

GC-MS/MS 法测定马铃薯中 52 种农药残留

GCMSMS-028

摘要：建立了三重四极杆气质联用仪 GC-MS/MS 同时检测马铃薯中 52 种农药多残留的分析方法。在 1~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，各农药的相关系数均在 0.996 以上。对 10 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液连续 6 针进样，峰面积的 RSD% 均小于 10%。当样品称样量为 5 g 时，绝大多数农药的最低检出限 (LOD) 在 1 $\mu\text{g/kg}$ 以下。在 0.05 mg/kg 加标浓度下，大部分农药的加标回收率在 70~130% 之间，完全满足日常检测对薯类中微量农药残留分析的要求。

关键词：GC-MS/MS 农药残留 马铃薯

薯类作物又称根茎类作物，主要包括甘薯、马铃薯、山药、芋类等。最著名的就是土豆和红薯。作为日常饮食中部分替代主食的粮菜两用食物，薯类不但营养丰富，还是营养代谢性疾病广泛使用的食物，在食品中有着重要的地位。

为确保出口新鲜马铃薯、木薯、甘薯及薯类产品的质量和安全，质检总局要求加强对薯类产品中农药残留、重金属等污染物的检验检疫监管。在日本肯定列表中，

规定薯类中农药的最大残留限量从 0.001 ~ 40 mg/kg。在最新版的中华人民共和国国家标准 GB 2763-2012 中，也详细规定了包括薯类蔬菜在内的食品中农药最大残留限量从 0.05 ~ 5 mg/kg。

本文采用溶剂提取，结合 SPE 小柱净化，GCMS-TQ8030 多反应监测模式测定马铃薯中的多种农药残留，实现了快速、高灵敏的多农药残留同时分析。

实验部分

1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8030
(岛津公司)

1.2 分析条件

GC-MS/MS 条件

色谱柱：Rtx-5 ms, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) _25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _125 $^{\circ}\text{C}$ _

10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _300 $^{\circ}\text{C}$ (7 min)

恒线速度方式：47.2 cm/sec

进样方式：不分流进样

不分流时间：1 min

高压进样：250 kPa (1min)

离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

MRM 采集条件见表 1

1.3 样品制备

样品前处理见下图 1 所示

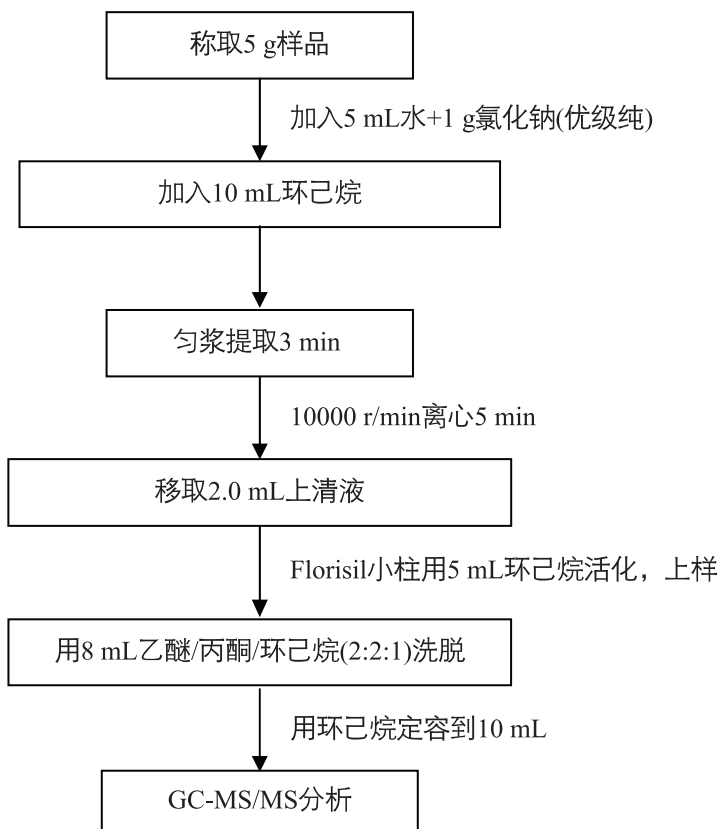


图1 样品前处理流程图

表1 农药组分保留时间及MRM参数

No.	保留时间(min)	农药中英文名	定量离子对(CE)	定性离子对(CE)
1	6.223	敌敌畏 (dichlorphos)	185>93 (14)	185>109 (14)
2	10.307	灭克磷 (ethoprop)	200>158 (6)	200>114 (14)
3	10.85	硫特普 (sulfotep)	322>202 (10)	322>294 (4)
4	10.972	甲拌磷 (phorate)	260>75 (8)	260>231 (4)
5	11.113	alpha-六六六 (alpha-HCH)	219>183 (8)	219>145 (20)
6	11.656	beta-六六六 (beta-HCH)	219>183 (8)	219>145 (20)
7	11.795	gamma-六六六 (gamma-HCH)	219>183 (8)	219>145 (20)
8	11.839	特丁硫磷 (terbufos)	231>175 (14)	231>129 (26)
9	11.89	五氯硝基苯 (quintozene)	295>237 (16)	295>265 (12)
10	11.937	大福松 (fonofos)	246>109 (18)	246>137 (6)
11	12.02	内噻霉胺 (pyrimethanil)	198>183 (14)	198>158 (18)
12	12.06	二嗪农 (diazinon)	304>179 (10)	304>162 (8)
13	12.27	delta-六六六 (delta-HCH)	219>183 (10)	219>145 (20)
14	12.363	百菌清 (chlorothalonil)	266>231 (14)	266>168 (22)
15	12.85	磷胺 (phosphamidon)	264>127 (14)	264>193 (8)
16	13.031	免克宁 (svinclozolin)	285>212 (12)	285>178 (14)
17	13.051	甲基对硫磷 (parathion-methyl)	263>109 (14)	263>136 (8)
18	13.59	杀螟硫磷 (fenitrothion)	277>260 (6)	277>109 (14)
19	13.767	马拉硫磷 (malathion)	173>99 (14)	173>127 (6)
20	13.963	倍硫磷 (fenthion)	278>109 (20)	278>125 (20)
21	13.997	毒死蜱 (chlorpyrifos)	314>258 (14)	314>286 (8)
22	14.016	对硫磷 (parathion)	291>109 (14)	291>137 (6)
23	14.072	三氯杀螨醇 分解物 (dicofol)	250>139 (14)	250>215 (8)
24	14.056	三泰芬 (Triadimefon)	208>181 (10)	208>127 (14)
25	14.136	水胺硫磷 (isocarbophos)	289>136 (14)	289>113 (6)
26	14.492	甲基异柳磷 (isofenphos-methyl)	199>121 (14)	241>121 (22)
27	14.744	硫环磷 (phosfolan)	255>227 (6)	255>140 (22)
28	14.781	氟虫腈 (fipronil)	367>213 (30)	367>255 (22)
29	14.861	稻丰散 (phenthoate)	274>125 (20)	274>246 (6)
30	14.855	喹硫磷 (quintiofos)	157>129 (14)	157>93 (10)
31	14.984	腐霉利 (procymidone)	283>96 (10)	283>255 (12)
32	15.148	杀扑磷 (methidathion)	145>85 (8)	145>58 (14)
33	15.403	alpha-硫丹 (alpha-endosulfan)	339>160 (18)	339>267 (8)
34	15.723	丙溴磷 (profenofos)	337>267 (14)	337>309 (6)
35	15.813	p,p'-DDE (p,p'-DDE)	246>176 (30)	246>211 (22)

36	16.49	beta-硫丹 (beta-endosulfan)	339>160 (18)	339>267 (8)
37	16.603	p,p'-DDD (p,p'-DDD)	235>165 (24)	235>199 (14)
38	16.676	o,p'-DDT (o,p'-DDT)	235>165 (24)	235>199 (16)
39	16.897	三唑磷 (triazophos)	257>162 (8)	257>134 (22)
40	17.296	p,p'-DDT (p,p'-DDT)	235>165 (24)	235>199 (16)
41	17.996	异菌脲 (iprodione)	314>245 (12)	314>56 (22)
42	18.188	联苯菊酯 (bifenthrin)	181>166 (12)	181>153 (8)
43	18.195	益灭松 (phosmet)	160>133 (14)	160>77 (24)
44	18.328	芬普宁 (fenpropathrin)	265>210 (12)	265>172 (14)
45	18.88	伏杀磷 (phosalone)	182>111 (14)	182>138 (8)
46	18.976	氯氟氰菊酯-1 (cyhalothrin-1)	197>161 (8)	197>141 (12)
47	19.171	氯氟氰菊酯-2 (cyhalothrin-2)	197>161 (8)	197>141 (12)
48	19.922	氯菊酯-1 (permethrin-1)	183>168 (14)	183>165 (14)
49	20.044	氯菊酯-2 (permethrin-2)	183>168 (14)	183>165 (14)
50	20.077	吡螨灵 (pyridaben)	147>117 (22)	147>132 (14)
51	20.182	蝇毒磷 (coumaphos)	362>109 (16)	362>226 (14)
52	20.496	氟氯氰菊酯-1 (cyfluthrin-1)	226>206 (14)	226>199 (6)
53	20.579	氟氯氰菊酯-2 (cyfluthrin-2)	226>206 (14)	226>199 (6)
54	20.666	氟氯氰菊酯-3,4 (cyfluthrin-3,4)	226>206 (14)	226>199 (6)
55	20.811	氯氰菊酯-1 (cypermethrin-1)	163>127 (6)	163>91 (14)
56	20.901	氯氰菊酯-2 (cypermethrin-2)	163>127 (6)	163>91 (14)
57	20.985	氯氰菊酯-3,4 (cypermethrin-3,4)	163>127 (6)	163>91 (14)
58	21.008	氟氰菊酯-1 (flucythrinate-1)	199>157 (10)	199>107 (22)
59	21.191	氟氰菊酯-2 (flucythrinate-2)	199>157 (10)	199>107 (22)
60	21.732	氟戊菊酯-1 (fenvalerate-1)	419>225 (6)	419>167 (12)
61	21.894	氟胺氰菊酯-1 (fluvalinate-1)	250>55 (20)	250>200 (20)
62	21.939	氟戊菊酯-2 (fenvalerate-2)	419>225 (6)	419>167 (12)
63	21.949	氟胺氰菊酯-2 (fluvalinate-2)	250>55 (20)	250>200 (20)
64	22.194	苯醚甲环唑-1 (difenoconazole-1)	323>265 (14)	323>202 (28)
65	22.269	苯醚甲环唑-2 (difenoconazole-2)	323>265 (14)	323>202 (28)
66	22.296	溴氰菊酯-1 (deltamethrin-1)	253>93 (20)	253>172 (8)
67	22.535	溴氰菊酯-2 (deltamethrin-2)	253>93 (20)	253>172 (8)

结果

2.1 标准样品谱图

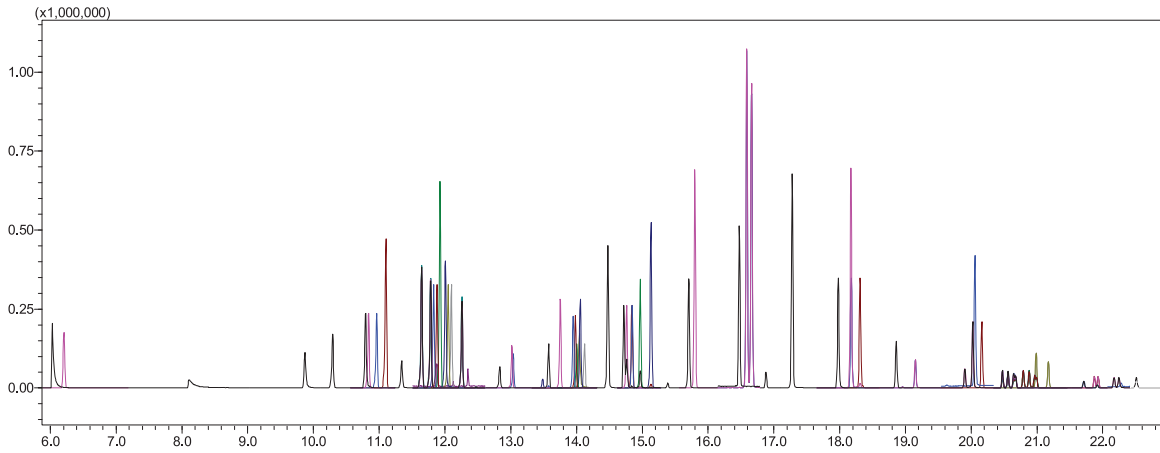


图2 100µg/L标样的MRM图

2.2 标准曲线

使用丙酮分别配制浓度为 1、5、10、25、50、100 µg/L 的混合农药标准溶液，以浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，绘制标准曲线，检出限按照 3 倍的峰峰比计算，峰面积的重复性以 10 µg/L 的标准样品连续进样 6 次，计算其相对标准偏差 (RSD)。因篇幅所限，部分农药标准曲线和 MRM 质量色谱图如图 2 所示。各农药标准曲线的相关系数、最低检出限 (LOD) 及峰面积的 RSD 见表 2。

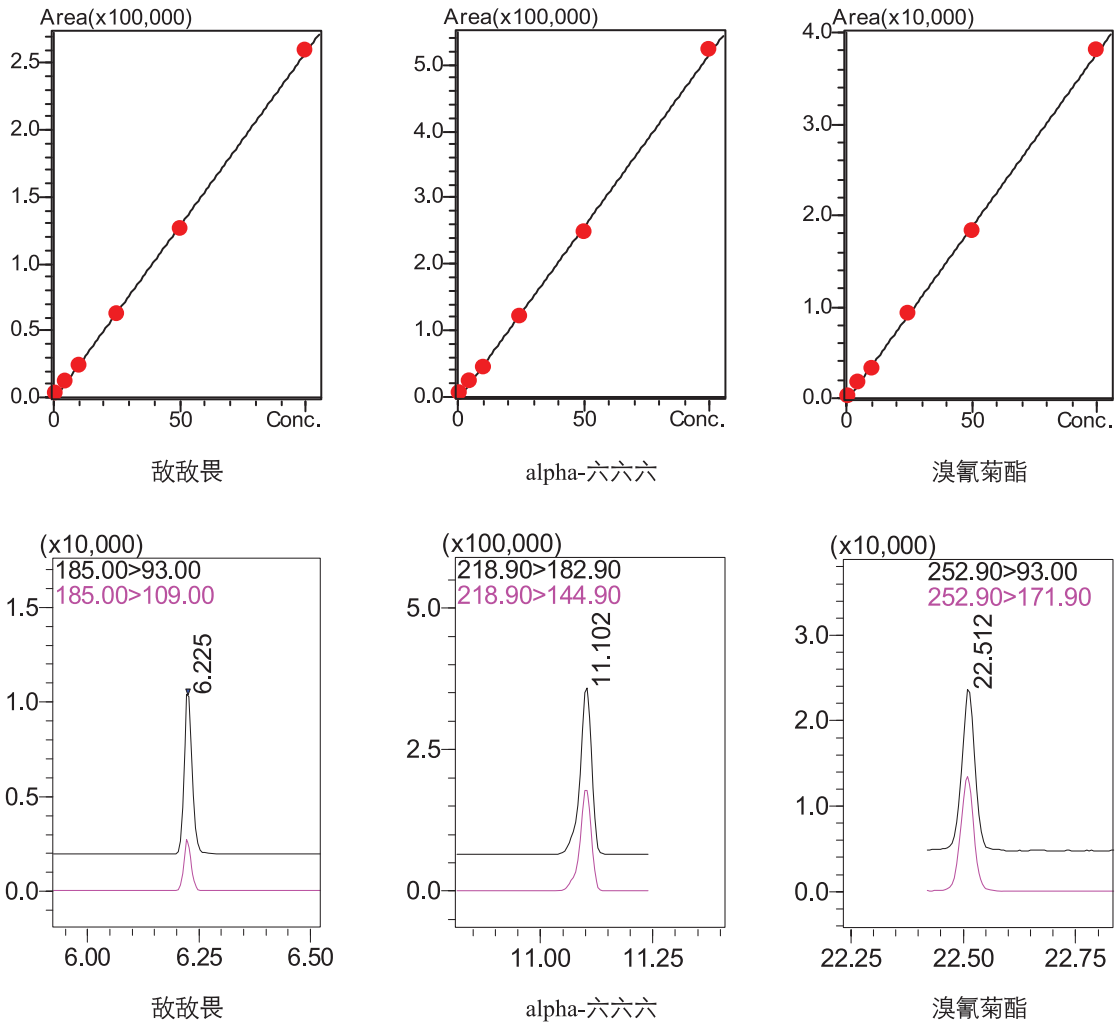


图3 3种农药的标准曲线及质量色谱图

表2 各农药标准曲线相关系数、最低检出限(LOD)、峰面积的RSD(%)、平均回收率

No.	化合物名称	相关系数r	LOD($\mu\text{g/L}$)	峰面积RSD (%,n=6)	回收率 (%)
1	敌敌畏	0.9999	0.170448	3.0	94.3
2	灭克磷	0.9998	0.274494	3.4	123.9
3	硫特普	0.9996	0.043611	2.3	131.0
4	甲拌磷	0.9996	0.076286	2.6	121.3
5	alpha-六六六	0.9996	0.01146	1.9	130.5
6	beta-六六六	0.9996	0.026495	3.0	104.6
7	gamma-六六六	0.9995	0.037588	2.9	118.2
8	特丁硫磷	0.9995	0.042779	2.3	119.0
9	五氯硝基苯	0.9995	0.083862	3.9	110.9
10	大福松	0.9977	0.040844	2.8	129.4
11	内噻霉胺	0.9978	0.150591	2.1	104.8
12	二嗪农	0.9960	0.084286	1.9	121.4
13	delta-六六六	0.9981	0.061361	2.7	127.0
14	磷胺	0.9991	0.572052	8.4	66.4
15	免克宁	0.9995	0.079105	2.1	129.7
16	甲基对硫磷	0.9995	0.041266	2.3	104.2
17	杀螟硫磷	0.9996	0.050408	3.0	112.8
18	马拉硫磷	0.9991	0.062452	2.0	106.1
19	倍硫磷	0.9977	0.108381	1.4	124.1
20	毒死蜱	0.9971	0.037818	3.5	128.5
21	对硫磷	0.9989	0.078975	3.2	101.8
22	三氯杀螨醇分解物	0.9969	0.094844	3.6	113.5
23	三泰芬	0.9967	0.381525	1.7	80.8
24	水胺硫磷	0.9976	0.241932	5.2	113.8
25	甲基异柳磷	0.9975	0.079562	1.6	124.5
26	氟虫腈	0.9992	0.111338	5.2	122.5
27	稻丰散	0.9962	0.038146	5.5	118.7
28	啶硫磷	0.9962	0.508094	3.9	92.0
29	腐霉利	0.9987	0.127719	2.2	118.1
30	杀扑磷	0.9987	0.100502	1.1	94.8
31	alpha-硫丹	0.9993	0.288666	1.1	99.6
32	丙溴磷	0.9993	0.202158	3.3	119.1
33	p,p'-DDE	0.9995	0.069989	2.3	92.6
34	p,p'-DDD	0.9987	0.07472	1.5	126.8
35	o,p'-DDT	0.9986	0.077532	1.4	74.9

36	三唑磷	0.9991	0.291012	1.9	123.0
37	p,p'-DDT	0.9989	0.199132	2.3	87.1
38	异菌脲	0.9989	0.452665	3.2	105.3
39	联苯菊酯	0.9990	0.108105	1.6	118.9
40	益灭松	0.9985	0.213466	3.5	101.6
41	芬普宁	0.9980	0.179925	2.2	103.7
42	伏杀磷	0.9990	0.0756	2.6	125.9
43	氯氟氰菊酯	0.9992	0.281158	3.3	119.4
44	氯菊酯	0.9994	3.374089	1.9	104.4
45	哒螨灵	0.9990	0.237808	3.0	98.3
46	蝇毒磷	0.9992	0.288242	3.9	127.8
47	氯氰菊酯	0.9991	2.482849	6.1	121.7
48	氟氰菊酯	0.9991	0.220198	1.6	82.4
49	氰戊菊酯	0.9997	0.608409	7.0	111.4
50	氟胺氰菊酯	0.9994	0.298083	1.7	99.1
51	苯醚甲环唑	0.9999	0.805136	5.6	113.8
52	溴氰菊酯	0.9998	1.231707	3.2	89.7

2.3 回收率测试

在马铃薯中加入农药混标，添加浓度为 0.05 mg/kg，分别平行处理 3 份，各浓度农药的加标回收率（3 次平行样平均回收率）结果见表 2。

2.4 实际样品测试

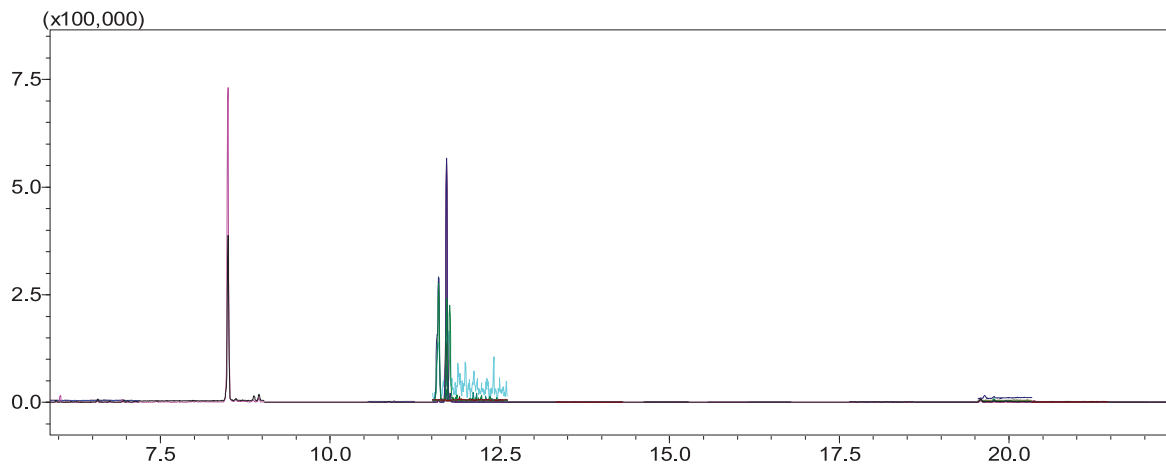


图4 马铃薯样品的MRM图

表3 马铃薯样品测试结果

No.	农药	含量(μg/kg)
7	gamma-六六六	18.9
30	杀扑磷	28.9

■ 结论

使用岛津公司 GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪对马铃薯中 52 种农药残留进行定量分析。该方法前处理操作简单，重复性好，灵敏度高，在 0.05 mg/kg 的加标浓度下，大部分农药的回收率在 70.0 ~ 130.0% 之间，完全满足日常的农药残留痕量分析工作。实验表明，串联质谱的检测方法能够避免杂质的干扰，能有效地消除基质干扰，减少假阳性的检出率，同时能提高分析的选择性和检测灵敏度，简化样品前处理步骤，实现高通量农药残留检测。