

GC-MS/MS 法测定火锅底料中多农药残留

GCMSMS-054

摘要: 建立了气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)同时测定火锅底料中40种农药残留分析方法。试样用乙腈提取后,离心使有机层分离,用PSA粉50mg, C18粉50mg, 净化,采用GC-MS/MS的方法对多种农药残留进行定性与定量分析。结果表明:在1~100 $\mu\text{g/L}$ 的范围内,各农药的相关系数 r 均在0.995以上。对5.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液进行重复性实验,其峰面积的相对标准偏差(RSD%)在7.05%($n=5$)以下,40种农药的最低检出限(LOD)均在1.0 $\mu\text{g/kg}$ 以下。在50 $\mu\text{g/kg}$ 的加标浓度下,各农药的加标回收率在61.5~119.6%之间,完全满足日常检测对农药残留分析的要求。

关键词: GC-MS/MS 农药残留 火锅底料

农药残留的污染问题日益受到全球的关注,日本于2006年提出肯定列表制度,规定了数百种农业化学品在食品中的最高残留限量为10 $\mu\text{g/kg}$ 。欧盟于2008年实施欧洲议会第396/2005法令,统一了欧盟各成员国所规定的农药最高残留量,并设定0.01 mg/kg 为最高残留限量农药的默认限值。

火锅底料是一种使用比较广泛的调味品,其原料(如辣椒、花椒、大蒜等)中可能带入农药成分。此外火锅

底料中还存在多种动植物油脂和色素,基质复杂。目前用于农药残留分析的主要技术为单四级杆气相色谱质谱联用仪,对于此类复杂基质样品,单四级杆质谱分析受到基质干扰大,选择性差,结果存在一定的不确定性。本文采用岛津GCMS-TQ8040三重四级杆气质联用仪,多反应监测(MRM)模式测定火锅底料中的40种农药残留,此方法样品前处理简单,容易操作,灵敏度高,定性定量准确可靠。

实验部分

1.1 仪器

三重四级杆气质联用仪: GCMS-TQ8040

进样方式: 不分流进样, 进样时间: 1 min

高压进样: 250 kpa (1 min)

1.2 分析条件

GC 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 $^{\circ}\text{C}$ (1min)_25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _150 $^{\circ}\text{C}$ _(10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)_300 $^{\circ}\text{C}$ (15min)

恒线速度方式: 47.6 cm/sec

MS 条件

离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$

接口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压: 调谐电压 +0.4 kV

测定模式: MRM (见表1)

表1 农药组分保留时间及MRM参数

ID	英文名称	中文名称	保留时间	定量离子	CE	定性离子	CE
1	Methamidophos	甲胺磷	5.580	141.00>95.00	8	141.00>126.00	4
2	Dichlorvos	敌敌畏	5.705	185.00>93.00	16	185.00>109.00	16
3	alpha-HCH	α -六六六	9.665	219.00>183.00	10	219.00>147.00	22
4	Hexachlorobenzene	六氯苯	9.760	284.00>214.00	32	284.00>249.00	22
5	Dimethoate	乐果	9.855	125.00>79.00	8	125.00>47.00	14
6	beta-HCH	β -六六六	10.090	219.00>183.00	10	219.00>147.00	22
7	gamma-HCH	γ -六六六	10.280	219.00>183.00	8	219.00>145.00	22

8	delta-HCH	δ-六六六	10.760	219.00>183.00	10	219.00>147.00	22
9	Parathion-methyl	甲基对硫磷	11.450	263.00>109.00	16	263.00>136.00	8
10	Heptachlor	七氯	11.660	272.00>237.00	20	272.00>117.00	32
11	Fenitrothion	杀螟硫磷	11.920	277.00>260.00	6	277.00>109.00	14
12	Malathion	马拉硫磷	12.080	173.00>99.00	16	173.00>127.00	8
13	Chlorpyrifos	毒死蜱	12.230	314.00>258.00	18	314.00>286.00	8
14	Aldrin	艾氏剂	12.345	263.00>193.00	30	263.00>203.00	26
15	Isocarbophos	水胺硫磷	12.440	289.00>136.00	16	289.00>113.00	4
16	Isofenphos-methyl	甲基异硫磷	12.745	199.00>121.00	12	241.00>121.00	24
17	Isodrin	异艾氏剂	12.890	193.00>157.00	22	193.00>123.00	30
18	Heptachlor-endo-epoxide	环氧七氯	13.065	353.00>263.00	22	353.00>217.00	38
19	Quinalphos	喹硫磷	13.160	157.00>129.00	16	157.00>102.00	24
20	Methidathion	杀扑磷	13.430	145.00>85.00	8	145.00>58.00	16
21	o,p'-DDE	o,p'-DDE	13.540	246.00>176.00	30	246.00>211.00	24
22	Profenofos	丙溴磷	14.050	337.00>267.00	16	337.00>309.00	6
23	p,p'-DDE	p,p'-DDE	14.145	246.00>176.00	30	246.00>211.00	22
24	Dieldrin	狄氏剂	14.266	277.00>241.00	8	277.00>170.00	36
25	o,p'-DDD	o,p'-DDD	14.270	235.00>165.00	28	235.00>199.00	22
26	Endrin	异狄氏剂	14.665	263.00>191.00	30	263.00>193.00	28
27	p,p'-DDD	p,p'-DDD	14.925	235.00>165.00	26	235.00>199.00	20
28	o,p'-DDT	o,p'-DDT	14.980	235.00>165.00	30	235.00>199.00	16
29	Triazophos	三唑磷	15.170	257.00>162.00	8	257.00>134.00	22
30	p,p'-DDT	p,p'-DDT	15.630	235.00>165.00	30	235.00>199.00	18
31	Bifenthrin	联苯菊酯	16.490	181.00>16.00	28	181.00>153.00	8
32	Methoxychlor	甲氧滴滴涕	16.640	227.00>169.00	26	227.00>141.00	30
33	Fenpropathrin	甲氰菊酯	16.665	181.00>152.00	22	265.00>210.00	10
34	phosalone	伏杀硫磷	17.135	182.00>111.00	16	182.00>75.00	28
35	Cyhalothrin	氯氟氰菊酯	17.460	197.00>141.00	12	197.00>161.00	8
36	Mirex	灭蚁灵	17.615	272.00>237.00	22	274.00>239.00	18
37	Cyfluthrin-1	氯氰菊酯-1	18.800	226.00>206.00	14	226.00>199.00	6
38	Cyfluthrin-2	氟氯氰菊酯-2	18.895	226.00>206.00	14	226.00>199.00	6
39	Cyfluthrin-3	氟氯氰菊酯-3	18.960	226.00>206.00	14	226.00>199.00	6
40	Cyfluthrin-4	氟氯氰菊酯-4	19.000	226.00>206.00	14	226.00>199.00	6
41	Cypermethrin-1	氯氰菊酯-1	19.125	181.00>152.00	22	181.00>127.00	22
42	Cypermethrin-2	氯氰菊酯-2	19.225	181.00>152.00	22	181.00>127.00	22
43	Cypermethrin-3	氯氰菊酯-3	19.285	181.00>152.00	22	181.00>127.00	22
44	Cypermethrin-4	氯氰菊酯-4	19.325	181.00>152.00	22	181.00>127.00	22
45	Fenvalerate-1	氰戊菊酯-1	20.020	419.00>225.00	6	419.00>167.00	12
46	Fenvalerate-2	氰戊菊酯-2	20.225	419.00>225.00	6	419.00>167.00	12
47	Deltamethrin	溴氰菊酯	20.815	253.00>93.00	18	253.00>172.00	8

1.3 样品前处理

提取：称取 2 g 样品于 50 mL 离心管中，加入 20 mL 乙腈、1.5 g 醋酸钠，涡震荡 5 min，5000 rpm 离心 2 min。再加入 20 mL 乙腈，重复提取一次。

净化：合并两次提取液，加入 PSA 粉 50 mg，C18 粉 50 mg，硫酸镁 150 mg，涡震荡 5 min，5000 rpm 离心 2 min，过滤后，旋蒸至近干，正己烷定容至 1 mL，供 GC-MS/MS 分析。

■ 结果讨论

2.1 标准样品的 MRM 图

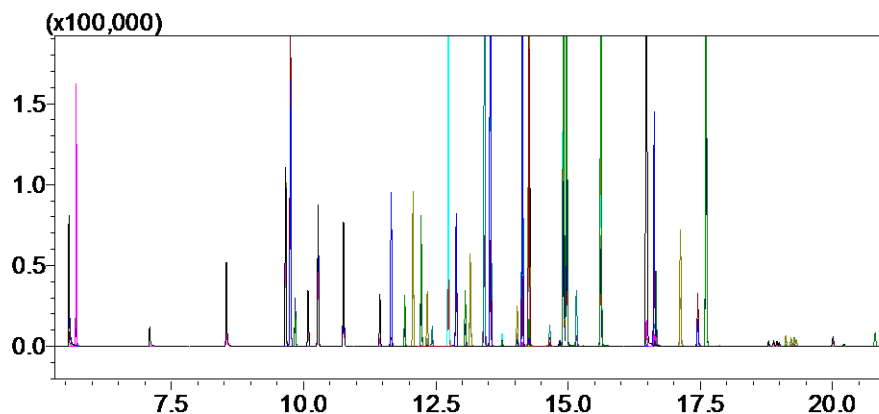
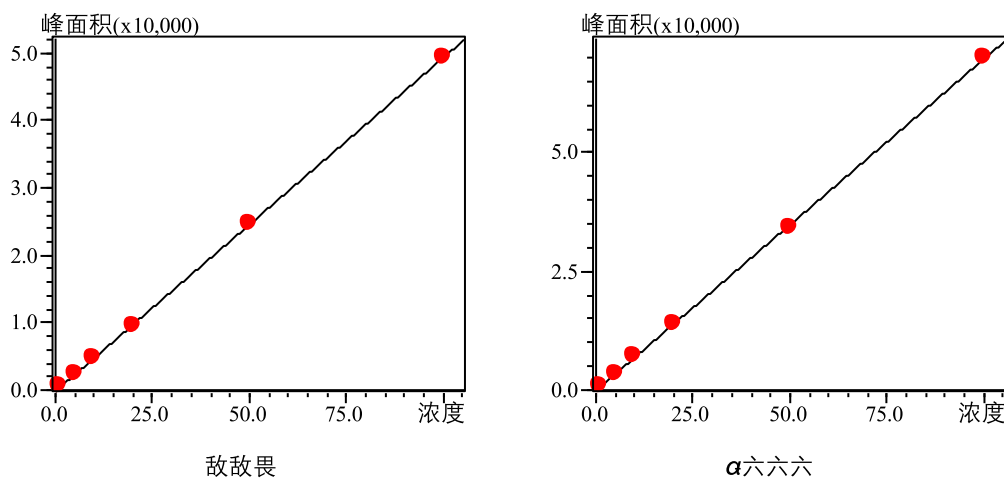
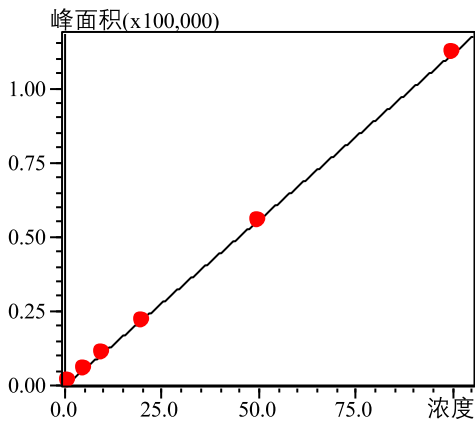


图 1 混合标准溶液 MRM 图 (100 µg/L)

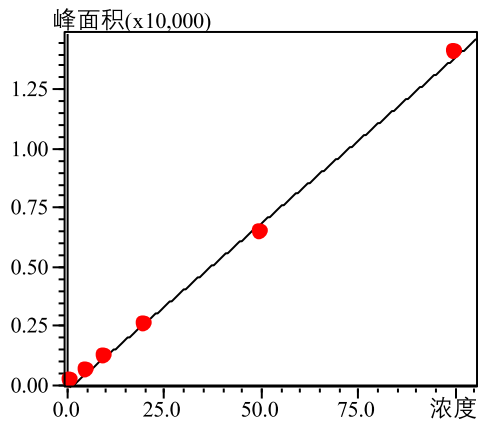
2.2 标准曲线及检出限

分别配制浓度为 1、5、10、20、50、100 µg/L 的混合农药标准溶液，以农药组分浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，绘制标准曲线，因篇幅所限，仅列出部分农药标准曲线，如图 2 所示，线性相关系数及检出限见表 2。

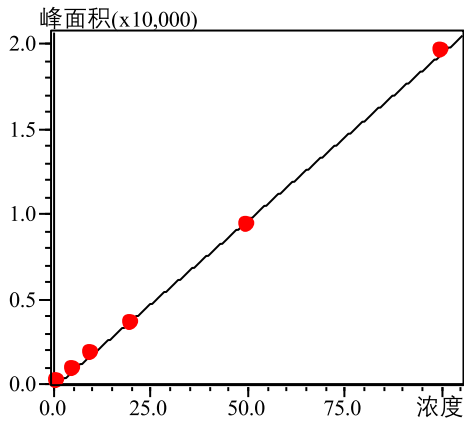




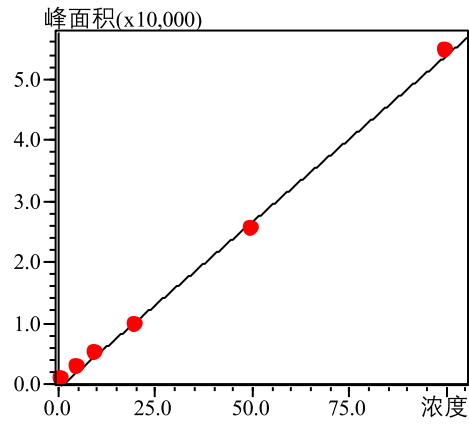
六氯苯



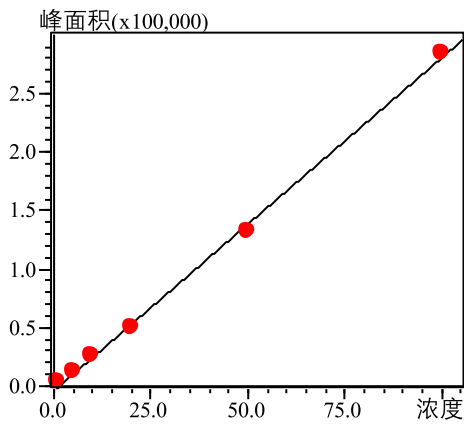
乐果



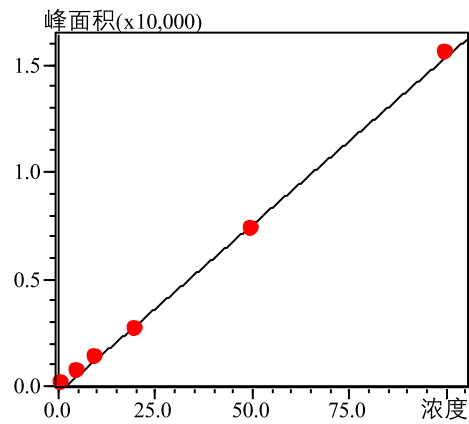
杀螟硫磷



马拉硫磷



o,p'-DDE



丙溴磷

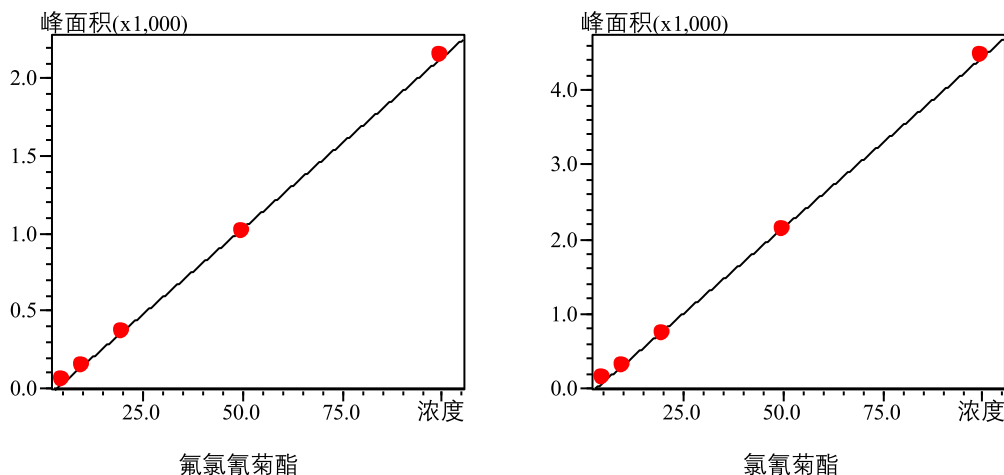


图2 部分农药的标准曲线

表2 各农药组分的线性相关系数和检出限

No.	化合物名称	线性系数	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	No.	化合物名称	线性系数	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	甲胺磷	0.9950	0.23	25	o,p'-DDD	0.9991	0.06
2	敌敌畏	0.9999	0.08	26	异狄氏剂	0.9985	0.40
3	α -六六六	0.9998	0.11	27	p,p'-DDD	0.9985	0.06
4	六氯苯	0.9999	0.06	28	o,p'-DDT	0.9997	0.09
5	乐果	0.9991	0.60	29	三唑磷	0.9982	0.70
6	β -六六六	0.9997	0.33	30	p,p'-DDT	0.9994	0.06
7	γ -六六六	0.9995	0.11	31	联苯菊酯	0.9989	0.05
8	δ -六六六	0.9996	0.20	32	甲氧滴滴涕	0.9983	0.10
9	甲基对硫磷	0.9999	0.31	33	甲氰菊酯	0.9997	0.43
10	七氯	0.9998	0.14	34	伏杀硫磷	0.9990	0.19
11	杀螟硫磷	0.9996	0.56	35	氯氟氰菊酯	0.9986	0.63
12	马拉硫磷	0.9991	0.28	36	灭蚁灵	0.9992	0.06
13	毒死蜱	0.9990	0.28	37	氟氯氰菊酯-1	0.9998	0.11
14	艾氏剂	0.9995	0.43	38	氟氯氰菊酯-2	0.9995	0.10
15	水胺硫磷	0.9990	0.35	39	氟氯氰菊酯-3	0.9992	0.26
16	甲基异硫磷	0.9996	0.06	40	氟氯氰菊酯-4	0.9993	0.22
17	异艾氏剂	0.9995	0.26	41	氯氰菊酯-1	0.9996	0.26
18	环氧七氯	0.9991	0.13	42	氯氰菊酯-2	0.9993	0.35
19	啶硫磷	0.9985	0.40	43	氯氰菊酯-3	0.9997	0.50
20	杀扑磷	0.9982	0.08	44	氯氰菊酯-4	0.9982	0.35
21	o,p'-DDE	0.9992	0.04	45	氰戊菊酯-1	0.9997	0.55
22	丙溴磷	0.9993	0.40	46	氰戊菊酯-2	0.9987	1.72
23	p,p'-DDE	0.9993	0.06	47	溴氰菊酯	0.9995	0.71
24	狄氏剂	0.9993	0.06				

2.3 重复性测试

取 5 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液，重复进样 6 次，重复性结果见表 3。

表 3 峰面积重复性结果

No.	化合物	RSD%	No.	化合物	RSD%
1	甲胺磷	2.99	25	o,p'-DDD	2.38
2	敌敌畏	2.17	26	异狄氏剂	4.61
3	α -六六六	4.70	27	p,p'-DDD	3.89
4	六氯苯	3.73	28	o,p'-DDT	3.46
5	乐果	4.77	29	三唑磷	4.66
6	β -六六六	5.98	30	p,p'-DDT	4.04
7	γ -六六六	1.32	31	联苯菊酯	2.42
8	δ -六六六	1.28	32	甲氧滴滴涕	4.67
9	甲基对硫磷	5.59	33	甲氰菊酯	2.71
10	七氯	6.67	34	伏杀硫磷	2.73
11	杀螟硫磷	6.60	35	氯氟氰菊酯	3.47
12	马拉硫磷	4.83	36	灭蚊灵	3.31
13	毒死蜱	6.75	37	氟氯氰菊酯-1	7.00
14	艾氏剂	4.86	38	氟氯氰菊酯-2	5.81
15	水胺硫磷	7.56	39	氟氯氰菊酯-3	6.79
16	甲基异硫磷	4.49	40	氟氯氰菊酯-4	6.21
17	异艾氏剂	5.81	41	氯氰菊酯-1	4.44
18	环氧七氯	5.21	42	氯氰菊酯-2	4.69
19	啶硫磷	3.08	43	氯氰菊酯-3	6.87
20	杀扑磷	3.41	44	氯氰菊酯-4	5.25
21	o,p'-DDE	3.78	45	氰戊菊酯-1	3.54
22	丙溴磷	7.05	46	氰戊菊酯-2	5.13
23	p,p'-DDE	4.11	47	溴氰菊酯	6.02
24	狄氏剂	5.94			

2.4 样品测试结果及回收率

在火锅底料样品中添加农药混标，添加浓度为 50 $\mu\text{g/kg}$ ，平行处理 5 份，样品的加标回收率结果见表 4。

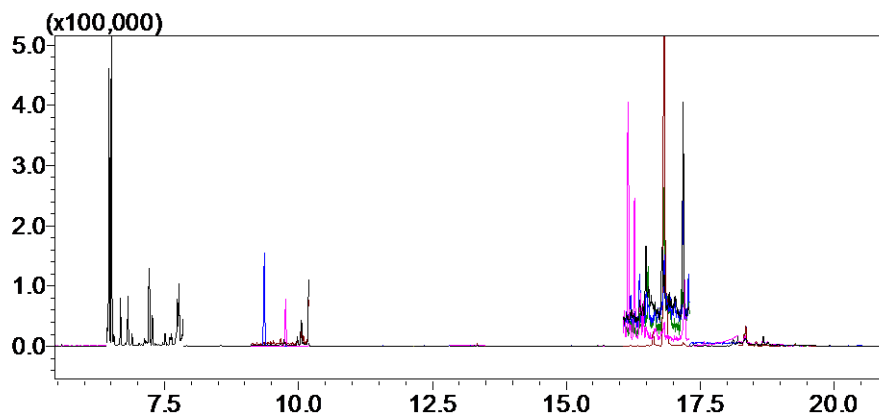


图 3 样品 MRM 图

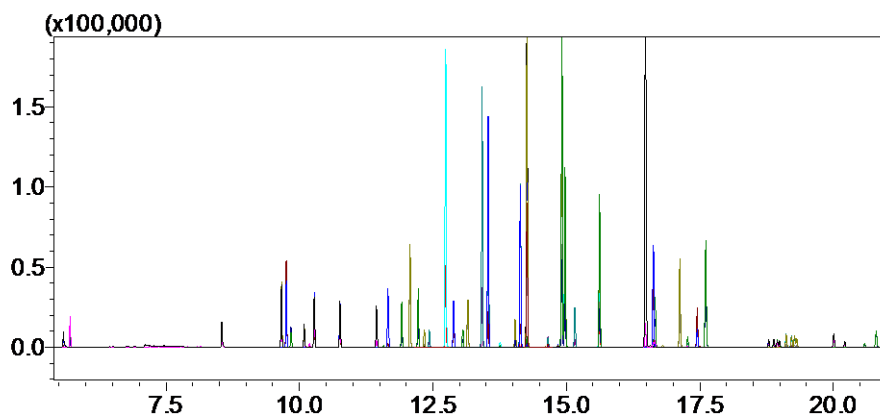


图 4 加标样品 MRM 图

表 4 样品测试结果及加标回收率

No.	化合物	样品浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率(%)	RSD%
1	甲胺磷	8.90	50	73.0	5.94
2	敌敌畏	N.D	50	119.6	12.2
3	α -六六六	N.D	50	90.8	6.02
4	六氯苯	N.D	50	77.9	3.70
5	乐果	N.D	50	76.9	3.95
6	β -六六六	N.D	50	87.4	1.62
7	γ -六六六	N.D	50	83.2	2.12
8	δ -六六六	N.D	50	86.6	2.93
9	甲基对硫磷	N.D	50	107.6	3.34
10	七氯	N.D	50	84.8	1.85
11	杀螟硫磷	N.D	50	69.3	3.12
12	马拉硫磷	N.D	50	69.4	3.51
13	毒死蜱	N.D	50	90.1	2.91
14	艾氏剂	N.D	50	78.8	5.28
15	水胺硫磷	N.D	50	72.3	4.09
16	甲基异硫磷	N.D	50	72.8	2.85
17	异艾氏剂	N.D	50	77.8	5.17
18	环氧七氯	N.D	50	82.8	4.85
19	喹硫磷	N.D	50	66.8	3.02
20	杀扑磷	N.D	50	61.5	3.55
21	o,p'-DDE	N.D	50	76.4	3.54
22	丙溴磷	N.D	50	65.3	4.22
23	p,p'-DDE	N.D	50	80.6	3.83

24	狄氏剂	N.D	50	84.7	3.89
25	o,p'-DDD	N.D	50	83.3	3.68
26	异狄氏剂	N.D	50	88.1	4.25
27	p,p'-DDD	N.D	50	87.8	3.43
28	o,p'-DDT	N.D	50	87.3	4.02
29	三唑磷	N.D	50	72.0	3.13
30	p,p'-DDT	N.D	50	74.9	5.90
31	联苯菊酯	2.47	50	74.0	2.82
32	甲氧滴滴涕	N.D	50	80.5	3.82
33	甲氰菊酯	N.D	50	74.5	3.06
34	伏杀硫磷	N.D	50	80.8	2.71
35	氯氟氰菊酯	N.D	50	65.6	4.80
36	灭蚁灵	N.D	50	67.3	3.25
37	氟氯氰菊酯-1	N.D	50	83.6	1.74
38	氟氯氰菊酯-2	N.D	50	73.1	2.48
39	氟氯氰菊酯-3	N.D	50	76.2	3.54
40	氟氯氰菊酯-4	N.D	50	72.7	4.70
41	氯氰菊酯-1	N.D	50	80.9	2.99
42	氯氰菊酯-2	N.D	50	76.8	2.83
43	氯氰菊酯-3	N.D	50	75.7	4.23
44	氯氰菊酯-4	N.D	50	73.0	6.00
45	氰戊菊酯-1	N.D	50	87.4	4.50
46	氰戊菊酯-2	N.D	50	93.6	5.06
47	溴氰菊酯	N.D	50	88.1	3.27

结论

采用岛津公司三重四极杆气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8040 对火锅底料中农药残留进行测定,通过多反应监测扫描(MRM)模式,可在简化样品前处理过程后,有效去除基质干扰,排除假阳性,保证定量的准确性。本方法方便、快捷、具有较高灵敏度,大多数农药的检测限均在 1 μg/L 以下,加标回收率在 61.5~119.6% 之间,可完全满足检测要求。