

GPC-GC-MS 法检测花生仁中 14 种有机磷农药残留

黄月, 单平阳, 孟哲, 王磊* (唐山市食品药品检验中心, 河北唐山 063000)

摘要 [目的]建立一种适用花生仁中有机磷农药残留的测定方法。[方法]利用凝胶渗透色谱(GPC)对花生仁样品进行净化,采用气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术结合选择离子扫描模式(SIM)对样品中 14 种有机磷农药残留进行定性和定量分析。[结果]有机磷标准溶液在 0.1~10.0 $\mu\text{g/mL}$ 质量浓度时呈良好线性,相关系数(r)不低于 0.999,检出限为 0.01~0.05 mg/kg。添加水平为 1.0、2.0、4.0 mg/kg 时,平均回收率为 80.9%~98.4%,相对标准偏差(RSD)为 2.0%~6.7%($n=3$)。[结论]该方法操作简单、灵敏、准确,可用于花生仁中有机磷农药残留的检测。

关键词 花生仁;气相-质谱联用;凝胶渗透色谱;有机磷;农药残留

中图分类号 TS 207.5⁺3 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2018)24-0162-03

Determination of 14 Organophosphorus Pesticide Residues in Peanut Kernel by Gel Permeation Chromatography-Gas Chromatography-Mass Spectrometry

HUANG Yue, SHAN Ping-yang, MENG Zhe et al (Tangshan Food and Drug Inspection Center, Tangshan, Hebei 063000)

Abstract [Objective] The research aimed to establish a method for the determination of organophosphorus pesticide residues in peanuts. [Method] The peanut kernels were cleaned up by gel permeation chromatography (GPC), a total of 14 organophosphorus pesticide residues in the sample were qualitatively and quantitatively analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) combined with selective ion scanning (SIM). [Result] The good linearity in the range of 0.1-10.0 $\mu\text{g/mL}$, and all of the correlation coefficients were higher than 0.999. The detection limit was 0.01-0.05 mg/kg. The average recovery of OPPs at standard addition levels of 1.0, 2.0 and 4.0 mg/kg was 80.9%-98.4%, with relative standard deviation ranging from 2.0% to 6.7% ($n=3$). [Conclusion] The method is simple, sensitive and accurate, and can be used for the detection of organophosphorus pesticide residues in peanut kernels.

Key words Peanut kernel; Gas chromatography-mass spectrometry; Gel permeation chromatography; Organophosphorus; Pesticide residue

有机磷类农药(organophosphorus pesticides, OPPs)是当前使用最广泛的三类农药之一,具有高效、广谱等特点,被广泛应用于农业生产中,其杀虫作用机制是抑制昆虫胆碱酯酶的活性。有机磷农药的大量使用对人类、动物和环境造成了极大的危害。为此,世界各国投入大量资金、人力和物力,一方面加强无公害绿色农药的研制开发和应用;另一方面制定愈来愈严格的农药残留限量标准来控制食品的质量,使食品的安全性得到提高^[1-6]。因此加强对有机磷农药检测方法的研究,特别是快速、灵敏、准确和简便的检测方法,对保护生态环境和保障人类健康有着重要意义。

凝胶渗透色谱-气相色谱-质谱(GPC-GC-MS)是将凝胶渗透色谱和气相色谱-质谱联用的同步分析检测技术,不但具有抗基质干扰能力强、灵敏度高、分析速度快的优点,而且该检测方法采用了选择性离子监测(SIM)快速测定的模式,做到了真正快速 GC-MS 分析,拥有更宽的质量检测范围,简化了操作步骤,节约了试剂,检测结果准确可靠,避免了假阳性检测结果^[7-10]。笔者基于凝胶渗透色谱(GPC)对花生仁样品分离净化,采用气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术,建立了一种适用花生仁中有机磷农药残留的测定方法,为农药残留的安全评估提供依据。

1 材料与方

1.1 试材 花生仁,唐山润泽粮油食品有限公司提供;浓度均为 1.0 mg/mL 的 14 种有机磷混标,北京坛墨质检科技有限公司;正己烷、乙腈、乙酸乙酯、环己烷(均为色谱纯),优级

纯氯化钠, TEDIA 公司;氦气,纯度>99.99%。

1.2 仪器 Thermofisher ISQ 型气相色谱-质谱联用仪,美国 Finnigan 公司;TG-1701MS 弹性石英毛细管(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm) 色谱柱,美国 Thermo Scientific 公司;分析天平 FA1104N,北京北科恒信科学器材有限公司;漩涡混合器 HMS-350,天津恒奥科技发展有限公司;GPC 凝胶色谱仪,美国 J2 Science 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 标准溶液的配制。

1.3.1.1 单标储备液。配制 14 种有机磷单标储备液,其质量浓度均为 100.0 $\mu\text{g/mL}$,4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存备用。

1.3.1.2 混合标准系列溶液的制备。将标准储备液用正己烷稀释至浓度为 0.1、0.5、1.0、2.0、4.0、10.0 $\mu\text{g/mL}$ 的有机磷标准系列溶液,4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存备用。

1.3.2 样品前处理。准确称取 1 kg 花生仁样品,放入高速粉碎机中粉碎制成待测样,取 20 g 至 50 mL 的离心管中,加入 25 mL 乙腈,在 10 000 r/min 均质器高速匀浆 2 min,滤纸过滤至装有 5 g 氯化钠的 50 mL 比色管,漩涡混匀静置 20 min 待分层,吸取上清液 10 mL 至 GPC 进样瓶,40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴下氮吹浓缩至近干,用乙酸乙酯:环己烷(体积比 1:1)定容至 10.0 mL,涡旋混合 2 min,0.45 μm 滤膜过滤,滤液经凝胶渗透色谱装置净化,收集流出液,减压浓缩至 2.0 mL,进行 GC-MS 分析。

1.3.3 GC-MS 分析条件。

1.3.3.1 GC 条件。TG-1701MS 色谱柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm);进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$;柱温:初始温度 60 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 160 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 220 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,再以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 280 $^{\circ}\text{C}$,保

基金项目 唐山市科技计划项目(16120204A)。

作者简介 黄月(1987—),女,河北唐山人,工程师,硕士,从事功能食品检验技术研究。* 通讯作者,副研究员,博士,从事功能配料与食品添加剂研究。

收稿日期 2018-04-11

持 4 min;载气:氦气(纯度 $\geq 99.999\%$),流速 1.5 mL/min;进样量 1 μL ,不分流进样。

1.3.3.2 MS 条件。EI 源温度 230 $^{\circ}\text{C}$;电子能量 70 eV;传输线温度 280 $^{\circ}\text{C}$;选择性离子扫描模式(SIM);溶剂延迟 5 min。

2 结果与分析

2.1 定性分析 根据该试验所确定的分析条件,将质量浓度

均为 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 14 种混合标准溶液进样,以保留时间定性,GC-MS 总离子流图见图 1;OPP 具体的定性和定量离子见表 1。

从图 1 可以看出,14 种化合物能在 44 min 内有效地分开,峰型尖锐,对称性好,出峰附近都没干扰峰,各峰间隔适宜,是理想的色谱检测条件。

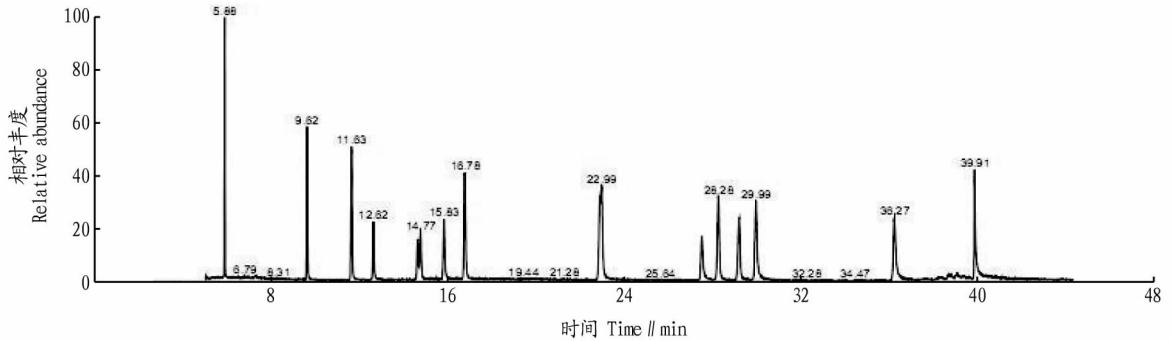


图 1 14 种标准品混合物质量浓度为 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 GC-MS 总离子

Fig.1 GC-MS total separation of 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ for 14 standard mixtures

表 1 SIM 模式下 14 种 OPP 的保留时间和特征离子

Table 1 Retention times and characteristic ions of 14 OPPs in SIM mode

序号 No.	组分名称 Component name	碰撞能 Collision energy//eV	保留时间 Retention time//min	定量离子 Quantitative ions	定性离子 Qualitative ions
1	甲胺磷	15	5.88	141	95
2	敌敌畏	20	9.82	185	93
3	乙酰甲胺磷	10	11.83	136	94
4	氧化乐果	14	12.82	156	110
5	甲拌磷	17	14.77	121	65
6	乐果	25	15.83	125	79
7	甲基毒死蜱	12	18.78	286	93
8	甲基对硫磷	10	22.99	263	109
9	杀螟硫磷	15	27.73	277	260
10	马拉硫磷	15	28.28	127	99
11	毒死蜱	20	29.10	197	169
12	对硫磷	10	29.99	109	81
13	水胺硫磷	22	36.27	136	108
14	三唑磷	20	39.91	161	134

2.2 线性关系与检出限 依次测定质量浓度为 0.1、0.5、1.0、2.0、4.0、10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 OPPs 混合标准溶液。以质量浓度为横坐标、峰面积为纵坐标进行线性拟合。以基线噪声($S =$

$3N$) 确定方法的检出限(LOD),结果见表 2。由表 2 可知,在 0.1~10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 质量浓度时各组分线性关系较好,相关系数(r)在 0.999 以上,LOD 为 0.01~0.05 mg/kg 。

表 2 OPPs 化合物的回归方程、相关系数及检出限

Table 2 Regression equation, correlation coefficient and detection limit of OPPs compounds

峰号 Peak number	组分名称 Component name	回归方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient(r)	LOD mg/kg
1	甲胺磷	$Y = 4.048 \times 10^7 X - 4.527 \times 10^6$	0.999 5	0.02
2	敌敌畏	$Y = 7.761 \times 10^7 X - 5.621 \times 10^6$	0.999 2	0.02
3	乙酰甲胺磷	$Y = 6.823 \times 10^7 X - 4.623 \times 10^6$	0.999 7	0.03
4	氧化乐果	$Y = 6.832 \times 10^7 X - 4.723 \times 10^6$	0.999 6	0.01
5	甲拌磷	$Y = 5.017 \times 10^7 X - 6.827 \times 10^6$	0.999 0	0.04
6	乐果	$Y = 4.241 \times 10^7 X - 7.923 \times 10^6$	0.999 2	0.02
7	甲基毒死蜱	$Y = 6.012 \times 10^7 X - 7.273 \times 10^6$	0.999 1	0.02
8	甲基对硫磷	$Y = 5.012 \times 10^7 X - 7.923 \times 10^6$	0.999 8	0.02
9	杀螟硫磷	$Y = 7.281 \times 10^7 X - 6.923 \times 10^6$	0.999 3	0.01
10	马拉硫磷	$Y = 4.612 \times 10^7 X - 3.712 \times 10^6$	0.999 5	0.02
11	毒死蜱	$Y = 7.251 \times 10^6 X - 2.932 \times 10^5$	0.999 3	0.05
12	对硫磷	$Y = 5.718 \times 10^7 X - 8.218 \times 10^6$	0.999 4	0.03
13	水胺硫磷	$Y = 4.916 \times 10^7 X - 5.812 \times 10^6$	0.999 1	0.02
14	三唑磷	$Y = 6.926 \times 10^6 X - 4.012 \times 10^5$	0.999 7	0.03

2.3 回收率与精密度 在 1.0 g 花生仁制备液中分别加入 OPPs 化合物混合标准溶液,使添加水平分别为 1.0、2.0、4.0 mg/kg,每个水平平行测定 3 次,结果见表 3。由表 3 可

知,平均回收率为 80.9%~98.4%,相对标准偏差(RSD)为 2.0%~6.7%,表明该方法重现性较好,准确可靠。

表 3 OPPs 化合物的加标回收率和 RSD

Table 3 Recovery rates and relative standard deviations of OPPs compounds

序号 No.	组分名称 Component name	1.0 mg/kg		2.0 mg/kg		4.0 mg/kg	
		回收率 Recovery rate	RSD	回收率 Recovery rate	RSD	回收率 Recovery rate	RSD
1	甲胺磷	81.5	3.3	92.3	3.7	96.6	4.8
2	敌敌畏	85.6	2.7	89.9	2.7	93.0	4.6
3	乙酰甲胺磷	83.2	3.9	91.5	4.0	95.2	4.1
4	氧化乐果	82.3	3.7	92.4	3.9	94.9	3.8
5	甲拌磷	81.1	4.1	86.2	3.4	89.7	2.0
6	乐果	82.2	3.3	93.7	5.8	94.2	5.9
7	甲基毒死蜱	83.2	6.7	91.3	2.6	98.4	2.3
8	甲基对硫磷	82.4	4.3	89.5	3.8	94.2	4.9
9	杀螟硫磷	80.9	3.7	86.5	4.5	97.4	4.2
10	马拉硫磷	83.5	3.7	90.5	2.6	93.2	4.7
11	毒死蜱	81.2	2.4	90.2	3.8	93.6	3.6
12	对硫磷	81.5	4.1	88.0	4.5	94.4	4.1
13	水胺硫磷	85.7	4.9	91.7	3.6	93.8	2.7
14	三唑磷	82.5	5.3	89.2	4.0	92.7	4.6

3 结论

(1)采用凝胶渗透色谱(GPC)净化系统,气相色谱-质谱(GC-MS)技术,建立了花生仁中 14 种 OPPs 化合物的检测分析方法。

(2)OPPs 化合物混合标准溶液在 0.1~10.0 mg/L 质量浓度时各组分线性关系较好,相关系数(r)在 0.999 以上;方法检出限为 0.01~0.05 mg/kg。

(3)添加水平为 1.0、2.0、4.0 mg/kg 时,平均回收率为 80.9%~98.4%,相对标准偏差(RSD)为 2.0%~6.7%。

(4)该方法具有样品前处理简单、快捷、去除杂质效果好、灵敏度高、方法重现性好等优点,可用于花生仁中 OPPs 化合物的检测。

参考文献

- [1] 中华人民共和国卫生部.水果和蔬菜中多种农药残留量的测定:GB/T 5009.218—2008[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.茶叶中 519 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱

法:GB/T 23204—2008[S].北京:中国标准出版社,2009.

- [3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,进出口动物源食品中有机磷农药残留量检测方法 气相色谱-质谱法:SN/T 0123—2010[S].北京:中国标准出版社,2010.
- [4] 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.
- [5] 卢大胜,熊丽蓓,温忆敏,等.QuEChERS 前处理方法联合 GPC-GC/MS 在测定蔬菜水果农药残留中的应用[J].质谱学报,2011,32(4):229-235.
- [6] 黄诚,郭梅.正交试验法选优黄瓜中拟除虫菊酯类农药检测的净化剂组合[J].中国食品卫生杂志,2012,24(5):438-440.
- [7] 康文靖.气相色谱仪在蔬菜有机磷农药残留检测中的应用[J].湖南农业科学,2010(1):76-78.
- [8] 王冬群,韩敏晖.9 种农药在气相色谱分离过程中的稳定性差异分析[J].浙江农业科学,2010(1):113-115.
- [9] FRENICH A G, BOLA ÑOS P P, VIDAL J L M. Multiresidue analysis of pesticides in animal liver by gas chromatography using triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. Journal of chromatography A, 2007, 1153(1/2):194-202.
- [10] 刘国平,黄诚,薛荣旋,等.凝胶渗透色谱净化系统与气相色谱-串联质谱法检测 5 种食品中 14 种有机磷和 7 种拟除虫菊酯类农药残留[J].中国食品卫生杂志,2014,26(4):366-372.

(上接第 131 页)

参考文献

- [1] 秦玉金,杨进,丁涛.扬州市近几年小麦白粉病重发原因及防控对策探析[J].上海农业科技,2017(3):111,113
- [2] 黄婷婷,陈永明,林付根,等.盐城市小麦白粉病发生特点与防治对策[J].大麦与谷类科学,2016,33(2):51-53.
- [3] 朱祥林,高定如,韩国华.小麦白粉病重发原因与醚菌酯及其复配剂的防治效果[C]//江苏省植物病理学会第十二次会员代表大会暨学术研讨会论文集.南京:江苏省植物病理学会,2013:51-53

- [4] 徐优良,张爱华,任寿美,等.2015 年泰兴市小麦白粉病重发原因与防控措施[J].上海农业科技,2017(2):122-123,133.
- [5] 徐东祥,王玉国,谢长春,等.2012 年阜宁县小麦白粉病重发原因及防治对策[J].现代农业科技,2013(7):138-139.
- [6] 江大艳,贾汪区.小麦白粉病重发原因及防治策略[J].农技植保,2016,33(6):108-109.
- [7] 吴佳文,朱先敏,田子华.2016 年江苏地区小麦白粉病发生特点及治理对策研究[J].现代农药,2018,17(1):5-7,18.
- [8] 徐东祥,王玉国,李东明,等.不同药剂防治小麦白粉病应用试验研究[J].农业开发与装备,2015(10):80-81.