

GPC-GCMS 法测定动物源性食品中 55 种农药残留

GCMS-205

摘要：本文采用在线凝胶渗透色谱 - 气质联用仪 (GPC-GCMS) ，建立了一种快速测定动物源性食品中 55 种农药残留的检测方法。样品用乙腈 - 水溶液均质提取，以 QuEChERS 方法净化，利用在线凝胶渗透气相色谱质谱联用仪测定。结果表明，在 0.01~0.20 mg/L 浓度范围内，55 种农药线性良好，相关系数均大于 0.996，样品加标平均回收率为 61~124 %。该方法操作简单便捷，分析速度快，适用于动物源性食品中 55 种农药残留的检测。

关键词：在线凝胶渗透色谱 - 气质联用仪 动物源性食品 农药

动物源性食品基质复杂，脂肪和蛋白质含量高，此类样品前处理关键在于去除脂肪。目前常用的前处理方法有液 - 液分离、固相萃取等。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 (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。

本文采用乙腈 - 水溶液均质提取样品，以 QuEChERS 方法净化，结合在线凝胶渗透色谱串联气相色谱质谱联用技术建立了动物源性食品中 55 种农药的检测方法。该方法具有灵敏、快速、可靠、重复性好等优点。

实验部分

1.1 仪器

岛津在线凝胶渗透色谱 - 气质联用仪

1.2 分析条件

GPC 条件：LC-20A system

色谱柱：Shodex CLNpak EV-200 (2.1 mm×150 mm)

流动相：丙酮 / 环己烷 (3/7, V/V)

流速：0.1 mL/min

柱温：40℃

进样量：10 μL

GCMS 条件：GCMS-QP2010 Ultra

色谱柱：惰性石英管：5 m×0.53 mm

预柱：Rxi-5Sil MS, 5 m×0.25 mm×0.25 μm

分析柱：Rxi-5Sil MS, 25 m×0.25 mm×0.25 μm

柱温程序：82℃ (5min)_8℃ /min_300℃ (7.75 min)

PTV 进样口温度程序：120℃ (5min)_100℃ /min_250℃ (33.7 min)

进样口压力程序：120 kPa_100 kPa/min_180 kPa (4.4 min)_ (-49.8 kPa/min)_120 kPa (33.8 min)

不分流进样时间：7 min

离子源温度：230℃

色谱质谱接口温度：300℃

采集方式：SIM

1.3 样品前处理

1.3.1 样品提取

称取 5.0 g (精确到 0.01 g) 匀浆样品至 50 mL 离心管中，加入 10 mL 乙腈，8 mL 水，高速均质机均质提取 1 min，加入 4 g 氯化钠，漩涡混合 1 min，10000 rpm 冷冻离心 10 min，移取乙腈层 1.0 mL，待净化。

1.3.2 净化

取 1.0 mL 乙腈净化液，加入 150 mg PSA 粉和 150 mg C18 粉，漩涡混合 1 min，10000 rpm 冷冻离心 10 min，取上清液过 0.22 μm 有机相滤膜，经在线 GPC-GCMS 测定。

结果讨论

2.1 标准谱图

55种农药混标溶液 TIC 图如图 1 所示。

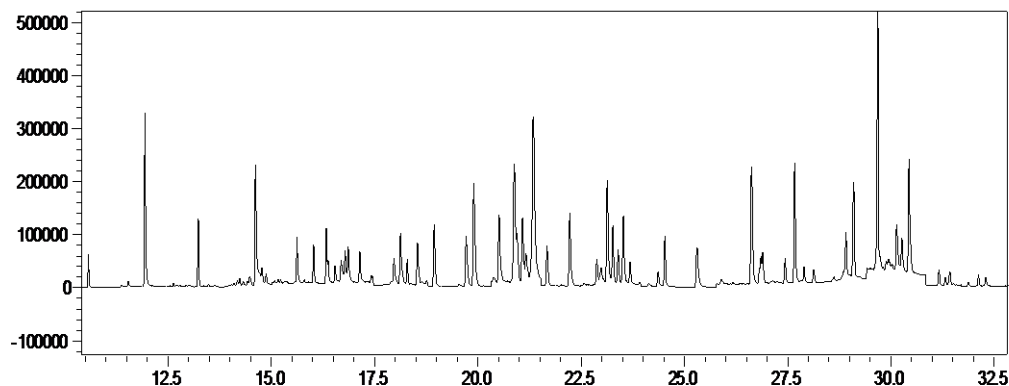


图1 55种农药混合标准溶液 TIC 图 (0.10 mg/L)

表1 55种农药保留时间、定量离子、定性离子

No.	化合物名称	英文名称	CAS号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	敌敌畏	Dichlorvos	62-73-7	10.624	185	187, 220
2	敌草腈	Dichlobenil	1194-65-6	11.994	171	173, 136
3	丁草敌	Butylate	2008-41-5	13.253	146	174, 217
4	邻-苯基苯酚	2-Phenylphenol	90-43-7	14.638	170	169, 141
5	四氯硝基苯	Tecnazene	117-18-0	15.633	203	215, 261
6	氯氧磷	Chlorethoxyfos	54593-83-8	16.028	153	263, 299
7	乙丁烯氟灵	Ethalfuralin	55283-68-6	16.546	276	316, 333
8	氯苯胺灵	Chlorpropham	101-21-3	16.693	154	129, 171
9	氟乐灵	Trifluralin	1582-09-8	16.788	306	264, 248
10	乙丁氟灵	Benfluralin	1861-40-1	16.861	292	294, 293
11	甲拌磷	Phorate	298-02-2	17.145	260	121, 231
12	五氯硝基苯	Quintozene	82-68-8	17.974	237	295, 249
13	林丹	Lindane	58-89-9	18.125	181	183, 217
14	特丁硫磷	Terbufos	13071-79-9	18.289	231	186, 288
15	二嗪农	Diazinon	333-41-5	18.538	304	179, 152
16	七氟菊酯	Tefluthrin	79538-32-2	18.941	177	197, 178
17	甲基毒死蜱	Chlorpyrifos-methyl	5598-13-0	19.716	286	290, 288
18	百菌清	Chlorothalonil	1897-45-6	19.898	266	264, 268
19	甲基立枯磷	Tolclofos-methyl	57018-04-9	19.898	265	267, 250

20	甲基嘧啶磷	Pirimiphos-methyl	29232-93-7	20.506	290	276, 305
21	毒死蜱	Chlorpyrifos	2921-88-2	20.947	314	316, 286
22	异丙甲草胺	Metolachlor	51218-45-2	20.873	238	162, 240
23	倍硫磷	Fenthion	55-38-9	21.073	278	169, 279
24	对硫磷	Parathion	56-38-2	21.157	291	218, 235
25	水胺硫磷	Isocarbophos	24353-61-5	21.279	230	136, 289
26	三氯杀螨醇	Dicofol	115-32-2	21.339	139	141, 250
27	甲基异柳磷	Isofenphos-methyl	83733-82-8	21.666	199	241, 231
28	喹硫磷	Quinalphos	13593-03-8	22.216	146	156, 157
29	alpha-硫丹	alpha-Endosulfan	959-98-8	22.882	243	241, 339
	beta-硫丹	beta-Endosulfan	33213-65-9	24.352	241	339, 195
30	敌草胺	Napropamide	15299-99-7	23.124	271	128, 100
31	丙硫磷	Prothiofos	34643-46-4	23.260	309	267, 269
32	丙溴磷	Pprofenofos	41198-08-7	23.393	339	337, 374
33	恶草酮	Oxadiazon	19666-30-9	23.512	175	258, 302
34	乙氧氟草醚	Oxyfluorfen	42874-03-3	23.680	252	300, 361
35	乙硫磷	Ethion	563-12-2	24.520	231	153, 384
36	喹氧灵	Quinoxifen	124495-18-7	25.326	237	272, 307
37	联苯菊酯	Bbifenthrin	82657-04-3	26.614	181	166, 165
38	溴螨酯	Bromopropylate	18181-80-1	26.642	341	185, 183
39	乙螨唑	Etoxazole	153233-91-1	26.817	204	300, 359
40	甲氰菊酯	Fenpropathrin	64257-84-7	26.849	181	265, 349
41	咪唑菌酮	Fenamidone	161326-34-7	26.891	268	238, 237
42	伏杀硫磷	Phosalone	2310-17-0	27.437	182	184, 367
43	吡丙醚	Pyriproxyfen	95737-68-1	27.665	136	226, 186
44	氯氟氰菊酯-1	Cyhalothrin-1	91465-08-6	27.600	181	197, 208
	氯氟氰菊酯-2	Cyhalothrin-2	91465-08-6	27.892	181	197, 208
45	氯苯嘧啶醇	Fenarimol	60168-88-9	28.134	219	251, 330
46	氯菊酯-1	Permethrin-1	54774-45-7	28.908	183	163, 184
	氯菊酯-2	Permethrin-2	54774-45-7	29.080	183	163, 184
47	哒螨灵	Pyridaben	96489-71-3	29.094	147	148, 309
48	啶酰菌胺	Boscalid	188425-85-6	30.163	140	342, 344
49	乙基喹禾灵	Quizalofop-p-ethyl	94051-08-8	30.271	299	372, 243
50	醚菊酯	Etofenprox	80844-07-1	30.432	163	183, 376

51	啉虫丙醚	Pyridalyl	179101-81-6	30.481	204	146, 176
52	氰戊菊酯-1	Fenvalerate-1	51630-58-1	31.169	167	125, 419
	氰戊菊酯-2	Fenvalerate-2	51630-58-1	31.430	167	125, 419
53	氟胺氰菊酯-1	Fluvalinate-1	102851-06-9	31.316	250	252, 502
	氟胺氰菊酯-2	Fluvalinate-2	102851-06-9	31.410	250	252, 502
54	溴氰菊酯-1	Deltamethrin-1	52918-63-5	31.875	181	253, 172
	溴氰菊酯-2	Deltamethrin-2	52918-63-5	32.124	181	253, 172
55	氟烯草酸戊酯	Flumiclorac-pentyl	87546-18-7	32.295	308	423, 318

2.2 标准曲线

利用空白猪肉基质液配制 55 种农药混合标准系列溶液，浓度分别为 0.01、0.02、0.05、0.10、0.20 mg/L。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标进行线性拟合。部分农药标准曲线如下所示。以 3 倍信噪比计算仪器检出限。标准曲线相关系数和检出限如下表 2 所示。

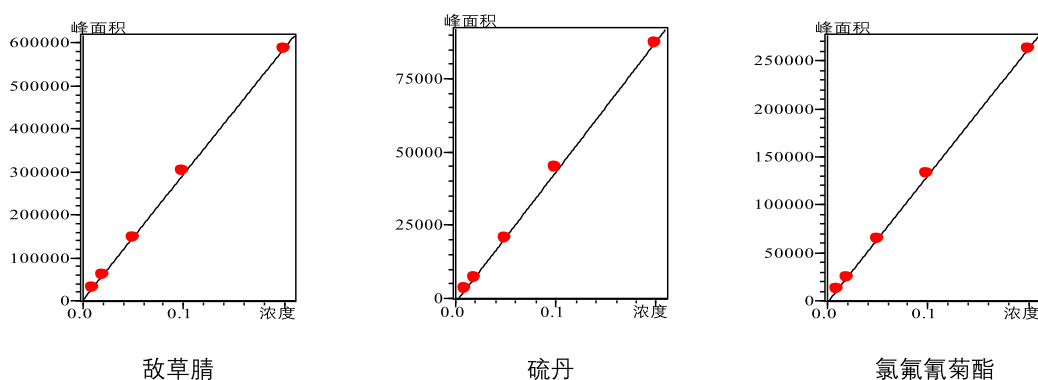


图2 部分农药标准曲线

表2 种农药线性相关系数及检出限

No.	化合物名称	相关系数	检出限 (mg/kg)	No.	化合物名称	相关系数	检出限 (mg/kg)
1	敌敌畏	0.996	0.003	29	硫丹	0.9997	0.01
2	敌草腈	0.9998	0.001	30	敌草胺	0.9996	0.007
3	丁草敌	0.9999	0.003	31	丙硫磷	0.998	0.01
4	邻苯基苯酚	0.9995	0.001	32	丙溴磷	0.9995	0.001
5	四氯硝基苯	0.9994	0.003	33	恶草酮	0.998	0.001
6	氯氧磷	0.9999	0.001	34	乙氧氟草醚	0.9998	0.003
7	乙丁烯氟灵	0.9996	0.002	35	乙硫磷	0.9999	0.01
8	氯苯胺灵	0.9998	0.01	36	啶氧灵	0.9999	0.003
9	氟乐灵	0.9992	0.003	37	联苯菊酯	0.9995	0.003
10	乙丁氟灵	0.9995	0.001	38	溴螨酯	0.9998	0.003
11	甲拌磷	0.9998	0.004	39	乙螨唑	0.9996	0.001
12	五氯硝基苯	0.9992	0.003	40	甲氰菊酯	0.9998	0.01
13	林丹	0.997	0.004	41	咪唑菌酮	0.9998	0.003

14	特丁硫磷	0.9999	0.003	42	伏杀硫磷	0.9998	0.003
15	二嗪农	0.9999	0.003	43	吡丙醚	0.9996	0.003
16	七氟菊酯	0.9999	0.001	44	氯氟氰菊酯	0.9999	0.007
17	甲基毒死蜱	0.9998	0.001	45	氯苯嘧啶醇	0.9994	0.007
18	百菌清	0.9998	0.003	46	氯菊酯	0.9996	0.003
19	甲基立枯磷	0.9999	0.001	47	哒螨灵	0.9996	0.001
20	甲基嘧啶磷	0.9999	0.001	48	啶酰菌胺	0.998	0.003
21	毒死蜱	0.9991	0.001	49	乙基喹禾灵	0.9998	0.003
22	异丙甲草胺	0.9999	0.001	50	醚菊酯	0.9998	0.001
23	倍硫磷	0.9999	0.003	51	啶虫丙醚	0.9998	0.007
24	对硫磷	0.9994	0.003	52	氰戊菊酯	0.9998	0.01
25	水胺硫磷	0.9997	0.001	53	氟胺氰菊酯	0.9996	0.003
26	三氯杀螨醇	0.9998	0.001	54	溴氰菊酯	0.9996	0.01
27	甲基异柳磷	0.9999	0.001	55	氟烯草酸戊酯	0.9992	0.001
28	啶硫磷	0.9999	0.003				

2.3 回收率测定

将 55 种农药混合标准溶液分别加入空白猪肉、鱼肉样品中，按照样品前处理方法制备，样品中加标浓度为 0.05 mg/kg。样品回收率结果见表 3。

表3 样品回收率结果 (n=3)

No.	化合物名称	猪肉		鱼肉	
		平均回收率(%)	RSD(%)	平均回收率(%)	RSD(%)
1	敌敌畏	94.6	0.6	76.2	2.2
2	敌草腈	87.4	4.1	84.2	6.3
3	丁草敌	78.7	5.8	71.6	6.6
4	邻苯基苯酚	90.6	4.0	81.6	5.5
5	四氯硝基苯	73.3	7.4	62.6	9.4
6	氯氧磷	87.4	3.2	80.3	5.8
7	乙丁烯氟灵	90.0	3.1	75.4	7.6
8	氯苯胺灵	91.6	4.6	77.2	2.6
9	氟乐灵	97.8	3.9	80.3	8.5
10	乙丁氟灵	95.1	5.5	80.3	7.0
11	甲拌磷	84.0	8.2	66.9	5.5
12	五氯硝基苯	75.7	7.2	65.2	6.9
13	林丹	82.0	2.5	78.5	8.4
14	特丁硫磷	85.7	1.5	79.8	0.3
15	二嗪农	96.4	3.1	91.6	4.4

16	七氟菊酯	87.2	7.4	89.2	6.6
17	甲基毒死蜱	94.2	2.1	89.7	6.5
18	百菌清	86.5	7.4	82.0	8.4
19	甲基立枯磷	94.1	6.0	90.2	4.5
20	甲基嘧啶磷	97.6	2.9	94.7	2.2
21	毒死蜱	83.1	6.4	120.8	2.0
22	异丙甲草胺	112.3	1.8	89.5	4.2
23	倍硫磷	95.4	5.2	95.7	0.5
24	对硫磷	83.6	5.1	86.9	3.2
25	水胺硫磷	79.4	7.0	85.7	7.7
26	三氯杀螨醇	79.5	1.9	67.0	1.4
27	甲基异柳磷	97.1	2.1	94.7	4.2
28	啶硫磷	93.8	7.5	88.3	4.9
29	硫丹	68.8	6.0	95.7	2.7
30	敌草胺	97.0	7.6	83.0	9.0
31	丙硫磷	109.3	9.3	120.8	3.8
32	丙溴磷	90.8	9.1	90.6	4.6
33	恶草酮	91.2	6.7	88.4	7.4
34	乙氧氟草醚	101.1	6.3	95.2	6.6
35	乙硫磷	97.8	4.1	92.8	7.9
36	啶氧灵	77.9	9.0	70.2	9.0
37	联苯菊酯	76.9	5.4	62.7	9.1
38	溴螨酯	90.6	2.8	79.9	6.1
39	乙螨唑	94.9	7.5	90.4	7.7
40	甲氰菊酯	99.7	5.1	81.8	4.5
41	咪唑菌酮	118.9	6.6	114.2	7.4
42	伏杀硫磷	123.9	9.6	117.3	1.6
43	吡丙醚	95.4	8.4	80.1	6.5
44	氯氟氰菊酯	78.9	3.2	107.2	9.5
45	氯苯嘧啶醇	90.6	4.2	100.4	8.5
46	氯菊酯	85.8	7.7	66.1	6.8
47	啶螨灵	92.8	9.6	70.2	5.7
48	啶酰菌胺	83.8	3.5	88.2	3.8

50	乙基喹禾灵	83.9	9.9	98.0	6.6
51	醚菊酯	85.4	5.3	70.0	5.9
52	啉虫丙醚	70.8	3.0	61.3	3.7
53	氰戊菊酯	95.1	6.3	93.0	8.9
54	氟胺氰菊酯	100.9	2.0	101.5	6.7
55	溴氰菊酯	81.3	5.9	78.2	2.8
56	氟烯草酸戊酯	77.2	2.7	89.5	3.1

■ 结论

采用岛津公司在线凝胶渗透色谱 - 气质联用仪 (GPC-GCMS) 结合 QuEChERS 方法分析动物源性食品中 55 种农药残留。方法操作简单, 在 0.01~0.20 mg/L 浓度范围内, 55 种农药线性良好, 加标回收率平均值为 61~124 %。本方法适用于动物源性食品中多种农药残留的检测。