

GC-MS 法测定蔬菜中乙草胺残留量的研究

左海根*, 李如坤, 占春瑞

(江西出入境检验检疫局, 南昌 330002)

摘 要: 建立了一种测定蔬菜中乙草胺残留量的方法, 试样中乙草胺残留被正己烷-丙酮提取, 活性碳固相萃取柱和弗罗里硅土固相萃取柱串联净化, 用气相色谱-质谱联用仪测定, 分析方法满足残留分析的要求。

关键词: 气相色谱质谱联用仪; 乙草胺; 残留量

乙草胺 (acetochlor), 化学名为 2-氯-N-乙氧甲基-6-乙基乙酰邻甲苯胺, 它属于酰胺类除草剂, 是一种新型的旱地作物选择性芽前除草剂, 主要通过杂草的幼芽及幼根吸收、抑制杂草蛋白质的合成, 使杂草死亡。因而被广泛应用于大田、菜地防除一年生禾本科杂草^[1,2]。近年来乙草胺的使用量出现迅速增加的趋势, 但由于乙草胺降解周期较长, 在水体和土壤环境中易迁移, 而且其代谢产物醌亚胺具有致癌作用, 乙草胺已经被美国环境保护局定为 B-2 类致癌物^[3,4], 因而有必要建立乙草胺残留量的分析方法。

目前乙草胺残留量的检验方法主要有气相色谱法^[5], 气相色谱质谱法^[4], 液相色谱法^[6]。其中, 气相色谱法 (GC-ECD) 是主要采用的方法, 具有灵敏度高的特点, 但它作为一种通用型检测器对电负性的物质均较有较大的响应, 因而极易受到复杂基质的干扰而出现假阳性, 而液相色谱法灵敏度较低, 易受到复杂基质的干扰。气相色谱质谱法作为残留检测的确证手段得到了广泛应用, 故本方法选用气相色谱质谱法作为乙草胺残留量检测方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

气相色谱-质谱联用仪 (6890N-5975B) (美国安捷伦公司)。涡旋混合器 (Vortex GenieR-2) (美国 Scientific industries 公司)。离心机 (TDL-5-A) (上海医用离心机厂)。氮吹仪 (N-EVAP112) (美国 Orga-nomation Association, Inc)。电子天平 (SE2020) (奥

豪斯 (上海) 有限公司)。超声波装置 (KQ-600B) (昆山超声仪器有限公司)。固相萃取装置 (美国 SUPELCO 公司)。

NaCl: 化学纯。丙酮、正己烷: 色谱级。

弗罗里硅土固相萃取柱 (Florisil 1 g, 6 mL) (美国 SUPELCO 公司)。活性碳固相萃取柱 (Envicarb 250 mg, 3 mL) (美国 SUPELCO 公司)。无水硫酸钠: 650 度灼烧 4 h, 储于密闭干燥中备用。乙草胺标准溶液 (100 mg/L): 由农业部环境保护科研监测所研制。

1.2 检测方法

1.2.1 样品前处理步骤 提取: 称取试样 5.0 g (精确到 0.01 g) 置于 50 mL 塑料离心管中, 加入 5 mL NaCl 饱和溶液, 20 mL 正己烷-丙酮 (1+1), 超声提取 20 min, 以 4000 r/min 速率离心 5 min, 吸取上清液过无水硫酸钠后收集于 50 mL 离心管中, 残渣再用 15 mL 正己烷-丙酮 (1+1) 提取 1 次, 合并提取液。将提取液在 40 °C 水浴中用氮气吹至近干, 用 2 mL 正己烷-丙酮 (1+1) 溶解残渣, 待净化。

净化: 将活性碳小固相萃取柱和弗罗里硅土固相萃取柱串联, 用 4 mL 正己烷-丙酮 (1+1) 淋洗串联固相萃取柱, 弃去淋洗液。将待净化液转移到串联固相萃取柱上, 并用 2 × 3 mL 正己烷-丙酮 (1+2) 洗脱, 收集全部洗脱液于 15 mL 试管中, 洗脱液在 40 °C 水浴中氮气吹干, 用正己烷定容至 1 mL。涡旋混匀后上仪器测定。

1.2.2 仪器测定 色谱条件: 色谱柱石英毛细管

* 作者简介: 左海根 (1979 -), 男, 硕士; E-mail: genzh@163.com

柱 DB-5MS(30 m ×0.25 mm ×0.25 μm)。载气：氮气，纯度 ≥99.999 %，流速 1.5 mL/min。

色谱柱温度：初始温度为 50 ，以 30 /min 升温至 200 ，再以 15 /min 升温至 280 ，保持 5.0 min。进样口温度：250 。进样量：1 μL。进样方式：无分流进样，1.5 min 后开阀。

质谱条件：电离方式：EI。电离能量：70 eV。接口温度：280 。四极杆温度：230 。离子源温度：150 。

测定方式：选择离子监测方式，选择监测离子为： m/z 146 (定量离子)， m/z 162 (定性离子)， m/z 174 (定性离子)，其丰度比为 100 93 55，采用外标法定量。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理的选择

正己烷-丙酮(1+1)混合液是农药残留检测中一种常用的提取溶剂，实验表明蔬菜中农药残留

用正己烷-丙酮(1+1)混合溶液提取效果好，而且比单一用丙酮提取时干扰小。超声波提取能够充分提取样品基质中的农药残留。由于蔬菜样品的基质较为复杂，特别是含有大量的色素，因而净化程度的好坏对检测结果造成了较大的影响，并且影响到进样口、离子源的洁净程度甚至缩短色谱柱的使用寿命。本方法首先采用 NaCl 饱和溶液和有机提取溶剂进行液-液分配，除去了水溶性杂质。然后采用活性碳固相萃取柱去除提取物中的色素，再采用弗罗里硅土固相萃取柱进一步除去杂质。经试验表明此方法的提取效率高和净化效果较，满足残留分析的要求。

2.2 质谱条件的选择

我们在实验过程中，首先通过全扫描方式(GC-MSD/SCAN)对 1.0 mg/L 的标准品进行测定，得到乙草胺全扫描质谱图，见图 1。

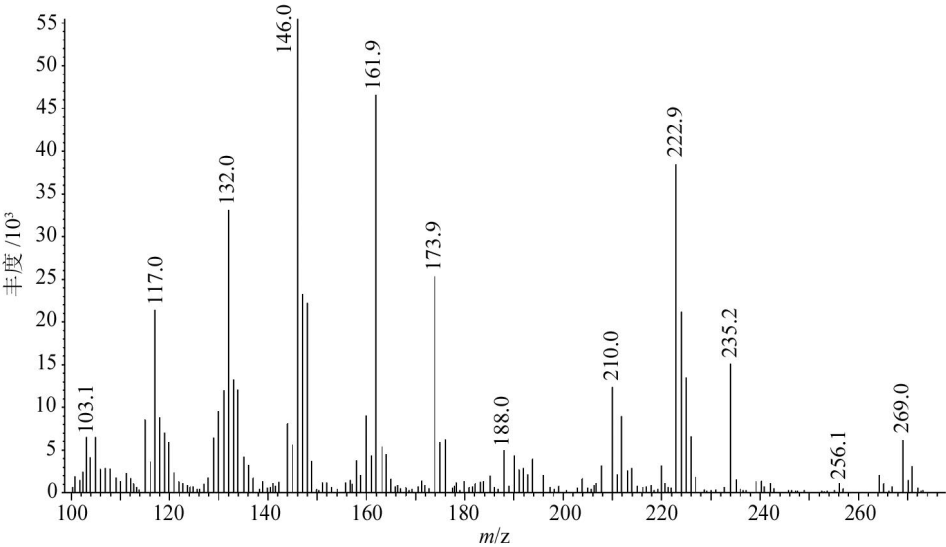


图 1 乙草胺全扫描质谱图 (EI)

从图 1 可以得出，在使用电离能为 70 eV 的 EI 源时乙草胺分子离子峰很小，主要是由于分子中杂

原子的电离能较低，易断裂形成较稳定的碎片离子造成的，主要碎片离子形成的可能方式见表 1。

表 1 乙草胺重要的质谱碎片离子

质荷比 (m/z)	碎片离子	质荷比 (m/z)	碎片离子
269	$[M]^+$	162	$[M]^+ - C_4H_9ClO$
223	$[M]^+ - C_2H_4 - H_2O$	146	$[M]^+ - C_4H_8ClO_2$
174	$[M]^+ - C_2H_2ClO - H_2O$	132	$[M]^+ - C_9H_{11} - H_2O$

本方法采用 m/z 146 作为乙草胺的定量离子,它是乙草胺丰度最大的特征碎片离子,其可能的形成方式见图 2,它也许是由于分子离子断裂后形成的碎片离子具有共轭体系而使电荷更加分散而处于稳定状态,从而得到丰度最大的碎片离子。实验时根据其标准物和待测样品的 SIM 离子流图的峰面积进行定量测定。并根据保留时间和选择离子的丰度比作为其阳性判别的依据。

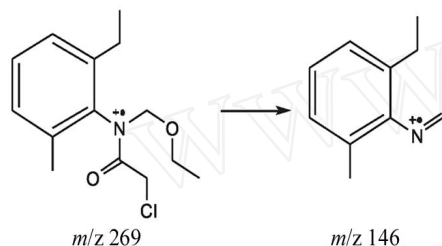


图 2 乙草胺定量离子可能的形成方式

2.3 标准溶液线性范围

吸取适量乙草胺标准溶液用正己烷稀释成 0.05、0.1、0.2、0.5、1.0 mg/L 的乙草胺系列标准溶液,按照上述仪器条件进样测定,以标准工作液浓度为横坐标 (X),乙草胺定量离子峰面积为纵坐标 (Y) 作标准曲线,得到其线性方程 $Y = 107.9X + 549.4$,相关系数为 0.99995,从而表明,乙草胺在 0.05 ~ 1.0 mg/L 浓度范围内呈良好的线性关系。

2.4 方法检出限、回收率与精密度

本研究分别采用芥头和小青菜作为基质进行研究,实验表明乙草胺的最低检出限均为 0.01 mg/kg。当在芥头和小青菜样品中分别添加 0.01, 0.02 和 0.04 mg/kg 3 个水平,每个添加水平作 6 个平行实验时,测得的回收率和精密度数据见表 2 和表 3。

表 2 芥头中不同添加水平下乙草胺回收率和相对标准偏差 ($n = 6$)

添加值 /(mg/kg)	回收率范围 / %	平均回收率 / %	RSD / %
0.01	85.7 ~ 93.4	88.8	4.0
0.02	82.1 ~ 93.1	88.0	5.0
0.05	81.3 ~ 85.9	83.4	1.9

表 3 小青菜中不同添加水平下乙草胺回收率和相对标准偏差 ($n = 6$)

添加值 /(mg/kg)	回收率范围 / %	平均回收率 / %	RSD / %
0.01	90.2 ~ 93.5	92.5	1.4
0.02	91.9 ~ 96.7	94.1	2.0
0.05	93.0 ~ 98.6	95.8	2.6

由表 2 和表 3 数据得出,芥头在和小青菜在 3 个不同添加水平下的回收率和精密度均满足残留分析的要求。

2.5 实验样品的检测

采用本方法对芥头和小青菜进行了分析。在此仪器条件下,目标化合物呈现良好的峰形,而且未出现其它杂质的干扰,可以检测并确证样品中乙草胺的含量均小于 0.01 mg/kg。

参考文献

- [1] 权伍英, 栾 燕, 迂 君等. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(4): 446
- [2] 任红波. 杂粮作物, 2007, 27(2): 147
- [3] 陆 梅, 丁清波. 环境与检测, 2005, 18(4): 35
- [4] Chris E Lindley, Jeef T Stewart, Mark W Sandstrom. Journal of AOAC International, 1996, 79(4): 962
- [5] 冯慧敏, 武叶叶, 何红波等. 环境科学与技术, 2007, 30(12): 32
- [6] 梅 平, 惠小敏, 王 雄. 农药, 2008, 47(10): 749