

• 研究论文 •

# “胃袋式”大体积直接进样分析大米 中多种有机磷农药残留

袁家齐<sup>1,2</sup>, 雍 炜<sup>2</sup>, 蔡慧霞<sup>2</sup>, 高希武<sup>1</sup>, 李 瑾<sup>2</sup>, 储晓刚<sup>2\*</sup>

(1. 中国农业大学 农学与生物技术学院, 北京 100094)

(2. 中国检验检疫科学研究院 食品安全研究所, 北京 100025)

**摘 要:** 初步研究了“胃袋式”大体积直接进样和质谱选择离子监测技术相结合检测大米中多种有机磷农药残留的方法。考察了无前处理进样时大米基质对 14 种农药信噪比的影响, 结合质谱的选择离子监测技术, 建立了其中 9 种有机磷农药的检测方法。其中 7 种农药的最低定量限 (LOQ) 为 4.0~10.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  样品添加回收率范围在 67%~106% 之间, RSD 大部分小于 20% ( $n=6$ )。

**关键词:** “胃袋式”大体积进样; 选择离子监测; 大米; 有机磷农药; 残留

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

文章编号: 1008-7303(2006)04-0353-06

## Application of Stomach Large Volume Direct Injection in Detecting Organophosphorous Pesticide Residues in Rice

YUAN Jia-qí<sup>1,2</sup>, YONG Wei<sup>2</sup>, CAI Huixia<sup>2</sup>, GAO Xiwu<sup>1</sup>, LI Jin<sup>2</sup>, CHU Xiaogang<sup>2\*</sup>

(1. College of Agronomy and Biotechnology, China Agriculture University, Beijing 100094, China; )

2. Institute of Food Safety, China Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100025 China )

**Abstract** ‘Stomach’ large volume direct injection (LV I) combined with selected ion monitoring-mass spectrometry (SM-MS) to detect organophosphorus pesticide residues in rice was introduced. In the process, the influence of rice matrix on signal/noise (S/N) of 14 pesticide residues were studied. A method that detected 9 organophosphorus pesticide residues in rice with SM-MS was established. The limits of quantitation (LOQ) of 7 pesticides were 4.0~10.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , the recoveries were between 67%~106% and the RSD were mostly less than 20% ( $n=6$ ).

**Key words** ‘stomach’ large volume injection; rice; selected ion monitoring; organophosphorus pesticides; residue

## 1 引言

大体积进样技术 (LV I) 源于 1979 年发明的 Vogt LC-GC 接口<sup>[1]</sup>, 建立在进样口程序升温 (PTV) 基础上, 其特点是增大进样量以提高灵敏

度或简化样品前处理。目前 LV I 研究主要集中在如何通过各种辅助方式简化前处理过程及防止对毛细管柱的污染上, 如在进样口添加玻璃棉或石墨化碳黑以阻挡样品杂质, 或使用色谱预柱<sup>[2]</sup>, 或与各种提取净化技术, 如膜协助提取技术<sup>[3]</sup>、固相

收稿日期: 2006-05-15; 修回日期: 2006-08-08.

作者简介: 袁家齐 (1981-), 男, 硕士研究生; \* 通讯作者: 储晓刚 (1958-), 男, 研究员, 主要从事食品安全研究. 联系电话: 010-85791012

E-mail: xgchu@vip.sina.com

基金项目: 科技部国家科技基础条件平台项目——化学计量平台“食品领域化学计量基准资源整合与共享”子课题.

微萃取<sup>[4]</sup>等结合使用。LV I在有机污染物分析检测中的运用已日趋广泛,如用于检测水<sup>[5~7]</sup>、果汁<sup>[4,8]</sup>、蔬菜<sup>[9,10]</sup>、大米<sup>[10]</sup>等中的痕量农药残留。

“胃袋式”大体积进样装置基于新型“胃袋式”衬管之上,其特点是无需添加填充物,操作较简便,笔者等已完成其相关基础数据研究<sup>[11]</sup>。质谱选择离子模式监测技术(SM-MS)通过离子的选择性可以较好地避免大米基质的干扰,准确分析大米中的农药残留<sup>[12]</sup>。笔者尝试将样品直接提取浓缩后采用“胃袋式”大体积进样与SM-MS结合检测大米中有机磷农药残留,考察了大米基质对定性和定量测定的影响,并对方法进行了优化,探讨了“胃袋式”大体积直接进样分析大米中多种有

机磷农药残留的可行性。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

LV I-S200大体积进样装置(中国检验检疫科学研究院与日本Kahai联合研究所);5890/5873N气相色谱-质谱联用仪,配有7683自动进样器;DB-5MS色谱柱[30 m×0.25 mm(i.d.)×0.25 μm](美国Agilent公司);冷却水循环抽气-旋转浓缩仪等。

正己烷为农残级;标准品来源及纯度见表1;试剂均为分析纯。

Table 1 Sources, concentrations, the initial target ions and S/N of 0.1 mg/kg level fortified samples of LV I and 1 μL splitless injection of fourteen pesticides

| No. | Chinese name | English name    | Source          | Concentration<br>(%, W/W) | Target ions<br>m/z | S/N of fortified sample (n = 3) |               |                   |
|-----|--------------|-----------------|-----------------|---------------------------|--------------------|---------------------------------|---------------|-------------------|
|     |              |                 |                 |                           |                    | 20 μL<br>LV I                   | 10 μL<br>LV I | 1 μL<br>Splitless |
| 1   | 敌敌畏          | Dichlorvos      | Signa           | 98.6                      | 109                | 45.0                            | 21.0          | 15.0              |
| 2   | 氧乐果          | Omethoate       | Signa           | 98.6                      | 156                | 12.0                            | 9.0           | 54.0              |
| 3   | 甲拌磷          | Phorate         | Signa           | 94.5                      | 75                 | 87.0                            | 40.0          | 37.0              |
| 4   | 特丁硫磷         | Terbufos        | Dr Ehrenstorfer | 93.0                      | 231                | 55.0                            | 27.0          | 21.0              |
| 5   | 二嗪磷          | Diazinon        | Signa           | 98.4                      | 304                | 197.0                           | 134.0         | 18.0              |
| 6   | 皮蝇磷          | Fenclorophos    | Signa           | 99.3                      | 285                | 331.0                           | 211.0         | 32.0              |
| 7   | 马拉硫磷         | Malathion       | Signa           | 98.5                      | 173                | 37.0                            | 23.0          | 20.0              |
| 8   | 毒死蜱          | Chlorpyrifos    | Signa           | 99.5                      | 314                | 62.0                            | 39.0          | ND                |
| 9   | 对硫磷          | Parathion       | Signa           | Neat                      | 291                | 135.0                           | 69.0          | 11.0              |
| 10  | 杀扑磷          | Methidathion    | Signa           | 97.5                      | 145                | 42.0                            | 22.0          | 9.0               |
| 11  | 毒虫畏          | Chlorfenvinphos | Signa           | Neat                      | 323                | 202.0                           | 132.0         | 14.0              |
| 12  | 三唑磷          | Triazophos      | Dr Ehrenstorfer | 98.0                      | 162                | 6.2                             | ND            | 22.7              |
| 13  | 亚胺硫磷         | Phosmet         | Dr Ehrenstorfer | 98.5                      | 160                | ND                              | ND            | 9.2               |
| 14  | 伏杀硫磷         | Phosalone       | Dr Ehrenstorfer | 99.5                      | 367                | ND                              | ND            | 19.7              |

Note: ND—Signal/Noise (S/N) < 3. LV I—Large volume direct injection.

2.2 标准品制备

用正己烷(加丙酮助剂)将14种标准品配制成药约500 mg/L的储备液,各取一定量于50 mL容量瓶中制成10 mg/L的混合标准溶液,其中除氧乐果、对硫磷、三唑磷、杀扑磷的浓度为50 mg/L外,其他均为10 mg/L左右。使用时再稀释至不同浓度水平。

2.3 样品的制备

将大米样品磨碎,准确取其1 g于50 mL聚四氟离心管中,加入2 g无水硫酸钠及10 mL乙酸乙酯振荡提取30 min,3 000 r/min下离心3 min,收集上清液于50 mL浓缩瓶中。重复提取两次,将

提取液旋转蒸发浓缩至2 mL左右,氮气吹干,用正己烷定容至1 mL,于8 000 r/min下离心2 min,取上清液供GC-MS分析。

2.4 气相色谱-质谱检测条件

2.4.1 气相色谱条件 载气:氦气(纯度99.99%);恒定流速:1 mL/min。程序升温:初始温度70℃(4 min),以40℃/min升至150℃,再以5℃/min升至210℃,最后以20℃/min升至280℃(保留15 min)。1 μL不分流进样,进样口温度恒定为250℃。

2.4.2 质谱条件 色谱-质谱接口温度:280℃;离子源温度:230℃;四极杆温度:150℃;电子轰击

能量: 70 eV; 质谱检测方式: 选择离子监测 (SM)。

## 2.5 大体积进样装置参数设置

初始系统压力设定为 80 kPa 初始温度为 70 °C (0.2 min), 150 °C /min 升至 280 °C, 保持 3 min。溶剂吹扫 0.2 min 后开始进样, 3 min 后打开分流阀。装置示意图见图 1。

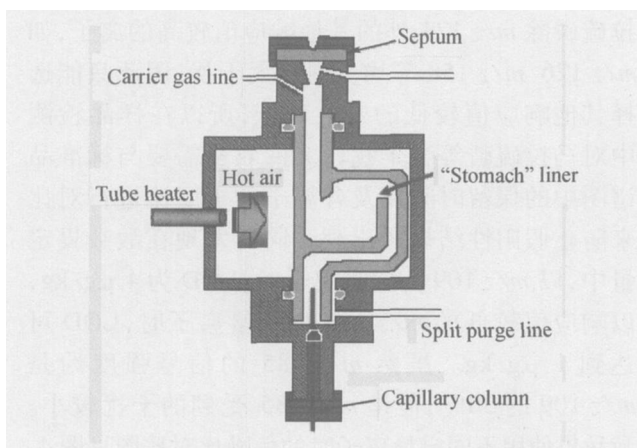


Fig 1 Chart of "stomach" large volume injection device

## 3 结果与分析

### 3.1 衬管对基质的吸附

图 2 为新衬管在样品进样前后用正己烷测试

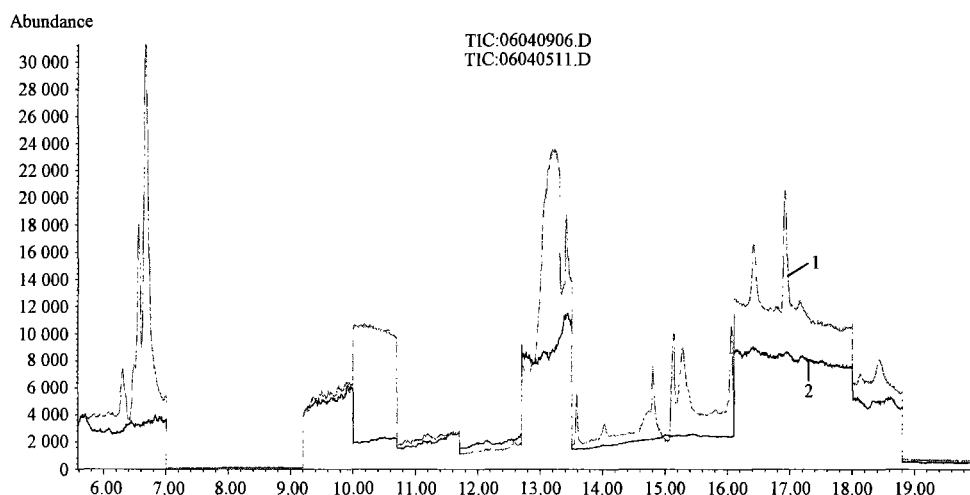


Fig 2 Comparisons of hexane SM-TOC between before and after rice fortified sample injection

Note: 1. Broken line means after injection 2. Real line means before injection

从表 1 中还可发现, 敌敌畏、甲拌磷、特丁硫磷、马拉硫磷的信噪比未随进样量增大而得到较大幅度的提高, 如图 3(A) 所示, 特丁硫磷 (定量离子为  $m/z$  231) 20  $\mu$ L LVI 与 1  $\mu$ L 不分流进样的信噪比变化也不明显, 这是由于分析物和干扰物质的信号在同时增大。而杀扑磷以  $m/z$  145 为定

量离子时, 其信噪比可增加 4 倍左右, 这是因为虽然其蒸气压不高<sup>[13]</sup>, 但仍然有部分组分气化后进入, 同时由于对其有较大影响的部分油脂未能气化进入色谱柱, 所以噪音降低, 信噪比升高, 如图 3(B) 所示杀扑磷的对比图。而毒死蜱、二嗪磷、皮蝇磷、对硫磷、毒虫畏的信噪比随进样量增

### 3.2 基质对信噪比的影响

分析表 1 中信噪比数据发现, 三唑磷、亚胺硫磷、伏杀硫磷的 20  $\mu$ L LVI 的信噪比低于 1  $\mu$ L 不分流进样, 这主要是由于衬管上残留的油脂对这 3 种药剂产生了吸附作用, 而在此进样口程序升温条件下, 这些蒸气压相对较低<sup>[14]</sup> 的农药无法正常解吸进入色谱柱而造成的<sup>[15]</sup>。另外实验中还发现氧乐果的信噪比也有所降低, 这可能是由于其 P=O 基团比较容易被活性位点吸附<sup>[15]</sup> 而导致其无法解吸进入色谱柱。此装置采用的是通过控制腔体中空气的温度来调节“胃袋式”衬管的温度, 由于腔体体积较大, 导致此种加热方式升温或降温的速率都比较低, 所以当有基质存在时分析物的蒸气压就会受到较大影响。实验发现, 一般情况下, 在大米基质存在下蒸气压低于 2 MPa 的农药都会受到一定的影响。更加具体的影响情况有待进一步研究。

大提高明显,其中 20  $\mu\text{L}$  LV I 可提高 10 倍以上,则是由于这 5 种物质的定量离子受干扰较小,进样量的增加直接导致了信噪比的增加,如图 3(C) 所示二嗪磷的对比图。

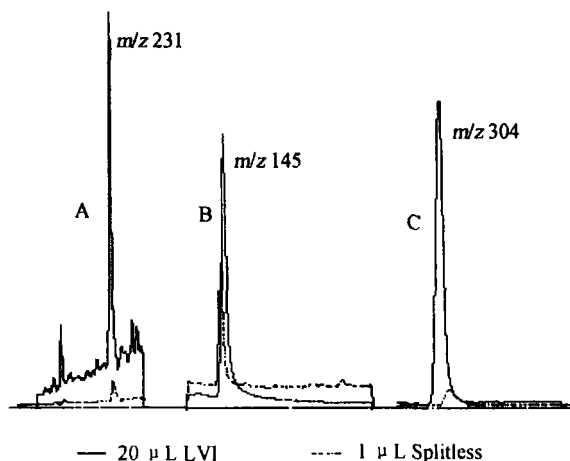


Fig 3 Change of Signal/Noise of there pesticides between 20  $\mu\text{L}$  LV I analysis and 1  $\mu\text{L}$  splitless analysis

A. Terbufos B. Methidathion C. Diazinon

实验发现部分蒸气压较低的农药在基质干扰下无法解吸进入色谱柱。通过与其他成熟的大体积装置相比较<sup>[4]</sup>,发现本装置衬管的腔体较大导致其升温速率和最高温度相对较低,分别只能达到 150  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  和 300  $^{\circ}\text{C}$ , 所以还需要对此装置进行进一步改进。

### 3.3 直接提取浓缩进样检测大米中 9 种有机磷农药残留的方法

选择蒸气压较高且信噪比提高显著的 9 种农药,建立无前处理 LV I-GC-MS (SM) 检测大米中

多种有机磷农药残留的方法。进样量设定为 20  $\mu\text{L}$ 。考虑到尽量减少有机溶剂的使用,且样品是粉末状较容易保证均匀取样,所以样品分析取样量设定为 1 g。设定 3 倍的信噪比为最低检出限 (LOD)。

在定性离子和定量离子优化过程中,发现马拉硫磷除  $m/z$  173 外的其他响应值较高的离子,如  $m/z$  126,  $m/z$  158 等均受到较大干扰,因此只能选择其他响应值较低的定性离子,所以在样品检测中对马拉硫磷等受干扰较大的农药需要与标准品谱图中的保留时间以及各离子的丰度比进行对比来防止假阳性结果的出现。同时发现在敌敌畏定量中,以  $m/z$  109 为定量离子时, LOD 为 4  $\mu\text{g}/\text{kg}$  以响应值较低的  $m/z$  185 为定量离子时, LOD 可达到 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。虽然  $m/z$  185 的信号强度约是  $m/z$  109 的 30%,但是  $m/z$  185 受到的干扰较小。敌敌畏使用不同定量离子时的信噪比对比图见图 4 各农药的定量离子和定性离子选择见表 2。大米中 9 种农药添加样品的选择离子模式总离子流图见图 5。添加浓度为添加水平 2 (见表 3)。

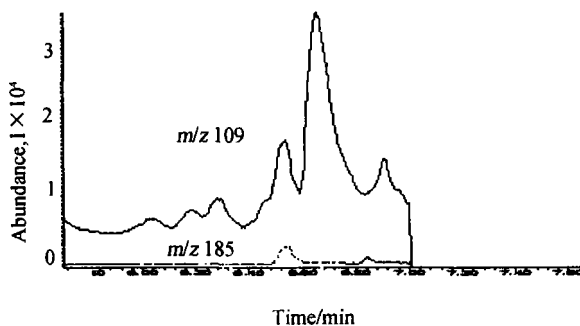


Fig 4 S/N of 0.01 mg/kg dichlorvos with different target ions

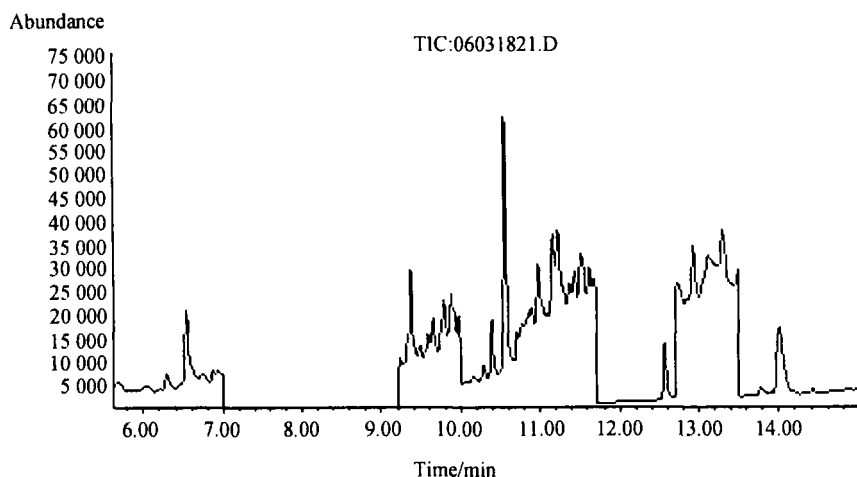


Fig 5 Nine organophosphorus fortified rice sample SM-TOC (fortified level 2)

Table 2 Retention times, segments, scan time windows, target ions and qualifier ions of nine organophosphorus

| No. | RT/min | Seg | Window/s    | Target ion m/z | Q1(m/z)  | Q2(m/z) |
|-----|--------|-----|-------------|----------------|----------|---------|
| 1   | 6.56   | 1   | 5.50~7.00   | 185(100)       | 109(300) | 220(60) |
| 3   | 10.39  | 2   | 10.00~10.70 | 75(100)        | 260(27)  | 260(14) |
| 4   | 11.17  | 3   | 10.70~11.70 | 231(100)       | 233(14)  | 288(11) |
| 5   | 11.23  |     |             | 304(100)       | 248(79)  | 276(46) |
| 6   | 12.57  | 4   | 11.70~12.70 | 285(100)       | 287(69)  | 289(15) |
| 7   | 12.93  | 5   | 12.70~13.50 | 173(100)       | 174(9)   | 285(7)  |
| 8   | 13.12  |     |             | 314(100)       | 316(72)  | 318(16) |
| 9   | 13.29  |     |             | 291(100)       | 235(18)  | 263(13) |
| 11  | 13.72  | 6   | 13.50~16.10 | 323(100)       | 269(92)  | 325(67) |

3.4 九种农药的添加回收实验

另外在空白大米中分别添加两个浓度水平的农药标准品, 进行添加回收实验, 结果见表 3。

采用空白加标方法绘制 9 种农药的工作曲线,

Table 3 Linear ranges, correlation coefficients, limits of detection, recoveries and precisions at two levels of nine pesticides

| No. | Range/(μg/kg) | R <sup>2</sup> | LOQ/(μg/kg) | Fortified level 1 |             |              | Fortified level 2 |             |              |
|-----|---------------|----------------|-------------|-------------------|-------------|--------------|-------------------|-------------|--------------|
|     |               |                |             | Fortified/(μg/kg) | Recovery(%) | RSD (n=6)(%) | Fortified/(μg/kg) | Recovery(%) | RSD (n=6)(%) |
| 1   | 10.0~1000     | 0.9999         | 10.0        | 100               | 75          | 7.9          | 10.0              | 83          | 19.9         |
| 3   | 5.0~500       | 0.9985         | 5.0         | 50                | 94          | 7.4          | 5.0               | 105         | 24.3         |
| 4   | 5.0~500       | 0.9995         | 5.0         | 50                | 102         | 11.7         | 5.0               | 106         | 11.2         |
| 5   | 6.0~600       | 0.9998         | 6.0         | 60                | 89          | 9.1          | 6.0               | 95          | 16.3         |
| 6   | 4.0~400       | 0.9995         | 4.0         | 40                | 84          | 12.0         | 4.0               | 86          | 14.5         |
| 7   | 14.0~1400     | 0.9987         | 14.0        | 140               | 90          | 15.3         | 14.0              | 106         | 21.0         |
| 8   | 5.0~500       | 0.9991         | 5.0         | 50                | 80          | 15.2         | 5.0               | 87          | 6.7          |
| 9   | 50.0~5000     | 0.9999         | 50.0        | 500               | 81          | 11.0         | 50.0              | 98          | 18.6         |
| 11  | 8.0~800       | 0.9898         | 8.0         | 80                | 76          | 8.8          | 8.0               | 67          | 7.7          |

4 结论与讨论

“胃袋式”大体积直接进样结合质谱选择离子模式对于农药残留分析有较强的选择性, 可以提高蒸气压较高的农药的信噪比。在确定分析物的定量离子和定性离子时不仅要考虑到响应强度, 更重要的是要考虑其所受干扰情况。采用该方法可以简便快捷地检测大米中 9 种有机磷农药残留, 灵敏度较好, 准确度和精密度也符合农药残留分析要求。

同时基于实验发现, 笔者等目前所开发的“胃袋式”大体积装置由于其特殊的衬管结构尚存在较多问题, 其中比较显著的有升温速率控制及载气准确性控制等。对装置的机械结构进行改造将是下一步研究的重点。

然是如何实现真正的分阶段进样, 实现分析物进入和基质被排出。由于凝胶渗透色谱 (GPC) 等前处理设备已实现自动化, 所以将这些自动化前处理技术与 LVI 直接联接进行实时进样有可能能够解决此问题。

参考文献:

[1] HU Zhen-yuan (胡振元). 气相色谱的程序升温蒸发中大体积进样技术 [J]. Chemistry World (化学世界), 1998, 10: 507-510

[2] Hollis J. S. Innovation in large volume injection [J/O/L]. <http://www.traceorganic.com/2000/abst/apex.pdf>

[3] Schellin M., Popp P. Membrane-assisted solvent extraction of seven phenols combined with large volume injection-gas chromatography-mass spectrometric detection [J]. J Chromatogr A, 2005, 1072(1): 37-43.

[4] WANG Jian-hua (王建华), ZHANG Yi-bing (张艺兵), CHU

- Xiao-gang(储晓刚), et al. 大体积进样气质联用法测定浓缩果蔬汁中农药的残留量 [J]. J. Instrum. Anal(分析测试学报), 2006, 25(12): 29-34
- [5] Sadao N, Takashi Y, Shigeki D. Determination of organochlorine pesticides in river water by gas chromatography-negative ion chemical ionization mass spectrometry using large volume injection [J]. Analyst, 2001, 126: 1658-1662
- [6] Minako H, Masahiko Takashi Y. Trace analysis of pesticide residue in water by high-speed narrow-bore capillary gas chromatography-mass spectrometry with programmable temperature [J]. J Chromatogr A, 2000, 874: 81-90.
- [7] LU Ling(刘玲), FENG Xi-ping(奉夏平), LIANG Jin(梁劲), et al. PTV-GC/MSD 同时测定环境水中 57 种农药残留 [J]. Chin J Health Lab Tech (中国卫生检验杂志), 2005, 15: 1030-1032
- [8] Manuela S, Barbara H, Peter P. Determination of organophosphorus pesticides using membrane-assisted solvent extraction combined with large volume injection-gas chromatography-mass spectrometric detection [J]. J Chromatogr A, 2004, 1040: 251-258.
- [9] Jose M, Cortés Raquel S et al. Large volume GC injection for the analysis of organophosphorus pesticides in vegetables using the through oven transfer adsorption-desorption (TOTAD) interface [J]. J Agric Food Chem, 2006, 54: 1997-2002.
- [10] Yukio S, Shuji K, Akinobu M. Multiresidue determination of pesticides in agricultural products by gas chromatography/mass spectrometry with large volume injection [J]. J AOAC Int, 2004, 87: 1356-1367
- [11] YUAN Ji-qi(袁家齐), YONG Wei(雍伟), CAI Hui-xia(蔡慧霞), et al. 胃袋式大体积进样装置性能的初步研究 [J]. Modern Scientific Instruments(现代科学仪器), 2006, (5): 60-62
- [12] Zhang W G, Chu X G, Cai H X, et al. Simultaneous determination of 109 pesticides in unpolished rice by a combination of gel permeation chromatography and fibrillar column purification, and gas chromatography/mass spectrometry [J]. Rapid Commun Mass Spectrometry, 2006, 20: 609-617.
- [13] ZHANG Wei-guo(张伟国), CHU Xiao-gang(储晓刚), LI Chong-jin(李重九). 凝胶渗透色谱技术用于检测大米中拟除虫菊酯类农药的残留量 [J]. Chin J Pestic(农药), 2005, 44: 372-273
- [14] Tomlin C D S. The Pesticide Manual [M]. British Crop Protection Council (Edition 11), 1997. 961-963, 1226
- [15] Jitka Z, Jana H, Michal G, et al. Performance of programmed temperature vaporizer, pulsed splitless and on-column injection in analysis of pesticide residues in plant matrices [J]. J Chromatogr A, 2001, 937: 73-86

(Ed. TANG J)

## 中国农药工业协会会刊 ——《中国农药》征订启事

《中国农药》是由中国农药工业协会主办的大型综合性农药科技信息刊物,于 2005 年 6 月创刊,旨在为农药工业的发展提供宏观的、综合的、深层次的信息交流平台,总览全球农药工业发展现状与趋势,面向从事农药行业的相关工作人员,及时传达与农药相关的各项政策、法规,剖析行业发展的方针、措施,提供丰富的国内外信息,是了解全球农药工业发展的窗口,也是联系政府与企业间的桥梁和纽带。《中国农药》目前设有:政策法规;农药论坛;中国农药工业产业园;中国名牌产品;生产与贸易;研究与开发;知识产权动态;产业准入;海外信息与国际交流等栏目。

《中国农药》为双月刊,大 16 开本 48 页,全年 6 期,印刷工本费 120 元,可通过邮局或银行汇款订阅。汇款请寄:北京朝阳区安慧里四区 16 楼 901 号《中国农药》编辑部

邮 编: 100723

电 话: 010- 84885145

传 真: 010- 84885002

E-mail ca@ccpia.org.cn zgny913@yahoo.com.cn

开 户 行: 北京市工商行六铺炕分理处

户 名: 中国农药工业协会

帐 号: 0200022309014426780(请注明订阅《中国农药》字样)