

孙长花,于智勇,王君,等. 基于 QuEChERS - 气相色谱 - 串联质谱法检测大米中多农药残留[J]. 江苏农业科学,2017,45(23):191-193.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.23.054

基于 QuEChERS - 气相色谱 - 串联质谱法 检测大米中多农药残留

孙长花^{1,2}, 于智勇¹, 王君¹, 蔡长春¹, 周立¹, 张筱¹

(1. 扬州职业大学生物与化工工程学院, 江苏扬州 225009; 2. 扬州大学动物科学与技术学院, 江苏扬州 225009)

摘要:建立了基于 QuEChERS - 气相色谱 - 串联质谱法测定大米中丙溴磷、稻瘟灵、敌瘟磷、二甲戊灵、氟硅唑、甲草胺、甲基对硫磷、醚菊酯等 8 种农药残留的方法。采用 QuEChERS 法进行样品预处理,大米样品用乙腈提取,经 PSA 和 C₁₈ 粉末和无水 MgSO₄ 净化后检测。结果表明,8 种农药的线性范围为 0.001 ~ 1.0 μg/mL,相关系数大于 0.99,农药加标回收率为 89.4% ~ 105.0%,RSD 为 1.3% ~ 6.3%。该方法简捷、灵敏、稳定、回收率高,适用于大米中多农药残留的定量检测与定性确证。

关键词:大米;气相色谱 - 串联质谱法(GC - MS/MS);农药残留;QuEChERS 法

中图分类号: TQ450.2⁺63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)23-0191-03

水稻是我国主要的粮食作物,全国约有 2/3 的人口主食大米^[1]。为了保证水稻的高产,不可避免使用了大量的农药,不仅造成环境污染而且带来大米的食用安全性问题^[2]。2014 年 8 月 1 日开始,我国施行最严谨的农药残留国家标准

收稿日期:2017-07-31

基金项目:江苏省高等教育教改课题(编号:2015JSJG450);江苏省扬州市科技计划(编号:YZ2008095);江苏省大学生创新创业训练计划(编号:201711462020H);扬州市职业大学大学生创新创业训练计划(编号:201711462020H)。

作者简介:孙长花(1982—),女,江苏南京人,博士研究生,讲师,主要从事食品加工、食品分析与检测研究。E-mail: echo7260@163.com。

提取工艺对指导实际生产有一定的应用意义,在经济上也具有一定的竞争力。本研究还存在一些缺陷,仍须对一些方面作进一步的研究和探讨,选用一些其他提取方法,如超临界 CO₂ 萃取法、动态顶空吸附法等从而提高桂花精油的提取率和精油中芳香成分的含量。

参考文献:

- [1] 彭国全,季梦成. 中国木犀属(桂花属 *Osmanthus*)植物的研究概况和开发利用[J]. 江西科学,2004,22(3):221-226.
- [2] 张东峰. 植物精油的研究开发新进展[J]. 河北化工,2008,31(2):10-12,40.
- [3] 丁立新,张宇,宗希明,等. 桂花不同溶剂提取物对氧自由基清除作用的 ESR 研究[J]. 中国现代应用药学,2010,27(1):10-13.
- [3] 瞿新华. 植物精油的提取与分离技术[J]. 安徽农业科学,2007,35(32):10194-10195,10198.
- [4] 严伟,李淑芬,田松江. 超声波协助提取技术[J]. 化工进展,2002,21(9):649-651.
- [5] 陈培珍,马春华,刘俊劭,等. 桂花精油提取工艺优化及其成分分析[J]. 粮食与油脂,2016,29(10):54-57.
- [6] 陶清,徐德虚,吕鉴泉. 超临界 CO₂ 萃取桂花油的工艺研究

GB 2763—2014《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》,涉及农药 387 种、检测项目 3 650 项,为保障人们“舌尖上的安全”提供法定的技术依据^[3]。2017 年 2 月 5 日,《中共中央国务院关于深入推进农业供给侧结构性改革加快培育农业农村发展新动能的若干意见》中突出强调“粮食安全”。随着粮食作物安全问题越来越引起重视,大米中的农药残留检测受到广泛关注,建立多农药残留的简捷、快速分析方法是急需解决的问题。

目前,国内外对大米农药残留的检测方法主要是气相色谱^[4]、液相色谱^[5]、气质联用^[6]、液质联用^[7]、气相色谱 - 串联质谱法(gas chromatography - tandem mass spectrometry, GC - MS/MS)^[8],其中 GC - MS/MS 抗干扰能力更强,能够对

- [J]. 食品研究与开发,2007,28(7):57-60.
- [7] 王铮敏. 超声波在植物有效成分提取中的应用[J]. 三明高等专科学校学报,2002,19(4):45-53.
- [8] 郑敏燕. 超声波法提取紫丁香中丁香油的研究[J]. 青海师范大学学报(自然科学版),2003(3):32-33.
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 香料 香气评定法:GB/T 14454.2—2008[S]. 北京:中国标准出版社,2004.
- [10] 赵文红,黄桂颖,陈悦娇,等. 柠檬果皮精油挥发性成分的 GC - MS 分析[J]. 食品工业科技,2009(12):113-115.
- [11] 解成喜,王强,崔晓明. 薰衣草挥发油化学成分的 GC - MS 分析[J]. 新疆大学学报(自然科学版),2002,19(3):294-296.
- [12] 柯杨,程友史,钟漫,等. 正交实验法优选金刺梨花精油提取工艺条件[J]. 食品研究与开发,2014,35(20):42-45.
- [13] 于海莲,胡震. 超声波辐射萃取洋葱精油[J]. 食品研究与开发,2009,30(1):18-21.
- [14] 杜一平,潘铁英,张玉兰. 化学计量学应用[M]. 北京:化学工业出版社,2008.
- [15] 胡西旦·格拉吉丁. 气相色谱 - 质谱法分析罗勒中挥发油的化学成分[J]. 光谱实验室,2008,25(2):127-131.
- [16] 麦秋君. 桂花净油化学成分分析[J]. 广东工业大学学报,2000,17(1):73-75.

多农药残留进行定量与定性检测分析^[9]。QuEChERS是由Anastassiades等于2003年开发的一种果蔬样品快速前处理方法^[10]。Lehotay等对该方法不断进行改进,开拓了在稻谷等含油量较高食品的前处理中的应用^[11-12]。GB 2763—2014《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》中规定大米中8种农药的残留限量分别为丙溴磷 0.02 mg/kg、稻瘟灵 1.0 mg/kg、敌瘟磷 0.1 mg/kg、二甲戊灵 0.1 mg/kg、氟硅唑 0.2 mg/kg、甲草胺 0.05 mg/kg、甲基对硫磷 0.1 mg/kg、醚菊酯 0.01 mg/kg^[3]。研究以水稻种植中常用的这8种农药残留为检测对象,建立一种基于QuEChERS-气相色谱-串联质谱法检测大米中多农药残留的方法。

1 材料与与方法

1.1 试剂

NaCl为分析纯,上海生工化学试剂有限公司;PSA、C₁₈粉末、无水MgSO₄均购自美国Supulco公司;乙腈、正己烷均为色谱纯,购自德国Merck公司。

农药标准品:丙溴磷、稻瘟灵、敌瘟磷、二甲戊灵、氟硅唑、甲草胺、甲基对硫磷、醚菊酯,标准品纯度均大于98%,均购自德国Dr. Ehrenstorfer公司。

1.2 仪器

Trace1300-TSQ8000EVO型气相色谱串联三重四级杆质谱仪,美国Thermo公司;SZ-120型搅拌机,美的生活电器制造有限公司;KQ-600e型超声波清洗机,昆山超声仪器有限公司;AL104型电子分析天平,梅特勒-托利多仪器有限公司;N-EVAP-112型24位氮吹仪,美国Organomation公司;tg16-ws型离心机,湖南省长沙乡赤离心机仪器有限公司;WH-3型微涡旋混合仪,上海分析仪器厂。

1.3 溶液的配制

精确称量8种农药标准品各10 mg(精确至0.1 mg),溶解在正己烷中,定容至50 mL,配成200 μg/mL的标准储备液,放冰箱0~4℃保存备用。试验当日用正己烷稀释至5.0 μg/mL作为农药混合标准储备液。然后用正己烷逐级稀释,配制成0.001、0.002、0.005、0.01、0.02、0.05、0.10、0.20、0.50 μg/mL系列浓度的标准溶液,进样量1.0 μL。

1.4 提取

称取10.0 g磨碎的大米样品(精确到0.01 g)于50 mL具塞离心管中,加入10 mL高纯水,浸泡30 min,加入10 mL乙腈,振荡提取2 min,加入1 g NaCl和1 g无水MgSO₄,振荡1 min,3 000 r/min离心2 min。

1.5 净化

取2 mL离心管,加入100 mg PSA、100 mg C₁₈和300 mg无水MgSO₄,混匀30 s,准确移取1 mL提取液,振荡混匀,过针筒滤膜,氮吹至干,正己烷准确定容至1 mL,供气相色谱-质谱/质谱仪检测。

1.6 仪器条件

色谱条件:TC-5MS石英毛细管柱(0.25 μm×0.25 μm×30 m);恒电流模式下,氮气流量1.2 mL/min;升温程序初始温度80℃,保持2 min,以20℃/min升至180℃,保持2 min,以3℃/min升至230℃,保持2 min,以10℃/min升至280℃,保持2 min;进样口温度250℃;不分流;进样

量1 μL。

质谱条件:电离方式EI;电子能量70 eV;离子源温度280℃;GC/MS接口温度280℃;溶剂截除时间3 min;质量扫描模式(SCAN)定性,选择反应监测模式(MRM)定量。

2 结果与分析

2.1 样品提取条件的选择

采用QuEChERS法对大米样品进行前处理。大米是干样品,为了使提取剂和样品充分接触,须要在提取前加入纯水充分浸润大米。8种农药属于不同类型的化合物,分子结构差异较大,极性差异也较大。选择甲醇、乙腈、丙酮、二氯甲烷、乙酸乙酯作为提取剂,比较提取效果。甲醇在提取8种农药的同时,过多提取大米中的可溶性淀粉和水分,增加净化的负担,并容易造成仪器的污染;丙酮、二氯甲烷、乙酸乙酯作为提取剂时,萃取物中脂肪类杂质含量较高,不利于净化,并且丙酮会过多提取水分,影响回收率。乙腈的溶解性大、穿透力强,对色素、基质中的蜡质和脂肪等非极性成分的提取能力较小,作为提取剂时,可以有效提取目标农药、沉淀蛋白质、并减少杂质干扰,因此,采用乙腈作为提取剂。此外,根据相关文献报道,提取时加入NaCl进行盐析,使提取体系中水与乙腈分层,并加入无水MgSO₄吸水,在吸水过程中放热,升高提取体系的温度,有利于农药的提取^[13-14]。

2.2 样品净化条件的选择

使用GC-MS/MS检测分析样品时,可以不用考虑杂质峰的干扰,但为了避免污染仪器系统和基质效应,样品须要进行适当净化。大米样品基质较复杂,含有米油成分。PSA可以吸附样品基质中的脂肪酸、亲脂性色素和糖类等极性基质成分,而对农药残留物不产生吸附作用。C₁₈粉末对非极性物质有较强的吸附力,可以除去基质中的脂肪和脂类,而对各种农药化合物几乎没有吸附。无水MgSO₄能够除水,提高农药的提取率。研究采用QuEChERS法,在样品净化过程中加入100 mg PSA、100 mg C₁₈粉末和300 mg无水MgSO₄,净化效果理想。

2.3 质谱条件的优化

对三重四级杆质谱条件的优化主要包括母离子、子离子、碰撞能量等几个方面^[15]。对8种农药单标溶液进行质谱全扫描,选择有代表性的碎片离子作为母离子,进行碰撞能优化,根据其子离子扫描质谱图,确定最佳的定性和定量离子对。优化后的质谱分析参数见表1。

2.4 线性关系

以8种农药的质量浓度(x , μg/mL)和峰面积(y)作标准曲线,得到线性范围、线性方程和相关系数,分析结果见表2。结果表明,在0.001~1.0 μg/mL线性范围内,8种农药质量浓度与峰面积线性相关,相关系数均在0.99以上。

2.5 回收率和精密度

向阴性大米样品中添加5.0 μg/mL的农药混合标准储备液,设置3个添加水平,浓度分别为0.001、0.01、0.1 mg/kg,每个浓度重复6次,计算平均回收率及相对标准差(RSD),结果见表3。

从表3可以看出,8种农药加标浓度为0.001 mg/kg时,回收率为90.4%~102.2%,RSD为2.5%~5.9%;加标浓度为0.01 mg/kg时,回收率为89.4%~103.4%,RSD为

表1 不同农药的质谱分析参数

序号	农药种类	保留时间 (min)	母离子的质 荷比(m/z)	子离子 的 m/z	碰撞能 (eV)
1	甲基对硫磷	18.49	124.9	46.995* 47.005	12 12
2	甲草胺	18.73	160.1	131.695* 131.705	10 10
3	二甲戊灵	20.07	252.1	160.995* 161.005	14 14
4	稻瘟灵	21.14	204.0	84.995* 85.005	28 28
5	丙溴磷	21.17	296.7	268.895* 268.905	10 10
6	氟硅唑	21.44	206.0	151.295* 151.305	14 14
7	敌瘟磷	22.64	172.9	65.095* 65.105	30 30
8	醚菊酯	26.58	163.1	77.099* 77.105*	32 32

注：“*”为定量离子。

表2 不同农药的线性范围和方程

农药种类	线性方程	相关系数 r^2
丙溴磷	$y = 3.8x + 5.20$	0.999 3
稻瘟灵	$y = 79.0x + 8.20$	0.998 9
敌瘟磷	$y = 11.3x + 0.29$	0.999 8
二甲戊灵	$y = 2.8x + 0.81$	0.996 1
氟硅唑	$y = 13.9x + 2.60$	0.999 8
甲草胺	$y = 8.2x + 0.33$	0.997 1
甲基对硫磷	$y = 3.9x + 0.73$	0.998 0
醚菊酯	$y = 5.1x + 0.11$	0.999 5

注:线性范围为0.001~1.0 μg/mL。

表3 平均回收率和相对标准偏差

农药种类	加标浓度为 0.001 mg/kg		加标浓度为 0.01 mg/kg		加标浓度为 0.1 mg/kg	
	回收率 (%)	相对标准 偏差(%)	回收率 (%)	相对标准 偏差(%)	回收率 (%)	相对标准 偏差(%)
丙溴磷	102.2	3.6	103.4	3.4	92.4	2.0
稻瘟灵	91.6	2.9	92.3	6.3	90.5	3.5
敌瘟磷	95.5	5.0	94.3	3.5	105.0	6.1
二甲戊灵	90.4	2.5	93.6	4.9	102.7	5.8
氟硅唑	94.2	3.9	94.1	4.1	92.6	1.3
甲草胺	93.7	5.9	95.2	5.8	93.5	4.0
甲基对硫磷	92.5	3.1	89.4	4.5	102.1	4.4
醚菊酯	91.2	4.6	92.6	2.6	101.5	3.5

注: $n = 6$ 。

2.6%~6.3%;加标浓度为0.1 mg/kg时,回收率为90.5%~105.0%, RSD 为1.3%~6.1%。方法的回收率和 RSD 满足多农药残留检测分析准确度和精密度的要求。

3 结论

采用QuEChERS法进行样品预处理,选择乙腈为提取剂,并加入NaCl和无水 $MgSO_4$,以PSA、 C_{18} 粉末和无水 $MgSO_4$ 为净化剂,通过GC-MS/MS检测,建立基于QuEChERS-气相色谱-串联质谱法检测大米中丙溴磷、稻瘟灵、敌瘟磷、二

甲戊灵、氟硅唑、甲草胺、甲基对硫磷、醚菊酯的多农药残留检测方法。8种农药的线性范围为0.001~1.0 μg/mL,相关系数大于0.99,农药加标回收率在89.4%~105.0%, RSD 为1.3%~6.3%。方法准确、简单、快捷、稳定、回收率高,适用于大米中上述8种农药残留的定量检测与定性确证。

参考文献:

- [1]刘笑然,兰敦臣,李越. 2014年中国稻米产业研究[J]. 中国粮食经济,2014(12):42-47.
- [2]赵祥梅,董英,王和生,等. QuEChERS-气-质联用法检测大米中12种农药残留物[J]. 中国食品学报,2010,10(2):214-220.
- [3]食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量:GB 2763—2014[S]. 北京:中国标准出版社,2014.
- [4]聂鲲. 气相色谱测定大米中53种农药残留[J]. 粮油食品科技,2016,24(4):71-75.
- [5]刘海燕,黄超. 甲磺隆·氯磺隆·噻吩磺隆混剂液相色谱分析[J]. 农药科学与管理,2005,26(12):5-7.
- [6]Guo Y Z, Zhang Y T, Li N, et al. Multi-residue determination of pesticides in agricultural products by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2010, 29(12): 1186-1195.
- [7]Mastovska K, Dorweiler K J, Lehotay S J, et al. Pesticide multiresidue analysis in cereal grains using modified QuEChERS method combined with automated direct sample introduction GC-TOFMS and UPLC-MS/MS techniques[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(10):5959-5972.
- [8]陈溪,董振霖,孙玉玉,等. 气相色谱-串联质谱法检测大米中20种农药残留[J]. 分析测试学报,2016,35(4):394-399.
- [9]Chamkasem N, Ollis L W, Harmon T, et al. Analysis of 136 pesticides in avocado using a modified QuEChERS method with LC-MS/MS and GC-MS/MS[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(10):2315-2329.
- [10]Anastassiades M, Lehotay S J, Stajnbaher D, et al. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce[J]. Journal of AOAC International, 2003, 86(2):412-431.
- [11]Lehotay S J, Mastovská K, Yun S J. Evaluation of two fast and easy methods for pesticide residue analysis in fatty food matrixes[J]. Journal of AOAC International, 2005, 88(2):630-638.
- [12]Lehotay S J. Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate: collaborative study[J]. Journal of AOAC International, 2007, 90(2):485-520.
- [13]聂鲲. LC-MS/MS测定大米中噻虫嗪农药残留[J]. 食品研究与开发,2016,37(6):166-168.
- [14]Iwafune T, Ogino T, Watanabe E. Water-based extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of neonicotinoid insecticides and their metabolites in green pepper/tomato samples[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(13):2790-2796.
- [15]马智玲,赵文,李凌云,等. 气相色谱-三重四极杆串联质谱法快速测定蔬菜水果中129种农药的残留量[J]. 色谱,2013, 31(3):228-239.