

- 与检测,2013,49(9):74-77.
- [6] 王学立. 同步检测头孢类抗生素与链霉素胶体金免疫层析法的建立[D]. 合肥:安徽农业大学,2012.
- [7] 刘树信,霍冀川,李炜罡,等. 反相微乳法制备纳米颗粒研究进展[J]. 无机盐工业,2004,36(5):7-10.
- [8] XU Y, LI Q G. Multiple fluorescent labeling of silica nanoparticles with lanthanide chelates for highly sensitive time-resolved immunofluorometric assays [J]. *Clinical Chemistry*, 2007,53(8):1505-1510.
- [9] 郭艳宏,李飞,邹明强,等. 用于检测氯霉素类残留的荧光免疫检测试纸条的研制[J]. 化学试剂,2010,32(6):496-517.
- [10] 吴巧丽,叶春生. 胶体金免疫层析技术快速检测沙丁胺醇残留[J]. 现代食品科技,2012,28(11):1595-1599.
- [11] 宋佩,孟萌,Sergei A E,等. 荧光偏振免疫分析方法快速检测沙拉沙星残留[J]. 分析化学,2012,40(8):1247-1251.
- [12] 邵景东,李鲁宁,孙秀兰,等. 正丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸离子液体介导在呕吐毒素酶联免疫检测中的应用研究[J]. 食品工业科技,2010,31(6):324-326.
- [13] 王超,李志雄,林冠峰,等. 时间分辨免疫分析法定量测定莱克多巴胺[J]. 中国食品卫生杂志,2011,23(5):438-441.
- [14] 刘庆堂,王磊,职爱民,等. 碳二亚胺法制备阿莫西林人工抗原及其鉴定[J]. 河南农业科学,2012,41(3):142-145.

实验技术与方法

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

刘国平,黄诚,薛荣旋,周日东,卢丽明

(中山市疾病预防控制中心,广东 中山 528403)

摘要:目的 建立GPC与GC-MS/MS测定5种食品中14种有机磷和7种拟除虫菊酯类农药残留的方法,初步分析GPC净化技术及MS/MS分析技术在食品农药多残留分析的优势。方法 用GPC作为样品前处理方法,处理韭菜、大白菜、辣椒、猪肉、鱼肉五种食品,用GC-MS/MS检测并进行定性、定量分析。结果 GPC与GC-MS-MS检测食品中14种有机磷和7种拟除虫菊酯类农药方法的线性相关系数 $r > 0.995$,定量限为0.002~0.034 mg/kg,对韭菜、猪肉样品按0.05、0.10、0.20 mg/kg三组水平加标测试,方法精密密度RSD%为2.9~10.2%,回收率为78.6~108.3%。结论 本方法检测样品范围广、灵敏度高、定性可靠、定量准确,适合多种类食品中农药多残留分析。

关键词:凝胶渗透色谱净化系统;气相色谱-串联质谱法;农药残留;食品污染物;有机磷;拟除虫菊酯

中图分类号:R155.5;TS207.53 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2014)04-0366-07

DOI:10.13590/j.cjfh.2014.04.016

Determination of 14 organophosphorus pesticides and 7 pyrethroids pesticides in five kinds of food by GPC and GC-MS/MS

LIU Guo-ping, HUANG Cheng, XUE Rong-xuan, ZHOU Ri-dong, LU Li-ming

(Zhongshan Center for Disease Control and Prevention, Guangdong Zhongshan 528403, China)

Abstract: Objective To establish a method for determining 14 organophosphorus pesticides (OPs) and 7 pyrethroids pesticides (PPs) in 5 kinds of food by GPC and GC-MS/MS, and find the advantages of GPC and GC-MS/MS in analyzing pesticide residues in food. **Methods** Five kinds of food including leeks, Chinese cabbage, pepper, pork and fish were pretreated with GPC, and the samples were analyzed qualitatively and quantitatively by GC-MS/MS. **Results** The linear correlation coefficients of 14 OPs and 7 PP were above 0.995. The limit of quantification was in the range of 0.002-0.034 mg/kg. The relative standard deviation (RSD) was 2.9-10.2%, and the rates of recovery were 78.6-108.3% for leek and pork samples spiked with 0.05, 0.10 and 0.20 mg/kg of 14 OPs and 7 PP. **Conclusion** The method was widely used, highly sensitive, reliable, accurate, and suitable for analysis of pesticide residues in many kinds of food.

Key words: Gel permeation chromatography purification system; gas chromatography-tandem mass spectrometer; pesticide residue; food contaminant; organophosphorus pesticides; pyrethroids

目前,分析食品中农残的国标方法主要以气相色谱、气质联用方法^[1-6]为主,这些方法根据不同种类农药的性质而选择不同检测器,仪器配置多、操作麻烦、耗费时间;气相色谱-色谱技术(GC-MS)的选择离子方法因丢失较多目标物离子信息^[7],容易受到来自基质离子的干扰而影响定性能力,尤其对多组分农残分析而言定性能力与气相色谱-串联质谱技术(GC-MS/MS)相去甚远。这些方法在灵敏度也较 GC-MS/MS 差,有研究表明串联质谱的灵敏度比 MS/SIM 要高 20 倍^[8]。前处理方面,凝胶渗透色谱技术具有适用范围广(适合去除植物色素、动物脂肪等)、重现性好、可循环使用、自动化程度高等优点,该技术在农残分析的应用也日渐广泛^[9-10]。本项目拟利用凝胶渗透色谱技术的上述优点,以及 GC-MS/MS 的抗干扰、定性能力强、高灵敏度的性能特点,建立适用范围广、操作简便的食品中农残检测分析方法。

1 材料与方 法

1.1 主要仪器与试剂

Trace Ultra-TSQ-Quantum XLS 气相色谱-三重四极杆串联质谱联用仪(带 PTV 程序升温进样口)、Trace GC Ultra 气相色谱仪(FPD)均购自美国 Thermo Fisher,6890N 气相色谱仪(μ -ECD,美国 Agilent)、QP-2010 气质联用仪(日本岛津)、Auto Clean 凝胶渗透色谱净化系统(GPC,美国 LabTech)、氮吹浓缩仪、高速冷冻离心机、均质器、超声清洗器、电子天平、漩涡混合器。

采购于农业部环境保护科研监测所 14 种有机磷和 7 种拟除虫菊酯类农药标准物,浓度均为 100.0 μ g/ml,乙腈(色谱纯),环己烷、乙酸乙酯(分析纯经重蒸提纯),无水硫酸钠(分析纯),分析纯冰醋酸、醋酸钠,无水硫酸镁(500 $^{\circ}$ C 烘烤),GCB(石墨化炭黑)、PSA(N-丙基乙二胺填料)、 C_{18} (C_{18} 烷基-硅胶)均购自天津博纳艾杰尔科技有限公司,0.45 μ m 有机相滤膜(津腾公司)。

1.2 方 法

1.2.1 标准溶液配制

分别吸取以上 14 种有机磷和 7 种拟除虫菊酯类农药标准物 1.00 ml,用环己烷-乙酸乙酯(1:1, V/V)混合溶剂稀释至 10.0 μ g/ml 作为中间液,再用混合溶剂稀释各组分浓度为 0.01、0.02、0.05、0.10、0.20、0.50 μ g/ml 的系列标准溶液。

1.2.2 凝胶渗透色谱净化系统(GPC)前处理方法

提取:参考标准方法^[10-11],准确称取猪肉、鱼肉样品 10 g(精确至 0.001 g)至放有 10 g 无水硫酸钠

的 50 ml 离心管中,准确加入 20 ml 环己烷-乙酸乙酯(1:1, V/V)混合溶剂,在 15 000 r/min 均质器均质提取 1.5 min,4 000 r/min 离心 5 min,准确吸取 10 ml 上清液过 0.45 μ m 滤膜到 GPC 进样瓶,待 GPC 净化;准确称取韭菜、大白菜、辣椒样品 10 g(精确至 0.001 g)至 50 ml 的离心管中,加入 25 ml 乙腈,在 15 000 r/min 均质器均质提取 1.5 min,滤纸过滤至装有 6 g 氯化钠的 50 ml 比色管,漩涡混匀静置 30 min 待分层,吸取上清液 10 ml 至 GPC 进样瓶,40 $^{\circ}$ C 水浴下氮吹浓缩至近干,环己烷-乙酸乙酯(1:1, V/V)混合溶剂溶解,过 0.45 μ m 滤膜,定容至 10 ml,待 GPC 净化。加标样处理同上。

净化条件:采用 Bio-Beads SX3 净化柱(20 mm \times 300 mm),进样量 5 ml,以环己烷-乙酸乙酯(1:1, V/V)混合溶剂为流动相,流速 5 ml/min,收集馏分时间为 10~24 min。馏分收集后 40 $^{\circ}$ C 水浴下氮吹浓缩,用环己烷-乙酸乙酯(V:V=1:1)混合溶剂定容至 2 ml,上机检测。

1.2.3 仪器条件

PTV 进样口条件:初始温度 40 $^{\circ}$ C;不分流模式;进样时间 1.5 min;压力 3 kPa;溶剂挥发升温速度 14.5 $^{\circ}$ C/s 升至 70 $^{\circ}$ C,溶剂挥发时间 1 min;溶质转移升温速度 5 $^{\circ}$ C/s 升至 280 $^{\circ}$ C;溶质转移时间 1 min;基质清理升温速度 14.5 $^{\circ}$ C/s 升至 300 $^{\circ}$ C;清理时间 20 min;清理流量 50 ml/min。

气相色谱条件:采用农残分析非极性毛细管柱 TR-PESTICIDE II(30 m \times 0.25 mm,0.25 μ m);载气为高纯氦气;流量为恒流 1.5 ml/min;升温程序:80 $^{\circ}$ C 保持 2 min,20 $^{\circ}$ C/min 升至 140 $^{\circ}$ C 保持 2 min,10 $^{\circ}$ C/min 升至 175 $^{\circ}$ C 保持 1 min,5 $^{\circ}$ C/min 至 235 $^{\circ}$ C 保持 1 min,10 $^{\circ}$ C/min 升至 280 $^{\circ}$ C 保持 8 min;接口温度 250 $^{\circ}$ C;进样量 5.0 μ l。

串联质谱条件:离子源:封闭式 EI 源;离子源温度 250 $^{\circ}$ C;发射电流 50 μ A;扫描模式:SRM;半峰宽:Q1 0.7 Da,Q3 0.7 Da;扫描周期 0.2 s;碰撞气 Ar 压力 1.5 mTorr;色谱过滤峰宽 2 s。由此得到目标物定量离子对选择及碰撞能选择。

2 结果与分析

2.1 前处理条件的选择

2.1.1 GPC 条件的确定

14 种有机磷及 7 种拟除虫菊酯类农药用环己烷-乙酸乙酯(1:1, V/V)混合溶剂配成混标上 GPC 进样,色谱图,见图 1。

由图 1 可知,在流动相流量为 5.0 ml/min、紫外波长 $\lambda = 254$ nm 条件下,农药混标在 10.5 ~

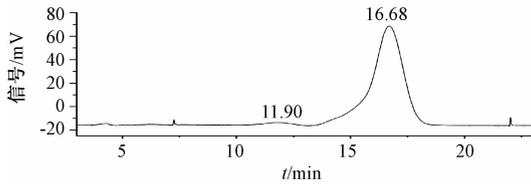


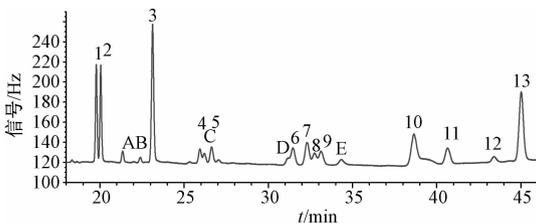
图1 14种有机磷及7种拟除虫菊酯类农药 GPC 色谱图

Figure 1 The GPC chromatogram of 14 Ops and 7 PPs

23.0 min流出,为保证馏分全部被收集,故馏分收集时间定为 10.0 ~ 24min。从样品加标回收率(见表1)分析,农残目标物回收率在 78.6% ~ 108.3%。

2.1.2 GPC 净化处理效果

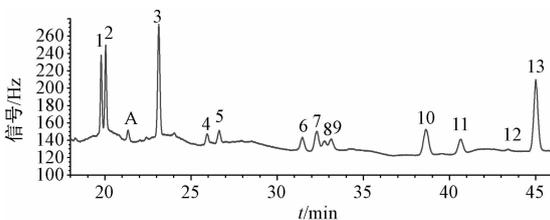
为考察 GPC 的净化效果,参考董静等^[12] QuEChERS 方法,用 QuEChERS 方法和本文 GPC 法同时处理韭菜、大白菜、辣椒、猪肉、鱼肉 5 种加标样品。因 GC-MS/MS 技术能避免较多的基质干扰而掩盖前处理净化效果,故用气相色谱-电子捕获检测器法(GC-ECD)检测 7 种拟除虫菊酯类农药,比较两种方法净化效果。杂质干扰情况以大白菜加标样色谱图(见图 2、3)为例说明。



注:1. 联苯菊酯;2. 甲氧菊酯;3. 功夫菊酯;4、5 为氯菊酯;
6、7、8、9 为氯氰菊酯;10、11 为氰戊菊酯;12、13 为溴氰菊酯;
A ~ E 为杂质峰

图2 QuEChERS 法处理 7 拟除虫菊酯类农药色谱图
(GC-ECD 检测大白菜加标样)

Figure 2 Chromatogram of 7 PPs(QuEChERS-GC-ECD testing Chinese cabbage sample spiked)



注:1. 联苯菊酯;2. 甲氧菊酯;3. 功夫菊酯;4、5 为氯菊酯;
6、7、8、9 为氯氰菊酯;10、11 为氰戊菊酯;12、13 为溴氰菊酯;
A 为杂质峰

图3 GPC 净化法处理 7 拟除虫菊酯类农药色谱图
(GC-ECD 检测大白菜加标样)

Figure 3 Chromatogram of 7 PPs(GPC-GC-ECD testing Chinese cabbage sample spiked)

从图 2、3 分析,QuEChERS 法处理的大白菜样品加标样图谱中,有些杂质峰(图 2 中 A、B、C、D、E 为杂质峰)与农残目标峰无法分离,干扰分析,通过改变色谱条件仍无法分离;GPC 法净化处理杂峰较

少,对 7 种拟除虫菊酯处理效果则相对较好;两种方法处理韭菜、辣椒、猪肉、鱼肉加标样结果类似,原因需进一步研究。图 2、3 中 12 号峰为溴氰菊酯的同分异构体,用 GC-ECD 及 GC-MS/MS 检测标准溶液和 QuEChERS 法处理的 5 种食品加标样时,12 号峰比较明显,而 GPC 法净化后 12 号峰几乎消失,认为是 GPC 净化处理对溴氰菊酯同分异构体有吸附作用所致。QuEChERS 前处理技术在农残检测的应用研究也越来越广泛^[12-14],但 QuEChERS 前处理涉及到较多的净化试剂,条件优化相对复杂,根据黄诚等^[14] 相关的研究,对不同的样品基质需要进一步细化净化试剂的搭配以达到最佳的效果,而 GPC 净化法则条件相对简单,易于确定。从实际应用而言,QuEChERS 法处理蔬菜类样品则更为简单、经济,而 GPC 净化处理自动化程度高、适用范围更广,尤其适用于大批量样品检测。

2.2 大体积程序升温 (PTV) 进样条件的选择

本文试验使用 PTV 进样技术,因环己烷、乙酸乙酯沸点分别为 80.7、77.0 °C,故初始温度为 40 °C、溶剂剂挥发温度 70 °C 可以保证进样口容易达到平衡,混合溶剂大部分挥发,而甲胺磷等小分子农药不至于挥发减少;分流阀关闭后,如拟除虫菊酯类等大分子农残目标物在溶质转移温度 280 °C 被转移至色谱柱,而大分子基质如色素、脂肪将大部分从进样口清理阶段被排除,分析过程中柱温可以控制在 280 °C 以下,能减少柱流失,延长色谱柱寿命,同时减少离子源污染。

2.3 串联质谱 (MS/MS) 分析条件优化

在建立 SRM 扫描最佳条件时,先用单 MS(Q1 或 Q3) 以 SCAN 模式确定农残目标物的保留时间,并根据相应的扫描结果选择信号强度高、质量数较大的离子作为 SRM 扫描的母离子,通过多次尝试优化并确定信号强度高的子离子作为分析子离子,通常会确定 3 ~ 5 对母离子→子离子作为备用离子对,再通过尝试不同碰撞能来确定最佳碰撞能和定量离子对。

2.4 串联质谱 (MS/MS) 分析优点

为考察 MS/MS 分析的优势,本文用同样色谱柱(TR-PESTICIDE II, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 比较了 MS/SIM 与 MS/MS 同时分析韭菜加标样的分析效果。郑亚辉等相关研究指出,GC-MS/SIM 在分析复杂基质样品时容易受到干扰,本文以 GPC 处理 GC-MS/SIM 分析甲胺磷为例说明。

从图 4 中可知 NIST05 图库中甲胺磷的分子离子为 m/z 141,且相对基峰离子 94 丰度为 32%,故在 GC-MS/SIM 分析时选择 m/z 141 作为甲胺磷分

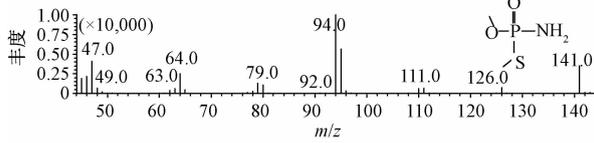
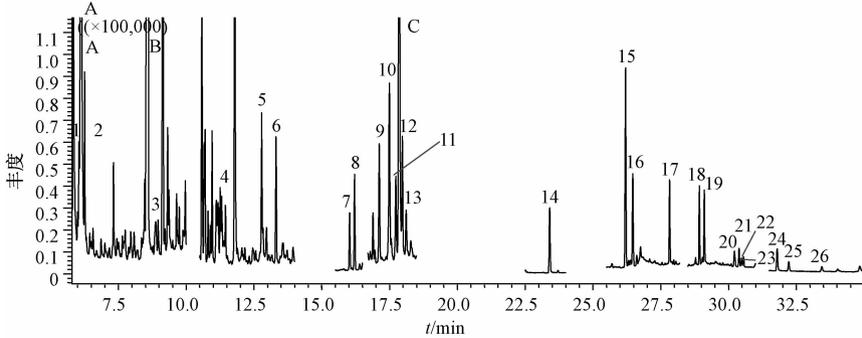


图 4 NIST05 标准图库中甲胺磷标准质谱图

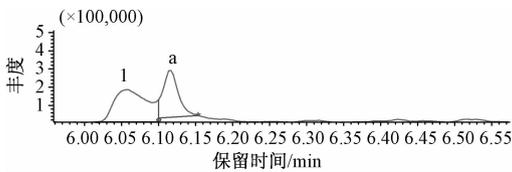
Figure 4 Methamidophos standard mass spectrogram in NIST05



注: 1~26 与表 1 中农药目标物标示次序一致, A 保留时间为 6.11 min, B 保留时间为 8.58 min, C 保留时间为 17.85 min

图 5 GC-MS/SIM 检测 14 种有机磷及 7 种拟除虫菊酯类农药 TIC 图 (韭菜加标样)

Figure 5 TIC of GC-MS/SIM scanning 14 Ops and 7 PPs in leek sample spiked



注: l: 甲胺磷 m/z 141 峰, a: 图 5 中干扰峰 A 的 m/z 141 峰

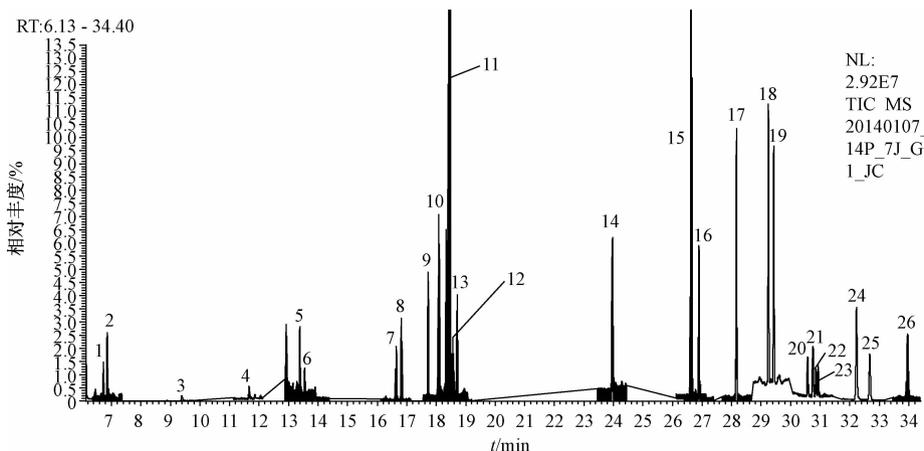
图 6 从韭菜加标样中提取 m/z 141 离子 TIC 图Figure 6 TIC of m/z 141 in leek sample spiked

分离效果最好的色谱柱也无法同时将数百种农药分离,用 GC-MS/SIM 分析时需要将几种甚至数十种的农药目标物的特征离子分为同一组,理想情况就是能在实验前得知分析样品的基质干扰离子,在选择农残目标物特征离子时尽量避免选取相同质量数的离子,但是面对复杂多样的样品

析的其中一个特征离子。图 5 中 A、B、C 为韭菜样品基质杂峰,从韭菜加标样中提取 m/z 141 得到 m/z 141 离子流图(见图 6),从图 6 可发现甲胺磷特征离子 m/z 141(保留时间为 6.08 min)与杂质 A 的干扰离子 m/z 141 峰(保留时间为 6.11 min)无法分离,定性、定量分析是会产生明显干扰。

基质,根本无法避免农残目标物的特征离子被基质中相同质量数离子的干扰电子轰击离子原色谱-串联质谱法(EI-MS/MS)的原理是在单 MS 的基础上进一步对一级离子(即 SRM 的母离子)进行电离,寻找具有信号强度高的二级特征子离子作为分析对象,很大程度上避免基质杂质物质对相同质量数的一级离子的干扰,从而使定性、定量更为准确。以下用 GC-MS/MS 分析韭菜加标样来说明。

从图 7、8、9 可知,GC-MS/MS 分析韭菜、大白菜、辣椒、猪肉、鱼肉农残加标样时,避免了样品杂质对目标物分析的干扰,可以对韭菜等 5 种食品中农药多残留进行可靠的定性、定量分析。



注: 1~26 与表 1 中农药目标物标示次序一致

图 7 GC-MS/MS 检测韭菜加标样中 14 种有机磷和 7 种拟除虫菊酯类农药 SRM 扫描 TIC 图

Figure 7 TIC of GC-MS/MS SRM scanning 14 Ops and 7 PPs in leek sample spiked

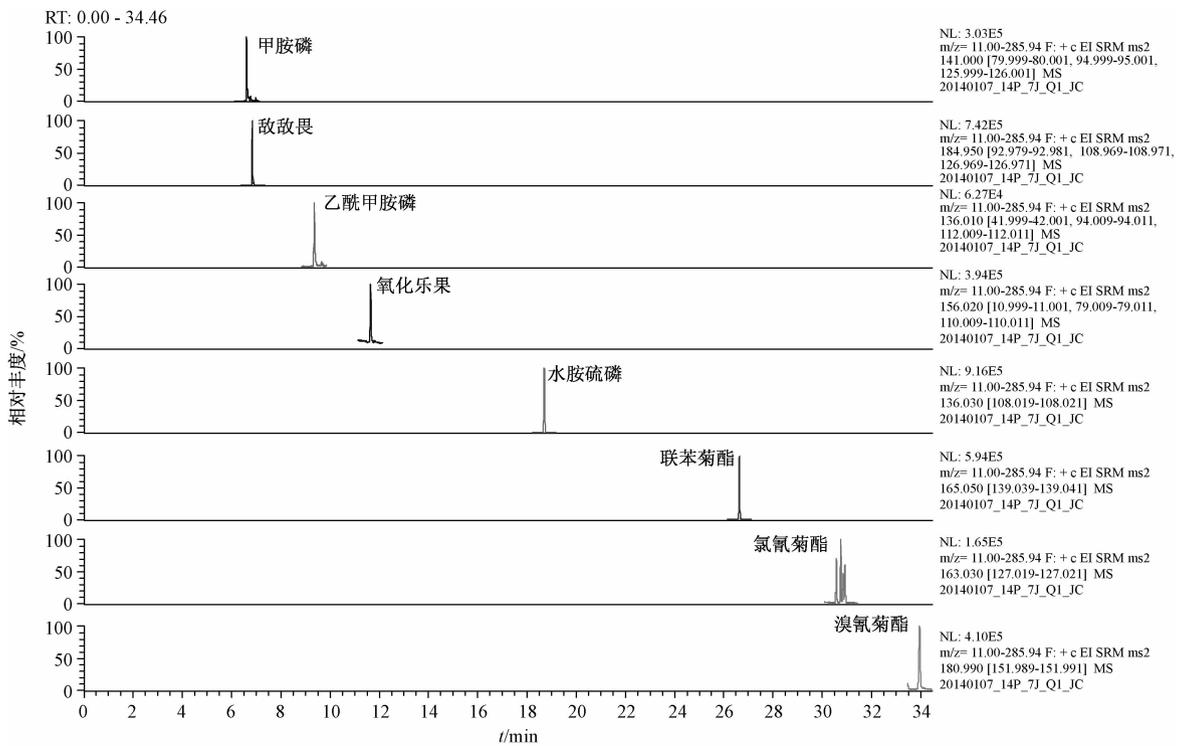


图8 韭菜加标样中部分农药 SRM 扫描定量离子图

Figure 8 Quantitative ion chromatograms of SRM scanning part of pesticides in leek sample spiked

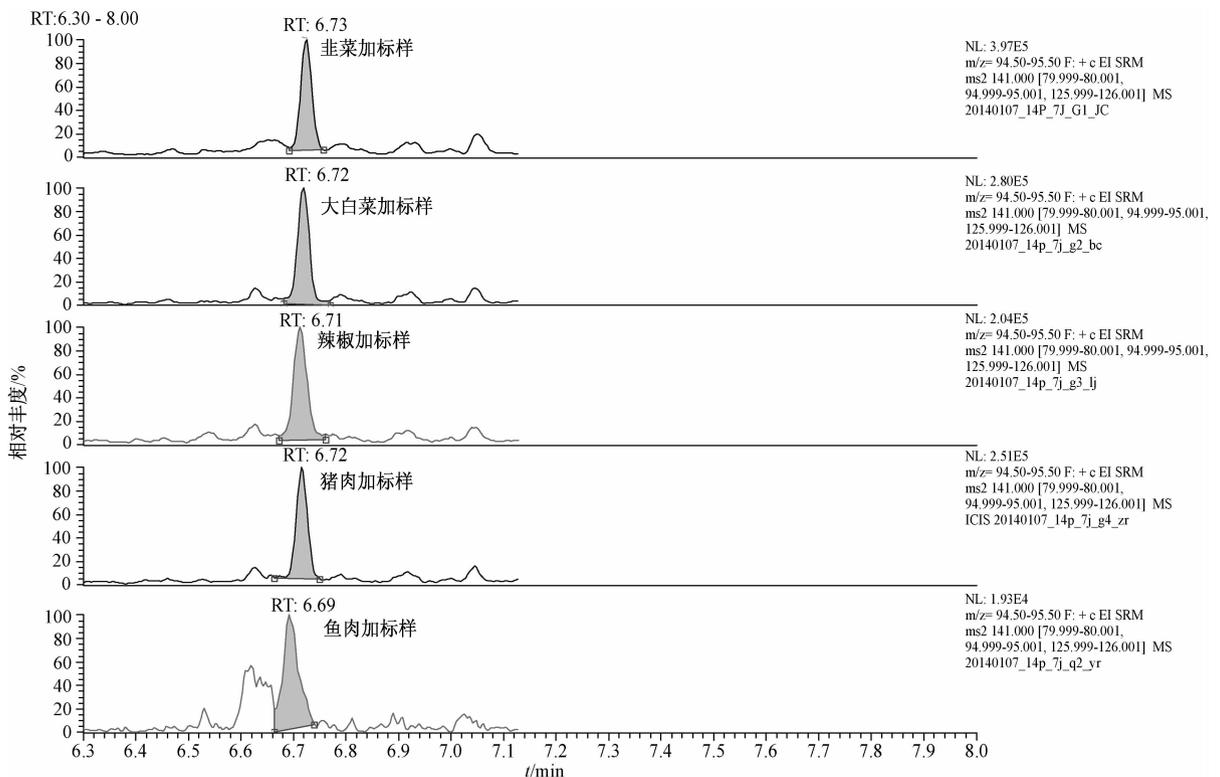


图9 依次为韭菜、大白菜、辣椒、猪肉、鱼肉加标样中甲胺磷定量离子对(141/95)SRM 扫描图

Figure 9 Quantitative ion chromatograms of SRM scanning Methamidophos in leek, Chinese cabbage, pepper, pork and fish, samples spiked

2.5 方法定量离子对、碰撞能参数及方法线性、检出限、回收率

以农残本底为零的韭菜、猪肉样品,分别加入

各组分浓度为 0.05、0.10、0.20 mg/kg 3 组水平 14 种有机磷和 7 种拟除虫菊酯类农药混标,每一水平作 6 次平行测定,用 GPC 净化处理,说明

14 种有机磷和 7 种拟除虫菊酯类农药的 SRM 扫描参数、一元线性及加标平均回收等情况,定量限以 10 倍噪音算。

由表 1 可知,用本方法的仪器参数、条件分析加标水平为 0.05~0.20 mg/kg 的韭菜与猪肉加标

样,回收率为 78.6%~108.3%,精密度 *RSD* 为 2.9%~10.2%,整体分析效果比较理想。对甲胺磷、乐果等回收率较低的农药组分分析,需进一步优化各项预处理条件及仪器分析参数,以达到更好分析效果。

表 1 14 种有机磷和 7 种拟除虫菊酯类农药的 SRM 扫描参数、相关系数及平均回收情况(韭菜、猪肉加标样)

Table 1 SRM scanning parameters, *r*, recovery rate, and *RSD*(leek and pork samples spiked)

序号	农药	母离子 /(<i>m/z</i>)	子离子 /(<i>m/z</i>)	碰撞能 /eV	保留时间 /min	相关系数 <i>r</i>	定量限 /(mg/kg)	韭菜加标 平均 回收率 /%	韭菜加标 平均 精密度 <i>RSD</i> /%	猪肉加标 平均 回收率 /%	猪肉加标 平均 精密度 <i>RSD</i> /%
1	甲胺磷	141	95	10	6.70	0.998 6	0.027	82.5	10.2	80.3	8.6
2	敌敌畏	185	93	17	6.86	0.998 6	0.014	102.1	7.4	95.2	6.9
3	乙酰甲胺磷	136	94	15	9.35	0.997 6	0.030	81.3	7.5	87.4	5.5
4	氧化乐果	156	110	10	11.63	0.995 1	0.020	78.6	6.5	83.4	5.1
5	甲拌磷	121	65	10	13.37	0.996 2	0.017	88.9	4.7	83.6	3.1
6	乐果	125	79	15	13.88	0.996 5	0.034	82.3	5.4	90.3	4.8
7	甲基毒死蜱	286	93	20	16.63	0.997 3	0.024	92.1	3.8	90.5	3.6
8	甲基对硫磷	263	109	15	16.81	0.995 4	0.017	93.4	5.0	89.3	3.2
9	杀螟硫磷	277	260	10	17.71	0.995 9	0.007	103.5	7.6	95.4	3.9
10	马拉硫磷	127	99	10	18.07	0.997 2	0.010	88.4	5.3	92.8	4.1
11	毒死蜱	197	169	15	18.32	0.998 7	0.007	98.4	3.7	101.3	6.8
12	对硫磷	109	81	10	18.56	0.997 2	0.020	101.2	3.4	98.1	3.0
13	水胺硫磷	136	108	15	18.70	0.997 7	0.017	90.3	4.2	95.2	2.9
14	三唑磷	161	134	10	23.95	0.998 1	0.010	102.6	3.9	95.8	3.3
15	联苯菊酯	181	166	15	26.63	0.997 0	0.002	102.4	3.6	101.5	3.3
16	甲氰菊酯	181	152	23	26.89	0.997 3	0.010	98.5	4.3	94.2	3.2
17	三氟氯氰菊酯	181	152	23	28.17	0.998 1	0.004	92.3	5.8	97.7	4.7
18	氯菊酯-I	183	168	15	29.24	0.997 4	0.007	94.4	4.1	95.1	3.4
19	氯菊酯-II	183	168	15	29.43	0.997 8	0.007	93.7	4.6	98.2	3.5
20	氰氟菊酯-I	181	152	25	30.58	0.998 7	0.020	95.6	5.4	94.3	3.9
21	氰氟菊酯-II	181	152	25	30.76	0.999 1	0.017	99.3	4.7	96.1	4.7
22	氰氟菊酯-III	181	152	25	30.85	0.999 1	0.020	103.2	4.5	95.2	4.3
23	氰氟菊酯-IV	181	152	25	30.93	0.996 9	0.020	98.5	5.8	96.4	3.7
24	高氰戊菊酯-I	167	125	10	32.24	0.997 9	0.014	95.4	5.3	97.3	4.2
25	高氰戊菊酯-II	167	125	10	32.68	0.998 4	0.017	108.3	4.6	103.5	3.6
26	溴氰菊酯	253	93	18	33.96	0.996 4	0.020	96.5	5.2	97.8	4.4

3 小结

本文初步分析了 GPC 净化技术及 GC-MS/MS 分析技术在多种类食品农药多残留分析的优势,建立了韭菜、大白菜、辣椒、猪肉、鱼肉 5 中食品中 14 种有机磷和 7 种拟除虫菊酯类农药的分析方法,方法一元线性回归方程的相关系数、相对标准偏差、加班回收率、检出限等均满足检测要求。本方法检测样品范围广、灵敏度高、定性可靠、定量准确,可为本研究项目下一步建立更多种类食品中农药多残留分析的建立基础。

参考文献

[1] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.103—2003 植物性食品中甲胺磷和乙酰甲胺磷农药残留量的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2003.

[2] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.104—2003 植物性食品中氨基甲酸酯类农药残留量的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2003.

[3] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.218—2008 水果和蔬菜中多种农药残留量的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2008.

[4] 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. GB/T 19648—2005 水果和蔬菜中 446 种农药多残留测定方法气相色谱-质谱和液相色谱-串联质谱法[S]. 北京:中国标准出版社,2005.

[5] 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. GB/T 23204—2008 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[S]. 北京:中国标准出版社,2009.

[6] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. SN/T 0123—2010 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[S]. 北京:中国标准出版社,2010.

[7] 郑亚辉. 串联质谱技术在食品安全分析中的应用[J]. 现代科学仪器,2006(1):31-35.

[8] 单晓梅. MS/MS 原理及 GC/MS/MS 技术在农残检测中应用[J]. 安徽预防医学杂志,2008,14(6):425-428.

[9] 姚翠琴,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.

- [10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准管理历委员会. GB/T 19650—2006 动物肌肉中 478 种农药及相关化学品残留量的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [11] 中华人民共和国农业部. NY/T 761—2008 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [12] 董静, 潘玉香, 朱莉萍, 等. 果蔬中 54 种农药残留的 QuEChERS / GC-MS 快速分析[J]. 分析测试学报, 2008, 27(1): 66-69.
- [13] 卢大胜, 熊丽蓓, 温忆敏, 等. QuEChERS 前处理方法联合 GPC-GC/MS 在测定蔬菜水果中农药残留中的应用[J]. 质谱学报, 2011, 32(4): 229-235.
- [14] 黄诚, 郭梅. 正交试验法优选黄瓜中拟除虫菊酯类农残检测的净化剂组合[J]. 中国食品卫生杂志, 2012, 24(5): 438-440.

实验技术与方法

同时测定肉制品中酸性橙 II 等 11 种合成色素的方法研究

李静娜¹, 贺栋梁², 梁高道¹, 何振宇¹, 黄常刚¹, 陈曦¹, 周敦金¹

(1. 武汉市疾病预防控制中心, 湖北 武汉 430015; 2. 南华大学公共卫生学院, 湖南 衡阳 421001)

摘要:目的 构建同步测定肉制品中柠檬黄、新红、苋菜红、胭脂红、日落黄、诱惑红、红色 2G、亮蓝、酸性红、赤藓红、酸性橙 II 等 11 种合成色素的高效液相色谱法(HPLC), 对市售肉制品中色素进行监测。方法 采用固相萃取技术, 用乙醇氨水水溶液提取样品中色素并经 WAX 小柱(150 mg, 30 μm)净化, 采用高效液相色谱-二极管阵列检测器(HPLC-PDA)检测。结果 HPLC 法测定 11 种色素在 1.00 ~ 20.0 μg/ml 范围内有较好的线性关系, r 均 > 0.999, 方法检出限为 0.02 ~ 0.06 mg/kg, 样品加标平均回收率为 81.1% ~ 100.8%, RSD 为 1.3% ~ 4.9% ($n=6$)。用本方法监测 259 份市售肉制品, 不同色素的检出率为 0% ~ 22.0%。结论 方法具有较高的选择性和灵敏度, 回收率和重现性良好, 适用于肉制品中 11 种色素分析, 具有推广应用价值。

关键词: 高效液相色谱; 合成色素; 固相萃取; 肉制品; 违法添加; 食品安全

中图分类号: R155; R155.55; TS202.3 文献标志码: A 文章编号: 1004-8456(2014)04-0372-05

DOI: 10.13590/j.cjfh.2014.04.017

The method of simultaneous determination of 11 synthetic pigments including acid orange II in meat products

LI Jing-na, HE Dong-liang, LIANG Gao-dao, HE Zhen-yu, HUANG Chang-gang, CHEN Xi, ZHOU Dun-jin
(Wuhan Center for Disease Control and Prevention, Hubei Wuhan 430015, China)

Abstract: Objective To establish a high performance liquid chromatography (HPLC) method of simultaneous detection of 11 kinds of artificial pigments including Tartrazine, New red, Amaranth, Carmine, Sunset yellow, Allura Red, Red 2G, Acid blue 9, Azorubine, Erythrosine and Acid orange II, et. al. **Methods** The target compounds in food samples were extracted by ethanol ammonia and purified by WAX cardge. The extracts were determined by a high performance liquid chromatography-diode array detector. **Results** The results showed that there were good linear relativities ($r > 0.999$) between artificial pigments and absorbance in the content ranging from 1.00 to 20.0 μg/ml. The limit of detection, recovery rate and standard deviation were 0.02-0.06 mg/kg, 81.1%-100.8% and 1.3% -4.9%, respectively ($n=6$). The detection rate of various pigments in 259 food samples ranged from 0% -22.0%. **Conclusion** The method was selective, sensitive and repeatable, and compatible for simultaneous detection of 11 kinds of artificial pigments.

Key words: High performance liquid chromatography; synthetic pigment; solid phase extraction; processed meat product; adulterant; food safety

收稿日期: 2014-02-21

基金项目: 武汉市卫生局资助课题(WG11B02)

作者简介: 李静娜 女 副主任技师 研究方向为食品安全 E-mail: lijingna65@163.com

通讯作者: 周敦金 男 主任医师 研究方向为公共卫生 E-mail: zdj@whcdc.org