

气相色谱-质谱法测定植物源性食品中残留的联苯菊酯

董振霖*, 杨春光, 薛大方, 张华一, 庞艳华

(辽宁出入境检验检疫局, 辽宁 大连 116610)

摘要 :建立了气相色谱-质谱检测 8 种植物源性食品中联苯菊酯残留量的方法。粮谷类样品采用乙腈提取、凝胶渗透色谱(GPC)结合 Florisil 固相萃取柱净化,蔬菜类样品采用乙酸乙酯提取、Florisil 固相萃取柱净化,然后采用气相色谱-质谱测定,选择离子监测模式检测。方法的检出限为 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ($S/N = 10$);在 0.005 ~ 0.5 mg/L 范围内呈现良好的线性关系,相关系数为 0.999 9;在 0.005、0.04 和 0.1 mg/kg 3 个添加水平下,联苯菊酯的添加回收率在 74% ~ 99% 之间,相对标准偏差(RSD)小于 13%。该方法灵敏度高,净化效果良好,能有效地消除复杂基质带来的干扰,可以作为日常样品中联苯菊酯残留量的检测和确证方法。

关键词 :凝胶渗透色谱;固相萃取;气相色谱-质谱法;联苯菊酯;植物源性食品

中图分类号 :O658 文献标识码 :A 文章编号 :1000-8713(2009)01-0082-04 栏目类别 :研究论文

Determination of bifenthrin residue in plant-based foods using gas chromatography-mass spectrometry

DONG Zhenlin*, YANG Chunguang, XUE Dafang, ZHANG Huayi, PANG Yanhua

(Liaoning Enter-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Dalian 116610, China)

Abstract : A method was established for the determination of bifenthrin residue in 8 plant-based foods using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The grain was extracted by acetonitrile and cleaned up with gel permeation chromatography (GPC) combined with a Florisil solid-phase extraction (SPE) cartridge, while the vegetables and fruits were extracted by ethyl acetate and cleaned up only with a Florisil SPE cartridge. Most of the lipids in the extract for the grain were eliminated by GPC, prior to SPE cleanup. The cleaned extract was analyzed by GC-MS with electron impact (EI) source in selective ion monitoring (SIM) mode. The detection limit was 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ($S/N = 10$). There was a good linearity within the range of 0.005 - 0.5 mg/L with the correlation coefficient of 0.999 9. The recoveries were between 74% - 99% with the relative standard derivations of less than 13% at the spiking levels of 0.005, 0.04 and 0.1 mg/kg.

Key words : gel permeation chromatography (GPC); solid-phase extraction (SPE); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); bifenthrin; plant-based foods

联苯菊酯属于拟除虫菊酯类农药,可以作为高效杀虫剂、杀螨剂使用。其主要防治对象为禾谷类作物、棉花、果树、观赏植物和蔬菜上的鞘翅目、双翅目、半翅目、同翅目、鳞翅目和直翅目害虫,也可防治某些害螨^[1]。联苯菊酯和其他拟除虫菊酯类农药一样,属于高效低毒农药,但残留在作物上的联苯菊酯仍然能引起人畜中毒,严重危害人的健康。世界各国及组织(美国、欧盟、国际食品法典委员会(CAC)等)都对联苯菊酯制定了严格的限量标准^[2],特别是 2006 年 5 月 29 日以后日本肯定列表

制度的实行,联苯菊酯在各种食品中的限量标准就有 221 项。联苯菊酯是我国目前使用比较广泛的农药之一,其残留量的检测方法研究具有一定的实际应用价值。目前,联苯菊酯检测方法全部为气相色谱法(GC)^[3-8],无法对食品中残留的联苯菊酯进行确证,并且研究对象仅为蔬菜和水果。本文对包括粮谷、蔬菜和水果等植物源性食品中联苯菊酯残留量的检测进行了系统研究,采用气相色谱-质谱法(GC-MS)进行检测和确证。针对粮谷和蔬菜、水果基质中主要成分的差异,在样品处理过程中采用了

* 通讯联系人:董振霖,工程师,主要从事农兽药残留检测技术研究。Tel : (0411) 87519951, E-mail : dzl1974@sina.com.

基金项目:国家质检总局基金资助项目(No. 2006B425).

收稿日期:2008-07-04

不同的净化方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 6890-5973i 型气相色谱-质谱仪,配电子轰击源(美国 Agilent 公司);AcuuPrep 型凝胶渗透色谱仪(美国 J2 Scientific 公司)。弗罗里硅土小柱(Florisil, 1 g/6 mL, 美国 Supelco 公司)。针筒式过滤膜(PTFE, 0.45 μm , 美国 Agilent 公司)。

乙腈、环己烷、乙酸乙酯和正己烷均为分析纯。联苯菊酯标准品:纯度 $\geq 98\%$ (Sigma 公司)。

1.2 GC-MS 条件

1.2.1 GC 条件

DB-5MS 石英毛细管柱:30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm ;载气:氦气,恒流流速为 1.0 mL/min;柱温升温程序:初始温度 60 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,以 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升至 270 $^{\circ}\text{C}$,保持 10 min;进样口温度:260 $^{\circ}\text{C}$;接口温度:280 $^{\circ}\text{C}$;不分流进样,进样量:1 μL ,0.75 min 打开吹扫阀。

1.2.2 MS 条件

四极杆温度:150 $^{\circ}\text{C}$;离子源温度:230 $^{\circ}\text{C}$;电子能量:70 eV;数据采集模式:选择离子监测(SIM),选择离子(相对丰度)为 m/z 181(100%),166(28%),422(1%)。

1.2.3 GPC 条件

GPC 柱填料:S-X₃, 22 g;流动相:环己烷-乙酸乙酯(体积比为 1:1),流速 5.0 mL/min;定量管:5.0 mL。

1.3 标准储备溶液和标准工作溶液的配制

准确称取(精确至 0.1 mg)适量的联苯菊酯标准品,用正己烷配成质量浓度为 1 000 mg/L 的标准储备溶液,于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存。根据需要用正己烷将标准储备溶液稀释成适当浓度的标准工作溶液。

1.4 样品处理

1.4.1 提取

粮谷样品 称取试样 10 g(精确到 0.1 g)于 100 mL 离心管中,加入 50 mL 乙腈,均质器中高速均质 3 min,于 4 000 r/min 速率下离心 10 min。将上清液转移至鸡心瓶中,并在 50 $^{\circ}\text{C}$ 水浴上减压浓缩至干;残留物中准确加入 10 mL 环己烷-乙酸乙酯(体积比为 1:1)溶液溶解残渣,供 GPC 净化。

蔬菜、水果样品 称取试样 5 g(精确到 0.1 g)于 100 mL 离心管中,加入 50 mL 乙酸乙酯,均质器中高速均质 3 min,于 4 000 r/min 速率下离心 10 min。将上清液转移至鸡心瓶中,并在 50 $^{\circ}\text{C}$ 水浴上减压浓缩至干,供 SPE 净化。

1.4.2 净化

GPC 净化 用针筒式过滤膜过滤“1.4.1”节中得到的粮谷提取液,并通过凝胶渗透色谱仪净化,收集 50~70 mL 馏分,在 50 $^{\circ}\text{C}$ 水浴上减压浓缩至干,供 SPE 净化。

SPE 净化 用 3 \times 2 mL 正己烷将上述制备的粮谷或蔬菜、水果残渣转移至弗罗里硅土小柱中,再加入 10 mL 正己烷淋洗 SPE 柱,然后用 8 mL 3% 乙酸乙酯-正己烷溶液洗脱。收集洗脱液,并在 50 $^{\circ}\text{C}$ 水浴上减压浓缩至干,用 5 mL 正己烷溶解残留物并定容,供 GC-MS 测定。

2 结果与讨论

2.1 提取溶剂的选择

蔬菜和水果由于不含有油脂,在净化过程中不必考虑去除油脂的问题,只要选择一种合适的溶剂能有效提取联苯菊酯即可。由于该类样品的水分含量较高,因此适宜选择一种与水不互溶(如果互溶,还需额外加一步再萃取农药的步骤)、极性适中且毒性尽可能小的溶剂。乙酸乙酯是最佳的选择,所以确定乙酸乙酯为蔬菜和水果样品的提取溶剂。由于联苯菊酯的极性很弱,而粮谷类样品的油脂含量较高,因此选择一种既对联苯菊酯有较好的提取效率又能尽可能少地提取油脂的溶剂对后续的净化有着重要的意义。文献[3-13]中提取其他拟除虫菊酯农药使用的是乙酸乙酯、正己烷、丙酮、乙腈等溶剂,而这些溶剂对联苯菊酯的提取效率也较好,但这些溶剂对于高油脂含量食品中的油脂提取量完全不同。经试验证明采用乙腈提取高油脂含量食品中的联苯菊酯,对油脂的提取量最少(乙腈提取油脂量大约为 0.6 g/mL)。一般 GPC 的除油量为 0.5~1.0 g,用乙腈提取后经 GPC 再净化,可以非常有效地将油脂除掉,为后续的进一步净化提供了更多的选择,所以本实验确定对于粮谷类样品采用乙腈为提取溶剂。

2.2 淋洗和洗脱条件的确定

由于联苯菊酯极性较弱,在 Florisil 柱上的保留不是很强,所以选择弱洗脱剂正己烷为淋洗液。在 Florisil 柱上用联苯菊酯标准溶液进行淋洗实验,用 20 mL 正己烷淋洗,每 5 mL 收集一个馏分,进行 GC-MS 检测,在 20 mL 正己烷中未发现联苯菊酯流出。为了节约溶剂和提高效率,确定正己烷淋洗体积为 10 mL。此步淋洗的目的是让联苯菊酯尽可能地保留在 Florisil 柱上,而用正己烷将非极性的干扰杂质尽可能地淋洗下来。

再用 3% 乙酸乙酯-正己烷对上述 Florisil 柱洗

脱联苯菊酯,每 2 mL 收集一个馏分,进行 GC-MS 分析,发现联苯菊酯在第 3~6 mL 被洗脱下来,考虑到实验的重复性和再现性,确定 3% 乙酸乙酯-正己烷洗脱体积为 8 mL。

2.3 选择离子的确定

按“2.2”节确定的淋洗和洗脱条件进行实验发现,对于玉米样品基质,收集的 8 mL 洗脱液中仍然存在干扰被测组分测定的杂质。为了进一步排除杂质的干扰,本文首先通过 GC-MS 全扫描模式,对空白玉米样品进行鉴定,鉴定出干扰杂质为亚油酸,而且峰形拖尾非常严重,联苯菊酯正好在其拖尾部分出峰,这表明该杂质的极性和联苯菊酯比较相近,通过净化柱固定相和淋洗液的变化都没有办法将杂质去除。本文通过改变选择离子来降低亚油酸杂质的干扰,最终确定最佳的选择离子为 m/z 181, 166, 422, 从而得到联苯菊酯良好的峰形和良好的定量重复性。

2.4 线性关系和检出限

用正己烷将标准储备溶液稀释成不同浓度的标准工作溶液,使其质量浓度分别为 0.005, 0.01, 0.02, 0.2 和 0.5 mg/L,在“1.2”节条件下进行测定,以质量浓度 x 为横坐标,峰面积 y 为纵坐标做标准曲线,得到的线性方程为 $y = 4 \times 10^6 x - 14 173$,相关系数为 0.999 9,说明在 0.005~0.5 mg/L 范围内两者呈良好的线性关系。按信噪比(S/N)为 10 确定检出限,其值为 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 联苯菊酯标准溶液、玉米空白样品和添加 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 联苯菊酯标准溶液的玉米空白样品的选择离子流图见图 1。

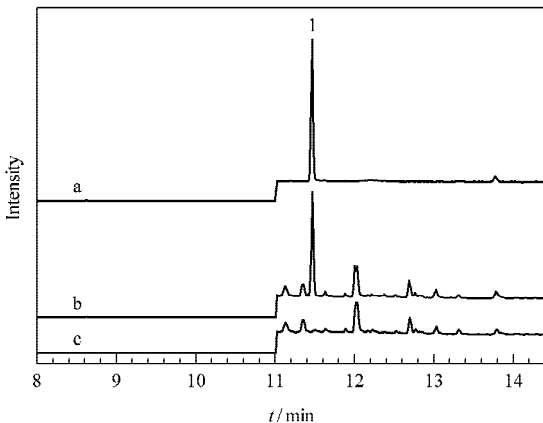


图 1 (a) 5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 联苯菊酯标准溶液、(b) 添加 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 标准品的玉米样品和 (c) 空白玉米样品的选择离子流色谱图

Fig. 1 Chromatograms of (a) bifenthrin pesticide standard of 5 $\mu\text{g}/\text{L}$, (b) maize sample spiked with bifenthrin pesticide standard of 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and (c) blank maize sample in SIM mode

1. bifenthrin.

2.5 回收率和精密度

取玉米(干品)、欧芹、苹果、大蒜、洋葱、大葱、萝卜和蘑菇 8 种样品,在 3 个不同添加水平下对联苯菊酯进行添加回收率实验,每个添加水平重复测定 6 个样品,计算平均回收率和相对标准偏差(RSD),结果见表 1。从分析结果看,添加回收率均在 74%~99% 范围内,RSD 小于 13%。空白样品实验也无杂质峰干扰,说明本方法适用于粮谷、蔬菜和水果等植物源性样品的检测。

表 1 植物源食品中联苯菊酯的添加回收率($n=6$)
Table 1 Spiked recoveries of bifenthrin residue in plant-based foods ($n=6$)

| Sample | Spiking level/ (mg/kg) | Range of recovery/% | RSD/ % |
|-------------------------|---------------------------|------------------------|-----------|
| Maize (dry) (玉米(干品)) | 0.005 | 78.3-91.2 | 7.8 |
| | 0.04 | 77.2-91.5 | 7.7 |
| | 0.1 | 78.1-96.4 | 6.8 |
| Parsley (欧芹) | 0.005 | 76.2-88.7 | 7.6 |
| | 0.04 | 74.5-86.9 | 8.9 |
| | 0.1 | 76.0-94.2 | 9.2 |
| Apple (苹果) | 0.005 | 75.7-86.0 | 4.7 |
| | 0.04 | 79.9-86.8 | 3.9 |
| | 0.1 | 76.8-92.3 | 7.4 |
| Garlic (大蒜) | 0.005 | 75.9-88.2 | 5.8 |
| | 0.04 | 78.3-91.6 | 8.1 |
| | 0.1 | 76.7-89.1 | 6.4 |
| Onion (洋葱) | 0.005 | 76.6-93.1 | 8.9 |
| | 0.04 | 82.6-93.7 | 7.0 |
| | 0.1 | 80.0-93.2 | 7.3 |
| Shallot (大葱) | 0.005 | 86.7-95.9 | 5.8 |
| | 0.04 | 81.8-96.7 | 6.8 |
| | 0.1 | 79.1-93.2 | 6.9 |
| Radish (萝卜) | 0.005 | 82.0-94.6 | 6.2 |
| | 0.04 | 80.3-88.8 | 6.1 |
| | 0.1 | 80.1-97.2 | 9.3 |
| Mushroom (蘑菇) | 0.005 | 76.0-86.7 | 5.6 |
| | 0.04 | 77.1-85.5 | 6.5 |
| | 0.1 | 78.9-98.8 | 12.3 |

2.6 样品测定

用本文建立的方法检测了实际样品 109 批,分别为香菇、滑子蘑、平菇和姬菇等菌类食品 57 批,盐渍菜花和水煮菜花 21 批,大豆 9 批,盐水蕨菜 15 批,松茸干片 7 批,但从这些样品中均未检出联苯菊酯。

3 结论

本文建立了植物源性食品中联苯菊酯残留量的 GC-MS 检测和确证方法。对粮谷、蔬菜和水果等不同基质的净化和检测进行了较系统的研究,针对不同的基质采用不同的净化方法,净化效果良好,灵敏

度高,结果准确、可靠,适用于实验室对日常检测样品中联苯菊酯的定量和定性分析。针对粮谷中油脂含量高的特点,采用了提取加净化两种解决办法,并对净化后仍然存在的干扰杂质使用 GC-MS 进行全扫描定性鉴定杂质成分,从而达到了有针对性地解决干扰杂质的难题。

参考文献:

- [1] Wu Y N. Present knowledge in food safety. Beijing :Chemical Industry Press (吴永宁. 现代食品安全科学. 北京:化学工业出版社), 2003
- [2] Lin W X. The compilation of residue limit standards for pesticides and veterinary drugs in foodstuffs in the world. Dalian : Dalian Maritime University Press (林维宣. 各国食品中农药兽药残留限量规定. 大连:大连海事大学出版社), 2002
- [3] Zhu M Y, Li M Q, Zhao Q Y, et al. Chinese Journal of Zhengzhou Institute of Technology (祝美云, 李梦琴, 赵秋艳, 等. 郑州工程学院学报), 2003, 24(4): 64
- [4] Mai G Z, Liu X W, Zhai G S, et al. Chinese Journal of Agro-environmental Protection (买光照, 刘潇威, 翟广书, 等. 农业环境保护), 2002, 21(3): 260

- [5] Pan Y X, Dong J, Zhu L P, et al. Chinese Journal of Analytical Science (潘玉香, 董静, 朱莉萍, 等. 分析科学学报), 2007, 23(5): 575
- [6] Sun J, Pan Y X, Zhu L P, et al. Chinese Journal of Analysis Laboratory (孙军, 潘玉香, 朱莉萍, 等. 分析实验室), 2007, 26(8): 56
- [7] Columé A, Cárdenas S, Gallego M, et al. Anal Chim Acta, 2001, 436(1): 153
- [8] Ramesh A, Ravi P E. J Chromatogr B, 2004, 802(2): 371
- [9] Zhu L P, Zhu T, Pan Y X, et al. Chinese Journal of Health Laboratory Technology (朱莉萍, 朱涛, 潘玉香, 等. 中国卫生检验杂志), 2008, 18(2): 242
- [10] Zheng X H. Chinese Journal of Analytical Chemistry (郑孝华. 分析化学), 2004, 32(2): 225
- [11] Lou Z Y, Chen Z M, Luo F J, et al. Chinese Journal of Chromatography (楼正云, 陈宗懋, 罗逢健, 等. 色谱), 2008, 26(5): 568
- [12] Hong W P, Chen Z H, Yang Z Q. Chinese Journal of Chromatography (洪蔚萍, 陈枝华, 杨忠强. 色谱), 2004, 22(3): 289
- [13] Li Y, Chu X G, Zhong W K, et al. Chinese Journal of Chromatography (李樱, 储晓刚, 仲维科, 等. 色谱), 2004, 22(5): 551

《色谱》在中国科学技术信息研究所 《中国期刊引证报告(扩刊版)》中的最新引证计量指标

据中国科学技术信息研究所国家工程技术数字图书馆 2008 年 9 月 28 日提供的数据 2007 年度《色谱》在以我国正式出版的 6 000 余种中英文期刊为统计源的《中国期刊引证报告(扩刊版)》中的各项引证计量指标如下:

文献被引指标(2005 - 2006 年《色谱》论文在 2007 年度被引情况)

| 总被引 频次 | 影响 因子 | 即年 指标 | 他引率 | 引用 期刊数 | 扩散 因子 | 学科扩 散指标 | 学科影 响指标 | 被引 半衰期 |
|------------|--------------|--------------|--------|-----------|----------|------------|------------|-----------|
| 2017 (9) | 1. 275 (2) | 0. 134 (4) | 0. 886 | 543 | 26. 921 | 12. 929 | 0. 619 | 5. 24 |

注:括号内数字为本刊在 33 种化学类期刊的排名。

期刊高被引指数(2002 - 2006 年《色谱》论文在 2007 年度被引情况)

| 5 年 被引频次 | 5 年 影响因子 | 5 年 载文总数 | 被引率 | 单篇文章最高 被引次数 | 学科高被引文章 分布数 |
|-------------|--------------|-------------|--------------|----------------|----------------|
| 1109 (10) | 1. 179 (2) | 941 (14) | 0. 514 (8) | 18 (4) | 10 (2) |

注:括号内数字为本刊在 35 种化学类期刊的排名。

名词解释:

- (1)引用期刊数:引用《色谱》的期刊数,反映《色谱》被使用的范围。
- (2)扩散因子:这是一个用于评估期刊影响力的学术指标,显示总被引频次扩散的范围。其具体意义为《色谱》当年每被引 100 次所涉及的期刊数。
- (3)学科扩散指标:指在统计源期刊范围内,引用《色谱》的期刊数量与化学学科全部期刊数量之比。
- (4)学科影响指标:指在化学学科内,引用《色谱》的期刊数占全部期刊数量的比例。
- (5)学科高被引文章分布数:化学学科被引最高的前 100 篇文章中,《色谱》所占篇数。