

# QuEChERS-气相色谱-质谱法测定番茄中胺鲜酯的残留含量

白雪梅<sup>1</sup>, 杨金川<sup>2\*</sup>

(1. 贵州省广告监测中心, 贵州贵阳 550001; 2. 贵州省产品质量检验检测院, 贵州贵阳 550016)

**摘要** [目的]建立一种适用气相色谱-质谱(GC-MS)测定番茄中胺鲜酯(DA-6)的方法。[方法]样品经过乙腈提取、PSA净化、浓缩,采用GC-SIM-MS检测,基质外标法定量。[结果]胺鲜酯进样质量浓度在10~500 μg/L与峰面积间线性关系良好,决定系数( $R^2$ )为0.9994,定量限(LOQ)为0.010 mg/kg;在添加水平分别为0.01、0.05、0.20 mg/kg时,该方法的平均回收率在83.9%~102.0%,相对标准偏差(RSD)在3.4%~9.3%。[结论]该方法简便、快速,具有良好的灵敏度、重复性,可适用于番茄中胺鲜酯含量的测定。

**关键词** 胺鲜酯;气相色谱-质谱法;残留含量;番茄

中图分类号 TS207.3 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2021)05-0200-02

doi:10.3969/j.issn.0517-6611.2021.05.056

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



## Determination of Diethyl Aminoethyl Hexanoate Residues in Tomatoes by QuEChERS-Gas Chromatography-Mass Spectrometry

BAI Xue-mei<sup>1</sup>, YANG Jin-chuan<sup>2</sup> (1. Guizhou Advertising Monitoring Center, Guiyang, Guizhou 550001; 2. Institution of Supervision and Inspection Product Quality of Guizhou Province, Guiyang, Guizhou 550016)

**Abstract** [Objective] A residue analytical method was developed for diethyl aminoethyl hexanoate (DA-6) in tomato with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). [Method] The samples were extracted with acetonitrile, purified by PSA, concentrated, detected by GC-SIM-MS, and quantified by the matrix external standard method. [Result] The injection mass concentration of diethyl aminoethyl hexanoate had a good linear relationship with the peak area between 10~500 μg/L, the coefficient of determination ( $R^2$ ) was 0.9994, and the limit of quantification (LOQ) was 0.010 mg/kg. The average recoveries at three spiking levels (0.01, 0.05, 0.20 mg/kg) in tomatoes were 83.9%~102.0%, and the relative standard deviations (RSD) were 3.4%~9.3%. [Conclusion] The method is simple, fast, has good sensitivity and repeatability, and can be applied to the determination of diethyl aminoethyl hexanoate in tomato.

**Key words** Diethyl aminoethyl hexanoate (DA-6); Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); Residues; Tomato

胺鲜酯(己酸二乙氨基乙醇酯, DA-6), 分子式为 $C_{12}H_{25}NO_2$ , 相对分子质量为215.33。胺鲜酯是20世纪90年代美国科学家首先发现的一种新型广谱高效植物生长调节剂, 有促进农作物生长、显著提高作物产量等优点, 同时又有高效、低毒、低残留、环境相容性好等特点, 现广泛应用于玉米、白菜、葡萄、番茄等作物的生长调节上。目前, 关于胺鲜酯在农产品上的检测研究已有很多报道, 主要有气相色谱法<sup>[1]</sup>、气相色谱-质谱法(GC-MS)<sup>[2-4]</sup>、超高效液相色谱-质谱/质谱法(UPLC-MS/MS)<sup>[5-7]</sup>等。

关于胺鲜酯在番茄上的应用已有研究, 如刘忠德<sup>[8]</sup>研究2%胺鲜酯水剂在番茄上的应用; 刘海涛<sup>[9]</sup>研究了3%胺鲜酯·复硝酚钠水剂对温室大棚番茄产量及品质的影响; 徐加利等<sup>[10]</sup>研究了复硝酚钠和胺鲜酯·复硝酚钠对大棚番茄生长和果实品质的影响。这些研究说明胺鲜酯已经被研究施用于番茄的生长生产调节上。但关于胺鲜酯在番茄上的检测研究却鲜见报道。该研究以番茄中的胺鲜酯为研究对象, 建立了一套快速、准确、灵敏的GC-MS残留分析方法, 可用于测定番茄中胺鲜酯的残留量, 也可为该药在其他果蔬中残留检测提供科学依据。

## 1 材料与方 法

**1.1 仪器与试剂** 气相色谱-质谱联用仪(Agilent GC7890A/MS5975C, 美国安捷伦公司); 振荡混匀器(Multi-Reax, Heielloph公司); 冷冻离心机(Allegra X-22R, 美国贝克曼库尔特公司); 数显混匀仪(IKA MS3, KA公司); 自动氮吹仪(TufboVap LV, Biotage公司)。乙腈(分析纯); 乙酸

乙酯(色谱纯); 氯化钠(分析纯); 胺鲜酯标准品0.1 g ( $\geq 97.3\%$ , Dr. Ehrenstorfer公司)。

## 1.2 样品处理方法

**1.2.1 样品的制备。**取番茄样品1 kg(个体较小的取全果处理; 个体加大的以对称轴切块后处理), 将其样品切碎后混匀, 通过四分法或将全部样品转入到组织捣碎机中捣碎成匀浆, 放入聚乙烯瓶中, 于-18℃保存备用。

### 1.2.2 样品的前处理。

**1.2.2.1 提取。**匀浆的样品称取10 g(精确至0.01 g)于50 mL离心管中, 加入乙腈10 mL振荡提取30 min, 再加入4~5 g NaCl振荡提取5 min, 然后以6 000 r/min离心5 min, 待取上清液, 净化。

**1.2.2.2 净化。**取6 mL上述上清液于15 mL聚丙烯QuEChERS净化管(1 200 mg  $MgSO_4$ +400 mg PSA)中, 涡旋振荡1 min, 8 000 r/min离心5 min, 然后取2 mL离心上清液于玻璃试管中, 45℃水浴中, 氮吹吹至近干, 用1 mL乙酸乙酯定容后, 涡旋混合复溶, 过0.22 μm滤膜到进样小瓶中, 待GC-MS检测。

## 1.3 色谱条件

**1.3.1 气相色谱条件。**色谱柱为石英毛细管柱HP-5 MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm); 载气为He, 纯度 $\geq 99.999\%$ ; 气体流速为1.00 mL/min; 尾吹气(He)为60 mL/min; 进样方式为不分流进样; 进样体积1 μL。程序升温: 初温40℃, 保持1 min, 然后以30℃/min升至130℃, 再以5℃/min升至160℃, 最后以20℃/min升至300℃, 保持5 min; 共22 min。进样口温度250℃。

**1.3.2 质谱条件。**离子源温度230℃; 四极杆温度150℃; 接口温度240℃; 电子轰击(EI)离子源; 电子能量70 eV; 采

**作者简介** 白雪梅(1990—), 女, 贵州贵阳人, 工程师, 硕士, 从事质量管理研究。\*通信作者, 工程师, 硕士, 从事食品分析研究。

**收稿日期** 2020-08-17

集模式:选择离子扫描(SIM)模式,选择离子为 $m/z$  86、100、143,其中 $m/z$  86为定量离子;溶剂延迟5 min。

上述条件下,胺鲜酯的保留时间为8.51 min。

**1.4 标准曲线的绘制** 准确称取胺鲜酯标准品0.01 g(精确到0.000 1 g)于100 mL容量瓶中,用乙酸乙酯定容至100 mL,得100 mg/L胺鲜酯标准母液,然后再用乙酸乙酯稀释至10、20、50、100、500 ng/L的系列标准工作溶液,在“1.3”条件下进行测定。以目标物定量离子的峰面积( $y$ )为纵坐标、进样质量浓度( $x$ )为横坐标,绘制标准曲线,进行线性回归分析。

**1.5 添加回收试验** 取一定量的空白对照样品,加入一定量的胺鲜酯标准溶液,按照“1.2.2”进行提取、净化,以“1.3”

色谱条件检测,测定回收率及相对标准偏差(RSD)。胺鲜酯在番茄中的添加水平分别为0.01、0.05、0.20 mg/kg,每个添加浓度5次重复。

## 2 结果与分析

**2.1 色谱条件的选择** 在实际的检测中,既要保证待测物的完全分离,同时又要保证所有组分流出色谱柱,且分析时间越短越好,所以对于复杂的样品,通常采用程序升温方式。该研究参考文献选用HP-5 MS色谱柱对胺鲜酯进行检测摸索,并对升温程序的升温速率及分离效果进行反复试验,优化后的程序升温速率见“1.3.1”。在此仪器条件下,胺鲜酯和杂质有很好的分离效果,色谱见图1。

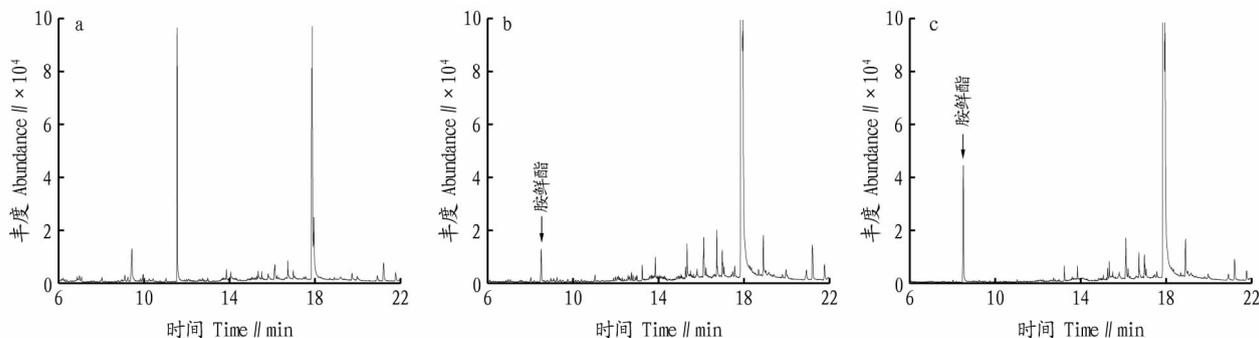


图1 番茄基质空白(a)、基质标准溶液(b,100 µg/L)及加标样品(c,0.2 mg/kg)胺鲜酯的总离子流谱图

Fig. 1 SIM chromatograms of the sample blank (a), the DA-6 standard (b) at 100 µg/L and spiked with the DA-6 (c) at 0.2 mg/kg in the tomatoes

**2.2 提取净化条件的选择** 胺鲜酯在有机溶剂中有良好的溶解性,而乙腈可以和水混合互溶形成很好的共萃物,可以充分地提取目标物,然后在通过加氯化钠(或饱和氯化钠溶液),使乙腈和盐水分层,分离出有机层,因此该试验采用乙腈作为提取溶剂;而对净化条件的选择,该研究主要是参考文献,使用QuEChERS(1 200 mg MgSO<sub>4</sub>+400 mg PSA,赛分公司)净化管按“1.2.2”方法净化。

通过净化和非净化样品对比,发现PSA能够有效去除有机酸、部分色素等杂质,以及可以有效去除干扰峰,而对胺鲜酯没有什么影响,所以该试验采用乙腈作为提取溶剂,用PSA(QuEChERS净化管)净化。

**2.3 方法的标准曲线、检出限和定量限** 基质效应是指基质成分和目标化合物在进行离子化时相互竞争而导致目标化合物信号强度有不同程度的增强或减弱的现象,其包括基质增强效应和基质抑制效应。基质效应= $B/A \times 100\%$ ,式中, $A$ 为在纯溶剂中农药的响应值; $B$ 为样品基质中添加的相同含量农药的响应值。

以浓度500 ng/mL为例,在番茄基质样品中的基质效应为215%,说明存在着明显的基质增强效应。由于胺鲜酯在GC-MS上存在基质增强效应,为了减小基质效应的影响,该研究采用基质标准定量。以番茄作为基质,再将其稀释成质量浓度为10、20、50、100、500 µg/L的一系列基质标准工作溶液,在上述“1.3”色谱条件下进行测定。以目标物定量离子的峰面积( $y$ )为纵坐标、进样质量浓度( $x$ )为横坐标,进行线性回归分析,结果表明,胺鲜酯进样质量浓度在10~500 µg/L与峰面积呈良好的线性关系,决定系数 $R^2$ 为0.999 4。以3倍信噪比( $S/N$ )时所对应的浓度为分析方法的检出限(LOD),以最小添加浓度作为方法的定量限(LOQ),该方法的LOD和LOQ分别为0.005、0.010 mg/kg。

**2.4 方法的精密度与回收率** 当样品中的添加水平分别为0.01、0.05、0.20 mg/kg时,胺鲜酯在番茄样品中的平均添加回收率在83.9%~102.0%,相对标准偏差(RSD)在3.4%~9.3%(表1),结果表明该方法具有良好的精密度、准确度和重现性。

表1 胺鲜酯的加标回收率与相对标准偏差( $n=5$ )

Table 1 Recovery and RSD of DA-6

添加水平 Spiking level/mg/kg	回收率 Recovery rate					平均 Average	相对标准 偏差 RSD
	1	2	3	4	5		
0.01	102.0	86.4	92.3	95.1	84.7	93.9	9.3
0.05	83.9	89.8	90.6	84.7	95.3	93.0	3.4
0.20	91.8	91.4	87.7	94.6	85.1	89.1	5.5

## 参考文献

- [1] 洪文学,王金甲.可视化和可视化分析学[J].燕山大学学报,2010,34(2):95-99,105.
- [2] 王洛忠,闫倩倩,陈宇.国内区域政策研究热点与研究进展:基于CiteSpace的可视化分析[J].东岳论丛,2018,39(8):100-108.
- [3] 关锐捷,黎阳,郑有贵.新时期发展壮大农村集体经济组织的实践与探索[J].毛泽东邓小平理论研究,2011(5):28-34,84.
- [4] 方爱明,魏晓洁,王德海.农村集体经济产权制度变迁路径研究:以北京市为例[J].安徽农业科学,2012,40(11):6784-6786.
- [5] 许泉,万学远,张龙耀.新型农村集体经济发展路径创新[J].西北农林科技大学学报(社会科学版),2016,16(5):101-106.
- [6] 石磊.试析农村集体经济视角下的村民委员会职能[J].当代世界与社会主义,2013(5):151-155.
- [7] 郝文龙.村委会在农村经济市场化中的角色[J].重庆社会科学,2010(4):19-25.
- [8] 崔晋伟.乡村善治视角下“村民委员会”重构之路径分解——结合农村集体经济组织的重构[J].西北民族大学学报(哲学社会科学版),2017(6):174-180.
- [9] 刘柳.“政经分开”的“枫桥探索”[J].中国老区建设,2016(1):25-26.
- [10] 杨嫒.合作机制:农村集体经济有效实现的组织制度基础[J].山东社会科学,2015(7):155-160.
- [11] 林乐芬,顾庆康.农村土地股份合作社发育类型及其绩效评价:基于215家农村土地股份合作社的调查[J].中国土地科学,2015,29(12):34-41.
- [12] 胡振红.量与质:不同实现形式下农村集体经济发展中的要素构成分析:以山东东平土地股份合作社为例[J].山东社会科学,2014(12):46-52.
- [13] 胡勇.农村土地股份合作社的制度基础及治理机制研究[J].农业经济,2014(1):79-81.
- [14] 戴青兰.农村土地产权制度变迁背景下农村集体经济的演进与发展[J].农村经济,2018(4):42-48.
- [15] 侯志久.浅谈农村集体经济组织内部控制制度及审计[J].农业经济,2014(9):41-42.
- [16] 郑炜亮.农村集体经济财务管理和审计监督存在问题及对策[J].中国集体经济,2014(12):3-4.
- [17] 高金霞.新时期农村集体经济审计的制约因素与策略研究[J].时代金融,2017(5):72.
- [18] 常建芳.临汾市尧都区农村集体经济审计工作存在的问题及对策[J].现代农业科技,2013(9):345,347.
- [19] 包根潮,蔡跃飞.社会审计服务农村集体经济监督管理研究[J].中国集体经济,2013(9):8-9.
- [20] 中共中央国务院关于稳步推进农村集体产权制度改革的意见[EB/OL].(2016-12-29)[2020-10-08].http://www.gov.cn/zhengce/2016-12/29/content\_5154592.htm.
- [21] 马翠萍,邵亮亮.农村集体经济组织成员资格认定的理论与实践:以全国首批29个农村集体资产股份权能改革试点为例[J].中国农村观察,2019(3):25-38.
- [22] 黄延信,余葵,王刚,等.明晰集体收益分配权让村民长期得实惠[J].农村经营管理,2013(6):32-33.
- [23] 顾莉萍,薛莉.按农龄分配:创新还是回归?——转型期农村集体经济组织中的农龄应用分析[J].经济体制改革,2008(2):87-92.
- [24] 李宽,熊万胜.农村集体资产产权改革何以稳妥进行:以上海松江农村集体资产产权改革为例[J].南京农业大学学报(社会科学版),2015,15(2):8-16,124.
- [25] 李爱荣.“户”作为集体经济组织成员权的行使主体探析[J].当代法学,2019,33(6):104-112.
- [26] 钟宪章.空壳村发展壮大集体经济的理性思考[J].农业经济,2018(12):27-29.
- [27] 高鸣,芦千文.中国农村集体经济:70年发展历程与启示[J].中国农村经济,2019(10):19-39.
- [28] 宗成峰,朱启臻.“互联网+党建”引领乡村治理机制创新:基于新时代“枫桥经验”的探讨[J].西北农林科技大学学报(社会科学版),2020,20(5):1-8.

(上接第201页)

**2.5 番茄样品的检测** 30份市售番茄样品,通过“1.2”前处理,以“1.3”质谱条件检测,结果显示,有2份样品检测出阳性,检出率为6.7%,其中最高的检出值为0.04 mg/kg;其余样品均未检出。

### 3 讨论与结论

谢柳青等<sup>[1]</sup>介绍的GC-FID测定胺鲜酯在小白菜中的残留方法,该方法前处理操作繁琐,基质干扰强,且氢火焰离子化检测器(FID)容易出现假阳性;梁林等<sup>[2-4]</sup>报道的方法中采取传统提取过程,该方法操作烦琐复杂且耗时,消耗大量有机溶剂。该研究建立了GC-MS法快速测定番茄中胺鲜酯含量的分析方法,该方法用乙腈提取,QuEChERS净化浓缩,GC-MS检测,该方法前处理简单快速、易于操作、重现性好、灵敏度和准确度高、线性范围宽且线性关系良好,解决了传统方法操作烦琐复杂耗时且消耗大量有机溶剂的缺点,更适用于番茄中胺鲜酯的快速定性和定量检测,也可为胺鲜酯在其他果蔬中的检测提供参考。

### 参考文献

- [1] 谢柳青,孟昭礼,江树人,等.气相色谱法测定土壤和小白菜中胺鲜酯残留量[J].分析试验室,2008,27(11):68-70.
- [2] 梁林,薄璐,蒋家珍,等.胺鲜酯在大白菜和土壤中的残留分析及消解动态[J].农药学报,2011,13(1):99-102.
- [3] 潘志明,周路明,黄琼,等.食品中胺鲜酯的气相色谱-质谱联用仪测定方法研究[J].世界科技研究与发展,2015,37(2):134-137.
- [4] 孔祥吉,孔顺,张雪梅,等.改进QuEChERS-气相色谱-质谱法测定苹果中胺鲜酯残留[J].色谱,2019,37(12):1363-1367.
- [5] 刘峰,张晓波,任红波,等.大豆与土壤中胺鲜酯和甲哌鎓的残留分析[J].农药,2013,52(8):585-586,608.
- [6] 李敏敏,刘翊刚,董丰收,等.80%胺鲜酯·甲哌鎓在棉花和土壤中的残留及消解动态[J].环境化学,2013,32(2):289-294.
- [7] 张文,闫君,彭涛,等.UPLC-MS/MS测定葡萄中的生长调节剂及其中7种外源生长调节剂的残留消解动态[J].食品工业科技,2019,40(23):183-188,192.
- [8] 刘忠德.植物生长调节剂2%胺鲜酯水剂在番茄上的应用研究[J].现代农业科技,2007(9):10,12.
- [9] 刘海涛.3%胺鲜酯·复硝酚钠水剂对温室大棚番茄产量及品质的影响[J].中国农技推广,2016,32(7):69-71.
- [10] 徐加利,尹红增,周海燕,等.复硝酚钠和胺鲜酯·复硝酚钠对大棚番茄生长和果实品质的影响[J].植物医生,2019,32(1):23-26.