

固相萃取 - GC/MS 法测定蔬菜水果中烯酰吗啉残留量

王惠云¹, 张爱美², 刘永波^{1,*}

(1. 青岛市城市排水监测站, 山东 青岛 266002; 2. 德祥科技有限公司山东办事处, 山东 青岛 266021)

摘要:采用固相萃取 - 气相色谱 - 质谱联用法测定蔬菜水果中烯酰吗啉残留, 优化了试验条件。方法在 0.100 mg/L ~ 5.00 mg/L 范围内线性良好, 最低检出限为 0.002 0 mg/kg, 实际样品测定的 RSD 4.6%, 基质加标回收率为 86.0% ~ 96.0%。

关键词:烯酰吗啉; 固相萃取; 气相色谱 - 质谱联用法; 蔬菜; 水果

中图分类号: O657.7⁺1 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2009)05-0049-03

Determination of Dimethomorph Residue in Vegetables and Fruits by SPE/GC/MS

WANG Hui-yun¹, ZHANG Ai-mei², LIU Yong-bo^{1,*}

(1. Qingdao Municipal Drainage Monitoring Center, Qingdao, Shandong 266002, China;

2. Tegment Technology Co., Ltd. Shandong Branch, Qingdao, Shandong 266021, China)

Abstract: Dimethomorph residue in vegetables and fruits was detected by GC/MS with solid phase extraction. The experimental conditions were optimized to produce the following results: good linearity in the range from 0.100 mg/L to 5.00 mg/L, the detection limits 0.002 0 mg/kg, the RSDs of samples test 4.6%, the spiked recoveries of matrix from 86.0% to 96.0%.

Key words: Dimethomorph; SPE; GC/MS; Vegetable; Fruit

烯酰吗啉 (Dimethomorph) 又称安克, 是一种肉桂酸衍生物, 其化学名称为 (E, Z) - 4 - [3 - (4 - 氯苯基) 3 - (3, 4 - 二甲氧基苯基) 丙烯酰] 吗啉, 分子式为 C₂₁H₂₂CNO₄, 分子质量为 387.9, 有 Z 和 E 两种异构体^[1]。烯酰吗啉对藻状菌的霜霉和疫霉属真菌有独特作用, 对农作物发生的霜霉病和疫霉病有特效, 广泛应用于葡萄、苹果、西红柿、马铃薯、黄瓜、白菜等作物。目前, 国内尚无烯酰吗啉的标准分析方法, 文献报道主要有气相色谱法^[2]、液相色谱法、液 - 质联用法^[3-4], 而液相色谱法前处理复杂, 成本较高。国外文献 [5-6] 有报道用气相色谱 - 质谱联用法 (GC/MS) 检测啤酒和干啤酒花中烯酰吗啉残留, 但尚未用于蔬菜水果。今采用固相萃取 (SPE) - GC/MS 法测定蔬菜水果中烯酰吗啉残留, 操作简便, 定性准确, 回收率高, 重现性好。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6890GC/5973MSD 气质联机, 配 7683B 自动进样器和 G1701DA 化学工作站, 美国 Agilent 仪器有限公司; IKA T18 basic 均质器, 广州仪科实验室技术有限公司; 固相萃取柱: Cleanert Pesticarb - SPE 1 000 mg 6 mL, Cleanert Florisil - SPE 1 000 mg 6 mL, 德祥科技公司; 氮吹仪 (自制); 六孔水浴锅; LD4 - 2 型离心机, 北京医用离心机厂; SBS 5200 型超声清洗器, 必能信超声 (上海) 有限公司; 食品加工器; AE - 200 型电子天平, 瑞士梅特勒公司; 0.22 μm 滤膜, 上海市新亚净化器件厂。

烯酰吗啉标准品 (纯度 99.3%), 购自德国 Sigma - Aldrich 公司; 乙腈、丙酮、二氯甲烷、正己

收稿日期: 2008 - 11 - 26; 修订日期: 2009 - 05 - 19

作者简介: 王惠云 (1972—), 女, 山东青岛人, 工程师, 学士, 从事有机污染物分析工作。

*通讯作者: 刘永波

烷, 色谱纯, 德国 Merck 公司, 浓缩 200 倍后进 GC, 检验应无干扰峰; 无水硫酸钠、无水硫酸镁, 分析纯, 于 550 ~ 600 烘 4 h, 存放在干燥器中; 氯化钠, 分析纯, 于 350 烘 6 h, 存放在干燥器中。

1.2 仪器分析条件

1.2.1 GC 条件

色谱柱: DB - 35ms 35% 二苯基 - 65% 二甲基硅氧烷毛细管柱 (30.0 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 载气 He (99.999%), 流量 1.0 mL/min; 进样口温度 280; 进样方式为脉冲不分流进样, 138 kPa, 1.0 min; 柱温 200, 以 25 /min 升至 290 (保持 20.0 min), 再升至 295 (保持 5.4 min), 共 29.0 min; 进样体积 2 μL; 保留时间分别为 17.57 min (Z) 和 19.05 min (E)。

1.2.2 MS 条件

离子源: EI (70 eV); 离子源温度 230; 四极杆温度 150; 接口温度 295; 采集方式为 SM; 溶剂延迟 5.0 min; 调谐方式为自动调谐。

1.3 试验方法

准确称取 15.00 g 在食品加工器中加工好的样品于 50 mL 聚四氟乙烯离心管中 (事先加入 3 g ~ 4.5 g 氯化钠), 加入 30 mL 乙腈, 在均质器中高速均质 2 min。将均质好的样品罐放入离心机中, 以 4 000 r/min 离心 10 min 后, 吸取乙腈相过玻璃漏斗, 漏斗上铺有滤纸, 滤纸上放 3 g ~ 5 g 无水硫酸钠和无水硫酸镁混合物 (质量比为 1:2)。准确量取 10 mL 乙腈相溶液, 放入 50 mL 烧杯中, 于 80 水浴蒸气加热, 杯内缓缓通入氮气流吹动, 蒸发近干, 加入 2 mL 二氯甲烷。将 Florisil SPE 柱和 Pesticarb SPE 柱串联, 先用 5 mL 丙酮/正己烷混合溶液 (体积比为 3:17) 活化, 再用 5 mL 二氯甲烷淋洗, 当溶剂液面到达柱吸附层表面时, 立即将烧杯中用 2 mL 二氯甲烷溶解的样品加入 SPE 柱, 并用 15 mL 离心管接收洗脱液, 靠重力过柱, 逐滴流下。如果流量过慢, 则适当增加正压, 使溶液成滴连续流下。用 5 mL 丙酮/正己烷混合溶液 (体积比为 3:17) 冲洗烧杯, 当液面到达柱吸附层表面时, 加到柱上洗脱, 重复上述操作。将收集的洗脱液放入氮吹仪 (水浴温度 60), 缓缓蒸发至近干, 用二氯甲烷准确定容至 1.0 mL, 过 0.22 μm 滤膜后 GC/MS 分析。

2 结果与讨论

— 50 —

2.1 提取剂的选择^[7-8]

农药残留检测, 提取剂的选择非常关键。分别以乙酸乙酯、正己烷、乙腈为提取剂, 试验结果表明, 用乙酸乙酯和正己烷提取, 分离效果不好, 用乙腈提取时分离很好。该试验选择乙腈为提取剂。

2.2 SPE 柱的优点

使用 SPE 柱克服了液-液萃取及一般柱层析的缺点, 使萃取、净化一步完成。该试验将 Florisil SPE 柱和 Pesticarb SPE 柱串联使用, 有效消除了基质干扰和色素带来假阳性的影响, 而且节省有机溶剂, 最大限度地减少了对环境造成的二次污染。未过 SPE 柱与过 SPE 柱白菜基质的对比见图 1 与图 2, 由图可见, 使用 SPE 柱后, 背景干扰明显降低。

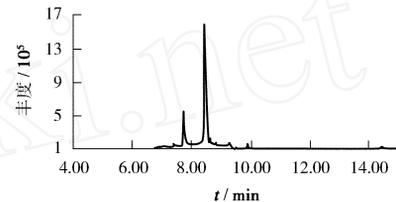


图 1 白菜的总离子流色谱峰 (未过 SPE 柱)

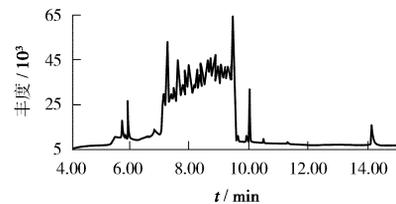


图 2 白菜的总离子流色谱峰 (过 SPE 柱)

2.3 定性与定量离子的选择

选择定性与定量离子时应考虑以下几点: 特征性高, 质量数高, 对称性高且重现性好, 与柱流失碎片离子不同。鉴于以上条件, 该试验选择 165、301、303、387 作为烯酰吗啉的 SM 离子, 其中 301 为定量离子, 其余 3 个为定性离子。烯酰吗啉总离子流色谱峰及烯酰吗啉 (Z) 和烯酰吗啉 (E) 质谱峰见图 3—图 5。

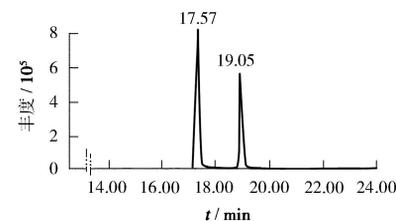


图 3 烯酰吗啉总离子流色谱峰

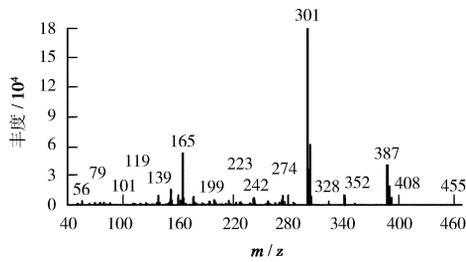


图 4 烯酰吗啉 (Z) 质谱峰

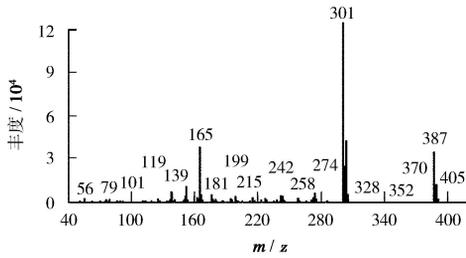


图 5 烯酰吗啉 (E) 质谱峰

2.4 标准曲线绘制

准确称取烯酰吗啉标准品 50.00 mg, 置于

10 mL容量瓶中,用二氯甲烷定容后作为母液,于冰箱内保存。将母液用二氯甲烷稀释配制成为 0.100 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L标准溶液系列,取 1.0 μL进样分析,以峰面积为纵坐标、质量浓度为横坐标,绘制标准曲线,回归方程为 $Y = 1.92 \times 10^5 X - 1.97 \times 10^3$, $r = 0.9999$ 。计算烯酰吗啉质量浓度时,对异构体加和计算。

2.5 最低检出限

最低检出限 (LOD)是在色谱图上可清楚确认分析目标物色谱峰的下限,通常为噪音的 3倍 ($S/N = 3$)。Agilent化学工作站装有计算 LOD的软件,通过宏命令自动计算该方法中烯酰吗啉的 LOD为 0.0020 mg/kg

2.6 精密度与加标回收试验

向不同基质样品分别添加 0.100 mg/L ~ 1.00 mg/L烯酰吗啉标准溶液,平行测定 6次,结果见表 1。

表 1 精密度与加标回收试验结果

样品	加标量		测定值				测定均值		平均回收率	RSD
	m / μg		m / μg				m / μg		%	%
白菜	0.100	0.086	0.093	0.092	0.091	0.084	0.092	0.090	90.0	3.7
	0.500	0.44	0.40	0.43	0.45	0.46	0.46	0.44	88.0	4.6
	1.00	0.98	0.95	0.94	0.98	0.95	0.96	0.96	96.0	1.7
苹果	0.100	0.087	0.084	0.085	0.092	0.083	0.086	0.086	86.0	3.2
	0.500	0.47	0.46	0.45	0.45	0.44	0.47	0.46	92.0	2.4
	1.00	0.96	0.94	0.95	0.90	0.91	0.92	0.93	93.0	2.4

3 结语

采用固相萃取 - GC/MS法测定蔬菜水果中烯酰吗啉残留,与传统的气相色谱法和高效液相色谱法相比,具有快速方便、回收率和灵敏度高优点,采用 SM方式有效消除了基质干扰带来的假阳性,且最低检出限低于欧盟、美国、日本、韩国、联合国粮农组织 (FAO)及世界卫生组织 (WHO)规定的最大残留^[9],适用于常规实验室农残分析。

[参考文献]

[1] 农业部农药检定所. 农药残留量实用检测方法手册 (第三卷) [M]. 北京: 中国农业出版社, 2005.
 [2] 何强, 郭新东, 李畅方, 等. 土壤中烯酰吗啉残留量的气相色谱分析 [J]. 广州化工, 2006, 34 (4): 67 - 68.
 [3] 杨建湘, 黄超群, 熊莉莉. 烯酰吗啉原药的高效液相色谱分析

[J]. 精细化工中间体, 2003, 33 (4): 49 - 51.
 [4] JAP-150, 烯酰吗啉检测方法 [S].
 [5] HENGEL M J, SH BAMOTO T. Gas chromatographic-mass spectrometric method for the analysis of dimethomorph fungicide in dried hops [J]. Agri Food Chem., 2000, 48 (12): 5824 - 5828.
 [6] HENGEL M J, SH BAMOTO T. Method development and fate determination of pesticide-treated hops and their subsequent usage in the production of beer [J]. Agri Food Chem., 2002, 50 (12): 3412 - 3418.
 [7] 刘永波, 张明霞, 薛瑞芳, 等. GC - MS法测定蔬菜水果中八氯二丙醚 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19 (1): 28 - 30.
 [8] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 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]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
 [9] 林维宣. 各国食品中农兽药残留限量规定 [M]. 大连: 大连海事大学出版社, 2002.