

气相色谱-质谱法检测蔬菜和水果中 35 种农药残留

赵晓萌¹, 于同泉¹, 朱高群², 路 苹¹, 杨 柳¹, 王淑英¹, 王建立¹

(1. 北京农学院农业应用新技术北京市实验室, 北京 102206; 2. 中牧实业股份有限公司, 北京 100028)

关键词: 气相色谱-质谱法; 固相萃取; 农药残留; 有机磷; 有机氯; 拟除虫菊酯; 蔬菜; 水果

中图分类号: O658 文献标识码: B 文章编号: 1000-8713(2005)03-0328-01

1 实验部分

1.1 仪器 Agilent 6890-5973N GC-MS 联用仪, HP-5MS 毛细管色谱柱及质谱工作站; 氮吹仪(Meyer-N-Evap Model 111 (Organomation Associates Inc.)); 匀浆机(Omni-Mixer Model 17105(Omni International)).

1.2 试剂和材料 乙腈、丙酮、正己烷均为色谱纯, 氯化钠为分析纯(使用前经马弗炉高温灼烧), 载气为高纯氮气(纯度为 99.999%), 高浓度农药混合标准品(包括有机磷类、有机氯类、拟除虫菊酯类农药, 购自国家标准物中心), 用 30% (体积分数) 正己烷的丙酮溶液逐级稀释, 配制成不同浓度的标准储备液; Florisil® 固相萃取柱(6 mL, 1 000 mg, Agilent 公司)。

1.3 气相色谱-质谱(GC-MS) 条件 GC: 色谱柱为 HP-5MS, 30 m × 0.25 mm i. d. × 0.25 μm; 载气为氮气, 流速 0.9 mL/min; 柱温: 初温 70 °C, 保持 2 min, 以 25 °C/min 速率升温至 130 °C, 以 2 °C/min 速率升温至 220 °C, 以 10 °C/min 速率升温至 280 °C, 保留 10 min; 进样方式为不分流进样, 进样量 1 μL, 进样口温度 250 °C。MS: 电子轰击离子源, 轰击电压 70 eV; 离子源温度 230 °C; 四极杆温度 150 °C。

1.4 样品的提取与净化 首先将样品切成小块, 放入食物

粉碎机中充分粉碎, 准确称取 25.0 g, 加入 50 mL 乙腈, 在匀浆机上高速匀浆 2 min。称取 5 ~ 7 g 的氯化钠放入 100 mL 具塞量筒中, 将匀浆好的样品过滤至量筒中, 剧烈振荡 1 min, 静置 10 min。待乙腈相与水相分层后, 用移液管准确移取 20 mL 乙腈提取液于烧杯中, 将烧杯置于 80 °C 水浴锅中用氮气将提取液吹至近干。加入 2 mL 正己烷溶解, 溶解液经已用 5 mL 正己烷活化的 Florisil® 固相萃取柱(6 mL, 1 000 mg) 净化, 用 5 mL 淋洗液(30% 正己烷的丙酮溶液) 淋洗, 收集淋洗液于离心试管中, 在 50 °C 氮吹仪上用氮气将其浓缩并用正己烷准确定容至 0.5 mL, 供 GC-MS 分析。

2 结果与讨论

2.1 农药的分离与确认 在选定的条件下对农药混合标样进行分析, 从全扫描模式下的总离子流图(略) 可见, 除甲基毒死蜱与乙烯菌核利、异柳磷与啶硫磷未能分离外, 其他化合物均得到很好的分离。由于 GC-MS 是利用化合物的保留时间、特征离子及其之比进行定性、定量分析, 所以只要目标化合物的特征离子不一样, 即使没有被很好地分离也能进行准确的定性及定量。本实验采用选择离子模式采集数据, 根据每个农药全扫描得到的质谱图, 选择二三个适合的离子作为其特征离子(见表 1)。

表 1 35 种农药的保留时间和监测离子

农药名称	t_R / min	监测离子(m/z)			农药名称	t_R / min	监测离子(m/z)			农药名称	t_R / min	监测离子(m/z)		
		定量	定性				定量	定性				定量	定性	
甲胺磷	6.27	94	111	81	甲基毒死蜱	18.20	286	288	125	<i>p,p'</i> -DDD	26.56	235	237	165
乙酰甲胺磷	8.60	136	94		乙烯菌核利	18.20	212	285	198	<i>o,p'</i> -DDT	26.68	235	237	165
甲拌磷	13.32	75	121	260	对氧磷	18.89	109	149	139	乙硫磷	26.84	231	153	97
α -六六六	13.47	181	135	109	杀螟硫磷	19.64	109	125	297	<i>p,p'</i> -DDT	27.76	235	237	165
氯硝胺	13.96	206	176	178	甲基嘧啶磷	19.86	290	276	305	甲氰菊酯	29.56	97	181	125
乐果	14.07	87	93	125	马拉硫磷	20.38	173	125	127	伏杀磷	30.22	182	121	184
β -六六六	14.66	219	181	183	倍硫磷	20.73	278	125	127	功夫菊酯	30.83	181	197	208
林丹	14.93	181	183	219	粉锈宁	20.99	57	208	85	氯菊酯- I	31.80	183	163	165
五氯硝基苯	15.16	237	249	295	异柳磷	23.06	213	58	121	氯菊酯- II	31.96	183	163	165
巴胺磷	15.35	138	194	236	啶硫磷	23.06	146	157	156	氰戊菊酯- I	34.73	167	125	181
地亚农	15.94	179	137	152	<i>o,p'</i> -DDE	23.82	246	248	318	氰戊菊酯- II	35.15	167	125	181
γ -六六六	16.07	181	219	183	<i>p,p'</i> -DDE	25.12	246	318	316					
百菌清	16.30	266	264	268	<i>o,p'</i> -DDD	25.41	235	237	165					

2.2 回收率、精密度及最低检出限的测定 本实验分别用韭菜和梨作为供试样品。3 个添加水平分别为 0.02 μ 、0.20 和 1.00 mg/kg。不同基质、不同水平的添加样品按照“ 1.4 ”节的操作步骤进行前处理, 每个样品重复 5 次。采用外标法定量。为了消除样品基质带来的本底增强效应, 每个标准溶液都用样品空白基质配制。实验结果表明, 除甲胺磷、乙酰甲

胺磷的回收率小于 70% 外, 其余 33 种农药的回收率均为 70% ~ 120%, 相对标准偏差均小于 20%。

准备添加浓度为估计最低检测限 2 ~ 3 倍的样品, 按照“ 1.4 ”节步骤处理后进行检测, 以信噪比大于 3 计算每个农药的方法最低检出限。结果表明: 所测农药的检出限为 0.000 7 ~ 0.2 mg/kg。