

气相色谱-质谱法同时测定水果中 14 种农药残留

杜茜, 吴天骄, 谷冠军, 龚锡文, 彭玉峰

湘西州疾病预防控制中心, 湖南 吉首 416000

摘要: **目的** 建立一种气相色谱-质谱法, 对水果中 14 种农药残留进行测定。 **方法** 样本经固相萃取净化, TG-1701MS 石英毛细管色谱柱程序升温分离, 质谱选择离子模式定量。 **结果** 检出限为 0.002~0.01 mg/kg, 线性相关系数 r 均达到 0.995, 相对标准偏差为 1.4%~5.5%, 回收率为 71.6%~115.1%。对 80 个水果样品中 14 种农药残留进行检测, 两批次检测出甲胺磷, 含量分别为 0.04、0.05 mg/kg; 一批次检测出水胺硫磷为 0.02 mg/kg; 两批次检测出三唑磷, 均为 0.22 mg/kg。 **结论** 建立了 14 种农药同时分析的检测方法, 对实际样品农药残留测定有一定实用价值。

关键词: 农药残留; 气相色谱-质谱法; 固相萃取

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 1006-3110(2022)08-0952-03 DOI: 10.3969/j.issn.1006-3110.2022.08.013

Simultaneous determination of 14 pesticide residues in fruits by gas chromatography-mass spectrometry

DU Han, WU Tian-jiao, GU Guan-jun, GONG Xi-wen, PENG Yu-feng

Xiangxi Autonomous Prefecture Center for Disease Control and Prevention, Jishou, Hunan 416000, China

Corresponding author: WU Tian-jiao, E-mail: 56052701@qq.com

Abstract: **Objective** To establish a method for the determination of 14 pesticide residues in fruits using gas chromatography-mass spectrometry. **Methods** The samples were purified by solid-phase extraction, separated by TG-1701MS quartz capillary column in temperature-programmed mode, and quantified by mass spectrometry in selected ion mode. **Results** The detection limit was 0.002-0.01 mg/kg, the linear correlation coefficient r reached 0.995, the relative standard deviation (RSD) was 1.4%-5.5%, and the recovery rate was 71.6%-115.1%. 80 fruit samples were detected, and methamidophos was detected twice at 0.04 and 0.05 mg/kg, respectively. Isocarbophos was detected once at 0.02 mg/kg, and triazophos was detected twice, both at 0.22 mg/kg. **Conclusion** A method for simultaneous determination of 14 pesticides is established, and it has certain practical value for the determination of pesticide residues in actual samples.

Keywords: pesticide residue; gas chromatography-mass spectrometry; solid phase extraction

农药可以使农作物免遭病虫害, 促进农作物生长, 缓解人口压力, 带来较大的经济利益, 可以预见, 其开发、生产和广泛使用在未来几十年将继续保持可持续发展^[1-3]。但是农药的大量使用对生态环境和人类生存带来了严重的负面影响, 一系列未降解的农药残留引起的食品安全问题已经成为全球关注的焦点^[4-5]。广谱有机磷农药, 使用最为广泛, 但 70% 的有机磷杀虫剂是剧毒物, 其可以通过抑制乙酰胆碱酶来扰乱神经系统, 症状包括头痛、头晕、恶心、昏迷、肌肉痉挛等, 暴露于高浓度广谱有机磷农药可以直接致死^[6]。建立准确可靠的分析方法, 可有效测定农药残留物。农药检测的主要方法有气相色谱法、气相质谱

法、液相色谱法、液相质谱法^[7-10], 国家标准检测方法中常用气相色谱法。这些检测方法中, 样品预处理通常是成功分析的关键。在液液萃取、固相微萃取、分子印记、微波萃取、超临界萃取^[11-12]一系列萃取方法中, 固相萃取应用最为广泛^[13]。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器 气相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦科技有限公司, 7890B GC-5977A MSD); 氮吹仪(北京莱伯泰科技有限公司, MV5); 离心机(艾本得中国有限公司, Centrifuge 5810R); 超声仪(昆山市超声仪器有限公司, KQ-800DE); 乙腈(美国天地试剂公司, 色谱纯); 二氯甲烷(美国天地试剂公司, 色谱纯); 丙酮(美国天地试剂公司, 色谱纯); 氯化钠(国药集团化学试剂有限公司, 分析纯); BE Carb/NH2 固相萃取柱(美国安捷伦科技有限公司, 500 mg, 6 ml, 30/包); 所

作者简介: 杜茜(1964-), 女, 本科, 副主任技师, 研究方向: 水质, 食品理化技术检验。

通信作者: 吴天骄, E-mail: 56052701@qq.com。

有标准物质从农业部环境保护科研监督所购买。

1.2 方法

1.2.1 样品处理 称取样品 5 g,经 20 ml 乙腈提取 1 g氯化钠盐析,超声仪超声 15 min,离心机8 000 r/min 高速离心分层,转移有机相氮吹浓缩至 1 ml,有机浓缩液经 Carb/NH2 固相萃取柱除杂,氮吹浓缩至近干,丙酮复溶至 1 ml。

1.2.2 标准溶液配制 吸取不同浓度农药标准品,将甲拌磷、甲拌磷砒、甲拌磷亚砒稀释成浓度为 0.01、0.02、0.04、0.08、0.16 mg/L 标准溶液;将水胺硫磷、α-硫丹、β-硫丹、硫丹硫酸酯、三唑磷、甲胺磷稀释成浓度为 0.05、0.10、0.20、0.40、0.80 mg/L 的标准溶液;将灭线磷、氧乐果稀释成浓度为 0.02、0.04、0.08、0.16、0.32 mg/L 的标准溶液;将毒死蜱、乐果、乙酰甲胺磷稀释成为 0.125、0.25、0.50、1.0、2.0 mg/L 的标准溶液。

1.2.3 色谱条件 色谱柱: TG-1701MS 石英毛细管色谱柱, 30 m×0.250 mm×0.25 μm。柱温:柱温箱初始温度:60 ℃,升温程序:60 ℃保持 2 min,以30 ℃/min升至 150 ℃,保持 0 min,以 5 ℃/min 升至 300 ℃。进样口温度:220 ℃,载气流量:1 ml/min,进样量 1 μl。

1.2.4 质谱条件 选择离子模式,传输线温度 250 ℃,溶剂延迟 7 min,EM 电压 1 373 V,电子轰击离子源(EI) 70 eV,离子源温度 230 ℃。定量离子、定性离子选择见表 1,标准色谱图见图 1。

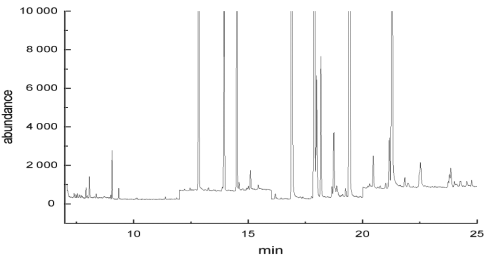


图 1 14 种农药标准品混合进样色谱图

表 3 空白水果样品的低、中、高浓度添加回收实验结果(n=6)

农药名称	低浓度			中浓度			高浓度		
	加标浓度 (mg/kg)	回收率 (%)	相对标准偏差 (%)	加标浓度 (mg/kg)	回收率 (%)	相对标准偏差 (%)	加标浓度 (mg/kg)	回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
甲胺磷	0.10	75.3	3.8	0.2	79.5	2.7	0.4	84.9	2.5
乙酰甲胺磷	0.25	88.7	1.9	0.5	90.2	1.5	1.0	87.5	1.6
灭线磷	0.04	73.4	4.9	0.08	75.2	4.0	0.16	81.2	2.2
甲拌磷	0.02	71.6	5.3	0.04	74.5	3.8	0.08	85.5	1.7
氧乐果	0.04	75.5	4.7	0.08	73.9	5.5	0.16	79.4	5.2
乐果	0.25	92.0	1.7	0.5	99.4	2.6	1.0	108.3	2.4
毒死蜱	0.25	94.2	1.4	0.5	101.6	1.7	1.0	99.7	1.5

表 1 14 种农药标准品保留时间、定量离子、定性离子信息

农药名称	保留时间(min)	定量离子(m/z)	定性离子(m/z)		
甲胺磷	8.12	141	110	95	94
乙酰甲胺磷	11.11	183	142	136	94
灭线磷	12.86	158	200	139	126
甲拌磷	13.96	75	97	125	153
氧乐果	14.51	156	110	126	141
乐果	17.00	229	143	87	93
毒死蜱	19.40	314	97	199	125
甲拌磷亚砒	20.87	199	97	125	153
甲拌磷砒	21.00	97	125	153	199
水胺硫磷	21.23	230	136	121	110
α-硫丹	22.01	241.9	407.7	373.7	301.8
β-硫丹	25.51	405.7	241.9	369.7	335.8
硫丹硫酸酯	27.12	385.7	351.7	185.2	97.5
三唑磷	27.49	257	161		172

2 结果

2.1 标准曲线及检出限 对 14 种农药混合标准系列进行测定,并绘制标准曲线,以 3 倍信噪比计算检出限,相关系数 r 均大于 0.995,检出限为 0.002 ~ 0.01 mg/kg,见表 2。

表 2 14 种农药线性范围、回归方程、相关系数及检出限

农药名称	线性范围(mg/L)	回归方程	相关系数 r	检出限(mg/kg)
甲胺磷	0.05~0.80	$Y=3.372\times10^5X-2.025\times10^4$	0.9965	0.008
乙酰甲胺磷	0.125~2.00	$Y=2.390\times10^5X-4.334\times10^4$	0.9975	0.010
灭线磷	0.02~0.32	$Y=2.412\times10^5X-5.494\times10^3$	0.9950	0.005
甲拌磷	0.01~0.16	$Y=3.327\times10^5X-3.033\times10^3$	0.9970	0.002
氧乐果	0.02~0.32	$Y=2.412\times10^5X-5.943\times10^3$	0.9975	0.010
乐果	0.125~2.0	$Y=3.822\times10^5X-6.042\times10^4$	0.9965	0.003
毒死蜱	0.125~2.0	$Y=2.187\times10^5X-2.381\times10^4$	0.9990	0.005
甲拌磷亚砒	0.01~0.16	$Y=4.683\times10^5X-1.887\times10^3$	0.9995	0.003
甲拌磷砒	0.01~0.16	$Y=2.055\times10^5X-2.008\times10^3$	0.9965	0.003
水胺硫磷	0.05~0.80	$Y=3.304\times10^5X-1.759\times10^4$	0.9985	0.007
α-硫丹	0.05~0.80	$Y=2.621\times10^4X-5.853\times10^2$	0.9995	0.007
β-硫丹	0.05~0.80	$Y=2.263\times10^4X-7.066\times10^2$	0.9980	0.007
硫丹硫酸酯	0.05~0.80	$Y=4.488\times10^3X-1.272\times10^2$	0.9995	0.007
三唑磷	0.05~0.80	$Y=2.292\times10^5X-1.235\times10^4$	0.9985	0.005

2.2 方法精密度及回收率 在空白水果样品中分别进行低、中、高三个浓度加标,加标回收率为 71.6% ~ 115.1%,重复测定 6 次,相对标准偏差为 1.4% ~ 5.5%,见表 3。

续表 3

农药名称	低浓度			中浓度			高浓度		
	加标浓度 (mg/kg)	回收率 (%)	相对标准偏差 (%)	加标浓度 (mg/kg)	回收率 (%)	相对标准偏差 (%)	加标浓度 (mg/kg)	回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
甲拌磷亚砷	0.02	74.6	3.9	0.04	75.2	4.2	0.08	71.2	3.6
甲拌磷砷	0.02	75.1	4.3	0.04	80.9	3.0	0.08	83.6	2.7
水胺硫磷	0.1	87.2	2.8	0.2	97.2	1.6	0.4	105.0	2.3
α-硫丹	0.1	90.4	3.5	0.2	92.1	2.7	0.4	110.7	1.9
β-硫丹	0.1	89.0	4.4	0.2	93.3	2.6	0.4	95.5	3.1
硫丹硫酸酯	0.1	85.4	2.6	0.2	98.6	3.9	0.4	113.6	2.1
三唑磷	0.1	91.2	3.7	0.2	102.5	2.8	0.4	115.1	3.9

2.3 实际样品检测结果 用本实验方法对 80 个水果样品中 14 种农药残留进行检测,两批次检测出甲胺磷,含量分别为 0.04 mg/kg、0.05 mg/kg;一批次检测出水胺硫磷为 0.02 mg/kg;两批次检测出三唑磷,均为 0.22 mg/kg。

3 小 结

由于水果基质复杂,多种农药残留同时定量定性分析是食品检测的难点。特别是存在甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧乐果这些沸点较低,吸附性强的农药时对实验方法、仪器灵敏度有较高要求。本方法采用极性色谱柱,通过程序升温及降低传输线温度,建立了 14 种农药同时分析的检测方法。线性相关系数 r 均达到 0.995,相对标准偏差为 1.4%~5.5%,回收率为 71.6%~115.1%,对实际样品农药残留测定有一定实用价值。

参考文献

[1] Chen G, Wang P. Electroanalytical methods for detecting pesticides in agricultural products: a review and recent developments [J]. Int J Electrochem Sci, 2020,15:2700-2712.

[2] Gómez-Ríos GA, Gionfriddo E, Poole J, et al. Ultrafast screening and quantitation of pesticides in food and environmental matrices by solid-phase microextraction - transmission mode (SPME-TM) and direct analysis in real time (DART) [J]. Anal Chem, 2017, 89: 7240-7248.

[3] Sun P, Zheng S, Yan R, et al. Determination of organophosphorus pesticides using solid-phase extraction followed by gas chromatography-mass spectrometry[J]. J Chromatogr Sci, 2022,60(1):1-6.

[4] Ghorbani M,Mohammadi P,Keshavarzi M,et al. Simultaneous determination of organophosphorus pesticides residues in vegetable, fruit juice, and milk samples with magnetic dispersive micro solid-phase extraction and chromatographic method; recruitment of simplex lattice mixture

design for optimization of novel sorbent composites [J]. Anal Chim Acta, 2021,1178:338802.

[5] 刘琳,刘利亚,林野,等.2013—2018 年贵州地产茶叶农药残留情况分析[J].实用预防医学,2020,27(11):1356-1358.

[6] Sun S, Virinder S, Rong Y, et al. Pesticide pollution in agricultural soils and sustainable remediation methods: a review [J]. Curr Poll Rep, 2018, 4:240-250.

[7] Wang P, Luo M, Liu D, et al. Application of a magnetic grapheme nanocomposite for organophosphorus pesticide extraction in environmental water samples [J]. J Chromatogr A, 2018, 1535:9-16.

[8] Cacho JI, Campillo N, Viñas P, et al. In situ ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction coupled to gas chromatography - mass spectrometry for the determination of organophosphorus pesticides[J]. J Chromatogr A,2018,1559:95-101.

[9] Cheng ZP,Dong FS,Xu J,et al. Simultaneous determination of organophosphorus pesticides in fruits and vegetables using atmospheric pressure gas chromatography quadrupole - time - of - flight mass spectrometry [J]. Food Chem, 2017, 231:365-373.

[10] Hao C, Helm PA, Morse D, et al. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry direct injection analysis of organophosphorus flame retardants in Ontario surface water and wastewater effluent [J]. Chemosphere, 2018, 191:288-295.

[11] Wang Z,Zhao X,Xu X, et al. An absorbing microwave micro-solid-phase extraction device used in non - polar solvent microwave - assisted extraction for the determination of organophosphorus pesticides[J]. Anal Chim Acta, 2013, 760:60-68.

[12] Ahmadi K, Abdollahzadeh Y, Asadollahzadeh M, et al. Chemometric assisted ultrasound leaching - solid phase extraction followed by dispersive - solidification liquid - liquid microextraction for determination of organophosphorus pesticides in soil samples [J]. Talanta, 2015,137:167-173.

[13] 韩洛利,李柱梅,朱其从,等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定果蔬中 26 种有机磷农药残留[J]. 化学分析计量, 2019,2(28):102-105.