

multiresidue method for analyzing 78 hydrophilic and hydrophobic veterinary drugs in milk, egg and meat by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Anal Methods*, 2015, 7(16): 6764-6776.

- [20] SHAO G, AGAR J, GIESE R W. Cold-induced aqueous acetonitrile phase separation: a salt-free way to begin quick, easy, cheap, effective, rugged, safe [J]. *J Chromatogr A*, 2017, 1506(5):128-133.

[21] 吕冰, 尹帅星, 陈达炜, 等. QuEChERS-四级杆/静电场轨道阱高分辨质谱测定动物性食品中氟虫腈及其代谢物残留 [J]. *分析测试学报*, 2017, 36(12):1424-1430.

- [22] SHRIVASTAVA A, GUPTA V B. Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods [J]. *Chronicles of Young Scientists*, 2011, 2(1): 21-25.

实验技术与方法

溶剂吸收-气相色谱-质谱法测定食用菌中二硫代氨基甲酸酯类农药

李伟, 蒲云霞, 单美娜, 陈志民, 刘宇

(内蒙古综合疾病预防控制中心, 内蒙古 呼和浩特 010031)

摘要:目的 建立食用菌中二硫代氨基甲酸酯类农药残留的溶剂吸收-气相色谱-质谱测定方法。方法 样品在氯化亚锡盐酸溶液中加热发生消化反应, 生成二硫化碳, 冷却后用正己烷萃取出二硫化碳, 经 Hp-VOC 色谱柱 (60 m×0.20 mm, 1.12 μm) 分离, 选择离子监测 (SIM) 模式气相色谱-质谱进行检测, 外标标准曲线法定量。结果 食用菌中添加 0.025、0.05、0.25 mg/kg 3 个水平的标准溶液, 回收率的范围为 94.8%~109%, 相对标准偏差为 3.7%~5.5% (n=3)。检出限为 0.01 mg/kg, 定量限为 0.02 mg/kg。结论 该方法具有操作简单、准确度高和精密度好等优点, 可适用于食用菌中二硫代氨基甲酸酯类农药残留的测定。

关键词:气相色谱-质谱; 二硫代氨基甲酸酯类; 农药; 食用菌; 溶剂吸收

中图分类号: R155 文献标识码: A 文章编号: 1004-8456(2020)02-0145-05

DOI: 10.13590/j.cjfh.2020.02.007

Determination of dithiocarbamates pesticide residues in edible fungi by gas chromatography-mass spectrometry with solvent absorption

LI Wei, PU Yunxia, SHAN Meina, CHEN Zhimin, LIU Yu

(Inner Mongolia Comprehensive Center for Disease Control and Prevention, Inner Mongolia Hohhot 010031, China)

Abstract: Objective To establish a method for determination of dithiocarbamates (DTCs) pesticide residue in edible fungi by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) with solvent absorption. **Methods** DTCs pesticide residues in samples were decomposed to carbon disulfide (CS₂) by SnCl₂-HCl solution under heating condition, the liberated CS₂ was absorbed by hexane and then determined by GC-MS. **Results** Accuracy and precision were assessed by adding CS₂ standard solution in edible fungi at three concentration levels (0.025, 0.05 and 0.25 mg/kg). The average spiked recoveries were in the range of 94.8%-109%. The relative standard deviation of precision was from 3.7%-5.5% (n=3). The limits of detection were 0.01 mg/kg and the limits of quantitation were 0.02 mg/kg. **Conclusion** The method is simple, accurate and reliable. It can be applicable to determination of DTCs pesticide residue in edible fungi.

Key words: Gas chromatography-mass spectrometry; dithiocarbamates; pesticide; edible fungi; solvent absorption

19 世纪 30 年代, 农业上用二硫代氨基甲酸酯

类 (dithiocarbamates, DTCs) 农药作为杀菌剂。因其具有广谱、高效、低毒, 对人畜植物安全以及防治病虫害等特点, 被广泛应用于蔬菜、水果、食用菌等多种农作物病虫害的杀菌剂, 世界上每年消耗量达到 3 万多吨, 其中一部分已被世界卫生组织列为有害物质^[1-4]。DTCs 农药是一种含有二硫基团取代的化

收稿日期: 2020-02-29

作者简介: 李伟 男 副主任技师 研究方向为食品安全风险监控
E-mail: 444913651@qq.com

通信作者: 陈志民 男 副主任技师 研究方向为食品安全风险监控与评估
E-mail: haiiang1218@163.com

合物,主要包括二甲基二硫代氨基甲酸酯(DMDCs,如福美钠、福美铁、福美锌、福美双等)、乙撑二硫代氨基甲酸酯(EBDCs,如代森钠、代森锰、代森锌、代森锰锌等)和丙撑二硫代氨基甲酸酯(PBDCs,如丙森钠、丙森锌等)^[3,5]。但若其中含有重金属离子会使其毒性增强。DTCs难溶于大部分溶剂,其稳定性受温度、pH值等众多因素的影响,因此直接分析未降解的DTCs的含量比较困难^[1-2]。

国内外报道DTCs农药残留量的检测方法众多,目前测定方法在酸性条件下DTCs释放出二硫化碳(CS₂),利用顶空气相色谱法测定,所使用的检测器主要为火焰光度检测器(FPD)^[6-9]和电子捕获检测器(ECD)^[10-13],也见使用质谱检测器的报道^[14-16],但各种检测方法还不成熟,有待进一步开发和优化。此外还有利用衍生化试剂衍生后使用液相色谱法^[4,17-19]或液相色谱-串联质谱法^[20-22]以及气相色谱法测定^[23]的报道。气相色谱-质谱(GC-MS)法与分光光度法、气相色谱-火焰光度(GC-FPD)法、顶空-气相色谱电子捕获检测(HS-GC-ECD)法比较,前处理相似,但GC-MS法不仅可以通过保留时间进行确认,还可以通过碎片离子进一步确证,使结果准确可靠。故本试验建立了食用菌中DTCs农药(福美双、福美锌、代森锰锌、代森联、丙森锌)残留量溶剂吸收-GC-MS测定法,为监测食用菌中DTCs农药残留量提供技术支撑,对保障消费者生活安全具有重要意义。

1 材料与amp;方法

1.1 材料

1.1.1 样品采集

对内蒙古地区5个盟市的大型超市、农贸市场和网店销售的鲜食用菌和干食用菌进行随机采样。共采集76份鲜食用菌和24份干食用菌,冷藏保存。

1.1.2 主要仪器与试剂

Agilent 7890A-7000B气相色谱串联质谱仪(美国安捷伦)、漩涡混匀器、电热恒温水浴锅、50 ml顶空瓶、密封铝盖(20 mm,带聚四氟乙烯/硅橡胶密封垫)、压盖器(口径20 mm)。

标准物质:二硫化碳(CAS:75-15-0,纯度>99.9%,天津科密欧化学试剂有限公司),福美双(CAS:137:26-8,纯度>99.9%,美国Sigma)。正己烷、乙腈均为色谱纯,浓盐酸(优级纯),氯化亚锡(分析纯)。5 mol/L盐酸溶液:量取43 ml盐酸于100 ml容量瓶中,用纯水稀释至刻度,混匀。3%氯化亚锡-盐酸溶液:称取3.6 g氯化亚锡(SnCl₂·2H₂O)溶于5 mol/L盐酸中,用5 mol/L盐酸定容至

100 ml,混匀。

1.2 方法

1.2.1 标准溶液配制

二硫化碳标准储备液(1.0 mg/ml):准确称取0.01 g(精确至0.000 1 g)二硫化碳标准品于装有9 ml正己烷的10 ml容量瓶中,用正己烷定容至刻度,混匀。准确吸取标准储备液0.10 ml,置于10.0 ml棕色容量瓶中,用正己烷溶解并定容至刻度,此液浓度为10.0 μg/ml。棕色容量瓶用石蜡封口膜密封后于-18℃冰箱中冷冻保存。根据仪器响应,用正己烷稀释成0.02、0.05、0.1、0.5、1.0、2.5、5.0 mg/L标准系列溶液。

福美双标准溶液(1.0 mg/ml):准确称取0.01 g(精确至0.000 1 g)福美双标准品于10 ml容量瓶中,用乙腈定容至刻度,混匀。准确移取200 μl福美双标准溶液于10 ml容量瓶中,用乙腈定容至刻度,混匀,得到福美双标准使用液20 mg/L。

1.2.2 样品前处理

称取10.00 g(精确到0.01 g)样品于50 ml顶空瓶中(含水量低的样品应称取1.0~2.0 g,并加入10 ml水浸泡10 min),加入20 ml 3%氯化亚锡-盐酸溶液,使用压盖器迅速将瓶口用聚四氟乙烯/硅橡胶密封垫和密封铝盖密封,放入80℃水浴内反应2 h(每隔15 min摇动一次),取出后冷却到4℃左右,再加入5 ml正己烷,振摇萃取3 min,转移至50 ml离心管中,3 000 r/min离心4 min(离心半径11.3 cm),取正己烷相测定。空白试验中,除不带基质外,其他操作同上。

1.2.3 方法原理

样品中的DTCs在加热的密闭顶空瓶中,遇到氯化亚锡-盐酸溶液时,消去反应生成二硫化碳,冷却后用正己烷萃取出二硫化碳,GC-MS测定正己烷中二硫化碳的含量,代表DTCs农药的残留量。

1.2.4 福美双转化率的测定

根据《2018年国家食品安全风险监测手册》^[24]方法,本试验以福美双为代表测定DTCs农药的转化率。测定方法如下:准确移取1.0 ml 20 mg/L的福美双标准溶液于50 ml顶空瓶中,加入10 ml水和20 ml 3%氯化亚锡-盐酸溶液,使用压盖器迅速将瓶口密封。放入80℃水浴中反应2 h(每隔15 min摇动一次),取出后冷却到4℃,加入5 ml正己烷,振摇萃取,3 000 r/min离心3 min(离心半径11.3 cm),取上层正己烷相测定。

1.2.5 仪器条件

色谱:Hp-VOC毛细管色谱柱(60 m×0.20 mm, 1.12 μm);柱温:50℃保持7.7 min,后运行升至

220 ℃,保持 5 min;进样口温度为 200 ℃;载气(氦气,纯度 $\geq 99.999\%$);流速为 1.5 ml/min;进样方式:分流进样,分流比为 10:1;进样体积:1 μl 。

质谱:电子轰击离子源 70 eV;离子源温度 230 ℃;接口温度 230 ℃;溶剂延迟 6.0 min;监测方式:选择离子监测(SIM)。选择 m/z 76 为定量离子, m/z 78 和 m/z 44 作为定性离子。

2 结果与分析

2.1 色谱条件的优化

根据边照阳等^[15]研究发现,非极性毛细管柱和极性毛细管柱的出峰时间在 1.5~2.2 min,因此本试验选择用 Hp-VOC 毛细管色谱柱(60 m \times 0.20 mm,1.12 μm)。对柱箱温度和色谱柱的流量进行了优化,温度为 40 ℃、色谱柱流速为 1 ml/min 时,二硫化碳的出峰时间约为 10.8 min。柱温升高保留时间缩短,且以指数关系减少。因为提高柱温有利于固定液的粘度和载气的粘度,加快传质的过程,因此将柱温升高为 50 ℃。而保留时间与流速成反比,即流速越大,保留时间越短;反之,流速小,保留时间就长。流速设为 1.5、2.0 ml/min,真空度分别达到 10^6 、 10^{-5} bar,考虑色谱柱的耐受压力以及质谱要保持高真空,因此,确定了柱温为 50 ℃ 和色谱柱的流速为 1.5 ml/min。二硫化碳的

出峰时间在 7.5 min 左右。由于溶剂峰保留时间位于目标峰之后,为防止大量溶剂浸入质谱对灯丝和质谱检测器造成损坏,目标物出峰结束后立即终止质谱采集数据;此外,为了减少杂质对色谱柱的污染,在质谱停止采集数据后色谱柱进行程序升温,除去高沸点的杂质。

2.2 方法的线性范围和检出限

在 1.2.5 的测定条件下,对所配制的系列浓度二硫化碳标准溶液进行测定。以目标化合物的峰面积对其浓度进行线性回归拟合,发现二硫化碳化合物在 0.02~10.0 mg/L 浓度范围内,线性良好,相关系数 r 大于 0.999,检出限(LOD)为 0.01 mg/kg,定量限(LOQ)为 0.02 mg/kg。平菇样品和二硫化碳的标准谱图分别见图 1 和 2。

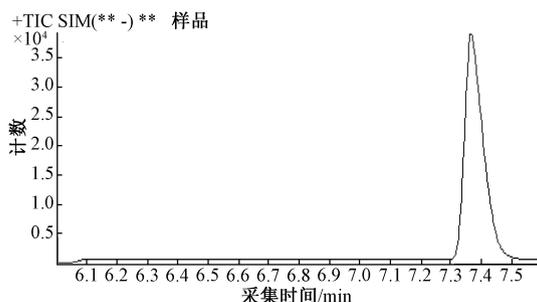


图 1 平菇样品的色谱图

Figure 1 Chromatogram of the *Pleurotus ostreatus*

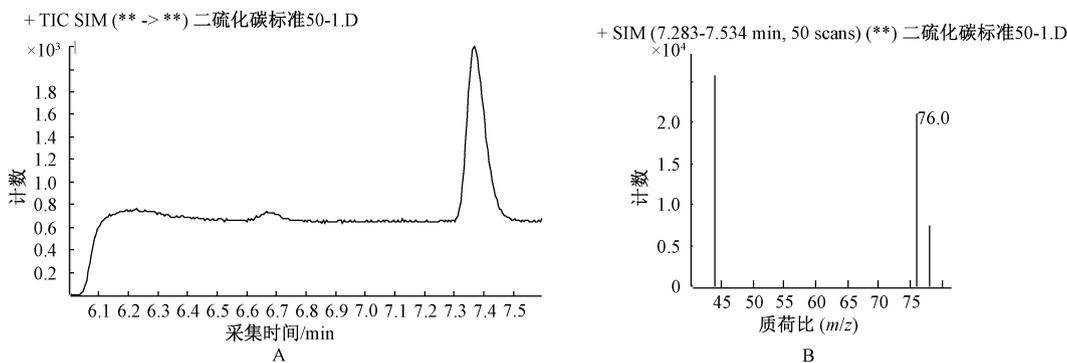


图 2 二硫化碳的标准色谱图(50 ng/ml,A)和质谱图(B)

Figure 2 Standard chromatogram and mass spectrum of carbon disulfide(50 ng/ml)

2.3 福美双转化率

在确定的试验条件下,准确吸取 1.0 ml 20 mg/L 福美双标准溶液,放入 50 ml 顶空瓶中,加入 10 ml 纯水,按照 1.2.2 样品前处理操作,对福美双转化率试验进行测定。按照样品的测定条件,平行三次试验,得到福美双的转化率分别为 106.4%、101.2% 和 102.1%,说明 DTCs 农药完全转化为二硫化碳,保证了试验数据的准确。

2.4 回收率和精密度

在确定的试验条件下,向食用菌中添加 0.025、

0.5、1.5 mg/kg 3 个水平的福美双标准溶液,每个添加重复 3 次,进行加标回收率和精密度的测定。结果见表 1。加标回收率的范围为 94.8%~109%,相对标准偏差(RSD)的范围为 3.7%~5.5%,说明方法准确可靠、重现性好。

2.5 实际样品测定

利用上述方法,首先测定了空白溶液及样品不加氯化亚锡的溶液,均未有二硫化碳检出。然后测定所采集平菇(14 份)、金针菇(14 份)、香菇(24 份)、茶树菇(3 份)、杏鲍菇(16 份)、木耳

表1 食用菌中二硫化碳加标回收率结果($n=3$)

Table 1 Recoveries of carbon disulfide in edible fungi

目标物	加标水平 /(mg/kg)	本底值 /(mg/kg)	实测含量 /(mg/kg)	回收率 /%	RSD /%
	0.025	<0.01	0.023 7	94.8	3.7
			0.025 4	102	
			0.024 6	98.4	
福美双	0.5	<0.01	0.489	97.8	5.4
			0.545	109	
			0.515	103	
	1.5	<0.01	1.45	96.7	5.5
			1.62	108	
			1.53	102	

表2 DTCs 农药在不同食用菌中的检出率及检出浓度

Table 2 Detection rates and concentrations of DTCs in different types of edible fungi

类别	样品 份数	检出 份数	检出率 /%	超标 份数	超标率 /%	浓度范围 /(mg/kg)	均值 /(mg/kg)
平菇	14	1	7.14	0	0.00	0.081 4	0.005 81
金针菇	14	1	7.14	0	0.00	0.027 9	0.001 99
香菇	24	20	83.33	2	8.33	0.017 1~16.1	1.41
茶树菇	3	0	0.00	0	0.00	—	—
杏鲍菇	16	1	6.25	0	0.00	0.540	0.033 8
木耳	2	0	0.00	0	0.00	—	—
银耳	3	0	0.00	0	0.00	—	—
木耳(干)	13	0	0.00	0	0.00	—	—
银耳(干)	11	0	0.00	0	0.00	—	—
合计	100	23	23.00	2	2.00	0.017 1~16.1	0.059 0

注:—为无数值

3 小结

本试验建立了食用菌中福美双等5种DTCs农药残留量溶剂吸收-GC-MS测定法,该方法不仅具有操作简单、线性范围宽、检出限低、重现性好等特点,还具有定性、定量于一体的优点。在实际样品测定中准确高效,目前,该方法为食用菌中DTCs基甲酸酯类农药残留量监测提供了可靠的测定方法选择。不足之处在于对含有葡萄糖异硫氰酸盐和芥子油的植物,由于其在热酸水解过程中同样会产生二硫化碳,故易产生假阳性。

农药残留超标成为当今餐桌上的隐形杀手,因而应当引起社会广泛的关注和重视。GB 2763—2019中,只对单一的DTCs农药做了限量标准。此方法测定的是DTCs农药的总残留量,不能很好的反映其中某种化合物的含量,而我国尚未制定DTCs农药的总残留限量值。本试验中香菇样品的检出率较高,可能存在农户滥用农药,也可能与其种植条件有关。由于该方法是测定DTCs农药的总量,虽然有的样品检出值较高,但不能说是哪一种DTCs农药超标,有可能是其中的一种或几种,可以作为以后DTCs农药残留监测的重点,因此,本试验可以为国家对DTCs农药制定相应的标准及政策提供数据参考。

(2份)、银耳(3份)、木耳(干)(13份)、银耳(干)(11份)共100份食用菌样品,有23份样品检出DTCs农药,检出率为23.00%,检出的食用菌为平菇、金针菇、香菇和杏鲍菇,均值为0.059 0 mg/kg,检测最大值为16.5 mg/kg, P_{95} 为0.009 8;根据GB 2763—2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》^[25]中规定,鲜蘑菇类中代森锰锌和福美双的最大残留量(以二硫化碳计)均 ≤ 5 mg/kg,香菇检出超标样品2份,超标率为2.00%(2/100)。除上述检出的4种食用菌外,其他食用菌未检出DTCs农药,见表2。

参考文献

- [1] 陈鹭平,李久兴,吴敏,等.非衍生化/液相色谱-串联质谱法测定食品中的二硫代氨基甲酸酯类农药残留[J].分析测试学报, 2013, 32(3):287-292.
- [2] 王娟,尚立成,仇文轩,等.水果中二硫代氨基甲酸酯类农药残留情况调查[J].疾控预防控制通报, 2017, 32(4):77-79.
- [3] 王家颖,王丹红,卢声宇,等.茶叶等农产品中二硫代氨基甲酸酯类农药残留快速检测方法的研究[J].中国食品卫生杂志, 2009, 21(6):501-504.
- [4] 刘艳英.采用HPLC法对白萝卜中二硫代氨基甲酸酯类农药残留的分析研究[J].化学工程与装备, 2016(11):173-174.
- [5] 刘阳,宋宁慧,刘济宁,等.气相色谱测定不同基质中二硫代氨基甲酸酯类农药残留[J].农药, 2016, 55(7):510-513.
- [6] 张静,蔡增轩,张京顺,等.气相色谱-火焰光度检测器法检测果蔬样品中3种二硫代氨基甲酸酯类农药残留[J].中国食品卫生杂志, 2019, 31(2):132-136.
- [7] 张冲.气相色谱法-溶剂吸收法测定水果中二硫代氨基甲酸酯类农药的方法研究[J].中国医药指南, 2017, 15(2):19.
- [8] 鲁晋南,王丽,张国平,等.溶剂萃取-气相色谱法测定水果中二硫代氨基甲酸酯类农药残留方法研究[J].中国卫生检验杂志, 2016, 26(19):2770-2772.
- [9] 秦曙,乔雄梧,王霞,等.气相色谱法检测22种基质中的4种二硫代氨基甲酸酯类农药残留[J].色谱, 2010, 28(12):1162-1167.
- [10] 林晨,钟晨晨,蔡大川,等.顶空气相色谱法测定蔬菜水果中代森锰锌[J].理化检验-化学分册, 2013, 22(5):55-57.

- [11] 周伟峰,王婷,马兴华,等.顶空-气相色谱法测定土壤中代森锌的残留[J].环境化学,2015,34(7):1380-1382.
- [12] 石利利,单正军,金怡.荔枝中代森锰锌及其代谢产物乙撑硫脲残留量的气相色谱测定[J].分析测试学报,2005,24(2):92-94.
- [13] 阎蕾,陈杰,昌恒.土壤中二硫代氨基甲酸酯类农药检测方法开发[J].山东工业技术,2015(4):236.
- [14] 邵辉,刘磊,李辉,等.溶剂吸收-气质联用法测定蔬菜和粮谷中代森铵残留[J].食品安全质量检测学报,2017,8(8):2966-2972.
- [15] 边照阳,唐纲岭,张洪飞,等.烟草中二硫代氨基甲酸酯农药残留量的测定[J].烟草科技,2011(3):46-49.
- [16] 王亚恩,王建华,刘润珠,等.气相色谱-质谱测定蔬菜与水果中代森锰锌残留量[J].安徽农业科学,2012,40(31):15252-15255.
- [17] 臧金海,梁春实,马继军,等.中性氧化铝柱净化-高效液相色谱法测定菠菜中的代森锰锌丙森锌和福美双[J].农产品加工学刊,2012(4):139-141.
- [18] 贺东霞.柱前衍生-HPLC法测定香菇中二硫代氨基甲酸酯类农药残留量[J].中国卫生检验杂志,2014,24(23):3354-3357.
- [19] 马婧玮,潘灿平,张军锋.衍生化-高效液相色谱法测定水稻中的代森锰锌[J].农药,2008,47(6):440-442.
- [20] 陈武瑛,董丰收,刘新刚,等.分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法快速测定苹果中代森锰锌残留[J].分析化学,2010,38(4):508-512.
- [21] HAYAMA T, YADA K, ONIMARU S, et al. Simplified method for determination of polycarbamate fungicide in water samples by liquid chromatography with tandem mass spectrometry following derivatization with dimethyl sulfate [J]. J Chromatogr A, 2007, 1141(2): 251-258.
- [22] CRNOGORAC G, SCHWACK W, SCHMAUDER S. Trace analysis of dithiocarbamate fungicide residues on fruits and vegetables by hydrophobic interaction liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2008, 22(16): 2539-2546.
- [23] 陈志永,王继军,黄士忠,等.代森锌在花生和土壤中残留测定分析方法的研究[J].中国农学通报,2011,27(15):81-84.
- [24] 国家食品安全风险评估中心.2018年国家食品污染和有害因素风险监测工作手册(中卷)[Z].2018.
- [25] 中华人民共和国国家卫生健康委员会,中华人民共和国农业农村部,国家市场监督管理总局.食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量:GB 2763—2019[S].北京:中国农业出版社,2019.

实验技术与方法

离子色谱-三重四极杆质谱联用法测定血浆和尿液中 3-硝基丙酸

张晓艺,张秀尧,蔡欣欣,李瑞芬

(温州市疾病预防控制中心,浙江温州 325001)

摘要:目的 建立离子色谱-三重四极杆质谱联用技术测定血浆和尿液中 3-硝基丙酸的方法。方法 血浆和尿液标本经高氯酸水溶液提取 3-硝基丙酸, pH=1~2 条件下经固相支持液萃取法净化,叔丁基甲醚作为萃取剂,萃取液氮吹浓缩后溶于水。以 Ionpac AS 19 型阴离子色谱柱(250 mm×2 mm, 7.5 μm)作为分析柱,氢氧化钾作为淋洗液进行梯度分离,电喷雾负离子多反应监测(MRM)模式检测,基质加标标准曲线外标法定量。结果 3-硝基丙酸的线性范围为 0.1~250 μg/L,相关系数优于 0.999,在 0.30、1.00、25.0 和 200 μg/L 的浓度水平下进行加标回收试验,血浆和尿液中 3-硝基丙酸的平均加标回收率为 92.0%~114%,相对标准偏差在 2.0%~12%之间(n=6),方法的检出限(信噪比为 3)均为 0.1 μg/L。结论 本方法简单、灵敏、准确,可用于血浆和尿液中 3-硝基丙酸的检测。

关键词:离子色谱-三重四极杆质谱;生物标本;血浆;尿液;3-硝基丙酸

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2020)02-0149-06

DOI:10.13590/j.cjfh.2020.02.008

Determination of 3-nitropropionic acid in plasma and urine by ion chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

ZHANG Xiaoyi, ZHANG Xiuyao, CAI Xinxin, LI Ruifen

(Wenzhou Municipal Center for Disease Control and Prevention, Zhejiang Wenzhou 325001, China)

Abstract: Objective A simple and sensitive method for the determination of 3-nitropropionic acid (3-NPA) in plasma

收稿日期:2020-01-02

作者简介:张晓艺 女 主管技师 研究方向为食品安全检测 E-mail: 358812677@qq.com

通信作者:张秀尧 男 主任技师 研究方向为液相色谱-质谱联用技术在食品安全检测中的应用 E-mail: xyzwz123@126.com