

GC-MS/MS Smart MRM 农药残留数据库应用

GCMSMS-082

摘要：三重四极杆气质联用仪 (GC-MS/MS) 的多反应监测技术 (MRM) 可有效排除基质干扰，适用于食品、环境等复杂基质中农药残留的检测，但 MRM 分析方法的建立需对前体离子等多个参数进行优化，此项工作费时费力，且效果难以保证。岛津公司开发了 Smart MRM 农药残留数据库，其中包含 500 多种适合 GC-MS/MS 检测的农药的 MRM 参数信息，支持农药残留多组分同时分析方法的建立。Smart MRM 农药残留数据库可根据登记农药的保留指数，自动创建最优化的 MRM 分析方法，使分析方法建立过程变得极为简单、高效。使用岛津 Smart MRM 农药残留数据库结合岛津 GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪，可实现对食品、环境等复杂基质中农药残留快速、准确地检测。

关键词：GC-MS/MS 农药残留 数据库

农药残留是指残存在环境及生物体内的微量农药，会危害人体健康，长期可能会引起慢性中毒或多种疾病。为保障食品及环境安全，中国食品安全国家标准《GB2763-2014 食品中农药最大残留限量》、国际食品法典委员会标准和日本肯定列表制度等法规对食品中农药最大残留限量进行了规定，《GB 3838-2002 地表水环境质量标准》等法规对环境中的农药最大残留限量进行了规定。

气相色谱质谱联用法既具有气相色谱高分离效能，又具备质谱鉴定化合物结构的特点，在农药残留检测方面具有广泛应用。单四极杆气质联用仪 (GCMS) 结合选择离子监测 (SIM) 技术测定复杂基质中农药残留时，易受基质干扰造成假阳性结果，难以满足目前对农药残留检测的需要。三重四极杆气质联用仪 (GC-MS/MS) 提供的多反应监测技术 (MRM) 对离子进行两步电离，选择性明显优于 GCMS，可以有效的排除基质干扰，具有更强的定性、定量功能。

然而使用 GC-MS/MS 的 MRM 模式建立多组分同时分析方法时，需要对每个组分的前体离子、产物离子、碰撞电压参数进行摸索和优化，同时，方法建立时需要根据所有目标组分的保留时间建立合适的 MRM 时间程序，特别是多目标物同时分析时，此项工作非常费时费力。

岛津公司开发了 Smart MRM 农药残留数据库，其中包含中国登记使用的、农业部检测、2015 版药典等适用于 GC-MS/MS 检测农药的 MRM 参数信息，支持农药残留多组分同时分析方法的建立。Smart MRM 农药残留数据库可根据登记农药的保留指数，使用保留时间自动调整功能 (AART) 计算出每个组分的保留时间，自动创建最优化的 MRM 分析方法，使分析方法建立过程变得简单、高效。使用岛津公司的三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8040 结合 Smart MRM 农药残留数据库，可实现对食品、环境等复杂基质中农药残留准确、快速地检测。

Smart MRM 农残数据库特点

1.1 包含 547 种农药的 MRM 参数信息

岛津 Smart MRM 农药残留数据库是专为日本肯定列表、中国登记农药、农业部检测农药、2015 版药典等建立的 MRM 数据库，共计 547 种化合物，其中 523 种为农药组分，24 种为同位素内标组分，同位素内标组分可用于内标法分析方法的建立。Smart MRM 农药残留数据库中包括各农药组分的详细信息，包括 CAS 号、中文名称、英文名称、日文名称、在 Rxi-5Sil MS 及 VF-1701 MS 色谱柱上的保留指数、MRM 参数 (离子对信息、碰撞电压)、Scan 或 SIM 用离子信息 (如表 1 所示)。

表1 Smart MRM农药残留数据库

系列号	类型	测定模式	组分名称 (C)	离子1				离子2	
				类型	m/z	CE	比率	类型	m/z
1	Target	MRM	涕灭威 分解物	T	115.1>100.1	8	100.00	Ref.1	115.1>68.0
2	Target	MRM	DCIP	T	121.1>45.0	4	100.00	Ref.1	121.1>77.0
3	Target	MRM	涕灭虱威 分解物	T	80.0>65.0	6	100.00	Ref.1	80.0>50.0
4	Target	MRM	四螨嗪 分解物	T	137.0>102.0	14	100.00	Ref.1	137.0>75.0
5	Target	MRM	噻霉灵	T	99.0>71.0	8	100.00	Ref.1	99.0>54.0
6	Target	MRM	甲胺磷	T	141.0>95.0	8	100.00	Ref.1	141.0>126.0
7	Target	MRM	敌敌畏	T	185.0>93.0	14	100.00	Ref.1	185.0>109.0

1.2 采用分组管理

Smart MRM 农药残留数据库根据不同的检测任务对化合物进行分组管理，可快速提取目标化合物的信息。目前已包括 GB 2763-2014 农药等七组分组，具体分组信息如表 2 所示。同时 Smart MRM 农药残留数据库支持追加分组信息，可制定专属检测组分，快速地建立 MRM 分析方法。

表2 Smart MRM农药残留数据库分组信息

No.	分组名称	农药种类
1	GB2763-2014	168
2	2015 版药典	74+2(内标)
3	农业部能力考核	51
4	农业部例行监测	41
5	农业部风险评估	29
6	天津 200 种农药标准	222
7	香港规例	214

1.3 自动创建农药残留 MRM 分析方法

使用岛津公司 Smart Database 农药残留数据库建立 MRM 方法前，需先采集 C₉~C₃₃ 正构烷烃数据，结合正构烷烃数据，使用保留时间自动调整功能 (AART) 自动计算出每个组分的保留时间，而不需要分析目标组分的标准样品去获得保留时间，从而可以在无标准品的情况下建立农药残留的 MRM 分析方法。

Smart MRM 农残数据库根据目标组分保留时间及 MRM 参数，对 MRM 采集时间程序进行设置，自动创建最优化的 MRM 分析方法 (如图 1 所示)。数据库采用同步分组 (MRM Synchronization) 模式，以每个组分的保留时间为中心进行数据采集，增加了每个组分的驻留时间，减少了不必要组分信息的采集，使得多组分同时分析时可获得更高的灵敏度。

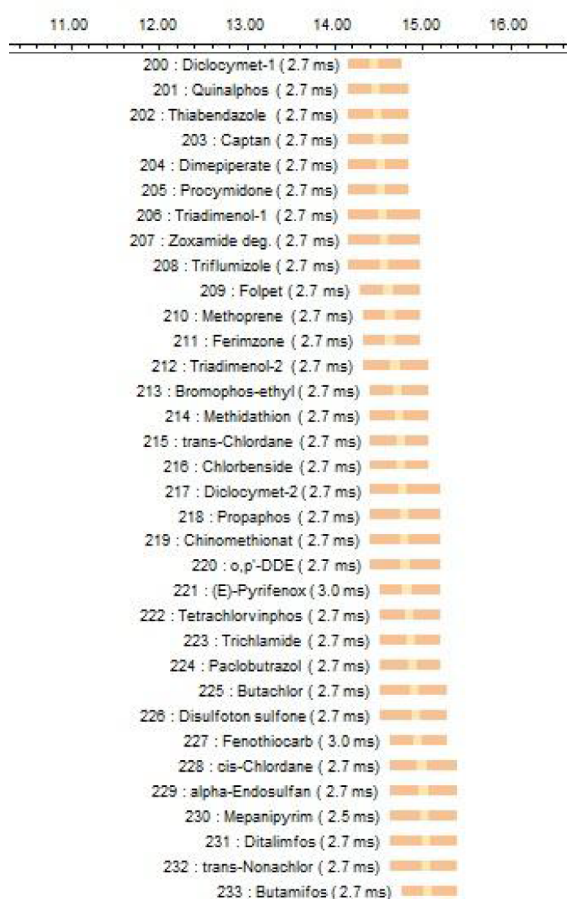


图1 Smart MRM农药残留数据库创建的MRM时间程序图

Smart MRM 农残数据库应用举例

2.1 建立 439 种农药残留同时测定方法

使用岛津公司的三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8040 结合 Smart MRM 农药残留数据库，在无需标准品的情况下，自动建立 439 种农药残留同时测定的方法。图 2 为 439 种农药残留同时测定的 MRM 图，农药组分在 5 $\mu\text{g/L}$ 的浓度下具有良好的响应 (图 3)。在一针内实现 400 多种农药残留组分的同时检测，极大提高了工作效率，同时降低了仪器的污染，减少了对 GC 及 MS 的日常维护工作。

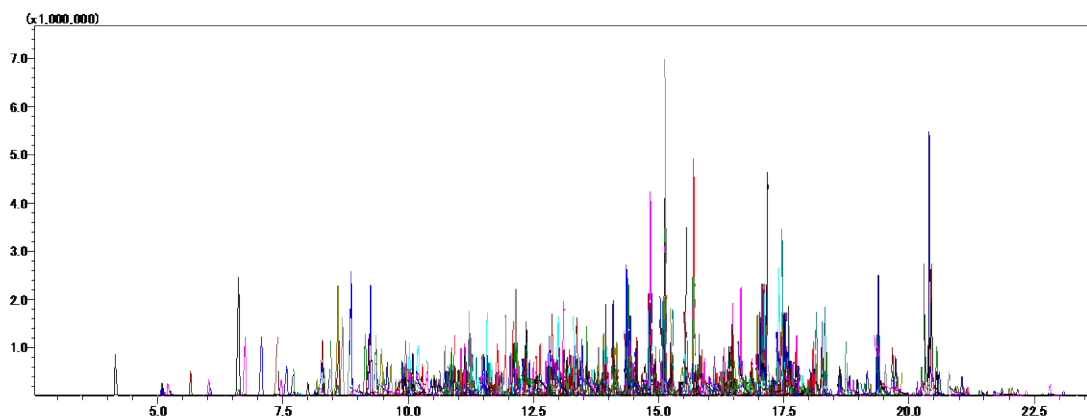
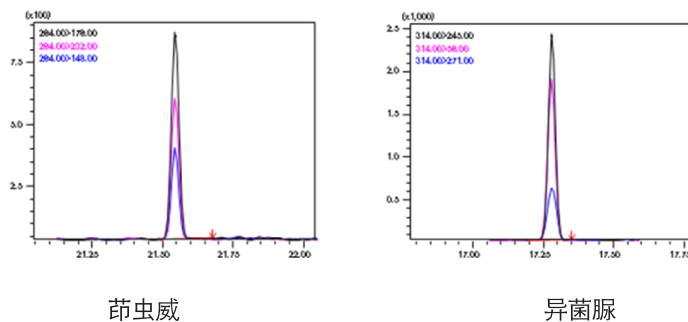


图2 GCMS-TQ8040结合Smart MRM农药残留数据库同时测定439种农药残留MRM图


 图3 茚虫威和异菌脲的MRM图(5 $\mu\text{g/L}$)

2.2 建立农药残留筛查检测方法

采用岛津公司 GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪, 结合 Smart MRM 农残数据库, 在无需标准品的情况下, 建立 MRM 方法用于同时筛查蔬菜中 246 种农药残留。蔬菜空白基质用醋酸/乙腈提取后, 用 QuEChERS 样品前处理, 添加 12 种待筛查的农药混标, 采用 Smart MRM 的方法对多种农药残留进行灵敏度和重现性考察。

在 5 $\mu\text{g/L}$ 浓度时, 12 种目标农药均能被筛查出, 且组分响应信号高, 信噪比为 11.70~353.65。在 5 $\mu\text{g/L}$ ~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内, 12 种农药基质标准溶液的峰面积与其浓度呈良好的线性关系。方法检出限在 1.5~2943.3 ng/L (S/N=3) 范围内。在 10 $\mu\text{g/L}$ 浓度时, 各组分峰面积 RSD < 11%(n=8)(表 3)。结果表明, 使用岛津 Smart MRM 农残数据库, 在无需标准品的情况下, 可快速建立 GC-MS/MS 法同时筛查蔬菜中多种农药残留的分析方法, 且灵敏度高、重现性好。

表3 12种农药信噪比、标准曲线线性相关系数、最低检出限及重复性

No.	化合物名称	信噪比 (5 $\mu\text{g/L}$)	相关系数	LOD ($\mu\text{g/L}$)	RSD% (n=8)
1	甲拌磷	21.79	0.9999	0.0486	7.12
2	甲基对硫磷	211.09	0.9963	0.0060	3.47
3	杀螟硫磷	215.32	0.9986	0.0022	5.22
4	马拉硫磷	50.95	0.9999	0.0038	2.12
5	毒死蜱	43.88	0.9995	0.0031	10.69
6	对硫磷	185.91	0.9991	0.0131	10.15
7	三唑酮	25.45	0.9999	0.0015	4.78
8	二甲戊乐灵	353.65	0.9998	0.0206	3.13
9	杀扑磷	66.97	0.9951	0.0027	5.58
10	氯氰菊酯-1	15.52	0.9959	0.0034	8.07
	氯氰菊酯-2	14.98	0.9962	0.0019	7.72
	氯氰菊酯-3	13.76	0.9968	2.7495	8.24
	氯氰菊酯-4	12.97	0.9957	2.9433	9.91
11	氰戊菊酯-1	201.27	0.9958	1.1570	7.72
	氰戊菊酯-2	106.49	0.9950	1.1479	7.89
12	溴氰菊酯-1	13.69	0.9975	0.2973	6.58
	溴氰菊酯-2	11.70	0.9990	0.2610	5.57

2.3 建立 Scan/MRM 同时分析方法

使用 Smart MRM 农残数据库，可自动生成 Scan/MRM 同时采集方法。作为岛津 UFMS(Ultra Fast Mass Spectrometry) 家族中的一员，岛津公司 GCMS-TQ8040 可进行高达 20,000 u/sec 的超快速扫描，并配备专利 ASSP 技术，支持 Scan/MRM 同时扫描。一次进样同时得到 Scan 和 MRM 的数据，既可以满足高灵敏度定量分析的要求，同时可以进行定性分析。两种数据结果可以在一次分析中同时采集并保存，数据的采集时间大大减少，这种测定模式显著增强了实验室的分析效率。

以西红柿为基质，添加了部分农药(浓度为 50 $\mu\text{g/L}$)，采用 Q3 Scan/MRM 同时采集模式，并将 Scan 得到的质谱图与 NIST 标准谱库进行对比(质谱相似度检索)，结果如图 4 所示：

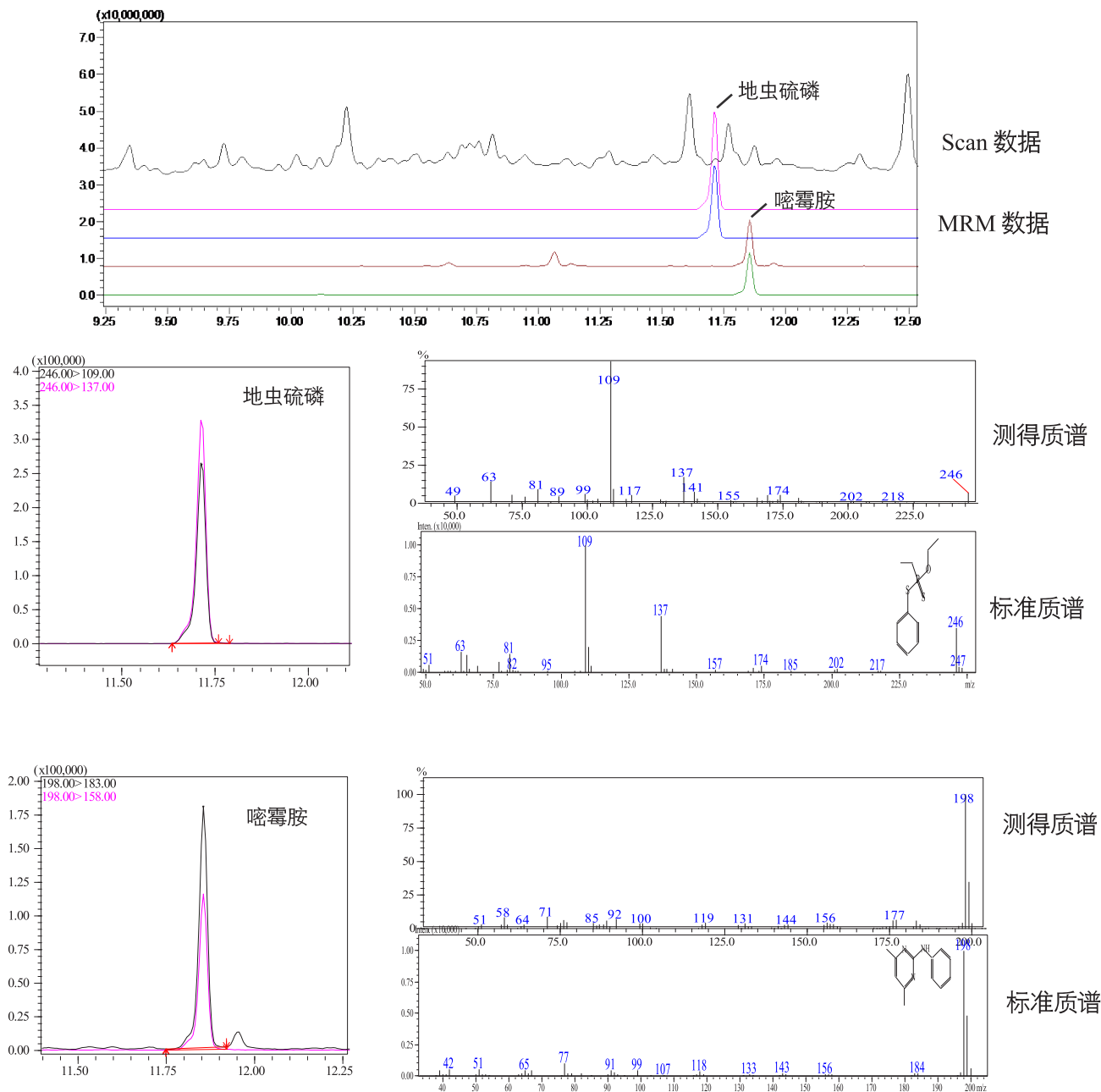


图4 地虫硫磷、咪霉胺的MRM图和Scan (50 $\mu\text{g/L}$)

■ 结论

岛津公司开发了 Smart MRM 农药残留数据库，包含 547 种农药的 MRM 参数等丰富信息，针对不同检测任务分组管理，可根据登记农药的保留指数，无需标准品，自动创建最优化的 MRM 分析方法，使农药残留多组分同时分析方法建立过程变得简单、高效。使用岛津 Smart MRM 农药残留数据库结合岛津 GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪，可实现对食品、环境等复杂基质中农药残留快速、准确地检测，为农药残留组分的测定及筛查提供强有力工具。