

QuEChERS 结合在线凝胶渗透色谱-气相色谱-质谱联用法快速检测水产品中农药残留

黄武^{1*}, 章晶晶², 刘辉³, 孙良娟¹, 孙艳波¹, 庞晓林¹

(1. 湛江出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 湛江 524001; 2. 岭南师范学院化学化工学院, 湛江 524048; 3. 茂名出入境检验检疫局综合实验室, 茂名 525000)

摘要: **目的** 建立水产品中 32 种农药残留的快速筛查分析方法。**方法** 样品采用改进的 QuEChERS 方法提取净化, 通过在线凝胶渗透色谱-气相色谱-质谱联用技术检测。**结果** 32 种农药在 0.01~0.5 mg/L 范围内具有良好的线性关系, 相关系数为 0.9956~0.9999; 对于 5.00 g 样品的 32 种农药残留的检出限范围为 0.05~3.14 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 3 个添加水平的回收率范围为 74.5%~104.1%; 相对标准偏差范围 4.2%~15.6%。**结论** 本方法具有操作简便、快速等特点, 同时结合筛选和确证两个过程, 灵敏度理想, 可靠性强, 符合分析要求。

关键词: 凝胶渗透色谱-气相色谱-质谱联用法; QuEChERS; 农药残留; 水产品

Rapid determination of pesticide residues in aquatic products by QuEChERS and on-line gel permeation chromatography-gas chromatography-mass spectrometry

HUANG Wu^{1*}, ZHANG Jing-Jing², LIU Hui³, SUN Liang-Juan¹, SUN Yan-Bo¹, PANG Xiao-Lin¹

(1. Inspection and Quarantine Technology Center of Zhanjiang Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Zhanjiang 524001, China; 2. Chemistry Science and Technology School, Lingnan Normal University, Zhanjiang 524048, China; 3. General Laboratory, Maoming Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Maoming 525000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the rapid determination of 32 pesticide residues in aquatic products. **Methods** The samples were extracted and purified by a modified QuEChERS method, and then the supernatant was analyzed by on-line gel permeation chromatography-gas chromatography-mass spectrometry. **Results** The linear range was from 0.01 to 0.5 mg/L with a good correlation coefficients ($r=0.9956\sim0.9999$) for 32 pesticides. The detection limits were 0.05~3.14 $\mu\text{g}/\text{kg}$ for all compounds based on a 5.0 g sample. Overall recoveries and relative standard deviations (RSD) were ranged from 74.5% to 104.1% and from 4.2% to 15.6%, respectively. **Conclusion** The method has the advantages of simple and convenient operation, and the combination of screening and identification of the two processes. The sensitivity and reliability of this method is useful for the quality surveillance of 32 pesticides in aquatic products.

基金项目: 广东检验检疫局科技项目(2014GDK09,2016GDK30)、国家质量监督检验检疫总局科技项目(2013IK192, 2013QK272)

Fund: Supported by the Scientific and Technological Project of the Guangdong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau (2014GDK09) and the General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China (2013IK192, 2013QK272)

*通讯作者: 黄武, 工程师, 主要研究方向为食品安全和理化检测。E-mail: huangwu2000@163.com

*Corresponding author: HUANG Wu, Engineer, Food Inspection and Quarantine Center, Inspection and Quarantine Technology Center of Zhanjiang Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No.11, Renmin East the first Road, Xiashan District, Zhanjiang 524001, China. E-mail: huangwu2000@163.com

KEY WORDS: gel permeation chromatography-gas chromatography-mass spectrometry; QuEChERS; pesticide residues; aquatic products

1 引言

水产品是人类摄取动物性蛋白的重要来源之一,人们对水产品的消费越来越多,对水产品的质量也有了更高的要求^[1]。农药残留严重影响人们的健康与安全,各国政府和有关国际组织对食品安全问题都予以高度的重视。联合国粮农组织和世界卫生组织食品法典委员会为保证食品安全,规定了各种农药最高的残留限量。许多国家和国际组织也结合本国或本地区的实际情况制订了各国食品中农药最高残留限量的规定^[2,3]。目前农药多残留检测传统的前处理方法主要是均质振荡提取、液-液分配萃取结合固相萃取净化等,传统方法存在样品提取和净化时间长、有机溶剂消耗量大、样品回收率不高、操作繁琐等缺点。近年来发展较快的前处理方法如基质固相分散萃取(MSPD)、在线凝胶渗透色谱(GPC)、QuEChERS法等^[4-7]。这些新技术简化了样品前处理过程,且对环境污染较少,具有高效、经济、快速、简便等优点^[8-11]。

农药多残留提取方法 QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe)因其具有样品通量高、快速、安全、简便及成本低等优点而广泛用于农药、兽药等污染物检测的前处理。本文基于 QuEChERS 前处理提取净化方法,采用在线凝胶渗透色谱-气相色谱-质谱(GPC-GC-MS)联用法测定水产品中多农药残留,与传统方法相比,显著提高前处理效率,减少分析时间,减小溶剂消耗,降低环境污染^[12,13]。在线 GPC-GC-MS 系统,即将 GPC 纯化装置与 GC-MS 进行在线联接,可将样品的净化和浓缩由手动操作变成 GPC 的全自动化处理,简化样品前处理步骤,进一步去除基质干扰,提高农药残留分析的速度和灵敏度。

2 材料与方法

2.1 试剂与仪器

在线凝胶渗透色谱-气相色谱-质谱(GPC-GC-MS, 日本 Shimadzu 公司),高速冷冻离心机(德国 Sigma 公司),普通离心机(上海安亭科学仪器

厂),涡旋混合器、匀浆机(德国 IKA 公司),微孔有机滤膜 0.22 μm (上海安普公司)。色谱柱:惰性石英管(5 m \times 0.53 mm, 美国 Agilent 公司),预柱为 DB-5MS 石英毛细管柱(5 m \times 0.25 mm, 0.25 μm , 美国 Agilent 公司),分析柱为 RTX-5MS (25 m \times 0.25 mm, 0.25 μm , 日本 Shimadzu 公司)。

乙腈、丙酮、正己烷、环己烷(色谱纯, 美国 J.T.Baker 公司), N-丙基乙二胺(PSA)、C₁₈(40~63 μm , 德国 CNW 公司), NaCl、MgSO₄(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司),各种农药标准品(德国 Dr.Ehrenstorfer 公司)。

2.2 标准溶液制备

分别准确称取农药各 10 mg(精确到 0.01 mg)置于 10 mL 容量瓶中,用乙腈溶解并定容配制成质量浓度均为 1000 mg/L 的各种标准储备液;再以储备液配制各种农药的混合标准中间液(10 mg/L),并逐级稀释得到 0.01、0.03、0.10、0.20、0.50 mg/L 的系列混合标准溶液。

2.3 仪器条件

凝胶色谱柱: (150 mm \times 2 mm, EV-200, Shodex),流动相为丙酮-环己烷(3:7, V:V)混合溶液,流速为 0.1 mL/min,柱温为 40 $^{\circ}\text{C}$,进样量 10 μL 。

GC-MS 进样口:程序升温-大体积进样口(PTV-LVI),升温程序:起始温度为 120 $^{\circ}\text{C}$,保持 5.0 min,再以 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 250 $^{\circ}\text{C}$,保持 33.7 min,载气总流量 30 mL/min;隔垫吹扫流量 5 mL/min,柱流量 1.75 mL/min。

色谱柱升温程序:起始温度为 82 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min,以 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率程序升温至 300 $^{\circ}\text{C}$,保持 7.75 min。载气为氦气(>99.999%);电子轰击源(EI): 80 eV;离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$,接口温度: 300 $^{\circ}\text{C}$,选择离子监测模式(SIM)监测。质量扫描范围 m/z 80~600。每种农药分别选择 1 个定量离子,2 个定性离子,按照出峰顺序,分时段分别检测,各农药品种在色谱中的保留时间、定量离子和定性离子见表 1。图 1 为在上述条件下的总离子流图(total ion chromatogram, TIC)和选择离子检测图(selected ion monitoring, SIM)。

2.4 QuEChERS 样品前处理

水产品经绞肉机搅拌后,准确称取 5.00 g(精确至 0.01 g)试样于 50 mL 聚丙烯离心管中,加 2 g NaCl,加乙腈 10 mL,充分混匀,均质提取 1 min,振荡 2 min;以 4500 r/min 离心 5 min,吸取上清液 2 mL 于

玻璃离心管中,加入 300 mg MgSO₄、100 mg PSA 和 100 mg C₁₈ 填料,旋涡混合 30 s,静止吸取 1 mL 于高速离心管中冷冻高速离心 5 min(8 °C, 10000 r/min),过 0.22 μm 有机膜,制得试样待测液,供 GPC-GC-MS 测定。

表 1 各农药保留时间、特征离子
Table 1 Retention time and characteristic ions of pesticide residues

序号	名称	保留时间/min	定量离子 <i>m/z</i>	定性离子 <i>m/z</i>
1	甲胺磷	11.75	94	95-141
2	敌敌畏	11.98	109	185-220
3	乙酰甲胺磷	15.37	136	94-142
4	氧乐果	17.96	156	110-141
5	甲拌磷	19.58	121	260-231
6	α -666	19.74	181	183-219
7	乐果	20.11	125	93-143-229
8	β -666	20.48	181	183-219
9	γ -666	20.71	181	183-219
10	特丁硫磷	20.82	231	103-153-288
11	δ -666	21.43	181	183-219
12	甲基毒死蜱	22.36	286	125-288
13	杀螟硫磷	23.16	277	260-125
14	异丙甲草胺	23.57	162	238-146
15	毒死蜱	23.62	314	258-286
16	水胺硫磷	23.88	136	230-289
17	<i>p,p'</i> -DDE	26.19	246	318-248
18	<i>p,p'</i> -DDD	27.25	235	237-165
19	<i>o,p'</i> -DDT	27.34	235	237-165
20	三唑磷	27.58	161	172-257
21	<i>p,p'</i> -DDT	28.19	235	237-165
22	氯菊酯 I	31.62	183	163-184-164
23	氯菊酯 II	31.78	183	163-184-164
24	氯氰菊酯 I	32.77	163	181-165
25	氯氰菊酯 II	32.90	163	181-165
26	氯氰菊酯 III	33.00	181	163-165
27	氯氰菊酯 IV	33.05	163	181-165
28	氟氰戊菊酯 I	33.00	199	157-451
29	氟氰戊菊酯 II	33.28	199	451-157
30	氰戊菊酯 I	34.17	125	167-225
31	氰戊菊酯 II	34.50	125	167-225
32	溴氰菊酯	35.48	181	172-209

2.5 灵敏度的测定

取空白样品色谱图中农药标准品保留时间处的基线噪音, 将其与加标样品中标准品响应信号进行比较, 以 3 倍信噪比(3S/N)所对应的样品中标准品浓度为检出限(limit of detection, LOD), 以 10 倍信噪比(S/N=10)所对应的样品中标准品浓度为定量限(limit of quantification, LOQ)^[14]。

2.6 回收率和精密度的测定

添加回收率试验样品处理同 2.4, 添加浓度为 10.0、20.0、50.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。并分别设空白对照, 每个水

平设 6 个平行。根据测得量与添加量采用 Excel 表计算回收率和相对标准偏差。

3 结果与讨论

3.1 方法的线性相关性和灵敏度

将标准混合工作液进行分析, 以标准混合工作液浓度与对应的峰面积做标准曲线。见表 2, 结果表明, 在浓度为 0.01~0.50 mg/L 范围内各农药的浓度与色谱峰面积呈良好的线性关系, 相关系数为 0.9956~0.9999。方法的检出限(S/N=3)为 0.05~3.14 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 定量限(S/N=10)为 0.17~10.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

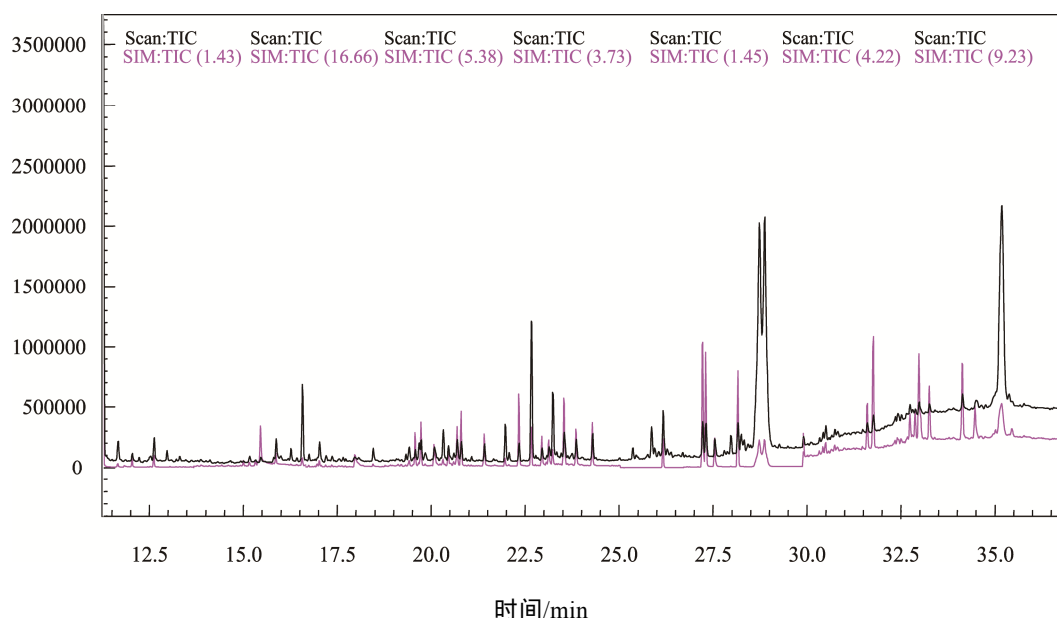


图1 农药混合标准溶液气相色谱-质谱总离子流图 and 选择离子检测图
Fig. 1 GC-MS TIC and SIM chromatograms of pesticide mixed standards

表2 方法标准曲线、检出限和定量限
Table 2 Calibration curves, LOD, and LOQ of the method

序号	名称	曲线	相关系数	检出限($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	甲胺磷	$Y=1088868X-23715$	0.9988	3.14	10.5
2	敌敌畏	$Y=2294493X-12902$	0.9999	1.32	4.40
3	乙酰甲胺磷	$Y=1991270X-60237$	0.9957	0.68	2.27
4	氧乐果	$Y=3219259X-90309$	0.9972	0.55	1.83
5	甲拌磷	$Y=2263014X-14921$	0.9999	1.28	4.27
6	α -666	$Y=2201617X-7284$	0.9995	0.20	0.67
7	乐果	$Y=2305529X-24816$	0.9990	1.04	3.47
8	β -666	$Y=805644X-4049$	0.9999	0.31	1.03

续表 2

序号	名称	曲线	相关系数	检出限($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限($\mu\text{g}/\text{kg}$)
9	γ -666	$Y=1942064X-8144$	0.9999	0.29	0.97
10	特丁硫磷	$Y=3915523X-27031$	0.9999	0.82	2.73
11	δ -666	$Y=1644728X-8581$	0.9999	0.29	0.97
12	甲基毒死蜱	$Y=3634095X-22424$	0.9999	1.15	3.83
13	杀螟硫磷	$Y=1735462X-34771$	0.9987	0.30	1.00
14	异丙甲草胺	$Y=8457997X-55690$	0.9999	0.16	0.53
15	毒死蜱	$Y=2295616X-9384$	0.9992	1.46	4.87
16	水胺硫磷	$Y=3904308X-68147$	0.9993	0.36	1.20
17	p,p' -DDE	$Y=5476802X-5793$	0.9999	0.05	0.17
18	p,p' -DDD	$Y=7821581X-48812$	0.9999	0.07	0.23
19	o,p' -DDT	$Y=6680234X-66081$	0.9998	0.18	0.60
20	三唑磷	$Y=3358988X-51859$	0.9996	0.65	2.17
21	p,p' -DDT	$Y=6094340X-68792$	0.9998	0.32	1.07
22	氯菊酯 I	$Y=6671778X+13227$	0.9956	0.12	0.40
23	氯菊酯 II	$Y=6918328X+62354$	0.9961	0.29	0.97
24	氯氰菊酯 I	$Y=540804X-6973$	0.9996	1.22	4.07
25	氯氰菊酯 II	$Y=800389X-8906$	0.9998	1.25	4.17
26	氯氰菊酯 III	$Y=1077512X-15650$	0.9993	1.61	5.37
27	氯氰菊酯 IV	$Y=542692X-5569$	0.9998	1.42	4.73
28	氟氰戊菊酯 I	$Y=3911699X-23554$	0.9996	0.66	2.20
29	氟氰戊菊酯 II	$Y=3345821X-21313$	0.9996	0.51	1.70
30	氰戊菊酯 I	$Y=2761426X-26081$	0.9998	0.50	1.67
31	氰戊菊酯 II	$Y=1095988X-9434$	0.9995	0.61	2.03
32	溴氰菊酯	$Y=549221X-8083$	0.9988	1.62	5.40

3.2 方法的准确度

添加回收率和相对标准偏差结果见表 3。由表可知,在对罗非鱼中多农药残留分析时,鱼肉中 3 个水平添加 10.0、20.0、50.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的回收率范围为 74.5%~104.1%,相对标准偏差范围 4.2%~15.6%,添加量线性范围为 10.0~1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。符合多农药残留分析方法的准确度和精密度要求,与国家标准 GB/T 5009.162-2008《动物性食品中有机氯农药和拟除虫菊酯农药多组分残留量的测定》中气相色谱-质谱测定方法相比,前处理简便高效,精密度优于常规方法要求的 20%。

3.3 GPC 系统在线连接优势

GPC 净化可有效去除样品中的脂类、色素、蛋白质等大分子干扰物,常用于脂肪和蛋白质含

量较高的动物源性样品的净化^[15]。QuEChERS 方法提取液经过在线连接 GPC 能够直接进入 GC-MS 检测, GPC 能较好的去除样品中干扰杂质,进而减小基质效应、降低分析背景、改善色谱峰形,且 GPC 系统克服了常规 GPC 消耗溶剂量大、自动化差、操作繁琐等问题。GPC 系统与 GC-MS 系统采用大体积进样口连接(PTV-LVI),利用大体积进样技术,可将 GC-MS 的灵敏度进一步提高,PTV-LVI 技术可以快速的加热或者冷却,减少热不稳定农药的分解,且升高柱前压稳定柱流速可以减少目标分析物在衬管中的停留时间,在一定程度上抑制基质效应^[8,16]。本方法中有机磷、有机氯、菊酯类农药色谱峰的峰形好、比较对称、分离效果不错,为农药残留快速检测方法的建立提供了保障。

表 3 方法添加回收率和精密度
Table 3 Recoveries and precision of the method

名称	添加水平($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率(%)	RSD(% $n=6$)	名称	添加水平($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率(%)	RSD(% $n=6$)
甲胺磷	10.0	78.6	15.6	<i>p,p'</i> -DDE	10.0	94.2	8.2
	20.0	82.8	12.8		20.0	93.8	5.3
	50.0	85.4	8.9		50.0	96.7	4.2
敌敌畏	10.0	74.5	14.7	<i>p,p'</i> -DDD	10.0	98.2	9.1
	20.0	85.9	12.6		20.0	87.3	6.8
	50.0	82.7	11.9		50.0	94.1	5.4
乙酰甲胺磷	10.0	102.5	10.9	<i>o,p'</i> -DDT	10.0	103.2	10.8
	20.0	93.2	9.3		20.0	96.2	6.3
	50.0	95.5	10.6		50.0	98.0	4.7
氧乐果	10.0	101.8	13.6	三唑磷	10.0	86.4	11.5
	20.0	89.6	12.1		20.0	92.8	7.8
	50.0	85.2	6.8		50.0	97.2	6.4
甲拌磷	10.0	92.1	8.3	<i>p,p'</i> -DDT	10.0	101.2	10.2
	20.0	95.2	6.4		20.0	95.8	6.8
	50.0	94.3	4.1		50.0	93.7	4.9
α -666	10.0	91.8	9.2	氯菊酯 I	10.0	78.5	14.3
	20.0	96.4	6.9		20.0	86.9	10.6
	50.0	100.2	5.4		50.0	75.9	7.8
乐果	10.0	78.2	14.0	氯菊酯 II	10.0	77.9	14.7
	20.0	95.5	10.8		20.0	82.1	9.2
	50.0	92.8	8.6		50.0	83.9	8.6
β -666	10.0	92.3	8.4	氯氰菊酯 I	10.0	101.5	13.5
	20.0	83.5	7.9		20.0	97.5	11.4
	50.0	88.9	6.3		50.0	94.9	6.5
γ -666	10.0	101.2	9.7	氯氰菊酯 II	10.0	98.9	15.1
	20.0	96.8	6.5		20.0	95.3	12.1
	50.0	82.9	5.8		50.0	89.4	7.9
特丁硫磷	10.0	103.6	13.6	氯氰菊酯 III	10.0	102.5	14.2
	20.0	95.4	7.9		20.0	96.5	10.9
	50.0	88.7	4.8		50.0	92.7	8.3
δ -666	10.0	102.1	10.5	氯氰菊酯 IV	10.0	95.0	13.9
	20.0	96.8	7.3		20.0	92.6	10.8
	50.0	98.2	5.1		50.0	101.3	6.7
甲基毒死蜱	10.0	88.2	14.5	氟氰戊菊酯 I	10.0	94.8	12.7
	20.0	93.3	12.2		20.0	93.7	9.4
	50.0	92.0	8.7		50.0	88.5	6.5

续表 3

名称	添加水平($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率(%)	RSD(% $n=6$)	名称	添加水平($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率(%)	RSD(% $n=6$)
杀螟硫磷	10.0	102.1	10.2	氟氰戊菊酯 II	10.0	90.0	11.9
	20.0	96.1	9.3		20.0	79.6	8.8
	50.0	98.5	6.1		50.0	85.3	5.7
异丙甲草胺	10.0	79.6	12.4	氰戊菊酯 I	10.0	92.4	14.2
	20.0	86.5	8.8		20.0	88.2	11.6
	50.0	97.3	4.6		50.0	81.7	7.7
毒死蜱	10.0	104.1	15.1	氰戊菊酯 II	10.0	83.6	13.5
	20.0	98.5	13.8		20.0	96.1	10.4
	50.0	94.0	10.2		50.0	86.4	8.1
水胺硫磷	10.0	96.2	10.3	溴氰菊酯	10.0	102.8	13.2
	20.0	95.3	7.1		20.0	101.0	9.3
	50.0	100.5	5.6		50.0	98.1	4.9

3.4 样品前处理条件的选择

3.4.1 样品量的选择

QuEChERS 方法检测农药残留时, 为了提高样品的检出限一般会加大样品量, 但同时会增加基质干扰^[9,17]。本文设置 4 个水平样品量分别为 1.00、5.00、10.0、15.0 g, 加标当量为 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 每个水平做 3 个平行加标实验, 结果表明: 取 1.00 g 样品量时, 各种农药的信号相应波动很大, 个别农药无响应, 说明样品量少时, 检出限受到限制; 当样品量取 5.00g 时, 回收率为 82.3%~110.5%, RSD < 16.9%; 当取 10.0 g 样品时, 农药回收率为 75.6%~109.4%, RSD < 17.6%, 个别农药受到基质干扰, 当取 15.0 g 样品时, 农药回收率为 74.3%~108.2%, RSD < 20.6%, 基质干扰严重, 综合考虑将样品量定为 5.00 g。

3.4.2 萃取剂的选择

农药残留检测中常用的萃取剂有乙腈、丙酮和乙酸乙酯, QuEChERS 方法经常用乙腈作为萃取剂^[18,19]。本文比较了丙酮、乙腈、乙酸乙酯 3 种萃取剂的萃取效果, 结果表明, 丙酮作为萃取剂时, 基质干扰严重, 不适合作为此方法的萃取剂。乙酸乙酯对非极性农药提取效率高, 但由于其与水基本不互溶, 对大部分极性农药提取效率较低。采用乙腈作为萃取剂时, 基质干扰较前两者小, 且回收率满足农药残留检测要求, 提取更稳定, 提取效率高。乙腈是最适合萃取极性宽范围农药多残留的溶剂, 故本文选用乙腈

作为提取剂。

3.4.3 净化剂的选择和用量

QuEChERS 方法采用分散固相萃取净化方式, 净化剂直接加入样品提取液吸附基质干扰物, 因此净化剂对目标化合物的吸附会导致回收率降低, 影响测定结果的准确性^[20,21]。根据文献对于 QuEChERS 净化剂的选择及用量, 本文采用 300 mg MgSO_4 、100 mg PSA 和 100 mg C_{18} 填料为净化剂组合, 回收率相对稳定。

3.5 方法的优越性和局限性

本文所建立的水产品中多种农药残留的快速检测方法, 与现有的文献和国家标准相比, 在样品净化、进样方式上进行了改进。样品净化方面, 本实验使用改进的 QuEChERS 前处理方法, 替代了成本大、耗溶剂、速度慢的固相萃取法, 操作更加简便。进样方式方面, 采用 GPC 大体积进样口 PTV-LVI 进样时样品是在衬管中汽化的, 不挥发物滞留在衬管中可以保护色谱柱不被污染, 故很适合于分析“脏”的样品连接模式, 与国家标准相比, PTV-LVI 进样更适合于基质复杂的样品, 可在一定的程度上提高灵敏度^[16,22]。因此本方法对水产品样品的筛选和检测具有较强的针对性和适用性。但是由于水产品蛋白质含量高, 肌肉组织提取农药残留有一定影响, 部分农药不能用于准确定量分析, 若需要准确定量分析, 建议采用基质曲线加内标方法。

4 结 论

本文采用改进的 QuEChERS 方法提取和净化样品,利用在线 GPC-GC-MS 快速检测水产品中多种农药多残留,其色谱峰分离效果好,操作简单,检出限低,且在 40 min 内即可完成 32 种农药多残留分析。该方法平均回收率为 74.5%~104.1%,相对标准偏差不大于 15.6%,完全符合农药残留分析的要求。此外,该方法与现有的国家标准和文献相比,在实际应用中简便可行、净化效果稳定、重现性好,更适合水产品样品的筛选和检测。

参考文献

- [1] 孙月娥,李超,王卫东.我国水产品质量安全问题及对策研究[J].食品科学,2008,30(21):493-498
Sun YE, Li Ch, Wang WD. Aquatic product safety problems in china and countermeasures [J]. Food Sci, 2008, 30(21): 493-498
- [2] 庞国芳,方晓明,余建新,等.农药兽药残留现代分析技术[M].北京:科学出版社,2007.
Pang GF, Fang XM, Yu JX *et al.* Modern analytical techniques for pesticide and veterinary drug residues [M]. Beijing: Science Press, 2007.
- [3] 岳振峰,张志旭.日本食品中农药残留等检测方法评价指南[J].食品安全质量检测学报,2014,5(2):323-327.
Yue ZF, Zhang ZX. Japan guidance for the evaluation on the validity of the method for testing residues of pesticides and other substances in food [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(2): 323-327.
- [4] 曹殿洁,黄信龙.分散固相萃取-气相色谱-质谱联用法快速检测蔬菜中 18 种农药残留[J].食品科学,2013,34(10):219-222.
Cao DJ, Huang XL. Rapid determination of 18 pesticides residues in vegetables by QuEChERS cleanup and GC-MS [J]. Food Sci 2013, 34(10): 219-222.
- [5] 姚翠翠,石志红,曹彦忠,等.凝胶渗透色谱-气相色谱串联质谱法测定动物脂肪中 164 种农药残留[J].分析实验室,2010,29(2):84-92.
Yao CC, Shi ZH, Cao YZ *et al.* Determination of 164 pesticide residues in animal fat by gel permeation chromatography-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Anal Lab, 2010, 29(2): 84-92.
- [6] 胡小钟,储晓刚,余建新,等.基质固相分散和气相色谱-质谱法测定浓缩苹果汁中 22 种有机氯农药和 15 种拟除虫菊酯农药的残留量[J].分析测试学报,2004,23(5):38-42.
Hu XZ, Chu XG, Yu JX, *et al.* Determination of 22 Organochlorine and 15 pyrethroid pesticide residues in apple juice by matrix solid phase dispersion and gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2004, 23(5): 38-42.
- [7] 袁烁,赵建庄,蔡慧敏,等.固相萃取-气相色谱法同时检测草莓中 13 种农药残留[J].食品安全质量检测学报,2014,5(9):2869-2876
Yuan S, Zhao JZ, Cai HM *et al.* Simultaneous determination for the residue of thirteen pesticides in strawberry with solid phase extraction and gas chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(9): 2869-2876.
- [8] 刘咏梅,王志华,储晓刚.凝胶渗透色谱净化气相色谱分离同时测定糙米中 50 种有机磷农药残留[J].分析化学,2005,33(6):108-110.
Liu YM, Wang ZH, Chu XG *et al.* Determination of 50 organophosphorous Pesticides in unpolished rice sample by Gas Chromatography-nitrogen Phosphorous detecting with gel permeation chromatography clean-up [J]. Chin J Anal Chem, 2005, 33(6): 108-110.
- [9] Nguyen TD, Lee BS, Lee BR, *et al.* A multiresidue method for the determination of 109 pesticides in rice using the quick easy cheap effective rugged and safe (QuEChERS) sample preparation method and gas chromatography/mass spectrometry with temperature control and vacuum concentration [J]. Rapid Commun Mass Sp, 2007, 21(18): 3115-3122.
- [10] Michelangelo A, Steven JL, Darinka S, *et al.* Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in product [J]. J AOAC Int, 2003, 86(2): 412-431.
- [11] Okihashi M, Kitagawa Y, Akutsu K, *et al.* Rapid method for the determination of 180 pesticide residues in foods by gas chromatography/mass spectrometry and flame photometric detection [J]. J Pestic Sci, 2005, 30 (4): 368-377.
- [12] 秦亚萍,端裕树,曹磊.应用 GPC-GC-MS 快速测定农产品中的多种农药残留[J].现代科学仪器,2007,1:48-49.
Qin YP, Duan YS, Cao L. Rapid determination of residual pesticides in agricultural products using online GPC-GC/MS [J]. Mod Sci Instrum, 2007, 1: 48-49.
- [13] 吴卫东,吴凤琪,万志刚,等.在线凝胶渗透色谱-串联气质联用法测定植物油和猪肉中 55 种农药残留[J].食品安全质量检测学报,2014,5(11):3400-3409.
Wu WD, Wu FQ, Wang ZG *et al.* Determination of 55 pesticide residues in vegetable oil and animal tissues using on-line gel permeation chromatography coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2014,

- 5(11): 3400–3409.
- [14] 刘永波, 贾立华, 牛淑妍, 等. 气-质联用快速检测蔬菜、水果中农药多残留的分析方法[J]. 青岛科技大学学报, 2003, 24(6): 491–495.
- Liu YB, Jia LH, Niu SY, *et al.* Study on quick detecting pesticides multi-residue in vegetables and fruits by GC-MS [J]. J Qingdao Univ Sci Tech, 2003, 24(6): 491–495.
- [15] 庄婉娥, 弓振斌, 叶江雷, 等. 凝胶渗透色谱净化-气相色谱-质谱法同时测定金银花中 33 种农药残留组分[J]. 分析化学, 2010, 38(6): 811–816.
- Zhang WE, Gong ZB, Ye JL, *et al.* Determination of 33 pesticides in honeysuckle by gel permeation chromatography purification and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2010, 38(6): 811–816.
- [16] 阮华, 荣维广, 宋宁慧, 等. QuEChERS-在线凝胶色谱-气相色谱-质谱法测定植物油中 34 种农药残留[J]. 分析化学, 2014, 42(8): 1110–1116.
- Yuan H, Rong WG, Song NH, *et al.* Simultaneous determination of 34 pesticide residues in vegetable oil by QuEChERS-on-line gel permeation chromatography-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2014, 42(8): 1110–1116.
- [17] 张雪莲, 张耀海, 焦必宁. 气相色谱-串联质谱法结合 QuEChERS 方法快速检测柑橘中 52 种农药多残留[J]. 食品科学, 2013, 34(6): 152–155.
- Zhang XL, Zhang YH, Jiao BN. Rapid Determination of 52 pesticide residues in citrus by gas chromatography-tandem mass spectrometry coupled with QuEChER [J]. Food Sci, 2013, 34(6): 152–155.
- [18] 郑文慧, 叶江雷, 王秀彬, 等. 分散固相萃取法在农药残留检测中应用的进展[J]. 分析仪器, 2011, (4): 23–27.
- Zheng WH, Ye JL, Wang XB, *et al.* Application progress of dispersive solid-phase extraction in determination of pesticide residues [J]. Anal Instru, 2011, (4): 23–27.
- [19] 张媛媛, 张卓, 陈忠正, 等. QuEChERS 方法在茶叶农药残留检测中的应用研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(9): 2711–2716.
- Zhang YY, Zhang Zh, Chen ZZ, *et al.* QuEChERS methodology and its application in pesticide residues determination in tea [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(9): 2711–2716.
- [20] 宋淑玲, 李重九, 马晓东, 等. 蔬菜中残留农药的石墨化碳黑净化和气相色谱-质谱检测方法[J]. 分析化学, 2008, 36(11): 1526–1530.
- Song SL, Li ZJ, Ma XD, *et al.* Adsorption and purification of pesticides in vegetables with graphitized carbon black and determination with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2008, 36(11): 1526–1530.
- [21] 陈健航, 叶瑜霏, 程雪梅, 等. 分散固相萃取-气相色谱-质谱联用法检测葱-韭菜和姜中多种农药残留[J]. 质谱学报, 2011, 32(6): 341–349.
- Chen JH, Ye YF, Chen XM *et al.* Determination of pesticide multi-residues in onion leek and ginger by dispersive solid-phase extraction and GC/MS [J]. J Chin Mass Spec Soci, 2011, 32(6): 341–349.
- [22] 吴凤琪, 聂冬锐, 沈金灿, 等. 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[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(11): 3410–3418.
- Wu FQ, Nie DR, Shen JC, *et al.* Determination of 53 pesticide residues in soybeans by gas chromatography- tandem mass spectrometry with ASE-gel permeation chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(11): 3410–3418.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



黄武, 工程师, 主要研究方向为食品安全和理化检测。
E-mail: huangwu2000@163.com