

GC - MS 法同时测定食品风险监测样品中的农残

沈平,彭进,谢朝梅,谢燕湘,谢敏

(湖南省常德市疾病预防控制中心,湖南常德 415000)

摘要 目的: 建立同时检测食品安全风险监测样品中的农残的 GC—MS 法,农残包括有机磷类 9 种、有机氯类 1 种、氨基甲酸酯类 3 种、拟除虫菊酯类 4 种。方法: 样品中所含农药残留用乙腈一并提取,浓缩至近干,经丙酮和二氯甲烷混合液溶解,无水 Na₂SO₄ 脱水,过 Carb/NH₂ 柱、硅镁柱净化,浓缩后用 GC - MS 法测定。结果: 有机磷农药最低检出浓度为 0.01 mg/L ~ 0.05 mg/L,有机氯为 0.005 mg/L,氨基甲酸酯类为 0.03 mg/L,拟除虫菊酯为 0.005 mg/L ~ 0.01 mg/L,标准曲线 *r* 值均 ≥ 0.995,加标回收率为 67.6% ~ 108.3%,*RSD* 为 2.5% ~ 8.3%。结论: 该法能将 2011 年食品安全风险监测所有的农残类项目在同一色谱及质谱条件下检测,能实现良好的分离,定性定量准确、灵敏、重现性良好,可用于实际样品检测分析。

关键词 食品安全风险监测; 有机磷; 有机氯; GC/MS
中图分类号 O657.63 **文献标识码** A **文章编号** 1004 - 8685(2011) 09 - 2149 - 03

Simultaneous determination of pesticide residues in food safety risk monitoring in 2011 by gas chromatography - mass spectrometry

SHEN Ping, PENG Jin, XIE Chao - mei, XIE Yan - xiang, XIE Min
(Changde Center for Disease Control and Prevention, Changde 415000, China)

[Abstract] **Objective:** To establish a gas chromatography - mass spectrometric method for simultaneous determination of pesticide residues in food safety risk monitoring samples. The pesticides include 9 kinds of organophosphorus, 1 kind of organochlorine pesticides, 3 kinds of carbamates and 4 kinds of pyrethroids. **Methods:** Samples were extracted using acetonitrile and then rotary evaporated to nearly dryness, the concentrated extract was dissolved with acetone and methylene chloride mixture and dehydrated with anhydrous Na₂SO₄ and finally purified with Carb/NH₂ column and silicon magnesium column, the purified solution was concentrated before analyzed by GC. MS. **Results:** The results showed that the detection limit was 0.01 mg/L ~ 0.05 mg/L for organophosphorus, 0.005 mg/L for organochlorines, 0.03 mg/L for carbomates and 0.005 mg/L ~ 0.01 mg/L for pyrethroids. The linear coefficient was ≥ 0.995 with recoveries of 67.6% ~ 108.3%, and the *RSD* was 2.5% ~ 8.3%. **Conclusion:** This method is able to determine all pesticide residues in food safety risk monitoring samples in 2011 at the same chromatographic and mass spectrometric conditions, and the method is sensitive and reproducible with high accuracy and precision, which can be used in the actual testing analysis.

[Key words] Food safety risk monitoring; Organophosphorus; Organochlorine; GC/MS

食品安全直接影响人的健康,随着近几年来食品安全事件的频繁发生,食品安全风险监测已被国家列入重点项目,是关系国计民生和子孙后代长运利益的大事。根据《2011 年国家食品安全风险监测计划》要求,包含 4 大类的共 17 种农药残留是食品安全风险监测的主要对象之一。农药残留是环境中常见的污染物,某些成分还具有致癌、致畸及致突变效应,对生物降解、光解和化学分解作用有较强的抵抗能力,可以在环境中长期存在^[1],其危害程度不言而喻。人类在工农业生产和日常生活中广泛使用农药易导致食品中含有大量的农药残留,在我国,有机氯农药虽然已经被明令禁用多年,但由于这类农药脂溶性高,化学性质稳定难于降解,易在自然环境中

迁移与富集,其残留量同样不可忽视^[2]。由于农药品种较多,结构复杂,化学性质差别大,所以在提取时方法不一,检测时方法繁杂,使用仪器品种繁多。目前农残检测常见方法有机磷类的为 GC - FPD^[3],有机氯类和除虫菊酯类的为 GC - ECD^[4,5],氨基甲酸酯类为 LC - MS^[6,7]。本文将蔬菜和水果中的 17 种农药残留一并提取,并用同一色谱及质谱条件进行检测,提高了检测效率,缩短了检测时间,节省了大量人力物力,为食品安全风险监测农残类项目的检测提供良好方法。

1 材料与方法 1.1 仪器设备

GCMS - QP2010 Plus 及 AOC - 20i + s 自动进样器,日本 SHIMADZU; RE - 52AA 型旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂; SHZ - D(III) 型循环水式真空泵,武汉科尔仪器设备有限公司; HPD - 25 型固相萃取装置带无油真空泵; TTL - DC 型多功

基金项目 2011 年常德市科技局重点项目(2011SK03)
作者简介 沈平(1982 -),男,本科,检验师,主要从事理化检验工作。

能氮吹仪,北京同泰联科技发展设备有限公司; KQ-250DE 型数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司; VORTEX QL-902 型混匀器,上海市其林贝尔仪器厂; MJ-30BH01A 手持搅拌匀浆机,广东 Midea 精品电器制造有限公司; Research Roo I-50 及 ELGA-Lc134 纯水器; 芬兰 DragonMED 移液器,上海肯强仪器有限公司。

1.2 材料试剂

乙腈,色谱纯,天津市纵横兴工贸有限公司化学试剂分公司; 正己烷、石油醚、丙酮、二氯甲烷、乙酸乙酯均为色谱纯,天津福晨化学试剂厂; 光复 Reagent 优级纯无水 Na_2SO_4 和 NaCl ; C18 系列 Carb/NH₂ 柱及硅镁柱,杭州福裕科技服务有限公司; 德国 MEMBRANA 公司 0.45 μm 有机滤膜; 4 大类共 17 种农药标准浓度均为 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$,农业部环境保护科研检测所提供。

1.3 样品制备与提取

1.3.1 取样 取 100 g 样品,样品无需洗涤,去掉非食用部分,初步切碎,然后转入匀浆机中打碎混匀,制成试样,盛于一次性水杯中(匀浆机刀片及砧板和菜刀应先用自来水洗净,无水乙醇润洗后电吹风吹干)。

1.3.2 提取 称取以上试样 30 g 于 150 ml 烧杯中(称样时要将样品混匀,水分较多的样品,取样时固体和液体部分都应取到),加入 60 ml 乙腈,用玻璃棒充分搅拌,超声 1 min,连接好抽滤装置,抽滤瓶和真空泵之间接好安全瓶,布氏漏斗中放入一张定量滤纸,大小和布氏漏斗相匹配。将以上试样倒入布氏漏斗中抽滤(不能掉入样品残渣到滤液中,残渣无需洗涤),将滤液转入 100 ml 事先放入 10 g NaCl 的具塞量筒中,剧烈震荡,静置分层。取 75 mm 口径漏斗,铺上一张 12.5 cm 滤纸,并装入约 50 g 经烘烤过(650℃,4 h)的无水 Na_2SO_4 。取约 5 ml 乙腈先润湿无水 Na_2SO_4 ,用移液管移取上述完全分层的滤液的上清液 30 ml,过无水 Na_2SO_4 于 100 ml 具塞磨口锥形瓶中,并用 20 ml 乙腈洗涤无水 Na_2SO_4 及滤纸于同一具塞磨口锥形瓶中,滤液转入 40℃ 水浴的旋转蒸发仪上减压浓缩至近干,用 3 ml 体积比为 1:1 的丙酮和二氯甲烷混合液充分淋洗锥形瓶,收集合并洗涤液。

1.3.3 净化 向 Carb/NH₂ 柱中加入 5 ml 上述混合淋洗液活化柱子,让淋洗液缓慢流出小柱,待淋洗液快流完时立即加入 1.3.2 收集的洗涤液,收集过柱后的液体于 100 ml 具塞磨口锥形瓶中,用 12 ml 体积比为 1:1 的丙酮和二氯甲烷混合液充分淋洗分 3 次淋洗柱子,合并洗涤液,转入 40℃ 水浴的旋转蒸发仪上减压浓缩至溶剂完全挥干,用 2.00 ml 丙酮溶解,如样品基体较简单可进样分析。

样品杂质较多进一步净化,取上述溶解液 1 ml 用氮气吹干后用 1 ml 正己烷溶解到 5 ml 具塞试管中。取硅镁固相萃取小柱,上层加 1.0 g 无水 Na_2SO_4 ,用 5 ml 正己烷先活化硅镁柱,同样当活化液快流干时立即加入溶解液过柱,用 10 ml 体积比为 1:9 的乙酸乙酯和正己烷混合液分 3 次洗涤 5 ml 具塞试管,分别把洗涤液过柱,合并过柱的洗涤液于 10 ml 的具塞试管中,40℃ 氮气吹至近干,加 1 ml 正己烷溶解后转入进样小瓶待进样分析。

1.4 仪器条件

1.4.1 色谱条件 色谱柱: Rxi-5ms, 30 m $\times$ 0.32 mm ID $\times$ 0.25 μm df, 美国 RESTEK; 进样口温度 250℃, 不分流进样方式, 载气为氮气, 进样时间 1 min, 线速度流量控制方式, 压力 21.5 kPa, 总流量 50.0 ml/min, 柱流量 1.69 ml/min, 线速度

47.2 cm/sec, 吹扫流量 5 ml/min。

GC 温度程序: 初始温度 50℃, 保持 1 min, 以 25℃/min 升至 125℃, 再以 10℃/min 升至 300℃, 保持 20 min, 总时间 41.5 min。

1.4.2 质谱条件 EI 源, 温度 200℃; 溶剂延长时间 4 min, 检测器电压 1.0 kV(绝对值), 阈值 1000。

1.4.3 标准曲线 残杀威、敌敌畏各点浓度分别为 0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L 和 1.00 mg/L; 克百威、乐果、氯唑磷、毒死蜱、氧化乐果、甲胺磷、氟氯氰菊酯、高效氟氯氰菊酯各浓度点分别为 0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.80 mg/L、1.00 mg/L 和 2.00 mg/L; 水胺硫磷、三唑磷、氯氰菊酯、溴氰菊酯各点浓度分别为 0.10 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L 和 3.00 mg/L; 乙酰甲胺磷、三氯杀螨醇各点浓度分别为 0.20、0.50、1.00、3.00 和 5.00 mg/L; 灭多威各点浓度分别为 0.50 mg/L、1.00 mg/L、3.00 mg/L、5.00 mg/L 和 10.00 mg/L。在 1.4 及 2.2 仪器条件下进样分析, 标准曲线的线性 r 值均在 0.995 以上。

1.4.4 计算结果 按照标准曲线校准出来的浓度进行结果计算:

$$X = \frac{C_i \cdot V}{m}$$

C_i 一校准浓度, mg/L; V 一最终定容体积, ml; m 一取样量, g。

2 结果与讨论

2.1 实验条件选择

2.1.1 样品提取 融合有机磷、有机氯、氨基甲酸酯、拟除虫菊酯类农药的提取方法, 并在萃取时采取超声波辅助, 使提取更有效充分, 使用 Carb/NH₂ 柱和硅镁柱双重净化, 更大程度除去杂质和其它干扰成分。使用 1:1 的丙酮和二氯甲烷混合液作为淋洗液, 体积比 1:1 丙酮和正己烷混合液在中间过程溶解和洗涤试样, 有效的消除不同被测组分溶解时对溶剂极性差异的影响。整个前处理过程多次要浓缩试样, 浓缩时采用旋转蒸发仪, 选择水温为 40℃, 蒸发时至近干, 可控制有机试剂污染, 缩短了浓缩时间, 防止某些不稳定的被测组分因浓缩时间过长或者温度过高而分解, 避免低分子量的被测组分挥发, 提高前处理的提取率。

2.1.2 色谱条件的选择 农残分析使用的色谱柱在文献报道中以 DB-1701 的为多, 经过实验发现使用 DB-1701 的柱子跑完所有组分在时间上要长于本文使用的 Rxi-5ms 柱子, Rxi-5MS 柱子也能进行较好的分离, 但出完全部组分较快些, 更适合快速应急检测; 而且 DB-1701 更侧重分析有机磷, 拟除虫菊酯类农残分析要求柱温在 280℃ 以上, DB-1701 柱不耐高温, Rxi-5ms 柱能兼顾所有组分的分离, 温度最高可到 330℃。

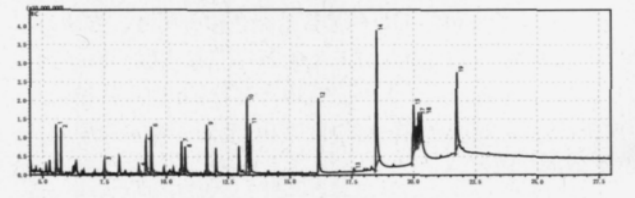
用线速度流量控制模式更精确控制流速, 比较用体积流速控制流量模式发现, 在线速度流量控制模式下, 保留时间偏差较小, 优于体积流速控制流量模式, 能呈现更好的稳定性和重现性。

本文使用的经筛选比较得出的 GC 温度程序, 能将目标化合物进行很好的分离和定性定量。

2.2 全扫描(Scan)定性

根据以上设备和仪器条件, 配制 17 种农药混标总体积为 1 ml, 其中敌敌畏、乐果、毒死蜱、氯唑磷、残杀威浓度各为

0.5 mg/L; 克百威的浓度各为 0.8 mg/L; 甲胺磷、氧化乐果、水胺硫磷、氟氯氰菊酯的浓度各为 1.0 mg/L; 乙酰甲胺磷、三唑磷的浓度各为 1.5 mg/L; 灭多威、三氯杀螨醇、高效氟氯氰菊酯、溴氰菊酯、氯氰菊酯的浓度各为 2.0 mg/L, 以 1 μ l 的进样体积进样, 按 1.4.1 和 1.4.2 条件设置好仪器条件, 扫描时间段为 4.5 min ~ 28 min, 间隔为 0.5 s, m/z 范围 50 ~ 460, 峰面积积分模式, 根据出峰时间和谱库检索分别对 17 种目标化合物定性, 将定性好的目标化合物进行命名, 创建化合物表, 下图 1 为标准物质经谱库检索定性后的 Scan 扫描出的 TIC 图。



1 - 甲胺磷; 2 - 敌敌畏; 3 - 乙酰甲胺磷; 4 - 灭多威; 5 - 氧化乐果; 6 - 残杀威; 7 - 乐果; 8 - 克百威; 9 - 氯唑磷; 10 - 毒死蜱; 11 - 水胺硫磷; 12 - 三唑磷; 13 - 三氯杀螨醇; 14 - 氟氯氰菊酯; 15 - 高效氟氯氰菊酯; 16 - 18 - 氯氰菊酯; 19 - 溴氰菊酯

图 1 定性后标准物质 Scan 模式下扫描出的 TIC 图

2.3 选择性离子(SIM) 扫描

根据以上 Scan 扫描和谱库检索的结果, 选择特征离子进行精确扫描, 对目标化合物进行更有效的检测分析和定量, 本文选用一个目标离子、两个参考离子来创建 SIM 方法, 缺席离子允差 60%, 各目标化合物的选择性离子碎片见表 1。

表 1 各目标化合物的选择性离子表					
化合物名称	目标离子 (m/z)	参考离子 (m/z)	化合物名称	目标离子 (m/z)	参考离子 (m/z)
甲胺磷	141	94 95	毒死蜱	97	197 199
敌敌畏	109	185 79	水胺硫磷	136	121 120
乙酰甲胺磷	136	94 95	三唑磷	161	162 72
灭多威	105	58 88	三氯杀螨醇	139	199 251
氧化乐果	110	156 149	氟氯氰菊酯	181	197 201
残杀威	110	152 57	高效氟氯氰菊酯	163	165 206
乐果	87	93 125	氯氰菊酯	181	165 163
克百威	164	149 57	溴氰菊酯	253	181 93
氯唑磷	161	119 97			

在以上选择性离子(SIM) 扫描模式下, 各目标化合物分离良好, 满足分析条件。SIM 扫描模式分 9 个通道, 时间段分别为 5.04 min ~ 6.02 min、6.02 min ~ 8.19 min、8.19 min ~ 10.00 min、10.00 min ~ 12.45 min、12.45 min ~ 14.78 min、14.78 min ~ 16.88 min、16.88 min ~ 19.25 min、19.25 min ~ 21.03 min、21.03 min ~ 22.24 min, 各通道的特征性离子图见图 2, 从图 2 可见, 各目标化合物的选择离子都在一个时间点出峰, 能完全重合。

2.4 方法的检出限

按照上述条件和实验方法, 进不同浓度的标准品, 实验结果显示能够检测到被测组分的最低浓度各组分有明显差异, 有机磷的最低检出限为 0.01 mg/L ~ 0.05 mg/L, 有机氯为 0.005 mg/L, 氨基甲酸酯类为 0.03 mg/L, 拟除虫菊酯为 0.005 mg/L ~ 0.01 mg/L。

2.5 回收率及精密度

以小白菜为试验样品, 按照 1.3 步骤提取添加浓度

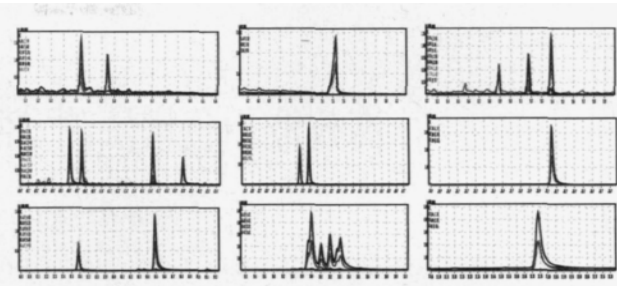


图 2 标准物质各通道下的 SIM 扫描特征离子图

0.1 mg/L、2.0 mg/L 进行加标回收实验, 在 1.4 和 2.3 条件下进样分析, 加标回收率为 67.6% ~ 108.3%, RSD 为 2.5% ~ 8.3%, 精密度及回收率结果见表 2。

表 2 精密度及回收率结果 (n=6)					
化合物名称	回收率(%)	RSD (%)	化合物名称	回收率(%)	RSD (%)
甲胺磷	75.5 ~ 102.6	2.8	毒死蜱	72.3 ~ 85.1	3.1
敌敌畏	72.7 ~ 93.9	5.7	水胺硫磷	83.7 ~ 108.3	4.6
乙酰甲胺磷	70.6 ~ 78.2	4.6	三唑磷	85.6 ~ 92.2	5.4
灭多威	88.2 ~ 90.4	3.8	三氯杀螨醇	84.5 ~ 94.7	2.7
氧化乐果	79.6 ~ 100.3	6.3	氟氯氰菊酯	72.8 ~ 85.4	3.9
残杀威	71.5 ~ 82.8	3.2	高效氟氯氰菊酯	73.4 ~ 86.3	6.4
乐果	74.6 ~ 89.7	2.5	氯氰菊酯	78.7 ~ 93.7	8.3
克百威	67.6 ~ 79.8	3.1	溴氰菊酯	76.5 ~ 89.6	2.5
氯唑磷	76.2 ~ 85.3	5.1			

3 结论

建立了气相色谱 - 质谱联用法同时检测《2011 年国家食品安全风险监测计划》要求的 17 种农药残留的方法, 实验结果显示各组分分离良好, 最低检出限、重现性、加标回收率、RSD 均可达到实际要求。本方法能将样品中的所有农药一起进行提取和净化, 在同一气相色谱 - 质谱条件下进样分析, 极大的简化了操作过程, 节约了时间和成本及人力物力, 方便实验室检测, 为食品安全风险监测检测农残类项目提供良好方法。

参考文献

[1] 陈江耀, 李彦旭, 潘碧云. 持久性有机污染物的污染状况及处置技术 [J]. 工业安全与环保, 2008, 34(5) : 40 - 42.

[2] 史晓乐, 王亚. 谈环境中有机氯农药残留现状 [J]. 中国科技论文在线, 2007, 2(6) : 453 - 456.

[3] 高新花, 李延团, 张凤梅, 郑爽爽. 气相色谱法测定陈皮中有机磷农药的残留量 [J]. 中外医疗, 2010, 29(22) : 81 - 82.

[4] 刘希雯, 胡立嵩, 陆云平, 王雁. 武汉北湖地区土壤中有机氯农药残留分布特征 [J]. 武汉工程大学学报 [J], 2010, 32(11) : 31 - 35.

[5] 万译文, 肖维, 黄华伟. 气相色谱法测定水产品中拟除虫菊酯类农药残留量 [J]. 食品与机械, 2010, 27(5) : 68 - 70.

[6] 徐春梅, 徐冬梅. 蔬菜中 12 种氨基甲酸酯类农药残留同时检测方法的研究 [J]. 黑龙江医学, 2010, 23(5) : 693 - 695.

[7] 樊雯娟, 郝家勇, 罗瑞峰, 罗小玲. 分散液相微萃取 - 液相色谱联用测定番茄中 8 种氨基甲酸酯农药残留 [J]. 江西食品工业, 2010, 24(3) : 43 - 46.