

“探秘”消失的农残克百威组分到哪里去了？

邓雄鹰

(广西河池市疾病预防控制中心, 广西 河池 547000)

摘要: 采用气相色谱-质谱分析农药残留组分时, 一般做法, 先配制好各组分标液, 按照规范方法进行测定, 得到图谱后先进行定性分析, 谱库检索, 再可以提取各组分特征离子, 以其保留时间定性。以此确定各组分的出峰时间, 确定好各组分峰后再进行定量分析, 拟合曲线, 达标后就可以开始进行样品测试了。小编在一次克百威(呋喃丹)农残检测时, 根据年度监测方案要求, 上下半年各进行一次采样检测, 其中上半年克百威标准组分做得很正常, 但到下半年再次做时, 却发现克百威组分在原来出峰的位置上消失不见了! 所有实验条件都是一样的, 而且同时测定其他农残组分都正常, 就偏偏克百威组分峰不见了! 百思不得其解! 下面就跟随小编一起“探秘”解析消失的克百威到哪里去了呢? 看看我们能不能成功把它找回来!

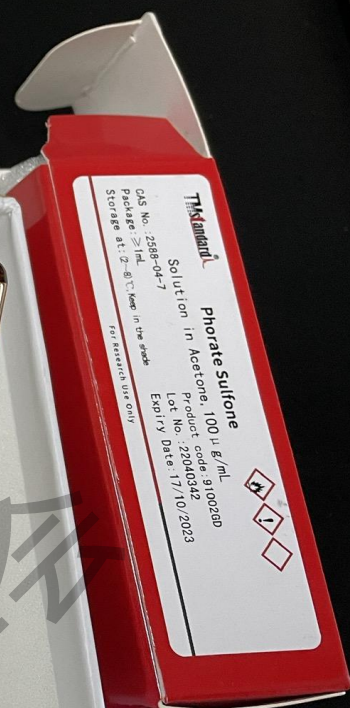
关键词: 消失;克百威;降解;漂移;保存条件

一、实验过程

1、监测方案: 小编的实验室负责食品安全风险检测任务, 每年都会进行一些蔬菜水果类型样品的农药残留检测, 分批按下半年进行两次检测, 今年监测任务如下表。三月份收到监测任务后, 制定试剂耗材采购计划, 申报, 四月底左右实验物资采购到位, 五月开始按方案实施检测工作。其中采购的克百威(呋喃丹)标物如下图, 因为要分上下半年监测, 所以同一个批号购买了两支, 有效期限为2年。

序号	食品类别	监测样品	监测项目	采样环节								全市采样数量(份)	监测地区及样品量(份)		监测要求	截止上报日期
				A	B	C1	C2	C3	D	E	市级		县区级			
4	乳与乳制品	液态乳	铅、镉、总汞、总砷、蛋白质、联苯菊酯、甲氧菊酯、氯菊酯			√	√					20	10份	10份	采集当地市售商品, 包括灭菌乳、巴氏杀菌乳、调制乳、发酵乳等。	7月30日
5	水果及其制品	水果	铅、镉、总砷、克百威、3-羟基克百威、毒死蜱、甲拌磷、甲拌磷砒、甲拌磷亚砒、氧乐果、甲胺磷、噻嗪利			√	√					80	40份	40份	采集当地种植的季节水果, 包括葡萄、李子、荔枝、龙眼、芒果、柚子、沃柑、沙糖桔、金桔、脐橙、西瓜等当地生产水果, 不同水果品种的样品数量根据消费情况分配。覆盖不同采样环节。上下半年各采半数任务量进行检测。	6月30日 10月30日
6	植物油及其制品	花生油	黄曲霉毒素B ₁		√	√	√	√				55	全市	全市	采集当地油坊加工生产和销售的散装或简易包装样品。	10月30日

克百威标液1.2ml/支 100ug/ml



中国仪器

本标准物质主要用于测量仪器校准、分析方法评价和质量控制,以及食品、卫生、环境和农业等领域相应成分含量测定与残留检测,也可用于量值溯源或作为标准储备溶液,通过逐级稀释配制成各种工作用标准溶液等。

一、样品制备

本标准物质采用纯度准确定值的克百威纯品为原料,以农残级丙酮为溶剂,采用重量法准确配制而成。
克百威(别名:呋喃丹),英文名称: Carbofuran, CAS No.: 1563-66-2

二、溯源性及定值方法

本标准物质以配制值作为标准值,采用高效液相色谱法-二极管阵列检测器(HPLC-DAD)对本批次标准物质和质量控制对照样品进行比对,核验配制值。通过使用满足计量学特性要求的制备方法、测量方法和计量器具,保证标准物质的量值溯源性。

三、特性量值及不确定度

标准值: 100 μ g/mL, 扩展不确定度(k=2): 3%

标准值的不确定度主要由原料纯度,称量,定容以及均匀性,稳定性等不确定度分量合成。

四、均匀性检验及稳定性考察

依据JJF1343-2012《标准物质定值的通用原则及统计学原理》,对分装后的样品进行随机抽样,对溶液浓度进行均匀性检验,稳定性考察。结果表明,本标准物质均匀性,稳定性良好。

本标准物质自定值日期起,有效期18个月,研制单位将继续跟踪监测该标准物质的稳定性,有效期内如发现量值变化,将及时通知用户。

五、包装、运输和贮存、使用及注意事项

1. 包装: 本标准物质采用硼硅酸盐玻璃安瓿瓶包装,约1.2mL/支,移取或稀释时请以移液管量取为准。
2. 贮存: 运输时应避免挤压、碰撞; 冷冻-18 $^{\circ}$ C,置于阴凉处贮存。
3. 使用: 启封前于室温(20 \pm 3) $^{\circ}$ C平衡,并充分摇匀。安瓿瓶一经打开,应立即使用,不可再次密封后作为标准物质使用。

声明

1. 本标准物质仅供实验室研究与分析测试工作使用,因用户使用或储存不当所引起的投诉,不予承担责任。
2. 收到后请立即核对品种、数量和包装,相关赔偿仅限于标准物质本身,不涉及其他任何损失。
3. 仅对加盖“坛墨质检科技股份有限公司标准物质专用章”的完整证书负责,请妥善保管此证书。
4. 如需获得更多与使用有关的信息,请与技术咨询部门联系。



研制单位: 坛墨质检科技股份有限公司 热线电话: 4008-099-669
官网网址: www.gbw-china.com 技术咨询: 4008-099-669转4号线
电子邮箱: jishu@gbw-china.com
单位地址: 江苏省常州市天宁区检验检测认证产业园二期2号楼7楼, 8楼

本标准物质主要用于测量仪器校准、分析方法评价和质量控制,以及食品、卫生、环境和农业等领域相应成分含量测定与残留检测,也可用于量值溯源或作为标准储备溶液,通过逐级稀释配制成各种工作用标准溶液等。

一、样品制备

本标准物质采用纯度准确定值的克百威纯品为原料,以农残级丙酮为溶剂,采用重量法准确配制而成。
克百威(别名: 呋喃丹),英文名称: Carbofuran, CAS No.: 1563-66-2

二、溯源性及定值方法

本标准物质以配制值作为标准值,采用高效液相色谱法-二极管阵列检测器(HPLC-DAD)对本批次标准物质和质量控制对照样品进行比对,核验配制值。通过使用满足计量学特性要求的制备方法、测量方法和计量器具,保证标准物质的量值溯源性。

三、特性量值及不确定度

标准值: 100 μ g/mL, 扩展不确定度(k=2): 3%

标准值的不确定度主要由原料纯度,称量,定容以及均匀性,稳定性等不确定度分量合成。

四、均匀性检验及稳定性考察

依据JJF1343-2012《标准物质定值的通用原则及统计学原理》,对分装后的样品进行随机抽样,对溶液浓度进行均匀性检验,稳定性考察。结果表明,本标准物质均匀性,稳定性良好。

本标准物质自定值日期起,有效期18个月,研制单位将继续跟踪监测该标准物质的稳定性,有效期内如发现量值变化,将及时通知用户。

五、包装、运输和贮存、使用及注意事项

1. 包装: 本标准物质采用硼硅酸盐玻璃安瓿瓶包装,约1.2mL/支,移取或稀释时请以移液管量取为准。
2. 贮存: 运输时应避免挤压、碰撞; 冷冻-18 $^{\circ}$ C,置于阴凉处贮存。
3. 使用: 启封前于室温(20 \pm 3) $^{\circ}$ C平衡,并充分摇匀。安瓿瓶一经打开,应立即使用,不可再次密封后作为标准物质使用。

声明

1. 本标准物质仅供实验室研究与分析测试工作使用,因用户使用或储存不当所引起的投诉,不予承担责任。
2. 收到后请立即核对品种、数量和包装,相关赔偿仅限于标准物质本身,不涉及其他任何损失。
3. 仅对加盖“坛墨质检科技股份有限公司标准物质专用章”的完整证书负责,请妥善保管此证书。
4. 如需获得更多与使用有关的信息,请与技术咨询部门联系。



研制单位: 坛墨质检科技股份有限公司 热线电话: 4008-099-669
官网网址: www.gbw-china.com 技术咨询: 4008-099-669转4号线
电子邮箱: jishu@gbw-china.com
单位地址: 江苏省常州市天宁区检验检测认证产业园二期2号楼7楼, 8楼

2、实验操作: 按照监测手册方法要求进行操作,使用设备、仪器条件、标准物质如下表。仪器操作软件为 Xcalibur 谱库检索库为 NIST MS search 2.0

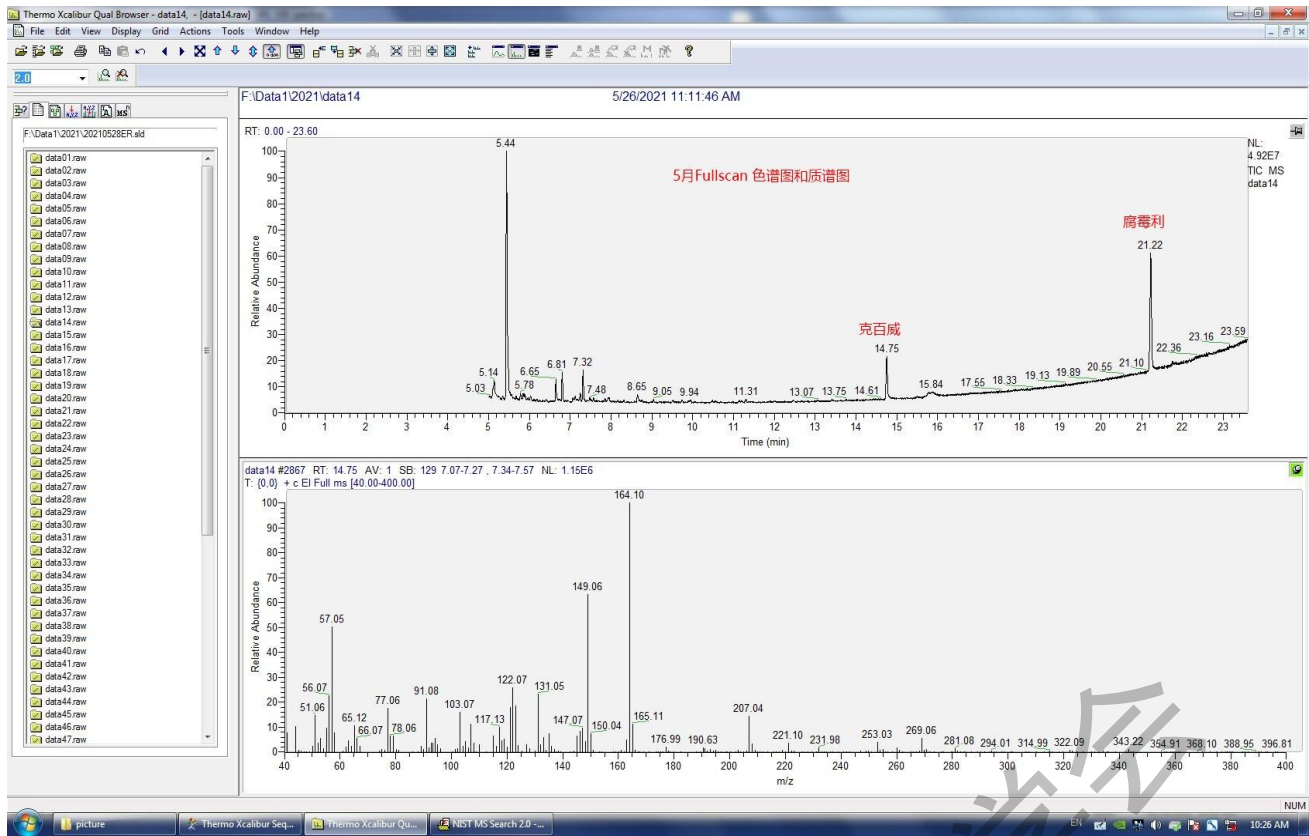
食品类检验原始记录

样品受理编号: <input type="text"/>	样品名称: 水果
检验项目: 农药残留九项	检测地点: 样品处理室、GC/GC-MS 检测室
检验及完成日期: 年 月 日	检测环境: ℃ %RH
使用仪器: Thermo GC1300-ISQ-LT (GC-MS) 仪器编号: 07.318.551	使用仪器: 电子天平 仪器编号: 07.09.059
检测依据: 《2022 年国家食品污染和有害因素风险监测工作手册》	检验方法: GC-MS
仪 器 条 件	<p>色谱柱: TG-1701MS 石英毛细管色谱柱 (30m×25mm(i.d.)×0.25μm (膜厚)); 载气: 氦气 (纯度 >99.999%); 恒流: 1.0ml/min, 不分流进样; 进样口温度: 250℃; 离子源温度: 250℃; 接口温度: 280℃; 电子能量: 70ev; 柱温 (程序升温): 初始温度: 70℃ (保持 1min), 20℃/min 升至 180℃ (保持 2min), 5℃/min 升至 260℃ (保持 1min); 溶剂延迟: 5.0min。外标法定量, 质谱特征离子:</p> <p>氧乐果, 定量离子110 定性离子156,126 3羟基-克百威, 定量离子137 定性离子151,162,180 甲胺磷, 定量离子94 定性离子141,111 克百威, 定量离子164 定性离子221,149 毒死蜱, 定量离子314 定性离子258,286 腐霉利, 定量离子283 定性离子96,285 甲拌磷, 定量离子260 定性离子121,231,153 甲拌磷砒, 定量离子153 定性离子97,125,199 甲拌磷亚砒, 定量离子97 定性离子153,125,199</p>
标 准 溶 液	<p>甲胺磷GBW (E)082285=100μg/mL 效期: 20211103-20230502 甲拌磷GBW (E)082602=100μg/mL 效期: 20211230-20221229 毒死蜱GBW (E)082239=100μg/mL 效期: 20211123-20231122 氧乐果BW900446-100-D=100μg/mL 效期: 20220326-20230925 甲拌磷砒P/N91002GD=100μg/mL 效期: 20220418-20231017 克百威BW900970-100-D=100μg/mL 效期: 20211122-20230521 3羟基-克百威 BW900684-100-A=100μg/mL 效期: 20211118-20230517 甲拌磷亚砒 BW901397-100-D=100μg/mL 效期: 20211019-20230418 腐霉利 GBW (E)082331=100μg/mL 效期: 20210716-20240115</p> <p>标准曲线工作液: 按方法要求, 用丙酮将上述标准溶液逐级稀释, 配制如下表浓度的混合标准使用溶液 (均为坛墨质检农残标准溶液)</p>

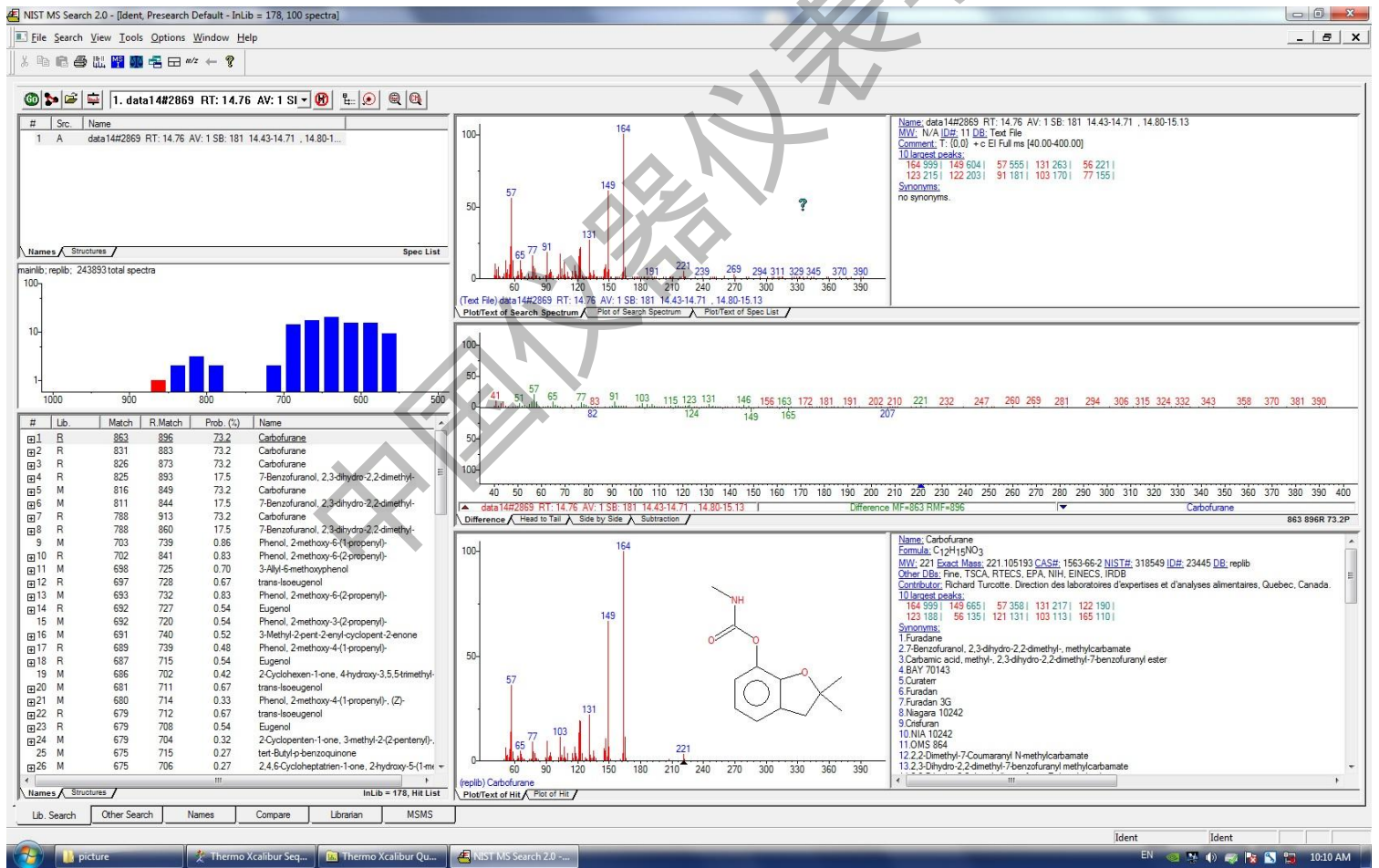
二、五月份的实验结果

1、五月中旬上半年采样一半量送检, 具体实验结果分析如下:

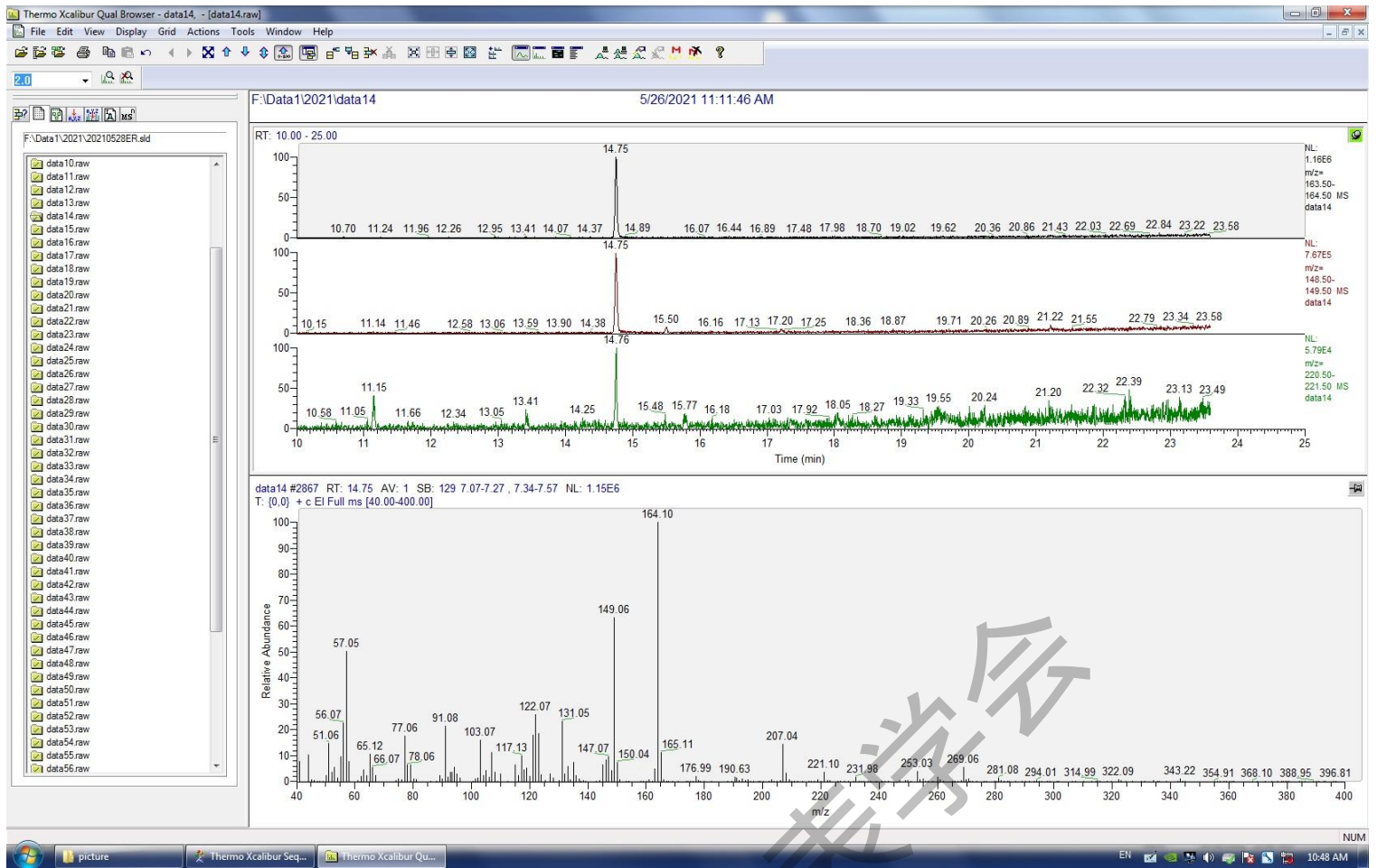
(1) 稀释配制好标准系列溶液, 按方法进行仪器设置, 调谐, 达到最佳状态后开始实验。进样测定, 先进中间 0.5ug/ml 标液, 进行 Fullscan (40-400) 检测, 得到如下色谱图和质谱图。克百威组分在 14.75min 处出峰, 21.22min 为腐霉利。



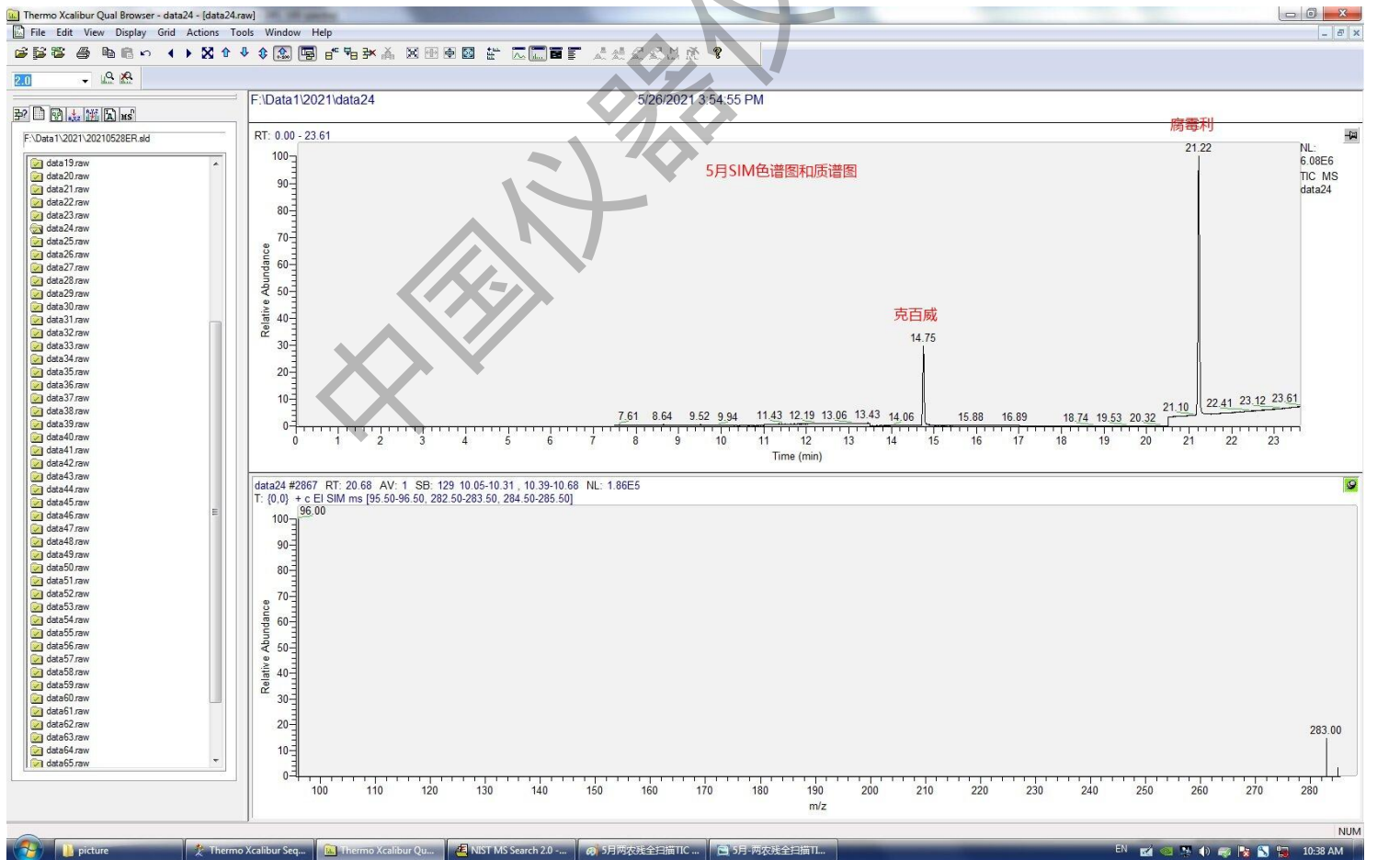
(2) 对 14.75min 峰进行定性谱库检索，结果如下图。右上框为实测标液的质谱图，右下框为谱库匹配度最高物质的谱图。



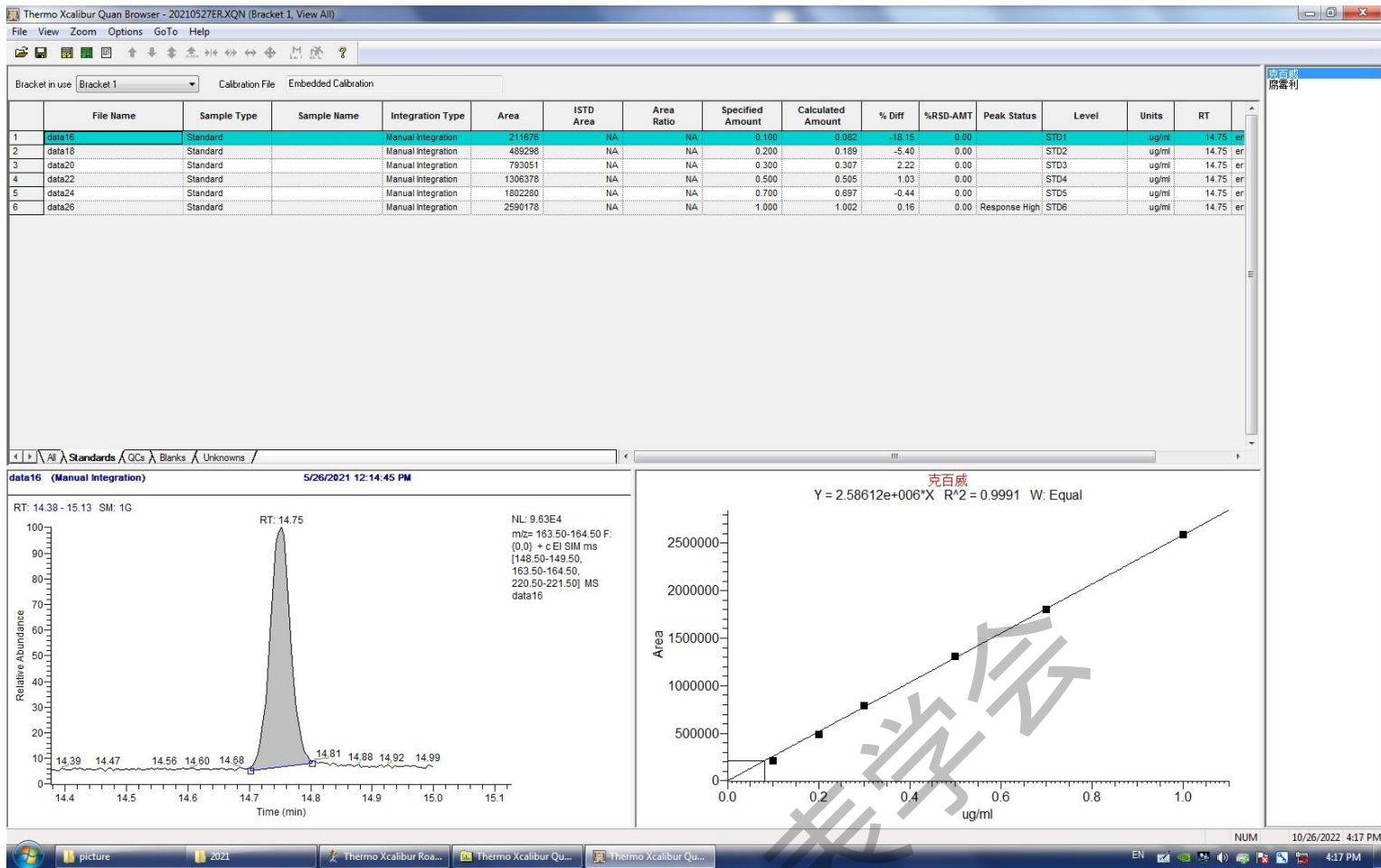
(3) 提取克百威三个特征离子 164, 149, 221，得到色谱图如下。可以明显看到三个特征离子的保留时间均一致。综合这些信息判断 14.75min 峰为克百威组分峰。同法得出 21.22min 为腐霉利组分峰。



(4) 再进行 SIM (164, 149, 221) 检测，得到色谱图和质谱图如下。出峰时间与全扫描完全一致。



(5) 最后对标准系列图谱进行数据处理，拟合标准曲线，结果如下图。

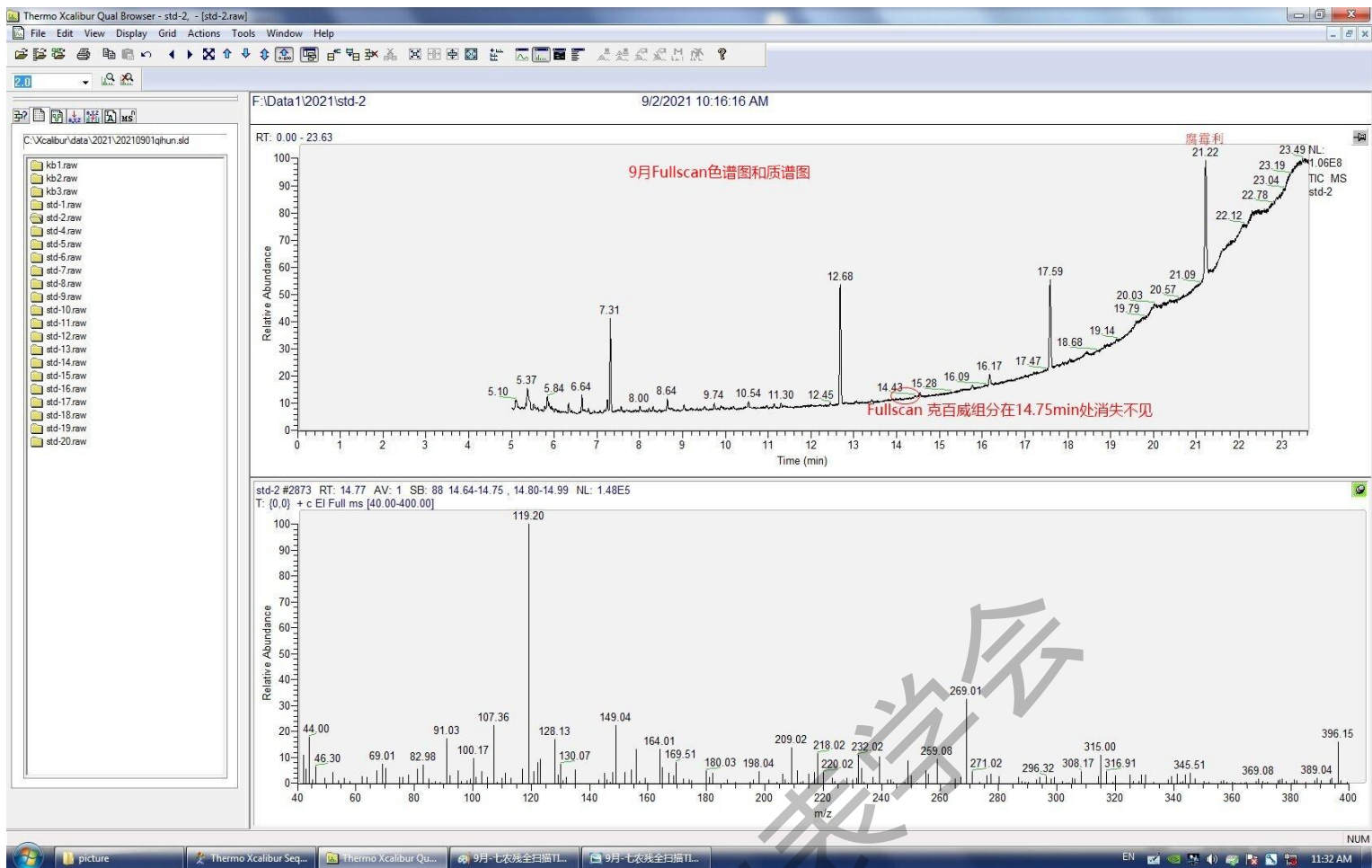


2、综合分析，五月份做的农残组分分析过程都比较顺利，按照方法进行各个组分识别，图谱解析，都符合预期。让我们觉得挺有成就感的，然而到了下半年再次进行测定时，却出现了一些意想不到的情况，几番波折。

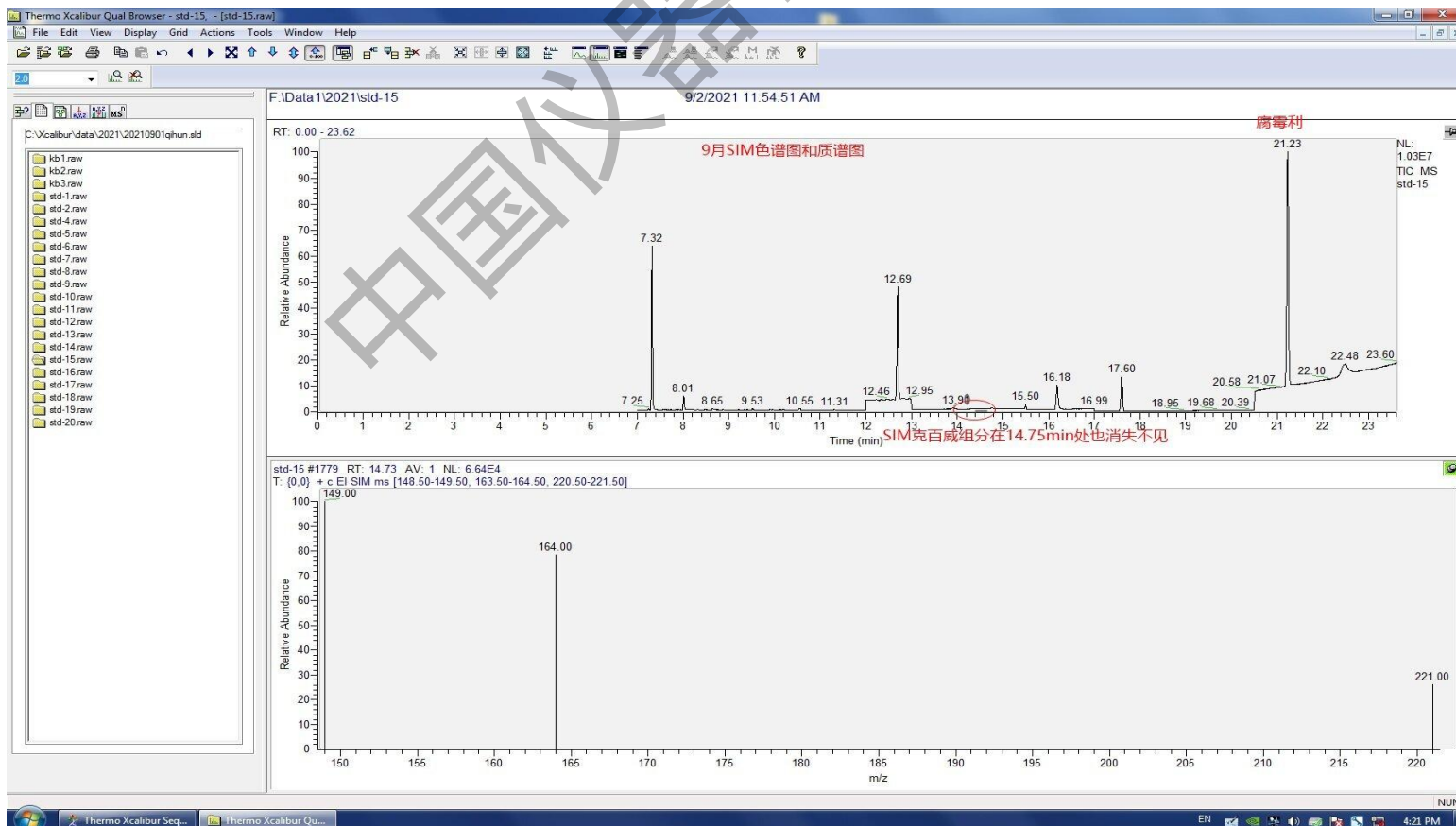
三、九月份的实验结果

1、九月中旬下半年采样另一半量送检，具体实验结果分析如下：

(1) 九月再测，按照完全相同的方法，仪器设置状态也是完全一样，实验结果，标准溶液图谱如下。同一批的另一支克百威标液配制标准系列，相同的浓度，相同的仪器方法。最后做出来的结果却不一样了！出现异常情况！在全扫描中克百威组分在 14.75min 处消失不见了！其他组分如腐霉利却正常还是 21.22min！真是太奇怪了！



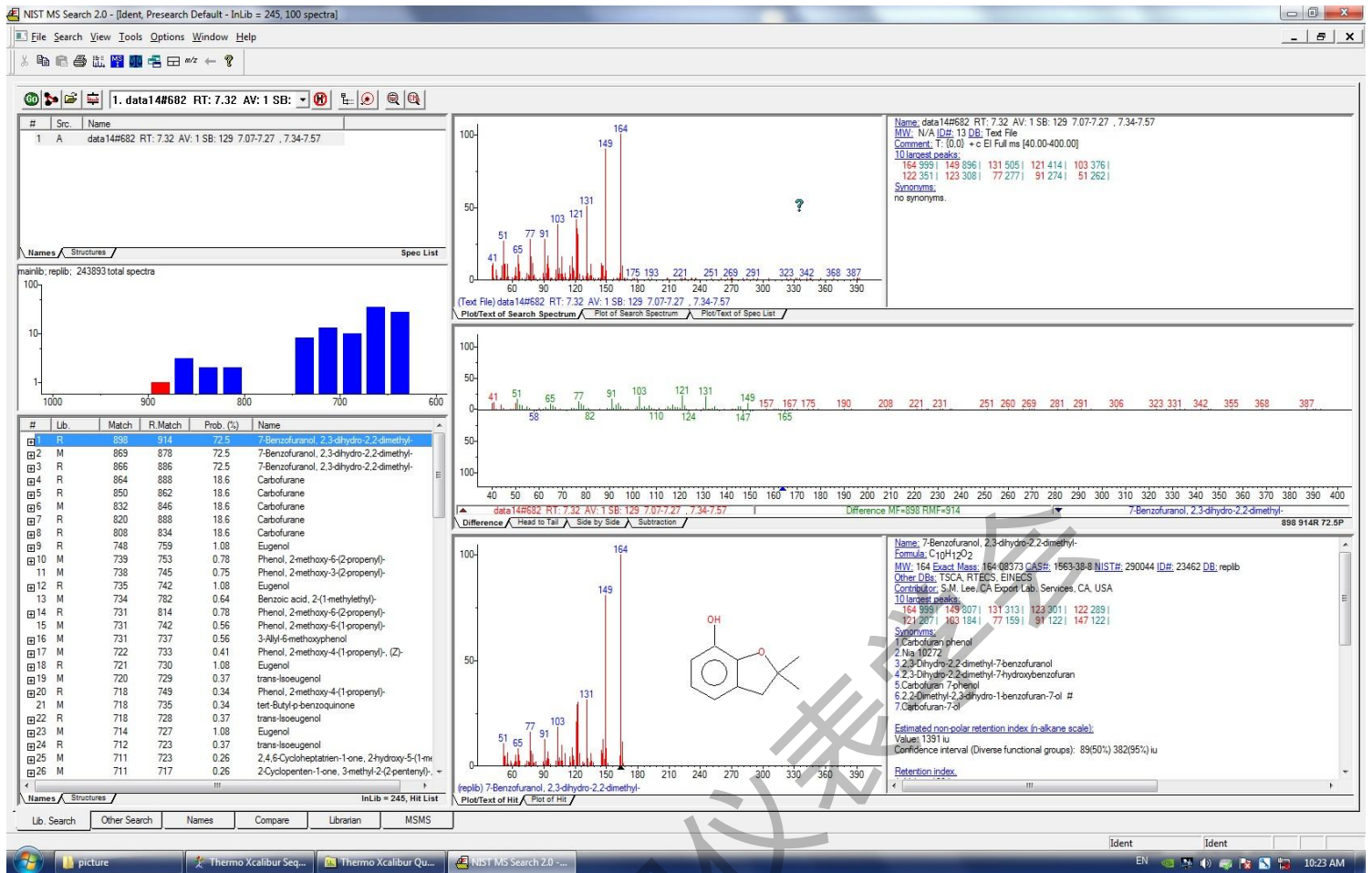
(2) 再进行 SIM (164, 149, 221) 检测, 也没有在 14.75min 处找到克百威组分! 图谱如下。真是大惑不解啊! 克百威怎么就不翼而飞了? 到底怎么回事? 反思实验过程都和五月做的完全一样啊? 为什么得到不同的结果? 挠头!



(3) 对无端消失的克百威组分进行查因, 先是检查仪器状态都是正常; 再是检查标液都是在有效期内使用, 配制过程也没有发现异常; 最后又更换寸管、隔垫, 再次测定, 结果还是异常! 就是找不到克百威组分! 虐心啦.....改进一个大浓度的标

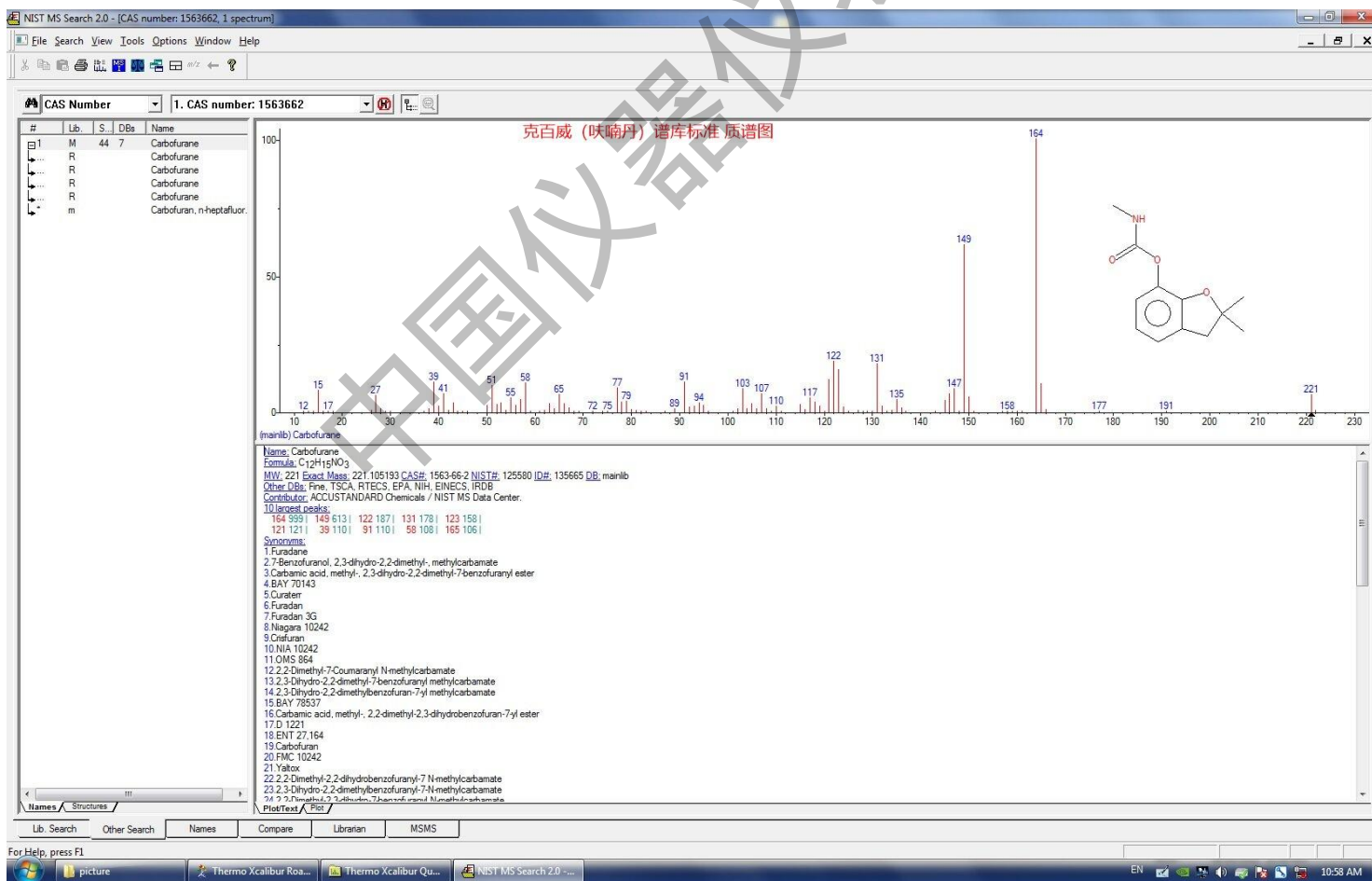
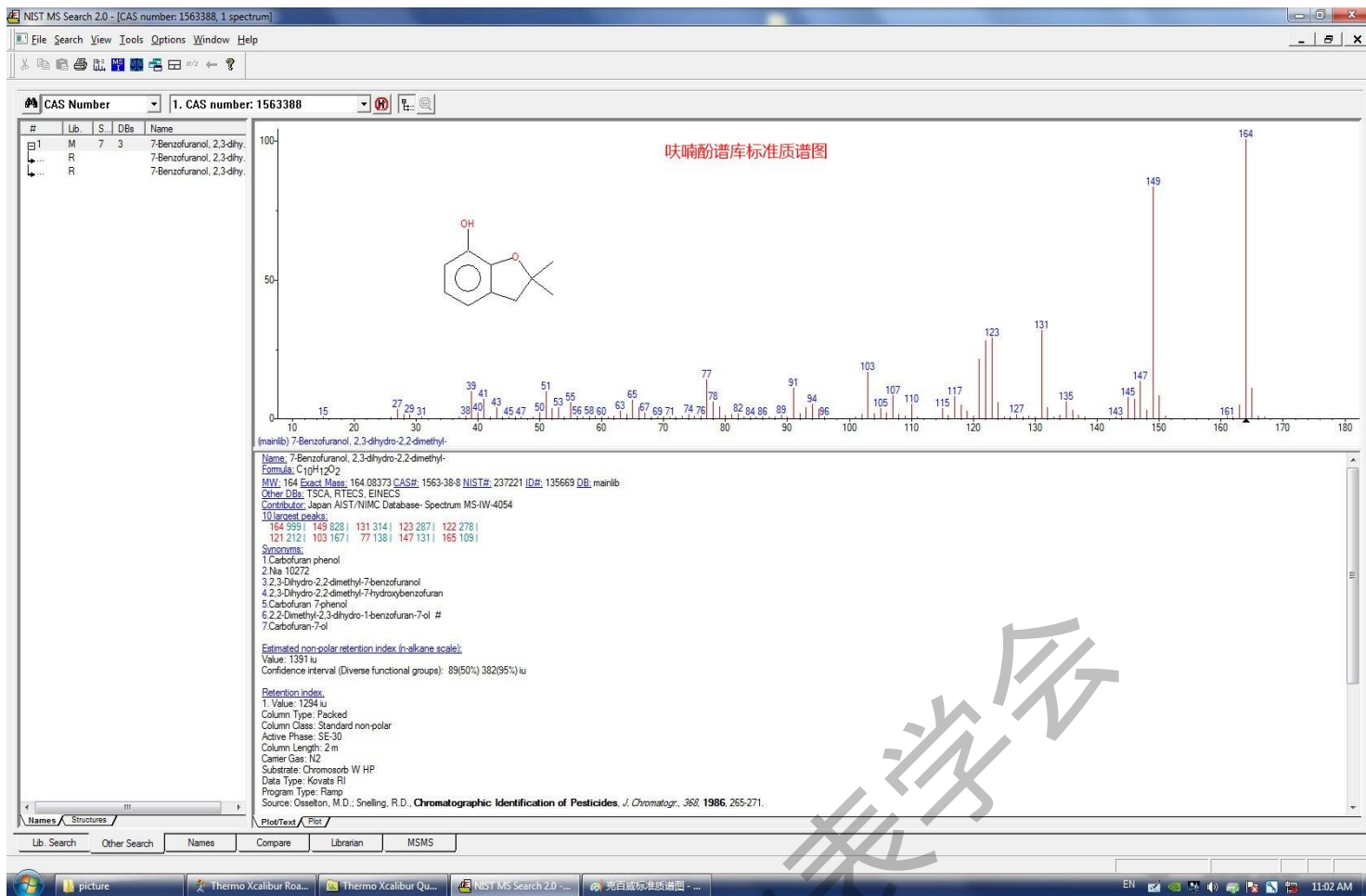
液，结果稍微好一点，14.75 处有一个很小的峰！.....这似乎看到了一些希望？！.....再次对图谱进行分析，发现端倪了！！

结果在 7.32min 处发现有一个比较大的异常的未知峰，对其进行谱库检索，结果如下图。



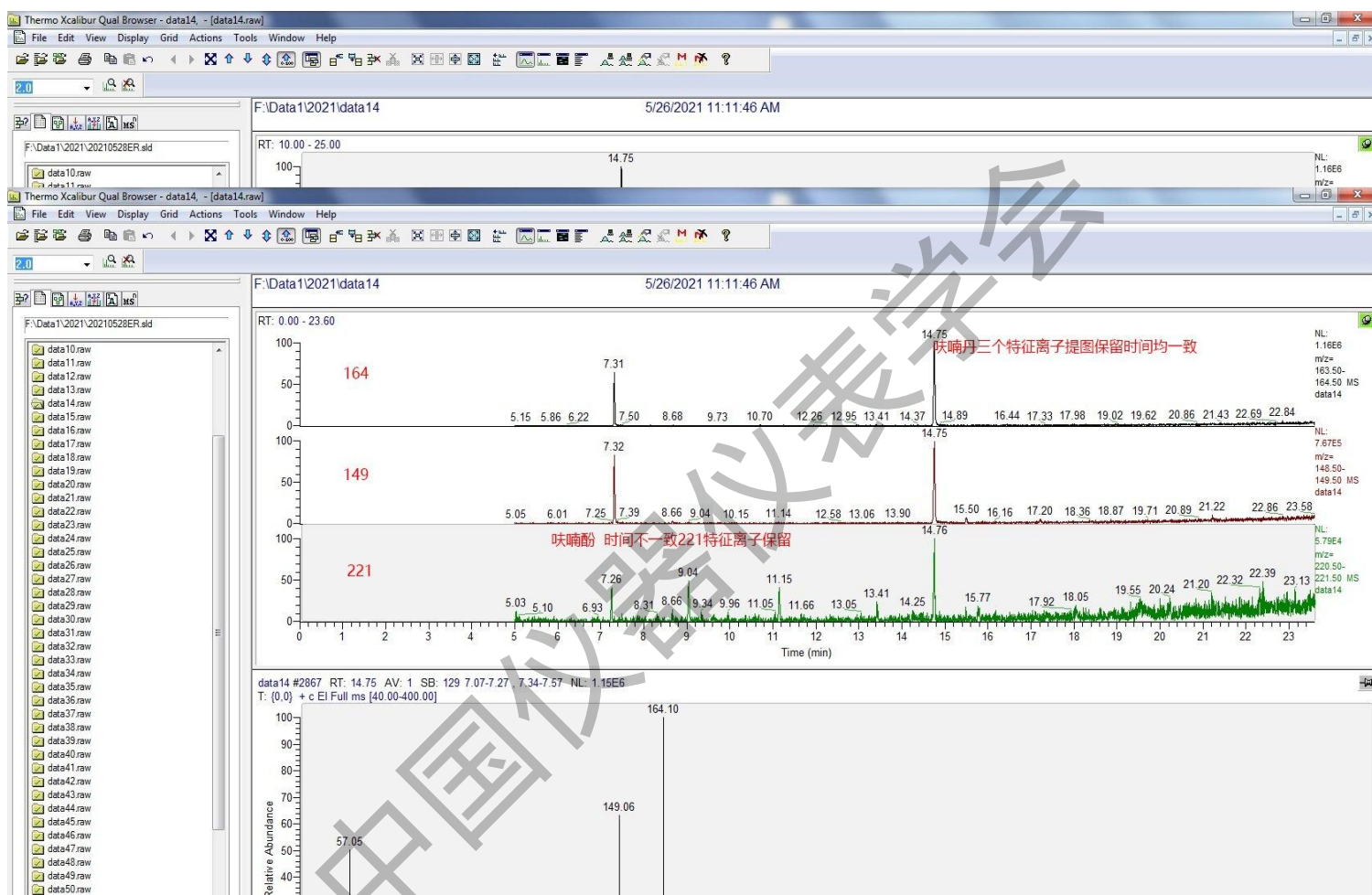
(4) 检索结果显示 7.32min 匹配度最高的化合物是呋喃酚！.....呋喃酚 (CAS 号 1563-38-8)？呋喃丹 (CAS 号 1563-66-2)？

两者看着很相似！到底怎么关系？通过 CAS 化合物号码查询，两者谱库里的标准质谱图如下。查资料结果如下：



(5) 网上查询资料，显示咪喃酚是合成咪喃丹的中间体!! 一定条件下，咪喃丹的首步降解途径为氨基甲酸酯键发生水解断裂生成咪喃酚!!! 综合上述实验资料，至此，终于恍然大悟，原来是标准溶液克百威发生了降解，变成新的组分咪喃酚! 新的化合物! 分子结构不一样了，所以在相同的色谱质谱条件下，当然不会在原来位置上出峰了!! 所以标准峰“漂移”到 7.32min

处出现!! 原本应该出峰的位置 14.75min 处就没有了!! 至于后面高浓度标液该处又有峰, 说明呋喃丹大部分降解变成呋喃酚! 但仍有少许未降解, 浓度较低, 所以加大浓度测定后才在 14.75min 处出现小峰! 标液此时是大部分呋喃酚和少许呋喃丹的混合状态! ——如此理解, 之前的所有异常现象就都可以解释得通了!!! 为印证此想法, 我们又对五月份做的全扫描质谱图进行解析, 发现五月做的图谱, 虽然克百威在 14.75min 处正常出峰, 但在 7.32min 处也存在呋喃酚组分峰出现! 只是峰很小! 当时做完没注意到而已!! 提取特征离子图, 如下图(呋喃丹 164、149、221 保留时间均一致, 而呋喃酚 164、149 时间一致, 221 不一致时间有偏差, 因为呋喃酚没有该特征离子)。说明克百威标液从四月购买到五月第一次测定, 再到九月第二次测定, 一直在降解, 只是五月降解少, 没有出现异常, 一直到九月降解很多了, 再做就出现这种异常情况!! 如此解释, 感觉所有的实验异常情况都豁然通了! 所有的疑惑都解除了!



四、追根究底

最后总结分析, 五月九月前后两次做的克百威(呋喃丹)组分实验出现反差的原因, 最大可能就是标液保存不当造成的待测组分降解导致结果异常! 经查克百威(呋喃丹)标液一直保存在冰箱冷藏柜 4 度左右! 查看标液证书说明, 建议保存条件为-18 度! 如此才最低减少呋喃丹的降解! 最后我们还就此问题咨询了上级监测部门, 说起此“灵异”事件, 不巧他们以前也曾经发生过类似问题!一言之, 要多交流学习, 才能少走弯路啊!

五、后记

话说, 既然克百威(呋喃丹)较易降解, 那我们日常监测的水果蔬菜样品中的农残呋喃丹组分, 会不会也降解了? 那我们只检测呋喃丹组分会不会造成偏差导致结果误判呢? 或者还是需要增加做一下降解物呋喃酚?