

果蔬中 107 种残留农药的气相色谱- 质谱 检测方法

许 泓¹, 林安清¹, 古 珑¹, 唐丹舟¹, 寇登民², 成启刚², 吕诗炳²

(1. 天津出入境检验检疫局, 天津 300201; 2. 南开大学 化学学院, 天津 300071)

摘 要: 采用毛细管气相色谱- 质谱法对果蔬中 107 种残留农药检测进行了系统研究, 考察了被测组分在不同极性毛细管色谱柱上的保留时间值, 对比了不同前处理技术对检测结果的影响, 确定了气相色谱- 质谱检测农残初筛离子选择原则, 规定了气相色谱- 质谱确证被检出农药应符合的条件。

关键词: 气相色谱- 质谱; 检测; 多种农药残留; 水果; 蔬菜

中图分类号: O657. 63; S481. 8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004- 4957(2004)03- 0034- 05

A Multiresidue Method for the Determination of 107 Pesticides Residues in Fruits and Vegetables by GC- MS

XU Hong¹, LIN An_qing¹, GU Long¹, TANG Dan_zhou¹, KOU Deng_min²,
CHENG Qi_gang², LB Shi_bing²

(1. Tianjin Inspection and Quarantine Bureau, Tianjin 300201, China; 2. Department of Chemistry,
Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: A capillary GC- MS method is proposed for the systematic detection/ determination of 107 pesticide residues in fruit and vegetable samples. Relative retention times of various pesticides on capillary columns of different polarity were measured. A comparative study of different pretreatment procedures on the analytical results has been carried out. The principles for ion selection during the initial screening stage, as well as the conditions for GC- MS confirmation of pesticide residues, are described. In addition to the abundance ratios among selected ions, the retention times on columns of different polarity can serve as a supplementary measure for the identification and confirmation of pesticide residues in agricultural produce.

Key words: GC- MS; Determination; Multiresidue pesticide method; Fruits; Vegetables

根据目前我国果蔬相关标准和进出口检验要求常验的农残项目及限量^[1,2], 参考有关多残留分析文献^[2~4], 采用气相色谱- 质谱联用仪(GC- MS)电子轰击源(EI)的选择离子(SIR)检测方式, 建立了对部分果蔬中 107 种残留有机农药(包括异构体)进行快速筛选与鉴定的方法。本方法作为快速筛选法时, 选择 1、2 个特征离子对所检测的农药进行筛选及初步的定性、定量, 当检出结果为阳性或可疑时, 根据 CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION 6(5 CAC6)中 GC- MS 分析、确证原则^[5], 增加特征离子数, 用 MS 的选择离子之间丰度比对检出样品做进一步确证, 还可根据被测农药在不同极性 GC 柱上保留时间值(RT)不同进行辅助鉴别与准确定量。本方法也可用于 GC 法检验单个或少量几种农药呈阳性时进行定性确证分析。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

GC- MS 联用仪: 8000^{TOP}- VOYAGER(Finnigan 公司, 美国)。快速旋流浓缩仪: TurboVap 500(Zymark 公司, 美国)。旋转蒸发器: RE- 52(上海亚东生化仪器厂)。组织捣碎机: 23BL79(WARING 公司, 美国)。高速均质器: ULTRA- TURRAX T25(IKA 公司, 德国)。

氯化钠、无水硫酸钠(650 e 灼烧 4 h, 放入干燥器中冷却备用)、丙酮、石油醚(沸程 40~ 60 e)、二氯甲烷、乙酸乙酯、甲苯, 所用试剂均为分析纯。117 种农药标准品, 分别购于国家标准物质中心、

收稿日期: 2003- 05- 19; 修回日期: 2004- 02- 27

基金项目: 国家十五攻关重大课题资助项目(2001BA804A11)

作者简介: 许 泓(1956-), 男, 江苏宜兴人, 高级工程师。

农业部环保中心、美国 ChemService 公司、日本关东化学公司、德国 Riedel- de- Han 公司和 Dr. Ehrenstorfer 公司。将标准品配成质量浓度为 1 g/L 的储备液, 根据实验要求, 再稀释成适当含量的标准品混合工作溶液。

1.2 实验方法

1.2.1 提取与净化 取 200 g 果蔬样品, 置于组织捣碎机中捣碎并充分混匀, 称取 10.0 g 样品于 100 mL 离心管中, 加入 25 mL @2 丙酮, 高速均质 2 min, 在 3 000 r/min 下离心 5 min, 合并两次上清液, 过滤至 250 mL 分液漏斗中。

分液漏斗中加入 20 mL 正己烷, 20 mL 二氯甲烷, 用力振摇 1 min, 将下层水相转移至另一分液漏斗中, 上层有机相移至具塞三角瓶中, 向装有水相的分液漏斗中加入 2 g NaCl, 用力振摇至 NaCl 基本溶解, 加 20 mL @2 二氯甲烷, 用力振摇 1 min, 将下层有机相合并于三角瓶中。向三角瓶中加入足够量的无水硫酸钠, 静置约 30 min。

将脱水后提取液, 经过滤转移至快速旋流仪的浓缩瓶中, 用 20 mL @2 二氯甲烷洗涤硫酸钠, 一并转移至浓缩瓶中。设定快速旋流仪水浴温度为 30 e、扇叶旋转速度为 4 000 r/min, 冷凝套内循环水温度控制在 5~ 10 e 之间, 在此条件下浓缩至 1 mL, 供 GC- MS 分析用。

1.2.2 GC- MS 设定 GC 条件: 色谱柱 DB35MS, 25 m@0.25 mm@0.25 Lm, 在分析柱与汽化室之间接 1 m 长的预柱; 初温 50 e, 以 20 e/min 升至 120 e, 再以 3 e/min 升至 280 e, 停留 12 min; 载气为高纯氮, 恒流方式 1 mL/min; 进样口温度 260 e; 接口温度 250 e; 不分流进样 1 min, 进样 2 L。

MS 条件: EI 方式, 电子能量 70 eV, 离子源温度 200 e, 检测电压 350 V, 全扫描检测质量范围 50~ 550 u, 单次扫描用时 0.45 s; 选择离子检测根据被测物的保留时间, 在对应的时间窗内设定特征离子, 单次扫描用时 0.1 s。溶剂延时 5 min。

1.2.3 测定 根据上述 GC、MS 条件, 先注入质量浓度约为 2 mg/L 被测农药混合标准溶液, 确定被测农药在总离子流图(TIC)上的 RT 值, 并设置或校准被测农药检测离子的时间窗。为保证足够的检测灵敏度, 同时改善一次分析对不能较好分离物质的检测, 设定两个保留时间窗扫描程序, 在每一个时间窗内少放几个选择离子, 将 TIC 上 RT 相同的被测物分别编入两个扫描程序时间窗内, 每个样品两次进样分析。注入被测物提取液, 在对应的时间窗内, 没有被测物特征离子或离子丰度比与理论值相差极大, 视为未检出。在对应的时间窗内检出被测物特征离子, 但特征离子间丰度比不符合文献规定^[6], 可采用不同的技术手段作进一步判断, 对有限个难分离农药确证时, 参照经典单一农药分析方法, 去除干扰物^[7]; 改善 GC 条件或更换不同极性的 GC 毛细管柱, 根据被测农药在不同色谱柱上的 RT 作辅助识别。在对应的时间窗内被测物特征离子全部检出, 经计算离子间丰度比符合文献规定, 基本可以判定结果呈阳性。必要时根据被测物性质可选用不同 GC 检测器作辅助鉴别和更准确的定量。被测农药可采用表 1 推荐的 GC 检测器进行分析。

表 1 检测 107 种农药方法的参考数据
Table 1 Reference data of 107 pesticides determined by the multiresidue method

Pesticide	Detector		m/z fragments	RRT			Recovery R/ %		RSD
	ECD	NPd		DB35	DB5	DB1701	Met1	Met2	
Accephate(乙酰甲胺磷)		++ +	94, 136*, 193	0.40	0.32	0.51	73.5	107.4	11.77
Alachrol(甲草胺)	+	+	160*, 188, 269	0.70	0.69	0.74	104.8	105.0	14.16
Aldrin(艾氏剂)	++ +	++	261, 263*, 265, 293, 327	0.72	0.75	0.70	97.1	108.4	3.40
Bendiocarb(恶虫威)	++	++	126, 151*, 166, 223	0.58	0.51	0.59	109.7	88.1	12.69
Bentazone(苯达松)		++	119*, 198, 240	0.88	0.82	0.98	103.4	70.2	2.59
A_666(甲_六六六)	++ +		181*, 183, 185, 219, 254	0.56	0.52	0.58	100.7	105.7	4.23
B_666(乙_六六六)	++ +		109*, 181, 183, 185	0.67	0.57	0.76	97.7	97.7	2.37
Lindane(C_666)(林丹)	++ +		181*, 183, 185, 219, 290	0.62	0.57	0.64	85.9	96.6	2.92
D_666(丁_六六六)	++ +		181*, 183, 185, 187, 219, 254	0.71	0.63	0.79	112.3	80.4	11.67
Bifenox(甲羧除草醚)	+	++	173, 310, 341*, 343	1.18	1.17	1.17	104.4	91.1	13.75
Bitertanol(双苯三唑醇)	++ +	++	112, 141, 170*, 337	1.28	1.30	1.27	107.9	82.5	4.72
Bpnc(仲丁威)		+	107, 121*, 207	0.47	0.45	0.53	102.4	105.1	3.11
Butamifos(丁胺磷)		+	200, 232, 286*	0.91	0.90	0.94	98.3	102.4	11.97
Butylate(丁草特)		+	57*, 146, 156, 174, 217	0.27	0.30	0.31	95.3	105.2	11.86
Captafol(敌菌丹)	++ +		79*, 149, 183, 313, 349	1.14	1.09	1.12	67.3	82.0	3.80
Captan(克菌丹)	++ +		79*, 149, 264, 299	0.91	0.84	0.90	71.3	84.1	3.34
Carbaryl(甲奈威)		++	115, 144*, 201	0.77	0.70	0.80	98.0	109.9	2.37

(续表 1)

Pesticide	Detector		m/z fragments	RRT			Recovery R / %		RSD
	ECD	NPD		DB35	DB5	DB1701	Met1	Met2	
Chinomethionat(杀螨猛)		++	174, 206, 234 [*]	0.91	0.86	0.84	98.1	94.3	4.57
Chlorfenvinphos(毒虫畏)		+++	267 [*] , 269, 323, 358	0.85	0.84	0.86	97.7	104.2	10.98
Chlorobenzilate(乙酯杀螨醇)	+++		111, 139, 251 [*] , 253, 255	0.97	0.98	0.97	100.6	94.9	2.13
Chlorpropham(氯苯胺灵)		+++	127 [*] , 129, 171, 213	0.50	0.49	0.56	106.8	88.7	4.23
Chlorpyrifos(毒死蜱)		+++	197 [*] , 199, 201, 314, 351	0.77	0.76	0.77	103.5	98.9	2.60
Cinclin N(瓜菊酯 N)	+		123 [*] , 150, 316	0.90	0.96	0.92	103.9	104.1	2.62
Cinclin O(瓜菊酯 O)	+		107 [*] , 121, 167, 360	1.16	1.21	1.17	106.9	89.7	2.19
Cylocydim(噻草酮)		+	178 [*] , 179, 251, 279	1.33	1.28	1.32	106.4	91.1	11.49
Cyfluthrin(百树得)	++		163 [*] , 165, 199, 206, 226	1.32	1.36	1.33	106.9	91.8	4.33
Cypermethrin(灭百可)	+++		163 [*] , 181, 415	1.34	1.38	1.33	108.3	90.2	12.85
Cyproconazole(环唑醇)		+	125, 139 [*] , 141, 222	0.98	0.96	1.03	100.4	91.3	10.97
DDD(滴滴滴)	+++		165, 235 [*] , 237	0.98	0.99	0.94	97.1	96.5	4.62
DDE(滴滴伊)	+++		246 [*] , 281, 318	0.91	0.92	0.88	99.1	99.0	2.02
o, pc-DDI(滴滴涕)	+++		165, 235 [*] , 237, 354	0.98	0.99	0.94	96.8	84.8	11.39
p, pc-DDI(滴滴涕)	+++		165, 235 [*] , 237, 354	1.04	1.05	1.01	106.0	99.6	12.00
Deltamethrin(溴氰菊酯)		+++	172, 181 [*] , 253	1.52	1.52	1.48	93.8	104.3	5.08
Demeton_methyl(甲基内吸磷)	+++		88 [*] , 109, 142, 230	0.51	0.46	0.54	97.2	89.5	3.62
Diazinon(二嗪磷)		+++	137, 179 [*] , 304	0.61	0.61	0.62	88.3	110.1	13.99
Dichlorofluand(苯氟磺胺)	+++		123 [*] , 224, 226, 228, 332	0.78	0.74	0.80	106.5	100.8	2.31
Dichlorvos(敌敌畏)	+++		109 [*] , 185, 220	0.20	0.19	0.25	108.6	108.1	19.41
Dicofol(三氯杀螨醇)		+++	139 [*] , 141, 251, 253	0.81	0.78	0.78	68.9	105.1	3.47
Dieldrin(狄氏剂)	++	+	79 [*] , 263, 277, 345, 380	0.92	0.92	0.89	109.5	107.5	10.70
Diethofencarb(敌粉威)	+		124 [*] , 225, 267	0.78	0.78	0.00	103.1	97.0	2.68
Difenoconazole(恶醚唑)	++	+++	265 [*] , 267, 269, 323	1.51	1.49	1.46	111.5	100.8	2.34
Diflufenican(敌莠氟芬)		+++	246, 266 [*] , 394	1.06	1.09	1.07	92.5	76.1	2.22
Dimethipin(噻节因)		f	54 [*] , 118, 124, 210	0.72	0.57	0.76	101.0	88.1	11.65
Dimethoate(乐果)		+	87 [*] , 125, 229	0.64	0.55	0.71	104.9	88.3	12.11
Dimethylvinphos(甲基毒虫畏)	+++		109 [*] , 295, 297, 299	0.81	0.77	0.82	100.2	107.9	5.26
Edifenphos(敌瘟磷)		+	109 [*] , 173, 201, 310	1.08	1.04	1.05	105.8	90.1	11.72
Endrin(异狄氏剂)		+	81 [*] , 263, 281, 345	0.96	0.95	0.92	89.6	107.9	4.19
EPN(苯硫磷)		++	157 [*] , 169, 185, 323	1.15	1.14	1.14	87.5	95.0	2.40
EPTC(丙草丹)		+++	86, 128 [*] , 189	0.24	0.24	0.27	101.5	89.9	3.92
Ethiofencarb(乙硫苯威)		+++	107 [*] , 168, 225	0.72	0.66	0.75	105.1	103.9	11.52
Ethion(乙硫磷)		+++	153, 231 [*] , 384	1.00	1.00	1.00	106.8	97.7	13.31
Ethoprophos(丙线磷)	++	+	126, 158 [*] , 200, 242	0.49	0.47	0.51	111.1	102.0	3.55
Etrinfos(乙噻硫磷)		+++	153, 181 [*] , 292	0.64	0.63	0.65	99.1	93.1	4.19
Fenarimol(氯苯嘧啶醇)		+++	139 [*] , 219, 251, 330	1.25	1.23	1.22	94.6	87.2	2.04
Fenitrothion(杀螨硫磷)		+++	125, 260, 277 [*]	0.77	0.73	0.80	102.4	99.8	12.97
Fensulfotthion(丰索磷)	+++		141, 293 [*] , 308	1.04	0.86	1.06	109.8	98.6	2.37
Fenthion(倍硫磷)		+	125, 153, 278 [*]	0.80	0.77	0.79	102.2	96.1	11.52
Fenvalerate(氰戊菊酯)	+		125, 167 [*] , 169, 419	1.42	1.45	1.40	106.3	102.0	5.71
Flusilazole(氟硅唑)	++		206, 233 [*] , 315	0.95	0.94	0.99	106.4	90.5	8.84
Flutolanil(氟罗托)	+++	+++	145, 173, 281, 323	0.92	0.92	0.99	74.9	79.1	3.31
Fluralinate(氟胺氰菊酯)	+++		181, 250 [*] , 252, 502	1.39	1.47	1.45	103.3	98.1	4.54
Folpet(灭菌丹)	+	+++	104, 260 [*] , 262, 295, 297	0.92	0.85	0.89	107.9	71.8	2.63
Heptachlor(七氯)	+++	+	100 [*] , 270, 272, 274, 372	0.67	0.69	0.66	107.5	84.0	8.42
Imazalil(益灭菌唑)		+++	41 [*] , 159, 173, 175, 215	0.94	0.91	0.95	108.0	102.2	5.45
Iprodione(异菌脲)		+	187 [*] , 189, 244, 314	1.13	1.13	1.16	103.3	103.4	11.82
Isofenphos(稻土磷)		++	58 [*] , 213, 255, 345	0.83	0.84	0.86	103.5	103.1	11.72
Isoprocarb(异丙威)		+	121 [*] , 136, 193	0.42	0.39	0.48	110.5	109.7	2.14
Jasmolin N(茉莉菊酯 N)		+++	123 [*] , 164, 330	0.95	1.02	0.97	108.9	89.9	2.73
Jasmolin O(茉莉菊酯 O)		+++	107, 163 [*] , 167, 374	1.20	1.26	1.21	67.6	104.9	2.02
Malathion(马拉硫磷)		+++	125, 173 [*] , 330	0.78	0.76	0.80	107.8	89.9	11.81
Methamidophos(甲胺磷)		+++	94 [*] , 110, 126, 141	0.23	0.19	0.31	105.1	98.7	3.29
Methidathion(杀扑磷)	+++		85 [*] , 125, 145, 302	0.92	0.86	0.91	109.0	105.0	11.91
Methiocarb(灭梭威)		+	153, 168 [*] , 225	0.78	0.74	0.80	111.0	110.1	9.14
Metolachlor(异丙甲草胺)	+	+++	162 [*] , 238, 240	0.76	0.75	0.79	104.2	103.0	3.43
Metribuzin(噻草酮)	+++		144, 198 [*] , 214	0.75	0.68	0.76	97.1	96.5	11.99
Myclobutanil(灭克落)		++	150, 179 [*] , 181, 288	0.98	0.94	1.03	88.8	108.2	11.71
Oxamyl(杀线威)	+++		72 [*] , 115, 145, 162	0.31	0.39	0.56	97.6	93.6	11.72
Paclobutrazol(多效唑)		+	125, 167, 236 [*]	0.89	0.88	0.95	105.8	90.0	5.41
Parathion(对硫磷)		+++	109, 137, 291 [*]	0.79	0.77	0.83	100	100.0	2.31
Parathion_methyl(甲基对硫磷)		+++	109 [*] , 125, 263	0.74	0.69	0.77	97.3	79.9	11.16
PCNB(五氯硝基苯)	+++		237 [*] , 249, 293, 295	0.60	0.56	0.59	85.4	104.6	3.82
Penconazole(配那唑)	++	++	159, 161 [*] , 248, 250, 251	0.84	0.83	0.87	106.3	110.4	3.05
Pendimethalin(二甲戊乐灵)		+	252 [*] , 253, 281	0.82	0.81	0.83	98.2	96.1	2.34
Permethrin(氯菊酯)	+++		163, 183 [*] , 390	1.26	1.30	1.21	102.3	92.9	2.55
Phenthoate(稻丰散)		+	125, 274 [*] , 320	0.87	0.84	0.87	92.6	78.1	11.65
Phorate(甲拌磷)		+++	75 [*] , 121, 231, 260	0.53	0.52	0.55	103.2	97.9	12.62
Pirimicarb(抗蚜威)		+++	166 [*] , 238, 239	0.70	0.65	0.70	108.3	104.9	4.04

(续表 1)

Pesticide	Detector		m/z fragments	RRT			Recovery R/%		RSD
	ECD	NPD		DB35	DB5	DB1701	Met1	Met2	
Pirimiphos_methyl(虫螨磷)		+++	276, <u>290*</u> , 305	0.74	0.73	0.75	100.8	98.1	11.94
Prochloraz(丙氯灵)	++	++	<u>70*</u> , <u>180</u> , 308, 310	1.30	1.31	1.31	98.4	103.7	2.55
Propiconazole(氧环三宝)		++	<u>173*</u> , <u>175</u> , 259, 261	1.05	1.05	1.05	111.1	90.3	6.78
PyrethrinN(除虫菊酯N)	+		<u>123*</u> , 162, 328	0.97	1.02	0.99	99.4	89.8	3.25
PyrethrinO(除虫菊酯O)	+		<u>133*</u> , 160, 167, 372	1.22	1.27	1.23	101.2	106.1	5.13
PyrifenoX(啉斑脒)	+	+++	<u>187*</u> , <u>262*</u> , 264, 294	0.89	0.83	0.83	102.3	110.4	4.60
Pyridaben(达螨酮)	++		<u>147*</u> , <u>309</u> , 364	1.28	1.31	1.24	106.5	92.2	3.90
Quizalofop_ethyl(喹禾灵)		+	<u>163</u> , <u>299*</u> , 301, 372	1.37	1.39	1.31	107.7	97.4	4.62
Sethoxydim(稀禾啉)		+	<u>149</u> , <u>178*</u> , 191, 219	1.11	1.09	1.14	110.9	96.1	11.61
Tebuconazole(立克秀)		++	<u>125*</u> , <u>127</u> , 163, 250	1.08	1.08	1.12	106.8	99.1	11.94
Terbacil(特氯啉)		+	<u>161*</u> , 162, 164, 216	0.70	0.64	0.79	111.8	97.1	1.33
Terbufos(叔丁硫磷)		+	<u>153</u> , <u>231*</u> , 288	0.59	0.59	0.61	84.8	100.4	11.67
Thiobencarb(杀草丹)		++	<u>100*</u> , <u>125</u> , 127, 257	0.78	0.76	0.76	97	95.5	11.74
Thiometon(二甲硫吸磷)	+++		<u>88*</u> , <u>125</u> , 169, 246	0.57	0.53	0.58	101.7	90.5	4.76
Tolclophos_methyl(甲基托氯磷)		+++	<u>125</u> , <u>265*</u> , 267, 269	0.73	0.69	0.72	102.5	106.0	11.52
Triadimenol(三唑醇)	+++	+++	<u>112*</u> , <u>128</u> , 130, 168	0.86	0.86	0.91	109.3	73.4	5.37
Trichlorfon(敌百虫)		+++	<u>109*</u> , 185, 220	0.38	0.33	0.46	82.5	69.1	3.88
Triflumizole(特富灵)		+	<u>73*</u> , <u>206</u> , <u>278</u> , 287, 345	0.84	0.86	0.91	110.9	107.5	11.62
Trifluralin(三氟草灵)		+	<u>264</u> , <u>306*</u> , 335	0.45	0.50	0.56	100.6	107.0	14.95
Vamidothion(蚜灭多)		+++	<u>87*</u> , 109, <u>145</u> , 287	0.96	0.89	1.00	109.5	89.0	8.45

注: a. + 多表示响应强; b. 相对保留时间值(RRT)相对乙硫磷值; c. Met1. 为本文采用方法, Met2. 为参考文献[9]方法。添加标准浓度 1 mg/L; d. 带下划线的数字表示初筛所选离子; e. 带* 的数字表示基峰; f. 噻节因可用 FPD S 滤光片检测。
Notes: a. The more + signs, the more intensive the response is; b. RRT is the ratio retention time of the pesticide to the RT of Ethion; c. Met1 is the method used in this article, whereas Met2 is the method used in the reference[9]; The concentration of the standard added is 1 mg/L; d. The underlined numbers are the m/z of selected ions during initial screening e. The number with* is the m/z of the base peak; f. Dimethipin was detected by PFD with an S light filter.

2 结果与讨论

2.1 毛细管色谱柱的选择

GC- MS 法用于农残检测常采用 EI- SIR 方式, 检测灵敏度提高, 但 MS 确证能力下降。为解决这一问题, 建议更换不同极性色谱柱, 根据保留时间做辅助性鉴别^[5]。本研究对比了 3 种 GC- MS 农残分析常用的不同极性毛细管色谱柱, 其相对 RT 结果见表 1。由表 1 可以看出, 任何一种色谱柱都不能得到全部 107 种农药的完全分离。实际检测工作中 107 种农药同时被检出的可能性是不存在的^[8], 只要在某一色谱柱上的难分离对在另一色谱柱上能分开即可。

2.2 试样前处理方法的比较以及对检测结果的影响

大部分果蔬属高水分、低脂肪性样品, 样品基体组成相对简单。试验对比了用本文方法和更简单的乙酸乙酯提取后直接浓缩分析的方法^[9], 添加回收率结果见表 1。乙酸乙酯法更简单, 添加回收率亦稍好于前者。但该方法未经任何净化, 除一般浅色蔬菜外, 分析其它成分相对复杂的样品时, 对仪器的污染程度也会增大。为保证仪器在相对长的工作时间内拥有较好的稳定性和可靠性, 推荐采用本文方法。即使这样, 由于方法也仅仅是采用了简单的净化方式, 经日常实验证明, 检测 50~ 100 个样品就需要清洗汽化室的玻璃衬管, 检测 300~ 500 个样品就需更换预柱, 或者将分析柱头切去 30~ 50 cm。

本研究最初选择了 117 种农药进行测试, 但有 10 种农药因易分解、响应值低、亲水性较强回收率达不到限量或农残分析规定的指标而从本研究中剔除^[1, 10]。这些农药有: 氨二唑、麦草畏、戊菌隆、氰草津、双甲脒、草甘膦、草胺膦、匹唑酚、烯菌灵、烯虫酯。

由于多农残分析被测农药沸点范围宽, 采用传统的旋转蒸发器进行浓缩操作易造成低沸点的农药丢失。本试验采用快速旋流浓缩仪, 较好地解决了这一问题。但旋转蒸发器浓缩试样的时间比快速旋流浓缩仪用时要短。在日常检验工作中, 若被测农药沸点不是很低时, 仍可使用旋转蒸发器。

2.3 MS 操作条件的选择

2.3.1 初筛检测离子的选择 采用 GC- MS 法对多种农药残留进行初筛检测的原则是不漏检被测

物。一般规定色谱(也包括 GC-MS 的 TIC)的检出限为信号与噪声的峰高比 3, 即: $S/N=3^{[11]}$ 。根据这一原则, 农残分析若采用 GC-MS 的全扫描方式, 大部分被测农药的检出限(LOD)都达不到卫生标准规定的残留限量要求。为满足 LOD 要求, GC-MS 农残分析通常采用 SIR 方式。由 SIR 的检测原理可知, 选择的离子越少, 其检出限越低。已有文献报道, 在一个果蔬被测样品中的农药种类最多不超过 10 个, 且小于 5 种的占 95%^[8]。经初筛将那些根本看不到或其检出量远小于限量指标的被测农药排除, 做合格处理。而重点对那些有疑问的农药再做进一步分析鉴别。因此, 第一组快速筛选监测离子仅选择 1、2 个离子。其原则是, 被测农药基峰为分子离子峰或对被测物的鉴别很有价值的特征碎片离子峰, 且质荷比(m/z)大于 100 的, 取 1 个离子。而被测农药碎片离子峰特征性较差的择取 2 个离子, 且其中必有 1 个 m/z 大于 100。本研究中被测农药所选离子见表 1。初筛法的 LOD 全部低于残留限量的规定, 基本保证被测农药不会被漏检。

2.3.2 确证检测离子的选择 在得到 1 个较好的色谱分离峰的前提下, 用 MS 对被测农药进行准确性, 最好采用 EI 全扫描方式, 理论上只有获得被测物完整的 EI 全扫描质谱图, 并与标准物的 EI 全扫描质谱图或 NIST 谱库进行比较后, 才能较为准确地进行判定。但当被测物含量较低时, 应用 EI 全扫描方式不易获得被测物的 TIC 图和提取离子的质量色谱图。农残检测属目标物分析, 目前 GC-MS 分析通常采用灵敏度较高的 EI-SIR 多离子方式进行确证。这时要获得一个准确的确证结果, 被测农药应同时满足 GC-MS 分析时自身的 3 个特性, 即: 色谱分离提供的离子流模拟色谱峰保留时间值; 质谱扫描提供的质荷比以及离子间的丰度比^[6]。根据欧盟权威残留物监控实验室的 5 分析质量控制 6(AQC)和 5 标准操作程序 6(SOP)的规定, 确定了本研究所采用的确证分析基本原则: 根据物质特性和所要求的检出限, 至少选择 3 个以上监测离子; 所有选择离子应在分析中同时出现; 检出物质与标准物质的色谱图 RT 应一致; 所选择离子峰之间丰度比变化的最大允差应符合规定要求^[6]。只有满足上述各项原则, 才能对检出的农药予以较准确的确证。用 3 个选择离子确证是最低要求, 准确可靠的确证应选 6~8 个离子与标准物质的质谱图比对有较满意的匹配度^[12], 并且离子丰度比变化允差应符合文献规定, 这时可获得一个置信度较好的确证结果。本实验 EI-SIR 方式确证残留农药所选择的离子在初筛检测选择离子的基础上, 增加选择 2~3 个离子, 见表 1。其原则是: m/z 尽可能大, 离子丰度尽可能强; 若含有 Cl、Br 等元素, 应尽可能选同位素特征离子组。

采用 SIR 方式确证时, 由于仅仅选择了几个有代表性的离子, 其确证可靠性相对下降。因而被测物 TIC 的 RT 准确性和离子间丰度比的符合性对正确判断检出物显得尤为重要。在实验研究中发现, 随着检出物含量水平的降低, 其相对离子丰度允差的变动性也随之增大^[9]。当 $S/N \setminus 20$ 时, 所有被测物的质谱碎片离子间丰度比均能符合规定。结果表明, 当检出物的响应信号达到 $S/N \setminus 10$ 时, 所得到的 GC-MS 鉴别确证结果较为可靠。

3 结 论

本研究建立了果蔬中 107 种农药残留 GC-MS 快速筛选、确证及定量的系统分析方法。对 107 种农药应用同一的提取、净化及 GC-MS 测定程序, 提高了检测效率。方法具有同时进行快速筛选和准确确证能力。在研究中, 对 107 种农药应用不同的试样前处理操作进行了试验; 对被测组分在不同极性色谱柱上的保留时间进行了考察; 确定了最佳的 GC-MS 检测方式及应用 EI-SIR 方式检测时 107 种农药的选择离子; 对检测物在不同的 S/N 水平时, 选择离子间丰度比与标准的符合性进行了实验及评价。通过实验证明, 本方法对 107 种农药添加回收率及精密度实验均符合残留农药分析的规定。各农药的 LOD 也满足国家标准及对日出口的最大残留限量要求。

参考文献:

- [1] 田克智译. 日本厚生省发布最新农药参量标准[S]. 2001. 1- 88
- [2] 中国标准出版社第一编辑室. 农药残留国家标准汇编[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999. 3- 185.
- [3] Association of Official Analytical Chemists. AOAC 15th[M]. Gaithersburg: The Scientific Association Dedicated to Analytical Excellence, 1999. 326- 327.

自组装膜(SAMs)的方法固定抗原,灵敏度高,适用范围广。不仅具有临床应用价值,并且提供了一种直接研究免疫反应的非标记方法。

参考文献:

- [1] 谈珉,潘学工,曹之舫,等. 梅毒螺旋体特异抗原 P15、P47 的克隆表达和临床应用[J]. 第二军医大学学报, 2001, 22(12): 1163- 1165.
- [2] 孙嵘嵘,孙皓,鲁润铭,等. 梅毒螺旋体抗原基因的克隆、表达及其在临床检验中的应用[J]. 中华微生物学和免疫学杂志, 2000, 20(2): 175- 178.
- [3] 高志贤,张超,晁福寰,等. 用于液相中检测的压电免疫传感器研究[J]. 分析测试学报, 1999, 18(3): 8- 11.
- [4] 司士辉,陈寒芳,陈昕,等. 抗体固载于电聚合物膜的压电免疫型细菌传感器[J]. 分析测试学报, 2002, 21(5): 33- 35.
- [5] FUNG Y, WONG Y. Self_assembled monolayers as the coating in a quartz piezoelectric crystal immunosensor to detect Salmonella in aqueous solution[J]. Anal Chem, 2001, 73: 5302- 5309.
- [6] SAKAI G, TAKAHIRO S, TAIZO U, et al. Selective and repeatable detection of human serum albumin by using piezoelectric immunosensor[J]. Sensors and Actuators B, 1995, 24- 25: 134- 135.
- [7] CHU X, LIN Z, SHEN G, et al. Piezoelectric immunosensor for the detection of immunoglobulin M[J]. Analyst, 1995, 120: 2829- 2832.
- [8] KABAT E. Structural concepts in immunology and immunochemistry[M]. New York: Holt, Rhinehart and Winston Publishing Company, 1976.

(上接第 38 页)

- [4] 胡小钟,储晓刚,余建新,等. 气相色谱- 质谱法快速筛选测定浓缩苹果汁中 105 种农药残留量[J]. 分析测试学报, 2003, 22(6): 26- 31.
- [5] CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION, PESTICIDE RESIDUES IN FOOD. Methods of analysis and sampling, second edition[M]. Rome: the Secretariat of the Joint FAO/WHO Food Standards Programme, 2000, Vol. 2A, Part 1: 43- 47.
- [6] 许泓,林安清. 确证残留农药的气相色谱- 质谱法[J]. 分析测试学报, 2002, 21(增刊): 172- 173.
- [7] U. S. FDA. Pesticide analytical manual[M]. U. S. A : National Technical Information Service, 1991, Vol. 2.
- [8] HOFF G, ZOONEN P. Trace analysis of pesticides by gas chromatography[J]. J Chromatogr, A, 1999, 843: 301- 322.
- [9] SN 0334- 95, 出口水果和蔬菜中 22 种有机磷农药多残留检验方法[S].
- [10] N T 0005- 1996, 出口商品种农药、兽药残留及生物毒素检验方法标准编写的基本规定[S].
- [11] The European Commission. COMMISSION DECISION of 12 August 2002 implementing Council Directive 96/ 23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results[J]. Official Journal of the European Communities, 2002, L221: 8- 36.
- [12] KIJAK P. Confirmation of Chloramphenicol Residues in Bovine Milk by GC/MS[J]. J AOAC Int, 1994, 77(1): 34- 40.