

·诊疗技术·

气相色谱质谱法在食品有机磷农药残留检测中的应用

杨建伟

(天津市宝坻区疾病预防控制中心理化检验科,天津 301800)

摘要:目的 研究气相色谱质谱法在食品有机磷农药残留检测中的应用。方法 采用气相色谱质谱法食品中有机磷农药的残留情况进行检测,并应用不同溶液萃取样品,对有机农药的残留种类、残留时间、丰度比以及特征离子进行观察。结果 采用乙腈提取米饭、水、生白菜、烧肉提取效率 91.21%、92.08%、98.45%、103.34%,均高于二氯甲烷(81.02%、85.39%、89.06%、90.34%)、氯化钠(82.44%、87.44%、88.94%~92.98%)($P<0.05$);0.2 mg/kg 加标试验结果显示,米饭、水、生白菜、烧肉分别采用 QuEChERS 和 Carb/NH₂ 柱两种净化方式的回收率比较,差异无统计学意义($P>0.05$);不同有机磷农药残留静置 15 min 时有机农药丰度比、特征离子高于静置 12~14 min($P<0.05$);有机磷的检测方法的线性范围为 0.1~5.0 $\mu\text{g/ml}$,线性相关系数为 0.98~0.99,检出限为 0.002~0.045 mg/kg;气相色谱质谱法检测白菜、食用油有机磷回收率均高于 82.30%,相对标准偏差均处于 2.60%~16.70%。结论 气相色谱质谱法操作简单快速,采用乙腈萃取样品,静置时间 15 min,检测具有较高的精确度、灵敏度,可满足食品有机磷农药残留检测的需求。

关键词:气相色谱质谱法;食品;有机磷农药;检测;残留

中图分类号:TS207.3

文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.1006-1959.2022.11.041

文章编号:1006-1959(2022)11-0154-04

Application of Gas Chromatography-mass Spectrometry in Determination of Organophosphorus Pesticide Residues in Food

YANG Jian-wei

(Department of Physical and Chemical Laboratory, Baodi District Center for Disease Control and Prevention, Tianjin 301800, China)

Abstract: **Objective** To study the application of gas chromatography-mass spectrometry in the detection of organophosphorus pesticide residues in food. **Methods** The residues of organophosphorus pesticides in food were detected by gas chromatography-mass spectrometry, and the samples were extracted with different solutions to observe the residual types, residual time, abundance ratio and characteristic ions of organic pesticides. **Results** The extraction efficiencies of rice, water, lettuce and roasted meat with acetonitrile were 91.21%, 92.08%, 98.45% and 103.34%, which were higher than those of dichloromethane (81.02%, 85.39%, 89.06% and 90.34%), sodium chloride (82.44%, 87.44% and 88.94%~92.98%) ($P<0.05$). The results of 0.2 mg/kg standard addition test showed that there was no significant difference in the recovery rates of rice, water, lettuce and roasted meat by QuEChERS and Carb/NH₂ column purification methods ($P>0.05$). The abundance ratio of organic pesticides and characteristic ions of different organophosphorus pesticide residues at 15 min were higher than those at 12~14 min ($P<0.05$). The linear range of the detection method for organophosphorus was 0.1~5.0 $\mu\text{g/ml}$, the linear correlation coefficient was 0.98~0.99, and the detection limit was 0.002~0.045 mg/kg. The recovery rates of organic phosphorus in cabbage and edible oil detected by GC-MS were higher than 82.30%, and the relative standard deviations were in the range of 2.60%~16.70%. **Conclusion** Gas chromatography-mass spectrometry is simple and rapid. The sample is extracted with acetonitrile and the detection time is 15 min, which has high accuracy and sensitivity, and can meet the needs of food organophosphorus pesticide residue detection.

Key words: Gas chromatography-mass spectrometry; Food; Organophosphorus pesticide; Detection; Residue

有机磷农药(pesticide)是目前我国应用最广泛、用量最大的农药,是一类有机磷酸酯类或硫代磷酸酯类化合物^[1,2]。我国已于2007年1月1日起,全面禁止销售和使用5种高毒有机磷农药,但是有些地方仍存在乱用和滥用的现象,以及引发的急性和慢性有机磷中毒事件^[3]。目前,有机磷农药残留是食品安全管控中的一项重要内容^[4],也是确保食品安全的关键环节。随着有机磷农药种类的不断增多,食品中有机磷农药残留现象越来越多,而有机磷农药残留是食品安全管控工作面临的新的挑战^[5]。不同检测方法是样品前处理过程中有效提高其选择性和灵敏度的关键^[6]。气相色谱质谱检测已经是一种较为成熟的技术,但是在食品有机磷农药残留检测

中的应用有效性、准确性尚存在争议,还需要临床进一步探究^[7]。本研究结合已发生的突发食物中毒的样本,研究气相色谱质谱法在食品有机磷农药残留检测中的应用价值,现报道如下。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂 气相色谱/质谱联用仪(美国 Agilent 公司,7890B)、台式高速冷冻离心机(北京时代北利离心机有限公司,TGL-16)、氮吹仪(美国 Techne 公司,DC-12)、电子天平(上海生物科技有限公司,VORTEX-T)、食品料理机、色谱柱 DB-1701 柱(美国 Agilent 公司,DB-624)、捣碎仪(北京中华大科技有限公司,8011S)。试剂:氯化钠(分析纯,国药化学试剂公司,规格:2 g);乙腈(色谱纯,北京生物科技有限公司,规格:0.1 g)、正己烷(色谱纯,德国默克色谱纯公司,规格:0.4 g)。农残标准溶液:甲胺磷、三唑磷、敌敌畏、杀螟松、马拉硫磷、氧化乐

作者简介:杨建伟(1976.4-),男,天津人,本科,副主任技师,主要从事食品、环境卫生及职业卫生等理化检验工作

果、甲基对硫磷,所有农药的浓度均为 100 μg/ml^[8]。

1.2 方法 样品为米饭、生白菜、生活用水、烧肉 4 食物(所有样品均在中毒现场采集)。样品处理:分别将 10 g 样品加入 50 ml 离心管中,使用移液器给离心管中加入 15 ml 水和 10 ml 浓度为 0.10%的乙酸与乙腈混合液,盖好离心管,振荡 60 s 充分混合后,使用捣碎仪将食品捣碎,然后将加工处理好的离心管样品倒入烧杯中,加入 2 g 氯化钠、10 ml 乙腈,采用 0.2 mg/kg 加标试验,分别在待测液中加入 QuEChERS 粉末(1.2 g 无水硫酸镁)和 0.4 g SA 粉末(固相吸附剂),涡旋 10 min 后超声提取 30 min,将上清液抽取加入到 50 ml 的离心管中,加入 10 ml 乙腈重复提取,合并提取液,30 ℃氮吹至近干,最后用正己烷复溶至 1.0 ml,待测^[9]。二氯甲烷和氯化钠提取方式均与乙腈相同。

1.3 气相色谱条件 色谱柱:DB-1701;载气:氦气(纯度>99.999%);恒流:1.0 ml/min,程序升温,初温 60 ℃保持 2 min,以 25 ℃/min 升温至 150 ℃,2 ℃/min 升温至 260 ℃,进样口 250 ℃,不分流进样^[10]。质谱条件:离子源温度:230 ℃;四级杆温度:150 ℃;电子能量:70 eV;GC/MS 传输温度:280 ℃;溶剂延迟 5 min,选择离子扫描模式^[11]。每个化合物选择 1 个定量离子^[12]。

1.4 方法学验证 试验结束后,使用丙酮稀释农药标准溶液,在相同色谱条件下,同时采用外标法对溶液进行定量,对用丙酮配制的标准工作溶液进行测定^[13]。在气相色谱质谱法检测法下对食品中的有机磷农药残留浓度展开检测。取 5 g 匀浆好的生白菜及食用油各 15 份,分别加入高、中、低 3 不同浓度水平的混合标准溶液,进行加标回收试验,使加标量分别为 0.02、0.2、0.8 mg/kg,每个水平平行检测 6 次取平均值。

1.5 统计学方法 运用 SPSS 21.0 软件对本研究的数据进行统计学处理,计量资料以($\bar{x}\pm s$)表示,组间两两比较分析行 *t* 检验,计数资料以[n(%)]表示,组间比较行 χ^2 检验,多组间比较采用 *F* 检验;*P*<0.05 说明

明差异有统计学意义。

2 结果

2.1 提取溶剂的选择 采用乙腈提取米饭、水、生白菜、烧肉提取效率高于二氯甲烷和氯化钠,差异有统计学意义(*P*<0.05),见表 1。

表 1 不同提取液米饭、水、生白菜、烧肉提取效率比较(%)

提取液	米饭	水	生白菜	烧肉
乙腈	91.21	92.08	98.45	98.34
二氯甲烷	81.02	85.39	89.06	90.34
氯化钠	82.44	87.44	88.94	91.98
<i>F</i>	22.313	19.304	18.765	16.902
<i>P</i>	0.000	0.000	0.001	0.004

2.2 不同提取方法的选择提取率比较 米饭、水、生白菜、烧肉分别采用 QuEChERS 和 Carb/NH₂ 柱两种净化方式的回收率比较,差异无统计学意义(*P*>0.05),见表 2。

表 2 不同提取方法的选择提取率比较(%)

提取液	米饭	水	生白菜	烧肉
QuEChERS	93.10	91.65	97.46	96.40
Carb/NH ₂ 柱	92.33	90.89	96.77	96.10
χ^2	0.895	0.703	0.829	0.903
<i>P</i>	0.416	0.369	0.387	0.455

2.3 气相色谱质谱法检测法下食品中不同有机磷农药残留时间、丰度比及特征离子情况比较 有机磷农药残留静置 15 min 时有机农药丰度比和特征离子高于静置 12~14 min(*P*<0.05),见表 3。

2.4 方法学验证

2.4.1 7 种有机磷农药的线性方程、相关系数、检出限比较 有机磷的检测方法的线性范围为 0.1~5.0 μg/ml,线性相关系数为 0.98~0.99,检出限为 0.002~0.045 mg/kg,见表 4。

2.4.2 生白菜和食用油中 7 种有机磷的加标回收率与相对标准偏差比较 气相色谱质谱法检测白菜、食用油有机磷回收率均高于 82.30%,相对标准偏差均处于 2.11%~16.70%,见表 5。

表 3 气相色谱质谱法检测法下食品中有机磷农药残留时间、丰度比及特征离子情况比较

有机磷农药类型	农药残留时间(min)	丰度比	特征离子(m/z)	
			产物离子	前级离子
甲胺磷	14.87	100:99:44:12	78.83, 64.10	151.11, 102.33
三唑磷	15.54	100:87:28:14*	162.01, 77.10*	277.82, 156.89*
敌敌畏	12.76	100:84:77:63	109.22, 125.01	186.11, 109.21
杀螟松	14.30	33:31:32:100	99.01, 70.12	184.22, 108.41
马拉硫	14.51	100:12:46:53	79.20, 95.00	161.02, 114.19
氧化乐果	12.89	100:41:24:11	80.22, 89.22	110.01, 157.33
甲基对硫磷	15.31	100:92:10:5*	111.00, 92.89*	264.32, 126.11*

注: 12~14 min 比较, **P*<0.05

表4 7种有机磷农药的线性方程、相关系数、检出限比较

有机磷农药类型	线性方程	相关系数	检出限	有机磷农药类型	线性方程	相关系数	检出限
甲胺磷	$y=273800x+7100$	0.9845	0.002	马拉硫	$y=3812000x-867800$	0.9874	0.045
三唑磷	$y=898000x-36120$	0.9910	0.004	氧化乐果	$y=3756000x-128100$	0.9902	0.008
敌敌畏	$y=2604000x-900100$	0.9946	0.005	甲基对硫磷	$y=1844000x-79300$	0.9956	0.009
杀螟松	$y=7179000x-100900$	0.9805	0.004				

表5 生白菜和食用油中7种有机磷的加标回收率与相对标准偏差比较(%)

有机磷农药类型	回收率						相对标准差	
	0.02 mg/kg		0.2 mg/kg		0.8 mg/kg		生白菜	食用油
	生白菜	食用油	生白菜	食用油	生白菜	食用油		
甲胺磷	86.51	82.45	88.20	89.56	90.11	108.23	6.22~10.21	6.02~9.33
三唑磷	91.45	91.09	90.09	90.10	89.45	98.56	4.32~10.01	4.00~7.18
敌敌畏	102.61	86.54	83.55	91.56	107.20	93.44	6.00~10.21	2.60~8.56
杀螟松	102.54	89.67	97.88	97.91	92.34	98.50	2.11~4.60	3.45~6.91
马拉硫	124.00	94.53	88.89	98.67	86.71	98.23	7.01~12.05	4.31~6.39
氧化乐果	92.56	90.11	88.78	86.56	94.50	88.51	5.11~8.29	4.00~8.69
甲基对硫磷	102.09	89.66	82.30	92.45	91.87	101.30	4.55~16.70	3.20~6.11

3 讨论

有机磷农药通常被用于果蔬等农作物,主要用于除虫、除草,以防治虫害,提高产品的质量^[4]。但是有机磷农药残留超标会在人体内蓄积,产生较大的危害。大部分的有机磷农药属于高毒性的农药,会造成急性中毒^[15]。部分有机磷农药会发生慢性中毒,甚至会威胁下一代的健康^[16]。相关调查显示^[17],逐渐上升的恶性肿瘤发病率与农药残留有密切的关系。因此,有机磷农药残留的准确检测至关重要。

本研究结果显示,采用乙腈提取米饭、水、生白菜、烧肉提取效率分别为91.21%、92.08%、98.45%、103.34%均高于二氯甲烷(81.02%、85.39%、89.06%、90.34%)和氯化钠(82.44%、87.44%、88.94%~92.98%)($P<0.05$),提示采用乙腈提取有效率最高,是一种良好的提取液。分析认为可能是由于乙腈提取可降低基质中的脂肪、蜡质和一些亲脂性色素的干扰,还有沉淀蛋白的作用,大大减少了提取液中的杂质,进而作为提取液,可最大化提取有机磷残留,进而提高检测结果的准确性^[18,19]。因此,与二氯甲烷、氯化钠基质干扰比较,选择乙腈作为气相色谱质谱法在食品有机磷农药残留检测中的提取液最为合适。同时研究显示,采用0.2 mg/kg加标试验,米饭、水、生白菜、烧肉分别采用QuEChERS和Carb/NH₂柱两种净化方式的回收率比较,差异无统计学意义($P>0.05$),结果表明QuEChERS和Carb/NH₂柱两种净化方式回收率基本一致,但是在烧肉前处理过程中,发现采用QuEChERS净化方式其回收率优于Carb/NH₂柱净化方式,且发现Carb/NH₂柱净化液相对澄清,堵塞、额外加压情况较少。因此,相对而言QuEChERS净化

方式更具有应用优势,该结论与邵天时^[20]的报道相似。分析原因为QuEChERS属于吸水机,可促进水和有机相的分离,且在吸水的同时放热,使萃取液温度更利于有机磷农药的萃取,同时合适的温度,净化时可直接进行涡旋离心。因此,QuEChERS净化不仅操作简单快速,而且更适用于食物样品的净化。同时研究显示,有机磷农药残留静置15 min时有机农药丰度比、特征离子高于静置12~14 min($P<0.05$),提示不同静置时间对气相色谱质谱法检测食品有机磷农药残留结果有影响,且15 min时提取率最高。最后,气相色谱质谱法检测白菜、食用油有机磷回收率均高于82.30%,相对标准偏差均处于2.11%~16.70%,进一步提示气相色谱质谱法检测食品有机磷农药残留具有相对较高的准确性。

综上所述,气相色谱质谱法检测食品有机磷农药残留操作简单,而且具有较高的灵敏度,可作为食品中有机磷农药残留的首选检测方法。

参考文献:

- [1]Farajzadeh MA,Asghari A,Feriduni B.An efficient,rapid and microwave-accelerated dispersive liquid-liquid microextraction method for extraction and pre-concentration of some organophosphorus pesticide residues from aqueous samples[J]. Journal of Food Composition and Analysis,2016,48:73-4880.
- [2]王海萍,王红玲,陈建文,等.QuEChERS-气相色谱-质谱法同时测定果蔬中23种农药残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2017,27(9):1250-1252,1258.
- [3]田菲菲,张曦,马金凤,等.气相色谱-串联质谱法同时分析葡萄基质中196种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报,2016,7(3):1069-1081.

(下转第168页)

(上接第156页)

- [4]耿慧春,梅文泉,汪禄祥,等.固相萃取-气相色谱-电子捕获检测器测定蔬菜中11种有机磷农药残留[J].食品安全质量检测学报,2018,9(1):116-122.
- [5]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB/T27418-2017 测量不确定度评定和表示[S].北京:中国标准出版社,2017.
- [6]中国合格评定国家认可委员会.CNAS-CL01 检测和校准实验室能力认可准则[S].北京:中国计量出版社,2018.
- [7]唐娜.2017-2018年济宁城区市售食品中有机磷农药残留量监测分析[J].检验检疫学刊,2019,29(2):44-45.
- [8]张雷,曹淑瑞,谭斯匀,等.高效液相色谱法快速检测茶叶中三氯杀螨醇[J].分析试验室,2017,36(9):1048-1052.
- [9]王兵,李斌,张媛媛,等.QuEChERS-高效液相色谱法测定绿茶中虫螨腈残留[J].中国食品学报,2017,17(1):240-245.
- [10]王吉祥,牛之瑞,冯雷,等.SPE-GC-MS/MS法测定茶叶中49种农药残留[J].食品研究与开发,2017,38(13):173-178.
- [11]苏建峰,钟茂生,陈晶,等.气相色谱-质谱法与气相色谱法测定茶叶及茶叶加工品中295种农药残留[J].分析测试学报,2015,34(6):625-638.
- [12]容秀湾,李慧玲,杨帆.气相色谱法在食品农药残留检测中的应用[J].现代食品,2019(5):117-119.
- [13]胡红美,郭远明,金衍健,等.固相膜萃取-气相色谱法测定养殖用水中痕量有机磷农药[J].理化检验(化学分册),2015,51(6):770-774.
- [14]王芹,杭学宇,宋鑫,等.气相色谱/质谱法检测食物中毒样品中23种有机磷类农药[J].环境卫生学杂志,2019,9(2):172-177,183.
- [15]谭珊,蔡小钦,李红丽,等.气相色谱质谱检测食品中有机磷农药残留分析[J].生物化工,2019,5(2):91-92.
- [16]张殿伟,王金菊,王艳萍.量子点传感体系在有机磷农药残留检测中的应用[J].食品研究与开发,2019,40(1):214-219.
- [17]李婧,俞寅,王丽娟,等.超高效液相色谱-串联质谱法测定谷物和油料中10种有机磷农药残留[J].粮食科技与经济,2020,45(6):81-84.
- [18]何娜.气相色谱法对测定大米中的有机磷农药残留含量测定[J].江西农业,2018(12):41.
- [19]司晓喜,朱瑞芝,张凤梅,等.微波辅助萃取-气相色谱-负化学电离/电子轰击电离飞行时间质谱法测定烟草中农药残留[J].色谱,2016,34(6):608-614.
- [20]邵天时.气相色谱质谱法检测食品中有机磷农药残留分析[J].质量与安全检验检疫,2020,30(6):44-45.

收稿日期:2021-11-09;修回日期:2021-11-24

编辑/肖婷婷