

学校编码：
学号：200225013

分类号_____密级_____
UDC _____

厦 门 大 学
硕 士 学 位 论 文

蔬 菜 水 果 中 有 机 磷 农 药 残 留 的 GC-NCI-MS
分 析 方 法 的 研 究 与 应 用

Study and Application of GC-NCI-MS Analytical Method
on Organophosphorus Pesticides Residue in Vegetables
and Fruits

范 玉 兰

指导教师姓名：林 竹 光 副 教 授

专 业 名 称：分 析 化 学

论 文 提 交 日 期：2005 年 12 月

论 文 答 辩 时 间：2006 年 1 月

学 位 授 予 日 期：2006 年 月

答 辩 委 员 会 主 席：_____

评 阅 人：_____

2005 年 12 月

Dissertation for Master of Analytical Chemistry

**Study and Application of GC-NCI-MS
Analytical Method on Organophosphorus
Pesticides Residue in Vegetables and
Fruits**

By

Yulan Fan

Supervised by

Associate Professor Zhuguang Lin

College of Chemistry & Chemical Engineering

Xiamen University

December, 2005

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘要.....	错误! 未定义书签。
Abstract.....	错误! 未定义书签。
第一章 前言.....	14
1.1 有机磷农药(OPs)的研究与应用进展.....	14
1.1.1 国外OPs的研究与应用简况.....	14
1.1.2 国内 OPs 的研究与应用简况.....	3
1.1.3 近年来OPs的研究与应用进展.....	17
1.2 OPs的毒性及其酶促化学反应.....	18
1.2.1 农药的毒性.....	18
1.2.2 OPs 中毒症状与急救措施.....	6
1. 中毒症状.....	6
2. OPs中毒的急救措施 ^[21~23]	21
1.2.3 OPs与AChE的反应.....	21
1. AChE的结构.....	21
2. AChE的水解.....	22
3. 有机磷酸酯与 AChE 的反应.....	8
1.3 食品中的农药残留.....	24
1.3.1 农药残留.....	24
1.3.2 多种农药增毒作用.....	25
1.4 OPs残留分析研究进展.....	27
1.4.1 光谱分析法.....	27
1. 紫外-可见分光光度法.....	27

2. GC-FT IR联用法 ^[35]	28
1.4.2 色谱分析法.....	29
1. 薄层色谱分析法.....	1529
2. 气相色谱法.....	30
3. 气相色谱-质谱联用法.....	30
4. 高效液相色谱分析法.....	16
5. 液相色谱-质谱联用法.....	31
6. 其它色谱分析方法.....	31
1.4.3 酶抑制分析法.....	17
1. AChE 抑制法 ^[69,70]	17
2. 植物酶抑制法 ^[71,72]	32
3. 酶传感器法.....	32
1.4.4 免疫分析法.....	18
1.4.5 其他分析方法.....	33
1.5 论文展望.....	35
参考文献 1.....	37
第二章 OPs 的 NCI-MS 和 EI-MS 谱图初步解析.....	27
2.1 谱图解析概述.....	27
2.1.1 EI-MS 中的各种离子.....	27
1. 分子离子.....	27
2. 碎片离子.....	28
2.1.2 化学电离源质谱.....	32
1. PCI 源.....	32
2. NCI 源.....	32
2.2 甲拌磷谱图初步解析.....	34

2.2.1 基本性质	34
2.2.2 NCI-MS 谱图初步解析	34
2.2.3 EI-MS 谱图初步解析	35
2.3 乐果谱图初步解析	36
2.3.1 基本性质	36
2.3.2 NCI-MS 谱图初步解析	36
2.3.3 EI-MS 谱图初步解析	37
2.4 二嗪农谱图初步解析	38
2.4.1 基本性质	38
2.4.2 NCI-MS 谱图初步解析	38
2.4.3 EI-MS 谱图初步解析	39
2.5 甲基对硫磷谱图初步解析	40
2.5.1 基本性质	40
2.5.2 NCI-MS 谱图初步解析	40
2.6 杀螟硫磷谱图初步解析	41
2.6.1 基本性质	42
2.6.2 NCI-MS 谱图初步解析	42
2.6.3 EI-MS 谱图初步解析	43
2.7 马拉硫磷谱图初步解析	44
2.7.1 基本性质	44
2.7.2 NCI-MS 谱图初步解析	44
2.7.3 EI-MS 谱图初步解析	45
2.8 毒死蜱谱图初步解析	46
2.8.1 基本性质	46
2.8.2 NCI-MS 谱图初步解析	46
2.8.3 EI-MS 谱图初步解析	47

2.9 稻丰散谱图初步解析	48
2.9.1 基本性质	48
2.9.2 NCI-MS 谱图初步解析	48
2.9.3 EI-MS 谱图初步解析	49
2.10 乙硫磷谱图初步解析	50
2.10.1 基本性质	50
2.10.2 NCI-MS 谱图初步解析	50
2.10.3 EI-MS 谱图初步解析	51
2.11 三硫磷谱图初步解析	52
2.11.1 基本性质	52
2.11.2 NCI-MS 谱图初步解析	53
2.11.3 EI-MS 谱图初步解析	53
参考文献 2	54
第三章 蔬菜水果中 OPs 残留量的 GC-NCI-MS 分析	55
3.1 引言	55
3.2 实验内容	56
3.2.1 试剂与药品	56
3.2.2 仪器与设备	56
3.2.3 分析试样的制备	57
1. 试样前处理	57
2. 纯溶剂校准曲线法(SC 法)系列混合标准溶液的配制	57
3. 基体匹配校准曲线法(MC 法)系列混合标准溶液的配制	57
4. 加标回收试样的制备	57
3.2.4 GC-MS 分析条件	58
1. 色谱条件	58

2. NCI 方式质谱条件.....	58
3.3 结果与讨论	60
3.3.1 试样前处理条件的选择	60
1. 提取技术	60
2. 提取剂的选择.....	60
3. 净化方式的选择.....	61
3.3.2 仪器条件的选择	62
1. GC 分析条件的选择.....	62
2. NCI-MS 反应气压力的选择.....	63
3.3.3 OPs 残留的 GC-NCI-MS 分析.....	63
3.3.4 SC 法线性回归方程和相关系数	67
3.3.5 OPs 的基体效应影响及其改进措施.....	73
1. 试样的基体效应在多个方面影响分析结果.....	73
2. 影响基体效应大小的主要因素有 ^[22]	74
3. 改进措施	74
3.3.6 GC-NCI-MS MC 法分析西红柿中 OPs	77
1. GC-NCI-MS 法分析西红柿中 OPs	77
2. 线性方程与 LOD	78
3. 加标回收率与精密度.....	80
3.3.7 GC-NCI-MS MC 法分析黄瓜中的 OPs	81
1. GC-NCI-MS MC 法分析黄瓜中 OPs.....	81
2. 线性方程与 LOD	82
3. 加标回收率与精密度.....	84
3.3.8 GC-NCI-MS MC 法分析茄子中的 OPs	85
1. GC-NCI-MS MC 法分析茄子中 OPs.....	85
2. 线性方程与 LOD	86

3. 加标回收率与精密度.....	88
3.3.9 GC-NCI-MS MC 法分析苹果中的 OPs	89
1. GC-NCI-MS MC 法分析苹果中 OPs.....	89
2. 线性方程与 LOD	90
3. 加标回收率与精密度.....	92
3.3.10 GC-NCI-MS MC 法分析桔子中的 OPs	93
1. GC-NCI-MS MC 法分析桔子中 OPs.....	93
2. 线性方程与 LOD	94
3. 加标回收率与精密度.....	96
3.3.11 蔬菜水果试样 MC 法分析结果	97
3.4 小结	98
参考文献 3	99
附录 1. 英文简称、全称和中文注释对照	103
附录 2: 就读研究生期间发表与已经收稿的论文	105
致 谢.....	159

摘要

社会的进步使得人们越来越多地关注自身健康，科学技术的发展也使得人们对食品安全性问题有了更多的了解。食品安全不仅影响消费者的健康，而且影响国际食品贸易的发展，甚至影响社会的稳定，因此食品安全问题已成为全世界普遍关心的热点问题。本学位论文致力于食品中有机磷农药(organophosphorus pesticides, OPs)残留的分析方法研究与应用，全部内容分为三章。

第一章 简单介绍了 OPs 的发展简史及其毒理学原理。综述了食品中 OPs 残留分析研究进展，重点阐述了波谱分析检测技术、色谱分析检测技术、酶抑制分析检测技术和免疫分析检测技术在食品中 OPs 残留检测中的应用。最后，阐述了本学位论文的选题设想和研究工作的目的与内容，提出了负化学离子化质谱技术(NCI-MS)应用于食品农药残留分析的必要性及可能性。

第二章 简述了质谱谱图解析基本原理。对甲拌磷、乐果、二嗪农、甲基对硫磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、毒死蜱、稻丰散、乙硫磷和三硫磷共十种 OPs 的 NCI-MS 和 EI-MS 的特征离子的断裂机理和结构进行初步解析，为 OPs 残留分析和检测提供结构信息。

第三章 开展了 GC-NCI-MS 应用于蔬菜水果中甲拌磷、乐果、二嗪农、甲基对硫磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、毒死蜱、稻丰散、和三硫磷九种 OPs 残留同时分析的方法研究。首先，对气相色谱-质谱联用仪的运行条件进行调试，优化了气相色谱-负化学离子化-质谱法(GC-NCI-MS)法的进样口温度、色谱柱程序升温及反应气压力等参数，使仪器的灵敏度和稳定性处于最佳状态。以乙硫磷为内标，用纯溶剂校准曲线法(SC 法)定量，对九种 OPs 混合标准溶液($50 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ ~ $1000 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$)进行线性回归和二项式回归，结果表明，

对于九种 OPs，大部分呈现二项式回归分析结果比一元线性回归分析结果更符合实验数据的分布，而产生这种现象的主要原因为基体效应影响。从而初步探讨了农药残留分析中的基体效应问题及其改进措施。接下来，以西红柿、黄瓜、茄子、苹果和桔子试样为对象，采用基体匹配校准曲线法(MC 法)进行 OPs 残留量定量分析，进行了方法加标回收率实验，结果表明在测定蔬菜水果中 OPs 残留量时，MC 方法能够有效降低其基体效应影响。

关键词：食品；农药残留；蔬菜水果；OPs；GC-NCI-MS；基体效应。

ABSTRACT

People pay more attention to their own health because of the progress of the society, at the same time, people know more about the food security problem because of the development of science and technology. The food security not only affects the healthy of the consumer, but also affects progress of the international food trade, even affects the stabilization of the society. So the food security problem has been the hot problem all over the world. This dissertation focused on the analytical methods study and application on the organophosphorus pesticides (OPs) residue in food. The dissertation consists of three chapters.

The first chapter, simply introduced the development history and toxicology theory of the OPs, Summarized the current progress of the OPs residue analysis technique in food, with emphasis on the application of spectroscopy analysis technique, chromatography analysis technique, Enzyme Inhibition analysis technique, and immunoassay analysis technique.

The second chapter, briefly introduced the basic principle of of the mass spectrum unscrambling, and in order to offer the structure information for the OPs residue, analysed the electron impact mass spectrum (EI-MS) and negative chemical ionization mass spectrum (NCI-MS) unscrambling of phorate, dimethoate, diazinon, methyl-parathion, fenitrothion, malathion, chlorpyrifos, phenthoate, ethion, and carbophenothion.

The third chapter, developed a GC-NCI-MS method for simultaneous determination of nine OPs (phorate, dimethoate, diazinon, methyl-parathion, fenitrothion, malathion, chlorpyrifos, phenthoate, and carbophenothion) in vegetables and fruits. Firstly, adjusted and optimized the program temperature of

oven, the injector temperature, and the reaction gas pressure. Secondly, used ethion as internal standard, analysed the linear and quadratic best-fit functions for the data (and coefficients) of nine OPs with concentrations ranged from $50 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ to $1000 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ in pure solvent, got the results that the quadratic best-fit functions was better. This may be affected by matrix effects. Thirdly, discussed the matrix effects of pesticides residue and the modified measures. At last, took the tomato sample, the cucumber sample, the eggplant sample, the apple sample, and the orange sample as object, and quantified the OPs residue by matrix-matched calibration method (MC), and experimentized the recoveries of the nine OPs in the above five samples, got the results that the MC method effectively reduced the matrix effects on the OPs residue analysis in the vegetables and fruits.

Keyword: food, pesticides residue, vegetable and fruit, OPs, GC-NCI-MS, matrix effects.

第一章 前言

有机磷农药(Organophosphorus Pesticides, OPs)的研究与应用进展

国外 OPs 的研究与应用简况

有机磷化合物作为农药使用迄今已有 60 年的历史。虽然有机磷化合物的合成与应用研究工作早在 19 世纪末和 20 世纪初已经广泛开展，然而它们的生物活性直到 1932 年才被 Lange 和 Krueger 发现，这对有机磷化合物进入应用性阶段是一个强有力的促进。特别是在第二次世界大战期间，英国的 Saunders 和德国的 Schrader 两个研究组在合成有机磷神经毒剂时，发现若干种此类化合物对昆虫有特殊的毒效。1941 年 Schrader 合成出第一种内吸性杀虫剂：八甲基焦磷酸酰氨(OMPA)，接着还合成出：四乙基焦磷酸酯(TEPP)，并于 1944 年在德国商品化。这两种化合物的分子结构见图 1.1。

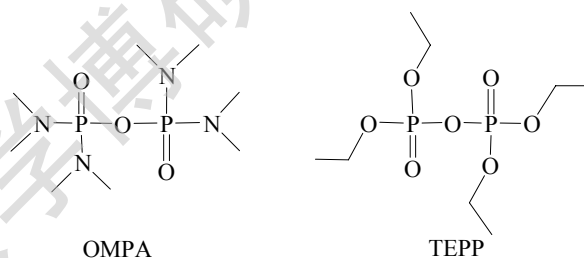


图 1.1 OMPA 和 TEPP 的分子结构。

Fig. 1.1 The molecular structure of OMPA and TEPP.

当时这些研究工作都是在保密情况下进行的，二次世界大战后德国的秘密研究工作和工艺均被公开，其中 Schrade 的研究结果被英国军事调查委员会(BIOS)于 1947 年在 BIOS 1095 号报告上发表。尤其是 1944 年 Schrader 合

成的代号 E605 化合物，以其广谱和高效的杀虫活性，引起许多公司争相投产。

E605 的问世是有机磷化合物在应用领域上的突破。以 E605 的结构为母体加以修饰后，许多国家陆续合成出多种 E605 类似物，都显现出具有优良的杀虫活性，且对哺乳动物的毒性很低，如氯硫磷(Chlorthion)、倍硫磷(Fenthion)和杀螟松(Fenitrothion)等^[2]。这几种化合物的分子结构见图 1.2。

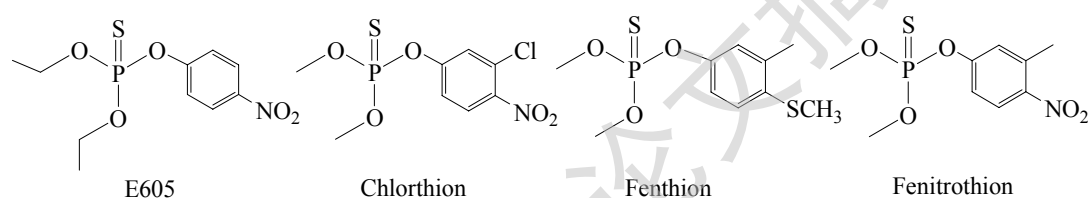


图 1.2 E605、氯硫磷、倍硫磷和杀螟松的分子结构。

Fig. 1.2 The molecular structure of E605, Chlorthion, Fenthion and Fenitrothion.

1950 年美国氰胺公司合成出对哺乳动物低毒的杀虫剂：马拉硫磷(Malathion)，它属于二硫代磷酸酯类化合物，促使这类杀虫剂的研究迅速开展；1952 年 W Perkow 发现了乙烯基磷酸酯的新合成反应，称为 Perkow 反应。这类化合物具有优异的杀虫活性，如敌敌畏(Dichlorvos)和速灭磷(Mevinphos)等。这几种化合物的分子结构见图 1.3。

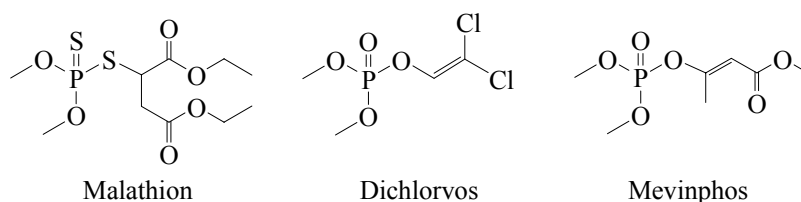


图 1.3 马拉硫磷、敌敌畏和速灭磷的分子结构。

Fig. 1.3 The molecular structure of Malathion, Dichlorvos and Mevinphos.

20 世纪 50 年代是有机磷杀虫剂研究与应用的蓬勃发展时期，为现在的发展奠定了坚实的基础。除杀虫剂外，还发现了有机磷化合物的许多活性，某些化合物可以作为杀线虫剂，某些化合物是肠胃的驱虫剂。1963 年日本研究工作者合成出稻瘟净(EBP)，其可代替有机汞制剂防治水稻的稻瘟净病，这是有机磷化合物用作杀菌剂的开始。随着研究工作的不断深入，有不少有机磷杀菌剂成为商品。

从 1959 年由道化学公司推出第一种有机磷除草剂：草特磷(DMPA)，到上世纪 70 年代，有机磷除草剂的研究有了较大发展，我国孟山都公司研究开发的草甘膦(Glyphosate)就是突出代表。这几种化合物的分子结构见图 1.4。

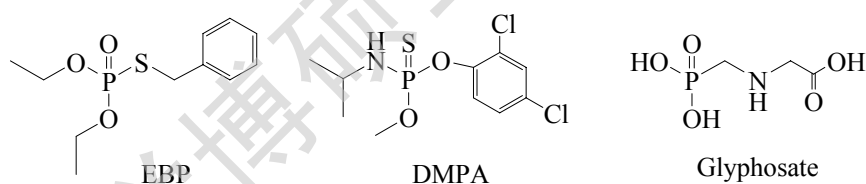


图 1.4 稻瘟净、草特磷和草甘膦的分子结构。

Fig. 1.4 The molecular structure of EBP, DMPA and Glyphosate.

经过近 60 年的发展，有机磷化合物不仅可以作为杀虫剂，还可以作为除草剂、杀菌剂、植物生长调节剂、杀线虫剂、昆虫不育剂和农药增效剂等。1990 年全世界生产的 OPs 品种约有 100 多种。以美国为例，在 280 种农药中 OPs 为 61 种，占农药品种数的 21.8%。若以杀虫剂而论，OPs 在美国占杀虫剂品种数的 51%。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

廈門大學博碩士論文摘要庫