

在线凝胶色谱串联气相色谱 – 质谱法检测 饲料中农药残留

GCMS-060

摘要：在线凝胶色谱串联气相色谱 – 质谱(GPC-GC/MS)结合QuEnChERS方法分析饲料中多农药残留，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 饲料 农药残留

随着人民生活水平不断提高，人们对食品(特别是畜产品)的安全要求越来越高，食品安全问题越来越成为关注的焦点。要获得高质量的畜产品，首先应该有高质量的饲料，而饲料的安全问题是影响其质量好坏的主要因素之一。动物饲料主要来自农作物，在作物生长过程中使用了控制作物病、虫、害的农药，施用农药可导致农作物农药残留，水体、土壤污染，从而影响生态链中其他产品安全。所以饲料中农药残留的检测就显得极为重要。

QuEnChERS方法是一种简单有效的前处理方法，最初该方法用于蔬菜水果中农药残留检测的净化提取过程，现已扩展到果汁、粮食和茶叶等不同的介质体系，饲料中含有大量的淀粉、蛋白质和脂肪等成分，检测时需复杂的净化过程。本实验将QuEnChERS方法应用到饲料中农药残留测定，通过和岛津在线凝胶色谱串联气相色谱 – 质谱仪(GPC-GCMS)联用，为饲料检测提供了一种简单、快速、可靠的分析方法。

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-GCMS)

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体积)

柱温：40℃

流速：0.1 mL/min；进样体积：10 μL

1.2.2 GCMS条件

色谱柱：惰性石英管，5 m×0.53 mm

DB-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℃(33.7 min)

柱温程序：82℃(5 min) 8℃/min 300℃(8 min)

载气：He, 恒压控制

柱前压：120 kPa

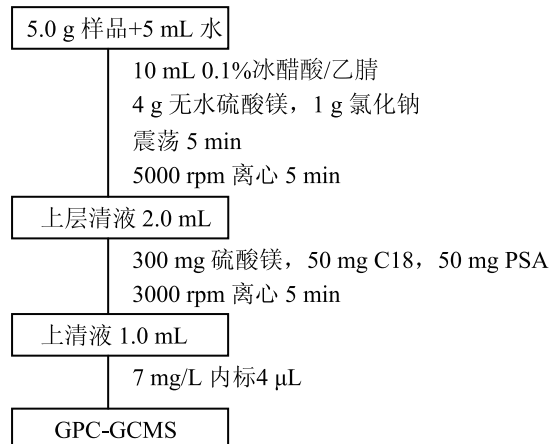
柱流量：1.75 mL/min

离子源温度：200℃；接口温度：300℃

全扫描范围：86~500 m/z

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 农药混合标准品的色谱图

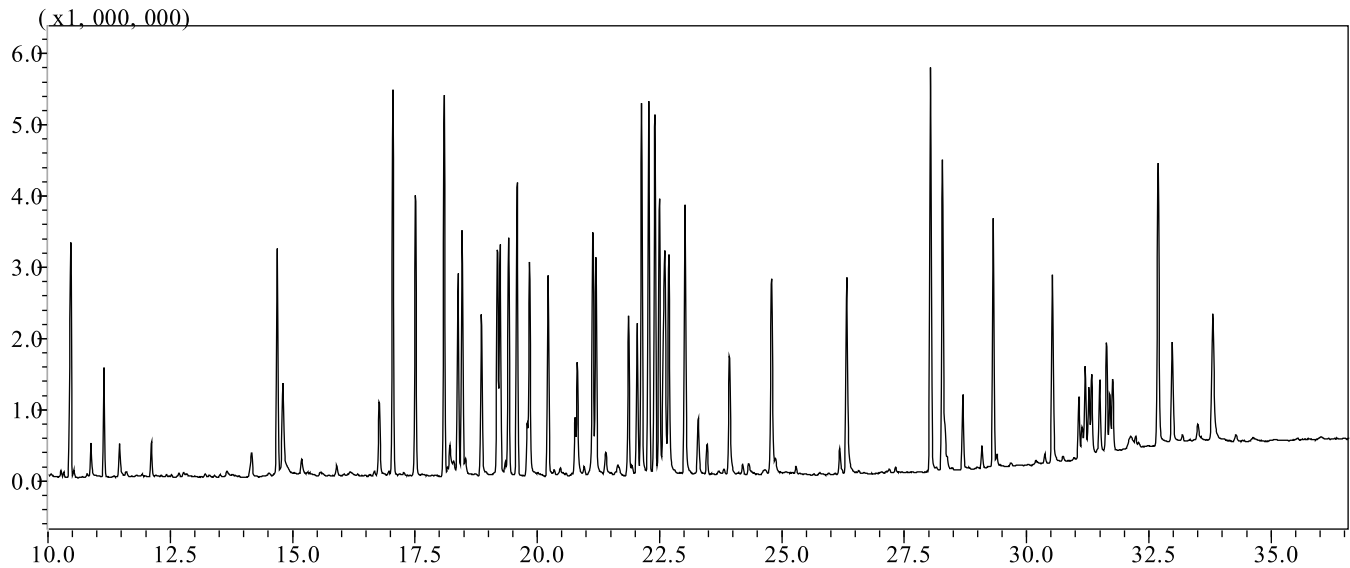


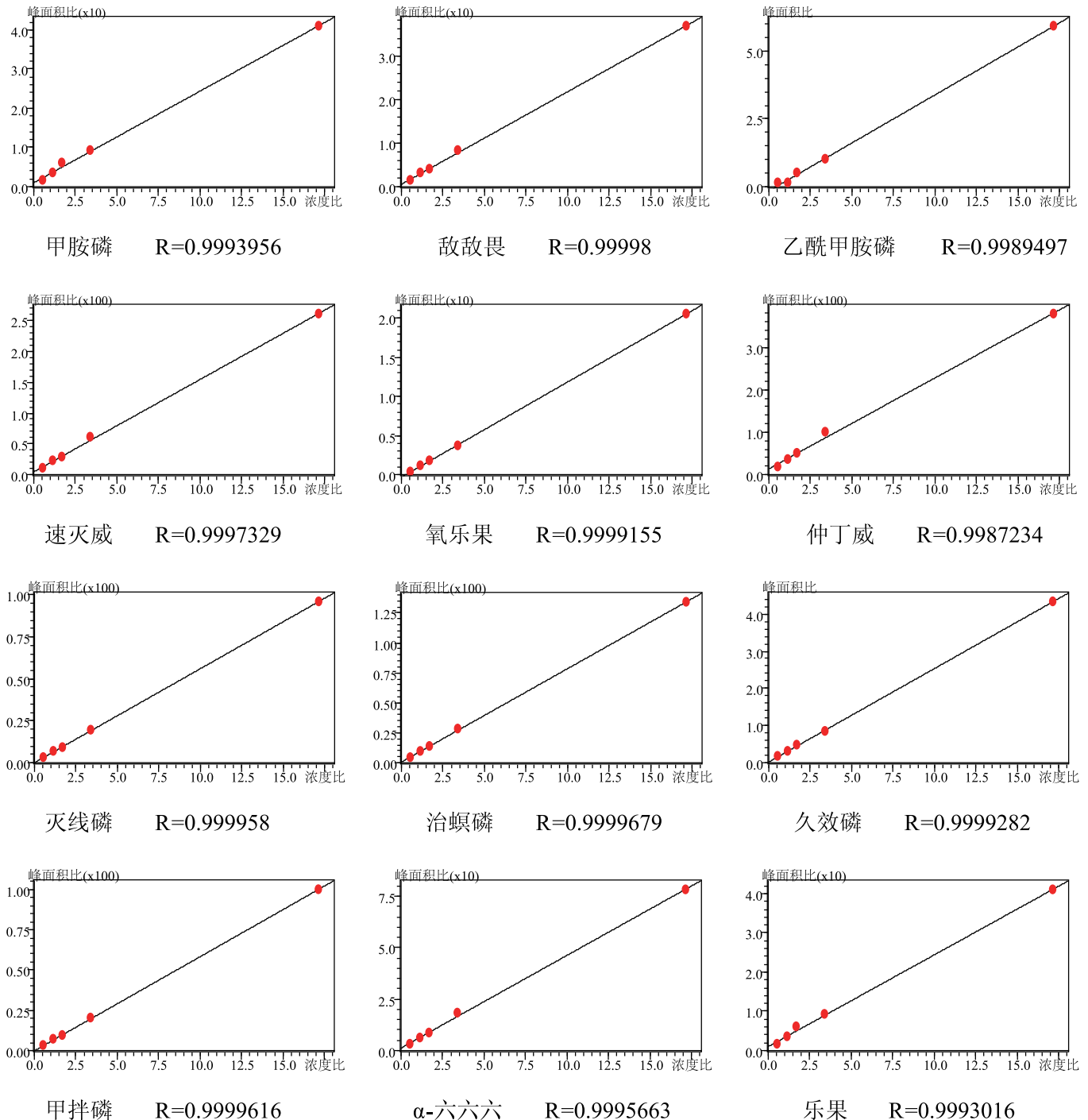
图1 农药标品的TIC图

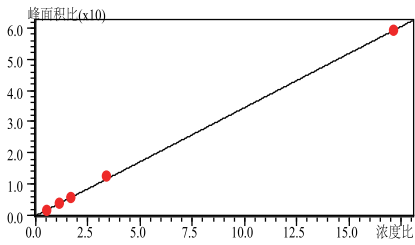
表1 农药名称及保留时间

序号	化合物名称	保留时间 (min)	序号	化合物名称	保留时间 (min)	序号	化合物名称	保留时间 (min)
1	甲胺磷	10.875	18	百菌清	19.850	35	三唑磷	26.325
2	敌敌畏	11.142	19	δ -六六六	20.217	36	联苯菊酯	28.033
3	乙酰甲胺磷	14.167	20	磷胺 II	20.817	37	甲氰菊酯	28.283
4	速灭威	14.683	21	乙烯菌核利	21.133	38	氯氟氰菊酯	29.325
5	氧乐果	16.767	22	甲基对硫磷	21.200	39	蝇毒灵	30.533
6	仲丁威	17.050	23	杀螟硫磷	21.867	40	氟氯氰菊酯 1	31.067
7	灭线磷	17.508	24	马拉硫磷	22.133	41	氟氯氰菊酯 2	31.200
8	治螟磷	18.100	25	毒死蜱	22.283	42	氟氯氰菊酯 3	31.275
9	久效磷	18.217	26	倍硫磷	22.400	43	氟氯氰菊酯 4	31.333
10	甲拌磷	18.383	27	对硫磷	22.492	44	氯氰菊酯 1	31.500
11	α -六六六	18.467	28	三唑酮	22.575	45	氯氰菊酯 2	31.633
12	乐果	18.858	29	水胺硫磷	22.625	46	氯氰菊酯 3	31.700
13	β -六六六	19.183	30	甲基异柳磷	23.025	47	氯氰菊酯 4	31.758
14	五氯硝基苯	19.242	31	氟虫腈	23.292	48	氰戊菊酯 1	32.692
15	γ -六六六	19.408	32	环氧七氯(内标)	23.475	49	氰戊菊酯 2	32.992
16	特丁硫磷	19.583	33	杀扑磷	23.933	50	溴氰菊酯	33.808
17	磷胺 I	19.792	34	丙溴磷	24.792			

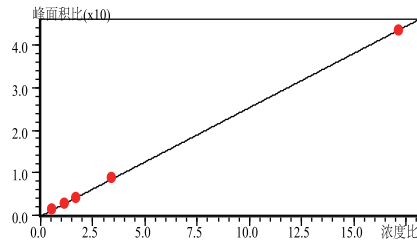
2.2 线性范围、检出限及定量限

农药混合标液用丙酮/环己烷(3/7)配制成一标准储备液，依此标准储备液配制出系列浓度为10, 30, 50, 100, 500 $\mu\text{g/L}$ 。各浓度混合标液分别加入7 mg/L内标物环氧七氯4 μL 。以SIM方式采集，各组分监测离子见表2，各组分标准曲线及线性相关系数如下所示。以三倍噪声计算检出限，以十倍噪声计算定量限，检出限和定量限见表2。

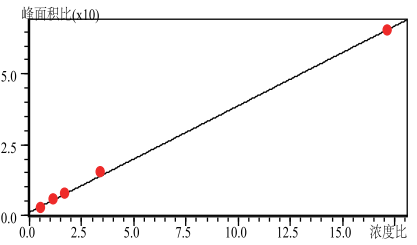




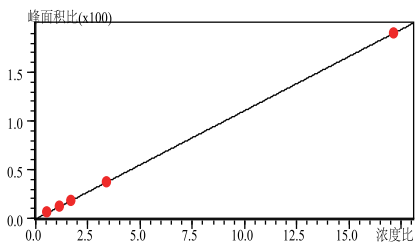
β -六六六 R=0.999886



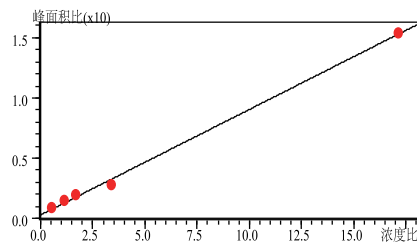
五氯硝基苯 R=0.9999436



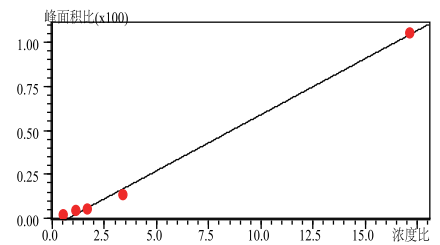
γ -六六六 R=0.9995655



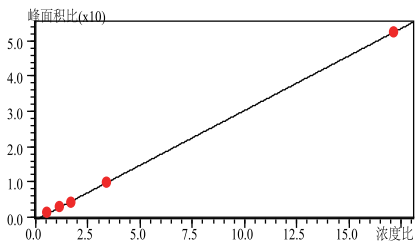
特丁硫磷 R=0.9999816



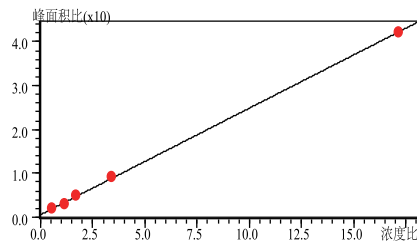
磷胺 I R=0.9989776



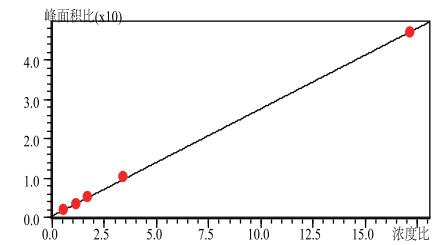
百菌清 R=0.9981984



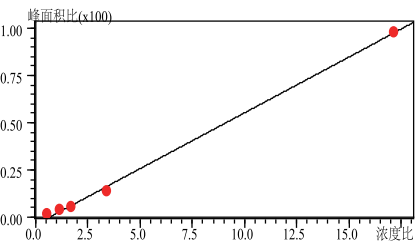
δ -六六六 R=0.9999403



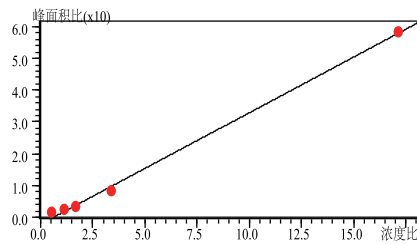
磷胺 II R=0.9998883



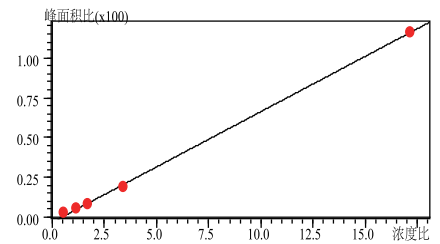
乙烯菌核利 R=0.9999384



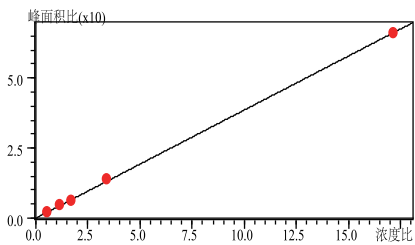
甲基对硫磷 R=0.9992021



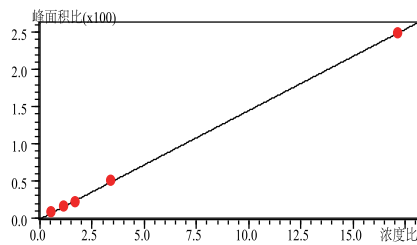
杀螟硫磷 R=0.9988071



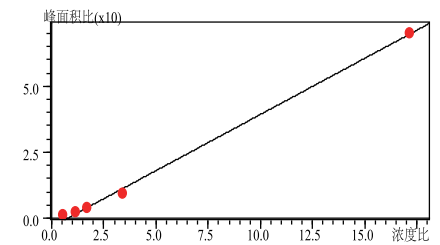
马拉硫磷 R=0.9997008



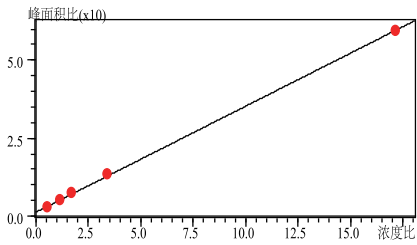
毒死蜱 R=0.9999197



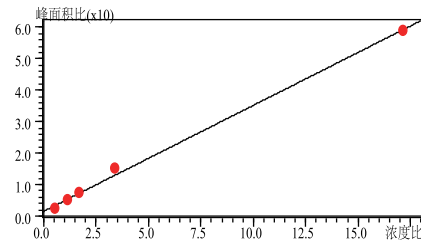
倍硫磷 R=0.999954



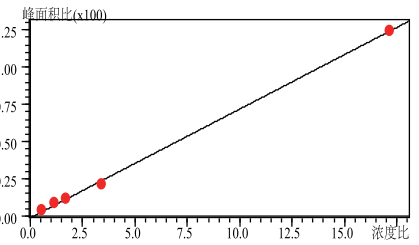
对硫磷 R=0.9987478



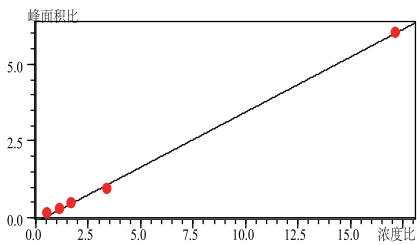
三唑酮 R=0.9998767



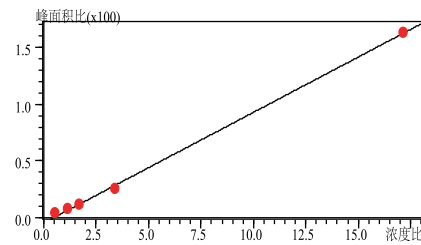
水胺硫磷 R=0.9987671



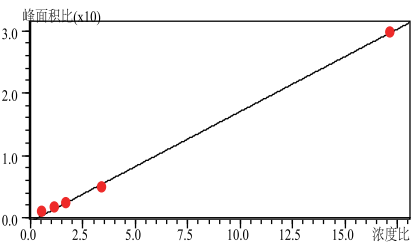
甲基异柳磷 R=0.9995742



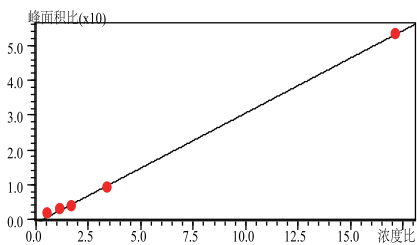
氟虫腈 R=0.9993831



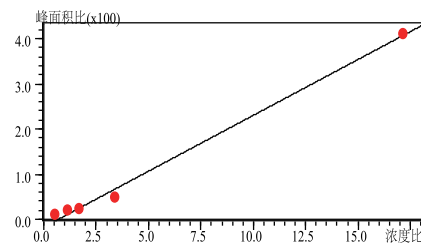
杀扑磷 R=0.9994364



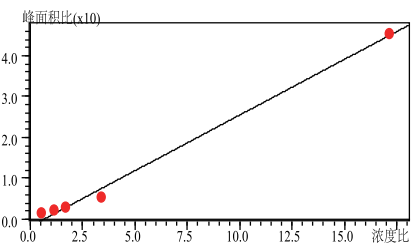
丙溴磷 R=0.9995665



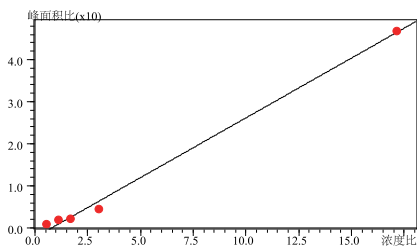
三唑磷 R=0.9995487



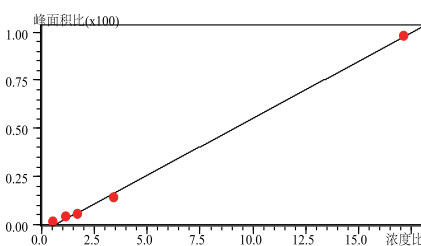
联苯菊酯 R=0.9970932



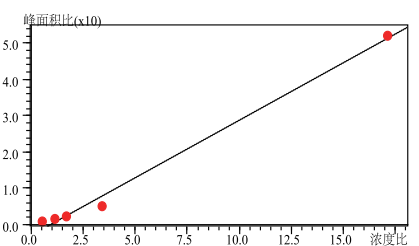
甲氰菊酯 R=0.9973747



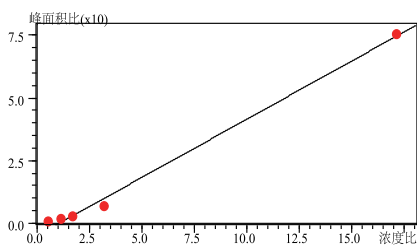
氯氟氰菊酯 R=0.9980031



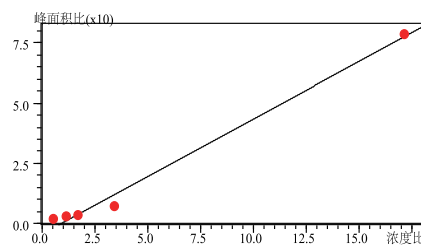
蝇毒灵 R=0.9992087



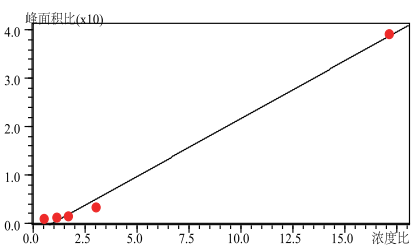
氟氰菊酯 R=0.9963969



氯氰菊酯 R=0.9974073



氯戊菊酯 R=0.9953745



溴氰菊酯 R=0.9969973

表2 各农药监测离子、检出限、定量限

农药名称	监测离子	检出限($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限($\mu\text{g}/\text{kg}$)
甲胺磷	94, 141, 126	1.5	5.0
敌敌畏	185, 186, 109	0.6	2.0
乙酰甲胺磷	136, 142, 183	1.5	5.0
速灭威	108, 107, 105	0.4	1.3
氧乐果	156, 110, 141	1.5	5.0
仲丁威	121, 150, 107	0.2	0.7
灭线磷	158, 200, 242	0.6	2.0
治螟磷	322, 202, 238	0.4	1.3
久效磷	127, 192, 193	0.6	2.0
甲拌磷	260, 121, 153	0.6	2.0
α -六六六	181, 183, 219	0.6	2.0
乐果	125, 143, 157	1.5	5.0
β -六六六	219, 181, 183	1.5	5.0
五氯硝基苯	237, 249, 295	1.5	5.0
γ -六六六	181, 183, 219	0.6	2.0
特丁硫磷	231, 153, 288	0.4	1.3
磷胺 I	264, 138, 227	1.8	6.0
百菌清	266, 264, 265	1.8	6.0
δ -六六六	219, 181, 183	1.5	5.0
磷胺 II	264, 138, 227	1.5	5.0
乙烯菌核利	285, 198, 212	1.5	5.0
甲基对硫磷	263, 125, 246	1.5	5.0
杀螟硫磷	277, 260, 247	1.8	6.0
马拉硫磷	173, 285, 256	1.5	5.0
毒死蜱	314, 286, 258	1.5	5.0
倍硫磷	278, 153, 169	0.6	2.0
对硫磷	291, 109, 235	1.5	5.0
三唑酮	208, 210, 181	1.5	5.0
水胺硫磷	136, 230, 289	1.8	6.0
甲基异柳磷	199, 121, 141	0.6	2.0
氟虫腈	367, 213, 351	1.8	6.0
杀扑磷	145, 125, 302	1.5	5.0
丙溴磷	339, 337, 374	1.8	6.0
三唑磷	161, 172, 257	1.8	6.0
联苯菊酯	181, 182, 166	0.4	1.4
甲氰菊酯	181, 265, 349	1.5	5.0
氯氟氰菊酯	181, 197, 449	1.8	6.0
蝇毒灵	367, 213, 351	2.5	8.4
氟氯氰菊酯	163, 199, 266	2.0	6.7
氯氰菊酯	163, 181, 165	2.0	6.7
氰戊菊酯	225, 125, 167	1.5	5.0

2.3 方法重现性及回收率测试

分别取配合饲料、浓缩饲料两样品各3份，加入农药标准溶液，样品加标浓度为20 µg/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3。

表3 方法重现性及加标回收率

样品名称	农药名称	检测浓度(µg/L)			RSD(%)	平均回收率 (%)
		1	2	3		
配合饲料	甲胺磷	15.23	16.01	15.88	2.7	78.5
	敌敌畏	18.99	19.23	20.05	2.9	97.1
	乙酰甲胺磷	15.85	16.42	15.18	3.0	79.1
	速灭威	17.08	18.77	17.34	1.0	88.7
	氧乐果	15.99	17.84	16.46	5.4	87.2
	仲丁威	18.99	17.30	19.42	6.0	92.9
	灭线磷	17.60	16.58	18.40	5.2	87.6
	治螟磷	16.08	17.36	17.27	4.2	84.5
	久效磷	17.41	16.68	17.90	2.0	86.7
	甲拌磷	19.34	18.09	17.47	4.8	91.5
	α-六六六	20.46	19.30	21.06	4.0	101.4
	乐果	15.29	17.03	16.92	7.5	82.1
	β-六六六	19.08	18.37	19.48	1.5	94.9
	五氯硝基苯	16.12	17.55	16.24	5.6	83.2
	γ-六六六	16.56	15.49	15.93	4.8	80.0
	特丁硫磷	15.88	15.09	16.32	2.0	78.8
	磷胺 I	15.82	15.12	16.71	4.0	79.4
	百菌清	15.95	16.89	17.14	1.1	83.3
	δ-六六六	20.11	20.96	21.07	3.3	103.6
	磷胺 II	17.30	18.19	17.57	3.6	88.4
	乙烯菌核利	17.08	17.39	18.18	4.4	87.8
	甲基对硫磷	17.86	18.35	17.48	2.0	89.5
	杀螟硫磷	18.95	18.19	19.43	1.8	94.3
	马拉硫磷	18.08	18.29	19.51	5.4	93.1
	毒死蜱	20.12	21.30	21.08	3.3	104.2
	倍硫磷	18.49	17.38	18.25	4.3	90.2
	对硫磷	20.33	22.01	19.96	5.7	103.8
	三唑酮	16.93	17.28	17.54	2.4	86.3
	水胺硫磷	16.49	17.02	16.74	1.1	83.8
	甲基异柳磷	19.42	18.87	18.03	5.2	93.9
	氟虫腈	17.19	17.72	16.22	4.0	85.2
	杀扑磷	17.47	18.29	16.37	3.5	86.9
	丙溴磷	16.39	17.28	17.62	1.4	85.5
	三唑磷	19.05	18.91	18.15	3.4	93.5
	联苯菊酯	18.44	17.56	17.03	2.1	88.4
	甲氰菊酯	15.77	16.06	16.38	1.4	80.4
	氯氟氰菊酯	15.97	16.24	15.49	3.3	79.5
	蝇毒灵	16.11	16.74	17.29	5.0	83.6
	氟氯氰菊酯	15.79	16.54	14.90	4.0	78.7
	氯氰菊酯	17.64	17.19	18.41	3.0	88.8
氰戊菊酯	19.67	18.77	20.81	4.1	98.8	

浓缩饲料	甲胺磷	16.14	17.59	15.27	3.8	81.7
	敌敌畏	19.01	18.73	19.66	2.4	95.7
	乙酰甲胺磷	17.37	16.36	15.33	8.8	81.8
	速灭威	16.46	17.22	15.87	5.7	82.6
	氧乐果	14.96	15.78	16.29	6.0	78.4
	仲丁威	17.56	16.68	17.17	1.6	85.7
	灭线磷	16.98	17.45	17.21	1.0	86.1
	治螟磷	16.63	17.14	16.93	0.9	84.5
	久效磷	17.58	16.95	18.12	2.5	87.8
	甲拌磷	17.51	17.93	16.88	2.6	87.2
	α -六六六	19.52	18.86	20.57	3.8	98.3
	乐果	14.84	16.39	14.75	7.2	76.6
	β -六六六	20.16	18.88	19.71	4.6	97.9
	五氯硝基苯	16.63	17.27	15.84	3.4	82.9
	γ -六六六	16.83	17.10	17.43	2.5	85.6
	特丁硫磷	16.32	15.74	16.61	1.3	81.1
	磷胺 I	15.17	14.83	16.52	7.7	77.5
	百菌清	16.50	17.33	17.61	4.5	85.7
	δ -六六六	20.37	21.44	19.85	1.8	102.8
	磷胺 II	16.86	17.22	17.94	1.4	86.7
	乙烯菌核利	16.77	17.37	18.03	5.1	87.0
	甲基对硫磷	16.47	17.13	17.63	4.8	85.4
	杀螟硫磷	17.76	18.38	18.91	4.4	91.8
	马拉硫磷	17.17	18.02	17.65	1.9	88.1
	毒死蜱	19.89	18.73	18.11	6.7	94.6
	倍硫磷	19.31	18.16	19.87	2.1	95.6
	对硫磷	21.10	20.75	19.63	5.1	102.5
	三唑酮	17.33	17.92	16.69	2.6	86.6
	水胺硫磷	16.88	15.37	16.06	3.6	80.5
	甲基异柳磷	17.70	17.01	18.50	3.2	88.7
	氟虫腈	16.88	16.29	17.43	2.3	84.3
	杀扑磷	18.75	18.04	17.28	5.8	90.1
	丙溴磷	17.11	16.57	18.02	3.7	86.2
	三唑磷	18.67	19.24	19.40	2.7	95.5
联苯菊酯	18.87	17.15	17.38	5.9	89.0	
甲氰菊酯	14.98	15.62	15.97	4.5	77.6	
氯氟氰菊酯	15.68	16.79	15.33	6.5	79.7	
蝇毒灵	16.41	16.85	15.98	1.8	82.1	
氟氯氰菊酯	14.87	15.67	15.29	1.8	76.4	
氯氰菊酯	17.88	18.63	19.17	4.9	92.8	
氰戊菊酯	17.69	19.18	19.09	5.6	93.3	
溴氰菊酯	17.16	17.99	16.58	2.4	87.0	

结论

采用岛津公司在线凝胶色谱串联气相色谱-质谱(GPC-GC/MS)结合QuEnChERS方法分析饲料中农药残留,方法操作简单,检测灵敏度高,重现性好,回收率在75%~104%之间。此方法适合于饲料中多农药残留的快速定量检测。