

# GPC-GCMS 法测定食用油中残留农药

## GCMS-139

**摘要：**本文建立了岛津在线 GPC-GCMS 系统测定食用油中 19 种有机氯、有机磷和菊酯类残留农药的方法。将食用油样品溶解，经正己烷饱和的乙腈简单提取后，通过 GPC 系统进行净化，去除萃取液中的油脂及色素等大分子物质，大体积进样到 GCMS 进行分析。使用外标法绘制 19 种农药的校准曲线，线性良好，相关系数为 0.995 以上；标准溶液连续 6 次进样，测得结果保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.08 % 和 8.7 % 以下，表明仪器精密度良好。

**关键词：**GPC-GCMS 食用油残留农药

“民以食为天，食以安为先”。食品安全直接关系到广大人民群众的身心健康，关系经济的发展和社会的和谐稳定。随着生活水平的不断提高，人们对食品的要求已从保障数量供应转向安全、健康、营养。加强食品质量安全监测对确保食品安全具有重要意义。

目前，我国食品安全问题涉及农药残留，霉变，滥用添加剂等……在日常饮食中，食用植物油占有很大的比重，目前每年人均消费量已达到 17 kg 左右，然而关于食用油中农药残留的分析报道仍然较少。国内对其限量标准仍然相对缺乏。GB2763-2005《食品中最大残留限量》，对食用植物油的若干种农药残留制订了限量指标。2012 年 1 月，卫生部公布了《食品安全国家标准“十二五”规划（征求意见稿）》，计划在 2015 年前全面清理整合现行食品农药残留限量标准标准，制定、修订主要大类食品产品标准。

本实验利用 GPC 去除大分子杂质干扰的功能，对食用油萃取液进行在线前处理，样品过柱后直接注入 PTV 进样口分析。方法简便，灵敏度高，完全满足食用油中残留农药定量分析的要求。

## 实验部分

### 1.1 仪器

GPC-GCMS 在线凝胶渗透色谱 - 气质联用仪

### 1.2 分析条件

GPC 条件：

色谱柱：Shodex CLNpak EV-200

( 2.1mm × 150mm )

流动相：丙酮 / 环己烷 ( 3/7, V/V )

流速：0.1mL/min

柱温：40°C

进样量：10 μL

GCMS 条件：

色谱柱：惰性石英管：5m × 0.53mm

预柱：Rtx-5 MS, 5m × 0.25mm × 0.25μm

分析柱：Rtx-5 MS, 25m × 0.25mm × 0.25μm

柱温程序：82°C (5min)\_8°C /min\_300°C (7.75min)

PTV 进样口温度程序：120°C ( 5min )\_100°C /  
min\_250°C ( 33.7min )

溶剂切割时间：9.7 min

接口温度：250°C

离子源温度：250°C

采集方式：SIM

### 1.3 标准溶液配制

用乙腈配制 1 mg/mL 的混合标准储备溶液，用 GPC 流动相（丙酮：环己烷 =3:7, V/V）配置成 1μg/mL 的标准溶液中间使用液。用 GPC 流动相稀释为 5、10、20、30、50、100 μg/L 的标准溶液使用液。

### 1.4 样品前处理方法

称取 0.5 g 食用油样品，用乙腈饱和的正己烷溶解，再加入正己烷饱和的乙腈在快速混匀器上振荡萃取 3 分钟后，放入离心机中，4000 r/min 离心分层后，将乙腈层浓缩定容并转移至样品瓶中，上 GPC-GCMS 分析。

## 结果与讨论

### 2.1 标样色谱图

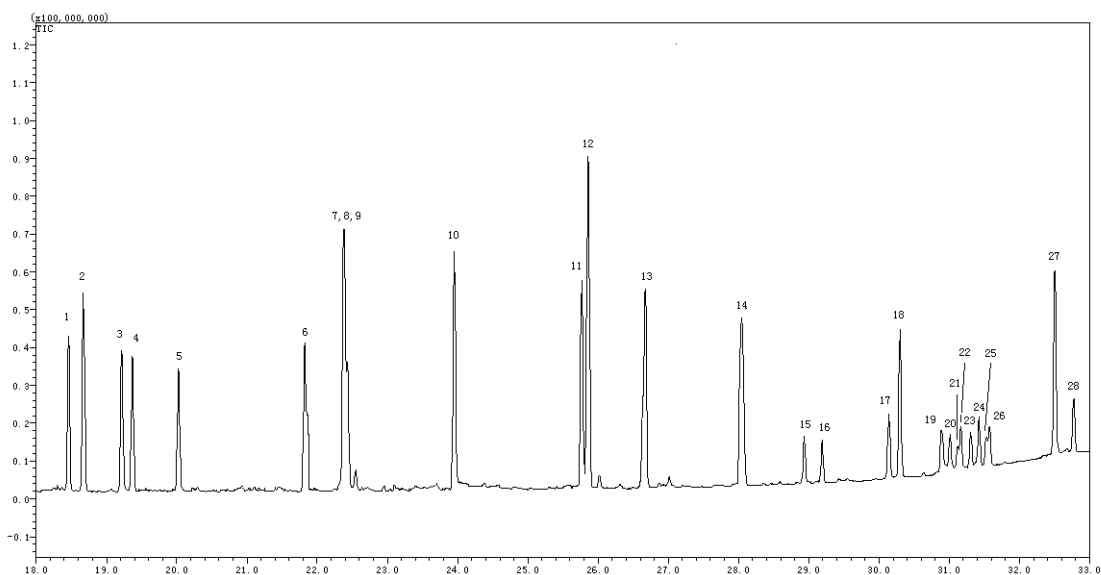


图 1 1.0  $\mu\text{g/mL}$  的 19 种农药混合标准品的 TIC 图

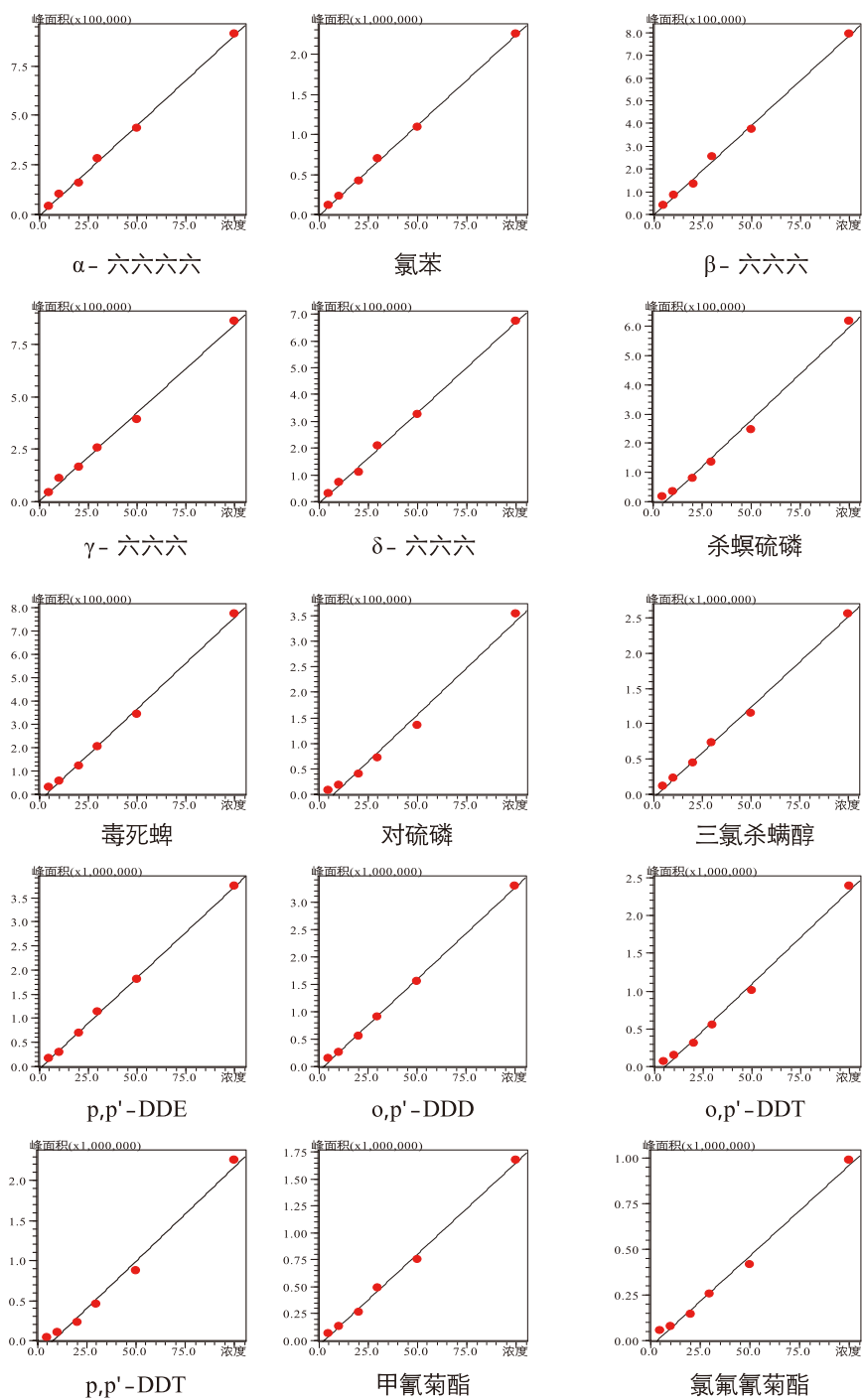
表 1 19 种农药名称、保留时间及特征离子

No.	化合物名称	保留时间(min)	目标离子(m/z)	参考离子(m/z)
1	$\alpha$ -六六六	18.458	219	183,181,111
2	六氯苯	18.675	284	286,249,142
3	$\beta$ -六六六	19.217	219	181,109,183
4	$\gamma$ -六六六	19.367	181	183,219,109
5	$\delta$ -六六六	20.025	219	183,181,109
6	杀螟硫磷	21.817	277	260,125,109
7	毒死蜱	22.367	197	97,125,314
8	对硫磷	22.392	291	109,97,139
9	三氯杀螨醇	22.433	139	250,141,111
10	p,p'-DDE	23.958	246	248,318,176
11	o,p'-DDD	25.767	235	237,165,199
12	o,p'-DDT	25.858	235	246,237,165
13	p,p'-DDT	26.675	235	237,165,246
14	甲氰菊酯	28.067	97	181,125,265
15	氯氟氰菊酯 1	28.933	181	197,208,141
16	氯氟氰菊酯 2	29.192	181	197,208,141
17	氯菊酯 1	30.142	183	165,163,127
18	氯菊酯 2	30.300	183	163,165,127
19	氟氯氰菊酯 1	30.900	163	165,206,199
20	氟氯氰菊酯 2	31.008	163	199,206,165
21	氟氯氰菊酯 3	31.117	163	165,206,199
22	氟氯氰菊酯 4	31.167	163	199,206,165
23	氯氰菊酯 1	31.308	163	209,207,165

24	氯氰菊酯2	31.425	163	209,165,207
25	氯氰菊酯3	31.533	163	165,207,209
26	氯氰菊酯4	31.575	163	209,207,165
27	氰戊菊酯1	32.508	167	225,152,125
28	氰戊菊酯2	32.775	167	125,225,152

### 2.3 标准曲线

将不同浓度的混合标准工作液按 1.2 中的分析条件进行测定，外标法定量。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制校准曲线如图所示；所得校准曲线线性关系良好，相关系数及检出限见表 2。



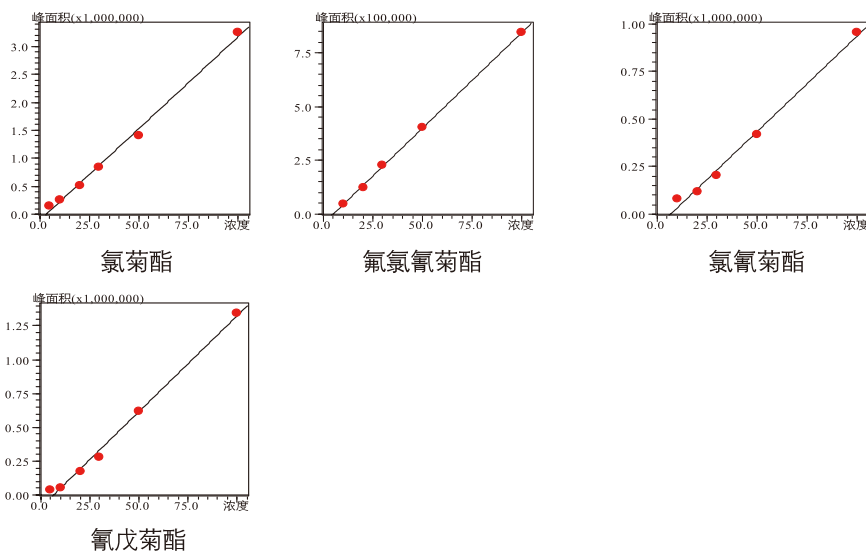


表 2 19 种农药校准曲线的相关系数及检出限

No.	名称	相关系数 r	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )
1	$\alpha$ -六六六	0.9990	0.28
2	六氯苯	0.9996	0.12
3	$\beta$ -六六六	0.9983	0.20
4	$\gamma$ -六六六	0.9977	1.09
5	$\delta$ -六六六	0.9990	0.43
6	杀螟硫磷	0.9952	0.27
7	毒死蜱	0.9984	0.39
8	对硫磷	0.9953	0.56
9	三氯杀螨醇	0.9988	0.32
10	p,p'-DDE	0.9995	0.09
11	o,p'-DDD	0.9996	0.07
12	o,p'-DDT	0.9971	0.37
13	p,p'-DDT	0.9958	0.18
14	甲氰菊酯	0.9985	5.47
15	氯氟氰菊酯	0.9959	1.39
16	氯菊酯	0.9976	1.45
17	氟氯氰菊酯	0.9998	8.58
18	氯氰菊酯	0.9959	7.64
19	氰戊菊酯	0.9972	2.79

#### 2.4 重现性结果

对 20  $\mu\text{g/L}$  的混合标准工作液连续进样测定 6 次，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重现性结果如表 3 所示。结果显示：标准品保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD) 分别在 0.005%~0.08% 和 1.6%~8.7% 之间，仪器精密度良好。

表 3 保留时间和峰面积重现性结果 (n=6) 及样品加标回收率

No.	样品名称	RSD%		加标量 ( 0.05 mg/kg)	
		保留时间	峰面积	回收率( % )	RSD ( % )
1	$\alpha$ -六六六	0.04	5.3	68.7	5.24
2	六氯苯	0.04	1.6	62.7	4.34
3	$\beta$ -六六六	0.03	5.9	69.0	6.88
4	$\gamma$ -六六六	0.03	4.8	71.8	2.39
5	$\delta$ -六六六	0.01	5.7	81.9	3.77
6	杀螟硫磷	0.01	5.4	123.5	6.73
7	毒死蜱	0.005	4.5	83.1	7.28
8	对硫磷	0.03	5.9	111.3	8.49
9	三氯杀螨醇	0.005	2.9	77.2	9.42
10	p,p'-DDE	0.06	7.3	80.9	7.66
11	o,p'-DDD	0.005	4.2	72.6	2.47
12	o,p'-DDT	0.004	8.7	86.6	5.80
13	p,p'-DDT	0.002	6.5	106.2	9.28
14	甲氰菊酯	0.004	2.7	80.6	8.44
15	氯氟氰菊酯	0.08	3.1	75.4	8.81
16	氯菊酯	0.004	5.9	83.0	3.81
17	氟氯氰菊酯	0.004	4.5	94.7	4.4
18	氯氰菊酯	0.01	8.3	87.3	10.8
19	氰戊菊酯	0.005	6.7	94.2	6.55

## 2.5 基质加标实验

选用不含 19 种农药残留的食用油样品为空白样品, 进行基质加标实验, 加入 0.05 mg/kg 的样品加标量, 平行试验 3 次, 回收率见上表 3。

## ■ 结论

本文建立了在线 GPC-GCMS 系统测定食用油中 19 种农药残留的方法。该方法样品处理简单, 快速, 测定浓度范围内线性良好; 标准溶液连续 6 次测定结果峰面积相对标准偏差小于 8.7%, 重现性良好。该方法结合了液液萃取脱脂和 GPC 的去除大分子杂质干扰的优点, 为食用油中的农残检测提供了一个新的有效方法。