

# GPC-GCMS 法测定动物源性食品中 17 种除害剂

## GCMS-196

**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 17 种除害剂的方法。样品用正己烷配合乙腈 - 水溶液均质提取，加入氯化钠继续均质，离心分层，取部分乙腈层经固相萃取 (NH<sub>2</sub>) 柱净化，利用在线凝胶渗透气相色谱质谱联用仪测定。结果表明，该方法在 0.03~0.50 mg/L 范围内线性良好，相关系数均大于 0.995，样品加标平均回收率为 70~127 %。该方法操作简单便捷，分析速度快，适合动物源性食品中 17 种除害剂的检测。

**关键词：**在线凝胶渗透色谱 - 气质联用仪 动物源性食品 除害剂

2014 年 8 月 1 日香港正式实施《食物中残余除害剂规管方案》是香港为强化食品中残留除害剂管理而采取的一项新措施。该规管方案共涉及到 360 种除害剂，7086 条限量。这一方案的实施必将对广大供港食品农产品企业产生重要影响。

本文涉及到的 17 种除害剂在规管方案中的动物源性食品中都有相应的限量要求。但相应的检验标准不

全或无检测标准。因此，建议一套快速简便的检测方法至关重要。

本文采用正己烷配合乙腈 - 水溶液均质提取样品，固相萃取 (NH<sub>2</sub>) 柱净化，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 17 种除害剂的检测方法。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

在线凝胶渗透色谱 - 气质联用仪 ( GPC-GCMS )

### 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：120k Pa\_100kPa/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 3.0 g ( 精确到 0.01 g ) 匀浆样品至 50 mL 离心管中，加入 5 mL 水，15 mL 乙腈 ( 正己烷饱和 )，3 mL 正己烷 ( 乙腈饱和 )，高速匀浆 2 min，混合漩涡 1 min，超声提取 30 min，加入 4 g 氯化钠，混合漩涡 1 min，8000 rpm 离心 10 min，移取乙腈层 5 mL，待净化。

#### 1.3.2 净化

用 3mL 乙腈活化 SPE 柱, 然后将 5 mL 待净化液通过 SPE 柱(控制流速小于 0.5 mL/min), 再用 6 mL 乙腈洗脱(控制流速小于 0.5 mL/min), 收集净化液和洗脱液于 25 mL 浓缩瓶中, 40°C 旋转蒸发至干, 加 1mL 乙腈溶解残渣, 溶液过 0.22  $\mu\text{m}$  有机相滤膜, 经凝胶渗透色谱 - 气相质谱联用仪测定。

## 结果讨论

### 2.1 标准谱图

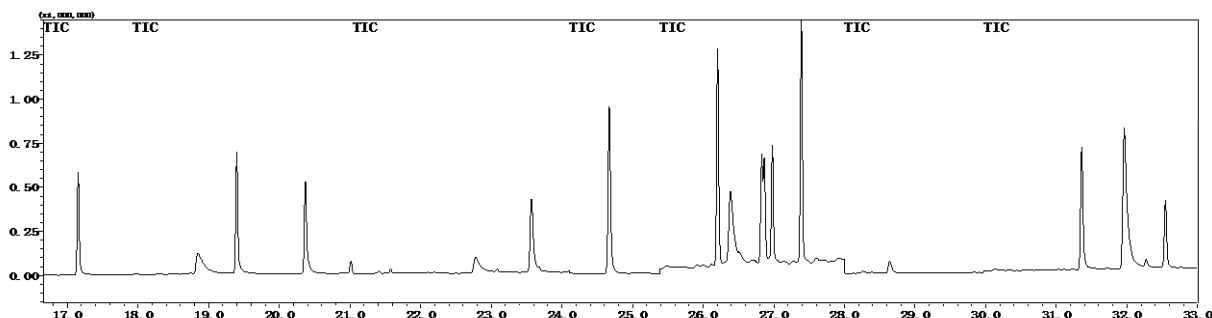


图17 种除害剂混合标准溶液 TIC 图 (0.10 mg/L)

表1 17 种除害剂保留时间、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	环草敌	Cycloate	1134-23-2	17.152	154	215, 155
2	克百威	Carbofuran	1563-66-2	18.711	164	149, 221
3	西玛津	Simazine	122-34-9	18.832	201	186, 173
4	二嗪磷	Diazinon	333-41-5	19.403	304	137, 179
5	噻虫嗪	Thiamethoxam	153719-23-4	22.682	212	182, 247
6	杀扑磷	Methidathion	950-37-8	23.553	145	125, 302
7	乙氧氟草醚	Oxyfluorfen	42874-03-3	24.652	252	300, 361
8	噻嗪酮	Buprofezin	69327-76-0	24.681	105	172, 305
9	唑草酮	carfentrazone-ethyl	128621-72-7	26.100	330	340, 312
10	污菌酯	Trifloxystrobin	141517-21-7	26.214	116	131, 222
11	氟草敏	Norflurazon	27314-13-2	26.304	303	145, 173
12	炔螨特-1	Propargite-1	2312-35-8	26.833	135	173, 350
13	炔螨特-2	Propargite-2	2312-35-8	26.862	135	173, 350
14	吡氟甲禾灵	Haloxypop-etotyl	87237-48-7	26.985	302	272, 316
15	丁硫克百威	Carbosulfan	55285-14-8	27.394	118	160, 323
16	乙基喹禾灵	Quizalofop-ethyl	76578-14-8	31.344	299	372, 243
17	氟啶草酮	Fluridone	59756-60-4	31.893	328	329, 310
18	氰戊菊酯-1	Esfenvalerate-1	66230-04-4	32.262	167	225, 419
19	氰戊菊酯-2	Esfenvalerate-2	66230-04-4	32.534	167	225, 419

## 2.2 标准曲线

配制 17 种除害剂混合标准系列溶液，浓度分别为 0.03、0.05、0.10、0.30、0.50 mg/L。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标进行线性拟合。部分除害剂标准曲线如下所示。根据 0.03 mg/L 标准溶液数据，计算仪器检出限（3 倍信噪比计算）。标准曲线相关系数和检出限如下表 2 所示。

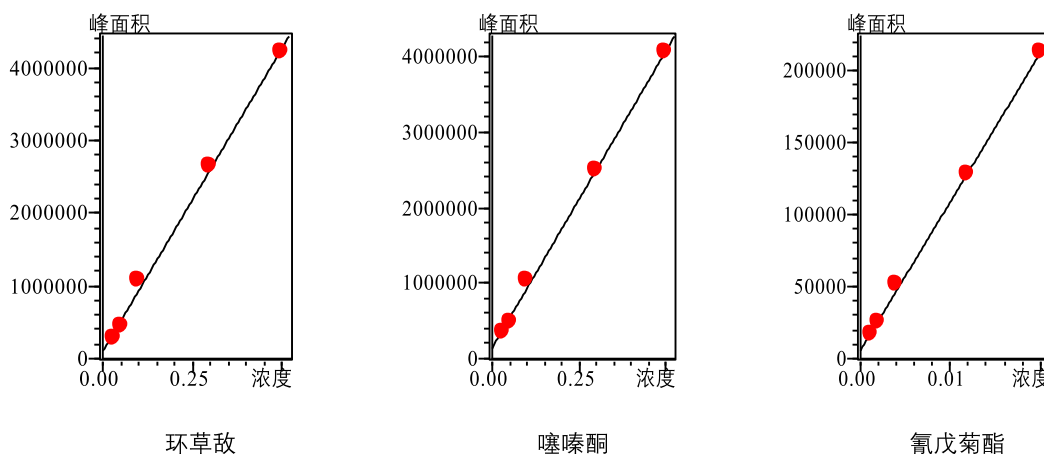


图2 部分除害剂标准曲线

表2 17 种除害剂线性关系系数及检出限

No.	化合物名称	相关系数	检出限 (μg/L)	No.	化合物名称	相关系数	检出限 (μg/L)
1	环草敌	0.998	0.55	10	污菌酯	0.998	0.90
2	克百威	0.996	1.75	11	氟草敏	0.9990	1.10
3	西玛津	0.9992	0.45	12	炔螨特	0.997	1.00
4	二嗪磷	0.9991	0.30	13	吡氟甲禾灵	0.998	1.10
5	噻虫嗪	0.998	1.80	14	丁硫克百威	0.998	0.25
6	杀扑磷	0.9992	0.58	15	乙基喹禾灵	0.9992	0.60
7	乙氧氟草醚	0.9991	0.27	16	氟啶草酮	0.9990	0.75
8	噻嗪酮	0.9990	0.30	17	氰戊菊酯	0.9992	0.60
9	唑草酮	0.998	3.00				

## 2.3 回收率测定

将 17 种除害剂混标溶液分别加入空白猪肉、鸡蛋、牛奶样品中，按照样品前处理方法制备，样品中加标浓度为 0.10 mg/kg。样品回收率结果见表 3。

表3 样品回收率结果 (n=6)

No.	化合物名称	猪肉		鸡蛋		牛奶	
		回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)
1	环草敌	82.8	2.52	71.2	5.95	70.3	3.54
2	克百威	118.3	3.53	100.3	3.64	96.2	3.37
3	西玛津	106.0	3.11	97.7	3.21	99.6	6.42
4	二嗪磷	109.4	2.01	97.2	6.35	94.9	2.94
5	噻虫嗪	101.2	6.36	98.0	7.25	106.4	5.14
6	杀扑磷	126.2	2.06	122.8	1.82	122.5	9.37
7	乙氧氟草醚	109.0	3.48	102.9	4.10	120.6	3.54
8	噻嗪酮	117.8	3.42	106.9	2.09	112.1	4.46
9	唑草酮	90.6	7.38	84.4	6.84	94.4	9.97
10	污菌酯	98.7	3.92	86.4	5.74	87.1	2.40
11	氟草敏	101.6	3.24	92.3	5.36	95.2	2.08
12	炔螨特	110.0	5.49	96.6	5.72	100.4	6.99
13	吡氟甲禾灵	86.2	6.15	96.6	5.49	98.1	1.59
14	丁硫克百威	105.6	2.61	85.5	4.31	96.0	6.02
15	乙基喹禾灵	108.9	3.03	112.8	4.38	115.8	4.53
16	氟啶草酮	100.7	3.05	86.3	5.79	98.4	5.80
17	氰戊菊酯	110.0	6.25	91.3	4.43	104.4	1.39

## 结论

采用岛津公司在线凝胶渗透色谱-气质联用仪 (GPC-GCMS) 分析动物源食品中 17 种除害剂, 方法操作简单, 在 0.03~0.50 mg/L 标准曲线范围内线性良好, 加标回收率平均值为 70~127 %。本方法适用于动物源食品中 17 种除害剂的检测。