

气相色谱-质谱法测定食品基质中四聚乙醛残留量

李晓娟^{1,2}, 彭涛¹, 贾然², 陈冬东¹, 代汉慧¹

(1.中国检验检疫科学研究院, 北京 100123; 2.中国农业大学理学院, 北京 100193)

摘要: 建立气相色谱-质谱法测定食品基质中四聚乙醛残留量。采用二氯甲烷-丙酮混合溶剂提取, 石墨化炭黑/氨基复合固相萃取柱净化, 气相色谱-质谱法检测大米、大豆、菠菜、番茄、洋葱、茶叶、苹果、板栗等多种植物源食品基质中四聚乙醛残留的方法。结果表明, 该方法定量限为 0.01mg/kg, 在添加 0.01~0.5mg/kg 范围内, 加标回收率为 70.5%~111.7%, 相对标准偏差为 4.4%~11%。

关键词: 四聚乙醛; 植物源食品; 残留; 气相色谱-质谱

Determination of Metaldehyde Residue in Foodstuffs by GC-MS

LI Xiao-juan^{1,2}, PENG Tao¹, JIA Ran², CHEN Dong-dong¹, DAI Han-hui¹

(1. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100123, China;

2. College of Science, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract: A gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method was developed for determining metaldehyde residue in various food matrixes including rice, soybean, spinach, tomato, onion, tea, apple and Chinese chestnut. Metaldehyde residue in samples was extracted with acetone-methylene mixture, and then the extracts were purified with LC-NH₂/Envi-carb solid phase extraction (SPE) cartridge. The limit of quantification (LOD) of the developed method was 0.01 mg/kg, and the average recoveries and relative standard deviation (RSD) for metaldehyde in samples spiked in the range of 0.01 to 0.5 mg/kg were in the range of 70.5% - 111.7% and 4.4% - 11.0%, respectively.

Key words: metaldehyde; plant-derived food; residue; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

中图分类号: TS207.53

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)16-0224-05

四聚乙醛又称密达, 多聚乙醛, 蜗牛敌, 是一种优良的杀软体动物剂, 广泛用于防治水稻、棉花、蔬菜和烟草等作物上的田螺、蜗牛和蛞蝓。我国已对该药进行了临时登记, 批准其在棉花、水稻、蔬菜等作物上使用。四聚乙醛对人畜具有中等毒性, 对鱼无毒, 不易在植物体内积累, 但有文献报道因四聚乙醛残留导致动物急性中毒。为了保障食品安全, 日本、澳大利亚、韩国等国家和地区已制定了食品中四聚乙醛最大残留限量标准, 包括粮谷、蔬菜、水果、茶叶、食用菌等多种食品基质, 其中以日本“肯定列表”制度中制订的最大残留限量标准最为严格, 在多种食品中的最大残留限量标准为 0.01mg/kg。

为评估食品中四聚乙醛残留水平和消解动态, 国内外已经相继建立了多种检测方法。据文献报道, 目前,

食品、农产品中四聚乙醛残留检测方法有气相色谱法、气相色谱-质谱法、顶空-气相色谱法、液相色谱-荧光检测器、液相色谱-串联质谱法等。如: Ainsley 等^[1]采用气相色谱-离子阱质谱对中毒动物的胃中四聚乙醛残留进行检测, 测定低限(limit of quantification, LOD)为 3~4 μg/g; 张雪燕等^[2]用盐酸将样品提取液中的四聚乙醛解聚, 再用 2,4-二硝基苯肼衍生化, 采用气相色谱-氮磷检测器(gas chromatography-nitrogen phosphorus detector, GC-NPD)对四聚乙醛衍生产物进行检测, 该方法适用于测定土壤和茶叶中四聚乙醛残留, 方法测定低限(LOD)为 0.02mg/kg。大部分研究亦采用 2,4-二硝基苯肼进行衍生化反应, 衍生产物采用气相色谱法或液相色谱法检测, 这种方法主要用于水果、蔬菜和茶叶中四聚乙醛残留检测, 前处理过程较复杂, 且测定低限

收稿日期: 2010-10-15

基金项目: 中国检科院基本科研业务费专项(2008JK003); 国家质检总局科技计划项目(2009IK319)

作者简介: 李晓娟(1978—), 女, 助理研究员, 硕士研究生, 研究方向为食品安全。E-mail: lixiaojuan2003@163.com

无法满足当前食品中四聚乙醛残留限量的要求^[3-6]。李存等^[7]采用液相色谱串联质谱法测定了蔬菜中四聚乙醛残留,方法检出限为 $1.3\mu\text{g/kg}$,定量限为 $4.0\mu\text{g/kg}$,尽管该方法灵敏度高,但是液相色谱串联质谱仪器设备昂贵,且应用不如气相色谱-质谱法普遍。

本研究采用气相色谱-质谱法检测多种植物源食品中四聚乙醛残留,对样品提取、净化和检测条件进行优化,建立适用于蔬菜、水果、粮谷、茶叶等多种植物源食品基质中四聚乙醛残留量的检测方法。本方法不需要进行衍生化反应,操作简便;方法灵敏度、准确度均符合农药残留分析要求,对多种植物源食品基质中四聚乙醛残留检测具有普遍适用性。

1 材料与amp;方法

1.1 材料、试剂与仪器

食品样品为市售有机食品。

四聚乙醛标准品(metaldehyde, CAS NO.108-62-3, 纯度大于等于99%) 德国 Dr. Ehrenstorfer 公司;水、丙酮、二氯甲烷、无水硫酸钠均为分析纯;标准溶液:用丙酮配制成 100.0mg/L 的标准储备溶液,于 $0\sim4^{\circ}\text{C}$ 避光保存。

固相萃取柱:LC-NH₂/Envi-carb($500\text{mg}/500\text{mg}$, 6mL),使用前用 6mL 二氯甲烷溶液活化,保持柱体润湿;GC/MSD 6890-5973 气相色谱-质谱联用仪(配有电子轰击电离源) 美国 Agilent 公司;振荡器 日本 Yamato 公司;旋转蒸发仪 日本东京理化器械会社;固相萃取装置 美国 Supelco 公司;氮吹仪 美国 Caliper 公司。

1.2 样品提取

对于粮谷、豆类、坚果、油籽样品,称取 10g 试样(精确到 0.01g),加入 10mL 水,静置 30min 。加入 20mL 二氯甲烷, 15mL 丙酮,振荡提取 20min , 3000r/min 离心后取上层清液经无水硫酸钠脱水,收集于鸡心瓶中。向残渣中再次加入 20mL 二氯甲烷, 15mL 丙酮,重复提取1次。用 30mL 二氯甲烷分多次洗涤残渣和无水硫酸钠,合并洗涤液于鸡心瓶中,于 35°C 水浴中减压浓缩至 $1\sim2\text{mL}$,待净化。对于茶叶样品,称取 5g 试样(精确到 0.01g),加入 5mL 水,静置 30min ,余下操作同上述提取操作。对于蔬菜和水果样品,称取 10g 试样(精确到 0.01g),加入 20mL 二氯甲烷, 15mL 丙酮,余下操作同上述提取操作。

1.3 样品净化

将样品提取液转移至固相萃取柱中,调节装置使淋洗液流速为 $1\sim2\text{mL/min}$,加入 4mL 二氯甲烷洗脱,收集洗脱液。用氮气吹扫,再用二氯甲烷定容至 5mL 。供气相色谱-质谱测定。

1.4 仪器分析

1.4.1 色谱条件

色谱柱:DB-5ms 石英毛细管柱($30\text{m}\times0.25\text{mm}$, $0.25\mu\text{m}$);升温程序: 50°C 保持 2min ,以 20°C/min 升温至 280°C ,保持 5min ;载气(He)流速 1.0mL/min ;进样口温度 150°C ;进样方式:不分流进样;进样量 $1.0\mu\text{L}$ 。

1.4.2 质谱条件

电子轰击电离源:电子能量 70eV ;传输线温度 280°C ;离子源温度 230°C ;四极杆温度 150°C ;扫描模式:选择离子扫描(selected ion mode, SIM),定性离子 m/z 45、89、117,定量离子 m/z 45。

2 结果与分析

2.1 提取溶剂的选择

四聚乙醛溶于苯、二氯甲烷、丙酮,少量溶于乙醇和乙醚,因此可以考虑采用上述有机溶剂提取。根据样品基质和化合物性质,采用了二氯甲烷-丙酮混合溶剂提取。结果表明,对于蔬菜、水果等含水量较高的样品,采用溶剂直接进行提取;对于粮谷、油籽、坚果、茶叶等含水量较低的样品,如果仅采用有机溶剂提取,需要浸泡过夜,样品处理时间较长,因此需先用水浸泡样品,再加入二氯甲烷-丙酮混合溶剂体系提取,增强溶剂穿透性,提高提取效率。

2.2 净化条件的选择

本研究比较C₁₈、LC-NH₂、PSA、GCB、Florisil 固相萃取净化方法。结果表明,ENVI-carb 可以有效净化各种色素,C₁₈、LC-NH₂、PSA 均可以去除脂肪类杂质,C₁₈和LC-NH₂对甾类化合物具有一定的净化效果。根据上述实验结果,本研究选择了ENVI-carb/LC-NH₂复合固相萃取柱进行净化。本研究选择了乙腈、乙腈-甲苯、二氯甲烷三种溶剂进行淋洗,结果表明,乙腈-甲苯和二氯甲烷洗脱时四聚乙醛均有较好的回收率,但是,考虑与样品提取溶剂相适应,并且应尽量减少溶剂替换和浓缩的操作以降低化合物的损失,本研究采用了二氯甲烷作为洗脱溶剂, 4mL 二氯甲烷洗脱可以保证四聚乙醛回收率达到90%以上。

2.3 检测条件的选择

2.3.1 色谱条件的选择

根据四聚乙醛的理化性质和相关文献报道,其在加热时缓慢解聚,超过 80°C 解聚速度加快。因此多数报道采用衍生化方法进行气相色谱分析。本研究对分析过程中可能发生解聚的条件进行研究在进样口温度的选择方面,本研究尝试多种进样口温度 80 、 100 、 120 、 150 、 180 、 220°C 和 260°C 。结果表明,随着进样口温度的不

断升高,四聚乙醛的响应值逐渐增加,并未发现明显的解聚现象(图1)。随着进样口温度提高,基质干扰逐渐增强(图2)。综合上述条件,本研究选择进样温度为150℃。在升温程序选择上,本研究选择了多种升温程序,即保证四聚乙醛避开溶剂和杂质干扰,同时色谱峰形状较好,满足定量分析要求。在本研究选择的升温程序条件下,四聚乙醛标准品的保留时间约为6.1min。

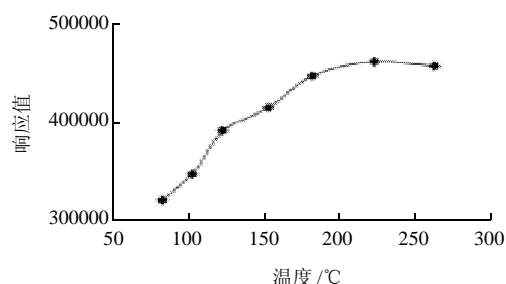
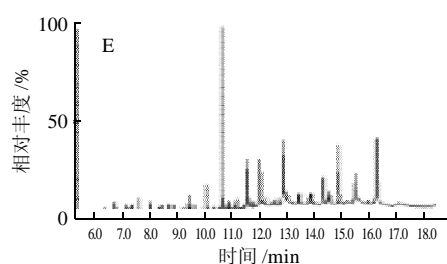
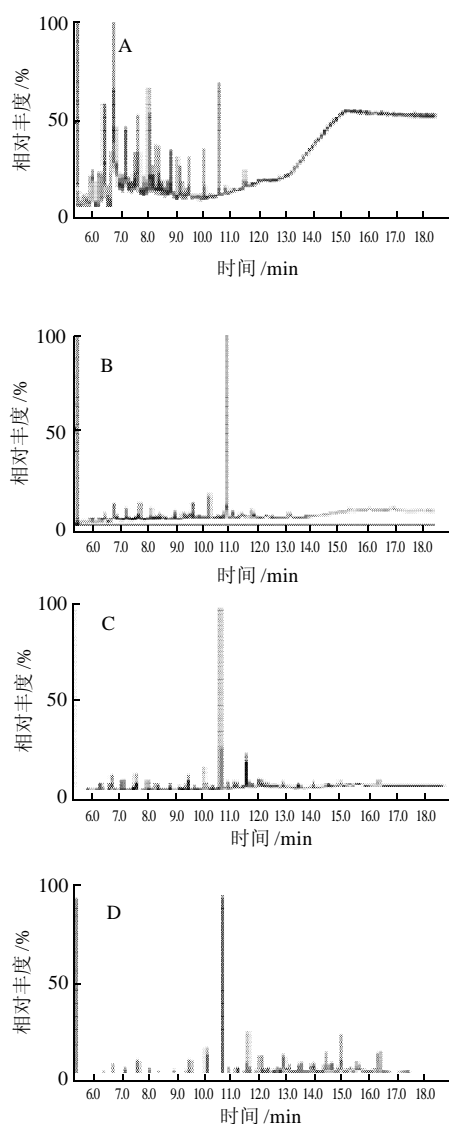


图1 不同进样口温度条件下四聚乙醛的响应值

Fig.1 Metaldehyde response versus GC-MS injection port temperature



A~E 进样温度分别为100、150、180、220℃和250℃。

图2 不同进样口温度条件下菠菜基质全扫描质量色谱图

Fig.2 Full scan mass chromatogram of spinach extract at different injection port temperatures

2.3.2 质谱条件的选择

从四聚乙醛标准品全扫描质量色谱图和NIST谱库中质谱图可知,四聚乙醛的碎片离子有 m/z 45、43、89、87、117,标准品的全扫描质谱图见图3。本研究比较标准品和不同样品基质中碎片离子,选择相对丰度较高且背景干扰较小的离子作为定性离子和定量离子,提高方法的信噪比,降低方法的检出限。本研究选择确定的定性离子为 m/z 45、89、117,定量离子为 m/z 45。气相色谱-质谱选择离子扫描质量色谱图见图4。

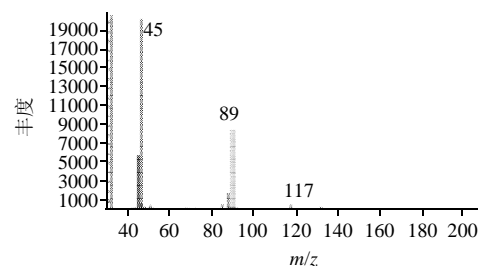
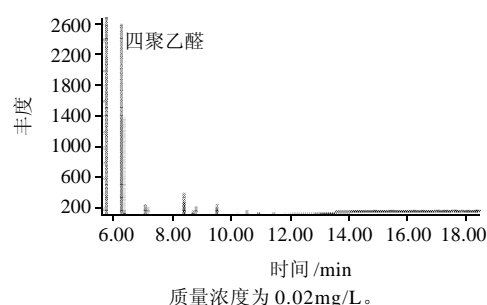


图3 四聚乙醛标准品全扫描质谱图

Fig.3 Full scan mass chromatogram of metaldehyde standard



质量浓度为0.02mg/L。

图4 四聚乙醛标准品选择离子扫描质谱图

Fig.4 Selected ion chromatogram of metaldehyde standard for ions at m/z 45, 89, 117

2.4 线性范围

在本研究确定的实验条件下对添加量范围在0.005~5.0mg/L的标准工作溶液进样测定,以定量离子峰面积对四聚乙醛质量浓度作图,得到线性回归方程为 $Y = 2.34 \times 10^5 X - 2.49 \times 10^3$,线性相关系数为0.9999。

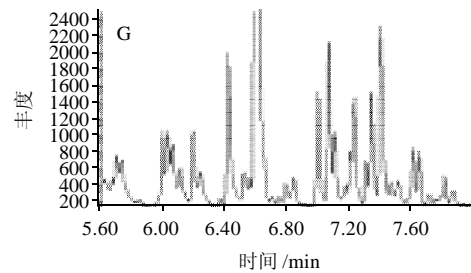
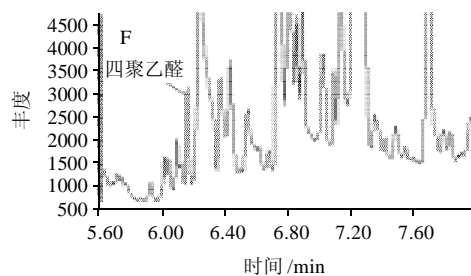
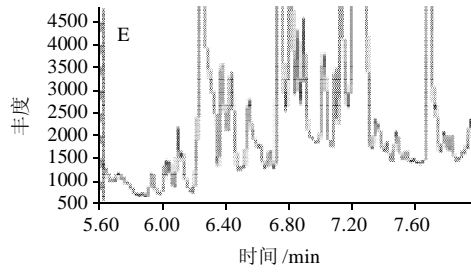
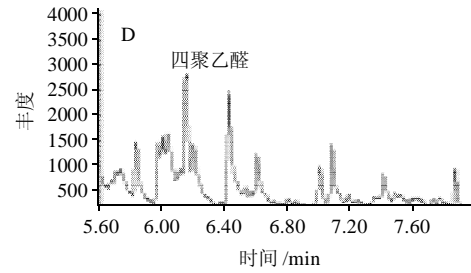
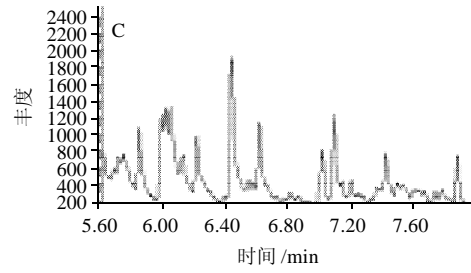
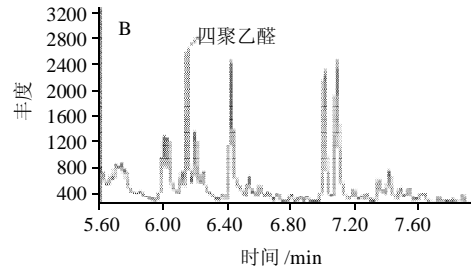
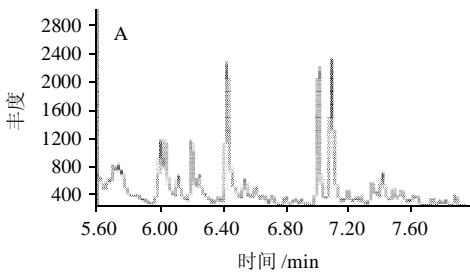
2.5 测定低限、回收率和精密度

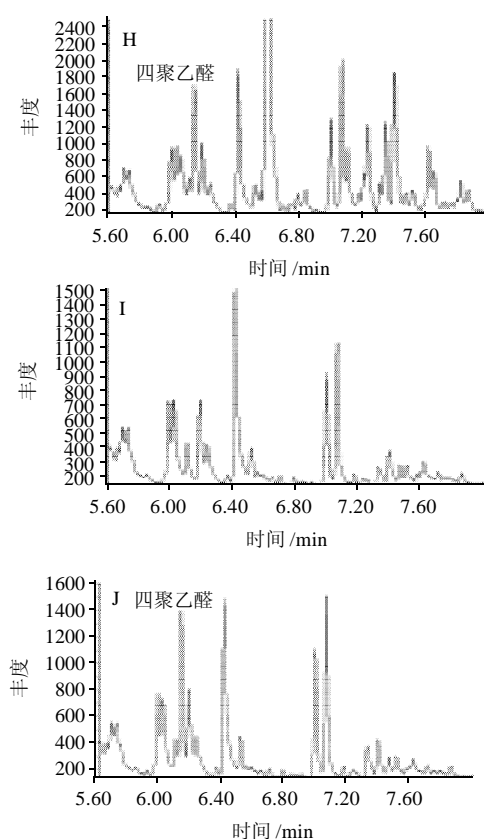
从大米、大豆、洋葱、菠菜、茶叶空白样品色谱图(图 5), 该方法对多种食品基质的净化效果较好, 在四聚乙醛色谱峰附近无干扰峰; 由图 5 可见, 采用该方法进行测定不存在基质增强效应, 以 3 倍信噪比($R_{SN}=3$)作为方法检出限(LOD), 该方法对于多种食品基质中四聚乙醛的检出限为 0.01mg/kg, 满足世界各国对于不同食品基体中四聚乙醛残留制定的最大残留限量要求。

以不含四聚乙醛残留的大米、大豆、菠菜、西红柿等样品作为基质, 测定 0.01、0.1、0.5mg/kg 3 个水平的添加回收率, 每个样品基质、每个添加水平重复测定 6 次, 计算该方法的回收率与精密度。实验结果表明, 在添加水平范围内, 多种食品基质中四聚乙醛的添加回收率在 70.5%~111.7% 之间, 相对标准偏差小于 11%(表 1)。

表 1 不同基质中四聚乙醛的添加回收率和相对标准偏差
Table 1 Recoveries and relative standard deviation (RSD) for metaldehyde in different spiked samples

样品	添加水平 / (mg/kg)	回收率 /%							回收率	相对标准
									范围 /%	偏差 /%
大米	0.01	75.9	90.0	98.6	91.9	86.8	84.5	75.9~98.6	8.7	
	0.10	88.2	95.8	95.1	80.3	98.9	93.3	80.3~98.9	7.3	
	0.50	84.3	98.4	82.0	86.0	98.9	89.5	82.0~98.9	8.1	
大豆	0.01	111.	92.0	95.1	96.7	85.1	93.5	85.1~111.7	9.2	
	0.10	83.9	91.6	82.5	92.8	86.5	96.2	82.5~96.2	6.1	
	0.50	93.9	80.8	97.7	81.6	99.0	87.9	80.8~99.0	8.8	
菠菜	0.01	78.4	83.4	87.6	96.0	92.9	84.8	78.4~96.0	7.4	
	0.10	98.3	80.6	86.0	82.3	80.7	89.5	80.6~98.3	7.9	
	0.50	95.1	92.8	90.4	87.8	86.1	99.2	86.1~99.2	5.3	
番茄	0.01	73.2	98.2	84.6	87.0	93.5	84.9	73.2~98.2	9.9	
	0.10	80.6	90.8	97.8	81.5	85.0	80.9	80.6~97.8	8.0	
	0.50	86.8	83.7	82.4	90.3	88.1	99.0	82.4~99.0	6.7	
洋葱	0.01	76.3	92.6	89.6	80.8	84.4	88.2	76.3~92.6	7.1	
	0.10	85.9	88.8	82.4	93.5	97.9	80.6	80.6~97.9	7.5	
	0.50	80.6	94.1	85.5	86.2	98.8	83.0	80.6~98.8	7.9	
茶叶	0.01	70.5	86.6	92.6	81.8	89.3	98.7	70.5~98.7	11	
	0.10	83.1	97.0	92.9	86.8	97.8	82.8	82.8~97.8	7.5	
	0.50	99.4	92.9	88.0	94.6	98.6	95.6	88.0~99.4	4.4	
苹果	0.01	72.8	91.0	85.1	80.7	95.1	82.6	72.8~95.1	9.3	
	0.10	89.2	82.5	96.7	82.7	99.1	82.3	82.3~99.1	8.5	
	0.50	89.4	98.2	80.4	92.6	92.8	93.3	80.4~98.2	6.5	
板栗	0.01	74.5	98.9	84.1	81.4	93.5	80.7	74.5~98.9	11	
	0.10	88.2	94.6	85.6	89.0	88.6	88.2	88.2~94.6	3.3	
	0.50	80.5	83.4	91.8	93.0	94.6	91.5	80.5~94.6	6.4	





A、C、E、G 和 I 分别为大米、大豆、洋葱、茶叶和菠菜空白样品质量色谱图；B、D、F、H 和 J 分别为大米、大豆、洋葱、茶叶和菠菜中四聚乙醛添加水平为 0.01mg/kg 的质量色谱图。

图 5 各种食品空白样品质量色谱图和样品添加质量色谱图
Fig.5 Mass chromatograms of blank and spiked samples of rice, soybean, spinach, tomato, onion and tea

3 结 论

本研究对多种植物源食品中四聚乙醛残留的提取、净化及检测技术进行优化，建立了残留检测方法，该方法技术指标满足残留分析要求。与同类研究相比，本研究建立的检测方法操作简便，灵敏度高，对多数植物源食品具有普遍适用性。

参考文献：

- [1] AINSLEY J, ANDREW C. Determination of metaldehyde in suspected cases of animal poisoning using gas chromatography-ion trap mass spectrometry[J]. Agric Food Chem, 1999, 47(2): 4675-4677.
- [2] 张雪燕, 代雪芳. 四聚乙醛在烟草和土壤中的残留检测与消解动态[J]. 农药学报, 2006, 8(4): 344-348.
- [3] IWATA Y, CARMAN G E. Metaldehyde residues on and in citrusfruits after a soil broadcast of a granular formulation and after a spray application to citrus trees[J]. Agric Food Chem, 1982, 30(1): 606-608.
- [4] AITZETMUELLER K, FOX J, ARZBERGER E, et al. Determination of metaldehyde residues in vegetables by HPLC[J]. Merck Analytical HPLC Application, 1984, 80: 201-203.
- [5] 农药残留量实用检测方法手册②[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 144-147.
- [6] 农药残留量实用检测方法手册③[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 174-176.
- [7] 李存, 赵莉, 杨挺, 等. 液相色谱串联质谱法测定蔬菜中四聚乙醛残留量[J]. 分析化学, 2011, 39(2): 239-242.