

基质固相分散和气相色谱- 质谱法测定浓缩 苹果汁中 22 种有机氯农药和 15 种拟 除虫菊酯农药的残留量

胡小钟¹, 储晓刚², 余建新¹, 李 晶¹, 黄 鑫¹,
林雁飞¹, 王 鹏¹

(1. 湖北出入境检验检疫局 技术中心, 湖北 武汉 430022 2. 中国检验检疫科学研究院
食品安全研究所, 北京 100025)

摘 要: 建立了浓缩苹果汁样品中 22 种有机氯农药和 15 种拟除虫菊酯类农药的气相色谱- 质谱检测方法。采用基质固相分散技术进行样品前处理, 用气质联用仪在选择离子监测模式下进行快速定性定量分析, 以双柱法对定性结果进行确认。研究了一定浓度范围内农药峰面积与浓度的线性关系, 相关系数均好于 0.99。除六氯苯外其余 36 种农药的添加回收率在 70.4% ~ 108.3% 的范围内, 相对标准偏差在 2.1% ~ 24.9%。
关键词: 有机氯农药; 拟除虫菊酯类农药; 基质固相分散; 气相色谱- 质谱法; 双柱确证法; 浓缩苹果汁
中图分类号: O657.63; X592 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004- 4957(2004)05- 0038- 05

Determination of 22 Organochlorine and 15 Pyrethroid Pesticide Residues in Apple Juice by Matrix Solid-phase Dispersion and Gas Chromatography- Mass Spectrometry

HU Xiao_zhong¹, CHU Xiao_gang², YU Jian_xin¹, LI Jing, HUANG Xin¹, LIN Yan_fei¹, WANG Peng¹
(1. Technology Center, Hubei Entry- Exit Inspection and Quarantine Bureau, Wuhan 430022, China; 2. Food Safety
Institute, Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100025, China)

Abstract: A GC- MS method for the determination of 22 organochlorine pesticides and 15 pyrethroid pesticides residues in apple juice samples is established. The matrix solid-phase dispersion technique was used in the procedure of sample preparation. Rapid qualitative and quantitative analyses were carried out by gas chromatography- mass spectrometry under the selective-ion monitoring mode. Further confirmation of the pesticide identities was performed by the dual-column method. The linearity between peak areas and pesticide concentrations was studied, and the correlation coefficients were found to be better than 0.99. With the exception of hexachlorobenzene, the mean recoveries of all the analytes range from 70.4% to 108.3%, and their relative standard deviations are between 2.1% and 24.9%.

Key words: Organochlorine pesticides; Pyrethroid pesticides; Matrix solid-phase dispersion; Gas chromatography- mass spectrometry; Dual-column confirmation; Apple juice

自 20 世纪 60 年代发现有机氯农药高残留和污染环境以来, 这类农药已在世界大多数国家被禁止使用, 但它们化学性质极为稳定, 依然会通过食物途径对人类形成危害^[1]。作为有机氯农药的替代品之一, 拟除虫菊酯类农药在农业生产中得到了广泛应用, 这类农药虽然施用量较小、易生物降解、残留期较短, 但由于其对病菌、害虫、杂草等具有更强的杀伤作用, 因此对哺乳动物的伤害不容忽视。目前世界许多国家都对有机氯及拟除虫菊酯农药的最高残留限量作了严格的规定^[2]。

食品中有机氯及拟除虫菊酯农药的多残留检测方法始终是研究人员关注的热点领域^[3~7], 一般采用配有电子捕获检测器(ECD) 或质量选择检测器(MSD) 的毛细管气相色谱法进行检测。我们也曾采用大口径毛细管气相色谱法建立了油脂、果蔬中 20 种有机氯农药的多残留检测方法^[8], 并采用气相色谱- 质谱法建立了包括 9 种有机氯农药和 8 种拟除虫菊酯农药在内的 105 种农药的多残留检测

收稿日期: 2004- 02- 18; 修回日期: 2004- 06- 09

基金项目: 国家科技部“十五”攻关计划资助项目(2001BA804A11- 4)

作者简介: 胡小钟(1968-), 男, 湖北武汉人, 工程师

方法^[9], 均在进出口商品的检测工作中取得了满意的应用效果。

在本研究中我们采用 GC- MSD 在选择离子监测模式(SIM) 下建立了 22 种有机氯农药和 15 种拟除虫菊酯的同时检测方法, 除了采用化合物的色谱保留时间和特征离子比例进行定性之外, 还采用双柱确证法提高了定性结果的可靠性。在样品前处理方法上, 采用了基质固相分散技术(MSPD), 减少了有机溶剂使用量, 降低了化学分析对环境带来的污染, 同时还有效地避免了液液分配技术(LLE) 中可能遇到的乳化现象。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 公司 5973N 气相色谱- 质谱仪, 配 7683 自动进样器, DB- 5 MS, 30 m× 0. 25 mm i. d. × 0. 25 μm 膜厚作为检测用色谱柱, DB_1701, 30 m× 0. 32 mm i. d. × 0. 25 μm 膜厚作为双柱确证实验用的确证柱; Eyela CA_1200 冷却水循环抽气装置, Buchi R_134 旋转浓缩器; 硅藻土, Merck Extrelut^{ht}, 货号: 1. 15092. 1000; 全玻层析柱: 15 mm i. d. × 320 mm, 下具玻璃活塞。

丙酮、正己烷均为农残级试剂; 农药标准品分别购自农业部环境保护科研监测所、Sigma- Aldrich/ Riedel- deHaen 公司、北京陆桥公司, 用丙酮分别配制成 5 mg/ mL 贮备液, 临用时根据需要用丙酮稀释成适当含量的混合标准溶液。

1.2 样品制备

准确称取 5 g 浓缩苹果汁(商品) 样品于 250 mL 烧杯中, 加入等量蒸馏水充分混匀后, 再加入 20 g 硅藻土, 用玻棒将硅藻土和果汁充分搅匀。然后将硅藻土转至全玻层析柱中, 用一根软棒状物轻轻敲打柱身, 使硅藻土填充均匀。从柱顶加入 80 mL 正己烷进行淋洗, 流速控制在 5 mL/ min, 另以 40 mL 正己烷分 3 次回洗烧杯, 回洗液也加到柱上, 最后再从柱顶加入 40 mL 正己烷淋洗液, 所有流出液均收集于一个 250 mL 的浓缩瓶中。将浓缩瓶置于 40 ℃ 水浴中将收集液浓缩至近干, 最后用正己烷准确定容至 1 mL, 供气质联用仪检测。

1.3 气相色谱- 质谱测定

1.3.1 气相色谱条件 载气: 氦气(纯度 99. 999%); 进样口温度: 250 ℃, 脉冲无分流进样 1 μL; DB_5MS 的柱温程序: 初始温度 120 ℃, 保持 1 min, 以 8 ℃/ min 的速率, 升温至 280 ℃, 保持 6 min, 柱流速: 1 mL/ min。DB_1701 的柱温程序: 初始温度 60 ℃, 保持 1 min, 以 25 ℃/ min 的速率, 升温至 160 ℃, 再以 5 ℃/ min 的速率, 升温至 250 ℃, 最后以 10 ℃/ min 的速率, 升温至 300 ℃, 保持 10 min, 柱流速: 1. 5 mL/ min。

1.3.2 质谱条件 色谱- 质谱接口温度: 280 ℃; 离子源温度: 230 ℃; 四极杆温度 150 ℃; 离子化方式: EI; 电子能量: 70 eV; 质谱检测方式: 选择离子监测(SIM), 条件见表 1。

表 1 选择离子监测方式下的质谱条件参数
Table 1 Parameters for SIM acquisition of fragment ions

Segment	Time <i>t</i> _R /min	Ions <i>m/z</i>	Dwell time <i>t</i> /ms	Cycles / s
1	9. 00	181, 183, 214, 217, 219, 249, 285	10	4. 88
2	10. 50	109, 181, 202, 214, 217, 219, 237, 249, 264, 266, 268, 295	10	3. 28
3	11. 30	100, 109, 181, 217, 219, 237, 264, 266, 268, 272, 337	10	3. 57
4	13. 00	111, 139, 251, 261, 263, 293	20	4. 65
5	14. 50	176, 195, 210, 241, 246, 265, 318, 339	10	4. 88
6	15. 70	79, 176, 210, 246, 263, 318, 345, 380	10	4. 88
7	16. 35	111, 139, 165, 195, 199, 235, 237, 243, 251, 253, 263, 339, 345	10	3. 03
8	17. 40	123, 143, 165, 171, 199, 235, 237	10	5. 56
9	18. 55	123, 164, 166, 181, 182, 208, 227, 228, 265, 274, 349	10	3. 28
10	19. 30	111, 123, 159, 183, 229, 350, 356	10	5. 56
11	19. 90	141, 181, 197, 208	50	3. 77
12	20. 50	127, 163, 183, 184	50	3. 77
13	21. 70	107, 135, 163, 165, 199, 206, 209, 226, 376	10	4. 35
14	23. 50	125, 167, 181, 209, 225, 250, 281, 419	10	4. 88
15	25. 00	152, 181, 209, 253	50	3. 77

2 结果与讨论

2 1 基质固相分散样品前处理方法

基质固相分散(MSPD)是一种基于固相萃取(SPE)的样品前处理技术,与SPE技术一样可以避免液液分配中出现的乳化现象,减小有机溶剂用量,缩短分析时间,而且在操作上比SPE更简便。该技术最早用于动物组织样本中药物的提取和净化^[10],近年来在农药检测领域得到了大量应用,并已扩展到水果、蔬菜、果汁等植物性样本的农药多残留检测领域^[11]。MSPD技术常用较小的样品量(如0.5 g样品),为提高本方法的检出限,我们采用了较大的样品量,并研究了淋洗液种类、淋洗液体积及流速对回收效果的影响^[12],最终确定了适用于浓缩苹果汁样品的MSPD条件。图1为空白样品和37种农药标准样品的总离子流色谱图。

2 2 待测农药的确证

在已有农药标准品的情况下用GC-MSD在SIM方式下检测,根据农药的色谱保留时间和几个特征离子的丰度比可以得到比较可靠的定性结果^[13],但如果待测农药与干扰物质具有相同的色谱保留时间且具有相同的特征离子,那么就可能出现错误的定性结论,特别是在进行痕量水平的检测时更可能出现这个问题,因此需要有其他的定性手段来进行确证。

本文采用2种不同极性的色谱柱进行确证(即双柱确证法)是一种比较容易实现的手段。在本研究中我们以DB_5 MS(非极性柱,固定液为5%苯基-95%甲基聚硅氧烷)为检测柱,以DB_1701(弱极性柱,固定液为14%氰丙基苯基甲基聚硅氧烷)为确证柱,以色谱保留时间结合SIM方式下几个特征离子的丰度比进行确证,获得了较为可靠的定性结果。37种农药在两种色谱柱上的保留时间、特征离子及其丰度比列于表2。

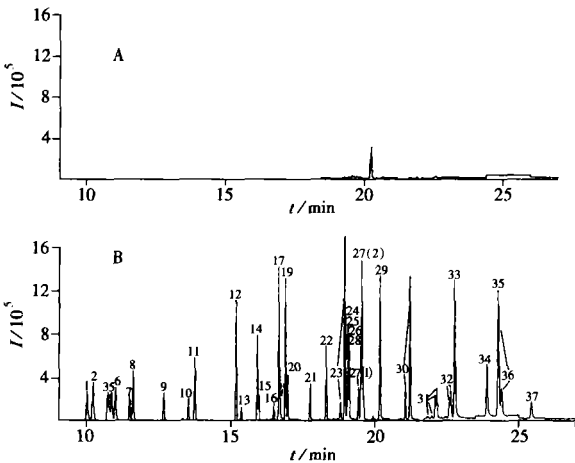


图1 空白样品(A)和1 mg/kg含量的37种农药(B)总离子流色谱图

Fig 1 Total ion chromatograms of a blank juice sample(A) and 1 mg/kg of 37 pesticides(B)
Column: DB_5 MS, 30 m× 0.25 mm ID× 0.25 μm; Oven temperature was programmed starting from 120 °C for 1 min, increasing by 8 °C/min to 280 °C, and isothermal for 6 min

表 2 待测农药的保留时间、定量离子、定性离子及其丰度比
Table 2 Retention time, quantifier ions and the qualifier/quantifier relative abundance ratio

No	Analyte	DB_5	DB_1701	Target ions <i>m/z</i>	Qualifier ions <i>m/z</i> (relative abundance / %)	
		<i>t_R</i> / min	<i>t_R</i> / min		Q1	Q2
1	HCH_α _{pha} (甲体六六六)	10.04	11.22	181(100)	219(96)	217(76)
2	Hexachlorobenzene(六氯苯)	10.24	9.94	284(100)	249(23)	214(12)
3	HCH_β _{eta} (乙体六六六)	10.75	14.99	219(100)	181(96)	217(80)
4	Pentachlorophenol(五氯酚)	10.81	11.60	266(100)	268(62)	264(62)
5	Lindane(林丹)	10.90	12.46	181(100)	219(94)	217(70)
6	Quintozene(五氯硝基苯)	11.02	11.62	237(100)	295(77)	249(73)
7	HCH_δ _{elta} (丁体六六六)	11.52	14.98	219(100)	181(96)	217(76)
8	Chlorothalonil(百菌清)	11.63	14.72	266(100)	264(77)	268(49)
9	Heptachlor(七氯)	12.68	13.07	272(100)	100(72)	237(33)
10	Aldrin(艾氏剂)	13.54	13.89	263(100)	261(64)	293(42)
11	Dicofol(三氯杀螨醇)	13.76	15.60	139(100)	111(30)	251(6)
12	2,4-DDE(邻对滴滴依)	15.19	16.78	246(100)	318(42)	176(21)
13	α-Endosulfan(硫丹 I)	15.37	13.07	241(100)	195(99)	265(71)
14	p,p'-DDE(对对_滴滴依)	15.94	17.90	246(100)	318(92)	176(28)
15	Dieldrin(狄氏剂)	15.99	18.36	79(100)	263(42)	345(15)
16	Endrin(异狄氏剂)	16.49	19.04	263(100)	243(42)	345(26)
17	Chlorobenzilate(乙酯杀螨醇)	16.69	20.12	251(100)	253(66)	139(54)
18	β-Endosulfan(硫丹 II)	16.71	20.74	195(100)	237(75)	339(43)
19	p,p'-DDD(对对_滴滴滴)	16.91	19.44	235(100)	237(65)	165(32)
20	o,p'-DDT(邻对_滴滴涕)	16.99	20.62	235(100)	237(64)	165(30)

(续表 2)

No	Analyte	DB_5	DB 1701	Target ions <i>m/z</i>	Qualifier ions <i>m/z</i> (relative abundance /%)	
		<i>t_R</i> /min	<i>t_R</i> /min		Q1	Q2
21	<i>p</i> -, <i>p</i> ' _DDT(对对 _滴滴涕)	17. 55	21. 16	235(100)	237(64)	165(29)
22	Bioresmethrin(生物苧呋菊酯)	18. 31	21. 47	123(100)	171(64)	143(36)
23	Teramethrin(胺菊酯)	18. 80	23. 63	164(100)	123(26)	165(12)
		18. 95	23. 83	164(100)	165(59)	123(28)
24	Bifenthrin(联苯菊酯)	18. 97	22. 57	181(100)	165(27)	166(23)
25	Methoxychlor(甲氧滴滴涕)	19. 07	23. 40	227(100)	228(17)	274(3)
26	Fenpropathion(甲氰菊酯)	19. 11	23. 81	181(100)	265(56)	208(39)
27	Phenothrin(苯醚菊酯)	19. 43	23. 19	183(81)	123(100)	350(6)
		19. 55	23. 37	183(68)	123(100)	350(6)
28	Tetradifon(三氯杀螨砒)	19. 52	24. 91	159(100)	356(72)	229(65)
29	Lambda _cyhalothrin(高效氯氟氰菊酯)	20. 19	25. 29	181(100)	197(87)	208(59)
			25. 66			
30	Pemethrin(氯菊酯)	21. 07	25. 63	183(100)	163(19)	184(15)
		21. 24	25. 93	183(100)	163(25)	184(15)
31	Cyfluthrin(氟氯氰菊酯)	21. 85	27. 44	163(100)	206(39)	199(30)
		21. 98	27. 67	163(100)	206(51)	199(39)
		22. 12	27. 72	163(100)	206(56)	226(56)
		22. 17	27. 84	163(100)	206(55)	226(42)
32	Cypermethrin(氯氰菊酯)	22. 59	28. 31	163(100)	165(65)	209(35)
		22. 66	28. 60	163(100)	165(65)	209(25)
33	Etofenprox(醚菊酯)	22. 79	27. 13	163(100)	135(11)	107(6)
34	Fenvalerate(氰戊菊酯)	23. 91	28. 80	167(100)	125(83)	225(56)
35	Esfenvalerate(S _ 氰戊菊酯)	24. 30	29. 11	167(100)	125(82)	225(55)
36	Taufluvinate(氟胺氰菊酯)	24. 31	28. 01	250(100)	181(62)	281(17)
		24. 44		250(100)	281(18)	281(16)
37	Deltamethrin(溴氰菊酯)	25. 48	30. 49	253(100)	181(82)	209(34)

2 3 方法的线性范围

准确配制含量分别为 0. 025、0. 05、0. 1、0. 5、1. 0、2. 0、5. 0、10. 0 mg/kg 的 37 种农药的混合标准, 为补偿基质效应, 提高定量的准确性, 所有的标准溶液均用空白样品提取液配制^[14, 15]。按前面所讨论的条件重复进行 6 次实验, 得出各种农药的含量对峰面积的校正曲线, 相关系数在 0. 985~0. 999 之间, 见表 3。

表 3 农药的线性范围、回归方程、回收率及精密度
Table 3 Linear range, regression equation, recoveries and precision

No*	Linear range	Regression	Spiking level	Recovery	RSD(<i>n</i> = 6)
	<i>w</i> / 10 ⁻⁶	(<i>n</i> = 6)	<i>w</i> / 10 ⁻⁶	<i>R</i> / % (<i>n</i> = 6)	<i>s</i> / %
1	0. 025~ 5. 0	$Y= (1. 48 X - 0. 47) \times 10^6$	0. 005~ 0. 1	77~ 92	4. 3~ 16. 1
2	0. 025~ 5. 0	$Y= (4. 66 X - 1. 44) \times 10^6$	0. 005~ 0. 1	31~ 44	14. 1~ 15. 4
3	0. 025~ 5. 0	$Y= (1. 27 X - 0. 41) \times 10^6$	0. 005~ 0. 1	90~ 100	4. 3~ 7. 7
4	0. 25~ 5. 0	$Y= (1. 22 X - 0. 59) \times 10^6$	0. 05~ 0. 1	84~ 100	7. 0~ 9. 4
5	0. 025~ 5. 0	$Y= (1. 24 X - 0. 41) \times 10^6$	0. 005~ 0. 1	92~ 95	2. 9~ 5. 3
6	0. 05~ 10. 0	$Y= (1. 63 X - 0. 63) \times 10^6$	0. 01~ 0. 2	71~ 78	3. 2~ 11. 1
7	0. 025~ 5. 0	$Y= (1. 02 X - 0. 39) \times 10^6$	0. 005~ 0. 1	84~ 100	3. 0~ 18. 7
8	0. 025~ 5. 0	$Y= (3. 43 X - 1. 66) \times 10^6$	0. 005~ 0. 1	88~ 96	5. 6~ 8. 7
9	0. 025~ 5. 0	$Y= (1. 46 X - 0. 60) \times 10^6$	0. 005~ 0. 1	77~ 80	3. 7~ 6. 8
10	0. 025~ 5. 0	$Y= (1. 22 X - 0. 13) \times 10^6$	0. 005~ 0. 1	73~ 79	3. 6~ 6. 0
11	0. 025~ 5. 0	$Y= (5. 20 X - 1. 67) \times 10^6$	0. 005~ 0. 1	90~ 96	3. 0~ 15. 3
12	0. 025~ 5. 0	$Y= (7. 31 X - 2. 36) \times 10^6$	0. 005~ 0. 1	80~ 93	2. 1~ 7. 1
13	0. 025~ 5. 0	$Y= (4. 23 X - 1. 28) \times 10^6$	0. 005~ 0. 1	90~ 104	3. 5~ 21. 6
14	0. 025~ 5. 0	$Y= (3. 66 X - 1. 13) \times 10^6$	0. 005~ 0. 1	77~ 92	2. 6~ 8. 9
15	0. 025~ 5. 0	$Y= (1. 45 X - 0. 33) \times 10^6$	0. 005~ 0. 1	86~ 107	11. 0~ 21. 4
16	0. 025~ 5. 0	$Y= (6. 11 X - 2. 12) \times 10^6$	0. 005~ 0. 1	90~ 95	2. 5~ 18. 1
17	0. 025~ 5. 0	$Y= (7. 31 X - 2. 92) \times 10^6$	0. 005~ 0. 1	91~ 95	2. 8~ 7. 7
18	0. 025~ 5. 0	$Y= (4. 66 X - 1. 34) \times 10^6$	0. 005~ 0. 1	92~ 108	3. 2~ 24. 9
19	0. 025~ 5. 0	$Y= (6. 42 X - 2. 12) \times 10^6$	0. 005~ 0. 1	86~ 95	2. 4~ 4. 7
20	0. 025~ 5. 0	$Y= (2. 52 X - 1. 19) \times 10^6$	0. 005~ 0. 1	79~ 107	2. 4~ 10. 1

(续表 3)

No*	Linear range $w/10^{-6}$	Regression ($n=6$)	Spiking level $w/10^{-6}$	Recovery $R/\% (n=6)$	RSD($n=6$) $s_r/\%$
21	0.025~5.0	$Y=(2.24X-1.21)\times10^6$	0.005~0.1	80~90	2.8~10.3
22	0.025~5.0	$Y=(3.92X-1.36)\times10^6$	0.005~0.1	71~98	3.8~8.1
23	0.025~5.0	$Y=(7.77X-2.66)\times10^6$	0.005~0.1	91~98	2.2~8.9
24	0.025~5.0	$Y=(1.24X-0.41)\times10^7$	0.005~0.1	71~88	4.2~19.9
25	0.025~5.0	$Y=(5.54X-2.75)\times10^6$	0.005~0.1	75~98	2.7~6.5
26	0.05~10.0	$Y=(4.18X-1.29)\times10^6$	0.01~0.2	72~97	3.3~9.3
27	0.025~5.0	$Y=(1.31X-0.48)\times10^7$	0.005~0.1	78~96	5.4~10.7
28	0.025~5.0	$Y=(2.20X-0.63)\times10^6$	0.005~0.1	90~100	5.6~8.2
29	0.05~10.0	$Y=(6.20X-2.21)\times10^6$	0.01~0.2	79~96	9.6~12.3
30	0.05~10.0	$Y=(1.43X-0.47)\times10^7$	0.01~0.2	78~91	2.3~9.4
31	0.025~5.0	$Y=(2.46X-0.86)\times10^6$	0.005~0.1	80~94	5.4~9.8
32	0.05~10.0	$Y=(3.52X-1.57)\times10^6$	0.01~0.2	71~89	5.3~17.1
33	0.025~5.0	$Y=(1.70X-0.54)\times10^7$	0.005~0.1	80~91	4.0~8.7
34	0.05~10.0	$Y=(2.63X-0.78)\times10^6$	0.01~0.2	80~82	2.9~24.6
35	0.05~10.0	$Y=(5.15X-1.66)\times10^6$	0.01~0.2	72~91	6.5~26.1
36	0.05~10.0	$Y=(9.53X-3.69)\times10^6$	0.01~0.2	70~79	4.3~12.1
37	0.5~10.0	$Y=(1.50X-0.55)\times10^6$	0.1~0.2	74~79	6.6~19.1

* The numbers are the same as those in Table 2

2.4 回收率和方法精密度

向空白样品中添加 $0.005\times10^{-6}(w)$ 、 $0.01\times10^{-6}(w)$ 、 $0.05\times10^{-6}(w)$ 、 $0.1\times10^{-6}(w)$ 、 $0.2\times10^{-6}(w)$ 等含量的农药标准品，经充分混匀后，根据前面确定的条件进行测定。在本实验条件下，每 mL 进样液由 5 g 样品经样品前处理得到，进样液中农药的含量应分别为 $0.025\times10^{-6}(w)$ 、 $0.05\times10^{-6}(w)$ 、 $0.25\times10^{-6}(w)$ 、 $0.5\times10^{-6}(w)$ 、 $1.0\times10^{-6}(w)$ ，实验所得平均回收率及相对标准偏差令人满意，结果见表 3。

3 结 论

采用气相色谱-质谱联用法建立了浓缩苹果汁中 37 种有机氯农药和拟除虫菊酯类农药的同时检测方法。以 MSPD 为样品前处理方法，提高了分析效率。采用不同极性的色谱柱进行双柱确证，增加了 GC-MSD SIM 模式下定性结果的可靠性。所建立的方法具有快速、准确的特点。

参考文献:

[1] 吴永宁. 现代食品安全科学[M]. 第一版. 北京: 化学工业出版社, 2003. 59- 62.

[2] 林维宣. 各国食品中农药兽药残留限量规定[M]. 第一版. 大连: 大连海事大学出版社, 2002. 21- 177.

[3] 许泓, 林安清, 古珑, 等. 果蔬中 107 种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] LING Y C, HUANG I P. Multi_residue matrix solid_phase dispersion method for the determination of six synthetic pyrethroids in vegetables followed by gas chromatography with electron capture detection[J]. J Chromatogr, A, 1995, 695: 75- 82.

[5] MUCCIO A D, BARBINI D A, GENERALI T, et al. Clean_up of aqueous acetone vegetable extracts by solid_matrix partition for pyrethroid residue determination by gas- chromatography- electron- capture detection[J]. J Chromatogr, A, 1997, 765: 39- 49.

[6] MUCCIO A D, GENERALI T, BARBINI D A, et al. Single_step separation of organochlorine pesticide residues from fatty materials by combined use of solid_matrix partition and C18 cartridges[J]. J Chromatogr, A, 1997, 765: 61- 68.

[7] COLUME A, CARDENAS S, GALLEGRO M, et al. Simplified method for the determination of chlorinated fungicides and insecticides in fruits by gas chromatography[J]. J Chromatogr, A, 2000, 882: 193- 203.

[8] 余建新, 胡小钟, 邵俊杰, 等. 大口径毛细气相色谱法测定油脂、果蔬中 20 种有机氯农药的残留量[J]. 色谱, 2000, 18(4): 346- 349.

[9] 胡小钟, 储晓刚, 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.

[10] BAKER S A, LONG A R, SHORT C R. Isolation of drug residues from tissues by solid phase dispersion[J]. J Chromatogr, A, 1989, 475: 353- 361.

[11] BAKER S A. Matrix solid_phase dispersion[J]. J Chromatogr, A, 2000, 885: 115- 127.

[12] HU X Z, CHU X G, YU J X, et al. Determination of multiclass pesticide residues in apple juice by gas chromatography- mass selective detection after extraction by matrix solid_phase dispersion[J]. AOAC Int, 2004, 87(4): 972- 985.

(下转第 47 页)

相对丰度比的相对偏差。对添加回收实验的样品计算了 4 种氟喹诺酮药物各自的两对子离子的相对丰度比见表 3。

3 结 论

实验结果表明本文建立的液相色谱- 质谱- 质谱方法具有特异性强, 样品前处理简单等特点, 监测离子选择合理, 可快速准确地测定成分复杂的烤鳗中 4 种常用氟喹诺酮药物残留量。定量下限为 10 μg/kg, 可满足目前各国对动物源食品中相关氟喹诺酮残留物的限量要求。

表 2 4 种氟喹诺酮药物的添加回收率和重复性实验
Table 2 Recovery and reproducibility of four fluoro-quinolones

Analyte	Spike level <i>w</i> / 10 ⁻⁹	Recovery	RSD(<i>n</i> = 10)
		<i>R</i> / %	<i>s</i> / %
Norfloxacin	10	99	3. 9
	20	84	4. 4
	50	82	5. 5
Ofloxacin	10	75	4. 5
	20	74	4. 3
	50	82	5. 9
Ciprofloxacin	10	105	5. 1
	20	86	4. 1
	50	86	3. 7
Enrofloxacin	10	110	4. 9
	20	93	4. 2
	50	99	3. 0

表 3 4 种氟喹诺酮药物的质谱碎片相对丰度比
Table 3 Ion ratios of four fluoro-quinolones analystes

Analyte (ion pair)	Ion ratio		
	Spike sample	Standard	Relative deviation of the ion ratio/ %
Norfloxacin(233/ 276)	0. 90	0. 81	11
Ofloxacin(261/ 318)	0. 61	0. 56	8. 9
Ciprofloxacin(245/ 288)	0. 71	0. 81	12
Enrofloxacin(245/ 316)	0. 20	0. 21	4. 8

参考文献:

[1] TURNIPSEED S B, LONG A R. 动物源性食品中药物残留分析方法[M]. 福建进口食品行业协会译. 天津: 天津科技翻译出版公司, 1999. 484.

[2] 李俊锁, 邱月明, 王 超. 兽药残留分析[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2002. 257- 275.

[3] YORKE J C, FROC P. Quantitation of nine quinolones in chicken tissues by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection[J]. J Chromatogr, A, 2000, 882: 63- 77.

[4] VYNCHT G V, JANOSI A, BORDIN G, *et al.* Multiresidues determination of (fluoro) quinolone antibiotics in swine kidney using liquid chromatography- tandem mass spectrometry[J]. J Chromatogr, A, 2002, 952: 121- 129.

[5] JOHNSTON L, MACKAY L, CROFT M. Detemination of quinolones and fluoroquinolones in fish tissue and seafood by high-performance liquid chromatography with eletrospray ionization tandem mass spectrometric detection[J]. J Chromatogr, A, 2002, 982: 97- 109.

[6] VOLMER D A, IDANSOORI B, LOCKE S J. Study of 4-quinolone antibiotics in biological samples by short-column liquid chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. Anal Chem, 1997, 69: 4143- 4155.

[7] 麦克拉弗蒂 F W. 质谱解析[M]. 第三版. 王光辉, 姜龙飞, 汪聪慧译. 北京: 化学工业出版社, 1987. 301.

[8] 陈耀祖, 涂亚平. 有机质谱原理及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 153.

(上接第 42 页)

[13] US Food and Drug Administration. Pesticide analytical manual[M] 3rd Edition, Washington D. C.: R. O. W. Sciences, Inc, 1994. 12- 76.

[14] ERNEY D R, POOLE C F. A study of single compound additives to minimize the matrix induced chromatographic response enhancement observed in the gas chromatography of pesticide residues[J]. High resolution chromatography, 1993, 16: 501- 503.

[15] FILLION J, HINDLE R, LACROIX M, *et al.* Multiresidue determination of pesticides in fruit and vegetables by gas chromatography- mass- selective detection and liquid chromatography with fluorescence detection[J]. AOAC Int, 1995, 78: 1252- 1266.