# ◆ 残留与环境 ◆

# 气相色谱-串联质谱法测定到手香中 四聚乙醛残留量

于艳丽.刘雨田.李 婧\*

(上海杉达学院,上海 201209)

摘要:建立气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)法检测到手香中四聚乙醛的残留量。到手香样品粉碎后采用1%乙酸水溶液十乙腈(体积比10:15)提取,经HLB SPE固相萃取小柱净化,DB-5MS色谱柱分离,外标法定量。结果表明,在质量浓度 $0.01\sim1.00$  mg/L,方法线性关系良好,相关系数为0.999 7。在质量分数 $0.006\sim0.060$  mg/kg,方法平均回收率为88.13 % $\sim93.35$ %,相对标准偏差(RSD)为0.81% $\sim2.19$ %(n=6)。四聚乙醛检出限为0.002 mg/kg,定量限为0.006 mg/kg。此方法简便快捷、灵敏度高、稳定性好,适用于到手香中四聚乙醛残留量的检测。

关键词:气相色谱-串联质谱;四聚乙醛;到手香;残留;检测

中图分类号:TQ 450.2+63 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2024.04.011

#### Determination of metaldehyde residue in patchouly by GC-MS/MS

YU Yanli, LIU Yutian, LI Jing\*

(Shanghai Sanda University, Shanghai 201209, China)

**Abstract:** A method for the determination of metaldehyde residues in patchouly was developed by GC-MS/MS. The crushed samples were extracted with acetic acid 1% aqueous solution and acetonitrile (volume ratio of 10:15), purified by HLB SPE column, performed on DB-5MS column, and quantified by external standard method. The results showed that at the concentration of 0.01-1.00 mg/L, the linear relationship was good, and the correlation coefficient was 0.999 7. At the concentration of 0.006-0.060 mg/kg, the average recoveries were 88.13%-93.35%, the relative standard deviation ranged from 0.81% to 2.19% (n=6). The limit of detection (LOD) and the limit of quantification (LOQ) were 0.002 mg/kg and 0.006 mg/kg, respectively. The method was simple, rapid, sensitive, and suitable for the deteremination of metaldehyde residues in patchouly.

Key words: GC-MS/MS; metaldehyde; patchouly; residue; detection

到手香,又名藿香、左手香,是一种药食同源物质,具有清热解毒、行气化湿、消炎止痛以及镇咳祛痰平喘的功效[1-3]。到手香喜光,可全日照培养,也较耐阴。在阳光充足的环境中,到手香的肉质叶片生长厚实,但是当光照不足时,叶片会变扁而薄。到手香喜温暖怕寒冷,适宜生长及保存温度为25~30℃,冬季需要在5~10℃保存。在5℃以下,到手香会生长不良,易发生冻害现象。到手香生长环境非常适

合蜗牛等软体动物的生长繁殖,导致其生长受到蜗牛的严重威胁。四聚乙醛对软体动物具有很强的引诱力,散发一种特殊香气,当螺类、蜗牛等软体动物接触后,体内乙酰胆碱酯酶大量释放,体内黏液遭到破坏,从而使得它们迅速脱水,出现神经麻痹,导致其中毒死亡[45]。四聚乙醛原药具有中等毒,其制剂产品低毒,且对农作物安全[68]。尽管如此,国内外均有四聚乙醛导致的人畜中毒案例报道[910]。四聚乙

收稿日期:2023-12-12;修回日期:2024-04-03

基金项目:上海"晨光计划"项目(18CGB02)

作者简介:于艳丽(1982—),女,硕士,副教授。研究方向:食品安全检测。E-mail:ylyu@sandau.edu.cn

通信作者:李婧(1988—),女,博士。研究方向:功能性食品理化分析检测。E-mail:lij@sandau.edu.cn

现代农药 第23卷第4期

醛在施用后可在到手香中残留,通过食品或药品途径被摄入人体,也会最终威胁人类健康。

我国制定的GB 2763—2021《食品中农药最大残留限量标准》规定了四聚乙醛在谷物类产品,如玉米和糙米中的最大残留限量为0.2 mg/kg;水果类产品,如猕猴桃和火龙果中的最大残留限量为0.1 mg/kg;蔬菜类产品,因种类不同,最大残留限量差别较大,为0.5~10 mg/kg;对于药用植物,只规定了石斛干制品中最大残留限量为0.5 mg/kg,鲜制品为0.2 mg/kg。目前,我国尚未对四聚乙醛在其他药用植物,如到手香中的残留限量做出具体规定,也无与之对应的检测残留量的标准方法。为保障食品、药品安全,保障消费者健康,探讨并建立四聚乙醛在到手香中的残留检测方法具有实际意义。

目前针对四聚乙醛分析检测的文献报道不多, 主要检测方法包括气相色谱法(GC)[II-I3]、高效液相 色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS)[I4-I5]以及气相色 谱-串联质谱法(GC-MS/MS)[I6-I8],测定的主要基质 为水、水产品、果蔬等。本文采用气相色谱-串联质谱 法(GC-MS/MS)对到手香中四聚乙醛残留进行分 析,对样品提取溶液的选择以及净化方式进行优化, 建立适用于到手香中四聚乙醛残留量的检测方法。

## 1 材料与方法

#### 1.1 试剂与材料

四聚乙醛标准品(98.9%),上海市农药研究所有限公司;乙腈(色谱纯),上海星可高纯溶剂有限公司;甲醇(色谱纯),上海阿达玛斯试剂有限公司;乙酸、氯化钠(分析纯)。到手香购自安徽亳州药材交易中心。

## 1.2 仪器与设备

7890B-7000D 气 相 色 谱 - 串 联 质 谱 仪 (GC-MS/MS)、DB-5MS色谱柱 (30 m×0.25 mm, 0.25  $\mu$ m),美国安捷伦公司;ST-40离心机,赛默飞世尔科技 (中国) 有限公司;HSC-24B氮吹仪,天津市恒奥科技发展有限公司;Vortex 3000振荡器,德国Wiggens公司;AB265-S型电子天平(感量0.000 01 g),瑞士Mettlrer Toledo 公司。

HLB SPE固相萃取小柱 (200 mg, 6 mL), $C_{18}$ 固相萃取小柱,GCB/NH<sub>2</sub>石墨化炭氨基复合小柱,分散固相萃取净化管 (无水硫酸镁900 mg、N-丙基乙二胺300 mg、十八烷基硅烷键合硅胶300 mg、硅胶300 mg、石墨化炭黑90 mg),安捷伦科技 (中国) 有

限公司。

#### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 样品前处理

到手香经粉碎机粉碎(过3号筛),准确称取到手香粉末5g(精确至0.0001g)于50mL聚苯乙烯具塞离心管中,加入10mL1%乙酸水溶液,浸润,振荡提取5min后静置30min,再加入15mL乙腈,置振荡器上剧烈振荡(500次/min)5min,离心(4000r/min)5min,分取上清液于另一50mL聚苯乙烯具塞离心管中。下层沉淀物重复上述操作再提取1次,将2次得到的上清液合并,加入5g氯化钠。

将合并后上清液剧烈振荡 (500次/min) 5 min,静置待溶液分层后,移取上清液至离心管中,置于氮吹仪上于40℃水浴浓缩至近干。将浓缩液用乙腈复溶多次,并通过HLB SPE固相萃取小柱 (200 mg,6 mL),过滤后收集净化液,用乙腈稀释定容至1 mL,过滤至进样小瓶中,待检测。

#### 1.3.2 标准曲线

准确称取0.01 g(精确至0.000 01 g) 四聚乙醛标准品,用乙腈溶解并定容于100 mL棕色容量瓶中,制成100 mg/L四聚乙醛标准储备液。用乙腈将标准储备液稀释成质量浓度为0.01、0.05、0.10、0.20、0.50、1.00 mg/L的系列标准工作溶液,供上机分析。

## 1.3.3 气相色谱条件

升温程序: 50 ℃保持1 min,以20 ℃/min升至125 ℃,15 ℃/min升至220 ℃,30 ℃/min升至280 ℃;进样口温度:280 ℃(辅助加热温度);进样量: 1 μL;色谱柱流量: 1.0 mL/min。

#### 1.3.4 质谱条件

电子轰击(ED)离子源;离子源温度:230℃;电离能量:70 eV;四级杆温度:150℃;溶剂延迟:4 min。 多反应监测(MRM)条件:定量离子对为89.0>45.0,驻留时间50 ms,碰撞能量15 eV;定性离子对为117.0>45.0,驻留时间50 ms,碰撞能量10 eV<sup>[15]</sup>。

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 提取剂的选择与优化

四聚乙醛难溶于水,可溶于部分有机溶剂,如甲醇、乙腈、乙醚和丙酮等。在提取到手香粉末中四聚乙醛时,对比了以甲醇和乙腈2种常规溶剂为提取试剂后的加标回收率,试验结果见表1。乙腈、甲醇提取回收率均低于80%。进一步试验发现在加入乙腈提取之前,预先加入1%乙酸水溶液进行浸润、振荡提

取,回收率显著上升。对比了1%乙酸水溶液+乙腈(体积比15:15)、1%乙酸水溶液+乙腈(体积比10:15)、1%乙酸水溶液+乙腈(体积比5:15)3种

不同体积比对回收率的影响。结果显示,1%乙酸水溶液+乙腈(体积比10:15)为提取剂,回收率最高。故选择此溶液为提取剂。

表 1	提取剂对四聚乙醛回收率的影响

H ID 건I			T 14 F1 16 77 10 /	DCD/0/				
提取剂	1	2	3	4	5	6	- 平均回收率/%	RSD/%
甲醇	65.3	60.29	63.27	69.28	65.18	63.49	64.47	4.61
乙腈	70.32	72.32	73.45	72.62	72.54	73.84	72.52	1.69
1%乙酸水溶液+乙腈(体积比15:15)	87.32	85.62	86.21	84.38	86.25	85.29	85.85	1.16
1%乙酸水溶液+乙腈(体积比10:15)	92.63	91.34	93.37	93.27	92.49	92.39	92.58	0.79
1%乙酸水溶液+乙腈(体积比5:15)	85.12	83.25	84.67	82.19	84.29	84.81	84.06	1.33

### 2.2 净化柱的选择

选用4种比较常见的净化小柱——C<sub>18</sub>固相萃取小柱,GCB/NH<sub>2</sub>(石墨化炭氨基复合小柱),HLB SPE 固相萃取小柱(200 mg,6 mL)以及QuEChERS净化管,即预先装有净化材料的分散固相萃取净化管(无水硫酸镁900 mg、N-丙基乙二胺300 mg、十八烷

基硅烷键合硅胶300 mg、硅胶300 mg、石墨化炭黑90 mg),对比经不同小柱净化后四聚乙醛的平均回收率以及相对标准偏差(RSD),试验结果如表2所示。HLB SPE固相萃取小柱(200 mg,6 mL)净化后,四聚乙醛的回收率最高。因此,确定选用HLB SPE固相萃取小柱(200 mg,6 mL)作为净化柱。

表 2 4 种净化方式对四聚乙醛回收率的影响

14 (L++)			77 14 EUR \$ 10/	DCD/0/				
净化柱	1	2	3	4	5	6	平均回收率/%	RSD/%
C <sub>18</sub> 固相萃取小柱	73.28	74.52	74.19	73.58	76.16	72.37	74.02	1.74
GCB/NH <sub>2</sub>	70.24	73.24	71.54	69.28	68.49	68.77	70.26	2.61
HLB SPE	90.24	93.27	91.59	91.26	92.73	93.43	92.09	1.37
QuEChERS 净化管	81.37	83.24	83.74	82.49	83.76	84.67	83.21	1.38

#### 2.3 优化结果与《药典》标准方法的比较

为了验证此次改变后的前处理试验步骤是否为试验步骤优化后的结果,将优化后的试验数据与按照《中华人民共和国药典》(2020版 四部 2341 农药残留量检测法 第五法药材及饮片(植物类)中禁用农药多残留测定法)中的快速样品处理法(QuEChERS法)试验步骤得出的数据进行比较。

对提取剂进行比较。将优化后的提取剂(10 mL 1%乙酸水溶液、15 mL乙腈)与《中华人民共和国药典》中的提取剂(15 mL 1%乙酸水溶液、15 mL乙腈)进行对比。当选用10 mL 1%乙酸水溶液与15 mL乙腈作为提取剂时,其平均回收率更高,方法的准确度更好。

对净化方式进行比较。将优化后的净化方式 HLB SPE固相萃取小柱(200 mg,6 mL)与《中华人 民共和国药典》中的净化方式(预先装有净化材料 的分散固相萃取净化管)进行对比。当采用HLB SPE 固相萃取小柱(200 mg,6 mL)作为净化方式时,其 平均回收率更高,方法的准确度更好。

经过一系列的试验对比,最终选用了10 mL 1% 乙酸水溶液与15 mL乙腈作为测定到手香中四聚乙醛残留的提取剂,选择HLB SPE固相萃取小柱(200 mg,6 mL)作为净化方式。优化后的方法与《中华人民共和国药典》中QuEChERS法相比,优化后方法的数据更加准确。因此,可以选用优化后的方法进行到手香中四聚乙醛的残留检测。

## 2.4 方法专属性验证

为考察方法的专属性,分别将四聚乙醛标准品、到手香加标样品及到手香阳性样品按本方法处理后上机测定。结果表明,四聚乙醛峰形尖锐,保留时间稳定,目标峰出峰位置附近无对检测造成干扰的相邻峰。四聚乙醛在样品中没有受到其他物质的干扰,分离条件符合要求,方法的专属性满足要求。

#### 2.5 标准曲线、定量限和检出限

以系列标准工作溶液质量浓度为横坐标,对应的峰面积为纵坐标,制作标准曲线。得到线性回归方

现代农药 第23卷第4期

程y=5~097x+711.0,相关系数0.999~7。四聚乙醛在质量浓度 $0.01\sim1.00~mg/L$ 时,线性关系良好。

空白样品中添加标样溶液,以信噪比(S/N)大于3的质量分数为检出限,以信噪比(S/N)大于10的质量分数为定量限。试验得到四聚乙醛的检出限为0.002 mg/kg,定量限为0.006 mg/kg。

#### 2.6 加标回收率测定

向空白样品添加3个水平的目标物,各添加水

平分别进行6次平行试验,加标回收率、平均回收率和相对标准偏差的计算结果如表3所示。结果表明,在3个添加水平下(1倍定量限、2倍定量限和10倍定量限)测得的四聚乙醛的回收率为84.32%~95.41%,平均加标回收率为88.13%~93.35%,RSD为0.81%~2.19%。

方法准确度高,重复性好,满足到手香中四聚 乙醛日常检测需求。

表 3	不同加标水平对回收率的影响

添加水平/(mg/kg) -			平均回收率/%	RSD/%				
	1	2	3	4	5	6	十均凹収率/%	KSD/70
0.006	87.35	88.29	88.76	84.32	90.48	86.66	88.13	0.81
0.012	92.34	90.42	91.22	89.39	88.98	93.55	91.33	1.06
0.060	93.39	91.28	95.37	94.05	93.28	95.41	93.35	2.19

### 3 结论

我国的中药材文化有着数千年的悠久历史,底 蕴十分丰富。中药材不仅为我国人民的健康起着重 要的保障作用,其国际地位也越来越高,并且越来 越受到重视和认可。但是,随着中药材需求量的增 加,种植面积不断增加,中药材病虫害发生普遍,而 防治技术的研究与应用一直是中药材生产的薄弱 环节,缺少专用药剂及技术,导致了中药材中农药 残留现象不断发生,甚至出现严重超标现象。因此, 在中药材生产过程中,全面了解农药的使用情况, 以及对农药在中药材中的残留进行检测尤其重要。

本研究以《中华人民共和国药典》中快速样品处理法(QuEChERS法)为基础,优化了前处理步骤中提取剂以及净化方式。结果显示,本方法检测效率较高,结果准确,操作简便,易于推行,适用于到手香中四聚乙醛残留量的检测。

#### 参考文献

- [1] 陈博君. 藿香从药柜到餐桌[J]. 百科知识, 2023(17): 28-34.
- [2] 吴文博. 藿香与佩兰: 可"闻"可"饮"祛暑湿[J]. 中医健康养生, 2023, 9(8): 35-36.
- [3] 王玲, 刘浩, 卓菊. 到手香挥发油镇咳祛痰平喘作用研究[J]. 现代中医药, 2018, 38(4): 113-115; 118.
- [4] ABOBAKR Y, GAD A F, ABOU-ELNASR H S, et al. Contact toxicity and biochemical impact of metaldehyde against the white garden snail *Theba pisana* (Muller, 1774)[J]. Pest Management Science, 2021, 77(7): 3208-3215.
- [5] JAVIER L, JOSE C, RAMON C. The effects of repeated applications of the molluscicide metaldehyde and the biocontrol nematode *Phasmarhabditis hermaphrodita* on mollusks, earthworms, nematodes, acarids and collembolans: a two-year study

in north-west Spain[J]. Pest Management Science, 2003, 59(11): 1217-1224

- [6] 谢芳. 保护地小白菜上蜗牛和蛞蝓的防治药剂筛选[J]. 中国植保导刊, 2023, 43(10): 83-85.
- [7] 徐德进,徐广春,徐鹿,等.四聚乙醛加工含量及浓度对甘蓝蜗牛防效的影响[J]. 现代农药, 2021, 20(6): 56-59.
- [8] 刘迎, 陈青, 梁晓, 等. 海口羊山地区金钗石斛主要蜗牛和蛞蝓防治药剂筛选试验[J]. 热带农业科学, 2021, 41(4): 60-65.
- [9] 徐国民, 孙明, 顾卫国. 四聚乙醛急性中毒一例[J]. 中华急诊医学杂志, 2021, 30(3): 381-382.
- [10] NICOLA B. Molluscicide toxicosis in dogs[J]. Companion Animal, 2022, 27(5): 1-8.
- [11] ANA F, AMANDA M, RAYANNE H, et al. Fatal metaldehyde poisoning in a dog confirmed by gas chromatography [J]. BMC Vet Res, 2020, 16(1): 376-379.
- [12] SAJEWICA M M P M . Determination of metaldehyde in different commercial pesticide formulations using green analytical procedure and gas chromatography flame ionization detection [J]. Acta Chromatographica, 2018, 31(4): 286-290.
- [13] 鲍群. 气相色谱内标法测定杀螺颗粒剂中的四聚乙醛[J]. 四川化工, 2016, 19(5): 38-40.
- [14] 马琳, 唐伟, 陈建波, 等. QuEChERS-液相色谱串联质谱法测定复杂基质蔬菜中四聚乙醛残留量[J]. 上海农业学报, 2015, 31 (4): 40-45.
- [15] 张玉梅, 李俊, 何钰, 等. HPLC-MS/MS法测定水中四聚乙醛含量 [J]. 生物化工, 2020, 6(5): 6-8.
- [17]秦德萍,杨乾展. 分散固相萃取-同位素内标-气相色谱串联三重四极杆质谱法测定水产品中四聚乙醛残留量[J]. 环境化学, 2022, 41(11): 3824-3827.
- [18] 郑三燕, 陈珞洛, 李小东, 等. QuEChERS-气相色谱串联三重四极杆质谱法测定铁皮石斛中四聚乙醛[J]. 中国卫生检验杂志, 2021, 31(14): 1684-1686; 1690.

(编辑:顾林玲)