

输港植物源性调味品中农药残留检测方法

刘润珠^{1*}, 张靖坤², 崔淑华¹, 周春杨³, 王建华¹

(1. 山东出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 青岛 266002; 2. 美国赛默飞世尔科技中国公司, 青岛 266032;
3. SGS 通标标准技术服务有限公司青岛分公司, 青岛 266101)

摘要: **目的** 针对2012年5月香港特区政府发布全新的食物中残余除害剂管理制度——《香港食物中残余除害剂的建议规管方案》(简称《规管方案》)中所涉及的共计7大类植物源性调味品中25项农药残留, 建立相关样品处理及仪器测定方法。**方法** 样品用含0.1%乙酸乙腈溶液超声提取, 经SAX/PSA固相萃取柱净化, 分别用气相色谱-质谱联用仪、气相色谱-串联质谱联用仪及液相色谱-串联质谱联用仪进行定性、定量分析。分别对蒜粉、姜粉及辣椒粉基质进行了50 μg/kg水平上的添加回收实验, 优化了前处理过程及仪器分析过程中几个关键步骤。**结果** 检测结果添加回收率在67.8%~123.7%之间, 确立了针对植物源性调味品中25项农药残留的分析和确认方法。**结论** 该方法简单便捷, 易于操作, 有效地解决了植物源性调味品中复杂基质对测定农药残留的影响。

关键词: 规管方案; 植物源性调味品; 除害剂; 残留

The analysis method of pesticides residue in Hongkong plant-derived spices

LIU Run-Zhu^{1*}, ZHANG Jing-Kun², CUI Shu-Hua¹, ZHOU Chun-Yang³, WANG Jian-Hua¹

(1. Technical Center of Shandong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266002, China; 2. Thermofisher Scientific, Qingdao 266032, China; 3. SGS, Qingdao 266101, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the related samples' pretreatment and instrument detection, regarding the 25 pesticide residues in the 7 major categories of plant derived spices which are involved in the new residual pesticides in food management system——“Hongkong foods recommended gauge residual pesticides tube scheme” (referred to as “regulatory scheme”) issued in 2012 May by the Hongkong SAR government. **Methods** By using acetonitrile with 0.1% acetic acid as the solvent, the sample was ultrasonic extracted, cleaned by SAX/PSA, and qualitatively and quantitatively analyzed by gas chromatography-mass (GC-MS), gas chromatography-mass/mass (GC-MS/MS) and liquid chromatography-mass/mass (LC-MS/MS). In the experiment of recovery test on garlic powder, ginger powder and chilli powder spiked with 50 μg/kg, several key steps were optimized in the pretreatment process and instrument testing. **Results** The recoveries of those pesticides were from 67.8% and 123.7%. The analysis and confirmation method of plant source in the condiment of 25 pesticide residues were verified. **Conclusion** This method is simple and easy to operate, and can effectively solve the impact of complex matrix in plant-derived spices on the detection of pesticide residues.

KEY WORDS: regulatory scheme; plant-derived spices; pesticides; residues

*通讯作者: 刘润珠, 本科, 工程师, 主要研究方向为食品中农、兽残及添加剂测定。E-mail: liurunzhu@sohu.com

*Corresponding author: LIU Run-Zhu, Engineer, Technical Center of Shandong Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, No.70, Qutangxia Road, Shinan District, Qingdao 266002, China. E-mail: liurunzhu@sohu.com

1 引言

2012年5月,香港特区政府通过2012第73号法律公告,发布了全新的食物中残余除害剂管理制度——《香港食物中残余除害剂的建议规管方案》(简称《规管方案》),该方案将于2014年8月1日正式生效^[1]。其中涉及7大类植物源性调味品中25项农药残留(详见表1,其中标注为***的无限量要求,试验目标为0.05 mg/kg),为更好保证输港调味品贸易

的顺利进行,针对所涉及的项目开发相关检测方法势在必行。由于植物源性调味品成分极其复杂^[2-7],因此需要确立既有效又简单易操作的方法。本方法样品用含0.1%乙酸乙腈溶液超声提取,经SAX/PSA色谱柱净化,分别利用气相色谱-质谱联用仪(gas chromatography-mass, GC-MS)、气相色谱-串联质谱联用仪(gas chromatography-mass/mass, GC-MS/MS)及液相色谱-串联质谱联用仪(liquid chromatography-mass/mass, LC-MS/MS)^[8-13]进行定性、定量分析。

表1 涉及产品、相关检测物质及限量

Table 1 Involving products, pesticides and the limit of detection

产品	序号	物质		限量 mg/kg		
		中文名称	英文名称	国标	规管方案	试验目标
葱(粒、粉)	1	毒死蜱	chlorpyrifos	***	0.1	0.1
	2	氯氰菊酯	cypermethrin	***	0.05	0.05
	3	溴氰菊酯	deltamethrin	***	0.5	0.5
	4	乐果	dimethoate	0.2	0.2	0.2
	5	氧乐果	omethoate	0.02	***	0.02
	6	甲拌磷	phorate	0.01	***	0.01
姜(粒、粉)	1	六六六	BHC	0.05	0.05	0.05
	2	DDT	DDT	0.05	0.05	0.05
	3	林丹	lindane	***	***	***
蒜(粒、粉)	1	氯氰菊酯	cypermethrin	***	***	***
	2	溴氰菊酯	deltamethrin	***	0.1	0.1
	3	辛硫磷	phoxim	0.1	0.1	0.1
	4	乐果	dimethoate	0.2	0.1	0.1
	5	氧乐果	omethoate	0.02	***	0.02
辣椒(粉、干)	1	乙酰甲胺磷	acephate	1	50	1
	2	甲萘威	carbaryl	1	2	1
	3	多菌灵	carbendazim	***	20	20
	4	百菌清	chlorothalonil	5	70	5
	5	毒死蜱	chlorpyrifos	***	1	1
	6	甲基毒死蜱	chlorpyrifos methyl	***	10	10
	7	烯酰吗啉	dimethomorph	***	5	5
	8	马拉硫磷	malathion	0.5	1	0.5
	9	甲霜灵	metalaxyl	***	10	10
	10	涕灭威	aldicarb	0.03	***	0.03
	11	克百威	carbofuran	0.02	***	0.02
	12	甲拌磷	phorate	0.01	0.1	0.01
小茴香	1	氯氰菊酯	cypermethrin	***	***	***
黑、白胡椒	1	克百威	carbofuran	***	1	1
	2	咪鲜胺	prochloraz	***	10	10
香料(其他植物性调料)	1	乙酰甲胺磷	acephate	***	0.2	0.2
	2	敌敌畏	dichlorvos	***	0.1	0.1
	3	甲胺磷	methamidophos	***	0.1	0.1

2 材料与方法

2.1 材料与试剂

乙腈(农残级, JT.Baker); 乙酸(分析纯, 天津光复); 丙酮(农残级, JT.Baker); 正己烷(农残级, JT.Baker); 氯化钠(分析纯, 天津光复); SAX/PSA 柱(500 mg/500 mg/6 mL, Ageal); 正十烷(100 mL, Sigma); NaCl 饱和 2 mol/L 磷酸缓冲溶液(量取 1000 mL 纯水, 搅拌下加入 210 g 磷酸氢二钾、120 g 磷酸二氢钾和 200 g NaCl 至固体完全溶解, 用 NaOH 溶液调 pH 至 7.5); 标准品(德国 Dr., 准确称取标准品, 用丙酮或者乙腈溶解, 配制成浓度为 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备液, 准确移取标准储备液配制成 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 混标)。

2.2 仪器与设备

气相色谱-质谱联用仪(配有 EI 源, GCMS-2010 plus, 日本岛津); 气相色谱-串联质谱联用仪(瓦里安, 320 ms, 美国 Agilent); 液相色谱-串联质谱联用仪(安捷伦三重四极杆串联质谱仪, 6430, 美国 Agilent); Mili-Q 超纯水装置(Millipore); 超声波清洗器(KQ1000DB 型, 昆山市超声仪器有限公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 实验步骤

称取 2 g(精确至 0.01 g)打碎试样于 50 mL 具塞离心管中, 加入 5 mL 纯水, 准确加入 20 mL 含 0.1% 乙酸乙腈的溶液, 超声提取 5 min, 加入 5 mL pH7.5 磷酸盐缓冲溶液和 5 g NaCl, 剧烈振荡 10 min。取上层提取液 10 mL 于试管中, 40 $^{\circ}\text{C}$ 氮气吹至近干, 加入 50% 丙酮/正己烷($v:v=1:1$)溶液 3 mL 溶解。SAX/PSA 固相萃取柱预先用 5 mL 丙酮:正己烷($v:v=1:1$)溶液活化, 将样液过柱, 再用 20 mL 丙酮:正己烷($v:v=1:1$)溶液洗脱, 抽干 SAX/PSA 固相萃取柱, 洗脱液全部接收, 按重量二等分。其中一份加入 50 μL 正十烷, 于 40 $^{\circ}\text{C}$ 氮气吹至近干, 用 50% 丙酮/正己烷溶液定容至 1 mL, 旋涡混匀, 移入进样瓶中供 GC-MS 进行测定、分析。另一部分同样于 40 $^{\circ}\text{C}$ 氮气吹至近干, 用 50% 乙腈/水溶液定容至 1 mL, 旋涡混匀, 过 0.22 μm 滤膜后移入进样瓶中供 LC-MS/MS 进行测定、分析。

2.3.2 仪器测定条件

(1) GC-MS 和 GC-MS/MS 测定

色谱条件: 色谱柱, 毛细柱, HP-5MS; 30 $\text{m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$; 程序升温(60 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min; 以

20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率, 升至 200 $^{\circ}\text{C}$; 以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率, 升至 220 $^{\circ}\text{C}$; 以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率, 升至 280 $^{\circ}\text{C}$, 保持 10 min); 进样口温度, 260 $^{\circ}\text{C}$; 载气, 氦气 99.995%; 恒流模式, 1 mL/min; 进样量, 1 μL 。

GC-MS 单级质谱条件: 传输线温度, 280 $^{\circ}\text{C}$; 溶剂延迟, 6 min; 电离方式, EI, 70 eV; 离子源温度, 200 $^{\circ}\text{C}$; 选择离子监测见表 2。

GC-MS/MS 串联质谱条件: 传输线温度, 280 $^{\circ}\text{C}$; 溶剂延迟, 6 min; 电离方式, EI; 离子源温度, 220 $^{\circ}\text{C}$; 选择离子监测见表 3。

(2) LC-MS/MS 测定

液相色谱条件: 色谱柱为 Eclipse Plus C_{18} , 2.1 $\text{mm}\times 100\text{ mm}$ (内径), 粒径 3.5 μm ; 柱温 30 $^{\circ}\text{C}$; 进样量 10 μL ; 流动相: A 液为乙腈溶液, B 液为 5 mmol/L 乙酸铵水溶液, 梯度洗脱程序为: 0.0 min 到 1.0 min, A 相 20%, B 相 80%; 1.0 min 到 4.0 min, 升至 A 相 95%, B 相 5%, 保持至 7 min; 7.1 到 10.0, 降为 A 相 20%, B 相 80%; 流速, 0.3 mL/min。

LC-MS/MS 质谱条件: 采用电喷雾离子源(ESI), MRM 正离子扫描; 毛细管电压: 3500 V; 雾化气压力: 40 psi; 干燥气温度: 350 $^{\circ}\text{C}$; 干燥气流速: 10.0 L/min(氮气)。监测离子对、毛细管出口电压/碎裂电压和碰撞能量等 LC-MS/MS 采集参数见表 4。

3 结果与讨论

3.1 结果分析

针对蒜粉、姜粉及辣椒粉所需要检测的不同项目分别进行了 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 水平下的添加回收实验, 回收率在 67.8%~123.7%之间(见表 5), 其中辣椒粉中的多菌灵、涕灭威三项为 LC-MS/MS 测定结果。按 $S/N=10$, 计算得定量限为 2.8~16.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间, 满足相关限量要求, 达到试验目标。气相色谱质谱仪测定重复性、仪器检出限及相关线性方程见表 6。

3.2 讨论

3.2.1 SPE 净化柱的选择

从 SPE 柱的填料性质分析, PSA 柱的主要官能团为乙二胺基-N-丙基, 主要作用力是极性、阴离子交换, 其含有的两个氨基官能团提供了更高的离子交换容量, PSA 的选择性与 NH_2 类似, 但极性比 NH_2 弱, 在 NH_2 小柱上保留太强的化合物可用 PSA 替代。PSA 可有效去除样品基质中的有机酸、色素和糖类杂质。

SAX 的主要官能团为三甲基胺丙基, 主要作用力为阴离子交换, SAX 是最强的阴离子交换剂。SAX/PSA 双层小柱含有上层的 SAX 和下层的 PSA 两种填料,

综合了 SAX 和 PSA 的优势, SAX 可吸附基质中几乎所有的酸性杂质, PSA 可有效去除食品中的脂肪酸、有机酸、极性色素和糖类。

表 2 气相色谱质谱保留时间及定量定性离子
Table 2 Gas chromatography-mass retention time, qualitative and quantitative ions

序号	中文名	英文名	保留时间	定量离子	定性离子-1	定性离子-2	定性离子-3
1	辛硫磷	phoxim	6.692	103	130	129	76
2	敌敌畏	DDVP	7.347	109	185	79	145
3	甲胺磷	methamidophos	7.404	94	141	95	111
4	乙酰甲胺磷	acephate	8.854	136	142	95	94
5	甲萘威	carbaryl	9.285	144	115	116	145
6	氧化乐果	omethoate	9.893	156	110	79	109
7	甲拌磷	phorate	10.634	121	260	231	97
8	α -六六六	alpha-BHC	10.778	181	183	219	111
9	乐果	dimethoate	10.995	125	87	93	229
10	克百威	carbofuran	11.040	164	122	149	221
11	β -六六六	beta-BHC	11.274	181	183	219	111
12	γ -六六六	gamma-BHC	11.392	181	183	219	111
13	δ -六六六	delta-BHC	11.888	181	183	219	111
14	百菌清	chlorothalonil	11.975	266	264	268	109
15	甲基毒死蜱	chlorpyrifos-methyl	12.766	286	288	97	125
16	甲霜灵	metalaxyl	13.072	206	160	132	249
17	马拉硫磷	malathion	13.755	173	158	125	93
18	毒死蜱	chlorpyrifos	14.120	314	197	258	316
19	p,p'-滴滴伊	p,p'-DDE	17.678	246	248	318	316
20	p,p'-滴滴滴	p,p'-DDD	19.562	165	235	237	236
21	o,p'-滴滴涕	o,p'-DDT	19.666	165	235	237	236
22	p,p'-滴滴涕	p,p'-DDT	20.694	235	237	165	236
23	咪鲜胺	prochloraz	24.206	180	266	308	310
24	氯氰菊酯-1	cypermethrin-1	25.111	163	165	181	207
25	氯氰菊酯-2	cypermethrin-2	25.262	163	165	181	207
26	氯氰菊酯-3	cypermethrin-3	25.391	163	165	181	207
27	氯氰菊酯-4	cypermethrin-4	25.448	163	165	181	207
28	溴氰菊酯	deltamethrin	28.373	253	181	255	251
29	烯酰吗啉-1	dimethomorph-1	29.218	301	303	387	165
30	烯酰吗啉-2	dimethomorph-2	30.029	301	303	387	165

表 3 气相色谱串联质谱保留时间及定量定性离子
Table 3 Gas chromatography-mass/mass retention time qualitative and quantitative ions

序号	中文名	英文名	保留时间	母离子	子离子	碰撞能量(eV)	
1	辛硫磷	phoxim	6.69	130	103	10	
				103	76	15	*
2	敌敌畏	DDVP	7.35	185	109	20	
				185	93	20	
				109	79	10	*
3	甲胺磷	methamidophos	7.4	141	95	10	*
				141	126	5	
				94	65	15	
4	乙酰甲胺磷	acephate	8.85	142	96	10	
				136	94	15	*
				125	79	10	
5	甲萘威	carbaryl	9.29	144	116	20	
				144	115	20	*
				115	89	20	
6	氧化乐果	omethoate	9.89	156	110	10	*
				110	80	10	
				110	79	15	
7	甲拌磷	phorate	10.63	260	231	10	
				121	65	10	*
				121	93	10	
8	α -六六六	alpha-BHC	10.78	181	146	15	
				219	183	10	
				181	145	15	*
9	乐果	dimethoate	11	143	111	15	
				143	125	10	
				125	79	10	*
10	克百威	carbofuran	11.04	164	149	10	*
				164	131	15	
				122	94	10	
11	β -六六六	beta-BHC	11.27	181	146	15	
				219	183	10	
				181	145	15	*
12	γ -六六六	gamma-BHC	11.39	181	146	15	
				219	183	10	
				181	145	15	*
13	δ -六六六	delta-BHC	11.89	181	146	15	
				219	183	10	
				181	145	15	*
14	百菌清	chlorothalonil	11.975	266	231	14	*
				266	168	22	
				264	229	18	

续表 3

序号	中文名	英文名	保留时间	母离子	子离子	碰撞能量(eV)	
15	甲基毒死蜱	chlorpyrifos-methyl	12.77	288	273	15	
				286	208	15	
				286	271	15	*
16	甲霜灵	metalaxyl	13.07	206	132	20	*
				160	130	20	
				160	144	20	
17	马拉硫磷	malathion	13.76	173	127	10	
				173	99	15	*
				125	79	10	
18	毒死蜱	chlorpyrifos	14.12	314	286	10	
				314	258	15	*
				197	169	15	
19	p,p'-滴滴伊	p,p'-DDE	17.68	318	248	15	
				318	246	15	
				246	176	20	*
20	p,p'-滴滴滴	p,p'-DDD	19.56	235	165	20	*
				235	200	10	
				165	115	35	
21	o,p'-滴滴涕	o,p'-DDT	19.67	235	165	20	*
				235	200	10	
				165	115	35	
22	p,p'-滴滴涕	p,p'-DDT	20.69	235	165	20	*
				235	200	10	
				165	115	35	
23	咪鲜胺	prochloraz	24.21	70	42	10	
				180	95	15	
				180	138	10	*
24	氯氰菊酯-1	cypermethrin-1	25.11	181	152	20	
				163	91	15	*
				163	127	10	
25	氯氰菊酯-2	cypermethrin-2	25.26	181	152	20	
				163	91	15	*
				163	127	10	
26	氯氰菊酯-3	cypermethrin-3	25.39	181	152	20	
				163	91	15	*
				163	127	10	
27	氯氰菊酯-4	cypermethrin-4	25.45	181	152	20	
				163	91	15	*
				163	127	10	

续表 3

序号	中文名	英文名	保留时间	母离子	子离子	碰撞能量(eV)	
28	溴氰菊酯	deltamethrin	28.37	253	172	10	
				253	174	10	
				181	152	20	*
29	烯酰吗啉-1	dimethomorph-1	29.22	301	165	15	*
				301	139	20	
				387	301	12	
30	烯酰吗啉-2	dimethomorph-2	30.03	301	165	15	*
				301	139	20	
				387	301	12	

*: 定量离子(the quantitative ion)

表 4 液相色谱串联质谱监测离子对、毛细管出口电压/碎裂电压和碰撞能量

Table 4 Monitoring ions, the outlet of the capillary voltage/fragmentation voltage and collision energy of LC-MS/MS

序号	农药名称	毛细管出口电压(eV)	监测离子对(m/z)	碰撞能量(eV)
1	涕灭威亚砷(aldicarb-sulfoxide)	70	207.0/89.0, 207.0/132.0*	10, 3
2	涕灭威砷(aldicarb-sulfone)	70	223.0/86.1*	12
			223.0/148.0	17
3	涕灭威(aldicarb)	80	115.9/88.9*	4
			115.9/70.0	4
4	多菌灵(carbendazim)	80	192.0/160.0*	13
			192.0/132.0	30

*: 定量离子(the quantitative ion)

表 5 不同基质 50 µg/kg 水平下的添加回收率

Table 5 The recovery rate at the level of 50 µg/kg

中文名	辣椒粉 50 µg/kg 水平 添加回收率(%)	中文名	蒜粉 50 µg/kg 水平添 加回收率(%)	中文名	姜粉 50 µg/kg 水平添 加回收率(%)
乙酰甲胺磷	91.7	氯氰菊酯-1	109.5	α-六六六	86.0
甲萘威	92.0	氯氰菊酯-2	86.4	β-六六六	103.4
毒死蜱	85.4	氯氰菊酯-3	83.8	γ-六六六	70.7
百菌清	80.7	氯氰菊酯-4	122.4	δ-六六六	96.8
甲基毒死蜱	81.5	溴氰菊酯	119.4	o,p'-滴滴涕	110.4
烯酰吗啉-1	98.1	氧化乐果	85.2	p,p'-滴滴涕	117.5
烯酰吗啉-2	108.5	辛硫磷	104.4	p,p'-滴滴涕伊	86.8
马拉硫磷	87.9	甲拌磷	83.4	p,p'-滴滴涕	96.7
甲霜灵	67.8	乐果	123.7		
克百威	98.5	毒死蜱	99.2		
甲拌磷	91.0				
多菌灵	70.4				
涕灭威	85.4				
涕灭威砷	82.9				
涕灭威亚砷	85.5				

表6 气相色谱质谱仪测定重复性、仪器检出限及线性方程
Table 6 Gas chromatography/mass measuring repeatability, LOD and linear equation

序号	中文名	英文名	50 µg/kg 水平 6 平行 Cv(%)	仪器检出限 /(µg/kg)	10 µg/kg~200 µg/kg 范 围内线性方程
1	辛硫磷	phoxim	1.86	9.3	$Y=163.931X$
2	敌敌畏	DDVP	1.39	7.0	$Y=2101.49X$
3	甲胺磷	methamidophos	1.86	9.3	$Y=771.114X$
4	乙酰甲胺磷	acephate	1.10	5.5	$Y=293.825X$
5	甲萘威	carbaryl	1.19	5.9	$Y=452.79X$
6	氧化乐果	omethoate	1.61	8.1	$Y=260.147X$
7	甲拌磷	Phorate	1.60	8.0	$Y=189.878X$
8	α -六六六	alpha-BHC	2.77	13.8	$Y=338.009X$
9	乐果	dimethoate	1.32	6.6	$Y=269.361X$
10	克百威	carbofuran	3.25	16.3	$Y=792.301X$
11	β -六六六	beta-BHC	2.24	11.2	$Y=211.248X$
12	γ -六六六	gamma-BHC	2.47	12.3	$Y=185.01X$
13	δ -六六六	delta-BHC	2.80	14.0	$Y=113.299X$
14	百菌清	chlorothalonil	2.94	14.7	$Y=363.653X$
15	甲基毒死蜱	chlorpyrifos-methyl	2.52	12.6	$Y=1030.45X$
16	甲霜灵	metalaxyl	3.02	15.1	$Y=224.977X$
17	马拉硫磷	malathion	1.49	7.5	$Y=532.364X$
18	毒死蜱	chlorpyrifos	1.03	5.2	$Y=192.3X$
19	p,p'-滴滴伊	p,p'-DDE	1.59	7.9	$Y=680.772X$
20	p,p'-滴滴滴	p,p'-DDD	1.92	9.6	$Y=429.265X$
21	o,p'-滴滴涕	o,p'-DDT	2.47	12.3	$Y=115.001X$
22	p,p'-滴滴涕	p,p'-DDT	1.36	6.8	$Y=619.071X$
23	咪鲜胺	prochloraz	0.78	3.9	$Y=497.956X$
24	氰氟菊酯-1	cypermethrin-1	1.95	9.8	$Y=93.6835X$
25	氰氟菊酯-2	cypermethrin-2	0.81	4.0	$Y=145.377X$
26	氰氟菊酯-3	cypermethrin-3	0.56	2.8	$Y=61.5038X$
27	氰氟菊酯-4	cypermethrin-4	1.31	6.5	$Y=99.9447X$
28	溴氰菊酯	deltamethrin	1.57	7.9	$Y=167.145X$
29	烯酰吗啉-1	dimethomorph-1	2.30	11.5	$Y=444.187X$
30	烯酰吗啉-2	dimethomorph-2	1.77	8.9	$Y=430.867X$

3.2.2 洗脱溶剂的确定

选用极性不同的洗脱液,一方面保证了洗脱的充分性,另一方面也避免了过强的洗脱液洗下过多杂质影响仪器分析。从 SAX/PSA 空白的洗脱曲线来看,大部分农药在使用 30%丙酮/正己烷溶液进行洗脱都基本能够保证洗脱完全,而以甲胺磷为代表的

极性农药在使用 30%丙酮/正己烷的洗脱过程中完全不能洗脱,因此为保证整体回收,选择使用 50%丙酮/正己烷溶液进行洗脱。但如果测定项目中没有甲胺磷等极性较强的项目,30%丙酮/正己烷溶液完全可以替代方法中的洗脱溶剂,同时还能减小杂质的洗脱对仪器分析的影响。

3.2.3 pH 的选择

在液液分配过程中水相的 pH 值对于农药的回收率有着相当大的影响: 在酸性条件下, 存在某些农药回收率较低的情况; 而大部分有机磷农药在碱性条件下存在不稳定性, 为了保证在液液分配过程的稳定性, 在液液分配过程中需要使用缓冲溶液调整 pH 值到中性。

3.2.4 浓 缩

实验发现浓缩的方式和程度对于易挥发组分尤其是 DDVP 的回收率影响相当大, 氮吹至干的时候一般 DDVP 的回收率都会低于 30%, 而使用旋转浓缩的方式浓缩至近干的时候回收率会相对较好。但由于氮气吹干较旋转浓缩的方式更适用于大批量测定, 因而仍选用氮气吹干。为保证 DDVP 的回收率, 在浓缩前加入少

量正十烷, 严格控制氮吹的时间和程度, 尽量保证吹至近干。同时, 正十烷的加入在气相仪器检测的时候起到了高沸点溶剂的溶剂聚焦作用, 有利于改善峰形。

3.2.5 关于定量的讨论

由于调味品中所含成分较为复杂, 虽本方法降低了样品的称样量, 但是前处理的净化手段仍较为简单, 可能会造成部分对基体效应反应较为明显的农药无法准确定量, 或因杂质影响无法利用上述定量离子准确定量的情况。因此, 本方法全部利用基质标准进行定量^[14,15], 同时可能存在需要更换定量离子进行定量的情况。

以 GC-MS 测定蒜粉中氧化乐果为例, 由图 1 中可以看出溶剂标准与基质标准相比较, 保留时间、峰形都存在很大差异, 因此该方法均使用基质标准定量。

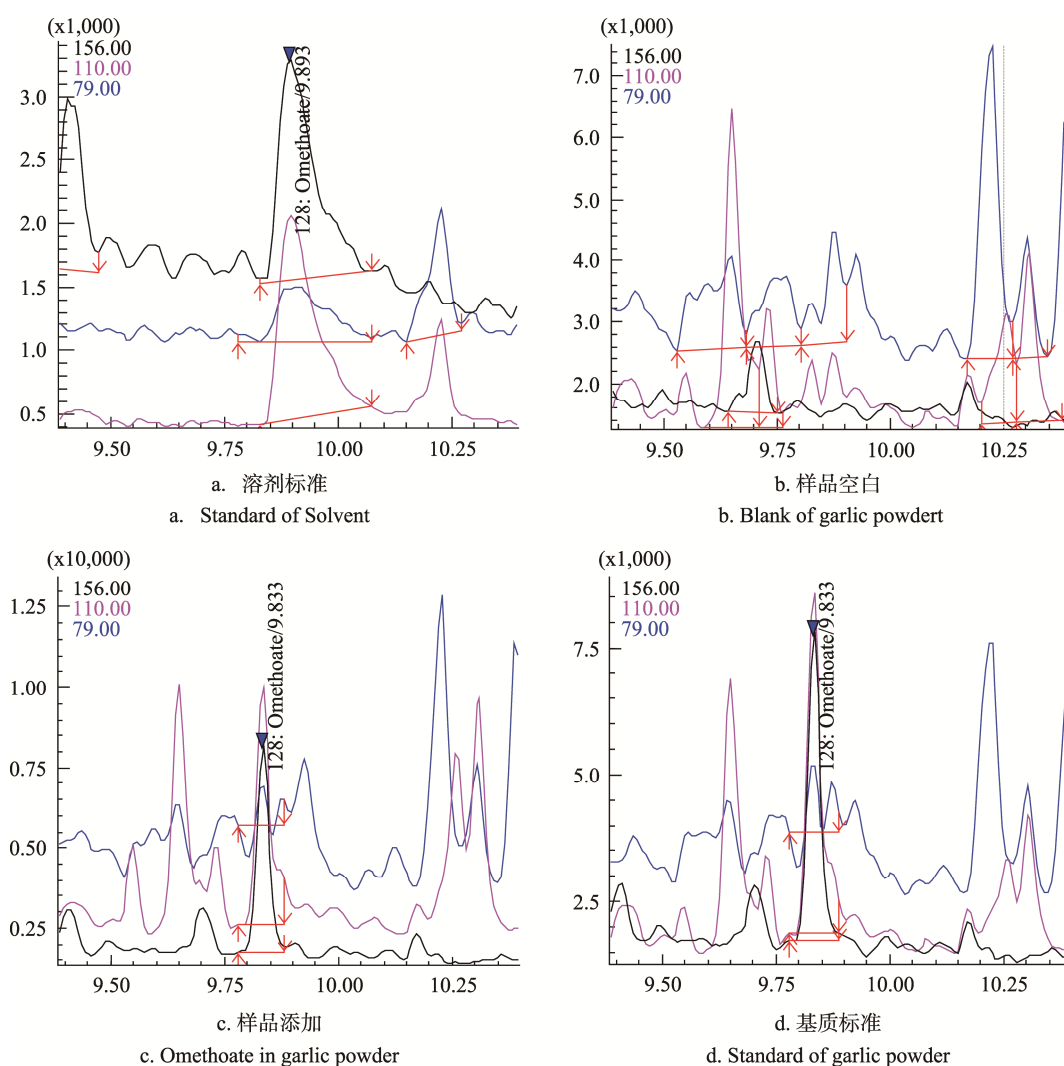


图 1 GC-MS 测定的蒜粉中的氧化乐果

Fig. 1 Ome thoate in garlic powder of GC-MS

4 结 论

本方法过程较为简便, 容易操作, 但由于净化步骤较简单, 对仪器分析方面要求相对较高, 同时由于普查计划中存在部分容易在进样口分解的几种农药, 仅使用单级质谱时, 对仪器日常的维护要求更严格。如果有可能, 仍应优先考虑使用二级质谱方式检测。本方法同样可应用于其他基体和大多数农残项目的测定, 可根据自身试验情况对方法进行更改和优化。

参考文献

- [1] 香港特区政府. 香港食物中残余除害剂的建议规管方案, 2012.5.
The Government of the Hongkong Special Administrative Region of the People's Republic of China. Pesticide Residues in Food Regulation, 2012.5.
- [2] 周恩荣, 梁有, 任凤莲. 气相色谱法同时测定烟叶中三种农药的残留[J]. 广州化工, 2013, 41(1): 108-120.
Zhou ER, Liang Y, Ren FL. Determination of 3 pesticide residues in tobacco by gas chromatography [J]. Guangzhou Chem Ind, 2013, 41(1): 108-120.
- [3] 楼小华, 高川川, 朱文静, 等. GC-MS-MS 同时测定烟草中 113 种有机磷、有机氯及拟除虫菊酯类农药残留[J]. 中国烟草科学, 2012, 10-33(5): 83-89.
Lou XH, Gao CC, Zhu WJ, *et al.* Simultaneous determination of 113 organophosphorus, organochloride and syrethroid pesticide residues in tobacco by using GC-MS-MS [J]. Chin Tobac Sci, 2012, 10-33(5): 83-89.
- [4] 孔鲁裔. 调味品中外来污染物的预防[J]. 生命科学仪器, 2013, 11(2): 3-5.
Kong LY. Prevention of external contaminants in condiment [J]. Life Sci Instrum, 2013, 11(2): 3-5.
- [5] 赵晓萌, 于同泉, 路苹, 等. GC/MS 分析方法在食品农残检测中的应用[J]. 中国农学通报, 2004, 20(6): 60-63.
Zhao XM, Yu TQ, Lu P, *et al.* Application of GC/MS technique for analysis of pesticide residues in foodstuffs [J]. Chin Agric Sci Bull, 2004, 20(6): 60-63.
- [6] 孙磊, 金红宇, 王莹, 等. 中药材中 198 种农药残留测定样品前处理平台的建立[J]. 药物分析杂志, 2012, 32(11): 2017-2024.
Sun L, Jin HY, Wang Y, *et al.* Research of pretreatment platform for simultaneous determination of 198 pesticides in traditional Chinese medicine [J]. Chin J Pharm Anal, 2012, 32(11): 2017-2024.
- [7] 仲维科, 郝戡, 孙梅心, 等. 我国食品的农药污染问题[J]. 农药, 2000, 39(7): 1-3.
Zhong WK, Hao J, Sun MX, *et al.* The pesticide pollution of food in our country [J]. Agrochemicals, 2000, 39(7): 1-3.
- [8] 苏建峰, 赵建晖, 熊刚, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速测定葱、姜、蒜与辣椒酱中的 66 种有机磷农药残留[J]. 分析测试学报, 2011, 30(10): 1094-1099.
Su JF, Zhao JH, Xiong G, *et al.* Determination of 66 organophosphorous pesticide residues in green onion, ginger, garlic and chilli patse by ultra performance liquid chromatography- tandem mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2011, 30(10): 1094-1099.
- [9] 刘瑜, 蒋施, 徐宜宏, 等. 气相色谱-串联质谱法测定葱、姜、蒜中 120 种农药残留量[J]. 化学通报, 2012, 75(12): 1132-1134.
Liu R, Jiang S, Xu YH, *et al.* Simutaneous determination of 120 pesticide residues in green onion'ginger and garlic by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chemistry, 2012, 75(12): 1132-1134.
- [10] 苏建峰, 卢声宇, 陈晶, 等. 溶剂转移-气相色谱-质谱法和选择洗脱-气相色谱法测定大蒜中 289 种农药多残留[J]. 色谱, 2011, 29(7): 643-655.
Su JF, Lu SY, Chen J, *et al.* Multi-residue determination of 289 pesticides in garlic by gas chromatography and gas chromatography/mass sepectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2011, 29(7), 643-655.
- [11] 陈立伟, 王斌, 刘春生, 等. 红茶中 56 种农药残留的 GC-MS/MS 定时 SRM 测定方法[J]. 现代食品科技, 2013, 29(5): 1136-1144.
Chen LW, Wang B, Liu CS, *et al.* Determination of 56 pesticides in black tea by GC-MS/MS with timed SRM [J]. Mod Food Sci Technol, 2013, 29(5): 1136-1144.
- [12] 郑姝宁, 李凌云, 林桓, 等. 超快速液相色谱-串联质谱法快速筛查蔬菜中 176 种农药的残留量[J]. 色谱, 2012, 31(1): 71-78.
Zheng SN, Li LY, Lin H, *et al.* Rapid screening of 176 pesticide residues in vegetables by ultra fast liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2012, 31(1): 71-78.
- [13] 曹静, 庞国芳, 王明林, 等. 液相色谱-电喷雾串联质谱法测定生姜中的 215 种农药残留[J]. 色谱, 2010, 28(6): 579-589.
Cao J, Pang GF, Wang ML, *et al.* Determination of 215 pesticides residues in ginger using liquid chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2010, 28(6): 579-589.
- [14] 黄宝勇, 欧阳喜辉, 潘灿平. 色谱法测定农产品中农药残留时的基质效应[J]. 农药学学报, 2005, 7(4): 299-305.
Huang BY, OuYang XH, Pan CP. Matrix effects in the analysis of pesticide residue in agro-products by chromatographic methods

[J]. Chin J Pest Sci, 2005, 7(4): 299-305.

- [15] 李建军, 朱莉萍. 辛辣蔬菜中有机磷农药残留测定方法的探讨[J]. 中国测试技术, 2008, 34(1): 122-124.

Li JJ, Zhu LP. Determination of organophosphorus residues in pungent vegetable [J]. China Meas Technol, 2008, 34(1): 122-124.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



刘润珠, 本科, 工程师, 主要研究方向为食品中农、兽药残留及食品添加剂的检测。
E-mail: liurunzhu@sohu.com