

气相色谱-质谱法分析市售豆芽中生长调节剂

李殷, 徐霞, 袁荷芳, 高蕙文, 冯华刚 (常州市产品质量监督检验所, 江苏常州 213001)

摘要 [目的]用合适的方法分析测定市售豆芽中的生长调节剂残留。[方法]以常州地区市售豆芽为研究对象,利用气相色谱-质谱联用法,研究了其中4-氯苯氧乙酸(PCPA)、2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D) 2种生长调节剂的残留情况。[结果]检测结果表明,豆芽菜中含有大量的4-氯苯氧乙酸,但不同来源的豆芽中这2种物质的含量波动较小,而2,4-D未检出。试验用气相色谱-质谱联用法测定目标物质的回收率达到82.65%~100.53%,相对标准偏差均小于15%。[结论]研究表明,生长调节剂残留是豆芽菜安全控制的主要对象。

关键词 气质联用;豆芽;生长调节剂;残留

中图分类号 S481+.8 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2014)27-09527-02

Analysis on Growth Regulator in Bean Sprout by GC-MS Method

LI Yin, XU Xia, YUAN He-fang et al (Changzhou Product Quality Supervision and Inspection Institute, Changzhou, Jiangsu 213001)

Abstract [Objective] To analyze growth regulator residue in bean sprout by appropriate method. [Method] With bean sprout in Changzhou as study object, using GC-MS method, the residue of PCPA and 2, 4-D was studied. [Result] The detection results showed that, bean sprout contains a large amount of PCPA, the fluctuation of the two materials in bean sprouts from different places is small, 2, 4-D was not detected. The recovery rate of the target materials is up to 82.65% - 100.53%, the RSD is less than 15%. [Conclusion] The growth regulator residue is the main object for controlling safety of bean sprout.

Key words GC-MS; Bean sprout; Growth regulator; Residue

近年来,媒体屡次曝光市场上出现“毒豆芽”,即一些不良商贩在制作过程中使用无根素、生长素、保险粉等国家禁用的食品添加剂来伪装豆芽外表,使豆芽外表白嫩但口感很差,且对人体有很大的危害。无根素和生长素,是能使豆芽快速生长的激素类农药,对人体有致癌、致畸形的危害,为国家明令禁止在食品生产中使用的化学制品,但黑作坊将这些激素加入水中加速豆芽的生长。

植物生长调节剂是人工合成的具有植物天然激素活性的一类有机化合物。2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)是一种植物生长促进剂,会在作物中产生残留,使儿童发育早熟、女性生理发生改变、老年人骨质疏松等,有致癌的可能。国标(GB 2763-2012)规定,2,4-D用于蔬菜除草剂最大残留量 ≤ 0.5 mg/kg,严禁使用在豆芽生长及豆芽储存保鲜中。4-氯苯氧乙酸钠(PCPA),国内商品名为防落素、保果灵,是一种广效多功能的植物生长调节剂。2,4-D残留量测定的国标方法是气相色谱法,但该方法存在样品提取繁琐、分离净化难以操作、检测灵敏度差等缺点。因此,笔者采用气相色谱-质谱联用法测定市售豆芽中的生长调节剂残留。

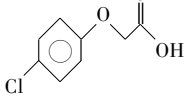
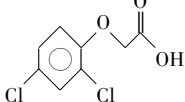
1 材料与方法

1.1 材料 试验样品来源于凌家塘批发市场以及中凉、勤业、新北、庙桥、戚墅堰等地区城镇的各大市场,包括黄豆芽和绿豆芽2种,共27个样品。

主要仪器: Agilent 7890GC/2000QQQ 气相色谱-质谱联用仪。主要试剂:甲醇,分析纯;乙醚,分析纯;石油醚,分析纯;稀硫酸调制成 pH=2 酸性水溶液;无水硫酸钠;衍生化试剂 14% 三氟化硼甲醇溶液。4-氯苯氧乙酸、2,4-二氯苯氧乙酸标准溶液:准确称取适量的 4-氯苯氧乙酸、2,4-二氯苯氧乙酸标准品(纯度 99.9%),用甲醇配制成浓度为 1.00 $\mu\text{g/L}$

的标准溶液。PCPA 和 2,4-D 的结构式等信息见表 1。

表 1 PCPA 和 2,4-D 标准品

标准品名称	结构式	化学文摘号	分子式	分子量
PCPA		122-88-3	$\text{C}_8\text{H}_7\text{ClO}_3$	186
2,4-D		94-75-7	$\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_3$	220

1.2 色谱质谱条件 色谱条件:HP-5ms 色谱柱(0.25 mm \times 30 mm \times 0.25 μm),柱温采用程序升温,即初始温度 120 $^\circ\text{C}$,保持 2 min,以 6 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升至 230 $^\circ\text{C}$,保持 1 min;载气为氦气(纯度 99.99%),进样口温度 300 $^\circ\text{C}$,分流进样;进样量 1 μl ;载气为高纯氮气,流速 1.0 ml/min。

质谱条件:电子轰击离子源,传输线温度 280 $^\circ\text{C}$;电子轰击电离源(EI);源温度 230 $^\circ\text{C}$;四级杆温度 150 $^\circ\text{C}$;电子能量 70 eV;接收极电流 200 μA ;光电倍增器电压 500 V;碰撞气体为氩气,碰撞流量 1.5 ml/min;溶剂延迟时间 5 min;多反应监测(MRM)模式检测。进行色谱-质谱联用分析,采集所得到的质谱图利用 NIST 谱库检索,同时根据参考文献进行定性。定量分析结果是依据选择性离子流色谱峰的峰面积标准曲线法来计算各组分的相对含量。

1.3 样品前处理方法 称取捣碎混匀的豆芽样品 10.0 g 于具塞锥形瓶内,加入 pH 2 的酸性水溶液 8 ml 和 20 ml 乙腈,振荡提取 30 min,过滤,滤渣用 5 ml 乙腈洗涤 2 次,合并滤液于 100 ml 分液漏斗中,并加入 10 g 氯化钠,振荡混匀,静置 40 min,分层,提取乙腈层,用旋转蒸发器除去乙腈,用 5 ml 甲醇分次转移至 20 ml 顶空分析玻璃瓶中。

1.4 衍生化方法 加 5 ml(14% 三氟化硼甲醇溶液于上述

顶空分析玻璃瓶中,加盖密封,在65℃水浴中保持45 min后,迅速置于冰浴中冷却,将衍生反应液转移至盛有10 ml饱和氯化钠溶液的50 ml具塞比色管中,用10 ml石油醚分2次提取,合并有机相,经无水硫酸钠脱水,旋转蒸发至完全干燥,用石油醚定容进气质。

1.5 标准工作溶液的制备 取适量的4-氯苯氧乙酸、2,4-二氯苯氧乙酸标准溶液于20 ml顶空分析玻璃瓶中,依“1.4”衍生化方法制备不同浓度的4-氯苯氧乙酸、2,4-二氯苯氧乙酸甲酯标准工作溶液,用石油醚定容至2 ml,进样1 μl于气相色谱质谱仪中。

2 结果与分析

2.1 色谱质谱条件的选择 根据欧盟2002/657/EC指令规定,对于低分辨气相色谱-质谱确证方法必须达到4个确证点的要求,采用子离子扫描方式进行二级质谱分析,对子离子进行了优化选择,确定定量离子和辅助定性离子。通过优化透镜电压、碰撞能量、质谱分辨率等质谱参数,使氯苯氧乙酸化合物的分子离子与特征碎片离子产生的离子对强度达到最大。PCPA和2,4-D的质谱分析参数见表2。

表2 PCPA和2,4-D的质谱分析参数

标准品名称	保留时间//min	监测离子对	碰撞能量	离子比
PCPA	5.629	200/141	10,20	0.89
		141/111		
2,4-D	7.922	199/156	20,10,20,10	0.56
		199/141		0.08
		175/145		0.59
		175/111		

2.2 样品预处理条件的优化

2.2.1 提取溶剂的选择。 豆芽中PCPA和2,4-D一般以钠盐的形式存在,该试验用乙腈作为提取溶剂,乙腈能与水互溶,并且它的极性大,提取效果好,能够满足对豆芽中PCPA和2,4-D提取的需要。该试验采用乙腈在酸性条件下提取,一方面将PCPA和2,4-D的钠盐酸化,另一方面可以避免有机相和水相分层时形成乳化层,从而使乙腈提取物干净、杂质少,回收率高。

2.2.2 衍生化试剂的选择。 由于PCPA和2,4-D分子中带有极性基团,极性较强,因此在进行气相色谱质谱联用分析前,应进行衍生化处理以改善其极性,便于气相分析。该试验以三氟化硼乙醚-甲醇作为衍生化试剂,使PCPA和2,4-D转变为极性较小的4-氯苯氧乙酸甲酯和2,4-二氯苯氧乙酸甲酯。

2.2.3 衍生化后期净化过程。 2,4-D采用国标5009.175衍生化后过硅镁吸附小柱净化,净化后进入气相测定。该试验采用串联质谱,极大地降低了噪音和干扰峰,省去了后期净化步骤,可减少硅镁吸附小柱净化过程所造成的回收率的

降低。

常宇文等采用凝胶渗透色谱进行衍生化后期净化过程^[4],该方法需大量使用环己烷:乙酸乙酯为1:1的试剂,造成大量试剂的浪费和试剂污染问题。

2.3 标准曲线、精密度和检出限 以选择性离子流色谱峰的峰面积为纵坐标,浓度为横坐标,制作标准曲线。PCPA所获得的标准工作曲线为 $Y = 1\ 809.45X + 33\ 364$,相关系数为0.994 208;2,4-D所获得的标准工作曲线为 $Y = 1\ 157.85X + 12\ 500$,相关系数为0.994 207,方法检出限都为0.1 μg/L,每个浓度做3个平行试验,RSD在1.25%~2.81%,说明该方法测定豆芽菜中氯苯氧乙酸含量的检测结果是可靠的。

2.4 豆芽中的生长调节剂残留分析 试验得出,豆芽菜中PCPA检出含量范围为0.5~1.3 mg/kg,而2,4-D均未检出。从豆芽中生长调节剂的含量可以推断,在豆芽生产中有使用生长调节剂的现象。

2.5 不同生长调节剂在豆芽中的检出率 由于蔬菜中没有规定生长调节剂的限量标准,因此该研究以检出率作为依据评定豆芽中生长调节剂残留情况。

从表3看出,PCPA在豆芽中检出次数不多,其检出率达到了26%;2,4-D 1次也未检出,检出率为0。

表3 豆芽中生长调节剂残留情况

生长调节剂	检出次数	检出率//%
PCPA	7	26
2,4-D	0	0

3 讨论

豆芽是人们喜欢的蔬菜之一,在生产过程中部分生产者喜欢用生长调节剂催芽,从而导致其生长调节剂含量偏高。由于目前国内还没有生长调节剂残留的检测方法标准和限量标准,加之植物中还有内源生长调节剂和外源生长调节剂之分,而国外也只将2,4-D作为除草剂加以限制,因此在实际检测过程中很难判定生长调节剂是否超标。

同时蔬菜中生长调节剂的检测方法也不尽完善,没有相应的国家标准。目前多采用液相色谱、液质联用、气质联用等方法,因此如何统一方法,建立标准,对完善蔬菜中生长调节剂的使用和监督有重要作用。

参考文献

- [1] 黄修柱,季颖.2,4-D丁酯原药及其杂质GC-MS分析研究[J].农药科学与管理,2005,26(8):3-7.
- [2] 吴平谷,谭莹,张晶,等.分级净化结合气相色谱-质谱联用法测定豆芽中10种植物生长调节剂[J].分析化学,2014(6):866-871.
- [3] 赵尔成,王祥云,韩丽君,等.常用植物生长调节剂残留分析研究进展[J].安徽农业科学,2005(9):1709-1711.
- [4] 常宇文,吴晓宗,李伟,等.凝胶渗透色谱-气相色谱法测定豆芽中2,4-二氯苯氧乙酸残留量[J].食品工业科技,2007,28(12):203-205.