

# 气相色谱-串联质谱法检测乙氧氟草醚、 唑草酮和乙螨唑在 4 种香辛料中的残留

焦 斌, 徐 军\*, 贾爽爽, 吴小虎, 刘新刚, 董丰收, 郑永权

(中国农业科学院 植物保护研究所, 北京 100193)

**摘要:** 建立了气相色谱-三重四极杆串联质谱 (GC-MS/MS) 检测留兰香、桂皮、薄荷和月桂叶中乙氧氟草醚、唑草酮、乙螨唑残留的分析方法。4 种香辛料用超纯水饱和, 乙腈提取, 无水硫酸镁及氯化钠盐析, 氨基/石墨化碳黑 (NH<sub>2</sub>-Carb) 固相萃取柱净化, 多反应监测模式, 气相色谱-串联质谱测定。结果表明: 乙氧氟草醚在 0.002 5~2 mg/L 范围内, 唑草酮和乙螨唑在 0.01~2 mg/L 范围内, 3 种农药的进样质量浓度与对应的峰面积间呈良好的线性关系,  $r > 0.99$ ; 乙氧氟草醚在 0.025、0.5 和 2 mg/kg 3 个添加水平下, 在 4 种香辛料中的平均回收率在 86%~112% 之间, 相对标准偏差 (RSD) 在 2.4%~9.6% 之间; 唑草酮在 0.2、0.5 和 2 mg/kg 3 个添加水平下的平均回收率在 87%~114% 之间, RSD 在 2.4%~11% 之间; 乙螨唑在 0.5、2 和 5 mg/kg 3 个添加水平下的平均回收率在 86%~116% 之间, RSD 在 3.2%~11% 之间。乙氧氟草醚、唑草酮和乙螨唑在 4 种香辛料中的定量限 (LOQ) 分别为 0.025、0.2 和 0.5 mg/kg。

**关键词:** 气相色谱-串联质谱; 乙氧氟草醚; 唑草酮; 乙螨唑; 香辛料; 残留

中图分类号: S481.8; TQ450.263

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2019)01-0097-08

## Determination of oxyfluorfen, carfentrazone-ethyl and etoxazole residues in four spices using gas chromatography-tandem mass spectrometry

JIAO Bin, XU Jun\*, JIA Shuangshuang, WU Xiaohu, LIU Xingang,  
DONG Fengshou, ZHENG Yongquan

(Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China)

**Abstract:** An analytical method was developed for the determination of oxyfluorfen, carfentrazone-ethyl and etoxazole in *Mentha spicata* L, *Cinnamomum cassia* Presl, *Mentha piperita* L, and *Laurus nobilis* L using gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). The spice matrices were hydrated by ultrapure water, extracted by acetonitrile followed by the salting out process with anhydrous magnesium sulfate and sodium chloride then purified using the NH<sub>2</sub>-Carb column and determined by the GC-MS/MS under MRM mode. The calibration curve showed a good linearity in the range of 0.0025-2 mg/L (oxyfluorfen) and 0.01-2 mg/L (carfentrazone-ethyl and etoxazole), with the correlation efficient above 0.99. The average recoveries of oxyfluorfen in the four kinds of matrices at

收稿日期: 2018-10-15; 录用日期: 2018-11-22.

基金项目: 农业行业标准制修订项目 (2130109).

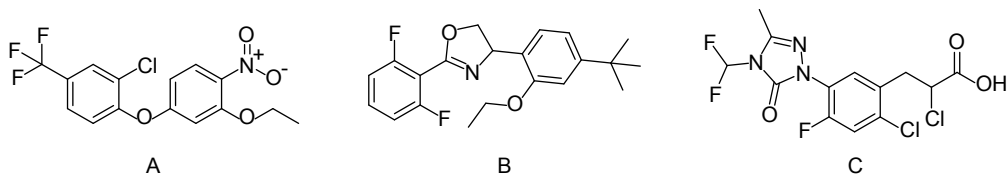
作者简介: 焦斌, 男, 在读硕士, E-mail: 82101172330@caas.cn; \*徐军, 通信作者 (Author for correspondence), 女, 博士, 研究员, 主要从事农药残留与环境毒理研究, E-mail: junxu1@ippcaas.cn

three spiked levels of 0.025, 0.5 and 2 mg/kg ranged from 86% to 112%, with the relative standard deviation (RSD) between 2.4%-9.6%. The average recoveries of carfentrazone-ethyl at three spiked levels of 0.2, 0.5 and 2 mg/kg ranged from 87% to 114%, with the RSD between 2.4%-11%. The average recoveries of etoxazole at three spiked levels of 0.5, 2 and 5 mg/kg ranged from 86% to 116%, with the RSD between 3.2%-11%. The limit of quantitation (LOQ) of oxyfluorfen, carfentrazone-ethyl and etoxazole in the four spices were 0.025, 0.2 and 0.5 mg/kg, respectively.

**Keywords:** gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS); oxyfluorfen; carfentrazone-ethyl; etoxazole; residue

乙氧氟草醚 (图式 1A) 属二苯醚类化合物, 是一种高效、低毒、低残留、选择性、水旱田兼用、广谱、苗前苗后触杀型除草剂, 可用于防除多种阔叶和禾本科杂草。其作用机理是破坏细胞的透性, 促进乙烯的释放, 从而使细胞的生理功能紊乱, 衰老加速, 叶片或幼芽发生萎蔫, 最终脱落死亡<sup>[1]</sup>。唑草酮 (图式 1B) 属三唑啉酮类选择性除草剂, 其作用机理为抑制叶绿素生物合成过程中的原卟啉原氧化酶, 从而破坏细胞膜, 使叶片迅速干枯、死亡, 常用于芽后防除多种一年生

和多年生阔叶杂草, 对杂草致死速度较快, 一般施药后 2~4 d 杂草即死亡, 并具有活性高、用药量少和对环境友好的特点<sup>[2]</sup>。乙螨唑 (图式 1C) 属于二苯基噁唑啉类杀螨剂, 耐雨性强, 持效期长达 50 d, 主要用于防治苹果、柑橘上的红蜘蛛, 对棉花、花卉和蔬菜等作物上的叶螨、始叶螨、全爪螨、二斑叶螨及朱砂叶螨等螨类也有卓越防效。其作用机理为抑制螨卵的胚胎形成以及从幼螨到成螨的蜕皮过程, 对卵及幼螨有效, 对成螨无效, 但对雌性成螨具有很好的不育作用<sup>[3]</sup>。



图式 1 乙氧氟草醚 (A)、唑草酮 (B) 和乙螨唑 (C) 化学结构式

Scheme 1 Structural formula of oxyfluorfen (A), carfentrazone-ethyl (B) and etoxazole (C)

香辛料是利用植物的种子、花蕾、茎、叶、果实、根或其提取物制成的一类具有芳香和辛香等典型风味的天然植物性原料<sup>[4]</sup>。中国具有丰富的香辛料资源, 是世界上香辛料主要生产国和主要出口国<sup>[5]</sup>。天然香辛料中含有酚类、萜类、含硫化合物和生物碱等植物化学物质, 它们不仅赋予植物特殊的辛香气味, 而且被证实具有抗氧化、抗菌、抗炎、抗癌和抗病毒等多种生理活性<sup>[6]</sup>, 具有极高的药用价值, 被广泛应用于调味品、医药卫生等行业<sup>[7-8]</sup>。

香辛料植物易受病虫害危害, 主要利用化学农药进行防治<sup>[9]</sup>, 然而香辛料是小宗作物, 很多农药公司缺乏在香辛料植物上登记农药的积极性, 使得很多农民无药可用或者乱用药<sup>[10]</sup>, 导致农药残留超标<sup>[11-13]</sup>, 存在安全隐患, 同时也限制了香辛料

的出口贸易。根据香辛料监管及农产品贸易的需求, 中国拟制定乙氧氟草醚、唑草酮和乙螨唑 3 种农药在留兰香、月桂叶和薄荷等香辛料上的限量标准, 但目前只有这 3 种农药在大蒜<sup>[14]</sup>、生姜<sup>[15]</sup>、当归<sup>[16]</sup>、水稻<sup>[17]</sup>、大米<sup>[18]</sup>、小麦<sup>[19]</sup>、柑橘<sup>[20]</sup>和苹果<sup>[21]</sup>等基质上残留分析方法的报道, 这些基质无需净化, 或仅用简单固相分散净化或者单一 SPE 柱净化后, 用气相色谱或者气相色谱-质谱联用的 SIM 模式检测就能满足分析要求。但上述方法不能满足复杂香辛料基质上农药残留检测的要求, 因此急需开发相应的残留分析方法, 为香辛料中农药残留限量标准的制定及实施提供方法依据。鉴于此, 本研究对乙氧氟草醚、唑草酮、乙螨唑在留兰香、月桂叶、薄荷和桂皮等 4 种香辛料上的残留分析方法进行了研究。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 药剂、试剂与材料

乙氧氟草醚 (oxyfluorfen) 标准品 (纯度  $\geq 98.9\%$ ), 购自上海市农药研究所; 唑草酮 (carfentrazone-ethyl) 标准品 (纯度  $\geq 95.5\%$ ), 购于 Dr.Ehrenstorfer 公司 (德国); 乙螨唑 (etoxazole) 标准品 (纯度  $\geq 99.1\%$ ), 购于国家农药质量监督检验中心 (沈阳); 色谱纯乙腈和正己烷, 购自德国默克公司; 分析纯乙腈、甲苯、氯化钠、无水硫酸镁和无水硫酸钠, 均购自北京试剂公司; 氨基/石墨化碳黑固相萃取柱 (500 mg/500 mg/6 mL), 购于天津博纳艾杰尔科技有限公司。

香辛料样品: 添加回收试验样品留兰香、桂皮、薄荷和月桂叶均购于北京某超市; 实测样品薄荷及月桂叶购自北京市某批发市场、福建省泉州市安溪县蓬莱镇蔡内村、浙江嘉兴市桐乡市梧桐街道、新疆乌鲁木齐某市场和安徽合肥某中药店 5 地, 每地均采集 2 种基质。

### 1.2 仪器与amp;设备

450 GC-300 MS 瓦里安气相色谱-三重四极杆串联质谱仪 (美国 Varian 公司), 配备 EI 源; HP-5 毛细管柱 (30 m  $\times$  0.25 mm, 0.25  $\mu$ m) (美国 Agilent 公司); 高纯氦气 (纯度  $> 99.999\%$ , 北京氮普北分气体工业有限公司); JSP750A 高速万能粉碎机 (浙江省永康市金穗机械制造厂); PL203/01 电子天平 (瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司); SHZ-D (III) 旋转蒸发仪 (邦西仪器科技); CK-2000 振荡器 (Thmorgan 公司); TG16-WS 台式离

心机 (长沙湘仪离心机有限公司)。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 香辛料样品前处理

提取: 分别称取留兰香、桂皮、薄荷和月桂叶空白干制样品 100 g, 用粉碎机粉碎后, 称取 2 g (精确至  $\pm 0.01$  g) 于 50 mL 离心管中, 涡旋 30 s, 静置 2 h; 依次加入 5 mL 超纯水和 10 mL 乙腈, 振荡提取 5 min; 再依次加入 0.5 g 无水硫酸镁和 2 g 氯化钠盐析, 于 4 000 r/min 下离心 5 min; 取 1.5 mL 上清液, 待净化。

净化: 称取 4 g 无水硫酸钠于氨基/石墨化碳黑固相萃取柱中, 用 5 mL  $V$ (甲苯):  $V$ (乙腈) = 3: 1 的混合溶液分 2 次淋洗, 当液面达到无水硫酸镁顶部时, 迅速加入上述 1.5 mL 待净化上清液。当上清液再次达到无水硫酸镁顶部时, 用 10 mL 上述淋洗液分 4 次洗脱。收集洗脱液, 旋转蒸发至干, 用色谱纯正己烷定容至 1.5 mL, 过 0.22  $\mu$ m 有机滤膜, 待测。

#### 1.3.2 色谱-质谱检测条件

色谱条件: 载气为氦气 (纯度  $> 99.999\%$ ), 进样口温度 250  $^{\circ}$ C, 柱流量 1 mL/min, 进样量 1  $\mu$ L。升温程序: 40  $^{\circ}$ C 保持 1 min; 以 40  $^{\circ}$ C/min 升到 220  $^{\circ}$ C, 保持 0 min; 以 20  $^{\circ}$ C/min 升到 240  $^{\circ}$ C, 保持 6 min; 再以 40  $^{\circ}$ C/min 升到 280  $^{\circ}$ C, 保持 4 min。不分流进样。

质谱条件: 接口温度 280  $^{\circ}$ C, 离子源温度 230  $^{\circ}$ C, 离子化电压 70 eV, 溶剂延迟 7.5 min, 多反应监测模式 (MRM)。3 种农药的质谱参数见表 1。

表 1 目标农药的质谱参数

Table 1 MS/MS parameters used to analyze the pesticides

农药 Pesticide	母离子 Q1FirstMass	子离子 Q3FirstMass	碰撞电压 Collision energy/eV	驻留时间 Dwell time/s	保留时间 Retention time/min
乙氧氟草醚 oxyfluorfen	360.90	252.00	30	0.5	9.633
	360.90	299.90*	20	0.5	9.633
唑草酮 carfentrazone-ethyl	375.90	309.90*	20	0.5	11.198
	375.90	312.00	20	0.5	11.198
乙螨唑 Etoxazole	359.10	204.10	20	0.5	13.289
	359.10	330.00*	20	0.5	13.289

\*表示定量离子。

\* Means quantitative ion.

1.3.3 标准溶液配制及标准曲线的制作 分别称取乙氧氟草醚、唑草酮和乙螨唑标准品各 0.01 g (精确至  $\pm 0.0001$  g), 用丙酮溶解, 配成 100 mg/L

标准品母液, 置于 100 mL 棕色容量瓶中, 备用。使用时将 3 种母液等比例混合后分别用正己烷和空白基质提取液稀释, 分别得到 0.002 5、0.01、

0.1、0.5、1 和 2 mg/L 的溶剂标准溶液及基质匹配标准溶液,各溶液均用锡箔纸包裹,于  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  避光保存。按照 1.3.2 节的条件测定。以峰面积为纵坐标,以质量浓度为横坐标绘制标准曲线。

1.3.4 添加回收试验 在留兰香、桂皮、薄荷和月桂叶空白干制样品中分别添加 3 个水平(表 2)的农药,每个水平重复 5 次,按 1.3.1 节的方法处理,按 1.3.2 节的条件测定,计算平均回收率及相对标准偏差(RSD)。

表 2 三种农药的添加水平

Table 2 Spiked level of the three pesticides

农药 Pesticide	添加水平 Spiked level/(mg/kg)		
乙氧氟草醚 oxyfluorfen	0.025	0.5	2
唑草酮 carfentrazone-ethyl	0.2	0.5	2
乙螨唑 etoxazole	0.5	2	5

1.3.5 实际样品检测 从安徽、福建、四川、浙江和广西 5 地采集薄荷及月桂叶样品各 10 份,按本研究所建立的分析方法测定,检测实际样品中乙氧氟草醚、唑草酮和乙螨唑的残留量。

## 2 结果与分析

### 2.1 质谱条件优化

乙氧氟草醚、乙螨唑和唑草酮均含有卤原子,可以用气相色谱配备 ECD 检测器进行检测,但是由于香辛料基质比较复杂,单纯气相色谱抗干扰能力不强,致使目标峰和杂峰重叠。GC-MS/MS 多反应监测模式(MRM)比 GC-MS 选择离子监测模式(SIM)抗干扰能力更强,可有效降低基质干扰,提高定性结果的可靠性,且由于定量时本底值降低,极大地提高了检测的灵敏度<sup>[22]</sup>。本研究对混合标准溶液进行全扫描,扫描离子的范围为  $m/z$  50~500,选择特征离子作为母离子后,进行产物离子扫描,选择丰度最强的分别作为定性、定量离子,确定子离子后设定碰撞电压为 10~30 eV,每隔 5 eV 进行 1 次碰撞,选取最优碰撞电压。本研究中将 3 种农药根据保留时间分段,每个检测周期内只检测 1 种农药,使得驻留时间(dwelling time)大大提高,从而增加了单峰信号采集点数,提高了灵敏度<sup>[23]</sup>。优化后的质谱条件见表 1。

### 2.2 色谱条件优化

以正己烷为定容溶剂,考虑到溶剂的沸点及膨胀系数,将初始温度定为  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,并保持 1 min。

以  $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升到  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,保持 0 min,以  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升到  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,保持 6 min。因为恒温出峰峰形比较对称,所以在出峰温度  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$  前  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  开始降速缓冲,并在出峰温度保持一段时间,使 3 种农药在 6 min 内全部恒温出峰,峰形对称且无前延峰与拖尾峰。再以  $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升到  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,保持 4 min,在高温处保持 4 min,目的是使得毛细管柱中的杂质被洗脱,为下一次进样做好准备。3 种农药的出峰时间均在 7.5 min 后,为了延长检测器的寿命,将溶剂延迟时间定在 7.5 min。在此色谱条件下 3 种农药可以得到较好的分离度、灵敏度与峰形。

### 2.3 进样体积的优化

在净化过程中,样品质量、提取溶剂体积和进样体积决定了净化柱是否过饱和,影响净化效果。考虑到影响因子较多,将样品质量和提取溶剂体积分别固定在 2 g 和 10 mL 条件下,考察了 6、4、3、1.5 和 1 mL 5 个进样体积对净化效果的影响。结果发现:当进样体积为 1 mL 时,4 种基质全部澄清;当进样体积为 1.5 mL 时,接近无色;之后所有基质均有颜色。为达到较好的净化效果及较高的仪器响应值,最终选取进样体积为 1.5 mL。

### 2.4 方法的线性方程、检出限、定量限及基质效应

结果(表 3)表明:乙氧氟草醚在 0.002 5~2.0 mg/L 范围内,唑草酮和乙螨唑在 0.01~2 mg/L 范围内,其进样质量浓度与对应的峰面积间呈良好的线性关系,  $r > 0.99$ ,以 3 倍信噪比计算得 3 种农药的检出限(LOD)分别为 0.002 5 mg/kg(乙氧氟草醚)和 0.01 mg/kg(唑草酮、乙螨唑);以最低添加水平确定定量限(LOQ)分别为:乙氧氟草醚 0.025 mg/kg,唑草酮 0.2 mg/kg,乙螨唑 0.5 mg/kg。中国香港制定的乙氧氟草醚、唑草酮和乙螨唑在香辛料上的最大残留限量(MRL)值分别为:乙氧氟草醚 0.05 mg/kg(留兰香),唑草酮 2 mg/kg(月桂叶),乙螨唑 15 mg/kg(薄荷)。本研究的 LOQ 值均低于中国香港制定的 MRL 值,满足农药残留检测的需要。

基质效应的存在会影响残留农药的定量分析,通过基质标准曲线斜率与溶剂标准曲线斜率的比值,判断基质效应的大小。即当基质效应在  $\pm 20\%$  之间时,认为基质效应较低;当基质效应在  $\pm 50\%$  之间时,认为基质效应中等;当基质效应在  $\pm 50\%$  以外时,认为基质效应较强<sup>[24]</sup>。

表 3 乙氧氟草醚、唑草酮和乙螨唑在 4 种香辛料及溶剂中的标准曲线回归方程参数

Table 3 Linear regression parameters of calibration curve of oxyfluorfen, carfentrazone-ethyl, etoxazole in pure solvent and four spices matrices

农药 Pesticide	基质 Matrix	回归方程 Regression equation	相关系数 <i>r</i>	基质效应 Matrix effect/%	检出限 LOD/(mg/kg)	定量限 LOQ/(mg/kg)
乙氧氟草醚 oxyfluorfen	正己烷 Hexane	$y = 2\ 266\ 052\ x - 79\ 676$	0.997	—	—	—
	留兰香 <i>Mentha spicata</i> L	$y = 3\ 165\ 762\ x + 79\ 455$	0.999	39.7	0.002 5	0.025
	桂皮 <i>Cinnamomum cassia</i> Presl	$y = 1\ 793\ 854\ x - 912$	0.999	-20.8	0.002 5	0.025
	薄荷 <i>Mentha piperita</i> L	$y = 2\ 376\ 045\ x - 26\ 845$	0.999	4.9	0.002 5	0.025
	月桂叶 <i>Laurus nobilis</i> L	$y = 2\ 385\ 515\ x + 21\ 852$	0.996	5.3	0.002 5	0.025
唑草酮 carfentrazone-ethyl	正己烷 Hexane	$y = 2\ 135\ 233\ x - 53\ 516$	0.999	—	—	—
	留兰香 <i>Mentha spicata</i> L	$y = 2\ 700\ 985\ x + 153\ 920$	0.998	26.5	0.01	0.2
	桂皮 <i>Cinnamomum cassia</i> Presl	$y = 1\ 623\ 711\ x - 31\ 335$	0.996	-24.0	0.01	0.2
	薄荷 <i>Mentha piperita</i> L	$y = 2\ 185\ 162\ x - 59\ 558$	0.998	2.3	0.01	0.2
	月桂叶 <i>Laurus nobilis</i> L	$y = 2\ 042\ 540\ x + 70\ 279$	0.991	-4.3	0.01	0.2
乙螨唑 etoxazole	正己烷 Hexane	$y = 364\ 725\ x + 6789$	0.997	—	—	—
	留兰香 <i>Mentha spicata</i> L	$y = 432\ 466\ x$	0.992	18.6	0.01	0.5
	桂皮 <i>Cinnamomum cassia</i> Presl	$y = 254\ 809\ x + 9409$	1.000	-30.1	0.01	0.5
	薄荷 <i>Mentha piperita</i> L	$y = 333\ 568\ x - 8834$	0.992	-8.5	0.01	0.5
	月桂叶 <i>Laurus nobilis</i> L	$y = 359\ 182\ x + 19733$	0.991	-1.5	0.01	0.5

注: 基质效应% = ((基质标准曲线斜率/溶剂标准曲线斜率) - 1) × 100。

Note: Matrix effect% = ((slope matrix/slope solvent) - 1) × 100.

一般来说, 在 GC-MS 中多表现为不同程度的基质增强效应, 在 LC-MS 中多表现为基质减弱效应<sup>[25]</sup>。在 GC-MS 中, 基质效应主要发生在从进样口到色谱柱以及色谱柱到检测器之间, 基质成分通过注入衬管和色谱柱时掩蔽硅醇基的活性位点, 减少了分析物的吸附和分解, 与无基质注射相比有更多的分析物到达检测器, 导致基质诱导增强效应<sup>[26-29]</sup>。

由表 3 可以看出: 留兰香对 3 种农药都有不同程度的基质增强效应, 可能是由于留兰香基质掩蔽了衬管及色谱柱上的硅醇基活性位点, 使农药响应值增强; 桂皮对 3 种农药均有较强的基质抑制效应, 可能是由于桂皮基质中的某些化合物与待测农药经过色谱柱后没有很好地分离, 共洗脱到达了离子源, 并在离子源处降低了农药的离子化效率, 从而使响应值变低。造成本研究中基质增强或抑制效应的具体化合物还有待进一步研究。由于基质效应的存在会造成定量不准确, 为提高定量准确性, 本研究采用基质匹配标准溶液校正法对基质效应进行了补偿。

## 2.5 方法的准确度、精密度和灵敏度

结果(表 4)表明: 3 种农药在 4 种香辛料中的平均添加回收率在 86%~116% 之间, RSD 均小于 11%。其中, 乙氧氟草醚的平均回收率在 86%~

112% 之间, RSD 在 2.4%~9.6% 之间; 唑草酮的平均回收率在 87%~114% 之间, RSD 在 2.4%~11% 之间; 乙螨唑的平均回收率在 86%~116% 之间, RSD 在 3.2%~11% 之间, 均符合农药残留分析要求<sup>[30]</sup>。以桂皮为例, 由图 1 可看出空白基质在相应保留时间处没有干扰峰。

## 2.6 实际样品检测结果

对从安徽、福建、四川、浙江和广西 5 地采集的薄荷及月桂叶实际样品进行乙氧氟草醚、唑草酮和乙螨唑残留的检测, 结果 3 种农药残留均低于检出限。

## 3 讨论与结论

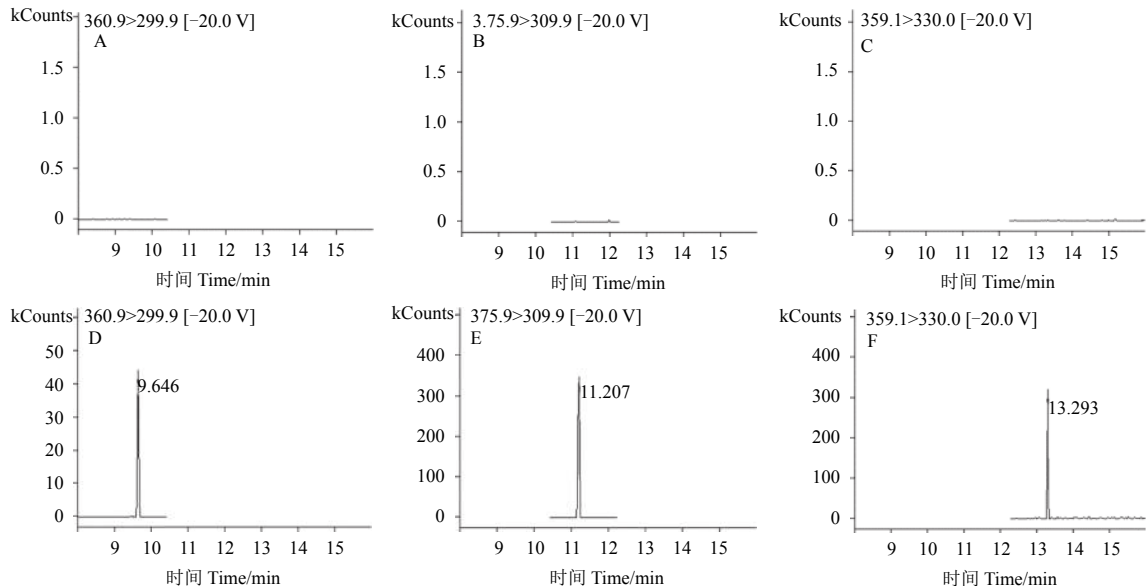
香辛料基质复杂, 本研究中尝试采用分散法设计, 并采用不同配比的 PSA、GCB 和 C<sub>18</sub> 进行净化, 由于基质干, 共提取物多, 颜色重, 因而净化效果较差, 尤其色素很难去除干净。当加大对色素具有良好吸附效果的 GCB 含量时, 又会对农药产生吸附, 导致回收率偏低。改用单一填料 florisil、C<sub>18</sub> 和 Carbon SPE 柱进行净化时, 亦未取得较好的净化效果, 可能是由于单一的净化材料只针对特定的杂质, 净化不够全面。综合考虑, 本研究最终选择了复合氨基/石墨化碳黑

表 4 三种农药在 4 种香辛料中的添加回收率及相对标准偏差  
Table 4 Recoveries and RSDs obtained for three pesticides in four spices

农药 Pesticide	基质 Matrix	添加水平 Spiked level/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	回收率 Recovery/%	相对标准偏差 RSD/%	
乙氧氟草醚 oxyfluorfen	留兰香 <i>M. spicata</i>	0.025	112	2.4	
		0.5	111	4.0	
		2	106	7.2	
	桂皮 <i>C. cassia</i>	0.025	112	2.4	
		0.5	87	6.5	
		2	92	6.5	
	薄荷 <i>M. piperita</i>	0.025	98	8.4	
		0.5	107	2.7	
		2	97	4.0	
	月桂叶 <i>L. nobilis</i>	0.025	0.025	86	8.3
			0.5	105	9.4
			2	90	9.6
留兰香 <i>M. spicata</i>		0.2	89	6.1	
		0.5	114	6.9	
		2	100	9.2	
桂皮 <i>C. cassia</i>	0.2	0.2	114	6.2	
		0.5	99	6.7	
		2	87	10	
	薄荷 <i>M. piperita</i>	0.2	110	5.8	
		0.5	89	11	
		2	100	2.4	
月桂叶 <i>L. nobilis</i>	0.2	0.2	93	8.0	
		0.5	95	11	
		2	97	10	
	乙螨唑 etoxazole	留兰香 <i>M. spicata</i>	0.5	86	11
			2	110	4.9
			5	90	6.5
桂皮 <i>C. cassia</i>		0.5	116	4.8	
		2	101	5.4	
		5	89	8.9	
薄荷 <i>M. piperita</i>		0.5	115	8.7	
		2	103	3.2	
		5	98	3.8	
月桂叶 <i>L. nobilis</i>	0.5	94	4.4		
	2	108	8.2		
	5	102	6.4		

( $\text{NH}_2\text{-Carb}$ ) 柱净化, 取得了良好的净化效果。在仪器检测方面, 乙氧氟草醚、啞草酮和乙螨唑均含有卤原子, 首先在 Agilent 7890A 气相色谱仪上用 ECD 检测器进行检测, 发现基质干扰严重, 即使用复合柱进行净化后, 还是会有杂峰与目标峰重叠, 尤其月桂叶干扰最为严重, 很多杂质甚至形成了平头峰。转移到瓦里安气相色谱-三重四极

杆串联质谱仪检测后, 用最常用的 SIM 模式检测虽能较好地对待测农药与杂质分离, 但是本底值较高, 色谱峰型较差, 而在选用 MRM 模式检测后, 极大地降低了本底值, 峰型尖而对称, 根据不同农药出峰时间的不同, 将质谱检测时间进行了分段, 每段时间内只检测 1 种农药, 进一步提高了响应值。



A~C 分别为乙氧氟草醚、唑草酮和乙螨唑监测时段内桂皮空白基质色谱图; D~F 分别为桂皮基质中添加乙氧氟草醚、唑草酮和乙螨唑色谱图, 添加水平分别为 0.025、0.2 和 0.5 mg/kg (实测质量分数分别为 0.005、0.04 和 0.1 mg/kg)。

A~C were chromatograms of cinnamon blank within the monitoring segments of oxyfluorfen, carfentrazone-ethyl and etoxazole respectively; D~F were chromatograms of cinnamon spiked at 0.025, 0.2, 0.5 mg/kg with oxyfluorfen, carfentrazone-ethyl and etoxazole respectively (the actual determined concentrations were 0.005 mg/kg, 0.04 mg/kg, 0.1 mg/kg).

图 1 空白桂皮基质及其添加乙氧氟草醚、唑草酮和乙螨唑色谱图

Fig. 1 Chromatography of the cinnamon blank and spiked with oxyfluorfen, carfentrazone-ethyl and etoxazole

综上所述, 本研究建立了气相色谱-三重四极杆串联质谱 (GC-MS/MS) 检测留兰香、桂皮、薄荷和月桂叶中乙氧氟草醚、唑草酮和乙螨唑残留的分析方法。供试样品以乙腈为提取溶剂, 采用氨基-石墨化碳黑固相萃取柱净化, GC-MS/MS-MRM 模式检测。方法的准确度、灵敏度和精密性均满足农药残留分析的要求<sup>[15]</sup>。中国拟制定乙氧氟草醚、唑草酮和乙螨唑在留兰香、月桂叶和薄荷上的 MRL 值, 本研究建立的残留分析方法可为农药残留限量标准的制定及实施提供方法依据。

## 参考文献 (Reference):

- [1] Chemical Book. Oxyfluorfen[DB/OL]. [2018-06-02]. <https://www.chemicalbook.com/>.
- [2] Chemical Book. Carfentrazone-ethyl[DB/OL]. [2011-06-02]. <https://www.chemicalbook.com/>.
- [3] Chemical Book. Etoxazole[DB/OL]. [2011-06-02]. <https://www.chemicalbook.com/>.
- [4] 彭林, 李明泽, 任文瑾, 等. 香辛料生理功能的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2012, 38(2): 157-162.  
PENG L, LI M Z, REN W J, et al. The advance of physiology functions of spices[J]. Food Ferment Ind, 2012, 38(2): 157-162.
- [5] 史奎春, 林苏荣. 香辛料在肉制品中的应用探讨[J]. 中国调味品, 2010, 35(4): 39-42.
- [6] SHI K C, LIN S R. The discussion on the application of spices in meat products[J]. China Cond, 2010, 35(4): 39-42.
- [7] 睦红卫, 许睦农. 天然香辛料中的植物化学物及其生理活性研究进展[J]. 中国调味品, 2017, 42(5): 176-180.
- [8] SUI H W, XU M N. Research progress on phytochemicals in natural spices and their physiological activities[J]. China Cond, 2017, 42(5): 176-180.
- [9] PEPPIN J F, PAPPAGALLO M. Capsaicinoids in the treatment of neuropathic pain: a review[J]. Ther Adv Neurol Disord, 2014, 7(1): 22-32.
- [10] SANTOS L, MARÍN S, MATEO E M, et al. Mycobiota and co-occurrence of mycotoxins in *Capsicum* powder[J]. Int J Food Microbiol, 2011, 151(3): 270-276.
- [11] ABOU-ARAB A A K, ABOU DONIA M A. Pesticide residues in some Egyptian spices and medicinal plants as affected by processing[J]. Food Chem, 2001, 72(4): 439-445.
- [12] 季颖, 张宏军, 刘丰茂. 国际食品法典和中国农产品分类实用手册: 水果、香草和香料[M]. 中国大百科全书出版社, 2015.  
JI Y, ZHANG H J, LIU F M. Manual of crop classifications between codex and China: Fruits, herbs and spices[M]. Encyclopedia of China Publishing House, 2015.
- [13] HUGGETT D B, BLOCK D S, KHAN I A, et al. Environmental contaminants in the botanical dietary supplement ginseng and potential human risk[J]. Human Ecol Risk Assess: An Int J, 2000, 6(5): 767-776.
- [14] HUGGETT D B, KHAN I A, ALLGOOD J C, et al. Organochlorine pesticides and metals in select botanical dietary supplements[J]. Bull

- Environ Contam Toxicol, 2001, 66(2): 150-155.
- [13] DURGNAT J M, HEUSER J, ANDREY D, et al. Quality and safety assessment of ginseng extracts by determination of the contents of pesticides and metals[J]. Food Addit Contam, 2005, 22(12): 1224-1230.
- [14] 王峰恩, 李瑞菊, 方丽萍, 等. 乙氧氟草醚在大蒜和土壤中的残留动态[J]. 山东农业科学, 2014, 46(2): 119-124.
- WANG F E, LI R J, FANG L P, et al. Residue dynamics of oxyfluorfen in garlic and soil[J]. Shandong Agric Sci, 2014, 46(2): 119-124.
- [15] 黄斌, 曹焯程, 李君, 等. 二甲戊灵和乙氧氟草醚在生姜上的残留分析及土壤中的消解动态[J]. 农药学报, 2017, 19(1): 125-130.
- HUANG B, CAO A C, LI J, et al. Analysis of pendimethalin and oxyfluorfen residues in *Zingiber officinale* Roscoe and their dissipation dynamics in soil[J]. Chin J Pestic Sci, 2017, 19(1): 125-130.
- [16] 方旭元, 夏高峰, 石巧巧, 等. QuEChERS-GC-MS法检测当归中 9 种除草剂残留[J]. 华南农业大学学报, 2017, 38(6): 79-83.
- FANG X Y, XIA G F, SHI Q Q, et al. Detection of nine herbicide residues in *Angelica sinensis* by QuEChERS-GC-MS[J]. J South China Agric Univ, 2017, 38(6): 79-83.
- [17] 张志勇, 王冬兰, 吴长付, 等. 唑草酮在水稻和稻田中的气相色谱检测[J]. 江苏农业学报, 2011, 27(1): 195-198.
- ZHANG Z Y, WANG D L, WU C F, et al. Determination of herbicide carfentrazone-ethyl residues in rice and paddy with a gas chromatograph-electron capture detector[J]. Jiangsu J Agric Sci, 2011, 27(1): 195-198.
- [18] 罗佳, 沈睿至, 杨长志. 液相色谱-串联质谱法测定大米中异噁唑草酮及代谢物残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(7): 2863-2868.
- LUO J, SHEN R Z, YANG C Z. Determination of isoxaflutole and its metabolites residues in rice by liquid chromatography-mass spectrometry/mass spectrometry[J]. J Food Saf Qual, 2015, 6(7): 2863-2868.
- [19] 张夏力, 刘新刚, 路彩虹, 等. 气相色谱-串联质谱方法测定小麦中唑草酮的残留及消解动态[J]. 植物保护, 2012, 38(1): 115-119.
- ZHANG X L, LIU X G, LU C H, et al. Degradation of carfentrazone-ethyl in wheat plants using GC-MS/MS[J]. Plant Prot, 2012, 38(1): 115-119.
- [20] 刘晴, 彭秧锡, 欧晓明, 等. 乙螨唑在柑橘和土壤中的残留检测方法研究[J]. 精细化工中间体, 2016, 46(2): 68-72.
- LIU Q, PENG Y X, OU X M, et al. Determination of etoxazole residue in citrus and soil by GC-NPD[J]. Fine Chem Intermed, 2016, 46(2): 68-72.
- [21] 官帅, 张树秋, 李慧冬, 等. 气相色谱-质谱法测定乙螨唑在苹果和土壤中的残留及消解动态[J]. 农药学报, 2015, 17(4): 480-485.
- GUAN S, ZHANG S Q, LI H D, et al. Residues and decline study of etoxazole in apple and soil by gas chromatography-mass spectrometry method[J]. Chin J Pestic Sci, 2015, 17(4): 480-485.
- [22] 李达, 户庆云, 张琦. 多壁碳纳米管分散固相萃取净化-气相色谱三重四级杆质谱联用同时测定桂皮中 10 种有机磷农药[J]. 食品安全导刊, 2017(31): 69-71.
- LI D, HU Q Y, ZHANG Q. Simultaneous determination of 10 organophosphorus pesticides in *Cinnamomum cassia* by GC-MS/MS with multi-walled carbon nanotubes dispersed solid phase extraction purification[J]. China Food Saf Mag, 2017(31): 69-71.
- [23] CHEN Y, LOPEZ S, HAYWARD D G, et al. Determination of multiresidue pesticides in botanical dietary supplements using gas chromatography-triple-quadrupole mass spectrometry (GC-MS/MS)[J]. J Agric Food Chem, 2016, 64(31): 6125-6132.
- [24] LI M M, LIU X G, DONG F S, et al. Simultaneous determination of cyflumetofen and its main metabolite residues in samples of plant and animal origin using multi-walled carbon nanotubes in dispersive solid-phase extraction and ultrahigh performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. J Chromatogr A, 2013, 1300: 95-103.
- [25] 陈红平, 刘新, 王川丕, 等. 超高压液相色谱-串联质谱测定茶叶中 10 种极性农药残留[J]. 分析试验室, 2011, 30(08): 48-53.
- CHEN H P, LIU X, WANG C P, et al. Determination of 10 polar pesticide residues in tea by ultra high pressure liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Chin J Anal Lab, 2011, 30(08): 48-53.
- [26] KWON H, LEHOTAY S J, GEIS-ASTEGGIANTE L. Variability of matrix effects in liquid and gas chromatography-mass spectrometry analysis of pesticide residues after QuEChERS sample preparation of different food crops[J]. J Chromatogr A, 2012, 1270: 235-245.
- [27] RIMAYI C, ODUSANYA D, MTUNZI F, et al. Alternative calibration techniques for counteracting the matrix effects in GC-MS-SPE pesticide residue analysis-a statistical approach[J]. Chemosphere, 2015, 118: 35-43.
- [28] SÁNCHEZ-BRUNETE C, ALBERO B, MARTÍN G, et al. Determination of pesticide residues by GC-MS using analyte protectants to counteract the matrix effect[J]. Anal Sci, 2005, 21(11): 1291-1296.
- [29] RAHMAN M M, CHOI J H, ABD EL-ATY A M, et al. Pepper leaf matrix as a promising analyte protectant prior to the analysis of thermolabile terbufos and its metabolites in pepper using GC-FPD[J]. Food Chem, 2012, 133(2): 604-610.
- [30] 农药残留试验准则: NY/T 788—2004[S]. 北京: 中国农业出版社, 2004.
- Guideline on pesticide residue trials: NY/T 788—2004[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2004.

(责任编辑: 曲来娥)