

凝胶渗透色谱净化-气相色谱/串联质谱分析 蘑菇中的 36 种农药残留

于胜良^{1,2}, 杨桂朋¹, 付萌²

(1. 中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266003;

2. 上海诺安农产品检测服务有限公司青岛分公司, 山东 青岛 266012)

摘要:建立了用凝胶渗透色谱净化-气相色谱/串联质谱分析蘑菇中 36 种农药残留的方法。蘑菇中的待测农药组分在 30 °C 条件下用乙酸乙酯提取,高速匀浆后通过凝胶渗透色谱净化,选用填料为中性多孔的聚苯乙烯-乙烯基苯微球体的 S-X3 玻璃柱(22 g,19 cm×2 cm)作为凝胶渗透色谱净化柱,流动相为乙酸乙酯-环己烷(体积比为 1:1)溶液,流速 5 mL/min;收集第 7~15 min 流出的液体用气相色谱-三重四极杆串联质谱仪测定。在 0.01~1.0 mg/L 的质量浓度范围内,各种农药标准溶液的线性相关系数均大于 0.99。在样品中添加 36 种农药(添加水平为 0.01,0.05,0.10 mg/kg)的混合标准溶液,平均回收率为 72.6%~117.1%,相对标准偏差为 2.0%~10.8%($n=5$),最低检出限为 0.1~0.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$,最低定量限为 0.2~2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

关键词:凝胶渗透色谱;气相色谱/串联质谱;农药;残留检测;蘑菇

中图分类号:O658 文献标识码:A 文章编号:1000-8713(2007)04-0581-05 栏目类别:研究论文

Determination of 36 Pesticide Residues in Mushroom by Gel Permeation Chromatography and Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

YU Shengliang^{1,2}, YANG Guipeng¹, FU Meng²

(1. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean Chemistry,

Ocean University of China, Qingdao 266003, China; 2. Sino Analytica Laboratory of

Pesticide Residue Analysis of Agricultural Products, Qingdao 266012, China)

Abstract: A gel permeation chromatographic method was developed for the extraction of 36 pesticides from mushroom prior to gas chromatography with a triple quadrupole mass spectrometric determination. The extraction was based on homogenization with ethyl acetate using a high speed homogenizer. A gel permeation chromatographic clean-up process with ethyl acetate-cyclohexane (1:1, v/v) as mobile phase was applied to the extracts to separate the low-molecular mass pesticides from the high molecular mass compounds in the mushroom. The 7-15 min eluate fraction was collected for subsequent analysis. The target compounds were quantified in the final extract by gas chromatography using a triple quadrupole mass spectrometer with multiple reaction monitoring (MRM). In the linear range (0.01-1.0 mg/L) of each pesticide, the correlation coefficient was higher than 0.99. The average recoveries (spiked at the levels of 0.01, 0.05, 0.10 mg/kg) were from 72.6% to 117.1% with the relative standard deviations from 2.0% to 10.8% ($n=5$). The limits of detection (LOD) for these pesticides were from 0.1 to 0.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and the limits of quantification (LOQ) were from 0.2 to 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Key words: gel permeation chromatography (GPC); gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS); pesticides; residue determination; mushroom

蘑菇中含有多种氨基酸、不饱和脂肪酸、各种甾醇和多糖类成分。蘑菇的成分非常复杂,其中的大

分子化合物对某些农药残留分析的干扰很大,用常规的液-液萃取和固相萃取等手段很难将干扰组分

收稿日期 2007-01-11

通讯联系人:于胜良,男,硕士研究生,Tel (0532)83816633/875,E-mail smarteryu@163.com.

基金项目:教育部科学技术研究重点项目(No. 105105)、教育部新世纪优秀人才支持计划(No. NCET-04-0643)和山东省“泰山学者”建设工程专项经费资助。

除去。凝胶渗透色谱(GPC)又称为体积排阻色谱,它是按溶质分子大小进行分离的一种色谱技术,在农药残留分析中用于去除分子体积较大的干扰组分非常有效。近年来国外不断有将 GPC 应用于羊毛脂^[1]、油炸食品^[2]、药材^[3]、鸡蛋^[4]、蜂蜜^[5]、橄榄油^[6]、动物组织^[7]等样品的农药残留分析净化的报道。国内也有用 GPC 净化分析粮谷中多种农药(如有机磷、有机氯、拟除虫菊酯、多氯联苯等)残留的报道^[8-11]。本文应用凝胶渗透色谱对蘑菇样品进行净化,采用气相色谱串联质谱(GC-MS/MS)多反应监测(multiple reaction monitoring,MRM)模式分析蘑菇中的 36 种农药残留,结果表明干扰杂质去除干净,方法的准确度和精密度完全符合农药残留分析的要求。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

美国 J2 Scientific 凝胶渗透色谱仪,配有 Biobeads S-X3 玻璃柱(22 g,19 cm × 2 cm);Agilent 6890 气相色谱仪,带 DB-5 MS 色谱柱(30 m × 0.25 mm ϕ . 25 μ m),连接 Waters Quattro MicroTM 三重四极杆串联质谱分析仪;Polytron PT 3100 高速均质机,SENCO 旋转蒸发仪,Techne 氮气吹干仪,Eppendorf 定量移液枪(5 mL),具塞匀浆瓶(250 mL),旋蒸瓶(250 mL)。

乙酸乙酯和环己烷为色谱纯,无水硫酸钠和碳酸氢钠为分析纯。所检测的 36 种农药(见表 1)的标准品购自 Dr. Ehrenstorfer 公司或 SIGMA 公司。

标准溶液的配制:取各农药标准品适量,分别用乙酸乙酯配成 1 g/L 的标准储备液,于 -18 $^{\circ}$ C 下储存(保存期为 1 年)。根据实验需要,取各农药标准储备液适量,混合,用乙酸乙酯稀释,得各农药质量浓度均为 1 mg/L 的混合标准溶液,于 0~4 $^{\circ}$ C 条件下储存(保存期为 2 个月)。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备

取 500 g 样品在铺有牛皮纸的菜板上切成小块后放入食品加工器中粉碎均匀,然后放入聚乙烯塑料袋中备用。

1.2.2 样品提取

称取 15.0 g 处理好的样品到 250 mL 匀浆瓶中,加入 90 mL 乙酸乙酯,用玻璃棒搅匀后分别加入约 35 g 无水硫酸钠和 6 g 碳酸氢钠,然后放入 35 $^{\circ}$ C 水浴中加热 20 min,取出于高速匀浆机中以 20 000 r/min 匀浆 1 min,过滤,取 30 mL 滤液于旋转蒸发仪中蒸至近干,用乙酸乙酯定容于 10 mL 容

表 1 串联质谱多反应监测模式下的检测条件

Table 1 MRM conditions of MS/MS

No.	Pesticide	t_R /min	MRM transition (m/z)	Collision energy/V
1	dicloran (氯硝胺)	8.42	176/148	10
2	HCH-gamma (γ -六氯环己烷)	8.85	219/181	10
3	pirimicarb (抗蚜威)	9.26	238/166	10
4	chlorpyrifos methyl (甲基毒死蜱)	9.88	288/93	20
5	fenitrothion (杀螟松)	10.67	277/125	15
6	chlorfenvinphos (毒虫畏)	12.24	267/159	10
7	isofenphos (异柳磷)	12.24	213/121	15
8	phenthoate (稻丰散)	12.44	274/125	20
9	quinalphos (螫硫磷)	12.58	146/118	10
10	procymidone (腐霉利)	12.77	283/96	10
11	<i>o</i> p' -DDE (<i>o</i> p' -滴滴伊)	13.03	318/248	15
12	paclobutrazol (多效唑)	13.37	367/213	22
13	endosulfan I (硫丹 α 异构体)	13.39	241/206	10
14	napropamide (敌草胺)	13.65	171/115	10
15	<i>p</i> p' -DDE (<i>p</i> p' -滴滴伊)	14.06	318/248	15
16	<i>o</i> p' -DDD (<i>o</i> p' -滴滴滴)	14.26	235/165	10
17	myclobutanil (腈菌唑)	14.42	179/125	14
18	endosulfan II (硫丹 β 异构体)	15.17	241/206	10
19	<i>o</i> p' -DDT (<i>o</i> p' -滴滴涕)	15.29	235/165	20
20	oxadixyl (恶霜灵)	15.29	163/132	5
21	<i>p</i> p' -DDD (<i>p</i> p' -滴滴滴)	15.41	235/165	20
22	propiconazole (丙环唑)	16.18	259/173	10
23	endosulfan sulfate (硫丹硫酸酯)	16.24	241/206	10
24	<i>p</i> p' -DDT (<i>p</i> p' -滴滴涕)	16.28	235/165	20
25	tebuconazole (戊唑醇)	16.75	250/125	20
26	pyridaphenthion (啉嗪硫磷)	17.21	340/199	15
27	bifenthrin (联苯菊酯)	17.32	181/165	20
28	iprodione (异菌脲)	17.47	314/245	10
29	fenpropathrin (甲氰菊酯)	17.64	265/210	10
30	tetradifon (三氯杀螨砜)	18.20	227/199	20
31	phosalone (伏杀硫磷)	18.31	367/182	10
32	pyridaben (速螨酮)	19.98	147/117	20
33	cyfluthrin (氟氯氰菊酯)	20.40	226/206	10
34	cypermethrin (氰氯菊酯)	21.15	165/91	10
35	flucythrinate (氟氰戊菊酯)	21.20	199/157	10
36	fenvalerate (氰戊菊酯)	22.55	167/125	10

量瓶中,过 0.45 μ m 滤膜后入 GPC 仪中净化。

1.2.3 GPC 净化条件

流动相为乙酸乙酯-环己烷(体积比为 1:1),流速为 5 mL/min,进样量为 5 mL。收集第 7~18 min 流出的组分子于旋蒸瓶中,蒸发至近干。用乙酸乙酯转移至 15 mL 带刻度的离心管中,氮气保护吹至低于 0.5 mL,用乙酸乙酯定容到 0.5 mL。

1.2.4 GC-MS/MS 操作条件

GC 条件:不分流进样,进样量为 1 μ L,进样口温度为 250 $^{\circ}$ C;恒压模式,进样口压力为 128 MPa;DB-5 色谱柱(30 m × 0.25 mm ϕ . 25 μ m),程序升

温条件:70℃保持1min,以30℃/min升温至190℃,再以5℃/min升温至230℃,最后以10℃/min升温至290℃,保持9min。

MS/MS多反应监测条件见表1。

2 结果与讨论

2.1 农药提取条件的选择

农药残留分析中常用于提取农药的有机溶剂如乙腈和二氯甲烷等,对人体的毒性较大,长期接触会给实验分析人员的健康造成一定的危害。本方法选用对人毒性较低的乙酸乙酯作为提取溶剂,更有利于分析人员的身体健康。在加热后进行提取可使样品中含有的农药组分充分溶解于乙酸乙酯中,从而提高提取效率。同时,为了防止某些酸性或碱性条件下不稳定的农药在提取过程中损失,可以加入一定量的碳酸氢钠以形成有效的缓冲体系,降低样品基质的酸碱性对农药提取的影响。通常的机械振荡和索氏抽提所需的时间较长,一般需要几个小时,而样品经高速匀浆机均质后的提取效率比前两者更佳,且时间大大缩短,仅需几分钟。

2.2 GPC净化方法的建立

蘑菇是含有大量油脂和多糖等大分子组分的复杂基质,采用常规的液-液萃取、柱色谱净化等方法不能有效地将干扰杂质除去,且操作步骤繁杂。本实验根据文献[12]的实验结果,选用填料为中性、多孔的聚苯乙烯二乙烯基苯微球体的S-X3玻璃柱作为GPC净化柱,体积比为1:1的乙酸乙酯-环己烷溶液作为流动相,选用流速为5mL/min,每1min收集一份样品,共收集18份样品溶液,分别进行质谱全扫描检测后发现7min以前的收集液中未检出农药,第7~8min的收集液中开始检出农药,15min以后的收集液中未检出农药。因此,选定样品收集时间为第7~15min。大部分的大分子杂质

在7min以前被检出,说明本净化方法达到了将杂质组分和目标农药组分分离的目的。

2.3 GC-MS/MS方法的建立

应用母离子与子离子一一对应的GC-MS/MS多反应监测模式可以增强定性结果的可靠性,且由于定量时本底值大大降低,从而使检测的灵敏度得到很大的提高。本实验采用GC-MS/MS多反应监测模式,先通过GC分离,确定每种农药组分的保留时间,再应用三重四极杆串联质谱仪,通过对表1中所示的36种农药组分分别进行单级质谱扫描测定,确定每种农药组分的主要碎片离子,然后应用子离子扫描模式分别对主要碎片离子进行二次轰击,获得其子离子谱图。以能产生较强响应的子离子的碎片离子作为母离子,其产生的响应较强的碎片离子作为子离子,组成多反应监测通道,最后分别在不同的碰撞能量下对多反应监测方法进行优化,选择能使最终监测的子离子产生最强响应的碰撞能量作为最终碰撞能量,从而得到优化后的多反应监测条件,结果见表1。

2.4 方法的线性关系和检出限

称取5份已知不含农药的蘑菇样品,按照本法的提取净化条件经GPC净化并在氮气保护下吹至近干后,分别向其中添加5,50,100,250,500μL的1mg/L的36种农药的混合标准溶液,定容至0.5mL后配制成质量浓度分别为0.01,0.10,0.20,0.50,1.0mg/L的系列标准溶液,与空白样品同时进行测定,以各组分的峰面积(y)对质量浓度(x ,mg/L)绘制标准曲线。同时,以最低质量浓度点0.01mg/L的响应值与空白样品中噪声响应的3倍计算最低检出限(LOD);以最低质量浓度点0.01mg/L的响应值与空白样品中噪声响应的10倍计算最低定量限(LOQ)。方法的线性关系、检出限及定量限结果见表2。

表2 36种农药的线性方程、检测限及定量限

Table 2 Linear equations, limits of detection (LOD) and limits of quantification (LOQ) of 36 pesticides

No.	Pesticide	t /min	Linear equation	r	LOD($S/N=3$)/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	LOQ($S/N=10$)/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	dicloran (氯硝胺)	8.42	$y = 5.0660x + 0.227 \times 10^{-3}$	0.9984	0.3	1
2	HCH-gamma (γ -六氯环己烷)	8.85	$y = 1.6134x + 0.4357 \times 10^{-3}$	0.9989	0.2	0.6
3	pirimicarb (抗蚜威)	9.26	$y = 13.4567x - 8.3725 \times 10^{-3}$	0.9971	0.1	0.3
4	chlorpyrifos methyl (甲基毒死蜱)	9.88	$y = 2.8450x + 0.4066 \times 10^{-3}$	0.9992	0.1	0.3
5	fenitrothion (杀螟松)	10.67	$y = 1.4196x + 0.2178 \times 10^{-3}$	0.9989	0.1	0.3
6	chlorfenvinphos (毒虫畏)	12.24	$y = 7.7925x - 0.3459 \times 10^{-3}$	0.9975	0.1	0.3
7	isofenphos (异柳磷)	12.24	$y = 15.6883x - 3.5235 \times 10^{-3}$	0.9992	0.1	0.2
8	phenthoate (稻丰散)	12.44	$y = 5.3587x - 1.7765 \times 10^{-3}$	0.9992	0.1	0.3
9	quinalphos (螯硫磷)	12.58	$y = 18.4627x - 6.5488 \times 10^{-3}$	0.9984	0.3	1
10	procymidone (腐霉利)	12.77	$y = 5.8820x - 0.8791 \times 10^{-3}$	0.9900	0.2	0.6
11	o - p' -DDE (o - p' -滴滴伊)	13.03	$y = 3.8252x + 1.7415 \times 10^{-3}$	0.9989	0.3	0.8
12	paclobutrazol (多效唑)	13.37	$y = 11.4482x + 2.1284 \times 10^{-3}$	0.9992	0.2	0.7
13	endosulfan I (硫丹 α 异构体)	13.39	$y = 1.3484x + 0.3485 \times 10^{-3}$	0.9989	0.3	0.9

表 2 (续)
Table 2 (Continued)

No.	Pesticide	<i>t</i> /min	Linear equation	<i>r</i>	LOD(<i>S/N</i> = 3)/ (μg/kg)	LOQ(<i>S/N</i> = 10)/ (μg/kg)
14	napropamide (敌草胺)	13. 65	$y = 4. 5694x - 1. 8947 \times 10^{-3}$	0. 9988	0. 3	1
15	<i>p p'</i> -DDE (<i>p p'</i> -滴滴伊)	14. 06	$y = 6. 6021x - 6. 7426 \times 10^{-3}$	0. 9949	0. 2	0. 6
16	<i>o p'</i> -DDD (<i>o p'</i> -滴滴滴)	14. 26	$y = 21. 09997x + 5. 6471 \times 10^{-3}$	0. 9985	0. 2	0. 5
17	myclobutanil (腈菌唑)	14. 42	$y = 13. 9130x - 0. 7381 \times 10^{-3}$	0. 9976	0. 3	1
18	endosulfan II (硫丹 β 异构体)	15. 17	$y = 1. 0873x - 2. 9535 \times 10^{-3}$	0. 9965	0. 7	2
19	<i>o p'</i> -DDT (<i>o p'</i> -滴滴涕)	15. 29	$y = 59. 7995x - 30. 3549 \times 10^{-3}$	0. 9993	0. 3	1
20	oxadixyl (恶霜灵)	15. 29	$y = 12. 844x + 1. 5442 \times 10^{-3}$	0. 9998	0. 7	2
21	<i>p p'</i> -DDD (<i>p p'</i> -滴滴滴)	15. 41	$y = 59. 3318x - 55. 7577 \times 10^{-3}$	0. 9946	0. 3	1
22	propiconazole (丙环唑)	16. 18	$y = 4. 2721x - 0. 5950 \times 10^{-3}$	0. 9960	0. 2	0. 5
23	endosulfan sulfate (硫丹硫酸酯)	16. 24	$y = 1. 2732x + 0. 1601 \times 10^{-3}$	0. 9990	0. 3	1
24	<i>p p'</i> -DDT (<i>p p'</i> -滴滴涕)	16. 28	$y = 18. 6039x - 25. 9456 \times 10^{-3}$	0. 9943	0. 3	1
25	tebuconazole (戊唑醇)	16. 75	$y = 8. 118x + 1. 8480 \times 10^{-3}$	0. 9991	0. 2	0. 5
26	pyridaphenthion (哒嗪硫磷)	17. 21	$y = 4. 2421x + 0. 8013 \times 10^{-3}$	0. 9999	0. 2	0. 5
27	bifenthrin (联苯菊酯)	17. 32	$y = 52. 0334x + 1. 8480 \times 10^{-3}$	0. 9997	0. 1	0. 3
28	iprodione (异菌脲)	17. 47	$y = 0. 4333x + 0. 002988 \times 10^{-3}$	0. 9964	0. 7	2
29	fenpropathrin (甲氧菊酯)	17. 64	$y = 4. 246x - 0. 8160 \times 10^{-3}$	0. 9993	0. 3	1
30	tetradifon (三氯杀螨砜)	18. 20	$y = 0. 9310x + 1. 4709 \times 10^{-3}$	0. 9975	0. 2	0. 5
31	phosalone (伏杀硫磷)	18. 31	$y = 5. 8363x - 0. 7805 \times 10^{-3}$	0. 9980	0. 1	0. 3
32	pyridaben (速螨酮)	19. 98	$y = 37. 9349x + 27. 8298 \times 10^{-3}$	0. 9986	0. 2	0. 5
33	cyfluthrin (氟氯氰菊酯)	20. 40	$y = 6. 4500x + 1. 6988 \times 10^{-3}$	0. 9999	0. 3	1
34	cypermethrin (氯氰菊酯)	21. 15	$y = 1. 4767x + 1. 5334 \times 10^{-3}$	0. 9962	0. 7	2
35	flucythrinate (氟氰戊菊酯)	21. 20	$y = 126. 984x - 6. 7378 \times 10^{-3}$	0. 9999	0. 3	1
36	fenvalerate (氰戊菊酯)	22. 55	$y = 7. 4859x + 2. 1846 \times 10^{-3}$	0. 9986	0. 3	1

The linear range for each pesticide was 0.01 - 1.0 mg/L. *y* : peak area ; *x* : mass concentration , mg/L.

表 2 中的数据表明 , 在 0.01 ~ 1.0 mg/L 质量浓度范围内 , 该方法的线性关系良好 , 相关系数均大于 0.99 ; 36 种农药的最低检出限为 0.1 ~ 0.7 μg/kg , 最低定量限为 0.2 ~ 2 μg/kg。

2.5 方法的回收率和精密度

定量添加上述 36 种农药的混合标准溶液于 15.0 g 空白蘑菇样品中 , 添加浓度分别为 0.01 , 0.05 , 0.10 mg/kg , 每一浓度水平下作 5 个平行样。添加后按照“ 1.2 ”节所述步骤进行提取、浓缩、净化和测定 , 试验结果见表 3。

表 3 方法的添加回收率和精密度(*n* = 5)
Table 3 Recovery and precision of the method (*n* = 5)

No.	Pesticide	<i>t</i> /min	0.01 mg/kg		0.05 mg/kg		0.10 mg/kg	
			recovery/%	RSD/%	recovery/%	RSD/%	recovery/%	RSD/%
1	dicloran (氯硝胺)	8. 42	85. 2	6. 8	81. 4	5. 9	81. 9	2. 8
2	HCH-gamma (γ-六氯环己烷)	8. 85	88. 3	7. 2	85. 3	3. 1	83. 8	7. 2
3	pirimicarb (抗蚜威)	9. 26	110. 0	6. 9	89. 6	5. 2	83. 5	2. 3
4	chlorpyrifos methyl (甲基毒死蜱)	9. 88	88. 4	4. 6	85. 8	3. 5	79. 2	6. 0
5	fenitrothion (杀螟松)	10. 67	110. 2	8. 2	72. 9	3. 8	110. 2	3. 6
6	chlorfenvinphos (毒虫畏)	12. 24	109. 0	6. 7	100. 4	3. 6	92. 8	3. 8
7	isofenphos (异柳磷)	12. 24	110. 5	5. 6	96. 7	3. 2	93. 5	4. 9
8	phenthoate (稻丰散)	12. 44	102. 3	7. 3	88. 2	5. 1	88. 7	9. 1
9	quinalphos (蝗硫磷)	12. 58	101. 8	5. 0	88. 1	4. 2	96. 2	3. 5
10	procymidone (腐霉利)	12. 77	105. 3	3. 2	97. 2	2. 3	101. 0	8. 8
11	<i>o p'</i> -DDE (<i>o p'</i> -滴滴伊)	13. 03	117. 1	5. 6	105. 0	3. 3	94. 6	6. 9
12	paclobutrazol (多效唑)	13. 37	117. 1	3. 6	105. 2	9. 6	94. 3	4. 3
13	endosulfan I (硫丹 α 异构体)	13. 39	110. 4	6. 6	109. 1	5. 0	108. 1	3. 1
14	napropamide (敌草胺)	13. 65	90. 2	9. 2	72. 6	5. 1	81. 1	3. 0
15	<i>p p'</i> -DDE (<i>p p'</i> -滴滴伊)	14. 06	105. 3	6. 7	79. 2	5. 2	78. 2	3. 3
16	<i>o p'</i> -DDD (<i>o p'</i> -滴滴滴)	14. 26	80. 9	3. 2	78. 9	4. 9	95. 9	5. 5
17	myclobutanil (腈菌唑)	14. 42	108. 3	3. 9	102. 0	5. 2	90. 8	3. 0
18	endosulfan II (硫丹 β 异构体)	15. 17	110. 0	6. 8	97. 2	3. 5	92. 5	5. 9
19	<i>o p'</i> -DDT (<i>o p'</i> -滴滴涕)	15. 29	104. 9	8. 2	94. 2	3. 6	95. 6	5. 9
20	oxadixyl (恶霜灵)	15. 29	110. 1	9. 3	100. 6	6. 8	102. 3	5. 8

表 3 (续)
Table 3 (Continued)

No.	Pesticide	<i>t</i> /min	0.01 mg/kg		0.05 mg/kg		0.10 mg/kg	
			recovery/%	RSD/%	recovery/%	RSD/%	recovery/%	RSD/%
21	<i>p p'</i> -DDD (<i>p p'</i> -滴滴滴)	15.41	105.3	8.7	95.8	6.5	95.5	3.9
22	propiconazole (丙环唑)	16.18	105.8	5.3	97.3	6.8	98.1	3.5
23	endosulfan sulfate (硫丹硫酸酯)	16.24	99.0	3.9	86.2	2.6	80.2	3.5
24	<i>p p'</i> -DDT (<i>p p'</i> -滴滴涕)	16.28	97.6	9.3	92.9	5.6	92.8	6.8
25	tebuconazole (戊唑醇)	16.75	110.1	5.2	95.7	2.6	98.6	6.1
26	pyridaphenthion (吡啶硫磷)	17.21	106.6	6.8	98.6	3.8	98.2	3.8
27	bifenthrin (联苯菊酯)	17.32	105.8	3.2	97.8	2.5	97.0	2.6
28	iprodione (异菌脲)	17.47	109.0	10.8	97.4	7.6	94.5	8.7
29	fenpropathrin (甲氰菊酯)	17.64	107.6	4.6	93.9	8.2	95.6	3.9
30	tetradifon (三氯杀螨砜)	18.20	97.8	6.9	99.6	8.2	103.0	3.6
31	phosalone (伏杀硫磷)	18.31	110.2	7.9	94.5	6.2	96.1	3.5
32	pyridaben (速螨酮)	19.98	99.0	6.9	100.1	3.2	96.9	2.5
33	cyfluthrin (氟氯菊酯)	20.40	100.1	6.2	92.2	5.3	97.5	3.9
34	cypermethrin (氯氰菊酯)	21.15	96.2	10.0	94.2	6.7	97.6	7.2
35	flucythrinate (氟氰戊菊酯)	21.20	94.3	6.5	86.1	4.3	86.3	2.6
36	fenvalerate (氰戊菊酯)	22.55	108.5	2.9	104.6	3.5	108.4	2.6

表 3 中的数据表明,36 种农药在所有添加水平下的平均加标回收率为 72.6%~117.1%,相对标准偏差(RSD)为 2.0%~10.8%($n=5$)。

3 结论

综合上述实验结果可知,采用 GPC 净化、GC-MS/MS 对蘑菇中的多种农药残留进行测定的方法检测限低,灵敏度高,回收率和线性良好,可用于蘑菇中的多种农药残留的常规测定。

参考文献:

- [1] Heikes D L, Craun J C. *J Agric Food Chem*, 1992, 40: 1586
- [2] Sannino A, Mambriani P, Bandini M, Bolzoni L. *J AOAC Int*, 1995, 78(6): 1502
- [3] Nunes M J, Camoes M F, Fournier J. *Chromatographia*, 1997, 44(9/10): 505
- [4] Furusawa N, Okazaki K, Iriguchi S, Yamaguchi H, Saitoh M. *J AOAC Int*, 1998, 81(5): 1033
- [5] Rossi S, Dalpero A P, Ghini S, Colombo R, Sabatini A G, Girotti S. *J Chromatogr A*, 2001, 905: 223
- [6] Guardia-Rubio M, Fernandez-De Cordova M L, Ayora-Canada M J, Ruiz-Medina A. *J Chromatogr A*, 2006, 1108(2): 231
- [7] Pang G F, Cao Y Z, Zhang J J, Fan C L, Liu Y M, Li X M, Jia G Q, Li Z Y, Shi Y Q, Wu Y P, et al. *J Chromatogr A*, 2006, 1125(1): 1
- [8] Liu Y M, Wang Z H, Chu X G. *Pesticides* (刘咏梅,王志华,储晓刚. 农药), 2004, 43(10): 460
- [9] Liu D, Qian C F. *Chinese Journal of Pesticide Science* (刘丹,钱传范. 农药学报), 2000, 2(2): 77
- [10] Zhang W G, Gao J S, Chen S S, Li C J. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* (张伟国,高金山,陈姗姗,李重九. 分析化学), 2005, 33(10): 1442
- [11] Li Y, Chu X G, Zhong W K, Li S J, He Y Z. *Chinese Journal of Chromatography* (李樱,储晓刚,仲维科,李淑娟,何友昭. 色谱), 2004, 22(5): 551
- [12] Lopez-Mesas M, Crespi M, Brach J, Mullender J P. *J Chromatogr Sci*, 2000, 38: 551