

GC-MS/MS 法测定谷物类食品中 25 种苯酰胺类农药含量

GCMSMS-209

摘要：本文参考 GB 23200.72-2016《食品中苯酰胺类农药残留量的测定气相色谱 - 质谱法》，建立了 GC-MS/MS 法检测谷物中 25 种苯酰胺类农药残留的方法。分析结果表明：在 2~50 ng/mL 基质校准曲线浓度范围内，各化合物线性相关系数均在 0.999 以上，线性良好。5 ng/mL 基质标准溶液重复分析 6 次，峰面积相对标准偏差均小于 9%，重复性良好。对实际玉米样品进行测试，25 种苯酰胺类农药均未检出，加标浓度为 2 ng/g 水平下，各组回收率为 80~115%，3 次加标实验相对标准偏差小于 10%。此方法可用于食品中苯酰胺类农药残留的检测。

关键词：气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 苯酰胺农药 谷物

苯酰胺类农药是一类分子中含有酰胺结构的芳香化合物，其用途较广，特别是苯酰胺类除草剂因具有选择性好，药效较高而价格较低等特点，已在国内外广泛应用。谷物是日常生活中的必需品，为保证产量，在生长过程中需要喷洒农药杀虫、除草，如不合理的使用农药，很容易导致农药残留。

GB 23200.72-2016《食品安全国家标准 食品中苯酰胺类农药残留量的测定 气相色谱 - 质谱法》中提供

了 GCMS 检测食品中 25 种苯酰胺类农药方法。此标准采用丙酮 - 正己烷混合溶液萃取苯酰胺类农药，中性氧化铝或石墨化碳黑固相萃取小柱净化，氮吹浓缩后 GC-MS 分析。本文参考此标准进行前处理，采用 GC-MS/MS 检测，GC-MS/MS 相对于 GCMS 而言，抗干扰能力强，灵敏度更高，更有利于低浓度农药残留的检测。

■ 实验部分

1.1 仪器

气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪：GCMS-TQ8050 NX

1.2 分析条件

色谱柱：Rtx 1701, (30 m×0.25 mm×0.25 μm)

柱温程序：40°C (1 min)_30°C /min_200°C _8°C / min_280°C (5 min)

载气控制模式：恒流

色谱柱流量：1 mL/min

采集方式：MRM (离子对信息见表 1)

进样量：1 μL

离子源温度：230°C

检测器电压：调谐电压 +0.5kV

1.3 样品前处理

参考标准 GB 23200.72-2016, 对样品进行如下前处理:



■ 结果与讨论

2.1 苯酰胺农药标准溶液谱图及化合物信息

按照 1.3 前处理方式处理玉米样品, 得到空白基质溶液, 配制 25 种苯酰胺类农药基质标准溶液, 20 ng/mL 谱图如图 1 所示, 5 ng/mL 谱图如图 2 所示, 相关化合物信息见表 1。

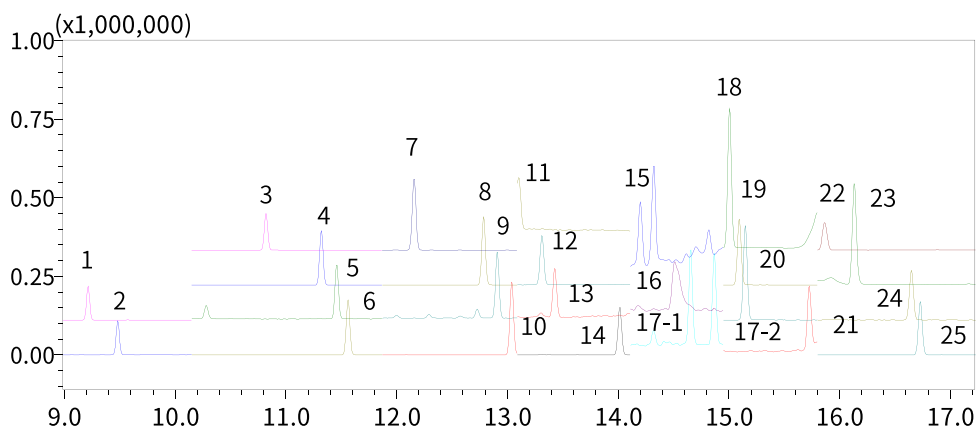


图 1 25 种苯酰胺农药标准溶液谱图 (浓度为 20 ng/mL)

表 1 25 种苯酰胺农药信息

No.	组分名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	离子对 (m/z)	碰撞电压 (V)
1	毒草胺	Propachlor	1918 - 16 - 7	9.215	120.0>77.0 176.1>57.0	20 8
2	氯苯胺灵	Chlorpropham	101 - 21 - 3	9.480	127.1>65.0 127.1>92.0	22 18
3	炔苯酰胺	Propyzamide	23950 - 58 - 5	10.825	172.9>144.9 172.9>109.0	16 26
4	二甲酚草胺	Dimethenamid	87674 - 68 - 8	11.325	230.0>154.1 203.0>126.1	10 22
5	甲草胺	Alachlor	15972 - 60 - 8	11.460	188.1>160.1 188.1>132.1	10 18
6	甲咪酰胺	Fenfuram	24691-80-3	11.570	188.1>160.1 188.1>132.1	10 16

7	异丙草胺	Metolachlor	51218 - 45 - 2	12.160	162.1>133.1 238.1>162.1	16 12
8	呋菌胺	Methuroxam	28730-17-8	12.790	229.00>137.10 137.00>67.10	12 12
9	氟噻草胺	Flufenacet	142459 - 58 - 3	12.915	151.0>136.0 151.0>95.0	12 26
10	敌稗	Propanil	709 - 98 - 8	13.055	217.0>161.0 160.9>99.0	10 24
11	双苯酰草胺	Diphenamide	957 - 51 - 7	13.120	167.1>152.1 239.1>167.1	20 8
12	吡唑草胺	Metazachlor	67129 - 08 - 2	13.320	209.1>132.1 133.1>117.1	18 24
13	丁草胺	Butachlor	23184 - 66 - 9	13.425	176.1>147.1 188.1>160.1	14 12
14	丙草胺	Pretilachlor	51218 - 49 - 6	14.015	262.1>202.1 238.1>162.1	10 10
15	敌草胺	Napropamide	15299 - 99 - 7	14.205	128.1>72.0 128.1>57.0	6 12
16	环氟菌胺	Cyflufenamide	180409 - 60 - 3	14.505	118.10>90.00 118.10>89.0	10 25
17-1	异丙菌胺 -1	Iprovalicarb-1	140923-17-7	14.655	158>116 134>93	5 15
17-2	异丙菌胺 -2	Iprovalicarb-2	140923-17-7	14.875	158>116 134>93	5 15
18	氟酰胺	Flutolanil	66332 - 96 - 5	15.015	173.0>145.0 173.0>95.0	14 26
19	噻氟菌胺	Thifluzamide	130000 - 40 - 7	15.100	448.9>428.9 446.9>426.9	20 20
20	萎锈灵	Carboxin	5234 - 68 - 4	15.155	235.1>143.0 235.1>87.0	12 24
21	苯霜灵	Benalaxyl	71626 - 11 - 4	15.730	206.1>132.1 206.1>105.1	20 20
22	稻瘟酰胺	Fenoxanil	115852 - 48 - 7	15.875	189.0>125.0 293.1>155.0	12 22
23	灭锈胺	Mepronil	55814 - 41 - 0	16.140	269.1>119.1 269.1>227.1	14 6
24	噻吩草胺	Thenylchlor	96491 - 05 - 3	16.650	288.1>141.1 141.1>97.0	14 24
25	吡螨胺	Tebufenpyrad	119168 - 77 - 3	16.725	333.1>171.1 333.1>276.1	20 8

备注：异丙菌胺包含两个同分异构体。

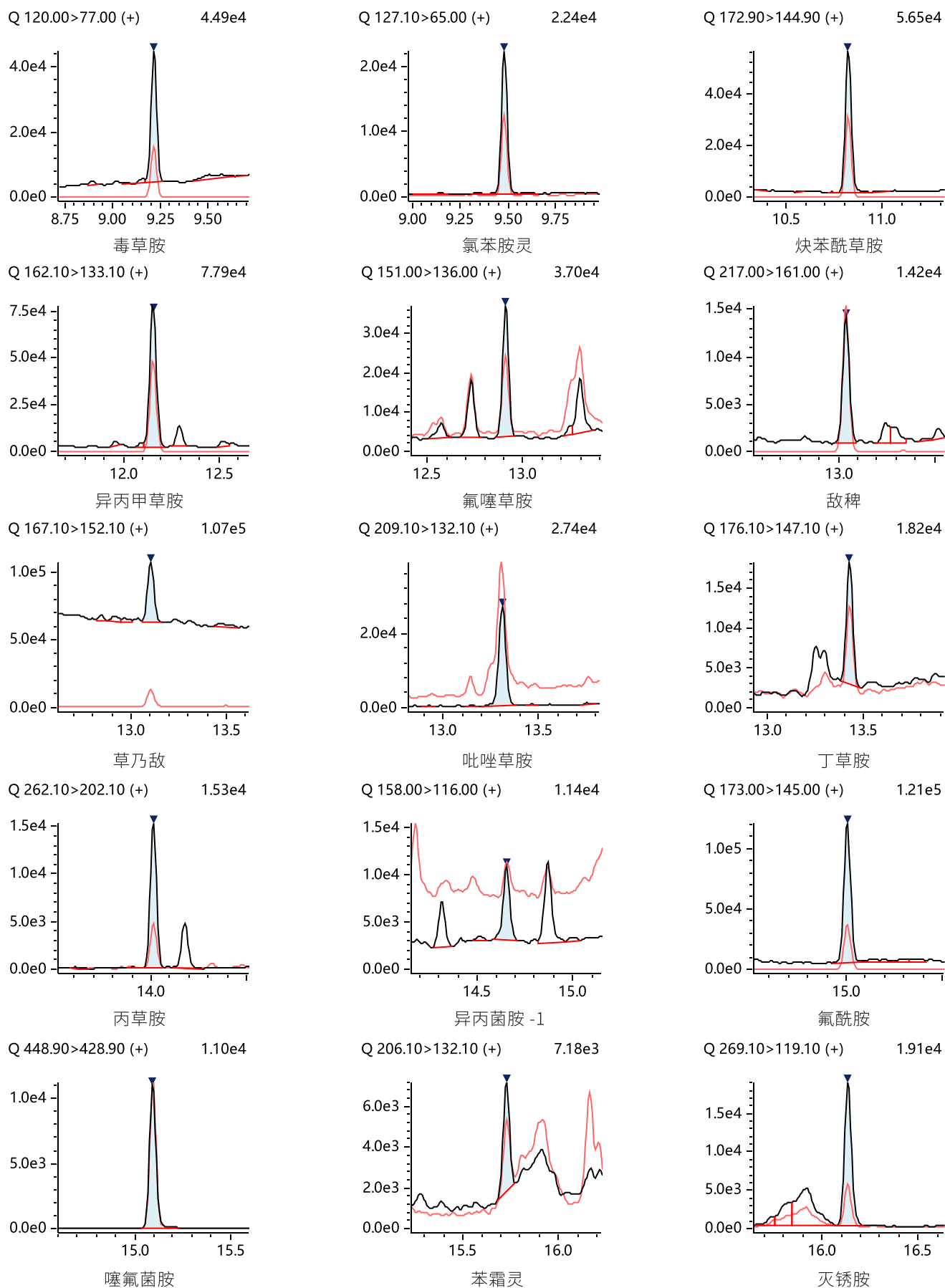


图 2 部分苯酰胺农药谱图 (浓度为 5 ng/mL)

2.2 校准曲线和检出限

按照 1.3 前处理方式，得到玉米基质空白溶液 5 份，配制浓度分别为 2、5、10、20、50 ng/mL 标准溶液（萘丙酰草胺、环氟菌胺校准曲线范围为 5~100 ng/mL），得到校准曲线如图 2 所示（部分），线性相关系数均大于 0.999，具体线性相关系数及基于 2 ng/mL 基质加标溶液信噪比计算得到的仪器检出限如表 2 所示。

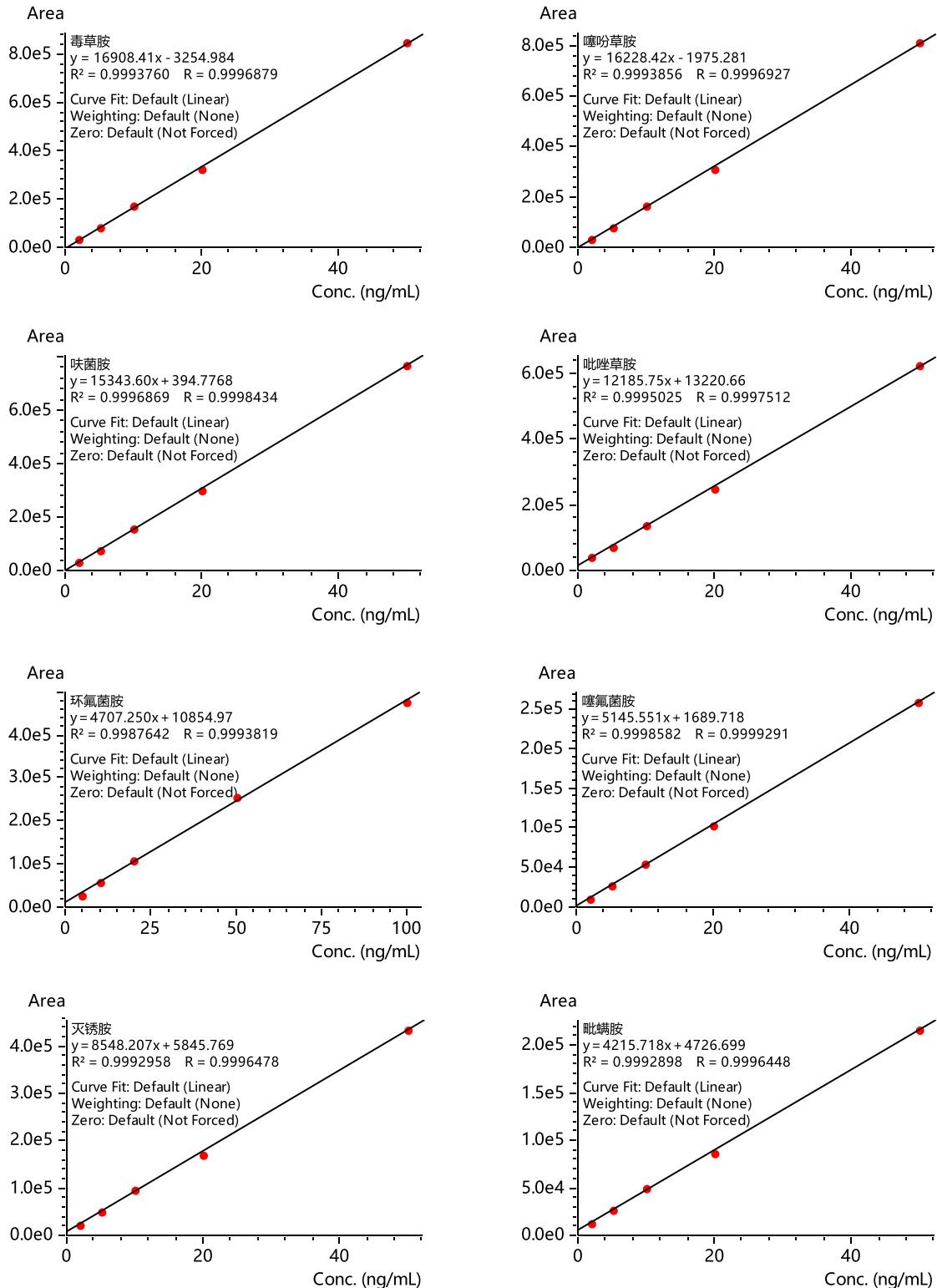


图 3 部分化合物校准曲线

表 2 线性相关系数和仪器检出限 (ng/mL)

No.	组分名称	线性相关系数	仪器检出限	No.	组分名称	线性相关系数	仪器检出限
1	毒草胺	0.9997	0.0867	14	丙草胺	0.9999	0.0450
2	氯苯胺灵	0.9998	0.0477	15	敌草胺	0.9994	0.3629
3	炔苯酰草胺	0.9996	0.0818	16	环氟菌胺	0.9994	0.3939
4	二甲酚草胺	0.9997	0.0025	17-1	异丙菌胺 -1	1.0000	0.3731
5	甲草胺	0.9996	0.0571	17-2	异丙菌胺 -2	0.9994	0.3035
6	甲咪酰胺	0.9996	0.0072	18	氟酰胺	0.9998	0.0316
7	异丙甲草胺	0.9996	0.0229	19	噻氟菌胺	0.9999	0.0017
8	咪菌胺	0.9998	0.0029	20	萎锈灵	0.9998	0.0067
9	氟噻草胺	0.9998	0.2429	21	苯霜灵	0.9998	0.2844
10	敌稗	0.9999	0.0745	22	稻瘟酰胺	0.9998	0.0103
11	双苯酰草胺	0.9994	0.1899	23	灭锈胺	0.9996	0.0225
12	吡唑草胺	0.9998	0.0269	24	噻吩草胺	0.9999	0.0478
13	丁草胺	0.9992	0.1058	25	毗螨胺	0.9996	0.0055

2.3 重复性结果

将 5 ng/mL 玉米基质标准溶液重复分析 6 次, 考察仪器重复性, 25 种化合物峰面积的相对标准偏差小于 9%, 具体结果见表 3。

表 3 重复性实验结果 (n=6)

No.	化合物	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	毒草胺	84375	83064	83980	81378	81574	81091	1.72
2	氯苯胺灵	48512	46323	46112	47035	45457	45010	2.69
3	炔苯酰草胺	123267	121429	117893	114076	117215	114077	3.19
4	二甲酚草胺	82187	81100	80707	81894	79112	77906	2.07
5	甲草胺	49339	50575	49287	48700	48348	50012	1.66
6	甲咪酰胺	101124	99013	96975	96405	95530	96537	2.13
7	异丙甲草胺	181639	178223	178515	176935	177096	176764	1.03
8	咪菌胺	79443	78095	75637	77528	76027	76538	1.85
9	氟噻草胺	75285	72350	76004	75120	79946	73983	3.37
10	敌稗	32933	31378	30950	32541	32147	34251	3.64
11	双苯酰草胺	102144	98538	98317	103367	98463	98841	2.22
12	吡唑草胺	70919	74871	72075	73075	73838	73019	1.88
13	丁草胺	42419	38066	37514	37398	34941	35563	7.00
14	丙草胺	35820	35113	34667	32463	34675	33965	3.33
15	敌草胺	68320	66014	65332	72629	68155	66068	3.96
16	环氟菌胺	29389	25088	27801	30661	28194	23383	7.31
17-1	异丙菌胺 -1	19219	21175	19112	16588	18058	20084	8.36
17-2	异丙菌胺 -2	22422	21779	20820	18861	20983	18306	7.90

18	氟酰胺	284974	281792	291264	286923	281540	267959	2.81
19	噻氟菌胺	26322	26710	28204	27531	27000	27556	2.49
20	萎锈灵	64310	61526	64850	63546	63002	64262	1.88
21	苯霜灵	15479	14214	14961	14974	15792	15235	3.58
22	稻瘟酰胺	20508	20913	21524	22211	22047	22512	3.63
23	灭锈胺	48437	48916	50121	48695	51174	53718	4.02
24	噻吩草胺	22591	25009	23020	24540	24287	23876	3.87
25	吡螨胺	24873	25332	26595	28016	27699	28177	5.30

2.4 实际样品测试及加标回收率结果

按照 1.3 的前处理方法, 分析玉米样品, 得到色谱图如图 3 所示。对玉米样品加标, 加标浓度为 2 ng/g, 重复 3 次, 实际样品中 25 种农药浓度及加标回收率见表 4。

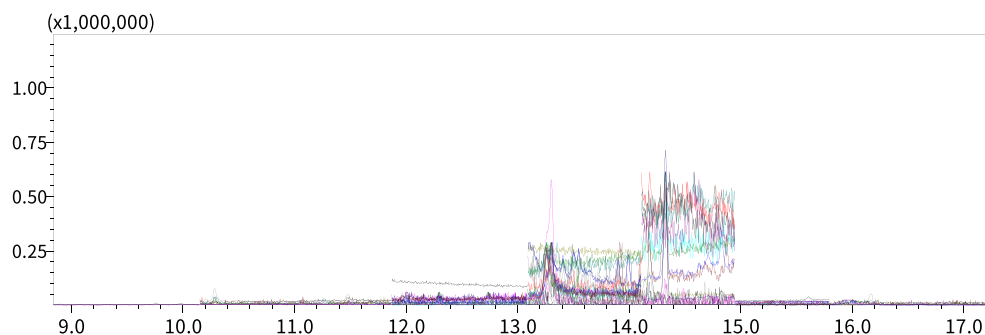


图 4 实际样品色谱图

表 4 实际样品中农药浓度和加标回收率 (n=3)

No.	化合物	样品浓度 (ng/g)	检测平均浓度 (ng/g)	平均回收率	RSD%
1	毒草胺	N.D.	2.16	107.8	0.55
2	氯苯胺灵	N.D.	2.27	113.5	1.51
3	炔苯酰草胺	N.D.	2.25	112.4	0.53
4	二甲酚草胺	N.D.	2.22	110.9	1.08
5	甲草胺	N.D.	2.17	108.3	2.25
6	甲咪酰胺	N.D.	2.16	108.0	1.15
7	异丙甲草胺	N.D.	2.11	105.7	2.18
8	呋菌胺	N.D.	2.08	103.8	3.06
9	氟噻草胺	N.D.	1.88	93.8	6.83
10	敌稗	N.D.	2.27	113.6	5.14
11	双苯酰草胺	N.D.	2.12	106.1	7.94
12	吡唑草胺	N.D.	2.05	102.6	4.39
13	丁草胺	N.D.	2.07	103.4	7.09
14	丙草胺	N.D.	1.92	96.2	7.81
15	敌草胺	N.D.	2.13	106.3	6.70
16	环氟菌胺	N.D.	1.84	92.2	1.61
17-1	异丙菌胺 -1	N.D.	2.03	101.7	7.91
17-2	异丙菌胺 -2	N.D.	2.12	105.8	8.88
18	氟酰胺	N.D.	1.95	97.4	2.65

19	噻氟菌胺	N.D.	1.99	99.6	3.25
20	萎锈灵	N.D.	1.86	92.9	2.56
21	苯霜灵	N.D.	2.04	102.0	5.98
22	稻瘟酰胺	N.D.	1.82	90.9	3.28
23	灭锈胺	N.D.	1.86	93.2	5.60
24	噻吩草胺	N.D.	1.76	87.7	4.87
25	吡螨胺	N.D.	1.60	80.0	6.05

备注：N.D. 表示未检出。

■ 结论

本文参考 GB 23200.72-2016《食品安全国家标准 食品中苯酰胺类农药残留量的测定气相色谱-质谱法》，建立了 GC-MS/MS 法检测食品中 25 种苯酰胺类农药残留的方法，分析结果表明：在 2~50 ng/mL 校准曲线浓度范围内，各化合物线性相关系数均在 0.999 以上，线性良好。5 ng/mL 基质标准溶液重复分析 6 次，峰面积相对标准偏差均小于 9%，重复性良好。对实际玉米样品进行测试及加标实验，25 种苯酰胺类农药均未检出，加标浓度为 2 ng/g，回收率为 80~115%，3 次加标实验相对标准偏差小于 10%。此方法可用于食品中苯酰胺类农药残留的检测。

岛津应用云

