

在线凝胶渗透色谱-串联气质联用法测定植物油和猪肉中55种农药残留

吴卫东^{1*}, 吴凤琪¹, 万志刚¹, 靳保辉¹, 陈波¹, 沈金灿¹, 吕杰¹, 叶英²

(1. 深圳出入境检验检疫局食品检验检疫技术中心 深圳市食品安全检测技术研发重点实验室, 深圳 518045;
2. 岛津企业管理(中国)有限公司, 广州 510010)

摘要: **目的** 建立植物油和动物组织中55种农药残留的快速检测方法。**方法** 样品用经改进的 QuEChERS 方法提取净化, 提取液采用在线凝胶渗透色谱-串联气质联用法(gel permeation chromatography coupled with gas chromatography-mass spectrometry, GPC-GC-MS)检测。**结果** 在 0.01~0.20 mg/L 范围内各农药组分具有良好的线性关系, 相关系数均在 0.992 以上, 方法的加标回收率为 60%~130%, 55 种农药测定低限范围为 0.005~0.030 mg/kg。**结论** 该方法操作简便、快速、灵敏、准确, 适合于植物油和动物组织中 55 种农药残留的测定。

关键词: 在线凝胶渗透色谱-串联气质联用法; 植物油; 猪肉; 农药残留

Determination of 55 pesticide residues in vegetable oil and animal tissues using on-line gel permeation chromatography coupled with gas chromatography-mass spectrometry

WU Wei-Dong^{1*}, WU Feng-Qi¹, WAN Zhi-Gang¹, JIN Bao-Hui¹, CHEN Bo¹,
SHEN Jin-Can¹, LV Jie¹, YE Ying²

(1. Shenzhen Key Laboratory of Detection Technology R&D on Food Safety, Food Inspection and Quarantine Center, Shenzhen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shenzhen 518045, China;
2. Shimadzu (China) Co., Ltd, Guangzhou 510010, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the simultaneous determination of 55 pesticide residues in vegetable oil and animal tissues. **Methods** The samples were extracted and purified by a modified QuEChERS method, and then the supernatant was analyzed by on-line gel permeation chromatography coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GPC-GC-MS) system. **Results** The calibration curves of 55 pesticide residues were linear in the range of 0.01~0.20 mg/L with good correlation coefficients more than 0.992, The recoveries of the method ranged from 60% to 130%, The limits of quantification were 0.005~0.03 mg/kg. **Conclusion** The method is simple, rapid and reliable and can meet the requirement the simultaneous determination and analysis of 55 pesticide residues in vegetable oil and animal tissues.

KEY WORDS: on-line gel permeation chromatography coupled with gas chromatography-mass spectrometry; vegetable oil; pork; pesticide residues

基金项目: 国家质检总局科技计划项目(2012IK188, 2014IK118)、深圳市基础研究计划(JC201105190972A)

Fund: Supported by the Scientific and Technological Project of the General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China (2012IK188, 2014IK118) and Shenzhen Foundation for Basic Research (JC201105190972A)

通讯作者: 吴卫东, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 317017110@qq.com

***Corresponding author:** WU Wei-Dong, Engineer, Food Inspection and Quarantine Center of Shenzhen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shenzhen 518045, China. E-mail: E-mail: 317017110@qq.com

1 引言

植物油和猪肉是人类生活的必需消费品, 直接关系到消费者的身体健康, 农药残留是影响其质量安全的主要因素之一, 世界各国均为其制定了严格的最大残留限量。

植物油和猪肉中油脂含量高, 进行农残检测时基质干扰大, 还会污染检测仪器, 降低其使用寿命, 所以样品前处理中如何去除油脂非常关键。目前常用的前处理方法有液液分离^[1]、固相萃取(SPE)^[2]、固相微萃取(SPME)^[3]等。这些方法操作较为繁琐, 且对农药的萃取往往有选择性, 当测定多种类型农药残留时, 需要采用不同的处理方法。凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography, GPC)根据体积排阻的原理将不同分子质量的物质进行分离, 能有效地去除基质中干扰目标化合物的油脂、色素等高分子化合物, 已被运用到多种样品的前处理中。常规的 GPC 方法一般采用离线方法, 由于存在速度慢、有机溶剂使用量大、操作繁琐等问题, 其应用受到了一定的限制^[4]。

近年来, 在线凝胶渗透色谱-串联气相色谱质谱联用法(gel permeation chromatography coupled with gas chromatography-mass spectrometry, GPC-GC-MS)已用于复杂基质的分析^[5-12]。在线凝胶渗透色谱可以有效地去除干扰杂质, 降低背景噪音, 改善色谱峰形。在线处理直接进样减少了人为误差, 提高了检测的重现性, 提高了工作效率。同时溶剂消耗量也大幅度减少, 降低了对实验人员和环境的影响。

QuEChERS 方法从最初用于蔬菜水果中农药残留检测, 现已发展成为一套根据样品基质不同而灵活改变的系列多残留前处理方法^[13]。

本研究采用改进的 QuEChERS 方法对样品中的农药提取净化, 结合在线凝胶渗透色谱-串联气相色谱-质谱联用技术建立植物油和动物组织中 55 种农药残留的快速检测方法。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

在线凝胶渗透色谱-串联气质联用仪(GPC/GCMS-QP2010 Plus), 配有程序升温(PTV)进样口和电子轰击电源(EI)源(日本岛津公司); Omni

Prep96 全自动均质仪, Sigma 台式冷冻高速离心机, 旋涡混合器, 往复振荡器, 分析天平(感量 0.0001 g 和 0.001 g), C18 粉末(100 g, 美国 Agilent 公司)、PSA 粉末(100 g, 美国 Agilent 公司)、0.22 μm 有机滤膜、C18 500 mg/6 mL、PSA 500 mg/6 mL、Carb/NH₂ 500 mg/6 mL、OasisHLB 500 mg/6 mL、ENVI-18 2000 mg/12 mL。

丙酮、环己烷、乙腈、甲苯(HPLC 级, 美国 Fisher 科技公司); 农药标准品(德国 Dr. Ehrestorfer 公司)。

标准溶液的配制: 分别准确称取适量的农药标准品, 用丙酮配制成 1000 mg/L 单一标准储备液, 于 -30 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存。根据检测要求, 用空白样品基质溶液配制标准工作曲线溶液。

2.2 样品前处理

2.2.1 样品提取

称取 5 g(精确到 0.001 g)样品(猪肉须去筋, 切成小块, 粉碎)至 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 乙腈, 8 mL 水, 经全自动均质仪高速均质提取 1 min。加入 4 g 无水硫酸镁和 4 g 氯化钠, 漩涡混合 1 min, 振荡 20 min。14000 r/min 冷冻离心 5 min, 取乙腈层 1 mL 待净化。

2.2.2 净化

植物油: 取 1 mL 乙腈层, 加入 100 mg C18 粉、100 mg PSA 粉, 漩涡混合 1 min。14000 r/min 冷冻离心 5 min, 取上清液过 0.22 μm 有机滤膜, 经在线 GPC-GC/MS 测定。

动物组织: 取 1 mL 乙腈层, 加入 150 mg C18 粉、150 mg PSA 粉, 漩涡混合 1 min。14000 r/min 冷冻离心 5 min, 取上清液过 0.22 μm 有机滤膜, 经在线 GPC-GC/MS 测定。

2.3 在线 GPC-GC-MS 条件

2.3.1 在线 GPC 条件

色谱柱: Shodex CL Npak EV-200 柱(150 mm \times 2.0 mm, 粒径 16 μm , 孔径 3 nm); 流动相: 丙酮-环己烷(3:7, v:v); 流速: 0.1 mL/min; 柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$; 进样量: 10 μL ; 检测波长: 210 nm; 农药残留组分在线收集时间段: 3.4~5.4 min。

2.3.2 GC-MS 条件

色谱条件: 色谱柱为惰性石英毛细管(5 m \times 0.53 mm)+预柱 DB-5ms 柱(5 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)+分析柱 DB-

5ms 柱(25 m×0.25 mm×0.25 μm); 色谱柱升温程序: 起始温度为 82 °C, 保持 5 min 后以 8 °C/min 速率程序升温至 300 °C, 保持 7.75 min。载气为氦气, 纯度 99.999%, 流速为 1.75 mL/min; 进样方式: 不分流 PTV 进样; 进样口程序: 起始温度为 120 °C, 保持 5 min 后以 100 °C/min 速率程序升温至 250 °C, 保持 31 min。

质谱条件: 接口温度: 300 °C; 离子源温度: 230 °C; 电子轰击源(EI)能量: 70 eV; 溶剂延迟时间: 9.7 min; 数据采集模式: SIM。

3 结果与讨论

3.1 提取溶剂选择

对于植物油和动物组织中的农药残留, 一般用脂溶性溶剂提取效率比较高, 但该方法会同时带出大量杂质, 特别是将油脂一起提取出来, 给净化带来困难。乙腈中可溶入的油脂量极少, 有利于净化, 所以本实验使用乙腈提取。加入适量的水, 高速匀质中增加了乙腈对样品的渗透性, 可将样品分散得非常均匀^[14-16]。加入无水硫酸镁和氯化钠, 使得整个提取体系状态更加均一。同时利用盐析作用, 高速离心后使样品、水相、有机相更易分层, 并且无水硫酸镁还有脱水作用, 以利于后期的净化。

3.2 QuEChERS 方法净化剂用量选择

QuEChERS 方法采用分散固相萃取净化方式, C18 和 PSA 填料是该方法中最常用的两种净化剂, C18 去除维生素、色素、甾醇能力较好, PSA 去除脂肪酸效果较好, 去除色素、甾醇和维生素效果一般。净化剂直接加入样品提取液, 吸附基质干扰物, 对目标化合物也会吸附而导致回收率降低, 影响测定结果的准确性。

本研究设计了 25 mg C18 +25 mg PSA, 25 mg C18 +100 mg PSA, 25 mg C18 +150 mg PSA, 100 mg C18 +25 mg PSA, 100 mg C18 +100 mg PSA, 100 mg C18 +150 mg PSA, 150 mg C18 +25 mg PSA, 150 mg C18 +100 mg PSA, 150 mg C18 +150 mg PSA 9 种净化剂组合, 比较 9 种净化剂组合对农药回收率的影响。植物油选取花生油样品, 动物组织选取猪肉样品, 进行实验, 结果见表 1、2。花生油样品, 100 mg C18 +100 mg PSA 净化剂组合去除杂质得到的色谱峰形最好, 回收率较高且稳定, 能够满足仪器分析的要求。猪肉样品, 150 mg C18 +150 mg PSA 净化剂组合则效果最好。所以最终选择对于植物油样品采用 100 mg C18 +100 mg PSA 净化剂组合净化, 对于动物组织样品采用 150 mg C18 +150 mg PSA 净化剂组合净化。

表 1 不同净化剂组合对花生油基质中 55 种农药回收率的影响
Table 1 Effects of different purification methods on recovery of 55 kinds of pesticides in peanut oil

	25 mg C18+25 mg PSA	25 mg C18+100 mg PSA	25 mg C18+150 mg PSA	100 mg C18+25 mg PSA	100 mg C18+100 mg PSA	100 mg C18+150 mg PSA	150 mg C18+25 mg PSA	150 mg C18+100 mg PSA	150mg C18+150 mg PSA
敌敌畏	110	112	115	120	128	104	102	111	111
敌草腈	70	75	77	65	81	83	80	75	75
丁草敌	45	53	55	54	61	61	55	58	55
邻-苯基苯酚	105	102	111	109	112	123	133	135	110
四氯硝基苯	47	55	55	54	61	61	59	58	55
氯氧磷	65	70	70	76	80	84	69	76	89
乙丁烯氟灵	85	95	98	104	124	136	110	138	125
氯苯胺灵	61	58	62	55	68	63	59	69	65
氟乐灵	119	100	95	99	129	139	110	135	145
乙丁氟灵	86	96	92	105	116	135	124	130	136
甲拌磷	65	70	70	75	88	95	84	82	83
五氯硝基苯	55	55	52	58	62	65	60	65	68
林丹	55	59	60	65	72	75	78	82	75
特丁硫磷	74	70	80	80	84	80	85	82	85
二嗪农	110	112	115	120	104	123	133	135	110
七氟菊酯	119	100	95	99	129	139	110	135	145

续表 1

	25 mg C18+25 mg PSA	25 mg C18+100 mg PSA	25 mg C18+150 mg PSA	100 mg C18+25 mg PSA	100 mg C18+100 mg PSA	100 mg C18+150 mg PSA	150 mg C18+25 mg PSA	150 mg C18+100 mg PSA	150mg C18+150 mg PSA
甲基毒死蜱	47	55	55	54	64	61	59	58	55
百菌清	65	70	70	76	76	84	69	76	89
甲基立枯磷	47	55	55	54	64	61	59	58	55
甲基嘧啶磷	65	70	70	75	92	95	84	82	83
毒死蜱	47	55	55	54	64	61	67	60	65
异丙甲草胺	119	100	95	99	100	139	110	130	140
倍硫磷	86	96	92	105	92	135	124	130	136
对硫磷	86	96	92	109	116	135	124	130	136
水胺硫磷	110	110	95	99	129	139	110	125	140
三氯杀螨醇	47	55	55	54	61	61	69	68	60
甲基异柳磷	90	100	95	99	129	139	110	125	136
喹硫磷	86	96	92	105	108	135	124	130	136
硫丹	47	55	55	54	64	61	67	60	65
敌草胺	96	106	92	109	116	135	124	124	133
丙硫磷	47	55	55	54	62	61	65	60	60
丙溴磷	65	70	70	75	83	85	84	82	83
恶草酮	105	111	90	99	124	139	110	125	135
乙氧氟草醚	90	110	95	99	129	139	110	125	135
乙硫磷	109	119	95	96	120	139	110	125	145
喹氧灵	47	55	55	54	62	61	65	65	60
联苯菊酯	65	70	70	75	80	85	84	82	83
溴螨酯	65	70	70	75	75	70	74	62	63
乙螨唑	109	98	85	88	108	112	105	130	135
甲氰菊酯	109	100	95	96	116	139	110	95	95
咪唑菌酮	110	99	85	86	128	139	110	145	155
伏杀磷	102	95	90	86	105	139	110	145	155
吡丙醚	47	55	55	54	64	61	62	60	60
氯氟氰菊酯	92	112	95	99	129	139	110	135	155
氯苯嘧啶醇	74	70	74	75	84	87	78	80	95
氯菊酯	50	55	55	54	64	61	62	60	60
哒螨灵	74	70	74	75	80	87	78	80	72
啶酰菌胺	114	95	105	110	124	135	130	140	144
乙基喹禾灵	90	90	95	90	100	110	120	122	115
醚菊酯	55	44	54	60	64	65	58	65	62
啶虫丙醚	55	44	54	60	61	65	58	65	62
氰戊菊酯	92	112	95	99	130	139	110	135	155
氟胺氰菊酯	82	110	95	99	129	130	110	135	140
溴氰菊酯	92	92	102	95	112	128	132	122	137
氟烯草酸戊酯	95	87	87	95	127	133	142	158	147

表 2 不同净化剂组合对猪肉基质中 55 种农药回收率的影响
 Table 2 Effects of different purification methods on recovery of 55 kinds of pesticides in pork

	25 mg C18+25 mg PSA	25 mg C18+100 mg PSA	25 mg C18+150 mg PSA	100 mg C18+25 mg PSA	100 mg C18+100 mg PSA	100 mg C18+150 mg PSA	150 mg C18+25 mg PSA	150 mg C18+100 mg PSA	150 mg C18+150 mg PSA
敌敌畏	140	135	136	140	128	134	142	136	123
敌草腈	120	125	106	130	81	83	125	110	73
丁草敌	80	85	80	95	96	83	82	85	77
邻-苯基苯酚	132	147	125	135	125	132	125	129	108
四氯硝基苯	120	125	106	92	81	83	135	85	73
氯氧磷	140	135	136	120	128	134	122	117	100
乙丁烯氟灵	130	135	93	128	134	140	136	125	129
氯苯胺灵	99	105	140	135	96	73	146	85	76
氟乐灵	150	125	138	125	138	144	142	133	129
乙丁氟灵	134	125	140	125	136	124	142	135	126
甲拌磷	89	125	93	128	134	110	130	125	94
五氯硝基苯	132	137	125	115	85	82	80	75	77
林丹	160	125	93	102	112	110	116	126	99
特丁硫磷	152	145	125	100	125	92	90	87	96
二嗪农	149	135	125	128	134	120	130	126	108
七氟菊酯	125	132	127	120	139	136	143	134	123
甲基毒死蜱	109	105	110	125	133	120	128	125	94
百菌清	134	116	123	119	126	130	111	95	88
甲基立枯磷	123	105	110	135	116	80	126	95	88
甲基嘧啶磷	125	132	127	120	131	136	83	101	116
毒死蜱	130	125	116	95	106	90	97	85	80
异丙甲草胺	135	102	117	140	138	126	103	131	128
倍硫磷	94	86	93	119	136	130	140	135	104
对硫磷	125	132	127	110	128	96	103	111	124
水胺硫磷	145	135	125	128	104	135	130	126	129
三氯杀螨醇	89	105	120	135	136	126	122	115	88
甲基异柳磷	160	135	93	82	92	140	130	126	128
啶硫磷	122	129	125	131	105	132	140	117	88
硫丹	123	105	110	145	116	138	135	137	127
敌草胺	135	120	135	136	90	125	131	136	128
丙硫磷	89	105	112	135	126	90	108	95	84
丙溴磷	94	86	93	119	136	140	130	138	126
恶草酮	155	102	119	140	114	96	93	101	94

续表 2

	25 mg C18+25 mg PSA	25 mg C18+100 mg PSA	25 mg C18+150 mg PSA	100 mg C18+25 mg PSA	100 mg C18+100 mg PSA	100 mg C18+150 mg PSA	150 mg C18+25 mg PSA	150 mg C18+100 mg PSA	150 mg C18+150 mg PSA
乙氧氟草醚	130	125	116	95	106	80	97	95	108
乙硫磷	139	115	105	98	134	120	130	136	129
喹氧灵	89	105	90	115	106	90	80	85	80
联苯菊酯	94	105	102	115	106	145	93	105	124
溴螨酯	99	105	90	115	136	126	102	109	116
乙螨唑	132	129	125	131	105	132	130	127	128
甲氰菊酯	127	125	105	98	100	134	130	136	128
咪唑菌酮	119	123	121	101	105	132	130	127	116
伏杀磷	116	104	98	100	114	136	83	101	88
吡丙醚	90	110	95	99	129	139	128	115	94
氯氟氰菊酯	102	95	90	86	105	139	123	121	128
氯苯嘧啶醇	90	110	95	99	129	139	130	125	96
氯菊酯	74	70	74	75	80	87	78	80	74
哒螨灵	155	131	120	129	134	139	120	125	104
啶酰菌胺	110	112	115	120	128	134	122	111	96
乙基嘧禾灵	90	110	95	99	129	139	130	125	100
醚菊酯	84	89	94	75	80	87	78	80	72
啶虫丙醚	94	83	84	75	84	87	88	80	77
氰戊菊酯	92	110	95	99	112	139	130	135	110
氟胺氰菊酯	139	118	125	118	108	112	128	137	129
溴氰菊酯	132	126	112	105	122	128	132	132	112
氟烯草酸戊酯	140	129	135	126	128	139	130	133	120

3.3 基质效应

基质效应是用质谱进行农药残留分析时必须考虑的问题, 基质效应会严重影响某些待测物的准确定量与定性。由于基质效应的产生原因复杂、来源多样, 因而难以根本消除基质效应的影响。据报道^[17], 用以清除或补偿基质效应的方法有: 基质净化法、同位素内标法、空白基质配制标准溶液等。为了能较好地减小基质效应的影响, 本实验采用基质匹配标准溶液进行校正。

3.4 方法学验证

3.4.1 方法的线性范围、检出限和定量限

配制 55 种农药质量浓度依次为 0.01、0.02、

0.05、0.10 和 0.20 mg/L 的系列混合标准溶液。绘制标准曲线。结果表明, 各种农药质量浓度在 0.01~0.20 mg/L 范围内具有较好的线性关系, 其相关系数(r^2)均大于 0.992, 结果见表 3。以信噪比($S/N \geq 10$)确定 55 种组分测定低限范围为 0.005~0.03 mg/kg。55 种农药组分色谱图见图 1。

3.4.2 添加回收率

本研究采用基质匹配标准溶液-外标法, 对花生油、猪肉空白样品添加 55 种农药混合标准溶液进行加标回收率实验。加标浓度为 0.05 mg/kg, 按照前述前处理, 分别平行处理 6 份, 样品回收率及精密度结果见表 3。样品回收率为 60%~130%。相对标准偏差为 1.9%~8.0%。

表3 55种农药组分保留时间、选择离子、线性相关系数、测定下限、回收率及相对标准偏差($n=6$)
 Table 3 Retention times, selected ion, correlation coefficients(r^2), limits of quantification(LOQs), recoveries and RSDs of the 55 pesticide($n=6$)

序号	名称	t_R (min)	选择离子 (m/z)	r^2	LOQ (mg/kg)	花生油		猪肉	
						Recovery (%)	RSD(%)	Recovery (%)	RSD(%)
1	敌敌畏(Dichlorvos)	10.624	185*, 187, 220	0.998	0.009	128.7	3.5	123.8	3.5
2	敌草腈(Dichlobenil)	11.994	171*, 173, 136	0.997	0.005	80.6	4.2	72.5	4.3
3	丁草敌(Butylate)	13.253	146*, 174, 217	0.993	0.009	60.2	7.8	76.5	4.6
4	邻-苯基苯酚(2-Phenylphenol)	14.638	170*, 169, 141	0.993	0.005	112.3	5.3	108.4	2.9
5	四氯硝基苯(Tecnazene)	15.633	203*, 215, 261	0.998	0.008	61.1	6.9	72.6	4.3
6	氯氧磷(Chlorethoxyfos)	16.028	153*, 263, 299	0.997	0.005	79.8	4.4	100.1	3.8
7	乙丁烯氟灵(Ethalfluralin)	16.546	276*, 316, 333	0.996	0.007	124.2	4.3	129.4	3.1
8	氯苯胺灵(Chlorpropham)	16.693	154*, 129, 171	0.993	0.03	68.4	3.3	75.8	5.5
9	氟乐灵(Trifluralin)	16.788	306*, 264, 248	0.997	0.008	129.2	5.2	129.8	4.3
10	乙丁氟灵(Benfluralin)	16.861	292*, 294, 293	0.996	0.005	116.3	2.6	126.7	4.8
11	甲拌磷(Phorate)	17.145	260*, 121, 231	0.992	0.01	88.4	3.1	94.1	2.5
12	五氯硝基苯(Quintozene)	17.974	237*, 295, 249	0.993	0.008	62.1	4.0	76.5	3.3
13	林丹(Lindane)	18.125	181*, 183, 217	0.997	0.01	72.1	2.2	99.5	2.6
14	特丁硫磷(Terbufos)	18.289	231*, 186, 288	0.995	0.008	83.8	1.9	96.4	2.8
15	二嗪农(Diazinon)	18.538	304*, 179, 152	0.998	0.008	104.3	2.9	108.4	4.3
16	七氟菊酯(Tefluthrin)	18.941	177*, 197, 178	0.9998	0.005	129.4	3.8	123.1	3.8
17	甲基毒死蜱(Chlorpyrifos-methyl)	19.716	286*, 290, 288	0.998	0.005	64.4	6.0	94.8	4.5
18	百菌清(Chlorothalonil)	19.898	266*, 264, 268	0.997	0.008	75.8	5.8	88.7	2.3
19	甲基枯磷(Tolclofos-methyl)	19.898	265*, 267, 250	0.998	0.005	64.5	3.9	88.5	4.6
20	甲基嘧啶磷(Pirimiphos-methyl)	20.506	290*, 276, 305	0.997	0.005	92.3	5.1	116.3	5.7
21	毒死蜱(Chlorpyrifos)	20.947	314*, 316, 286	0.9990	0.005	63.3	4.8	79.9	4.4
22	异丙甲草胺(Metolachlor)	20.873	238*, 162, 240	0.998	0.005	99.8	4.7	128.8	3.5
23	倍硫磷(Fenthion)	21.073	278*, 169, 279	0.997	0.008	92.1	2.9	104.4	4.9
24	对硫磷(Parathion)	21.157	291*, 218, 235	0.995	0.008	108.6	3.8	124.1	3.3
25	水胺硫磷(Isocarbophos)	21.279	230*, 136, 289	0.996	0.005	128.9	2.9	128.6	3.2
26	三氯杀螨醇(Dicofol)	21.339	139*, 141, 250	0.997	0.005	61.1	5.7	88.5	2.9
27	甲基异柳磷(Isofenphos-methyl)	21.666	199*, 241, 231	0.9997	0.005	129.4	4.0	127.9	3.3
28	喹硫磷(Quinalphos)	22.216	146*, 156, 157	0.995	0.008	108.4	3.8	128.9	2.3
29	alpha-硫丹(alpha-Endosulfan)	22.882	243*, 241, 339	0.998	0.03	64.9	4.8	84.1	3.8
	beta-硫丹(beta-Endosulfan)	24.352	241*, 339, 195						
30	敌草胺(Napropamide)	23.124	271*, 128, 100	0.998	0.02	116.2	5.6	126.2	4.6

续表 3

序号	名称	t_R (min)	选择离子 (m/z)	r^2	LOQ (mg/kg)	花生油		猪肉	
						Recovery (%)	RSD(%)	Recovery (%)	RSD(%)
31	丙硫磷(Prothiofos)	23.260	309*, 267, 269	0.998	0.03	62.1	3.5	94.1	5.5
32	丙溴磷(Pprofenofos)	23.393	339*, 337, 374	0.997	0.005	83.8	2.8	108.8	1.8
33	恶草酮(Oxadiazon)	23.512	175*, 258, 302	0.9993	0.005	124.3	3.3	129.3	3.6
34	乙氧氟草醚(Oxyfluorfen)	23.680	252*, 300, 361	0.995	0.008	129.1	4.9	129.7	4.2
35	乙硫磷(Ethion)	24.520	231*, 153, 384	0.998	0.03	120.1	2.8	127.1	3.1
36	喹氧灵(Quinoxifen)	25.326	237*, 272, 307	0.996	0.008	62.1	4.9	80.0	3.0
37	联苯菊酯(Bbifenthrin)	26.614	181*, 166, 165	0.998	0.008	80.3	3.0	124.5	4.1
38	溴螨酯(Bromopropylate)	26.642	341*, 185, 183	0.997	0.008	72.5	2.8	116.5	3.3
39	乙螨唑(Etoxazole)	26.817	204*, 300, 359	0.997	0.005	108.3	4.2	127.8	5.5
40	甲氰菊酯(Fenpropathrin)	26.849	181*, 265, 349	0.997	0.03	116.3	2.9	128.9	3.3
41	咪唑菌酮(Fenamidone)	26.891	268*, 238, 237	0.994	0.008	128.9	5.2	116.4	2.9
42	伏杀硫磷(Phosalone)	27.437	182*, 184, 367	0.992	0.008	104.6	3.5	88.4	3.2
43	吡丙醚(Pyriproxyfen)	27.665	136*, 226, 186	0.994	0.008	64.6	3.8	94.3	2.7
44	氯氟菊酯-1(Cyhalothrin-1)	27.600	181*, 197, 208	0.998	0.02	128.9	4.3	128.9	5.3
	氯氟菊酯-2(Cyhalothrin-2)	27.892	181*, 197, 208						
45	氯苯嘧啶醇(Fenarimol)	28.134	219*, 251, 330	0.993	0.02	84.3	2.7	96.3	2.5
46	氯菊酯-1(Permethrin-1)	28.908	183*, 163, 184	0.997	0.008	64.9	3.4	74.3	3.6
	氯菊酯-2(Permethrin-2)	29.080	183*, 163, 184						
47	哒螨灵(Pyridaben)	29.094	147*, 148, 309	0.995	0.005	80.3	4.4	104.4	4.0
48	啶酰菌胺(Boscalid)	30.163	140*, 342, 344	0.993	0.009	123.7	3.9	96.7	3.5
49	乙基嘧禾灵(Quizalofop-p-ethyl)	30.271	299*, 372, 243	0.994	0.008	100.5	4.6	100.1	4.5
50	醚菊酯(Etofenprox)	30.432	163*, 183, 376	0.996	0.005	64.2	2.7	72.2	2.9
51	啶虫丙醚(Pyridalyl)	30.481	204*, 146, 176	0.998	0.02	60.8	3.8	76.8	3.2
52	氟戊菊酯-1(Fenvalerate-1)	31.169	167*, 125, 419	0.994	0.03	129.8	4.4	110.8	3.4
	氟戊菊酯-2(Fenvalerate-2)	31.430	167*, 125, 419						
53	氟胺氰菊酯-1(Fluvalinate-1)	31.316	250*, 252, 502	0.996	0.008	129.3	3.9	129.2	3.1
	氟胺氰菊酯-2(Fluvalinate-2)	31.410	250*, 252, 502						
54	溴氰菊酯-1(Deltamethrin-1)	31.875	181*, 253, 172	0.993	0.03	112.3	3.0	112.1	3.2
	溴氰菊酯-2(Deltamethrin-2)	32.124	181*, 253, 172						
55	氟烯草酸戊酯(Flumiclorac-pentyl)	32.295	308*, 423, 318	0.993	0.005	126.9	2.7	120.2	3.0

* Quantitative ion

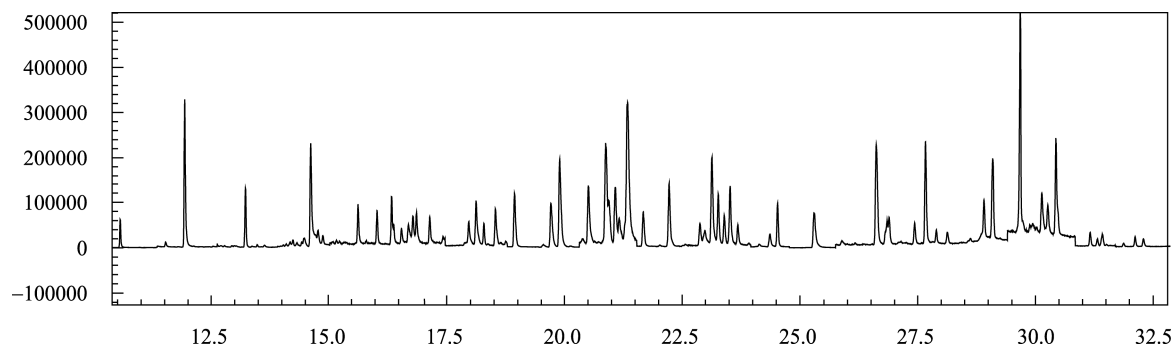


图1 55种农药的标准TIC图(浓度 0.1 mg/L)

Fig. 1 TIC chromatograms of 55 pesticides (0.1 mg/L)

4 结 论

本研究采用改进的 QuEChERS 方法提取净化样品, 结合在线凝胶渗透色谱-串联气相色谱-质谱联用技术建立了植物油和动物组织中 55 种农药残留的快速检测方法。该方法具有灵敏、快速、可靠、重复性好等优点。55 种农药测定低限范围为 0.005~0.030 mg/kg, 完全满足日常检测分析的要求。

参考文献

- [1] 周昱, 林立毅, 邹伟, 等. 猪肉中二溴磷残留量的气相色谱和气相色谱/质谱分析[J]. 福建分析测试 2000, 8(1): 1173-1177
Zhou Y, Lin LY, Zou W, *et al.* Analysis of residual naled in pork by gas chromatography and gas chromatography/mass spectrometry [J]. J Fujian Anal Test, 2000, 8(1): 1173-1177
- [2] 苏建峰. 猪肉中种有机磷农药的气相色谱筛选与气质联用确证方法[J]. 分析测试学报, 2008, 27(12): 1298-1302
Su JF. Determination of 63 organophosphorous pesticides residues in pork by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2008, 27(12): 1298-1302
- [3] 师琴, 杨薇, 郑岳君, 等. 固相微萃取与气相色谱质谱联用测定有机磷杀虫剂的残留量[J]. 色谱, 2003, 21(3): 273-276
Shi Q, Yang W, Zheng YJ, *et al.* Determination of organophosphorus insecticide residues by solid phase microextraction coupled with gas chromatography/mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2003, 21(3): 273-276
- [4] Mukherjee I, Gopal M. Chromatographic techniques in analysis of organochlorine pesticide residues [J]. J Chromatogr A, 1996, 754: 33.
- [5] 康庆贺, 吴岩, 高凯扬, 等. 固相萃取-在线凝胶渗透色谱-气相色谱/质谱法测定松子仁中的 28 种有机氯农药和拟除虫菊酯农药[J]. 色谱, 2009, 27(2): 181-185
Kang QH, Wu Y, Gao KY, *et al.* Determination of 28 organochlorine and pyrethroid pesticides in pine nuts using solid-phase extraction and on-line gel permeation chromatography-gas chromatography/mass spectrometry [J]. J Chromatogr, 2009, 27(2): 181-185.
- [6] 吴岩, 康庆贺, 高凯扬, 等. 固相萃取-在线凝胶渗透色谱-气相色谱/质谱法测定板栗中 44 种有机磷农药残留[J]. 分析化学, 2009, 37(5): 753-757.
Wu Y, Kang QH, Gao KY, *et al.* Determination of 44 organophosphorous pesticides residual in chestnut using solid phase extraction and on-line gel permeation chromatography/gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Anal Chem, 2009, 37(5): 753-757.
- [7] 李军明, 钟读波, 王亚琴, 等. 在线凝胶渗透色谱-气相色谱/质谱法检测茶叶中的 153 种农药残留[J]. 色谱, 2010, 28(9): 840-848.
Li JM, Zhong DB, Wang YQ, *et al.* Determination of 153 pesticide residues in tea using on-line gel permeation chromatography-gas chromatography/mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2010, 28(9): 840-848.
- [8] 贾玮, 凌云, 郝静, 等. 在线凝胶渗透色谱串联气相色谱-质谱快速测定粮谷及油料作物中 29 种农药残留[J]. 分析测试学报, 2012, 31(10): 1217-1222.
Jia W, Ling Y, Hao J, *et al.* Rapid determination of 29 pesticide residues in cereals and oil crops by online gel permeation chromatography coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J] J Instrum Anal, 2012, 31(10): 1217-1222.
- [9] 周纯, 王志畅, 罗明标, 等. QuEChERS-凝胶渗透色谱/气相色谱-质谱法同时测定降尘中 18 种有机氯农药[J]. 分析测试学报, 2013, 31(11): 1354-1358.

- Zhou C, Wang ZC, Luo MB, *et al.* Determination of eighteen organochlorine pesticides in dust by quechers-gpc/gc-ms [J]. *J Instrum Anal*, 2013, 32(11): 1354–1358.
- [10] 欧阳运富, 唐宏兵, 吴英, 等. 加速溶剂萃取-在线凝胶渗透色谱-气相色谱-质谱联用法快速测定蔬菜和水果中多农药残留[J]. *色谱*, 2012, 30(7): 654–659.
- Ouyang YF, Tang HB, Wu Y, *et al.* Rapid determination of pesticide multiresidues in vegetables and fruits by accelerated solvent extraction coupled with online gel permeation chromatography-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Chromatogr*, 2012, 30(7): 654–659.
- [11] 阮华, 荣维广, 马永建, 等. QuEChERS-在线凝胶色谱-气相色谱-质谱法测定大米、黍子和小麦中 34 种农药残留[J]. *色谱*, 2013, 31(12): 1211–1217.
- Ruan H, Rong WG, Ma YJ, *et al.* Determination of 34 pesticide residues in rice, proso millet and wheat with QuEChERS-on line gel permeation chromatography-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2013, 31(12): 1211–1217.
- [12] Jeong IS, Kwak BM, Ahn JH, *et al.* Determination of pesticide residues in milk using a QuEChERS-based method developed by response surface methodology [J]. *J Food Chem*, 2012, 133: 473–481.
- [13] 苏建峰, 林谷园, 连文浩, 等. 两种水产品中农药多残留分析的样品前处理方法及其在 111 种农药和相关化学品残留同时检测中的应用[J]. *色谱*, 2008, 26(3): 292–300.
- Su JF, Lin GY, Lian WH, *et al.* Two sample pretreatment methods and their applications in the determination of 111 pesticides and related chemicals in aquatic products [J]. *Chin J Chromatogr*, 2008, 26(3): 292–300.
- [14] 贺利民, 刘祥国, 曾振灵. 气相色谱分析农药残留的基质效应及其解决方法[J]. *色谱*, 2008, 26(1): 98–104.
- He LM, Liu XG, Zeng ZL. Solutions to matrix-induced response enhancement in pesticide residue analysis by gas chromatography [J]. *Chin J Chromatogr*, 2008, 26(1): 98–104.
- [15] 苏建峰, 陈晶, 陈劲星, 等. 气相色谱-质谱法检测鳗鱼中三氯杀螨醇残留量[J]. *色谱*, 2010, 28(1): 84–88.
- Su JF, Chen J, Chen JX, *et al.* Determination of dicofol residue in eel by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2010, 28(1): 84–88.
- [16] 杜娟, 吕冰, 朱盼, 等. 凝胶渗透色谱-固相萃取联合净化气相色谱-质谱联用法测定动物性食品中 30 种有机氯农药的残留量[J]. *色谱*, 2013, 31(8): 739–746.
- Du J, Lv B, Zhu P, *et al.* Determination of 30 organochlorine pesticides in animal originated food products using combined purification by gel permeation chromatography and solid-phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2013, 31(8): 739–746.
- [17] Lehotay SJ, Ae Son K, Kwon H, *et al.* Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables [J]. *J Chromatogr A*, 2010, 1217(6): 2548.

(责任编辑: 张宏梁)

作者简介



吴卫东, 学士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: 317017110@qq.com