

农药残留的现代仪器分析方法

张 静 寇登民

(南开大学化学学院新催化材料研究所 天津 300071)

摘 要 本文结合农药残留分析的重要性综述农残检测的现代分析方法,包括气相色谱、液相色谱、薄层色谱、超临界流体色谱、毛细管电泳技术、生物监测技术等分析方法,并着重阐述质谱检测器在各种分析方法中的应用。

关键词 农药残留 分析方法 质谱检测器

农药是现代农业生产中不可缺少的生产资料,其广泛应用大大提高农作物的产量,但对生态环境、人类生命安全也造成威胁。随着农药的大量和不合理的使用,农药所造成的环境毒性问题,已引起人们的高度重视,尤其是残留农药对人体健康和环境所造成的影响越来越受到各国政府和公众的关注¹。农药残留量检测是微量或超微量分析,必须采用高灵敏度的检测器才能实现。由于农药品种多、化学结构和性质各异、待测组分复杂,有的还要检测其有毒代谢物、降解物、转化物等,尤其是近几年来,高效农药品种不断出现,在农产品和环境中的残留量很低,国际上对农药最高残留限量要求也越来越严格,给农药残留检测技术提出更高的要求。

1 气相色谱法(GC)

近些年来,由于毛细管柱的高分离性能,在农药残留分析领域几乎取代填充柱;并且高灵敏度和高选择性的检测器的出现使得残留限量大大降低,农药残留中最常用的检测器为电子捕获检测器(ECD)、氮磷检测器(NPD)、火焰光度检测器(FPD)、质谱检测器(MSD)等。ECD、NPD、FPD在GC中是最广泛使用的选择性检测器,这方面已有很多报道和综述^{2,3}。质谱检测器与传统检测器相比,在定性和定量方面都有很大的优点,并且可以得到被测物的分子结构信息,而其它检测器只能通过流出物的保留时间来定性,对多残留分析来说既浪费时间又有一定的难度,因此有的作者用质谱(MSD)检测器对被测物进行确证⁴。

质谱检测器在使用全扫描(full scan)时,对很低浓度的样品要求预富集,选择离子监测(SIM)可以使灵敏度大幅度提高,但降低被测物的定性信息,串联质谱的出现在不降低定性信息的前提下使得选择性和灵敏度都有很大的提高,如 C. Gonçalves 等⁵利用 GC-MS-MS 测定水样中的农残,灵敏度要比 SIM 提

高 1.3~20 倍⁵。在 MS-MS 中,先驱离子在离子阱中被分离,随后被碎裂,得到特征质谱图,基质离子由阱中被排出,这样就提高信噪比。MS-MS 可以同时使用不同的离子源进行监测, M. D. Hermondo 等⁶使用 GC-CE-MS-MS 测定防污剂中的灭杀剂,在分析过程中不断改变离子源从 PCI 到 NCI,使其绝对检出限低于 ppt 级; F. J. Arrebola 等⁷一次进样测定食品中的 80 种农残,设定质谱仪程序在 EI 和 CI 两种离子源之间切换,以最佳离子源状态检测每种农药,取得很好的结果。

二维气相色谱是由 Liu 和 Phillips 在 1991 年最先使用的⁸,它是由两根不同性能的色谱柱通过一个调制装置串联,第一根柱子的流出物聚焦后再进入第二根色谱柱,使用计算机程序得到一张二维气相色谱图。由于其突出的分离性能而受到广泛关注,它与质谱的联用技术更大为开阔二维气相色谱的应用前景。在对农药残留的痕量分析时使用二维气相色谱飞行时间质谱(GC × GC - TOF - MS)方法,标准曲线的线性、峰面积的再现性及在二维色谱上的保留时间都取得很好的结果,并用于婴儿食品中的农药残留检测,其检测限可达 0.01mg/kg⁹。

2 液相色谱法(LC)

农药残留分析大都采用气相色谱配以选择性检测器,但现在使用的农药极性更强、挥发性更低以及那些热不稳定的农药它就无能为力,这样液相色谱就成为农药残留检测领域中的又一主要技术。液相色谱常用的检测器为紫外检测器(UVD)、二级管阵列检测器(DAD)、荧光检测器(FD),同样质谱检测器(MS)的应用为液相色谱开辟新天地。LC-MS 主要难点是接口问题,因为 MS 需要在高真空条件下工作,直到最近十几年来才攻克这一技术难题,使得应用越来越广泛¹⁰。

在液相色谱-质谱联用中 MS 接口主要有热喷雾

电离(TSP)、粒子束电离(PB)和大气压电离(API)。其中API主要包括电喷电离(ESI)和大气压化学电离(APCI)两种电离方式,而且二者在灵敏度和结构信息方面也很相似。在ESI中流动相的喷雾和电离受使用电场的影响,而APCI中的电离是由加热的毛细管和光交换共同完成的。由于它们的灵敏度高、离子化稳定,在农药残留检测中也是应用最广泛的质谱检测器¹¹。ESI和AOI都是软电离方式,在使用正负离子源时分别给出质子化的 $[M+H]^+$ 和去质子的 $[M-H]^+$ 准分子离子。使用ESI-MS时还可以加入 Na^+ ,这样 $[M+Na]^+$ 作为先驱离子使方法达到最高灵敏度^{12,13}。使用质谱检测器的另一突出特点是样品被萃取后不经净化直接进LC-MS进行检测^{11,14},都取得很好的回收率和检出限。在LC-MS-MS中使用三个四级杆,即使对复杂基质也有很好的灵敏度,T. Goto等¹⁵利用流动注射LC-ESI-MS-MS测定桔类水果中的氮甲基氨基甲酸酯类农药,H. G. J. Mbl等¹⁶利用LC-APCI串联质谱测定蔬菜水果中的有机磷农药。

在LC-MS中的另一个关键问题是液相色谱的流速,以前接口的主要缺点是必须在低流速下工作,如ES接口的流速低于 $20\mu\text{L}/\text{min}$ 因而应用受到限制。随着接口技术的不断完善,流速在不断的提高已经达到常规分析的要求,现在的ES可以在高流速($300\mu\text{L}/\text{min}$)条件下工作,其最高流速可达 $500\mu\text{L}/\text{min}$;另外APCI可在流速高达 $2\text{mL}/\text{min}$ 的条件下工作¹⁷。这就解决LC-MS的流速问题,使得其应用越来越广泛。

3 薄层色谱法(TLC)

薄层色谱法实质上是以固体吸附剂(如硅胶、氧化铝等)为担体,水为固定相溶剂,流动相一般为有机溶剂所组合的分配型层析分离分析方法,主要优点是不需要特殊设备和试剂,方法简单、快速、直观、灵活,高效薄层色谱(HPTLC)的出现及与其它检测器的联用使得TLC的应用前景大为提高。二维薄层色谱大大提高多组分物质的分离效果,T. Tuzimski和E. Soczewski利用二维薄层色谱分离14种三嗪类和尿素类除草剂农药并使用UV检测器检测¹⁸。

4 超临界流体色谱(SFC)

超临界流体色谱既可以分析热不稳定的农药,同时还具有GC的分析优点,并且GC和LC的检测器它都可以使用,另外硫化学发光检测器(SCLD)在

SFC上应用不论是重复性还是稳定性都取得很好的结果,其检出限达到 pg 级¹⁹。由于超临界流体色谱需要一定的特殊设备,使目前广泛应用受到限制,由于它具有许多独特的优点,已在多种农药残留的分离提取和检测中得到应用,是农药残留分析最具有吸引力的技术之一。

5 毛细管电泳(CE)

毛细管电泳成为农药残留分析的实用性分析技术主要优点是设备简单、分析速度快、经济、溶剂用量少。CE所需样品量极少,一般只需几纳克,灵敏度主要通过更灵敏的检测器或样品预浓缩技术来解决。紫外检测器能检测到几个 pg ,但因样品用量只有几个 nL 的体积,故所用浓度被限制在 10^{-6} 级,因此在使用UV检测器测定农残时样品一般要经过浓缩才能达到要求。R. Rodríguez等²⁰测定储存作物的8种防腐剂,样品经萃取浓缩后再进CE,使用UV检测器,其最低检出限都低于最大残留限量(MRL)。CE与MS联用技术解决灵敏度问题,也使前处理省去浓缩过程²¹,使分析速度大为提高。

6 生物监测技术(biomonitor technique)

生物监测技术常用方法为生物传感器(biosensor)和免疫分析(IA)技术,这两种技术多用于分析氨基甲酸酯类农药^{22,23},其主要优点是选择专一性和分析成本低。正是由于选择专一性,使得一次只能分析一种农药,这就与现代农药的多残留分析有所偏差,而且被测农药的种类也受到限制,但对于那些特定检测的农药其灵敏度还是相当高的。

本文介绍近年来在农药残留领域中的分析方法,并着重说明广泛使用的气相色谱和液相色谱以及在与它们配合使用的先进的检测器等方面的信息,即质谱检测器。

参考文献

- 1 Sakamoto M., Tsutsumi T.; applicability of headspace solid-phase microextraction to the determination of multi-class pesticides in waters. *J. Chromatogr. A*, 2004, 1028: 63~74
- 2 Lentza - Rizo C., Awaamides E. J., Visi E.; determination of residues of endosulfan and five pyrethroid insecticides in virgin or live using gas chromatography with ECD. *J. Chromatogr. A*, 2001, 921: 297~304
- 3 Rastrelli L., Totaro K., Simone F. D.; determination of Opps pesticide residues in Gliento(Campania, Italy) virgin olive oil by capillary GC. *Food Chemistry*, 2002, 79: 303~315

- 4 Castro J. et al. ; analisis of endosulfan isomers and endosulfan sulfate in air and tomato leaves by gas chromatography with electron capture detection and confirmation by gas chromatography - mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* ,2002 ,947 :119~ 127
- 5 Gonçalves C. ,Alpendurada M. F. ;solid - phase micro - extraction - gas chromatography (tandem) - mass spectrometry as a tool for pesticide residue analysis in water samples at high sensitivity and selectivity with confirmation capabilities. *J. Chromatogr. A* ,2004 ,1026 :239 ~ 250
- 6 Hernondo M. D. et al. ;determination of five antifouling agents in water by gas chromatography with positive/negative chemical ionization and tandem mass spectrometric detection. *J. Chromatogr. A* ,2001 ,938 :103 ~ 111
- 7 Arrebola F.J. ,Mart ínez J. L. ,Mateu - Sánchez M. ,Alvarez - Castellon F. J. ;determination of 81 multiclass pesticides in fresh food stuffs by single injection analysis using gas chromatography - chemical ionization and electron tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* ,2003 ,484 :167 ~ 180
- 8 Liu Z. ,Phillips J. B. ;comprehensive two - dimensional gas chromatography using an oncolumn thermal modulator interface. *J. Chromatogr. Sci.* ,1991 ,29 :227 ~ 231
- 9 Zrostkou J. ,Hajlov J. ,ajka T. ;evaluation of two - dimensional gas chromatography - time of flight - mass spectrometry for the determination of multiple pesticide residues in fruit *J. Chromatogr. A* . ,10 ,2003 ,19 :173 ~ 186
- 10 Pic óy. ,Font G. ,Molto J. C. ,Manes J. ;pesticide residue determination in fruit and vegetables by liquid chromatography - mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* ,2000 ,882 :153 ~ 173
- 11 Fernández M. ,Rodríguez R. ,Pic óy. ,Manes J. ;liquid chromatographic - mass spectrometric determination of post harvest fungicides in citrus fruits *J. Chromatogr. A* ,2001 ,912 :301 ~ 310
- 12 Pazo O. J. ,Mavin J. M. ,Sancho J. V. ,Hernández F. ;determination of abamectin and azadirachtin residues in orange samples by liquid chromatography - electrospray tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* ,2003 ,992 :133 ~ 140
- 13 Valenzuela A. I. ,Redondo M. J. ,Pico Y. ,Font G. ;determination of abamectin in citrus fruit by liquid chromatography - electrospray ionization mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* ,2000 ,871 :57 ~ 65
- 14 Taylor M. J. ,Hunter K. ,Hunter K. B. ,Lindsay D. ;multi - residue method for rapid screening and confirmation of pesticides in crude extracts of fruits and vegetables using isocratic liquid chromatography with electrospray tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* ,2002 ,982 :225 ~ 236
- 15 Goto T. et al. ;simple and rapid determination of N - methylcarbamate pesticides in citrus fruits by electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* ,2003 ,487 :201 ~ 209
- 16 Mol H. G. J. ,van Dam R. C. J. ,Steijger O. M. ;determination of polar organophosphorus pesticides in vegetables and fruits using liquid chromatography with tandem mass spectrometry selection of extraction solvent. *J. Chromatogr. A* ,2003 ,1015 :119 ~ 127
- 17 Fernández M. ,Pic óy. ,Manes J. ;determination of carbamate residues in fruits and vegetables by matrix solid - phase dispersion and liquid chromatography - mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* ,2000 ,871 :43 ~ 56
- 18 Tuzimski T. ,Soczewinski E. ;correlation of retention parameters of pesticides in normal - and reversed - phase systems and their utilization for the separation of a mixture of 14 triazines and urea herbicides by means of two - dimensional thin - layer chromatography. *J. Chromatogr. A* ,2002 ,961 :277 ~ 283
- 19 Shi H. ,Taylor L. T. ,Fujinari E. M. ,Yan X. ;sulfur - selective chemiluminescence detection with pacRed column supercritical fluid chromatography. *J. Chromatogr. A* ,1997 ,779 :307 ~ 313
- 20 Rodríguez R. ,Pico Y. ,Font G. ,Manes J. ;analysis of post - harvest fungicides by micellar electrokinetic chromatography. *J. Chromatogr. A* ,2001 ,924 :387 ~ 396
- 21 Pic óy. ,Rodríguez R. ,Manes J. ;capillary electrophoresis for the determination of pesticide residues. *Trends in Analytical Chemistry* ,2003 ,22(3) :133 ~ 151
- 22 Nunes G. S. ,Skálal P. ,Yamanaka H. ,Barceló. ;determination of carbamate residues in crops samples by cholinesterase - based biosensors and chromatographic techniques. *Analytica Chimica Acta* ,1998 ,362 :59 ~ 68
- 23 Mickova B. et al. ;correlation study of enzyme - linked immunosorbent assay and high - performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry for the determination of N-methylcarbamate insecticides in baby food. *Analytica Chimica Acta* ,2003 ,495 :123 ~ 132

Analysis methods of modern instruments to determine pesticide residues

Zhang Jing Kou Dengmin

(Catalytic Material Lab Chemical Department of Nankai University ,Tianjin 300071)

Abstract Analytical method of determination pesticide residues is summarized in this paper. These methods include gas chromatography, liquid chromatography, supercritical fluid chromatography, thin layer chromatography, capillary electrophoresis, biomonitor technique and so on. Mass spectrum detection is necessary in these methods because of its high sensitivity and selectivity, so it is emphasis in the paper.

Key words Pesticide residues Analytical method Mass spectrum detection