

徐振球,成强,王龙根,等. GC-MS 法对芹菜中氟虫腈残留量的测定[J]. 江苏农业科学,2016,44(12):329-331.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.12.102

# GC-MS 法对芹菜中氟虫腈残留量的测定

徐振球,成强,王龙根,陈红燕

(江苏省扬州市农产品质量监督检测中心,江苏扬州 225009)

**摘要:**通过乙腈匀浆振荡提取,过弗罗里矽柱净化,利用气相色谱质谱(GC-MS)对芹菜样品中的氟虫腈残留量进行测定。结果显示,当氟虫腈添加质量分数为 10.0、20.0、50.0  $\mu\text{g/kg}$  时,添加回收率为 72.5%~82.7%、81.6%~86.7%、82.6%~90.2%,相对标准偏差(RSD)为 5.1%、2.5%、3.4%。方法检出限为 1.0  $\mu\text{g/kg}$ ,最低定量限为 5.0  $\mu\text{g/kg}$ 。该方法简单、快速、准确,可以对气相色谱(GC)检测芹菜中氟虫腈残留假阳性结果进行有效确证,适用于芹菜中氟虫腈残留量的定性筛查和定量分析。

**关键词:**GC-MS;芹菜;氟虫腈;假阳性;残留分析

**中图分类号:**TQ450.2<sup>+</sup>63 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2016)12-0329-02

氟虫腈(fipronil)是一种高活性的苯基吡唑类杀虫剂<sup>[1]</sup>。氟虫腈通过破坏昆虫的中枢神经系统活性造成昆虫死亡,主要用于杀灭鳞翅目和直翅目的害虫以及土壤中鞘翅目害虫的幼虫,也可用于杀灭蟑螂、蚂蚁、跳蚤等其他害虫<sup>[2]</sup>。研究表明,氟虫腈在水和土壤中降解缓慢,对甲壳类水生生物和蜜蜂具有高风险,农业部已于 2009 年将它列为限用农药之一<sup>[3-4]</sup>。

目前,氟虫腈残留检测最常见的方法是气相色谱-电子捕获检测法(GC-ECD)<sup>[5]</sup>、液相色谱法(LC)<sup>[6]</sup>、液相色谱串联质谱法(LC-MS/MS)<sup>[7]</sup>、气相色谱-质谱法(GC-MS)<sup>[8]</sup>以及固相微萃取-气相色谱-质谱法(SPME-GC-MS)<sup>[9]</sup>等。这些研究主要集中于检测茶叶中的氟虫腈残留,对蔬菜中的氟虫腈检测鲜有报道。芹菜由于本底复杂干扰严重,用气相色谱法(GC)检测农药残留常有误检出超标情况<sup>[10]</sup>,因此,对其进行假阳性的确证分析很有必要。本研究选取芹菜作为样品,通过乙腈匀浆提取,过弗罗里矽柱净化,用 GC-MS 对芹菜中的氟虫腈残留进行确证和定量分析。本方法简单、快速,定性定量准确,灵敏度、精确度、检出限符合农残分析要求。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

试剂:氯化钠(分析纯,400  $^{\circ}\text{C}$  灼烧 4 h,贮藏密闭容器备用)、乙腈(HPLC 级,北京迪马科技有限公司)、正己烷(HPLC 级,北京迪马科技有限公司)、弗罗里矽柱土小柱(1 g/6 mL,美国安捷伦科技公司)。

标准品:氟虫腈(丙酮溶液,浓度 1 000 mg/L,农业部环境保护科研监测所)。

仪器:Agilent 6890-5973 气相色谱质谱联用仪(美国安

捷伦科技公司)、旋涡混合器(IKA-MS3)、高速匀浆机(IKA-T18)、离心机(Sigma-3K30)、DJ-500 g 电子天平(莆田亚太计量仪器公司)、移液枪(艾本德公司)、氮吹仪(英国 LabTech 公司)。

### 1.2 试验材料

本试验以蔬菜基地生产的芹菜为样品,样本采集于扬州市邗江区蒋王镇高效农业发展有限公司。芹菜样品采集经缩分后,切碎充分混匀放入食品加工器中粉碎,制成待测样。放入分装容器,于  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$  冰箱中储存、备用。

### 1.3 试验方法

**1.3.1 样品前处理** 称取 10.0 g 样品于 50 mL 离心管中,加入 10.0 mL 乙腈,置于高速匀浆机中匀浆 2 min,加盖于旋涡混合器(2 500 r/min)中旋转 1 min,放入离心机(转速 4 000 r/min)中离心 4 min,将提取液倒入另一装有 2~3 g NaCl 的 50 mL 离心管中,加盖剧烈振摇 1 min,静置 30 min。吸取 1.0 mL 上层溶液过弗罗里矽小柱,氮吹( $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ )至近干,加入 1.0 mL 正己烷旋涡混合 10 s 后倒入进样瓶,待测。

**1.3.2 仪器条件** 色谱柱:Agilent HP-5MS, 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ;进样口温度:250  $^{\circ}\text{C}$ ;脉冲不分流;压力:135.83 kPa;柱温:70  $^{\circ}\text{C}$ (保持 2 min),25  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 150  $^{\circ}\text{C}$ ,3  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 200  $^{\circ}\text{C}$ ;柱流量:1.2 mL/min;载气:He,纯度 99.999%;EI 轰击源:70 eV;离子源温度:230  $^{\circ}\text{C}$ ;四极杆温度:160  $^{\circ}\text{C}$ ;GC-MS 接口温度:280  $^{\circ}\text{C}$ ;进样体积:1.0  $\mu\text{L}$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 扫描方式设定

**2.1.1 全扫描(SCAN)** 采用全扫描(SCAN)模式,扫描离子段设定为 50~550  $m/z$ ,dwell 为 100 ms,对浓度为 1 mg/L 的氟虫腈标液进行定性分析,测得保留时间约为 17.3 min,色谱图见图 1,碎片离子图见图 2。

**2.1.2 选择离子扫描(SIM)** 对图 2 进行分析,选择响应值高的 367  $m/z$  作为定量离子,369  $m/z$ 、351  $m/z$  作为定性离子进行定量分析,可以提高灵敏度、降低本底噪音、得到更低检

收稿日期:2015-10-19

作者简介:徐振球(1982—),男,江苏扬州人,硕士,农艺师,主要从事农产品、水产品产地环境质量检验检测工作。Tel:(0514)80988337;E-mail:sunshine3000@126.com。

通信作者:陈红燕,农艺师,主要从事畜(水)产品质量检验检测工作。Tel:(0514)80988337;E-mail:32687744@qq.com。

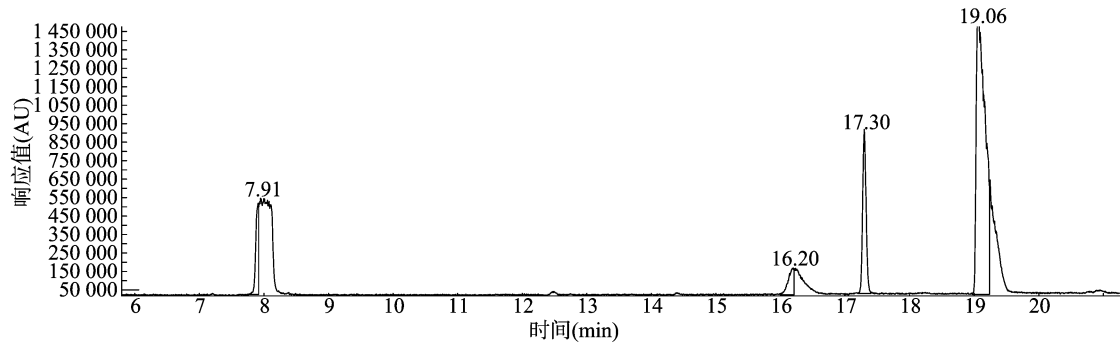


图1 1 mg/L 的氟虫腈标准溶液全扫描总离子流色谱图(TIC)

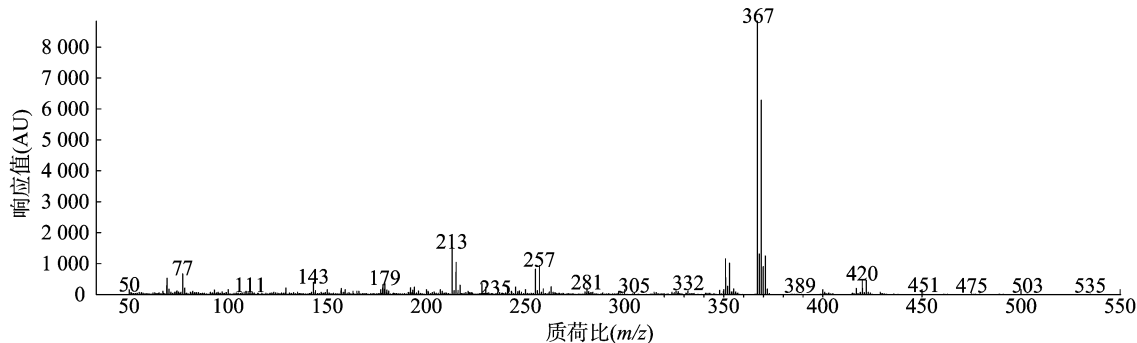


图2 1 mg/L 的氟虫腈标准溶液全扫描碎片离子

出限。

2.2 标准曲线相关系数及方法检出限

准确吸取 0.5 mL 浓度为 1 000 mg/L 的氟虫腈母液于 50 mL 容量瓶中,正己烷定容至刻度摇匀,得 10 mg/L 储备液,冷藏备用。分别吸取不同体积储备液配制 0.01、0.02、0.05、0.20、1.00 mg/L 的标准溶液,用空白芹菜基质配制基质液进样分析,得标准曲线(图 3)。

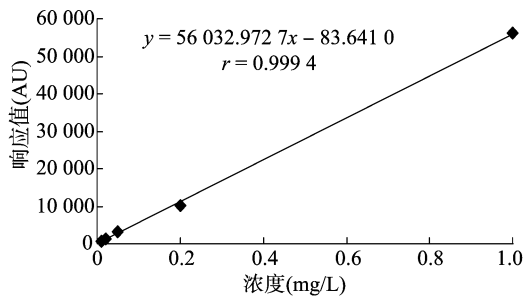


图3 氟虫腈标准曲线

2.3 加标回收率测定

在芹菜中添加质量分数为 10.0、20.0、50.0  $\mu\text{g/kg}$  的 3 个氟虫腈浓度,每个浓度做 5 次平行测定,添加回收率为 72.5%~82.7%、81.6%~86.7%、82.6%~90.2%,相对标准偏差(RSD)分别为 5.1%、2.5%、3.4%(表 1)。准确度和精密度能满足农药残留分析的要求。

表 1 不同浓度氟虫腈在芹菜中的回收率

添加量 ( $\mu\text{g/kg}$ )	回收率(%)						RSD (%)
	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平均值	
10.0	72.5	76.8	75.4	82.7	80.1	77.5	5.1
20.0	81.6	82.7	86.7	83.4	85.6	84.0	2.5
50.0	87.9	85.1	90.2	88.4	82.6	86.8	3.4

2.4 方法检出限和定量限

对氟虫腈含量最低的芹菜样品进行多次平行测定,测得值标准偏差的 3 倍浓度为方法检出限。本方法检出限为 1.0  $\mu\text{g/kg}$ ,最低定量限为 5.0  $\mu\text{g/kg}$ 。

3 结论

笔者从事农残检测多年,发现芹菜样品在气相色谱 ECD 检测器上检测时,氟虫腈均有检出,这可能跟芹菜中干扰物保留时间与氟虫腈保留时间非常接近有关,而氟虫腈被国家列为限用农药多年,一般都不会有检出,这是农残检测中经常出现的假阳性现象。GC-MS 是采用选择特征离子扫描的方式,能有效避免本底的干扰,可以对蔬菜农残分析中的假阳性进行定性确证和定量分析。本研究通过乙腈振荡提取,弗罗里矽柱净化,用 GC-MS 对芹菜中氟虫腈残留量进行测定。与传统方法相比,该法能节省溶剂、提高检测效率,具有快速、简便的特点,方法灵敏度、精确度符合农残分析要求,能满足日常检测的需求,适用于对 GC 检测的结果进行确证和定量分析。

参考文献:

[1]童小麟,陈建民. 出口茶叶中氟虫腈的残留现状分析与控制措施研究[J]. 检验检疫学刊,2013,23(4):73-76.  
[2]周 昱,徐敬明,陈达婕,等. 固相微萃取-气相色谱法和气相色谱-质谱法测定茶叶中氟虫腈及其代谢物残留[J]. 色谱,2011,29(7):656-661.  
[3]崔新仪,储晓刚,王大宁. 氟虫腈及其代谢物的研究进展[J]. 农药,2008,47(2):87-89.  
[4]农业部. 中华人民共和国农业部公告第 1157 号[A]. 2009.  
[5]周晓冬,余 兵,胡 进. 豆类蔬菜中氟虫腈残留分析方法的研究[J]. 农业环境科学学报,2007,26(3):211-214.

马艳弘,钟小仙,乔月芳,等. 双波长法测定珍珠粟淀粉中直链和支链淀粉的含量[J]. 江苏农业科学,2016,44(12):331-334.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.12.103

# 双波长法测定珍珠粟淀粉中直链和支链淀粉的含量

马艳弘<sup>1</sup>, 钟小仙<sup>2</sup>, 乔月芳<sup>1,3</sup>, 李亚辉<sup>1</sup>, 张宏志<sup>1</sup>, 李芬芳<sup>3</sup>

(1. 江苏省农业科学院农产品加工研究所, 江苏南京 210014; 2. 江苏省农业科学院畜牧研究所, 江苏南京 210014;  
3. 山西农业大学食品科学与工程学院, 山西太谷 030801)

**摘要:**研究建立同时测定珍珠粟直链和支链淀粉含量的检测方法,并通过测定分析13个种质资源中直链与支链淀粉含量的变化,为筛选适宜的加工品种提供依据。根据双波长选择原理和扫描光图谱,确定直链淀粉的测定波长、参比波长分别为634、426 nm,支链淀粉的测定波长、参比波长分别为539、763 nm。直链淀粉浓度在4~44 mg/L之间( $r=0.999\ 3$ )、支链淀粉浓度在20~120 mg/L( $r=0.999\ 3$ )之间,其碘复合物与吸光度呈良好的线性关系。结果表明,13个珍珠粟供试样品中直链、支链淀粉的含量分别为16.07%~23.48%、52.34%~73.80%,支链淀粉含量差异是引起总淀粉含量差异的主要因素。样品88、50、59、1-1的品种优良,可作为选种栽培、精深加工的优选品种。

**关键词:**双波长分光光度法;珍珠粟;直链淀粉;支链淀粉

**中图分类号:**S515.01 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2016)12-0331-04

珍珠粟(pearl millet),即御谷(*Pennisetum glaucum*),亦称美洲狼尾草等,原产于非洲,现已广泛分布于热带、亚热带地区,为世界上六大禾谷类作物之一,是位于印度、非洲等半干旱地区人们的主要杂粮作物。珍珠粟具有生长速度快、茎叶产量高、营养成分高、适应性广、适口性好、抗逆性强等特点,尤其适合在高温、干旱、盐碱地区生长<sup>[1]</sup>,既是重要的优质牧草和粮食作物来源<sup>[2]</sup>,同时也是防风固沙、改良土壤的优良先锋草种<sup>[3]</sup>。我国珍珠粟的栽培历史悠久,在古代曾将其作为贡品供皇室贵族享用,因而珍珠粟也有“御谷”之称,但是真正从事珍珠粟的研究仅始于20世纪40年代。经过几十年的发展,目前已陆续培育、鉴定、引进包括宁牧26-2美洲狼尾草、宁杂3号美洲狼尾草、宁杂4号美洲狼尾草等国家审定品种在内的300多份品种资源,栽培面积逐年增加,在畜牧养殖业、工业造纸、生物能源等领域发挥着越来越重要的作用<sup>[4-5]</sup>。

珍珠粟种子营养丰富,不仅含有大量淀粉,而且还含有比小麦、大米、玉米、高粱更高含量的蛋白、脂肪和钙、铁、锌等营养成分<sup>[6]</sup>。此外,珍珠粟还含有丰富的膳食纤维、多酚和黄

酮等生物活性物质<sup>[7]</sup>,具有清除自由基、抗氧化<sup>[8-9]</sup>、预防糖尿病、抗癌、预防便秘、控制血压和低密度脂蛋白水平等生物学功能<sup>[10-11]</sup>,可作为预防多种疾病发生的重要食疗策略<sup>[12]</sup>。但是遗憾的是,迄今为止国内学者对珍珠粟的研究仅集中在栽培育种和茎叶的饲料发酵方面,而对珍珠粟作为杂粮的营养特性、食用品质、检测技术等方面的研究却未见报道。

淀粉是珍珠粟最主要的食用成分,其含量和组成对其功能、营养及食味特性与加工品质影响较大<sup>[13]</sup>。差示扫描量热仪法(简称DSC)、高效空间排阻色谱法(简称HPSEC)、近红外光谱法(简称NIR)、热重法(简称TG)、酶法、双波长比色法、三波长检测法<sup>[14-15]</sup>均可用于淀粉的检测。这些方法有的操作繁琐,有的易受样品中糖类、脂类等物质干扰,有的虽然精确,但是检测成本高、结果计算复杂,使其应用均受到不同程度的限制。其中,双波长比色法因具有简便快速、成本低、准确度高并可同时检测支链、直链淀粉等特点而在植物淀粉检测中备受关注<sup>[16-18]</sup>。本研究采用双波长比色法同时测定不同资源珍珠粟中直链、支链淀粉的含量,在建立同时测定珍珠粟中支链、直链淀粉含量的可靠分析技术的同时,进一步分析不同种质资源珍珠粟淀粉组分比例间的差异,为进一步开展珍珠粟杂交育种、品质分析、保健食品开发以及资源的综合利用提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

供试珍珠粟资源:采自江苏省农业科学院试验基地,均为 National Academy of Sciences,1996,93(23):12764-12767。

[9] Peruga A, Beltrán J, López F, et al. Determination of methylisothiocyanate in soil and water by HS-SPME followed by GC-MS-MS with a triple quadrupole[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2014, 406(22):5271-5282。

[10] 武邵武,侯润兰,麻耀君. 芹菜农药残留超标原因分析及其对策的研究[J]. 农药科学与管理,2010,31(5):35-37。

收稿日期:2016-04-22

基金项目:江苏省农业科技自主创新资金[编号: CX(12)1005-7];

国家牧草产业技术体系盐城综合试验站(编号: CARS-35-31);

江苏省农业三新工程(编号: SXGC[2015]334)。

作者简介:马艳弘(1972—),女,山西中阳人,博士,副研究员,主要从事耐盐蔬菜食品加工技术及副产物综合利用研究。Tel: (025) 84390613; E-mail: ma\_yhhy@126.com。

[6] Ding L P, Wei Y H. Determination of pyridaben and buprofezin residues in tea[J]. Agrochemicals, 2011, 50(5):352-354。

[7] 胡贞贞,蔡海江,宋伟华. 茶叶中氟虫腈等8种农药残留的液相色谱-串联质谱法测定及不确定度评定[J]. 色谱, 2012, 30(9):889-895。

[8] Hainzl D, Casida J E. Fipronil insecticide: novel photochemical desulfinylation with retention of neurotoxicity[J]. Proceedings of the