

# GC-MS 法分析蔬菜、水果、食用菌中嘧霉胺等 4 种农药残留及基质效应探讨

易盛国 侯 雪 杨晓凤 韩 梅

(四川省农业科学院分析测试中心, 四川 成都 610066)

**摘 要** 建立了 GC-MS 法同时测定蔬菜、水果、食用菌中嘧霉胺、氟虫腈、啶螨灵、苯醚甲环唑 4 种农药残留的方法。农药经过乙腈提取, NH<sub>2</sub>/Carbon 复合固相萃取小柱净化, HP-5MS (30m×0.25mm×0.25 μm) 弹性石英毛细管柱分离后, 用 GC-MS 选择离子模式进行测定及基质匹配标准溶液外标法校准。农药在 0.10 mg/kg 的添加水平时, 4 种农药的回收率为 87.2%~108.7%, RSD (n=5) 为 2.2%~6.9%, 检出限为 2.6~14.9 μg/kg。方法适用于蔬菜、水果、食用菌中多种农药残留的测定要求。

**关键词** GC-MS; 农药残留; 基质效应

**中图分类号** O657.7

## Determination of 4 Pesticides Residues Included Pyrimethanil in Vegetables, Fruits and Edible Mushrooms by GC/MS and Discussion of Matrix Effects

Yi Shengguo, Hou Xue, Yang Xiaofeng, Han Mei

(Center of Analysis and Testing, Sichuan Academy of Agricultural Science, Sichuan Chengdu 610066, China)

**Abstract** A method based on GC/MS was developed to detect 4 pesticides residues included pyrimethanil, fipronil, pyridaben and difenoconazole in vegetables, fruits and edible mushrooms. Pesticides were extracted with acetonitrile, were cleaned up by an NH<sub>2</sub>/CARBON SPE column, were separated on a capillary column (HP-5MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm), then were determined with GC/MS/SIM and were quantified by extend method of matrix-matched calibration standard. The recoveries of 4 pesticides were in the range of 87.2%~108.7% with RSD (n=5) of 2.2%~6.9% at the spiked level of 0.10 mg/kg, and the limit of detection were 2.6 μg/kg~14.9 μg/kg. This method is suitable for the detection of multi-pesticide residues in vegetable, fruit and edible mushroom.

**Key words** GC/MS; Pesticides residues; Matrix effects

为全面加强农产品质量安全监管,提高我国农产品质量安全水平,农业部自 2002 年起对全国 37 个城市的农产品中农药污染开展例行监测工作。嘧霉胺、氟虫腈、啶螨灵、苯醚甲环唑是 2010 年例行监测工作新增加的项目,目前针对这 4 种农药检测报道的较少。质谱作为通用型检测器已被越来越多地应用于农残检测中<sup>[1]</sup>,本文采用 GC/MS 选择离子模式 (SIM) 进行测定,能够准确对农药定性,避免假阳性,提高了工作效率;并探讨了 GC/MS/SIM 进行这 4 种农残时遇到的基质增强效应,采用基质标准校正定量分析方法减小基质效应造成的误差。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与试剂

Agilent 6890N-5973N GC/MSD 气相色谱 /

质谱联用仪;德国 IKA 高速匀浆机;瑞士 B CHI 旋转蒸发器;VARIAN 公司 NH<sub>2</sub>/Carbon 固相萃取小柱。

乙腈、甲苯、正己烷均为色谱纯;氯化钠为分析纯。

### 1.2 样品处理

#### 1.2.1 样品提取

称取试样 25g(准确至 0.01g)于 150 mL 烧杯中,加乙腈 50.0mL,高速匀浆 2min 后过滤,滤液收集到装有 7g 氯化钠的 100mL 具塞量筒中,充分振摇,静置分层,取上层有机相 10.0mL 于 100 mL 梨形瓶中,减压浓缩至 2~3 mL,备用。

#### 1.2.2 样品净化

将 NH<sub>2</sub>/Carbon 固相萃取小柱用 5 mL 乙腈 + 甲苯 (3+1) 预淋洗。当溶剂液面到达柱吸附层表面

收稿日期: 2010-12-06

作者简介: 易盛国 (1955-), 男, 四川成都人, 副研究员, 主要从事食品中农药残留分析

时,立即加入上述待净化溶液,用 100 mL 梨形瓶接收洗脱液。用 10 mL 乙腈 + 甲苯 (3+1) 冲洗梨形瓶后淋洗 NH<sub>2</sub>/Carbon 固相萃取小柱。将盛有淋洗液的梨形瓶减压浓缩至近干,用正己烷溶解并定容至 5.0 mL,过 0.2 μm 滤膜,待测。

### 1.3 仪器条件

#### 1.3.1 色谱条件

HP-5MS 石英毛细管柱 (30m × 0.25mm × 0.25 μm); 进样方式采用溶剂排除模式 (PTV); 程序升温: 始温 50℃, 保持 1min, 以 720℃ /min 升至 280℃, 恒温 5min, 再以 20℃ /min 降至 60℃, 恒温 1min; 柱温采用程序升温: 始温 50℃, 恒温 3min, 以 25℃ /min 升至 200℃, 再以 10℃ /min 升至 280℃ (恒温 10min); 载气为高纯 He, 恒流 1.0mL/min; 农药混合标准溶液浓度为 0.10 μg/mL, 进样量 10 μL。

#### 1.3.2 质谱条件

离化方式 EI; 离化能量 70 eV; 传输线温度 280℃; 离子源温度 230℃; 四极杆温度 150℃; 采集方式: 选择离子监测 (SIM); 质量范围 50 ~ 550 m/z; 溶剂延迟: 6 min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SPE 净化淋洗液淋洗体积的选择

啉霉胺、氟虫腈、哒螨灵、苯醚甲环唑 4 种农药混合标准溶液上样于 NH<sub>2</sub>/Carbon 固相萃取小柱, 25 mL 乙腈 + 甲苯 (3+1) 分段淋洗, 每 5 mL 收集 1 段淋洗液, 进行气相色谱 / 质谱分析, 结果如表 1。可见, 当淋洗体积为 10mL 时, 啉霉胺、氟虫腈、哒螨灵、苯醚甲环唑的回收率均达到 98% 以上, 已符合检测要求。

表 1 淋洗液不同淋洗段的回收率数据

| 淋洗段 / mL | 啉霉胺    | 氟虫腈    | 哒螨灵    | 苯醚甲环唑  |
|----------|--------|--------|--------|--------|
| 0~5      | 95.7 % | 99.6 % | 99.5 % | 96.4 % |
| 5~10     | 3.9 %  | 0.4 %  | 0.5 %  | 2.7 %  |
| 10~15    | 0.4 %  | ND     | ND     | 0.9 %  |
| 15~20    | 0.1 %  | ND     | ND     | 0.3 %  |
| 20~25    | ND     | ND     | ND     | ND     |

\* ND 为未检出

### 2.2 GC/MS 测定条件的选择

对啉霉胺、氟虫腈、哒螨灵、苯醚甲环唑 4 种农药混合标准溶液进行气相色谱 / 质谱全扫描测定, 得到每一种农药的保留时间和质谱图 (详见表 2、图 1), 然后再根据保留时间和质谱图, 确定其在气相色谱 / 质谱选择离子扫描中的监测离子和采集时间。

表 2 4 种农药的气相色谱 / 质谱选择离子扫描监测表

| 化合物   | 分子式   | 分子量 | 保留时间/min     | 监测离子 / (m/z)                |
|-------|---|-----|--------------|-----------------------------|
| 啉霉胺   | C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub>                                  | 199 | 11.26        | 198 <sup>+</sup> , 199, 200 |
| 氟虫腈   | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>4</sub> OS | 436 | 13.22        | 351, 367*, 369              |
| 哒螨灵   | C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>2</sub> OS                             | 364 | 18.14        | 147 <sup>+</sup> , 309, 364 |
| 苯醚甲环唑 | C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>   | 405 | 21.43, 21.57 | 265 <sup>+</sup> , 323, 325 |

注: 带 \* 离子为目标离子

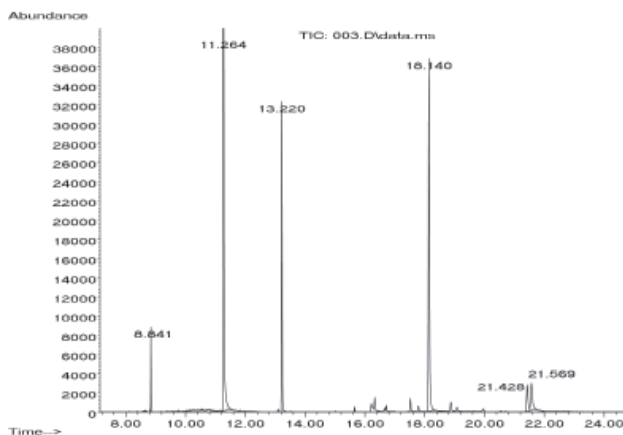


图 1 豇豆中 4 种农药的气相色谱 / 质谱选择离子扫描 TIC 图

### 2.3 基质效应的影响

基质效应是农药残留分析中的普遍问题, 一般指样品中除待测物以外的其它基质成分对待测物测定值的影响<sup>[1,2]</sup>, 同一种农药在不同基质中有不同的响应强度。本试验研究了啉霉胺、氟虫腈、哒螨灵、苯醚甲环唑 4 种农药残留在蔬菜、水果、食用菌基质中的响应情况。以基质标样对试剂标样的比值为相对响应强度, 得到四种农药在豇豆、黄瓜、芹菜、草莓及香菇中的相对响应强度百分比, 如图 2 所示。

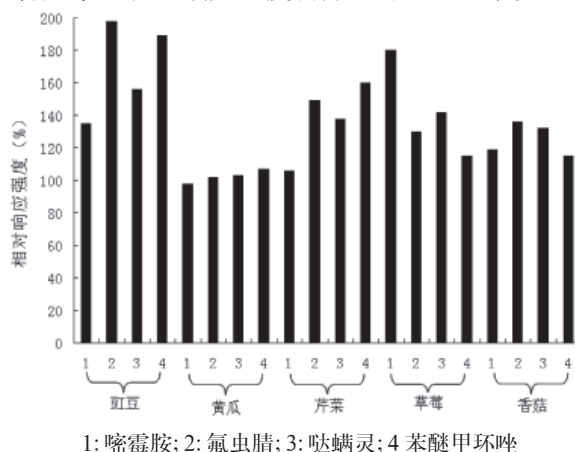


图 2 4 种农药残留在试剂空白及蔬菜、水果、食用菌基质中的响应情况

实验结果表明: (1) 4 种农药在不同基质中均存在不同程度的基质增强效应, 这是由于啉霉胺、氟虫腈、哒螨灵、苯醚甲环唑 (4 种化合物结构式见图 3) 结构中均含有 -N =, 一般认为, 含有 P=O、-O -

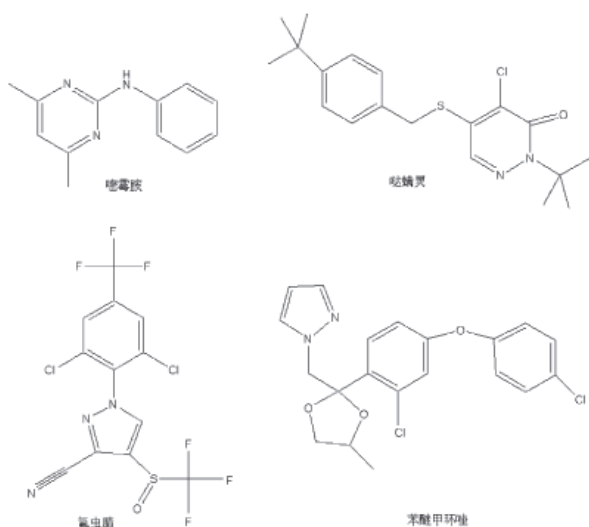


图3 4种农药的化学结构式

CO-NH-、-OH、-N=、R-NH-、-NH-CO-NH-等功能基团或特征结构的化合物(如有机磷酸酯、羟基、咪唑、氨基化合物等)基质增强效应比较明显<sup>[3,4]</sup>。(2) 4种农药在豇豆、芹菜、草莓、香

菇基质中表现较强的基质增强效应,而在黄瓜中基质增强效应相对较弱;就单个农药而言,嘧霉胺在草莓基质中基质效应较强;氟虫腈、哒螨灵、苯醚甲环唑在豇豆基质中基质效应较强,这可能是不同的基质化学环境不同,农药与不同基质之间的作用效果不同造成的。

解决基质效应最常用的方法是配制不含农药的空白基质匹配标准溶液,用基质标样校正样品,可以同等程度地补偿标准溶液和样品溶液中农药的响应<sup>[4]</sup>,从而提高检测结果的准确性。

## 2.4 方法的准确度、精密度及检出限

在蔬菜、水果、食用菌样品中添加0.10 mg/kg农药标准品,以三倍信噪比计算方法的检出限,检出限为2.6 ~ 14.9 μg/kg;以基质匹配标准溶液校正样品,4种农药的平均回收率为87.2% ~ 108.7%,RSD为2.2% ~ 6.9%(见表3)。

表3 方法的检出限、回收率和相对标准偏差(n=5)

| 种类 | 嘧霉胺     |         |             | 氟虫腈     |         |             | 哒螨灵     |         |             | 苯醚甲环唑   |         |             |
|----|---------|---------|-------------|---------|---------|-------------|---------|---------|-------------|---------|---------|-------------|
|    | 回收率 (%) | RSD (%) | 检出限 (μg/kg) | 回收率 (%) | RSD (%) | 检出限 (μg/kg) | 回收率 (%) | RSD (%) | 检出限 (μg/kg) | 回收率 (%) | RSD (%) | 检出限 (μg/kg) |
| 豇豆 | 103.3   | 3.3     | 2.6         | 102.9   | 5.2     | 4.8         | 100.5   | 4.8     | 5.1         | 108.7   | 6.6     | 11.0        |
| 黄瓜 | 100.4   | 3.9     | 2.9         | 99.8    | 5.1     | 5.6         | 90.4    | 5.5     | 5.8         | 91.3    | 5.3     | 14.9        |
| 芹菜 | 98.8    | 2.2     | 3.2         | 100.3   | 3.5     | 5.2         | 103.2   | 3.9     | 5.8         | 92.8    | 6.3     | 10.8        |
| 草莓 | 96.1    | 3.6     | 2.9         | 102.4   | 4.2     | 4.7         | 98.5    | 5.3     | 5.1         | 87.2    | 6.9     | 10.4        |
| 香菇 | 100.8   | 3.5     | 3.1         | 99.4    | 5.1     | 4.5         | 91.3    | 5.2     | 4.3         | 89.7    | 6.8     | 9.9         |

## 3 结论

采用基质匹配标准溶液测定蔬菜、水果、食用菌中嘧霉胺、氟虫腈、哒螨灵、苯醚甲环唑4种农药组分,有效减少了基质效应的影响;利用GC-MS选择离子模式进行测定,方法快速、简单、准确。

## 参考文献

[1] 张翠芬,宋文斌,代英成等. 加速溶剂萃取-固相萃取-气相色谱法测定稻草中多种有机氯农药残留[J]. 现代科学仪器, 2008, 5 (10): 66-69

- [2] Egea González F J, Hernández Torres M E and Almansa López E etc. Matrix-effects of vegetable commodities in electron-capture detection applied to pesticide multi-residue analysis[J]. Journal of Chromatography A, 2002, 966 (1): 155-165
- [3] Colin F P. Matrix-induced response enhancement in pesticide residue analysis by gas chromatography[J]. Journal of Chromatogr A, 2007, 1158 (1-2): 241-250.
- [4] 黄宝勇,欧阳喜辉,潘灿平. 色谱法测定农产品中农药残留时的基质效应[J]. 农药学报, 2005, 7 (4): 299-305
- [5] 贺利民,刘祥国,曾振灵. 气相色谱分析农药残留的基质效应及其解决方法[J]. 色谱, 2008, 26 (1): 98-104