

蔬菜中 41 种农药的气相色谱-离子阱质谱多残留检测

刘 伟¹, 陶传江², 李重九³

(1. 农业部农药质量监督检验测试中心, 陕西 西安 710003;
2. 农业部农药检定所, 北京 100026; 3. 中国农业大学应用化学系, 北京 100094)

摘要:建立了蔬菜中 41 种农药的气相色谱-离子阱质谱多残留检测方法, 样品采用丙酮、二氯甲烷提取, 经活性炭/ celite/ 酸性氧化铝柱净化, 用气相色谱-离子阱质谱在选择离子存储 (SIS) 模式下分析。以保留时间和特征离子定性, 运用 SIS 技术定量。方法在 0.1、0.5、1.0 mg/kg 添加回收率为 70%~110%, 相对标准偏差 < 20%, 最低检测限在 0.02~0.1 mg/L, 符合多残留分析要求。

关键词:蔬菜; 农药; 多残留; 离子阱质谱

中图分类号: O657.63; S482.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2005)04-228-06

Multi-residue Determination of Forty-one Pesticides in Vegetable by Gas Chromatography-Ion Trap Mass Spectrometry Using Selective Ion Technique

LIU Wei¹, TAO Chuan-jiang², LI Chong-jiu³

(1. Centre of Agrochemicals Quality Supervision and Test, Ministry of Agriculture, Xi'an 710003, China;
2. Institute of the Control of Agrochemical, Ministry of Agriculture, Beijing 100026, China;
3. Department of Applied Chemistry, China Agriculture University, Beijing 100094, China)

Abstract: A method was described for determining forty-one pesticide residues in vegetable, including organophosphorus, organochlorine, carbamate, and synthetic pyrethroid pesticides. These pesticides were extracted from samples with acetone and dichloromethane, and co-extractives were removed by a charcol/ celite/ aluminium column. Analysis was performed by gas chromatography coupled with ion trap mass spectrometry in selective ion storage (SIS) mode. Retention time and specific ions were used to identify the pesticides. Recoveries for 41 pesticides were obtained from cabbage, cucumber and green pepper (blank samples spiked at 0.1, 0.5, 1.0 mg/kg levels) ranging from 70% to 110%, the coefficient of variation of the method was less than 20% for every case. Limits of detection were ranging from 0.02 mg/L to 0.1 mg/L, depending on the compound.

Key words: vegetable; pesticides; multiresidue; ion trap mass spectrometry

随着科学技术的进步和人民生活水平的提高以及对外贸易的飞速发展, 农药残留问题已越

来越引起人们的普遍关注。特别是近年来欧盟、北美等发达国家利用农药残留问题,通过进出口商检进行贸易战的事件时有发生。这促使相关管理机构扩大农药分析的范围和增加监测样品的数量,其前提是要建立一套快速准确而行之有效的检测方法,以便一次完成尽可能多的农药的残留监测。故加强我国对复杂样品中农药残留物的分析方法的开发十分重要。

近几年发展较快的气相色谱-质谱(GC/MS)技术已成为一些发达国家农药残留定性定量分析的常规手段。质谱与其他检测器相比具有定性准确、灵敏度高和分离效果好的特点,适用于农药多残留分析。运用气相色谱-四级杆质谱联机进行农药残留分析的方法国内外已有大量报道,但运用气相色谱-离子阱质谱(GC/IT-MS)进行农药残留分析的报道尚不多见。本工作拟对四大类(有机磷、有机氯、氨基甲酸酯、拟除虫菊酯类)41种杀虫剂进行气相色谱-离子阱质谱分析,研究样品的提取、净化及选择离子存储技术在检测中的应用,力求简化分析流程、解决分析中的定性问题,提高分析方法的灵敏度和精确度。

1 实验部分

1.1 主要仪器

Varian3800型气相色谱-Saturn2000离子阱质谱联用仪:美国瓦里安(Varian)公司产品;RE-47型旋转蒸发器:日本Yamato公司产品;匀浆机:美国Dynamics公司产品;电子天平(感量0.1g、0.1mg):德国Sartorius公司产品;色谱柱(内径20mm)及各种玻璃器皿。

1.2 主要试剂

丙酮、石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯均为农残级试剂;助滤剂;氯化钠、活性炭均为分析纯;农药标准品由农业部农药检定所提供,用丙酮配置成500mg/L的储备液备用(农药名称列于表1)。

1.3 样品前处理

1.3.1 样品的提取 准确称取50g切碎的蔬菜样品,加入15g氯化钠、200mL丙酮、150mL二氯甲烷,高速匀浆3min。静置分层,将上清液转入300mL三角瓶中,加入30g无水硫酸钠。振摇30min,静置后,准确移取280mL(相当于40g样品),过装有无水硫酸钠的漏斗。以

少量二氯甲烷洗涤无水硫酸钠,合并滤液于500mL圆底烧瓶中。在(35±1)°C下用旋转蒸发器减压浓缩近干,待净化。

1.3.2 柱层析净化 在20mm内径层析柱中自下向上依次加入少许脱脂棉,1cm高的无水硫酸钠,4g活性炭/Celite/Al₂O₃(1:4:4,质量比)为吸附剂,1cm高无水硫酸钠。以20mL丙酮预淋除去吸附剂杂质,再用10mL石油醚赶走丙酮。用10mL乙酸乙酯分5次将提取物洗出,转移上柱,以丙酮和乙酸乙酯(1:2,体积比)80mL淋洗。收集淋洗液,浓缩近干,用丙酮定容至1mL,待检测。

1.4 GC/MS实验条件

1.4.1 色谱条件 色谱柱CP-SIL 5 CB低流失弹性石英毛细管柱(50m×0.25mm×0.25μm);载气氦气;柱流速1.0mL/min;进样口温度260°C;分流比20:1;升温程序:80°C保持1.0min,以10°C/min升至150°C,再以3°C/min升至220°C,继续以40°C/min升至280°C,保持27.0min。

1.4.2 质谱条件 离子阱温度170°C;电子轰击(EI)离子源;质量扫描范围m/z 45~450。

2 结果与讨论

2.1 样品的前处理方法

蔬菜样品通常采用匀浆提取,考虑到提取效率与提取速度,以一定体积比的丙酮和二氯甲烷混和液提取,加入适量氯化钠,使有机相和水相完全分层,上部为有机相,容易移取。省去液液分配步骤,节省时间,减少农药损失,提高回收率。

活性炭对色素的吸附效果较好,但用纯活性炭柱会使部分有机磷农药损失较大,通过加入一定量的酸性氧化铝,改变层析柱的性质,有机磷农药回收率大为提高。

2.2 待测化合物的分离及定性、定量

以特征离子与保留时间相结合对化合物进行定性,以特征离子质量色谱图对化合物进行定量,解决总离子流色谱图在组分分离、杂质干扰及灵敏度低方面的问题。41种农药混和标样及蔬菜添加的总离子流色谱图(TIC)示于图1。按信噪比为3计算41种农药的最低检测限,各化合物的特征离子、保留时间、最低检测限列于表1。

续表

| 编号 No. | 农药 Pesticide | M_r | 特征离子 Identification ions (m/z) | 定量离子 Quantitative ions (m/z) | t_R /min | LOD/ ($mg \cdot L^{-1}$) | 黄瓜 $1.0 mg \cdot kg^{-1}$ | | 甘蓝 $0.5 mg \cdot kg^{-1}$ | | 青椒 $0.1 mg \cdot kg^{-1}$ | |
|-----------|-----------------------------------|-------|--|--|------------|-------------------------------|---------------------------|-------|---------------------------|-------|---------------------------|-------|
| | | | | | | | Recovery/% | RSD/% | Recovery/% | RSD/% | Recovery/% | RSD/% |
| 25 | 对硫磷 parathion | 291 | 109, 275, 291 | 291 | 29.80 | 0.05 | 79.0 | 12.9 | 89.4 | 4.8 | 77.9 | 3.9 |
| 26 | 毒死蜱 chlorpyrifos | 349 | 286, 314, 352 | 314 | 29.86 | 0.03 | 78.2 | 9.6 | 81.7 | 5.1 | 79.0 | 9.7 |
| 27 | 水胺硫磷 isocarbophos | 288 | 136, 231, 289 | 136 | 29.96 | 0.05 | 95.5 | 14.5 | 104.2 | 4.2 | 89.1 | 9.9 |
| 28 | 棉安磷 phosfolan | 255 | 196, 168, 256 | 168 + 256 | 30.77 | 0.10 | 59.0 | 4.5 | 83.1 | 10.8 | 85.2 | 8.4 |
| 29 | 甲基异柳磷 methylisofenfos | 317 | 199, 241, 273 | 199 | 31.27 | 0.02 | 89.2 | 6.3 | 100.6 | 10.3 | 92.0 | 13.8 |
| 30 | 杀扑磷 methidathion | 302 | 85, 125, 145 | 145 | 32.41 | 0.05 | 100.3 | 14.1 | 86.4 | 19.3 | 72.8 | 8.6 |
| 31 | α 硫丹 α -endosulfan | 404 | 205, 267, 339 | 339 | 33.14 | 0.03 | 94.0 | 1.9 | 95.4 | 7.9 | 82.0 | 10.8 |
| 32 | 丙溴磷 profenfos | 372 | 297, 339, 375 | 339 | 33.38 | 0.05 | 85.0 | 14.3 | 81.5 | 13.9 | 72.5 | 9.3 |
| 33 | 对, 对-滴滴伊 p, p -DDE | 316 | 176, 206, 318 | 318 | 33.65 | 0.04 | 90.3 | 5.2 | 83.0 | 13.2 | 82.8 | 8.6 |
| 34 | 对, 对-滴滴滴 p, p -DDD | 316 | 165, 199, 235 | 235 | 33.80 | 0.04 | 75.4 | 3.3 | 93.4 | 10.0 | 83.1 | 9.1 |
| 35 | β 硫丹 β -endosulfan | 404 | 205, 287, 339 | 339 | 34.41 | 0.05 | 96.5 | 9.9 | 90.5 | 10.8 | 95.6 | 11.8 |
| 36 | 三唑磷 triazophos | 313 | 161, 257, 314 | 257 | 34.60 | 0.10 | 63.7 | 16.2 | 69.8 | 18.4 | 71.3 | 6.5 |
| 37 | 邻, 对-滴滴涕 o, p -DDT | 352 | 165, 199, 235 | 235 | 34.81 | 0.03 | 86.4 | 7.5 | 86.5 | 11.1 | 82.7 | 10.5 |
| 38 | 对, 对-滴滴涕 p, p -DDT | 352 | 165, 199, 235 | 235 | 35.60 | 0.03 | 107.1 | 8.5 | 94.7 | 13.7 | 98.2 | 10.4 |
| 39 | β 氰菊酯 β -cypermethrin | 416 | 127, 163, 281 | 163 | 42.38 | 0.10 | 91.8 | 15.5 | 73.1 | 15.4 | 76.3 | 9.4 |
| 40 | 氰戊菊酯 fenvalerate | 419 | 125, 225, 419 | 225 | 44.65 | 45.41 | 0.10 | 95.1 | 13.0 | 92.9 | 18.4 | 71.1 |
| 41 | 溴氰菊酯 deltamethrin | 502 | 181, 253, 429 | 253 | 47.56 | 0.10 | 82.4 | 12.3 | 83.5 | 6.1 | 76.4 | 10.0 |

表 1 农药的保留时间、特征离子、添加回收率、相对标准偏差及最低检测限
Table 1 Retention time, identification ions, quantitative ions, mean recoveries, RSDs and LODs of the pesticides

| 编号 No. | 农药 Pesticide | M _r | 特征离子 | | 定量离子 Quantitative ions (m/z) | t _R /min | LOD/ (mg · L ⁻¹) | 黄瓜 1.0 mg · kg ⁻¹ | | 甘蓝 0.5 mg · kg ⁻¹ | | 青椒 0.1 mg · kg ⁻¹ | |
|-----------|-----------------------------|----------------|-------------|---------|------------------------------------|---------------------|---------------------------------|------------------------------|-------|------------------------------|-------|------------------------------|-------|
| | | | (m/z) | (m/z) | | | | Recovery/% | RSD/% | Recovery/% | RSD/% | Recovery/% | RSD/% |
| 1 | 涕灭威 aldicarb | 190 | 58,100,115 | 115 | 5.26 | 0.10 | 91.8 | 9.9 | 98.4 | 8.6 | 77.0 | 4.1 | |
| 2 | 灭多威 methomyl | 162 | 88,105,106 | 105 | 7.56 | 0.10 | 94.1 | 5.9 | 111.1 | 11.2 | 114.7 | 8.6 | |
| 3 | 甲胺磷 methamidophos | 141 | 94,141,142 | 94 | 9.85 | 0.08 | 76.4 | 18.2 | 103.3 | 6.6 | 91.8 | 10.2 | |
| 4 | 敌敌畏 dichlorvos | 220 | 109,185,221 | 109 | 10.34 | 0.05 | 90.1 | 12.5 | 85.0 | 17.1 | 83.5 | 10.7 | |
| 5 | 异丙威 isoprocarb | 193 | 121,136,194 | 121 | 16.70 | 0.03 | 94.2 | 5.8 | 87.9 | 11.0 | 93.5 | 2.5 | |
| 6 | 氧乐果 omethoate | 213 | 110,156,214 | 156 | 17.75 | 0.10 | 71.5 | 10.7 | 74.3 | 12.3 | 78.5 | 11.8 | |
| 7 | 残杀威 propoxur | 209 | 110,152,210 | 110 | 18.69 | 0.02 | 94.3 | 3.4 | 87.8 | 8.9 | 89.1 | 2.5 | |
| 8 | 仲丁威 BPMC | 209 | 121,150,208 | 121 | 18.74 | 0.02 | 91.3 | 3.3 | 70.0 | 12.1 | 91.6 | 8.4 | |
| 9 | 久效磷 monocrotophos | 223 | 127,192,224 | 127 | 19.90 | 0.10 | 83.9 | 11.9 | 94.5 | 9.3 | 73.3 | 9.7 | |
| 10 | 甲拌磷 phorate | 260 | 75,121,260 | 75 | 21.13 | 0.04 | 92.5 | 4.6 | 72.6 | 10.9 | 75.9 | 4.8 | |
| 11 | α-六六六-BHC | 288 | 181,183,219 | 219 | 21.47 | 0.05 | 90.1 | 3.6 | 77.4 | 4.5 | 90.4 | 11.7 | |
| 12 | 乐果 dimethoate | 229 | 87,212,230 | 87+230 | 21.60 | 0.08 | 86.2 | 11.4 | 94.1 | 14.7 | 93.8 | 11.2 | |
| 13 | 克百威 carbofuran | 221 | 164,222 | 164 | 21.99 | 0.05 | 97.1 | 5.3 | 93.8 | 11.5 | 80.7 | 5.6 | |
| 14 | β-六六六-BHC | 288 | 181,217,219 | 219 | 22.32 | 0.03 | 86.0 | 6.2 | 97.4 | 18.9 | 76.6 | 10.4 | |
| 15 | γ-六六六-BHC | 288 | 181,183,219 | 219 | 23.25 | 0.03 | 88.7 | 6.7 | 91.5 | 3.3 | 79.9 | 9.2 | |
| 16 | δ-六六六-BHC | 288 | 109,183,219 | 219 | 23.67 | 0.03 | 83.0 | 7.7 | 84.9 | 12.8 | 73.3 | 9.0 | |
| 17 | 磷酸 phosphamidon | 299 | 127,193,264 | 264 | 23.96 | 0.10 | 86.0 | 6.5 | 98.6 | 2.6 | 92.3 | 10.3 | |
| 18 | 二嗪磷 diazinon | 304 | 137,179,304 | 304 | 24.12 | 0.03 | 92.4 | 5.0 | 78.7 | 6.6 | 83.7 | 5.4 | |
| 19 | 抗蚜威 pirimicarb | 238 | 166,239 | 166+239 | 25.40 | 0.02 | 87.9 | 6.0 | 94.4 | 2.4 | 83.4 | 6.1 | |
| 20 | 3-羟基克百威 3-hydroxycarbofuran | 237 | 137,180,220 | 180 | 26.22 | 0.10 | 101.8 | 7.8 | 89.0 | 2.0 | 98.3 | 11.0 | |
| 21 | 甲基对硫磷 methylparathion | 263 | 109,125,263 | 263 | 26.76 | 0.05 | 70.1 | 6.8 | 74.5 | 7.7 | 69.3 | 8.0 | |
| 22 | 甲奈威 carbaryl | 201 | 115,144,202 | 144 | 27.01 | 0.10 | 95.6 | 7.0 | 103.9 | 8.6 | 84.8 | 10.3 | |
| 23 | 杀螟磷 fenitrothion | 277 | 125,260,277 | 277 | 28.38 | 0.04 | 79.8 | 7.2 | 84.7 | 3.5 | 73.7 | 9.6 | |
| 24 | 倍硫磷 fenthion | 278 | 125,278,279 | 278 | 29.58 | 0.04 | 77.7 | 8.1 | 93.2 | 8.9 | 77.9 | 11.2 | |

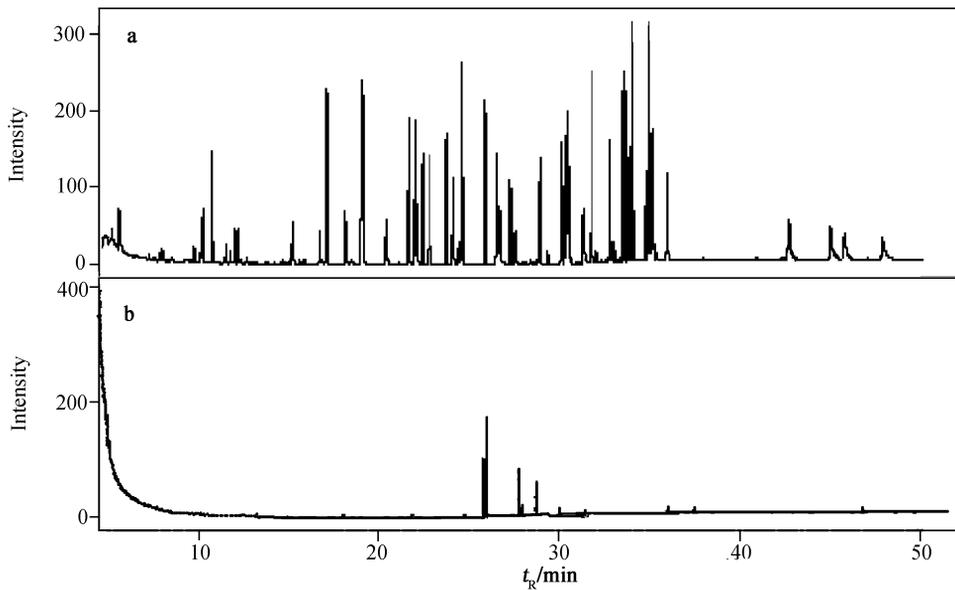


图 1 (a) 41 种农药混和标样及 (b) 蔬菜添加的总离子流色谱图

Fig. 1 TIC of (a) 41-pesticides standard and (b) a spiked sample

2.3 标准曲线的制定

配制含量为 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10 mg/L 的 41 种农药混和标样。在相同色谱条件下进样 6 次,以标样浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。各农药的线性范围在 0.1 ~ 10 mg/L。

2.4 添加回收率

各种蔬菜中添加混和农药标样浓度为 0.1、0.5、1.0 mg/kg (各样品采自中国农业大学试验田,添加前采用 2.1 前处理方法处理,经空白本地检查确证其不含文中所测 41 种农药),放置 2 h 后,提取、检测。绝大部分农药回收率在 70% ~ 110%,相对标准偏差 < 20%,符合农药残留分析方法的要求。部分样品添加回收率及相对标准偏差列于表 1。

2.5 选择离子对质谱定量灵敏度的影响及消除干扰的效果

运用选择离子可排除干扰物杂峰或分离不好的色谱峰,提高信号的灵敏度,使峰形变好,信噪比提高。一般可提高 10 ~ 20 倍。多残留分析中,相邻色谱峰常常相距很近,仅依靠保留时间,很难准确定性。在 41 种农药中,残杀威和仲丁威、对硫磷和毒死蜱、甲基对硫磷和 3-羟基克百威为难以分离的物质,运用化合物的特征离子 m/z 110、121、291、314 作质量色谱图(图 2,图 3),可使它们完全分离。

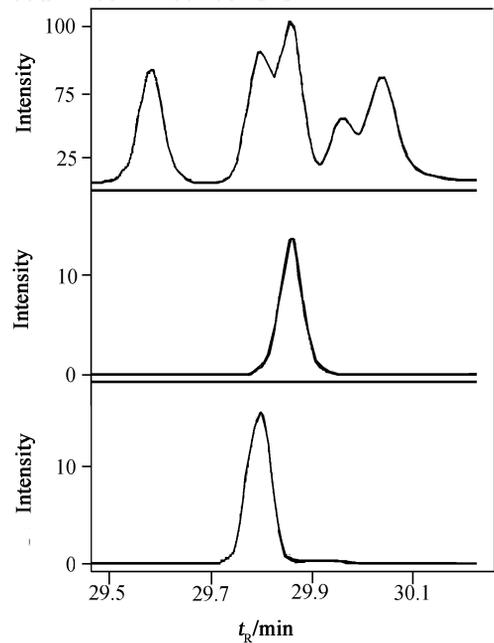


图 2 对硫磷和毒死蜱质量色谱图

(a) 对硫磷和毒死蜱总离子流色谱图;

(b) 毒死蜱 (m/z 314) SIS 扫描色谱图;

(c) 对硫磷 (m/z 291) SIS 扫描色谱图;

Fig. 2 (a) TIC for methyl-parathion and chlorpyrifos; (b) SIS (m/z 314) for chlorpyrifos; (c) SIS (m/z 291) for methyl-parathion

2.6 SIS 技术在分析中的应用

用计算机控制离子阱质谱的扫描参数,可选择几个扫描窗口进行扫描,即离子存储技

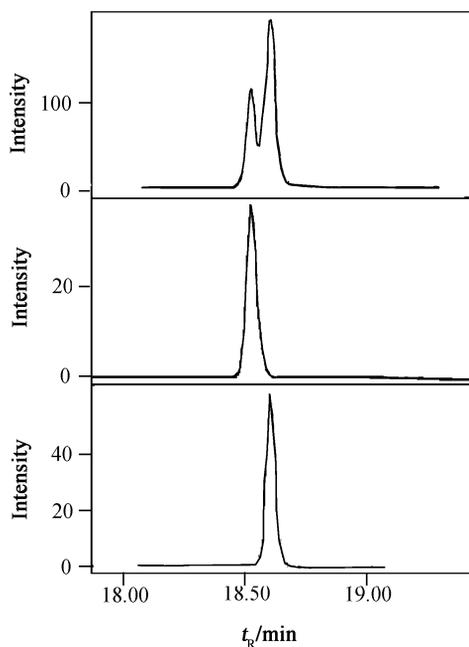


图 3 残杀威和仲丁威质量色谱图

(a) 总离子流色谱图;

(b) 残杀威提取离子 (m/z 110) 色谱图;(c) 仲丁威提取离子 (m/z 121) 色谱图;

Fig. 3 (a) TIC for propoxur and BPMC;

(b) extracted ion (m/z 110) for propoxur;(c) extracted ion (m/z 121) for BPMC

术 (SIS)。同四级杆质谱扫描不同, SIS 技术是将待测样品离子化, 而后排除阱中不需要的离子。虽然响应值因扫描范围的缩小、离子质量的减少而降低。但运用差谱, 针对化合物分析的 SIS 条件使杂质的大部分碎片离子被排除, 大大降低了干扰, 从而使噪音大幅下降, 信噪比明显提高。根据各组分的保留时间及特征离子利用计算机编程进行 SIS 分析, 就相当于在不同时间段内采用了多个不同的选择性检测器, 可大大提高质谱检测器的灵敏度。青椒中的蜡质和其它干扰物较多, 运用 SIS 技术, 在低浓度添加时, 仍有较高的灵敏度, 同全扫描相比, 排除干扰后, 峰形更为对称, 基线更为平稳 (图 4)。

3 结 论

所建立的分析方法充分利用了质谱检测器准确快速定性的优点, 配合选择离子存储技术可大大提高方法的灵敏度。适用于 41 种农药在蔬菜上的多残留分析。各样品不同浓度的添加回收率平均在 70% ~ 110%, 相对标准偏差 < 20%, 灵敏度-最低检测限为 0.02 ~ 0.1 mg/kg,

符合多残留分析要求。今后应继续扩大方法的检测范围, 如除草剂、杀菌剂等。

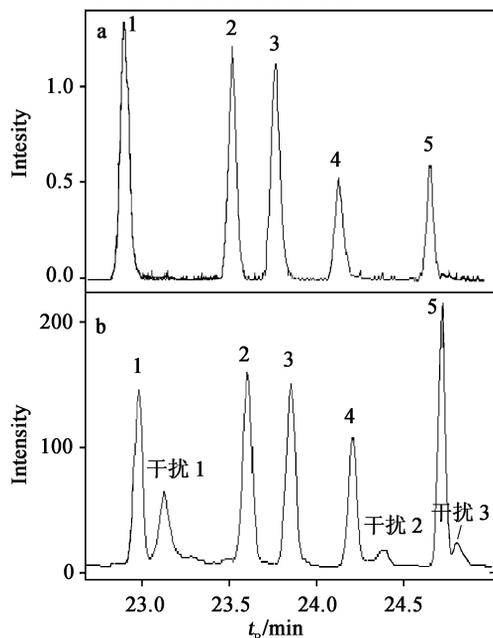
图 4 青椒 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 添加 (b) 全扫描与 (a) SIS 对比效果图 (部分)

Fig. 4 Spiked green pepper sample by

(a) SIS and (b) full scan

参考文献:

- [1] 李重九, 费 青, 刘建波. 气质联机多离子检测法 (MID) 用于黄瓜农药多残留分析时的探讨 [J]. 中国农业大学学报, 1998, 3(3): 77 ~ 81.
- [2] 陶传江, 李重九, 明九雪. 微量 -666 的离子阱气质联用分析条件研究 [J]. 农药科学与管理, 2000, 21(2): 13 ~ 15.
- [3] Julie F, Ralph H, Mario L, et al. Multiresidue Determination of Pesticides in Fruits and Vegetables by GC Chromatography-Mass-Selective Detection and Liquid-Chromatography with Fluorescence Detection [J]. JAOAC, 1995, 78(5): 1252 ~ 1265.
- [4] Matter GC. The Use of Ion Tap Mass Spectrometry for Multiresidue Pesticide Analysis Emerging Strategies for Pesticide Analysis [A]. Modern Methods for Pesticide, 1992: 259 ~ 272.
- [5] Stan HJ. Application of Capillary Gas Chromatography with Mass Selective Detection to Pesticide Residue Analysis [J]. J Chromatography, 1989, 467(1): 85 ~ 98.