



1996

## Studies on multiresidue determination of pesticides in fruits and vegetables by gas chromatography/mass spectrometry

Follow this and additional works at: <https://www.jfda-online.com/journal>

---

### Recommended Citation

Liu, C.-H.; Cheng, C.-L.; Shih, S.-J.; Yen, G.-C.; and Chou, S.-S. (1996) "Studies on multiresidue determination of pesticides in fruits and vegetables by gas chromatography/mass spectrometry," *Journal of Food and Drug Analysis*: Vol. 4 : Iss. 1 , Article 1.  
Available at: <https://doi.org/10.38212/2224-6614.2996>

This Original Article is brought to you for free and open access by Journal of Food and Drug Analysis. It has been accepted for inclusion in Journal of Food and Drug Analysis by an authorized editor of Journal of Food and Drug Analysis.

# 以氣相層析／質譜法建立蔬果中 多重殘留農藥檢驗方法之探討

劉兆宏<sup>1</sup> 程俊龍<sup>1</sup> 施淑娟<sup>1</sup> 顏國欽<sup>2</sup> 周薰修<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 行政院衛生署藥物食品檢驗局

<sup>2</sup> 國立中興大學食品科學研究所

## 摘 要

本研究探討以稍加修飾過之Luke萃取法，自小番茄、青江白菜、包心白菜、敏豆及柑橘五種蔬果中，萃取chlorpyrifos、diazinon、endosulfan、fenarimol、fenvalerate、folpet、iprodione、malathion、methamidophos、phosmet及procymidone，再以 gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)進行檢測的多重殘留農藥檢驗方法。十一種農藥在2-50 ng/ $\mu$ L濃度範圍內之標準曲線均呈線性，其迴歸係數(r)介於diazinon的0.97與procymidone的0.99之間。0.5 ppm添加量之回收試驗結果，除methamidophos受到樣品基質干擾外，其餘十種農藥在五種蔬果中的回收率在64.6-124.6%之間。變異係數介於0.3-17.6%，平均為5.3%。最低檢測極限，除methamidophos外，其餘十種農藥在各類受試作物中估計均可低至0.1 ppm。由於質譜儀比一般傳統的GC檢測器具有較高的分子專一性(molecular specificity)，且可同時設定追蹤數百種標的離子(target ions)，因此GC/MS方法實為一值得政府機關大力開發，用以監測日常食品中殘留農藥的檢驗方法。

**關鍵詞:** 農藥，殘留，多重殘留分析法，氣相層析質譜法。

## 前 言

台灣地區目前經核准登記的農藥約有五百多種，實際上市供施用於蔬果類者亦多達三百餘種<sup>(1)</sup>。加以近幾十年來，針對各種農藥所開發出來的檢驗方法，已多到不可勝數，因此實無法在適切的時間內檢驗每種可能的殘留農藥。

Luke多重萃取法<sup>(2-6)</sup>是美國食品藥物管理署(Food and Drug Administration, FDA)最普遍使用的萃取法，可萃取兩百多種殘留農藥。從高極性的如methamidophos，以至非極性者如DDT，均可以Luke多重萃取法自蔬果中萃取出

來<sup>(7)</sup>。這個方法因利用氣相層析(GC)，針對各種不同系類(classes)的農藥，分別使用不同極性的層析柱及各種高專一度(specificity)的檢測器，例如flame photometric及Hall electrolytic conductivity detectors等，因此萃取過程可省去淨化步驟。然其缺點是，如要分析不同系類的農藥，則須使用不同的管柱與檢測器，分別進行多次的層析與鑑定。

質譜儀(mass spectrometers)可做為通用型的(universal)檢測器，近年來並已廣泛的應用於殘留農藥之檢驗<sup>(8-17)</sup>。Mattern *et al.*的報告<sup>(12)</sup>指出，如將Luke萃取液改以毛細管氣相層析接質譜儀分析，可改進Luke分析法煩瑣的多次

層析與鑑定。唯GC系統並無法分析非揮發性及對熱不安定的農藥。Liu *et al.*<sup>(13)</sup>運用high-performance liquid chromatography/thermospary/mass spectrometry (HPLC/TSP/ MS)針對胺基甲酸鹽類(carbamates)及苯基尿素殺草劑(phenylurea herbicides)等農藥所開發的多重殘留分析法，則可用來分析Luke萃取液中非揮發性及對熱不安定的部分。

我們相信結合Mattern *et al.*<sup>(12)</sup>及Liu *et al.*<sup>(13)</sup>的研發方向，當可使例行性的殘留農藥檢驗工作變得較為輕鬆，而且更加節省時間和人力。因此，本研究乃試圖擴大Mattern *et al.*的初步成果，俾在GC/MS多重殘留分析法中納入更多的農藥及作物種類，期能更加充分地利用含有兩百多種殘留農藥的Luke萃取液。

## 材料與方法

### 一、材 料

#### (一)試藥

本研究所採用之農藥標準品均為reference standard級。Fenarimol (99%)、iprodisone (98%)、methamidophos (99%)及phosmet (99%)係購自Riedel-de Haën Aktiengesellschaft (Hanover, Germany)；chlorpyrifos (99.9%)、endosulfan ( $\alpha$ -form 73.0%,  $\beta$ -form 26.8%)、fenvalerate (99.5%)、folpet (98.9%)、malathion (99.0%)及procymidone (99.9%)購自Labor Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Germany)；diazinon (99%)則購自和光純藥工業株式會社(日本大阪)。內部標準品(internal standard) fluorene為GR級，購自關東化學株式會社(日本東京)。丙酮、二氯甲烷均採用E. Merck公司(Darmstadt, Germany)之residue analysis級產品；氯化鈉及石油醚(bp 40-60°C)為E. Merck之grade reagent (GR)級產品；無水硫酸鈉採用和光純藥工業株式會社生產之試藥特級。

#### (二)檢體

小番茄、青江白菜、包心白菜、敏豆及柑橘係購自台北市之超級市場。供做回收試驗及靈敏度檢測之樣品均經事先檢測不含受試農藥。

### 二、方 法

#### (一)儀器設備及分析條件

1. 儀器設備：HP 5890 Series II型氣相層

析儀聯結HP 5970B型四極體質譜選擇檢測器(quadrupole mass selective detector, MSD)，配以HP 7673型樣品自動注射器。

#### 2. 分析條件

##### (1)氣相層析儀

a. 注射方式：splitless，purge on時間為1分鐘。

b. 注射器之玻璃內管：deactivated single-taper liner，內徑4 mm，容積900  $\mu$ L，內部充填矽化玻璃棉。

c. 注射體積：1  $\mu$ L。

d. 層析管柱：J&W DB-1 capillary column，0.25  $\mu$ m (film thickness)  $\times$  0.25 mm (id)  $\times$  30 m。

e. 分析溫度：注射口，250°C；層析管，50°C 維持2分鐘後，以15°C/min的速度升溫至300°C；GC/MS界面，250°C。

f. 攜帶氣體(carrier gas)：氮氣，管柱壓力為8.0 psi。

##### (2)質譜儀

a. ionization mode: electron impact (EI).

b. ionization energy: 70 eV.

c. ionization current: 60 mA.

d. ion source temperature: 200°C.

e. electron multiplier voltage: 2,200 eV.

f. scan range:

(a) scan mass range 30-500 amu at 0.8 sec/scan

(b) selected ion monitoring (SIM) dwell time: 50 msec

##### (二)標準曲線之製作

精稱各農藥標準品約10 mg，合併溶於二氯甲烷100 mL，得到濃度為100 ng/ $\mu$ L之標準原液(stock solution)。標準原液經一系列稀釋，並添加適量之內部標準品溶液(2.5  $\mu$ g/ $\mu$ L之fluorene)，得到含每一農藥濃度為2、5、10、20、25、30和50 ng/ $\mu$ L及fluorene 25 ng/ $\mu$ L之七種標準溶液。這七種濃度之標準溶液，分別以GC/EIMS分析三次，以每種農藥之選定離子偵測層析圖[selected ion monitoring (SIM) chromatogram]之波峰面積除以內部標準品之SIM波峰面積，得到各農藥在各不同濃度之relative response factor。以各農藥之relative response factor對濃度作圖，即得到該農藥之標準曲線。十一種農藥之標準曲線均呈線性，其迴歸

係數(r)介於diazinon的0.97與procymidone的0.99之間。用以定量內部標準品及各農藥之離子為：fluorene,  $m/z$  166; chlorpyrifos,  $m/z$  314; diazinon,  $m/z$  304; endosulfan,  $m/z$  339; fenarimol,  $m/z$  139; fenvalerate,  $m/z$  225; folpet,  $m/z$  260; iprodione,  $m/z$  244; malathion,  $m/z$  173; methamidophos,  $m/z$  141; phosmet,  $m/z$  160及procymidone,  $m/z$  283。上述監測離子，係預先以GC/EIMS分析含內部標準品及各農藥200 ng/ $\mu$ L之標準溶液，獲取各化合物之質譜圖(mass spectra)後，從中挑選而得。

#### (三) 樣品製備

樣品製備流程係採用稍加修飾之Luke多重萃取法<sup>(6)</sup>。取經切碎之檢體100 g置入均質機(Waring blender)鋼杯中，加入丙酮200 mL，以低速萃取1分鐘，抽氣過濾後記錄濾液體積(V，視樣品水分含量多寡，一般介於230-250 mL)。取濾液80 mL置入1-L分液漏斗中，加入石油醚及二氯甲烷各100 mL，振盪1分鐘後靜置分層。底部之水層移入125-mL分液漏斗，上部之有機層則通過置有無水硫酸鈉之4"-漏斗，收集於500-mL之Kuderna-Danish (K-D)濃縮瓶中。水層加入約7 g之氯化鈉飽和後，再以100 mL二氯甲烷萃取，所得有機層仍通過上述無水硫酸鈉脫水，合併於K-D濃縮瓶中，其水層則仍依上述步驟，以氯化鈉飽和並以100 mL二氯甲烷萃取。再次將所得之有機層通過上述之無水硫酸鈉，合併於濃縮瓶中，而棄其水層。另以50 mL二氯甲烷淋洗無水硫酸鈉，洗液亦併入濃縮瓶中。於K-D濃縮瓶上接一Snyder column後，於70°C水浴濃縮至約4 mL。最後加入內部標準品溶液40  $\mu$ L (2.5  $\mu$ g/ $\mu$ L之fluorene)，再以二氯甲烷定容至4 mL。

#### (四) 回收試驗

於受試作物中做0.5 ppm添加量之三重覆回收試驗。取經切碎之蔬果檢體100 g，在萃取前加入0.5 mL之標準原液(內含各農藥100 ng/ $\mu$ L)，然後依照前述之樣品製備步驟操作。以GC/EIMS分析後，所得之relative response factor代入標準曲線，求得檢液中之農藥濃度C (ng/ $\mu$ L)，並以下式計算出作物中之農藥殘留量(ppm)：

$$\begin{aligned} \text{殘留量(ppm)} &= \frac{(C \text{ ng}/\mu\text{L}) \times (4000 \mu\text{L})}{(100 \text{ g sample}) \times (1000 \text{ mg/g}) \times (80 \text{ mL aliquot}/V \text{ mL})} \\ &= \frac{C \times V}{2000} \end{aligned}$$

式中，C為注射檢液中農藥之濃度(ng/ $\mu$ L)；V為樣品製備中，以丙酮萃取所得之總體積(mL)。

#### (五) 靈敏度測試

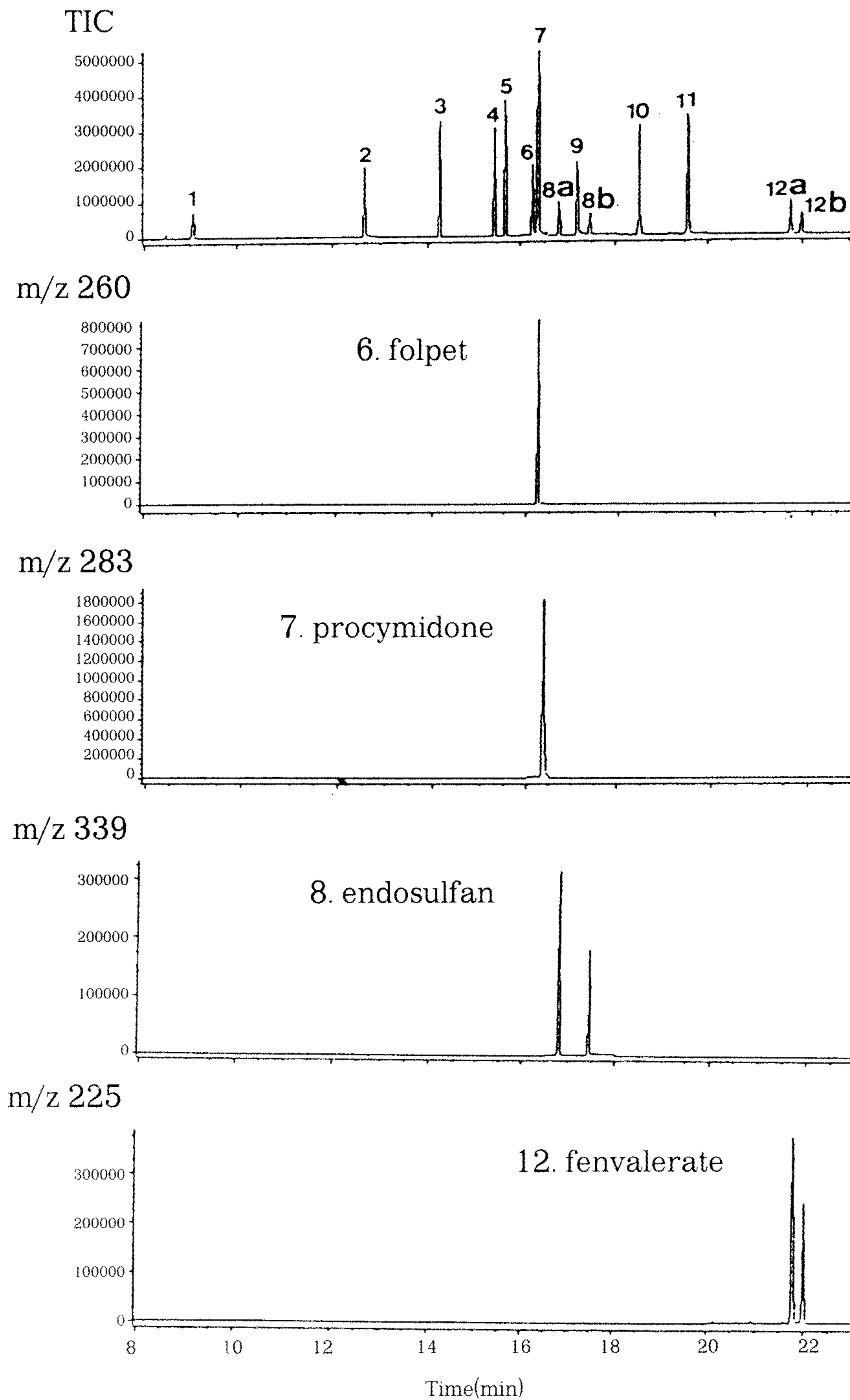
在預經檢測不含殘留農藥之小番茄、青江白菜、包心白菜、敏豆及柑橘之4 mL最終定容檢液中，加入32  $\mu$ L之標準原液(含各農藥100 ng/ $\mu$ L)，用以代表約0.1 ppm之添加量(假定100%之萃取率)，進行靈敏度測試。

## 結果與討論

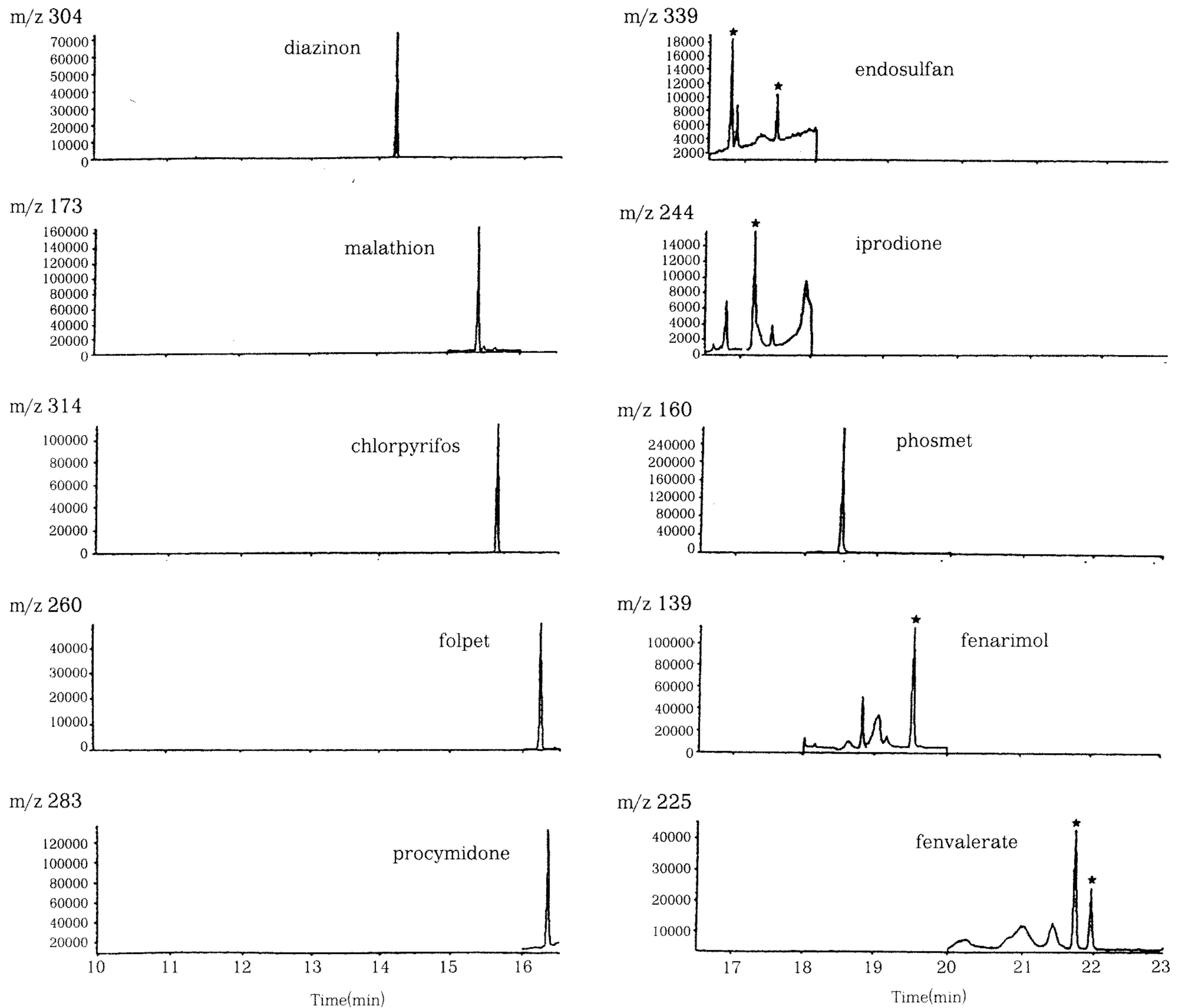
表一所列者為十一種農藥標準品及fluorene之monoisotopic分子量、層析滯留時間及其質譜圖中之代表性離子。定量用離子的選擇，一般以強度(intensity)最大的〔即質譜圖中的主峰(base peak)〕為最優先考慮。唯在EI條件下，大多數農藥的質譜主峰均為低“質量/電荷”(m/z)值的裂片。根據Mattern *et al.*<sup>(12)</sup>的報告指出，質量範圍在40-99、100-159、160-219、220-279及280-339的離子，可能受到干擾的機率比為187/83/49/13/1。因此本研究之定量用離子，除選用質譜主峰(fenarimol, folpet, malathion及phosmet)外，亦有選用質量大且具適當強度之離子，以避免干擾者(chlorpyrifos, diazinon, endosulfan, fenvalerate, iprodione, methamidophos及procymidone)。表中各農藥另列兩個代表性離子，則做為定性確認之輔助。

含十一種農藥各50 ng/ $\mu$ L及fluorene 25 ng/ $\mu$ L之標準溶液的層析情形如圖一所示。Folpet與procymidone在總離子層析圖[total ion chromatogram (TIC)]上雖然沒有完全分離，但絲毫不影響其定量。因為它們係以不同的離子進行監測(folpet,  $m/z$  260; procymidone,  $m/z$  283)，所得的選定離子偵測層析圖[selected ion monitoring (SIM) chromatogram]各自獨立，互不干擾。Endosulfan因含有 $\alpha$ -及 $\beta$ -forms兩種異構物，所以出現兩個層析波峰。Fenvalerate分子結構中具有兩個不對稱的碳原子(asymmetric carbons)<sup>(13)</sup>，理論上雖有四種可能的光學異構物，但在層析圖上只出現兩個波峰。定量這兩個農藥時，係將各異構物之SIM波峰面積合併，以總量計算。

圖二所示為十一種農藥於青江白菜中，做0.5 ppm添加量回收試驗的SIM層析圖。Methamidophos因受到樣品基質的干擾，無法



**Figure 1.** Total ion and SIM chromatograms of a standard solution containing 50 ng/mL of each pesticide and 25 ng/mL of the internal standard: methamidophos (1), fluorene (2), diazinon (3), malathion (4), chlorpyrifos (5), folpet (6) procymidone (7), endosulfan (8a and 8b), iprodione (9), phosmet (10), fenarimol (11), fenvalerate (12a and 12b).



**Figure 2.** SIM chromatograms of some of the pesticides spiked to a chin-chian pe-tsai sample at the 0.5 ppm level before extraction.

得到良好的層析結果。於小番茄、青江白菜、包心白菜、敏豆及柑橘五種作物中，做0.5 ppm添加量回收試驗所得的回收率，彙整如表二。除methamidophos外，各農藥在受試作物中0.5 ppm添加量的回收率，介於endosulfan於青江白菜中的64.6%與iprodione於青江白菜中的124.6%之間。變異係數[coefficient of variation (CV)]介於0.3-17.6%，平均為5.3%。

圖三所示為於青江白菜之空白(blank)萃取液中，模擬0.1 ppm殘留量所得之SIM層析圖。靈敏度測試結果顯示，除methamidophos受樣品基質干擾外，其餘十種農藥在本研究所探討的五種作物中，最低檢測極限均可達0.1 ppm

以下。除folpet為禁用農藥，不得檢出外，均已達行政院衛生署所訂之殘留農藥安全容許量<sup>(18)</sup>或更低。

本研究挑選表一所列的十一種農藥進行探討，主要是因為這些農藥係台灣地區較常在蔬果中檢出者，而且均可利用Luke萃取法及GC進行分析<sup>(7)</sup>。挑選小番茄、青江白菜、包心白菜、敏豆及柑橘做為試驗對象，則因為它們是台灣地區日常消費，佔蔬果攝取量大宗的作物。

本研究選用Luke萃取法<sup>(6)</sup>自樣品中萃取殘留農藥，因為該法可自蔬果中萃取兩百三十多種農藥<sup>(7)</sup>，因而也是政府機關最常用的萃取方

**Table 1.** Target compounds analyzed by GC/EIMS with a 30-m DB-1 column

Pesticide	Molecular Weight	Retention Time, min	Characteristic Ions, <i>m/z</i>		
chlorpyrifos	349	15.56 (1.23) <sup>a</sup>	197 (90) <sup>b</sup>	<u>314</u> <sup>c</sup> (84)	316 (62)
diazinon	304	14.17 (1.12)	179 (100)	137 (94)	<u>304</u> (61)
endosulfan (a)	404	16.70 (1.32)	195 (81)	269 (58)	<u>339</u> (49)
endosulfan (b)		17.33 (1.37)	195 (81)	269 (41)	<u>339</u> (34)
fenarimol	330	19.48 (1.54)	<u>139</u> (100)	107 (82)	330 (42)
fenvalerate (a)	419	21.63 (1.71)	167 (90)	<u>225</u> (48)	419 (23)
fenvalerate (b)		21.88 (1.73)	167 (90)	<u>225</u> (49)	419 (22)
fluorened	166	12.65 (1.00)	<u>166</u> (100)	165 (98)	
folpet	295	16.19 (1.28)	<u>260</u> (100)	104 (79)	262 (77)
iprodione	329	17.08 (1.35)	187 (100)	<u>244</u> (71)	246 (48)
malathion	330	15.31 (1.21)	<u>173</u> (100)	125 (87)	127 (81)
methamidophos	141	8.86 (0.70)	94 (100)	95 (66)	<u>141</u> (41)
phosmet	317	18.34 (1.45)	<u>160</u> (100)	161 (39)	317 (14)
procymidone	283	16.32 (1.29)	96 (100)	<u>283</u> (49)	285 (35)

a: Relative retention time.

b: % abundance relative to base peak.

c: Mass underlined is the ion used for quantification.

d: Internal standard.

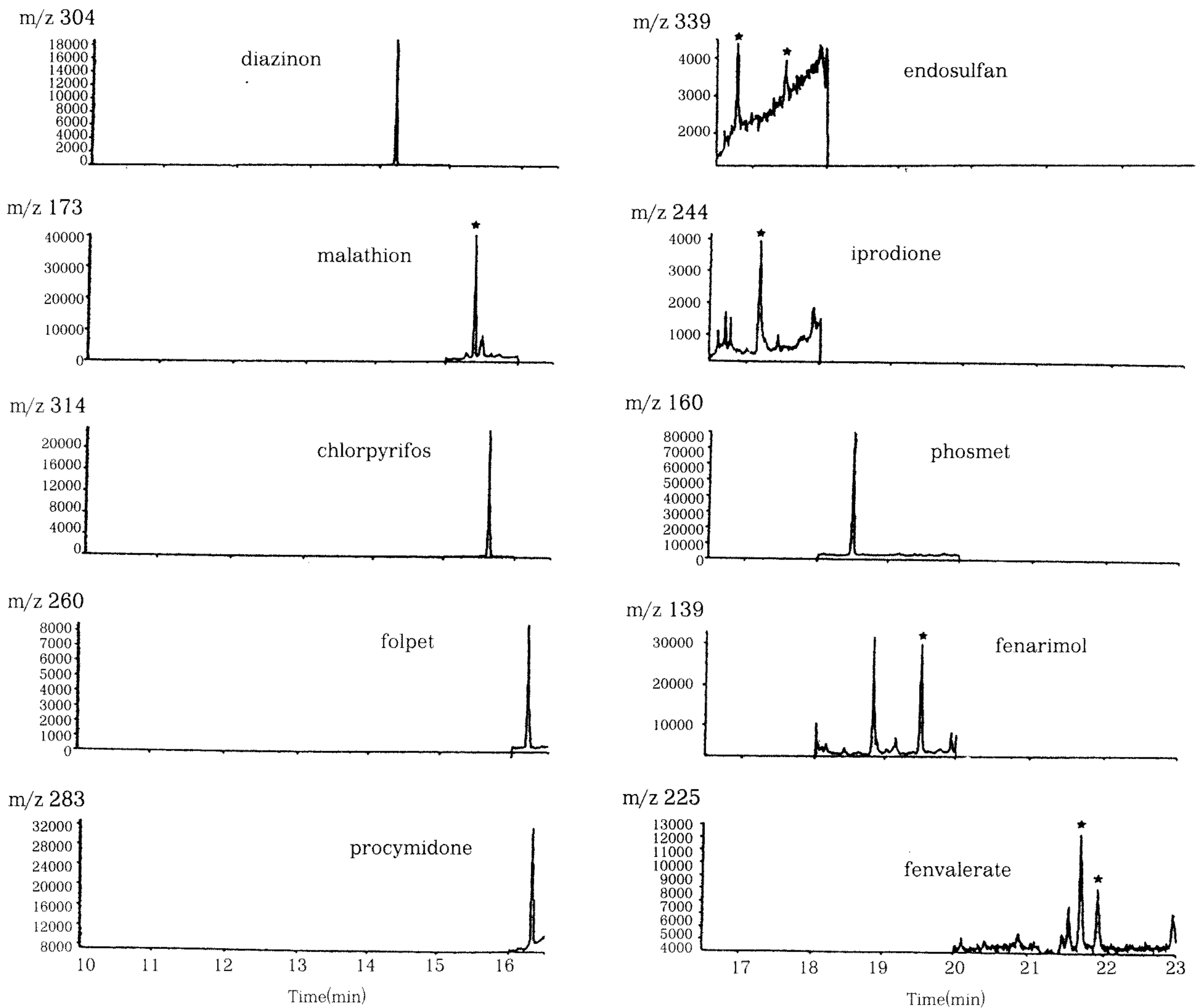
**Table 2.** Recoveries<sup>a</sup> (%) of pesticides at the 0.5 ppm level

Pesticide	Cherry tomatoes	Chin-chian pe-tsai	Chinese cabbage	Kidney beans	Oranges
chlorpyrifos	95.7 (3.0) <sup>b</sup>	87.9 (6.1)	104.1 (2.1)	103.9 (4.4)	90.4 (6.5)
diazinon	94.2 (5.0)	81.1 (2.6)	100.0 (5.3)	100.1 (3.8)	90.8 (5.4)
endosulfan	84.8 (3.8)	64.6 (5.5)	89.1 (2.0)	93.6 (5.2)	83.2 (8.3)
fenarimol	116.2 (3.0)	82.4 (5.7)	110.2 (8.2)	108.1 (8.3)	105.9 (3.3)
fenvalerate	111.5 (5.0)	96.1 (5.1)	103.5 (6.0)	112.2 (4.3)	108.0 (1.1)
folpet	91.5 (17.6)	115.0(10.3)	121.6 (3.6)	110.9(15.4)	70.6 (8.4)
iprodione	105.3 (5.1)	124.6 (9.0)	109.6 (5.2)	101.6(13.4)	120.8(10.6)
malathion	122.4 (3.9)	104.6 (3.0)	117.6 (5.5)	122.5 (2.9)	122.6 (2.3)
methamidophos	I <sup>c</sup>	I	I	I	I
phosmet	114.7 (4.8)	100.1 (3.6)	115.4 (5.6)	121.3 (3.4)	110.9 (0.3)
procymidone	88.7 (1.7)	66.9 (3.0)	91.7 (1.4)	91.8 (2.8)	81.6 (3.7)

a: Averages of triplicates.

b: Number in parenthesis is the coefficient of variation.

c: Interference by sample constituents.

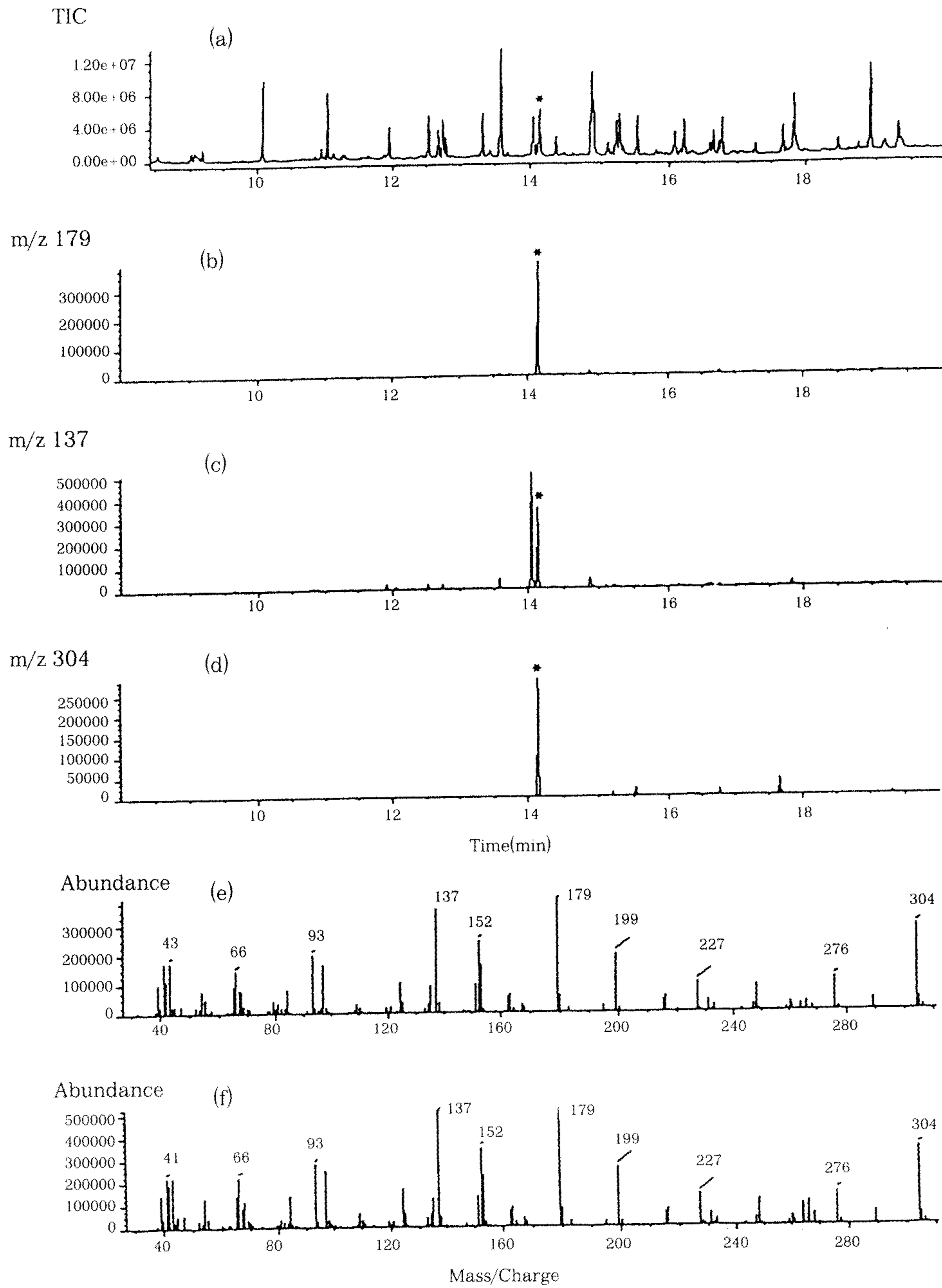


**Figure 3.** SIM chromatograms of some of the pesticides added to a chin-chian pe-tsai extract to simulate a 0.1 ppm determination.

法之一。與一般傳統的GC檢測器相比，質譜儀具有較高的分子專一性(molecular specificity)，而且應用SIM技術時，可以輕易的解決層析上coelution的問題<sup>(12, 13)</sup>。雖然過去曾有報告指出，chemical ionization mass spectrometry (CIMS)可以獲致較electron impact mass spectrometry (EIMS)為高的靈敏度<sup>(9)</sup>，但EIMS所具有的“指紋比對”(fingerprint matching)功能(圖四)，則為政府機關取締違法食品時所最需要者，因此本研究乃採用EIMS進行探討。

本文所述的檢驗方法，除可省去傳統GC檢驗法中惱人、費時且煩瑣的淨化(clean-up)及衍生化(derivatization)步驟外，而且運用SIM時可做為大量樣品的篩檢試驗(screening test)，運用full-scan MS時更可做為嫌疑樣品的終極確認試驗(conclusive confirmation)。尤有進者，質譜儀並可同時設定追蹤數百種標的離子(target ions)，因此GC/MS方法實為一值得政府機關大力開發，用以監測日常食品中殘留農藥的檢驗方法。





**Figure 4.** Mass chromatograms obtained from a Chinese cabbage sample with diazinon residue of 1.85 ppm: (a) total ion chromatogram; (b, c, and d) SIM chromatograms of the most characteristic ions of diazinon; (e) mass spectrum of the eluate at 14.17 min; and (f) mass spectrum of diazinon standard. Asterisks denote identical retention time.

### 誌謝

本研究承行政院衛生署經費補助(DOH83-TD-093)，謹誌謝忱。

### 參考文獻

1. 古德業. 1992. 我國農藥管理現況. 農藥安全研討會論文集, 第13-33頁. 中國農業化學會. 台北市.

2. Luke, M.A., Froberg, J.E., Doose, G.M. and Masumoto, H.T. 1981. Improved Multiresidue Gas Chromatographic Determination of Organophosphorus, Organonitrogen, and Organohalogen Pesticides in Produce, Using Flame Photometric and Electrolytic Conductivity Detectors. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 64: 1187-1195.
3. Luke, M.A. and Doose, G.M. 1983. A Modification of the Luke Multiresidue Procedure for Low Moisture, Nonfatty Products. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 30: 110-116.
4. Luke, M.A. and Doose, G.M. 1984. A Rapid Analysis for Pesticides in Milk and Oilseeds. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 32: 651-656.
5. AOAC. 1985. Changes in Official Methods of Analysis. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 68: 369-411.
6. AOAC. 1990. Official Methods of Analysis, 15th ed. Association of Official Analytical Chemists. Arlington, VA, USA.
7. Luke, M.A., Masumoto, H.T., Cairns, T. and Hundley, H.K. 1988. Levels and Incidences of Pesticide Residues in Various Foods and Animal Feeds Analyzed by the Luke Multiresidue Methodology for Fiscal Years 1982-1986. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 71: 415-433.
8. Stan, H.J. 1989. Application of Capillary Gas Chromatography with Mass Selective Detection to Pesticide Residue Analysis. *J. Chromatogr.* 467: 85-98.
9. Liu, C.-H., Mattern, G.C., Singer, G.M. and Rosen, J.D. 1989. Determination of Daminozide in Apples by Gas Chromatography/Chemical Ionization Mass Spectrometry. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 72: 984-986.
10. Mattern, G.C., Singer, G.M., Louis, J., Robson, M. and Rosen, J.D. 1989. Determination of Linuron in Potatoes Using Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 72: 970-974.
11. Liu, C.-H., Mattern, G.C., Yu, X. and Rosen, J.D. 1990. Determination of Benomyl by High-Performance Liquid Chromatography/Mass Spectrometry/Selected Ion Monitoring. *J. Agric. Food Chem.* 38: 167-171.
12. Mattern, G.C., Singer, G.M., Louis, J., Robson, M. and Rosen, J.D. 1990. Determination of Several Pesticides with a Chemical Ionization Ion Trap Detector. *J. Agric. Food Chem.* 38: 402-407.
13. Liu, C.-H., Mattern, G.C., Yu, X., Rosen, R.T. and Rosen, J.D. 1991. Multiresidue Determination of Nonvolatile and Thermally Labile Pesticides in Fruits and Vegetables by Thermospray Liquid Chromatography/Mass Spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* 39: 718-723.
14. Liao, W., Joe, T. and Cusick, W.G. 1991. Multiresidue Screening Method for Fresh Fruits and Vegetables with Gas Chromatographic/Mass Spectrometric Detection. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 74: 554-565.
15. Cairns, T. 1992. Regulatory Mass Spectrometry for Pesticide Residue Analysis: Past, Present, and Future. *J. AOAC International.* 75: 591-593.
16. Cairns, T., Chiu, K.S., Navarro, D. and Siegmund, E. 1993. Multiresidue Pesticide Analysis by Ion-Trap Mass Spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 7: 971-988.
17. Cairns, T., Luke, M.A., Chiu, K.S., Navarro, D. and Siegmund, E. 1993. Multiresidue Pesticide Analysis by Ion-Trap Technology: A Clean-up Approach for Mass Spectral Analysis. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 7: 1070-1076.
18. 行政院衛生署. 1993. 殘留農藥安全容許量. 行政院衛生署82.07.07衛署食字第八二四六二五四號公告.

## Studies on Multiresidue Determination of Pesticides in Fruits and Vegetables by Gas Chromatography/Mass Spectrometry

CHAO-HONG LIU<sup>1</sup>, CHUN-LUNG CHENG<sup>1</sup>, SHUR-JYUAN SHIH<sup>1</sup>,  
GOW-CHIN YEN<sup>2</sup> AND SHIN-SHOU CHOU<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *National Laboratories of Foods and Drugs, Department of Health, Executive Yuan  
Nankang, Taipei 115, ROC*

<sup>2</sup> *Graduate Institute of Food Science, National Chung-Hsing University  
Taichung, Taiwan 402, ROC*

### ABSTRACT

A multiresidue method using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) was evaluated for the determination of several pesticides in fruits and vegetables. The pesticides were extracted using a slightly modified Luke multiresidue procedure, separated by capillary column gas chromatography and detected by mass chromatography with quadrupole mass spectrometer in the electron impact mode. Recovery studies of chlorpyrifos, diazinon, endosulfan, fenarimol, fenvalerate, folpet, iprodione, malathion, methamidophos, phosmet and procymidone were performed at the 0.5 ppm spike level in cherry tomatoes, chin-chian pe-tsai, Chinese cabbages, kidney beans and oranges. Recoveries were

between 64.6 and 124.6%, with the exception of methamidophos which produced interference due to the constituents of the samples. Coefficients of variation ranged between 0.3 and 17.6%, with an average of 5.3%. The estimated limits of detection of the pesticides (except methamidophos) in the crops were at the 0.1 ppm level. Because the mass spectrometer is capable of achieving higher levels of molecular specificity as compared to the traditional GC detectors and can be programmed to search for several hundred target ions simultaneously, GC/MS may be a promising method for the use of regulatory agencies with which to monitor pesticide residues in daily food products.

**Key words:** Pesticides, residues, multiresidue method (MRM), GC/MS.