

◆ 环境与残留 ◆

气相色谱-质谱法快速测定葡萄中克百威残留量

韩璐¹, 黄大波²

(1. 营口理工学院 化学工程系 辽宁营口 115014 2. 营口市公安局 刑警支队 辽宁营口 115000)

摘要:建立了采用气相色谱-质谱联用技术快速、准确测定葡萄中克百威残留量的方法。样品采用液液提取,层析柱净化,气质联用仪进行分析。该方法选择性好,灵敏度高。克百威线性范围为0.02~0.5 mg/L,检出限为0.01 mg/kg,加标回收率在83.8%~90.2%之间,相对标准偏差为2.30%~4.16%。

关键词:气相色谱-质谱;葡萄;克百威;残留;测定

中图分类号:TQ 450.2⁺63 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2017.03.011

Rapid Determination of Carbofuran Residue in Grape by GC-MS

HAN Lu¹, HUANG Da-bo²

(1. Department of Chemical Engineering, Yingkou Institute of Technology, Liaoning Yingkou 115014, China; 2. Criminal Police Detachment of Yingkou Public Security Bureau, Liaoning Yingkou 115000, China)

Abstract: A rapid and accurate method for determination of carbofuran residue in grape was established by gas chromatography-mass spectrometry. The grape samples were extracted with liquid-liquid extraction, purified by chromatographic column, then determined by GC-MS. The method was sensitive with linear range of 0.02-0.5 mg/L, the determination limit was 0.01 mg/kg, and the recoveries were 83.8%-90.2%. The method had good selectivity and high sensitivity, and was suitable for analysis of carbofuran residue in grape.

Key words: GC-MS; grape; carbofuran; residue; determination

克百威别名呋喃丹,属于氨基甲酸酯类杀虫剂。因其对多种刺吸式和咀嚼式口器害虫高效,已广泛应用^[1]。但克百威高毒,在土壤中残效期长,不仅对环境造成污染,还给人健康带来威胁,目前已经被列为禁、限用农药品种名录^[2]。因此,建立一种快速有效的方法检测食品中克百威残留量,具有十分重要的意义。气相色谱-质谱联用技术具有快速、准确,选择性好,灵敏高等特点,被广泛用于农药残留测定^[3-7]。本文采用气相色谱-质谱联用技术对葡萄中克百威残留量进行了测定,测定结果准确。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

GCMS-QP2010 Plus型气质联用仪,日本岛津公司;1-14K高速离心机,德国Sigma公司;MTN-2800W-12氮吹仪,天津奥特赛恩斯仪器有限

公司;V7涡旋振荡器,美国Essenscien公司。

乙酸乙酯(色谱级)、无水硫酸钠(分析纯)、克百威标准品(1 g/L),国家环保局标准物质研究中心。层析柱(300 mm × 15 mm),由下至上填充物分别为1 g无水硫酸钠、0.1 g活性炭、1 g无水硫酸钠。

1.2 色谱条件

RxiTM-1ms弹性石英毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm);进样口温度 220℃;载气(He气, ≥99.999%)流量:1 mL/min;进样方式:分流进样;分流比 30:1;程序升温:100℃(1 min) $\xrightarrow{20^\circ\text{C}/\text{min}}$ 260℃(3 min);离子源(EI)温度 200℃;传输线温度 230℃;质量扫描范围(m/z) 40~500。

1.3 溶液配制

克百威标准品储备液:准确移取1 mL克百威标准品(1 g/L)于100 mL容量瓶中,用乙酸乙酯定容,

收稿日期:2017-03-19

作者简介:韩璐(1983—),女,辽宁省营口市人,实验师,主要从事污染物分析检测研究。E-mail:174033726@qq.com

得10 mg/L克百威标准品储备液。置冰箱中冷藏保存,有效保存时间1个月。

克百威标准品工作液:取上述储备液用乙酸乙酯分别稀释为0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.5 mg/L系列质量浓度的克百威标准品工作液,用于标准曲线的绘制。

1.4 样品前处理

称取葡萄样品10 g,置于组织搅碎机中搅碎后,转移全部匀浆于100 mL具塞锥形瓶中,加入6~10 g无水硫酸钠,搅拌成干沙状,加入乙酸乙酯20 mL,振荡提取30 min。将振荡后的匀浆液用布氏漏斗减压抽滤,滤液过已填充好的层析柱,用20 mL乙酸乙酯冲洗层析柱,将全部滤液转入50 mL离心管中,40℃水浴蒸发近干,用1 mL乙酸乙酯振荡提取后,离心取上清液进样,供GC-MS分析。

2 结果及讨论

2.1 总离子流图及质谱检索结果

在空白葡萄样品中添加克百威标准品,经液液提取处理后,按照选定色谱条件进样检测,得到加标葡萄样品的总离子流图(图1)。通过质谱谱库检索得出其特征离子碎片峰质谱图与标准谱图相吻合(图2),且相对丰度一致。说明本方法用于检测葡萄样品中克百威残留是可行的。

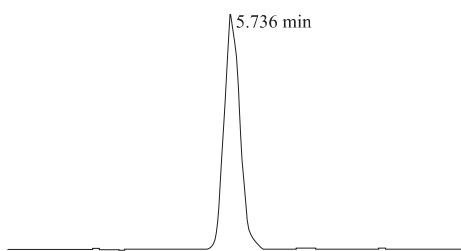


图1 空白葡萄样品添加克百威标准品总离子流图

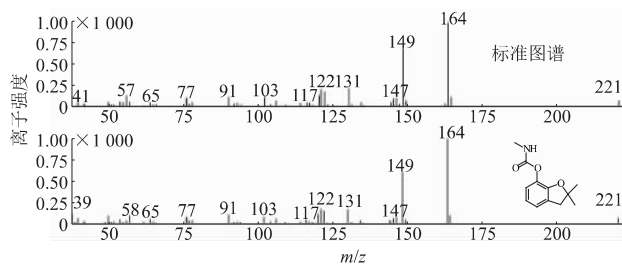


图2 克百威特征离子碎片峰质谱检索图

2.2 线性相关性及其检出限

将各质量浓度的克百威标准品工作液按照选定的实验条件进行分析测定,并以克百威峰面积为纵坐标,质量浓度为横坐标,绘制标准曲线。在

0.02~0.5 mg/L范围内,克百威质量浓度与峰面积呈良好的线性关系,线性方程为 $y=634\ 775x+493.41$,相关系数为0.999 4。

向空白葡萄样品中添加适量的克百威标准品工作液,使得样品中克百威质量分数为0.01 mg/kg,按照上述前处理方法对样品进行处理,并测定。此时信噪比大于3,且检测浓度满足GB 2763—2014对水果中克百威最大残留限量低于0.02 mg/kg的要求^[8]。故将0.01 mg/kg定为本方法的检出限。

2.3 回收率测定

分别向空白葡萄样品中添加不同体积的克百威标准品工作液,使得添加水平分别为0.02, 0.04, 0.06 mg/kg,测定回收率,平行测定4次,结果见表1。

表1 回收率测定

添加水平/(mg·kg ⁻¹)	平均回收率/%	相对标准偏差/%
0.02	83.8	3.75
0.04	90.2	4.16
0.06	88.6	2.30

2.4 样品的测定

购买不同市售葡萄样品3份,按照选定的色谱条件进行测定。所购葡萄中克百威均为未检出,符合国标GB 2763—2014对水果中克百威最大残留限量0.02 mg/kg的要求。

3 结论

建立了使用气相色谱-质谱联用仪快速测定葡萄中克百威残留量的方法。该方法样品提取过程简便快捷,测定结果准确可靠,并且方法的线性范围宽,灵敏度高,选择性好,可用于葡萄中克百威的定性定量分析,具有实用价值。

参考文献

- [1] 冯晓青,汪怡,王芹,等.凝胶渗透色谱-高效液相色谱法测定食用菌中咪喃丹农药残留[J].分析仪器,2016(5):6-9.
- [2] 杨丽莉,胡恩宇,母应锋,等.水中咪喃丹气相色谱-质谱的测定方法研究[J].中国环境监测,2007,23(2):16-19.
- [3] Chatterjee N S, Utture S, Banerjee K, et al. Multiresidue Analysis of Multiclass Pesticides and Polyaromatic Hydrocarbons in Fatty Fish by Gas Chromatography Tandem Mass Spectrometry and Evaluation of Matrix Effect[J]. Food Chemistry, 2016, 196: 1-8.
- [4] Mol H G, Tienstra M, Zomer P. Evaluation of Gas Chromatography-Electron Ionization-Full Scan High Resolution Orbitrap Mass Spectrometry for Pesticide Residue Analysis[J]. Analytica Chimica

(下转第44页)

的谷物田禾本科杂草除草剂带来了发展机遇。

唑啞草酯高效、广谱,起效快,对环境影响小,对作物和后茬安全。该产品应用适期宽,与其他除草剂相容性好,可与大多数麦田阔叶杂草除草剂桶混或复配使用,以一次性解决麦田所有杂草。唑啞草酯为ACCase抑制剂,具有全新的化学结构,因作用位点上的差异,它与其他ACCase抑制剂类除草剂无交互抗性,是目前防除麦田抗性杂草的重要利器。

唑啞草酯不仅应用于谷物,而且在非作物领域也拥有很大的市场,而且后者或将成为唑啞草酯区别于其他除草剂的重要发展领域。

唑啞草酯自上市以来,其市场基本呈现增长态势,并仍处于上升通道。2015年,唑啞草酯的全球销售额为4.00亿美元,2010—2015年的复合年增长率为11.7%。

2019年3月10日,唑啞草酯在中国的化合物专利到期,这是一个值得国内企业重点关注并开发的麦田禾本科杂草除草剂。

参考文献

- [1] Tomlin C D S. The e-Pesticide Manual [DB/CD]. 16th ed. Brighton: British Crop Production Council, 2012: 694.
- [2] 柏亚罗. 最年轻的“单项冠军”——先正达麦田除草剂唑啞草酯(爱秀) [J]. 农药快讯, 2016 (17): 26-28.
- [3] Enigma Marketing Research. New Off-Patent/Generic Agrochemicals-Post 2015 [R]. Agrochemical Consultancy Company, 2014.
- [4] Phillips McDougall AgriService. Products Section—2014 Market [R]. Phillips McDougall—Agriservice, 2015.
- [5] 农业部农药检定所. 中国农药信息网 [EB/OL]. [2013-04-22]. <http://www.chinapesticide.gov.cn/hysj/index.jhtml>.

- [6] 柏亚罗. 唑啞草酯等其他除草剂跑赢大盘 [J]. 农药快讯, 2016 (14): 34-36.
- [7] 肖文祥, 孟继枝, 杨祚斌, 等. 50 g/L唑啞草酯EC防除大麦田藨草效果评价 [J]. 中国农学通报, 2015, 31 (17): 86-89.
- [8] 世界农化网. 先正达唑啞草酯除草剂爱秀®: 小麦田难除杂草的克星 [EB/OL]. [2017-04-08]. <http://cn.agropages.com/News/News-Detail---10782.htm>.
- [9] 赵平. 2015年全球农药市场概况及发展趋势 [J]. 农药快讯, 2017 (6): 36-39.
- [10] Phillips McDougall AgriService. Crop Section—2015 Market [R]. Phillips McDougall—Agriservice, 2016.
- [11] EPA. Search by Product: pinoxaden [EB/OL]. [2017-04-03]. https://iaspub.epa.gov/apex/pesticides/f?p=105:6:::NO::P6_XCHEMIC-AL_ID:3425.
- [12] Phillips McDougall AgriService. Companies Section Part 1 [R]. Phillips McDougall—Agriservice, 2015.
- [13] Phillips McDougall AgriService. Industry Overview—2015 Market [R]. Phillips McDougall—Agriservice, 2016.
- [14] 世界农化网. 加拿大批准Axial Xtreme登记 [EB/OL]. [2017-04-08]. <http://cn.agropages.com/News/NewsDetail---3070.htm>.
- [15] European Commission. EU Pesticides Database: Pinoxaden [EB/OL]. [2017-04-02]. <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=activesubstance.detail&language=EN&selectedID=1711>.
- [16] 万琴. 除草剂唑啞草酯的合成研究 [J]. 现代农药, 2015, 14 (2): 25-27.
- [17] Muehlebach M, Glock J, Maetzel T, et al. Herbicidally Active 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxopyrazoline Derivatives: US, 6410480 [P]. 2002-06-25.

(责任编辑:顾林玲)

(上接第 39 页)

- Acta, 2016, 935: 161-172.
- [5] Hengel M, Lee P. Community Air Monitoring for Pesticides-part 2: Multiresidue Determination of Pesticides in Air by Gas Chromatography, Gas Chromatography-mass Spectrometry, and Liquid Chromatography-mass Spectrometry [J]. Environmental Monitoring & Assessment, 2014, 186 (3): 1343-1353.
- [6] Mousavi M, Arefhosseini S, Alizadeh Nabili A A, et al. Development of an Ultrasound-assisted Emulsification Microextraction Method for the Determination of Chlorpyrifos and Organochlorine

Pesticide Residues in Honey Samples Using Gas Chromatography with Mass Spectrometry [J]. Journal of Separation Science, 2016, 39 (14): 2815-2822.

- [7] 黄梦莹, 王娜, 郭欣妍, 等. 固相萃取-气相色谱-串联质谱法同时测定人体尿液中4种有机磷农药代谢物 [J]. 分析化学, 2016, 44 (5): 723-730.
- [8] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 中华人民共和国农业部. GB 2763—2014 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.

(责任编辑:柏亚罗)

欢迎订阅 2017 年《现代农药》和《农药快讯》