

快速溶剂萃取-凝胶渗透色谱净化-气相色谱-串联质谱分析猪肉中 109 种农药残留

徐豪^{1*}, 徐龙山², 钱家亮¹, 朱万燕¹, 伦才智¹, 陈伟¹

(1. 临沂出入境检验检疫局综合技术服务中心, 临沂 276034; 2. 方城镇中心小学, 临沂 273406)

摘要: **目的** 建立一种同时分析猪肉中 109 种农药残留的气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)方法。**方法** 样品经快速溶剂萃取仪提取, 凝胶渗透色谱仪净化, 加入内标环氧七氯, 采用 GC-MS/MS 在多反应监测模式(MRM)下分析, 内标法定量。**结果** 109 种农药在 10~500 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内线性关系良好, 相关系数(r^2)大于 0.99。各农药的检出限($S/N=3$)为 0.09~1.57 $\mu\text{g/kg}$, 各农药的定量限($S/N=10$)为 0.31~4.78 $\mu\text{g/kg}$, 在 10.0、20.0 和 50.0 $\mu\text{g/kg}$ 3 个水平的添加浓度下, 回收率在 68.3%~112.8%之间, 相对标准偏差小于 14.2%($n=6$)。**结论** 该方法准确可靠、灵敏度高, 可用于猪肉中 109 种农药残留的同时检测。

关键词: 快速溶剂萃取; 凝胶渗透色谱; 气相色谱-串联质谱; 农药残留

Determination of 109 pesticide residues in pork using accelerated solvent extraction- gel permeation chromatography purification followed by gas chromatography-tandem mass spectrometry

XU Hao^{1*}, XU Long-Shan², QIAN Jia-Liang¹, ZHU Wan-Yan¹, LUN Cai-Zhi¹, CHEN Wei¹

(1. Comprehensive Technology Center of Linyi Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Linyi 276034, China; 2. Fangcheng town Central Primary School, Linyi 273406, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the simultaneous determination of 109 pesticides in pork by gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). **Methods** The pork samples were extracted by accelerated solvent extraction and cleaned up by gel permeation chromatography. The treated samples with internal standard substance (heptachlor-epoxide) were then subjected to GC-MS/MS under multiple reaction monitor (MRM) acquisition mode. The quantification was performed by using internal standard calibration. **Results** The linear relation between peak area ratio and concentration ratio of 109 pesticides were good from 10 $\mu\text{g/L}$ to 500 $\mu\text{g/L}$ ($r^2 > 0.99$). The limits of detection ($S/N=3$) and quantitation ($S/N=10$) of 109 pesticides in the spiked blank pork sample were 0.09~1.57 $\mu\text{g/kg}$ and 0.31~4.78 $\mu\text{g/kg}$, respectively. The recoveries at levels of 10.0, 20.0 and 50.0 $\mu\text{g/kg}$ were ranged from 68.3% to 112.8%. The relative standard deviations (RSDs) were less than 14.2% ($n=6$). **Conclusion** The established method is sensitive and repeatable, and reliable for the simultaneous determination of 109 pesticides in pork.

KEY WORDS: accelerated solvent extraction; gel permeation chromatography; gas chromatography-tandem mass spectrometry; pesticide residues

基金项目: 山东出入境检验检疫局科研项目(SK201422)

Fund: Supported by the Shandong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau Foundation (SK201422)

*通讯作者: 徐豪, 工程师, 主要研究方向为食品中农药残留分析。E-mail: xuhao678@126.com

*Corresponding author: XU Hao, Engineer, Comprehensive Technology Center of Linyi Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Linyi 276034, China. E-mail: xuhao678@126.com

1 引言

长期以来,猪肉及其制品在人们的生产和生活中一直有着不可替代的位置,也是各国在食品安全中主要的监控产品之一^[1]。农药的广泛使用不同程度地污染了农作物和自然环境,很多性质稳定的农药通过食物链富集到动物体内,造成动物源性食品的污染,危害人体生命与健康^[2]。目前世界各国都制定了严格的农药残留的限量标准,如2006年6月日本施行的《食品中农用化学品残留肯定列表制度》中要求检测500多种农药,而且大部分农药残留限量为10 μg/kg^[3]。因此建立准确可靠且灵敏度高的猪肉中多农药残留的检测方法具有非常重要的意义。

目前动物源性食品中多农药残留传统分析主要采用震荡均质提取^[4-6]、超声提取^[7]、索氏提取^[8]、固相萃取净化^[9-11]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、操作繁琐等缺点^[12]。快速溶剂萃取(ASE)是近年新出现的样品前处理技术,具有用时短、溶剂用量少、自动化程度高等优点^[13]。凝胶渗透色谱(GPC)净化技术是利用溶质分子结构差异进行分离的技术,能有效去除样品中的脂类、色素等大分子干扰物,广泛应用在农药残留分析的净化^[14]。气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)可有效消除选择离子扫描(SIM)中存在的离子信息少、定性不准的问题,大幅度提高残留分析,特别是复杂基质中的残留物分析的准确性^[15]。

本文采用快速溶剂萃取与凝胶渗透色谱净化相结合的方法,基本实现了检测猪肉中多农药残留样品前处理的自动化,并且通过与气相色谱-串联质谱联用,提高了检测的灵敏度与准确性。

2 材料与amp;方法

2.1 仪器与试剂

451GC-Scion TQ 气相色谱-三重四极杆串联质谱仪(美国 Bruker 公司); ASE350 快速溶剂萃取仪(美国 Dionex 公司); Autoclean 凝胶渗透色谱仪(北京 Lab Tech 公司); GENIUS 3 涡旋振荡器(德国 IKA 公司); R-210 型旋转蒸发仪(瑞士 Buchi 公司); HR7629 型绞肉机(中国 PHILIPS 公司); Milli-Q 纯水仪(美国 Millipore 公司)。

109 种农药(名称见表 1)和环氧七氯标准物质(纯度 97.0%, 德国 Dr. Ehrenstorfer 公司); 乙腈、乙酸乙酯、环己烷、正己烷、丙酮(色谱纯, 美国 Tedia 公司); 无水硫酸钠(分析纯, 江苏强盛化学股份有限公司, 用前在 650 °C 灼烧 4 h, 贮于干燥器中, 冷却后备用); 硅藻土(diatomaceous earth, 美国 Thermo 公司)。

2.2 试验方法

2.2.1 溶液配制

农药标准溶液的配制: 分别准确称取农药各 10.0 mg(精确到 0.1 mg)置于 10 mL 容量瓶中, 用丙酮-正己烷(3:7, V:V)溶解并定容配制成质量浓度为 1000 mg/L 的单标储备液, 使用时按需要以丙酮-正己烷(3:7, V:V)稀释。

内标溶液的配制: 准确称取 3.5 mg 环氧七氯于 100 mL 容量瓶中, 用丙酮-正己烷(3:7, V:V)溶解并定容至刻度。

2.2.2 样品的前处理

① 样品预处理

取适量猪肉样品用绞肉机绞碎后, 装入洁净容器内, 密封并标识, 储存于-18 °C 备用。

② 快速溶剂萃取

称取 4 g(精确至 0.01 g)样品于研钵中, 加入 7.5 g 硅藻土研磨混匀后装入 34 mL 规格快速溶剂萃取池(预先放好纤维素过滤片)中, 用乙腈作萃取溶剂, 在 1500 psi 和 80 °C 条件下, 加热 5 min, 静态萃取 5 min, 循环 2 次, 然后用 60%萃取池体积的乙腈冲洗萃取池, 并用氮气吹扫 120 s。将提取液过无水硫酸钠层, 收集于 100 mL 鸡心瓶中, 35 °C 水浴中减压浓缩至近干, 加入 20 μL 内标溶液, 然后用 N₂ 吹干。加入 4 mL 乙酸乙酯-环己烷(1:1, V:V)溶解残留物, 涡旋混匀后经 0.45 μm 滤膜过滤后转移至 GPC 进样瓶, 用于 GPC 净化。

③ 凝胶色谱净化

样品通过 2.0 mL 定量阀注入 GPC 柱(Bio-Beads SX3, 25 mm×300 mm), 洗脱液为乙酸乙酯-环己烷(1:1, V:V), 泵流速 5.0 mL/min, 紫外检测波长 254 nm, 弃去 0~7 min 的流分, 收集 7~22 min 的流分, 22~30 min 冲洗 GPC 柱。将收集的洗脱液 35 °C 水浴中减压浓缩至近干, 然后用 N₂ 吹干, 丙酮-正己烷(3:7, V:V)定容至 1 mL, 用于 GC-MS/MS 分析。

2.2.3 气相色谱-串联质谱条件

(1) 气相色谱条件

色谱柱: BR-5 MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm, 美国 Bruker 公司); 载气: 氦气(纯度 99.999%); 恒流模式, 流速: 1.0 mL/min; 进样口温度: 250 °C; 进样量: 1 μL; 进样方式: 不分流进样; 不分流时间: 1.2 min; 柱温箱升温程序: 初始温度 70 °C(保持 2 min), 以 25 °C/min 升至 145 °C, 再以 3 °C/min 升至 200 °C, 最后以 8 °C/min 升至 280 °C(保持 10 min); 传输线温度: 200 °C。

(2) 质谱条件

离子源温度: 200 °C; 电离模式: 电子轰击电离(EI); 轰击能量: 70 eV; Q2 碰撞气: 氩气(纯度≥99.999%); 碰撞池压力: 2 mTorr; 腔体温度: 40 °C; 溶剂延迟时间: 5 min; 数据采集模式: MRM。109 种农药的名称、保留时间、MRM 参数见表 1。

3 结果与分析

3.1 质谱条件优化

在选定的色谱条件下,对每种农药用全扫描方式进行分析,从每种农药全扫描谱图中记录保留时间并选 1~2 个峰度较高、质荷比较大的特征离子作为母离子。对选定的母离子用子离子方式进行扫描,从二级质谱图中选择 1~2 个离子作为子离子。对每一对母离子和子离子,在 MRM 模式下,优化最佳碰撞能量。优化结果见表 1。图 1 为猪肉空白基质中含量为 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的 109 种农药混合标准溶液的 MRM 总离子流色谱图。

3.2 前处理条件优化

3.2.1 快速溶剂萃取条件优化

① 萃取溶剂

考察了乙腈-丙酮-正己烷(3:7, V:V)、乙酸乙酯-环己烷(1:1, V:V)提取猪肉中 0.1 mg/kg 的多农药残留($n=3$),用乙腈提取农药的回收率为 69.2%~94.3%,用丙酮-正己烷(3:7, V:V)提取农药的回收率为 64.1%~90.2%,用乙酸乙酯-环己烷(1:1, V:V)提取农药的回收率为 68.5%~92.7%,对于大部分农药,3 种溶剂的提取效率相近。乙腈的极性较强,从样品中提取出的脂肪和蛋白质等杂质较少,有利于后续净化^[7],因此选用乙腈作萃取溶剂。

② 萃取温度

考察了 60、70、80、90、100 $^{\circ}\text{C}$ 5 个温度下的萃取效果。结果表明,随着温度的升高,大部分农药的回收率增大,但温度高于 80 $^{\circ}\text{C}$ 以后,部分有机磷农药发生分解,导致回收率下降,而且随着温度的升高,萃取液中的杂质也相应的增加。当萃取温度为 80 $^{\circ}\text{C}$ 时,各农药均可达到较好的萃

取效果,因此选择 80 $^{\circ}\text{C}$ 为萃取温度。

③ 静态萃取次数

考察了静态萃取次数为 1、2、3、4 下的萃取效果。结果表明,萃取 2 次以后,随着萃取次数的增加,农药的回收率并没有明显增加,即静态平衡次数 2 次已基本达到萃取平衡,因此选择静态萃取次数为 2 次。

3.2.2 凝胶色谱净化条件的优化

本研究以乙酸乙酯-环己烷(1:1, V:V)为洗脱液,泵流速 5.0 mL/min ,紫外检测波长为 254 nm ,进样量为 2 mL ,测得 10 mg/L 的 109 种农药混合标准溶液、猪肉空白样品提取液的 GPC 色谱图(图 2)。结果表明,脂类、蛋白及色素等干扰物在 7 min 内已流出完毕(如图 2b),109 种农药目标物在 7 min 之后(如图 2a)才流出。因此,收集 7~22 min 洗脱液可有效除去样品中脂类、蛋白及色素等干扰物,而不损失目标物。

3.3 线性范围及定量限

采用空白猪肉提取液(按 2.2 操作步骤进行前处理)分别准确配制 109 种农药浓度分别为 10、20、50、100、200、500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的系列标准溶液进 GC-MS/MS 分析,以目标农药峰面积与内标物峰面积的比值和相应的浓度做标准曲线,得到各农药线性回归方程和相关系数。方法检出限(LOD)和定量限(LOQ)是以 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 出峰时,取信噪比 $S/N=3$ 、 $S/N=10$ 和样品处理过程的浓缩倍数(本方法浓缩倍数为 2 倍)计算得出。109 种农药的线性回归方程、相关系数和线性范围、检出限和定量限见表 1。从表 1 可看出,109 种农药相关系数均大于 0.99,方法检出限为 0.09~1.57 $\mu\text{g}/\text{kg}$,方法定量限为 0.31~4.78 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

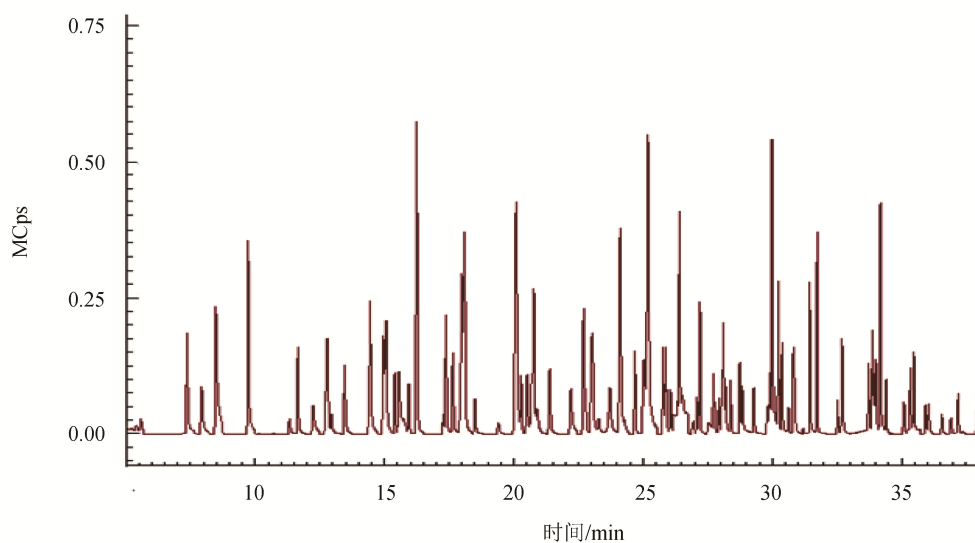


图 1 猪肉空白基质中 109 种农药混合标准溶液的 MRM 总离子流色谱图

Fig. 1 MRM total ion chromatogram of blank pork matrix spiked with 109 pesticides mixed standard solution

3.4 添加回收率及精密度

以空白猪肉为基质, 添加 109 中农药的混合标准溶液, 添加水平分别为 10、20、50 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 每个添加水平重复测

定 6 次, 平均加标回收率和相对标准偏差见表 2。109 种农药回收率均在 68.3% ~ 112.8% 之间, 相对标准偏差(RSD)为 3.3% ~ 14.2%。说明方法的准确度和精密度良好。

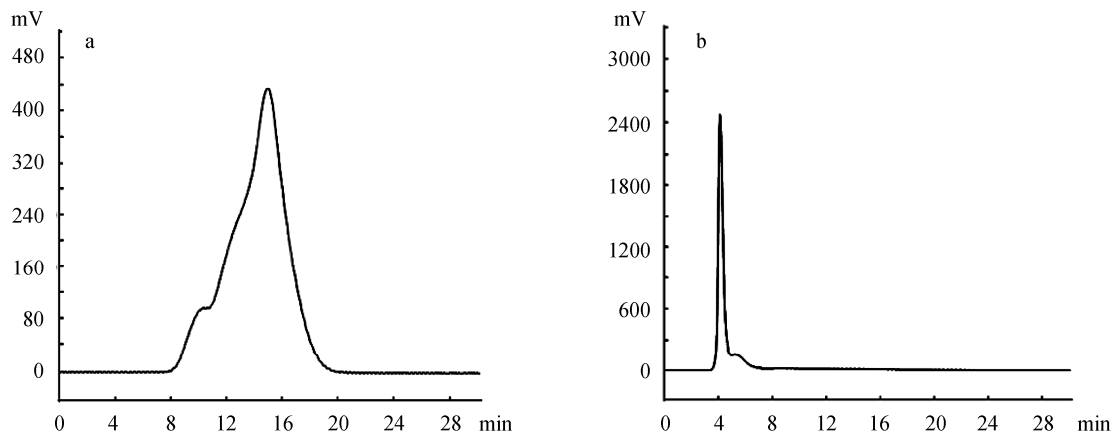


图 2 109 种农药混合标准溶液(a)、猪肉空白样品(b)的 GPC 色谱图

Fig. 2 The eluting chromatograms of 109 pesticides mixed standard solution (a) and a blank pork extract (b) from the GPC

表 1 109 种农药组分名称、保留时间、MRM 参数、线性方程、相关系数、检出限及定量限

Table 1 Names, retention times, mass spectrometric parameters, regression equations, correlation coefficients, LODs and LOQs of 109 pesticides

序号	名称	保留时间/min	定量离子			定性离子			线性回归方程	相关系数 (r^2)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
			母离子 m/z	子离子 m/z	轰击能 CE/V	母离子 m/z	子离子 m/z	轰击能 CE/V				
1	敌敌畏	5.93	185	93	10	185	63	15	$Y=5.12 \times 10^3 X - 9.32 \times 10^3$	0.9955	1.27	4.02
2	速灭磷	7.92	127	109	10	127	95	20	$Y=3.59 \times 10^3 X - 2.14 \times 10^3$	0.9976	0.64	1.97
3	苯胺灵	8.47	179	93	15	179	137	5	$Y=6.70 \times 10^3 X - 4.93 \times 10^3$	0.9979	0.42	1.38
4	异丙威	9.75	136	121	10	136	103	25	$Y=1.11 \times 10^4 X - 3.53 \times 10^4$	0.9982	0.66	2.01
5	氟铃脲	11.35	176	148	15	176	121	15	$Y=1.07 \times 10^3 X - 7.96 \times 10^3$	0.9994	0.32	1.43
6	灭线磷	11.68	158	97	18	158	114	10	$Y=3.73 \times 10^3 X - 1.31 \times 10^4$	0.9990	0.26	0.85
7	氯苯胺灵	12.22	213	127	20	213	171	10	$Y=2.11 \times 10^3 X - 3.03 \times 10^4$	0.9993	0.28	0.91
8	久效磷	12.76	127	109	15	127	95	18	$Y=2.27 \times 10^3 X - 1.37 \times 10^3$	0.9964	1.57	4.71
9	硫线磷	12.79	159	97	15	159	131	10	$Y=7.06 \times 10^3 X - 1.65 \times 10^4$	0.9985	0.44	1.59
10	甲拌磷	12.96	121	93	5	260	231	10	$Y=1.27 \times 10^3 X - 3.79 \times 10^4$	0.9972	0.51	1.73
11	甲基乙拌磷	13.47	88	60	10	125	79	10	$Y=3.57 \times 10^3 X - 1.89 \times 10^4$	0.9987	0.65	1.93
12	异噁草酮	14.44	204	107	20	204	78	30	$Y=5.61 \times 10^3 X - 4.47 \times 10^4$	0.9965	0.47	1.59
13	五氯硝基苯	14.44	295	237	18	295	265	10	$Y=1.60 \times 10^3 X - 1.04 \times 10^4$	0.9994	0.22	0.71
14	莠去津	14.45	215	172	15	215	200	10	$Y=1.01 \times 10^3 X - 1.65 \times 10^4$	0.9996	0.18	0.61
15	特丁硫磷	14.98	231	175	15	231	157	20	$Y=1.29 \times 10^3 X - 1.28 \times 10^3$	0.9995	0.32	1.49
16	杀螟腈	14.99	243	109	10	243	127	5	$Y=6.26 \times 10^3 X - 5.66 \times 10^4$	0.9952	0.44	1.51
17	地虫硫磷	15.07	246	109	18	246	137	10	$Y=4.73 \times 10^3 X - 3.77 \times 10^4$	0.9979	0.11	0.35
18	烯虫磷	15.07	236	194	5	236	166	15	$Y=1.34 \times 10^3 X - 4.85 \times 10^3$	0.9997	0.17	0.48

续表 1

序号	名称	保留 时间/min	定量离子			定性离子			线性回归方程	相关系数 (r^2)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
			母离子 m/z	子离子 m/z	轰击能 CE/V	母离子 m/z	子离子 m/z	轰击能 CE/V				
19	磷胺	15.35 17.32	127	109	10	127	95	10	$Y=1.10\times 10^3 X-1.29\times 10^4$	0.9945	1.26	4.21
20	二嗪磷	15.45	304	179	10	304	137	35	$Y=3.31\times 10^3 X-1.73\times 10^4$	0.9969	0.51	1.73
21	噁霉胺	15.57	198	118	35	198	182	18	$Y=5.11\times 10^3 X-7.84\times 10^4$	0.9997	0.11	0.37
22	氯唑磷	15.96	161	119	10	257	162	20	$Y=2.93\times 10^3 X-1.49\times 10^4$	0.9987	0.37	1.85
23	七氟菊酯	16.25	177	127	15	177	107	30	$Y=1.68\times 10^4 X-6.34\times 10^4$	0.9987	0.14	0.45
24	除线磷	17.40	279	223	20	279	205	25	$Y=4.64\times 10^3 X-2.42\times 10^4$	0.9965	0.26	0.84
25	乙草胺	17.69	146	130	20	146	131	20	$Y=3.21\times 10^3 X-6.74\times 10^4$	0.9996	0.24	0.81
26	甲基毒死蜱	17.69	286	241	25	286	208	10	$Y=1.10\times 10^3 X-1.25\times 10^3$	0.9992	0.15	0.47
27	乙炔菌核利	17.99	212	172	15	212	145	20	$Y=2.61\times 10^3 X-2.41\times 10^4$	0.9965	0.21	0.95
28	甲基对硫磷	18.03	263	109	15	263	246	5	$Y=2.32\times 10^3 X-2.43\times 10^4$	0.9941	1.02	2.97
29	甲基立枯磷	18.04	265	250	10	265	220	20	$Y=7.98\times 10^3 X-6.50\times 10^4$	0.9979	1.13	3.46
30	硅氟唑	18.14	121	75	15	121	101	15	$Y=2.97\times 10^3 X-9.57\times 10^3$	0.9986	0.28	0.84
31	甲草胺	18.14	188	160	10	188	130	40	$Y=5.06\times 10^3 X-4.51\times 10^4$	0.9965	0.43	1.36
32	甲霜灵	18.55	206	132	20	206	162	10	$Y=1.69\times 10^3 X-7.12\times 10^3$	0.9945	0.85	2.51
33	杀螟硫磷	19.44	260	125	15	260	151	20	$Y=2.86\times 10^3 X-8.01\times 10^3$	0.9967	0.34	1.45
34	异丙甲草胺	20.07	162	133	15	238	162	15	$Y=1.14\times 10^4 X-5.79\times 10^4$	0.9986	0.31	0.97
35	马拉硫磷	20.08	173	99	18	173	117	10	$Y=2.29\times 10^3 X-8.68\times 10^3$	0.9995	0.65	1.73
36	毒死蜱	20.33	314	258	15	314	286	10	$Y=2.85\times 10^3 X-1.84\times 10^4$	0.9991	0.19	0.56
内标	环氧七氯	20.45	353	263	15	353	282	15	-	-	-	-
37	倍硫磷	20.55	278	109	20	278	245	10	$Y=1.84\times 10^3 X-9.89\times 10^3$	0.9966	0.52	1.56
38	对硫磷	20.75	291	109	15	291	137	10	$Y=1.18\times 10^3 X-2.43\times 10^4$	0.9959	0.69	2.07
39	乙霉威	20.75	267	225	10	267	168	20	$Y=7.81\times 10^3 X-1.53\times 10^4$	0.9997	0.09	0.31
40	丁苯吗啉	20.81	128	70	10	303	128	10	$Y=2.09\times 10^3 X-6.93\times 10^3$	0.9978	0.42	1.59
41	三唑酮	20.99	208	127	15	208	181	10	$Y=1.89\times 10^3 X-1.37\times 10^4$	0.9974	0.25	0.80
42	水胺硫磷	20.99	230	230	5	230	212	5	$Y=3.31\times 10^3 X-2.16\times 10^4$	0.9973	0.21	0.66
43	溴硫磷	21.41	331	316	15	331	286	25	$Y=3.75\times 10^3 X-3.02\times 10^4$	0.9989	0.17	0.56
44	噁菌环胺	22.21	224	208	18	224	118	40	$Y=5.91\times 10^3 X-1.20\times 10^4$	0.9996	0.14	0.48
45	异硫磷	22.73	213	121	18	213	185	15	$Y=1.66\times 10^3 X-5.06\times 10^3$	0.9991	0.19	0.65
46	氟虫腈	22.79	367	213	30	367	178	40	$Y=1.16\times 10^3 X-8.82\times 10^3$	0.9965	0.39	1.36
47	毒虫畏	22.81	267	159	20	323	267	15	$Y=5.40\times 10^3 X-4.10\times 10^4$	0.9986	0.51	1.42
48	喹硫磷	23.01	146	118	10	298	156	10	$Y=3.25\times 10^3 X-2.11\times 10^4$	0.9972	0.54	1.56
49	稻丰散	23.07	274	121	10	274	125	18	$Y=7.94\times 10^3 X-8.97\times 10^4$	0.9968	0.33	1.05
50	腐霉利	23.28	283	96	10	283	255	10	$Y=2.17\times 10^3 X-3.68\times 10^4$	0.9982	0.41	1.32
51	三唑醇	23.33 23.80	168	168	5	168	70	10	$Y=2.06\times 10^3 X-2.32\times 10^4$	0.9976	0.47	1.49

续表 1

序号	名称	保留 时间/min	定量离子			定性离子			线性回归方程	相关系数 (r^2)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
			母离子 m/z	子离子 m/z	轰击能 CE/V	母离子 m/z	子离子 m/z	轰击能 CE/V				
52	杀扑磷	23.73	145	85	10	145	58	15	$Y=7.14\times 10^3 X-5.71\times 10^4$	0.9988	0.23	0.61
53	丙虫磷	24.15	220	140	10	220	125	25	$Y=4.75\times 10^3 X-1.15\times 10^4$	0.9978	0.45	1.39
54	多效唑	24.19	236	125	10	236	167	20	$Y=3.45\times 10^3 X-5.91\times 10^3$	0.9986	0.22	0.73
55	抑草磷	24.72	286	202	10	286	258	10	$Y=8.46\times 10^3 X-1.06\times 10^4$	0.9965	0.38	1.43
56	杀螨酯	25.02	175	111	10	175	175	5	$Y=2.61\times 10^3 X-9.47\times 10^4$	0.9956	0.31	1.32
57	克线磷	25.02	303	154	18	303	180	18	$Y=3.37\times 10^3 X-1.15\times 10^4$	0.9977	0.40	1.29
58	抑霉唑	25.15	215	173	5	215	159	5	$Y=2.66\times 10^3 X-1.36\times 10^4$	0.9955	0.35	1.42
59	丙硫磷	25.18	309	239	15	309	221	25	$Y=1.53\times 10^4 X-9.78\times 10^4$	0.9993	0.17	0.51
60	氟酰胺	25.24	173	145	15	281	173	15	$Y=4.56\times 10^3 X-2.27\times 10^4$	0.9985	0.21	0.73
61	腈菌唑	25.83	179	125	15	179	152	10	$Y=1.86\times 10^3 X-7.47\times 10^3$	0.9976	0.39	1.21
62	氟硅唑	25.92	233	165	15	233	152	10	$Y=1.07\times 10^3 X-1.27\times 10^4$	0.9978	0.41	1.52
63	噻嗪酮	25.92	249	193	10	249	106	25	$Y=1.77\times 10^3 X-9.98\times 10^3$	0.9964	0.18	0.61
64	亚胺菌	26.09	206	116	10	206	130	18	$Y=1.08\times 10^3 X-5.94\times 10^3$	0.9953	1.33	4.05
65	溴虫腈	26.36	247	247	5	247	200	25	$Y=8.62\times 10^3 X-4.92\times 10^4$	0.9975	0.21	0.66
66	环氟菌胺	26.44	91	91	5	91	65	5	$Y=1.71\times 10^3 X-5.18\times 10^3$	0.9972	0.38	1.33
67	稻瘟酰胺	26.58	189	125	15	189	154	15	$Y=2.15\times 10^3 X-8.45\times 10^3$	0.9981	0.41	1.39
68	丰索磷	26.94	293	141	15	293	265	10	$Y=1.28\times 10^3 X-7.92\times 10^3$	0.9974	0.31	0.99
69	乙环唑	26.99 27.11	245	173	15	245	191	10	$Y=5.18\times 10^3 X-1.48\times 10^4$	0.9978	0.49	1.48
70	乙硫磷	27.22	231	129	25	231	203	10	$Y=1.56\times 10^3 X-3.70\times 10^4$	0.9982	0.41	1.45
71	麦锈灵	27.47	231	203	15	231	94	15	$Y=2.12\times 10^3 X-9.86\times 10^3$	0.9981	0.21	0.57
72	硫丙磷	27.75	322	156	10	322	198	10	$Y=1.07\times 10^3 X-1.24\times 10^4$	0.9969	0.39	1.21
73	三唑磷	27.78	257	162	10	257	134	20	$Y=1.48\times 10^3 X-7.46\times 10^3$	0.9995	0.17	0.48
74	苯霜灵	27.96	206	132	18	206	162	10	$Y=1.58\times 10^3 X-1.04\times 10^4$	0.9989	0.15	0.55
75	三硫磷	28.07	342	157	10	342	143	30	$Y=2.52\times 10^3 X-3.20\times 10^4$	0.9978	0.28	0.99
76	敌瘟磷	28.13	173	109	10	310	173	15	$Y=4.40\times 10^3 X-3.16\times 10^4$	0.9995	0.22	0.65
77	苯腈磷	28.13	169	141	5	185	157	10	$Y=1.10\times 10^3 X-7.96\times 10^3$	0.9956	0.69	2.21
78	丙环唑	28.22 28.42	173	145	15	259	69	10	$Y=1.68\times 10^3 X-1.89\times 10^4$	0.9987	1.16	3.78
79	氟环唑	28.46 29.30	192	138	15	192	111	15	$Y=2.25\times 10^3 X-1.20\times 10^4$	0.9973	0.47	1.58
80	氟苯嘧啶醇	28.76	235	139	18	235	123	18	$Y=2.08\times 10^3 X-1.99\times 10^4$	0.9945	0.53	1.72
81	戊唑醇	28.87	250	125	15	250	153	10	$Y=3.01\times 10^3 X-4.96\times 10^3$	0.9962	0.31	1.26
82	敌菌丹	29.04	107	79	5	183	79	15	$Y=3.92\times 10^3 X-6.40\times 10^3$	0.9987	0.25	0.89
83	扑海因	29.76	314	245	10	314	271	10	$Y=1.58\times 10^3 X-2.84\times 10^4$	0.9983	0.31	1.37
84	亚胺硫磷	29.79	160	77	25	160	133	10	$Y=1.88\times 10^3 X-1.33\times 10^4$	0.9948	0.62	1.93
85	苯硫磷	29.91	157	77	20	157	110	15	$Y=2.15\times 10^4 X-8.87\times 10^4$	0.9976	0.27	0.91

续表 1

序号	名称	保留 时间/min	定量离子			定性离子			线性回归方程	相关系数 (r^2)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
			母离子 m/z	子离子 m/z	轰击能 CE/V	母离子 m/z	子离子 m/z	轰击能 CE/V				
86	联苯菊酯	30.02	181	165	18	181	166	10	$Y=2.54\times 10^3 X-4.79\times 10^3$	0.9989	0.31	0.97
87	甲氰菊酯	30.25	181	152	20	265	210	10	$Y=2.59\times 10^3 X-1.71\times 10^4$	0.9972	0.17	0.62
88	咪唑菌酮	30.26	238	237	10	238	103	10	$Y=3.17\times 10^3 X-1.31\times 10^4$	0.9989	0.18	0.61
89	吡螨胺	30.40	333	171	15	318	145	20	$Y=3.77\times 10^3 X-3.39\times 10^3$	0.9983	0.29	1.04
90	苯醚菊酯	30.64 30.84	183	153	15	183	168	15	$Y=2.57\times 10^3 X-2.45\times 10^4$	0.9993	0.34	1.21
91	伏杀硫磷	30.86	182	111	10	367	182	10	$Y=4.70\times 10^3 X-1.33\times 10^4$	0.9989	0.23	0.67
92	氯氟氰菊酯	31.47	181	152	20	181	127	30	$Y=2.85\times 10^3 X-5.17\times 10^3$	0.9967	0.38	1.19
93	氟丙菊酯	31.76	181	152	20	208	181	10	$Y=1.79\times 10^3 X-2.75\times 10^3$	0.9975	0.35	1.39
94	氯菊酯	32.54 32.72	183	168	10	183	128	20	$Y=4.72\times 10^3 X-1.02\times 10^4$	0.9946	0.89	2.83
95	蝇毒磷	32.72	362	109	15	362	226	15	$Y=2.01\times 10^3 X-7.78\times 10^3$	0.9987	0.15	0.65
96	哒螨灵	32.72	309	147	15	147	132	20	$Y=3.19\times 10^3 X-4.64\times 10^3$	0.9932	1.08	3.54
97	咪酰胺	32.77	180	138	15	308	70	15	$Y=1.79\times 10^3 X-2.87\times 10^3$	0.9952	1.38	4.78
98	氟氯氰菊酯	33.31 33.42 33.55 33.62	226	206	20	206	179	20	$Y=2.65\times 10^3 X-3.12\times 10^3$	0.9945	1.02	3.46
99	氯氰菊酯	33.72 33.88 33.96 34.02	163	127	5	181	152	20	$Y=1.03\times 10^4 X-2.10\times 10^4$	0.9969	0.22	0.65
100	醚菊酯	34.23	163	107	20	163	135	20	$Y=1.27\times 10^3 X-4.06\times 10^3$	0.9995	0.13	0.38
101	氟硅菊酯	34.42	286	258	20	179	151	30	$Y=2.56\times 10^3 X-3.18\times 10^3$	0.9981	0.29	0.95
102	丙炔氟草胺	35.08	354	326	10	354	265	10	$Y=1.05\times 10^3 X-3.09\times 10^3$	0.9978	0.51	1.66
103	氰戊菊酯	35.13 35.49	225	147	10	225	119	18	$Y=3.11\times 10^3 X-2.18\times 10^4$	0.9979	0.12	0.41
104	氟胺氰菊酯	35.35 35.49	250	250	5	250	200	18	$Y=1.21\times 10^3 X-2.85\times 10^3$	0.9984	1.13	3.71
105	苯醚甲环唑	35.92 36.07	323	265	15	323	202	35	$Y=1.96\times 10^3 X-4.08\times 10^3$	0.9945	0.67	1.78
106	溴氰菊酯	36.58	253	172	10	172	93	10	$Y=3.08\times 10^3 X-5.40\times 10^3$	0.9959	0.41	1.28
107	腈嘧菌酯	36.94	344	329	10	344	156	40	$Y=2.06\times 10^3 X+1.79\times 10^3$	0.9976	0.51	1.67
108	烯酰吗啉	37.20 37.95	301	165	10	301	139	18	$Y=2.01\times 10^3 X-1.12\times 10^3$	0.9982	0.25	0.70
109	恶唑菌酮	37.37	330	224	10	330	193	25	$Y=5.12\times 10^3 X-9.32\times 10^3$	0.9955	1.27	4.02

表 2 109 种农药的回收率及相对标准偏差($n=6$)
Table 2 Recoveries and relative standard deviations of 109 pesticides ($n=6$)

序号	农药	回收率(%)		RSD(%)		序号	农药	回收率(%)		RSD(%)	
		10; 20; 50($\mu\text{g}/\text{kg}$)	10; 20; 50($\mu\text{g}/\text{kg}$)	10; 20; 50($\mu\text{g}/\text{kg}$)	10; 20; 50($\mu\text{g}/\text{kg}$)			10; 20; 50($\mu\text{g}/\text{kg}$)	10; 20; 50($\mu\text{g}/\text{kg}$)		
1	敌敌畏	78.1; 92.4; 88.6	11.9; 6.4; 7.6	56	杀螨酯	86.5; 88.0; 91.4	11.3; 6.5; 9.2				
2	速灭磷	83.9; 75.8; 84.6	7.2; 9.4; 5.5	57	克线磷	70.3; 85.7; 84.9	8.4; 6.1; 11.5				
3	苯胺灵	85.3; 94.7; 90.1	4.2; 6.5; 10.5	58	抑霉唑	85.9; 75.9; 88.1	6.3; 10.5; 5.9				
4	异丙威	79.9; 84.1; 83.7	7.5; 5.7; 9.3	59	丙硫磷	78.2; 105.0; 82.5	7.9; 11.9; 5.6				
5	氟铃脲	68.8; 72.2; 78.6	8.1; 5.6; 6.2	60	氟酰胺	85.8; 86.9; 89.6	8.1; 6.8; 5.6				
6	灭线磷	79.1; 77.3; 95.6	7.2; 9.4; 5.1	61	腈菌唑	83.1; 95.7; 107.1	8.8; 7.0; 5.5				
7	氯苯胺灵	72.8; 89.2; 88.9	9.2; 8.4; 7.7	62	氟硅唑	87.6; 84.9; 92.5	9.2; 6.0; 5.6				
8	久效磷	72.5; 86.8; 74.1	11.6; 8.5; 7.9	63	噻嗪酮	80.2; 85.1; 106.9	8.6; 7.2; 13.1				
9	硫线磷	89.9; 80.2; 84.9	9.9; 6.3; 4.8	64	亚胺菌	87.0; 89.9; 91.5	8.9; 7.5; 13.4				
10	甲拌磷	74.5; 70.1; 86.3	8.1; 10.1; 4.6	65	溴虫腈	74.3; 76.5; 84.8	4.0; 7.5; 5.4				
11	甲基乙拌磷	72.5; 79.6; 82.3	5.9; 4.5; 9.3	66	环氟菌胺	69.2; 83.6; 75.4	12.9; 6.6; 4.8				
12	异噁草酮	81.6; 89.2; 105.7	9.9; 6.3; 5.9	67	稻瘟酰胺	79.5; 82.4; 84.9	8.7; 4.6; 9.7				
13	五氯硝基苯	92.8; 103.7; 89.2	9.7; 6.2; 5.4	68	丰索磷	70.6; 78.8; 80.9	11.3; 7.6; 5.4				
14	莠去津	82.3; 84.6; 88.4	7.4; 5.8; 5.6	69	乙环唑	79.9; 84.5; 83.1	9.1; 6.7; 11.1				
15	特丁硫磷	79.4; 82.3; 81.7	5.9; 7.8; 6.1	70	乙硫磷	77.9; 89.1; 93.3	8.5; 7.8; 14.2				
16	杀螟腈	75.9; 84.1; 85.7	8.7; 7.2; 4.4	71	麦锈灵	81.4; 83.5; 95.7	6.7; 6.5; 11.6				
17	地虫硫磷	86.5; 84.2; 89.8	7.5; 6.1; 5.4	72	硫丙磷	75.5; 84.4; 83.2	9.2; 6.6; 5.7				
18	烯虫磷	85.2; 94.3; 90.5	7.5; 4.7; 5.3	73	三唑磷	81.7; 104.9; 93.5	12.2; 6.2; 5.2				
19	磷胺	69.3; 72.5; 74.1	11.5; 9.9; 8.9	74	苯霜灵	80.2; 89.8; 93.2	6.9; 6.3; 12.6				
20	二嗪磷	74.5; 77.9; 81.1	8.3; 5.6; 6.0	75	三硫磷	74.2; 87.5; 89.4	7.2; 9.0; 4.8				
21	啞霉胺	86.5; 104.3; 89.2	8.1; 5.1; 4.7	76	敌瘟磷	87.1; 88.9; 93.6	5.2; 13.5; 3.3				
22	氯唑磷	72.1; 78.4; 80.2	6.7; 4.9; 3.5	77	苯腈磷	92.1; 87.6; 83.7	8.9; 7.2; 10.3				
23	七氟菊酯	75.4; 84.7; 86.9	4.9; 6.5; 8.6	78	丙环唑	72.7; 85.8; 97.3	9.3; 7.6; 4.9				
24	除线磷	75.6; 84.2; 93.3	7.9; 6.8; 10.4	79	氟环唑	73.2; 85.5; 91.6	9.3; 7.2; 5.0				
25	乙草胺	79.4; 85.7; 97.9	10.3; 6.2; 9.2	80	氟苯嘧啶醇	82.5; 79.4; 89.1	12.5; 8.4; 7.5				
26	甲基毒死蜱	71.5; 69.3; 88.2	11.7; 7.2; 8.4	81	戊唑醇	96.3; 85.9; 102.2	8.6; 7.1; 4.8				
27	乙烯菌核利	81.8; 88.5; 91.2	7.5; 4.9; 5.3	82	敌菌丹	73.5; 81.7; 85.6	9.7; 10.8; 6.4				
28	甲基对硫磷	73.5; 77.6; 78.9	10.1; 8.3; 5.5	83	扑海因	90.8; 85.9; 87.1	6.8; 4.5; 9.7				
29	甲基立枯磷	72.9; 95.3; 86.8	13.1; 7.4; 5.3	84	亚胺硫磷	84.5; 77.7; 86.0	7.6; 6.9; 4.9				
30	硅氟唑	82.1; 85.6; 107.7	11.3; 7.8; 5.4	85	苯硫磷	70.2; 79.7; 84.9	10.2; 8.4; 7.2				
31	甲草胺	77.4; 86.5; 88.9	9.8; 8.5; 5.7	86	联苯菊酯	84.5; 82.9; 96.7	3.8; 6.0; 4.4				
32	甲霜灵	70.5; 76.8; 88.9	8.6; 11.2; 5.4	87	甲氰菊酯	86.2; 84.9; 105.7	6.5; 5.1; 10.0				
33	杀螟硫磷	78.8; 83.5; 84.7	7.2; 6.4; 13.3	88	咪唑菌酮	76.7; 89.4; 95.1	7.7; 4.7; 5.2				
34	异丙甲草胺	73.2; 84.5; 85.7	7.4; 9.5; 5.6	89	吡螨胺	82.2; 86.9; 94.3	7.4; 5.8; 13.8				
35	马拉硫磷	72.4; 78.6; 105.3	13.9; 6.8; 9.2	90	苯醚菊酯	88.0; 91.4; 89.8	7.8; 4.9; 5.7				

续表 2

序号	农药	回收率(%)		RSD(%)		序号	农药	回收率(%)		RSD(%)	
		10; 20; 50($\mu\text{g}/\text{kg}$)	10; 20; 50($\mu\text{g}/\text{kg}$)	10; 20; 50($\mu\text{g}/\text{kg}$)	10; 20; 50($\mu\text{g}/\text{kg}$)			10; 20; 50($\mu\text{g}/\text{kg}$)	10; 20; 50($\mu\text{g}/\text{kg}$)		
36	毒死蜱	75.6; 87.3; 112.8	14.5; 6.8; 9.2	91	伏杀硫磷	82.4; 96.3; 85.5	8.5; 5.5; 4.8				
37	倍硫磷	70.5; 82.4; 95.7	6.5; 12.2; 5.8	92	氯氟氰菊酯	76.5; 83.4; 95.1	13.3; 8.0; 9.5				
38	对硫磷	70.2; 77.8; 84.9	8.8; 6.3; 5.9	93	氟丙菊酯	82.6; 83.8; 95.7	7.8; 5.6; 9.8				
39	乙霉威	75.2; 99.6; 84.3	7.8; 6.4; 10.3	94	氯菊酯	75.4; 81.9; 104.2	12.5; 5.7; 7.8				
40	丁苯吗啉	85.3; 87.7; 95.6	7.5; 6.2; 12.1	95	蝇毒磷	75.6; 77.8; 86.3	7.2; 5.2; 9.1				
41	三唑酮	83.1; 94.7; 86.1	7.9; 6.3; 5.4	96	哒螨灵	82.5; 88.2; 93.3	6.8; 4.8; 9.0				
42	水胺硫磷	80.1; 83.5; 86.7	8.5; 6.6; 3.9	97	咪酰胺	68.3; 79.7; 76.1	12.6; 8.6; 5.2				
43	溴硫磷	76.8; 78.4; 92.5	9.3; 6.9; 5.2	98	氟氯氰菊酯	73.7; 89.3; 93.1	11.8; 7.2; 8.0				
44	啮菌环胺	84.5; 98.5; 85.7	10.9; 7.1; 6.1	99	氟氰菊酯	89.3; 94.1; 97.6	10.0; 9.3; 7.1				
45	异硫磷	76.8; 83.7; 85.1	9.1; 7.9; 4.8	100	醚菊酯	81.6; 87.1; 92.8	8.0; 5.0; 4.1				
46	氟虫腈	72.8; 78.6; 94.5	7.7; 6.7; 5.7	101	氟硅菊酯	91.4; 96.1; 85.6	7.3; 4.2; 8.5				
47	毒虫畏	77.5; 79.2; 83.4	10.1; 8.2; 7.6	102	丙炔氟草胺	83.6; 87.0; 95.1	9.3; 5.6; 6.2				
48	啶硫磷	71.4; 73.5; 75.2	10.6; 8.5; 7.7	103	氟戊菊酯	79.5; 91.3; 84.8	8.8; 6.1; 12.1				
49	稻丰散	78.9; 82.1; 84.1	9.5; 8.6; 5.7	104	氟胺氰菊酯	72.3; 75.6; 87.5	9.3; 8.1; 5.2				
50	腐霉利	80.4; 85.9; 87.9	7.0; 6.7; 5.4	105	苯醚甲环唑	69.1; 73.8; 76.4	11.6; 9.2; 10.2				
51	三唑醇	76.5; 78.9; 83.6	8.0; 7.9; 5.9	106	溴氰菊酯	83.0; 84.9; 83.6	8.7; 8.2; 7.5				
52	杀扑磷	77.9; 83.4; 82.9	8.9; 6.7; 5.3	107	腈啮菌酯	71.6; 77.1; 83.8	13.4; 6.5; 8.1				
53	丙虫磷	76.9; 82.1; 83.4	8.3; 7.2; 6.0	108	烯酰吗啉	70.6; 78.9; 85.5	9.3; 5.6; 7.9				
54	多效唑	80.2; 83.5; 84.1	9.7; 5.8; 6.4	109	恶唑菌酮	77.6; 90.3; 82.1	9.3; 5.6; 6.2				
55	抑草磷	81.5; 84.7; 86.9	7.9; 6.3; 4.9								

4 结论

本研究通过优化快速溶剂萃取条件、凝胶渗透色谱净化条件,建立了同时分析猪肉中多农药残留的检测分析方法,在 44 min 内即可完成猪肉中 109 种农药的同时检测。该方法简化了实验步骤,克服了传统方法操作繁琐、提取和净化时间长的缺点。109 种农药在 10~500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的浓度范围内线性关系良好。方法的检出限为 0.09~1.57 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限为 0.31~4.78 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。采用该方法对猪肉样品进行加标回收率实验,回收率在 68.3%~112.8%之间,相对标准偏差小于 14.2%,表明该方法准确可靠、灵敏度高,适用于猪肉中多农药残留的同时检测。

参考文献

- [1] 侯建波, 谢文, 陈笑梅, 等. 液相色谱-串联质谱-同位素稀释法同时测定猪肉中 54 种药物残留[J]. 质谱学报, 2012, 33(1): 42-54.
Hou JB, Xie W, Chen XM, *et al.* Simultaneous determination of 54 drugs residues in pork by high performance liquid chromatography-tandem mass

spectrometry and isotopes dilution technique[J]. J Chin Mass Spectr Soc, 2012, 33(1): 42-54.

- [2] 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]. 分析试验室, 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.
- [3] 吴刚, 赵珊红, 俞春燕, 等. 加速溶剂萃取-GPC 气相色谱($\mu\text{-ECD}$)快速分析动物源性食品中多种电负性农药残留量[J]. 中国食品学报, 2009, 9(2): 162-170.
Wu G, Zhao SH, Yu CY, *et al.* Development of a rapid multi-residues analysis for electronegative pesticides in the animal origin foods by ASE-GPC-GC with $\mu\text{-ECD}$ [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2009, 9(2): 162-170.
- [4] 郑锋, 庞国芳, 李岩, 等. 凝胶渗透色谱净化气相色谱-质谱法检测河豚鱼、鳗鱼和对虾中 191 种农药残留[J]. 色谱, 2009, 27(5): 700-710.
Zheng F, Pang GF, Li Y, *et al.* Determination of pesticide residues in fugu, eel and prawn using gas chromatography-mass spectrometry with gel permeation chromatographic clean-up [J]. Chin J Chromatogr, 2009, 27(5):

- 700-710.
- [5] 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[S].
GB/T 5009.162-2008 Determination of organochlorine pesticide and pyrethroid pesticide multiresidues in animal original foods [S].
- [6] 王云凤, 常春艳, 陈其勇, 等. 凝胶渗透色谱和气相色谱-质谱法测定动物食品中27种有机氯和15种拟除虫菊酯类农药残留量[J]. 分析测试学报, 2007, 26(z1): 253-255.
Wang YF, Chang CY, Chen QY, *et al.* Determination of 27 organochlorine and 15 pyrethroid pesticide residues in animal food by gel permeation chromatography with solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. J Instrum Anal, 2007, 26(z1): 253-255.
- [7] 杜娟, 吕冰, 朱盼, 等. 凝胶渗透色谱-固相萃取联合净化气相色谱-质谱联用法测定动物性食品中30种有机氯农药的残留量[J]. 色谱, 2013, 31(8): 739-746.
Du J, Lv B, Zhu P, *et al.* Determination of 30 organochlorine pesticides in animal-originated food products using combined purification by gel permeation chromatography and solid-phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2013, 31(8): 739-746.
- [8] Drako G, Akoto O, Oppong C. Persistent organochlorine pesticide residues in fish, sediments and water from lake Bosomtwi, Ghana[J]. J Chemosphere, 2008, 72(1): 21-24.
- [9] Ledoux M. Analytical methods applied to the determination of pesticide residues in foods of animal origin. A review of the past two decades[J]. J Chromatogr A, 2011, 1218(8): 1021-1036.
- [10] 朱晓华, 王凯, 高钰一, 等. 加速溶剂萃取-气相色谱-串联质谱法测定罗非鱼中拟除虫菊酯类农药残留量[J]. 理化检验(化学分册), 2013, 49(1): 39-43.
Zhu XH, Wang K, Gao YY, *et al.* GC-MS/MS Determination of residual amount of pyrethroid pesticides in tilapia with accelerated solvent extraction [J]. Part B: Chem Anal, 2013, 49(1): 39-43.
- [11] 苏建峰. 猪肉中63种有机磷农药的气相色谱筛选与气质联用确证方法[J]. 分析测试学报, 2008, 27(12): 1298-1302.
Su JF. Determination of 63 organophosphorus pesticides residues in pork by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2008, 27(12): 1298-1302.
- [12] 黄武, 章晶晶, 刘辉, 等. 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[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(2): 746-754.
Huang W, Zhang JJ, Liu H, *et al.* Rapid determination of pesticide residues in aquatic products by QuEChERS and on-line gel permeation chromatography-gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(2): 746-754.
- [13] 王耀, 胡浩光, 谢翠美, 等. 加速溶剂萃取-凝胶渗透色谱净化-气相色谱测定咸鱼中的敌敌畏[J]. 食品科学, 2010, 31(14): 268-271.
Wang Y, Hu HG, Xie CM, *et al.* Determination of dichlorvos residue in dried salted Fish by accelerated solvent extraction-gel permeation chromatography purification followed by gas chromatography [J]. Food Sci, 2010, 31(14): 268-271.
- [14] 吴刚, 鲍晓霞, 王华雄, 等. 加速溶剂萃取-凝胶渗透色谱净化-气相色谱快速分析动物源性食品中残留的多种有机磷农药[J]. 色谱, 2008, 26(5): 577-582.
Wu G, Bao XX, Wang HX, *et al.* A rapid multi residual analysis for organophosphorus pesticides in the products of animal origin using gas chromatography coupled with accelerated solvent extraction and gel permeation chromatographic purification [J]. Chin J Chromatogr, 2008, 26(5): 577-582.
- [15] 夏鸣, 蒋施, 徐宜宏. GC-MS/MS 同时检测圆葱、辣根中122种农药残留[J]. 食品工业科技, 2013, 34(6): 94-99.
Xia M, Jiang S, Xu YH. Simultaneous determination method of 122 pesticides residues in onion and horseradish by gas chromatography triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. Sci Technol Food Ind, 2013, 34(6): 94-99.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



徐豪, 工程师, 主要研究方向为食品中农药残留分析。
E-mail: xuhao678@126.com