

毒性与残留

气相色谱-质谱法同时检测枸杞子中的克百威、氧环唑、莎稗磷

孔祥虹¹, 何强¹, 李春艳²

(1. 陕西出入境检验检疫局, 西安 710068; 2. 西安理工大学, 西安 710054)

摘要: 建立了气相色谱-质谱法同时测定枸杞子中克百威、氧环唑和莎稗磷残留量的方法。样品用水溶解后, 用乙腈提取, 经水洗脱糖, 后经C₁₈、石墨化炭黑/N-丙基乙二胺(Carb/PSA)净化后, 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。在0.05~5.0 mg/L范围内, 克百威、氧环唑、莎稗磷的峰面积与其质量浓度呈良好的线性关系, 最低检出限均可达到0.01 mg/kg, 回收率为89.23%~97.36%, 相对标准偏差为2.11%~5.92%。

关键词: 固相萃取; 气相色谱-质谱; 克百威; 氧环唑; 莎稗磷; 枸杞子

中图分类号: TQ450.2 文献标志码: A 文章编号: 1006-0413(2010)03-0188-03

Determination of Carbofuran, Azaconazole and Anilofos in Barbary Wolfberry Fruit Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry

KONG Xiang-hong¹, HE Qiang¹, LI Chun-yan²

(1. Shaanxi Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Xi'an 710068, China;

2. Xi'an University of Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: A method was developed for the determination of carbofuran, azaconazole and anilofos in barbary wolfberry fruit by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The sample was dissolved in water, extracted with acetonitrile, desugared by water and cleaned up by C₁₈, graphited carbon black/primary secondary amine(Carb/PSA)SPE, detected by gas chromatography-mass spectrometry detector under selective ion monitoring mode, and quantified by external standard. The linear range were 0.05-5.0 mg/L for carbofuran, azaconazole and anilofos. There were good linear relationship between the peak area and concentration in the linear ranges. The detection limits were 0.01 mg/kg for carbofuran, azaconazole and anilofos. The recoveries of those pesticides were ranged from 89.23 to 97.36%, and the standard deviations were 2.11-5.92%.

Key words: solid-phase extraction(SPE); gas chromatography-mass spectrometry; carbofuran; azaconazole; anilofos; barbary wolfberry fruit

枸杞子是我国传统名贵中药材。具有增强非特异性免疫功能、降血脂、降血糖、抗辐射、抗肝损伤、延缓衰老等功效。随着其药用价值的开发,其应用也日渐广泛。近年来为了防治枸杞子在生长过程中病虫害及杂草的影响而大量的使用农药,造成枸杞子质量下降,农药残留超标。克百威、氧环唑和莎稗磷都是国内外常用的农药,在防治病虫害的同时也造成了其在农产品及食品中的残留,影响了产品的质量及人们的饮食安全。在国际贸易中,随着分析技术的不断进步,世界各国对农产品和食品中农药残留检测的要求越来越高。近年来,对克百威的检测有些报道,主要为气相色谱法^[1-2]、气相色谱-质谱法^[3-5]及液相色谱-质谱法^[6]。莎稗磷的检测为气相色谱法^[7-10]、液相色谱法^[11-12]。目前国内还没有对氧环唑残留量的报道。对于枸杞子中克百威、氧环唑、莎稗磷的同时检测还未见有文献报道。本研究建立了枸杞子样品中克百威、氧环唑、莎稗磷3种农药残留的同时测定的方法。对于枸杞子这样复杂的基质,实验选择使用乙

腈进行重复提取,根据枸杞子基质的特点先后使用水、C₁₈、石墨化炭黑/N-丙基乙二胺进行净化,采用气相色谱-质谱联用,在选择离子监测模式下进行检测。建立了枸杞子中克百威、氧环唑、莎稗磷3种农药同时检测的方法。本文所建立的方法提取效率高,净化效果好且重现性好,完全适用于枸杞子中农药残留检测工作的要求。

1 材料与方法

1.1 实验材料

6890N-5973C气相色谱-质谱仪(美国Agilent公司),涡旋混合器(IKA VORTEX),旋转蒸发器(IKA-WERKE),高速离心机(BECKMAN COULTER),Supelco Carb/PSA(500 mg/500mg, 6 mL),Supelco C₁₈固相萃取柱(500 mg, 6 mL)。

标准品:克百威、氧环唑、莎稗磷(纯度≥98%,德国Dr. Ehrenstorfer公司)。乙腈、乙酸乙酯、正己烷(色谱纯,美国Fisher公司),其他试剂均为分析纯,氯化钠、无水硫酸钠

收稿日期:2009-12-13,修返日期:2010-01-16

基金项目:国家标准制标项目(20073748-T-424) ;质检总局科研项目(2009IK285)

作者简介:孔祥虹(1965—),男,高级工程师,博士,主要从事农药残留研究。Tel 029-85407235, E-mail kong-xianghong@163.com

(在650 °C下灼烧4 h后置于干燥器中备用)为分析纯,水为超纯水。

标准储备液的制备 准确称取各种农药标准品(精确至0.01 mg),以乙酸乙酯为溶剂配制成质量浓度为500 mg/L的标准储备液,于0~4 °C冰箱中保存,备用。以乙酸乙酯为溶剂,配制3种标准物质的混合标准溶液,于0~4 °C冰箱中保存,备用。

1.2 样品处理

样品制备 取代表性样品约500 g,用粉碎机粉碎,混匀,装入洁净的容器内,密闭并标明标记于4 °C以下保存。
提取 称取5 g(精确至0.01 g)试样,加入5 g氯化钠、10 mL水、20 mL乙腈,振荡提取10 min,3000 r/min离心3 min,转移上清液。再加入20 mL乙腈,重复提取,合并提取液。净化 向提取液中加入30 mL饱和氯化钠溶液,振荡5 min,静置分层,弃去水层,再加入30 mL饱和氯化钠溶液,重复1次,将乙腈层过无水硫酸钠。然后将乙腈层于40 °C水浴中减压浓缩至近干,用5 mL乙腈溶解残渣。将提取液加入用5 mL乙腈、5 mL水依次预处理过的 C_{18} 固相萃取柱,用5 mL乙腈-水(体积比20:80)淋洗,弃去所有流出液,减压抽干,将 C_{18} 固相萃取小柱串接在用10 mL乙腈预处理的Carb/PSA固相萃取小柱上方,用7 mL乙腈洗涤 C_{18} 固相萃取小柱,待乙腈全部流过 C_{18} 固相萃取小柱后,去掉 C_{18} 固相萃取小柱,再用10 mL乙腈洗涤Carb/PSA固相萃取小柱,收集所有流出液,40 °C减压浓缩至近干,氮气吹干,用乙酸乙酯溶解并定容至1.00 mL,进样检测。

1.3 仪器条件

色谱柱 DB-1701毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm) **柱温升温程序** 80 °C保持1 min,以10 °C/min升温至220 °C,以20 °C/min升温至260 °C,保持8 min **进样口温度** 250 °C **载气** 氮气,纯度≥99.999%,流速1.0 mL/min **进样量** 1.0 μL **进样方式** 不分流进样,1.0 min后打开分流阀。**电离方式** EI **电离能量** 70 eV **测定方式** 选择离子监测方式(SIM) **离子源温度** 230 °C **四级杆温度** 150 °C **传输线温度** 280 °C **溶剂延迟** 8 min。各种化合物的特征离子见表1。

表1 3种农药的定性及定量离子

编号	农药	定量离子(m/z)	定性离子(m/z)
1	克百威	164	149, 221
2	氧环唑	217	219, 173, 175
3	莎稗磷	226	184, 228, 334

1.4 定性

进行样品测定时,如果检出色谱峰的保留时间与标准品的保留时间相一致,并且在扣除背景后样品质谱图中所选择的离子均出现,所选择的离子丰度比与标准品的离子

丰度比相一致,则可判断样品中含有这种农药化合物。

1.5 定量

克百威采用164为定量离子,氧环唑采用217为定量离子,莎稗磷采用226为定量离子,以外标标准曲线法定量。

2 结果与讨论

2.1 提取条件的考察

对于富含糖类的枸杞子等样品,由于糖类物质不溶于有机溶剂,采用乙腈等有机溶剂不能有效提取,而先用水稀释糖类物质,再用乙腈萃取可以大大提高回收率,同时加水浸泡后可以初步除去一些极性较大的杂质。

考察了丙酮、乙酸乙酯、乙腈等有机溶剂,发现乙腈的效果最好,提取出的杂质相对较少,而且回收率较高。

2.2 净化条件的考察

由于枸杞子样品中含有大量的糖类,若不能有效的将糖类物质除去,提取液呈黏稠状,严重影响样品的检测,所以先用饱和的氯化钠溶液洗提取液,以除去样品中大量的糖。而枸杞子基质复杂,仅采用石墨化炭黑/PSA固相萃取柱除杂后,样品的干扰及基质抑制效应明显,影响样品的检测,通过考察,发现在利用石墨化炭黑/PSA固相萃取柱净化之前,先用 C_{18} 固相萃取柱净化,净化效果明显,能有效去除一些干扰较大的杂质,经净化后的样品气相色谱-质谱检测无干扰,回收率良好。石墨化炭黑/PSA复合固相萃取柱净化条件考察 主要考察了洗脱溶剂和洗脱体积。

首先考察了洗脱溶剂,比较了乙腈与乙腈-甲苯(体积比3:1),发现2种洗脱剂的洗脱效果无显著差别,而乙腈更为简便,所以选用乙腈进行洗脱。接着考察了洗脱溶液的洗脱体积,取3种农药标准溶液上样,分别用5、10、15、20 mL的乙腈进行洗脱,绘制洗脱曲线(见图1),洗脱体积为10 mL时洗脱率达到98%以上,而洗脱体积增加,回收率无显著改变,所以选用10 mL进行洗脱。

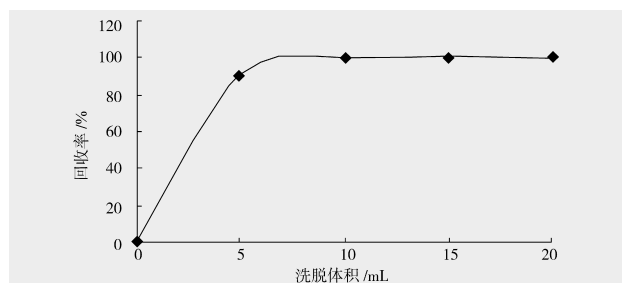


图1 3种农药在石墨化炭黑/PSA固相萃取柱上的洗脱曲线

C_{18} 固相萃取柱净化条件考察 主要考察了淋洗用乙腈-水的比例及洗脱用乙腈的体积。上样时用5 mL乙腈-水(体积比2:8)溶样,上样后再用5 mL乙腈-水(体积比2:8)淋洗,减压抽干,弃去所有流出液,已能够有效的去除极性较大的杂质,而加大乙腈比例则会影响回收率,所以

选用乙腈-水(体积比2:8)进行溶样和净化。洗脱时分别用3、5、7、10 mL乙腈洗脱,洗脱曲线见图2,7 mL乙腈已能够有效的将农药从C₁₈固相萃取柱上洗脱下来,加大洗脱用乙腈量只会洗下更多杂质,所以选用7 mL乙腈进行洗脱。

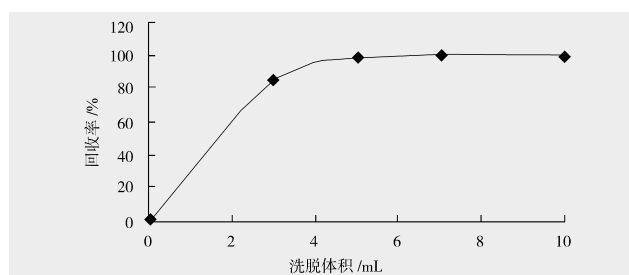


图2 3种农药在C₁₈固相萃取柱上的洗脱曲线

2.3 气相色谱-质谱条件的选择

进行了气相色谱条件的选择,选用DB-1701毛细管

气相色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),采用程序升温方式。实验主要进行了升温程序的考察,在气相色谱分析中很多低分子质量的杂质出峰较早,降低升温速率可以延迟被测农药出峰时间,使之与干扰组分能够有效地分离,同时综合考虑节约时间,确定以下升温程序:30℃保持1 min,以10℃/min升温至220℃,以20℃/min升温至260℃,保持8 min。所验证样品基质的色谱分离均良好。3种物质的总离子流图见图3a,样品及样品加标的选择离子总离子流图见图3b、3c。接着进行了质谱条件的选择,采用EI电离源、全扫描模式,将质量浓度为20 mg/L的标准溶液进样测试,得到3种农药的全扫描质谱图见图4,根据3种标准的全扫描谱图,为每种农药确定3~4个离子,在实验选择的SIM质谱条件下,枸杞子中无干扰,检测下限均能达到0.01 mg/kg。

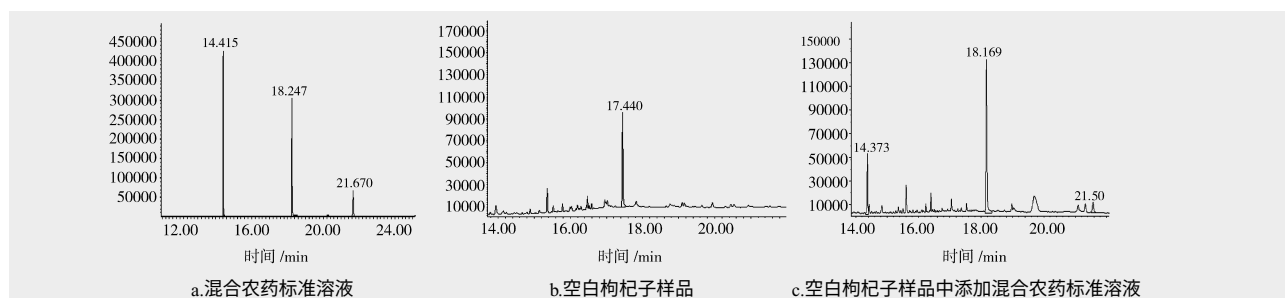


图3 总离子流图

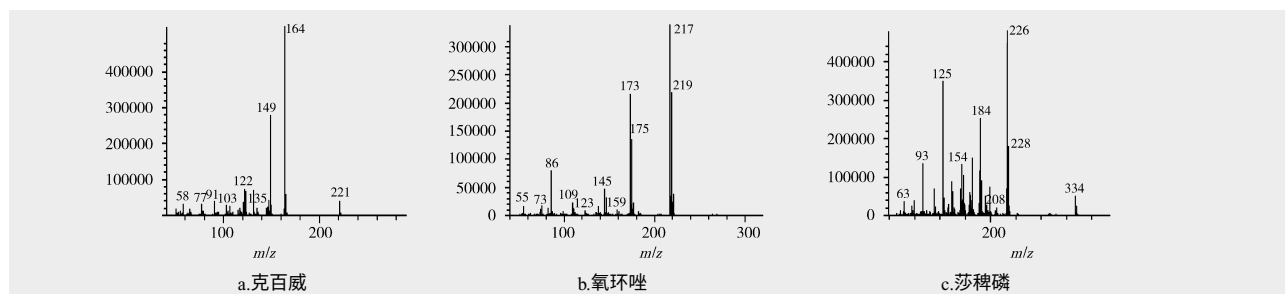


图4 全扫描质谱图

2.4 线性范围与检出限

配制莎稗磷、氧环唑、克百威质量浓度均为0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 mg/L的系列混合标准溶液,按方法规定的色谱条件进样检测,得标准曲线回归方程分别为莎稗磷 $y=217292x+252.56$ ($r=0.9999$),氧环唑 $y=1073401.73x-2765.27$ ($r=0.9999$),克百威 $y=1988628x-36759$ ($r=0.9998$),线性关系良好。莎稗磷、氧环唑和克百威的最低检出质量浓度为0.01 mg/L,最低定量质量浓度可达到0.002 mg/L。

2.5 方法的回收率与精密度

在枸杞子空白样品中加入3种农药的混合标准溶液(分别为0.01、0.05、0.1 mg/kg,3个水平),按上述前处理和检测方法测定添加回收率,每个添加水平重复10次,结

果见表2。3种农药的回收率在89.23%~97.36%,RSD小于5.92%,准确度和精密度均达到农药残留分析的要求。

表2 克百威、氧环唑及莎稗磷的回收率 ($n=10$)

农药	添加水平/(mg·kg ⁻¹)	回收率/%	相对标准偏差/%
克百威	0.01	89.23	5.92
	0.05	90.29	4.85
	0.10	91.99	4.09
氧环唑	0.01	90.67	5.75
	0.05	92.45	4.97
	0.10	93.48	3.37
莎稗磷	0.01	91.65	3.55
	0.05	94.15	3.22
	0.10	97.36	2.11

(下转第198页)

分混匀,放置1 h,按上述方法测定,5次重复,结果见表1。噻唑磷色谱图见图1~3。

表1 牛蒡中噻唑磷添加回收率测定

添加质量分数/(mg·kg ⁻¹)	平均回收率/%	相对标准偏差/%	变异系数/%
0.01	84.5	3.2	3.8
0.05	91.5	1.8	1.9
1.0	89.8	3.6	4.0

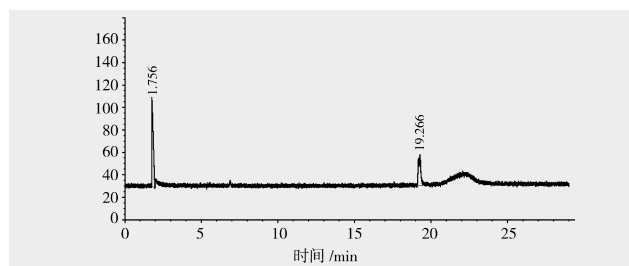


图1 噻唑磷标准色谱图

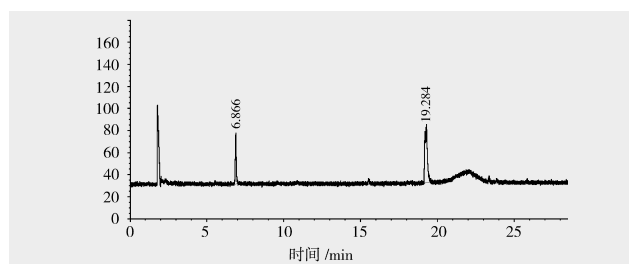


图2 牛蒡样品色谱图

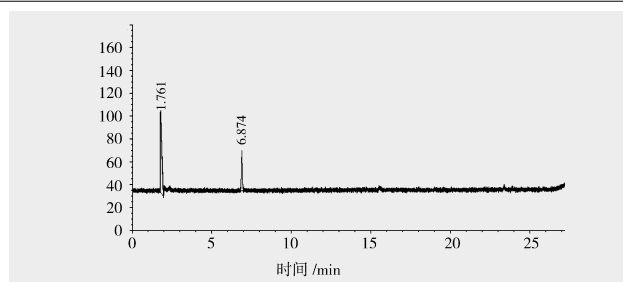


图3 牛蒡空白色谱图

3 结论

此方法噻唑磷在牛蒡中的最低检出量为 1.0×10^{-12} g,最低检出质量分数为0.01 mg/kg,平均回收率在84.5%~91.5%之间,变异系数为1.9%~4.0%,符合残留分析要求,且本方法简单,便于批量样品的处理。

参考文献:

- [1] 沈德隆, 曹伟. 噻唑磷的合成[J]. 农药, 2005, 44(5): 208-209.
- [2] 农业部农药检定所. 农药残留量实用检测方法手册[M]. 北京: 中国农业出版社, 1995.

责任编辑: 李新

(上接第190页)

3 结论

研究并建立了一种气相色谱-质谱分析枸杞子中克百威、氧环唑和莎稗磷残留的方法,该方法符合农药残留检测的要求。方法的净化效果好、灵敏度高、选择性强,解决了枸杞子这类复杂基质中农药残留检测问题,是一种实用性强的检测手段,同时可为其他农产品及食品中克百威、氧环唑和莎稗磷的检测提供参考。

参考文献:

- [1] 韩丽君, 王莉敏, 潘灿平, 等. 两种蔬菜中甲胺磷、氧乐果和克百威的残留量分析[J]. 农药学报, 2001, 3(4): 86.
- [2] 侯志广, 王秀梅, 范志先, 等. 气质法测定白菜中克百威残留量的研究[J]. 吉林农业大学学报, 2004, 26(1): 70.
- [3] 符展明, 金米聪, 金永高, 等. GC/MS法测定蔬菜中克百威残留量的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(4): 421.
- [4] 王建, 林秋萍, 雷郑莉, 等. 气相色谱-质谱法测定蔬菜中有机磷

杀虫剂和克百威的残留量[J]. 分析实验室, 2002, 21(2): 27.

- [5] 张春水, 郑琨, 何毅, 等. 中毒样中氧乐果和克百威的气质联用分析[J]. 农药科学与管理, 2003, 24(11): 12.
- [6] 石杰, 龚伟, 刘惠民, 等. 烟草中克百威和抗蚜威残留量测定[J]. 分析实验室, 2008, 27(4): 22.
- [7] 刘丹, 韩丽君, 张丽, 等. 必宁特30%可湿性粉剂中莎稗磷在水稻中的残留分析方法[J]. 农药科学与管理, 1999, 20(3): 17.
- [8] 韩丽君, 刘丹, 范志金, 等. 必宁特可湿性粉剂中莎稗磷在水稻和土壤中的残留动态研究[J]. 中国农业大学学报, 2000, 5(1): 112.
- [9] 赵梦霞. 莎稗磷及其乳油的气相色谱分析[J]. 农药, 1990, 29(2): 22.
- [10] 吕宙明, 林永, 黄琼辉, 等. 莎稗磷在稻田系统中的残留动态及最终残留分析[J]. 福建农林大学学报, 2007, 36(5): 465.
- [11] 王高升, 孙卫萍, 方路, 等. 莎稗磷-苄磺隆复配制剂的高效液相色谱分析[J]. 浙江化工, 1998, 29(4): 47.
- [12] 张耀, 刘琦. 莎稗磷的正相高压液相色谱分析[J]. 农药, 1992, 31(3): 22.

责任编辑: 李新

欧盟淘汰甲苯氟磺胺

在德国发现甲苯氟磺胺的代谢物二甲基磺酰胺可在供水过程中转化为有毒物质亚硝胺后,就提出将甲苯氟磺胺从欧盟农化品登记指令(91/414)附录I中移除的提议,欧盟食物链和动物健康常委会投了赞成票。拜耳作物科学于2008年决定在全球市场终止甲苯氟磺胺产品。欧委会于2007年设置了该有效成分的使用限制以防止地下水污染。甲苯氟磺胺于2006年被列入附录I。作为一种木材防腐剂,获得了欧盟农药产品上市指令(98/8)的批准。(ZP)