

GCMSMS 法测定花生中咪鲜胺及其代谢产物的残留量

GCMSMS-212

摘要：本文介绍了一种气相色谱 - 三重四极杆质谱法 (GC-MS/MS) 测定花生中咪鲜胺及其代谢产物 2,4,6-三氯苯酚残留量的分析方法。花生样品经 1% 乙酸 - 乙腈溶液萃取，涡旋振荡，离心后上清液经 QuEChERS 净化处理，采用多反应监测模式 (MRM) 进行检测。结果表明，咪鲜胺和 2,4,6-三氯苯酚在 1~100 $\mu\text{g/L}$ 线性范围内线性关系良好，标准曲线相关系数 R 均大于 0.999，检出限在 0.009~0.078 $\mu\text{g/L}$ 。取校准曲线最低浓度点的标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 3.6 %。实际样品在含量为 1.0 $\mu\text{g/kg}$ 的加标水平下，各组分的基质加标回收率为 86.8~102.8 %。该方法简单方便，能够有效的监测花生中咪鲜胺及其代谢产物的残留量。

关键词：气相色谱三重四极杆质谱联用仪 QuEChERS 花生 咪鲜胺 2,4,6-三氯苯酚

花生在我国产量较为丰富，是食用油的重要来源。同时花生也是食用较广泛的一种坚果，含有丰富的蛋白质、脂肪、氨基酸等营养物质，且价格相对比较便宜，深受大众的喜爱。

咪鲜胺是一种广谱杀菌剂，可用于防治禾谷类作物茎、叶、穗上的许多病害，对花生的叶斑病能起到有效的防护作用。咪鲜胺在环境中会发生降解反应，其最终降解产物为 2,4,6-三氯苯酚。在对咪鲜胺的毒理学研究中发现，咪鲜胺在一定程度上会影响雌性哺乳

动物的内分泌系统，导致生殖和发育方面的畸形，其最终代谢产物可能会对环境和人类产生长期不良的影响。因此，有必要建立一种对花生中咪鲜胺及其代谢产物的残留量检测方法。

本文采用 QuEChERS 前处理技术，结合多反应监测模式 (MRM) 进行检测，建立一种花生中咪鲜胺和 2,4,6-三氯苯酚残留量的分析方法，该方法简单方便，快速高效，抗干扰能力强，灵敏度高，可为花生中咪鲜胺及其代谢产物的残留量的检测提供参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8050 NX

1.2 分析条件

GCMS 条件

色谱柱：Rxi-5Sil MS (30 m \times 0.25 mm I.D. \times 0.25 μm)

进样口模式：不分流进样

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) $_{(25^{\circ}\text{C}/\text{min})}$ $_{300^{\circ}\text{C}}$ (5 min)

控制模式：恒线速度控制

线速度：36.3 cm/sec

离子化方式：EI

离子源温度：250 $^{\circ}\text{C}$

进样体积：1 μL

进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

进样时间：1 min

接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

采集模式：MRM 模式

CID 气：氦气

CID 气压力：200 kPa

检测器电压：调谐电压 +0.8 kV

1.3 样品前处理

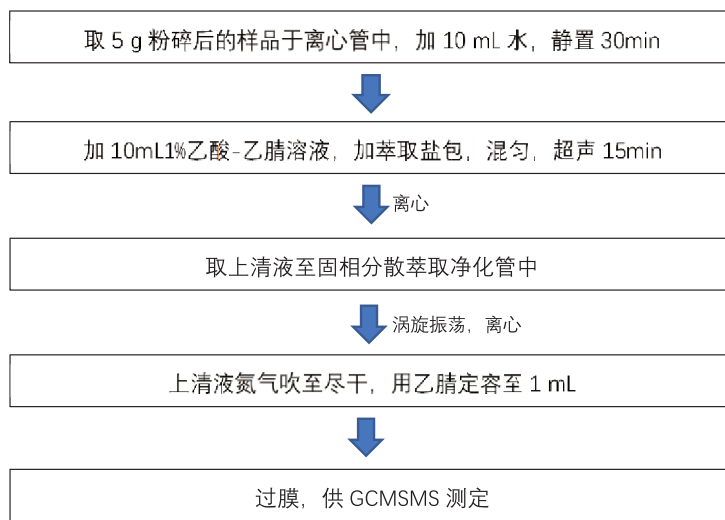


图 1 样品前处理流程

■ 结果与讨论

2.1 标准色谱图

标准色谱图如图 1 所示，化合物相关信息见表 1，化合物质量色谱图见图 2。

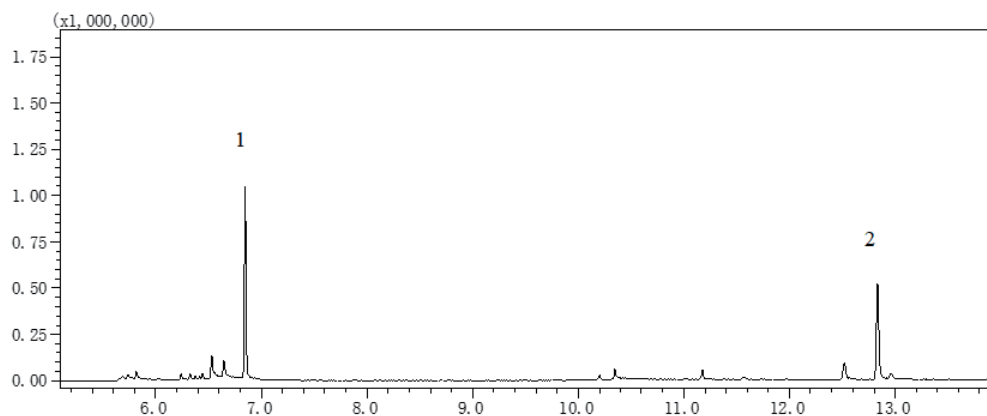


图 2 咪鲜胺及其代谢产物 MRM 图（浓度为 50 $\mu\text{g/L}$ ）

表 1 目标物的保留时间及 MRM 模式下优化的质谱参数

No.	组分名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)	定量离子对	CE(V)	定性离子对	CE(V)
1	2,4,6-三氯苯酚	2,4,6-Trichloro-phenol	88-06-2	6.848	196.00>97.00	27	132.00>97.00 196.00>132.00	12 12
2	咪鲜胺	Prochloraz	67747-09-5	12.834	180.00>138.10	12	180.00>69.10 308.00>70.10	15 15

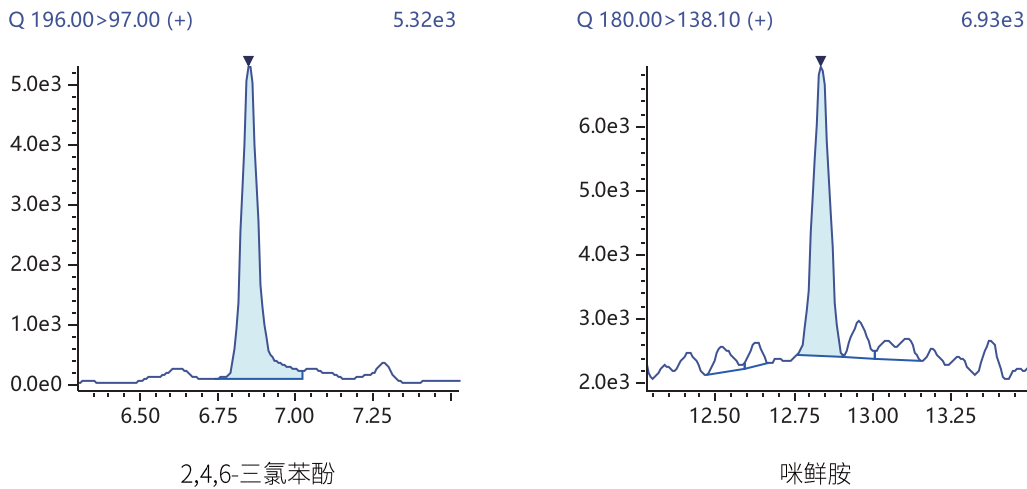


图3 咪鲜胺及其代谢成分 MC 图 (浓度为 1.0 μg/L)

2.2 标准曲线和检出限

分别称取不含目标物的空白花生样品 5 g，按 1.3 方法进行样品前处理，用基质提取液稀释标准溶液，目标组分浓度分别为 1.0、2.0、5.0、10、20、50 和 100 μg/L。以浓度为横坐标，定量离子对峰面积为纵坐标进行线性拟合，各组标准曲线如下所示。以 3 倍信噪比 (S/N) 计算各目标物的检出限，各物质检出限和标准曲线相关系数如下表 2 所示：

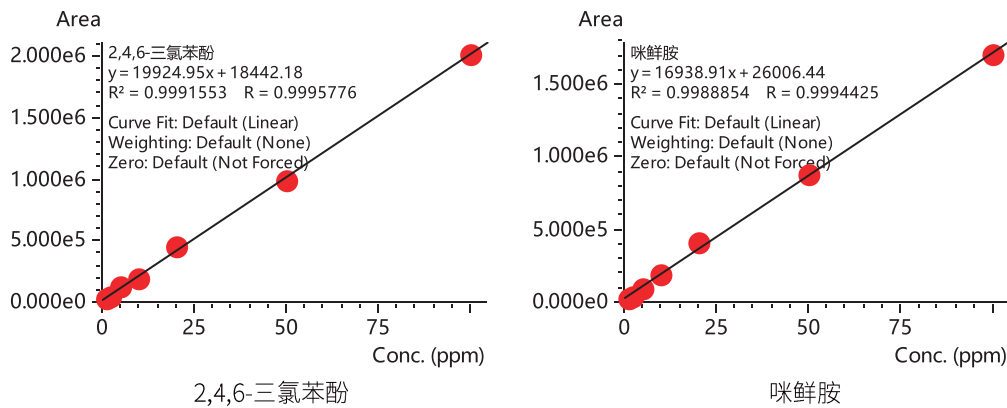


图4 咪鲜胺及其代谢产物标准曲线

表 2 咪鲜胺及其代谢产物相关系数、检出限

No.	组分名称	相关系数 (R)	检出限 (μg/L)
1	2,4,6- 三氯苯酚	0.9995	0.009
2	咪鲜胺	0.9994	0.078

2.3 重复性实验

取校准曲线浓度系列中 1.0 μg/L 标准溶液，重复进样 6 次，考察仪器重复性，各组分峰面积及 RSD% 见表 3。

表 3 咪鲜胺及其代谢产物的重复性结果

No.	组分名称	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	2,4,6- 三氯苯酚	15049	15352	14868	15819	16370	15483	3.52
2	咪鲜胺	28787	27872	27134	29783	29609	28639	3.54

2.4 样品加标回收率

取空白花生样品 5 g, 添加咪鲜胺和 2,4,6- 三氯苯酚标准溶液, 加标量为 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 按照上述前处理方法处理后上机, 平行处理 3 份, 样品加标测定结果及加标回收率结果见表 4。

表 4 样品加标回收率结果

No.	化合物名称	测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)			平均回收率 (%)
		1	2	3	
1	2,4,6- 三氯苯酚	0.812	0.945	0.848	86.8
2	咪鲜胺	0.962	1.03	1.09	102.8

2.5 实际样品测试

取市售的花生样品, 采用 1.3 前处理方法进行检测, 得到样品色谱图, 如图 5, 样品中未检测出咪鲜胺和 2,4,6- 三氯苯酚的残留。

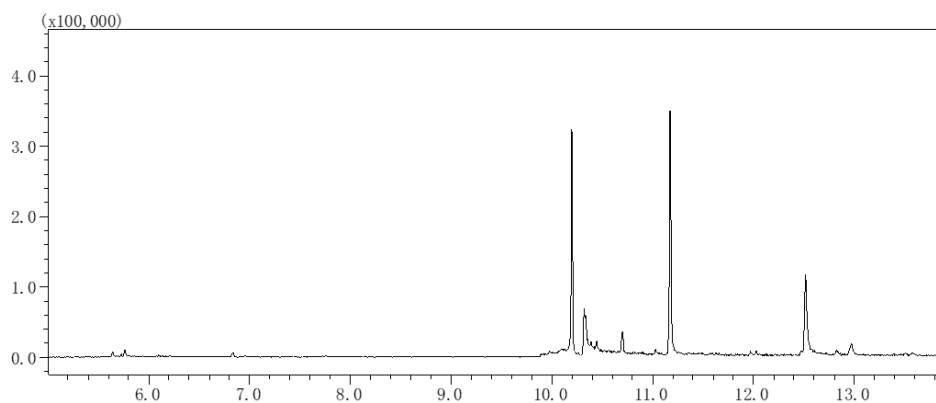


图 5 样品色谱图

结论

本方法采用岛津 GCMS-TQ8050 NX 气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪检测花生中咪鲜胺及其代谢产物的残留量, 在 1~100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 浓度范围内标准曲线线性良好, 相关系数 R 均在 0.999 以上, 检出限在 0.009~0.078 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。取校准曲线浓度系列的最低浓度标准溶液连续进样 6 针, 峰面积 RSD 均小于 3.6%, 精密度良好。在 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的空白样品加标水平下, 各组分的基质加标回收率为 86.8~102.8%。该方法简单方便, 采用 QuEChERS 前处理方式, 结合多反应监测模式 (MRM) 进行检测, 能够快速有效的检测花生中咪鲜胺及其代谢产物的残留量。

岛津应用云

