

气质联用仪测定水果中的甲基异柳磷农药残留

陈立娇¹ 王锐² 姚东校¹(¹ 海南省食品药品检验所三亚分所,海南三亚 572000; ² 三亚市大东海食品药品监督管理局)

摘要 建立了水果中甲基异柳磷农药残留的气相色谱-质谱仪检测方法。水果样品用乙腈匀浆提取,盐析离心后,取上清液,经固相萃取柱净化,用乙腈-甲苯溶液(3+1)洗脱农药及相关化学品,溶剂交换后用安捷伦 7890B-7000D 气质联用仪检测。结果表明,空白样品加标回收率范围为 88.6%~112.8%,相对标准偏差小于 10%,甲基异柳磷的检出限为 0.001 mg/kg。该方法操作简便、准确、灵敏、重现性强、回收率高、基质干扰少,适用于农药残留量的测定。

关键词 水果;气质联用仪;甲基异柳磷;农药残留;测定

中图分类号 TS207.5*3 **文献标识码** A **文章编号** 1007-5739(2019)09-0092-02

Determination of Methyl Isosalphos Pesticide Residues in Fruits by GC-MS

CHEN Li-jiao¹ WANG Rui² YAO Dong-xiao¹(¹ Sanya Branch, Hainan Food and Drug Inspection Institute, Sanya Hainan 572000; ² Dadonghai Food and Drug Administration)

Abstract A method for the determination of methyl isosalphos pesticide residues in fruits by gas chromatography-mass spectrometer was established. Fruit samples were extracted with acetonitrile homogenate, salted out and centrifuged, the supernatant was removed, purified by solid phase extraction column, and pesticides and related chemicals were eluted with acetonitrile-toluene solution(3+1). After solvent exchange, Agilent 7890B-7000D GC-MS was used for detection. The results showed that the recoveries of blank sample ranged from 88.6% to 112.8%, the relative standard deviation was less than 10%, and the detection limit of methyl isoprophos was 0.001 mg/kg. The method is suitable for the determination of pesticide residues for its simple operation, accuracy, sensitivity, reproducibility, high recovery rate and little matrix interference.

Key words fruit; GC-MS; methyl isosalphos; pesticide residue; determination

甲基异柳磷是一种土壤杀虫剂,对害虫具有较强的触杀和胃毒作用。甲基异柳磷杀虫广谱、残效期长,是防治地下害虫的优良药剂。目前,检测甲基异柳磷的方法只有《植物性食品中甲基异柳磷残留量的测定》(GB/T 5 009.144—2003),该方法繁琐和试验时间长,不适应大批量多参数的农药残留检测。现参照《水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留量的测定气相色谱-质谱法》(GB 23200.8—2016)^[1]对水果中的甲基异柳磷进行检测,已有研究表明,该方法完全能满足甲基异柳磷残留检测要求,简便、快速、高效,适用于多参数、大批量的农药残留检测,具有重要的实用价值和推广价值。

1 材料与方

1.1 试验材料及设备

供试材料为市售新鲜苹果、梨。

仪器设备有安捷伦 7890B-7000D 气质联用仪,配有电子轰击源(EI)、分析天平、均质器、离心机、漩涡混合器、鸡心瓶、氮气吹干仪、活性炭氨基固相萃取复合柱。

主要试剂有甲苯、氯化钠,均为分析纯;乙腈、正己烷,均为色谱纯;无水硫酸钠,为分析纯,用前在 650 °C 灼烧 4 h,贮于干燥器中,冷却后备用^[2-3]。

标准物质有甲基异柳磷标准品,浓度为 100 μg/mL,批号 201809,来源于农业部环境保护科研检测所;环氧七氯内标,纯度为 98.50%,批号 122771,来源于 Dr. Ehrenstorfer GmbH。

1.2 标准溶液的配制

1.2.1 标准储备液。吸取甲基异柳磷标准溶液 1 mL 于 10 mL 容量瓶中,用丙酮稀释定容至刻度,配制成 10 μg/mL 甲基异柳磷标准储备液。

1.2.2 内标溶液。称取环氧七氯 0.044 70 g 于 50 mL 容量瓶中,用丙酮定容至刻度,配成 880.59 μg/mL 的标准储备液。取标准储备液 1.136 mL 于 10 mL 容量瓶中,用丙酮定容至刻度,配成 100 μg/mL 的环氧七氯内标溶液。

1.2.3 基质标曲。称取 6 个阴性样品,经过提取、净化后获得样品空白提取液,分别吸取甲基异柳磷标准储备液和环氧七氯内标,用样品空白提取液定容^[2,4-5],配成 10、50、100、400、600、1 000 ng/mL 系列标准曲线,供气质联用仪测定。

1.3 样品处理

1.3.1 提取。称取 20 g 试样(精确至 0.01 g)于 80 mL 离心管中,加入乙腈 40 mL^[3,6],用均质器在 15 000 r/min 条件下匀浆提取 60 s,加入氯化钠 5 g,再匀浆提取 60 s,将离心管放入离心机,在 9 000 r/min 条件下离心 3 min,取上清液 20 mL,待净化。

1.3.2 净化。在活性炭氨基固相萃取复合柱中加入约 2 cm 高无水硫酸钠,柱下接鸡心瓶放在固定架上。加样前先用 4 mL 乙腈-甲苯溶液(3+1)预洗柱,当液面到达硫酸钠的顶部时,迅速将上述样品浓缩液转移至复合柱上,再每次用 2 mL 乙腈-甲苯溶液(3+1)3 次洗涤液瓶,并将洗涤液移入柱中。在复合柱上加上 50 mL 贮液器,用 25 mL 乙腈-甲苯溶液(3+1)洗涤复合柱^[7-8],收集全部滤液于鸡心瓶中,并在 40 °C 水浴中旋转浓缩至约 0.5 mL。每次加入 5 mL 正己烷在 40 °C 水浴中旋转蒸发,进行溶剂交换 2 次,最后使样液体积为 1 mL 左右^[2-3],加入内标溶液 40 μL,混匀,用于气相色谱-质谱测定。

1.4 气相色谱条件

色谱柱:Agilent HP-5 ms 30 m×0.250 mm×0.25 μm。柱温:60 °C(保持 1 min)→以 40 °C/min 升到 170 °C→以 10 °C/min 升到 310 °C(保持 8 min)。进样口温度为 280 °C,离子源为 EI,离子源温度为 280 °C,GC-MS 传输线温度为 280 °C,载气为

作者简介 陈立娇(1990-),女,海南乐东人,轻工助理工程师。研究方向:食品中农药残留检测。

收稿日期 2019-01-21

氮气,压力为前压 1.0 mL/min、后压 1.2 mL/min,进样方式为不分流进样,扫描方式为 SIM。定量离子为 199 m/z,定性离子 231 m/z、241 m/z。

1.5 方法验证

1.5.1 精密度。重复将浓度为 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的基质标准点进样 6 次,验证试验结果。

1.5.2 回收率。用空白基质样品进行 0.2、0.4、0.8 $\mu\text{g/mL}$ 3 个水平的添加回收试验,每个水平取 6 个平行样按 1.3 提取净化方法进行操作,供气质联用仪测定。

2 结果与分析

2.1 色谱检测结果

标准溶液的配制结果表明,基质试验的线性范围为 10~1 000 ng/mL。峰面积与回收浓度呈现良好的线性关系,相关系数大于 0.99,峰型良好,基本符合试验要求。甲基异柳磷的出峰时间、离子色谱图分别如图 1、2 所示,可以看出,甲基异柳磷的出峰时间为 16.017 min,峰型良好。

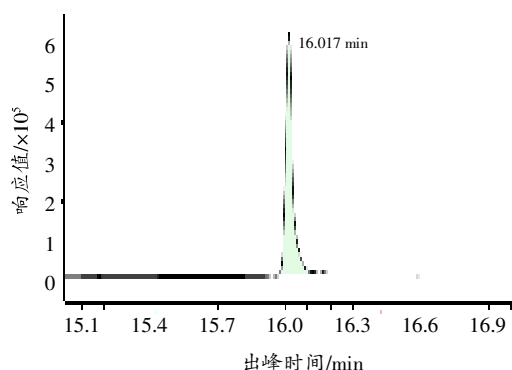


图 1 甲基异柳磷的出峰时间

2.2 方法验证

如表 1、2 所示,甲基异柳磷相对标准偏差均小于 10%,精密度良好;平均回收率为 88.6%~112.8%,相对标准偏差为 1.73%~5.91%。这说明本方法对水果中甲基异柳磷的提取是稳定的,受到基质的干扰比较小。

3 结论与讨论

试验结果表明,通过应用《水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留量的测定气相色谱-质谱法》(GB 23200.8—2016)对甲基异柳磷进行前处理后,不同水平的添加回收率和精密度都较好,可对水果中甲基异柳磷定性定量测定。因此,甲基异柳磷农药适用于《水果和蔬菜中 500 种农药及相

(上接第 91 页)
80 亿孢子/mL 金龟子绿僵菌 CQMa421 可分散油悬浮剂对其他病虫害产生影响,同时各药剂对非靶标生物安全。

3 结论与讨论

试验结果表明,使用 80 亿孢子/mL 金龟子绿僵菌 CQM-a421 可分散油悬浮剂、0.5%苦参碱水剂等生物药剂防治茶小绿叶蝉效果较好,防效都在 60%以上,用 80 亿孢子/mL 金龟子绿僵菌 CQMa421 可分散油悬浮剂防治茶小绿叶蝉推荐使用剂量为 1 800 mL/hm²,兑水 225~450 L/hm² 喷洒。建议在茶小绿叶蝉的发生高峰前期施用 1~2 次,防治效果更加明显。

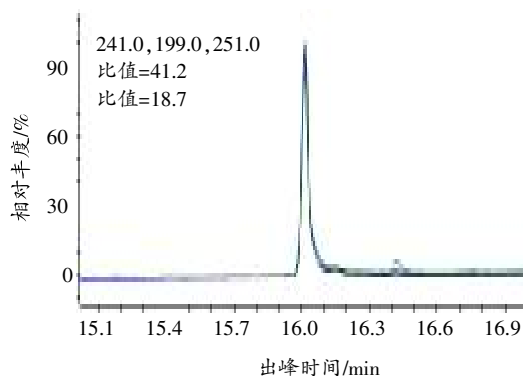


图 2 甲基异柳磷的离子色谱图

表 1 精密度试验结果

进样次数	精密度	进样次数	精密度
1	0.98	4	0.98
2	1.02	5	1.02
3	1.01	6	0.97

注:相对标准偏差为 2.26%。

表 2 甲基异柳磷的平均回收率及相对标准偏差

样品	添加量/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	平均回收率/%	RSD/%
苹果	0.2	88.6	3.70
	0.4	112.8	1.73
	0.8	96.7	1.98
梨	0.2	104.8	5.91
	0.4	92.8	4.90
	0.8	111.3	2.14

关化学品残留量的测定气相色谱-质谱法》(GB 23200.8—2016)进行检测。

4 参考文献

- [1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留量的测定气相色谱-质谱法:GB 23200.8—2016[S].北京:中国标准出版社,2016.
- [2] 丁建,周洪波,崔永亮,等.毒死蜱在猕猴桃上的残留动态研究[J].西南农业学报,2011,24(1):373-375.
- [3] 黄武平,宋洋.GC-MS 法测定食用农产品中农药残留及相关化学品残留[J].现代食品,2018(2):44-48.
- [4] 王金略.气质联用仪测定蔬菜中的甲基异柳磷农药残留[J].中国农业信息,2016(19):125.
- [5] 班秋丽,江露,汪善良.气相色谱法测定蔬菜中甲基异柳磷农药残留量不确定度分析[J].现代农业科技,2017(20):114-116.
- [6] 朱卫芳,汪滨,张建辉.蔬果中甲基异柳磷残留量检测方法研究[J].上海农业科技,2016(6):1001-1006.
- [7] 曹天亚,金鑫,冯正伟.“NY/T 761—2008”标准对参数甲基异柳磷检测适用性的探索[J].南方农业,2015,9(36):142-143.
- [8] 余霞奎,王晓娟.气相色谱法测定蔬菜水果中甲基异柳磷残留[J].安徽农学通报,2013,19(22):96-97.

4 参考文献

- [1] 张书良,潘明树.茶小绿叶蝉发生特点及其防治技术[J].安徽农学通报,2008(16):113-114.
- [2] 陈世凤.不同海拔茶小绿叶蝉的发生规律与综合防治[J].福建农业,2010(2):21.
- [3] 胡宗强.茶小绿叶蝉的综合防治技术[J].农家之友(理论版),2011(3):29.
- [4] 林松.生物制剂防治茶小绿叶蝉田间药效试[C]//中国腐植酸工业协会.第二届全国绿色环保农药新技术、新产品交流会论文集.厦门:中国腐植酸工业协会,2003:4.
- [5] 谢文革.静电喷雾器在茶小绿叶蝉防治中的减量化作用研究[J].现代农业科技,2015(7):126.
- [6] 石春华,陈银方,丁岳良,等.5 种药剂防治茶小绿叶蝉的效果[J].浙江农业科学,2016,57(12):2022-2023.