

## 实验技术与方法

# 气质联用法测定叶菜类蔬菜中 8 种农药残留

易路遥,刘绪平,章红,陈希

(江西省药品检验检测研究院 江西省药品与医疗器械质量工程技术研究中心,江西 南昌 330029)

**摘要:**目的 建立同时测定叶菜类蔬菜中多种农药的气相色谱-质谱联用测定法。方法 利用固相萃取技术进行样品前处理,采用气质联用技术对叶菜类蔬菜中甲胺磷、克百威、氧乐果、毒死蜱、三唑磷、氯氟氰菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯进行检测及定量分析。结果 8 种有机磷及菊酯类农药的回收率为 75.3%~110.2%,相对标准偏差范围为 1.5%~5.1%,最小检测限在 0.012~0.04 mg/kg 之间。结论 该方法前处理简单快速且能满足气质联用法对样液的要求,回收率较好,适用于叶菜类蔬菜中 8 种有机磷及菊酯类农药的检测要求。

**关键词:**叶菜类;蔬菜;有机磷农药;菊酯类农药;农药残留;气质联用;食品污染物;食品安全

中图分类号:R155;O657.7 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2015)S-0001-03

DOI:10.13590/j.cjfh.2015.S.001

## GC-MS determination of eight kinds of pesticide residues in vegetables

YI Lu-yao, LIU Xu-ping, ZHANG Hong, CHEN Xi

(Jiangxi Institute For Drug Control, Jiangxi Drug and Medical Devices Quality Engineering Center, Jiangxi Nanchang 330029, China)

**Abstract: Objective** To establish multiple simultaneous determination of pesticides in vegetables by GC-MS method. Method Utilizes solid-phase extraction (SPE) technology for sample pre-treatment, using GC-MS techniques for vegetables methamidophos, carbofuran, omethoate, chlorpyrifos, triazophos, cyhalothrin, cyfluthrin, cypermethrin detection, standard curve method to quantification. **Results** Recoveries of eight kinds of organophosphate and pyrethroid pesticides was 75.3% - 110.2%, the relative standard deviation was 1.5% - 5.1%, the minimum detection limit (LODS) at 1.5% - 5.1%. **Conclusion** The method is simple and fast, also it can meet the requirements of GC-MS' s sample solution, the recovery of the method is better and it apply to analysis the eight kinds of organophosphate and pyrethroid pesticides in vegetables.

**Key words:** Leaf vegetables; vegetables; organophosphate pesticide; pyrethroid pesticide; pesticide residues; GC-MS; food contaminants; food safety

由于对甲胺磷、氧乐果、毒死蜱等有机磷类农药的不合理使用,近年因食用有机磷类农药残留的果蔬而造成的食物中毒事故时有发生<sup>[1-2]</sup>。拟除虫菊酯类杀虫剂虽然被认为是高效低毒的农药,但是其具有对光、热稳定的特点,在环境中的半衰期较长,很难在自然条件下快速降解,造成了作物和土壤中此类农药的大量残留,给人们的健康带来了威胁<sup>[3]</sup>。

近年来,随着气质联用技术在制订标准中的加大应用,其在多组分农药分析方面的分离和确证的优势也愈加突出,但就蔬菜农残测定的前处理方法来看,现有的 GB/T 5009<sup>[4]</sup> 系列标准方法从 2003 年

颁布至今一直沿用,有些前处理步骤复杂,使用大量有机溶剂,去除色素直接用散装的活性炭,这些都影响农药测定的回收率,而有些配合气质联用仪的前处理方法直接使用凝胶净化仪(GPC),但是 GPC 仪价格昂贵,普及率还不是很高等。

本文采用分离性能好的气相色谱与鉴别能力强的质谱检测联用技术对蔬菜样品中可能残留的各农药组分进行定性定量分析,比较选择了适合的提取溶剂及净化方法:采用乙酸乙酯提取,经过石墨碳黑固相萃取柱净化,优化简化了目前部分农残标准的检测分析步骤<sup>[5]</sup>,建立了蔬菜中多种农药测定的快速分析方法。

收稿日期:2014-12-07

作者简介:易路遥 女 主管理化检验师 研究方向为食品药品检验

E-mail:yao-161@163.com

通讯作者:章红 女 主任药师 研究方向为食品药品检验

E-mail:528585238@qq.com

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器及试剂

活性炭固相萃取柱(CLeanert PestiCarb-SPE, 500 mg/6 ml)、GCMS-QP2010 气相质谱联用仪(日

本岛津)、BS 200S-WEI 电子分析天平(Sartorius)、T25 匀浆机(德国 IKA)、氮吹仪;氯化钠为食品级,乙酸乙酯和丙酮为分析纯,甲胺磷、克百威、氧乐果、毒死蜱、三唑磷、氯氟氰菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯标准品购自国家标准物质中心,叶菜类(小白菜)样品 3 000 g 购自市场。

## 1.2 方法

### 1.2.1 仪器条件

色谱条件:安捷伦 DB-5MS 色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);柱温 50 °C 保持 2 min,以 10 °C/min 升温至 180 °C,保持 1 min,再以 6 °C/min 升温至 270 °C,保持 7 min;柱流速 1.0 ml/min;进样口温度 280 °C;进样方式:不分流进样,高压进样(100 kpa),1.5 min 后开阀;进样体积 1 μl。

质谱条件:电子轰击源(EI)电离方式,70 ev;离子源温度 200 °C;离子源电压 1.20 kV;GC/MC 传输线温度 280 °C;溶剂延迟 8 min;选择离子监测(SIM),监测离子详见表 1。

表 1 各目标化合物选择监测离子( $m/z$ )表

Table 1 The target compounds selected ion monitoring

农药名称	特征碎片离子( $m/z$ )	
	参考离子	目标离子
甲胺磷	111, 126, 141	94
克百威	149, 131, 221	164
氧乐果	110, 126, 141	156
毒死蜱	258, 286, 314	316
三唑磷	285, 313	257
氯氟氰菊酯	197, 141	181
氟氯氰菊酯	225, 181, 157	199
氯氰菊酯	152, 180	181

### 1.2.2 标准溶液储备液的配制

标准储备液的配制:用丙酮将 8 种标准品配制成浓度为 1 000 μg/ml 的标准储备液。该溶液可在 0~4 °C 冰箱中保存 6 个月。

标准工作液的配制:精密量取甲胺磷标准储备液 2.00 ml,克百威储备液 0.70 ml,氧乐果储备液 2.00 ml,毒死蜱储备液 2.00 ml,三唑磷储备液 1.00 ml,氯氟氰菊酯储备液 300 μl,氟氯氰菊酯储备液 1.50 ml,氯氰菊酯储备液 0.50 ml 置于 10 ml 量瓶中,加丙酮稀释至刻度,摇匀,即得。精密量取该液 1 ml 置于 10 ml 容量瓶中,加丙酮稀释至刻度,混匀,作为标准工作液。

### 1.2.3 样品提取

取小白菜样品 500 g,去茎、去根(不可用水洗涤),将其可食用部分切碎后,用食品捣碎机将样品加工成浆状,准确称取匀浆的蔬菜 25.0 g,置于烧杯中,准确加入 50 ml 乙酸乙酯,在匀浆机上高速匀浆 1 min 后,过滤,滤液倒入装有 5 g 氯化钠的 100 ml

具塞离心管中,盖上塞子,剧烈振荡 1 min,在室温下静止 10 min。

### 1.2.4 样品净化

精密吸取 10.00 ml 的提取液倾入已用 5 ml 乙酸乙酯预淋洗活化后的活性炭固相萃取柱上,用 10 ml 乙酸乙酯进行洗脱,用 25 ml 的具塞试管收集所有过柱后的样液与洗脱液,于 40 °C 水浴中氮气吹至近干(氮吹干一半溶液时,取出试管涡旋 0.5 min,以避免管壁上的损失),精密加入 0.5 ml 丙酮溶解,涡旋 1 min 后装瓶,供气相色谱-质谱测定。

## 2 结果与分析

### 2.1 前处理方法

蔬菜样品基质含水,且含有大量的天然色素,通常采用丙酮或乙腈提取蔬菜中的农残,但考虑到有机溶剂的毒性,不适合实验室大批量的检测操作<sup>[6]</sup>。因此比较选择了乙酸乙酯均质提取蔬菜中的这 8 种农残也可以取得不错的效果,添加适量的氯化钠饱和水相使之和有机相分层彻底,大量的天然色素用活性炭固相萃取柱去除效果较好<sup>[7]</sup>,减少杂质对质谱的干扰,氮吹时需吹至近干,以除去极性溶剂,最后换成丙酮进入仪器分析。

### 2.2 标准曲线和检测限

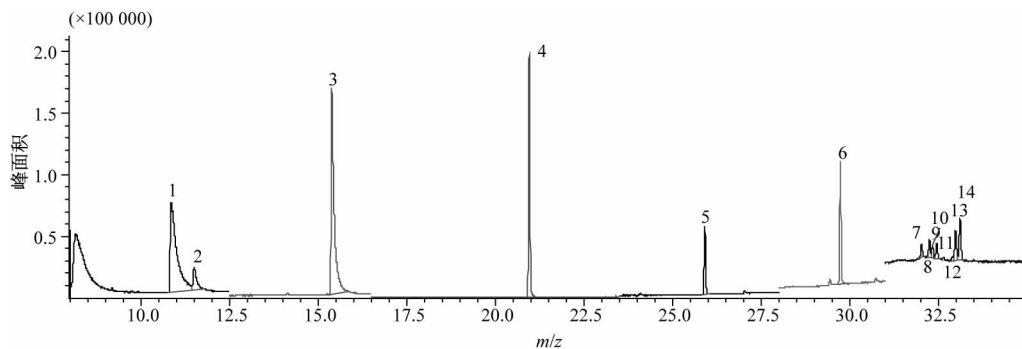
精密吸取混合好的标准工作液 0.20, 0.40, 1.0, 2.0 和 5.0 ml 分别置于 10 ml 量瓶中,用丙酮稀释至刻度,得系列质量浓度标准溶液。在 1.2 和 1.3 的色谱质谱条件下以峰面积( $y$ )对质量比( $x$ )作线性回归分析,所得标准曲线方程如表 2 所示。采用 SIM 测定方式得到的 8 种农药的总离子流图(TIC),如图 1 所示。以 3 倍信噪比计算,甲胺磷、克百威、氧乐果、毒死蜱、三唑磷、氯氟氰菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯的检测限如表 2 所示。由表 2 可见,该方法线性良好,方法简便、准确可靠,灵敏度高,可以满足分析工作要求。

表 2 8 种农药的标准曲线、相关系数及检出限

Table 2 Standard curve, correlation coefficient and detection limit

名称	标准曲线及相关系数	最低检出限 (mg/kg)
甲胺磷	$y = 188864x - 25720, r = 0.998 8$	0.040
克百威	$y = 22041x - 7221.3, r = 0.990 7$	0.040
氧乐果	$y = 95765x - 22131, r = 0.996 1$	0.040
毒死蜱	$y = 32540x - 2106.8, r = 0.996 5$	0.012
三唑磷	$y = 39167x - 2651, r = 0.997 1$	0.040
氯氟氰菊酯	$y = 166178x - 12645, r = 0.996 8$	0.012
氟氯氰菊酯	$y = 69182x - 7213.7, r = 0.99 8$	0.020
氯氰菊酯	$y = 166822x - 14612, r = 0.991 2$	0.020

注:氟氯氰菊酯和氯氰菊酯的峰面积以其 4 个异构体的峰面积之和计



注:1、甲胺磷;2、克百威;3、氧乐果;4、三唑磷;5、毒死蜱;6、氯氟氰菊酯;7、8、9、10 氟氯氰菊酯;11、12、13、14 氟氯氰菊酯

图 1 8 种农药标准品的总离子流图

Figure 1 Total ion chromatogram

### 2.3 回收率与精密度

试验进行了回收率与精密度的验证,将 8 种农残的混合标液按 0.1、0.5 和 1.0 mg/kg 三个水平进行回收率试验(选取阴性样品作为基质),用标准曲线定量,计算回收率和相对偏差,见表 3。

表 3 8 种农药的加标回收率及相对标准偏差

Table 3 Standard addition recoveries and relative standard deviation

名称	0.1 mg/kg		0.5 mg/kg		1.0 mg/kg	
	回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%
甲胺磷	80.5	3.5	101.2	1.5	104.5	2.8
克百威	75.3	5.1	80.5	3.2	83.8	4.6
氧乐果	94.5	2.0	101.6	4.6	104.7	3.1
三唑磷	100.2	1.5	94.2	4.8	109.5	1.6
毒死蜱	91.5	2.7	97.4	3.4	110.2	2.1
氯氟氰菊酯	89.0	1.6	108.7	1.6	108.8	1.7
氟氯氰菊酯	105.2	4.7	106.9	2.7	104.0	2.7
氟氯氰菊酯	93.5	5.0	101.5	3.8	105.5	3.4

### 3 结论

本实验建立了蔬菜中甲胺磷、毒死蜱、三唑磷、氯氟氰菊酯、氟氯氰菊酯、氯氟氰菊酯分析检测的方法,8 种农残的加标回收率为 75.3% ~ 110.2%,检出限为 0.012 ~ 0.04 mg/kg。在现有部分农残国标

基础上,根据使用实际,从安全、便捷和成本方面进行了细节优化,既直接使用较合适的溶剂乙腈提取样品,减少了繁琐的液液提取步骤及大量有机溶剂的使用,使用固相萃取净化减少了自制层析柱带来的不稳定可靠因素,所得到的样品适用于气质联用仪的分析,色谱质谱方法能够很好的分离 8 种农残,质谱又能起到进一步定性的作用,可以满足蔬菜中农药残留的检测要求。

### 参考文献

- [1] 许艇,李季. 农产品中的农药残留及其分析技术的发展趋向[J]. 大学化学,2003,18(6):5-11.
- [2] 陈明静,彭香. 食品中的农药残留现状及检测技术概述[J]. 现代农业科学,2009,9(16):93-96.
- [3] 吴浩豪. 氯氟氰菊酯降解菌的筛选及降解特性研究[D]. 西北农林科技大学,2009:18-19.
- [4] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5009.218 食品卫生检验方法理化部分[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [5] 龚红升,廖列文,胡文斌,等. 气质联用技术在食品农残检测中的应用研究进展[J]. 食品与机械,2013(5):245-248.
- [6] 叶艺娟,张秀莲. 不同提取溶剂对蔬菜中有机磷农药残留量测定的影响[J]. 实用预防医学,2008,8(15):1244-1245.
- [7] 游飞明,吴芳,陆万平,等. 固相萃取-气相色谱法测定茶叶中多种有机磷农药[J]. 分析测试技术与仪器,2011,17(1):6-10.