

· 专论与综述 ·

色谱、光谱及联用技术在多农药残留检测中的应用

康长安^{1,2}, 何娟¹, 杨柳¹, 高会云¹, 刘德仓¹, 卢奎¹

(1. 河南工业大学化学化工学院, 河南 郑州 450052; 2 江西省疾病预防控制中心, 江西 南昌 330029)

摘要:介绍了国内外多农药残留检测的发展状况, 综述了色谱法、光谱法、色谱-质谱联用技术、色谱-光谱联用法、多维气相色谱技术的特点及在多农药残留检测中的应用, 指出多农药残留检测在今后的农药残留检测中将占据主导地位。

关键词:多农药残留; 检测; 色谱法; 光谱法; 质谱法; 联用技术

中图分类号: O657 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-2009(2007)04-0009-06

Applications of Chromatographic, Spectrometric and Coupling Techniques in Determination of Multi-residues

KANG Chang-an^{1,2}, HE Juan¹, YANG Liu¹, GAO Hui-yun¹, LIU De-cang¹, LU Kui¹

(1. Henan University of Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhengzhou, Henan 450052, China; 2 Disease Prevention and Control Center of Jiangxi Province, Nanchang, Jiangxi 330029, China)

Abstract: The development of analytic methods for pesticide residues determination at home and abroad was introduced. The application methods of chromatography, spectrometry, chromatography coupled with mass spectrometry coupled with mass and multi-dimensional gas chromatography technique were reviewed. The multi-residues determination will be in leading position of the pesticide detection.

Key words: Multi-residues of pesticides; Determination; Chromatography; Spectrometry; Mass spectrometry; Coupled techniques

自 20 世纪中期以来, 各种新农药相继被合成和发现, 应用于农业生产的农药越来越多。传统的农药残留分析方法大多用于检测某一类农药的单一成分, 面对日益复杂的农产品, 已不能满足其农残检测要求^[1-2]。多农药残留分析方法 (Multi-Residue Analysis Method) 分为两类: 一类是选择性多残留分析 (Selective Multi-Residue Analysis Method), 用于分析同一类农药中的不同成分; 另一类是多类多残留分析 (Multi-class, Multi-Residue Analysis Method), 用于分析不同种类农药中的不同成分。色谱技术因其高分离效能, 是多农药残留分析的主要方法; 色谱-质谱联用技术因其能同时定性和定量分析及质谱检测器的通用性, 而广泛应用于不同种类、不同成分的多农药残留检测; 光谱技术具有分析快速简单的特点, 近年来也被用于多农药残留检测; 在色谱-光谱联用仪器出现后, 研究者开始尝试用色谱-光谱联用技术检测多农药残留。

1 多农药残留检测的发展

1.1 我国多农药残留检测的主要国标

我国的农药残留分析技术始于 20 世纪 50 年代, 多残留分析方法的研究和利用则始于 20 世纪 90 年代初, 此后相继推出了一系列国家标准。初期多为同种农药不同成分的多残留分析, 如 GB 5009-161-2003, 用于测定动物性食品中有机磷农药多组分残留量; GB 5009-163-2003, 采用高效液相色谱法测定动物性食品中氨基甲酸酯类农药多组分残留。同时, 我国还制定了不同种类多组分农药残留检测国标, 如 GB/T 17331-1998、GB/T 17332-1998、GB 5009-145-2003、GB 5009-

收稿日期: 2006-10-31; 修订日期: 2007-06-18

基金项目: 河南省重大科技攻关计划基金资助项目 (0422031200-03)

作者简介: 康长安 (1981—), 男, 江西吉安人, 硕士, 从事食品检测工作。

146 - 2003,用于食品中有机磷、氨基甲酸酯两类农药及有机氯、拟除虫菊酯两类农药的多残留同时检测。

2005年 2 月 4 日,国家质量监督检验检疫总局和国家标准化管理委员会发布了 GB/T 19648 - 2005和 GB/T 19649 - 2005,并于 2005年 8 月 1 日实施。这两个国标均采用色谱 - 质谱联用仪,实现了有机磷、有机氯、氨基甲酸酯、拟除虫菊酯 4 大类农药残留的同时检测,为目前我国最新的多农药残留检测国家标准^[3-4]。由于色谱技术只适用于实验室检测,在制定多农药残留色谱检测方法的同时,利用生物技术研制的速测法也得到了重视。如 GB/T 5009.199 - 2003 中的速测卡法(纸片法)和酶抑制率法(分光光度法),可用于快速检测蔬菜中有机磷和氨基甲酸酯两类农药高剂量残留,是农药残留现场检测的主要方法,也是色谱检测方法的重要补充^[5]。

1.2 国外多农药残留检测技术

多农药残留系统检测方法已成为欧、美等发达国家官方实验室的日常检测技术。加州是美国主要农产品生产基地,其农残检测技术先进,加州食品农业部所属的分析化学中心开发的多农药残留快速扫描方法,适用于新鲜蔬菜、水果(高水分、低脂肪类)样品中 4 大类(有机磷、有机氯、拟除虫菊酯、氨基甲酸酯) 200 多种未知农药残留的快速测定;美国食品药品监督管理局(FDA)农药分析手册(PAM)中的多残留分析方法可同时检测 300 多种农药;英国中央科学实验室(CSL)建立了 104 种农药残留量同时检测的方法;德国科学研究协会建立了 320 种农药残留的多残留检测方法。

随着我国经济的不断发展,各科研和检测单位仪器配置和其他实验条件都得到了很大改善,多残留检测技术也得到了快速发展,与发达国家的差距在不断缩小。我国 1997 年由农业部环保所、农业环境监测总站(天津)引进了加州食品农业部的 MRSM 法,并在 9 种蔬菜、水果上进行了 60 种 4 类农药的添加回收率测定。到 2005 年,我国已发布了 400 多种农药同时快速筛选检测的国家标准^[3-4]。

2 多农药残留检测技术

2.1 色谱法

色谱检测方法所得到的数据精确性和准确性

较高,而样品前处理较繁琐,目前正在向省时、省力、廉价、环境友好、微型化及自动化方向发展。

2.1.1 薄层色谱法(TLC)

薄层色谱法是以固体吸附剂(如硅胶、氧化铝等)为担体,有机溶剂为流动相的分配型层析分离分析方法,不需要特殊设备和试剂,方法简单、快速、直观、灵活,但灵敏度不高。开始主要用于单个农药的分析,二维薄层色谱的出现才使其在多农药残留检测中得到应用,可提高多组物质的分离效果^[6]。近年来,薄层色谱法与酶抑制法被结合应用于有机磷农药和氨基甲酸酯农药的检测,方法灵敏度高,能检测出显色法无法或不易检出的某些农药^[7]。

2.1.2 气相色谱法(GC)

气相色谱法是一种传统的多农药残留分析方法,通过配置不同的高性能检测器,能使大部分能气化的农药达到很高的灵敏度。配置 FPD 或 NPD 检测器,可用于有机磷农药的扫描检测;配置 ECD 检测器,可用于有机氯、拟除虫菊酯农药的扫描检测;一些不分解的氨基甲酸酯类农药可用 FID 或 NPD 检测器检测。大体积进样技术(LVI)使气相色谱在多农药残留检测中的应用更加广泛。LVI 的工作原理是进样器的起始温度为样品中溶剂的沸点,大体积样品进样后溶剂气化,载气将溶剂吹扫出分流排空阀,然后升温气化溶质,增大进样口压力,使溶质组分进入色谱柱进行分析,这样可将大量溶剂在进入色谱柱之前排出系统,特别适合溶剂沸点低而检测物质沸点高的体系测定。毛细管气相色谱的进样体积一般为 1 μ L ~ 2 μ L,采用 LVI 技术进样体积最多可达 1 000 μ L,浓缩富集后,检测器的灵敏度可提高数十倍。LVI 技术要求分析物从溶剂中无损失分离,所以选择的溶剂沸点应低于大部分需分析的化合物,即溶剂与分析物的沸点相差越大越好^[8-9]。

大口径毛细管石英柱自 1983 年美国惠普公司首先提出代替填充柱以来,其研究与应用在国内外进展很快。这种液膜厚、内径粗的毛细管柱既有填充柱的容量,又不会因担体而引起吸附或催化活化等现象,适用于药物及农药等极性化合物的分析,在有机磷农药残留检测中的应用尤为广泛^[10]。

沸点太高或热稳定性差的农药不适于用气相色谱法分析,而早期的小分子量农药一般毒性都较大,残留时间长。现在不少国家都以法规形式制定

了 5 a~10 a 减少 50% 化学农药用量的目标, 与此同时, 生物农药发展迅速, 应用范围越来越广泛, 这些大分子量的农药一般都不能用气相色谱法分析。

2.1.3 高效液相色谱法 (HPLC)

高效液相色谱法发展于 20 世纪 70 年代, 适用于高沸点、热稳定性差、相对分子质量大的农药分析, 如部分有机磷农药和绝大部分氨基甲酸酯类农药^[11]。2002 年, Rosales-Conrado N 等用毛细管高效液相色谱法分析了土壤中多种除草剂残留, 应用毛细管提高了检测灵敏度, 减少了有机溶剂用量, 并可通过调节柱箱温度来改善分离状况^[12]。

除质谱检测器外, 与高效液相色谱联用的主要有紫外和荧光检测器, 只能检测对紫外有吸收及本身或衍生后能发射荧光的农药。因此, 在今后的多农药残留检测中, 液相色谱-质谱联用技术将占据重要地位, 高毒小分子化学农药的退出和生物农药的兴起将使其应用更加广泛。

2.1.4 超临界流体色谱法 (SFC)

农残分析工作者在分析时都希望尽量减少有毒和价格昂贵的有机溶剂的用量, 以及方法能用于多种基质中多农药残留的检测, 超临界流体色谱法正好满足其要求。CO₂ 是常用的超临界流体, 当在 CO₂ 中加入少量甲醇或乙酸乙酯调节萃取溶剂的极性后, 对绝大多数农药都能达到很好的萃取效率, 且萃取液基质影响小, 萃取过程不会引起农药的热分解^[13]。

超临界流体色谱可与各种气相、液相色谱检测器匹配, 还可与红外、质谱联用。它可通过调节压力、温度、流动相等来达到最佳色谱条件, 是气相色谱和液相色谱优点的综合体, 但尚未广泛用于多农药残留检测。

2.2 光谱法

与色谱法相比, 光谱技术在农药残留检测中尚有很大的应用潜力。在国外, 光谱技术在农药生产企业特别是在线质量监测中的应用比较广泛, 主要是因其具有快速、简便, 可直接测量固体、液体及气体样品的特点。目前用于农药残留检测的光谱技术主要有傅立叶转换红外光谱法及拉曼光谱法、荧光光谱法和紫外分光光度法^[14]。

2.2.1 红外光谱法

光谱技术对样品前处理要求低, 对环境污染小, 分析速度快。日本 Ishizawa 小组报道的 ATR-FTIR 技术直接测定蔬菜叶面上残留的百菌清等杀

菌剂的结果, 使光谱技术在农药残留检测中的应用引起了广泛关注。李文秀等研究了用中红外衰减全反射光谱直接测定蔬菜中的高残留农药敌百虫和敌敌畏, 结果表明在中红外波段, 蔬菜叶的色素几乎没有吸收, 不影响农药残留组分的测定, 为实现蔬菜的农药残留直接快速检测提出了一种可行的方法^[15]。ATR-FTIR 法也被用于检测蔬菜叶面残留的氯氰菊酯, 徐琳等对比了常见红外吸收光谱法与 ATR 法的检出限, 前者为 0.015 mg, 后者为 0.01 mg, 且样品不需预处理, 方法快速简便^[16]。

2.2.2 荧光光谱法

荧光强度与被测物质的吸光能力及荧光效率有关。农药在紫外光照射下能发射出荧光, 荧光谱只有一个峰带, 并且不同荧光物质由于分子结构和能量分布的差异各自显现出不同的荧光光谱。因此, 可用荧光强度表征其浓度, 用荧光光谱差异鉴别其种类。王玉田等利用三维荧光技术, 对西维因、灭多威、苯菌灵等 3 种常用氨基甲酸酯类农药的荧光特性进行了研究, 证明了三维荧光光谱法检测农药残留的可行性^[17], 并用自制的仪器测定了西维因和克百威两种农药。荧光光谱法的灵敏度高, 但其在实际样品检测中的应用还有待于进一步研究, 如样品基质对检测的影响等^[18-21]。

2.2.3 紫外光谱法

紫外光谱法也可用于农药残留检测。嵇正平等建立了光度法快速测定土壤中呋喃丹的方法, 利用呋喃丹在碱性条件下发生水解生成酚类物质, 再用 4-氨基安替比林萃取光度法^[22]测定, 方法线性良好, 回收率为 97%~102%^[23]。

2.3 色谱-质谱联用技术

在农药残留检测过程中, 本底干扰不容忽视, 特别是在残留浓度很低的情况下, 仅依靠保留时间定性很困难, 必须有质谱数据即化合物结构信息, 才能准确判断。欧盟和美国要求农残的确认必须有质谱数据。色谱-质谱联用技术既发挥了色谱的高分离能力, 又发挥了质谱的高鉴别能力, 在多农药残留检测中的应用越来越广泛。

2.3.1 气相色谱-质谱联用技术 (GC-MS)

GC-MS 技术的发展历经半个多世纪, 是发展成熟且应用广泛的分离分析技术。20 世纪 80 年代, 毛细管气相色谱的广泛使用、真空泵性能的提高及大抽速涡轮分子泵的出现, 保证了质谱仪所需要的真空; 低流失交链键合色谱柱的发展降低了质

谱的背景干扰;大抽速涡轮分子泵及差动抽气方式使允许进入质谱仪的载气流量提高到 $15 \text{ mL/min}^{[24]}$;LV 技术和宽口径毛细管柱在气质联用仪上的应用使仪器灵敏度和使用范围都得到改善^[8-9]。目前低分辨色谱-质谱联用仪器主要是四极杆质谱和离子阱质谱,高分辨仪器主要是飞行时间质谱和扇形场质谱,串联式质谱仪器主要是三重四极质谱。

GC-MS 技术具有对样品中不同种类的上百种农药残留同时快速扫描、定性、定量的优势,在农残检测中尤其重要^[25]。用于多农药残留分析的多为单四极杆质谱,串联质谱也有应用。近年来,美国有报道探讨了果蔬中多农药残留的 GC-MS 分析法,通过不断改进样品前处理方法,使其在多农药残留检测中的应用越来越成熟^[26-28]。随着我国对食品安全的重视,GC-MS 在农药残留检测中的应用也得到了迅速发展^[29]。许泓等建立了果蔬中 107 种农药残留的 GC-MS 检测方法^[30];胡小钟等用气质联用仪实现了 22 种有机氯和拟除虫菊酯农药的同时检测^[31];张伟国等以凝胶渗透色谱处理样品,气相色谱-离子阱质谱测定大米中 107 种农药残留,大部分农药回收率为 70%~110%,RSD < 20%^[32]。

GC-MS 法一般只用作确认手段,而不是分析手段。如美国加州的 MRSM 法,采用 FPD、ECD 定量,以气质联用仪确证。目前国内外还没有广泛认可的农残 GC-MS 检测方法,虽有部分研究机构采用该法同时检测了上百种农残,但均未在日常检测工作中应用。

2.3.2 液相色谱-质谱联用技术(LC-MS)

LC-MS 的关键技术是高压液相操作的液相与高真空工作的质谱的匹配,即接口技术,目前主要有电喷雾离子化(ESI)和大气压化学离子化(APCI)技术。在多农药残留分析中,LC-MS 技术使用最多的是四极质量分析器^[33-34]。在分析生物大分子时,一些高分辨率质谱和串联质谱被采用,如三重串联四极质谱仪、四极离子阱质谱仪、飞行时间质谱仪,以及四极质谱仪与飞行时间质谱仪串联的质谱仪^[24]。

LC-MS 技术将应用范围极广的液相色谱分离方法与灵敏、专属、能提供分子量和结构信息的质谱法相结合,已成为农药残留分析实验室的必备检测手段。早期氨基甲酸酯类农药一般柱后衍生

后以荧光检测器检测,但化合物难以确证,LC-MS 技术使问题得以解决^[35]。由于质谱仪的通用性,LC-MS 在多种类多成分的多农药残留检测中的应用越来越广泛,如新鲜水果、蔬菜中多农药残留的检测^[36-37]和环境样品中多农药残留的分析^[38]。

2.4 色谱-光谱联用法

原子发射检测器能检测出从气相色谱流出的任何化合物,特别是杂原子,如 N、P、S、Cl、Br、F 等元素,它们都是农药组分中的主要元素。因此,气相色谱-原子发射光谱联用技术(GC-AES)被成功应用于食品、水、土壤等样品中多农药残留的检测^[39]。

Stan 等用溶剂吹扫模式大体积进样 GC-AES 法研究了 385 种农药,其中 277 种含 N,181 种含 Cl,146 种含 S,100 种含 P,29 种含 F,14 种含 Br,3 种含 I,1 种含 Si,通过检测 N、P、O、S、F、Cl、Br 等 7 种元素,得到了 385 种农药在不同元素检测下的检测限,适用于植物性食品中质量浓度高于 0.01 mg/L 时农药残留的快速扫描与监测^[40]。Svein 等用 GC-AES 法测定了生物样品中的 DDT 及其代谢产物,在 479 nm (Cl 原子)处,DDT、DDD、DDE 质量比为 20 ng/g 时 S/N 达到 10,与 GC-ECD 的检测结果基本一致^[41]。Jiménez 等比较了 GC-AES 和 GC-MS 两种方法对蜂蜜中杀虫脒和毒死蜱的检测结果,以杀虫脒标准品试验了两种仪器的检测限,当 S/N 为 3 时,GC-AES 在 174 nm (N 原子)处的检测限为 $50 \mu\text{g/L}$,在 479 nm (Cl 原子)处的检测限为 $350 \mu\text{g/L}$,灵敏度均比在 193 nm (C 原子)处的检测限 $1 \mu\text{g/L}$ 低;GC-MS 用 E 源时,在全扫描模式下检测限为 $1000 \mu\text{g/L}$,在选择离子模式下检测限为 $20 \mu\text{g/L}$,用 NC 源时检测限则能达到 $1 \mu\text{g/L}$ ^[42]。Campillo 等用固相微萃取 GC-AES 法测定了蜂蜜中杀虫脒、乐果、艾氏剂、异氏剂、DDE、DDD、DDT 等 16 种农药,检测限在 $0.02 \text{ ng/g} \sim 10 \text{ ng/g}$ 之间^[43]。Vias 等用 GC-AES 法同时测定了废水中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯 3 类 14 种农药残留,方法回收率在 $76.0\% \sim 113\%$ 之间^[44]。

制约 GC-AES 在农药残留检测中应用的一个主要因素是,与其他选择性检测器如 NPD、ECD 等相比,其灵敏度相对较低。随着原子发射光谱检测仪灵敏度的提高,GC-AES 在多农药残留检测中的应用将更加广泛。

由于化合物的红外谱图与质谱图一样,可以建立标准谱库对未知化合物确证,1970年起,气相色谱-红外光谱联用技术在复杂环境样品检测中的应用引起了人们的关注。GC-R-MS商品化仪器的面世,使得在同一仪器上同时得到样品的光谱和质谱信息成为可能。1996年, Kevin 等用 MDGC-R-MS测定了水、土壤中有机污染物的残留,检测出土壤提取液中含有 42 种农药及其他有机污染物,其中包括甲拌磷、DDD 异构体和 DDT 的两个代谢产物。试验以 HP 的一个约含 5 100 张标准红外谱图的谱库和两个各含 41 000 张和 71 000 张标准质谱图的谱库确证各个组分,结果表明各组分都能得到满意的分离和确证。随着分析仪器硬件和软件的发展,MDGC-R-MS 将能更快地提供更多、更准确的信息,其应用领域也将越来越广泛^[45]。

2.5 多维气相色谱技术

多农药残留分析一般都是基质比较复杂的食品或环境样品中低浓度组分的检测,GC-MS法在提取离子模式下能很好地排除基底干扰,但当样品中农药组分增多,且农药组分结构非常相近时,各农药组分的特征离子无法选出,即使有特征离子,但有限的特征离子的丰度及质量数可能并不适于定性定量分析。在一维气相色谱中,为了降低基底对待测组分的干扰,对样品前处理要求严格,而全二维气相色谱则能有效地解决此问题^[46]。

多维气相色谱最早出现在石油工业的原油分析^[47]、环境污染物和天然精油等复杂分析中^[48-50]。Dall'üge 等用全二维气相色谱-飞行时间质谱分析了食品萃取液中的农药残留,以乙酸乙酯为萃取溶剂,溶剂吹扫模式大体积进样 10 μL ,试验发现以 1 μL 不分流进样时,农药毒虫畏无法检出,而大体积进样则能检出。另外,在一维气相色谱-飞行时间质谱上,由于有些组分在一维柱上的保留时间几乎一样,58 种农药中有 4 种无法确证,2 种匹配度很低,还有 5 种农药与基质组分或其他农药组分重叠而无法检出,二维色谱则能使这些农药组分得到进一步的分离,从而得到很好的确证^[51]。目前多维气相色谱技术在多农药残留检测中还未得到广泛的应用,但随着各国对农药残留限量要求的提高,其强大的分离效能及准确的确证功能将会得到体现。

3 多农药残留检测的发展趋势

随着新型农药的不断出现,需要检测的农药种类越来越多。1991 年欧盟允许使用的农药约 834 种,目前批准使用的约 340 种,并且已对 133 种农药设定了 17 000 个限量。目前日本的注册农药约 350 种,已有 229 种被列入法规,在今后几年还会陆续有 200 多种农药加入,需要检测的样品品种也不断增加。虽然一些高残留、高毒性的农药被禁止在作物上使用,但在实际农业生产中可能会有滥用的现象,所以这些被禁用农药也须纳入多残留检测方法之内。以上种种都要求农药残留检测方法必须适用于大多数种类样品,方法所包含的农药数量应尽量多,要求仪器工作站能快速处理大量数据。因此,多农药残留检测在今后的农药残留检测中将占据主导地位。

[参考文献]

- [1] 孟紫强. 环境毒理学 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2000.
- [2] 农业部农药检定所. 农药残留实用检测方法手册 [M]. 北京: 中国农业出版社, 1995.
- [3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 19648-2005 水果和蔬菜中 446 种农药多残留测定方法气相色谱-质谱和液相色谱-串联质谱法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [4] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 19649-2005 粮谷中 405 种农药多残留测定方法气相色谱-质谱和液相色谱-串联质谱法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [5] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.199-2003 蔬菜中有机磷和氨基甲酸酯类农药残留量的快速检测 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [6] TUZMSKIT, SOCZEWSKIE. Correlation of retention parameters of pesticides in normal and reversed-phase systems and their utilization for the separation of a mixture of 14 triazines and urea herbicides by means of two-dimensional thin-layer chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2002, 961: 277-283.
- [7] 赵建庄, 范志金, 安健, 等. 薄层层析-酶抑制法检测有机磷和氨基甲酸酯类杀虫药剂 [J]. 四川师范大学学报 (自然科学版), 2001, 24(5): 496-498.
- [8] 王建华, 张艺兵, 储晓刚, 等. 大体积进样气质联用法测定浓缩果蔬汁中农药的残留量 [J]. 分析测试学报, 2006, 25(2): 29-34.
- [9] BELTRAN J, LÓPEZ F J, FORCADA M, et al. Microextraction procedures combined with large volume injection in capillary gas chromatography for the determination of pesticide residues in environmental aqueous samples [J]. Analytica Chimica Acta

- ta, 1997, 356: 125 - 133.
- [10] 刘慧敏, 李振良, 马克江. 大口径毛细管 GC 与 GC/MS 测定 50% 辛 - 氟乳油 [J]. 农药, 1997, 36 (10): 33 - 35.
- [11] YANG S S, GOLDSMITH A I, SMETENA I Recent advances in the residue analysis of N-methylcarbamate pesticides[J]. Journal of Chromatography A, 1996, 754: 3 - 16.
- [12] ROSALES-CONRADO N, LEÓN-GONZÁLEZ M E, PÉREZ-ARRBAS L V, et al Determination of chlorophenoxy acid herbicides and their esters in soil by capillary high performance liquid chromatography with ultraviolet detection, using large volume injection and temperature gradient[J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 470: 147 - 154.
- [13] TEKEL J, HATIRIK S Review: pesticide residue analyses in plant material by chromatographic methods: clean-up procedures and selective detectors[J]. Journal of Chromatography A, 1996, 754: 397 - 410.
- [14] ARMENTA S, QUINTEG, GARRIGUES S, et al Mid-infrared and raman spectrometry for quality control of pesticide formulations[J]. Trends, 2005, 24 (8): 772 - 781.
- [15] 李文秀, 徐可欣. 蔬菜农药残留检测的红外光谱法研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24 (10): 1202 - 1204.
- [16] 徐琳, 王乃岩, 宋东明. ATR - FTIR 快速检测蔬菜表面残留氯氟菊酯 [J]. 光谱实验室, 2003, 20 (6): 888 - 890.
- [17] 王玉田, 崔立超, 李艳春, 等. 用三维荧光技术检测氨基甲酸酯类农药残留研究 [J]. 计量技术, 2006 (3): 26 - 28.
- [18] 王玉田, 刘蕊. 监测氨基甲酸酯类农药的光纤荧光光谱仪的研究 [J]. 传感技术学报, 2003 (3): 318 - 320.
- [19] 王玉田, 王忠东. 蔬菜中西维因农药残留检测用荧光光谱仪的研究 [J]. 应用光学, 2005, 26 (5): 10 - 12.
- [20] 王玉田, 王忠东, 关晓晶. 一种检测西维因农药残留的光纤式荧光光谱系统的研究 [J]. 分析测试技术与仪器, 2004, 10 (4): 210 - 213.
- [21] 王玉田, 王忠东. 一种新型农药浓度荧光测量系统的研究 [J]. 测试技术学报, 2005, 19 (2): 128 - 132.
- [22] 孙江华. 4 - 氨基安替比林萃取光度法测定挥发酚的质量保证 [J]. 理化检验 - 化学分册, 2002, 38 (2): 91.
- [23] 嵇正平, 汪世新, 陆自强, 等. 光度法快速测定土壤中呋喃丹 [J]. 理化检验 - 化学分册, 2005, 41 (8): 279 - 280.
- [24] 盛龙生, 苏焕华, 郭丹滨. 色谱质谱联用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [25] 万郑凯, 何娟, 康长安, 等. 气相色谱 - 质谱联用在农药残留检测 [J]. 分析测试技术与仪器, 2006, 12 (1): 51 - 58.
- [26] AKIYAMA Y, YOSHIDAKA N, TSUJIM. Pesticide residues in agricultural products monitored in hyogo prefecture, Japan, FYs 1995—1999 [J]. Journal of AOAC International, 2002, 85 (3): 692 - 703.
- [27] FLLDN J, SAUVÉF, SELWYN J. Multiresidue method for the determination of residues of 251 pesticide in fruits and vegetables by gas chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography with fluorescence detection [J]. Journal of AOAC International, 2000, 83 (3): 698 - 713.
- [28] ANASTASSIADES M, LEHOTAY S J, STAJNBAHER D, et al Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “ dispersive solid-phase extraction ” for the determination of pesticide residues in produce [J]. Journal of AOAC International, 2003, 86 (2): 412 - 431.
- [29] 刘永波, 张明霞, 薛瑞芳. GC - MS 法测定多种有机磷农药残留 [J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17 (5): 23 - 26.
- [30] 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.
- [31] 胡小钟, 储晓, 余建新, 等. 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 [J]. 分析测试学报, 2004, 23 (5): 38 - 42.
- [32] 张卫国, 储晓刚, 李重九. 气相色谱 / 离子阱质谱选择离子方法同时检测大米中百种农药残留 [J]. 分析化学, 2006, 34 (4): 484 - 488.
- [33] CULLUM N, STONE P. 采用大气压电喷雾 (API - ESI) 质谱和液体样品直接大体积进样技术检测饮用水和地下水中的苯基脲类和三嗪类除草剂 [J]. 环境化学, 2005, 24 (2): 223 - 226.
- [34] ANDREU V, PICÓY. Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2004, 23 (10 - 11): 772 - 789.
- [35] YANG S S, GOLDSMITH A I, SMETENA I Review recent advances in the residue analysis of N-methylcarbamate pesticides [J]. Journal of Chromatography A, 1996, 754: 3 - 16.
- [36] FRENCHA A G, VIDAL J L M, LÓPEZ T, et al Monitoring multi-class pesticide residues in fresh fruits and vegetables by liquid chromatography with tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1048: 199 - 206.
- [37] PERRET D, GENTILIA, MARCHESE S, et al Validation of a method for the determination of multiclass pesticide residues in fruit juices by liquid chromatography/tandem mass spectrometry after extraction by matrix solid-phase dispersion [J]. Journal of AOAC International, 2002, 85 (3): 724 - 730.
- [38] HARMANN H, BURHENNE J, MÜLLER K, et al Rapid target analysis for pesticides in water by online coated capillary microextraction combined with liquid chromatography and tandem mass spectrometry [J]. Journal of AOAC International, 2000, 83 (3): 762 - 770.
- [39] STEEL L P V, BRINKMAN U A T. Gas chromatography with atomic emission detection: a powerful technique [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2002, 21 (9 - 10): 618 - 626.
- [40] STAN H J, LNKERHÖNER M. Pesticide residue analysis in foodstuffs applying capillary gas chromatography with atomic emission detection state-of-the-art use of modified multimethod S19 of the deutsche forschungsgemeinschaft and automated large-volume injection with programmed-temperature vaporization and solvent venting [J]. Journal of Chromatography A, 1996, 750: 369 - 390.

(下转第 31 页)

表 4 方法检出限

| 化合物名称 | 期望值 /(mg · L ⁻¹) | 测定均值 /(mg · L ⁻¹) | s /(mg · L ⁻¹) | MDL /(mg · L ⁻¹) | MDL /(μg · m ⁻³) | MDL /(10 ⁻³ μg · m ⁻³) |
|------------------|---------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--|
| 邻苯二甲酸二甲酯 | 0.43 | 0.357 | 0.150 | 0.51 | 0.085 | 3.5 |
| 邻苯二甲酸二乙酯 | 0.43 | 0.394 | 0.060 | 0.20 | 0.033 | 1.4 |
| 邻苯二甲酸二丁基苯酯 | 0.43 | 0.176 | 0.030 | 0.09 | 0.015 | 0.6 |
| 邻苯二甲酸二正丁酯 | 0.43 | 1.18 | 0.260 | 0.87 | 0.145 | 6.0 |
| 邻苯二甲酸双(2-乙基-己基)酯 | 0.43 | 1.01 | 0.080 | 0.26 | 0.043 | 1.8 |
| 邻苯二甲酸二正辛酯 | 0.43 | 0.161 | 0.015 | 0.05 | 0.008 | 0.4 |
| 邻苯二甲酸二苯酯 | 0.51 | 0.200 | 0.040 | 0.15 | 0.025 | 1.0 |

进样体积为 10 μL, 浓缩体积为 1.0 mL; 采样体积为 6 m³; 采样体积为 144 m³。

3 结论

环境空气中的酞酸酯类在气相和颗粒物相中均有分布, 采用特制的中流量采样头, 除了邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯外, 对其他几种酞酸酯类的捕集效率均 > 80%。使用弗罗里硅土小柱净化样品, 对各目标化合物的回收率均 > 75%。

[参考文献]

[1] 李海燕, 施银桃, 曾庆福. 毛细管电泳法直接测定化工废水中邻苯二甲酸二丁酯 [J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18 (4):

19 - 20.

[2] 《水和废水监测分析方法指南》编委会. 水和废水监测分析方法指南 (下册) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
 [3] 王西奎, 王筱梅, 徐广通, 等. 大气样品中酞酸酯的分离与测定研究 [J]. 环境科学研究, 1995, 8 (6): 25 - 28.
 [4] 冯沈迎, 阮玉英, 高春梅, 等. 呼和浩特市大气中酞酸酯的初步研究 [J]. 上海环境科学, 1995, 14 (6): 35 - 36.
 [5] 国家环境保护总局《空气和废气监测分析方法》编委会. 空气和废气监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2003.
 [6] EPA 3610B, A lumina cleanup [S].
 [7] EPA 3620B, Florisil cleanup [S].

(上接第 14 页)

[41] SEMB S I, BREV IK E M, PEDERSEN-BJERGAARD S. Capillary gas chromatography combined with atomic emission detection for the analysis of DDT and metabolites [J]. Pergamon, 1998, 36 (2): 213 - 224.
 [42] JM ÓEZ J J, BERNAL J L, TOR B D, et al. Capillary gas chromatography with mass spectrometric and atomic emission detection for characterization and monitoring chlordimeform degradation in honey [J]. Journal of Chromatography A, 2002, 946: 247 - 253.
 [43] CAMPILLO N, PENALVER R, AGU NAGA N, et al. Solid-phase microextraction and gas chromatography with atomic emission detection for multiresidue determination of pesticides in honey [J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 562: 9 - 15.
 [44] V NAS P, CAMPILLO N, L ÓEZ-GARC Á I, et al. Determination of pesticides in waters by capillary gas chromatography with atomic emission detection [J]. Journal of Chromatography A, 2002, 978: 249 - 256.
 [45] KROCK K A, W LKNS C L. Qualitative analysis of contaminated environmental extracts by multidimensional gas chromatography with infrared and mass spectral detection (MDGC - IR - MS) [J]. Journal of Chromatography A, 1996, 726: 167 - 178.
 [46] DALL ÓGE J, BEENS J, BRNKMAN U A T. Review comprehensive two-dimensional gas chromatography: a powerful and

versatile analytical tool [J]. Journal of Chromatography A, 2003, 1000: 69 - 108.
 [47] LEO L P, VAN S, JAN B, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography with atomic emission detection and correlation with mass spectrometric detection: principles and application in petrochemical analysis [J]. Journal of Chromatography A, 2003, 1019: 89 - 99.
 [48] MOHAMED A, JAN B, REN Ó J, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography of complex samples by using a "reversed-type" column combination: application to food analysis [J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1054: 47 - 55.
 [49] MARR DTT P J, HAGLUND P, ONG R C Y. A review of environmental toxicant analysis by using multidimensional gas chromatography and comprehensive GC [J]. Clinica Chimica Acta, 2003, 328: 1 - 19.
 [50] MARR DTT P, SHELL IE R. Principles and applications of comprehensive two-dimensional gas chromatography [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2002 (21): 573 - 583.
 [51] DALL ÓGE J, R JN M V, BEENS J, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detection applied to the determination of pesticides in food extracts [J]. Journal of Chromatography A, 2002, 965: 207 - 217.

本栏目责任编辑 姚朝英

