

分散固相萃取-气相色谱-质谱法测定大豆油中102种农药残留量

陈劲星^{1,2}

(1. 福州大学食品科学技术研究所, 福建 福州 350108 ;

2. 福建华日食品安全检测有限公司, 福建 福州 350015)

摘要:建立了分散固相萃取-气相色谱-质谱法快速检测大豆油中102种农药残留的分析方法。样品用正己烷溶解, 乙腈反萃取, C_{18} 和PSA粉末分散固相萃取净化后供气相色谱-质谱仪(GC-MS)分析。采用选择离子扫描方式, 外标法定量。该方法简便、快速, 通过优化前处理和上机条件, 在最优条件下进行测试, 方法的定量下限($S/N \geq 10$)为0.01~0.05 mg/kg, 在加标水平为0.05 mg/kg时, 方法回收率为60.8%~124%, 相对标准偏差为2.7%~14%。

关键词: 气相色谱-质谱法 大豆油 农药 残留分析

中图分类号: O657 文献标识码: A 文章编号: 1009-8143 (2011) 01-0023-06

Determination of Residual Amounts of 102 Pesticides in Soybean Oil by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

Chen Jin-xing^{1,2}

(1. Institute of Food Science and Technology, Fuzhou University, Fuzhou, Fujian 350108, China

2. Fujian Fairreach Food Safety Testing Co., Ltd, Fuzhou, Fujian 350015, China)

Abstract: A method was reported that multiresidual pesticides in soybean oil were pretreated quickly and results were determined by gas chromatography hyphenated with mass spectrometry (GC-MS). The soybean oil was dissolved by n-hexane, extracted with acetonitrile. The clear supernatant liquid purified by C_{18} and PSA powder was ready for GC-MS analysis. Determinations were performed by using selected ion monitoring (SIM) mode and external standard method was used in the quantification. After investigating the conditions of pretreatment and determination, the method was convenient and rapid. Under the optimal conditions, the detection limits for the method ($S/N \geq 10$) of pesticides were in the ranges of 0.01~0.05 mg/kg. Tests for recovery were made by addition of mix standards of 0.05 mg/kg, the results were 60.8%~124%, the relative standard deviations were 2.7%~14%.

Keywords: gas chromatography- mass spectrometry; soybean oil; pesticides; residual determination

大豆油是世界上产量最多的油脂,它含有丰富的亚油酸、卵磷脂和多种维生素,是一种营养价值很高的优良食用油。大豆油取自大豆种子,由于大豆在种植过程中经常喷洒农药,致使大豆及其制品大豆油中存在农药残留。近年来,复配农药的大量使用,农药残留超标情况由过去的单一高毒农药向多种农药残留超标方向发展,单一样品中往往同时检出多种农药,对人体有极大危害,各国都加强对农药残留的监控。美国、欧盟、日本等均制定了数量

越来越多、要求日益严格的农残限量标准。相对于传统的农药检测方法来说,农药多残留分析技术以其快速、简便、监测项目范围广的特点成为今后农残检测的一个发展方向和研究热点^[1-6]。本文基于分散固相萃取技术建立了一种大豆油中农药多残留的前处理方法并应用于实际检测,方法简便,效率高,可同时检测大豆油中102种农药残留。实验优化了前处理条件和仪器测定参数,并对各影响因素进行了较为深入的探讨。

收稿日期 2010-10-12

作者简介 陈劲星(1977-),男,工程师,主要从事食品安全检测工作。Email: cjsx@fairreach.com

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪, 7683 自动进样器, EI 源 (美国 Agilent), 色谱柱 HP-5MS 毛细管柱, $30\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ 4000r/min 离心机 (德国 SIGMA) 旋转蒸发仪 (德国 HEIDOLPH) 标准品 (德国 DR、美国 SIGMA) C_{18} 和 PSA 粉末 (美国 SUPELCO) 所用溶剂和试剂均为分析纯或色谱纯; 实验用水为三重过滤去离子水。

1.2 样品前处理

提取 称取 2 g (精确至 0.01 g) 大豆油至 125 mL 分液漏斗中, 加入正己烷 20 mL, 摇动分液漏斗使其溶解, 再加入乙腈 20 mL, 剧烈振荡 2 min, 静置分

层, 收集下层乙腈过无水 Na_2SO_4 层至鸡心瓶中, 再用 20 mL 乙腈萃取一次, 合并乙腈层至鸡心瓶中, 40 °C 减压旋转蒸发至近干, 待净化。

净化 用乙腈清洗鸡心瓶至刻度试管中并定容至 2 mL, 加入 C_{18} 和 PSA 粉末各 0.5 g, 涡旋 2 次, 每次 10 s, 2000r/min 离心 1 min, 上清液过滤膜上机。

1.3 色谱-质谱条件

载气为氦气 (纯度 99.999%), 恒流模式, 流速为 1.0 mL/min, 进样口温度 260 °C, 进样量 2 μL , 不分流进样, 色谱-质谱接口温度 280 °C, 离子源温度 230 °C, 四极杆温度 150 °C, 离子化方式 EI, 电子能量 70 eV, 倍增器电压在自动调谐后加 400 V。102 种农药的色谱分离谱图见图 1。

柱温程序 60 °C (2min) $\xrightarrow{15^\circ\text{C/min}}$ 150 °C $\xrightarrow{5^\circ\text{C/min}}$ 170 °C $\xrightarrow{2^\circ\text{C/min}}$ 210 °C $\xrightarrow{5^\circ\text{C/min}}$ 230 °C $\xrightarrow{10^\circ\text{C/min}}$ 300 °C

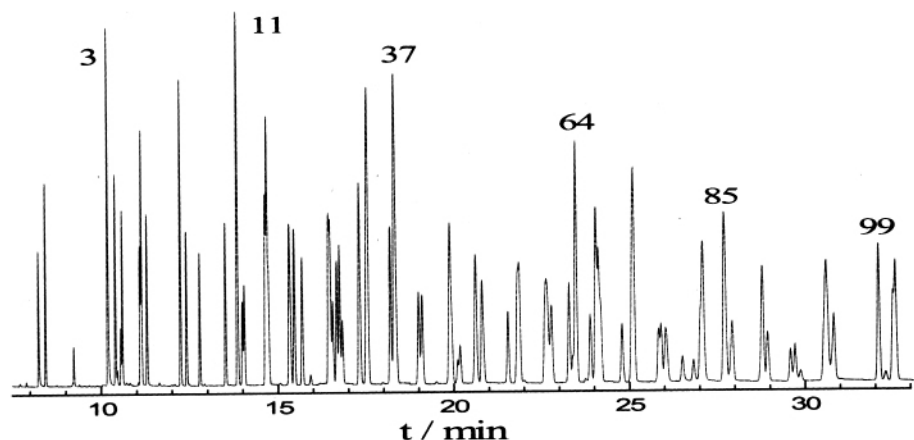


图1 102种农药混合标准溶液选择扫描总离子流色谱图

2 结果与讨论

2.1 样品前处理条件的选择

大豆油先使用正己烷溶解, 再用乙腈反萃取, 乙腈通用性强, 对农药溶解度较大, 可溶入的杂质量适中。特别是对大豆油中最主要的干扰杂质油脂, 乙腈中溶入的量极少, 对后续进行的净化步骤有利, 方法采用乙腈与正己烷进行液液分配, 取乙腈层进行浓缩以备分散固相萃取净化。

C_{18} 材料的硅胶上接有十八烷基, 有较高的相覆盖率 and 碳含量, 对非极性物质有较高的容量, 特别

对油脂的去处有十分显著的效果, 同时还可以除去其它一些非极性的杂质。PSA 材料的硅胶表面键合有极性官能团, 它能从样品中吸附极性化合物, 再应用比样品本身极性更强的溶剂来洗脱分析物, 它对于样品中的一些强极性杂质、有机酸、色素和金属离子 (与金属离子产生螯合作用) 等具有良好的净化效果^[7]。提取液经液液分配除去部分杂质后, 再使用 C_{18} 和 PSA 粉末分别吸附非极性和极性杂质, 净化效果良好。

2.2 定量下限

用本方法对大豆油样品进行加标回收实验, 以信噪比确定方法定量下限, 由于目前国际最严格的限量标准日本肯定列表对农药的限量一般规定至 0.01mg/kg, 所以本实验在对大豆油加标样品计算平

均信噪比 $S/N \geq 10$ 的情况下, 定量下限低于 0.01mg/kg 的统一表示为 $<0.01\text{mg/kg}$, 再低的话没有什么实际意义, 定量下限高于 0.01mg/kg 的计算具体数值, 见表 1。

2.3 回收率与精密度

表 1 中添加水平为 0.05mg/kg , 相对标准偏差 $<14\%$, 回收率范围在 $60.8\% \sim 124\%$ 之间, 通过采用分步回收率监控和基质匹配标准溶液校正对少部分回收率偏差较大的农药进行分析, 以确定它们回

收率偏差的原因。其中回收率偏低的有: 甲胺磷 (由于分子极性太强被 PSA 吸附, 导致部分损失)、敌敌畏及联苯 (由于挥发性强在浓缩时有损失)、六氯苯 (由于其在正己烷中的高溶解度, 在乙腈反萃取时有部分损失); 回收率偏高的有: 西维因 (由于基质增强效应导致响应值变高)。总体上来说, 本方法对绝大部分项目测试结果较优, 个别项目结果不甚理想但处于可接受范围内, 可实现大豆油中 102 种农药残留的快速定性与定量分析。

表1 选择离子监测待测农药的保留时间、定量离子、定性离子、定量下限、回收率、精密度 ($n=6$)

Table 1 Retention time, quantitative and qualitative ions parameters for SIM acquisition, LOQ, Recovery and RSD of the method ($n=6$)

序号 No.	t_R /min	农药 Pesticides	定量 离子 Quantitative ion	定性 离子 Qualitative ion	定量 下限 LOQ (mg/kg)	回收率 Recovery /%	RSD /%
1	8.241	methamidophos (甲胺磷)	94	95、141	0.05	70.2	14
2	8.435	dichlorvos (敌敌畏)	185	109、220	<0.01	64.5	12
3	10.192	biphenyl (联苯)	154	153、152	<0.01	60.8	9.2
4	10.564	mevinphos I (速灭磷 I)	192	127、164	<0.01	87.2	2.8
	10.604	mevinphos II (速灭磷 II)	192	127、164	<0.01		
5	11.108	propham (苯胺灵)	120	137、179	<0.01	90.4	6.9
6	11.148	metolcarb (速灭威)	108	107、165	<0.01	95.0	7.5
7	12.252	isoprocarb (叶蝉散)	121	136、193	<0.01	92.4	5.4
8	12.418	mollinate (禾草敌)	126	187、127	0.04	71.2	7.2
9	12.796	heptenophos (庚烯磷)	250	124、215	<0.01	88.8	5.0
10	13.523	demeton (内吸磷)	88	89、171	<0.01	80.0	5.6
11	13.86	diphenylamine (二苯胺)	169	167、168	<0.01	82.2	7.7
12	14.003	ethoprophos (灭线磷)	158	200、242	<0.01	91.6	4.1
13	14.054	cycloate (环草敌)	154	186、215	0.04	93.5	6.8
14	14.655	benfluralin (氟草胺)	292	264、276	<0.01	89.7	5.7
15	14.661	methabenzthiazuron (噻唑隆)	164	136、108	<0.01	95.8	7.2
16	14.701	salithion (蔬果磷)	216	183、201	<0.01	86.0	5.5
17	14.724	bendiocarb (恶虫威)	151	166、126	<0.01	94.4	10
18	14.753	sulfotep (治螟磷)	322	202、238	<0.01	86.4	5.5
19	15.33	sulfallate (菜草畏)	188	143、190	<0.01	86.4	6.6
20	15.359	α -BHC (α -六六六)	219	181、183	<0.01	82.7	7.3
21	15.468	hexachlorobenzene (六氯苯)	284	286、282	<0.01	69.2	4.7
22	15.697	thiometon (甲基乙拌磷)	88	89、246	<0.01	81.0	7.1
23	16.481	desethyl-sebuthiazine (脱乙基另丁津)	172	174、186	<0.01	93.1	6.2
24	16.515	atrazine (莠去津)	200	173、215	<0.01	94.8	5.5
25	16.521	β -BHC (β -六六六)	219	181、183	<0.01	91.9	6.1

序 号 No.	t _R /min	农药 Pesticides	定量 离子 Quantitative ion	定性 离子 Qualitative ion	定量 下限 LOQ (mg/kg)	回收率 Recovery /%	RSD /%
26	16.566	PCNB (五氯硝基苯)	295	249、237	<0.01	85.3	4.9
27	16.584	chlorbufam (氯炔灵)	223	153、164	<0.01	101	4.7
28	16.692	propazine (扑灭津)	214	229、172	<0.01	96.3	4.5
29	16.784	terbumeton (特丁通)	210	169、225	<0.01	92.0	5.2
30	16.841	γ-BHC (γ-六六六)	219	181、183	<0.01	86.6	5.3
31	17.322	propyzamide (炔苯酰草胺)	255	173、240	<0.01	99.6	7.0
32	17.333	pyroquilon (咯嗪酮)	173	130、144	<0.01	92.2	6.1
33	17.522	diazinon (二嗪磷)	304	137、179	<0.01	95.0	2.2
34	18.232	seebumeton (密草通)	196	210、225	<0.01	96.0	7.4
35	18.237	aziprotryne (叠氮津)	199	184、157	<0.01	77.3	6.5
36	18.323	δ-BHC (δ-六六六)	219	181、183	<0.01	98.5	6.9
37	18.323	tefluthrin (七氟菊酯)	177	197、161	<0.01	94.5	6.8
38	18.352	etrimphos (乙嘧硫磷)	292	181、277	<0.01	89.1	5.9
39	18.386	triallat (野麦畏)	268	270、143	<0.01	85.2	6.5
40	19.01	pentachloroaniline (五氯苯胺)	265	263、230	<0.01	83.2	7.7
41	19.118	fenchlorphos oxon (氧皮蝇磷)	304	269、271	<0.01	93.8	6.4
42	19.147	metobromuron (溴谷隆)	260	172、258	<0.01	100	6.7
43	19.891	acetochlor (乙草胺)	223	162、146	<0.01	88.2	7.0
44	19.914	chlorpyrifos-methyl (甲基毒死蜱)	286	288、125	<0.01	88.4	5.8
45	19.977	metribuzin (噻草酮)	198	199、144	<0.01	92.0	6.8
46	20.137	plifenate (三氯杀虫酯)	217	175、242	<0.01	92.3	6.5
47	20.206	vinclozolin (乙烯菌核利)	285	198、212	<0.01	92.0	6.8
48	20.629	heptachlor (七氯)	272	237、337	<0.01	91	2.7
49	20.64	carbaryl (西维因)	144	115、116	<0.01	124	10
50	20.669	simetryn (西草净)	213	170、198	<0.01	104	4.9
51	20.818	transluthrin (四氟苯菊酯)	163	165、335	<0.01	110	5.7
52	20.864	metalaxyl (甲霜灵)	206	234、249	<0.01	99.7	6.7
53	21.567	prosulfocarb (苯草丹)	251	128、162	<0.01	101	5.2
54	21.825	pirimiphos-methyl (甲基嘧啶磷)	290	276、305	<0.01	96.8	5.6
55	21.854	fenitrothion (杀螟硫磷)	260	277、109	<0.01	111	5.7
56	21.911	terbutryn (特丁净)	226	241、185	<0.01	95.4	6.0
57	22.609	malathion (马拉硫磷)	173	158、143	<0.01	101	6.5
58	22.769	aldrin (艾氏剂)	263	265、293	<0.01	82.7	6.7
59	22.821	dipropetryn (异丙净)	255	240、222	<0.01	105	5.4
60	23.324	diethofencarb (乙霉威)	267	225、196	<0.01	107	11
61	23.33	cyanazine (氰草津)	225	240、198	<0.01	102	5.9
62	23.41	parathion (对硫磷)	291	186、235	<0.01	109	5.7
63	23.496	dicapthion (异氯磷)	262	263、216	<0.01	101	4.5

序号 No.	t_R /min	农药 Pesticides	定量 离子 Quantitative ion	定性 离子 Qualitative ion	定量 下限 LOQ (mg/kg)	回收率 Recovery /%	RSD /%
64	23.507	fenpropimorph (丁苯吗啉)	128	303、129	<0.01	84.7	5.2
65	23.908	trichloronat (毒壤磷)	269	297、271	<0.01	94.4	6.7
66	24.079	fenson (芬螨酯)	141	268、77	<0.01	105	6.4
67	24.079	flurochloridone (氟咯草酮)	311	313、187	<0.01	100	6.7
68	24.142	nitrothal-isopropyl (酞菌酯)	236	254、212	<0.01	99.6	3.8
69	24.142	butralin (仲丁灵)	266	224、295	<0.01	97.6	7.0
70	24.205	bromofos (溴硫磷)	331	329、213	<0.01	87.7	5.7
71	24.812	isofenphos-methyl (甲基异柳磷)	199	241、231	<0.01	102	6.1
72	25.081	pendimethalin (二甲戊乐灵)	252	162、281	<0.01	101	5.5
73	25.115	metazachlor (吡啶草胺)	209	133、211	<0.01	93.8	5.0
74	25.144	cyprodinil (啉菌环胺)	224	225、210	<0.01	94.4	8.2
75	25.853	isofenphos (异柳磷)	213	185、255	<0.01	102	5.4
76	25.945	chlorfenvinphos (毒虫畏)	323	267、269	<0.01	102	6.4
77	26.042	chlorfenethol (杀螨醇)	251	253、266	<0.01	97.3	5.1
78	26.128	mephosfolan (地胺磷)	196	227、168	<0.01	108	6.1
79	26.843	triflumizole (氟菌唑)	278	287、206	0.03	103	3.6
80	27.043	γ -chlordane (γ -氯丹)	373	272、375	<0.01	90.5	4.7
81	27.112	methidathion (杀扑磷)	145	85、302	<0.01	95.1	5.6
82	27.146	chlorbenside (杀螨醚)	268	270、143	<0.01	92.1	5.8
83	27.719	propaphos (丙虫磷)	304	220、262	<0.01	110	5.0
84	27.73	paclobutrazol (多效唑)	236	167、238	0.04	81.6	6.1
85	27.764	tetrachlorvinphos (杀虫畏)	331	329、333	<0.01	108	6.1
86	27.902	α -endosulfan (α -硫丹)	241	265、339	0.04	94	4.6
87	27.942	α -chlordane (α -氯丹)	373	272、375	<0.01	90.1	4.9
88	28.817	bromfenvinfos (溴苯烯磷)	267	323、295	<0.01	112	6.2
89	28.817	napropamide (萘丙酰胺)	271	128、171	<0.01	105	7.1
90	28.823	picoxystrobin (啉氧菌酯)	335	303、367	<0.01	103	7.5
91	28.954	iodofenphos (碘硫磷)	377	379、250	<0.01	102	5.7
92	29.613	isoprothiolane (稻瘟灵)	290	231、189	<0.01	109	5.1
93	29.744	profenofos (丙溴磷)	339	297、374	<0.01	105	5.9
94	29.887	dieldrin (狄氏剂)	380	263、277	<0.01	91.8	5.7
95	30.568	diclobutrazole (苄氯三唑醇)	270	272、159	<0.01	109	11
96	30.625	flusilazole (氟硅唑)	233	206、315	<0.01	98.0	5.5
97	30.671	buprofezin (噻嗪酮)	305	172、105	<0.01	98.9	4.9
98	30.814	metamitron (苯噻草酮)	202	174、186	<0.01	87.9	6.3
99	32.113	perthane (乙滴涕)	223	224、178	<0.01	101	5.2
100	32.325	β -endosulfan (β -硫丹)	241	265、339	0.03	97.7	7.0
101	32.531	fluazifop-butyl (吡氟禾草灵)	383	282、254	<0.01	106	5.1
102	32.605	chlorobenzilate (克氯苯)	251	253、152	<0.01	97.3	5.2

3 结 论

本文使用正己烷溶解大豆油,乙腈反萃取,C₁₈和PSA粉末分散固相萃取净化和气质联用选择扫描监测技术实现了大豆油中102种农药残留的快速检测,方法的检出限、回收率、精密度能够满足实验要求,结果令人满意。

参考文献

- [1] Pang G F, Liu Y M, Fan C L, et al. Simultaneous determination of 405 pesticide residues in grain by accelerated solvent extraction then gas chromatography – mass spectrometry or liquid chromatography – tandem mass spectrometry [J]. Anal Bioanal Chem, 2006, 384: 1366–1408.
- [2] 蒋施, 赵颖, 金雁, 等. 大米中78种农药残留的GC-MS-SIM确证方法研究[J]. 福建分析测试, 2009, 18 (4) : 1–6.
- [3] 苏建峰, 陈晶, 陈竞秀, 等. 混合食品中19种菊酯类农药残留的极性区间排列净化-气相色谱-质谱法测定[J]. 分析测试学报, 2010, 29 (7) : 686–690.
- [4] Pang G F, Cao Y Z, Zhang J J, et al. Validation study on 660 pesticide residues in animal tissues by gel permeation chromatography cleanup/gas chromatography – mass spectrometry and liquid chromatography – tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1125 (1) : 1–30.
- [5] 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, 34 (2) : 227–232.
- [6] 许泓, 林安清, 古珑, 等. 果蔬中107种残留农药的气相色谱-质谱检测方法[J]. 分析测试学报, 2004, 23 (3) : 34–38.
- [7] 苏建峰, 林谷园, 连文浩, 等. 两种水产品中农药多残留分析的样品前处理方法及其在111种农药和相关化学品残留同时检测中的应用[J]. 色谱, 2008, 26 (3) : 292–300.

《福建分析测试》启用科技期刊学术 不端文献检测系统 (AMLC)

为进一步提高期刊的审稿效率、确保稿件质量、避免抄袭、一稿多投、伪造等学术不端行为,《福建分析测试》编辑部从即日起对所有来稿采用中国知网(www.cnki.net)的“科技期刊学术不端文献检测系统”(简称“AMLC”)进行自动检测,检测结果作为稿件录用的参考依据。该系统以《中国学术文献网络出版总库》为全文比对数据库,可检测抄袭与剽窃、伪造、篡改、不当署名、一稿多投等学术不端行为。

《福建分析测试》编辑部

2011.1