

• 研究简报 •

分散固相萃取-气相色谱-质谱方法快速净化 测定枸杞中 12种农药残留

李莉, 江树人, 潘灿平, 周志强, 钱传范, 刘丰茂*

(中国农业大学理学院, 北京 100094)

摘要: 建立了简便、快速测定枸杞中常用 12种农药的多残留检测方法。以乙腈作提取剂, PSA (primary secondary amine) 为分散净化剂, 采用气相色谱-质谱联用, 在选择离子监测模式下进行检测, 用外标法定量。结果表明, 12种农药在 0.01~1.50 mg/kg 范围内线性良好, 3个添加水平的平均回收率分别为 82.8%~104.6%、86.1%~95.7% 和 76.0%~114.0%, 检测限在 2~15 µg/kg 范围内。

关键词: QuEChERS; 气相色谱-质谱; 枸杞; 多残留

中图分类号: O657

文献标识码: A

文章编号: 1008-7303(2006)04-0371-04

QuEChERS Cleanup and Gas Chromatography-Mass Spectrometry Determination of Twelve Pesticide Residues in *Lycium barbarum*

LILI, JIANG Shu-ren, PAN Can-ping, ZHOU Zhi-qiang, QIAN Chuan-fan, LIU Feng-mao*
(Department of Applied Chemistry, College of Sciences, China Agricultural University, Beijing 100094, China)

Abstract A simple and rapid method was developed for determining twelve pesticide residues in *Lycium barbarum*. Pesticides were extracted with acetonitrile and cleaned up by dispersive solid phase extraction using primary secondary amine, detected by gas chromatography-mass spectrometry detector under selective ion monitoring mode and quantified by matrix-match standard solution. Good linear were obtained ranging 0.01~1.5 mg/kg. Average recoveries of 12 pesticides at three fortified levels were 82.8%~104.6%, 86.1%~95.7% and 76.0%~114.0%, respectively. The limits of detection of 12 pesticides were ranging from 2~15 µg/kg.

Key words QuEChERS; gas chromatography-mass spectrometry; *Lycium barbarum*; multiresidue

枸杞 *Lycium barbarum* 中富含多糖成分, 具有预防艾滋病、降血脂、降血糖、抗辐射、养颜美容等功效。随着其药用价值的开发, 其应用也日见广泛。然而在枸杞生长过程中常有锈螨和瘿螨、木虱、裸蓟马、粉蚧、蚜虫等虫害发生^[1], 目前常用的

杀虫剂有噻嗪酮、炔螨特、抑食肼及拟除虫菊酯类农药, 因此枸杞中可能存在多种农药残留。

2003年, Anastassiades等首次报道了“QuEChERS方法”(Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe), 该方法能够快速、简便、高质量地对农药多

收稿日期: 2006-05-20; 修回日期: 2006-11-13.

作者简介: 李莉 (1981-), 女, 博士研究生, E-mail: lilyln11@tom.com; * 通讯作者: 刘丰茂 (1971-), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为农药残留分析. 联系电话: 010-62733620.

基金项目: 农业部引进国际先进农业科学技术计划 (948计划) (2005Z-34) 项目.

残留进行分析^[2]。有报道指出,已有 200 余种农药残留可用该方法进行分析,其中包括含脂肪的介质体系^[2~5]。但将 QuEChERS 方法应用于枸杞中农药多残留的分析尚未见报道。

作者以乙腈作提取剂、以伯仲胺 (PSA, primary secondary amine) 为分散净化剂进行前处理,采用气相色谱-质谱-选择离子监测模式 (SM) 检测,对枸杞中的噻嗪酮、炔螨特、抑食肼、氯氰菊酯等农药的多残留进行了定量、定性分析。结果报道如下。

1 材料与方法

1.1 药剂与仪器

乙腈(色谱纯);无水 $MgSO_4$ (分析纯),用前在 500 °C 马弗炉内烘干 5 h, 200 °C 时取出装瓶,贮于干燥器中,冷却后备用;分散净化剂 PSA (primary secondary amine 美国 Varian 公司产品)。农药标准品 [丙烯菊酯 (allethrin), 噻嗪酮 (buprofezin), 抑食肼 (RH-5849), 炔螨特 (propargite), 溴螨酯 (bromopropylate), 胺菊酯 (tetramethrin), 甲氰菊酯 (fenpropathrin), 三氟氯氰菊酯 (cyhalothrin), 氟氯氰菊酯 (cyfluthrin), 氯氰菊酯 (cypemethrin), 氰戊菊酯 (fenvalerate), 溴氰菊酯 (deltamethrin)], 纯度均大于 98% (由农业部农药检定所提供),用丙酮溶解,配制成标准溶液,备用。

Agilent 6890N / 5973 inertM SD 气相色谱-质谱联用仪 (Agilent Technologies USA), 带有 7683 自动进样器、分流/不分流进样口及 EPC (电子自动控制) 模式; DB-35MS (Agilent) 色谱柱 (30 m $\times$ 0.25 mm (i.d.) $\times$ 0.25 μ m film) 熔融石英毛细管柱; QL-901 旋转混合器 (其林贝尔仪器制造公司); Anke TDL-40B 离心机 (上海安亭科学仪器厂)。

1.2 气相色谱/质谱检测条件

1.2.1 气相色谱条件 载气: 氮气 (纯度 99.99%); 进样口温度: 250 °C; 不分流进样, 进样量 1 μ L; 程序升温: 初始温度 80 °C, 保持 1.0 min, 20 °C/min 升至 180 °C, 保持 1 min, 再以 10 °C/min 升至 220 °C, 保持 10 min, 最后以 10 °C/min 升至 260 °C, 保持 13 min 柱流速: 1.0 mL/min。

1.2.2 质谱条件 色谱-质谱接口温度: 280 °C; 离子源温度: 230 °C; 四极杆温度: 150 °C; 离子化

方式: EI 电子能量: 70 eV。

1.2.3 选择离子监测模式 在 50~600 amu 范围内全扫描, 确定各农药的保留时间和主要离子。

1.3 样品前处理

称取匀浆后的枸杞样本 5 g 于 50 mL 离心管中, 混匀, 静置 1 h 后加入 10 mL 乙腈, 漩涡振荡 1 min, 4 000 r/min 下离心 8 min, 取上清液 5 mL 于已加有 PSA 125 mg 无水硫酸镁 300 mg 的 15 mL 离心管中, 振荡 1 min, 4 000 r/min 下离心 5 min, 转移 2.5 mL 上清液至试管中, 氮气流下吹至近干, 甲苯准确定容至 0.5 mL, 转移至进样瓶中, 待测。

2 结果与讨论

2.1 净化方法的选择

QuEChERS 方法是将净化剂 PSA 直接加入到提取液中, 与传统的固相萃取法相比可节约大量柱活化和淋洗所需的溶剂, 并可节省装柱时间。与 C_{18} 、石墨化碳黑等多种吸附剂相比, PSA 能更有效地净化提取液^[2]。与经典的乙腈提取、佛罗里硅土柱净化法相比较, 以 10 mL 乙腈作提取剂可节省溶剂, 减少环境污染; 同时, 用乙腈提取可以避免基质中蜡质、脂肪和一些亲脂性色素的干扰, 大大减少了提取液中的杂质^[2]。根据枸杞中含水量较少的特点, 作者对 QuEChERS 方法进行了适当的改进, 即省去了原方法中提取时使用的干燥剂无水硫酸钠或硫酸镁和分液时使用的氯化钠, 只在净化时使用了 300 mg 硫酸镁吸附溶剂中的少量水分, 使前处理方法更简便。

2.2 监测离子的选择

在 50~600 amu 范围内进行全扫描, 确定各农药的保留时间和主要离子, 结果见表 1。

在设定的选择离子监测模式中, 每个扫描时间段内通常只扫描一种或两种农药, 降低了产生干扰的可能性。在无杂质干扰的情况下, 选择基峰和较高丰度的离子作为监测离子, 以提高灵敏度。

2.3 方法的线性范围和检出限

在气-质联用测定枸杞样本的过程中, 农药的响应值会受到基质效应的影响, 与溶剂标准溶液相比有不同程度的变化, 这将影响到农药的定量。因此, 方法的线性及定量测定中均使用其基质匹配标准溶液, 以最大程度消除基质效应的影响。

Table 1 Retention time, target ion, qualifier ions of pertinent compounds

Time/min	Pesticide	Retention time /min	Identification ions m/z	Quantitative ions m/z
4.01~17.00	allethrin	13.58	123, 79, 81	123
	buprofezin	15.93	105, 106, 172	105
17.0~22.50	RH-5849	18.31	105, 240, 77	105
	propargite	21.35	135, 81, 57	135
	bromopropylate	23.27	341, 185, 183	341
22.5~24.50	tetramethrin	23.49	164, 123	164
	fenpropathrin	23.78	181, 97, 55	181
24.5~28.00	cyhalothrin	25.25, 25.63	181, 208, 197	181
28.0~32.00	cyfluthrin	29.07, 29.42, 29.57, 29.75	226, 163, 165	226
	cypemethrin	30.09, 30.50, 30.66, 30.85	181, 163, 165	181
32.0~35.00	fenvalerate	33.53, 34.55	419, 125, 167, 225	419
35.0~38.50	delamethrin	36.34, 37.44	181, 251, 253, 255	181

准确配制不同浓度的基质匹配农药标准溶液,按 1.2 节条件进行分析,得各农药含量对峰面积的校正曲线。由表 2 可知,12 种农药在其浓度范围内线性良好。按照 3 倍信噪比设定各农药的检出限;根据 10 倍噪音以及添加水平设定各农药的定量限。结果表明,12 种农药的检出限在 2~15 μg/kg 范围内。

2.3 回收率及相对标准偏差

在空白样本中添加标准溶液,按照 1.3 节方法处理样品,并同时获得基质匹配标样,使用外标法定量,重复 6 次,得到各不同添加水平的回收率及相对标准偏差(RSD)(见表 3)。3 个添加水平的平均回收率分别为 82.8%~104.6%、86.1%~95.7% 和 76.0%~114.0%,RSD 均小于 20%。

3 结论

本研究建立了以乙腈作提取剂,以 PSA 作分散净化剂,用气相色谱-质谱在选择离子监测模式下检测枸杞中常用的 12 种农药的多残留方法。以外标法定量,12 种农药在 0.01~1.5 mg/kg 范围内线性良好,3 个添加水平的平均回收率分别为 82.8%~104.6%、86.1%~95.7% 和 76.0%~114.0%,定量限在 10~50 μg/kg 范围内。样品处理中只用了 10 mL 乙腈,并在短时间内即可完成,同时省去了装柱、过柱等步骤,具有简单、快速、准确的特点。

Table 2 Linear equation, limits of detection and limits of quantification of 12 pesticides

Pesticides	Linear range / (mg/L)	Linear equation	Correlation coefficient	LOD / (μg/kg)	LOQ / (μg/kg)
Allethrin	0.01~0.4	y = 107.332x - 1.740.8	0.999.6	2	10
Buprofezin	0.01~0.4	y = 129.149x - 2.863.4	0.999.4	2	10
RH-5849	0.02~0.8	y = 241.053x - 6.446.9	0.999.4	2	20
Propargite	0.02~0.8	y = 75.548x - 3.134.7	0.996.5	6	20
Bromopropylate	0.01~0.4	y = 68.208x - 1.504.6	0.999.1	3	10
Tetramethrin	0.01~0.4	y = 77.516x - 3.172.3	0.996.5	3	10
Fenpropathrin	0.01~0.4	y = 116.778x - 4.269.2	0.997.4	2	10
Cyhalothrin	0.02~0.8	y = 82.560x - 2.506.7	0.999.1	4	20
Cyfluthrin	0.05~1.5	y = 97.259x - 2.899.3	0.994.8	12	50
Cypemethrin	0.05~1.5	y = 121.228x - 4.588.6	0.993.9	12	50
Fenvalerate	0.05~1.5	y = 121.773x - 4.704.3	0.995.4	10	50
Delamethrin	0.05~1.5	y = 58.770x - 1.573.8	0.992.7	15	50

Table 3 Recoveries and RSD of pesticides of the method(n = 6)

Pesticide	Fortified level /(mg/kg)	Recovery (%)	RSD (%)	Fortified level /(mg/kg)	Recovery (%)	RSD (%)	Fortified level /(mg/kg)	Recovery (%)	RSD (%)
Alkethrin	0.01	87.6	8.9	0.02	90.2	7.6	0.10	85.9	13.5
Buprofezin	0.01	85.1	7.6	0.02	88.7	10.3	0.10	76.0	13.0
RH-5849	0.02	83.7	8.0	0.05	87.4	9.2	0.25	80.1	13.5
Propargite	0.02	82.8	8.8	0.05	86.6	8.8	0.25	77.7	14.0
Bromopropylate	0.01	83.0	9.0	0.02	86.1	9.3	0.10	84.4	12.7
Tetramethrin	0.01	84.9	7.4	0.02	88.9	9.7	0.10	84.9	13.5
Fenpropathrin	0.01	80.2	10.3	0.02	90.7	12.6	0.10	82.9	12.2
Cyhalothrin	0.02	91.0	9.3	0.05	91.2	8.8	0.25	95.2	12.9
Cyfluthrin	0.05	104.6	8.0	0.1	94.9	9.0	0.50	114.0	11.6
Cypermethrin	0.05	91.6	11.2	0.1	92.0	10.2	0.50	101.5	13.2
Fenvalerate	0.05	98.2	7.1	0.1	95.7	14.0	0.50	112.5	12.2
Deltamethrin	0.05	95.4	11.9	0.1	96.9	11.1	0.50	110.3	16.2

参考文献:

[1] REN Yue-ping(任月萍), HU Zhong-qing(胡忠庆). 宁夏枸杞主要病虫害化学防治研究进展 [J]. J Ningxia Agric College (宁夏农学院学报), 2004 25(3): 88-91.

[2] Anastassiades M, Lehotay S J Stajnbaher D, et al Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction / partitioning and “ dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce [J]. JAOAC Int, 2003, 86 (2): 412-431.

[3] Steven J L, Andre D K, Maurice H, et al Validation of a fast and easy method for the determination of residues from 229 pesticides in fruits and vegetables using gas and liquid chromatography and mass spectrometric detection[J]. J AOAC Int, 2005 88(2): 595-614

[4] Steven J L, Kateina M, Seon J Y, et al. Evaluation of two fast and easy methods for pesticide residue analysis in fatty food matrices[J]. J AOAC Int, 2005, 88(2): 630-638.

[5] Steven J L, Kateina M, Alan R L, et al Use of buffering and other means to improve results of problematic pesticides in a fast and easy method for residue analysis of fruits and vegetables [J]. J AOAC Int, 2005, 88(2): 615-629.

(Ed. JN SH)

欢迎订阅《北京农业》

《北京农业》杂志为了更好地发挥农业传媒的职能,充分利用自身资源和优势,将于 2007 年创办《北京农业》——农业科技论文,主要面向全国各级农业科研工作者和农业院校师生,为广大农业科研、农业技术推广工作者和农业院校师生展示发布科研新成果、新技术及对“三农”问题研讨成果服务,特别是为解决基层农业科研、推广人员、教育培训人员评定职称发表论文难的问题服务。本刊将提高服务意识,聘请有关专家把关和指导,使基层科研、推广人员能够顺利完成论文的写作和发表,使您的科研成果能够及时交流并通过本刊掌握国内最新农业科研、推广动态。

国内统一刊号: CN 11- 2222 /S,大 16开本,月刊,每月 25 日出版,每期定价 8 元,全年 96 元,自办发行。2007 年读者可直接向编辑部订阅。