

顶空/气相-质谱法测定蔬菜中顺(反)-1,3-二氯丙烯含量

于耐丽, 张燕, 董怡君, 王鲁, 吴文广*

(山东寿光检测集团有限公司寿光 262700)

摘要: **目的** 建立顶空/气相色谱质谱法测定蔬菜中顺(反)-1,3-二氯丙烯含量。**方法** 样品中加入饱和 NaCl 溶液(磷酸调 pH 小于 2), 利用顶空/气相色谱质谱法检测顺(反)-1,3-二氯丙烯含量。**结果** 在质量浓度为 0.1 ~ 10 $\mu\text{g/L}$ 范围内, 顺(反)-1,3-二氯丙烯线性相关系数 r^2 分别为 0.9999、0.9997, 检出限为 2 $\mu\text{g/kg}$ 。顺(反)-1,3-二氯丙烯添加水平在 0.4~40 $\mu\text{g/kg}$ 范围内, 6 次重复的平均添加回收率分别为 93.98%~117.68% 和 93.92%~98.23%, 相对标准偏差分别为 3.49%~8.14% 和 1.15%~9.72%。**结论** 该方法准确度高、精密度高, 符合分析测试质控要求。

关键词: 1,3-二氯丙烯; 蔬菜; 气相色谱-质谱法; 顶空

Determination of *cis(trans)*-1,3-dichloropropene in vegetable by headspace gas chromatography-mass spectrometry

YU Nai-Li, ZHANG Yan, DONG Yi-Jun, WANG Lu, WU Wen-Guang*

(Shandong Shouguang Testing Group Co. Ltd, Shouguang 262700, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of *cis (trans)*-1,3- dichloropropene in vegetables by headspace gas chromatography-mass spectrometry. **Methods** Saturated NaCl solution (pH adjusted by phosphoric acid was less than 2) was added into the sample, and the content of *cis(trans)*-1, 3-dichloropropene was detected by headspace gas chromatography-mass spectrometry. **Results** When the concentration range was 0.1–10 $\mu\text{g/L}$, the correlation coefficient of *cis (trans)*-1,3- dichloropropene were 0.9999 and 0.9997 respectively, and the limit of detection was 2 $\mu\text{g/kg}$. The average recoveries were 93.98%–117.68% and 93.92%–98.23%, and the relative standard deviations were 3.49%–8.14% and 1.15%–9.72% respectively, at fortified concentration range of 0.4–40 $\mu\text{g/kg}$. **Conclusion** This method has high accuracy and good precision, which meets the requirements of quality control of analysis and test.

KEY WORDS: 1,3-dichloropropene; vegetable; gas chromatography-mass spectrometry; headspace

0 引言

1,3-二氯丙烯发现于 1956 年, 产品中含有顺、反异构

体, 是无色或稻草色的液体, 不溶于水, 溶于乙醇、乙醚、苯等多数有机溶剂, 高度易燃, 具有刺激性、微甜、类似大蒜辛辣味^[1]。由于其对土壤病害有良好的防治效果且药

*通信作者: 吴文广, 副主任技师, 主要研究方向为农药残留检测。E-mail: wuwenguang2003@163.com

*Corresponding author: WU Wen-Guang, Associate Chief Technician, Shandong Shouguang Testing Group Co. Ltd, No.1266, Dongsheng Road, Shengcheng District, Shouguang 262700, China. E-mail: wuwenguang2003@163.com

效持久^[2-4],在国际上被认为是替代溴甲烷的土壤熏蒸剂之一^[5],广泛应用于马铃薯、高尔夫球场草坪、薄荷、烟草、果树及蔬菜作物等。

近年来有研究表明,1,3-二氯乙烯毒性中等^[6],在土壤中有较强的移动性,并且可以透过薄膜散发到大气中,人类吸入、吞咽或皮肤吸收其液态或气态后均可致命^[7-8]。自2007年起,欧盟已禁止登记使用1,3-二氯乙烯,仅在一些国家临时批准使用,目前在我国1,3-二氯乙烯没有取得使用权^[1]。但由于其廉价、高效的特性^[9-10],有部分生产者将其用于生产过程中,我公司在检测过程中发现,使用过1,3-二氯乙烯的土壤中有残留检出,因此存在农产品残留超标的风险,尤其是根茎类与薯芋类蔬菜。寿光作为全国蔬菜生产和集散中心,需从源头上把控蔬菜质量,因此建立一种快速高效检测“1,3-二氯乙烯”的方法显得尤为重要^[11]。

目前,1,3-二氯乙烯的检测^[12-15]多用有机溶剂提取后,采用气相色谱法(gas chromatography, GC)或气相色谱质谱法检测,本研究不使用有机溶剂,利用1,3-二氯乙烯易挥发的特性,采用顶空/气相色谱-质谱联用法检测。顶空分析与气相色谱-质谱法技术结合可以分析复杂基质中的挥发性有机物,具有快速、高效、环保、灵敏度高等特点^[11],在动植物样品、环境样品、人体血液、中药样品、生活用品的检测中均有广泛应用。本研究采用顶空/气相色谱-质谱联用的方式探究“1,3-二氯乙烯”的高效检测方法,以期对我市甚至全国的农产品质量控制及出口做出贡献。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

7000D 三重四级杆气相色谱-串联质谱仪(配备7697A型顶空进样装置和电子捕获检测器)、DB-624 毛细管柱(60 m×0.25 mm, 1.4 μm, 6%腈丙苯基、94%二甲基聚硅氧烷固定液)(美国安捷伦科技有限公司)。

二氯乙烯标准溶液(1000 ng/L, 美国 Accustandard 公司); 无水氯化钠(分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 样品的制备与处理

选用市售有机胡萝卜(定性筛选证明不含目标化合物), 研磨仪充分捣碎混匀, 取5 g(精确至0.01 g)于20 mL 顶空瓶中, 加入10 mL 饱和NaCl溶液(磷酸调pH小于2)。

1.2.2 顶空条件

顶空进样器条件: 定量环温度 80 °C, 传输线温度

90 °C, 定量环压力稳定时间 0.05 min, 进样时间 0.5 min, GC 循环时间 60 min。

1.2.3 气相色谱质谱条件

进样口温度: 250 °C; 升温程序: 初始温度 60 °C, 保持 1 min、然后以 15 °C/min 升至 120 °C, 再以 10 °C/min 升至 220 °C, 保持 5 min; 后运行温度为 200 °C, 保持 2 min; 分流进样, 分流比: 10:1; 柱流速: 1.0 mL/min; 载气: 高纯氦气(纯度 99.999%)。

EI 离子源: 离子源温度 230 °C; MSD 传输线温度 230 °C; 检测器电压: 调谐电压+0.1 kV; 离子化能量 70 eV; 溶剂延迟: 5 min。

多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM): 顺-1,3-二氯乙烯离子对(75.0- > 49.0, 110.0- > 39.1, 75.0- > 39.1); 反-1,3-二氯乙烯离子对(75.0- > 49.0, 110.0- > 74.9)。

2 结果与分析

2.1 目标物提取离子流图

在 MRM 下得到目标物的提取离子流图见图 1、图 2。顺(反)-1,3-二氯乙烯的保留时间分别为 9.476 min、9.980 min。

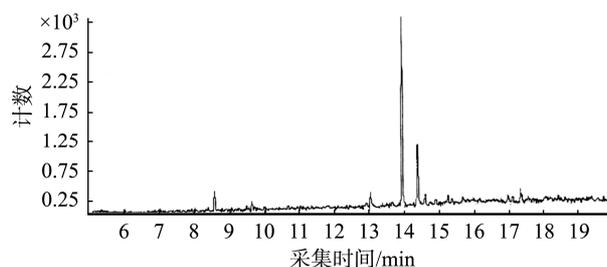


图1 空白基质中目标物质离子流图
Fig.1 Ion flow diagram of blank vegetable

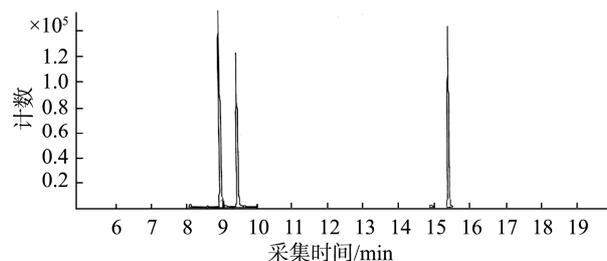


图2 标准物质目标物质离子流图
Fig.2 Ion flow diagram of standard

2.2 顶空条件优化

2.2.1 平衡温度选择

在 1.2.2 和 1.2.3 仪器条件下, 添加相同量的 1,3-二氯

丙烯标准样品, 设定不同平衡温度 60、70、80 °C, 记录不同平衡温度下顺(反)-1,3-二氯丙烯的峰面积, 结果见图 3。结果表明顺(反)-1,3-二氯丙烯均在 70 °C 下响应峰面积最大, 因此, 选择平衡温度为 70 °C。

2.2.2 平衡时间选择

在 1.2.2 和 1.2.3 仪器条件下, 平衡温度设置为 70 °C, 设定不同平衡时间 15、20、25、30、35 min, 记录不同平衡时间下顺(反)-1,3-二氯丙烯的峰面积, 结果见图 4。结果表明, 顺(反)-1,3-二氯丙烯在平衡时间 30 min 下响应值峰面积最大, 因此, 选择平衡时间为 30 min。

2.3 方法的标准曲线、相关系数及检出限

在最佳顶空条件下, 研究 7 种浓度(0.1、0.2、0.5、1、2、4、10 μg/L)下顺(反)-1,3-二氯丙烯的响应值, 以质量浓

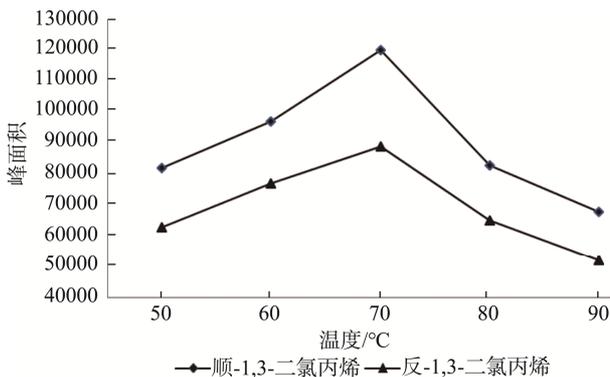


图 3 不同平衡温度下顺(反)-1,3-二氯丙烯的响应值($n=3$)
Fig.3 Response values of *cis* (*trans*)-1,3-dichloropropene at different equilibrium temperatures ($n=3$)

度为横坐标, 以顺(反)-1,3-二氯丙烯的响应值为纵坐标, 在工作站内建立标准曲线和相关系数。以色谱峰信噪比时的浓度确定顺(反)-1,3-二氯丙烯的检出限(μg/kg), 结果见表 1。

2.4 方法准确度与精密度

在最佳顶空条件下, 称取 5 g(精确至 0.01 g)空白样品, 加标液, 定容至 10 mL, 分别制备 0.4、6、40 μg/kg 的顺(反)-1,3-二氯丙烯进行加标回收实验, 按照实验条件, 平行测定 6 次, 根据测定浓度计算平均回收率和相对标准偏差, 用以评价本方法的准确度和精密度, 结果见表 2。

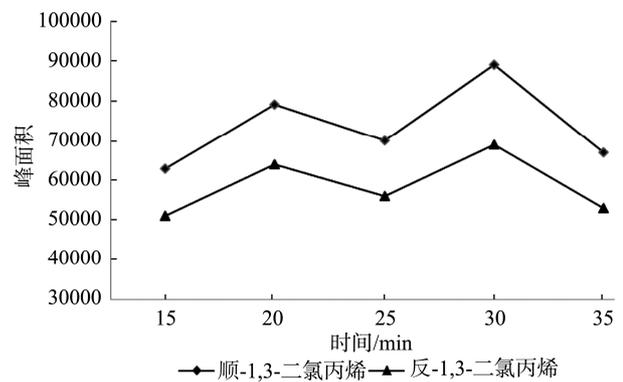


图 4 不同平衡时间下顺(反)-1,3-二氯丙烯的响应值($n=3$)
Fig.4 Response values of *cis* (*trans*)-1,3-dichloropropene at different equilibrium times ($n=3$)

表 1 顺(反)-1,3-二氯丙烯标准曲线、相关系数和方法检出限

Table 1 Standard curves, correlation coefficients, limits of detection of *cis* (*trans*)-1,3- dichloropropene

目标物质	保留时间/min	标准曲线	相关系数 r^2	检出限/(μg/kg)
顺-1,3-二氯丙烯	9.476	$Y=819.8160X+33.1875$	0.9999	2
反-1,3-二氯丙烯	9.980	$Y=571.6488X+39.5859$	0.9997	2

表 2 顺(反)-1,3-二氯丙烯在蔬菜中的添加回收率和相对标准偏差

Table 2 Recoveries and standard deviation of *cis* (*trans*)-1,3- dichloropropene in vegetables

目标物质	添加水平	回收率/%						平均值/%	相对标准偏差 RSD/%
		I	II	III	IV	V	VI		
顺-1,3-二氯丙烯	0.4	101.70	119.45	131.80	118.35	116.92	117.85	117.68	8.14
	6	94.41	98.72	88.82	95.29	92.37	94.27	93.98	3.49
	40	104.96	98.73	88.93	97.33	98.21	98.04	97.70	5.24
反-1,3-二氯丙烯	0.4	95.20	89.45	116.55	97.26	92.47	98.43	98.23	9.72
	6	95.73	93.38	93.48	92.56	94.31	94.09	93.92	1.15
	40	105.32	95.81	87.20	93.58	94.23	95.26	95.23	6.13

由表 2 可见,顺-1,3-二氯丙烯的加标回收率为 93.98%~117.68%,相对标准偏差为 3.49%~8.14%;反-1,3-二氯丙烯的加标回收率为 93.92%~98.23%,相对标准偏差为 1.15%~9.72%。本方法具有较高的准确度和良好的精密度,符合分析测试质控要求。

2.5 实际蔬菜样品图谱

图 5 为实际胡萝卜样品中顺(反)-1,3-二氯丙烯的检测图谱,由图 5 可以看出胡萝卜中含有顺(反)-1,3-二氯

丙烯。

3 结论

本研究所建立的方法简化了样品的前处理程序,操作简单,减少了基质对仪器测定的干扰,快速准确、灵敏度高,可以同时处理大批量样本,其准确度、精密度和灵敏度均符合分析测试质控要求,可以作为蔬菜中的顺(反)-1,3-二氯丙烯含量的检测方法。

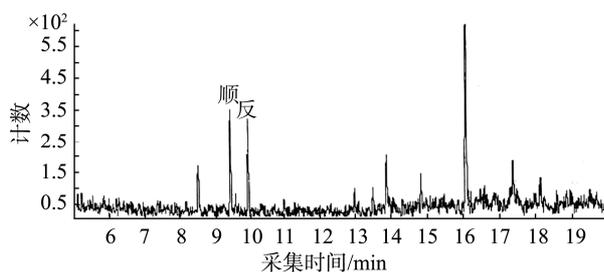


图 5 实际蔬菜样品图谱

Fig.5 Ion flow diagram of vegetable

参考文献

- [1] 王秋霞, 颜冬冬, 王献礼. 土壤熏蒸机研究进展[J]. 植物保护学报, 2017, 44(4): 529-543.
WANG QX, YAN DD, WANG XL. Research advances in soil fumigants [J] J Plant Prot, 2017, 44(4): 529-543.
- [2] BASILE M, LAMBERTI F, RUSSO G, et al. Efficacy and toxicity of 1, 3-dichloropropene in nematode control in vineyards [J]. Vignevini, 1990, 17(11): 53-56.
- [3] ZHANG XW, QIAN XL, LIU JW, et al. Evaluation of the resistance to root-knot nematode of watermelon germplasm and its control [J]. J Fruit Sci, 1989, 6(1): 33-38.
- [4] STIRLING GR, VAWDREY LL, SHANNON EL, et al. Options for controlling needle nematode (*Paralongidorus australis*) and preventing damage to rice in northern Queensland [J]. Aus J Exp Agric, 1989, 29(2): 223-232.
- [5] 曹堃程. 张文吉. 刘建华. 溴甲烷土壤消毒替代技术研究进展[J]. 植物保护, 2007, 33(1): 15-20.
CAO AC, ZHANG WJ, LIU JH. Progress in the alternatives to methyl bromide in soil disinfestation [J]. Plant Prot, 2007, 33(1): 15-20.
- [6] STOTT WT, GOLLAPUDI BB, RAO KS. Mammalian toxicity of 1, 3-dichloropropene [J]. Rev Environ Contam Toxicol, 2001, 168: 1-42.
- [7] WANG QX, MAO LG, WANG D, et al. Emission Reduction of 1, 3-dichloropropene by soil amendment with biochar [J]. J Environ Qual, 2014, 43(5): 1656-1662.
- [8] 汤珏婷. 1, 3-二氯丙烯在土壤环境中的行为及其对土传病原物的防控研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2010.
TANG JT. Study of the Soil Environmental behavior and effect to the soil-borne pathogens after application of 1, 3-dichloropropene [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2010.
- [9] 范昆, 王开运, 胡燕. 1, 3-二氯丙烯对番茄根结线虫病的防治效果[J]. 山东农业大学学报(自然科学版), 2006, 37(3): 325-328.
FAN K, WANG KY, HU Y. Control effects of 1, 3-dichloropropene on tomato root-knot disease caused by *meloidogyne incognita* [J]. J Shandong Agric Univ (Nat Sci Ed), 2006, 37(3): 325-328.
- [10] 范昆, 王开运, 王东. 1, 3-二氯丙烯药剂对土壤微生物数量和酶活性的影响[J]. 生态学报, 2008, 28(2): 695-701.
FAN K, WANG KY, WANG D. Effect of 1, 3-dichloropropene on soil microbial population and enzyme activities. [J]. Acta Ecol Sin, 2008, 28(2): 695-701.
- [11] 张茜. 刘伟伦. 路亚楠. 等. 顶空气相色谱-质谱联用技术的应用进展[J]. 色谱, 2018, 36(10): 962-971.
ZHANG X, LIU WL, LU YN, et al. Recent advances in the application of headspace gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2018, 36(10): 962-971.
- [12] KASTL PE, HERMANN EA. Determination of *cis*- and *trans*-1,3-dichloropropene in whole rat blood by gas chromatography and gas chromatography-chemical ionization mass spectrometry with selected ion monitoring [J]. J Chromatogr, 1983, 265(2): 277-283.
- [13] ANGEL A, MAITENA L, ESMERALDA M. Use of experimental design to develop a method for analysis of 1, 3-dichloropropene isomers in water by HS-SPME and GC-ECD [J]. Chromatographia, 2008, 66(7-8): 555-563.
- [14] 王秋霞. 郭美霞. 曹堃程. 氯化苦与 1, 3-二氯丙烯胶囊施用后在黄瓜

及番茄果实中的残留检测[J]. 中国蔬菜, 2011, (22/24): 88-91.

WANG QX, GUO MX, CAO AC. Chloropicrin or 1, 3-dichloropropene residue detection in cucumber and tomato after applying chloropicrin and 1, 3-dichloropropene capsule [J]. China Veget, 2011, (22/24): 88-91.

- [15] 陈云飞. 黄金勇. 包苏英. 顶空/气相色谱-质谱法测定固废浸出液中的顺(反)-1, 3-二氯丙烯含量[J]. 浙江化工. 2017, 10: 50-54.

CHENG YF, HUANG JY, BAO SY. Determination the content of *cis* (*trans*)-1, 3-dichloropropylene in solid waste leachate by headspace/gas chromatography-mass spectrometry [J]. Zhejiang Chem Ind, 2017, 10: 50-54.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



于耐丽, 硕士研究生, 主要研究方向为农药残留检测。

E-mail: yhrz2020@163.com



吴文广, 副主任技师, 主要研究方向为农药残留检测。

E-mail: wuwenguang2003@163.com.

食品安全风险评估与风险监测

食品安全问题是“食物中有毒、有害物质对人体健康影响的公共卫生问题”。食品安全要求食品对人体健康造成急性或慢性损害的所有危险都不存在, 是一个绝对的概念, 降低疾病隐患, 防范食物中毒的一个跨学科领域。食品安全中的风险评估是根据各个国家的具体条件来进行判定的, 其中, 人与动物的健康安全情况均在考量范围内。食品安全不仅关系人类与动物的生命健康, 也会关系整个社会经济的可持续发展, 与国家的国际形象和政府形象也有所关联, 更是衡量一个政府执政能力的重要判断指标。

鉴于此, 本刊特别策划了“食品安全风险评估与风险监测”专题, 专题将围绕(1)危害识别、(2)危害特征描述、(3)暴露评估、(4)风险特征描述、(5)区域性风险监测、(6)风险管理等方面。或您认为本领域有意义的问题综述及研究论文均可, 专题计划在 2021 年 4,5 月出版。

本刊主编国家食品安全风险评估中心吴永宁技术总师邀请有关食品领域研究人员为本专题撰写稿件, 综述、研究论文和研究简报均可。请在 2021 年 2 月 9 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并经审稿合格后优先发表。

投稿方式(注明专题):

网站: www.chinafoodj.com

E-mail: jfoodsqa@126.com

《食品安全质量检测学报》编辑部