

气相色谱-质谱法测定蔬菜中有机磷农药的残留量

周雨萱

哈尔滨市大工司法鉴定科学技术研究所, 黑龙江哈尔滨, 150000;

摘要: 气相色谱-质谱法是蔬菜中有机磷农药的残留量检测的科学方法。本研究采用改良 QuEChERS 法结合超声辅助提取, 并通过分散固相萃取 (dSPE, PSA:C18=3:1) 净化样品, 有效降低了基质干扰。实验表明, 这种方法对于不同类型的有机磷农药残留回收率有非常显著的提升作用, 而优化色谱升温程序和 SIM 模式, 成功排除了干扰物, 这对于市售蔬菜中有机磷农药的快速准确检测有重要意义。

关键词: 气相色谱-质谱法; 蔬菜; 有机磷农药

Determination of Organophosphorus Pesticide Residues in Vegetables by Gas Chromatography-mass Spectrometry

Zhou Yuxuan Harbin

Harbin Dagong Judicial Appraisal Science and Technology Institute, Harbin, Heilongjiang Province, 150000;

Abstract: Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) is a scientific method for detecting the residual levels of organophosphorus pesticides in vegetables. In this study, we employed an improved QuEChERS method combined with ultrasonic-assisted extraction, and purified the samples through dispersive solid-phase extraction (dSPE, PSA:C18=3:1), effectively reducing matrix interference. The experiment demonstrated that this method significantly improved and optimized the recovery rate of different types of organophosphorus pesticide residues. By optimizing the chromatographic temperature program and SIM mode, we successfully eliminated interfering substances, which is of great significance for the rapid and accurate detection of organophosphorus pesticides in commercially available vegetables.

Keywords: Gas Chromatography-Mass Spectrometry; Vegetables; Organophosphorus Pesticides

DOI: 10.69979/3029-2808.25.11.082

引言

有机磷农药由于高效广谱而被广泛应用于蔬菜种植中, 但其残留量可能导致食物链累积, 对人体的末梢神经造成潜在威胁。气相色谱-质谱联用技术 (GC-MS) 兼具分离与鉴定能力, 已成为农药残留分析的主流手段。但蔬菜样品中有非常复杂的成分, 可能会出现离子化抑制或共洗脱现象, 影响定量准确性, 需要选择适当的方法优化测定流程, 力求达到更好的有机磷农药残留量检测效果。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 蔬菜样品采集与预处理

本实验选取代表性的市售蔬菜, 作为检测对象包含菠菜、甘蓝、番茄等涵盖不同的种类和种植环境, 以便保证结果的普适性。采样时, 遵从随机取样的原则, 每类蔬菜采集 3 份平行样本, 每份不少于 500g, 装入洁净

的聚乙烯密封袋, 保存在 4℃的环境中冷藏 24 小时内完成预处理。预处理的基本步骤有, 去除表面泥土、灰尘、腐烂部分以及非食用组织^[1]。用去离子水冲洗 3 次并沥干, 切碎至 0.5cm³ 的小块, 采用匀浆机匀浆至均质状态, 匀浆后的样品分为 2 等份, 一份用于直接提取, 另一份冷冻保存备用 (-20℃)。

1.1.2 有机磷农药标准品与试剂

选用敌敌畏、毒死蜱、甲基对硫磷、乐果、马拉硫磷、丙溴磷这 6 种常见有机磷农药标准品 (纯度≥98%), 各自经国家计量认证机构认证。实验试剂包括乙腈 (色谱纯)、无水硫酸镁 (分析纯)、氯化钠 (分析纯) 及 PSA 吸附剂 (40-60 目)。标准溶液配制的基本流程如下。①称取各标准品 10mg, 用乙腈溶解并定容至 10mL, 配制成 1000mg/L 母液。②进行梯度稀释, 稀释后的工件液浓度分别为 0.01mg/L、0.1mg/L、1mg/L、10mg/L, 保存在 4℃的避光区域^[2]。

1.1.3 实验仪器与设备 (气相色谱-质谱联用仪)

核心仪器选用岛津 GCMS-QP2010 SE 气相色谱-质谱

联用仪, 配备 DB-5MS 毛细管色谱柱 ($30\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$)。仪器的参数设置具体为进样口温度 250°C , 载气选择高纯度氮气, 流速设置为 1.0mL/min , 程序升温条件设置为初始温度 80°C 保持 2min , 以 $30^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 280°C , 保持 17min 。色谱部分采用电子轰击离子源, 扫描范围控制在 $50\sim 500\text{m/z}$, 溶剂延迟 3min 。辅助设备包含电子天平涡轮振荡器离心机和氮吹仪。仪器关键参数信息见表 1。

表 1 有机磷农药名称与定性离子对信息表

有机磷农药名称	定性离子对
敌敌畏	109、185、79
毒死蜱	197、314、97
甲基对硫磷	109、263、125
乐果	87、93、125、229
马拉硫磷	125、173、93
丙溴磷	268、296、338、373

1.2 样品前处理技术

1.2.1 提取方法选择

本实验采用改良 QuEChERS (快速、简便、廉价、有效、耐用、安全) 方法结合超声辅助提取, 以提升蔬菜样品中有机磷农药的提取效率。具体的操作步骤如下。

①称取匀浆后的蔬菜样品 5.00g , 精确到 0.01g , 在 50

mL 的聚丙烯离心管中加入 10mL 的色谱级乙腈, 进行涡旋振荡, 振荡时间 1min , 保证样品和溶剂充分混合。再将离心管放置在超声清洗仪中, 在 40kHz 频率下超声提取 15min , 在这个过程中每 5min 持续后, 暂停 1min , 防止溶液过热。超声结束后, 加入 1g 氯化钠和 4g 无水硫酸镁立即剧烈振荡 30s , 促进有机相与水相分离。随后, 以 $10000\text{r}/\text{min}$ 离心 5min , 取上层乙腈提取液 2mL 转移至洁净玻璃试管中^[3]。

1.2.2 净化步骤优化 (固相萃取、分散固相萃取等)

本实验对比了固相萃取与分散固相萃取两种净化方法的效能。其中固相萃取采用 C18 柱 ($500\text{mg}/3\text{mL}$), 依次用 3mL 甲醇和 3mL 水活化柱体后, 将 2mL 提取液以 $1\text{mL}/\text{min}$ 流速通过小柱, 再用 5mL 5% 甲醇-乙腈溶液洗脱, 收集洗脱液。分散固相萃取则向提取液中加入 150mg PSA 吸附剂和 50mg C18 吸附剂, 涡旋振荡 2min 后以 $12000\text{r}/\text{min}$ 离心 5min , 取上清液。结果表明, dSPE 法对叶绿素、有机酸的去除率达 92% 以上, 且操作时间较 SPE 缩短 60% 。进一步优化 dSPE 条件发现, 当 PSA:C18 质量比为 $3:1$ 时, 6 种目标农药的机制效应可从 -28% 降低到 -8% , 信噪比 (S/N) 提升 2.3 倍。净化效果对比如表 2 所示。

表 2 固相萃取与分散固相萃取净化效能对比表

参数信息	固相萃取 (SPE)	分散固相萃取 (dSPE)
净化材料	C18 柱 ($500\text{mg}/3\text{mL}$)	PSA(150mg)+C18(50mg)
操作步骤	活化→上样→洗脱 (5mL 5% 甲醇-乙腈)	涡旋振荡→离心 ($12000\text{r}/\text{min}$, 5min)
操作时间	约 25 分钟	约 10 分钟 (较 SPE 缩短 60%)
干扰物去除率	叶绿素: 82% 有机酸: 78%	叶绿素: $\geq 92\%$ 有机酸: $\geq 92\%$
基质效应 (ME)	未优化时: -25% 至 -30%	未优化时: -28% 至 -32% 优化后 (PSA:C18=3:1): -8% 至 -12%
信噪比 (S/N) 提升	基准值 (未优化 dSPE): $1.0 \times \text{SPE}$: $1.1 \times$	优化后 dSPE: $2.3 \times$ (较未优化)
溶液透光率 (600nm)	初始: 42% 净化后: 75%	初始: 42% 净化后: 91%
目标农药回收率 ($n=6$)	$85\% \sim 92\%$	$88\% \sim 95\%$

1.2.3 提取液浓缩与定容

净化后的提取液需浓缩至适宜的体积, 以便提高检测灵敏度。在具体操作中可将 2mL 净化液转移至 15mL 的玻璃离心管中, 置于 40°C 的氮吹仪上, 用浓度为 $1.5\text{ L}/\text{min}$ 氮气流速缓慢浓缩至近干 (约 0.5mL)。浓缩过程中, 每 10min 需要调整弹推针的位置, 防止局部过热。随后, 再利用 1mL 乙腈-甲苯混合溶液 ($9:1$, v/v) 复溶残渣, 涡旋振荡 1min 后转移至 2mL 色谱进样瓶中, 定容至 1.00mL 。

1.3 气相色谱-质谱分析条件

1.3.1 进样方式与进样量优化

采用不分流进样模式减少样品歧视效应, 进样口温度设定为 250°C 。载气流速设置为 $1.0\text{mL}/\text{min}$ 。载气为高纯度氮气。通过对比 $1\text{ }\mu\text{L}$ 、 $2\text{ }\mu\text{L}$ 、 $5\text{ }\mu\text{L}$ 进样量的色谱图发现, $1\text{ }\mu\text{L}$ 进样时所有目标农药的峰面积与浓度呈线性关系 ($R^2 \geq 0.999$), 且未出现柱过载现象。当进样量增加到 $5\text{ }\mu\text{L}$ 时, 毒死蜱的峰宽增加 32% , 导致与邻峰分离度 (Rs) 从 2.1 降至 1.3 。因此, 可选定 $1\text{ }\mu\text{L}$

作为最佳进样量^[4]。

1.3.2 质谱参数设置（离子源类型、扫描模式、质量范围等）

质谱检测选用电子轰击离子源，离子源温度设置为230°C，四极杆温度设置为150°C。扫描模式采用全扫描与选择离子检测结合的方式，其中全扫描模式的质量范围达到50~500m/z，用于定性分析，SIM模式针对各农药特征离子进行定量。碰撞能量则设置为70eV，以便获得稳定的碎片离子，溶剂延迟时间设定为3min，避免溶剂峰干扰^[5]。

2 实验结果

实验通过加标回收率、基质效应补偿和干扰物识别三项核心数据验证方法有效性。如表3所示，6种农药在0.01~10mg/L范围内线性关系良好。检出限（LOD）为0.001~0.005mg/kg，定量限（LOQ）为0.003~0.015mg/kg。加标回收率实验显示，基础层蔬菜样品（菠菜）中敌敌畏回收率为89.2%±3.1%，毒死蜱为91.5%±2.8%；提升层样品（甘蓝）中甲基对硫磷回收率达93.7%±2.5%，马拉硫磷为92.1%±3.0%。与未优化方法相比，优化后dSPE净化使基质效应（ME）从-28%~-35%显著改善至-8%~-12%，信噪比（S/N）提升2.3倍。

表3 优化方法性能指标信息表

农药名称	线性范围 (mg/L)	R ²	回收率 (%)	RSD (%)
敌敌畏	0.01~10	0.999	89.2±3.1	3.5
毒死蜱	0.01~10	0.993	91.5±2.8	3.1
甲基对硫磷	0.01~10	0.996	93.7±2.5	2.7

在干扰物识别中，全扫描模式发现毒死蜱保留时间(12.3min)附近存在绿原酸降解产物(m/z 314/197)，通过SIM模式定量可避免假阳性。实际样品检测显示，市售菠菜中乐果残留量为0.042mg/kg，甘蓝中丙溴磷为0.058mg/kg，均低于欧盟最大残留限量(MRL 0.1mg/kg)。

3 干扰因素识别与排除

3.1 基质效应评估与补偿

采用同位素内标法（氘代毒死蜱）与基质匹配标准曲线联合补偿，未补偿时毒死蜱ME为-28%，引入内标后偏差缩小至-10%，定量RSD从15.2%降至4.7%。

3.2 共流出物干扰识别

蔬菜中存在内源性物质与目标农药可能出现共洗脱现象，导致出现定量偏差或假阳性问题。本次实验通过全扫描模式与NIST质谱库检索识别潜在干扰物。在毒死蜱的保留时间(12.3min)附近，发现一种未知峰(m/z 314/197)，精确匹配确认为蔬菜中常见的绿原酸降解产物。

4 结束语

综合本文分析可知，通过优化气相色谱-质谱条件与前处理技术，构建了高灵敏度、抗干扰的蔬菜有机磷农药残留检测方法。实验证实，改良后的方法可有效去

除机制干扰，能够提升目标物的分离度和信噪比，回收率也相对稳定，适合于不同品种蔬菜有机磷农药残留量的筛查。

参考文献

- [1] 刘佳, 吴旭刚, 祝愿, 李俊, 周雪丽, 肖世宇. 农产品农药残留检测方法概述[J]. 现代食品, 2025, (13): 52-55+62.
- [2] 汪芳芳, 张洁茹, 李军. 农产品农药残留检测技术的研究进展[J]. 食品安全导刊, 2025, (18): 188-192.
- [3] 付美春, 王理梦思. 蔬菜水果农药残留检测技术及质量控制措施[J]. 农业科技创新, 2025, (18): 29-31.
- [4] 尹净. 气相色谱法测定草莓中有机磷农药残留[J]. 现代园艺, 2025, 48(10): 68-69+72.
- [5] 胡雨, 丁红梅, 陈丹丹, 等. 液相色谱质谱法检测蔬菜中6种有机磷农药残留[J]. 化学工程师, 2024, 38(07): 23-27.

作者简介：周雨萱，(1997.05.09)，女，蒙古族，籍贯（辽宁建平），本科，初级职称，研究方向：法医毒物单位信息：周雨萱、哈尔滨市大工司法鉴定科学技术研究所、黑龙江省哈尔滨市、150000。