

文章编号:1000-0615(2009)01-0132-07

气相色谱法测定水产品中7种 拟除虫菊酯的残留量

高钰一, 沈美芳, 宋红波, 吴光红, 葛筱琴, 耿雪冰

(江苏省水产质量检测中心,农业部渔业产品质量监督检验测试中心,江苏南京 210017)

摘要:建立了水产品中联苯菊酯、甲氰菊酯、三氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯、氯菊酯7种拟除虫菊酯残留量同时测定的气相色谱(GC-ECD)法。样品中的菊酯用环己烷和乙酸乙酯提取,乙腈饱和的石油醚去脂肪,过LC-Florisil柱净化,正己烷定容,用带电子俘获器的气相色谱仪检测。该方法在1~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性关系良好,相关系数 $r \geq 0.992$;在5、10、20 $\mu\text{g/kg}$ 3个添加浓度水平下的回收率在70.0%~114.8%之间,日内精密度的1.2%~9.8% ($n=5$),日间精密度的3.8%~11.2% ($n=3$);根据2倍信噪比计算,联苯菊酯、甲氰菊酯、三氟氯氰菊酯、氯氰菊酯的最低检测限为1 $\mu\text{g/kg}$,氯菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯的最低检测限为2 $\mu\text{g/kg}$ 。

关键词:水产品;拟除虫菊酯;残留量测定;气相色谱法

中图分类号:O 657.7

文献标识码:A

拟除虫菊酯(Pyrethroids)是一类高效、广谱、低毒和可生物降解的合成杀虫剂,在诸多领域被广泛应用^[1]。随着工农业生产的发展,此类杀虫剂使用量不断增加,并随农田排水、降雨淋洗而进入水体^[2],在对饮水安全产生危害的同时,亦通过食物链的富集和环境的影响聚集到水产品中。有研究表明,通过食物链进入机体的拟除虫菊酯对哺乳动物的生殖、免疫和心血管毒性等多方面有明显的毒副作用^[3]。而拟除虫菊酯对鱼类的毒性比哺乳动物和鸟类高1000倍^[4-5]。龙虾、青虾、河蟹等甲壳类对拟除虫菊酯尤其敏感,因此,溴氰菊酯、氯氰菊酯作为渔药可治疗鱼类中华鲩、锚头鲩、鱼虱等寄生虫病,或用于杀灭鱼塘中龙虾等甲壳类^[6]。目前,菊酯类农药残留问题引起许多国家和地区的高度重视,欧盟规定水产品中氯氰菊酯最高残留量为50 $\mu\text{g/kg}$,溴氰菊酯为10 $\mu\text{g/kg}$ ^[7]。日本“肯定列表制度”中规定了鲑形目[大马哈鱼(*Oncorhynchus keta*)、虹鳟(*Oncorhynchus mykiss*)等]中氯氰菊酯、溴氰菊酯

的最高残留限量为30 $\mu\text{g/kg}$,其他的鱼及水生动物均为10 $\mu\text{g/kg}$ ^[8]。我国农业部公告第235号规定鱼肌肉中溴氰菊酯最高残留限量为30 $\mu\text{g/kg}$ ^[9]。

目前拟除虫菊酯农药残留量检测的常规方法有GC^[10-15]、GC-MS检测^[16-18]、高效液相色谱法^[19]和酶联免疫分析方法^[20],其中气相色谱法大多采用层析柱净化的方法,处理过程繁琐^[12,14-15]。目前报道的拟除虫菊酯类的残留分析方法主要涉及水体、畜禽产品及鱼类,而河蟹样品由于脂肪含量高,测定干扰严重,用上述方法检测灵敏度和精密度都不能满足要求,国内外有关河蟹组织中拟除虫菊酯类农药残留检测方法研究尚未见报道。因此,迫切需要建立灵敏度高、准确可靠的检测方法以适应各种水产品中拟除虫菊酯农药残留量的检测。本文对水产品(鱼、虾、蟹)中7种拟除虫菊酯类农药残留分析的气相色谱法前处理过程进行研究,并对方法的检测限、准确性、精密度进行了评价。

收稿日期:2008-02-28 修回日期:2008-05-08

资助项目:江苏省社会发展项目(BS2006083);江苏省自然科学基金项目(BK2005103)

通讯作者:沈美芳, Tel:025-86581562, E-mail:mfshen2005@yahoo.com.cn

1 材料与amp;方法

1.1 材料

仪器与设备 6890N 气相色谱仪,配有⁶³Ni 微电子俘获检测器(μ -ECD)(美国 Agilent 公司);R-205 旋转蒸发仪(美国 Buchi 公司);Allegra™ 21R 台式高速冷冻离心机(美国 Beckman 公司);XW-80A 微型旋涡混合仪(上海沪西分析仪器厂);JA-5002 电子天平(上海精天电子仪器厂);氮吹仪(美国);固相萃取装置(美国 Supelco 公司)。

药品与试剂 联苯菊酯、甲氰菊酯纯度 98%、三氟氯氰菊酯纯度 98%、氯氰菊酯纯度 99%、氰戊菊酯纯度 97%、溴氰菊酯纯度 99%、氯菊酯纯度 98% 标准品(Sigma 公司)、环己烷(色谱纯,美国 Tedia 公司)、乙酸乙酯(色谱纯,美国 Tedia 公司)、石油醚(色谱纯,美国 Tedia 公司)、乙腈(色谱纯,美国 Tedia 公司)。

提取液:环己烷+乙酸乙酯(1:1,V/V)。

洗脱液:丙酮+正己烷(1:9,V/V)。

乙腈饱和石油醚溶液:石油醚中加入乙腈至饱和即可。

样品及其制备 实验中所采用的样品为鲫、南美白对虾、中华绒螯蟹。鲫去鳞去皮,取肌肉部分;虾去头去壳,取肌肉部分;蟹取可食部分。用高速万能试样粉碎机打成匀浆,放置-20℃冰箱中冷冻贮存,测定前将其室温解冻供前处理用。

1.2 方法

色谱条件 色谱柱:HP-5(30 m×0.25 mm×0.25 μ m);进样口温度:260℃;检测器温度:310℃;柱温:采用程序升温,初温:100℃(1 min),升温速率:30℃/min,升温至250℃,再以10℃/min的升温速率升温至280℃(20 min),终温:290℃(2 min);载气:99.999%高纯氮气,流量:1.5 mL/min,线速度:30 cm/s;尾吹气:99.999%高纯氮气,流量:60 L/min;进样方式:不分流进样;进样量:1 μ L。

标准溶液的配制 准确称取0.0250 g的7种标准品,置于同一25 mL容量瓶中,用正己烷溶解定容至刻度,配制成1 mg/mL的7种拟除虫菊酯类农药储备液。吸取1 mL标准储备液置于100 mL容量瓶,用正己烷定容配置成0.01 mg/mL的中间工作液。吸取中间工作液,用正己烷

进行稀释,配制成浓度分别为1、5、10、25、50和100 μ g/L的7种拟除虫菊酯类农药标准工作液,进样测定峰高响应值。

样品前处理

(1) 提取及去脂

准确称取5 g(精确至0.01 g)匀浆样品置于50 mL离心管中,加入环己烷:乙酸乙酯(1:1,V/V)提取液15 mL,在旋涡混合仪上充分混匀1 min,6 000 r/min离心10 min。将上层有机相转移到另一离心管内,重复加15 mL提取液提取一次,合并上层有机相,45℃水浴旋转蒸干。残余物用10 mL乙腈溶解,加10 mL经乙腈饱和石油醚,充分混合,静置片刻后弃去上层的石油醚,重复操作1~2次(根据样品中脂肪含量定)。下层的乙腈溶液于45℃水浴旋转蒸干,残余物用2 mL丙酮:正己烷(1:9,V/V)溶解,过SPE小柱净化。

(2) SPE小柱净化

给“提取及去脂”中的样品准备一根LC-Florisil固相萃取柱。依次用5 mL丙酮:正己烷(1:9,V/V)、5 mL正己烷活化小柱,加入“提取及去脂”中得到的样液于小柱中,同时收集流出液,控制流速不超过2 mL/min,加入4 mL丙酮:正己烷(1:9,V/V)洗脱。将收集液在45℃的水浴中用氮气吹干,用1 mL正己烷定容,供气相色谱仪分析。

回收率与精密度的测定 在5 g空白河蟹样品中分别加入250、500和1 000 μ L浓度为100 μ g/L的混合标准工作液(添加水平分别相当于5、10和20 μ g/kg),按照“方法”中进行样品前处理和色谱条件测定,对每个添加水平作5个平行,再重复做两次,最后计算各种拟除虫菊酯的平均回收率和相对标准偏差,以分别考察方法的回收率和精密度。

最低检测限 在5 g空白河蟹样品中加入100 μ g/L混合标准工作液100 μ L,使河蟹样品加标浓度为2 μ g/kg,按样品前处理的步骤处理后按方法中所述的色谱条件测定。按照2倍信噪比计算,即当样品组分的响应值等于基线噪声的2倍时,该样品的浓度即作为最低检测限。用工作站中的Signal/Noise功能计算S/N,代入MDL(μ g/kg)=2NC/S公式计算最低检测限(MDL值)。

2 结果

2.1 线性范围及标准色谱图

将之前配制好的 100 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液按“方法”中所述的色谱条件进行测定,标准色谱图见图 1。

以峰高平均值对质量浓度做标准曲线,得线性回归方程及相关系数见图 2 和表 1。由图 1 和表 1 可知,在 1 ~ 100 $\mu\text{g/L}$ 之间 7 种拟除虫菊酯都有良好的线性关系。

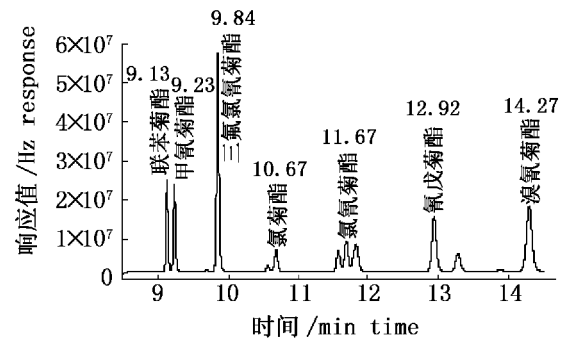


图 1 7 种拟除虫菊酯混合标准溶液色谱图

Fig. 1 The Chromatogram of 7 pyrethroids standards

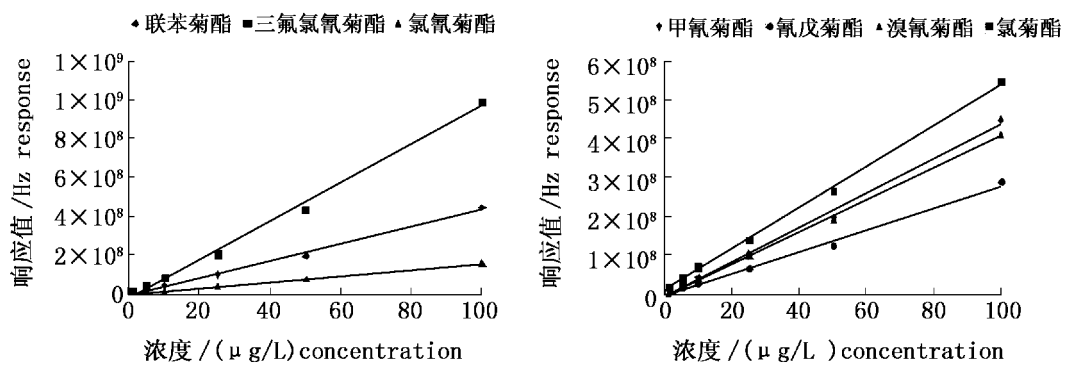


图 2 7 种菊酯标准曲线

Fig. 2 The standard curves of 7 pyrethroids

表 1 7 种拟除虫菊酯线性方程及其相关系数

Tab. 1 Linear equation and correlation coefficient for 7 pyrethroids

化合物 compound	线性方程 regression equation	线性系数 r
联苯菊酯 bifenthrin	$Y = 4.40 \times 10^6 X - 4.22 \times 10^6$	$r = 0.996$
甲氰菊酯 fenpropanate	$Y = 4.41 \times 10^6 X - 4.27 \times 10^6$	$r = 0.995$
三氟氯氰菊酯 lambda-cyhalothrin	$Y = 9.89 \times 10^6 X - 2.06 \times 10^6$	$r = 0.995$
氯菊酯 permethrin	$Y = 1.54 \times 10^6 X + 1.08 \times 10^6$	$r = 0.996$
氯氰菊酯 cypemethrin	$Y = 2.81 \times 10^6 X - 1.86 \times 10^6$	$r = 0.992$
氰戊菊酯 fenvalate	$Y = 4.04 \times 10^6 X + 1.18 \times 10^6$	$r = 0.998$
溴氰菊酯 deltamethrin	$Y = 5.33 \times 10^6 X + 8.45 \times 10^6$	$r = 0.999$

2.2 回收率与精密度

从表 2 可知,在河蟹样品中分别添加 5、10、20 $\mu\text{g/kg}$ 浓度的 7 种拟除虫菊酯混标,批内回收率在 70.0% ~ 114.8%,批间回收率在 70.8% ~

106.8%。日内精密密度为 1.2% ~ 9.8%,日间精密密度为 3.8% ~ 11.2%。

河蟹空白样品及其加标色谱图见图 3。

表2 回收率与精密度结果

Tab.2 Average recovery and precisions of 7 pyrethroids

加标浓度($\mu\text{g}/\text{kg}$) spiking concentration	日内精密度($n=5$) intra-day precisions ($n=5$)			日间精密度($n=3$) inter-day precisions ($n=3$)			
	检测浓度($\mu\text{g}/\text{L}$) detected concentration	回收率(%) recovery	RSD (%)	检测浓度($\mu\text{g}/\text{L}$) detected concentration	回收率(%) recovery	RSD (%)	
5	联苯菊酯 bifenthrin	17.6 \pm 1.4	70.4	8.0	18.7 \pm 1.7	74.8	9.1
	甲氰菊酯 fenpropanate	23.2 \pm 2.1	92.8	9.1	20.2 \pm 1.8	80.8	8.9
	三氟氯氰菊酯 lambda-cyhalothrin	24.5 \pm 1.5	98.0	6.1	23.5 \pm 2.6	94.0	11.1
	氯菊酯 permethrin	17.8 \pm 1.4	71.2	7.9	18.2 \pm 1.7	72.8	9.3
	氰菊酯 cypermethrin	25.5 \pm 2.0	102.0	7.8	24.5 \pm 1.9	98.0	7.8
	氰戊菊酯 fenvalate	23.0 \pm 2.2	92.0	9.6	25.0 \pm 2.8	100.0	11.2
	溴氰菊酯 deltamethrin	28.7 \pm 0.8	114.8	2.8	26.7 \pm 1.8	106.8	6.7
10	联苯菊酯 bifenthrin	35.0 \pm 1.4	70.0	4.0	35.9 \pm 1.9	71.8	5.3
	甲氰菊酯 fenpropanate	47.7 \pm 4.3	95.4	9.0	47.9 \pm 3.6	96.2	8.0
	三氟氯氰菊酯 lambda-cyhalothrin	42.1 \pm 0.7	84.2	1.7	42.1 \pm 2.7	94.2	6.0
	氯菊酯 permethrin	37.4 \pm 1.8	74.8	4.8	37.0 \pm 2.8	74.0	7.6
	氰菊酯 cypermethrin	45.7 \pm 1.2	91.4	2.6	46.7 \pm 2.2	88.3	4.9
	氰戊菊酯 fenvalate	44.4 \pm 1.28	8.8	2.7	48.4 \pm 2.2	92.3	4.9
	溴氰菊酯 deltamethrin	54.2 \pm 1.7	108.4	3.1	51.2 \pm 2.7	102.3	6.0
20	联苯菊酯 bifenthrin	77.8 \pm 1.7	77.8	2.2	70.8 \pm 2.7	70.8	3.8
	甲氰菊酯 fenpropanate	93.1 \pm 9.1	93.1	9.8	96.1 \pm 7.9	96.1	8.2
	三氟氯氰菊酯 lambda-cyhalothrin	85.5 \pm 2.5	85.5	2.9	88.5 \pm 3.5	88.5	4.0
	氯菊酯 permethrin	76.3 \pm 0.9	76.3	1.2	74.3 \pm 4.9	74.3	6.6
	氰菊酯 cypermethrin	80.2 \pm 2.4	80.2	3.0	87.2 \pm 3.4	87.2	3.9
	氰戊菊酯 fenvalate	83.3 \pm 2.6	83.3	3.1	89.3 \pm 4.6	89.3	5.2
	溴氰菊酯 deltamethrin	99.9 \pm 2.9	99.9	2.9	97.9 \pm 3.9	97.9	4.0

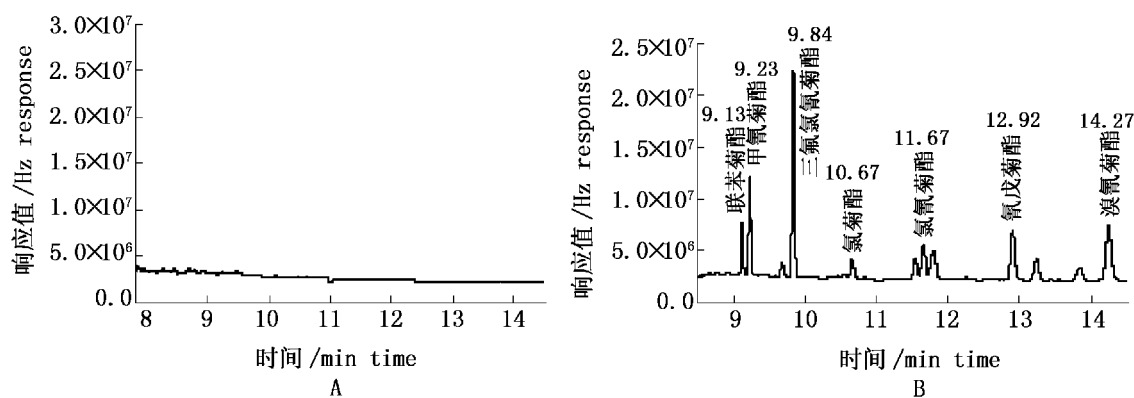


图3 河蟹空白样品(A)和10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标样品(B)的色谱图
Fig.3 The blank sample of crab (A) and 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ spiked sample (B)

2.3 最低检测限

当样品中7种拟除虫菊酯加标浓度为2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时,测得联苯菊酯、甲氰菊酯、三氟氯氰菊酯、氯菊酯、氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯的信噪比(S/N)分别为4.4、5.2、6.4、2.0、4.1、2.6、3.0,根据 $\text{MDL} = 2\text{NC}/\text{S}$ 公式,得方法的最低检测限分别为1.0、1.0、1.0、2.0、1.0、2.0、2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

3 讨论

3.1 试验样品及回收率

本试验中选择了鲫、南美白对虾、河蟹三个代表性样品进行研究,河蟹样品可食部分中含有9%~13%脂肪,含脂量特别高,一般经重复2次去脂后用GC-ECD分析背景基线仍很高,影响定量的准确性,因此需要用SPE小柱净化;而鲫样品背景干扰也较大,一般去脂一次后也需要用

SPE 小柱进一步净化。南美白对虾样品脂肪含量相对较低,样品前处理过程中经去脂后,可不经 SPE 净化直接上机检测。本文重点对河蟹样品的前处理方法、样品加标回收率及批内、批间精密度进行了研究,5、10 和 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 三个添加浓度水平下的回收率在 70.0% ~ 114.8% 之间,日内精密密度为 1.2% ~ 9.8%, 日间精密密度为 3.8% ~ 11.2%, 方法最低检测限为 1.0 ~ 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。鱼、虾同样加标浓度水平下的回收率在 72.0% ~ 102.4%, 检测限为 1.0 ~ 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

3.2 提取溶剂的选择

拟除虫菊酯类农药常用的提取溶剂有乙醚和石油醚(1:1, V/V)、环己烷和乙酸乙酯(1:1, V/V)、乙腈,本文对三种提取溶剂进行了比较。乙醚和石油醚互溶,两种溶剂毒性较小、易挥干、易浓缩,但在河蟹样品的直接提取过程中,常常出现乳化现象,无法提取河蟹样品中目标物;通过在样品中添加无水 Na_2SO_4 研磨后再提取,解决了乳化现象,但增加了前处理步骤。环己烷和乙酸乙酯互溶,且两种溶剂毒性较小,提取回收率高。乙腈毒性大,能充分提取出拟除虫菊酯类农药,有较好的回收率,但是谱图干扰峰多,容易产生干扰,方法的检出限较高(图 4 和图 5)。

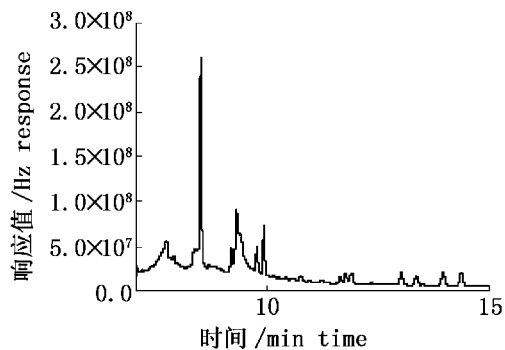


图 4 乙腈提取剂色谱图

Fig. 4 The chromatogram of acetonitrile extracted

据试验,3 种溶剂提取样品的回收率差异不显著($P > 0.05$)。本文根据前处理方法得复杂程度、溶剂的毒性、谱图中干扰峰的情况,最终选用了环己烷和乙酸乙酯(1:1, V/V)作为提取溶剂。

3.3 SPE 小柱的选择

本文首先选择了 LC-Florisil 和 LC-Si 小柱进行比较,使用 LC-Si 柱回收率较低。此外,比较了不同填料含量和不同品牌的 Florisil 柱的净化效

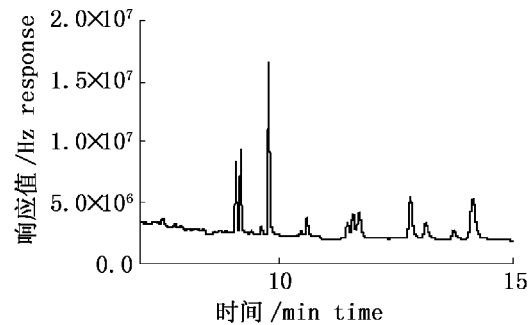


图 5 环己烷:乙酸乙酯提取剂色谱图

Fig. 5 The chromatogram of cyclohexane:ethyl acetate extracted

果。由图 6、7、8 可以看出,同一加标浓度的样品,经不同含量、不同生产厂商的 SPE 柱子净化,出现不同的效果。用 SUPELCO 500 mg 的 LC-Florisil 柱杂质去除不理想;安捷伦 1 g 的 LC-Florisil 柱子由于柱子填压比较松散,吸附杂质效果不够理想;SUPELCO 1 g 的 LC-Florisil 柱子净化效果最好,且峰形尖锐,对称,与临近峰分离,因此本方法确定采用 SUPELCO 1 g 的 LC-Florisil 柱子。

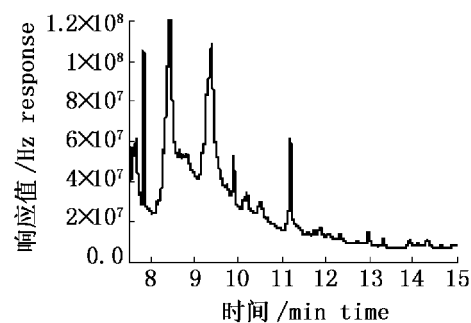


图 6 SUPELCO 500mg 柱子

Fig. 6 SUPELCO 500mg column

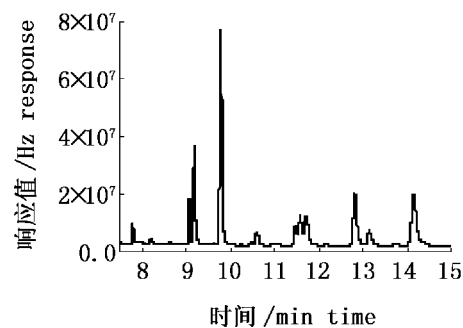


图 7 SUPELCO 1g 柱子

Fig. 7 SUPELCO 1g column

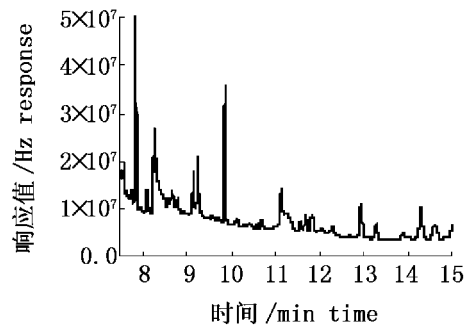


图8 安捷伦 1g 柱子
Fig.8 Agilent 1g column

3.4 定量方法

氯菊酯、氰菊酯、氰戊菊酯都有同分异构体(如本文中氯菊酯和氰戊菊酯有2个峰,氰菊酯有3个峰),积分定量时可以某个最高峰的峰高或所有同分异构体峰面积的总和(可通过定义积分时间实现)为准加以定量,本文中是以某个最高峰的峰高为准,外标法定量。

4 结论

本文建立了水产品中7种拟除虫菊酯残留量的测定方法。样品经环己烷和乙酸乙酯提取,石油醚去脂、LC-Florisil柱净化后直接上机测定;所建立的色谱条件能使7种拟除虫菊酯在色谱图上有合适的保留时间,且峰形尖锐、对称,与临近峰完全分离;当样品中分别添加5、10、20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 三种浓度水平的7种拟除虫菊酯时,回收率为70.0% ~ 114.8%,相对标准偏差为1.2% ~ 11.2%,最低检出限为1.0 ~ 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。结果表明,该方法操作简便、灵敏度高,重复性和准确性好,适合水产品中7种拟除虫菊酯残留分析。

参考文献:

- [1] 胡志强,许良忠,任雪景,等.拟除虫菊酯杀虫剂的研究进展[J].青岛化工学院学报,2002,23(1):48-51.
- [2] Erlanger T E, Enayatly A A, Hemingway J. Field issues related to effectiveness of insecticide-treated nets in Tanzania [J]. Medical and Veterinary Entomology, 2004(18):153-160.
- [3] 胡春容.拟除虫菊酯农药的毒性研究进展[J].毒理学杂志,2005,19(3):239-241.
- [4] Edwards R, Millburn P, Hutson D H. Comparative

toxicity of cis-cypermethrin in rainbow trout, frog, mouse and quail [J]. Toxicol Appl Pharmacol, 1986,84: 512-522.

- [5] Bradbury S P, Coats J R. Comparative toxicology of the pyrethroid insecticides [J]. Rev Environ Contam Toxicol, 1989,108: 133-177.
- [6] 杨先乐.新编渔药手册[M].北京:中国农业出版社,2005.
- [7] Commission Regulation (EC) No 2162/2001 of 7 November 2001 [S]. Official Journal of the European Communities, L291:9-12.
- [8] 葛志荣.食品中农业化学品残留限量(食品卷)[M].北京:中国标准出版社,2006:1563-1579.
- [9] 中华人民共和国农业部公告第235号.动物性食品中兽药最高残留限量[Z].2002.
- [10] 梁定鸿,葛江海,叶惠黎.固相萃取气相色谱法测定水中的溴氰菊酯[J].化学工程师,2003,95(12):29-30.
- [11] 胡冠九,刘建琳.毛细管柱气相色谱法测定水中痕量拟除虫菊酯[J].中国环境监测,2001,17(2):45-46.
- [12] 李金超,霍惠玲,陈宝明,等.气相色谱法测定羊组织中溴氰菊酯残留[J].中国兽药杂志,2004,33(6):10-12.
- [13] 谭滇湘,曾振灵,陈杖榴,等.气相色谱法检测山羊组织中溴氰菊酯的残留[J].华南农业大学学报,2005,26(2):103-107.
- [14] 吴文忠,徐盈,张雨元.毛细管气相色谱法测定鱼体内甲氰菊酯[J].水生生物学报,1996,20(4):373-375.
- [15] 洪家敏,胡家英.气相色谱法测定中毒样品鱼体中三种拟除虫菊酯农药的方法研究[J].安徽预防医学杂志,2003,9(6):381-383.
- [16] Esteve-Turrillas F A, Pastor A, de la Guardia M. Comparison of different mass spectrometric detection techniques in the gas chromatographic analysis of pyrethroid insecticide residues in soil after microwave-assisted extraction [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006,384(3):801-809.
- [17] 杨广,刘新,鄢铮,等.4种拟除虫菊酯农药的GC-MS和GC-MS/MS检测[J].福建农林大学学报,2003,32(4):447-452.
- [18] 陈剑刚,朱克先,张亦庸,等.固相萃取-气相色谱-质谱联用测定水体中拟除虫菊酯残留[J].现代预防医学,2005,32(6):648-650.
- [19] 陈晓红,张卫红,张倩芝.液相色谱和液质联用技术在水产品安全检测中的应用[J].广州化工,

2005,33(3):16-18.
[20] 骆爱兰,余向阳,张存政,等.拟除虫菊酯类农药多

残留酶免疫分析方法的建立[J].中国农业科学, 2005,38(2):308-312.

Determination of 7 pyrethroids residues in aquatic product by gas chromatography

GAO Yu-yi, SHEN Mei-fang, SONG Hong-bo,
WU Guang-hong, GE Xiao-qin, GENG Xue-bing

(*Aquatic Products Analysis and Testing Center of Jiangsu Province, Fishery Products Quality Supervision and Testing Center, Ministry of Agriculture, Nanjing 210017, China*)

Abstract: Gas chromatography with electron capture detection method was developed for the determination of 7 pyrethroids residues in aquatic products. Pyrethroids were extracted with cyclohexane and ethylacetate (1:1, V/V) and lipids were removed with petroleum ether. Cleanup was performed on a LC-Florisil column. The working curves for the pyrethroids were linear ($r \geq 0.992$) in the range of 1 to 100 $\mu\text{g/L}$. When spiked with 5, 10 and 20 $\mu\text{g/kg}$ of pyrethroids, the average recoveries were 70.0% - 114.8% and the intra-day RSD ($n=5$) were 1.2% - 9.8% and the inter-day RSD ($n=3$) were 3.8% - 11.2%. The detection limit as estimated by 2 times signal to noise method for bifenthrin, fenprothrin, lambda-cyhalothrin, permethrin was 1 $\mu\text{g/kg}$ and for permethrin, fenvalerate, deltamethrin was 2 $\mu\text{g/kg}$ respectively.

Key words: aquatic product; pyrethroids; gas chromatography