

基质固相分散 - 气相色谱 - 质谱法检测 水果中的农药多残留

张立金, 王 晓*

(山东省分析测试中心, 山东省科学院, 山东 济南 250014)

摘 要: 建立水果中多种农药残留的基质固相分散前处理以及气相色谱-质谱的检测方法。样品经粉碎、与佛罗里硅土混匀研磨、装柱、乙酸乙酯淋洗、浓缩后, 利用气相色谱-质谱在选择离子监测模式下进行快速定性定量分析。结果表明, 在上述优化条件下, 61种农药回收率为73.6%~113.7%, 相对标准偏差小于13.7%, 最低检出限保持在0.002~0.01 mg/kg之间。本方法具有快速、经济、省时与省力等优点。

关键词: 基质固相分散; 农药多残留; 气相色谱-质谱; 水果

Matrix Solid-phase Dispersion Extraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry Determination of Multi-residue Pesticides in Fruits

ZHANG Li-jin, WANG Xiao*

(Shandong Analysis and Test Center, Shandong Academy of Sciences, Jinan 250014, China)

Abstract: An analysis procedure was developed for multi-residue pesticides in fruits using matrix solid-phase dispersion extraction combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) detection. Fruit samples were shattered and grinded together with florasil and Na₂SO₄, and the extracts were cleaned up on a graphitized carbon black column using ethyl acetate as the eluant and concentrated prior to GC-MS detection in a selected ion monitoring mode. The recoveries of 61 pesticides were ranged from 73.6%—113.7%, and the relative standard deviations all were below 13.7%. The detection limits were ranged from 0.002 to 0.01 mg/kg. Generally, the proposed method is proved to be quick, economic, time-saving and labour-saving.

Key words: matrix solid-phase dispersion; multi-residue pesticides; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); fruits

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2009)16-0262-04

农药在使用过程中所形成的农药残留会污染环境中的大气、水以及土壤, 污染农畜渔产品, 并通过食物链的富集作用转移到人体, 对人体产生健康危害。分析物经常含有大量干扰物质但农药含量又非常低, 各国都对食品中农药残留最高限量标准不断降低, 检测难度越来越大, 对农药残留分析的要求也越来越高^[1]。传统的样品前处理技术具有繁琐复杂、操作时间长、选择性差、提取与净化效率低, 易引入误差, 且需使用大量有毒溶剂, 已满足不了农药多残留分析的发展要求。

基质固相分散技术(matrix solid phase disperse, MSPD)集提取、过滤、净化于一体, 使得样品的预处理变得非常简单, 避免了样品均化、转溶、乳化带来

的损失, 大大提高了方法的准确度和精密度^[2]。相对于基质固相分散技术, 凝胶色谱在农药残留分析中^[3-5]需要特殊的仪器且需要消耗大量的有机溶剂; 而固相萃取处理农药残留分析样品^[6-8]需要额外的样品提取过程, 更需要商品化的固相萃取柱, 因而基质固相分散技术具有更大的应用空间。

本实验拟选取多类农药为研究对象, 采用基质固相分散从水果中提取、净化61种常用农药残留, 建立基质固相分散-气相色谱-质谱同时测定水果样品中农药多残留的分析方法。

1 材料与方法

收稿日期: 2009-05-29

作者简介: 张立金(1974—), 男, 助理研究员, 博士, 主要从事样品前处理研究。E-mail: sdzhanglee@sina.com

*通讯作者: 王晓(1972—), 男, 研究员, 博士, 主要从事天然产物分离与分析研究。E-mail: wangx@keylab.net

1.1 材料与试剂

61种农药标准品(浓度为100 μg/ml)均购自广州分析测试中心科力技术开发公司, 根据需要混合稀释成适当含量的混合标准溶液。

乙酸乙酯(农残级)、无水硫酸钠(分析纯); 佛罗里硅土(60~100目) 北京八方世纪科技有限公司。

1.2 仪器与设备

美国Agilent6890/5973N气质联用仪 美国Agilent公司; 0.45 μm有机相滤膜 北京八方科技有限责任公司; HP-5MS(30m × 0.25mm, 0.25 μm)色谱柱。

1.3 GC-MS 条件

气相色谱条件: 载气: 氦气(纯度99.999%); 进样口温度: 250℃, 脉冲无分流进样1 μl; 采用色谱柱程序升温, 即初始温度60℃, 保持2min; 以15℃/min的速率升温至200℃, 保持5min; 以25℃/min的速率, 升温至260℃, 保持15min; 柱流速: 1ml/min。

质谱条件: 色谱-质谱接口温度: 280℃; 离子源温度: 230℃; 四极杆温度150℃; 离子化方式: EI; 电子能量: 70eV; 质谱检测方式: SCAN/SIM。

1.4 样品处理

取水果样品200g于高速组织捣碎机中匀浆, 称取1.0g粉碎样品于玻璃研钵中。加入2g佛罗里硅土与无水硫酸钠(无水硫酸钠的量由样品含水量而定), 充分研磨, 直至无明显颗粒状样品。在层析柱下端放入小块脱脂棉, 填入0.1g石墨化碳黑与2.0g无水Na₂SO₄, 再把上述研钵中的混合物装入柱中, 轻轻敲实、压紧, 再加入2.0g无水Na₂SO₄, 加盖滤纸。用乙酸乙酯20ml分两次洗涤研钵和研锤, 洗涤液淋洗层析柱, 控制流速约为1ml/min。收集洗脱液, 用氮气吹干浓缩最后定容为1.0ml, 进行色谱分析^[9]。

2 结果与分析

2.1 基质固相分散实验条件的选择

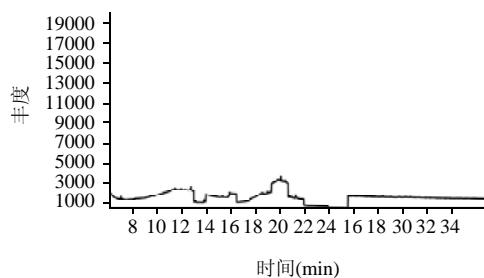


图1 佛罗里硅土-基质固相分散的葡萄提取液总离子流图
Fig.1 Total ion current chromatogram of matrix solid-phase dispersion extract of grape fruit with florisil

表1 61种农药的保留时间、定量离子、定性离子以及监测离子丰度比

Table 1 Retention time, quantitative ions, qualitative ions and abundance ratio of monitored ions of 61 pesticides

出峰顺序	农药	保留时间(min)	定量离子(m/z)	定性离子(m/z)	离子丰度比
1	异丙威	11.15	121	136、91	100:42:18
2	仲丁威	1.75	121	150、122	100:31:9
3	残杀威	11.99	110	152、81	100:17:11
4	氟乐灵	12.14	306	264、290	100:81:14
5	治螟磷	12.29	322	97、202	100:66:51
6	甲拌磷	12.58	75	121、97	100:30:25
7	α-六六六	12.78	183	181、219	100:98:88
8	西玛津	13.12	201	186、173	100:63:44
9	阿特拉津	13.19	200	215、173	100:62:35
10	β-六六六	13.34	219	181、109	100:94:91
11	烯虫磷	13.4	138	194、110	100:38:31
12	γ-六六六	13.56	181	183、219	100:97:90
13	抗蚜威	14.29	166	238、167	100:24:10
14	乙草胺	14.98	146	162、132	100:83:58
15	乙烯菌核利	15.18	212	285、198	100:99:84
16	特丁净	15.42	226	185、170	100:84:63
17	灭虫威	15.54	168	153、109	100:78:35
18	甲基嘧啶磷	16.02	290	276、305	100:76:73
19	乙炔草黄	16.26	207	161、137	100:75:38
20	抑菌灵	16.52	123	167、224	100:48:35
21	异丙甲草胺	16.72	162	238、240	100:47:15
22	毒死蜱	16.77	97	197、199	100:91:88
23	倍硫磷	16.95	278	125、109	100:37:33
24	对硫磷	17.04	291	109、97	100:71:70
25	水胺硫磷	17.17	289	230、136	100:63:62
26	氟咯草酮	17.3	187	145、174	100:91:78
27	毒虫畏	17.84	267	269、323	100:65:51
28	异柳磷	17.91	213	121、255	100:61:42
29	三唑醇	18.12	112	168、128	100:56:49
30	氟吡甲禾灵	18.29	316	288、375	100:95:76
31	杀扑磷	18.35	85	145、93	100:88:40
32	丁草胺	18.47	176	160、188	100:86:49
33	氟酰胺	18.74	173	281、145	100:25:17
34	稻瘟灵	18.82	118	162、189	100:91:72
35	丙草胺	18.85	162	238、176	100:69:68
36	丙溴磷	18.89	337	339、97	100:99:80
37	萎锈灵	19.07	143	87、235	100:46:44
38	醚菌酯	19.18	116	131、206	100:53:52
39	吡氟禾草灵	19.32	282	254、383	100:53:47
40	烯唑醇	19.44	270	272、159	100:66:40
41	p,p'-DDD	19.66	235	237、165	100:67:46
42	乙硫磷	19.73	231	97、153	100:46:40
43	苯霜灵	19.98	148	91、206	100:57:29
44	p,p'-DDT	20.15	235	237、165	100:65:43
45	克螨特	20.48	135	81、173	100:18:15
46	禾草灵	20.74	253	340、255	100:80:69
47	苯呋菊酯	20.87	123	171、143	100:50:38
48	溴螨酯	21.1	341	183、185	100:62:57
49	胺菊酯	21.42	164	123、165	0:45:16
50	联苯菊酯	21.57	181	165、166	100:32:32
51	甲氰菊酯	21.61	97	181、125	100:55:32
52	d-苯醚菊酯	21.73	123	183、184	100:55:10
53	伏杀硫磷	22.28	182	121、97	100:66:49
54	三氟氯氰菊酯	22.47	181	197、208	100:70:43
55	肟草酮	22.99	137	109、283	100:24:24
56	氯苯嘧啶醇	23.55	139	107、219	100:80:50
57	丙硫克百威	24.97	190	163、102	100:86:53
58	蝇毒磷	25.08	109	97、362	100:90:78
59	精唑禾灵	27.62	299	372、163	100:89:41
60	醚菊酯	28.05	163	135、107	100:11:6
61	氰戊菊酯	30.25	125	167、181	100:84:52

表2 各种农药的线性范围、线性方程、相关系数及最低检出限

Table 2 Linear equations, linear range, correlation coefficients and detection limits of 61 pesticides

标样	农药	线性范围(mg/kg)	线性方程	R^2	LODs(mg/kg)
1	异丙威	0.05~5.0	$Y=3.24 \times 10^5 X + 1.61 \times 10^4$	0.9984	0.009
2	仲丁威	0.025~5.0	$Y=5.48 \times 10^5 X - 4.35 \times 10^3$	0.9964	0.008
3	残杀威	0.1~5.0	$Y=6.17 \times 10^5 X + 2.46 \times 10^4$	0.9932	0.004
4	氟乐灵	0.025~5.0	$Y=6.64 \times 10^5 X + 2.53 \times 10^4$	0.9943	0.007
5	治螟磷	0.05~5.0	$Y=3.37 \times 10^6 X - 7.87 \times 10^4$	0.9996	0.005
6	甲拌磷	0.05~5.0	$Y=8.26 \times 10^5 X + 5.29 \times 10^4$	0.9971	0.003
7	α -六六六	0.05~5.0	$Y=9.35 \times 10^5 X - 3.07 \times 10^4$	0.9959	0.003
8	西玛津	0.025~5.0	$Y=3.63 \times 10^5 X + 1.77 \times 10^4$	0.9991	0.003
9	阿特拉津	0.025~5.0	$Y=3.95 \times 10^5 X + 3.52 \times 10^4$	0.9936	0.008
10	β -六六六	0.05~5.0	$Y=5.61 \times 10^5 X - 3.70 \times 10^3$	0.9982	0.002
11	烯虫磷	0.025~5.0	$Y=1.09 \times 10^6 X + 2.11 \times 10^4$	0.9983	0.002
12	γ -六六六	0.05~5.0	$Y=9.72 \times 10^5 X - 3.68 \times 10^4$	0.9968	0.008
13	抗蚜威	0.025~5.0	$Y=1.79 \times 10^6 X - 4.03 \times 10^4$	0.9944	0.003
14	乙草胺	0.1~5.0	$Y=1.52 \times 10^6 X + 7.51 \times 10^4$	0.9948	0.005
15	乙烯菌核利	0.05~5.0	$Y=2.82 \times 10^6 X - 3.12 \times 10^4$	0.9983	0.003
16	特丁净	0.025~5.0	$Y=2.58 \times 10^6 X + 5.39 \times 10^4$	0.9966	0.005
17	灭虫威	0.05~5.0	$Y=9.43 \times 10^5 X + 1.31 \times 10^4$	0.9939	0.006
18	甲基嘧啶磷	0.025~5.0	$Y=3.34 \times 10^5 X + 2.46 \times 10^4$	0.9951	0.002
19	乙呋草黄	0.1~5.0	$Y=3.81 \times 10^5 X - 2.53 \times 10^4$	0.9913	0.005
20	抑菌灵	0.025~5.0	$Y=3.41 \times 10^6 X - 2.15 \times 10^4$	0.9909	0.01
21	异丙甲草胺	0.05~5.0	$Y=9.72 \times 10^5 X + 5.24 \times 10^4$	0.9920	0.005
22	毒死蜱	0.05~5.0	$Y=1.65 \times 10^6 X + 1.21 \times 10^5$	0.9943	0.003
23	倍硫磷	0.025~5.0	$Y=8.46 \times 10^5 X + 2.23 \times 10^4$	0.9975	0.008
24	对硫磷	0.025~5.0	$Y=7.44 \times 10^5 X - 3.35 \times 10^3$	0.9969	0.009
25	水胺硫磷	0.05~5.0	$Y=3.50 \times 10^6 X - 1.62 \times 10^5$	0.9958	0.006
26	氟咯草酮	0.025~5.0	$Y=8.77 \times 10^5 X + 3.83 \times 10^4$	0.9987	0.008
27	毒虫畏	0.05~5.0	$Y=7.25 \times 10^5 X - 2.41 \times 10^4$	0.9992	0.008
28	异柳磷	0.05~5.0	$Y=6.07 \times 10^5 X - 1.35 \times 10^4$	0.9981	0.009
29	三唑醇	0.025~5.0	$Y=8.09 \times 10^5 X + 4.15 \times 10^4$	0.9957	0.005
30	氟吡甲禾灵	0.1~5.0	$Y=2.29 \times 10^6 X - 2.31 \times 10^5$	0.9931	0.005
31	杀扑磷	0.05~5.0	$Y=8.36 \times 10^5 X - 2.15 \times 10^4$	0.9925	0.008
32	丁草胺	0.05~5.0	$Y=2.56 \times 10^6 X + 1.08 \times 10^5$	0.9972	0.005
33	氟酰胺	0.1~5.0	$Y=3.79 \times 10^6 X - 2.42 \times 10^5$	0.9933	0.005
34	稻瘟灵	0.025~5.0	$Y=4.58 \times 10^6 X + 1.15 \times 10^4$	0.9985	0.007
35	丙草胺	0.05~5.0	$Y=3.32 \times 10^6 X - 7.53 \times 10^4$	0.9918	0.005
36	丙溴磷	0.05~5.0	$Y=5.53 \times 10^6 X - 1.27 \times 10^5$	0.9968	0.004
37	萎锈灵	0.05~5.0	$Y=8.61 \times 10^6 X - 3.82 \times 10^5$	0.9983	0.003
38	醚菌酯	0.025~5.0	$Y=9.47 \times 10^5 X + 4.25 \times 10^4$	0.9945	0.005
39	吡氟禾草灵	0.05~5.0	$Y=2.32 \times 10^6 X - 1.09 \times 10^5$	0.9962	0.009
40	烯啶醇	0.05~5.0	$Y=8.85 \times 10^5 X - 5.43 \times 10^4$	0.9935	0.005
41	p,p'-DDD	0.1~5.0	$Y=3.24 \times 10^6 X - 2.17 \times 10^5$	0.9973	0.006
42	乙硫磷	0.025~5.0	$Y=5.24 \times 10^6 X + 2.31 \times 10^4$	0.9962	0.003
43	苯霜灵	0.05~5.0	$Y=8.93 \times 10^5 X + 8.61 \times 10^3$	0.9997	0.008
44	p,p'-DDT	0.05~5.0	$Y=3.41 \times 10^6 X - 6.91 \times 10^4$	0.9934	0.004
45	克螨特	0.1~5.0	$Y=9.37 \times 10^5 X + 3.75 \times 10^4$	0.9950	0.005
46	禾草灵	0.025~5.0	$Y=2.46 \times 10^6 X + 6.47 \times 10^4$	0.9936	0.004
47	苯呋菊酯	0.05~5.0	$Y=3.25 \times 10^6 X + 1.64 \times 10^5$	0.9925	0.006
48	溴螨酯	0.05~5.0	$Y=3.72 \times 10^6 X + 5.32 \times 10^4$	0.9932	0.005
49	胺菊酯	0.05~5.0	$Y=5.07 \times 10^6 X - 1.29 \times 10^5$	0.9917	0.005
50	联苯菊酯	0.025~5.0	$Y=2.63 \times 10^6 X + 8.22 \times 10^4$	0.9961	0.003
51	甲氧菊酯	0.025~5.0	$Y=1.82 \times 10^6 X + 1.38 \times 10^5$	0.9988	0.002
52	d-苯醚菊酯	0.025~5.0	$Y=2.59 \times 10^6 X + 6.45 \times 10^4$	0.9927	0.005
53	伏杀硫磷	0.05~5.0	$Y=1.13 \times 10^6 X - 3.07 \times 10^4$	0.9967	0.007
54	三氟氯氰菊酯	0.025~5.0	$Y=8.57 \times 10^6 X + 6.86 \times 10^4$	0.9935	0.003
55	肟草酮	0.05~5.0	$Y=5.38 \times 10^5 X + 1.12 \times 10^4$	0.9970	0.005
56	氯苯嘧啶醇	0.05~5.0	$Y=3.72 \times 10^5 X - 2.48 \times 10^4$	0.9973	0.008
57	丙硫克百威	0.05~5.0	$Y=6.65 \times 10^5 X + 3.34 \times 10^4$	0.9922	0.008
58	蝇毒磷	0.025~5.0	$Y=7.39 \times 10^5 X + 2.73 \times 10^4$	0.9903	0.007
59	精啶禾灵	0.05~5.0	$Y=9.12 \times 10^5 X + 2.87 \times 10^4$	0.9925	0.005
60	醚菊酯	0.05~5.0	$Y=1.84 \times 10^6 X - 6.35 \times 10^4$	0.9949	0.005
61	氰戊菊酯	0.025~5.0	$Y=2.62 \times 10^5 X + 3.41 \times 10^4$	0.9973	0.006

如图1所示,基质固相分散实验中需要分别优化固相填料类型、固相与基质的比例以及洗脱剂的种类与体积参照文献[9]进行,即实验选择以佛罗里硅土为主要固相填料,辅之石墨化碳黑以加强净化作用,以乙酸乙酯为洗脱剂,可以达到最佳的净化效果。

2.2 气相色谱-质谱检测条件的选择

选择离子监测方式(SIM),即通过全扫描方式(GC-MSD-SCAN)对61种农药做出总离子流图(TIC),然后针对质谱图中的碎片离子,选择丰度相对较高、分子质量较大的碎片离子,对测试样品进行GC-MSD-SIM选择实验。最终确定合适的选择离子作为定性和定量的特征目标监测离子。测定时根据其标准物和待测样品在SIM离子流图中的峰面积,采用外标法定量。确证时,可将待测阳性检出物中碎片离子的种类与丰度比与表1数据对比作为其阳性判别的依据。

2.3 方法的线性与最低检出限的测定

准确配制0.025、0.05、0.1、0.5、1.0、2.0、5.0mg/kg的61种农药的混合标准溶液,重复进行6次实验,以峰面积(Y)对质量浓度(X)作线性回归分析,结果见表2。

由表2可知,此方法在测定范围内线性相关性好,最低检出限(LODs)保持在0.002~0.01mg/kg之间。

2.4 加标回收率及精密度测定

采用添加法,即对本底不含待测农药的葡萄与苹果样品准确加入一定量的混合标准溶液,按上述实验方法提取、净化并测定。平行进行6次,计算各农药添加回收率与相对标准偏差。61种农药残留的回收率在73.6%~

113.7%之间,相对标准偏差小于13.7%,完全能满足农药残留分析要求。

3 结 论

采用基质固相分散萃取净化与GC-MS对水果中的多种农药残留进行测定的方法最低检出限低,灵敏度高,回收率和线性良好,可用于水果中多种农药残留的常规测定。

参考文献:

- [1] 赖穗春,王富华,邓义才,等.国内外农药残留分析技术研究现状与发展[J].广东农业科学,2006(1):76-77.
- [2] BARKER S A. Matrix solid phase dispersion[J]. J Biochem Biophys Methods, 2007, 70(2): 151-162.
- [3] 康庆贺,吴岩,高凯扬,等.固相萃取-在线凝胶渗透色谱-气相色谱/质谱法测定松子仁中的28种有机氯农药和拟除虫菊酯农药[J].色谱,2009,27(2):181-185.
- [4] 郭岚,谢明勇,鄢爱平,等.GPC-GC-MS对食用植物油中多种类型农药残留的同步测定[J].分析测试学报,2009,28(1):67-71.
- [5] 曾鸣,曾凡刚.鸡肉中24种有机氯农药残留的测定方法[J].食品科技,2006(6):119-121.
- [6] 杨元,高玲,景露,等.SPE-GC/MS法测定水中有机磷和氨基甲酸酯农药[J].中国测试,2009,35(2):86-89.
- [7] 贺小雨,陈树兵,俞雪钧,等.冷冻去脂-固相萃取/气相色谱-质谱法对水产品中禾草丹、溴氰菊酯及19种有机氯农药残留的测定[J].分析测试学报,2009,28(3):306-309.
- [8] 孔祥虹.固相微萃取-气相色谱法测定浓缩苹果汁中的8种有机磷农药残留[J].食品科学,2009,30(2):196-200.
- [9] 奉夏平,陈卫国,王志元,等.基质固相分散-气相色谱法同时测定蔬菜水果中多种农药残留[J].食品科学,2005,26(7):194-197.