

气相色谱/气质联用分析食品及环境基质中特丁硫磷残留量

郑向华 方恩华 庄丽丽 杜凤君

柴越强 王兆守

(厦门出入境检验检疫局技术中心, 厦门 360012) (厦门大学化学化工学院, 厦门 360012)

摘要 建立在食品及环境样品中特丁硫磷残留量的气相色谱检测及气质联用确证法。样品采用乙酸乙酯提取、活性炭-酸性氧化铝复合小柱净化,丙酮-正己烷混合溶液(体积比为1:9)洗脱,样液浓缩后经GC-FPD检测,外标法定量,GC-MS定性。GC-FPD法分析时,特丁硫磷在不同样品、不同水平的加标回收率为74.5%~103.3%,RSD为2.1%~11.7%(n=5),方法的检出限为0.001 mg/kg。气质联用法确证时,特丁硫磷的SIM离子为186、231(Q,100)、288。

关键词 气相色谱/气质联用 特丁硫磷 残留

特丁硫磷(Terbufos)又叫特丁磷,其化学名称为O,O-二乙基-S-特丁硫甲基二硫代硫酸酯(结构式如图1),属剧毒农药,是一种高效、高毒、广谱性农用杀虫剂,具有内吸、触杀和熏蒸作用,只用作土壤处理或拌种,有长持效性。特丁硫磷是中华人民共和国农业部第199号公告^[1]中明令规定的在蔬菜、果树、茶叶、中草药材上不得使用和限制使用的高毒农药之一,欧盟第2076/2002号法规也将其列为禁止销售的农药^[2]。目前国内对果蔬^[3,4],浓缩苹果汁^[5]中特丁硫磷的检测已有报道,检出限分别为0.012 mg/kg和0.017 mg/kg。2006年5月29日正式实施的日本“肯定列表制度”^[6]堪称目前世界上最严格、最全面的食品安全标准,规定了大多数农产品中特丁硫磷残留量为0.005 mg/kg,因而现有的分析方法无法满足当前限量的要求。笔者通过条件优化,建立了食品及环境样品中特丁硫磷残留的气相色谱/气质联用分析方法,方法的检出限达0.001 mg/kg,完全满足当前检测限量的要求。

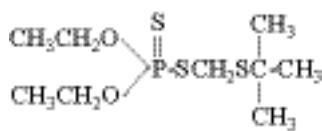


图1 特丁硫磷结构式

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

气相色谱: Agilent 6890N型, 配 FPD 检测器, 美国 Agilent 公司;

气相色谱-电子轰击源质谱联用仪: Trace DSQ型, 美国 Finnigan 公司;

氮吹仪: Turbo Vap II 浓缩仪, 美国 Zymark 公司;

SPE 柱: 活性炭柱, Superclo Carb 3 mL, 250 mg;

特丁硫磷: 94.0%, 德国 Dr. Ehrenstorfer 实验室农残检测标准品;

氮气: 99.999%;

正己烷、乙酸乙酯、丙酮: 均为分析纯;

氯化钠、无水硫酸钠、酸性氧化铝: 均为分析纯, 550°C 高温活化。

1.2 色谱分析条件

毛细柱: HP - 50 + (30 m × 0.53 mm i. d., 1 μm); 程序升温: 80°C 保持 1 min, 以 10°C/min 升至 220°C, 保持 1 min, 以 30°C/min 升至 250°C, 保持 5 min; 进样口温度: 270°C; 检测器温度: 250°C; 载气: 氮气, 流速为 10.0 mL/min; 进样方式: 不分流进样; 进样体积: 2 μL。

1.3 质谱分析条件

毛细柱: DB5 - MS (30 m × 0.25 mm i. d., 0.5 μm); 升温程序: 80°C 保持 1 min, 以 15°C/min 升至 180°C, 保持 3 min, 以 30°C/min 升至 280°C, 保持 5 min; 不分流进样 (1 min 后分流, 分流比为 1:20); 进样口温度: 220°C; 传输线温度: 250°C; 离子源温度: 200°C; 进样体积: 1 μL; 选择离子监测: 特丁硫磷的 SIM 离子为 186、231(Q)、288。

1.4 样品前处理

食品样: 准确称取 10.0 g 样品, 加 5 g 氯化钠, 分别用 10 mL 乙酸乙酯均质分散萃取 2 次, 离心, 合并提取液, 浓缩至约 2 mL, 加少量无水硫酸钠去水, 待过 SPE 柱净化。

土壤样: 准确称取 10.0 g 土壤样, 分别用 10 mL 乙酸乙酯振荡提取 2 次, 离心, 合并提取液, 浓缩至

* 厦门市科技计划项目(3502Z20072003); 厦门出入境检验检疫局科技计划项目(2006XK03)

收稿日期: 2008-08-28

近约 2 mL,加无水硫酸钠去水,待净化。

水样:250 mL 水样倒入 500 mL 分液漏斗后,分别用 25 mL 乙酸乙酯振摇萃取 2 次,静置分层,合并有机相,真空浓缩至约 2 mL,加无水硫酸钠去水,待净化。

1.5 净化

用 1 mL 丙酮和 1 mL 正己烷分别活化柱子(活性炭柱,加入 0.5 g 酸性氧化铝),载入 1.4 处理的浓缩液,用 8 mL 丙酮 - 正己烷(体积比为 1:9)淋洗柱子,收集所有的洗脱液,用氮气吹至近干,定容至 1 mL,待检测。

2 结果与讨论

2.1 提取溶剂的选择

本研究涉及多种基体,通过比较丙酮 - 正己烷(不同配比)、乙酸乙酯的提取效果,表明丙酮 - 正己烷(体积比为 1:2)、乙酸乙酯的提取效果较好,回收率均高于 90%。由于乙酸乙酯通用性好,对极性和非极性农药都有很好的溶解能力,参照 SN0334 - 1995 方法^[7],实验选择乙酸乙酯作为提取溶剂。

2.2 SPE 净化小柱的选择

通过对单一活性炭柱、单一氧化铝柱、氨基复合柱、活性炭 - 酸性氧化铝柱、活性炭 - 中性氧化铝柱对样品洗脱效果的比较,结果表明,活性炭柱、复合柱、活性炭 - 酸性氧化铝柱的洗脱效率均较好,回收率均可达到 80% 以上。但考虑到单一的活性炭柱虽可去除色素,却无法有效去除油脂,对于毛豆等含油量较大的样品净化效果不够理想;而氨基复合柱虽可有效去除色素和油脂,但价格昂贵;综合比较,实验选择活性炭 - 酸性氧化铝柱作为净化小柱。

2.3 SPE 洗脱溶剂的选择

以活性炭 - 酸性氧化铝柱作为净化小柱,以胡萝卜为例,比较了丙酮 - 正己烷(1:9)、丙酮 - 正己烷(1:2)、乙酸乙酯 - 正己烷(1:1)、乙酸乙酯 - 正己烷(1:5)作为洗脱剂进行样品净化的效果试验,结果见图 2。

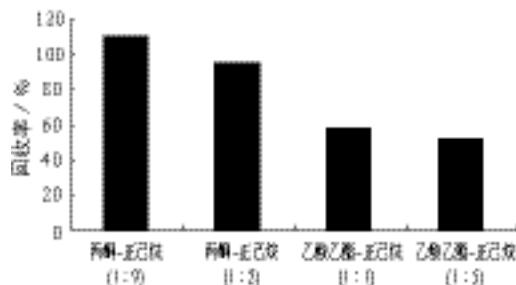


图 2 不同洗脱溶剂对胡萝卜中特丁硫磷的洗脱效率

实验表明,丙酮 - 正己烷(1:9)、丙酮 - 正己烷(1:2)对特丁硫磷洗脱效率较高,回收率均大于 90%,但丙酮 - 正己烷(1:2)混合洗脱液极性较强,对色素的洗脱能力也较强,在净化过程中不能完全去除样品中的色素,因此选择丙酮 - 正己烷(1:9)混合溶剂作为洗脱溶剂。

2.4 线性方程与线性范围

用特丁硫磷配制成浓度为 0.01、0.05、0.1、0.5、1.0、5.0 mg/L 系列标准溶液,在 1.2 色谱条件下进样测定,以进样浓度 X 为横坐标,峰面积 Y 为纵坐标建立标准曲线,特丁硫磷在 0.01 ~ 5.0 mg/L 内具有良好的线性关系,回归方程为 $Y = 10.845X - 49.56$ ($r = 0.9999$)。

2.5 精密度、回收率和检出限

在 1.2 色谱条件下,目标物与杂质能很好地分离,对阴性样品进行加标回收试验,结果见表 1。

表 1 特丁硫磷在样品中的添加回收率($n=5$)

样品	添加水平/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	平均回收率/%	RSD/%
胡萝卜	0.005	82.5	10.5
	0.01	94.5	10.7
	0.1	77.9	7.2
生姜	0.005	78.4	5.8
	0.01	86.8	5.0
	0.1	84.4	3.1
甘蓝	0.005	82.6	11.2
	0.01	102.4	3.7
	0.1	84.5	8.4
毛豆	0.005	84.5	11.4
	0.01	103.3	6.2
	0.1	92.8	7.5
菠萝	0.005	88.6	7.9
	0.01	101.5	9.4
	0.1	74.5	4.5
香蕉	0.005	79.5	8.2
	0.01	102.9	2.1
	0.1	80.8	7.2
土壤	0.005	88.2	8.7
	0.01	97.7	3.1
	0.1	84.7	11.3
水	0.005	88.8	11.7
	0.01	86.5	5.0
	0.1	91.7	7.1

由表 1 可知,特丁硫磷在胡萝卜、姜、甘蓝、毛豆、菠萝、香蕉、土壤、水中的加标回收率分别为 77.9% ~ 94.5%、78.4% ~ 86.8%、82.6% ~ 102.4%、84.5% ~ 103.3%、74.5% ~ 101.5%、79.5% ~ 102.9%、84.7% ~ 97.7%、86.5% ~ 91.7%,RSD 为 2.1% ~ 11.7%。方法的准确度符合农药残留分析要求。按 10 倍信噪比计算方法的

检出限为 0.001 mg/kg。

2.6 GC-MS 方法的确认

根据国际食品法典委员会(CAC)标准中的 GC-MS 分析确证原则^[8],建立了 GC-MS 确证方法。在确证分析中,至少选择 3 个监测离子,所选择的离子应在分析中同时出现,且检出物质与标准物质的色谱图保留时间应一致。在选定的质谱条件下,先用 SCAN 模式对特丁硫磷进行全扫描,根据质谱图中碎片离子,选择 186,231(Q),288 作为 SIM 监测离子,其中 288 为分子离子。图 3 为特丁硫磷的选择离子监测色谱-质谱图。在选定的 GC-MS 条件下, m/z 186,231(Q),288 监测离子的相对丰度比例约为 31:100:10。

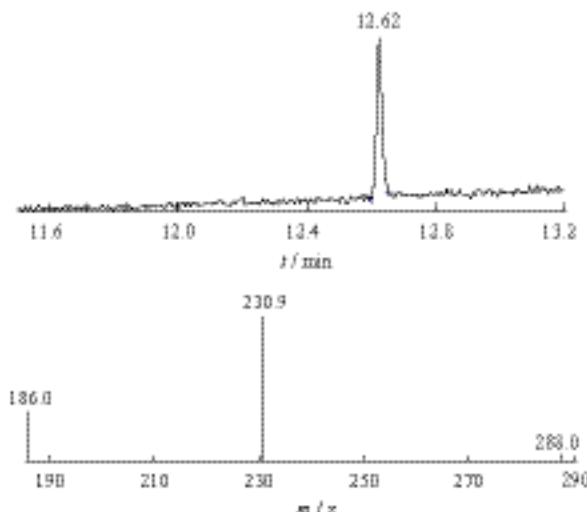


图 3 特丁硫磷的选择离子监测色谱-质谱图

在 1.3 质谱条件下,进行胡萝卜阳性样品的确认。实验表明,在胡萝卜基体中特丁硫磷的保留时间、离子丰度与标准谱图基本一致,且与杂质峰有很

好的分离,可准确、可靠地确证阳性样品中的特丁硫磷。

3 结论

通过条件优化,建立了在食品及环境样品中特丁硫磷残留量的气相色谱检测及气质联用确证法。该方法简便、快速、准确、灵敏,用于实际样品的测定,效果良好。气相色谱检测方法的最低检出限为 0.001 mg/kg,远低于目前已有文献所报道的检出限,满足当前检测的要求。用气质联用法确证时,特丁硫磷的 SIM 离子为 186,231(Q,100),288,该法用于阳性样品的确证,准确可靠。

参 考 文 献

- [1] 中华人民共和国农业部公告第 199 号,2006.6.5.
- [2] 欧盟 2076/2002 号法规(Commission regulation (EC) NO 2076/2002):延长 91/414/EEC 理事会指令第 8(2)条款规定的期限,有关该指令附件 I 中不包括的某些活性物质及撤销对含有此类物质的植保产品的许可. 2002.11.
- [3] 许泓,林安清,古珑,等. 果蔬中 107 中残留农药的气相色谱-质谱检测方法[J]. 分析测试学报,2004,23(3):34-38.
- [4] GB/T 19648-2006 水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留量测定[S].
- [5] 胡小钟,储小刚,余建新,等. 气相色谱-质谱法快速筛选测定浓缩苹果汁中 105 种农药残留量[J]. 分析测试学报,2003,22(6):26-31.
- [6] 日本厚生劳动省. 食品残留农业化学品肯定列表制度[M]. 食品卫生法,2006:267.
- [7] SN 0334-1995 出口水果和蔬菜中 22 种有机磷农药多残留量检验方法[S].
- [8] Codex Alimentarius Commission. Pesticide residues in food; methods of analysis and sampling(2 nd)[M]. Rome, the Secretariat of the Joint FAO/WHO Food Standards Programme,2000,2A(1):43-47.

DETERMINATION OF TERBUFOS RESIDUES IN FOOD AND ENVIRONMENT SAMPLES BY GC/GC-MS

Zheng Xianghua, Fang Enhua, Zhuang Lili, Du Fengjun

(Inspection and Quarantine Technical Center, Xiamen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Xiamen 361012, China)

Chai Yueqiang, Wang Zhaoshou

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361012, China)

ABSTRACT A method for the determination of terbufos residue in food and environment samples was developed. The GC-FPD was used as quantitative detection system, and positive sample was confirmed by GC-MS with SIM mode. Terbufos was extracted with ethyl acetate and eluted with acetone/n-hexane (volume ratio was 1:9). A SPE column (ENVI-Carb 0.25 g, 3 mL) with 0.5 g acid aluminum oxide on the top of the cartridge was used for purification. The recoveries of terbufos in different samples ranged from 74.5% to 103.3% with relative standard deviations ranging from 2.1% to 11.7% ($n=5$). Under the proposed conditions, the detection limit was 0.001 mg/kg for FPD. When terbufos was confirmed by GC-MS, 186, 231(Q) and 288 were selected as the SIM ions.

KEYWORDS GC/GC-MS, terbufos, residue