

# 快速溶剂萃取在线凝胶渗透色谱-串联气质联用法测定大豆中53种农药残留量

吴凤琪<sup>1</sup>, 聂冬锐<sup>2</sup>, 沈金灿<sup>1</sup>, 吴卫东<sup>1</sup>, 陈波<sup>1</sup>, 靳保辉<sup>1</sup>, 岳振峰<sup>1\*</sup>

(1. 深圳出入境检验检疫局食品检验检疫技术中心 深圳市食品安全检测技术研发重点实验室, 深圳 518045;  
2. 辽宁出入境检验检疫局技术中心, 大连 116001)

**摘要:** **目的** 建立大豆中有机磷、有机氯及拟除虫菊酯 3 类 53 种常见农药的气质联用定量测定法。**方法** 采用快速溶剂萃取仪提取, 经伯仲胺(primary secondary amine, PSA)及 C18 粉末净化, 在线凝胶渗透色谱串联气质联用法测定。**结果** 该方法在 0.01~0.50 mg/L 范围内有良好的线性关系, 相关系数( $r^2$ ) > 0.990, 方法平均回收率范围为 60%~120%, 相对标准偏差为 2%~15%; 测定低限为 0.01 mg/kg。**结论** 此方法灵敏度高、准确、重现性好, 适用于大豆中有机磷、有机氯及拟除虫菊酯 3 类 53 种常见农药的检测。

**关键词:** 快速溶剂萃取; 凝胶渗透色谱; 气相色谱-质谱联用; 大豆; 农残

## Determination of 53 pesticide residues in soybeans by gas chromatography-tandem mass spectrometry with ASE-gel permeation chromatography

WU Feng-Qi<sup>1</sup>, NIE Dong-Rui<sup>2</sup>, SHEN Jin-Can<sup>1</sup>, WU Wei-Dong<sup>1</sup>, CHEN Bo<sup>1</sup>,  
JIN Bao-Hui<sup>1</sup>, YUE Zhen-Feng<sup>1\*</sup>

(1. Shenzhen Key Laboratory of Detection Technology R & D on Food Safety, Food Inspection and Quarantine Center, Shenzhen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shenzhen 518045, China; 2. Liaoning Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau Technology Center, Dalian 116001, China)

**ABSTRACT: Objective** To develop a gas chromatography-tandem mass spectrometry method for the simultaneous determination of 53 organophosphate, organochlorine and pyrethroids pesticide residues in soybeans. **Methods** Homogenized samples were extracted with accelerated solvent extractor (ASE), purified by primary secondary amine (PSA) and C18 powder, and determined by on-line gel permeation chromatography-tandem gas chromatograph-mass spectrometer (GPC-GC/MS) system. **Results** The calibration curves of 53 pesticide residues were linear in the range of 0.01~0.50 mg/L with a good correlation, with coefficients more than 0.990. The recoveries of the method ranged from 60% to 120%. And the relative standard deviations were 2%~15%. The limits of quantification were 0.01 mg/kg. **Conclusion** This method is sensitive, accurate, and reliable, which is suitable for the determination and confirmation of 53 organophosphate, organochlorine and pyrethroids pesticide residues in soybeans.

基金项目: 质检总局科技计划项目(2012IK188, 2014IK118)、深圳市基础研究计划(JC201105190972A)

**Fund:** Supported by the Scientific and Technological Project of the General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China (2012IK188, 2014IK118) and Shenzhen Foundation for Basic Research (JC201105190972A)

\*通讯作者: 岳振峰, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: yuezhenfeng@163.com

\*Corresponding author: YUE Zhen-Feng, Professor, Food Inspection and Quarantine Center, Shenzhen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shenzhen 518045, China. E-mail: yuezhenfeng@163.com

**KEY WORDS:** accelerated solvent extractor; gel permeation chromatography; gas chromatograph-mass spectrometer; soybean; pesticide residues

## 1 引言

大豆是一种世界范围内的大宗经济作物, 富含人体必需的多种蛋白质、脂肪、纤维素及其他营养成分<sup>[1]</sup>。在其生长期及后期的储存过程中, 需要使用农药进行杀虫、杀菌以保证其品质。目前, 世界范围内有超过 1000 种农药在使用或被滥用<sup>[2]</sup>, 农药残留已成为影响大豆质量安全的主要潜在风险因素之一。各国政府均对大豆中农药残留制定了严格的限量。

由于大豆中含油量高达 20%, 给农残检测的前处理工作带来极大的挑战。目前, 针对大豆中高油脂的特性, 开发了一系列的前处理方法, 主要有液液萃取<sup>[3]</sup>、固相萃取<sup>[4]</sup>、快速溶剂萃取<sup>[5,6]</sup>、凝胶渗透色谱<sup>[7-10]</sup>、QuEChERS<sup>[11]</sup>法等。其中, 快速溶剂萃取(accelerated solvent extractor, ASE)是一种全新的处理固体和半固体样品的的方法, 该法是在较高温度和压力条件下, 用有机溶剂萃取。该方法突出的优点是有机溶剂用量少、快速和回收率高, 已成为农残样品前处理最佳方式之一。凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography, GPC)是按溶质分子的大小进行分离的一种色谱技术。通过多孔性凝胶固定相, 使得样品中的大分子先被洗脱出来, 小分子后被洗脱出来, 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, 已经成为农残分析中一种重要的分离、净化手段。常规的 GPC 方法一般采用离线方法, 净化速度慢、溶剂使用量大、操作繁琐, 其应用受到了一定的限制。近年来, 在线 GPC 凭借其溶剂用量少、重现性高等优势, 已经被应用到农残检测中。

本研究采用 ASE-GPC-GC/MS 技术测定了大豆中常见的有机磷、有机氯和拟除虫菊酯 3 大类 53 种常见的农药残留量。

## 2 材料与方法

### 2.1 仪器与试剂

快速溶剂萃取仪(ASE 200, 美国戴安公司); 在线 GPC-GC/MS 装置配有电子轰击(EI)离子源(QP2010 Plus, 日本岛津公司); 高速均质器(T25 digital, Turrax, 德国 IKA 公司); 离心机(3-18K, 德国

Sigma 公司); Milli-Q 纯水仪(美国 Millipore 公司); 伯仲胺(primary secondary amine, PSA)和 C18 粉末(100 g, 美国 Supelco 公司)。

正己烷、丙酮、乙腈(HPLC 级, Fisher 科技公司); 无水硫酸钠(分析纯, 天津晨光化工厂); 甲胺磷、艾氏剂、安硫磷、八氯二丙醚、百菌清、倍硫磷、苯线磷、稻丰散、滴滴涕、滴滴涕、狄氏剂、敌敌畏、地虫硫磷、毒死蜱、对硫磷、二嗪磷、氟氯菊酯、环氧七氯、甲拌磷、甲基毒死蜱、甲基对硫磷、甲基嘧啶磷、甲氰菊酯、久效磷、克菌丹、乐果、联苯菊酯、磷胺、硫丹、六六六、六氯苯、氯菊酯、氯氰菊酯、马拉硫磷、七氯、氰戊菊酯、三氟氯菊酯、三硫磷、三氯杀螨醇、三氯杀螨砜、三唑磷、杀螟硫磷、杀扑磷、水胺硫磷、五氯硝基苯、溴氰菊酯、氧乐果、乙拌磷、乙酰甲胺磷、异艾氏剂、异稻瘟净、异狄氏剂、治螟磷均购自 Dr. Ehrenstorfer 公司, 纯度均大于或等于 98%。

### 2.2 标准储备液和工作液的配制

标准储备液的配制: 分别准确称取上述农药各 10 mg(精确到 0.01 mg)置于 10 mL 容量瓶中, 用丙酮溶解并定容配制成质量浓度均为 1 g/L 的各种标准储备液, 置于 4 °C 冰箱中保存。保质期为 6 个月。

标准工作液的配制: 各取 1 mL 上述标准储备液置于同一个 10 mL 容量瓶中, 用丙酮稀释至刻度, 配制成 100 mg/L 的混合作业储备液, 并逐级稀释得到 0.01、0.02、0.05、0.10、0.20 mg/L 的系列混合标准工作液。

### 2.3 样品提取与净化

取 10 g 粉碎样品放置于加速溶剂萃取仪的 34 mL 萃取池中, 在 10.34 MPa 压力、80 °C 条件下, 加热 5 min, 用乙腈静态萃取 3 min, 循环 3 次, 然后用池体积 60%的乙腈冲洗萃取池, 并用氮气吹扫 100 s。萃取完毕后, 取 9 mL 乙腈, 加入 5 mL 正己烷(乙腈饱和)旋涡混合 5 min, 取 5 mL 乙腈层, 加入 300 mg 无水硫酸钠、50 mg PSA 粉末和 50 mg C18 粉末, 旋涡混合 5 min, 离心 5 min, 取上清液过 0.22 μm 滤膜, GPC-GC/MS 分析。

### 2.4 GPC 分析条件

GPC 色谱柱: Shim-pack VP-ODS(150 mm×4.6

mm, 5  $\mu$ m); 流动相: 丙酮/环己烷(30:70, v:v); 泵 A 和 B 流量: 0.1 mL/min; 光电二极管阵列检测器(PDA) 检测波长: 254 nm; 柱温: 40  $^{\circ}$ C; 进样量: 10  $\mu$ L; 馏分切割时间: 3.7~5.7 min。

## 2.5 GC/MS 条件

气相色谱: 色谱柱: 惰性石英管(0.53 mm i.d.  $\times$  5 m) + DB-5 ms (0.25 mm i.d.  $\times$  30 m, thickness 0.25  $\mu$ m); 进样方式: PTV 样口温度程序: 120  $^{\circ}$ C(5 min)  $\rightarrow$

(100  $^{\circ}$ C/min)  $\rightarrow$  250  $^{\circ}$ C (31.7 min); 柱温程序: 82  $^{\circ}$ C (5 min)  $\rightarrow$  (8  $^{\circ}$ C/min)  $\rightarrow$  300  $^{\circ}$ C (7.75 min); 载气: He; 载气压力: 180 kPa (5 min)  $\rightarrow$  (-50 kPa/min)  $\rightarrow$  120 kPa (33.8 min); 离子源温度: 230  $^{\circ}$ C; 接口温度: 300  $^{\circ}$ C; 质谱: 色谱-质谱接口温度: 280  $^{\circ}$ C; 离子源温度: 230  $^{\circ}$ C; 电子轰击源(EI)能量: 70 eV; 溶剂延迟时间: 9.7 min; 数据采集模式: SIM。53 种农药的定性离子、定量离子和保留时间见表 1。

表 1 53 种农药质谱参数表  
Table 1 Mass parameters of 53 pesticides

化合物名称	保留时间(min)	监测离子(m/z)	化合物名称	保留时间(min)	监测离子(m/z)
<i>o,p'</i> -DDT	26.13	235*,237,165	克菌丹	23.81	151*,136,123
<i>p,p'</i> -DDD	26.09	235*,237,199	乐果	19.14	87*,93,125
<i>p,p'</i> -DDE	25.02	235*,237,246	联苯菊酯	28.13	205*,241,387
<i>p,p'</i> -DDT	27.01	318*,316,246	磷胺 1	20.00	127*,72,264
$\alpha$ -666	18.65	219*,183,221	磷胺 2	21.03	127*,72,264
$\alpha$ -硫丹	24.48	241*,265,339	六氯苯	18.71	284*,286,282
$\beta$ -666	19.47	219*,217,181	氯菊酯 1	30.48	183*,163,165
$\beta$ -硫丹	25.98	241*,265,339	氯菊酯 2	30.64	183*,163,165
$\gamma$ -666	19.59	183*,219,254	氯氰菊酯 1	31.61	181*,180,152
$\delta$ -666	20.44	219*,217,181	氯氰菊酯 2	31.74	181*,180,152
艾氏剂	22.50	263*,265,293	氯氰菊酯 3	31.82	181*,180,152
安硫磷	20.84	170*,224,257	氯氰菊酯 4	31.87	181*,180,152
八氯二丙醚	21.82	132*,130,83	马拉硫磷	22.30	173*,143,158
百菌清	20.07	266*,264,268	七氯	21.55	272*,237,337
倍硫磷	22.57	278*,169,153	氰戊菊酯 1	32.81	125*,167,225
苯线磷	24.67	303*,154,288	氰戊菊酯 2	33.09	125*,167,225
稻丰散	23.73	274*,246,320	三氟氯氰菊酯 1	29.18	181*,197,208
狄氏剂	25.17	345*,277,263	三氟氯氰菊酯 2	29.43	181*,197,208
敌敌畏	11.35	109*,185,220	三硫磷	26.73	157*,342,199
地虫硫磷	19.83	246*,137,174	三氯杀螨醇	22.86	139*,215,251
毒死蜱	22.43	197*,314,97	三氯杀螨砒	28.89	229*,159,175
对硫磷	22.68	291*,186,235	三唑磷	26.48	161*,172,257
二嗪磷	19.93	304*,127,129	杀螟硫磷	22.06	277*,209,125
氟氯氰菊酯 1	31.18	173*,171,209	杀扑磷	24.12	145*,157,302
氟氯氰菊酯 2	31.32	173*,171,209	水胺硫磷	22.82	136*,230,289
氟氯氰菊酯 3	31.39	173*,171,209	五氯硝基苯	19.43	237*,214,142
氟氯氰菊酯 4	31.45	173*,171,209	溴氰菊酯	33.93	181*,77,253
环氧七氯	23.63	353*,263,237	氧乐果	17.04	156*,79,110
甲胺磷	11.22	94*,95,142	乙拌磷	20.20	88*,246,125
甲拌磷	18.53	260*,121,231	乙酰甲胺磷	14.70	136*,42,94
甲基毒死蜱	21.18	286*,125,288	异艾氏剂	23.28	193*,195,263
甲基对硫磷	21.38	263*,233,246	异稻瘟净	20.64	204*,246,288
甲基嘧啶磷	21.97	290*,276,305	异狄氏剂	25.69	345*,263,281
甲氰菊酯	28.40	97*,181,265	治螟磷	18.23	322*,202,238
久效磷	18.62	127*,67,97			

\*定量离子

### 3 结 果

#### 3.1 ASE 条件优化

由于待测化合物数量多, 种类繁多, 化合物的极性差异很大, 本研究参考了 GB 19648-2006<sup>[12]</sup>、GB 19649-2006<sup>[13]</sup>以及欧盟<sup>[14]</sup>和 AOAC<sup>[15]</sup>有关农残快筛的 QuEChERS 方法, 比较了丙酮、乙腈和乙酸乙酯作为提取溶剂, 在实验过程中加入盐后, 乙腈比丙酮更容易与水相分层, 乙酸乙酯虽然比乙腈容易与水分层, 但是乙酸乙酯的共萃取物较多, 另外对酸性农药的萃取回收率较低, 而且在下一步分散固相萃取时得到的溶液没有乙腈干净。因此, 本实验采用乙腈进行提取。

#### 3.2 净化条件优化

本研究比较了固相萃取柱、分散固相萃取及 ASE 萃取 3 种模式, 其中固相萃取柱为石墨碳黑-氨基复合柱, 分散固相萃取为 PSA 及 C18 粉末, 通过加标 0.05 mg/kg, 逐一比较 53 种农药的加标回收率。实验结果表明, 石墨化炭黑对具有平面结构的农药具有很强的亲和力, 导致一些平面结构的农药(如六氯

苯、百菌清等)回收率偏低, 但对除脂作用有限。此外还发现, 分散性 C18 粉末在抗干扰能力方面弱于氨基或 PSA, 由于 PSA 同时具备伯氨基和仲氨基, 其除杂能力要强于氨基柱, 因此, 本研究最终选择 PSA 及 C18 粉末

#### 3.3 方法检出限及线性范围

用本文“2.2”中配好的混标按选定的 GPC-GC/MS 条件进样, 以定量离子的峰面积对应浓度作标准工作曲线, 得到对应的线性方程及相关系数。再进行样品加标实验, 通过工作站计算添加回收最低点的信噪比, 以信噪比为  $S/N=10$  确定方法的检出限为 0.01 mg/kg, 结果见表 2。

#### 3.4 方法的回收率及精密度

以空白大豆为基质, 添加 53 种农药的混合标准溶液, 添加水平分别为 0.01、0.05、0.10 mg/kg, 样品加标谱图见图 1, 平均加标回收率和相对标准偏差见表 3。样品回收率为 60%~120%。相对标准偏差为 2%~15%。方法的准确度和精确度较高, 满足检测需求。

表 2 53 种农药的线性方程和相关系数  
Table 2 Linear equations and the correlation coefficients ( $r^2$ ) of the 53 pesticides

化合物名称	线性方程	相关系数	化合物名称	线性方程	相关系数
<i>o,p'</i> -DDT	$Y=1.71X+37.61$	0.992	克菌丹	$Y=9.11X+23.74$	0.993
<i>p,p'</i> -DDD	$Y=10.93X+71.61$	0.999	乐果	$Y=1.38X-2.75$	0.9985
<i>p,p'</i> -DDE	$Y=1.24X+54.72$	0.996	联苯菊酯	$Y=2.73X-23.37$	0.999
<i>p,p'</i> -DDT	$Y=0.84X+16.92$	0.994	磷胺 1	$Y=1.34X+12.7$	0.998
$\alpha$ -666	$Y=40.80X+0.94$	0.997	磷胺 2	$Y=4.56X-3.06$	0.995
$\alpha$ -硫丹	$Y=13.85X-0.084$	0.999	六氯苯	$Y=2.17X+32.92$	0.998
$\beta$ -666	$Y=118.49X+1.25$	0.996	氯菊酯 1	$Y=7.26X+18.54$	0.993
$\beta$ -硫丹	$Y=5.89X+36.05$	0.998	氯菊酯 2	$Y=7.36X+31.48$	0.99
$\gamma$ -666	$Y=0.33X+0.22$	0.998	氯氰菊酯 1	$Y=1.35X+13.48$	0.993
$\delta$ -666	$Y=0.98X+13.30$	0.997	氯氰菊酯 2	$Y=2.48X+0.020$	0.994
艾氏剂	$Y=2.38X+30.19$	0.999	氯氰菊酯 3	$Y=2.09X-3.12$	0.995
安硫磷	$Y=0.73X+13.86$	0.999	氯氰菊酯 4	$Y=2.45X+0.0194$	0.994
八氯二丙醚	$Y=0.75X+32.80$	0.999	马拉硫磷	$Y=32.11X+0.15$	0.999
百菌清	$Y=0.64X+1.38$	0.998	七氯	$Y=3.24X+1.41$	0.999
倍硫磷	$Y=0.64X-1.38$	0.998	氰戊菊酯 1	$Y=23.66X-0.47$	0.997

续表 2

化合物名称	线性方程	相关系数	化合物名称	线性方程	相关系数
苯线磷	$Y=8.18X+0.588$	0.999	氰戊菊酯 2	$Y=3.16X+10.56$	0.999
稻丰散	$Y=38.01X+0.44$	0.999	三氟氯氰菊酯 1	$Y=0.083X+0.18$	0.999
狄氏剂	$Y=13.85X-0.084$	0.999	三氟氯氰菊酯 2	$Y=0.48X+6.63$	0.996
敌敌畏	$Y=0.89X-1.85$	0.999	三硫磷	$Y=0.13X+3.01$	0.998
地虫硫磷	$Y=1.04X+2.82$	0.998	三氯杀螨醇	$Y=0.32X+2.11$	0.998
毒死蜱	$Y=22.26X+8.93$	0.998	三氯杀螨砜	$Y=1.47X-8.70$	0.996
对硫磷	$Y=15.05X-0.029$	0.999	三唑磷	$Y=2.10X+19.58$	0.997
二嗪磷	$Y=7.09X-0.18$	0.999	杀螟硫磷	$Y=1.48X+8.83$	0.998
氟氯氰菊酯 1	$Y=2.19X+5.96$	0.999	杀扑磷	$Y=3.27X-3.44$	0.999
氟氯氰菊酯 2	$Y=1.04X+6.23$	0.997	水胺硫磷	$Y=29.26X+1.04$	0.999
氟氯氰菊酯 3	$Y=0.88X-9.84$	0.998	五氯硝基苯	$Y=1.91X+9.28$	0.998
氟氯氰菊酯 4	$Y=1.03X+4.59$	0.999	溴氰菊酯	$Y=1.34X+4.51$	0.999
环氧七氯	$Y=3.22X-0.75$	0.997	氧乐果	$Y=1.66X+11.21$	0.999
甲胺磷	$Y=2.85X+2.03$	0.999	乙拌磷	$Y=1.67X+13.68$	0.998
甲拌磷	$Y=2.01X+5.29$	0.999	乙酰甲胺磷	$Y=1.20X+24.87$	0.992
甲基毒死蜱	$Y=0.47X+2.87$	0.999	异艾氏剂	$Y=5.97X+56.60$	0.997
甲基对硫磷	$Y=0.59X-5.15$	0.995	异稻瘟净	$Y=1.74X+43.42$	0.993
甲基嘧啶磷	$Y=3.09X+12.65$	0.999	异狄氏剂	$Y=2.36X+41.52$	0.995
甲氰菊酯	$Y=0.23X+0.76$	0.999	治螟磷	$Y=26.40X+1.38$	0.999
久效磷	$Y=7.12X-0.50$	0.9911			

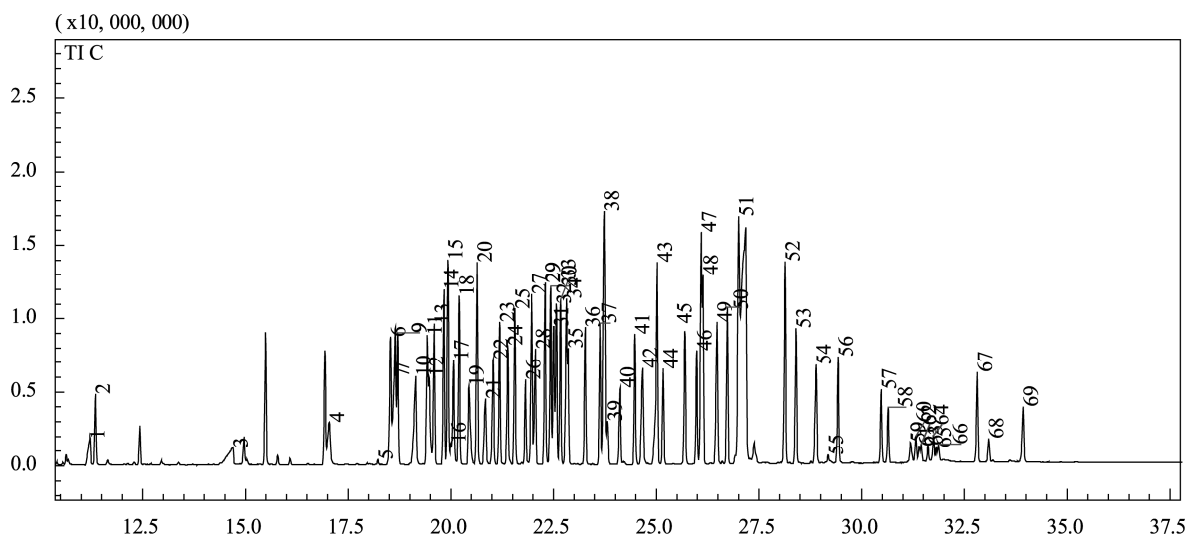


图 1 0.01 mg/Kg 加标水平时 GC-MS 总离子流图

Fig. 1 TIC of GC-MS for the standard solution spiked into blank sample (at a spike level of 0.01 mg/kg)

表 3 53 种农药的回收率及相对标准偏差( $n=6$ )  
Table 3 Recoveries and relative standard deviations of 53 pesticides ( $n=6$ )

化合物	添加水平 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	平均值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	回收率 (%)	RSD (%)	化合物	添加水平 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	平均值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	回收率 (%)	RSD (%)
甲胺磷	10	8.3	83.1	7.1	磷胺	10	6.8	68.2	4.3
	50	40	80.1	2		50	35	70.1	3.3
	100	80.3	80.3	4.8		100	81.3	81.3	6.2
艾氏剂	10	7.9	78.6	9.7	硫丹	10	7.4	73.6	14.3
	50	38.7	77.4	6.8		50	37.5	75.1	8.1
	100	77.5	77.5	5.2		100	76.6	76.6	6.2
安硫磷	10	7.2	71.7	9	六六六	10	7.6	76.1	14.9
	50	44.1	88.1	7.2		50	37.5	75.1	13.2
	100	74.4	74.4	9.8		100	77.5	77.5	8.6
八氯二丙醚	10	7.8	77.9	11.4	六氯苯	10	8.1	80.9	9.8
	50	39.8	79.5	6.7		50	38.6	77.3	13.8
	100	80.4	80.4	3.7		100	77.4	77.4	11.6
百菌清	10	8.2	81.6	9.3	氯菊酯	10	7.3	73.2	11
	50	38.6	77.3	10.2		50	36.3	72.6	5.2
	100	81.8	81.8	6.5		100	67.8	67.8	8.4
倍硫磷	10	7.6	76	10.3	氯氰菊酯	10	6.5	65.4	11
	50	37.7	75.5	5		50	41	82	14
	100	78.9	78.9	5.9		100	72	72	12.8
苯线磷	10	7	70.3	8.3	马拉硫磷	10	7.2	72.4	8.4
	50	36.3	72.7	7.1		50	39.7	79.5	5.4
	100	84.8	84.8	7.2		100	72.4	72.4	6.2
稻丰散	10	7.2	71.7	11.8	七氯	10	7.5	75.1	14.9
	50	36.7	73.4	6.3		50	39.1	78.1	14.3
	100	80.8	80.8	7.3		100	74	74	12.2
滴滴滴	10	8.3	82.6	6.9	氰戊菊酯	10	7.5	74.6	7.8
	50	38.2	76.4	10		50	37.9	75.7	9.6
	100	78.9	78.9	5.1		100	74.9	74.9	11.9
滴滴涕	10	8.3	83.3	2.4	三氟氯氰菊酯	10	8.6	86	10.7
	50	41.2	82.5	11.3		50	38.1	76.2	10.7
	100	82.7	82.7	5.4		100	73.8	73.8	6.5
狄氏剂	10	8	79.7	6.3	三硫磷	10	7.3	73.1	13.2
	50	37.1	74.2	7.9		50	33.6	67.2	12.1
	100	66.9	66.9	7.3		100	68.4	68.4	8.5
敌敌畏	10	6.5	65.5	9	三氯杀螨醇	10	7.4	74.3	9.4
	50	42.2	84.4	12.1		50	41.4	82.7	10.6
	100	78.9	78.9	6.3		100	72.4	72.4	10.4
地虫硫磷	10	7.6	75.6	7.9	三氯杀螨砒	10	6.7	67.5	7.9
	50	42.2	84.4	12.1		50	35.3	70.5	10.3
	100	73.5	73.5	6.5		100	70	70	9.7

续表 3

化合物	添加水平 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	平均值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	回收率 (%)	RSD (%)	化合物	添加水平 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	平均值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	回收率 (%)	RSD (%)
毒死蜱	10	8	79.6	8.2	三唑磷	10	7.7	77.4	7.3
	50	42.9	85.8	13.5		50	40.9	81.8	14.9
	100	78.2	78.2	10.3		100	79.6	79.6	9.6
对硫磷	10	7.5	74.9	7.9	杀螟硫磷	10	7	70.1	9.3
	50	40.6	81.3	12		50	36.4	72.8	10.9
	100	75.6	75.6	11.2		100	76.6	76.6	8
二嗪磷	10	9.4	94.3	10.3	杀扑磷	10	7.4	73.8	11.2
	50	38.8	77.7	5.9		50	37.5	74.9	12.3
	100	78.4	78.4	8		100	74.8	74.8	11.7
氟氯氰菊酯	10	7.9	79.3	7.5	水胺硫磷	10	7.2	72.1	11.2
	50	37.8	75.7	10.5		50	37.1	74.2	10.3
	100	72.9	72.9	10.3		100	75.4	75.4	11.7
环氧七氯	10	7.8	78.3	5.8	五氯硝基苯	10	6.9	69.3	9.7
	50	41.6	83.1	9.5		50	37.3	74.6	14
	100	74.4	74.4	9.6		100	74.2	74.2	14.5
甲拌磷	10	6.7	67.2	6.9	溴氰菊酯	10	7.4	73.5	8.3
	50	35.4	70.8	8.6		50	37.3	74.6	12.2
	100	69.6	69.6	8.9		100	74.2	74.2	6.6
甲基毒死蜱	10	7.4	74	5.7	氧乐果	10	7.3	73.4	10.5
	50	43.3	86.6	5.1		50	34.7	69.3	12.2
	100	85.8	85.8	6.6		100	74.3	74.3	14.1
甲基对硫磷	10	6.8	67.9	5.4	乙拌磷	10	7.4	74	9.4
	50	38.4	76.8	7.8		50	37.3	74.5	8.3
	100	80.3	80.3	8		100	75.8	75.8	12.7
甲基嘧啶磷	10	7.9	79.2	12.9	乙酰甲胺磷	10	6.9	69.5	10.8
	50	38.2	76.5	10.2		50	33.5	67	9.4
	100	77.2	77.2	6.8		100	76	76	11.3
甲氰菊酯	10	7.2	71.7	8.8	异艾氏剂	10	7.8	78	13.7
	50	33.8	67.5	4.8		50	39.5	79	9.2
	100	76.6	76.6	4.3		100	74	74	9.2
久效磷	10	6.8	68.5	13.1	异稻瘟净	10	7.2	71.9	15.0
	50	56.7	112.3	13.6		50	35.8	71.7	9.4
	100	73.4	73.4	7.9		100	71.1	71.1	9.1
克菌丹	10	7.2	72.8	11.5	异狄氏剂	10	7	70.2	16.2
	50	38.4	76.8	11.2		50	37.7	75.3	14.1
	100	78.8	78.8	5.8		100	70.9	70.9	14.3
乐果	10	7.7	77.4	11.8	治螟磷	10	6.9	69.4	15.0
	50	37	74.1	8.5		50	34.5	68.9	12.4
	100	77.3	77.3	7.9		100	72.9	72.9	3.9
联苯菊酯	10	7.2	72.1	7.4					
	50	38	76	4.6					
	100	85.6	85.6	9.8					

## 4 结 论

利用快速溶剂萃取仪高通量、全自动的优势, 结合在线 GPC 技术, 有效地去除了大豆中脂肪、蛋白质等大分子物质的干扰, 建立了大豆中 53 种农残的快速检测方法。该方法稳定性高、准确度好、精密度高, 同时 ASE 与 GPC 的使用也极大地降低了有机试剂的使用量, 是一种“绿色”检测技术。

### 参考文献

- [1] Zarkadas CG, Gagnon C, Gleddie S, *et al.* Assessment of the protein quality of fourteen soybean [*Glycine max* (L.) Merr.] cultivars using amino acid analysis and two-dimensional electrophoresis [J]. *J Food Res Int*, 2007, 40(1): 129–146
- [2] Laabs V, Amelung W, Zech W. Fate of pesticides in tropical soils of Brazil under field conditions [J]. *J Environ Qual*, 2002, 31(1): 256–268
- [3] Pizzutti IR, de Kok A, Hiemstra M. Method validation and comparison of acetonitrile and acetone extraction for the analysis of 169 pesticides in soya grain by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 12(16): 4539–4552
- [4] 匡华, 储晓刚, 侯玉霞, 等. 气相色谱法同时测定大豆中 13 种苯氧羧酸类除草剂的残留量[J]. *中国食品卫生杂志*, 2006, 18(6): 503–509.  
Kuang H, Chu XG, Hou YX, *et al.* Simultaneous determination of multiple phenoxy acid herbicide residues in soybean by gas chromatography [J]. *Chin J Food Hyg*, 2006, 18(6):503–509
- [5] 魏冬旭, 江连洲, 郭伟, 等. ASE-GPC-GC 法测定大豆及豆制品中六六六、滴滴涕农药残留[J]. *食品科学*, 2009, 30(24): 351–354.  
Wei DX, Jiang LZ, Gou W, *et al.* Simultaneous determination of 8 HCH and DDT in soybean and soybean products with ASE-GPC coupled with gas chromatography [J]. *Food Sci*, 2009, 30(24):351–354.
- [6] 王耀, 刘少彬, 谢翠美, 等. 加速溶剂萃取凝胶渗透色谱/固相萃取净化气相色谱质谱法测定咸鱼中有机磷农药残留[J]. *分析化学*, 2011, 39(1): 67–71.  
Wang Y, Liu SB, Xie CM, *et al.* Determination of organophosphorus pesticides residues in salt fish using accelerated solvent extraction and gel permeation chromatography/solid phase extraction with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2011, 39(1): 67–71.
- [7] 李永刚, 毛燕妮, 陈子亮, 等. 凝胶渗透色谱-高效液相色谱串联质谱法测定咸鱼中 7 种有机磷农药[J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(9): 2670–2676.
- [8] Li YG, Mao YN, Chen ZL, *et al.* Determination of seven organophosphate pesticide residues in salted fish by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with gel permeation chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2014, 5(9): 2670–2676.
- [8] 刘咏梅, 王志华, 储晓刚. 凝胶渗透色谱净化-气相色谱测定糙米中 7 种常见有机磷农药残留[J]. *农药*, 2004, 43(10): 460–462.  
Liu YM, Wang ZH, Chu XG. Residue determination of seven common organophosphorus pesticide in unpolished rice by GC with gel permeation chromatography clean-up [J]. *Chin Pestic*, 2004, 43(10): 460–462.
- [9] 李淑静, 董梅, 许泓, 等. 在线凝胶渗透色谱-二维气相色谱/质谱法测定鲫鱼样品中的 14 种农药残留[J]. *色谱*, 2014, 32(2): 157–161.  
Li SJ, Dong M, Xu H, *et al.* Determination of 14 pesticide residues in crucian carp using on-line gel permeation chromatography-multi gas chromatography/mass spectrometry [J]. *J Chromatogr*, 2014, 32(2): 157–161.
- [10] LOPEZ-MESAS M, CRESPI M, BRACH J, *et al.* Clean-up of a pesticide-lanolin mixture by gel permeation chromatography [J]. *J Chromatogr Sci*, 2000, 38(12): 551–555.
- [11] Wang J, Cheung W, Chow W. Ultra-high performance liquid chromatography/ electrospray ionization-tandem mass spectrometry determination of 151 pesticides in soybeans and pulses [J]. *J AOAC Int*, 2013, 96(5):1114–1133.
- [12] 中华人民共和国国家标准. GB/T 19648 – 2006 水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留的测定 气相色谱-质谱法[S]. State Standards of P.R.China. GB/T 19648 – 2006 Method for determination of 500 pesticides and related chemicals residues in fruits and vegetables GC-MS method [S].
- [13] 中华人民共和国国家标准. GB/T 19649 – 2006 粮谷中 475 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法[S]. State Standards of P.R.China. GB/T 19649 – 2006 Method for determination of 475 pesticides and related chemicals residues in grains GC-MS method [S].
- [14] EN 15662 Determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE — QuEChERS-method [Z].
- [15] AOAC Official 2007.01 Method. Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate [Z].

(责任编辑: 张宏梁)



## 作者简介



吴凤琪, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。  
E-mail: wfq0556@163.com



岳振峰, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品质量安全检测。  
E-mail: yuezhenfeng@163.com

---

## “水产品加工与贮藏”专题征稿

水产品腐败变质的原因主要是水产品本身带有的或贮运过程中污染的微生物, 在适宜条件下生长繁殖, 分解鱼体蛋白质、氨基酸、脂肪等成分产生有异臭味和独行的物质, 致使水产品腐败变质, 丧失食用价值, 这不仅造成巨大的经济损失, 而且威胁到人们的生命健康。因此, 以杀死微生物为目标的杀菌技术, 一直是水产品加工行业以及整个食品行业共同关注的问题。水产品加工不同于其他食品, 不仅要求保持水产品原有的风味和色泽, 还要具有良好的口感和质地, 因此水产品的加工与贮藏技术影响着整个水产工业的发展。

鉴于此, 本刊特别策划了“水产品加工与贮藏”专题, 由渤海大学**励建荣教授**担任主编, 围绕**水产品保鲜加工技术、水产品加工副产物的综合利用、海洋生物活性物质的提取分离机活性鉴定研究、功能性保健食品和海洋药物的研制、水产品的质量安全研究和风险评估**等或您认为本领域有意义的问题展开讨论, 计划在 2014 年 12 月出版。

本刊编辑部和励教授欢迎各位专家为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述、实验报告、研究论文均可, 请在 2014 年 12 月 10 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并优先发表。

投稿方式:

网站: [www.chinafoodj.com](http://www.chinafoodj.com)

E-mail: [tougao@chinafoodj.com](mailto:tougao@chinafoodj.com)

《食品安全质量检测学报》编辑部