

大蒜中农药多残留分析方法研究

马晓东 李重九

(中国农业大学应用化学系 北京 100094)

农药残留分析随着人们对健康的关注和进出口贸易的发展变得日益重要, 农药的多残留分析方法对农药残留的监测和监督工作具有重要意义。传统的残留分析方法常用气相色谱的各种选择性检测器, 但它们各自只能对一类农药进行分析, 而且仅依靠保留时间定性不适合进行多残留分析。大蒜等百合科植物富含有机硫化物, 使一些选择性检测器如 FPD、ECD 排除生物样本干扰的能力大大下降。GC-MS 方法可以同时检测多种类型的农药, 而且对检测对象进行准确定性, 但由于生物样本复杂而干扰严重。本文根据有机农药的质谱 (MS) 裂解规律, 选用多种有机杀虫剂的特征离子, 建立了对 41 种农药在大蒜中多残留的质谱 SIS (离子存储技术) 分析方法。

根据生产中的实际情况, 选择以下 41 种常用的杀虫剂作为分析对象: (1) 有机磷类: 甲胺磷、敌敌畏、氧化乐果、乐果、二嗪磷、磷胺、久效磷、甲基对硫磷、杀螟硫磷、倍硫磷、对硫磷、毒死蜱、水胺硫磷、甲基异柳磷、杀扑磷、丙溴磷、三唑磷。(2) 有机氯类: α -666、 β -666、 γ -666、 δ -666、OP'-DDT、PP'-DDT、PP'-DDE、PP'-DDD、 α -硫丹、 β -硫丹。(3) 氨基甲酸酯类: 涕灭威。(4) 拟除虫菊酯类: 氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯。

将 50g 大蒜加入 15g 氯化钠, 200mL 二氯甲烷, 匀浆 1min, 静置分层。取上清液于三角瓶中加入 40g 无水硫酸钠, 不断振摇, 静置约 15min。准确移取 280mL, 过装有无水硫酸钠的漏斗。以少许二氯甲烷洗涤无水硫酸钠相, 合并滤液, 在 30℃-40℃下减压浓缩近干。上层析柱净化, 将淋出液浓缩, 定容至 5mL。

农药标准品配制成混合标样, 将农药各种标样、混合标样、大蒜空白分别用 GC-MS 分析: 色谱条件为 80℃, 保持 1min; 以 10℃min⁻¹ 升温至 150℃, 继续以 3℃min⁻¹ 升温至 220℃, 最后以 40℃min⁻¹ 升温至 280℃, 保持至 60min。质谱要件: 电离方式为 EI, 扫描范围 40-50u。

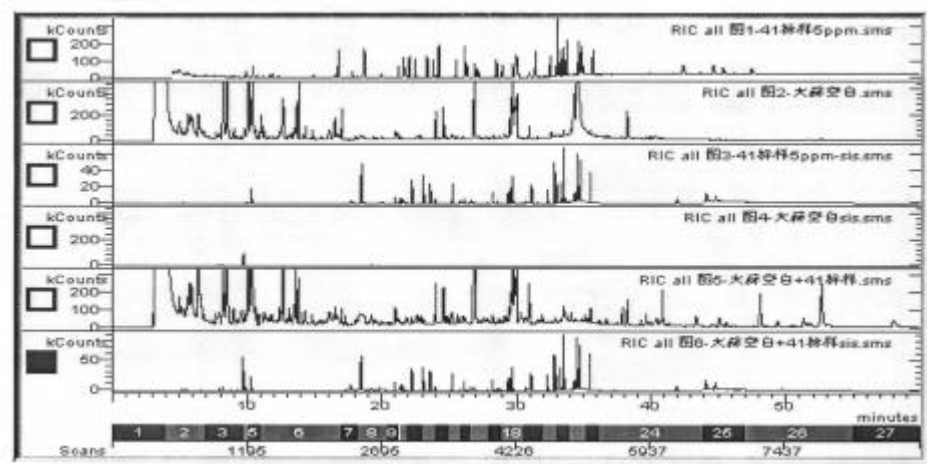
41 种农药标准品的保留时间见附表, 混合标样出峰顺序见图 1, 上述色谱条件可将 41 种农药分离; 大蒜空白的总离子流图见图 2, 由图 1、2 可见大蒜空白样本中存在大量干扰物质。因此根据各种农药 MS 裂解规律及保留时间, 与同一保留时间的空白样本质谱图比较, 选拔出各个农药的特征离子, 见表 1。

利用特征离子和保留时间进行时间编程, 建立质谱 SIS 方法, 对应的标准品及大蒜空白总离子流图见图 3、4, 由图可知 SIS 方法可以排除绝大部分杂质的干扰, 同时可以提高灵敏度。

向大蒜空白中添加 5mg Kg⁻¹ 的农药混合标样, 图 5 为用 GC-MS 连续扫描法分析的总离子流色谱图, 可见干扰严重; 用 SIS 法分析结果如图 6 所示。该方法灵敏度、准确度及添加回收率均符合农药残留分析要求。

表 1 41 种农药的特征离子及保留时间表

农药	特征离子	保留时间	农药	特征离子	保留时间
涕灭威	99 , 117	4.093	甲萘威	115 , 202	27.223
灭多威	88 , 105	7.610	杀螟硫磷	125 , 277	28.543
甲胺磷	94 , 141	9.884	倍硫磷	125 , 278	29.753
敌敌畏	109 , 185 , 221	10.403	对硫磷	109 , 291	29.983
异丙威	121 , 136 , 194	16.813	毒死蜱	97 , 314	30.034
氧化乐果	110 , 156 , 214	17.834	水胺硫磷	136 , 230	30.143
残杀威	110 , 152 , 210	18.694	棉胺磷	92 , 168 , 196 , 255	30.974
仲丁威	121 , 150 , 208	18.742	甲基异柳磷	199 , 273	31.432
久效磷	127 , 199	20.073	杀扑磷	88 , 145	32.504
甲拌磷	75 , 260	21.263	α -硫丹	267 , 339	33.233
α -666	183 , 219	21.264	丙溴磷	97 , 339	33.463
乐果	87 , 230	21.763	PP'-DD	247 , 318	33.734
克百威	164 , 222	22.083	β -硫丹	267 , 339	34.493
β -666	183 , 219	22.533	PP'-DDD	236	34.654
γ -666	181 , 219	23.384	三唑磷	161 , 257 , 314	34.753
δ -666	181 , 219	23.854	OP'-DDT	236	34.882
二嗪磷	137 , 179 , 304	24.104	PP'-DDT	236	35.694
抗蚜威	166 , 239	24.253	β -氯氰菊酯	163 , 281	42.394
磷胺	127 , 264	25.544	氰戊菊酯	125 , 235 , 419	44.653/45.384
3-羟基克百威	137 , 180 , 220	26.422	溴氰菊酯	208 , 253 , 355 , 429	47.482
甲基对硫磷	109 , 263	26.913			



Study on Multi-residue Analysis of Insecticides in Garlic

Ma Xiaodong, Li Chongjiu

Abstract

This paper establishes a multi-residue analysis method for 41 insecticides in garlic (*Allium sativum* L.) by ion-trap GC-MS-SIS. This method is sensitive and has good recover.