

【化学测定方法】

全自动固相萃取/气相色谱质谱法快速测定蔬果中农药残留

蔡曦, 钟良康, 丁坚强, 方波

(浙江省宁波市镇海区疾病预防控制中心, 浙江宁波 315200)

[摘要] 目的: 建立蔬果中 11 种有机磷农药残留全自动固相萃取/气相色谱质谱分析方法。方法: 用乙腈匀浆提取样品中的有机磷类农药, 通过全自动固相萃取仪提取净化, 用气质联用仪进行分析。结果: 11 种有机磷农药在 0.1 mg/kg~2.0 mg/kg 范围内线性相关系数均在 0.99 以上, 最低检出限为 0.005 mg/kg。11 种有机磷农药加标 0.1 mg/kg 时, 回收率为 78.5%~102.5%, 加标 0.5 mg/kg 时, 为 76.8%~99.6%; 相对标准偏差分别为 1.4%~5.5% 和 1.8%~6.2%。结论: 此法简便, 快速, 净化效果好, 回收率高, 可同时测定水果、蔬菜中的多种有机磷农药残留。

[关键词] 全自动固相萃取; 气质联用; 有机磷

[中图分类号] O657.63

[文献标识码] A

[文章编号] 1004-8685(2011)04-0810-03

Determination of 11 pesticides residue in fruits and vegetables by ASPE/GC-MS

CAI Xi, ZHONG Liang-kang, DING Jian-qiang, FANG Bo

(Zhenhai Center for Disease Control and Prevention, Ningbo 315200, China)

[Abstract] **Objective** To establish a method for the determination of 11 organophosphorus pesticides residue in fruits and vegetables by ASPE/GC-MS. **Methods** The samples were extracted with acetonitrile solution after the extracts were purified through ASPE, the collected solution was analyzed by GC-MS. **Results** 11 organophosphorus pesticides gave good linearities in the range of 0.1 mg/kg~2.0 mg/kg ($r > 0.99$). The minimum detection limits were 0.005 mg/kg. The recovery rates and RSDs were 78.5%~102.5% and 1.4%~5.5% at 0.1 mg/kg respectively and 76.8%~99.6%, and 1.8%~6.2% at 0.5 mg/kg respectively. **Conclusion** The method is simple, rapid, effective and it is suitable for the determination of 11 organophosphorus pesticides residue in fruits and vegetables.

[Key words] Auto solid phase extraction (ASPE); GC-MS; Organophosphorus pesticide

有机磷农药是一类广谱性高效化学杀虫剂, 产品品种繁多, 易降解、价格低廉, 在农业生产中被广泛应用。因其毒性较强, 在农产品中残留引起食物中毒事件屡有发生。因此对其在农产品中的残留量进行快速检测十分重要, 目前主要采用气相色谱法对其进行检测。本文采用乙腈提取蔬菜、水果中的有机磷, 在全自动固相萃取仪上萃取, 利用气质联用仪 26 min 内完成甲胺磷、敌敌畏、乙酰甲胺磷、甲拌磷、氧化乐果、磷胺、久效磷、甲基对硫磷、杀螟硫磷、毒死蜱、三唑磷等 11 种有机磷农药残留的分离测定, 方法快速简便, 灵敏准确。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent 5975C-7890A 气质联用仪; HP-5MS 色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 7683A 自动进样器; 高速匀浆机; 旋转蒸发器; 美国 Rapid Race 全自动固相萃取仪; 美国 TurboVap II 全自动氮吹仪。

CARB/NH₂ 柱, (500 mg/500 mg/6 ml 上海泉岛科技服务有限公司生产); 标准储备液: 敌敌畏, 甲胺磷, 乙酰甲胺磷, 甲拌磷, 氧化乐果, 磷胺, 久效磷, 甲基对硫磷, 杀螟硫磷, 毒死

蜱, 三唑磷 (农业部环境保护科研监测所研制, 均为 100 μg/ml); 丙酮、乙腈、正己烷 (均为 HPLC 级)。

1.2 GC-MS 条件

色谱条件: 载气 He (99.999%); 柱流量 (恒流): 1.0 ml/min; 柱温: 60°C 保持 1 min 以 30°C/min 上升到 210°C 保持 10 min, 再以 10°C/min 上升到 260°C 保持 5 min; 整个升温程序用时 26 min; 进样口温度: 250°C; 检测器温度: 250°C。不分流进样, 进样 1 μl。

质谱条件: 离子源: EI (70 eV); 离子源温度: 230°C; 四级杆温度: 150°C; 辅助加热器温度: 250°C; 采集方式: 全扫描; 溶剂延迟: 5 min; 调谐方式: 自动调谐; 全扫描质量范围: 50 amu~500 amu。

1.3 样品处理

称取捣碎样品 25.0 g 放入烧杯中, 加入乙腈 50 ml 高速匀浆后过滤置于 100 ml 具塞三角瓶中, 加入 6 g 氯化钠, 剧烈震荡 1 min 在室温下静止, 使乙腈相与水相分层。吸取 10.0 ml 上层提取液, 通过无水硫酸钠过滤, 于 60°C 水浴浓缩至近干, 用丙酮定容至 2.0 ml 待全自动固相萃取仪萃取净化。自动依次用 5 ml 丙酮 + 正己烷 (9+1) 和 5 ml 丙酮预淋 CARB/NH₂ 柱, 当溶剂液面到达柱吸附层表面, 加入 2.0 ml 样品提取液, 收集洗脱液于试管中, 用 5.0 ml 丙酮 + 正己烷 (9+1) 淋洗 CARB/NH₂ 柱, 并重复一次。将收集液放入全自动氮吹仪吹至近干, 用丙酮定容至 5.0 ml 供气相色谱测定。

[基金项目] 镇海区软科学研究计划项目 (2009-52)

[作者简介] 蔡曦 (1982-), 男, 本科, 主管技师, 主要从事理化检验工作。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱条件的优化

通过对柱温、载气流速以及质谱参数等条件的优化,最终确定了 1.2 的色谱条件。在此条件下, 11 种有机磷农药均得到了很好的分离, 且峰型良好。总离子流图 (TIC) 见图 1。

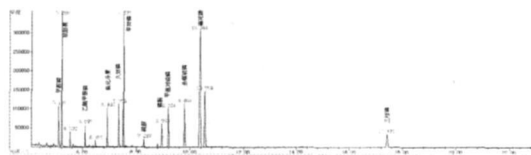


表 1 11 种有机磷农药的保留时间和选择离子

	保留时间 (m in)	选择离子
甲胺磷	5.187	109 185, 220
敌敌畏	5.220	94 141, 126
乙酰甲胺磷	6.097	135 94, 183
氧化乐果	6.930	110 156, 126
久效磷	7.355	127 192, 223
甲拌磷	7.531	260 121, 75
磷胺	8.287, 8.953	72 127, 264
甲基对硫磷	9.201	263 125, 233
杀螟硫磷	9.801	277 260, 125
毒死蜱	10.364	314 258, 286
三唑磷	17.431	161 172, 257

2.2 线性范围和检出限

将混合标准使用溶液用丙酮稀释成 0.10 μg/ml, 0.30 μg/ml, 0.50 μg/ml, 0.70 μg/ml, 1.00 μg/ml, 2.00 μg/ml 的标准系列进行分析, 测得的峰面积对相应的浓度求出线性回归方程, 结果表明, 在 0.1 μg/ml ~ 2.0 μg/ml 范围内, 11 种有机磷农药均有较好的线性相关系数 *r* 均在 0.99 以上最低检出限为 0.005 mg/kg 见表 2。

表 2 方法的标准曲线及检出限

线性范围 (mg/kg)	回归方程	<i>r</i>	检出限 (mg/kg)
甲胺磷	Y = 778000000X - 12900000	0.9991	0.0062
敌敌畏	Y = 865000000X - 2220000	0.9984	0.0054
乙酰甲胺磷	Y = 418000000X - 75200000	0.9982	0.0078
氧化乐果	Y = 652000000X - 110000000	0.9991	0.0084
久效磷	Y = 436000000X - 77300000	0.9992	0.0068
甲拌磷	Y = 450000000X - 117000000	0.9961	0.0049
磷胺	Y = 455000000X - 89900000	0.9979	0.01
甲基对硫磷	Y = 460000000X - 77400000	0.9987	0.0068
杀螟硫磷	Y = 435000000X - 89200000	0.9955	0.0074
毒死蜱	Y = 812000000X - 138000000	0.9987	0.0060
三唑磷	Y = 292000000X - 56700000	0.9974	0.0088

2.3 回收率试验及精密度

加标按“1.2”项进样分析, 重复测定 6 次, 结果见表 2。11 种有机磷农药回收率及相对标准偏差 (RSD_s) 见表 3。

表 3 方法的回收率及精密度 (n = 6)

名称	加标 0.1 mg/kg		加标 0.5 mg/kg	
	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)
甲胺磷	98.7	2.2	99.6	1.8
敌敌畏	96.5	1.4	91.3	2.0
乙酰甲胺磷	80.2	1.8	82.4	1.5
氧化乐果	82.3	2.5	85.5	2.2
久效磷	90.1	3.4	92.5	2.9
甲拌磷	102.5	2.7	96.3	3.5
磷胺	78.5	5.5	76.8	6.2
甲基对硫磷	85.3	4.3	89.7	4.9
杀螟硫磷	97.4	2.8	95.4	3.5
毒死蜱	95.4	3.6	92.2	3.2
三唑磷	87.9	3.8	85.1	3.4

2.4 固相萃取柱的选择

单一的 CARB 柱可除去色素, 但无法除去脂肪酸, 净化不够, CARB 柱与 NH₂ 柱单独使用, 增加操作步骤, 二者联用可有效除去色素、脂肪酸等杂质。另外, 不同厂家、不同批次的柱子性能不一致, 因此需要预先用标准、加标做试验, 且使用前要先活化 (即条件化)。

2.5 前处理设备

全自动固相萃取仪能同时处理多个样品提高工作效率, 萃取每个样品只需 10 min, 能消除人工误差提高精密度和准确度, 通过减少操作时间, 玻璃器皿, 溶剂损失减少成本, 减少操作人员暴露于弥漫了有机溶剂的气氛中。因此, 全自动固相萃取仪能使工作更加简便, 安全。

TurboVap II 氮吹仪采取螺旋式氮吹技术, 能精确控制气体流量, 减少氮吹过程中目标物的飞溅损失, 减少操作人员暴露于弥漫了有机溶剂的气氛中, 并能根据需要精准将目标物定容至 1 ml。

3 小结

成功建立了同时测定蔬菜、水果中多种有机磷农药残留的在 GC-MS 上得到很好分离的分析方法, 解决了只以保留时间定性时出现结果假阳性的分析方法, 对镇海区各监测网点的蔬果进行有机磷残留分析, 先用气相色谱法 FPD 检测器进行测定时, 由于有机磷含量较低, 加上基质干扰, 会出现很多假阳性结果; 有些峰出峰时间很接近, 很难分辨具体的种类, 该方法解决了上述问题, 操作简便, 且试剂用量小, 减少了污染和危害, 符合当前农药残留快速测定的趋势, 给检测人员带来很大方便, 峰型好, 分离度高, 结果灵敏度高, 准确度高, 可以应用于蔬果中有机磷农药残留的快速测定。

【参考文献】

- [1] NY/T 761-2004. 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留量检测方法 [S].
- [2] 孟宇航, 冯春明. SM-GC-MS 法测定蔬菜中多种农药残留 [J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(7): 1526-1527
- [3] 陈明, 梁春穗, 李少霞, 等. 蔬菜水果中有机磷农药残留测定的 GC 和 GC-MS 分析技术研究 [J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(1): 83-85
- [4] 周鸿, 康长安, 何娟, 等. 气质联用法测定黄瓜中多农药残留及其动态降解研究 [J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(6): 1259-1261
- [5] 张思群, 王志元, 席静, 等. 保留时间锁定大体积进样和固相萃取 GC-MS 法同时测定果蔬中多种农药残留量 [J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(5): 1001-1002
- [6] 于维森, 郝文, 段海平, 等. 气质联用选择离子一次测定食品中 32 种农药和除草剂 [J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(5): 1029-1031

(收稿日期: 2011-01-04)