

# 气质联用检测蔬菜中 7 种有机磷类农药残留量 检出研究

闫实<sup>1</sup>, 赵辉<sup>1</sup>, 张静<sup>2</sup>, 姜国君<sup>1</sup>, 郝明<sup>1</sup>

(1.辽宁省农业环境保护监测站, 辽宁 沈阳 110034; 2.沈阳化工学院, 辽宁 沈阳 110142)

**摘要:**以常见的 5 种蔬菜为实验对象,应用气相色谱/质谱联用方法,研究了色谱柱极性与扫描方式对测定蔬菜中 7 种有机磷类农药残留量的影响。结果表明,使用较强极性的毛细管柱(如 DB-17MS)可以降低蔬菜中有机磷类农药的检出限。在确定每种有机磷类农药特征离子的基础上,采用选择离子监控扫描(SIM),可以显著降低蔬菜中有机磷类农药的检出限,在 5 种蔬菜中 7 种有机磷类农药检出限范围在 0.042 5~0.820 mg·kg<sup>-1</sup>。用 SIM 的检出限比用全扫描的检出限降低了 8.9~14.8 倍。

**关键词:**有机磷类农药;特征离子;气质联用;检出限

中图分类号:X830.2 文献标识码:A 文章编号:1672-2043(2008)01-0390-05

## Determination of Seven Kinds of Organophosphorus Pesticides Residue in Vegetables by GC/MS

YAN Shi<sup>1</sup>, ZHAO Hui<sup>1</sup>, ZHANG Jing<sup>2</sup>, JIANG Guo-jun<sup>1</sup>, HAO Ming<sup>1</sup>

(1. Agricultural Environment Protection Station of Liaoning Province, Shenyang 110034, China; 2. Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

**Abstract:** The effect of capillary column's polarity and scanning way on the determination of organophosphorus pesticides residue was investigated by gas chromatography/mass spectrometry. The results showed that applying capillary column with stronger polarity (such as DB-17MS) could decrease the limit of determination. On the basis of selection of characteristic ions for each pesticide, applying SIM (selected ion monitoring) scanning also could decrease the limit of determination effectively. The determination limit of seven kinds of organophosphorus pesticides residue in five kinds of vegetable ranged from 0.042 5 mg·kg<sup>-1</sup> to 0.820 mg·kg<sup>-1</sup>. The limit with SIM decreased by 8.9~14.8 times than that with whole scanning.

**Keywords:** organophosphorus pesticides; characteristic ion; GC/MS; limit of determination

随着我国加入世界贸易组织和国际间的农产品贸易日益增多,这要求我国各级检测机构必须要规范和提高农产品质量状况的检测技术与方法。特别是随着我国农产品质量安全的颁布,人民群众对农产品质量安全的关注度亦有很大提高,迫切要求能有一套高灵敏度、快速、准确、规范的检测方法测定蔬菜中的农药残留量<sup>[1]</sup>。

气相色谱-质谱联用技术具有对样品当中不同种类的上百种农药残留同时进行快速扫描、定性、定量检测的优势,因此它在农药残留检测中显得尤其重要。美国的 Steven J Julie Fillion 等近年来连续在

AOAC 发表文章,探讨了水果蔬菜中农药残留的分析方法,建立了水果和蔬菜样品中 251 种农药残留的 GC/MS 检测方法<sup>[2]</sup>。我国的李云飞等用 GC/MS 以选择离子检测方式对蔬菜中有机氯、有机磷、氨基甲酸酯及拟除虫菊酯类 4 类 12 种农药的残留量进行了分析<sup>[3]</sup>。本文以 5 种蔬菜为材料,探讨了色谱柱与扫描方式对检测蔬菜中 7 种有机磷类农药残留量的影响。研究结果对提高 GC/MS 对某些不稳定有机磷农药的灵敏度具有较强的参考价值。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与实验装置

Agilent 6890N 气相色谱仪(美国), Agilent 5973N 质量检测器(美国), K600 型食物调理机

收稿日期:2007-02-25

作者简介:闫实(1978-),男,在读硕士,农艺师,主要从事农产品质量安全检测工作。E-mail:ysrock@tom.com

(BRAUN 德国), EVAP112 型旋转氮吹仪 (Organomation Associates, Inc. 美国), T18 basic 型匀浆机 (广州仪科实验室技术有限公司)。

## 1.2 试剂与材料

丙酮 (农药残留级), 乙腈 (农药残留级), 活性炭小柱 (容积 3 mL, 填充物 250 mg), 甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧化乐果、甲拌磷、甲基对硫磷、毒死蜱、对硫磷标准品 (农业部环境监测总站提供)。

## 1.3 气相色谱测定条件

色谱柱: DB-17MS 石英毛细管色谱柱 (0.25 mm × 30 m × 0.15 μm)。

温度: 气化室温度 260 °C, 离子源温度 150 °C, 四极杆温度 230 °C, 辅助温度 280 °C。

升温程序, 70 °C 下恒温 2 min, 以 20 °C·min<sup>-1</sup> 的速率升至 130 °C, 保持 3 min, 以 3 °C·min<sup>-1</sup> 的速率升至 280 °C, 保持 3 min。

载气: 氦气; 恒流: 1.0 mL·min<sup>-1</sup>。

质谱库: HP Pesticide Library, NISI98。

## 2 样品的前处理

### 2.1 样品处理

将蔬菜先切成块, 然后在食物调理机中加工样品, 将加工好的样品装入聚乙烯瓶中。

### 2.2 样品萃取

准确称取 50.0 g 已处理好的样品倒入高速组织捣碎机中, 加入 100 mL 乙腈, 高速匀浆 2 min。在 100 mL 具塞量筒内放 10~15 g 氯化钠, 将匀浆于具塞量筒中过滤。收集滤液, 盖上塞子, 剧烈振荡 1 min, 在室温下静置分层 10 min<sup>[4]</sup>。

### 2.3 样品蒸发

准确吸取 10.0 mL 有机相溶液 (上层) 放入 100 mL 鸡心瓶中, 将有机相溶液旋转蒸发浓缩近干 (水浴温度 ≤ 38 °C)。

### 2.4 样品净化

分别用 5.0 mL 的乙酸乙酯, 5.0 mL 丙酮-乙酸乙酯混合液 (1:1, V/V) 预淋洗活性炭小柱, 弃去淋洗液, 用正己烷 (3.0 mL) 上样, 然后用 35~40 mL 的丙酮-乙酸乙酯混合液 (1:1, V/V) 预淋洗样品, 淋洗液接收到鸡心瓶中, 浓缩样品淋洗液 (<0.5 mL)。最后, 用正己烷定容至 0.5 mL, 供 GC/MS 分析。

## 3 结果与讨论

### 3.1 色谱柱和柱温的选择

色谱柱的选择对检出限的影响很大, 应根据所测农药的性质选择极性不同的色谱柱。对于有机磷农药选用 DB-17MS 石英毛细管柱效果较好, 它具有分离能力强, 分析速度快, 需要样品量少等特点。从表 1 可以看出用 DB-17MS 色谱柱测得的检出限要比用 HP-5MS 色谱柱测得的检出限低 10 倍左右。

表 1 两根极性不同色谱柱测得有机磷农药的检出限  
Table 1 Limits of determination of organophosphorus pesticides detected by gas chromatography column with different polarity

农药名称	用 DB-17MS 测得的检出限/mg·L <sup>-1</sup>	用 HP-5MS 测得的检出限/mg·L <sup>-1</sup>
甲胺磷	0.104	0.956
乙酰甲胺磷	0.295	2.890
氧化乐果	0.109	1.050
甲拌磷	0.035 0	0.334
甲基对硫磷	0.048 8	0.584
毒死蜱	0.055 5	0.551
对硫磷	0.047 2	0.453

柱温的设定在气质检测中十分重要, 合理的柱温应该使所要测定的组分在最短的时间内获得最大的分离度和最大的响应值。经过反复实验比较, 本方法选择的柱温条件效果较佳。

### 3.2 扫描方式和特征离子的选择

质谱的扫描方式一般有 SCAN 和 SIM 两种。SCAN 为全扫描, 扫描的质量范围从被测化合物的低质量离子到高质量离子, 覆盖被测化合物全部的碎片离子和分子离子, 得到的是化合物的全谱, 可以用来进行谱库检索。SCAN 扫描方式扫描范围广, 扫描的离子数多, 但对每个离子的扫描时间很短, 这种扫描方式的灵敏度较低, 适用于对未知化合物的样品检测。SIM 为选择离子检测, 它不是连续扫描某一质量范围, 而是跳跃式地扫描某几个选定的质量离子。SIM 扫描方式扫描的离子数少, 对每个离子的扫描时间长, 检测的离子数多, 离子强度大, 因此这种扫描方式的灵敏度很高, 但这种扫描方式需要知道所要检测物质的特征离子, 适用于对特定化合物的样品检测<sup>[6]</sup>。

特征离子是指在谱图中能够反映化合物结构特征的一些离子, 包括分子离子、重要的碎片离子或重排离子。究竟选择哪几个特征离子作 SIM 扫描, 则根据不同的分析要求决定, 通常选一个定量离子外, 同时再选择 3~5 个特征离子作为该化合物的定性确认。特征离子的选择对于能否去除干扰, 提高检测灵敏度影响很大, 通常应尽可能选择丰度大的离子, 还

要考虑到和其他化合物及主要干扰物的特征离子尽量不重叠<sup>[7]</sup>,如  $m/z$  43 离子是许多化合物的特征离子,一般都不选择它。本文以对硫磷为例,讨论一下特征离子的选择,图 1 和图 2 为采用 SCAN 扫描方式检测对硫磷得到的色谱图和质谱图。

根据上述原则,从图 2 中可以选择  $m/z$  65 离子、 $m/z$  80 离子、 $m/z$  109 离子、 $m/z$  235 离子、 $m/z$  261 离子、 $m/z$  291 离子作为特征离子,再根据这些特征离子进行 SIM 方式扫描<sup>[8]</sup>,图 3 和图 4 为采用 SIM 扫描方式测定对硫磷得到的色谱图和质谱图。

通过图 1 和图 3 的比较,可以看出采用 SIM 扫描方式使得对硫磷的检出限显著降低。

表 2 为本方法所选择的供试 7 种有机磷农药测

表 2 7 种有机磷农药的特征离子  
Table 2 Characteristic ions of seven kinds of organophosphorus pesticides

农药名称	特征离子					
甲胺磷	64	94	110	126	141	
乙酰甲胺磷	51	95	106	120	136	183
氧化乐果	110	141	156	183	215	
甲拌磷	97	121	231	260		
甲基对硫磷	79	109	125	263		
毒死蜱	125	134	197	286	31	
对硫磷	65	80	109	235	261	291

定的特征离子。

综上所述,采用 DB-17MS 色谱柱,合理的柱温,选择适当特征离子的 SIM 扫描方式,分离效果较佳,

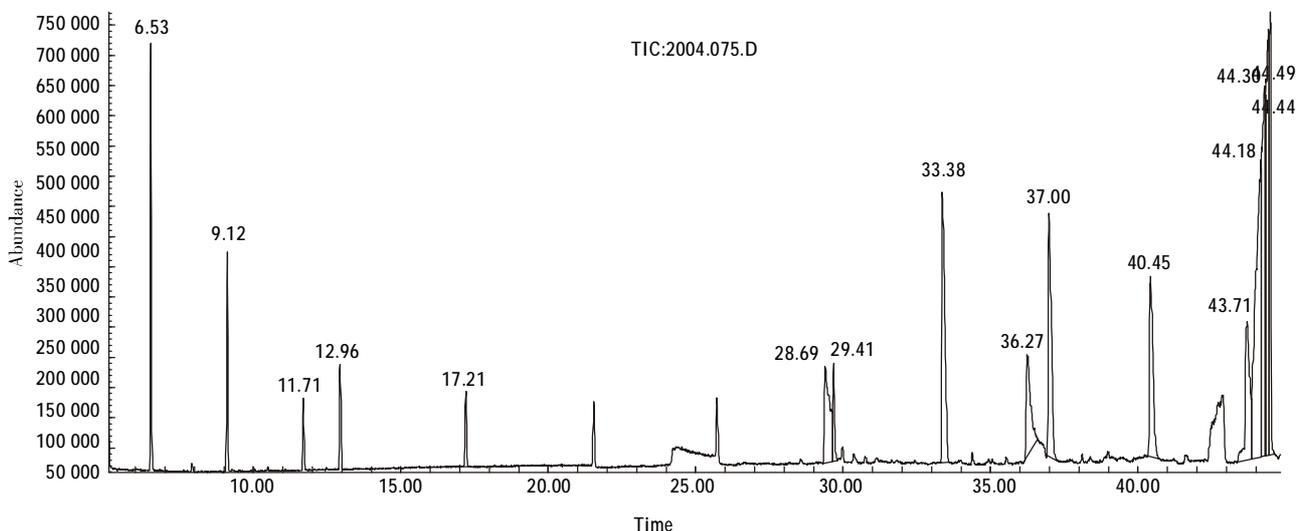


图 1 采用全扫描方式测定对硫磷的气相色谱图

Figure 1 The GC chromatogram of paration detected with whole scanning

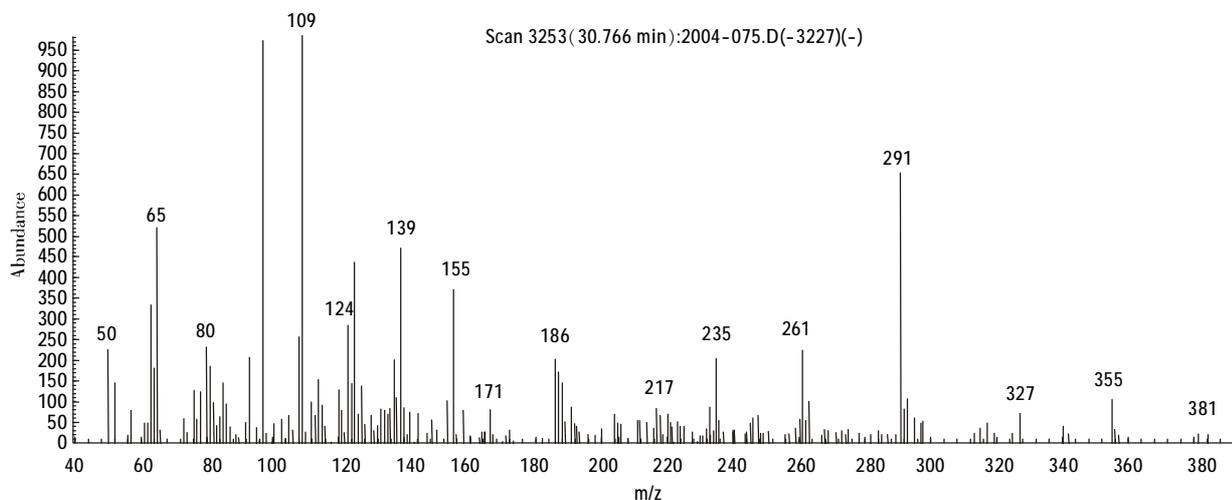


图 2 采用全扫描方式测定对硫磷的质谱图

Figure 2 The MS spectrum of paration detected with whole scanning

峰型较好。图 5 给出了供试 7 种有机磷农药在本研究所选定条件下,采用 SIM 扫描所得的气相色谱图。其中供试 7 种有机磷农药的保留时间分别为: 甲胺

磷 9.17 min, 乙酰甲胺磷 15.27 min, 甲拌磷 20.39 min, 氧化乐果 21.11 min, 甲基对硫磷 28.81 min, 毒死蜱 29.99 min, 对硫磷 30.76 min。

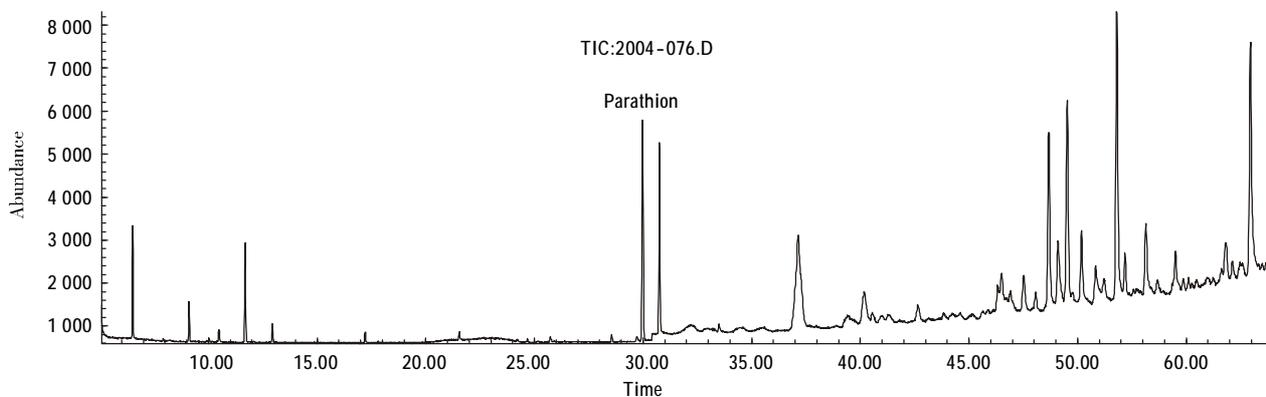


图 3 采用 SIM 扫描方式测定对硫磷的气相色谱图  
Figure 3 The GC chromatogram of parathion detected with SIM scanning

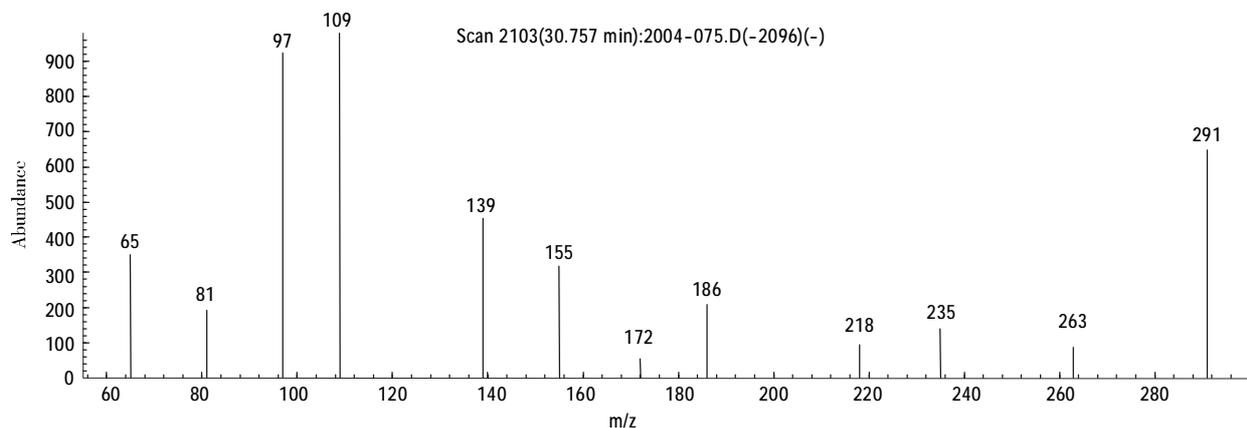


图 4 采用 SIM 扫描方式测定对硫磷的质谱图  
Figure 4 The MS spectrum of parathion detected with SIM scanning

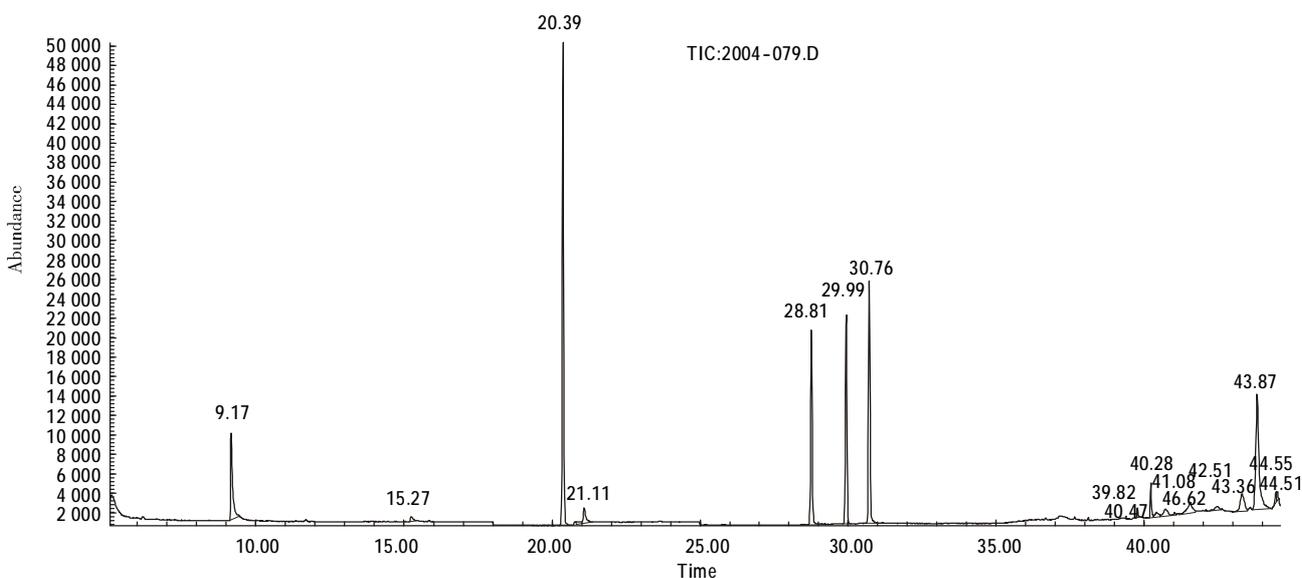


图 5 采用 SIM 扫描方式测定供试 7 种有机磷农药的气相色谱图  
Figure 5 The GC chromatogram of seven kinds of organophosphorus pesticide detected with SIM scanning

### 3.3 气质联用测定 7 种供试有机磷农药在 5 种蔬菜中的检出限

根据以上研究得到的方法分别采用 SCAN 和 SIM 扫描方式测定了 7 种有机磷农药在 5 种蔬菜中的检出限结果,见表 3。

从上述结果可以看出通过 SIM 扫描方式,7 种有机磷类农药在 5 种蔬菜中检出限最低为  $0.0425 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 最高为  $0.820 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 较全扫描方式最多降低 14.8 倍,最少降低 8.9 倍,平均降低 10.57 倍,大大提高了灵敏度。另外从表 3 中还可以看出甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧化乐果的检出限较高,质谱对这 3 种农药的灵敏度较差;甲拌磷、甲基对硫磷、毒死蜱、对硫磷

的检出限较低,质谱对这 4 种农药的灵敏度较好。

## 4 结论

(1) 采用极性较强的石英毛细谱柱(如 DB-17 MS), 选择合理的柱温, 可以将 7 种有机磷农药有效分离, 同时可降低蔬菜中有机磷农药的检出限。

(2) 在选择每种农药适当特征离子的基础上, 采用选择离子监控扫描(SIM), 可以显著降低蔬菜中有机磷类农药的检出限, 可以使得 7 种有机磷农药在 5 种蔬菜中的检出限平均降低 10 倍以上, 提高了 GC/MS 对微量农药的灵敏度。

表 3 采用 SCAN 和 SIM 扫描方式测定 7 种供试有机磷农药在 5 种蔬菜中的检出限  
Table 3 Limit of determination of seven kinds of organophosphorus pesticides in five kinds of vegetables detected with whole and SIM scanning

农药名称	用 SCAN 扫描方式测得的检出限/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$					用 SIM 扫描方式测得的检出限/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$				
	韭菜	番茄	黄瓜	白菜	菜豆	韭菜	番茄	黄瓜	白菜	菜豆
甲胺磷	1.13	2.85	4.52	1.97	1.52	0.105	0.270	0.432	0.184	0.103
乙酰甲胺磷	3.12	3.97	8.45	7.54	2.98	0.295	0.392	0.820	0.718	0.295
氧化乐果	1.33	6.32	6.95	2.55	2.86	0.109	0.610	0.693	0.253	0.276
甲拌磷	0.804	0.925	0.875	0.778	1.26	0.079 0	0.091 4	0.086 4	0.075 2	0.140
甲基对硫磷	0.502	0.683	0.554	0.536	0.487	0.048 8	0.064 6	0.052 1	0.048 6	0.042 6
毒死蜱	0.563	0.704	0.532	0.925	0.885	0.055 5	0.069 2	0.050 1	0.089 4	0.085 2
对硫磷	0.493	0.586	0.458	0.668	0.654	0.047 2	0.056 6	0.042 5	0.063 6	0.062 2

### 参考文献:

- [1] 叶钟音. 现代农药应用技术全书 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2002.212-221.
- [2] 万郑凯, 何 娟, 康长安, 等. 气相色谱-质谱联用在农药残留检测方面的应用进展[J]. 分析测试技术与仪器, 2006, 12(1): 51-58.
- [3] 李云飞, 彭云霞, 张承聪, 等. 气相色谱-质谱联用仪测定果蔬中 12 种农药残留量[J]. 云南大学学报, 2004, 26(增刊): 176-180.
- [4] 买光照, 刘潇威, 翟广书, 等. 毛细管气相色谱法同时测定苹果、梨中氯氰菊酯、联苯菊酯和氟氯氰菊酯的残留量[J]. 农业环境保护, 2002, 21(3): 260-262, 275.
- [5] Olguin E J, Galacia S, Camacho R. Simultaneous high-biomass protein production and nutrient removal using *Spirulina maxima* in sea water supplemented with anaerobic effluents [J]. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 1994, 10: 576-578.
- [6] 盛龙生, 苏焕华, 郭丹滨. 色谱质谱联用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 78-81.
- [7] GB/T19648-2005, 水果和蔬菜中 446 种农药残留测定方法[S].
- [8] 王维国, 李重九. 有机质谱应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 95-99.