

UPLC-MS/MS法测定大米中9种 硫代氨基甲酸酯类农药残留

刘莉萍

(深圳职业技术学院应用化学与生物技术学院, 广东深圳 518055)

摘要: 本文建立了超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)检测大米中9种硫代氨基甲酸酯类农药在1.0~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 相关系数为0.9966~0.9993, 定量限小于0.5 $\mu\text{g/L}$; 9种目标物的回收率为76.0%~120.0%, 相对标准偏差为2.2%~19.6%。该方法准确、灵敏、快速, 可满足大米中9种氨基甲酸酯类农药残留量的检测需要, 该研究对食品安全及风险预警具有一定参考意义。

关键词: 超高效液相色谱-串联质谱; 硫代氨基甲酸酯; 农药残留; 大米

文章编号: 1673-9078(2012)10-1416-1418

Determination of Nine Thiocarbamate Pesticide Residues in Rice by HPLC-MS/MS

LIU Li-ping

(School of Applied Chemistry and Biotechnology, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055, China)

Abstract: A method was developed for the determination of 9 thiocarbamate pesticide residues in rice by HPLC-MS/MS. The proposed methods showed a good linearity in the range of 1.0~100 $\mu\text{g/L}$ with the linear correlation coefficients of 0.9966~0.9993 and LOQs of lower than 0.5 $\mu\text{g/L}$. The average recoveries for the pesticides ranged from 76.0% to 120.0%, with the relative standard deviations (RSDs) were less than 19.6% for all compounds. The method was simple and practical, rapid and accurate with low detection limit. The research on food safety and risk early warning had certain reference significance.

Key words: UPLC-MS/MS; thiocarbamate; pesticide residues; rice

硫代氨基甲酸酯类农药是一类具有触杀、内吸、拮抗和激素等多种作用的植物生长抑制剂, 主要用作除草剂。这类农药具有水剪性强、易附着、效力好等优点, 因此, 使用十分广泛。硫代氨基甲酸酯类除草剂具有中等毒性, 对哺乳动物神经系统具有明显的损害, 并能在肝、肾部位蓄积而危害其健康。近年来, 许多国家和国际组织对硫代氨基甲酸酯类农药在农产品中的最高残留量进行限定, 如新加坡对我国输新加坡的菜心中二硫代氨基甲酸酯的最大残留量为2 mg/kg ^[1]。

目前, 对硫代氨基甲酸酯类除草剂残留检测的报道较少, 检测方法主要有气相色谱法^[2]、液相色谱^[3-5]、气相色谱-质谱法^[6-12]、液相色谱-质谱法^[13-15]等, 研究对象也主要集中在禾草敌、茵草敌和野麦畏等化合物。本研究选取大米为研究物质, 利用超高效液相色谱-串联质谱法的高灵敏度和选择性强的特点, 建立了大米中9种硫代氨基甲酸酯除草剂(禾草敌、克草猛、灭草

猛、丁草特、禾草丹、燕麦敌、野麦畏、丁草特、扑草灭)测定方法, 方法的检出限、回收率和精密度令人满意, 该方法准确、灵敏、快速, 可满足大米中9种氨基甲酸酯类农药残留量的检测需要。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

禾草敌、克草猛、灭草猛、丁草特、禾草丹、燕麦敌、野麦畏、丁草特、扑草灭农药标准物质(质量浓度均为100 $\mu\text{g/mL}$)国家标准物质中心; 农药标准工作液以乙腈适当稀释制得, 于冰箱4 $^{\circ}\text{C}$ 条件下储存; D3-甲萘威(内标物)购自Dr. Ehrenstorfer公司; 用乙腈稀释成100 $\mu\text{g/L}$ 的内标工作溶液; 正己烷、乙腈、乙酸乙酯均为国产优级纯; 实验用水均为二次重蒸水; 大米购于当地市场。

1.2 仪器与设备

Quattro Premier XE 三重四极杆液质联用仪, 配ESI离子源(美国Waters公司); HLB固相萃取小柱(6

收稿日期: 2012-05-17

cc/200 mg); ENVI-Carb固相萃取小柱(3 cc/60 mg); 吹氮浓缩仪; 固相萃取装置(美国Supelco公司)。

1.3 方法

1.3.1 提取

准确称取粉碎均匀的样品2 g(精确到0.01 g)于15 mL离心管中, 加2 mL水浸润, 加入内标溶液20 μL和不同浓度混标。加入13 mL正己烷饱和乙腈(8+5)分两次提取, 旋涡震荡2 min, 5000 r/min离心5 min, 合并提取液并用正己烷饱和乙腈定容至15 mL。再加入少量固体NaCl, 离心5 min。取上清液的1/2进行吹氮至3 mL, 待净化。

1.3.2 净化

先用5 mL乙腈预淋洗HLB小柱, 然后将大米提取液完全转移至该固相萃取小柱上, 当提取液液面达到固定相顶端时向柱内加入10 mL乙腈进行洗脱, 控制流速为0.5 mL/min。收集流出液, 在40 °C下通氮气浓缩至近干, 用3 mL乙酸乙酯溶解。

再用3 mL乙酸乙酯预淋洗ENVI-Carb小柱, 然后, 将3 mL乙酸乙酯净化液完全转移至该固相萃取小柱上, 收集流出液, 在40 °C下通氮气浓缩至近干, 用乙腈-水(50+50)定容至1 mL, 供液相色谱-串联质谱测定。

1.4 测定

1.4.1 色谱条件

Waters ACQUITY UPLC BEH C18色谱柱(2.1×50 mm, 1.7 μm); 流动相A: 0.1% 乙酸水溶液; 流动相B: 0.1% 乙酸甲醇溶液%; 梯度程序: 在0~16 min, 30% B~100% B, 16~18 min, 100% B~30% B; 柱温40 °C; 流速0.25 mL/min; 进样量为10 μL。

1.4.2 质谱条件

电喷雾离子源, 正离子扫描, 多反应监测(MRM), 电喷雾电压3000 V, 离子源温度105 °C; 辅助气温度350 °C; 辅助气流速: 700 L/h; 碰撞气(N₂)流速50 L/h; 定性离子对、定量离子、碰撞能量及去簇电压见表1。

2 结果与分析

2.1 线性关系和定量限(LOQ)

在方法所确定的实验条件下, 逐级稀释硫代氨基甲酸酯标准品混合工作液, 并进行分析, 以组分的峰面积对其质量浓度作图, 得到各组分的线性回归方程, 见表2。

结果表明, 测定的9种组分在1.0~100 μg/L范围内线性关系良好; 除禾草敌外, 定量限均小于0.5 μg/L。

2.2 方法的回收率和精密度

在大米样品中添加一定量的9种硫代氨基甲酸酯

农药混合标准工作溶液, 使各样品中农药的含量依次为5、10、20 μg/kg, 每个添加水平取6个平行样, 按照前述的提取、净化步骤及分析条件进行检测, 回收率范围与相对标准偏差(RSD)如表3所示。结果表明: 3个添加水平下9种农药的回收率为76.0%~120.0%, RSD为2.2%~19.6%, 数据表明本方法可满足禾草敌等9种氨基甲酸酯类农药残留的检测要求。

表1 9种农药的UH PLC-MS /MS 分析参数

Table1 UH PLC-MS /MS parameters for 9 carbamate pesticides

农药	母离子 /amu	子离子 /amu	去簇电压/V	碰撞能量/eV
禾草敌	188	83	32	18
		126*	32	14
扑草灭	190	86	28	13
		128*	28	11
克草猛	204	57	28	19
		72*	28	13
灭草猛	204	128*	30	10
		86*	30	15
环草特	216	134	24	14
		154*	24	11
丁草特	218	57*	32	17
		156	32	11
禾草丹	258	100	28	12
		125*	28	22
燕麦敌	270	86*	34	16
		109	34	28
野麦畏	306	86	30	14
		145	30	26

注: *定量离子。

表2 农药检测方法的线性范围、线性方程、相关系数和定量限

Table 2 Linear range, linear equations, coefficient and LOQ of pesticides determination method

农药	浓度范围 / (μg/L)	回归方程 (Y=a+bX)	相关系数 r	定量限 / (μg/L)
禾草敌	2.0~200	Y=1.28*10 ² X+9.11*10 ¹	0.9982	1.33
扑草灭	1.0~100	Y=5.03*10 ² X-3.42*10 ¹	0.9975	0.141
克草猛	1.0~100	Y=1.07*10 ³ X-4.38*10 ¹	0.9977	0.083
灭草猛	1.0~100	Y=1.00*10 ³ X-1.45*10 ²	0.9983	0.177
环草特	1.0~100	Y=2.05*10 ³ X-1.89*10 ¹	0.9985	0.034
丁草特	1.0~100	Y=2.21*10 ³ X+1.09*10 ²	0.9993	0.171
禾草丹	1.0~100	Y=7.03*10 ³ X+6.38*10 ¹	0.9993	0.029
燕麦敌	1.0~100	Y=7.43*10 ² X-8.28*10 ¹	0.9969	0.337
野麦畏	1.0~100	Y=1.07*10 ³ X+2.45*10 ²	0.9966	0.088

表3 大米中9种氨基甲酸酯农药的加标回收率和方法的精密度

Table 3 Recoveries and precisions of 9 carbamates in rice samples at three spiked levels (n = 6)

农药	添加水平 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD /%	回收率 /%
禾草敌	5.0	4.68	9.4	93.6
	10.0	10.4	19.6	104.0
	20.0	17.4	5.74	87.0
EPTC	5.0	4.85	8.1	97.0
	10.0	11.9	18.4	119.0
	20.0	15.2	4.3	76.0
克草猛	5.0	5.43	10.8	108.6
	10.0	10.4	12.8	104.0
	20.0	18.0	2.2	90.0
灭草猛	5.0	5.38	8.5	107.6
	10.0	10.5	13.2	105.0
	20.0	17.6	4.0	88.0
环草特	5.0	5.63	6.2	112.6
	10.0	11.3	7.7	113.0
	20.0	19.9	2.8	99.5
禾草丹	5.0	5.85	6.6	117.0
	10.0	11.6	5.8	116.0
	20.0	20.7	2.4	103.5
燕麦敌	5.0	6.00	5.1	120.0
	10.0	9.55	17.3	95.5
	20.0	19.6	8.4	98.0
野麦畏	5.0	5.57	6.9	111.4
	10.0	11.5	7.3	115.0
	20.0	20.2	4.7	101.0
丁草特	5.0	5.30	4.3	106.0
	10.0	10.4	13.6	104.0
	20.0	17.9	3.1	89.5

2.3 实际样品检测

采用本方法检测当地市售大米样品 10 份, 9 种农药均未检出, 所测大米农药残留符合国家标准, 可以放心食用。

3 结论

本试验建立了大米中 9 种硫代氨基甲酸酯农药残留量的超高效液相色谱-串联质谱检测法, 获得了满意的分离效果和检测灵敏度, 回收率、精密度和定量限满足农药残留分析的要求。该方法为食品中硫代氨基甲酸酯类农药残留量测定提供了简单、快速方法,

可作为食品中硫代氨基甲酸酯类农药残留的测定和确证方法。

参考文献

- [1] 单杨,张群,吴越辉.我国绿色食品标准存在的问题及建议[J].现代食品科技,2007,23(1):79-86
- [2] 姚伟琴,李锋格,李世雨.自动顶空气相色谱法测定番茄酱中二硫代氨基甲酸酯的残留量[J].中国卫生检验志,2009,19(1):52-53
- [3] 游永,师新进,曹颖,等.高效液相色谱法和气相色谱法分析百草敌原药[J].农药科学与管理,2007,28(6):5-8
- [4] 段文仲,郝冬生.高效液相色谱法同时测定水果中多种农药残留量的方法研究[J].农药,1998,37(8):20-22
- [5] 邵金良,黎其万,刘宏程,等.高效液相色谱法测定蔬菜中8种氨基甲酸酯类农药残留[J].现代食品科技,2011,37(8):20-22
- [6] 李南,石志红,庞国芳,坚果中185种农药残留的气相色谱-串联质谱法测定[J].中国卫生检验志,2011,30(5):513-521
- [7] 郑能雄,林华影,柯华,等.固相萃取/气相色谱-质谱联用法同时测定水中116种半挥发性有机物[J].中国卫生检验杂志,2010,20(7):1593-1596
- [8] 贺小雨,陈树兵,俞雪钧,等.冷冻去脂-固相萃取/气相色谱-质谱法对水产品中禾草丹、溴氰菊酯及19种有机氯农药残留的测定[J].分析测试学报,2009,28(3):306-309
- [9] 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
- [10] 姚翠翠,石志红,曹彦忠,等.凝胶渗透色谱-气相色谱串联质谱法测定动物脂肪中164种农药残留[J].分析实验室,2010,29(2):84-92
- [11] 黄江锐,孔祥虹,姚秉华,等.气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定蔓越橘提取物中的88种农药残留[J].色谱,2011,29(10):974-982
- [12] 陈晶,苏建峰,张光军.固相萃取气相色谱-质谱法测定葡萄酒中118种农药残留量[J].理化检验-化学分册,2011,47:449-452
- [13] 张玉婷,李娜,邵辉,等.超高效液相色谱-串联质谱法测定人参、黄芪中多种除草剂残留量[J].分析实验室,2011,30(8):27-32
- [14] 纪欣欣,石志红,曹彦忠,等.凝胶渗透色谱净化-液相色谱-串联质谱法对动物脂肪中111种农药残留的同时测定[J].分析测试学报,2009,28(12):1433-1439
- [15] 沈金灿,谢丽琪,肖来龙,等.液相色谱-串联质谱法同时测定红茶和绿茶中7种硫代氨基甲酸酯类除草剂[J].分析化学,2009,37(1):1795-1799