

GC-MS/MS Smart MRM 数据库筛查烟草中 165 种农药残留

GCMSMS-091

摘要：本文采用岛津公司 GCMS-TQ8040 三重四极杆串联气相色谱质谱仪，建立了烟草中 165 种农药残留的筛查方法，并对加标样品中的 10 种农药进行了定量分析，整个分析过程中无需使用标准品。结果表明：在 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度时，10 种目标农药均能被筛查出，该方法在 0.01~0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内线性良好，相关系数均大于 0.995，以 3 倍信噪比计算检出限为 0.01~3.21 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，各组分峰面积重复性 $\text{RSD}<8\%$ ($n=7$)，样品加标平均回收率为 70%~105%。该方法操作简单便捷，分析速度快，适合烟草中农药残留多组分筛查与定量分析。

关键词：GC-MS/MS 烟草 农药残留 筛查

随着农药残留造成的食品安全问题和对于人类健康的影响日益凸显，各国政府和相关机构制定了不同农作物中农药的限量标准，其中，国际烟草科学研究合作中心 (CORESTA) 于 2003 年 12 月提出了烟草中 99 种农药的指导性残留限量 (Guidance Residue Levels, GRLs)，并于 2008 年 6 月修订为 118 种，共包含单体 160 种。我国是世界上最大的烟草生产国与消费国。在农药的生产和加工过程中，为了避免烟叶受到病虫害的侵袭，农药的使用必不可少，其所带来的农药残留问题也越来越受到消费者以及相关生产和管理部门的重视。因此，有必要建立高灵敏度、高选择性、快速、可靠的烟草农药

残留检测方法。

气相色谱 - 串联质谱技术 (GC-MS/MS) 是农药残留分析领域具有重要应用前景的技术之一，该技术将气相色谱对目标物质良好的分离性能与串联质谱的高灵敏度及高选择性等优点相结合，可以实现对 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 甚至 ng/kg 级别农药多残留的超灵敏检测。

本文利用岛津公司的 GCMS-TQ8040 结合岛津农药残留 Smart MRM 数据库，无需使用标准品即可建立烟草中 165 种农药残留的筛查方法。能够满足烟草及烟草制品中农药残留检测的需求。

实验部分

1.1 仪器与试剂

岛津 GCMS-TQ8040

1.2 分析条件

色谱柱：Rxi-5Sil MS, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：分流进样 (分流比 3:1)

进样时间：1min

载气控制方式：恒线速度

载气线速度：47.2 cm/sec

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) _ 25 $^{\circ}\text{C}$ /min _ 125 $^{\circ}\text{C}$ _ 10 $^{\circ}\text{C}$ /min _ 300 $^{\circ}\text{C}$ (3.5 min)

接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压 +0.8kv

溶剂延迟时间：1min

采集模式：MRM，离子信息见表 1

1.3 样品前处理

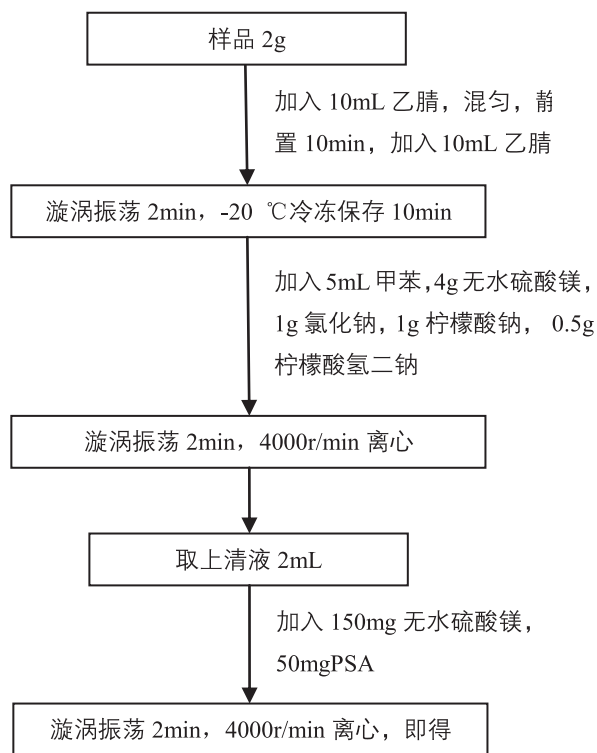


图1 烟草样品前处理流程

结果与讨论

2.1 MRM 方法建立

首先, 进样分析正构烷烃标准品, 得到 $C_9 \sim C_{33}$ 正构烷烃的保留时间, 如图 2 所示。

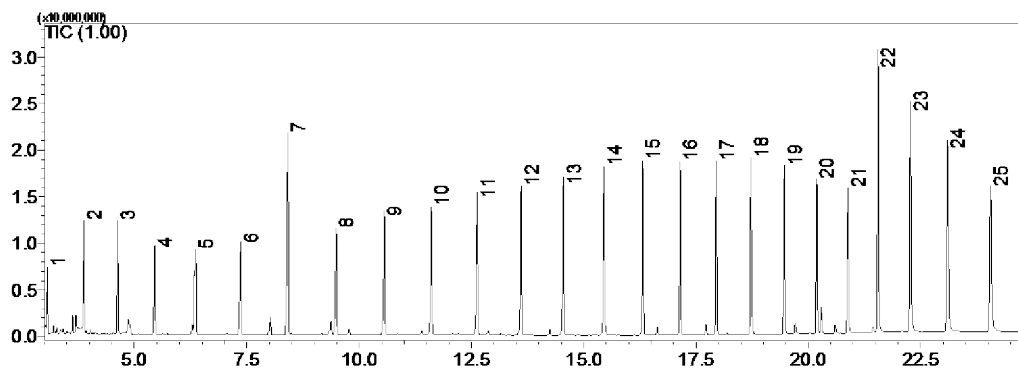


图2 正构烷烃标准品TIC谱图(5 mg/L)

注: 1~25峰分别为 $C_9 \sim C_{33}$

其次, 将所采集正构烷烃数据导入 Smart Pesticides Database 数据库中, 创建烟草中 165 种农药的检测方法, 农药的保留时间以及特征碎片离子等信息如表 1 所示。

表1 165种农药组分名称、保留时间及MRM参数

No.	中文名称	CAS号	保留时间 (min)	定量 离子对	CE	定性 离子对	CE
1	甲氟磷	115-26-4	5.787	154.1>58.0	10	154.1>111.1	15
2	磺吸磷	17040-19-6	5.859	77.0>58.9	9	92.0>66.0	9
3	甲硫威砷	2179-25-1	6.805	185.0>121.0	5	200.0>121.0	15
4	氟苯脲	83121-18-0	7.135	197.0>135.0	25	197.0>142.0	25
5	二溴氯丙烷	1996-12-8	7.251	155.0>75.0	5	157.0>75.0	5
6	灭多威	59669-26-0	7.531	105.0>88.0	6	105.0>58.1	12
7	除虫脲 1	86479-06-3	7.563	153>124.9	12	153.00>90.10	27
8	甲胺磷	10265-92-6	7.837	141.0>95.0	8	141.0>126.0	4
9	敌敌畏	62-73-7	8.373	185.0>93.0	14	185.0>109.0	14
10	除虫脲 2	86479-06-3	8.481	157.00>141.1	12	141.00>113.0	12
11	速灭磷-1	7786-34-7	9.469	192.0>164.0	4	192.0>127.0	12
12	速灭磷-2	7786-34-7	9.543	192.0>164.0	4	192.0>127.0	12
13	乙酰甲胺磷	30560-19-1	9.565	136.0>94.0	14	136.0>119.0	8
14	3-羟基克百威	16655-82-6	9.779	180.1>137.0	10	180.1>162.1	6
15	杀铃脲	64628-44-0	9.853	139.0>110.9	15	139.0>75.0	25
16	敌百虫	52-68-6	9.982	145.0>109.0	12	109.0>79.0	10
17	杀线威	23135-22-0	10.067	162.1>115.0	8	162.1>145.0	8
18	庚烯磷	23560-59-0	10.099	124.0>89.0	15	215.0>200.0	10
19	氧乐果	1113-02-6	10.174	156.0>110.0	8	156.0>141.0	4
20	虫线磷	297-97-2	10.217	143.0>79.1	12	175.0>79.1	12
21	残杀威	114-26-1	10.249	152.1>110.1	8	152.1>64.0	28
22	内吸磷	8065-48-3	10.366	88.0>60.0	5	89.0>60.0	5
23	甲基内吸磷	919-86-8	10.462	141.9>112.0	6	141.9>79.0	14
24	灭线磷	13194-48-4	10.568	200.0>158.0	6	200.0>114.0	14
25	二溴磷	300-76-5	10.621	184.9>93.0	14	184.9>109.0	16
26	杀虫脍	6164-98-3	10.715	196.0>181.0	10	181.0>140.0	15
27	氟乐灵	1582-09-8	10.840	306.1>264.1	8	306.1>206.1	14
28	氟草胺	1861-40-1	10.840	292.1>264.0	8	292.1>206.0	12
29	久效磷	6923-22-4	10.956	127.1>109.0	12	127.1>95.0	16
30	硫线磷	95465-99-9	10.997	158.9>130.9	8	158.9>97.0	18
31	甲拌磷	298-02-2	11.081	260.0>75.0	8	260.0>231.0	4
32	alpha-六六六	319-84-6	11.092	218.9>182.9	8	218.9>144.9	20
33	六氯苯	118-74-1	11.123	283.8>248.8	24	283.8>213.8	28
34	棉隆	533-74-4	11.134	162.0>89.0	8	162.0>129.0	5
35	内吸磷	8065-48-3	11.144	88.0>60.0	5	89.0>60.0	5
36	乐果	60-51-5	11.238	125.0>79.0	8	125.0>47.0	14
37	氯硝胺	99-30-9	11.322	206.0>176.0	10	206.0>160.0	16
38	八甲磷	152-16-9	11.406	243.0>153.1	12	199.0>135.1	18
39	克百威	1563-66-2	11.416	164.1>149.1	8	164.1>131.1	18
40	莠去津	1912-24-9	11.469	215.1>58.0	14	215.1>200.1	6
41	beta-六六六	319-85-7	11.542	218.9>182.9	8	218.9>144.9	20

42	异噁草酮	81777-89-1	11.552	204.1>107.0	20	204.1>78.0	26
43	gamma-六六六	58-89-9	11.715	218.9>182.9	8	218.9>144.9	20
44	特丁硫磷	13071-79-9	11.796	231.0>174.9	14	231.0>128.9	26
45	地虫硫磷	944-22-9	11.816	246.0>109.1	18	246.0>137.1	6
46	二嗪磷	333-41-5	11.826	304.1>179.1	10	304.1>162.1	8
47	磷胺-1	13171-21-6	11.928	264.1>127.1	14	264.1>193.1	8
48	百菌清	1897-45-6	11.958	265.9>230.8	14	265.9>168.0	22
49	乙拌磷	298-04-4	11.979	186.0>97.0	16	186.0>153.0	6
50	氯唑磷	42509-80-8	12.110	257.0>162.0	8	257.0>119.0	18
51	七氟菊酯	79538-32-2	12.252	177.0>127.1	16	177.0>137.1	16
52	delta-六六六	319-86-8	12.273	218.9>182.9	10	218.9>144.9	20
53	抗蚜威	23103-98-2	12.344	238.1>166.1	12	238.1>72.0	24
54	异稻瘟净	26087-47-8	12.374	204.0>91.0	8	204.0>122.0	12
55	安果	2540-82-1	12.394	224.0>125.0	18	224.0>155.0	12
56	磷胺-2	13171-21-6	12.415	264.1>127.1	14	264.1>193.1	8
57	甲基毒死蜱	5598-13-0	12.486	285.9>93.0	22	285.9>270.9	14
58	甲基对硫磷	298-00-0	12.546	263.0>109.0	14	263.0>136.0	8
59	甲草胺	15972-60-8	12.557	188.1>160.1	10	188.1>132.1	18
60	七氯	76-44-8	12.704	271.8>236.9	20	271.8>117.0	32
61	甲萘威	63-25-2	12.704	144.1>116.1	12	144.1>89.0	38
62	甲霜灵	57837-19-1	12.733	249.2>190.1	8	249.2>146.1	22
63	皮蝇磷	299-84-3	12.763	284.9>269.9	16	284.9>93.0	24
64	阿拉酸式苯-S-甲基	135158-54-2	12.968	135.0>62.9	18	135.0>107.0	8
65	甲基嘧啶磷	29232-93-7	13.007	305.1>180.1	8	305.1>290.1	12
66	杀螟硫磷	122-14-5	13.026	277.0>260.0	6	277.0>109.1	14
67	灭虫威	2032-65-7	13.065	168.1>153.0	8	168.1>109.0	14
68	兹克威	315-18-4	13.134	165.1>134	10	165.1>150	15
69	除草定	314-40-9	13.202	204.9>187.9	14	204.9>162.0	14
70	马拉硫磷	121-75-5	13.290	173.1>99.0	14	173.1>127.0	6
71	异丙甲草胺	51218-45-2	13.329	238.1>162.1	12	238.1>133.1	26
72	毒死蜱	2921-88-2	13.359	313.9>257.9	14	313.9>285.9	8
73	艾氏剂	309-00-2	13.368	262.9>193.0	28	262.9>203.0	26
74	倍硫磷	55-38-9	13.417	278.0>109.0	20	278.0>125.0	20
75	氯酞酸甲酯	1861-32-1	13.486	300.9>222.9	26	300.9>272.9	14
76	对硫磷	56-38-2	13.515	291.1>109.0	14	291.1>137.0	6
77	三唑酮	43121-43-3	13.544	208.1>181.0	10	208.1>127.0	14
78	菌核净	24096-53-5	13.554	243.0>187.0	10	243.0>215.0	6
79	仲丁灵	33629-47-9	13.563	266.1>236.1	8	266.1>190.1	12
80	异丙乐灵	33820-53-0	13.629	264.0>222.2	5	238.0>165.2	10
81	溴硫磷	2104-96-3	13.751	330.9>315.9	14	330.9>285.9	28
82	草乃敌	957-51-7	13.798	167.1>152.1	20	167.1>128.1	26
83	噻虫嗪分解物	153719-23-4	13.845	212.0>139.1	21	212.0>182.1	6
84	二甲戊灵	40487-42-1	13.845	252.1>162.1	10	252.1>191.1	8

85	(E)-毒虫畏	470-90-6	13.967	323.0>267.0	16	323.0>295.0	6
86	特丁硫磷砒	56070-16-7	13.976	153.0>97.0	21	199.0>97.0	21
87	戊菌唑	66246-88-6	13.995	248.1>192.1	14	248.1>157.1	26
88	环氧七氯 (exo)	1024-57-3	14.070	352.8>262.9	14	352.8>281.9	12
89	(Z)-毒虫畏	470-90-6	14.098	323.0>267.0	16	323.0>295.0	6
90	环氧七氯(endo)	28044-83-9	14.126	352.8>289.0	6	352.8>253.0	26
91	噻硫磷	13593-03-8	14.126	157.1>129.0	14	157.1>93.0	10
92	克菌丹	133-06-2	14.145	149.1>105.1	4	149.1>79.1	14
93	三唑醇-1	55219-65-3	14.173	168.1>70.0	10	168.1>112.1	4
94	灭菌丹	133-07-3	14.295	259.9>130.0	14	259.9>95.0	20
95	烯虫酯	40596-69-8	14.361	191.2>135.1	8	191.2>121.1	8
96	三唑醇-2	55219-65-3	14.370	168.1>70.0	10	168.1>112.1	4
97	杀扑磷	950-37-8	14.519	145.0>85.0	8	145.0>58.0	14
98	反-氯丹	5103-74-2	14.546	372.8>336.8	10	372.8>263.9	28
99	灭螨猛	196869	14.564	234.0>206.0	8	234.0>148.0	24
100	o,p'-DDE	3424-82-6	14.582	246.0>176.0	30	246.0>211.0	22
101	杀虫威	22248-79-9	14.618	328.9>109.0	20	328.9>313.9	18
102	蚜灭磷	2275-23-2	14.636	145.0>87.0	10	145.0>58.0	15
103	氟节胺	62924-70-3	14.681	143.0>107.0	21	143.0>83.0	18
104	乙拌磷砒	218208	14.717	213.0>153.1	6	213.0>125.0	12
105	顺-氯丹	5103-71-9	14.744	372.8>336.8	10	372.8>263.9	28
106	alpha-硫丹	959-98-8	14.753	338.9>160.0	18	338.9>266.9	8
107	苯线磷	22224-92-6	14.771	303.1>195.1	8	303.1>154.1	18
108	萘丙酰草胺	15299-99-7	14.844	128.1>72.0	6	128.1>57.0	12
109	丙硫磷	34643-46-4	14.853	309.0>238.9	14	309.0>280.9	10
110	稻瘟灵	50512-35-1	14.889	290.1>118.0	14	290.1>204.1	6
111	丙溴磷	41198-08-7	14.979	336.9>266.9	14	336.9>308.9	6
112	p,p'-DDE	72-55-9	14.997	246.0>176.0	30	246.0>211.0	22
113	烯效唑	83657-17-4	15.051	234.1>165.0	8	234.1>216.1	12
114	狄氏剂	60-57-1	15.060	276.9>241.0	8	276.9>170.0	38
115	腈菌唑	88671-89-0	15.087	179.1>125.0	14	179.1>152.0	8
116	o,p'-DDD	53-19-0	15.087	235.0>165.0	24	235.0>199.0	14
117	除草醚	1836-75-5	15.096	282.9>162.0	24	282.9>253.0	12
118	异狄氏剂	72-20-8	15.114	262.9>191.0	30	262.9>193.0	28
119	乙酯杀螨醇	510-15-6	15.141	251.0>139.0	14	251.0>111.0	28
120	倍硫磷亚砒	3761-41-9	15.141	278.0>108.9	18	278.0>125.1	24
121	丰索磷	115-90-2	15.186	293.0>153.0	8	293.0>125.0	14
122	beta-硫丹	33213-65-9	15.258	338.9>160.0	18	338.9>266.9	8
123	倍硫磷砒	3761-42-0	15.276	310.0>105.2	12	310.0>109.0	21
124	噁霜灵	77732-09-3	15.313	163.1>132.1	8	163.1>117.1	24
125	p,p'-DDD	72-54-8	15.313	235.0>165.0	24	235.0>199.0	14
126	乙硫磷	563-12-2	15.349	230.9>174.9	14	230.9>184.9	12
127	o,p'-DDT	789-02-6	15.358	235.0>165.0	24	235.0>199.0	16
128	三唑磷	24017-47-8	15.385	257.0>162.0	8	257.0>134.0	22

129	苯霜灵	71626-11-4	15.394	148.1>105.1	16	148.1>133.1	14
130	草枯醚	1836-77-7	15.402	316.9>286.9	14	316.9>235.9	14
131	硫丹硫酸酯	1031-07-8	15.428	386.8>288.8	10	386.8>252.9	16
132	p,p'-DDT	50-29-3	15.446	235.0>165.0	24	235.0>199.0	16
133	TPP (ISTD)	115-86-6	15.645	326.0>169.1	28	326.0>233.0	12
134	增效醚	18693	15.671	176.1>131.1	12	176.1>117.1	20
135	敌菌丹	191906	15.680	79.0>77.0	14	79.0>51.0	20
136	苯线磷亚砷	31972-43-7	15.731	304.0>196.0	10	319.0>304.0	5
137	丁硫克百威	55285-14-8	15.740	323.1>160.1	8	323.1>118.1	18
138	苯胺磷砷	31972-44-8	15.861	320.0>292.0	10	320.0>214.0	15
139	异菌脲	36734-19-7	15.887	314.0>245.0	12	314.0>56.0	22
140	异菌脲	36734-19-7	15.965	314.0>56.0	25	316.0>56.0	25
141	啉虫脒	135410-20-7	15.974	152.0>116.0	18	152.0>89.0	26
142	联苯菊酯	82657-04-3	16.035	181.1>166.1	12	181.1>153.1	8
143	苯硫磷	2104-64-5	16.052	169.1>140.9	8	169.1>77.0	22
144	甲氧滴滴涕	72-43-5	16.052	227.1>169.1	24	227.1>212.1	14
145	氯虫苯甲酰胺	500008-45-7	16.087	278.0>249.0	20	280.0>251.0	20
146	三氯杀螨砷	116-29-0	16.087	355.9>228.9	12	355.9>159.0	18
147	伏杀硫磷	2310-17-0	16.343	182.0>111.0	14	182.0>138.0	8
148	溴苯磷	21609-90-5	16.351	376.9>361.9	24	376.9>268.9	36
149	甲基谷硫磷	86-50-0	16.493	160.1>132.1	6	160.1>77.0	20
150	氯氟氰菊酯-1	68085-85-8	16.551	197.0>161.0	8	197.0>141.0	12
151	氯氟氰菊酯-2	68085-85-8	16.584	197.0>161.0	8	197.0>141.0	12
152	灭蚁灵	2385-85-5	16.601	271.8>236.8	18	273.8>238.8	18
153	定菌磷	13457-18-6	16.626	221.1>193.1	12	221.1>149.1	14
154	丙硫克百威	82560-54-1	16.650	353.1>190.1	12	353.1>90.0	16
155	乙基谷硫磷	2642-71-9	16.734	160.1>132.1	4	160.1>77.0	18
156	联苯三唑醇-1	55179-31-2	16.750	170.1>141.1	22	170.1>115.1	28
157	氯菊酯-1	52645-53-1	16.867	183.1>168.1	14	183.1>165.1	14
158	联苯三唑醇-2	55179-31-2	17.016	170.1>141.0	22	170.1>115.0	28
159	氯菊酯-2	52645-53-1	17.033	183.1>168.1	14	183.1>165.1	14
160	氟氯氰菊酯-1	68359-37-5	17.155	226.1>206.1	14	226.1>199.1	6
161	氟氯氰菊酯-2	68359-37-5	17.275	226.1>206.1	14	226.1>199.1	6
162	氟氯氰菊酯-3	68359-37-5	17.475	226.1>206.1	14	226.1>199.1	6
163	氟氯氰菊酯-4	68359-37-5	17.499	226.1>206.1	14	226.1>199.1	6
164	氯氰菊酯-1	52315-07-8	17.555	181.1>152.1	22	181.1>127.1	22
165	氯氰菊酯-2	52315-07-8	17.643	181.1>152.1	22	181.1>127.1	22
166	氯氰菊酯-3	52315-07-8	17.667	181.1>152.1	22	181.1>127.1	22
167	氟氰戊菊酯-1	70124-77-5	17.690	199.1>157.1	10	199.1>107.1	22
168	精噁禾灵	76578-14-8	17.698	372.1>299.1	14	372.1>272.1	10
169	氯氰菊酯-4	52315-07-8	17.714	181.1>152.1	22	181.1>127.1	22
170	氟氰戊菊酯-2	70124-77-5	17.794	199.1>157.1	10	199.1>107.1	22
171	氰戊菊酯-1	51630-58-1	17.834	419.1>225.1	6	419.1>167.1	12
172	氰戊菊酯-2	51630-58-1	17.858	419.1>225.1	6	419.1>167.1	12

173	苯醚甲环唑-1	119446-68-3	17.921	323.0>265.0	14	323.0>202.0	28
174	苯醚甲环唑-2	119446-68-3	17.983	323.0>265.0	14	323.0>202.0	28
175	溴氰菊酯-1	52918-63-5	18.175	252.9>93.0	20	252.9>171.9	8
176	茚虫威	144171-61-9	18.283	264.0>176.0	14	264.0>232.0	6
177	溴氰菊酯-2	52918-63-5	18.290	252.9>93.0	20	252.9>171.9	8
178	啉菌酯	131860-33-8	18.452	344.1>183.1	24	344.1>329.1	16
179	烯酰吗啉-1	110488-70-5	18.452	301.1>165.1	14	301.1>139.0	14
180	噁唑酮菌	131807-57-3	18.529	330.1>224.1	10	330.1>196.1	22
181	烯酰吗啉-2	110488-70-5	18.590	301.1>165.1	14	301.1>139.0	14

2.2 烟草基质中 10 种农药筛查

将 10 种农药混标溶液加入烟草样品中,按照样品前处理方法制备,使样品中加标浓度为 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$,作为筛查样品。以烟草基质溶液配制 10 种农药标准曲线,浓度分别为 0.01、0.02、0.05、0.1、0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$,以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标进行线性拟合。部分组分标准曲线如下所示。根据 0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液数据,计算仪器检出限(3 倍信噪比计算),检出限和标准曲线相关系数如下表 2 所示。

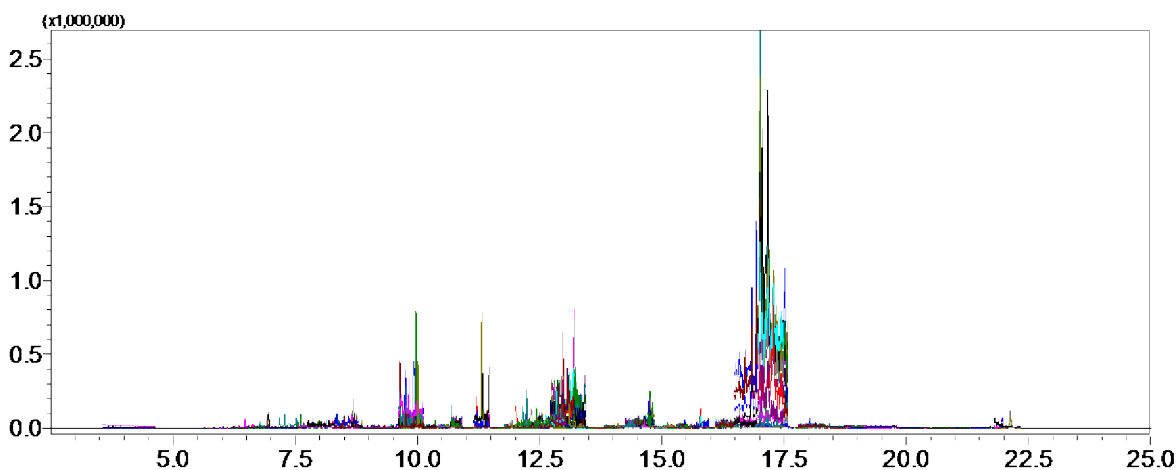


图3 混标溶液MRM总离子流图(0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

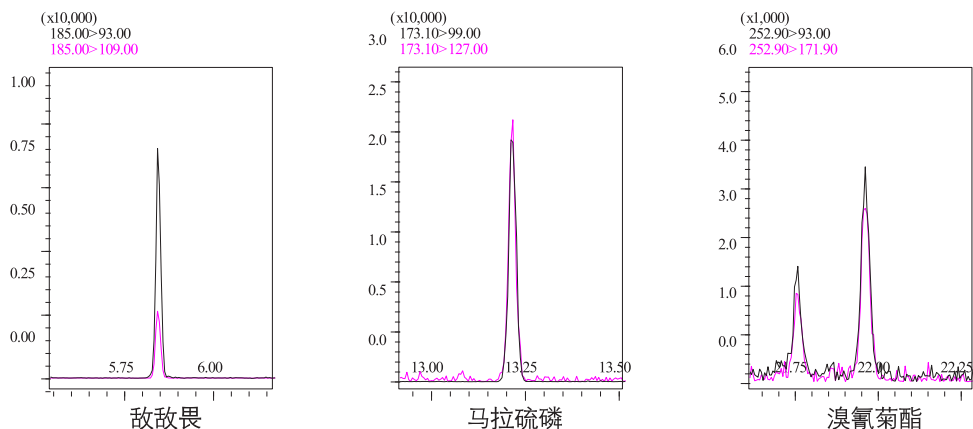


图4 基质加标溶液0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 中部分目标农药组分的质量色谱图

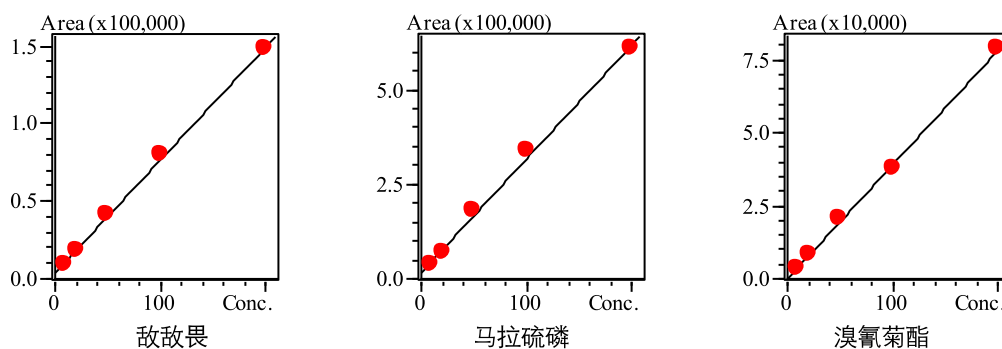


图5 部分目标农药组分标准曲线图

表2 烟草基质加标溶液中10种农药组分的保留时间、线性、检出限、回收率和重复性结果(0.1 $\mu\text{g/mL}$)

No.	化合物名称	计算保留时间	实际保留时间	相关系数	LOD ($\mu\text{g/L}$)	RSD%(n=7)	加标回收率%
1	敌敌畏	5.886	5.846	0.9993	0.059	2.08	72.07
2	速灭磷-1	7.567	7.587	0.997	0.920	4.18	73.50
3	速灭磷-2	7.599	7.587	0.997	0.920	4.18	73.50
4	氟乐灵	10.193	10.177	0.9997	0.027	6.29	104.51
5	甲基毒死蜱	12.439	12.428	0.997	0.028	2.93	95.87
6	七氯	12.71	12.734	0.997	0.027	6.45	76.91
7	马拉硫磷	13.248	13.213	0.998	0.032	3.83	70.17
8	p,p'-DDE	15.309	15.308	0.9991	0.032	3.73	91.85
9	狄氏剂	15.4	15.414	0.996	0.554	8.39	74.57
10	灭蚁灵	18.793	18.781	0.9993	0.015	3.11	84.18
11	溴氰菊酯-1	21.775	21.757	0.9998	3.212	7.18	82.00
12	溴氰菊酯-2	21.984	21.961	0.9998	3.212	7.18	82.00

结论

采用岛津公司 GCMS-TQ8040 三重四极杆串联气相色谱质谱仪建立同时筛查烟草中 165 种农药残留的分析方法。该方法的建立过程中无需使用标准品，在 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 基质加标溶液中，10 种待筛查的目标农药均能准确检出，各组分实际保留时间与数据库计算保留时间相差均在 0.04 min 以内，重现性良好。该方法操作简单便捷，分析速度快，适用于烟草中农药残留的快速筛查和定量。