

固相萃取-在线凝胶渗透色谱-气相色谱质谱联用测定蔬菜干制品中的 18 种有机磷和拟除虫菊酯残留

薛丽¹, 钟艳梅²

(1. 广东省梅州市质量计量监督检测所, 广东梅州 514072) (2. 嘉应学院生命科学院, 广东梅州 514015)

摘要:建立了蔬菜干制品中 18 种有机磷农药和拟除虫菊酯农药残留的在线凝胶渗透色谱-气相色谱/质谱 (GPC-GC/MS) 分析方法。样品以乙腈为提取剂超声波高速匀浆提取, 提取液经 ENVI-Carb 固相萃取柱净化, 除去样品中大部分的色素等干扰基质, 再经在线 GPC 进一步净化除去大分子干扰物质, 有效降低了样品基质带来的背景干扰。采用外标法定量, 在质量浓度为 0.02 mg/kg~0.5 mg/kg 有良好的线性关系, 加标水平为 0.4 mg/kg 时, 18 种农药的回收率基本都在 80%~130%, 相对标准偏差小于 10%, 检出限为 0.001 mg/kg~0.026 mg/kg。经实验证明, 该方法是一种快速, 准确, 灵敏度高的同时检测梅菜干中多种农药残留的检测方法。

关键词: 在线凝胶渗透色谱-气相色谱质谱; 固相萃取; 有机磷农药; 拟除虫菊酯; 梅菜干

文章编号: 1673-9078(2012)8-1088-1090

Determination of 18 Organic Phosphorus and Pyrethroid Pesticides in Dried Vegetables using Solid-phase Extraction and On-line Gel Permeation Chromatography-GC/MS

XUE Li¹, ZHONG Yan-mei²

(1. GuangDong Meizhou Quality & Metrology Supervision and Testing Institute, Meizhou 514072, China)

(2. School of Life Science, Jiaying University, Meizhou 514015, China)

Abstract: An on-line gel permeation chromatography-GC/MS analytical method was developed for the determination of 18 organic phosphorus pesticide and pyrethroid pesticides in dried vegetables. The samples were extracted with acetonitrile by means of ultrasonic high-speed homogenization, cleaned up by an ENVI-Carb solid phase extraction column to remove pigment in the sample and analyzed by on-line gel permeation chromatography-GC/MS. All the compounds demonstrated good linear relationship in the range of 0.02~0.5 mg/kg. The recoveries for the most of pesticide standards of 0.4 mg/kg were 80%-130% and the relative standard deviations were less than 10%. The limits of detection were from 0.001 mg/kg to 0.026 mg/kg. The method was rapid, accurate and highly sensitive, which can be used for the simultaneous determination of pesticide residues in dried vegetables.

Key words: on-line gel permeation chromatography-gas chromatography/mass spectrometry; solid-phase extraction; organic phosphorus pesticide; pyrethroid pesticide; plum dried vegetables

有机磷和拟除虫菊酯类农药具有高效、广谱、低毒、低残留等特点^[1-3], 是农用及卫生杀虫剂的主要支柱, 在我国应用相当普遍。尤其自问世以来, 其新品种不断涌现, 毒性效应不断增强。由此产生的健康风险问题日益受到人们的普遍关注。农药残留的分析是在复杂基质中对低浓度待测组分进行定性和定量分析, 低残留给我们的分析带来了更大的挑战。目前,

收稿日期: 2012-05-26

作者简介: 薛丽 (1978-), 女, 硕士研究生, 主要从事色谱分析和食品安全检测研究

通讯作者: 钟艳梅 (1975-), 女, 硕士, 研究方向: 食品研究与开发

农药残留的分析方法主要是采用多种净化方式多个检测器分析不同种类的农药, 不仅分析时间长, 又浪费人力物力^[4-6]。GPC-GC/MS 在线联用技术具备样品分析时间短, 定性准确等优势, 近几年, 逐渐应用到农药残留的分析中, 本文建立了在线 GPC-GC/MS 联用的分析方法用于检测蔬菜干制品中常见的 18 种农药残留量, 既节省了人力, 提高了自动化程度, 还大幅降低了试剂的使用, 同时采用 PTV 进样, 增强了仪器的灵敏度提高了被检测物的检出限。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

在线凝胶渗透色谱-气相色谱质谱联用仪 (GPC-GCMS) (日本岛津公司); 超声波; 氮吹仪; 高速离心机; 漩涡混合仪。

丙酮、环己烷、乙腈均为德国进口农残级试剂; 农药标准品 (纯度 $\geq 99\%$)。

ENVI-Carb 固相萃取柱 (500 mg, 6 mL)、Florisil 固相萃取柱 (1000 mg, 6 mL) 和 PSA 萃取柱 (1000 mg, 6 mL) 均购自 SUPELCO 公司。

蔬菜干制品为梅州市售。

1.2 分析条件

GPC 条件: 凝胶色谱柱为 Shodex CLNpark EV-200 (2.1 \times 150 mm); 流动相为丙酮-环己烷 (体积比为 3:7) 混合液; 流速为 0.1 mL/min; 柱温为 40 $^{\circ}$ C; 进样量为 10 μ L。

GC-MS 条件: 色谱柱为惰性石英毛细管柱 (5 m \times 0.53 mm); 预柱为 Rtx-5MS 柱 (5 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m); 分析柱为 Rtx-5MS 柱 (25 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m)。不分流 PTV 进样模式; 进样口升温程序: 起始温度为 120 $^{\circ}$ C, 保持 5 min 后以 100 $^{\circ}$ C/速率升温至 250 $^{\circ}$ C, 保持 33.7 min。色谱柱升温程序: 起始温度 82 $^{\circ}$ C, 保持 5 min 后以 8 $^{\circ}$ C/min 速率升温至 300 $^{\circ}$ C, 保持 7.7 min。载气为氦气, 纯度 $\geq 99.999\%$; EI 源温度为 230 $^{\circ}$ C, 接口温度为 300 $^{\circ}$ C; 扫描时间为 10.00~40 min; 选择离子检测模式。

1.3 样品前处理

称取 2 g 粉碎的梅菜干样品于 50 mL 离心管中, 加入 20 mL 乙腈, 漩涡混匀 1 min, 超声波提取 15 min, 然后于 3500 r/min 速率下离心 15 min。取上清液 2.0 mL 待净化。

在 ENVI-Carb 萃取柱中加入 1 cm 高的无水硫酸钠, 用 5 mL 丙酮-甲苯 (V/V=3:1) 溶液预淋洗小柱, 当液面到达无水硫酸钠顶部时, 将 2 mL 上清液过柱, 用 5 mL 上述丙酮甲苯溶液洗脱, 收集流出液于 10 mL 比色管中氮吹约 0.5 mL 加入 2 mL 丙酮-环己烷 (V/V=3:7) 溶液, 漩涡混匀, 氮吹近干, 用上述丙酮-环己烷溶液定容至 1 mL, 供 GPC-GCMS 测定。

2 结果与讨论

2.1 提取溶剂的选择

图 1 是提取后梅菜干样品在全扫描模式下的谱图, 色素含量较多, 本文选取了常用的 3 种提取液: 乙腈, 乙腈-水 (4:1, V/V), 丙酮-环己烷 (3:7, V/V)。乙腈对色素溶解能力最弱, 提取出来的杂质少, 而乙腈水和丙酮环己烷作为提取剂提取出来的杂质较多,

溶液颜色明显加深, 另外据文献记载乙腈对大多数样品基质的穿透能力强, 且大多数农药在乙腈中的溶解度都很高^[7]。相比之下本文以乙腈作为提取剂。

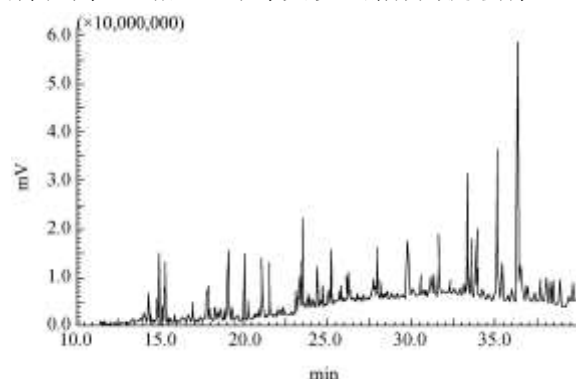


图 1 未净化的梅菜干提取液的气相色谱-质谱总离子流图
Fig.1 Total ion current chromatogram of the extract of dried plum vegetables without clean-up treatment

2.2 固相萃取柱的选择

本文采用固相萃取技术来减弱样品的基质干扰, 同时也减少了样品对凝胶色谱柱的污染, 延长其使用时间。通过实验比较了常用于农药残留的几种固相萃取柱: ENVI-Carb 柱、Florisil 柱、PSA 柱。Florisil 和 PSA 柱净化效果一般, 净化后样液中还有不少干扰物质, ENVI-Carb 柱去除色素能力比较强, 净化效果比较明显, 能够有效地降低样品的基质效应。

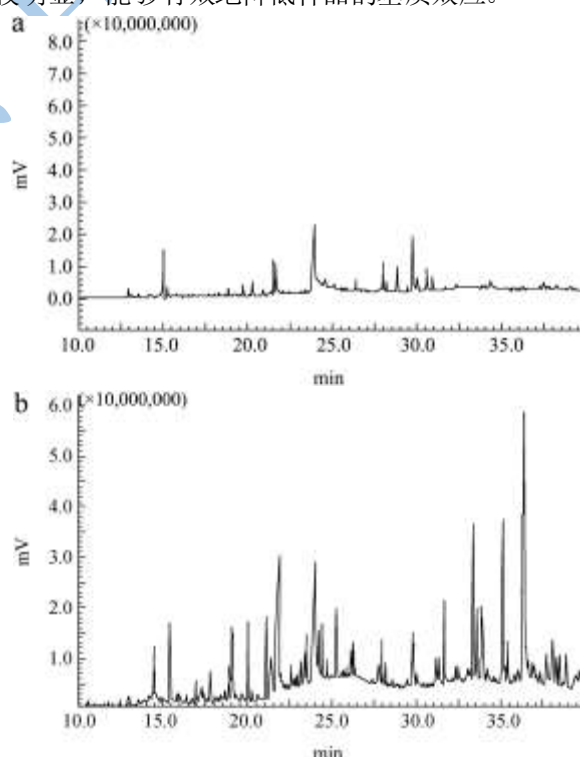


图 2 梅菜干空白样品的样品离子流图
Fig.2 SIM chromatograms of a blank plum dried vegetables sample

注: a 为过 ENVI-Carb 柱; b 为过 Florisil 柱。

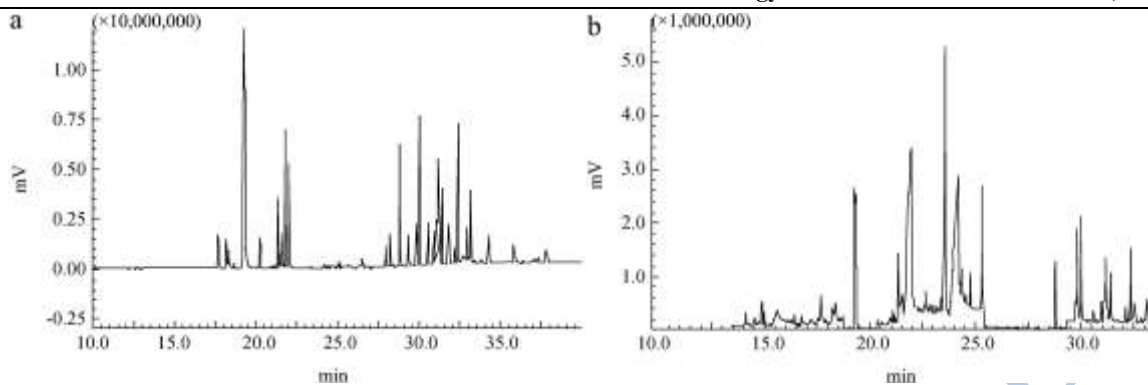


图 3 18 种有机磷农药和拟除虫菊酯类农药混合标准溶液(a)及加标水平为 0.4mg/kg 样品(b)的离子流图

Fig.3 SIM chromatograms of a mixture of 18 organic phosphorus pesticides and pyrethroid pesticides standards (a) and sample spiked with 0.4 mg/kg pesticide standards (b)

表 1 18 种农药的色谱保留时间、线性范围、线性方程、线性相关系数及检出限

Table 1 Retention times, linear ranges, linear equations, correlation coefficients and detection limits of 18 pesticides

名称	保留时间/min	线性范围/(mg/kg)	线性方程/(mg/L)	相关系数	检出限/(mg/kg)
敌敌畏	10.534	0.02~0.5	Y=217565.8X+4882.253	0.9992	0.003
甲拌磷	17.713	0.02~0.5	Y=407827.0X-3033.014	0.9991	0.02
乐果	18.249	0.02~0.5	Y=304256.0X+5772.3	0.9984	0.02
百菌清	19.336	0.02~0.5	Y=1.368059e+007X-502526	0.9978	0.002
杀螟硫磷	21.367	0.02~0.5	Y=1969383X-20768.71	0.9964	0.01
毒死蜱	21.795	0.02~0.5	Y=1276545X-5633.707	0.9982	0.009
对硫磷	21.999	0.02~0.5	Y=1551897X-12105.38	0.9973	0.02
三氟氯氟菊酯	28.815	0.02~0.5	Y=2742090X-21657.41	0.9980	0.001
氯菊酯-1	29.850	0.02~0.5	Y=1727739X-5224.735	0.9997	0.002
氯菊酯-2	30.021	0.02~0.5	Y=5512216X-22793.21	0.9998	0.002
氟氯菊酯-1	30.866	0.02~0.5	Y=561351.4X-8108.131	0.9999	0.01
氟氯菊酯-2	30.976	0.02~0.5	Y=803730.0X-9137.501	0.9998	0.01
氟氯菊酯-3	31.102	0.02~0.5	Y=736548.2X-4243.63	0.9998	0.01
氟氯戊菊酯-1	31.187	0.02~0.5	Y=185070X-20256.59	0.9998	0.001
氟氯菊酯-4	31.229	0.02~0.5	Y=552136.3X-8264.427	0.9981	0.01
氟氯戊菊酯-2	31.439	0.02~0.5	Y=1585070X-20256.59	0.9998	0.001
氟戊菊酯-1	32.120	0.02~0.5	Y=1867593X-3267.89	0.9967	0.007
氟戊菊酯-2	32.387	0.02~0.5	Y=2232591X-24645.95	0.9998	0.007
溴氯菊酯	33.134	0.02~0.5	Y=121660X-12102.09	0.9998	0.003

2.3 线性关系和最低检测限

配制相应质量浓度的系列标准溶液，以峰面积 (Y) 对质量浓度 (X) 作图进行线性回归分析，以信噪比 (S/N) 为 3 时对应的目标物浓度确定检出限 (LOD)。得到线性关系及检出限见表 1。

2.4 回收率及精密度

按照本实验方法对市售梅菜干进行测定，效果良好。往样品中添加混合标准溶液后进行方法回收率试验 (n=5)，平均回收率和精密度见表 2。由表 2 可见，

农药回收率均在 80%~120% 之间，精密度均小于 15%，结果比较理想。

3 结论

与传统农药残留检测方法相比，本方法更简单、快速，不仅提高了自动化程度，大幅降低了试剂的使用，同时提高了被检测物的检出限，为进一步完善现有的多农药残留检测方法储备了一定的技术数据。

表 2 精密度和回收率

Table 2 Precisions and recoveries

名称	样品含量 (mg/L)	加标量 (mg/L)	平均回收 值/(mg/L)	平均回 收率/%	RSD /%
敌敌畏	未检出	0.4	0.320	80	7.50
甲拌磷)	未检出	0.4	0.412	103	11.38
乐果	未检出	0.4	0.328	82	6.94
百菌清	未检出	0.4	0.413	103	6.32
杀螟硫磷	未检出	0.4	0.528	132	8.76
毒死蜱	未检出	0.4	0.509	127	7.68
对硫磷	未检出	0.4	0.429	107	8.09
三氟氯氰菊酯	未检出	0.4	0.412	103	7.89
氯菊酯	未检出	0.4	0.385	96	5.57
氯氰菊酯	0.061	0.4	0.403	100	8.54
氰戊菊酯	未检出	0.4	0.355	89	9.76
氰戊菊酯	0.040	0.4	0.425	106	8.28
溴氰菊酯	0.092	0.4	0.332	83	7.39

- [1] 张淑平,经媛元,单联刚.氨基甲酸酯类农药的快速检测[J].现代食品科技,2006,22(2):229-232
- [2] 余以刚,卢志洪,朱珍,等.广州市售蔬菜有机磷农药残留情况调查分析[J].现代食品科技,2010,36(7):742-745
- [3] 王俊平,余桂春,刘冰,等.拟除虫菊酯类农药通用人工抗原的合成与鉴定[J].现代食品科技,2011,27(5):524-527
- [4] 黄琼辉.国内外农药残留检测技术研究进展和发展方向[J].福建农业学报,2008,23(2):218-222
- [5] 李凝,张江山.食品中农药残留检测的样品前处理技术[J].现代测量与实验室管理,2009,6:28-30
- [6] 蒋丽君.在线净化气质联用仪测定多种农药残留的研究[J].上海农业科技,2011,2:31-34
- [7] 康庆贺,吴岩.固相萃取-在线凝胶渗透色谱-气相色谱/质谱法测定松子仁中的 28 种有机氯农药和拟除虫菊酯农药[J].色谱,2009,3:181-185

参考文献