

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240219002

气相色谱-串联质谱法测定5种植物源性食品中 氯酞酸和草芽畏残留量

付萌*, 毕瑞锋, 张伟伟, 邓锁成, 刘茵, 陈祥涛

[梅里埃检测技术(青岛)有限公司, 青岛 266114]

摘要: **目的** 建立气相色谱-串联质谱法测定水果、蔬菜、茶叶、粮谷及花生油等植物源性食品中氯酞酸和草芽畏两种农药残留的分析方法。**方法** 针对非油基质样品, 选取柚子、生菜、茶叶及小麦粉样品, 经2%甲酸乙腈溶液提取, 三甲基硅烷化试剂衍生, MAS-Q盐包吸附色素等杂质, 再经HLB柱净化的前处理方法; 针对含油基质, 选取花生油样品, 经甲醇提取, 三甲基硅烷化试剂衍生, 再经HLB柱净化。净化后样品用气相色谱-串联质谱仪进行检测。**结果** 为消除基质效应影响, 补偿前处理提取过程中的损失, 采用过程标准校正法, 两种农药在不同基质样品中呈现良好的线性关系, 相关系数均大于0.99。在0.01、0.02、0.05 mg/kg加标水平下, 两种农药在不同基质中的回收率均在93.6%~113.6%之间, 相对标准偏差在0.9%~9.8%之间($n=6$)。**结论** 该方法灵敏度高, 选择性好, 在水果、蔬菜、粮谷、乃至茶叶、花生油等复杂基质中, 氯酞酸和草芽畏的定量限均可达到0.01 mg/kg, 满足GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》临时限量的要求。

关键词: 气相色谱-串联质谱法; 氯酞酸; 草芽畏; 水果蔬菜; 茶叶; 粮谷; 花生油

Determination of chlorthal and 2,3,6-trichlorobenzoic acid residues in 5 kinds of plant-origin food by gas chromatography-tandem mass spectrometry

FU Meng*, BI Rui-Feng, ZHANG Wei-Wei, DENG Suo-Cheng, LIU Yin, CHEN Xiang-Tao

[Merieux NutriSciences Testing Technology (Qingdao) Co., Ltd., Qingdao 266114, China]

ABSTRACT: **Objective** To establish a gas chromatography-tandem mass spectrometry method for the determination of chlorthal and 2,3,6-trichlorobenzoic acid residues in fruits, vegetables, tea, grain and peanut oil. **Methods** For non-oil matrices such as fruits and vegetables, tea and grains, pomelo, lettuce, tea and wheat flour samples were selected and extracted by 2% acetonitrile formate solution, derived by trimethylsilylation reagent, MAS-Q salt package was applied to adsorb pigment and other impurities, and then purified by HLB column. For oil matrices, the peanut oil sample was selected and extracted by methanol, derived by trimethylsilylation reagent, and then purified by HLB column. The purified samples were detected by gas chromatography-tandem mass spectrometry. **Results** By applying procedural standard calibration method to eliminate matrix effect and to compensate for losses during extraction, the 2 kinds of pesticides showed a good linearity in different matrices, and the correlation coefficient was greater than 0.99. At 0.01, 0.02 and 0.05 mg/kg concentration levels, the recovery of

*通信作者: 付萌, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全质量检测。E-mail: meng.fu@mxns.cn

*Corresponding author: FU Meng, Ph.D, Senior Engineer, Merieux NutriSciences Testing Technology (Qingdao) Co., Ltd., No.105-106, Building 6, No. 819, Huaguan RD, High-Tech Park, Qingdao 266114, China. E-mail: meng.fu@mxns.cn

the 2 kinds of pesticides in different matrices ranged from 93.6% to 113.6%, and the relative standard deviation were from 0.9% to 9.8% ($n=6$). **Conclusion** The method has a high sensitivity and good selectivity. In matrices of fruits and vegetables, grains, even tea, and peanut oil, the limits of quantitative of chlorthal and 2,3,6-trichlorobenzoic acid can reach to 0.01 mg/kg, meeting the requirements of GB 2763—2021 *National food safety standards-Maximum residue limits for pesticides in food*.

KEY WORDS: gas chromatography-tandem mass spectrometry; chlorthal; 2,3,6-trichlorobenzoic acid; fruits and vegetables; tea; grain; peanut oil

0 引言

农药使用是一把双刃剑,科学使用可以为农业生产创收,超范围超剂量使用又会带来环境污染问题。氯酞酸是一种生物农药,具有低毒、低残留、高效等特点,对多种农作物病虫害具有较好的防治效果^[1-2]。草芽畏是一种内吸传导型苯甲酸类除草剂,可用作植物生长调节剂,通常用于禾本科作物田,具有高效、快速广谱、低残留等特点。我国新发布并实施的 GB 2763—2021《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》增加了氯酞酸和草芽畏这两种农药,并对蔬菜、水果等多种植物源性食品制定了临时限量要求,即为 0.01 mg/kg。

虽然已有少量文献对氯酞酸和草芽畏两种农药的检测技术进行了阐述^[3-4],但目前国家标准并未指定有效的残留检测标准方法。从分析技术的角度来看,氯酞酸和草芽畏同属于酸性农药,酸性农药的检测^[5]主要有液相色谱法(liquid chromatography, LC)^[6-9]、液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)^[10-14]、气相色谱法(gas chromatography, GC)^[15-16]、气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[17-22]、毛细管电泳法(capillary electrophoresis, CE)^[23-24]和酶抑制法(enzyme inhibition)^[25-26]。氯酞酸和草芽畏同属于极性化合物,尤其是氯酞酸,其分子结构上带两个羧基,极性非常大,不仅在 C₁₈ 反相键合柱上无保留,在 Waters Atlantis T3 极性化合物专用柱上保留也很弱,很容易受到共流出样品基质的干扰;同时由于氯酞酸和草芽畏的分子量小,其结构中主要是苯环,碎片离子响应非常弱,采用 LC-MS/MS 无法达到 0.01 mg/kg 的定量水平。专利方法《一种同时测定谷物中四种苯甲酸类除草剂的气相色谱法》^[16]采用气相色谱-电子捕获检测器法(gas chromatography-electron capture detector, GC-ECD)进行检测,该方法的灵敏度和专属性不高,尤其是针对茶叶、调味品、植物油等复杂基质,难以满足 0.01 mg/kg 的限量要求;酸性农药的标准检测方法多采用 GC-MS,典型的标准方法如 SN/T 2228—2008《进出口食品中 31 种酸性除草剂残留量的检测方法 气相色谱-质谱法》。然而,参考 SN/T 2228—2008 的前处理方法进行检测,氯酞酸的回收率很

低。因氯酞酸和草芽畏同属酸性农药,为提高效率,希望可以建立一种同时针对二者的快速检测方法^[27]。因此本研究拟通过优化提取、衍生^[28]、溶剂浓缩、净化等步骤,结合气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS),建立氯酞酸和草芽畏的快速检测方法,为植物源性食品中氯酞酸和草芽畏两种农药残留的同时检测提供解决方案。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

选取柚子、生菜、茶叶、小麦粉及花生油作为研究样品。乙腈、甲醇、甲酸(色谱纯,美国 Merck 公司);乙酸(分析纯,美国 Sigma-Aldrich 公司);正己烷(色谱纯,成都市科隆化学品有限公司);无水硫酸镁、氯化钠、碳酸氢钠(分析纯,佛山西陇化工有限公司);分散固相萃取盐包:150 mg 硫酸镁、50 mg C₁₈、8 mg PC、50 mg PSA(天津博纳艾杰尔科技有限公司);三甲基硅烷化重氮甲烷[(trimethylsilyl) diazomethane, TMSCHN₂] (2 mol/L,安徽泽升科技有限公司);Oasis PRiME HLB 固相萃取柱(60 mg/3 mL,美国 Waters 公司);实验室用水为 Milli-Q 超纯水(18.2 M Ω ·cm);氯酞酸标准品(CAS 2136-79-0,纯度 97.8%)、草芽畏标准品(CAS 50-31-7,纯度 99.3%)(天津阿尔塔科技有限公司)。

1.2 仪器与设备

Agilent 8890-7010B 气相色谱串联质谱仪(美国安捷伦公司);BSA2202S 电子天平(精度 0.01 g,德国 Sartorius 公司);ME55 电子天平(精度 0.00001 g,瑞士 Mettler Toledo 公司);X3R 型台式离心机(美国 Thermo Fisher Scientific 公司);Vortex Genie2 旋涡混合器(美国 Scientific Industries 公司);Agilent HP-5ms 色谱柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m)(美国 Agilent 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品预处理

样品预处理参照国家标准指导,蔬菜(如生菜整棵去根)、水果(如柚子全果去柄)、茶叶这 3 类样品需在捣碎机中捣碎混匀后供后续分析使用,小麦粉及花生油类一般无

需特殊预处理, 直接混匀后待测。蔬菜水果类留样通常冷冻保存, 茶叶、小麦粉和花生油类留样常温保存。

1.3.2 样品前处理

(1) 蔬菜、水果、粮谷、茶叶等

称取样品到 50 mL 离心管, 称样量分别为: 新鲜蔬菜水果(10.0±0.1) g、粮谷(5.0±0.1) g、茶叶(2.5±0.1) g; 干样在称样后需加入 10 mL 水浸润 0.5 h。加入 10 mL 2%甲酸-乙腈溶液, 混匀, 再分别加入 1 g 氯化钠和 4 g 无水硫酸镁, 以 1000 r/min 速率振荡提取 1 min; 以 5000 r/min 转速离心 5 min; 上清液转移至 15 mL 离心管, 加入 1.5 g 碳酸氢钠和 1 g 无水硫酸镁, 人工振荡后, 以 3000 r/min 离心 5 min; 取 2 mL 上清液至另一 15 mL 离心管中; 加入 100 μL 三甲基硅烷化重氮甲烷衍生溶液, 混匀, 盖塞, 置于 30°C 水浴衍生 30 min; 加入 100 μL 2 mol/L 的乙酸-乙腈溶液, 混匀; 静置 10 min; 加入 0.1 g 碳酸氢钠和 0.5 g 无水硫酸镁, 振荡混匀, 3500 r/min 离心 5 min; 移取约 1.5 mL 的上清液过 HLB SPE 柱(3cc, 60 mg), 收集洗脱液至含分散固相萃取盐包(含 PSA 50 mg, PC 8 mg, C₁₈ 50 mg, MgSO₄ 150 mg)的离心管中, 摇匀, 以 13000 r/min 离心 2 min, 过 0.22 μm 尼龙滤膜至进样小瓶, GC-MS/MS 分析。

(2) 花生油

称取(5.0±0.1) g 样品至 50 mL 塑料离心管, 加入 5 mL 正己烷, 使样品与正己烷互溶。加 10 mL 甲醇溶液, 500 r/min 振荡提取 1 min, 以 5000 r/min 转速离心 5 min。上清液转移至 15 mL 离心管, 加入 1.5 g 碳酸氢钠和 1 g 无水硫酸镁, 人工振荡后, 以 3000 r/min 转速离心 5 min。取 2 mL 上清液至另一 15 mL 离心管, 加入 100 μL 三甲基硅烷化重氮甲烷衍生溶液, 混匀, 盖塞, 置于 30°C 水浴 30 min; 加入 100 μL 2 mol/L 的乙酸乙腈溶液, 混匀; 静置 10 min; 加入 0.1 g 碳酸氢钠和 0.5 g 无水硫酸镁, 振荡混匀, 3500 r/min 离心 5 min; 移取约 1.5 mL 的上清液过 HLB SPE 柱(3 cc, 60 mg), 收集洗脱液, 过 0.22 μm 尼龙滤膜至进样小瓶, GC-MS/MS 分析。

1.3.3 标准溶液配制

混合标准中间液: 移取 500 μL 氯酞酸标准品储备液(100 mg/L)和 50 μL 草芽畏标准品储备液(1000 mg/L)至 10 mL 容量瓶中, 加入适量甲醇稀释并定容至 10 mL, 混匀。质量浓度为 5 mg/L。

混合标准工作液: 用移液枪准确移取 2 mL 混合标准中间液, 用乙腈定容到 10 mL, 得到 1 mg/L 工作标准混合溶液, 0~4°C 避光存储, 现用现配。

2 mol/L 乙酸-乙腈溶液: 向 10 mL 容量瓶中加入 1.2 mL 乙酸, 用乙腈定容至刻度。

1.3.4 色谱条件

气相色谱串联质谱联用仪, 色谱柱: Agilent HP-5ms (30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 载气: 氦气; 进样口温度: 280°C; 不分流进样; 进样体积: 1 μL; 程序升温条件: 60°C

保持 1 min, 以 40°C/min 升温至 170°C, 再以 10°C/min 升温至 310°C, 保持 3 min。

1.3.5 质谱条件

离子化电压: 70 V; 采集模式: 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式; 传输线温度: 250°C; 离子源温度 280°C; 化合物质谱参数见表 1。

表 1 化合物质谱参数
Table 1 MS/MS parameters of compounds

编号	化合物	前体离子(<i>m/z</i>)	子离子(<i>m/z</i>)	碰撞能量/eV
1	氯酞酸	300.9	223.0	25
		298.9	221.0*	25
		208.9	180.9	20
2	草芽畏	208.9	144.9*	25
		206.9	178.9	15

注: *为定量离子, 其余为定性离子。

1.4 数据处理

使用 Masshunter 10.0 软件对实验数据进行分析处理并制图。利用 WPS Office 软件进行数据分析。

2 结果与分析

2.1 提取方法的优化

本研究参考了 QuEChERS 方法, 采用乙腈作为提取溶剂。由于氯酞酸和草芽畏均为有机酸农药, 提取溶液呈酸性时有助于破坏分析物和基质之间的吸附作用, 提高回收率, 本研究选择甲酸作为酸度调节剂, 并对甲酸的比例进行了优化, 考察了 1%甲酸-乙腈、2%甲酸-乙腈和 5%甲酸-乙腈作为提取溶剂对生菜基质中两种分析物回收率的影响。结果显示, 提取溶液中甲酸比例的改变, 对草芽畏的回收率影响较小, 平均回收率均介于 88.2%~93.5%之间; 然而氯酞酸的回收率却整体偏低; 当提取溶剂为 1%甲酸-乙腈时, 回收率为 44.3%±3.1%; 当提取溶剂为 2%甲酸-乙腈时, 回收率为 56.2%±3.9%, 提取溶液中甲酸比例再增加到 5%, 回收率没有明显的提高, 可能是由于氯酞酸分子结构上两个相邻的羧基, 与样品基质之间具有较强的络合作用。因此, 本研究最终选择 2%甲酸-乙腈作为提取溶剂。

由于部分油脂类样品呈固态, 因此本研究首先用正己烷溶解样品。比较了乙腈、甲醇对分析物的提取效果, 结果发现, 当提取溶剂为乙腈时, 回收率为 78% (*n*=3), 提取溶剂为甲醇时, 回收率为 89% (*n*=3), 在甲醇中分别加入 1%、2%和 5%的甲酸调节酸度, 回收率无明显改善, 因此, 针对油脂类样品本研究采用甲醇作为提取溶剂。

2.2 衍生方法的优化

本研究首先研究了旋转蒸发和氮吹浓缩两种溶剂转换步骤对氯酞酸和草芽畏的影响。因本研究主要采用乙腈作为提取溶剂,因此选择乙腈作为溶剂考察旋转蒸发和氮吹浓缩对分析物的影响。实验结果发现,经旋转蒸发浓缩后,氯酞酸的回收率为 45% ($n=3$),草芽畏的回收率为 96% ($n=3$);经氮吹浓缩后,氯酞酸的回收率为 31% ($n=3$),草芽畏的回收率为 102% ($n=3$)。可见,无论是旋转蒸发还是氮吹,氯酞酸的损失均比较大,这与氯酞酸热不稳定的化学性质相关,即在高温条件下易于分解。

为减少前处理过程中氯酞酸的损失,本研究采用不换相的方法,即对提取溶液进行酸碱中和以及除水处理后,直接进行衍生反应,整个前处理过程不改变溶剂相,蔬菜、水果、粮谷和茶叶等基质中提取溶剂为乙腈,花生油基质中提取溶剂为甲醇。采用碳酸氢钠对提取溶液中的甲酸进行酸碱中和,采用无水硫酸镁去除提取溶液中残余的水分,得到可直接进行衍生的溶液。处理后的溶液在 30°C 水浴反应 30 min;加入 100 μL 2 mol/L 的乙酸-乙腈溶液终止反应,衍生步骤结束。衍生反应方程式详见图 1 和 2。

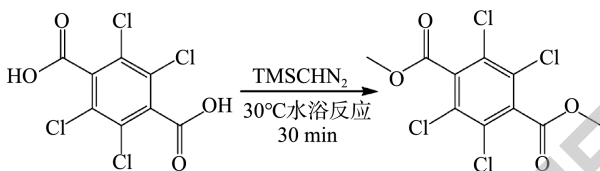


图1 氯酞酸的衍生反应方程式

Fig.1 Derivative reaction equation of chlorothal

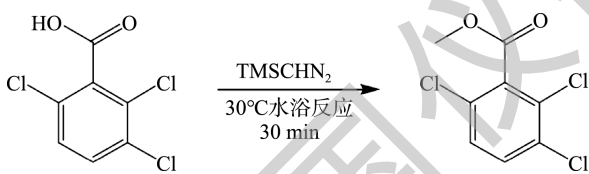


图2 草芽畏的衍生反应方程式

Fig.2 Derivative reaction equation of 2,3,6-trichlorobenzoic acid

本研究采用的不换相处理技术,避免了溶剂转换过程中分析物的损失,具有操作简单快速的优点。

2.3 净化方法的优化

本研究比较了衍生前用 HLB SPE 柱净化和衍生后用 HLB SPE 柱净化的效果。结果证明:采用先 HLB SPE 柱净化后衍生的方式,氯酞酸几乎没有回收,草芽畏的回收率为 48% ($n=3$);采用先衍生后 HLB SPE 柱净化的方式,氯酞酸回收率为 97% ($n=3$),草芽畏的回收率为 96% ($n=3$);采用先 HLB SPE 柱净化后衍生的方式,氯酞酸和草芽畏的损失比较大,而采用先衍生后 HLB SPE 柱净化的方式,氯酞酸和草芽畏的回收率均比较满意,因此实验采用先衍生后净化的方法。

在 HLB SPE 柱净化后,再进行分散固相萃取净化,吸附

材料含 PSA 50 mg、PC 8 mg、C₁₈ 50 mg、MgSO₄ 150 mg,尤其对色素含量高或较复杂的样品类型会有更好的净化效果。

2.4 质谱方法的优化

本研究分别衍生制备氯酞酸标准溶液和草芽畏标准溶液。从标准品储备液稀释得到质量浓度为 1 mg/L 的单标标准溶液;移取 1.2 mL 质量浓度为 1 mg/L 的单标标准溶液至 15 mL 离心管中;加入 100 μL 的衍生试剂室温反应 30 min,再加入 100 μL 浓度为 2 mol/L 的乙酸-乙腈溶液,静置 10 min,分别得到氯酞酸标准品衍生物溶液和草芽畏标准品衍生物溶液。

在全扫描模式下进行氯酞酸衍生物母离子扫描,选择响应最强的碎片离子 m/z 300.9 和 m/z 298.9 为母离子;在子离子模式下,母离子 m/z 298.9 的碎片峰 m/z 221.0 的灵敏度最高,母离子 m/z 300.9 的碎片峰 m/z 223.0 的灵敏度次之,因此 m/z 221.0 为定量离子, m/z 223.0 为定性离子;经过对碰撞能量进行优化,两个子离子最佳碰撞能量均为 25 eV。定量离子通道色谱图详见图 3A。在全扫描模式下进行草芽畏衍生物母离子扫描,选择响应最强的碎片离子 m/z 208.9 和 m/z 206.9 为母离子;在子离子模式下,母离子 m/z 208.9 的碎片峰 m/z 144.9 的灵敏度最高,母离子 m/z 208.9 的碎片峰 m/z 180.9 和母离子 m/z 206.9 的碎片峰 m/z 178.9 的灵敏度次之,因此 m/z 144.9 为定量离子, m/z 180.9 和 m/z 178.9 为定性离子;经过对碰撞能量进行优化,子离子 m/z 144.9、 m/z 180.9 和 m/z 178.9 最佳碰撞能量分别为 25、20、15 eV,定量离子通道色谱图详见图 3B。

2.5 方法学验证

2.5.1 方法的线性范围及定量限

以生菜、柚子、小麦粉、茶叶、花生油为样品基质,按照 1.3 实验方法进行样品前处理,得到系列过程加标水平为 0.01、0.02、0.05、0.10、0.15 mg/kg 的样品,上机分析,因前处理过程涉及先衍生再净化多步骤组合,为补偿过程损失,使用过程标准校正法定量^[29-30]。以分析物的峰面积 (Y)为纵坐标,质量浓度(X , mg/kg)为横坐标,绘制基质匹配标准曲线,相关系数(r^2)均大于 0.99,呈现良好的线性关系。在 0.01 mg/kg 加标水平下,均能信噪比(S/N) ≥ 10 ,灵敏度高,可以满足定量限的要求。其线性方程、线性范围、相关系数和方法定量限见表 2。

2.5.2 准确度与精密度

分别在生菜、柚子、小麦粉、茶叶和花生油添加 0.01、0.02 和 0.05 mg/kg 水平的标准溶液,每个添加浓度平行测定 6 次,进行加标回收实验。氯酞酸的平均回收率为 93.6%~113.6%,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 0.9%~7.0%;草芽畏的平均回收率为 94.6%~110.4%,RSD 为 2.4%~9.8%。同时证明定量限设定为 0.01 mg/kg 时准确度和精密度符合要求,见表 3。

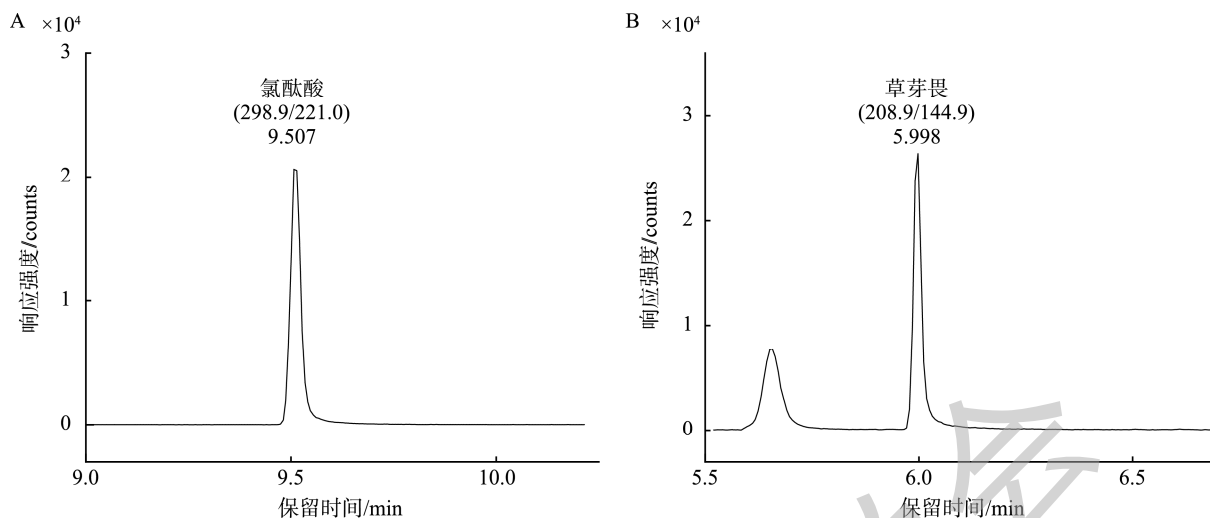


图3 氯酞酸和草芽畏的MRM色谱图

Fig.3 MRM chromatograms of chlorthal and 2,3,6-trichlorobenzoic acid

表 2 氯酞酸和草芽畏的线性方程、线性范围、相关系数和定量限

Table 2 Linear equation, linear range, correlation coefficient and limit of quantitation of chlorthal and 2,3,6-trichlorobenzoic acid

基质	化合物	线性方程	线性范围/(mg/kg)	相关系数(r^2)	定量限/(mg/kg)
生菜	氯酞酸	$Y=2138.59X+1329.83$	0.01~0.15	0.9959	0.01
	草芽畏	$Y=5135.47X+867.33$	0.01~0.15	0.9981	0.01
柚子	氯酞酸	$Y=3231.27X+2872.29$	0.01~0.10	0.9993	0.01
	草芽畏	$Y=16507.72X-33542.52$	0.01~0.10	0.9998	0.01
小麦粉	氯酞酸	$Y=1435.61X+2697.48$	0.01~0.15	0.9983	0.01
	草芽畏	$Y=3143.87X-269.59$	0.01~0.15	0.9979	0.01
茶叶	氯酞酸	$Y=148.28X+275.00$	0.01~0.10	0.9958	0.01
	草芽畏	$Y=740.25X-308.78$	0.01~0.10	0.9977	0.01
花生油	氯酞酸	$Y=680.93X+1433.57$	0.01~0.15	0.9985	0.01
	草芽畏	$Y=2270.37X+527.65$	0.01~0.15	0.9992	0.01

表 3 氯酞酸及草芽畏在 5 种基质中的加标回收率和 RSDs ($n=6$)Table 3 Spiked recoveries and RSDs of chlorthal and 2,3,6-trichlorobenzoic acid in 5 kinds of matrices ($n=6$)

基质	加标水平/(mg/kg)	氯酞酸		草芽畏	
		平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
生菜	0.01	94.8	2.1	94.6	2.7
	0.02	101.9	3.9	103.8	5.2
	0.05	104.9	5.2	107.8	5.0
柚子	0.01	99.8	1.7	98.8	3.2
	0.02	95.8	5.3	95.2	3.1
	0.05	100.0	2.6	102.3	2.0
小麦粉	0.01	93.6	2.7	102.1	3.9
	0.02	107.8	0.9	99.4	2.7
	0.05	96.9	2.2	100.7	3.0
茶叶	0.01	96.5	5.2	96.8	4.0
	0.02	100.9	4.5	95.7	9.8
	0.05	99.8	7.0	99.9	8.3
花生油	0.01	95.6	3.4	98.9	3.3
	0.02	113.6	3.1	107.0	3.6
	0.05	111.0	2.8	110.4	2.4

3 结 论

本研究建立了利用 GC-MS/MS 测定 5 种植物源性食品基质中氯酞酸和草芽畏的高效方法。回顾现有的相关文献方法^[16-22], 多采用石墨化炭黑固相萃取柱或弗罗里硅土固相萃取柱进行净化, 然后配合氮吹浓缩和旋转蒸发浓缩等溶剂转换步骤, 这些步骤对热不稳定的氯酞酸的回收率影响均比较大, 其中旋转蒸发步骤可导致氯酞酸损失约 55%, 氮吹浓缩步骤可导致氯酞酸损失约 69%, 如果两步叠加, 前处理整体损失会更大, 很难达到 0.01 mg/kg 定量限水平的要求。而本研究采取了不换相衍生技术, 分别选择 2%甲酸-乙腈(针对蔬菜、水果、粮谷和茶叶)和甲醇(针对油脂)作为提取溶剂, 不置换溶剂相, 衍生净化后直接进样。大大简化了检验流程, 缩短了检验时间, 提高了检测效率; 同时本研究方法灵敏度高、选择性好, 在蔬菜水果、粮谷, 甚至茶叶和花生油这样的复杂基质中, 氯酞酸和草芽畏的定量限均可达到 0.01 mg/kg, 完全满足了国家标准的要求, 具有很强的实践性。

参考文献

- [1] 王丽丽, 赵云龙, 陈慧敏. 氯酞酸在农作物害虫防治中的应用及其环境影响[J]. 农业环境与发展, 2015, 32(5): 45-50.
WANG LL, ZHAO YL, CHEN HM. Application of chlorthal in crop pest control and its environmental impact [J]. Agro-Environ Dev, 2015, 32(5): 45-50.
- [2] 刘志伟, 张晓红, 黄海涛. 氯酞酸残留降解技术研究进展[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(12): 78-84.
LIU ZW, ZHANG XH, HUANG HT. Research progress on degradation technology of chlorthal [J]. Environ Sci Technol, 2018, 41(12): 78-84.
- [3] 张伟, 李丽, 王鹏. 氯酞酸在蔬菜害虫防治中的应用及其残留检测技术研究[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(1): 123-128.
ZHANG W, LI L, WANG P. Application of chlorthal in vegetable pest control and research on its residue detection technology [J]. J Agro-Environ Sci, 2023, 42(1): 123-128.
- [4] 陈月龙. UPLC-MS/MS 测定茶叶中茅草枯、草芽畏、戊唑醇、消螨酚和毒菌酚 5 种农药残留[J]. 福建分析测试, 2023, 32(2): 44-49.
CHEN YL. Simultaneous determination of dalapon, 2, 3, 6-TBA, dinosam, dinex, hexachloro-phene in tea by ultra performance liquid chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry [J]. Fujian Anal Test, 2023, 32(2): 44-49.
- [5] 陈勇, 高勇, 张静. 农产品中酸性农药残留检测技术研究进展[J]. 中国生态农业学报, 2018, 26(2): 267-274.
CHEN Y, GAO Y, ZHANG J. Research progress in detection technology of acidic pesticide residues in agricultural products [J]. Chin J Eco-Agric, 2018, 26(2): 267-274.
- [6] 张丽, 王军, 李洪梅. 固相萃取-高效液相色谱法检测水源中酸性除草剂残留[J]. 分析化学, 2016, 44(8): 1209-1214.
ZHANG L, WANG J, LI HM. Determination of acidic herbicide residues in water sources by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography [J]. Anal Chem, 2016, 44(8): 1209-1214.
- [7] 胡志超, 陈小飞, 吴崇友. 免疫亲和柱净化-高效液相色谱法检测粮食中酸性除草剂残留[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(7): 114-118.
HU ZC, CHEN XF, WU CY. Determination of acidic herbicide residues in grain by immunoaffinity column purification and high-performance liquid chromatography [J]. J Chin Cere Oils Ass, 2017, 32(7): 114-118.
- [8] 李明, 王勇, 张伟. 高效液相色谱法检测土壤中的酸性除草剂残留[J]. 色谱, 2018, 36(2): 185-189.
LI M, WANG Y, ZHANG W. Determination of acidic herbicide residues in soil by high-performance liquid chromatography [J]. Chin J Chromatogr, 2018, 36(2): 185-189.
- [9] 赵云龙, 陈慧敏, 王丽丽. 高效液相色谱法测定农产品中氯酞酸和杀虫畏的残留量[J]. 色谱, 2020, 38(6): 589-594.
ZHAO YL, CHEN HM, WANG LL. Determination of residues of chlorthal and tetrachlorvinphos in agricultural products by high performance liquid chromatography [J]. Chin J Chromatogr, 2020, 38(6): 589-594.
- [10] 李秀芬, 王立军, 张庆芳. 液相色谱-串联质谱法检测土壤中的酸性除草剂残留[J]. 生态环境学报, 2016, 25(8): 1371-1376.
LI XF, WANG LJ, ZHANG QF. Determination of acidic herbicide residues in soil by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Eco Environ Sci, 2016, 25(8): 1371-1376.
- [11] 张伟, 王勇, 李明. 高效液相色谱-串联质谱法检测水果中酸性农药残留的研究[J]. 食品科学, 2016, 37(12): 237-241.
ZHANG W, WANG Y, LI M. Determination of acidic pesticide residues in fruits by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Sci, 2016, 37(12): 237-241.
- [12] 薛勇, 杨敏, 徐广春. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定蔬菜中多种酸性农药残留[J]. 色谱, 2017, 35(1): 85-90.
XUE Y, YANG M, XU GC. Simultaneous determination of multiple acidic pesticide residues in vegetables by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2017, 35(1): 85-90.
- [13] 杨帆, 刘永红, 张晓. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定茶叶中多种酸性农药残留[J]. 分析测试学报, 2018, 37(5): 543-548.
YANG F, LIU YH, ZHANG X. Simultaneous determination of multiple acidic pesticide residues in tea by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2018, 37(5): 543-548.
- [14] 谭红, 张晓, 杨勇. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定茶叶中多种酸性农药残留[J]. 中国茶叶加工, 2018, (2): 38-42.
TAN H, ZHANG X, YANG Y. Simultaneous determination of multiple acidic pesticide residues in tea by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin Tea Proc, 2018, (2): 38-42.
- [15] 陈小飞, 胡志超, 吴崇友. 免疫亲和柱净化-气相色谱法检测谷物中酸性除草剂残留[J]. 粮食与油脂, 2017, 30(6): 66-69.
CHEN XF, HU ZC, WU CY. Determination of acidic herbicide residues in cereals by immunoaffinity column purification and gas chromatography [J]. Cere Oils, 2017, 30(6): 66-69.
- [16] 丁立平, 张睿, 黄菁菁, 等. 一种同时测定谷物中四种苯甲酸类除草剂的气相色谱法: 中国, CN20181111823.6[P]. 2019-01-15.
DING LP, ZHANG R, HUANG JJ, et al. A gas chromatography method for simultaneous determination of four benzoate herbicides in grain: China,

- CN201811111823.6 [P]. 2019-01-15.
- [17] 颜鸿飞, 黄志强, 张莹, 等. 气相色谱-质谱法测定茶叶中 29 种酸性除草剂的残留量[J]. 色谱, 2009, 27(3): 288–293.
YAN HF, HUANG ZQ, ZHANG Y. *et al.* Determination of 29 acidic herbicide residues in tea by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2009, 27(3): 288–293.
- [18] 王刚, 张丽, 刘洪. 气相色谱-质谱联用法测定土壤中的酸性除草剂残留[J]. 分析化学, 2016, 44(5): 741–746.
WANG G, ZHANG L, LIU H. Determination of acidic herbicide residues in soil by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Anal Chem, 2016, 44(5): 741–746.
- [19] 张华, 杨立明, 王鹏. 气相色谱-质谱法同时测定土壤中的氯酞酸和杀虫畏残留[J]. 分析化学, 2016, 44(8): 1234–1238.
ZHANG H, YANG LM, WANG P. Simultaneous determination of chlorthal and tetrachlorvinphos residues in soil by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Anal Chem, 2016, 44(8): 1234–1238.
- [20] 王勇, 吴进才, 王强. 免疫亲和和柱净化-气相色谱-质谱联用法测定粮食中酸性农药残留[J]. 粮食与饲料工业, 2017, 38(7): 62–65.
WANG Y, WU JC, WANG Q. Determination of acidic pesticide residues in grain by immunoaffinity column purification and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Cere Feed Ind, 2017, 38(7): 62–65.
- [21] 罗维, 张艳, 杨德勇. 气相色谱-质谱联用法测定茶园土壤中酸性农药残留[J]. 茶叶科学, 2019, 39(2): 201–207.
LUO W, ZHANG Y, YANG DY. Determination of acidic pesticide residues in tea garden soil by gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Tea Sci, 2019, 39(2): 201–207.
- [22] 陈晓红, 黄敏, 杨勇. 气质联用技术测定水体中酸性农药的残留量[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(6): 167–171.
CHEN XH, HUANG M, YANG Y. Determination of acidic pesticide residues in water by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Environ Sci Technol, 2019, 42(6): 167–171.
- [23] 张丽, 王刚, 刘洪. 毛细管电泳法检测农产品中酸性除草剂残留的研究[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(4): 742–747.
ZHANG L, WANG G, LIU H. Determination of acidic herbicide residues in agricultural products by capillary electrophoresis [J]. J Agro-environ Sci, 2017, 36(4): 742–747.
- [24] 李静, 刘永红, 张伟. 毛细管电泳法同时检测蔬菜中多种酸性农药残留[J]. 中国蔬菜, 2018, (5): 72–77.
LI J, LIU YH, ZHANG W. Simultaneous determination of multi acidic pesticide residues in vegetables by capillary electrophoresis [J]. Chin Veget, 2018, (5): 72–77.
- [25] 王强, 张伟, 李明. 酶抑制法快速检测蔬菜中酸性农药残留的研究[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(10): 156–160.
WANG Q, ZHANG W, LI M. Rapid determination of acidic pesticide residues in vegetables by enzyme inhibition method [J]. Food Res Dev, 2016, 37(10): 156–160.
- [26] 杨帆, 张国平, 王强. 酶抑制法快速检测农产品中酸性农药残留[J]. 农产品质量与安全, 2019, (3): 58–61.
YANG F, ZHANG GP, WANG Q. Rapid determination of acidic pesticide residues in agricultural products by enzyme inhibition method [J]. Qual Saf Agro-Prod, 2019, (3): 58–61.
- [27] 毕瑞锋, 王雪, 付萌, 等. 基于不換相衍生的快速检测食品中氯酞酸及草芽畏的方法及其在应用: 中国, CN202210384142[P]. 2022-07-08.
BI RF, WANG X, DENG SC, *et al.* Rapid determination of chlorthal and 2,3,6-TBA residue in food and its application: China, CN202210384142 [P]. 2022-07-08.
- [28] 罗夏琳, 李攻科, 胡玉斐. 衍生化技术在食品安全色谱分析中的应用[J]. 中国科学: 化学, 2016, 46: 243–250.
LUO XL, LI GK, HU YF. The application of derivatization techniques in chromatographic analysis of food safety [J]. Sci Sin (Chimica), 2016, 46: 243–250.
- [29] European Commission/EURL. Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed (SANTE 11312/2021) [EB/OL]. [2022-01-01]. https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlALL/SANTE_11312_2021.pdf [2024-02-19].
- [30] MARTINS ML, RIZZETTI TM, KEMMERICH M, *et al.* Dilution standard addition calibration: A practical calibration strategy for multiresidue organic compounds determination [J]. Chromatogr A, 2016, 1460: 84–91.

(责任编辑: 于梦娇 蔡世佳)

作者简介



付 萌, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全质量检测。

E-mail: meng.fu@mxns.cn