

气相色谱-质谱联用技术在沉积物中农药残留检测的基质效应研究

毛建云

广东云环检测技术有限公司, 中国·广东 云浮 527000

摘要: 沉积物作为农药在环境中迁移转化的重要“汇”, 其残留农药的准确检测对评估生态风险和保障环境安全具有重要意义。气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 技术因高分离效能、高灵敏度和强定性能力, 已成为沉积物中农药残留分析的主流方法之一。然而, 沉积物基质成分复杂, 含有大量有机质、无机盐及颗粒物等, 在 GC-MS 分析过程中易产生基质效应, 导致目标物响应增强或抑制, 影响检测结果的准确性和可靠性。本文系统综述了 GC-MS 技术在沉积物农药残留检测中基质效应的产生机制、影响因素及评价方法, 重点探讨了样品前处理净化 (如固相萃取、凝胶渗透色谱)、仪器分析条件优化 (如色谱柱选择、离子源参数调整) 及基质匹配校准等基质效应的调控策略, 并展望了该领域未来的研究方向, 旨在为提升沉积物中痕量农药残留检测的准确性提供理论依据与技术支持。

关键词: 气相色谱-质谱联用; 沉积物; 农药残留; 基质效应

Study on Matrix Effects in the Detection of Pesticide Residues in Sediments by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)

Mao Jianyun

Guangdong Yunhuan Testing Technology Co., Ltd., China Guangdong Yunfu 527000

Abstract: As an important "sink" for the migration and transformation of pesticides in the environment, the accurate detection of residual pesticides in sediments is of great significance for assessing ecological risks and ensuring environmental safety. Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) has become one of the mainstream methods for the analysis of pesticide residues in sediments due to its high separation efficiency, high sensitivity and strong qualitative ability. However, the sediment matrix has a complex composition, containing a large amount of organic matter, inorganic salts and particles. During the GC-MS analysis process, it is prone to produce matrix effects, which cause the enhancement or inhibition of the target response and affect the accuracy and reliability of the detection results. This paper systematically reviews the formation mechanisms, influencing factors and evaluation methods of matrix effects in the detection of pesticide residues in sediments by GC-MS. It focuses on discussing the regulation strategies of matrix effects, including sample pretreatment and purification (such as solid-phase extraction, gel permeation chromatography), optimization of instrumental analysis conditions (such as chromatographic column selection, ion source parameter adjustment) and matrix-matched calibration. It also prospects the future research directions in this field, aiming to provide theoretical basis and technical support for improving the accuracy of trace pesticide residue detection in sediments.

Keywords: Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); Sediment; Pesticide residue; Matrix effect

0 引言

农药广泛使用保障农业生产、提高作物产量, 也通过多种途径进入水体并蓄积于沉积物。沉积物中残留农药会威胁水生生态与人类健康, 还可能造成二次污染。因此, 建立灵敏、准确、可靠的沉积物农药残留检测方法是环境风险评估与污染治理的前提。气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 技术能同时检测复杂基质中多种农药残留, 已广泛

用于环境样品分析。然而, 沉积物基质复杂, 在 GC-MS 分析中会引发基质效应, 表现为增强或抑制效应, 影响方法准确性和精密度。近年来, GC-MS 检测沉积物农药残留研究多集中于前处理和检测条件, 对基质效应研究和控制不足。虽有方法可补偿基质效应, 但沉积物基质特殊性使效应难消除。所以, 深入探究沉积物基质效应机制、明确影响因素、建立调控方法, 对提高 GC-MS 检测沉积

物农药残留可靠性有重要意义。

1 气相色谱 – 质谱联用技术的基本原理与应用特点

1.1 气相色谱 – 质谱联用技术的基本原理

气相色谱 – 质谱联用技术 (GC-MS) 是将气相色谱的高效分离能力与质谱的高灵敏度、高选择性检测能力相结合的一种现代分析技术。其基本原理为: 样品经气相色谱柱分离后, 各组分依次进入质谱检测器, 在离子源中被电子轰击或化学电离形成带电离子, 离子经质量分析器按质荷比 (m/z) 分离后, 由检测器记录并生成质谱图。气相色谱部分主要通过载气推动样品在色谱柱中迁移, 利用各组分在固定相与流动相之间分配系数的差异实现分离; 质谱部分则通过离子化、质量分离和信号检测, 实现对化合物的定性定量分析。GC-MS 技术具有分离效率高、灵敏度高、选择性好、定性能力强等特点, 适用于复杂基质中微量及痕量组分的检测, 在环境监测、食品安全、药物代谢等领域具有广泛应用^[1]。

1.2 沉积物中农药残留检测的技术难点

沉积物作为环境中农药残留的重要载体, 其组成复杂且干扰物质众多, 使得农药残留检测面临诸多技术难点。首先, 沉积物中含有大量有机质、腐殖酸、重金属离子等成分, 这些物质在样品前处理过程中可能与目标农药发生吸附、络合或降解反应, 导致农药回收率降低或检测结果不准确。其次, 沉积物中农药残留浓度通常较低, 多为痕量或超痕量水平, 对检测方法的灵敏度和检出限提出了较高要求。此外, 沉积物样品的物理化学性质差异较大, 如颗粒大小、含水率、有机质含量等, 这些因素均会影响样品的均一性和代表性, 增加检测结果的变异性和不确定性。再者, 沉积物中农药残留种类繁多, 包括有机氯、有机磷、拟除虫菊酯等多种类型, 各类农药的理化性质差异显著, 难以用单一方法实现同时检测。因此, 建立适用于沉积物中多种农药残留检测的高灵敏度、高选择性方法, 是当前环境分析领域的重要挑战。

1.3 基质效应在残留检测中的影响机制

基质效应是指样品基质中非目标组分对目标物分析信号产生的增强或抑制作用, 是影响沉积物中农药残留检测准确性和精密度的关键因素。在 GC-MS 分析中, 基质效应主要通过以下机制产生影响: 一是共流出组分的干扰, 沉积物中的复杂基质成分可能与目标农药在色谱柱上共流出, 导致目标物离子化效率发生变化, 进而影响质谱信号的强度; 二是活性位点的竞争, 基质中的某些组分可能在

离子源或色谱柱表面占据活性位点, 与目标农药发生竞争吸附或反应, 改变目标物的响应信号; 三是物理化学性质的改变, 基质成分可能改变样品的粘度、表面张力等物理性质, 影响样品的气化效率和传输过程, 进而影响检测信号的稳定性。基质效应的存在会导致目标农药的校准曲线斜率发生变化, 使得采用纯溶剂标准品进行定量时产生偏差, 降低检测结果的准确性和可靠性。因此, 深入研究基质效应的影响机制, 建立有效的基质效应补偿或消除方法, 对于提高沉积物中农药残留检测的准确性和可靠性具有重要意义^[2]。

2 沉积物样品前处理与基质效应控制方法

2.1 沉积物样品的采集与前处理流程

沉积物样品的采集与前处理是确保农药残留检测结果准确可靠的基础环节。样品采集应遵循代表性、避免污染的原则, 通常使用不锈钢或聚四氟乙烯材质的采样器, 在目标区域多点采集表层沉积物, 混合均匀后分装于洁净棕色玻璃瓶中, 并立即置于 4℃ 以下避光保存, 以防止目标农药降解或挥发。样品前处理流程包括冷冻干燥、研磨、筛分、提取、净化、浓缩等步骤。冷冻干燥可有效去除样品中水分, 避免后续提取过程中水分对提取效率的干扰; 研磨和筛分则确保样品粒径均匀, 提高提取效率。提取是前处理的核心步骤, 常用的提取方法包括索氏提取、超声波辅助提取、加速溶剂萃取等, 其中加速溶剂萃取因具有提取效率高、溶剂用量少、自动化程度高等优点, 逐渐成为沉积物中农药残留提取的首选方法。提取液需经过净化处理以去除共提取物, 常用的净化方法包括凝胶渗透色谱、固相萃取、分散固相萃取等, 其中 QuEChERS 方法因其快速、简便、高效的特点, 在沉积物样品净化中得到了广泛应用。净化后的提取液经氮吹浓缩至近干, 用初始流动相定容后, 即可进行 GC-MS 分析。整个前处理流程需严格控制操作条件, 避免交叉污染和目标物损失, 确保样品处理的准确性和重现性。

2.2 常用基质效应校正方法比较

基质效应校正是提高沉积物中农药残留检测准确性的关键步骤, 目前常用的校正方法包括基质匹配标准曲线法、标准加入法、同位素内标法和净化增强法等。基质匹配标准曲线法是通过在空白基质提取物中配制系列浓度的标准品, 绘制标准曲线进行定量, 该方法可有效补偿基质效应, 但需要大量空白基质, 且不同批次基质间存在差异, 适用性受限。标准加入法是在样品中加入已知浓度的标准品, 通过测定加标前后的信号变化计算目标物含量, 该方法可

消除基质效应的影响,但操作繁琐,不适用于大批量样品分析。同位素内标法是利用与目标物结构相似的同位素标记化合物作为内标,通过内标与目标物的响应比值进行定量,该方法可有效校正基质效应和仪器波动,是目前最为准确可靠的校正方法,但同位素标记标准品价格昂贵,限制了其广泛应用。净化增强法是通过优化前处理流程,尽可能去除基质干扰物,降低基质效应的影响,该方法从源头减少基质效应,但难以完全消除。综合比较,同位素内标法在准确性和可靠性方面具有明显优势,而基质匹配标准曲线法和净化增强法在实际应用中更为经济实用。因此,在实际检测中,应根据实验室条件、目标物性质和检测要求,选择合适的校正方法或多种方法结合使用,以提高检测结果的准确性和可靠性^[3]。

2.3 优化前处理流程以降低基质效应的策略

优化前处理流程是降低基质效应影响的重要手段,可通过以下策略实现:一是选择合适的提取溶剂和提取条件,提高目标物的提取效率,减少共提取物的干扰。例如,采用乙腈-丙酮混合溶剂作为提取剂,可同时提高极性和非极性农药的提取效率,减少脂质等共提取物的溶出。二是优化净化方法,提高净化效率,减少基质干扰物的残留。例如,采用复合型固相萃取柱或改进型 QuEChERS 方法,可同时去除有机酸、色素、脂质等多种干扰物,显著降低基质效应。三是引入新型前处理技术,如基质固相分散萃取、分子印迹固相萃取等,这些技术具有选择性强、净化效率高的特点,可有效降低基质效应。四是结合化学衍生化技术,通过改变目标物的理化性质,提高其分离效率和检测灵敏度,减少基质干扰。五是建立标准化的前处理操作规程,严格控制操作条件,减少人为误差和批次差异。通过上述策略的综合应用,可显著降低基质效应对沉积物中农药残留检测的影响,提高检测结果的准确性和可靠性,为环境监测和风险评估提供科学依据^[4]。

3 基质效应对农药残留检测结果的影响评价

3.1 基质效应对定量准确性的影响

基质效应对气相色谱-质谱联用技术检测沉积物中农药残留定量准确性的影响,主要通过干扰目标物离子化效率与色谱分离过程实现。沉积物中的有机质(如腐殖酸、富里酸)会在离子源中与目标农药竞争活性位点,导致目标物离子化效率降低,使检测得到的峰面积小于实际浓度对应的峰面积,最终造成定量结果偏低;而沉积物中的黏土矿物(如蒙脱石、伊利石)可能对极性农药产生吸附作用,改变目标物在色谱柱中的保留时间与洗脱效率,导致

进入质谱检测器的目标物量偏离真实值。此外,基质中的杂质成分还可能与目标物形成共流出峰,掩盖目标物信号或增强目标物信号,进一步加剧定量偏差。这种偏差会直接影响检测结果的可靠性,若未重视基质效应,可能导致低浓度农药残留被漏检,或误判农药残留量超出标准限值,对沉积物环境质量评估与污染治理决策产生误导。

3.2 不同类型沉积物中基质效应的差异分析

不同类型沉积物因组成成分差异,基质效应的强度与表现形式存在明显不同。河流沉积物通常有机质含量较低(多在 1% - 5%),粒径以粉砂和黏土为主,基质效应主要源于黏土矿物对农药的吸附,对极性较强的有机磷农药、氨基甲酸酯类农药影响更显著;湖泊沉积物有机质含量较高(可达 5% - 10%),且腐殖酸含量占比高,腐殖酸会与农药分子形成氢键或疏水作用,显著抑制目标物离子化,基质效应强度整体大于河流沉积物,对非极性的有机氯农药影响尤为突出;海洋沉积物因含盐量高,除有机质与矿物影响外,氯化钠等盐类成分会在离子源中产生干扰离子(如 Na^+ 、 Cl^-),与目标物离子竞争检测通道,不仅造成信号抑制,还可能出现假阳性干扰峰,基质效应类型更复杂。这种差异分析能为不同沉积物样品前处理方法的选择提供依据,避免因忽视沉积物类型差异导致基质效应控制不足。

3.3 基质效应控制方法的有效性验证

对基质效应控制方法的有效性验证,需围绕目标物回收率、相对标准偏差及干扰物去除效果展开。采用基质匹配标准溶液法时,需用不含目标农药的空白沉积物基质制备标准溶液,与溶剂标准溶液对比,若目标农药的回收率稳定在 80% - 120%,相对标准偏差小于 10%,说明该方法可有效补偿离子化效率差异带来的基质效应;采用固相萃取净化法时,通过选择 C18 或氨基柱等合适的固相萃取柱,去除沉积物中的有机质与杂质,验证时需检测净化后基质中干扰物的峰面积,若干扰物峰面积降低 90% 以上,且目标物回收率未出现显著波动,表明净化效果良好,基质效应得到有效控制;分散固相萃取净化法的有效性验证,需考察吸附剂(如 N-丙基乙二胺、石墨化炭黑)的用量与吸附时间,确保在去除干扰基质的同时,目标物损失率低于 5%。通过系统验证,可确定不同控制方法的适用范围与操作参数,确保其能稳定降低基质效应影响,为沉积物中农药残留检测结果的准确性提供技术保障^[5]。

4 结语

气相色谱-质谱联用技术在沉积物中农药残留检测的

基质效应研究,揭示了基质效应对检测结果准确性和可靠性的深远影响。通过对沉积物样品前处理方法的优化、基质效应校正策略的比较与验证,可以有效降低复杂基质带来的干扰,提高目标物定量分析的精度。未来的研究应进一步关注新型材料与技术的应用,以开发更高效、更经济的基质效应控制手段。此外,结合多维度数据分析与人工智能技术,有望实现对基质效应的精准预测和动态补偿,从而为环境监测和风险评估提供更加科学、可靠的依据。这一领域的持续探索不仅有助于完善检测方法学体系,也将为农业污染治理与生态保护提供重要支撑。

参考文献:

- [1] 党富民,刘长勇,李会会等. 气相色谱-质谱联用快速检测葡萄酒中有机磷农药残留[J]. 食品工业, 2022, 43(1):308-310.
- [2] 王军. 新型 QuEChERS 净化材料和食品中农药残留检测方法研究[D]. 陕西师范大学, 2020.
- [3] 许爱霞,李玲玲,漆倩涯. 气相色谱法测定苹果中农药残留的基质效应研究[J]. 林业实用技术, 2020. DOI:10.13456/j.cnki.lykt.2019.02.28.0002.
- [4] 郭卉,张旻,郑洋等. 气相色谱法检测果蔬中农药残留的基质效应及其在农药检测中的应用研究[C]// 中国食品科学技术学会第十九届年会.1. 合肥工业大学食品与生物工程学院 2. 宣城华科宣木瓜生物科技有限公司, 2022.
- [5] 田培,金银银,刘之炜等. 气相色谱-质谱联用仪测定果蔬中农药残留的基质效应[J]. 浙江农业科学, 2022(003):063.