

# 在线凝胶色谱串联气相色谱 – 质谱法检测肉制品中农药残留

GCMS-128

**摘要：**建立了在线凝胶色谱串联气相色谱 – 质谱 (GPC-GC/MS) 分析肉制品中农药残留的方法。样品经改良后 QuEnChERS 方法提取，采用分散 SPE 法净化，经 GPC-GC/MS 在线净化、分离和检测。方法操作简单，检测灵敏度高，重复性好。

**关键词：**在线凝胶色谱 气相色谱 – 质谱 QuEnChERS 方法 肉制品 农药残留

农药多数属剧毒和高毒类，对人体有极大的危害。除植物源性食品外，通过环境、食物链等途径进入动物体内的农药残留问题日益引起人们的关注。

2003 年 QuEnChERS 前处理方法的诞生，以一种快速、简便、价格低廉的分析方法实现了蔬菜和水果中的农药多残留分析。目前该方法已在众多领域得到了广泛应用。对于动物源食品中的农药多残留采用凝胶渗透色谱系统进行前处理，可以除去大分子油脂等的干扰，但其设备昂贵，操作上较为繁琐，不利于实现批量检测。磺化法除油脂效果显著，但它仅适用于某一类农药残留的分析，通用性不强且对环境污染严重。单纯的固相萃取技术在应对含有大量油脂的样品时显得无能为力。因此寻求快速、简便、廉价、通用性强的动物源食品中的农药多残留前处理方法成为目前急需解决的问题。

本实验通过改良 QuEnChERS 方法，并将其应用到肉制品中农药残留测定，与岛津在线凝胶色谱串联气相色谱 – 质谱仪 (GPC-GCMS) 联用，为肉制品中农药残留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 °C 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.  
Rxi-5 ms 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 °C (5 min)\_100 °C /min\_250 °C (33.7 min)

柱温程序：82 °C (5 min)\_8 °C /min\_300 °C (8 min)

载气：He 恒压控制

柱前压：120 kPa

柱流量：1.75 mL/min

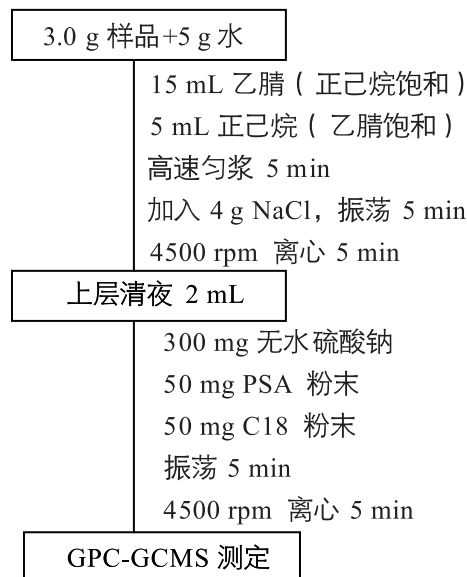
离子源温度：230 °C

色谱质谱接口温度：300 °C

全扫描范围：86~600 m/z

## 样品前处理

样品绞碎后，按以下步骤处理样品。



## 结果与讨论

### 3.1 农药混合标准品的色谱图

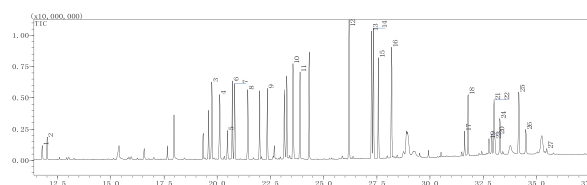


图 1 农药标品的 TIC 图

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	11.800	10	异丙甲草胺	23.567	19	氯氰菊酯 1	32.767
2	敌敌畏	11.983	11	水胺硫磷	23.883	20	氯氰菊酯 2	32.900
3	$\alpha$ -六六六	19.742	12	p,p'-DDE	26.192	21	氯氰菊酯 3	33.000
4	乐果	20.108	13	p,p'-DDD	27.250	22	氯氰菊酯 4	33.050
5	$\beta$ -六六六	20.475	14	o,p'-DDT	27.342	23	氟氰戊菊酯 1	33.000
6	$\gamma$ -六六六	20.708	15	三唑磷	27.575	24	氟氰戊菊酯 2	33.275
7	特丁硫磷	20.817	16	p,p'-DDT	28.192	25	氰戊菊酯 1	34.167
8	$\delta$ -666	21.433	17	氯菊酯 1	31.617	26	氰戊菊酯 2	34.500
9	甲基毒死蜱	22.358	18	氯菊酯 2	31.783	27	溴氰菊酯	35.475

### 3.2 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  $\mu\text{g/L}$ 。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,检出限和定量限结果见表2。

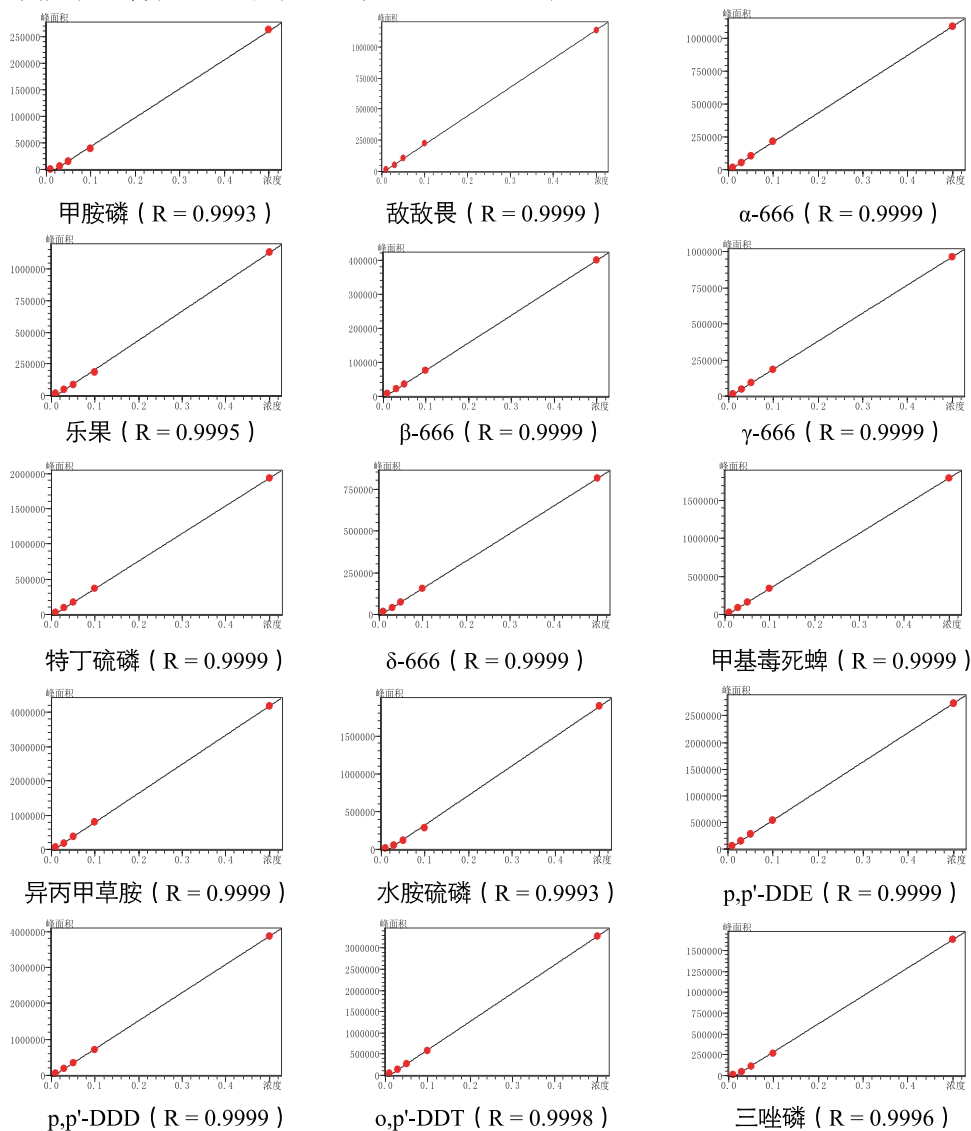


图 2 各农药组分标准曲线

表 2 各农药组分监测离子、检出限、定量限

序号	化合物名称	监测离子 ( m/z )	检出限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	定量限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
1	甲胺磷	141, 94, 95	1.8	6.0
2	敌敌畏	185, 109, 220	0.6	2.0
3	$\alpha$ -666	219, 181, 183	0.8	2.7
4	乐果	125, 143, 229	1.8	6.0
5	$\beta$ -666	181, 183, 219	1.7	5.7
6	$\gamma$ -666	181, 183, 219	0.8	2.7
7	特丁硫磷	231, 103, 153	0.8	2.7
8	$\delta$ -666	181, 183, 219	1.7	5.7
9	甲基毒死蜱	286, 125, 288	1.6	5.4
10	异丙甲草胺	162, 238, 146	1.6	5.4
11	水胺硫磷	136, 230, 289	2.1	7.0
12	p,p'-DDE	246, 248, 318	0.8	2.7
13	p,p'-DDD	246, 354, 352	0.8	2.7
14	o,p'-DDT	235, 237, 165	0.8	2.7
15	三唑磷	161, 172, 257	1.0	3.4
16	p,p'-DDT	235, 237, 165	1.6	5.4
17	氯菊酯	183, 184, 163	1.8	6.0
18	氰氟菊酯	131, 181, 165	1.9	6.4
19	氟氰戊菊酯	191, 157, 451	1.8	6.0
20	氰戊菊酯	125, 225, 167	1.8	6.0
21	溴氰菊酯	181, 252, 172	2.5	8.4

### 3.3 重复性测试

取 50  $\mu\text{g}/\text{L}$  标准溶液重复进样 5 次, 重复性结果见表 3。各组分峰面积 RSD% 均小于 5%。

表 3 峰面积重复性结果

序号	化合物名称	1	2	3	4	5	RSD (%)
1	甲胺磷	14104	13689	13988	13877	14452	2.03
2	敌敌畏	101916	102236	100824	103008	100239	1.09
3	$\alpha$ -666	104042	101987	107113	101122	100675	2.57
4	乐果	82504	84689	83570	80624	81357	1.99
5	$\beta$ -666	34323	32113	35892	35101	32365	4.91
6	$\gamma$ -666	89229	91453	87828	86939	92008	2.47
7	特丁硫磷	169442	172192	170006	167337	168985	1.04
8	$\delta$ -666	72941	70065	74674	73361	71198	2.51
9	甲基毒死蜱	159690	162033	157634	161209	158634	1.13
10	异丙甲草胺	366899	368769	363086	362947	370083	0.89
11	水胺硫磷	116753	121210	118549	129764	114830	4.85
12	p,p'-DDE	272681	246137	268541	266409	263041	3.89
13	p,p'-DDD	343580	351091	349087	365490	332567	3.44
14	o,p'-DDT	263079	250076	271965	259972	275321	3.80
15	三唑磷	108539	100563	111089	109342	103865	4.07
16	p,p'-DDT	229133	234589	230876	220765	212761	3.90
17	氯菊酯	302480	290876	311256	299287	298071	2.47
18	氰氟菊酯	96482	94964	92367	100089	99543	3.33
19	氟氰戊菊酯	132815	140065	140986	131236	141471	3.56
20	氰戊菊酯	147871	155439	142317	140976	153892	4.42
21	溴氰菊酯	20818	21097	19765	19054	20986	4.40

## 3.4 方法回收率测试

分别取猪肉、虾肉两样品各 4 份，加入农药标准溶液，猪肉、虾肉样品加标浓度为 20  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，按照前述方法处理样品后使用 GPC-GCMS 进行检测。回收率结果见表 4、表 5。

表 4 猪肉样品回收率结果

样品名称	化合物名称	检测浓度 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )				RSD ( % )	平均回收率 ( % )
		1	2	3	4		
猪肉	甲胺磷	14.32	14.22	15.19	14.61	2.99	72.9
	敌敌畏	20.60	21.15	20.66	22.64	4.47	106.3
	$\alpha$ -666	18.16	18.31	19.75	21.60	8.22	97.3
	乐果	18.44	18.83	20.56	20.91	7.79	98.4
	$\beta$ -666	18.18	18.01	20.74	19.55	6.70	95.6
	$\gamma$ -666	20.23	20.34	21.99	21.60	4.22	105.2
	特丁硫磷	19.10	19.45	20.58	20.31	3.52	99.3
	$\delta$ -666	21.80	21.98	25.78	26.00	9.67	119.4
	甲基毒死蜱	21.73	21.81	25.52	25.83	9.52	118.6
	异丙甲草胺	21.21	22.16	23.16	21.79	3.71	110.4
	水胺硫磷	21.24	22.35	22.05	22.91	3.21	110.7
	p,p'-DDE	14.42	14.60	14.65	14.72	0.88	73.0
	p,p'-DDD	20.97	21.21	22.12	20.87	2.67	106.4
	o,p'-DDT	15.70	16.62	18.36	18.49	7.88	86.5
	三唑磷	21.35	20.67	22.29	22.59	4.05	108.6
	p,p'-DDT	19.65	19.85	19.53	20.13	1.32	99.0
	氯菊酯	17.12	17.13	19.97	20.34	9.42	93.2
	氰菊酯	18.94	19.03	20.10	20.64	3.85	98.4
	氟氰戊菊酯	20.18	20.43	20.31	21.12	1.97	102.6
氰戊菊酯	20.92	21.19	21.68	19.94	3.50	104.7	
溴氰菊酯	21.13	21.01	20.52	22.24	3.42	106.1	

表 5 虾肉样品回收率结果

样品名称	化合物名称	检测浓度 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )				RSD ( % )	平均回收率 ( % )
		1	2	3	4		
虾肉	甲胺磷	15.87	16.54	16.60	17.69	4.52	83.4
	敌敌畏	21.10	20.61	21.58	22.03	2.87	106.6
	$\alpha$ -666	16.98	18.73	19.82	17.63	6.83	91.4
	乐果	18.39	20.98	19.60	18.07	6.87	96.3
	$\beta$ -666	19.52	21.35	18.79	18.59	6.43	97.8
	$\gamma$ -666	19.40	21.25	18.35	19.42	6.15	98.0
	特丁硫磷	18.92	20.77	18.87	17.82	6.42	95.5
	$\delta$ -666	20.97	21.24	18.41	19.38	6.70	100.0
	甲基毒死蜱	20.54	19.88	18.94	19.28	3.58	98.3
	异丙甲草胺	20.23	18.33	18.47	19.65	4.81	95.8
	水胺硫磷	19.86	17.91	18.84	17.83	5.11	93.1
	p,p'-DDE	13.12	14.50	14.65	13.82	4.98	70.1
	p,p'-DDD	20.50	21.66	19.85	20.71	3.62	103.4
	o,p'-DDT	16.01	17.11	18.34	18.85	7.25	87.9
	三唑磷	20.28	21.09	19.23	18.35	6.07	98.7
	p,p'-DDT	18.65	21.15	19.34	21.55	6.93	100.9
	氯菊酯	18.72	19.06	17.81	17.06	4.98	90.8
	氰菊酯	20.35	19.57	17.87	18.49	5.80	95.4
	氟氰戊菊酯	18.92	18.24	17.37	16.36	6.25	88.6
	氰戊菊酯	20.75	21.91	19.76	18.46	7.25	101.1
溴氰菊酯	19.60	18.88	19.05	17.12	5.75	93.3	

## 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 方法检测肉制品中农药残留, 方法操作简单, 检测灵敏度高, 重复性好, 回收率在 70%~120% 之间。此方法适合于肉制品中多农药残留的快速定量检测。