

GPC-GC-MS/MS 法测定大豆油中农药残留含量

摘要：建立了在线凝胶色谱串联三重四极杆气质联用仪 GPC-GC-MS/MS 测定大豆油中农药残留含量的分析方法。在 1~50 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，各农药的相关系数均在 0.998 以上。对 10 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液连续 5 针进样，峰面积的 RSD%均小于 5.0%。在 0.05 mg/kg 加标浓度下，大部分农药的加标回收率在 70.0~120.0%之间，完全满足日常检测对大豆油中农药残留分析的要求。

关键词：GPC-GC-MS/MS 大豆油 农药残留

大豆油是世界上产量最多的油脂，它含有丰富的亚油酸、卵磷脂和多种维生素，是一种营养价值很高的优良食用油。由于大豆在种植过程中经常喷洒农药，致使大豆及其制品大豆油中存在农药残留。

食品安全国家标准《GB2763-2012食品中农药最大残留限量》、国际食品法典委员会标准（CAC）和日本肯定列表制度等法规均对大豆油中农药最大残留限量进行了规定。国家标准《GB2763-2012食品中农药最大残留限量》中规定在大豆油料及制品中毒死蜱、对硫磷最大残留限量为0.1 mg/kg，氟乐灵、甲拌磷等农药最大残留限量为0.05 mg/kg。目前国际最严格的限量标准日本肯定列表对大豆油中农药的限量一般规定至0.01 mg/kg。

大豆油中因含有大量的油脂等成分，在分析时，需要复杂的净化过程。本文采用在线凝胶色谱对大豆油样品进行净化，有效地简化样品前处理过程。同时结合GC-MS/MS技术的MRM采集方式，减少基质干扰对农药的测定，同时也降低了检出限，为大豆油中农药残留检测提供了一种简单、快速、可靠的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津在线凝胶色谱串联三重四极杆气质联用仪（GPC-GC-MS/MS）

1.2 分析条件

GPC 条件：

色谱柱：Shodex CLNpak EV-200（2.1mm×150mm）

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

GC-MS/MS 条件：

色谱柱：惰性石英管：5m×0.53mm

预柱：Rtx-5 MS，5m×0.25mm×0.25μm

分析柱：Rtx-5 MS，25m×0.25mm×0.25μm

柱温程序：82℃(5 min)_8℃/min_300℃(7.75 min)

PTV 进样口温度程序：120℃(5min)_100℃/min_250℃(33.7min)

进样口压力程序：120kPa(0min)_100kPa/min_180kPa(4.4min)_(-49.8 kPa/min)_120kPa
(33.8 min)

隔垫吹扫程序：5.0mL/min_(-10mL/min)_0 mL/min(6min)_10mL/min_5mL/min(5min)

不分流进样时间：7 min；

溶剂切割时间：9.7 min

接口温度：300℃；离子源温度：200℃

采集方式：MRM，采集条件见表 1

1.3 样品制备

样品前处理见图1所示。

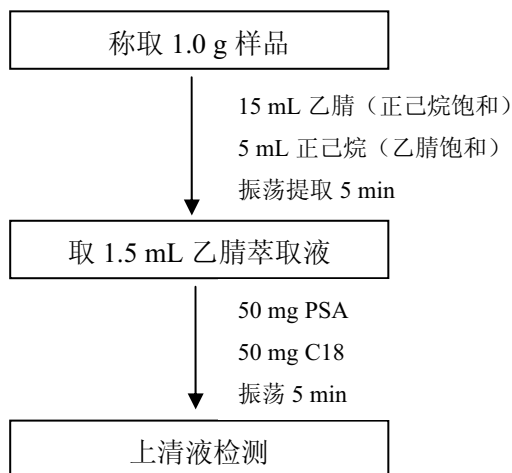


图 1. 样品前处理流程图

表 1. 农药组分保留时间及 MRM 参数

No.	保留时间	农药中英文名	CAS	定量离子（CE）	定性离子（CE）
1	11.075	敌敌畏（Dichlorvos）	62-73-7	185>93（14）	185>109（14）

2	17.750	氟乐灵 (Trifluralin)	1582-09-8	306>264 (8)	306>206 (14)
3	18.167	甲拌磷(Phorate)	298-02-2	260>75 (8)	260>231 (4)
4	18.250	α -666 (Alpha-HCH)	319-84-6	219>183 (8)	219>145 (18)
5	19.000	β -666 (Beta-HCH)	319-85-7	219>183 (8)	219>147 (20)
6	19.200	γ -666 (Gamma-HCH)	58-89-9	219>183 (8)	219>147 (20)
7	19.617	百菌清 (Chlorothalonil)	1897-45-6	266>231 (14)	266>168 (22)
8	20.008	δ -666 (Delta-HCH)	319-86-8	219>183 (10)	219>145 (22)
9	20.217	抗蚜威 (Pirimicarb)	23103-98-2	238>166 (12)	238>96 (28)
10	20.775	甲基毒死蜱 (Chlorpyrifos-methyl)	5598-13-0	286>93 (22)	286>271 (14)
11	20.842	噻草酮 (Metribuzin)	21087-64-9	198>153 (8)	198>110 (10)
12	20.967	甲基对硫磷 (Methyl parathion)	298-00-0	263>109 (14)	263>136 (8)
13	21.142	七氯 (Heptachlor)	76-44-8	272>237 (20)	272>117 (32)
14	21.633	杀螟硫磷 (Fenitrothion)	122-14-5	277>260 (6)	277>109 (14)
15	21.900	马拉硫磷 (Malathion)	121-75-5	173>127 (6)	173>99 (14)
16	22.033	毒死蜱 (Chlorpyrifos)	2921-88-2	314>258 (14)	314>286 (8)
17	22.083	艾氏剂 (Aldrin)	309-00-2	277>206 (15)	277>241 (15)
18	22.258	对硫磷 (Parathion)	56-38-2	291>109 (14)	291>137 (6)
19	22.342	三唑酮(Triadimefon)	43121-43-3	208>181 (10)	208>127 (14)
20	22.892	二甲戊乐灵(Pendimethalin)	40487-42-1	252>162 (10)	252>191 (8)
21	23.117	环氧七氯 (Heptachlor-exoepoxide)	1024-57-3	353>263 (14)	353>282 (12)
22	23.700	杀扑磷 (Methidathion)	950-37-8	145>85 (8)	145>58 (14)
23	23.725	反-氯丹 (Trans-Chlordane)	5103-74-2	373>337 (10)	373>143 (26)
24	24.058	顺-氯丹 (Cis-Chlordane)	5103-71-9	373>266 (22)	373>337 (6)
25	24.642	p,p'-DDE	72-55-9	246>176 (28)	246>211 (22)
26	24.758	狄氏剂 (Dieldrin)	60-57-1	277>206 (15)	277>241 (15)
27	25.292	异狄氏剂 (Endrin)	72-20-8	263>191 (30)	263>193 (28)
28	25.717	p,p'-DDD	72-54 - 8	235>165 (24)	235>199 (14)

29	25.757	-硫丹 (Beta-Endosulfan)	33213-65-9	339>160 (18)	339>267 (4)
30	25.950	异狄氏醛 (Endrin aldehydel)	7421-93-4	281>209 (30)	281>246 (20)
31	26.542	硫丹硫酸酯 (Endosulfan sulfate)	1031-07-8	387>289 (10)	387>253 (16)
32	26.650	p,p'-DDT	50-29-3	235>165 (22)	235>199 (14)
33	27.725	异狄氏酮 (Endrin ketone)	53494-70-5	317>101 (20)	317>147 (15)
34	28.042	甲氧滴滴涕 (Methoxychlor)	72-43-5	227>169 (24)	227>212 (14)
35	28.083	甲氰菊酯 (Fenpropathrin)	39515-41-8	265>210 (12)	265>172 (14)
36	28.900	氯氟氰菊酯-1 (Cyhalothrin-1)	68085-85-8	197>161 (8)	197>141 (12)
37	29.142	氯氟氰菊酯-2 (Cyhalothrin-2)	68085-85-8	197>161 (8)	197>141 (12)
38	30.442	吡蚜灵 (Pyridaben)	96489-71-3	147>117 (22)	147>132 (14)
39	31.367	氯氰菊酯-1 (Cypermethrin-1)	52315-07-8	181>152 (22)	181>127 (22)
40	31.508	氯氰菊酯-2 (Cypermethrin-2)	52315-07-8	181>152 (22)	181>127 (22)
41	31.575	氯氰菊酯-3 (Cypermethrin-3)	52315-07-8	181>152 (22)	181>127 (22)
42	31.633	氯氰菊酯-4 (Cypermethrin-4)	52315-07-8	181>152 (22)	181>127 (22)
43	32.550	丙炔氟草胺 (Flumioxazin)	103361-09-7	354>326 (8)	354>176 (20)
44	32.575	氰戊菊酯-1 (Fenvalerate-1)	51630-58-1	419>225 (6)	419>167 (12)
45	32.850	氰戊菊酯-2 (Fenvalerate-2)	51630-58-1	419>225 (6)	419>167 (12)
46	33.225	苯醚甲环唑-1 (Difenoconazole-1)	119446-68-3	323>265 (14)	323>202 (28)
47	33.325	苯醚甲环唑-2 (Difenoconazole-2)	119446-68-3	323>265 (14)	323>202 (28)
48	33.375	溴氰菊酯-1 (Deltamethrin-1)	52918-63-5	253>93 (18)	253>172 (4)
49	33.683	溴氰菊酯-2 (Deltamethrin-2)	52918-63-5	253>93 (20)	253>172 (8)

2 结果

2.1 标准样品谱图

标准样品的 MRM 图如图 2 所示。

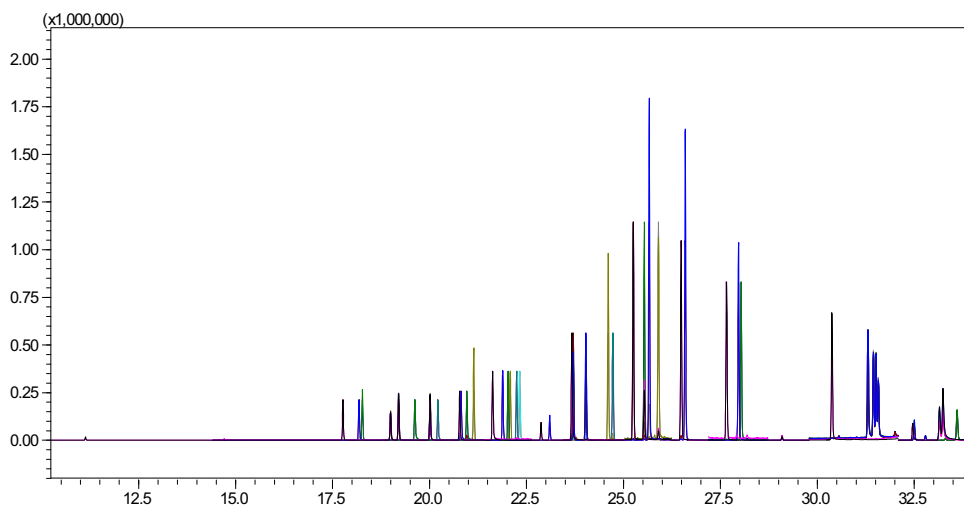


图 2 标准样品的 MRM 图 (50 µg/L)

2.2 标准曲线及重现性

使用丙酮/环己烷 (3/7, V/V) 配制农药混合标准系列, 浓度分别为 1、5、10、20、50µg/L。各农药的标准曲线相关系数均在 0.998 以上 (表 2)。因篇幅所限, 部分农药标准曲线如图 3 所示。峰面积的重现性以 10 ug/L 的标准样品连续进样 5 次, 计算其相对标准偏差 (RSD)。以 1 µg/L 标样为基础, 以 3 倍信噪比计算各农药组分最低检出限, 结果见表 2。

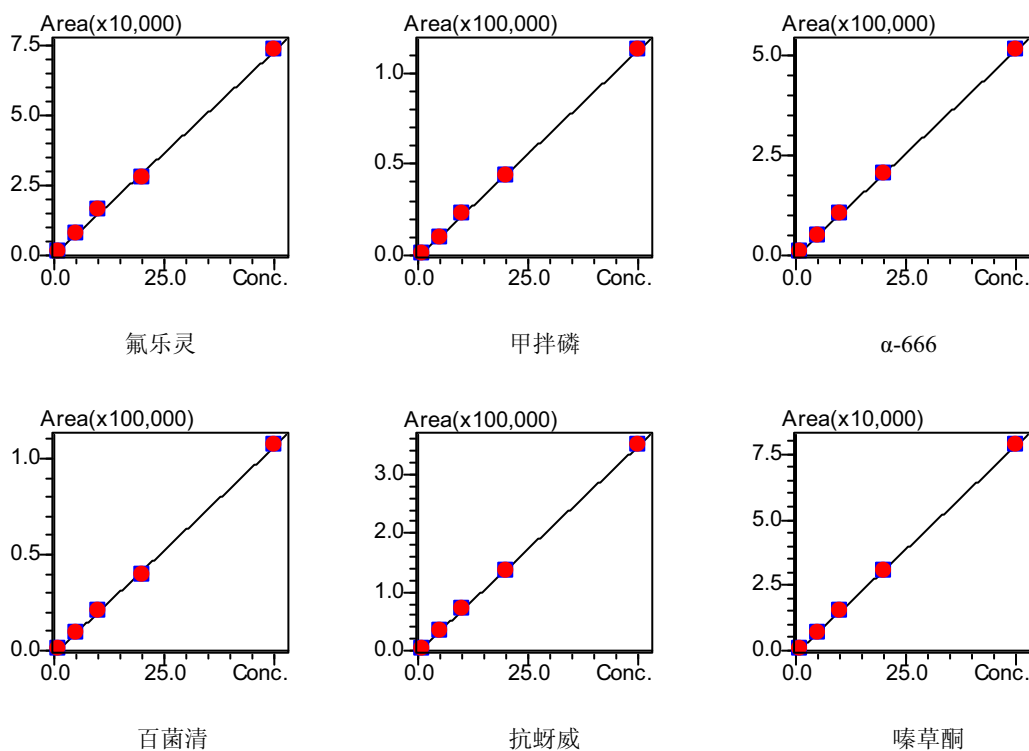


图 3.6 种农药的标准曲线

表 2 各物质标准曲线相关系数、峰面积 RSD% (n=5) 及最低检出限

No.	化合物名称	相关系数	RSD %	检出限 (µg/kg)
1	敌敌畏	0.9990	4.74	1.07
2	氟乐灵	0.9991	3.98	0.35
3	甲拌磷	0.9999	1.67	0.36
4	α-666	0.9999	2.77	0.04
5	β-666	0.9998	2.11	0.15
6	γ-666	0.9998	3.69	0.07
7	百菌清	0.9997	2.90	0.69
8	δ-666	0.9999	2.38	0.15
9	抗蚜威	0.9997	3.77	0.19
10	甲基毒死蜱	0.9999	2.69	0.22
11	噻草酮	0.9999	3.50	1.10
12	甲基对硫磷	0.9991	2.42	0.94
13	七氯	0.9999	2.49	0.04
14	杀螟硫磷	0.9993	2.56	0.92
15	马拉硫磷	0.9995	1.74	0.12
16	毒死蜱	0.9999	2.24	0.25
17	艾氏剂	0.9998	2.64	0.31
18	对硫磷	0.998	2.58	0.67
19	三唑酮	0.9997	1.89	0.86
20	二甲戊乐灵	0.9993	3.04	0.37
21	环氧七氯	0.9999	2.25	0.14
22	杀扑磷	0.9998	2.50	0.07
23	反-氯丹	0.9998	1.69	0.19
24	顺-氯丹	0.9999	1.26	0.07
25	p,p'-DDE	0.9999	2.07	0.02
26	狄氏剂	0.9999	2.03	0.45
27	异狄氏剂	0.9999	2.62	0.71
28	p,p'-DDD	0.9999	1.34	0.02
29	-硫丹	0.9999	2.23	0.85
30	异狄氏醛	0.9999	0.73	2.22
31	硫丹硫酸酯	0.9999	1.09	0.40
32	p,p'-DDT	0.9998	1.82	0.03
33	异狄氏酮	0.9999	2.38	0.24
34	甲氧滴滴涕	0.9998	2.41	0.07
35	甲氰菊酯	0.9996	3.29	0.90
36	氯氟氰菊酯	0.9992	4.85	1.26
37	哒螨灵	0.9997	2.41	0.46
38	氯氰菊酯	0.9992	2.10	2.74
39	丙炔氟草胺	0.998	3.12	2.01
40	氰戊菊酯	0.9993	2.48	0.28
41	苯醚甲环唑	0.9999	1.97	0.53
42	溴氰菊酯	0.998	1.84	0.62

2.3 回收率测试

在大豆油中加入农药混标,添加浓度为 0.05 mg/kg,平行处理 3 份,按照上述步骤进行前处理,测定各农药组分的浓度,计算回收率和相对标准偏差,结果见下表:

表 3 样品加标回收率

No.	化合物名称	回收率 (%)			平均值 (%)	RSD (%)
		1	2	3		
1	敌敌畏	103.10	104.29	107.99	105.13	2.43
2	氟乐灵	82.69	90.50	94.16	89.12	6.57
3	甲拌磷	94.31	96.24	98.72	96.43	2.29
4	α -666	92.45	94.46	96.01	94.31	1.89
5	β -666	95.27	98.83	101.00	98.36	2.94
6	γ -666	93.10	97.98	98.58	96.55	3.11
7	百菌清	72.34	72.47	75.92	73.58	2.76
8	δ -666	95.23	98.02	99.56	97.60	2.25
9	抗蚜威	102.85	106.03	107.46	105.45	2.24
10	甲基毒死蜱	95.08	98.24	98.57	97.29	1.98
11	噻草酮	105.37	105.10	108.77	106.41	1.92
12	甲基对硫磷	103.43	109.24	111.79	108.16	3.96
13	七氯	74.44	70.24	71.98	72.22	2.92
14	杀螟硫磷	103.33	109.17	110.89	107.80	3.68
15	马拉硫磷	111.56	117.63	121.97	117.06	4.46
16	毒死蜱	92.81	95.83	94.33	94.33	1.60
17	艾氏剂	73.21	70.84	79.85	74.63	6.26
18	对硫磷	100.41	104.81	107.84	104.35	3.58
19	三唑酮	97.98	103.25	106.95	102.72	4.39
20	二甲戊乐灵	88.80	92.89	93.96	91.88	2.97
21	环氧七氯	87.46	89.22	90.86	89.18	1.90
22	杀扑磷	103.90	107.73	101.28	104.30	3.11
23	反-氯丹	72.64	75.66	75.97	74.76	2.46
24	顺-氯丹	78.14	79.66	80.87	79.56	1.72
25	p,p'-DDE	70.80	74.96	70.68	72.15	3.37
26	狄氏剂	80.69	83.41	80.82	81.64	1.88
27	异狄氏剂	80.17	83.08	83.22	82.16	2.09
28	p,p'-DDD	91.51	93.67	94.80	93.33	1.79
29	-硫丹	93.57	95.15	96.44	95.05	1.51
30	异狄氏醛	72.94	75.25	71.36	73.19	2.67
31	硫丹硫酸酯	98.76	101.88	104.31	101.65	2.73
32	p,p'-DDT	73.94	75.70	77.03	75.56	2.05
33	异狄氏酮	99.21	100.20	102.68	100.69	1.77
34	甲氧滴滴涕	96.67	98.46	100.79	98.64	2.10
35	甲氰菊酯	89.39	94.27	94.01	92.56	2.96
36	氯氟氰菊酯	90.39	96.69	105.32	97.47	7.69

37	哒螨灵	84.45	88.83	89.60	87.63	3.17
38	氯氰菊酯	92.59	98.88	101.16	97.55	4.55
39	丙炔氟草胺	100.74	101.69	109.91	104.11	4.84
40	氰戊菊酯	93.78	98.64	104.81	99.08	5.58
41	苯醚甲环唑	124.74	126.30	104.80	118.61	10.11
42	溴氰菊酯	83.83	89.92	97.01	90.25	7.31

3 结论

使用岛津在线凝胶色谱串联三重四极杆气质联用仪（GPC-GC-MS/MS）对大豆油中农药残留进行定性定量分析。该方法前处理操作简单，重复性好，灵敏度高，在 0.05mg/kg 的加标浓度下，大部分农药的回收率在 70.0%~120.0%之间，完全满足日常的农药残留痕量分析工作。实验表明，结合在线凝胶色谱和串联质谱的检测方法能够有效地简化样品前处理过程，同时消除基质干扰，提高分析的选择性和灵敏度。