

气相色谱-质谱法检测蔬菜中有机磷类农药残留*

宋 鑫, 王 芹, 杭学宇

(淮安市疾病预防控制中心, 江苏淮安 223001)

摘要:目的 建立气相色谱-质谱法定量检测蔬菜中 17 种有机磷类混合农药残留的方法。方法 样品经乙腈提取, 氨基固相萃取小柱净化, 浓缩, 经 GC-MS 检测, 选择离子扫描(SIM)模式监测目标化合物的特征离子进行定性定量分析。结果 17 种化合物在检测的范围内线性关系良好($r > 0.99$), 方法的检出限为 0.001~0.020 mg/kg (S/N=3)。在加标水平为 0.04、0.08、0.40 mg/kg 时, 方法的回收率为 66.4%~99.3%, 相对标准偏差为 1.05%~6.81%。结论 该方法特异度好、灵敏度高, 适用于蔬菜中有机磷类农药的快速测定。

关键词:气相色谱-质谱; 固相萃取; 蔬菜; 有机磷

DOI:10.3969/j.issn.1673-4130.2016.03.021

文献标识码:A

文章编号:1673-4130(2016)03-0340-02

Determination of organophosphates pesticide residues in vegetables by GC-MS*

Song Xin, Wang Qin, Hang Xueyu

(Huai'an Municipal Center for Disease Control and Prevention, Huai'an, Jiangsu 223001, China)

Abstract: Objective To establish a method for quantitative determination of 17 kinds of organophosphates pesticides in vegetables by gas chromatography and mass spectrometry(GC-MS). **Methods** The sample was extracted by acetonitrile, purified by the amino solid phase extraction small column, concentrated, detected by GC-MS. Then the ion scanning (SIM) mode was selected to monitor the specific iron in target compound for conducting the quantitative analysis. **Results** 17 kinds of compound had good linearity in the limit of detection (LOD) of 0.001-0.02 mg/kg (S/N=3) with a relative standard deviation of 1.05%-6.81%, and the recovery rate was 66.4%-99.3% when with cap at 0.04, 0.08, 0.40 mg/kg. **Conclusion** This method has good selection and high sensitivity, and is suitable for the rapid determination of organophosphates pesticide residues in vegetables.

Key words: gas chromatography and mass spectrometry; solid phase extraction; vegetables; organophosphates pesticide

有机磷农药具有杀虫效率高、易分解等特点, 在提高粮食和蔬菜产品的产量与质量等方面起着积极的作用, 是目前农业生产上控制病虫害的主要农药之一。但是, 在使用过程中存在着许多问题, 如超剂量使用, 使用禁用产品, 不按操作规程使用等。有机磷可在人体内蓄积导致中毒, 因此对有机磷农药的监管显得尤为重要。目前, 农药残留检测方法主要有气相色谱法、气相色谱-质谱法、高效液相色谱法、液相色谱-质谱法等^[1-11]。气相色谱与质谱法联用的优点是使用色谱柱的高效分离特性将样品组分进行有效地分离, 从而进行定量分析, 再结合质谱, 将样品进一步离子化, 从而能够准确地进行定性鉴别。因此, 在食品农药残留检测中得到越来越广泛地应用, 能更好地保障公众的食品安全。本研究旨在建立一种用气相色谱-质谱法, 在离子扫描(SIM)模式监测同时检测蔬菜中 17 种有机磷农药残留, 现报道如下。

1 材料与与方法

1.1 仪器与试剂 Agilent 7890B /5977A 气相色谱/质谱联用仪(美国 Agilent 公司); 色谱柱 DB-624, 30 m×0.25 mm×0.25 μm(美国 Agilent 公司); 高速电动匀浆器(FSH-II 型); TGL-16 台式高速冷冻离心机(湖南湘仪); 涡旋振荡器(VORTEX-T); 氮吹仪(美国 Techne); AR1230 电子天平(感量 0.000 1 g); 振荡器(上海-恒科技有限公司); Dikma 氨基固相萃取小柱; Laborota4000eco 旋转蒸发仪(德国 Heidolph 公司)。乙腈、丙酮均为色谱纯(德国默克色谱纯公司); 二氯甲烷为分析纯; 使氯化钠为分析纯; 无水硫酸钠为分析纯, 用前在 650 °C 灼烧 4 h, 贮于干燥器中, 冷却后备用。试验农药均购自农业部环境保护科研监测所。

1.2 样品的提取与净化

1.2.1 试样制备 采集江苏淮安地区的供试样品, 如芹菜、芦蒿、韭菜、洋葱、小白菜等。取可食部分, 将其切碎, 充分混匀放入高速电动匀浆器粉碎, 作成试样。

1.2.2 提取上清液 称取 10 g 试样(精确至 0.01 g)于 50 mL 离心管中, 加入 20 mL 乙腈, 涡旋混匀后超声提取 20 min。加入 8.0 g 无水硫酸钠和 2.0 g 氯化钠, 涡旋后, 5 000 r/min 离心 5 min, 取上清液 10 mL(等于 5 g 试样量), 待净化。

1.2.3 净化 将上清液在 45 °C 的水浴中减压旋转蒸发至干, 用 5 mL 丙酮和二氯甲烷(1:1, v/v)溶液复融。Carb/NH₂ 柱用 5 mL 丙酮和二氯甲烷(1:1, v/v)活化, 将复融液体上柱并收集流出液, 用 15 mL 丙酮和二氯甲烷(1:1, v/v)分 3 次淋洗柱子。收集的流出液于 45 °C 的水浴中减压旋转蒸发至近干, 并用氮吹至干。最后用 1 mL 丙酮定溶, 待气相色谱-质谱分析测定。

1.3 分析条件

1.3.1 色谱条件 DB-624 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm); 载气: 氮气(纯度大于 99.999%); 恒流: 1.0 mL/min, 不分流进样; 溶剂排空模式; 柱温程序采用程序升温法, 初始温度 80 °C, 1.0 min 后以 20 °C/min 升至 180 °C, 保持 2 min, 再以 10 °C/min 升温至 220 °C, 保持 0 min, 再以 10 °C/min 升温至 280 °C, 保持 20 min。

1.3.2 质谱条件 离子源温度为 230 °C; 四级杆温度为 150 °C; 电子能量为 70 eV; GC/MS 传输温度为 280 °C; 采集方式选择 SIM 模式。

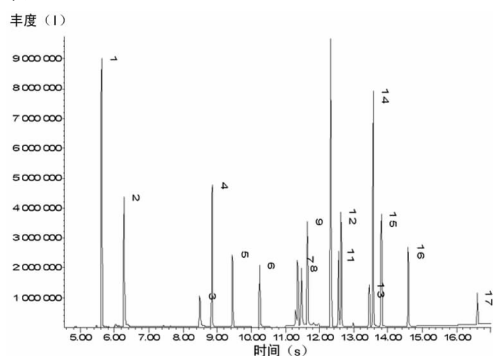
1.4 统计学处理 采用 Excel2007 软件进行数据处理及统计

* 基金项目: 淮安市科技局科技发展计划基金项目(HAS2015030); 2015 年度淮安市疾控系统预防医学科研课题项目(hayf201520)。作者简介: 宋鑫, 男, 主管药师, 主要从事理化检验研究。

学分析。

2 结果

2.1 色谱行为 17 种有机磷类农药的总离子图见图 1, 特征离子见表 1。



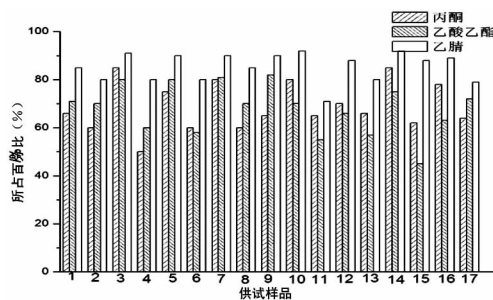
1: O,O-二甲基-O-(2-2-二氯乙烯基)磷酸酯(又称敌敌畏); 2: 甲胺磷; 3: 乙酰甲胺磷; 4: 灭线磷; 5: 甲拌磷; 6: O,O-二甲基-S-[2-(甲胺基)-2-氧代乙基]硫代磷酸酯(又称氧化乐果); 7: 氯唑磷; 8: 久效磷; 9: O,O-二甲基-S-甲基氨基甲酰甲基二硫代磷酸酯(又称乐果); 10: 氯吡硫磷(又称毒死蜱); 11: 甲基对硫磷; 12: 辛硫磷; 13: 对硫磷; 14: 甲基异柳磷; 15: 水胺硫磷; 16: 杀扑磷; 17: 三唑磷。

图 1 17 种有机磷类农药总离子分析

表 1 17 种有机磷类农药特征离子

化合物名称	保留时间 (s)	第一特征离子* (m/z)	第二特征离子 (m/z)
敌敌畏	5.620	109	185 220
甲胺磷	6.282	94	111 141
乙酰甲胺磷	8.497	136	142 183
灭线磷	8.861	158	139 126 200
甲拌磷	9.453	260	121 231 153
氧化乐果	10.241	110	156 126
氯唑磷	11.352	161	57 172 285
久效磷	11.475	127	192 223 164
乐果	11.639	87	93 229 143
毒死蜱	12.335	314	258 286
甲基对硫磷	12.558	109	125 263
辛硫磷	12.626	103	130 129 77
对硫磷	13.454	291	186 235 263
甲基异柳磷	13.567	58	199 121 241
水胺硫磷	13.812	136	120 121 110
杀扑磷	14.593	145	145 125 193
三唑磷	16.605	161	172 257

*: 第一特征离子作为定量离子。



1~17: 同图 1。

图 2 溶剂加标回收试验

2.2 提取条件的选择 提取溶剂的选择主要取决于待测物的性质及待测样品的性质。本研究对溶剂选择进行了加标回收试验进行对比, 见图 2。

2.3 定量检测 气相色谱-质谱法采用外标校准曲线法定量检测。各种农药的线性方程、线性范围、相关系数、最低检出限及定量限见表 2(见《国际检验医学杂志》网站首页“论文附件”)。

2.4 方法的回收率与精密度 取 1 份不含有上述 17 种农药的蔬菜空白样品, 粉碎后加入低、中、高 3 种不同浓度按上述分析条件进行操作, 分别进行加标回收试验, 结果见表 3(见《国际检验医学杂志》网站首页“论文附件”)。

2.5 样品检测结果 对 40 份不同采样地点的蔬菜如芹菜、芦蒿、韭菜、洋葱、小白菜等进行检测, 检测数据中阳性样品见图 3A~B(见《国际检验医学杂志》网站首页“论文附件”)。

3 讨论

目前农药多残留分析方法采用的提取溶剂有丙酮、乙腈、乙酸乙酯等。本研究采用丙酮、乙腈、乙酸乙酯提取溶剂分别进行加标回收试验, 发现乙腈回收率最高, 溶解效果最好。而由于乙腈通用性强, 对农药的溶解度较大, 可溶入油脂类杂质少, 且分子小, 组织穿透能力强, 故选用乙腈作为提取试剂。本研究采用乙腈提取, 活性碳/氨基(Carb/NH₂)固相萃取柱净化, 气相色谱-质谱在 SIM 模式下扫描检测, 建立了蔬菜中有机磷类农药的快速检测方法。本方法检测时间短(18 min)、灵敏度高, 精密度好, 线性好, 能满足有机磷类农药残留分析的要求, 为蔬菜中有机磷类农药残留分析提供了可靠的检测手段, 也为有机磷类及其他农药品种的检测提供了参考依据。

参考文献

- [1] 吴刚, 鲍晓霞, 王华雄, 等. 加速溶剂萃取-凝胶渗透色谱净化-气相色谱快速分析动物源性食品中残留的多种有机磷农药[J]. 色谱, 2008, 26(5): 577-582.
- [2] 汪寅夫, 李丽君, 王娜. 超声提取-吸附分离-气相色谱法测定土壤中有有机磷和阿特拉津农药残留[J]. 吉林农业大学学报, 2011, 33(1): 57-59.
- [3] 韩天玮, 李君, 徐丽莉. 气相色谱法测定水中有机磷农药和阿特拉津[J]. 仪器仪表与分析监测, 2011, 27(2): 34-36.
- [4] 王艳丽, 周阳. 固相微萃取-气相色谱-质谱法测定水中痕量有机磷和阿特拉津农药[J]. 中国环境监测, 2013, 29(1): 112-115.
- [5] 万益群, 李申杰, 鄢爱平. 白术中有机磷及氨基甲酸酯类农药残留量的测定[J]. 分析科学学报, 2007, 23(3): 299-302.
- [6] 万益群, 陈宗保. 土壤中多种有机磷及氨基甲酸酯类农药残留量的气相色谱-质谱法测定[J]. 分析科学学报, 2006, 22(5): 551-554.
- [7] 孙晓杰, 郭萌萌, 王苏玥, 等. 分散固相萃取-在线凝胶色谱-气相色谱-质谱联用法快速检测紫菜中的农药多残留[J]. 色谱, 2014, 30(10): 1124-1130.
- [8] 陈晓水, 边照阳, 杨飞, 等. 对比 3 种不同的 QuEChERS 前处理方式在气相色谱-串联质谱检测分析烟草中上百种农药残留中的应用[J]. 色谱, 2013, 31(11): 1116-1128.
- [9] 纪淑娟, 于基成, 高兴, 等. 高效液相色谱法测定甘蓝中多菌灵残留[J]. 食品与机械, 2011, 27(2): 65-67.
- [10] 叶瑞洪, 苏建峰. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定果蔬、牛奶、植物油和动物肌肉中残留的 61 种有机磷农药[J]. 色谱, 2011, 29(7): 618-623.
- [11] 苏建峰, 赵建晖, 熊刚, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速测定葱、姜、蒜与辣椒酱[J]. 分析测试学报, 2013, 30(10): 1094-1099.

(收稿日期: 2015-10-12)

