

气相色谱-质谱法同时测定水果中五氯硝基苯·百菌清残留量

赵丽, 董玉英, 荣国琼, 师真* (昆明市疾病预防控制中心, 云南昆明 650228)

摘要 [目的]建立同时检测水果中五氯硝基苯和百菌清残留量的气相色谱-质谱联用(GC-MS)分析方法。[方法]样品经提取净化后,采用内标法进行检测。优化色谱条件,采用选择性离子扫描(SIM)模式进行质谱检测。[结果]在0.10~2.00 μg/mL添加水平,2种农药的平均回收率在69.00%~96.15%,相对标准偏差为1.23%~3.60%(n=8)。以信噪比RSN=3计算各农药残留的最低检出限,五氯硝基苯为0.002 mg/kg,百菌清为0.001 mg/kg。[结论]该方法结果准确、重现性好,检出限相对较低,可满足水果中五氯硝基苯和百菌清残留量的检测要求。

关键词 水果;五氯硝基苯;百菌清;气相色谱-质谱联用

中图分类号 TS207.5⁺3 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2017)09-0094-02

Determination of Quintozene and Chlorothalonil Residues in Fruit by Gas Chromatography/Mass Spectrometry

ZHAO Li, DONG Yu-ying, RONG Guo-qiong, SHI Zhen* (Kunming City Center for Disease Control and Prevention, Kunming, Yunnan 650228)

Abstract [Objective] A multiresidue analytical method was developed for determination of quintozene and chlorothalonil residues in fruit by gas chromatography/mass spectrometry (GC-MS). [Method] Samples were extracted and cleaned, then tested with internal standard method. The chromatographic conditions were optimized, then the selective ion scanning of mass spectrum detection (SIM) mode was used to detect. [Result] The recovery of two pesticides was ranged from 69.00% to 96.15% at fortification level of 0.10-2.00 μg/mL, the relative standard deviation varied from 1.23% to 3.60% (n=8). Limits of quintozene detection was 0.002 mg/kg. The limits of chlorothalonil detection was 0.001 mg/kg. [Conclusion] The method is accurate, reproducible, with a relatively low detection limit, it is effective to determinate quintozene and chlorothalonil residues in fruit.

Key words Fruit; Quintozene; Chlorothalonil; Gas chromatography/mass spectrometry

食品安全是影响人类生存和生活质量的重要因素之一,果品安全在食品安全中占有十分重要的地位^[1]。我国是世界果品生产大国,种植果树是农民增收的主要途径,果业在农业中占有举足轻重的地位,同时果品又是重要的出口创汇农产品。然而,我国果品优质果率较低(30%~40%),达到出口标准的高档果率仅为5%左右,与世界先进国家的果品质量水平差距较大^[2],出口受限的主要因素之一为检疫性病虫害和果实农药残留超标。

水果在生长过程中病虫害多,运输过程中容易腐败。为有效防治病虫害和防止腐烂,喷洒农药和杀菌剂的现象普遍存在。五氯硝基苯属于有机氮保护性杀菌剂,不溶于水,溶于有机溶剂,化学性质稳定,不易挥发、氧化分解,对人、畜、鱼低毒,在土壤中残留有效期长,主要用作土壤和种子处理,对多种蔬菜的苗期病害及土壤传染的病害有较好的防治效果,经常与其他农药如多菌灵、克菌丹等混合使用。百菌清(CTN)是一种高效、低毒的非内吸性广谱有机氯杀菌剂,对多种作物的真菌病害有良好的预防作用,已被广泛应用于蔬菜、果树、经济作物和豆类、水稻、小麦等多种作物病害的防治,工业上用作防霉涂料、添加剂,其被涂在船舶上用来防治水藻等^[3]。农药杀菌剂残留及毒性会对人类健康产生危害,甚至出现致癌、致畸、致突变的情况^[4]。因此进口国对水果杀菌剂残留检测项目日益增多,检测限量要求也趋于严格。现有国标中五氯硝基苯限量最低为西瓜0.02 mg/kg,百菌清最低限量为葡萄0.5 mg/kg^[5]。五氯硝基苯农药一般采用

气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)检测,百菌清检测方法有高效液相色谱法^[6]、气相色谱法^[7]、气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术^[8-10]。笔者在参考有关文献的基础上,研究建立葡萄、樱桃、西瓜、苹果、梨、蓝莓、猕猴桃、柑橘、火龙果9种水果中的五氯硝基苯和百菌清农药残留量同时测定的检测方法。

1 材料与方法

1.1 材料 五氯硝基苯、百菌清、顺式-环氧七氯标准溶液100 mg/L,农业部环境保护科研监测所研制;乙腈、正己烷、丙酮试剂,色谱纯。Agilent 7000C-7890B气相色谱-质谱联用仪,美国Agilent公司;高速均质器;旋转蒸发器。

1.2 色谱条件 DB-35S毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm)。色谱柱温度:初始温度40℃,保持1 min,30℃/min速率升至130℃,再以5℃/min速率升至250℃,保持5 min;离子源温度230℃;进样口温度260℃;传输线温度280℃。载气为高纯氮气(纯度99.999%);1.2 mL/min;进样量1.0 μL;定量方法:峰面积内标法定量。

1.3 农药标准储备液的配制 准确吸取每种标准溶液1.00 mL于10 mL的容量瓶内,用正己烷定容,即配成浓度为10.0 μg/mL的储备液。以标准储备液为基础分别配制浓度为0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 μg/mL的标准溶液。

1.4 水果样品的提取 称取15 g(精确至0.01 g)切碎混匀的水果样品,加入3~5 g氯化钠,再加入60 μL内标溶液,然后加入30 mL乙腈,涡旋混匀1 min,超声提取20 min,加入8 g无水硫酸钠,混匀,离心5 min,取上清液20 mL至鸡心瓶中,于30℃水浴中减压蒸馏浓缩至近干,待净化。

1.5 提取液的净化 Florisil柱依次用5 mL丙酮+正己烷(1:9, V/V)溶液和6 mL正己烷活化,提取液经5 mL正己烷

作者简介 赵丽(1984—),女,云南昆明人,检验师,硕士,从事理化检验研究。*通讯作者,检验师,硕士,从事理化检验研究。

收稿日期 2017-01-22

复溶后上样并收集,采用 10 mL 丙酮 + 正己烷(1:9, V/V) 溶液洗脱,收集并合并洗脱液,氮吹至近干,用正己烷准确定容至 1 mL,待 GC-MS 分析测定。

2 结果与分析

2.1 线性关系与最低检测浓度 试验表明,在所选标准浓度 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内,线性关系良好。五氯硝基苯线性方程为 $y = 9.3040x - 0.0177$,相关系数 r 为 0.9996;百菌清线性关系为 $y = 59.2250x - 0.0035$,相关系

数 r 为 0.999。当取样量为 15.0 g 时,方法的检测线分别为五氯硝基苯 0.002 mg/kg,百菌清 0.001 mg/kg。

2.2 精密度和回收率试验 分别取火龙果、梨、橘子 3 种水果各 4 份,其中 3 份分别加入浓度 0.1、0.5、1.0、2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的五氯硝基苯和百菌清混合标准溶液各 1.0 mL 进行加标回收试验,并以橘子中加入 1.0 mL 2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准的加标样品进行精密度测定,测得其回收率结果见表 1,精密度结果见表 2,样品加标色谱图如图 1 所示。

表 1 方法的回收率试验结果

Table 1 The results of recovery rate test

样本名称 Sample	样品质量 Mass g	本底值 Background value// μg		加标量 Adding standard amount// μg		加标后测定值 Determination after adding standard// μg		回收率 Recovery rate//%	
		五氯硝基苯 Quintozene	百菌清 Chlorot- halonil	五氯硝基苯 Quintozene	百菌清 Chlorot- halonil	五氯硝基苯 Quintozene	百菌清 Chlorot- halonil	五氯硝基苯 Quintozene	百菌清 Chlorot- halonil
火龙果 Dragon fruit	15.04	0	0	0.1	0.1	0.072	0.069	71.00	69.00
	15.01	0	0	0.5	0.5	0.423	0.411	84.60	82.20
	15.01	0	0	1.0	1.0	0.856	0.839	85.60	83.90
	15.00	0	0	2.0	2.0	1.923	1.795	96.15	89.75
梨 Pear	15.03	0	0	0.1	0.1	0.074	0.070	74.00	70.00
	15.04	0	0	0.5	0.5	0.437	0.415	87.40	83.00
	15.02	0	0	1.0	1.0	0.863	0.827	86.30	82.70
	15.03	0	0	2.0	2.0	1.859	1.799	92.95	89.95
橘子 Orange	15.02	0	0	0.1	0.1	0.069	0.073	69.00	73.00
	15.04	0	0	0.5	0.5	0.440	0.411	88.00	82.20
	15.02	0	0	1.0	1.0	0.900	0.873	90.00	83.70
	15.02	0	0	2.0	2.0	1.880	1.732	94.00	86.60

表 2 方法的精密度试验结果

Table 2 The results of precision experiment

重复 Repetition	橘子 Orange// $\mu\text{g}/\text{mL}$	
	五氯硝基苯 Quintozene	百菌清 Chlorothalonil
1	1.90	1.73
2	1.93	1.71
3	1.89	1.75
4	1.79	1.77
5	1.77	1.75
6	1.88	1.73
7	1.93	1.72
8	1.76	1.71
RSD//%	3.60	1.23

由表 1 可见,五氯硝基苯回收率为 69.00% ~ 96.15%,百菌清的回收率为 69.00% ~ 89.95%,说明该方法回收良好。

3 结论

该研究建立了一种同时测定水果中五氯硝基苯、百菌清农药残留的气相色谱-质谱联用检测方法。该方法简化了操作步骤,节约了试剂成本,且重现性好、回收率高、方法检出限低,完全能满足水果中五氯硝基苯、百菌清残留量测定的要求。

参考文献

[1] 周春华,吴慧.我国果品安全存在的问题及对策分析[J].食品安全质量检测学报,2013,4(5):1366-1372.

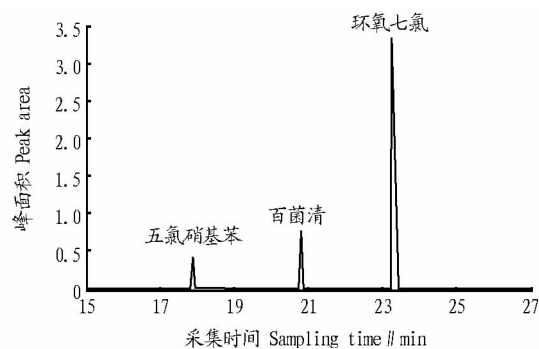


图 1 样品加标色谱

Fig. 1 Chromatogram of sample spiked with standard

- [2] 鲁凤娟,杜洁.果品业的发展现状及绿色壁垒[J].价值工程,2010,29(27):138.
- [3] 李云成,孟凡冰,陈卫军,等.加工过程对食品中农药残留的影响[J].食品科学,2012,33(5):315-322.
- [4] DALY G L, LEI Y D, TEIXEIRA C, et al. Pesticides in western Canadian mountain air and soil[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(17): 6020-6025.
- [5] 中华人民共和国卫生部.食品中农药最大残留限量:GB2763—2005[S].北京:中国标准出版社,2005.
- [6] 金永富,欧阳立群,吴富忠.蔬菜中五氯硝基苯残留量的高效液相色谱法测定方法[J].中国卫生检验杂志,2011,21(2):361-362.
- [7] 唐彦君,王桂华,牛广财.毛细柱气相色谱法测定蔬菜中百菌清及拟除虫菊酯农药残留[J].中国酿造,2010,29(8):162-163.
- [8] 汤富彬,钟冬莲,徐玉祥,等.气相色谱法同时测定竹笋中毒死蜱、五氯硝基苯、氰戊菊酯和溴氰菊酯农药残留量[J].食品工业科技,2012,33(7):362-363.
- [9] 王玲玲,侯玉泽,职爱民,等.食品中百菌清残留检测方法研究进展[J].食品科学,2013,34(7):326-329.
- [10] 陈红平,刘新,汪庆华,等.气相色谱-质谱法同时测定茶叶中 72 种农药残留量[J].食品科学,2011,32(6):159-164.