测定中药中农药残留量的研究[D]. 沈阳:沈阳药科大学, 2002.
- [15] 沈伟健,徐锦忠,赵增运,丁涛,蒋原,储晓刚,沈崇钰. 气相色谱-负化学源质谱法测定蔬菜中 11 种醚类除草剂残留[J]. *分析化学*, 2008, 36(5): 663-667.
- SHEN Weijian, XU Jinzhong, ZHAO Zengyun, DING Tao, JIANG Yuan, CHU Xiaogang,

- SHEN Chongyu. Determination of 11 kinds of ether herbicide residues in vegetables by gas chromatography-negative chemical ionization mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2008, 36(5): 663-667(in Chinese).
- [16] 李燕妹, 连增维. QuEChERS 结合气相色谱-负化学源质谱法测定蔬菜水果中 37 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(15): 5 074-5 079.
- LI Yanmei, LIAN Zengwei. Determination of 37 pesticide residues in vegetables and fruits by QuEChERS coupled with gas chromatography negative chemical ionization mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(15): 5 074-5 079(in Chinese).
- [17] RAINA R, HALL P. Comparison of gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-tandem mass spectrometry with electron ionization and negative-ion chemical ionization for analyses of pesticides at trace levels in atmospheric samples [J]. Analytical Chemistry Insights, 2008(3): 111-125.
- [18] HÚSKOVÁ R, MATISOVÁ E, SVORC L, MOCÁK J, KIRCHNER M. Comparison of negative chemical ionization and electron impact ionization in gas chromatography-mass spectrometry of endocrine disrupting pesticides[J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1 216(24): 4 927-4 932.
- [19] 李娇, 范志先. 拟除虫菊酯类杀虫剂质谱裂解规律的研究[J]. 现代农药, 2015, 14(2): 31-34.
- LI Jiao, FAN Zhixian. Fragmentation patterns of mass spectra for pyrethroid insecticides[J]. Modern Agrochemicals, 2015, 14(2): 31-34(in Chinese).
- [20] 李娇. 四氟苯菊酯与苯醚氰菊酯的质谱裂解机理研究[J]. 农药科学与管理, 2015, 36(5): 25-27.
- LI Jiao. Study on mass spectrum fragmentation mechanism for transfluthrin and cyphenothrin [J]. Pesticide Science and Administration, 2015, 36(5): 25-27(in Chinese).