

分散固相萃取-气相色谱-质谱联用法检测 葱、韭菜和姜中多种农药残留

陈健航, 叶瑜霏, 程雪梅, 李 亮, 吴春梅

(东莞市农产品质量安全监督检测所, 广东 东莞 523086)

摘要:建立了葱、韭菜和姜中 28 种农药多残留的气相色谱-质谱分析方法。在搅碎样品之前, 采用 500 W 微波加热处理样品 90 s, 使酶钝化从而消除其基质干扰。经乙腈提取后, 样品净化同时使用乙二胺-*N*-丙基硅烷(PSA)和 C_{18} 的混合吸附剂, 使净化更充分, 达到快速、简单、有效、可靠和安全的目的, 并采用三苯基磷酸酯(TPP)作为内标物克服 GC/MS 基质效应和准确定量。28 种化合物的相关系数均高于 0.995, 检出限为 0.1~20.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。在空白基质中进行 0.05、0.1 mg/kg 两个水平的加标回收实验, 除姜中的甲拌磷、氧乐果和氟氯氰菊酯受到干扰不能很好定量, 甲胺磷、乙酰甲胺磷和百菌清的回收率低于 70% 外, 其他农药的平均回收率为 70%~130%, 相对标准偏差为 0.5%~20%。

关键词:农药残留; 气相色谱-质谱法; 分散固相萃取; 葱; 韭菜; 姜

中图分类号:O 657.63 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-2997(2011)06-0341-09

Determination of Pesticide Multi-Residues in Onion, Leek and Ginger by Dispersive Solid-Phase Extraction and GC/MS

CHEN Jian-hang, YE Yu-fei, CHENG Xue-mei, LI Liang, WU Chun-mei

(Dongguan Agricultural Test and Supervise Institution, Dongguan 523086, China)

Abstract: A multi-residue analytical method was developed for the determination of 28 pesticide residues in onion, leek and ginger using gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). The samples were treated with microwave (500 W, 90 s) before being crushed to make the allinase inactive and to eliminate the matrix effect. The pesticide residues were extracted from samples by acetonitrile, primary secondary amine (PSA) and C_{18} mixed adsorbents, which were used for purification at the same time to achieve quick, easy, cheap, effective, rugged and safe analysis. Internal standard substance-triphenyl phosphate (TPP) was used to overcome matrix effect and achieve quantitatively determination. The correlation coefficients are geater than 0.995, and the limits of the detection are in the range of 0.1—20.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The method is validated at two fortification levels of 0.05 mg/kg and 0.1 mg/kg in blank samples, phorate, omethoate and cyfluthrin cannot be quantitatively deter-

收稿日期: 2011-01-04; 修回日期: 2011-06-07

作者简介: 陈健航(1981~), 女(汉族), 农艺师, 从事农产品质量安全检测。E-mail: jianhang01@163.com

mined in ginger due to interference. The average recoveries are in the range of 70%–130% excepted for methmidopos, acephate and chlorothalonil that below 70%. The relative standard deviations(RSDs) are in the range of 0.5%–20%.

Key words: pesticide residues; gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS); QuEChERS method; onion; leek; ginger

葱、韭菜、姜是较为特殊的复杂样品。大蒜、洋葱、青葱和韭菜等含硫蔬菜在样品制备过程中被搅碎时,其中的活性酶促使蔬菜释放出硫化物,产生特殊的气味^[1-2]。这些硫化物不易除去,在气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)、气相色谱-火焰光度检测器(GC-FPD)和气相色谱-质谱检测器(GC/MS)上会产生很强的响应^[3],从而影响待测物的定性定量。因此,去除样品中硫化物的干扰是气相色谱法测定含硫蔬菜中农药残留的关键。郭永泽等^[4]采用微波炉处理使酶去活,气相色谱-质谱法测定大蒜中农药多残留,但采用固相萃取合并液-液萃取净化和除水,并且经过多步浓缩,步骤繁复。王建华等^[5-6]采用硝酸银脱硫测定大蒜中有机氯农药残留,但是这种方法同时也除去了含硫农药(如对硫磷等)。采用微波炉使酶去活,PSA 固相萃取柱净化,GC-ECD 或 GC-FPD 测定有机氯和拟除虫菊酯或有机磷农药。姜俊等^[7]建立了采用微波净化,GC-FPD 分析大葱中 25 种有机磷农药多残留的快速检测方法。贾斌等^[8]采用微波灭活,乙腈-高速组织分散机提取,GC-ECD 毛细柱快速测定香葱、生姜、蒜、大葱、洋葱和蒜苔样品中的氟环唑残留。朱涛等^[9]采用微波处理,乙酸乙酯提取,硅胶柱净化,GC/MS 测定大蒜中的嘧霉胺、噻螨酮残留量。纪淑娟等^[10]探讨了用气质联用技术检测葱、蒜、韭菜中多种农药残留时试样的预处理方法,通过在样品破碎之前,添加少量磷酸或用微波处理,达到有效消除高背景干扰,同时采用 GC/MS 法检测 75 种农药中 90% 以上农药,回收率达 70%~120%。

分散固相萃取是在基质固相分散基础上建立的一种前处理方法^[11]。近年来,我国研究者也运用分散固相萃取方法进行农产品的预处理。许鹏军等^[12]建立了分散固相萃取-气相色谱-四极杆质谱联用法测定 9 种果品中的螺螨酯残留,样本混合使用 PSA 和 C₁₈ 净化,磷酸三苯酯(TPP)作为内标物进行定量,研究了螺螨酯在 9 种基质中的质谱基质效应。黄宝勇等^[13]使用分

散固相萃取方法对蔬菜中农药多残留分析进行前处理,通过添加分析保护剂降低基质增强效应,28 min 内对近 60 种农药进行定性定量分析。李莉等^[14-15]运用分散固相萃取方法,采用 5 g 样品直接加入乙腈提取,在净化步骤中加入 300 mg 无水 MgSO₄ 和 125 mg PSA 净化,GC/MS 法测定枸杞中 12 种农药残留物;还运用分散固相萃取-GC/MS 法测定豆油中 28 种农药残留物,通过低温冷冻去除大量油脂,PSA 和 C₁₈ 净化,加标 0.02、0.05、0.2 和 1 mg/kg 的回收率在可接受范围内,不加内标的情况下 RSD 小于 20%,最低定量检出限为 20~250 μg/kg。胡西洲等^[16]研究分析了蔬菜中 11 种有机磷农药残留量,结果表明,回收率在 67.7%~105.3% 之间,RSD 小于 10.6%,证明该方法适用蔬菜中的农药残留量分析。刘敏等^[17]也采用分散固相萃取方法和 LC/MS 检测蔬菜水果中的氨基甲酸酯与有机磷农药含量。胡贝贞等^[18]采用微波加热处理,乙腈均质提取,凝胶渗透色谱(GPC)和 PSA 固相萃取小柱净化,GC-NCI-MS 法检测含硫蔬菜(大葱、大蒜、蒜苔及韭菜等)中 14 种农药残留量。

分散固相萃取法在姜、韭菜、葱这类复杂蔬菜中的应用鲜有报道。本研究将探讨分散固相萃取方法在葱、韭菜、姜农药残留分析中的应用,同时研究采用内标物克服 GC/MS 基质效应和准确定量。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent6890N-5973B 气相色谱-质谱联用仪;美国安捷伦公司产品;Ethose 微波消解仪;意大利麦尔斯通公司产品;搅拌机:飞利浦公司产品;多功能振动器:德国 IKA-Werke GmbH 公司产品;3-18K 离心机:Sigma 公司产品;Labora 4003 旋转蒸发仪:德国 Heidoph 公司产品。

乙腈、正己烷、丙酮均为色谱纯。

Carb/NH₂ 固相萃取小柱(6 mL/500 mg),

Florisil 固相萃取小柱(6 mL/500 mg),键合硅固相萃取吸附剂 PSA 和 C₁₈,无水硫酸钠为分析纯(620 ℃烘 6 h,冷却备用)。

甲胺磷、敌敌畏、乙酰甲胺磷、氧乐果、治螟磷、久效磷、甲拌磷、α-六六六、β-六六六、γ-六六六、δ-六六六、乐果、百菌清、磷胺、甲基对硫磷、杀螟硫磷、毒死蜱、对硫磷、水胺硫磷、甲基异柳磷、三唑磷、联苯菊酯、甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯标准溶液(1 000 mg/L):农业部环境保护科研监测所产品;三苯基磷酸酯(TPP,纯度为 99.9%):Sigma 公司产品。

葱、韭菜和姜购自市场。采用本实验方法对一定数量的葱、韭菜和姜进行检测,选择不含上述农药干扰的空白样作为实验对象。

1.2 标准溶液的配制

用 1 000 mg/L 单种农药标准溶液,准确吸取 0.8 mL 丙酮或正己烷定容至 20 mL,配制成 40 mg/L 单标储备溶液,置于-20 ℃冰箱中保存。使用时以乙腈稀释并配制成所需的混合标准工作液。

1.3 内标物溶液的配制

称取 0.1 g 三苯基磷酸酯于烧杯中,用乙腈溶解并转移至 100 mL 容量瓶中,用乙腈定容配制成质量浓度为 1 000 mg/L 储备溶液,置于-20 ℃冰箱中保存。使用时以乙腈稀释并配制

成质量浓度为 1.0 mg/L 内标工作液。

1.4 实验条件

1.4.1 色谱条件 DB-5MS 色谱柱(30 m×0.25 μm×0.25mm);程序升温:初始温度 95 ℃,保持 1.5 min,以 20 ℃/min 升至 190 ℃、以 5 ℃/min 升至 230 ℃,保持 1 min,再以 25 ℃/min 升至 275 ℃,保持 15 min;进样口温度 250 ℃;载气流速 1.2 mL/min;进样量 2 μL;进样方式:不分流进样。

1.4.2 质谱条件 传输线温度 280 ℃,离子源温度 230 ℃,MS 四极杆温度 150 ℃。

1.5 样品前处理

1.5.1 样品提取 姜切片,韭菜和青葱切成 2~3 cm 段。称取 100 g 样品,微波处理(500 W)90 s。准确称取 10.0 g 微波处理后的样品,置于 25 mL 离心管中,加入 20 mL 乙腈,振荡提取 30 min,加入 7~8 g 氯化钠,振摇 20 min,以 8 000 r/min 离心 5 min。

1.5.2 提取液的净化 取 6 mL 离心好的上清液,加入 0.3 g PSA 和 0.3 g C₁₈,漩涡混合 3 min,以 8 000 r/min 离心 5 min。取 4 mL 于鸡心瓶中,45 ℃水浴中旋转蒸发至近干,加入 50 μL 内标物(TPP),乙腈定容至 1 mL。

28 种农药和内标物的保留时间,定量离子和定性离子列于表 1。

表 1 28 种农药和内标物的保留时间、定量离子、定性离子
Table 1 Retention time, quantitative ions and qualitative ions of
28 pesticide residues and internal standard substance(TPP)

序号	化合物	保留时间/min	定量离子/(m/z)	定性离子 1/(m/z)	定性离子 2/(m/z)
22	TPP	15.964	326	325	
1	甲胺磷 Methmidopos	4.608	141	94	95
2	敌敌畏 DDW	4.733	109	185	220
3	乙酰甲胺磷 Acephate	6.073	136	94	125
4	氧乐果 Omethoate	7.260	156	110	109
5	治螟磷 Sulfotep	7.892	322	202	238
6	久效磷 Monocrotophos	7.927	127	192	97
7	甲拌磷 Phorate	8.118	121	260	231
8	α-六六六 α-BHC	8.239	181	219	183
9	乐果 Dimethoate	8.422	125	93	229
10	β-六六六 β-BHC	8.653	219	183	181
11	γ-六六六 γ-BHC	8.841	181	183	219

续表

序号	化合物	保留时间/min	定量离子/(<i>m/z</i>)	定性离子 1/(<i>m/z</i>)	定性离子 2/(<i>m/z</i>)
12	百菌清 Chlorothalonil	9.121	266	124	264
13	δ-六六六 δ-BHC	9.366	219	183	181
14	磷胺 2 Phosphamidon 2	9.780	127	264	227
15	甲基对硫磷 Parathion-methyl	10.132	263	125	109
16	杀螟硫磷 Fenitrothion	10.704	277	125	260
17	毒死蜱 Chlorpyrifos	11.086	197	314	199
18	对硫磷 Parathion	11.285	291	109	139
19	水胺硫磷 Isocarbophos	11.389	136	230	289
20	甲基异柳磷 Isufenphos-methyl	11.807	199	231	241
21	三唑磷 Triazophos	15.282	161	172	257
23	联苯菊酯 Bifenthrin	16.468	181	166	197
24	甲氰菊酯 Fenpropathrin	16.643	181	125	265
25	氯氟氰菊酯 Cyhalothrin	17.439	181	197	208
26	氟氯氰菊酯 1 Cyfluthrin1	19.138	181	163	226
26	氟氯氰菊酯 2 Cyfluthrin2	19.295	181	163	226
26	氟氯氰菊酯 3 Cyfluthrin3	19.382	181	163	226
26	氟氯氰菊酯 4 Cyfluthrin4	19.452	181	163	226
27	氯氰菊酯 1 Cypermethrin1	19.653	181	163	208
27	氯氰菊酯 2 Cypermethrin2	19.828	181	163	208
27	氯氰菊酯 3 Cypermethrin3	19.924	181	163	208
27	氯氰菊酯 4 Cypermethrin4	19.994	181	163	208
28	氰戊菊酯 1 Fenvalerate1	21.347	167	181	419
28	氰戊菊酯 2 Fenvalerate2	21.801	167	181	419
29	溴氰菊酯 1 Deltamethrin1	22.648	181	251	253
29	溴氰菊酯 2 Deltamethrin2	23.164	181	251	253

2 结果与讨论

2.1 微波条件的选择

将 0.5 mg/kg 混合农药标液置于 2 mL 进样瓶中,并置于微波消解仪中。固定功率为 500 W,分别处理 20、40、60、80、100、120、150 s,每个时间重复 2 次,测定农药含量。结果表明,在 100 s 内待测农药的量无明显变化;在 120 s 后,待测农药的量减少。因此,选择 500 W 加热 90 s 作为微波处理条件。

2.2 前处理的选择和微波处理前后比较

葱、韭菜和姜等复杂基质样品,单纯按照 NY/T 1380—2007 标准前处理,仍然存在很多干扰物质。本研究在前人工作的基础上,搅碎样品前采用微波处理(500 W、90 s)使酶去活,大大减少测定干扰。以青葱为例,微波处理前后比较

示于图 1。

从图 1a 看出,未经微波处理的不含待测农药的青葱,即使后续步骤增加 Carb/NH₂ 小柱净化,依然存在不少的杂峰干扰。通过比较图 1a 和图 1c 发现,从净化效果来看,微波处理优于 Carb/NH₂ 小柱;通过比较图 1b 和图 1c 发现,直接微波处理即可以达到理想的净化效果,增加 Carb/NH₂ 小柱净化反而引入新的干扰。

通过图 1 中 3 个色谱图的相互比较得出,样品搅碎前进行微波处理可达到很好的效果,杂峰的干扰大大减少,而且微波处理操作简单、快速、容易实现。葱、韭菜和姜等复杂基质样品,微波处理比固相萃取净化更经济、更有效。

2.3 不同吸附剂净化效果比较

以青葱为例,不同分散吸附剂的净化效果示

于图 2。PSA 材料的硅胶表面键合极性官能团,能从样品中吸附极性化合物,对于样品中的一些强极性杂质,有机酸、色素、金属离子以及糖等具有良好的净化效果。常规蔬菜、水果、新鲜动物性产品等均可省略此步骤。但某些基质样品如葱、蒜、干香菇、茶叶等必须采用此步骤先除去部分强极性杂质^[19]。C₁₈弥补了 PSA 不吸附油脂以及弱极性杂质的缺点,使净化更为充分^[12]。从图 2 比较看出,直接微波+C₁₈+PSA 即可达到理想的净化效果。在 C₁₈+PSA 粉末净化的基础上再经 Carb/NH₂ 小柱或者 Florisil 小柱净化,反而引入新的干扰,增加了净化步骤和检测成本,降低了检测效率。

因此,本实验采用微波+PSA+C₁₈净化。TPP 和 28 种化合物的色谱图示于图 3。

2.4 标准曲线、线性范围及检出限的测定

将混合农药标准储备液配制成相应质量浓度的系列标准工作液,以峰面积(y)对质量浓度(x, mg/kg)做标准曲线。28 种农药线性关系列于表 2。结果表明:在相应的质量浓度范围内,各农药的响应值与其质量浓度均呈良好的线性关系,28 种化合物的相关系数均高于 0.995,检出限为 0.1~20.8 μg/kg。

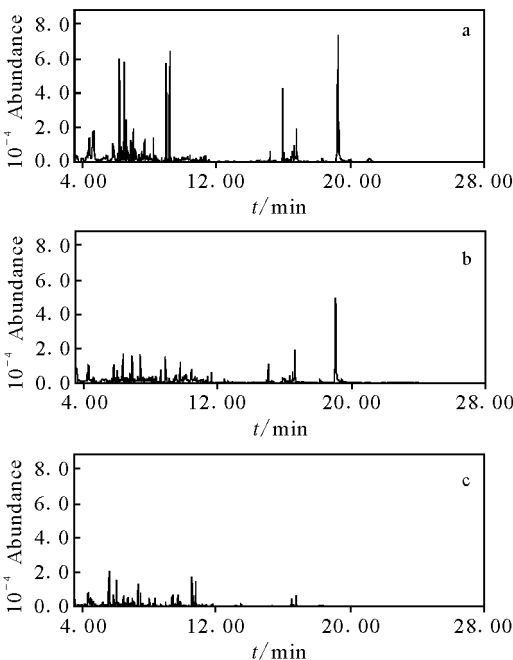


图 1 不同净化方法的青葱空白色谱图
a. Carb/NH₂ 柱;b. 微波+Carb/NH₂ 柱;c. 微波
Fig. 1 Chromatograms of different cleaned-up methods in inon blank sample
a. Carb/NH₂ SPE column;
b. microwave+Carb/NH₂ SPE column; c. microwave

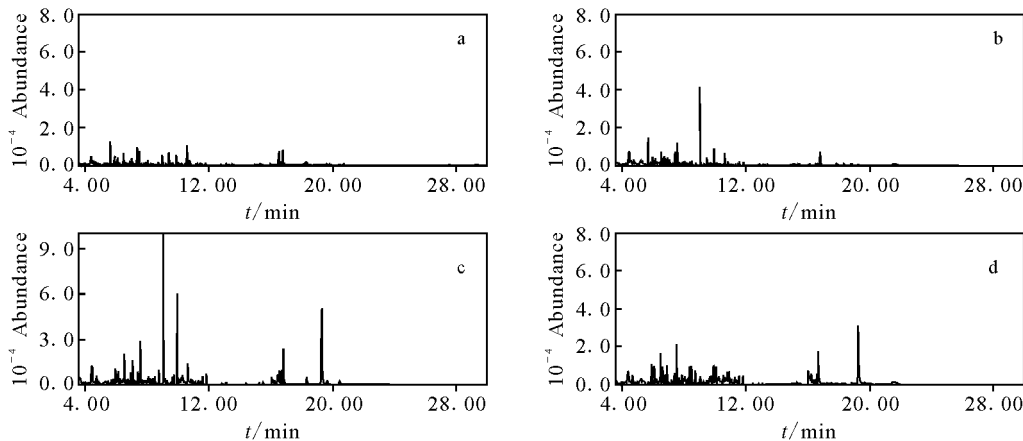


图 2 不同吸附剂的青葱空白净化效果色谱图
a. 微波+PSA+C₁₈; b. 微波+PSA+C₁₈+MgSO₄;
c. 微波+PSA+C₁₈+Carb/NH₂ 柱; d. 微波+PSA+C₁₈+Florisil 柱
Fig. 2 Chromatograms of purifying effect with different adsorbents in onion blank sample
a. microwave+PSA+C₁₈; b. microwave+PSA+C₁₈+MgSO₄;
c. microwave+PSA+C₁₈+Carb/NH₂ SPE column; d. microwave+PSA+C₁₈+Florisil SPE column

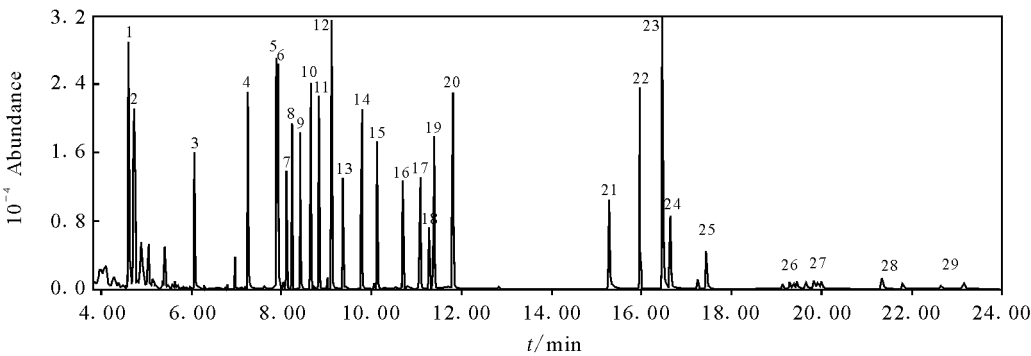


图 3 TPP 和 28 种化合物的色谱图

Fig. 3 Chromatograms of TPP and 28 kinds of compounds

表 2 28 种化合物的线性范围、线性回归方程、相关系数和检出限

Table 2 Linear range, regression equation, correlation coefficient(r^2) and detection limits of 28 pesticides

序号	化合物	线性范围/ (mg/kg)	线性回归方程	相关系数	检出限/($\mu\text{g/kg}$)		
					青葱	韭菜	姜
22	TPP						
1	甲胺磷 Methmidopos	0.04~0.48	$y=60\,900x-1\,490$	1.000	7.3	3.8	14.3
2	敌敌畏 DDW	0.04~0.48	$y=79\,200x-426$	1.000	1.6	2.3	2.9
3	乙酰甲胺磷 Acephate	0.04~0.48	$y=82\,800x-2\,150$	0.995	19.3	5.5	14.4
4	氧乐果 Omethoate	0.04~0.48	$y=119\,000x-3\,470$	0.995	13.8	4.5	14.2
5	治螟磷 Sulfotep	0.04~0.48	$y=178\,000x-1\,600$	1.000	0.1	0.1	0.2
6	久效磷 Monocrotophos	0.04~0.48	$y=249\,00x-4\,420$	0.999	8.5	17.5	15.4
7	甲拌磷 Phorate	0.04~0.48	$y=58\,900x-568$	1.000	0.8	0.4	20.8
8	α -六六六 α -BHC	0.04~0.48	$y=84\,900x+355$	1.000	13.1	3.9	3.6
9	乐果 Dimethoate	0.04~0.48	$y=16\,800x-200$	1.000	8.2	11.6	13.1
10	β -六六六 β -BHC	0.04~0.48	$y=73\,300x+186$	1.000	18.6	9.0	4.4
11	γ -六六六 γ -BHC	0.04~0.48	$y=74\,300x-68$	1.000	16.1	3.0	7.9
12	百菌清 Chlorothalonil	0.04~0.48	$y=231\,000x-2\,280$	0.999	14.7	20.0	17.1
13	δ -六六六 δ -BHC	0.04~0.48	$y=71\,400x-117$	1.000	12.1	6.1	8.7
14	磷胺 2 Phosphamidon 2	0.04~0.48	$y=79\,400x-1\,790$	0.999	4.1	0.5	2.4
15	甲基对硫磷 Parathion-methyl	0.04~0.48	$y=111\,000x-3\,260$	0.995	0.2	0.4	0.9
16	杀螟硫磷 Fenitrothion	0.04~0.48	$y=63\,100x-1\,340$	0.995	1.2	0.8	0.7
17	毒死蜱 Chlorpyrifos	0.04~0.48	$y=77\,800x+1\,210$	1.000	0.3	0.5	0.7
18	对硫磷 Parathion	0.04~0.48	$y=86\,400x-2\,850$	0.995	0.4	0.3	0.6
19	水胺硫磷 Isocarbophos	0.04~0.48	$y=47\,500x-1\,000$	0.999	1.6	1.3	2.4
20	甲基异柳磷 Isofenphos-methyl	0.04~0.48	$y=218\,000x-2\,540$	1.000	0.7	0.6	0.6
21	三唑磷 Triazophos	0.04~0.48	$y=85\,600x-2\,110$	0.995	1.1	1.9	1.0
23	联苯菊酯 Bifenthrin	0.04~0.48	$y=778\,000x+138\,000$	0.995	2.0	1.3	1.0
24	甲氰菊酯 Fenpropathrin	0.04~0.48	$y=61\,400x+715$	1.000	2.3	2.5	1.5
25	氯氟氰菊酯 Cyhalothrin	0.04~0.48	$y=161\,000x+3\,890$	1.000	5.2	4.0	11.5
26	氟氯氰菊酯 Cyfluthrin	0.04~0.48	$y=15\,200x-194$	0.996	6.9	2.3	16.8
27	氯氰菊酯 Cypermethrin	0.04~0.48	$y=6\,330x+289$	0.995	19.7	10.8	7.7
28	氟戊菊酯 Fenvalerate	0.04~0.48	$y=37\,500x+695$	1.000	10.1	6.4	17.1
29	溴氰菊酯 Deltamethrin	0.04~0.48	$y=67\,900x-155$	0.995	15.0	6.1	13.4

2.5 方法的回收率和精密度

个水平重复测定 6 次,计算平均回收率和相对标准偏差,结果列于表 3 和表 4。

在空白基质中添加 0.05 mg/kg、0.1 mg/kg 两个水平的 28 种农药混合标准溶液,每

表 3 外标法定量回收率

Table 3 The results of recovery test by external standard quantitative

序号	化合物	添加 0.05 mg/kg				添加 0.1 mg/kg					
		韭菜		姜		葱		姜		韭菜	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
22	TPP										
1	甲胺磷 Methidopos	78	7.9	89	17.3	86	9.3	74	0.7	60	14.2
2	敌敌畏 DDW	79	3.9	93	4.6	84	5.7	81	4.5	75	4.5
3	乙酰胺磷 Acephate	35	15.0	60	15.6	81	4.8	85	11.4	72	2.4
4	氧乐果 Omethoate	77	17.2	53	7.2	58	5.6	102	13.7	125	5.9
5	治螟磷 Sulfotep	102	5.1	101	3.6	98	3.8	105	0.6	105	1.2
6	久效磷 Monocrotophos	93	16.2	59	19.3	108	1.2	103	10.5	82	9.5
7	甲拌磷 Phorate	97	7.4	175	1.7	105	1.2	96	1.1	129	1.6
8	α -六六六 α -BHC	97	4.7	74	11.9	103	2.7	97	1.2	90	3.2
9	乐果 Dimethoate	82	1.0	84	10.3	85	7.6	106	2.2	103	3.5
10	β -六六六 β -BHC	102	6.9	76	12.3	102	3.2	107	0.5	102	8.0
11	γ -六六六 γ -BHC	100	7.9	85	9.1	100	4.6	100	1.6	94	4.9
12	百菌清 Chlorothalonil	29	2.0	96	2.9	119	9.0	92	9.0	57	7.2
13	δ -六六六 δ -BHC	62	8.9	106	18.0	96	9.9	98	6.9	72	10.2
14	磷胺 2 Phosphamidon 2	99	16.3	97	7.9	103	10.8	116	10.5	81	12.2
15	甲基对硫磷 Parathion-methyl	105	3.5	104	4.8	104	3.8	111	1.0	100	6.5
16	杀螟硫磷 Fenitrothion	107	4.9	102	3.8	107	2.4	113	1.6	102	4.5
17	毒死蜱 Chlorpyrifos	104	7.8	103	4.7	107	1.5	104	2.0	100	1.7
18	对硫磷 Parathion	113	10.1	112	2.6	112	1.5	109	1.2	104	4.4
19	水胺硫磷 Isocarbophos	113	8.6	112	19.1	109	2.7	110	2.3	92	9.9
20	甲基异柳磷 Isufenphos-methyl	106	5.4	108	3.0	112	3.8	108	1.1	103	2.1
21	三唑磷 Triazophos	103	0.7	112	6.5	113	2.9	110	5.9	90	10.0
23	联苯菊酯 Bifenthrin	77	2.5	89	7.6	104	2.9	103	3.8	96	1.8
24	甲氰菊酯 Fenpropathrin	96	9.2	75	18.0	102	3.7	108	3.8	100	1.7
25	氯氟氰菊酯 Cyhalothrin	105	7.3	90	13.0	104	4.4	108	2.5	90	8.3
26	氟氯氰菊酯 Cyfluthrin	129	8.8	170	4.2	126	5.0	82	4.9	134	11.4
27	氰氟菊酯 Cypermethrin	126	6.8	112	15.9	103	4.2	113	3.8	90	5.8
28	氰戊菊酯 Fenvalerate	108	9.0	74	6.2	102	4.0	108	8.1	95	6.8
29	溴氰菊酯 Deltamethrin	86	3.0	81	10.3	112	6.0	110	4.1	73	9.6

表 4 内标法定量回收率
Table 4 The results of recovery test by internal standard quantitative

序号	化合物	添加 0.05 mg/kg				添加 0.1 mg/kg					
		韭菜		姜		葱		姜		韭菜	
		回收 率/%	RSD/ %	回收 率/%	RSD/ %	回收 率/%	RSD/ %	回收 率/%	RSD/ %	回收 率/%	RSD/ %
22	TPP										
1	甲胺磷 Methmidopos	67	10.9	79	14.5	66	8.2	73	5.4	61	11.6
2	敌敌畏 DDW	75	4.8	83	2.9	79	4.0	80	7.3	79	7.5
3	乙酰甲胺磷 Acephate	34	11.7	54	8.6	59	6.6	84	7.8	75	5.6
4	氧乐果 Omethoate	72	15.7	47	4.8	55	4.6	100	9.7	130	7.7
5	治螟磷 Sulfotep	96	6.1	91	2.8	102	4.0	103	5.4	110	3.3
6	久效磷 Monocrotophos	88	13.7	53	15.6	79	1.4	101	6.2	85	6.7
7	甲拌磷 Phorate	92	7.8	105	8.8	100	1.1	95	3.8	133	2.7
8	α -六六六 α -BHC	91	1.1	67	9.1	97	5.2	96	6.1	94	1.1
9	乐果 Dimethoate	77	6.2	75	7.2	76	3.7	105	2.9	108	3.3
10	β -六六六 β -BHC	96	2.7	78	8.6	101	4.6	105	4.5	108	10.3
11	γ -六六六 γ -BHC	94	2.8	76	7.1	96	4.0	99	6.2	99	2.2
12	百菌清 Chlorothalonil	36	2.0	87	2.6	72	4.9	89	5.6	60	8.9
13	δ -六六六 δ -BHC	61	10.2	95	14.5	91	7.8	96	6.1	75	7.5
14	磷胺 2 Phosphamidon 2	93	12.7	87	13.9	98	5.5	114	6.6	84	9.6
15	甲基对硫磷 Parathion-methyl	99	7.1	93	2.4	99	4.2	109	4.5	105	5.3
16	杀螟硫磷 Fenitrothion	100	7.9	92	1.5	101	2.5	111	3.4	107	3.8
17	毒死蜱 Chlorpyrifos	98	8.4	93	3.2	101	1.9	103	3.0	105	2.7
18	对硫磷 Parathion	106	11.6	101	5.3	106	1.8	108	3.8	110	4.3
19	水胺硫磷 Isocarbophos	97	10.6	100	14.6	104	2.4	109	3.0	97	7.6
20	甲基异柳磷 Isofenphos-methyl	100	6.5	97	3.7	104	4.5	106	4.3	108	3.6
21	三唑磷 Triazophos	96	3.8	100	7.1	107	5.3	108	7.2	94	8.0
23	联苯菊酯 Bifenthrin	81	2.5	80	5.5	99	2.1	101	1.5	101	4.0
24	甲氰菊酯 Fenpropathrin	90	4.5	87	8.9	97	2.8	106	1.3	104	2.5
25	氯氟氰菊酯 Cyhalothrin	99	1.6	80	6.3	98	3.5	106	2.6	94	6.2
26	氟氯氰菊酯 Cyfluthrin	130	8.1	125	8.0	103	3.5	119	0.6	132	11.0
27	氯氰菊酯 Cypermethrin	128	7.8	100	13.3	72	3.8	111	1.8	95	5.5
28	氰戊菊酯 Fenvalerate	101	17.9	72	8.4	91	2.0	107	3.6	100	7.1
29	溴氰菊酯 Deltamethrin	81	10.9	73	3.5	101	4.8	108	2.4	77	8.5

青葱、韭菜等含硫蔬菜必须在搅碎前进行微波热处理,才可以有效地降低因硫化物引起的高本底干扰。试样搅碎后再进行微波热处理,即使配合使用多种固相萃取小柱(Carb 固相萃取小柱、Florisisil 固相萃取小柱、Carb/NH₂ 固相萃取小柱、LC-NH₂ 固相萃取小柱)净化,都不能很好地消除硫化物带来的高本底。因此微波热处理

必须在样品搅碎前进行。

本实验方法避免了液-液萃取出现的乳化现象,减少了有机溶剂的用量,缩短了分析时间,而且在操作上比 SPE 更简便,减少了传统的样品前处理过程中所需的样品均化、转溶、乳化、浓缩等造成的待测物损失。

虽然微波热处理配合 PSA 和 C₁₈ 同时净化

可以显著地去除葱、韭菜和姜的本底,但是对姜中一些干扰性物质的去除能力较弱,所以样品在通过本实验方法净化后用 GC/MS 检测,部分农药(如甲拌磷、氧乐果和氟氯氰菊酯)不能很好地定量。部分样品中甲胺磷、乙酰甲胺磷和百菌清的添加回收率较低,其他农药外标法和内标法均得到满意的回收率,相对标准偏差小于 20%。采用微波热处理后,经 PSA 和 C_{18} 粉末净化效果理想,解决了葱、韭菜和姜等复杂基质中农残的检测问题。

参考文献:

- [1] 张 骊,向智敏,樊健康,等.超临界 CO_2 用于蒜酶失活和大蒜 SOD 的保留[J]. 化学通报,1997,(9):58-60.
- [2] 卫煜英,曹艳平,李延墨,等.韭菜花挥发性成分的气相色谱-质谱分析[J]. 色谱,2003,21(1):96.
- [3] COOK J, BECKETT T M, RELIFORD B, et al. Multiresidues analysis of pesticides in fresh fruits and vegetables using procedures developed by florida department of agriculture and consumer services[J]. J AOAC Int, 1999, 82(6): 1 419-1 435.
- [4] 郭永泽,张玉婷,刘 磊,等.大蒜中多种农药残留测定的气相色谱-质谱联用技术研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(8):3 870-3 873.
- [5] WANG J H, XU Q, JIAO K. Supercritical fluid extraction and off-line clean-up for the analysis of organochlorine pesticide residues in garlic[J]. J Chromatogr A, 1998, 818:138-143.
- [6] 王建华,张艺兵,汤志旭,等.微波处理-气相色谱法测定含硫蔬菜中的多类农药残留[J]. 分析测试学报, 2005, 24(1):100-102.
- [7] 姜 俊,李 安,李海燕,等.大葱中 25 种有机磷农药多残留的微波净化-气相色谱测定[J]. 色谱, 2007, 25(3):395-398.
- [8] 贾 斌,李 瑾,冯书慧,等.微波处理-气相色谱法快速测定葱蒜类蔬菜中氟环唑残留[J]. 农药, 2009, 48(6):442-444.
- [9] 朱 涛,周宏琛,闫秋成,等.气相色谱-质谱联用法测定大蒜中的噻霉胺、噻螨酮残留量[J]. 分析试验室, 2007, 26(10):72-75.
- [10] 纪淑娟,刘长江,佐藤元昭,等.用气-质联用技术检测葱、蒜、韭菜中多种农药残留量时试样预处理方法[J]. 理化检验-化学分册, 2006, 42: 914-917.
- [11] 沈 菁,程运斌,刘 军,等.分散固相萃取-高效液相色谱-质谱联用法测定大米中的呋喃丹残留[J]. 现代科学仪器, 2008, (2):64-66.
- [12] 许鹏军,高晓莎,陶 晔,等.分散固相萃取-气相色谱四极杆质谱联用测定 9 种果品中的螺螨酯残留[J]. 分析化学, 2008, 36(11):1 515-1 520.
- [13] 黄宝勇,潘灿平,王一茹,等.气质联机分析蔬菜中农药多残留及基质效应的补偿[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(2):227-232.
- [14] 李 莉,江树人,潘灿平,等.分散固相萃取-气相色谱-质谱方法快速净化测定枸杞中 12 种农药残留[J]. 农药学报, 2006, 8(4):371-374.
- [15] LI L, XU Y J, PAN C P, et al. Simplified pesticide multiresidue analysis of soybean oil by low-temperature cleanup and dispersive solid-phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry[J]. J AOAC International, 2007, 90(5):1 387-1 394.
- [16] 胡西洲,程运斌,胡定金. QuEChERS 法测定蔬菜中有机磷类农药多残留分析[J]. 中国测试技术, 2006, 32(3):132-133.
- [17] 刘 敏,端裕树,宋苑苑,等.分散固相萃取-液相色谱-质谱检测蔬菜水果中氨基甲酸酯和有机磷农药[J]. 分析化学, 2006, 34(7):941-945.
- [18] 胡贝贞,宋伟华,谢丽萍,等.气相色谱-负化学离子源质谱法测定含硫蔬菜中残留的 14 种农药[J]. 色谱, 2008, 26(5):608-612.
- [19] 苏建峰,张金虎,林永辉,等.正相硅胶/选择洗脱-气相色谱法、液相色谱-质谱法检测食品中甲胺磷残留及其作用机理研究[J]. 分析化学, 2009, 37(10):1 426-1 432.