

气相色谱-质谱联用技术测定进出口食品中 氟烯草酸残留

高文惠¹, 郭春海²

(1. 河北科技大学生物科学与工程学院, 河北 石家庄 050018; 2. 河北出入境检验检疫局, 河北 石家庄 050071)

摘 要: 建立了一种气相色谱-质谱联用技术检测进出口食品中氟烯草酸类除草剂残留的方法。采用乙酸乙酯提取样品中的氟烯草酸, 凝胶渗透色谱(GPC)净化, 气相色谱-质谱联用仪测定, 外标法定量。结果表明, 本方法的线性浓度范围为 0.05~1 µg/ml, 线性相关系数为 0.9983, 平均回收率在 70.35%~95.24% 之间, 相对标准偏差在 3.22%~6.69% 之间, 说明方法的可靠性和精密度良好, 并且该方法的定量限为 5 µg/kg, 完全可以达到日本肯定列表的检测要求。

关键词: 氟烯草酸; 残留; 凝胶渗透色谱法; 气相色谱-质谱联用法

GC-MS Determination of Flumiclorac-pentyl Residues in Import and Export Foods

GAO Wen-hui¹, GUO Chun-hai²

(1. College of Biological Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China;

2. Hebei Entry and Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shijiazhuang 050071, China)

Abstract: A GC-MS method, based on a sequential procedure of extraction of flumiclorac-pentyl residues in samples with ethyl acetate, clean-up by gel permeation chromatography (GPC), GC-MS analysis and quantitative determination by external standard method, was presented for the determination of flumiclorac-pentyl residues in import and export foods. The analytical method revealed a quantification limit of 5 µg/kg and a linear range of 0.05–1 µg/ml with the linear correlation coefficient of 0.9983. The average spike recoveries at two levels of 5.0 and 50 µg/g were in the range of 70.35%–95.24%, with a relative standard deviation (RSD) of 3.22%–6.69%. This method can meet the requirements of Japanese Positive List System qualification due to its excellent figures of merit.

Key words: flumiclorac-pentyl; residue; gel permeation chromatography; GC-MS

中图分类号: TS207.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2009)20-0288-03

目前影响食品安全的一个主要因素就是食品中农药残留问题。残留农药中, 除草剂的残留问题尤为突出。我国对于某些除草剂残留的检测还处于空白或者落后状况, 例如氟烯草酸除草剂的检测。氟烯草酸除草剂在土壤中移动性小、分解快。氟烯草酸对皮肤和眼睛有中等刺激, 其在各种水果、蔬菜、粮食、谷物上应用广泛, 但是该种药物的残留对人体存在潜在的危险。日本肯定列表对此类药物做了严格规定, 其中动物制品及其内脏类、玉米、大豆、奶限量为 0.01 mg/kg, 棉籽限量为 0.1 mg/kg。为了使我国在这一领域的检测技术与国际接轨, 满足国外(特别是日本肯定列表)对我国食品中氟烯草酸残留量的最新限量要求, 提高我国创汇农

产品出口的国际竞争力, 也防止国外伪劣食品流入我国, 建立快速、简便、准确的食品中氟烯草酸残留的检测方法十分重要。目前, 针对食品中氟烯草酸残留的检测方法国内无相关报道, 国外报道极少^[1]。

最近几年用于检测农药残留的方法发展迅速, 尤其是气相色谱-质谱法(GC-MS), 它是一种灵敏度高、选择性好、特异性强的方法。目前, 国外已经将气相色谱-质谱联用技术广泛应用于多种农产品的农药残留检测^[2-4], 我国也制定了气相色谱-质谱法(GC-MS)测定水果蔬菜中农药残留量检测的标准方法^[5-6]。但这些多残留检测方法中氟烯草酸的测定底限不能满足日本肯定列表的限量要求。本实验采用的 GPC 净化、气相色谱-质

收稿日期: 2009-06-20

基金项目: 河北省博士基金项目(06547003D-3); 河北省教育厅课题(Z2005202); 河北科技大学杰出青年基金项目(2006JC-14)

作者简介: 高文惠(1963—), 女, 教授, 博士, 研究方向为食品安全与分离科学。E-mail: wenhuigao@126.com

谱法测定食品中氟烯草酸残留, 为其检测提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

1.1.1 材料与试剂

苹果、芹菜、茶、甘蓝、鸡肉、蜂蜜、小麦、生姜、牛肉均为市售产品。

氟烯草酸标准品(纯度 $\geq 98\%$) Dr Labor Ehrenstorfer-Schafers 公司; 乙腈、正己烷、丙酮、乙酸乙酯、二氯甲烷均为色谱纯。

1.1.2 仪器与设备

5973N 气相色谱-质谱联用仪、2002-02 型恒温振荡器 美国安捷伦公司; R206D 旋转蒸发器 陕西太康生物科技有限公司; PT3100 型均质器 上海恒齐商贸有限公司; KQ-500 型医用超声波清洗器 昆山市超声仪器有限公司; 氮气吹干仪 Zymark 公司; KN-70 自动平衡离心机 日本 Kubota 公司。

1.2 样品的前处理

准确称取 10g 样品, 加入 20ml 乙酸乙酯溶解, 均质 1min, 然后 3000r/min 离心 7min。将上清液转移至鸡心瓶, 在沉淀物中再加入 20ml 乙酸乙酯溶解, 均质 30s, 然后再以 3000r/min 离心 7min, 将上清液再转移至相应鸡心瓶中。再将鸡心瓶中上清液旋转蒸发至干。在蒸干的鸡心瓶中分几次加入 GPC 流动相(乙酸乙酯和正己烷体积比为 1:1 的混合溶液), 溶解振荡, 定容至 10ml, 混匀。然后经 GPC 净化, 净化液供气相色谱-质谱联用仪测定。

1.3 气相色谱-质谱条件

色谱柱: DB-5ms 石英毛细管柱(30m \times 0.25mm, 0.25 μ m); 载气: 氮气(纯度 $\geq 99.999\%$) 流速: 1.0ml/min; 色谱柱温度: 200℃保持 1min, 然后以 10℃/min 程序升温至 280℃, 保持 12min; 进样方式: 无分流进样, 1.5min 后开阀; 进样量: 1.0 μ l; 电子轰击源: 70eV; 离子源温度: 230℃; GC-MS 接口温度: 280℃。本方法定量用标准溶液采用基质标准工作溶液。

2 结果与分析

2.1 提取剂的选择和优化

试验考察了乙腈、丙酮、乙酸乙酯(色谱纯)、二氯甲烷、石油醚、正己烷作为提取剂的实验效果, 结果见表 1。可看出乙酸乙酯对样品的回收率在 70% 以上, 只是对于含油脂比较高的鸡肉等肉类产品提取效果不如乙腈好; 通过结果对比, 乙酸乙酯对多数样品提取效果较好, 故选择乙酸乙酯作为提取剂。

表 1 不同提取剂对氟烯草酸回收率的影响

Table 1 Comparison of extraction efficiency of flumiclorac-pentyl from celery, chicken, honey and ginger using various organic solvents

提取剂	回收率(%)			
	芹菜	鸡肉	蜂蜜	生姜
乙腈	42.92	80.61	58.55	49.10
丙酮	54.56	52.1	39.21	63.58
乙酸乙酯	84.62	71.22	82.61	93.86
二氯甲烷	24.58	42.44	58.33	45.85
石油醚	66.22	38.25	61.15	65.98
正己烷	46.76	55.97	30.55	72.22

2.2 净化条件的选择

由于样品基质种类较多, 涵盖了各种食品, 油脂含量高的基质在经固相萃取后, 仍然没有明显去除, 而主要干扰物质蛋白、脂肪等与分析物氟烯草酸的分子大小差异较大, 可以利用 GPC 将它们去除。这些大分子杂质在 GPC 系统中可以在分析物之前被洗脱出来。通过收集适当时段的溶液, 可以将它们与氟烯草酸分开。

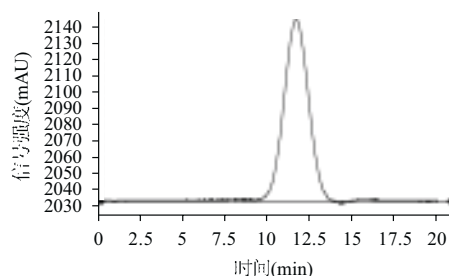


图 1 氟烯草酸经 GPC 分析的色谱图

Fig.1 GPC chromatogram of flumiclorac-pentyl

图 1 为氟烯草酸经 GPC 分析的色谱图, 从图中可以看出, 通过氟烯草酸标准溶液的 GPC 出峰情况, 选择 9.5~14min 进行收集, 结果发现 GPC 净化后, 有较强的基质增强作用, 通过基质标准溶液进行校正, 可以消除基质效应。向样品中添加 5 μ g/kg 氟烯草酸, 按 1.2 节样品前处理方法对不同基质样品进行提取, 采用 GPC 净化, 然后上机测定, 结果见表 2。从表 2 可以看出, 不同样品基质的氟烯草酸回收率在 71.22%~90.34% 范围内, 此方法的回收率较好, 且消除了样品杂质的干扰和油脂的影响。故确定 GPC 法为样品净化方法。

表 2 选择离子及相对丰度

Table 2 Selected ions and their relative abundance

被测组分	定量离子		定性离子	
选择离子(m/z)	423	308	318	280
相对丰度(%)	100	49	26	12

2.3 气相色谱-质谱条件的确定

为了提高分离效果,气相色谱分析采用程序升温操作,按1.3节色谱条件进行实验,结果各样品均得到良好分离。图2、3分别为芹菜样品空白和样品中添加氟烯草酸的选择离子总离子流图。

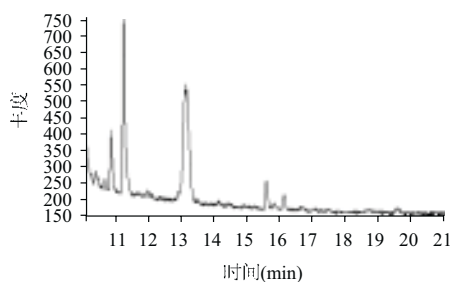


图2 芹菜空白选择离子总离子流图

Fig.2 Selected ion current chromatogram of celery blank sample

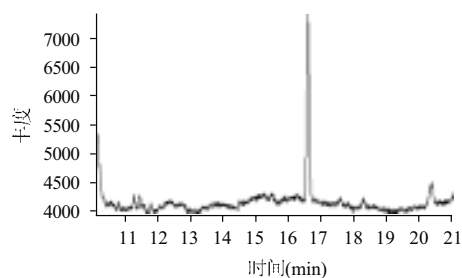


图3 添加5 µg/kg 氟烯草酸的芹菜选择离子总离子流图

Fig.3 Selected ion current chromatogram of 5 µg/kg flumiclorac-pentyl spiked celery

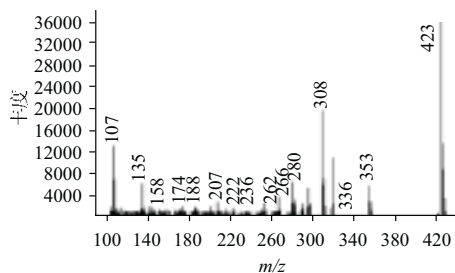


图4 氟烯草酸标准品的全扫描质谱图

Fig.4 Full scan mass spectrum of flumiclorac-pentyl standard

根据氟烯草酸的全扫描质谱图(图4)以及背景干扰情况,选择了各组分的定量及定性离子见表2。根据各组分的离子种类和各离子的相对丰度,结合保留时间,在不增加前处理步骤的情况下,可以对疑为阳性的样品进行确证。

2.4 方法的线性关系、定量限及回收率

将氟烯草酸标准储备液配制成0.05、0.10、0.20、0.50、1.00 µg/ml的系列标准工作溶液,进行GC-MS分

析,根据测定结果绘制标准曲线。结果表明氟烯草酸在0.05~1.00 µg/ml范围内呈良好的线性关系,线性相关系数为0.9983。根据添加浓度氟烯草酸的定量限为5 µg/kg。

本方法在5 µg/kg和50 µg/kg两个添加水平下,对样品进行添加回收率实验,其分析结果见表3。从表中可以看出,在两个添加水平下,不同样品中氟烯草酸的平均回收率在70.35%~95.24%之间,相对标准偏差在3.22%~6.69%之间,说明方法的可靠性和精密度良好。

表3 氟烯草酸残留在样品中添加回收率(n=6)

Table 3 Spike recovery and precision of flumiclorac-pentyl in different samples at two levels (n=6)

样品	添加浓度 5.0 µg/kg		添加浓度 50 µg/kg	
	平均回收率(%)	RSD(%)	平均回收率(%)	RSD(%)
苹果	87.25	4.99	94.32	3.22
芹菜	84.62	4.13	83.56	4.02
茶	79.80	4.41	86.60	6.33
甘蓝	90.34	6.37	95.24	4.14
鸡肉	71.22	3.30	82.21	4.98
蜂蜜	82.61	3.54	85.77	3.67
小麦	85.26	6.69	90.22	4.39
生姜	93.86	4.84	90.48	3.41
牛肉	70.35	3.22	80.35	3.69

3 结论

本研究建立了一种简便、快速、灵敏、准确的测定食品中氟烯草酸残留的检测方法。用乙酸乙酯对食品中氟烯草酸残留进行提取,经GPC净化,净化液采用气相色谱-质谱联用法测定,该方法的灵敏度高,完全可以达到日本肯定列表的检测要求。

参考文献:

- [1] HIRAHARA Y, KIMURA M, INOUE T, et al. Validation of multiresidue screening methods for the determination of 186 pesticides in 11 agricultural products using gas chromatography (GC)[J]. Journal of Health Science, 2005, 51(5): 617-627.
- [2] NGUYEN T D, HAN E M, SEO M S, et al. A multi-residue method for the determination of 203 pesticides in rice paddies using gas chromatography/mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2008, 619: 67-74.
- [3] TAJNBAHER D, ZUPANI-KRALJ L. Multiresidue method for determination of 90 pesticides in fresh fruits and vegetables using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2003, 1015: 185-198.
- [4] ALBERO B, SÁNCHEZ-BRUNET C, DLONOSO A, et al. Determination of herbicide residues in juice by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1043: 127-133.
- [5] GB/T 19649—2006 粮谷中475种农药及相关化学品残留量的测定:气相色谱-质谱法[S].
- [6] GB/T 19648—2006 水果和蔬菜中500种农药及相关化学品残留量的测定:气相色谱-质谱法[S].