

# 含硫蔬菜中 50 种农药多残留的气相色谱 - 串联质谱检测技术研究

佟 玲<sup>1,2</sup>, 李重九<sup>1</sup>

(1. 中国农业大学 理学院, 北京 100094; 2 国家地质实验测试中心, 北京 100037)

**摘要:** 建立了气相色谱 - 串联质谱 (GC - MS/MS) 同时检测蔬菜中 50 种 (38 种有机磷、7 种有机氮和 5 种拟除虫菊酯类) 农药的多残留分析方法。采用凝胶渗透色谱 (GPC) 净化技术, 用确定的二级质谱分析参数, 以不同的电离方式 (电子轰击电离 E 或化学电离 CI) 一次分析所有的目标化合物。依次对农药标准品、空白洋葱样品进行 GC - MS/MS 分析, 添加 2 个不同浓度水平的标准品进行方法的确认。大部分农药的回收率在 60% ~ 120%, RSD 的范围为 1.4% ~ 16.9%, 检出限为 0.2 ~ 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 满足农药多残留的分析要求。

**关键词:** 有机磷农药; 氨基甲酸酯类农药; 拟除虫菊酯; 气相色谱 - 串联质谱; 农药残留分析; 含硫蔬菜

**中图分类号:** O657.63; S481.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004 - 4957(2008)09 - 0930 - 06

## Determination of Multi-residues of 50 Pesticides in Sulfur-containing Vegetables by Gas Chromatography - Tandem Mass Spectrometry

TONG Ling<sup>1,2</sup>, LI Chong-jiu<sup>1</sup>

(1. College of Science, China Agricultural University, Beijing 100094, China;

2 National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

**Abstract:** A GC - MS/MS method was developed for the simultaneous determination of 50 pesticides residues, including 38 organophosphorus pesticides, 7 N-methyl carbamates and 5 pyrethroids insecticides, whose molecular weights ranged from 185 to 503, in vegetable. The sample was cleaned up by gel permeation chromatography (GPC), and analyzed by GC - MS/MS under the EI or CI mode. The method showed good linearity for 50 pesticides with the correlation coefficient range of 0.949 - 1.000. The average recoveries of most pesticides in vegetables spiked at two levels ranged from 60% to 120%. The relative standard deviations (RSDs) for all analytes were lower than 16.9%. The limits of detection (LODs) were between 0.2 and 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . The method was suitable for the determination of multi-pesticides residues in vegetable.

**Key words:** organophosphorus pesticides; N-methyl carbamates; pyrethroids; GC - MS/MS; pesticides residues analysis; sulfur-containing vegetables

近年来, 农药残留超标问题受到社会的高度重视, 各国都严格管理和限制农药的使用, 相应的农药残留检测技术也得到迅速发展<sup>[1]</sup>。由于样品的组成成分复杂, 对样品中的农药残留进行直接测定时, 需要对样品进行提取、净化以减少其杂质的影响。但对于基质非常复杂的样品如韭菜、大葱、洋葱等, 简单的净化不能满足分析要求, 传统的检测手段如 ECD、FPD、NPD 和 GC - MS/SM 技术也有其局限性, 容易造成定性不准确。串联质谱因其分析结果更准确、可靠、灵敏, 正逐渐应用于残留分析<sup>[2]</sup>。我国目前已有的多残留分析方法多采用 GC - MS/SM 技术, 该技术能够进行初步筛选, 但还需要进一步确认。本文采用气相色谱 - 串联质谱技术研究了 50 种农药的串联质谱残留分析方法, 适用于常规的检测, 能够满足快速分析、准确定量性的要求。

### 1 实验部分

#### 1.1 材料与试剂

农药标准品: 均由中国检验检疫科学研究院、农业部农药检定所提供 (见表 1)。农药标准品储备

收稿日期: 2008 - 01 - 14; 修回日期: 2008 - 02 - 01

第一作者: 佟 玲 (1980 - ), 女, 北京市人, 助理研究员, 硕士, Tel: 010 - 68999599, E-mail: winter\_tl@sina.com

液和工作液均由环己烷 (色谱纯) 或丙酮 (色谱纯) 配制, 并储存于冰箱中 (4 ℃)。丙酮、二氯甲烷、乙酸乙酯、环己烷、正己烷、无水硫酸钠、氯化钠 (均为分析纯)。固相萃取柱 (SPE 柱): supelclean EN-V Icarb (石墨化碳黑), SPE Tubes 0.5 g, 6 mL; 弗罗里硅土柱 (Florisil), SPE Tubes 1 g, 6 mL。均购于美国 Supelco 公司。供试蔬菜: 洋葱。

## 1.2 仪器

自动化凝胶色谱仪, 中国农业大学理学院研制。色谱柱规格: 25 cm × 1.5 cm, 填料为 Bio-Beads S-X3。配有紫外检测器 (254 nm)。定量环进样体积 2 mL。

气质联用仪: CP-3800 (有电子流量控制 - EFC 功能); 8410 自动进样器; 载气为氦气 (纯度为 99.999%), 反应气为甲烷 (纯度为 99.995%); 色谱柱: VF-5MS 毛细管柱 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, Varian Saturn 2000, Saturn WS 工作站, 离子阱检测器 (EI 和 CIMS/MS 2 种模式)。

## 1.3 样品制备及提取净化

洋葱择净去泥土后, 用搅碎机打碎, 存储于冰箱中冷冻备用。

称取样品 20 g 于三角瓶中, 再加入 6 g 氯化钠, 分 2 次加入丙酮 - 二氯甲烷 (体积比 4 : 3) 混合溶剂 (参考 DFG S19 中的提取方法)<sup>[3]</sup> 80、40 mL, 中速匀浆 (9 500 r/min) 2 min 进行提取。合并 2 次的提取溶液, 并用二氯甲烷漂洗残渣后, 置于三角瓶中。再加入 40 g 无水硫酸钠干燥脱水, 静置约 30 min 并充分搅动。上清液过无水硫酸钠漏斗于圆底烧瓶中, 进行旋转蒸发除去溶剂 (30 ~ 34 ℃), 蒸至约近干。待下一步净化。

凝胶渗透色谱 (GPC) 净化法: 流动相为乙酸乙酯 - 环己烷 (体积比 1 : 1), 流速 3 mL/min。将上述浓缩至近干的样品用流动相定容至 4 mL 小瓶中, 放至凝胶色谱仪的自动进样器中进行分析。定量环体积为 2 mL, 则实际上样量 10 g。弃去前 6 min 的洗脱液, 收集所需的洗脱液 (约 18 mL), 用旋转蒸发仪浓缩至近干, 再用氦气吹至近干, 用环己烷定容至 1 或 0.5 (低添加水平) mL, 取 1 μL 进 GC - MS/MS 检测。

## 1.4 仪器条件

气相色谱柱程序升温条件: 初始温度 60 ℃, 保持 2.0 min; 以 35 ℃/min 升至 150 ℃; 再以 5 ℃/min 升至 250 ℃; 最后以 30 ℃/min 升至 280 ℃, 保持 12.43 min, 总分析时长 38 min。

进样口温度为 260 ℃, 载气 (氦气) 流速, 恒流 1 mL/min。进样体积 1.0 μL, 不分流进样。质谱全扫描方式下扫描范围为  $m/z$  40 ~ 650, 二级质谱分析条件见表 1。

表 1 各化合物的二级质谱参数  
Table 1 MS/MS parameters of compounds

Compounds	Retention time $t_R$ /min	Ion range $m/z$	Parent ion $m/z$	Quantification ion $m/z$	Isolation window $m/z$	Excitation storage level $m/z$	Excitation voltage V/V
EPTC (菌草敌) *	7.25	110 ~ 205	190	162, 128	3	110	0.50
Mevinphos (速灭磷) *	7.95	120 ~ 210	193	127, 164	3	120	0.40
Chlomephos (氯甲磷) *	8.23	135 ~ 125	199	171, 143	3	135	0.30
CPMC (害扑威) *	9.10	115 ~ 200	186	129	3	115	0.40
Isoprocab (异丙威) *	9.53	90 ~ 210	194	152, 137, 95	3	90	0.40
Fenobucarb (仲丁威) *	10.58	90 ~ 220	208	152, 95	3	90	0.40
Ethoprophos (丙线磷) *	11.02	160 ~ 260	243	173, 215, 213	3	160	1.20
Phorate (甲拌磷)	12.02	150 ~ 240	231	175, 203, 185	3	150	0.50
Thiometon (甲基乙拌磷)	12.46	60 ~ 130	125	79	3	60	0.50
Carbofuran (克百威)	12.81	115 ~ 175	164	149, 131, 121	3	115	0.55
Disulfoton (乙拌磷)	14.02	175 ~ 255	245	189, 217	3	175	0.60
Etrinfos (乙嘧硫磷)	14.18	148 ~ 305	292	263, 181, 231, 277	3	148	0.80
Dichlofenthion (除线磷)	15.10	215 ~ 290	279	223, 251	3	215	0.60
Parathion-methyl (甲基对硫磷)	15.61	125 ~ 275	263	246, 216, 136, 153	3	125	0.70
Fenchophos (皮蝇磷)	15.97	200 ~ 295	285	270, 240	3	200	0.75
Pirimiphos methyl (甲基嘧啶磷)	16.30	145 ~ 300	290	233, 262, 151	3	145	1.00
Fenitrothion (杀螟硫磷)	16.48	240 ~ 290	277	260	3	240	0.40

(续表 1)

Compounds	Retention time $t_R$ /min	Ion range $m/z$	Parent ion $m/z$	Quantification ion $m/z$	Isolation window $m/z$	Excitation storage level $m/z$	Excitation voltage V/V
Methiocarb(甲硫威)	16.61	100~190	168	153, 109	3	100	0.40
Malathion(马拉硫磷)	16.70	120~185	173	127, 145	3	120	0.50
Chlorpyrifos(毒死蜱)	17.02	250~325	314	258, 286	3	250	0.45
Thiobencarb(禾草丹)*	17.10	90~270	258	125, 100	3	90	0.65
Parathion(对硫磷)	17.31	225~310	291	263, 235, 261	3	225	0.50
Isocarbophos(水胺硫磷)	17.48	150~240	230	212, 198, 155, 180, 166	3	150	1.60
Trichloronate(毒壤磷)	17.64	250~310	277	269	5	250	0.90
Pirimiphos-ethyl(噁啉磷)	17.72	155~325	318	182, 246, 166	3	155	0.80
Isofenphos(异柳磷)	18.46	175~225	213	185	3	175	0.65
Mecarbam(灭蚜磷)	18.64	160~305	296	268, 224, 196, 168	3	160	0.50
Crotoxyphos(巴毒磷)	19.03	120~205	193	127	3	120	0.35
Bromophos-ethyl(乙基溴硫磷)	19.32	290~370	359	329, 303	3	290	1.20
Tetrachlorvinphos(杀虫畏)	19.57	100~340	331	109, 316, 314, 266, 199, 201	3	100	1.30
Ditalimfos(灭菌磷)	19.99	230~310	299	243, 271	3	230	0.60
Fenamiphos(苯线磷)	20.15	175~310	303	260, 288, 195, 180	3	175	0.60
Edofenphos(碘硫磷)	20.31	320~385	377	332, 362, 364	3	320	2.10
Profenofos(丙溴磷)	20.55	260~350	338	309, 311, 295, 269, 267	5	260	1.40
DEF(脱叶磷)	20.72	90~155	147	113, 95	3	90	0.40
Ethion(乙硫磷)	22.13	165~245	231	175, 203, 185	3	165	0.50
Sulprofos(硫丙磷)	22.79	100~170	156	141, 110	3	100	0.50
Famphos(伐灭磷)	23.02	80~230	218	109, 185, 156	3	80	0.80
Carbohenotion(三硫磷)	23.18	145~350	342	296, 199, 157, 171	3	145	0.50
Edifenphos(敌瘟磷)	23.30	165~320	310	218, 201, 186, 173	3	165	0.55
Fenpropathrin(甲氰菊酯)	25.32	165~275	265	210, 236, 181	3	165	0.60
Phosalone(伏杀硫磷)	25.92	100~190	182	111, 138	3	100	0.80
Lepthos(溴苯磷)	25.93	100~190	171	139, 124	3	115	1.00
Lambda-cyhalothrin(三氟氯氰菊酯)	26.21	135~210	197	141, 161	3	135	0.40
Pyrazophos(吡菌磷)	26.52	170~230	221	193, 177	3	170	0.80
Pyraclofos(吡啉硫磷)	26.94	185~370	360	290, 318, 210, 194	3	185	0.80
Coumaphos(蝇毒磷)	27.63	216~370	362	306, 334, 226	3	216	0.80
Cypermethrin(氯氰菊酯 1-4)	29.00	80~170	163	127, 91	5	80	0.45
Fenvalerate(氰戊菊酯 (R, S))	30.53	100~235	225	119, 147, 170, 197	3	100	0.80
Deltamethrin(溴氰菊酯)	32.44	150~260	253	172, 174	5	150	1.40

\* CI mode(化学电离模式)

共振方式应用于所有被分析农药。一次分析过程中采用 CI EI2 种离子化方式。离子阱温度 190 °C, 歧管温度 80 °C, 传输线温度 260 °C, 倍增器电压 1750 V, 电压增加量大于 200 V。自动增益控制 (AGC) 功能打开。CI 方式下, 激发电流设置为 20  $\mu$ A, AGC 预扫描离子化时间为 2000  $\mu$ s, AGC 目标值为 5000 counts, EI 方式下, 激发电流设置为 30  $\mu$ A, AGC 预扫描离子化时间为 1500  $\mu$ s, AGC 目标值为 5000 counts。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准曲线的绘制

基质对农药残留分析的影响已有报道<sup>[4-7]</sup>。本研究的一些氨基甲酸酯类农药含有氨基, 基质增强效应较明显。用环己烷配制标准品, 低浓度时响应值过低, 很难达到线性, 标准曲线呈现二次曲线。本文通过用空白基质配制标准品解决此问题, 得到了很好的结果。选取 5 个浓度水平, 每个水平进样 3 次进行标准曲线的绘制。具体数据和结果见表 2。

表 2 标准曲线参数及洋葱中农药的添加回收率数据 ( $n=6$ )  
Table 2 Calibration parameters and recoveries of pesticides in onion samples ( $n=6$ )

No	Compounds	Retention	Calibration	$r$	Spiked		Recovery		RSD		LOD
		time $t_R$ /min	range $w / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$		concentration	$w / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	$R / \%$	$s_r / \%$	$s_f / \%$	$w / (\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	
1	EPTC*	7.13~7.36	0.100~1.500	0.995	0.030	0.100	75.89	99.50	4.96	3.42	5.0
2	Mevinphos*	7.77~8.13	0.200~3.000	0.995	0.015	0.050	68.65	79.28	6.86	7.49	3.5
3	Chlomephos*	8.13~8.35	0.050~0.750	0.997	0.030	0.100	41.34	77.70	2.27	7.77	2.3
4	CFMC*	8.94~9.34	0.200~3.000	0.993	0.007	0.025	86.06	131.4	10.6	9.38	2.5
5	Isoproc carb*	9.34~9.67	0.200~3.000	0.995	0.030	0.100	84.40	101.4	8.32	7.97	8.4
6	Fenobucarb*	10.47~10.72	0.200~3.000	0.996	0.030	0.100	81.08	99.40	9.07	7.99	9.2
7	Ethoprophos*	10.95~11.19	0.500~3.500	0.999	0.030	0.100	80.21	74.95	6.39	7.01	6.5
8	Phorate	11.94~12.14	0.100~1.500	0.999	0.030	0.100	75.33	81.73	4.44	5.48	4.5
9	Thiometon	12.34~12.58	0.200~3.000	0.998	0.015	0.050	46.42	56.76	5.46	6.45	2.8
10	Carbofuran	12.71~13.05	0.080~1.200	0.998	0.030	0.100	78.70	111.6	5.99	16.9	6.0
11	Disulfoton	13.93~14.10	0.200~3.000	1.000	0.012	0.040	90.41	77.01	10.6	4.72	4.3
12	Etrinfos	14.10~14.32	0.140~2.120	0.999	0.030	0.100	72.46	74.75	4.68	6.20	4.7
13	Dichlofenthion	15.03~15.25	0.040~0.600	0.994	0.030	0.100	75.18	69.16	3.09	11.7	3.1
14	Parathion methyl	15.51~15.81	0.200~3.000	0.999	0.006	0.020	79.62	77.12	5.53	6.44	1.1
15	Fenchophos	15.81~16.09	0.040~0.604	0.998	0.030	0.100	75.48	74.46	3.97	3.86	4.0
16	Pirimiphos methyl	16.20~16.40	0.013~0.192	0.997	0.006	0.020	75.88	71.98	2.19	6.68	0.4
17	Fenitrothion	16.40~16.55	0.200~3.000	0.994	0.002	0.006	74.92	75.21	3.00	4.83	0.2
18	Methiocarb	16.55~16.68	0.140~2.105	0.998	0.030	0.100	78.79	94.39	4.11	5.36	4.1
19	Malathion	16.68~16.82	0.200~3.000	0.999	0.021	0.070	81.11	85.23	8.33	6.64	5.9
20	Chlpyrifos	16.92~17.06	0.100~0.150	0.998	0.030	0.100	75.77	74.54	1.39	6.85	1.4
21	Thiobencarb*	17.06~17.24	0.500~3.500	0.998	0.015	0.050	80.85	86.60	9.92	7.15	5.0
22	Parathion	17.24~17.40	0.200~3.000	0.998	0.030	0.100	81.36	72.01	8.54	2.64	8.6
23	Isocarbophos	17.40~17.54	0.500~3.000	0.999	0.030	0.100	60.36	74.89	4.63	2.15	4.7
24	Trichloronate	17.54~17.68	0.050~0.750	0.998	0.030	0.100	78.24	84.34	6.03	8.00	6.1
25	Pirimiphos-ethyl	17.68~17.86	0.050~0.750	1.000	0.008	0.025	73.90	70.69	2.49	6.13	0.7
26	Isofenphos	18.33~18.56	0.050~0.750	1.000	0.008	0.025	83.73	74.37	8.44	6.20	2.3
27	Mecarban	18.56~18.72	0.200~3.000	0.999	0.008	0.025	74.67	74.31	3.76	8.72	1.0
28	Crotoxyphos	18.92~19.22	0.200~3.000	0.994	0.011	0.035	55.12	85.96	11.1	9.94	4.1
29	Bromophos-ethyl	19.22~19.46	0.071~1.058	1.000	0.030	0.100	91.80	77.50	8.85	5.33	8.9
30	Tetrachlorvinphos	19.46~19.72	0.100~1.500	0.996	0.011	0.035	76.36	70.31	3.19	6.85	1.2
31	Ditalimfos	19.90~20.06	0.160~2.400	0.999	0.015	0.050	77.01	71.06	2.59	3.11	1.3
32	Fenamiphos	20.06~20.25	0.500~3.500	0.999	0.024	0.080	71.16	76.77	6.19	7.83	5.0
33	Idofenphos	20.25~20.45	0.080~1.200	0.993	0.030	0.100	76.07	70.12	2.15	3.33	2.2
34	Profenofos	20.45~20.63	0.160~2.400	0.998	0.012	0.040	76.76	69.79	3.29	6.89	1.3
35	DEF	20.63~20.38	0.200~3.000	0.999	0.024	0.080	67.66	65.01	3.75	6.56	3.0
36	Ethion	22.02~22.56	0.040~0.600	0.999	0.030	0.100	74.89	60.68	3.16	7.26	3.2
37	Suprofos	22.68~22.92	0.040~0.600	0.997	0.006	0.020	78.01	69.05	2.89	10.8	0.6
38	Famphos	22.92~23.10	0.160~2.400	0.992	0.006	0.020	82.15	82.47	4.17	9.88	0.8
39	Carbohenothion	23.10~23.24	0.160~2.400	0.995	0.024	0.080	69.43	75.70	3.54	5.73	2.9
40	Edifenphos	23.24~23.47	0.200~3.000	0.994	0.024	0.080	73.08	74.59	3.27	6.20	2.6
41	Fenpropathrin	25.18~25.49	0.100~1.500	0.999	0.015	0.050	76.49	76.23	3.37	9.74	1.7
42	Phosalone	25.80~26.09	0.100~1.500	0.993	0.015	0.050	70.55	72.29	7.23	5.87	3.6
43	Leptophos	25.80~26.09	0.100~1.500	0.997	0.015	0.050	75.20	74.18	4.75	7.07	2.4
44	Lambda-cyhalothrin	26.09~26.40	0.100~1.500	0.999	0.015	0.050	74.63	87.67	2.75	6.87	1.4
45	Pyrazophos	26.40~26.76	0.500~3.000	0.995	0.015	0.050	77.22	74.16	5.43	3.78	2.7
46	Pyraclfos	26.76~27.35	0.500~3.500	0.949	0.012	0.040	76.97	76.95	7.16	7.01	2.9
47	Coumaphos	27.35~28.02	0.500~3.000	0.993	0.030	0.100	61.77	85.74	9.28	6.58	9.4
48	Cypermethrin	28.49~29.52	0.200~3.000	0.998	0.030	0.100	74.22	75.81	3.94	4.57	4.0
49	Fenvalerate	30.22~31.48	0.200~3.000	0.998	0.030	0.100	82.00	74.45	6.33	10.2	6.4
50	Deltamethrin	32.00~33.54	0.200~3.000	0.993	0.015	0.050	82.09	81.78	7.46	8.85	3.8

\* CI mode (化学电离模式)

## 2.2 净化方法的选择

本文以洋葱为代表研究了百合科含硫辛辣类的蔬菜样品。这类样品被切碎时, 其中的活性酶促使其释放出硫化物, 产生特殊气味<sup>[8-10]</sup>, 这些硫化物与农药性质相似, 不容易除去, 会对目标化合物的

分析造成严重的影响<sup>[11]</sup>。

比较了 SPE<sup>[12-13]</sup> (ENV Fcarb 石墨化碳黑, ENV Fcarb + Florisil 弗罗里硅土) 和 GPC 净化技术对空白洋葱样品的净化效果, 及对检测农药回收率的影响。结果表明, GPC 技术能够除去样品中的大部分油脂和一部分色素, 且该技术有机试剂用量相对较少, 不与分析人员直接接触, 且能够实现自动化, 部分农药的回收率较 SPE 高。而乙基溴硫磷、碘硫磷、伏杀硫磷、溴苯磷、吡菌磷、吡唑硫磷、蝇毒磷等化合物中含有环状基团, 结构相对成平面, 与石墨化碳黑 (ENV Fcarb) 的结构 (片层状) 相似, 故吸附比较牢固, 导致其 SPE 的净化方法回收率不足 40%。而且 ENV Fcarb 和 Florisil 的串联 SPE 小柱也加大了分析成本。所以最终采用 GPC 进行净化, 收集 7~13 min 的洗脱液进行分析, 能够很好地去除样品中的大部分干扰物, 并且回收率满足残留分析的要求, 但 GPC 无法去除小分子的杂质, 可用串联质谱的高选择性排除。具体见图 1, A 为洋葱空白样品的色谱图, 其中 4~6 min 为相对分子质量大的干扰物, 如油脂等; 6~10 min 为色素类杂质, 10~14 min 为相对分子质量小的干扰物。B 为混合标准品的色谱图, 农药标准物质主要集中在 8~13 min 流出。

### 2.3 二级质谱条件的优化

母离子的选择参照文献 [14-17]。本文所研究的化合物中有一部分是相对分子质量较小的化合物, 如菌草敌、速灭磷、氯甲磷、害扑威、异丙威、仲丁威、丙线磷等。其共同特点是, EI 方式下高质量区碎片离子较少, 所以采用 C 软电离模式, 分子离子峰会相对较高, 对其进行二级质谱分析, 能够得到相应的高质量碎片, 且灵敏度较高。

激发电压 (CD 电压) 的选择参照文献 [14]。对每个目标化合物选定母离子后, 最佳 CD 电压的选择可由自动方法开发 (AMD) 功能实现, 以便得到最优的 MS/MS 谱图。

有些在色谱图中重叠的化合物, 可用多反应检测 (MRM) 模式进行二级质谱分析。如伏杀硫磷和溴苯磷, 出峰时间均为 25.92 min。采用 MRM 方式, 分别选取  $m/z$  182 和  $m/z$  171 作为二者的母离子进行分析, 使得在色谱上不能分开的化合物也能得到很好的分析结果。各个农药的二级质谱分析参数见表 1。

### 2.4 方法验证及添加回收实验

选取洋葱对该方法进行确证试验, 用 GC-MS/MS 进行检测。空白样品中无明显干扰峰。向空白样品中添加 2 个浓度水平的标准品进行分析, 并与当天基质配制的标准品进行比较, 用单点校正法计算回收率。最小添加水平根据各化合物的最高残留限量 (MRL) 值确定, 不大于 MRL 值。根据标准偏差计算方法检出限 (LOD)。参考 EPA 中的方法检出限公式:

$LOD = S \times t_{(n-1, \alpha=0.99)}$ 。当分析次数为 6, 置信度为 0.99 时  $t = 3.3649$ 。样品的回收率、RSD、LOD 数据见表 2, 农药标准品、空白样品、样品添加的色谱图见图 2。

## 3 结论

本文针对较难分析的辛辣类蔬菜样品, 根据样品特点, 采用 GPC 净化技术, 空白样品的色谱图无干扰峰, 能够很好地对化合物进行定性定量分析。大部分农药的回收率在 60%~120%, RSD 为 1.4%~

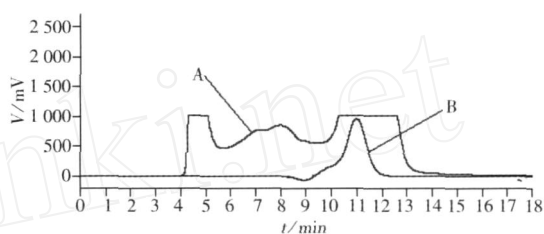


图 1 洋葱空白样品(A)及农药标准品(B)的 GPC 净化色谱图

Fig. 1 Chromatogram of blank onion sample(A) and pesticide standards(B) by GPC

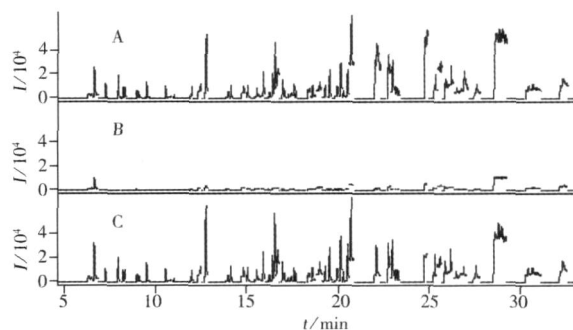


图 2 洋葱中农药多残留的 GC-MS/MS 分析总离子流色谱图

Fig. 2 The TIC chromatograms of onion by GC-MS/MS

A. chromatogram of pesticide standards(1 mg/L 标准品的色谱图); B. chromatogram of a blank onion sample(空白洋葱样品的色谱图); C. chromatogram of a blank onion fortified with 0.1 mg/L of standards (洋葱样品添加 0.1 mg/L 的色谱图)

16.9%, 满足农药多残留的分析要求。检出限在 0.2 ~ 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 但有些农药回收率偏低, 如: 氯甲磷、甲基乙拌磷、巴毒磷等低浓度添加的回收率在 41% ~ 57%。可能和化合物的性质有关, 这些化合物不太稳定, 易于挥发和分解, 在样品前处理过程中有所损失。总体上, 该方法适用于农药残留分析的快速筛查及阳性样品的确证。实验结果表明, 串联质谱的检测方法能够避免杂质的干扰, 尤其是分析复杂样品时, 能很好地排除基质干扰, 减少假阳性的检出率; 还能够提高分析的选择性和检测灵敏度, 简化样品前处理过程, 降低分析成本。

#### 参考文献:

- [1] 王运浩, 江用文, 成浩. 食品农药残留与分析控制技术展望 [J]. 现代科学仪器, 2003, (1): 8 - 12
- [2] 杨广, 刘新. 茶叶中拟除虫菊酯类农药残留的检测 [J]. 福建农林大学学报, 2003, 32(4): 447 - 452
- [3] STAN H J. Pesticide residue analysis in foodstuffs applying capillary gas chromatography with mass spectrometric detection state-of-the-art use of modified DFG-multimethod S19 and automated data evaluation[J]. J Chromatogr. A, 2000, 892: 347 - 377.
- [4] LEHOTAY S J, ELLER K I. Development of a method of analysis for 46 pesticides in fruits and vegetables by supercritical fluid extraction and gas chromatography/ion trap mass spectrometry[J]. J AOAC Int, 1995, 78(3): 821 - 830
- [5] HAJULOVA J, HOLADOVA K, KOCOUREK V, et al. Matrix-induced effects: a critical point in the gas chromatographic analysis of pesticide residues[J]. J Chromatogr. A, 1998, 800(2): 283 - 295.
- [6] JOHNSON P D, RMMER D A, BROWN R H. Adaptation and application of a multi-residue method for the determination of a range of pesticides, including phenocyanid herbicides in vegetation, based on high-resolution gel permeation chromatographic clean-up and gas chromatographic analysis with mass-selective detection[J]. J Chromatogr. A, 1997, 765: 3 - 11.
- [7] ERNEY D R, GILLESPIE A M, GLVYD I S D M. Explanation of the matrix-induced chromatographic response enhancement of organophosphorus pesticides during open tubular column gas chromatography with splitless or hot on-column injection and flame photometric detection[J]. J Chromatogr. A, 1993, 638: 57 - 63.
- [8] 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
- [9] 张骊, 向智敏, 樊建康, 等. 超临界  $\text{CO}_2$  用于蒜酶失活和大蒜 SOD 的保留 [J]. 化学通报, 1997, 9: 58 - 60.
- [10] 郑新华, 包海英, 何桂华, 等. 含辛辣气味蔬菜的多种农药残留的检测 [J]. 山东科学, 2005, 18(4): 18 - 23.
- [11] 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.
- [12] ŠTAJNBAHER D, ŽUPANČIČ - KRALJ L. Multiresidue method for determination of 90 pesticides in fresh fruits and vegetables using solid - phase extraction and gas chromatography - mass spectrometry[J]. J Chromatogr. A, 2003, 1015: 185 - 198.
- [13] HAB J, HOFER I, RENAUD J M. Analysis of multiple pesticide residues in tobacco using pressurized liquid extraction, automated solid-phase extraction clean-up and gas chromatography - tandem mass spectrometry[J]. J Chromatogr. A, 2003, 1020: 173 - 187.
- [14] LEHOTAY S J. Analysis of pesticide residues in mixed fruit and vegetable extracts by direct sample introduction/gas chromatography/tandem mass spectrometry[J]. J AOAC Int, 2000, 83(3): 680 - 697.
- [15] 谢增瑞, 吴春灵. 用串联质谱法提高毒鼠强的检测灵敏度 [J]. 刑事技术, 2003, 1: 24 - 25.
- [16] MARTNEZ V DAL J L, ARREBOLA F J, MATEU - SANCHEZ M. Application of gas chromatography - tandem mass spectrometry to the analysis of pesticides in fruits and vegetables[J]. J Chromatogr. A, 2002, 959(1/2): 203 - 213.
- [17] 佟玲, 李重九. GC/CI-MS-MS用于蔬菜中痕量甲胺磷、氧乐果和克百威的确认 [J]. 分析测试学报, 2004, 23, 增刊: 262 - 267.