

气相色谱-质谱法测定黑木耳中草甘膦和 氨甲基膦酸残留量

杨亚琴, 李圆圆, 曹 秀, 郭 洁, 冯书惠, 冯慧慧, 余明霞, 郝学飞*

[河南省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 农业农村部农产品质量安全风险评估实验室(郑州), 郑州 450002]

摘 要: **目的** 建立气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)测定黑木耳中草甘膦及其主要代谢物氨甲基膦酸残留(aminomethylphosphonic acid, AMPA)的分析方法。**方法** 干制黑木耳样品经二氯甲烷脱色、水提取、盐酸沉淀蛋白、乙醇沉淀多糖后,与三氟乙酸酐和七氟丁醇进行衍生化反应,经气相色谱柱分离后,在选择离子监测(selected ions monitoring, SIM)模式下进行草甘膦和氨甲基膦酸含量的测定,外标法定量。**结果** 干制黑木耳中草甘膦在 0.001~0.050 $\mu\text{g/mL}$ 范围内呈现良好线性(相关系数 $r^2=0.9993$),检出限为 0.02 mg/kg,定量限为 0.04 mg/kg,在 0.04、0.08、0.20 mg/kg 3 个添加水平下,平均回收率为 82.4%~93.4%,相对标准偏差为 7.8%~9.5% ($n=6$);氨甲基膦酸在 0.0005~0.0500 $\mu\text{g/mL}$ 范围内呈现良好线性(相关系数 $r^2=0.9996$),检出限为 0.01 mg/kg,定量限为 0.02 mg/kg,在 0.02、0.08、0.20 mg/kg 3 个添加水平下,平均回收率为 85.6%~96.8%,相对标准偏差为 5.7%~9.3% ($n=6$)。**结论** 该方法针对干制黑木耳基质,样品前处理过程简单,净化除杂效果好且回收率高,满足农药残留分析实验室对黑木耳中草甘膦和氨甲基膦酸残留的检测要求。

关键词: 衍生化; 气相色谱-质谱法; 草甘膦; 氨甲基膦酸; 干制黑木耳

Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid residue in *Auricularia auricula* by gas chromatography-mass spectrometry

YANG Ya-Qin, LI Yuan-Yuan, CAO Xiu, GUO Jie, FENG Shu-Hui, FENG Hui-Hui,
YU Ming-Xia, HAO Xue-Fei*

[Institute of Agricultural Quality Standards and Testing Technology, Henan Academy of Agricultural Sciences, Laboratory of Quality & Safety Risk Assessment for Agro-products (Zhengzhou), Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Zhengzhou 450002, China]

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of glyphosate and its main metabolite aminomethylphosphonic acid (AMPA) in *Auricularia auricular* by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **Methods** Dried *Auricularia auricula* samples were decolorized by dichloromethane, extracted by water, precipitated by hydrochloric acid, precipitated by ethanol, and then derivatized with trifluoroacetic anhydride and sevoflurbutanol, separated by gas chromatographic column, selected ions monitoring was performed, the content of

基金项目: 河南省农业科学院自主创新专项基金项目(2021ZC63)、国家农产品质量安全风险评估计划项目(GJFP2019016)

Fund: Supported by the Special Fund for Independent Innovation of Henan Academy of Agricultural Sciences (2021ZC63), and the Project of National Agricultural Product Quality and Safety Risk Assessment (GJFP2019016)

*通信作者: 郝学飞, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。E-mail: a65738297@163.com

*Corresponding author: HAO Xue-Fei, Associate Professor, Institute of Agricultural Quality Standards and Testing Technology, Henan Academy of Agricultural Sciences, No.116, Huayuan Road, Jinshui District, Zhengzhou 450002, China. E-mail: a65738297@163.com

glyphosate and AMPA were determined in SIM mode and quantified by external standard method. **Results** In dried *Auricularia auricula*, glyphosate showed a good linearity in the range of 0.001–0.050 $\mu\text{g/mL}$ (correlation coefficient $r^2=0.9993$), the limit of detection and the limit of quantification of glyphosate were 0.02 and 0.04 mg/kg , respectively, the average recoveries were 82.4%–93.4% with the relative standard deviations of 7.8%–9.5% at the 3 supplemental levels of 0.04, 0.08 and 0.20 mg/kg ($n=6$); AMPA showed a good linearity in the range of 0.0005–0.0500 $\mu\text{g/mL}$ (correlation coefficient $r^2=0.9996$), the LOD and LOQ of AMPA were 0.01 and 0.02 mg/kg , respectively, the average recoveries were 85.6%–96.8% and the RSDs were 5.7%–9.3% ($n=6$) at the 3 supplemental levels of 0.02, 0.08 and 0.20 mg/kg ($n=6$). **Conclusion** For dried *Auricularia auricula*, the sample pretreatment process of this method is simple, its purification effect is favorable and their recoveries are proper, which meets the requirements of pesticide residue analysis laboratory for the residue detection of glyphosate and APMA in *Auricularia auricula*.

KEY WORDS: derivatization; gas chromatography-mass spectrometry; glyphosate; aminomethylphosphonic acid; dried *Auricularia auricula*

0 引 言

草甘膦(glyphosate)是一种在全球范围内使用时间长、范围广的除草剂,因其低毒、高效等特点,被广泛应用于农田、果园、茶园等^[1]。随着抗草甘膦转基因大豆、玉米、油菜等作物的问世和在全球范围内的推广应用,草甘膦的使用更是出现了迅猛增长^[2]。2015 年世界卫生组织(World Health Organization, WHO)下属的国际癌症研究机构(International Agency for Research on Cancer, IARC)将草甘膦列入 2A 类致癌物后,一些国家和地区如斯里兰卡、马耳他、卢森堡、法国等开始禁止或限制使用草甘膦,未禁用国家如韩国、越南等也在不断严格控制草甘膦残留限量。我国 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中对草甘膦在食品中最大残留限量的规定主要集中于谷物和水果,食用菌中草甘膦的限量则尚未作规定。

黑木耳是我国传统的食用菌品种之一,富含蛋白质、多糖、氨基酸、钙、磷等多种营养物质^[3–5]。近年来,随着对黑木耳食用特性的深入认识,以及黑木耳栽培技术的更新完善,黑木耳的年度产量和出口量均稳居我国栽培食用菌前列^[6]。黑木耳栽培主要为代料露天栽培模式^[7],其种植过程中农药使用管理不规范或栽培原料(如秸秆、木屑等)中农药残留迁移等问题,造成黑木耳中草甘膦检出的情况时有发生^[8],给我国黑木耳产品的质量安全特别是出口贸易带来风险隐患。由于草甘膦及其代谢物氨基甲膦酸(aminomethylphosphonic acid, AMPA)均呈弱酸性,挥发性低,极性高,易溶于水、难溶于有机溶剂,现有文献报道的食品中草甘膦含量测定的常用方法有离子色谱法^[9–10]、气相色谱法^[11]、气相色谱-质谱法^[12]、气相色谱-串联质谱法^[13]、高效液相色谱法^[14]、液相色谱-串联质谱法^[15–17]等。其中,气相色谱相关方法主要是通过草甘膦和氨基甲膦酸与衍生试剂反应,生成易挥发的衍生化产物用于气相色谱分析。再结

合毛细管色谱柱良好的分离能力和质谱的高灵敏度、强选择性特征,使得衍生化-气相色谱-质谱法测定草甘膦和氨基甲膦酸残留量具有较大的优势。由于干制黑木耳的吸水性极强^[3,18],且水溶性多糖和蛋白质的含量高、干扰大,黑木耳中草甘膦和氨基甲膦酸的提取是否完全、净化以及衍生效果好坏,成为其含量分析测定成败的关键因素。我国于 2009 年发布了 GB/T 23750—2009《植物性产品中草甘膦残留量的测定 气相色谱-质谱法》,然而针对干制黑木耳中草甘膦和氨基甲膦酸残留量的气相色谱-质谱法测定却鲜有报道,其他测定方法的报道亦是非常少见。陈磊等^[8]选用加入相同体积的水和含 1%甲酸的甲醇溶液对干品黑木耳进行目标化合物提取,用多壁碳纳米管对提取液净化后,在液相色谱-串联质谱仪上进行直接测定,内标法定量。该方法对分析仪器的响应灵敏度要求高,内标物的引入增加样品测定成本。

本研究针对干制黑木耳的样品特点,拟采用二氯甲烷浸泡、盐酸-水溶液提取,乙醇沉淀多糖^[19–20],通过优化前处理条件,采用非固相萃取净化方式有效去除黑木耳中杂质的干扰。将目标化合物草甘膦和氨基甲膦酸与三氟乙酸酐-七氟丁醇衍生试剂进行衍生化反应后^[21],通过气相色谱-质谱法建立一个回收率、精密度符合 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》要求,检测速度快、灵敏度高,便于在食品分析检测实验室推广与应用的黑木耳中草甘膦及其代谢物氨基甲膦酸残留分析方法,以期于干制食用菌的质量安全评价提供技术参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

原料:干制黑木耳,均为郑州市市场销售样品,粉碎后过 60 目筛,置于干燥器中常温保存。

试剂:草甘膦标准品(纯度 99.00%,德国 Dr.

Ehrenstorfer 公司)、氨甲基膦酸标准品(纯度 91.10%, 德国 Dr. Ehrenstorfer 公司); 七氟丁醇(分析纯)、二氯甲烷(色谱纯, 上海麦克林生化科技有限公司); 浓盐酸(12 mol/L, 优级纯, 烟台市双双化工有限公司); 无水乙醇(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 三氟乙酸酐(分析纯, 北京百灵威科技有限公司); 柠檬醛[分析纯, 阿法埃莎(中国)化学有限公司]; 乙酸乙酯(色谱纯, 德国默克公司); 实验用水为 Milli-Q 超纯水。

1.2 仪器与设备

JP-300C 高速多功能粉碎机(永康市久品工贸有限公司); AE240 电子分析天平(瑞士 Mettler Toledo 公司); 移液枪(德国 Eppendorf 公司); MixOne 漩涡振荡器(合肥艾本森科学仪器有限公司); HY-6 双层摇瓶机(金坛市医疗仪器厂); GL-21B 型高速冷冻离心机(上海安亭科学仪器厂); SCIENTZ-12ND 型冷冻干燥机(宁波新芝生物科技股份有限公司); LabTech EG20A plus 型微控数显电热板(北京莱伯泰科仪器股份有限公司); KQ-500DE 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); QGC-36T 氮气吹干仪(上海泉岛公司); DHG-9240A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司); Milli-Q 去离子水发生器(美国 Millipore 公司); Shimadzu GCMS-QP2010 Plus 型气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

提取与净化: 称取 1 g(精确至 0.1 mg)干制黑木耳样品, 放入 50 mL 塑料离心管中, 加入 10 mL 二氯甲烷, 混匀 1 min, 室温(25 °C)下浸泡过夜, 加入 0.06 mol/L 盐酸-水溶液 20 mL, 混匀 1 min, 振荡 30 min, 8000 r/min 离心 5 min, 取 5 mL 上层清液至另一离心管, 加入 5 mL 无水乙醇, 于 4 °C 下冷藏 2 h, 8000 r/min 离心 5 min, 弃去胶状沉淀物, 全部液体转移至烧杯, 于电热板上 50 °C 蒸干, 准确加入 1 mL 水超声复溶, 收集净化复溶液过 0.45 μm 水系滤膜后待衍生。

衍生化: 准确吸取 0.05 mL 净化复溶液, 严格按照文献[21]衍生化方法进行衍生反应。反应结束后, 衍生小瓶置于氮吹仪中常温下用氮气平稳吹干, 准确加入 0.5 mL 0.2%柠檬醛乙酸乙酯溶液, 超声复溶后过 0.45 μm 有机滤膜至上机小瓶中待测定。

混合标准溶液的衍生、复溶过程与样品净化复溶液一致。

1.3.2 标准溶液的配制

标准储备液: 分别精密称取纯度折算后的草甘膦和氨甲基膦酸 10 mg 于 10 mL 容量瓶中, 用水溶解并分别定容, 配制成质量浓度为 1.0 mg/mL 的标准储备液。

混合标准中间液: 准确吸取 1.0 mL 草甘膦标准储备液、1.0 mL 氨甲基膦酸标准储备液于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释并定容, 得草甘膦和氨甲基膦酸混合标准中间液(10 μg/mL)。

混合标准工作溶液: 分别吸取 10 μg/mL 草甘膦和氨甲基膦酸混合标准中间液 5.0、2.0、1.0、0.5、0.2、0.1 mL 于 10 mL 容量瓶, 用水定容, 得 5.0、2.0、1.0、0.5、0.2、0.1 μg/mL 混合标准工作溶液。吸取 0.5 μg/mL 溶剂混合标准工作溶液 1.0 mL 于 10 mL 容量瓶, 用水定容, 得 0.05 μg/mL 混合标准工作溶液。

1.3.3 气相色谱-质谱条件

色谱柱: DB-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 载气: 氦气(纯度≥99.999%), 流速: 1.0 mL/min; 进样口温度: 200 °C; 接口温度: 270 °C; 进样方式: 无分流进样; 进样量: 1 μL; 升温程序: 80 °C 保持 1.5 min, 以 30 °C/min 升至 260 °C 保持 2 min, 再以 30 °C/min 升至 300 °C 保持 2 min; 溶剂延迟: 4 min; 离子源温度: 250 °C; 电离方式: 电子轰击(electron impact, EI), 70 eV; 测定方式: 选择离子监测法(selected ions monitoring, SIM)。草甘膦和氨甲基膦酸衍生化产物的质谱采集信息见表 1。

1.3.4 黑木耳样品中草甘膦氨甲基膦酸含量计算

草甘膦氨甲基膦酸含量按照公式(1)计算:

$$X = \frac{C \times V \times f \times 1000}{m \times 1000} \tag{1}$$

其中, f 为稀释因子, 且按照公式(2)计算:

$$f = \frac{V_2 \times V_4}{V_1 \times V_3} = \frac{1 \times 0.5}{5 \times 0.05} = 2 \tag{2}$$

式中: X -样品中被测组分的残留量, mg/kg; C -从基质标准工作曲线计算的样品上机液中被测组分的浓度, μg/mL; V -提取溶液的体积, mL; m -样品称样量, g; V_1 -分取溶液的体积, mL; V_2 -净化复溶液的定容体积, mL; V_3 -净化复溶液的衍生体积, mL; V_4 -衍生后定容体积, mL。

表 1 草甘膦和氨甲基膦酸衍生化产物的保留时间及监测离子信息
Table 1 Retention times and monitoring ions of the derivatives of glyphosate and AMPA

序号	化合物	保留时间/min	监测离子(m/z)	监测离子丰度比/%
1	草甘膦	5.12	611*、612、584、460	100:78:54:52
2	氨甲基膦酸	4.45	446*、372、502	100:55:37

注: *为定量离子。

1.4 数据处理

采用 Excel 2007 进行线性回归分析, 采用 SPSS 17.0 软件进行方差分析和相关性分析。

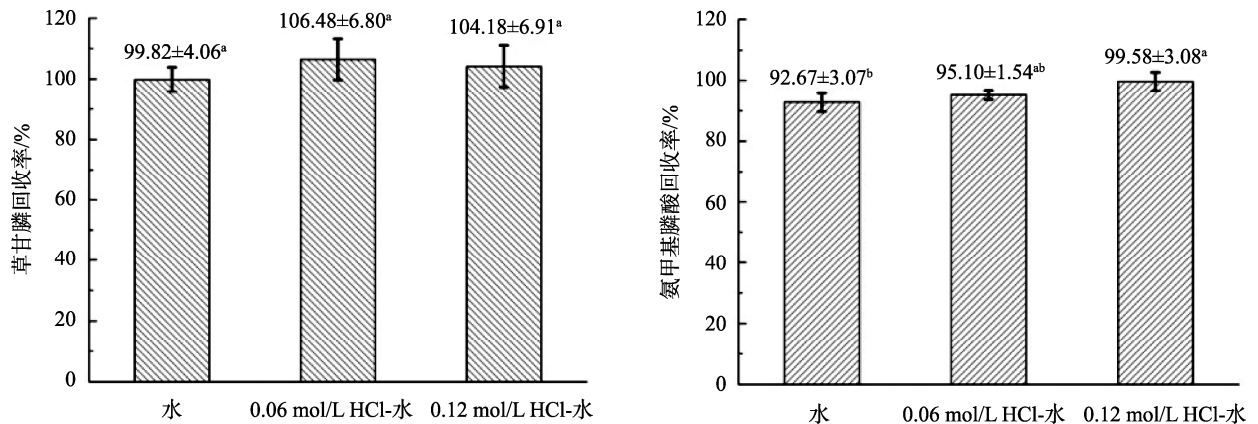
2 结果与分析

2.1 前处理条件优化

2.1.1 提取溶剂优化

由于草甘膦及其代谢物氨甲基膦酸极性极强, 易溶于水, 因此本研究选择水为提取液, 比较了水、0.06 mol/L 盐酸-水、

0.12 mol/L 盐酸-水等不同溶剂的提取效果。以添加浓度为 0.50 mg/kg 的黑木耳加标样品为例, 保持其他前处理条件一致, 分别加入上述 3 种不同提取溶剂 20 mL, 按照 1.3.1 进行处理, 结果见图 1。由图 1 可知, 水、0.06 mol/L 盐酸-水、0.12 mol/L 盐酸-水提取后, 草甘膦和氨甲基膦酸的添加回收率均高于 90%, 3 种提取液对草甘膦的提取效果差异不显著 ($P>0.05$); 而 0.06 mol/L 盐酸-水和 0.12 mol/L 盐酸-水对氨甲基膦酸的提取效果差异不显著 ($P>0.05$)。因黑木耳中富含水溶性蛋白, 加入盐酸可有效沉淀基质提取液中的蛋白质, 综合考虑, 本研究最终选用 0.06 mol/L 盐酸-水作为提取溶剂。



注: 草甘膦和氨甲基膦酸添加浓度均为 0.50 mg/kg; a~b: 不同小写字母表示数值间具有统计学差异 ($P<0.05$)。

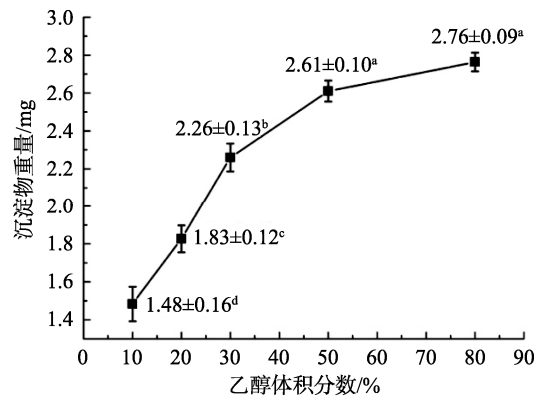
图 1 不同溶剂对草甘膦(左)和氨甲基膦酸(右)的提取效率比较($n=3$)

Fig.1 Comparison of extraction efficiencies of glyphosate (left) and AMPA (right) with different solvents ($n=3$)

2.1.2 净化方式优化

考虑到干制黑木耳的超强吸水发泡能力^[18], 在对被测组分草甘膦和氨甲基膦酸进行 0.06 mol/L 盐酸-水溶液提取前, 先于室温(25 °C)下用二氯甲烷浸泡过夜进行脱色处理。该净化方法缩短了黑木耳在水中的浸泡时间, 有效去除黑木耳基质中脂溶性杂质和色素的同时, 保证了前处理过程中分取上清液的体积量(>5 mL)。

黑木耳中水溶性多糖采用乙醇沉淀法进行去除^[19-20], 本研究考察了不同体积分数乙醇对黑木耳提取液中水溶性多糖的沉淀净化能力。移取 0.06 mol/L 盐酸-水提取液 5 mL 于离心管中, 分别加入 0.56、1.25、2.14、5.00、20.00 mL 无水乙醇, 得体积分数分别为 10%、20%、30%、50%、80% 的乙醇沉淀液, 于 4 °C 下冷藏 2 h, 8000 r/min 离心 5 min, 弃去上清液, 胶状沉淀物用乙醇洗涤, 于冷冻干燥机中进行冻干处理后称重。实验结果表明, 随着乙醇体积分数的增大, 多糖沉淀物重量呈现增加趋势, 当乙醇体积分数达到 50% 以上时, 多糖沉淀物重量增加变缓, 且经 50% 和 80% 乙醇沉淀后所得黑木耳中多糖沉淀物的重量差异不显著 ($P>0.05$) (图 2)。因此, 本研究最终选用体积分数 50% 的乙醇沉淀液作为黑木耳中水溶性多糖的去除净化液。



注: a~d: 不同小写字母表示数值间具有统计学差异 ($P<0.05$)。

图 2 不同乙醇体积分数对水溶性多糖的去除能力($n=3$)

Fig.2 Removalability of water-soluble polysaccharides with different volume fraction of ethanol ($n=3$)

2.2 线性方程与检出限及定量限

分别吸取 1.3.2 中混合标准工作液 0.2 mL 于 2 mL 容量瓶中, 用空白黑木耳基质净化复溶液稀释并定容至刻度, 配制成草甘膦和氨甲基膦酸质量浓度为 0.500、0.200、0.100、0.050、0.020、0.010、0.005 $\mu\text{g/mL}$ 的基质标准工作

液。以水为溶剂，溶剂标准工作液的配制过程与基质标准工作液一致。

按照 1.3.1 中衍生化方法对基质标准工作液和溶剂标准工作液进行衍生，所得衍生化产物上机液质量浓度分别为 0.0500、0.0200、0.0100、0.0050、0.0020、0.0010、0.0005 μg/mL。以上机液质量浓度为横坐标(X, μg/mL)，目标化合物定量离子峰面积为纵坐标(Y)绘制标准曲线。结果表明，无论是溶剂标准工作液还是黑木耳基质标准工作液，草甘膦和氨甲基膦酸衍生化产物均呈良好的线性关系，其线性方程、浓度范围和相关系数详见表 2。

根据各目标化合物的定量离子色谱峰响应值大于 3 倍信噪比(S/N)时，对应的微量加标水平为方法检出限(limit of detection, LOD)，响应值大于 10 倍信噪比(S/N)时，对应的微量加标水平为方法定量限(limit of quantitation, LOQ)，则黑木耳中草甘膦的 LOD 和 LOQ 分别为 0.02、0.04 mg/kg；氨甲基膦酸的 LOD 和 LOQ 分别为 0.01、0.02 mg/kg。

2.3 基质效应评价

本研究采用黑木耳基质标准曲线斜率($S_{\text{基质}}$)与水溶剂标准曲线斜率($S_{\text{溶剂}}$)相比较的方法评价干制黑木耳的基质效应(matrix effect, ME)，具体计算公式为 $ME=(S_{\text{基质}}/S_{\text{溶剂}}-1)\times 100\%$ ^[22]。ME>0 表示干制黑木耳基质对目标化合物测定具有基质增强效应，ME<0 表示干制黑木耳基质对目标化合物测定具有抑制效应。且当 $0\leq |ME|\leq 20\%$ 时，说明该基质对待测物的信号干扰程度较低，当 $20\%<|ME|\leq 50\%$ 时，表现为中等程度基质干扰，当 $|ME|\geq 50\%$ 时，表明基质效应干扰强烈。根据表 2 所示斜率计算可得，黑木耳基质中草甘膦和氨甲基膦酸的 ME 分别为 -13.1%和 10.3%，分别表现为弱基质抑制效应和弱基质增强效应。因此，在实际样品测定时，可选用水溶剂标准曲线代替黑木耳基质标准曲线进行草甘膦和氨甲基膦酸的结果计算。

2.4 方法回收率与精密度

选取空白黑木耳样品，按照 1.3 在方法线性范围内对干制黑木耳样品进行方法定量限、0.08、0.20 mg/kg 3

个浓度水平的添加回收试验，平行实验 6 次。结果显示，草甘膦在干制黑木耳中的平均添加回收率为 82.4%~93.4%，相对标准偏差为 7.8%~9.5%，而氨甲基膦酸的平均添加回收率为 85.6%~96.8%，相对标准偏差为 5.7%~9.3%，表明该方法满足干制黑木耳中农药残留分析的检测要求。

2.5 实际样品检测

随机在市场上购买干制黑木耳样品 37 个，应用本研究所建立的方法对样品中的草甘膦和氨甲基膦酸残留量进行定量测定。结果显示，共有 12 个样品检出草甘膦，其含量范围在 0.058~0.904 mg/kg。草甘膦检出样品中有 8 个样品同时检出氨甲基膦酸，含量范围在 0.023~0.115 mg/kg。草甘膦和氨甲基膦酸在黑木耳中的典型空白样品、阳性样品和 0.50 mg/kg 浓度水平加标样品的总离子流色谱图见图 3。当测定结果以草甘膦和氨甲基膦酸含量之和表示时，12 个阳性样品的含量范围在 0.064~0.904 mg/kg。依据欧盟对人工栽培食用菌中草甘膦(含主要代谢物)的推荐限量值(0.1 mg/kg)^[23]进行评判，11 个样品含量值超出限量要求，不合格率高达 29.7%。由于欧盟所设置推荐限量值并未考虑干制黑木耳的失水率，所以建议我国在未来设定黑木耳中草甘膦的限量标准时，应依据鲜黑木耳的含水量，折算出干制黑木耳中草甘膦的限量值。

3 结 论

本研究针对干制黑木耳吸水性强、多糖含量高等样品特点，通过优化前处理条件，采用非固相萃取净化方式有效去除黑木耳中杂质的干扰，建立了衍生化-气相色谱-质谱法测定黑木耳中草甘膦和氨甲基膦酸残留的分析方法。结果表明，该方法前处理过程杂质去除效果好，回收率与精密度高，满足干制黑木耳中草甘膦和氨甲基膦酸的检测要求，可为食品分析检测实验室测定食用菌中强极性农药技术的发展提供参考。

表 2 水溶剂和黑木耳基质液中草甘膦和氨甲基膦酸衍生化产物的线性方程、浓度范围和相关系数
Table 2 Linear equations, concentration ranges and correlation coefficients of the derivatives of glyphosate and AMPA in water solvent and Auricularia auricula matrix solution

化合物	溶剂/基质	线性方程	浓度范围/(μg/mL)	相关系数(r^2)
草甘膦	水	$Y=77.715X-6.481$	0.001~0.050	0.9990
	黑木耳	$Y=67.565X+13.05$	0.001~0.050	0.9993
氨甲基膦酸	水	$Y=216.82X-20.89$	0.0005~0.0500	0.9994
	黑木耳	$Y=239.16X+113.0$	0.0005~0.0500	0.9996

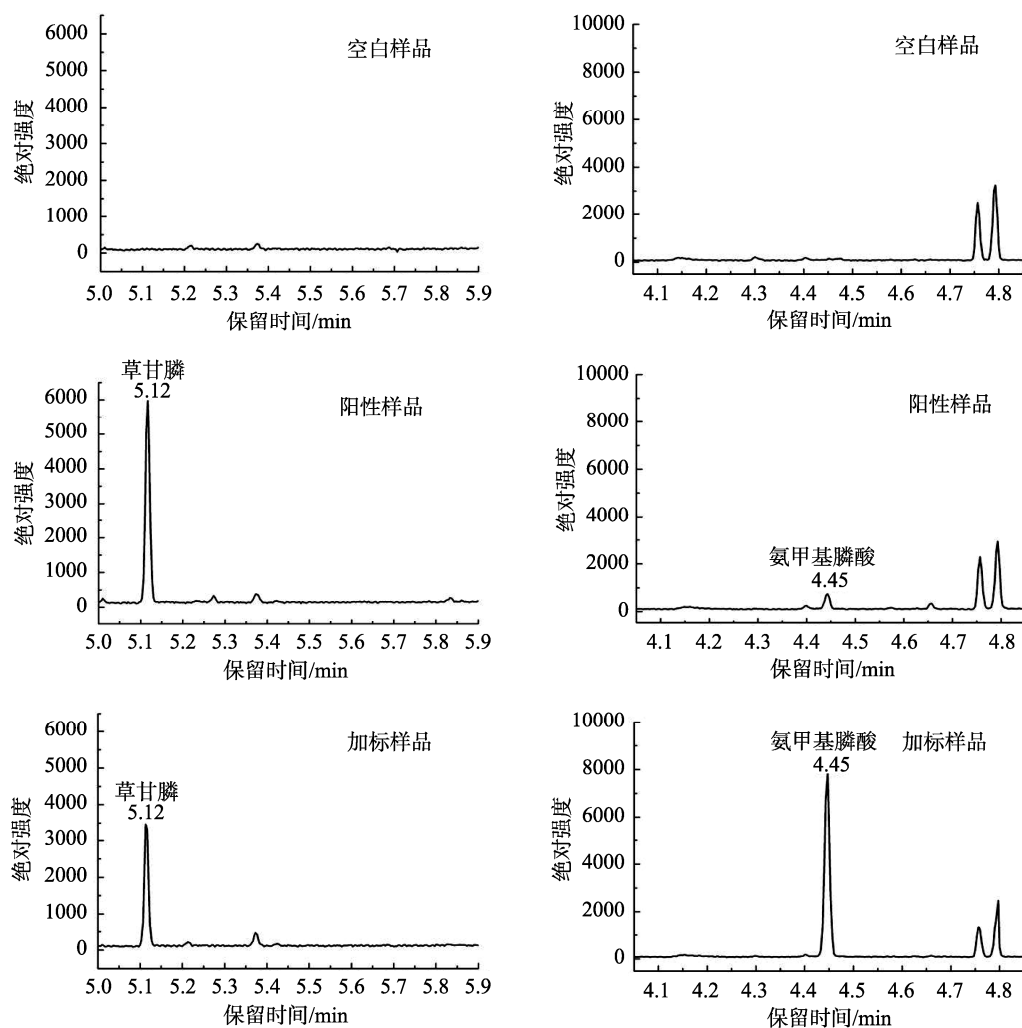


图 3 黑木耳中草甘膦(左)和氨甲基膦酸(右)的空白样品、阳性样品和 0.50 mg/kg 加标样品的总离子流色谱图

Fig.3 Total ion chromatograms of glyphosate (left) and AMPA (right) in blank, positive and 0.50 mg/kg spiked *Auricularia auricula* samples

参考文献

- [1] 陈世国, 强胜, 毛娟娟. 草甘膦的作用机制和抗性研究进展[J]. 植物保护, 2017, 43(2): 17–24.
CHEN SG, QIANG S, MAO CJ. Mechanism of action of glyphosate and research advances in glyphosate resistance [J]. Plant Prot, 2017, 43(2): 17–24.
- [2] BENBROOK CM. Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally [J]. Environ Sci Eur, 2016, 28(1): 1–15.
- [3] 彭裕红. 段木黑木耳与代料黑木耳产品质构分析与营养评价[J]. 中国食用菌, 2019, 38(3): 50–56, 60.
PENG YH. Texture analysis and nutrition evaluation for products of *Auricularia heimuer* produced by log cultivation and substituted material cultivation [J]. Edible Fungi China, 2019, 38(3): 50–56, 60.
- [4] 李瑞雪, 汪泰初, 王钰婷, 等. 3 种黑木耳营养成分比较分析[J]. 农学学报, 2018, 8(3): 48–52.
LI RX, WANG TC, WANG YT, et al. Comparative analysis of nutrients of three kinds of *Auricularia auricula* [J]. J Agric, 2018, 8(3): 48–52.
- [5] 翁丽萍, 王贤波, 姜慧燕, 等. 不同粒径粉碎处理对黑木耳品质的影响[J]. 食品工业, 2020, 41(7): 326–329.
WENG LP, WANG XB, JIANG HY, et al. Effects of different particle size pulverization on quality of black fungus powder [J]. Food Ind, 2020, 41(7): 326–329.
- [6] 汤昕明, 冯云利, 郭相, 等. 我国食药菌栽培现状分析及展望[J]. 北方园艺, 2019, 8: 148–153.
TANG XM, FENG YL, GUO X, et al. Current situation and development trend of edible medicinal fungi in China [J]. Northern Hortic, 2019, 8: 148–153.
- [7] 刘斌, 迟蔚, 李江宇, 等. 云南省食用菌经济栽培品种及产业经济分布分析[J]. 中国食用菌, 2019, 38(3): 41–43.
LIU B, CHI W, LI JY, et al. Analysis on economic cultivation varieties and industrial economic distribution of edible fungi in Yunnan province [J]. Edible Fungi of China, 2019, 38(3): 41–43.
- [8] 陈磊, 何香伟, 李晓贝, 等. HPLC-MS/MS 检测黑木耳中草甘膦、草铵膦及代谢物残留[J]. 分析实验室, 2021, 40(5): 535–540.
CHEN L, HE XW, LI XB, et al. Determination of glyphosate, glufosinate-ammonium and metabolite residues in *Auricularia auricular* by HPLC-MS/MS [J]. Chin J Anal Lab, 2021, 40(5): 535–540.

- [9] YOU J, KOROPCHAK JA. Condensation nucleation light scattering detection with ion chromatography for direct determination of glyphosate and its metabolite in water [J]. *J Chromatogr A*, 2003, 989: 231–238.
- [10] 林秀. 超声水提-离子色谱法测定小麦粉中草甘膦的残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(17): 6136–6139.
- LIN X. Determination of glyphosate residue in wheat flour by ultrasonic water extraction-ion chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(17): 6136–6139.
- [11] ZHANG WD, FENG YR, MA L, *et al.* A method for determining glyphosate and its metabolite aminomethylphosphonic acid by gas chromatography-flame photometric detection [J]. *J Chromatogr A*, 2019, 1589: 116–121.
- [12] 丁银军, 王佳丽, 胡家金. 气相色谱-质谱联用法测定黄酒中草甘膦含量的不确定度评定[J]. *现代食品*, 2019, 7: 180–183.
- DING YJ, WANG JL, HU JJ. Analysis of the uncertainties in the detection of glyphosate in rice wine by GC/MS [J]. *Mod Food*, 2019, 7: 180–183.
- [13] 覃慧丽. 气相色谱-串联质谱法测定茶叶中草甘膦残留量的不确定度评定[J]. *包装与食品机械*, 2019, 37(3): 65–69.
- QIN HL. Analysis on determination uncertainty of glyphosate residue in tea by GC-MS method [J]. *Packag Food Mach*, 2019, 37(3): 65–69.
- [14] 杭学宇, 汪怡, 王芹, 等. 柱前衍生-固相萃取-高效液相色谱荧光法测定蔬菜中草甘膦[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(5): 1822–1826.
- HANG XY, WANG Y, WANG Q, *et al.* Determination of glyphosate in vegetables by high performance liquid chromatography-fluorescence detection with pre-column derivatization and solid phase extraction [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(5): 1822–1826.
- [15] 曹赵云, 牟仁祥, 陈铭学. 液相色谱-串联质谱法测定稻米中的草甘膦和氨基膦酸残留[J]. *色谱*, 2010, 28(8): 743–748.
- CAO ZY, MOU RX, CHEN MX. Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in rice using liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2010, 28(8): 743–748.
- [16] 成婧, 王美玲, 龚强, 等. 液相色谱-串联质谱法检测植物源食品中草甘膦及其代谢物的残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(1): 138–144.
- CHENG J, WANG ML, GONG Q, *et al.* Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid residues in plant-derived foodstuff by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(1): 138–144.
- [17] 谭建林, 白祥, 彭珍华, 等. 超高效液相色谱串联质谱法测定咖啡豆中草甘膦、氨基膦酸和草铵膦残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(15): 5062–5067.
- TAN JL, BAI X, PENG ZH, *et al.* Determination of glyphosate, aminomethylphosphonic acid and glufosinate residue in coffee bean by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(15): 5062–5067.
- [18] 梁宏, 黄隼, 李勤奋, 等. 青川黑木耳吸水机理研究[J]. *化学研究与应用*, 2014, 26(1): 101–104.
- LIANG H, HUANG D, LI QF, *et al.* Study on the water absorbant mechanism of Qingchuan Jew's ear [J]. *Chem Res Appl*, 2014, 26(1): 101–104.
- [19] QIAN L, LIU H, LI T, *et al.* Purification, characterization and *in vitro* antioxidant activity of a polysaccharide AAP-3-I from *Auricularia auricula* [J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, 162: 1453–1464.
- [20] 于美汇, 赵鑫, 伊红力, 等. 碱提醇沉黑木耳多糖体外和体内降血脂功能[J]. *食品科学*, 2017, 38(1): 232–237.
- YU MH, ZHAO X, YIN HL, *et al.* *In vitro* and *in vivo* hypolipidemic effect of *Auricularia auricular* polysaccharides [J]. *Food Sci*, 2017, 38(1): 232–237.
- [21] 杨亚琴, 冯书惠, 胡永建, 等. 气相色谱-质谱法测定绿茶中草甘膦和氨基膦酸残留量[J]. *茶叶科学*, 2020, 40(1): 125–132.
- YANG YQ, FENG SH, HU YJ, *et al.* Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid residue in green tea by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Tea Sci*, 2020, 40(1): 125–132.
- [22] 邹志博, 王晓燕, 吕岱竹. 气相色谱-质谱法测定土壤中6种多溴联苯醚及2种羟基代谢物[J]. *热带农业科学*, 2021, 41(4): 82–87.
- HUAN ZB, WANG XY, LV DZ. GC-MS determination of 6 polybrominated diphenyl ethers and 2 hydroxylated metabolites in soil [J]. *Chin J Trop Agric*, 2021, 41(4): 82–87.
- [23] Regulation (EC) No 396/2005 of the European Parliament and of the Council of 23 February 2005 on maximum residue levels of pesticides in or on food and feed of plant and animal origin and amending Council Directive 91/414/EEC [Z]. http://publications.europa.eu/resource/ellar/fb497e52-c86d-11eb-a925-01aa75ed71a1.0005.03/DOC_1

(责任编辑: 郑丽于梦娇)

作者简介



杨亚琴, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为农产品质量安全检测技术
E-mail: yqyang87@163.com



郝学飞, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量安全
Email: a65738297@163.com