

蔬菜汁中甲胺磷残留的测定研究

林夏楠 张 颖

仙游县食品药品检验检测中心 福建仙游 351200

【摘要】采用固相微萃取 (SPME) 对蔬菜汁中的甲胺磷进行前处理, 建立了气相色谱串联质谱检测蔬菜汁中的甲胺磷农药残留的方法。实验结果表明: 方法的线性相关系数为 0.9993。以 3 倍信噪比算出该方法检出限为 0.0030 $\mu\text{g/mL}$, 加标回收率在 98.3% ~ 107.9% 之间, 相对标准偏差 (RSD) 在 1.41% ~ 1.66% 之间。

【关键词】固相微萃取; 气相色谱-质谱; 甲胺磷

【中图分类号】R446

【文献标识码】A

【文章编号】1005-4596 (2023) 08-015-02

The Determination of Methamidophos Residues in Vegetable Juice

LINXIANAN ZHANGYING

Xianyou County Food and Drug Inspection and Testing Center, Xianyou, Fujian 351200, China

【Abstract】The solid phase microextraction (SPME) was utilized to the pretreatment of methamidophos in vegetable juice. The method for determination of methamidophos pesticide residue was set up by gas chromatography tandem mass spectrometry. The results showed that the linear curve of the standard curve was 0.9993. The detection limit of this method was 0.0030 $\mu\text{g/mL}$ ($S/N=3$), the standard addition recoveries were in the range 98.3% to 107.9%, and the relative standard deviation (RSD) were in the range 1.41% ~ 1.66%.

【Key words】SPME; GC-MS; Methamidophos

我国自 2008 年以来已经禁用甲胺磷, 但由于其优越的杀虫性能, 还有一些不法份子依然还在生产并使用中。气相色谱-质谱法 (GC-MS) 能一次性完成各种复杂的混合物质的检测以及分析, 是现如今一种拥有较多优点的首选分析方法^[1-2], 该分析方法结合了气相色谱法和质谱法的优点, 能够达到快速稳定检测与分析的作用^[3-5]。固相微萃取技术能够在浓度降到一定范围而富集我们所需的物质, 配合气相色谱-质谱检测使用, 大大提高了检测效率和检测质量^[6]。

1 实验仪器与材料

气相色谱质谱联用仪 (GCMS-QP2010Plus 日本岛津); PDMS 固相微萃取探针 (北京康林科技科技有限责任公司)。甲胺磷标准溶液 (阿拉丁试剂, 1 $\mu\text{g/mL}$ 、100 $\mu\text{g/mL}$); 正己烷 (阿拉丁试剂, A.R.)。

2 实验方法

2.1 试剂的配制及样品的前处理

以正己烷为溶剂, 将甲胺磷标准溶液 (100 $\mu\text{g/mL}$) 分别稀释成 0.0、2.0、4.0、 6.0 、8.0 $\mu\text{g/mL}$ 等不同浓度的溶液, 置于 4℃ 冰箱中, 备用。将蔬菜榨汁, 取清液部分, 置于高速离心机中, 以 10000 r/min, 离心时间 25 min, 取上清液, 加入等量的正己烷上下振荡使两种液体混合均匀, 静置 30 min, 用一次性无菌注射器吸取上层有机层, 过 0.45 μm 滤膜, 溶液置于 4℃ 冰箱中, 备用^[7-8]。

2.2 固相微萃取

准确量取 25.00 mL 各浓度的甲胺磷标准溶液于血清瓶中, 放入磁力搅拌子, 将血清瓶置于恒温磁力搅拌器中, 将活化后的固相微萃取探针伸入萃取小瓶中, 推出石英纤维 (PDMS) 于 35℃ 萃取 30 min。萃取完成后, 将萃取针插入气相色谱质谱联用仪进样口, 在 230℃ 下解析 3 min。

2.3 色谱质谱分析条件

GC 条件: 在 50℃ 保持 1 min; 从 50℃ 以 15℃/min 的速度上升至 150℃, 保持 0.8 min; 再以 30℃/min 的速度上升至 210℃ 保持 0.8 min。MS 条件: 接口温度: 250℃; 离子源温度: 200℃; 溶剂延迟: 3 min; 甲胺磷的质量扫描范围 (m/z) 确定为: 94、95、141 amu。

z) 确定为: 94、95、141 amu。

3 结果与分析

3.1 甲胺磷加标水样总离子流色谱图

在选择离子模式下, 甲胺磷的总离子流图如图 1 所示。由图可见: 该色谱图基线平滑, 出峰尖锐, 无拖尾现象, 甲胺磷出峰在 7.1 min, 响应值也满足测定要求, 这主要是因为选择了 SIM 模式, 减少了杂质和基质对目标物的干扰。

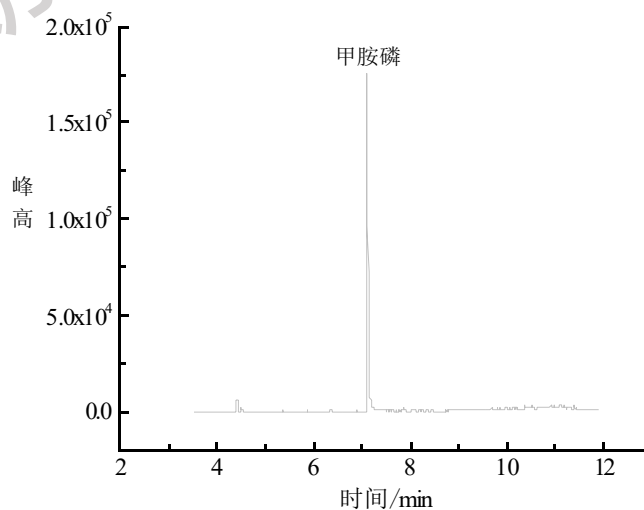


图 1: 甲胺磷加标水样总离子流色谱图

3.3 工作曲线的绘制

在最佳条件下, 对步骤 2.1 所配置的五种浓度的甲胺磷标准液进行检测, 以峰面积 (y) 对标准品浓度 (x) 作图, 绘制工作曲线, 结果列于表 1, 可以看出: 甲胺磷的色谱峰面积与其浓度之间线性关系良好, 线性系数为 0.9993, 以信噪比为 3:1 计算得出的检出限为 0.0030 $\mu\text{g/mL}$ 。

表 1: 线性关系方程、相关系数和检出限

样品名称	线性关系方程 $y=ax+b$	线性相关系数 (R)	线性范围 ($\mu\text{g/mL}$)	检出限 ($\mu\text{g/mL}$)
甲胺磷	$y=51600x-12.2$	0.9993	0-8	0.0030

3.4 加标回收率与方法精密度

在水样中分别添加浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 的甲胺磷标准溶液 1.00、2.00、3.00 mL，并定容至 100.00mL，进行测定分析，平行测定 5 次，结果如表 2 所示：加标回收率在 98.3%~107.9% 之间，精密度在 1.41%~1.66% 之间。可见，此方法精密度好，加标回收率高，能广泛的用于甲胺磷的检测。

表 2：甲胺磷加标平均回收率和精密度 (n=5)

名称	1 $\mu\text{g/mL}$ 的 甲胺磷标准 溶液加标量 /mL	加标后溶 液的浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	平均 回收率 /%	精密度 /%(RSD)
甲胺磷	1.00	0.01	107.9	1.66
	2.00	0.02	105.3	1.48
	3.00	0.03	98.3	1.41

3.5 样品分析

在农贸市场、超市、农户分别购置菠菜、大白菜、空心菜、胡萝卜、豌豆样品各一份，将样品按步骤 2.1 处理好，按照步骤 2.2-2.3 设置进行检测，实验结果表明：均未有甲胺磷残留检出。

4 结论

本试验建立了固相微萃取-气相色谱-质谱联用检测蔬菜汁中甲胺磷的方法，得到的工作曲线线性关系良好，方法的线性相关系数为 0.9993，检出限为 0.0030 $\mu\text{g/mL}$ ，加标回收率在 98.3%~107.9% 之间，精密度在 1.41%~1.66% 之间。结果表明：该检测方法便利、灵敏度高、检出限低、重现性好，有利于提高检测的效率与质量，在对甲胺磷分析检测中具有一定的参考意义和推广价值。

参考文献

[1] 张璇, 王娜娜, 马瑞莹, 郭景明, 常宏. 高效液相色谱-

质谱联用仪测定食用菌中甲胺磷、乙酰甲胺磷、甲拌磷及其衍生物等 5 种有机磷农药残留量 [J]. 农药科学与管理, 2022, 43(04):53-60.

[2] 金雅慧, 俞华芬, 李罗飞, 秦丽. 气相色谱法测定黄精中甲胺磷残留量的不确定度评定 [J]. 现代农药, 2022, 21(02):56-61.

[3] 谢友亮, 吴诗芬, 谢铭君. 正交试验法优选气相色谱法快速测定蔬菜水果中敌敌畏和乙酰甲胺磷残留量的净化条件 [J]. 海峡药学, 2020, 32(12):63-66.

[4] 季应明, 钱海娟, 林爱华. 气相色谱法测定果蔬类农产品中甲胺磷农药残留量的测量不确定度评定 [J]. 安徽农业科学, 2018, 46(24):157-159. DOI:10.13989/j.cnki.0517-6611.2018.24.051.

[5] 邓金兰. 茶叶中乙酰甲胺磷农药残留量的测定 [J]. 现代食品, 2018(07):105-107+110. DOI:10.16736/j.cnki.cn41-1434/ts.2018.07.035.

[6] 霍炜江, 郑思敏. 固相萃取-气质联用法测定苹果中甲胺磷、地虫磷、甲基对硫磷和对硫磷的残留量 [J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(09):3565-3570.

[7] 陈惠琴, 刘佳, 黄松, 戚平. 吸附脱水浸提-气相色谱法同时测定植物性食品中甲胺磷和乙酰甲胺磷的残留量 [J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(04):1268-1273. DOI:10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2017.04.035.

[8] 马红, 潘立刚, 李安, 张志勇. 气相色谱-质谱法测定水体中乙酰甲胺磷和甲胺磷残留量 [J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(02):481-485. DOI:10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2017.02.021.

(上接第 13 页)

and Society's Return to Normality in England: A Modelling Study of Impacts of Different Types of Naturally Acquired and Vaccine Induced Immunity [J]. SSRN Electronic Journal, 2021.

[2] Escobar-Agreda S, Silva-Valencia J, Rojas-Mezarina L, et al. Survival of health workers infected by SARS-CoV-2 in the context of vaccination against COVID-19 in Peru. 2021.

[3] Mayta-Tovalino F, Munive-Degregori A, Mendoza R, et al. Vacunagate Scandal and Its Possible Impact on the Vaccination Against COVID-19 of Health Professionals in Peru [J]. Journal of International Oral Health, 2021, 13(3):310-311.

[4] Khaleduzzaman H M, Mishu N J. Frequency of Side Effects after First Dose of Vaccination against COVID-19 Among

the People of Bangladesh [J]. European Journal of Medical and Health Sciences, 2021, 3(3):22-24.

[5] 石云, 王宁. 新型冠状病毒疫苗研发进展与挑战 [J]. 中华预防医学杂志 2020 年 54 卷 6 期, 614-619 页, MEDLINEISTICPKUCSCDCABP, 2020.

[6] 叶鹏凌, 王鸣. 关注新型冠状病毒疫苗上市后的热点问题 [J]. 疾病监测, 2021, 36(4):1-6.

[7] Rozbroj T, McCaffery K. The importance of addressing social inequalities and targeting the undecided to promote vaccination against COVID-19 [J]. 2021.

[8] 吴国伟, 邓霆, 张曼琪, 等. 新冠疫苗接种态度及其社会心理影响因素的调查 [J]. 中国临床心理学杂志 2021 年 29 卷 3 期, 622-625 页.

(上接第 14 页)

络阻塞, 从而导致肢体麻木疼痛, 若要治疗, 应采取活血化瘀、益气养阴、通络止痛等原则。而中药熏洗属于中医外治法, 可以通过温热刺激使药物成分经体表毛孔进入到脏腑静脉内, 从而达到治疗目的。本文中研究组使用的桂枝可以温经通脉, 细辛可以祛风散寒, 红花、川芎、赤芍、桃仁可以活血化瘀, 川牛膝可以补肝益肾, 当归和地龙可以疏经通络, 黄芪可以温阳益气, 诸药合用可以有效活血化瘀、益气养阴、通络止痛, 改善血液循环和神经传导功能, 缓解患者的临床症状^[3]。

综上, 临床应为糖尿病神经病变患者积极开展中药熏洗治

疗, 以进一步地改善患者的神经症状、功能及反射状况, 加快神经传导速度。

参考文献

[1] 胡燕燕. 温通散中药熏洗联合甲钴胺片治疗糖尿病合并周围神经病变的疗效研究 [J]. 基层医学论坛, 2021, 25(34):4988-4990.

[2] 万红, 符宇, 闫诏, 等. 中药熏洗辅助甲钴胺片治疗糖尿病周围神经病变临床研究 [J]. 新中医, 2021, 53(12):94-97.

[3] 郭静, 龚婷. 中药熏洗对糖尿病周围神经病变患者手部感觉功能的影响分析 [J]. 当代医学, 2020, 26(33):147-148.