

分散液相微萃取-气相色谱-串联质谱法快速测定 蔬菜中 8 种亲脂类农药残留

周 敏*, 李 玮, 杜晓婷, 夏钟兴, 陈美春

(杭州市质量技术监督检测院, 浙江 杭州 310019)

摘要:建立了分散液相微萃取-气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)联用方法用于快速分析蔬菜中 8 种亲脂类农药残留。样品用水-丙酮(5:1, v/v)混合溶液提取,经布氏漏斗减压抽滤。滤液经 *N*-丙基乙二胺(PSA)吸附剂、C18 吸附剂、石墨炭黑粉净化后,用氯苯萃取,GC-MS/MS 测定。对影响萃取和富集效率的因素进行了优化。在优化的实验条件下,农药的富集倍数达 526~878,检出限为 0.001~0.02 mg/kg,线性范围为 0.005~10 mg/kg,线性相关系数为 0.992 1~0.998 9,平均加标回收率为 60.1%~82.5%,相对标准偏差为 1.2%~9.6%。该方法已成功应用于蔬菜中 8 种亲脂类农药残留的测定。

关键词:气相色谱-串联质谱;分散液相微萃取;亲脂类农药残留;蔬菜

中图分类号:O658

文献标识码:A

文章编号:1000-8713(2012)08-0836-07

Rapid analysis of eight lipophilic pesticide residues in vegetables by dispersive liquid-liquid micro- extraction coupled with gas chromatography- tandem mass spectrometry

ZHOU Min*, LI Wei, DU Xiaoting, XIA Zhongxing, CHEN Meichun

(Hangzhou Institute of Test and Calibration for Quality and Technology Supervision, Hangzhou 310019, China)

Abstract: A novel method for rapid determination of eight lipophilic pesticides in vegetables was developed using dispersive liquid-liquid micro-extraction (DLLME) coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). The analyte in the vegetable was extracted with water-acetone (5:1, v/v) solution. Then, the extract was transferred into a centrifugal tube with 25 mg primary secondary amine (PSA), 50 mg C18 and 25 mg graphitized carbon black powder. The important parameters that affected the extraction efficiency were studied, such as the extraction and dispersed solvents, and the extraction time. The results showed that a good extraction efficiency was obtained, with acetone used as the dispersed solvent and 50.0 μ L chlorobenzene used as the extraction solvent. Under the optimum conditions, the enrichment factors ranged from 526 to 878. The linearity ranges of the eight targeted compounds were 0.005–10 mg/kg, and the limits of detection (signal/noise=3) were 0.001–0.02 mg/kg, with the correlation coefficients varying from 0.992 1 to 0.998 9. The recoveries of the pesticides ranged from 60.1% to 82.5% with the relative standard deviations between 1.2% and 9.6%. The method has been used to analyze the eight lipophilic pesticide residues in vegetable samples with satisfactory results.

Key words: gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS); dispersive liquid-liquid microextraction; lipophilic pesticide residues; vegetables

农药残留检测技术一直是国际农产品质量安全 领域的一个重要关注点。近年来,虽然栽培技术不

* 通讯联系人:周 敏,助理工程师,从事食品检测工作。E-mail: zhoum@hzzjy.net.

基金项目:浙江省质量技术监督系统科研项目(20100303).

收稿日期:2012-02-27

断进步,蔬菜的生长期也越来越短,但是由于环境污染的加剧,蔬菜的病虫害越来越严重,绝大部分蔬菜需要连续多次放药后才能成熟上市。而蔬菜的生长环境湿度大,易生病,一般用药量都比较大,尤其是有机磷农药和杀菌剂用得较多。这些农药残留对人类身体健康造成了极大影响。

国内外报道的农药残留检测方法多为气相色谱法^[1]、气相色谱-质谱联用法^[2]和液相色谱法^[3]、液相色谱-质谱联用法^[4]等,而目前所用的各类前处理提取净化方法有索氏提取法、超临界流体萃取法、微波辅助提取法、加速溶剂萃取法(ASE)、固相萃取法(SPE)及德国官方通用的食品中农药残留量 S-19 方法等^[5-8]。这些方法普遍存在繁琐耗时、操作误差偏大、需使用大量对人体和环境有毒有害的有机溶剂、难以实现自动化等缺点。因此发展省时高效、有机溶剂用量少的样品前处理新技术已成为分析化学研究的热点之一。

分散液相微萃取技术是全新的样品前处理技术,一次萃取只需几十微升有机溶剂,是一种环境污染少的萃取方法^[9-14]。该方法集采样、萃取和浓缩于一体,且操作简单、快速、成本低、富集倍数高,是一种极具应用潜力的样品前处理方法。但其在农药残留分析方面的应用非常少,采用分散液相微萃取技术与气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)技术结合应用在蔬菜中的农药残留分析尚未见报道。本文将这两种技术结合,建立了蔬菜中 8 种亲脂类农药残留的快速分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

表 1 8 种农药的保留时间及在多反应监测模式下的定性和定量离子、监测离子对和碰撞能量

Table 1 Retention times, qualitative and quantitative ions, monitoring ion pairs and collision energies for the eight pesticides in MRM mode

Pesticide	Time/ min	Qualitative ion (<i>m/z</i>)	Quantitative ion (<i>m/z</i>)	Monitoring ion pair (<i>m/z</i>)	Collision energy/ eV
Phorate(甲拌磷)	6.736	75, 260, 121, 231	75	260/75, 260/231	10, 5
Parathion-methyl(甲基对硫磷)	7.496	109, 263, 125, 79	109	125/79, 263/109	8, 16
Chlorpyrifos(毒死蜱)	7.743	97, 197, 286, 314	97	314/286, 314/258	10, 15
Dicofol(三氯杀螨醇)	7.905	139, 251, 111, 215	139	251/111, 251/139	35, 15
Bifenthrin(联苯菊酯)	9.493	181, 165, 141, 422	181	181/165, 181/141	25, 20
Fenpropathrin(甲氰菊酯)	9.655	91, 181, 265, 334	181	181/152, 209/181	25, 10
Cyhalothrin(三氟氯氰菊酯)	10.145	181, 197, 208, 141	181	181/127, 181/152	25, 25
Fenvalerate 1(氰戊菊酯 1)	13.339	125, 167, 225, 419	125	419/167, 225/119	10, 18
Fenvalerate 2(氰戊菊酯 2)	13.704	125, 167, 225, 419	125	419/167, 225/119	10, 18

Fenvalerate 1 and fenvalerate 2 represent the two peaks of fenvalerate, respectively.

1.3 样品前处理

蔬菜样品在组织捣碎机中捣碎后,称取 10.0 g

Varian 450 GC-300 MS 气相色谱-三重四极杆质谱仪(美国 Bruker 公司);高速离心机(Heal Force 公司);布氏漏斗。有机磷农药标准品甲拌磷、甲基对硫磷、毒死蜱和有机氯农药标准品三氯杀螨醇、联苯菊酯、甲氰菊酯、三氟氯氰菊酯、氰戊菊酯均为 100.0 mg/L(农业部环境保护科研监测所)。丙酮(液相色谱级,西班牙 Scharlau 公司)、乙腈(液相色谱级,临海市浙东特种试剂厂)、甲醇(液相色谱级,美国 Tedia 公司);氯苯和四氯化碳(分析纯,江苏永华精细化学有限公司)、四氯乙烯(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司);*N*-丙基乙二胺(PSA)吸附剂和 C18 粉(上海 Welchrom 公司,粒径 40 μm);石墨炭黑粉(美国 Agilent Technologies 公司);水为超纯水;市售蔬菜若干。

1.2 仪器条件

色谱条件:VF-5 ms 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);进样口温度 230 °C。升温程序:起始柱温 50 °C,保持 0.5 min;以 30 °C/min 升温至 280 °C,保持 8 min;总用时 16.17 min。不分流进样。载气:氦气,流速 1.0 mL/min。进样量:1 μL。

质谱条件:电子轰击源(EI);离子源温度 230 °C;传输线温度 250 °C;腔体温度 40 °C;溶剂延时 4.0 min;分段扫描。碰撞气:氦气,压力为 0.2 Pa(1.5 mTorr);碰撞能量:针对每种化合物进行优化;测定方式:多反应监测(MRM)。其他质谱参数及各农药的保留时间见表 1。

置于 100 mL 具塞量筒中,用水-丙酮(5:1, v/v,下同)混合溶液作提取溶剂定容至 30 mL,剧烈振荡混

匀,然后转移至布氏漏斗中减压抽滤,得到的蔬菜样品清液按以下实验方法进行萃取、测定。

取清液 5 mL,加入 5 mL 带刻度尖底玻璃离心管中,将 PSA 吸附剂 25 mg、C18 粉 50 mg、石墨炭黑粉 25 mg 直接加入到该清液中进行净化。经 8 000 r/min 离心 3 min,将上清液转移至另一 5 mL 离心管中。加入 50.0 μ L 氯苯萃取剂,轻轻振荡混匀,使萃取剂均匀地分散在样品溶液中。室温静置 3 min,然后以 8 000 r/min 离心 3 min,用 10 μ L 微量进样器吸取 1 μ L 下层氯苯溶液直接进样,GC-MS/MS 测定。

1.4 工作曲线的绘制

准确吸取 8 种质量浓度均为 100.0 mg/L 的农药标准品 1.0 mL,置于一个 10.0 mL 的容量瓶中。用丙酮定容至刻度,得到质量浓度为 10.0 mg/L 的农药混合标准溶液,于 4 $^{\circ}$ C 避光保存。准确称取 13 份 10.0 g 捣碎的不含被测农药组分的蔬菜样品,分别加入一定体积的农药混合标准溶液,使各个组分终含量为 0、0.005、0.01、0.02、0.04、0.08、0.2、0.4、0.8、1.0、2.0、5.0、10.0 mg/kg。按前述方法进行前处理后,上机分析做基质标准曲线。

2 结果与讨论

2.1 前处理条件的优化

2.1.1 萃取剂与分散剂的选择及萃取体积的优化

考察了氯苯、四氯化碳、四氯乙烯 3 种萃取剂。以 1 mL 丙酮为分散剂,计算毒死蜱的回收率。结果发现,使用四氯乙烯时回收率为 59.1%,使用四氯化碳时为 69.5%,使用氯苯时为 89.2%。结合乳化的效果和萃取效果两方面考虑,选择氯苯为萃取剂。

萃取剂体积也会影响萃取效率。实验用丙酮作为分散剂,选择 10、20、50、80、100 μ L 等不同体积的氯苯萃取。当氯苯体积为 10 μ L 时,由于萃取体积很小,离心后萃取剂和部分样品融合,变成白色沉淀,进样时较难吸取;当氯苯体积为 50 μ L 时,回收率可达 82.5%,萃取效果较理想;当氯苯体积为 100 μ L 时,虽然没有沉淀,但由于浓缩倍数不高,影响检出限和回收率。故选择萃取剂氯苯体积为 50 μ L。

分别考察了丙酮、乙腈、甲醇作分散剂时的萃取效果。以 50 μ L 氯苯为萃取剂,计算毒死蜱的回收率。实验结果表明,使用乙腈时回收率为 72.7%,使用甲醇时为 60.4%,使用丙酮时为 84.3%。丙酮的分散效果最好,所以选用丙酮作为本实验的分散剂。

2.1.2 提取溶剂的选择和分散剂的关系

目标物 8 种农药在水中的溶解度不一样。通过

实验发现,水溶液对甲基对硫磷、联苯菊酯、氰戊菊酯的提取率相对较高,但对其他农药的提取率相对较低。为了提高水溶液对蔬菜中亲脂农药的提取率,在水中加入一定量的有机溶剂。由于分散剂为丙酮,为了保证溶剂体系一致,因此选用水-丙酮混合溶液来进行提取。同时又研究了水-丙酮混合溶液的对比对提取效率的影响。分别用 1:1、3:1、5:1、7:1、9:1 等 5 组不同体积比的水-丙酮溶液提取样品。结果表明,当水和丙酮体积比为 1:1 时,提取效率比较高,萃取剂中的样品也很澄清,没有沉淀,但由于丙酮作为分散剂比例过高,大大影响了回收率,同时由于丙酮作为有机溶剂的比例提高,加大了对环境的影响;随着水的比例的增加,回收率增大,但当水和丙酮的体积比增至 7:1 时,萃取剂中的样品出现白色沉淀,难以吸取进样。故选用体积比为 5:1 的水-丙酮混合溶液对蔬菜进行提取。

2.1.3 萃取上样体积和萃取时间的选择

对提取得到的清液进行萃取时发现,如上样的清液体积过少,萃取剂过饱和导致待测物未完全萃取;如清液体积过大,导致萃取剂有部分溶解,从而使萃取效率降低。通过实验选择最佳清液体积为 5.0 mL。对萃取时间的影响进行研究,结果表明萃取时间对萃取效率影响不大。这是由于在溶液形成乳浊液后,萃取溶剂氯苯被均匀分散在溶液水相中,与待测物接触面积较大,待测物可迅速地由水相转移到有机相并很快达到两相分配平衡。因此选择萃取时间为 3 min。

2.1.4 吸附剂的选择

以样品提取液的净化效率和 8 种农药的加标回收率为主要指标,比较了不同的吸附剂对蔬菜样品基质的净化效果和对 8 种农药的吸附情况。

取 10.0 g 蔬菜样品基质,按 1.3 节实验步骤进

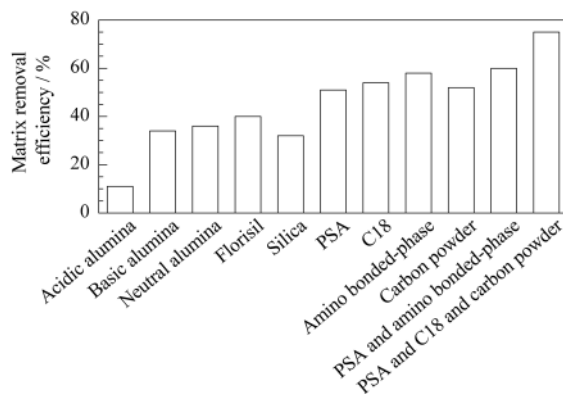


图 1 不同吸附剂对蔬菜样品净化效果的影响
Fig. 1 Effect of various sorbents on clean-up results of the vegetable samples

行提取,提取液分为 12 份(每份 5 mL),分别加入 11 种吸附剂各 0.1 g,剩余 1 份不进行净化。由图 1 可见 5 次实验的均值,不同吸附剂对蔬菜样品提取液净化效果不同。实验证明 PSA 和氨基键合固定相去除有机酸等极性杂质方面效果较好,二者净化效果差别不大。C18 和石墨炭黑粉对色素等杂质的净化效果较好。PSA、C18 和石墨炭黑粉混合作为吸附剂其净化效果最好,蔬菜基质去除率达 72%。

另以蔬菜样品中的加标回收率为指标,考察了 PSA、C18、石墨炭黑粉对 8 种农药的吸附情况。表 2 为 8 种农药在 0.5 mg/kg 添加浓度下,用 100 mg 的吸附剂进行净化后得到的回收率数据。结果发

现,石墨炭黑粉对毒死蜱吸附相对较强,但对总体情况影响不大;PSA、C18 对大部分农药没有较强吸附,在 3 次平行试验中,90%以上农药品种的平均回收率在 80%~95%之间,比较理想。因此最终选择混合的 C18、PSA 和石墨炭黑粉作为吸附剂。

另外,吸附剂粉末的用量是影响前处理净化效果和回收率的重要因素。如果添加量太多,会导致农药的吸附,影响回收率;如果添加量少,杂质去除效果不佳,脂肪、色素等杂质经离心后沉淀在底部,和萃取剂混合在一起形成白色沉淀,很难直接吸取进样。通过试验最终确定吸附剂粉末的用量为 PSA 粉 25 mg、C18 粉 50 mg、石墨炭黑粉 25 mg。

表 2 8 种农药(0.5 mg/kg)经过不同吸附剂(100 mg)净化后的回收率及其相对标准偏差(RSD)($n=3$)

Table 2 Recoveries and relative standard deviations (RSDs) of the eight pesticides (0.5 mg/kg) cleaned-up by different sorbents (100 mg) ($n=3$)

Pesticide	PSA		C18		Graphite carbon black powder		%
	Recovery	RSD	Recovery	RSD	Recovery	RSD	
Phorate	93.0	4.2	92.2	3.8	90.7	6.5	
Parathion-methyl	96.5	3.7	93.4	2.6	90.8	4.9	
Chlorpyrifos	90.1	5.8	93.6	5.4	68.3	3.7	
Dicofol	89.6	2.4	91.1	3.1	87.5	4.6	
Bifenthrin	93.5	2.5	92.8	3.8	86.2	5.1	
Fenpropathrin	83.2	7.9	81.8	8.5	75.8	6.8	
Cyhalothrin	92.7	3.3	97.4	4.7	85.5	6.2	
Fenvalerate 1	88.2	4.9	89.7	5.5	72.2	4.5	
Fenvalerate 2	84.3	5.1	82.9	6.3	73.6	3.7	

2.1.5 离心机转速的选择

为了便于离心后观察取样,本实验采用玻璃离心管离心。选用不同转速,观察离心分层效果,结果表明,在 8 000 r/min 转速下离心后会取得比较好的分层效果。因此本实验最终确定离心机转速为 8 000 r/min。

2.1.6 盐对萃取效果的影响

向水溶液中加入质量分数为 0~10%的 NaCl,考察了盐浓度对萃取效率的影响。结果表明,在加入 NaCl 后体系的乳化状态极不稳定。随着 NaCl 浓度的增大,体系不经离心即出现分层现象。这是由于随着离子强度的增加,有机萃取剂在水相中的溶解度减小,有机相的体积增加。由于萃取剂在体系中未达到均匀状态,未能分散成微小液滴,接触面积未增大,所以回收率减小。因此实验中不加盐。

2.1.7 样品溶液 pH 值的影响

通过在水相中加入磷酸二氢钠或氢氧化钠稀溶液,调解待测溶液 pH 值分别为 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0,考察 pH 值对回收率的影响。结果如图 2 所示,随着 pH 值从 2.0 增加到 7.0,农药的添加回收率呈明显上升趋势;之后随着 pH 值继续升高,回收率开始下降。所以本实验确

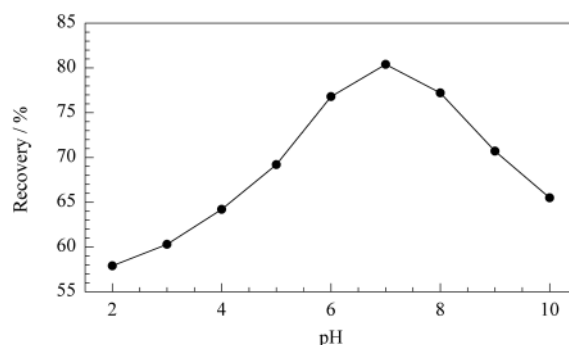


图 2 pH 值对回收率的影响(20 ℃)

Fig. 2 Effect of pH value on the recovery (20 ℃)

定样品溶液 pH 7.0 为最佳条件。

2.2 质谱条件的优化

本方法选择 MRM 模式下的两对离子对进行各农药的分析。为了获得最佳的质谱条件,保证对分析物定性和定量的准确性,对待测物的母离子、产物离子、碰撞能量等一系列质谱参数进行了优化。首先采用全扫描(full-scan)方式获取待测物的母离子,之后采用产物离子扫描(product scan)方式通过优化碰撞能量获得产物离子,最后采用 MRM 模式对待测物进行定性和定量分析,详细结果见表 1。8 种化合物混合标准溶液的总离子流图见图 3。由

图 3 可以看出,在选定的质谱条件下,8 种农药得以很好的分离。

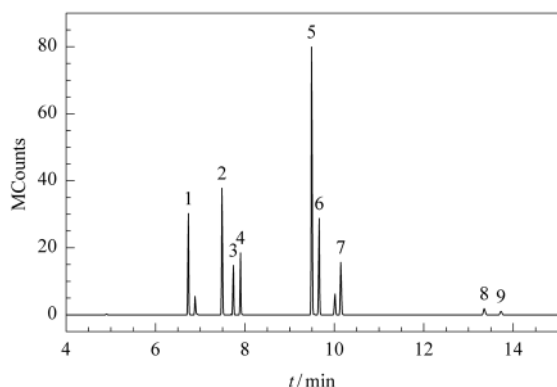


图 3 8 种农药混合标准溶液 (2 mg/kg) 的总离子流图

Fig. 3 Total ion chromatogram of a mixed solution of the eight pesticide standards (2 mg/kg)

Peaks: 1. phorate; 2. parathion-methyl; 3. chlorpyrifos; 4. dicofol; 5. bifenthrin; 6. fenpropathrin; 7. cyhalothrin; 8. fenvalerate 1; 9. fenvalerate 2.

2.3 定性与定量

本方法根据各农药色谱保留时间和选择离子丰度比相结合定性,以各农药定量离子的峰面积定量。这样极大地减少了样品基质对农药残留测定的干扰,定量更加准确。

2.4 富集倍数、线性范围、检出限及定量限

萃取的富集倍数为有机相与水相中分析物的浓度之比。以质量浓度均为 0.01 mg/L 的农药混合标准溶液为例,本方法农药的富集倍数可以达到 526~878 倍(见表 3)。

在最优的实验条件下,对系列浓度的标准溶液进行萃取和测定,8 种农药在 0.005~10 mg/kg 范围内均具有良好的线性关系。检出限 (LOD, 以信噪比 (S/N) ≥ 3 计) 为 0.001~0.02 mg/kg, 定量限 (LOQ, 以 $S/N \geq 10$ 计) 为 0.005~0.05 mg/kg, 可满足实际样品测定的需要。具体结果见表 3。结果表明,本方法中 8 种农药残留的检出限远低于国家标准^[15]、欧洲指南 91/414/EEC^[16] 和美国食品质量保护法案 (FQPA)^[17] 所要求的限定标准。

2.5 回收率测定

选用阴性蔬菜样品,进行不同添加浓度的萃取、测定。8 种农药添加量分别为 0.5、1.0、2.0 mg/kg, 每个水平平行萃取测定 5 次,加标回收率为 60.1%~82.5%, RSD 为 1.2%~9.6%,方法的精密度基本令人满意(见表 4)。青菜空白色谱图见图 4。添加了 8 种农药的青菜和番茄样品的色谱图见图 5 和图 6。

表 3 8 种农药的富集倍数、检出限、定量限、线性回归方程、相关系数及线性范围

Table 3 Enrichment factors, limits of detection (LODs), limits of quantification (LOQs), regression equations, correlation coefficients and linear ranges of the eight pesticides

Pesticide	Enrichment factor	LOD/(mg/kg)	LOQ/(mg/kg)	Regression equation	Correlation coefficient	Linear range/(mg/kg)
Phorate	794	0.005	0.02	$y=15.254x-0.013$	0.9967	0.02—10
Parathion-methyl	878	0.003	0.01	$y=18.229x+0.001$	0.9943	0.01—10
Chlorpyrifos	663	0.01	0.02	$y=6.246x+0.006$	0.9989	0.02—10
Dicofol	813	0.01	0.02	$y=9.775x+0.011$	0.9937	0.02—10
Bifenthrin	526	0.001	0.005	$y=35.557x+0.003$	0.9933	0.005—10
Fenpropathrin	545	0.005	0.02	$y=12.547x+0.005$	0.9921	0.02—10
Cyhalothrin	551	0.01	0.03	$y=7.168x+0.072$	0.9986	0.03—10
Fenvalerate 1	537	0.01	0.03	$y=3.894x+0.066$	0.9977	0.03—10
Fenvalerate 2	648	0.02	0.05	$y=3.278x+0.045$	0.9948	0.05—10

y: peak area of the quantitative ion; x: content of the analyte, mg/kg.

表 4 8 种农药的加标回收率和 RSD (n=5)

Table 4 Spiked recoveries and RSDs of the eight pesticides (n=5)

%

Pesticide	0.05 mg/kg		0.5 mg/kg		5 mg/kg	
	Recovery	RSD	Recovery	RSD	Recovery	RSD
Phorate	60.8	3.1	62.3	2.8	65.7	5.7
Parathion-methyl	80.9	4.9	82.5	5.5	77.2	6.3
Chlorpyrifos	66.1	3.6	63.9	4.7	68.4	5.8
Dicofol	70.5	5.2	66.7	3.1	80.5	6.2
Bifenthrin	63.3	4.3	60.1	5.5	69.2	9.6
Fenpropathrin	78.2	5.4	80.0	2.6	82.1	4.3
Cyhalothrin	72.9	5.2	75.3	6.2	78.3	7.8
Fenvalerate 1	77.6	2.9	73.2	1.2	80.6	2.6
Fenvalerate 2	67.1	4.4	70.1	3.8	73.4	5.2

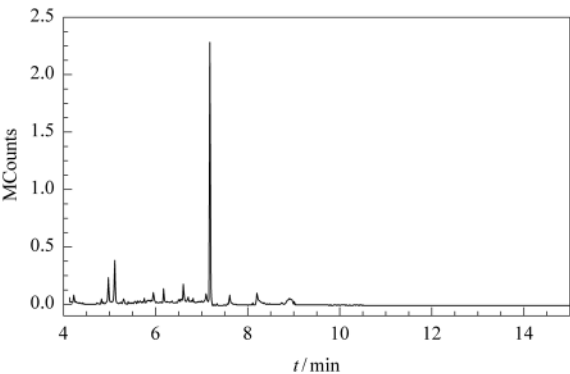


图 4 青菜空白样品的色谱图
Fig. 4 Chromatogram of greengrocery blank

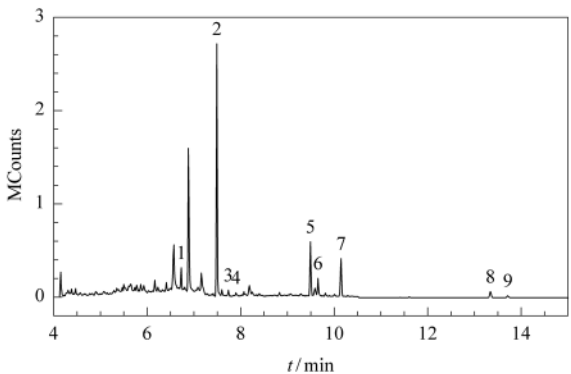


图 6 添加了 8 种农药的番茄样品(添加水平为 0.05 mg/kg)的色谱图

Fig. 6 Chromatogram of tomato spiked with the eight pesticide standards at 0.05 mg/kg

Peaks: 1. phorate; 2. parathion-methyl; 3. chlorpyrifos; 4. dicofol; 5. bifenthrin; 6. fenpropathrin; 7. cyhalothrin; 8. fenvalerate 1; 9. fenvalerate 2.

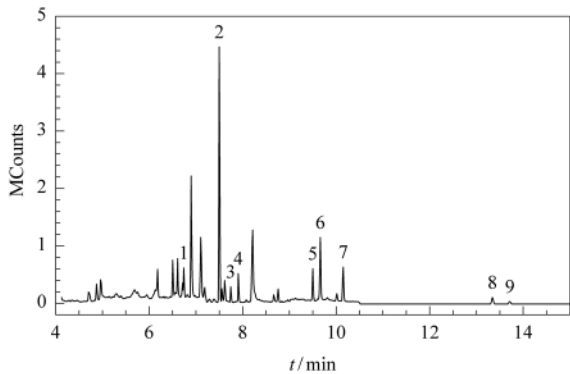


图 5 添加了 8 种农药的青菜样品(添加水平为 0.05 mg/kg)的色谱图

Fig. 5 Chromatogram of greengrocery spiked with the eight pesticide standards at 0.05 mg/kg

Peaks: 1. phorate; 2. parathion-methyl; 3. chlorpyrifos; 4. dicofol; 5. bifenthrin; 6. fenpropathrin; 7. cyhalothrin; 8. fenvalerate 1; 9. fenvalerate 2.

2.6 与传统的经典方法的比较

日常蔬菜检测中比较传统的经典方法有 NY/T 761-2008《蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定》和 NY/T 1380-2007《蔬菜、水果中 51 种农药多残留的测定:气相色谱-质谱法》。以添加 8 种农药(添加水平均为 0.5 mg/kg)的阴性黄瓜为样品,用上述两种

方法和本文方法进行测定,结果见表 5。

结果表明,NY/T 761-2008 方法使用气相色谱,方法回收率相对较高,但前处理方法繁琐,溶剂用量大,定性比较差,容易出现假阳性。NY/T 1380-2007 方法与本文方法类似,方法回收率稍高,但前处理使用的溶剂较多,并且使用的是一级质谱,部分农药检出限未能达到要求。而本文方法的检出限和回收率均取得相对较为理想的结果,且前处理方法简单、试剂用量少、对环境友好,完全能够满足日常蔬菜的检测工作。

2.7 样品测定

对不同蔬菜样品,包括青菜、番茄、黄瓜、卷心菜、萝卜、辣椒、大蒜等进行了检测。结果发现,大葱、大蒜、韭菜等样品基质中有大量的含硫化合物,这些硫化物在火焰光度检测器(FPD)、电子捕获检测器(ECD)及氮磷检测器(NPD)等元素选择型检测器上有很强的响应,产生很大的干扰。但本方法中,PSA 粉能有效地吸附脂肪酸、有机酸,糖类等极

表 5 3 种方法检测黄瓜中 8 种农药(添加水平为 0.5 mg/kg)的检出限和加标回收率比较
Table 5 Comparison of LODs and recoveries of the three methods for the cucumber sample spiked with the eight pesticide standards at 0.5 mg/kg

Pesticide	NY/T 761-2008		NY/T 1380-2007		This method	
	LOD/(mg/kg)	Recovery/%	LOD/(mg/kg)	Recovery/%	LOD/(mg/kg)	Recovery/%
Phorate	0.02	82	0.016	76	0.005	62
Parathion-methyl	0.02	86	0.003	84	0.003	82
Chlorpyrifos	0.02	92	0.004	80	0.01	64
Dicofol	0.001	88	0.004	82	0.01	66
Bifenthrin	0.001	90	—	78	0.001	60
Fenpropathrin	0.002	86	0.008	90	0.005	80
Cyhalothrin	0.001	80	0.007	74	0.01	76
Fenvalerate 1	0.002	78	0.007	80	0.01	74
Fenvalerate 2	0.002	76	0.005	84	0.02	70

—: not detected.

性杂质, C18 和石墨炭黑粉能有效地去除色素等杂质, 并且通过 GC-MS/MS 检测能很大程度消除含硫化合物的干扰, 基本满足了这些亲脂类化合物的检测要求。在其他如青菜、番茄、黄瓜、卷心菜、萝卜等蔬菜样品的检测中发现, 经过前处理净化, 再用保留时间结合选择性离子模式检测定性, 抗干扰能力大大增强。结果表明, 该方法能满足日常实验室常见蔬菜种类的检测要求。

用本方法检测了包括叶菜类、瓜菜类、甘蓝类、豆类、茎类、果菜类、块根类、鳞茎类等 8 大类具有代表性的蔬菜品种共 150 批次蔬菜样品。青菜类样品中毒死蜱、氰戊菊酯均有不同程度的检出, 其中毒死蜱最高含量为 0.089 mg/kg、氰戊菊酯最高含量为 0.037 mg/kg, 均低于其限量标准。另外, 卷心菜、大白菜样品中检出联苯菊酯和毒死蜱, 联苯菊酯最高含量为 0.042 mg/kg, 毒死蜱最高含量为 0.075 mg/kg, 但均未超标。

3 结论

本研究成功地将分散液相微萃取应用于蔬菜中的农药残留分析, 建立了其与气相色谱-串联质谱联用新方法用于测定 8 种亲脂类农药。分散液相微萃取集采样、萃取和浓缩于一体, 与传统的萃取方法相比具有操作简单、快速、准确、低成本、环境友好、回收率高和富集倍数高等特点。目前分散液相微萃取技术还主要用于简单基质成分和单一农药的分析, 而本实验的结果表明, 该技术与 GC-MS/MS 联用于蔬菜样品和多种农药残留也可取得满意的结果。这对于拓宽分散液相微萃取技术的应用范围具有指导意义。

参考文献:

[1] Wang Y C, Zhao X D. Journal of Environment and Health (王

艳春, 赵旭东. 环境与健康杂志), 2010, 27(5): 445

- [2] He C. Occupation and Health (何彩. 职业与健康), 2010, 26(15): 1717
- [3] Cheng S H, Tang B, Zheng L, et al. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis (程盛华, 唐斌, 郑龙, 等. 理化检验: 化学分册), 2010, 46(7): 816
- [4] Zhao J, Gao J, Wu Y K, et al. Journal of Analytical Science (赵静, 高进, 吴宇宽, 等. 分析科学学报), 2011, 27(6): 759
- [5] Chen Y Q, Yan L S. Jiangxi Chemical Industry (陈燕清, 颜流水. 江西化工), 2004, 9(3): 17
- [6] Wu G, Bao X X, Wang H X, et al. Chinese Journal of Chromatography (吴刚, 鲍晓霞, 王华雄, 等. 色谱), 2008, 26(5): 577
- [7] Yu J, Zhou F D, Li Q, et al. Science and Technology of Food Industry (俞婧, 周法东, 李强, 等. 食品工业科技), 2011, 32(7): 413
- [8] Shi J W, Li J G, Wang Y F, et al. Chinese Journal of Chromatography (施家威, 李继革, 王玉飞, 等. 色谱), 2010, 28(12): 1137
- [9] Xiong Y B, Zhang Y, Liao C H, et al. Modern Agrochemicals (熊玉宝, 张勇, 廖春华, 等. 现代农药), 2011, 10(3): 12
- [10] Zhang M Y, Hong Z Y, Fan G R. Chinese Journal of New Drugs (张明勇, 洪战英, 范国荣. 中国新药杂志), 2011, 20(5): 429
- [11] Zang X H, Wu Q H, Zhang M Y, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry (臧晓欢, 吴秋华, 张美月, 等. 分析化学), 2009, 37(2): 161
- [12] Zhou X, Zang X H, Wang D Y, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry (周欣, 臧晓欢, 王东跃, 等. 分析化学), 2009, 37(1): 41
- [13] Zang X H, Wang C, Gao S T, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry (臧晓欢, 王春, 高书涛, 等. 分析化学), 2008, 36(6): 765
- [14] Fan W J, Hao J Y, Luo R F, et al. Innovation Edition of Farm Products Processing (樊雯娟, 郝家勇, 罗瑞峰, 等. 农产品加工: 创新版), 2009, 194(12): 16
- [15] GB 2763-2005
- [16] Anastassiades M, Lehotay S J, Stajnbaher D, et al. J AOAC Int, 2003, 86: 412
- [17] Lehotay S J, de Kok A, Hiemstra M, et al. J AOAC Int, 2005, 88: 595