

GPC-GC/MS法检测水产品中10种农药残留

GCMS-059

摘要：在线凝胶色谱串联气相色谱-质谱(GPC-GC/MS)结合QuEnChERS方法检测水产品中多农药残留，方法操作简单，检测灵敏度高，重现性好。

关键词：在线凝胶色谱串联气相色谱-质谱 QuEnChERS方法 水产品 农药残留

农药残留指的是在农业生产中施用农药后一部分农药直接或间接残存于谷物、蔬菜、果品、畜产品、水产品中以及土壤和水体中的现象。农药残留问题是随着农药大量生产和广泛使用而产生的。目前使用的农药，有些在较短时间内可以通过生物降解成为无害物质，而一些有机氯类农药却难以降解，是残留性强的农药。食品中农药残留超标，会直接危及人体的神经系统和肝、肾等重要器官。同时残留农药在人体内蓄积，超过一定量后会导致一些疾病。由于农药残留对人类和生物危害很大，各国对农药的施用都进行严格的管理，并对食品中农药残留容许量作了规定。

本文使用GPC-GC/MS，结合QuEnChERS方法分析水产品中多农药残留，方法操作简单，检测灵敏度高，重现性好。

实验部分

1.1 仪器

岛津在线凝胶色谱串联气相色谱-质谱仪(GPC-GC/MS)

1.2 分析条件

1.2.1 GPC凝胶色谱条件

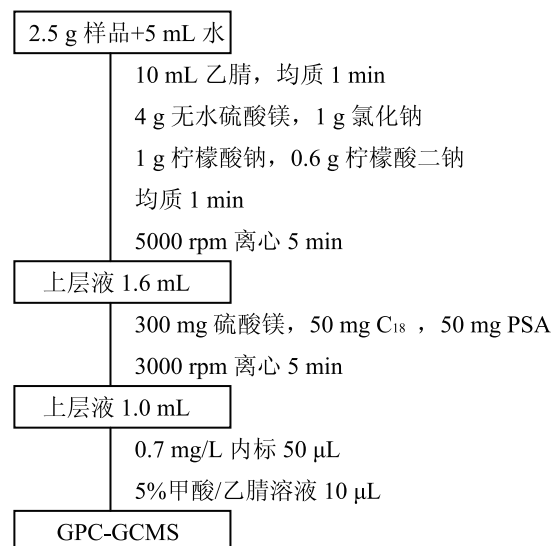
色谱柱：Shodex CLNpak EV-200，150 mm×2.1 mm
流动相：丙酮/环己烷(3:7 v/v)
柱温：40℃
流速：0.1 mL/min
进样体积：10 μL

1.2.2 GCMS(GCMS-QP2010 Plus)条件

色谱柱：惰性石英管，5 m×0.53 mm
Rtx-5ms，30 m×0.25 mm×0.25 μm
PTV进样方式：不分流进样
进样口温度程序：120℃(5 min) 100℃/min 250℃(15 min)
柱温程序：82℃(5 min) 8℃/min 260℃(2.7 min)
载气：He，恒压控制
柱前压：120 kPa
离子源温度：200℃
接口温度：300℃
采集方式：SIM

1.3 样品前处理

将样品粉碎后，按以下步骤处理样品。



结果与讨论

2.1 农药组分的谱图

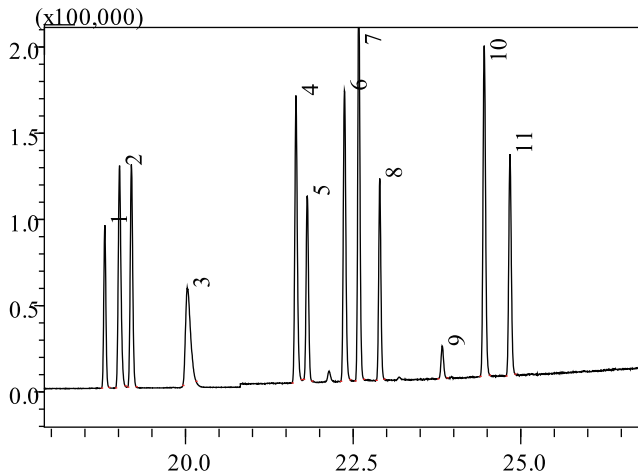
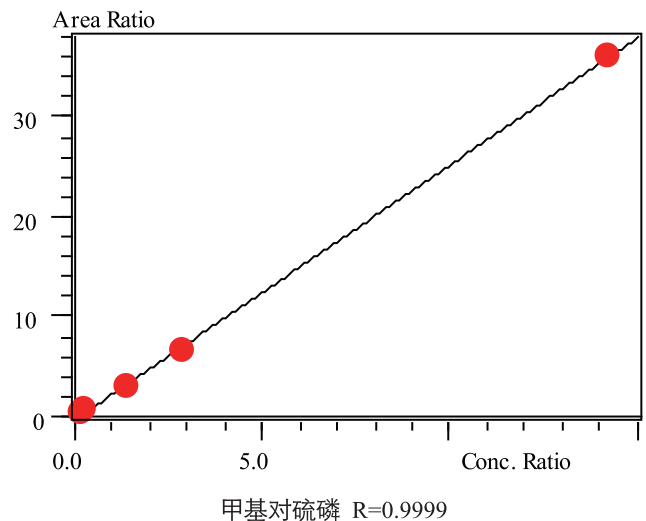
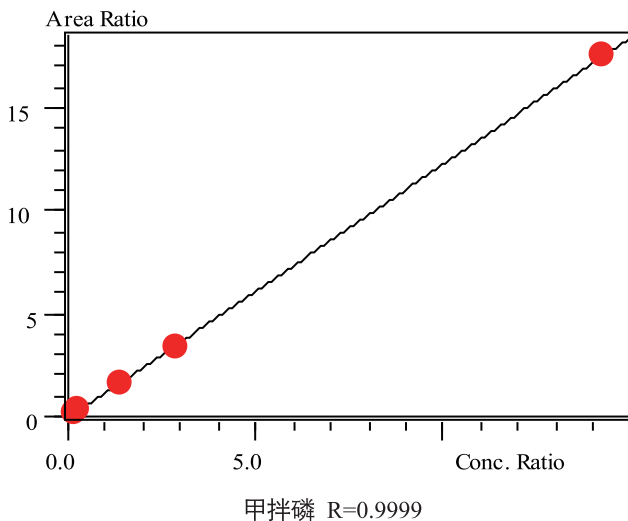
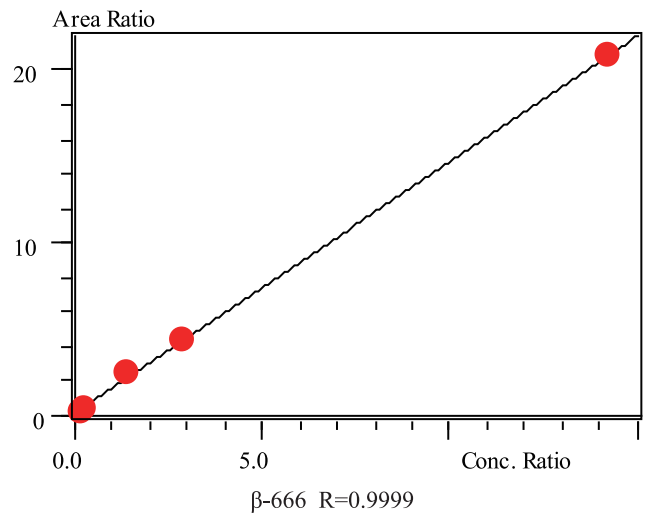
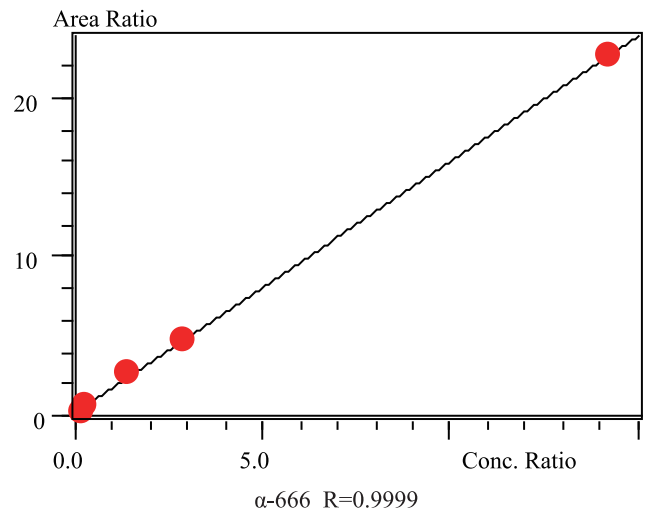


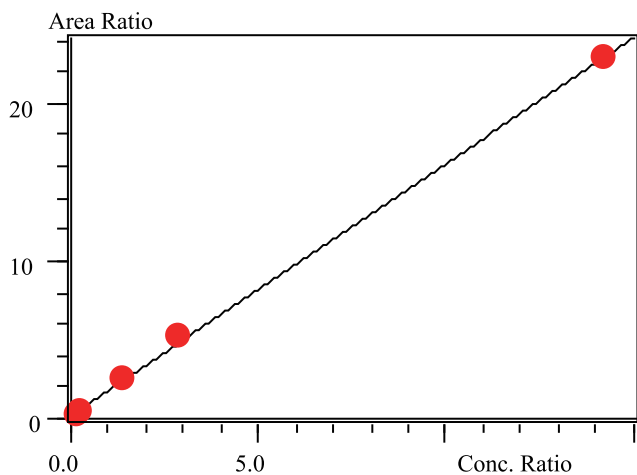
图1 农药标准溶液的TIC图

- 1.甲拌磷 2.α-666 3.β-666 4.甲基对硫磷
 5.七氯 6.杀螟硫磷 7.马拉硫磷 8.毒死蜱
 9.环氧七氯(内标) 10.反式氯丹 11.顺式氯丹

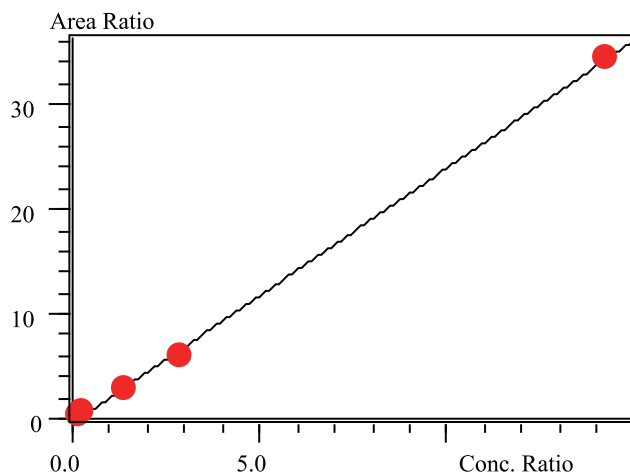
2.2 线性范围及检出限

农药标准溶液用丙酮/环己烷(3/7)配制成混合标准储备液，依此标准储备液配制出系列浓度为5, 10, 50, 100, 500 μg/L。以SIM方式采集，各组分保留时间和监测离子见表1，各组分标准曲线及线性相关系数如下所示。

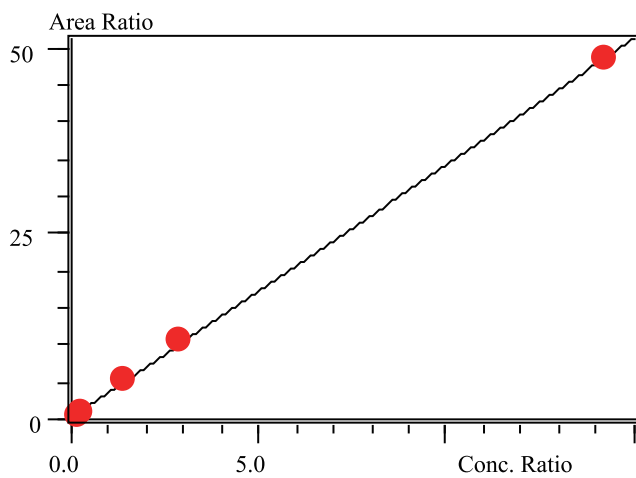




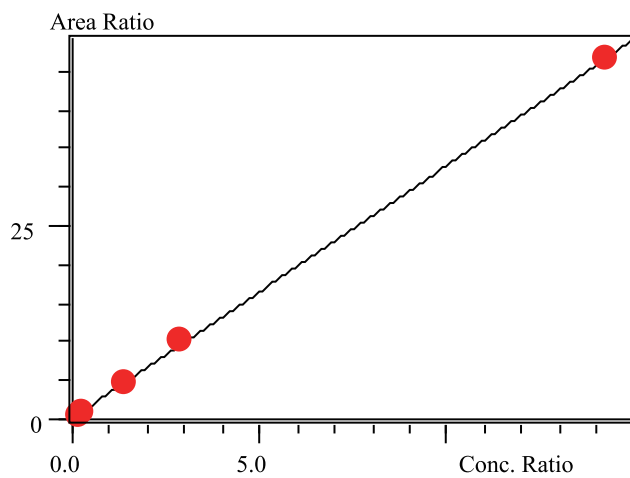
七氯 R=0.9999



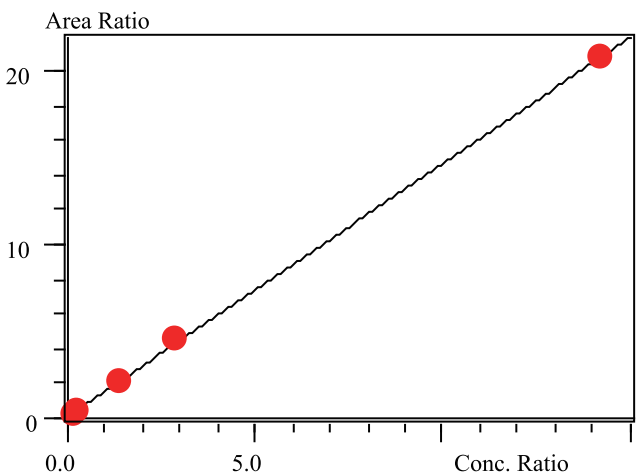
杀螟硫磷 R=0.9997



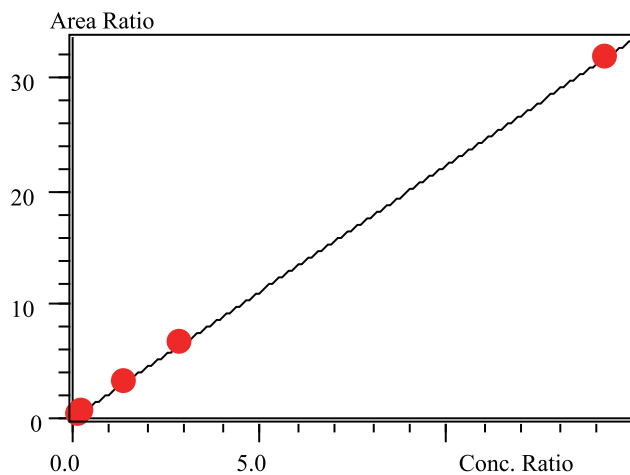
马拉硫磷 R=0.9998



反式氯丹 R=0.9998



毒死蜱 R=0.9998



顺式氯丹 R=0.9999

以三倍噪声计算检出限，检出限见表1。

表1 农药组分保留时间、监测离子及检出限

农药名称	保留时间(min)	监测离子	检出限($\mu\text{g}/\text{kg}$)
甲拌磷	18.783	260.00, 121.05, 230.95	0.13
α -666	19.000	218.15, 180.90, 182.90	0.16
β -666	20.033	218.90, 180.90, 182.90	0.25
甲基对硫磷	21.608	263.00, 109.00, 125.00	0.17
七氯	21.767	271.85, 100.00, 273.80	0.17
杀螟硫磷	22.317	277.05, 125.00, 260.00	0.17
马拉硫磷	22.525	173.10, 127.05, 125.00	0.27
毒死蜱	22.825	313.95, 257.90, 285.90	0.17
反式氯丹	24.358	372.85, 374.85, 376.80	0.10
顺式氯丹	24.733	372.85, 374.85, 376.80	0.15

2.3 方法重现性及回收率

分别取鱼虾样品各3份，加入农药标准溶液，样品加标浓度为10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，按照前述方法处理样品后使用GPC-GCMS进行检测。方法重现性及加标回收率见表2。

表2 方法重现性及加标回收率

样品名称	农药名称	检测浓度($\mu\text{g}/\text{L}$)			RSD%	平均回收率%
		1	2	3		
鱼肉	甲拌磷	7.36	7.72	6.36	9.82	71.46
	α -666	6.77	7.78	7.11	7.16	72.20
	β -666	6.11	6.11	6.16	0.53	61.25
	甲基对硫磷	10.05	11.81	11.15	8.09	110.03
	七氯	6.55	7.53	6.91	7.05	69.94
	杀螟硫磷	11.14	11.44	11.01	1.94	111.97
	马拉硫磷	11.76	11.68	11.92	1.06	117.88
	毒死蜱	8.36	9.13	8.47	4.77	86.54
	反式氯丹	8.28	8.44	7.85	3.75	81.88
	顺式氯丹	7.24	7.84	7.19	4.87	74.26
虾肉	甲拌磷	7.65	8.34	9.40	10.21	84.63
	α -666	7.49	7.99	8.15	4.37	78.81
	β -666	6.20	6.10	5.90	2.55	60.62
	甲基对硫磷	11.58	11.80	11.92	1.44	117.65
	七氯	8.43	8.69	8.76	2.02	86.27
	杀螟硫磷	11.80	11.72	11.67	0.59	117.28
	马拉硫磷	7.11	7.31	6.45	6.47	69.59
	毒死蜱	9.83	10.18	10.44	3.04	101.52
	反式氯丹	9.76	9.13	10.30	6.03	97.29
	顺式氯丹	9.17	8.78	9.33	3.11	90.94

讨论

本文使用GPC-GCMS，结合QuEnChERS方法分析水产品中多农药残留，方法操作简单，单个样品从处理到检测完成仅需1.5小时。方法灵敏度高，10种农药检出限为0.10~0.27 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。加标浓度为10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时，鱼肉中农药组分回收率为61.25%~117.88%，相对标准偏差为0.53%~9.82%；虾肉中农药组分回收率为60.62%~117.65%，相对标准偏差为0.59%~10.21%。此方法适合于水产品中农药残留的快速定量检测。