

GC-MS/MS 法测定蔬菜和水果中甲氰菊酯 残留量

GCMSMS-239

摘要： 本文使用岛津气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 GCMS-TQ8040 NX，结合程序升温进样技术（PTV），建立了蔬菜和水果中甲氰菊酯含量的检测方法。在 0.5~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，甲氰菊酯线性相关系数 R 为 0.999。取浓度为 0.5 $\mu\text{g/L}$ 基质标准溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD% 为 5.16%。在加标回收实验中，低、中、高三个加标浓度为 0.005、0.02 和 0.5 mg/kg，4 种蔬菜和水果样品中甲氰菊酯加标回收率分布在 76.7%~128.4% 之间。实验结果表明：该方法样品前处理操作简单，灵敏度高，结果准确，完全满足 SN/T 2233-2020《出口植物源性食品中甲氰菊酯残留量的测定》第一法要求。

关键词： 气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 程序升温进样 甲氰菊酯 蔬菜 水果

甲氰菊酯（Fenprothrin）又名灭草利，是一种拟除虫菊酯类杀虫剂。甲氰菊酯具有触杀、胃毒和一定的驱避作用，无内吸性，其最大的特点是对多种害虫兼有优良的防治效果。

拟除虫菊酯类农药因其高效、低毒等特点而广泛使用，其中甲氰菊酯在食品中偶尔有检出。美国和日本均对甲氰菊酯在食品中的最大残留限值进行了规定。我国农药残留限量标准 GB 2763-2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》对食品中甲氰菊酯的限量值为 0.01~10 mg/kg。

目前，甲氰菊酯检测标准 SN/T 2233-2020《出口

植物源性食品中甲氰菊酯残留量的测定》已开始执行，新标准中增加了气相色谱串联质谱法作为标准第一法，原标准中气相色谱法作为第二法。

本文利用岛津气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 GCMS-TQ8040 NX，结合 PTV 程序升温进样技术，参考 SN/T 2233-2020 第一法，建立了蔬菜和水果中甲氰菊酯含量的检测方法，测定蔬菜和水果中甲氰菊酯含量。本方法简化了样品前处理操作步骤的同时，灵敏度高、结果准确，完全满足 SN/T 2233-2020《出口植物源性食品中甲氰菊酯残留量的测定》第一法检测要求，可为蔬菜和水果中甲氰菊酯含量测定提供参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8040 NX 气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪（配 PTV 进样口）

1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rxi 5Sil MS (30m×0.25 mm×0.25 μm)

柱温程序：85°C (3 min)_35°C /min_280°C (2 min)_50°C /min_300°C (6 min)

PTV 温度程序：70°C (0.5 min)_250°C /min_280°C (10 min)

PTV 分流阀程序：0~0.5 min 分流比 40:1; 0.5~5 min 分流阀关闭 ; 5 min~ 分析结束 分流比 40:1

流速控制方式：恒线速

柱流量：1.0 mL/min

进样量：1 μL

离子化方式：EI

离子源温度：230°C

色谱质谱接口温度：290°C

检测器电压：调谐电压 +0.6 kV

采集模式：MRM，离子对信息见表 1

■ 样品前处理

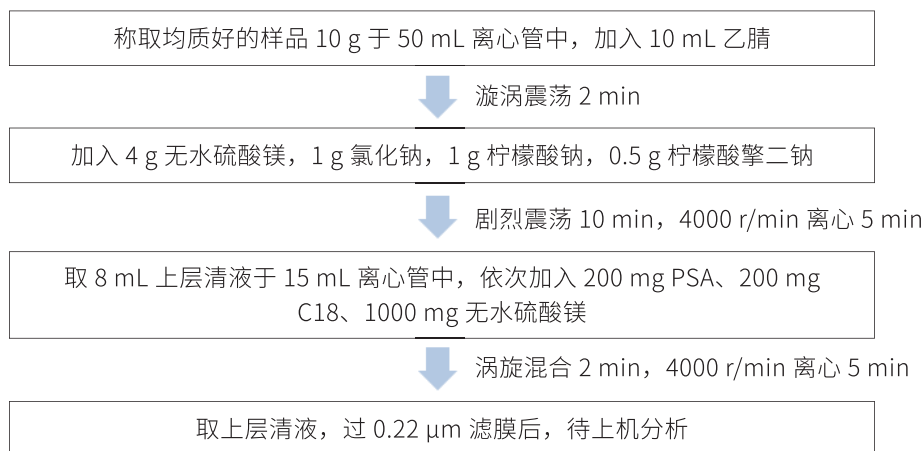


图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

3.1 标准品色谱图

取甲氰菊酯柑橘基质标准溶液 5 μ L 进 GCMS-TQ8040 NX 分析，甲氰菊酯色谱图见图 2，化合物信息见表 1。

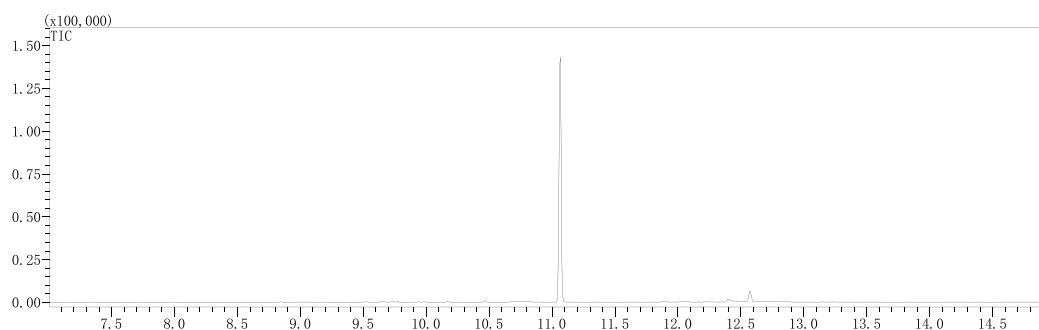


图 2 甲氰菊酯标准溶液色谱图 (100 μ g/L)

表 1 甲氰菊酯 MRM 条件

化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子对 (m/z)	碰撞能量 CE	参考离子对 (m/z)	碰撞能量 CE
甲氰菊酯	Fenpropathrin	39515-41-8	11.060	265.10>210.10	12	265.10>89.00	28

3.2 标准曲线及质量色谱图

以空白水果（柑橘）提取液为溶剂，配制甲氰菊酯标准溶液，浓度梯度分别为 0.5、1、5、10、25、50、100 μ g/L，取 5 μ L 进样，以浓度值为横坐标，化合物定量离子对峰面积为纵坐标绘制标准曲线。甲氰菊酯标准曲线如图 3 所示，线性相关系数见表 2，目标物质量色谱图如图 4 所示。

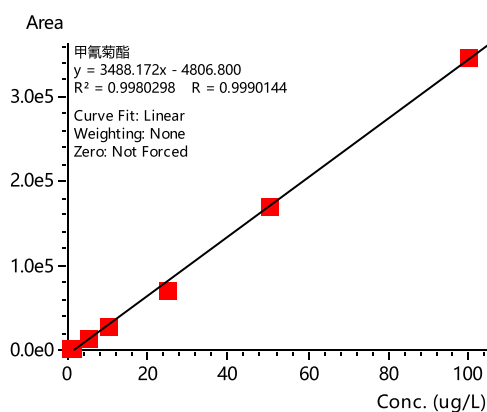


图3 标准曲线

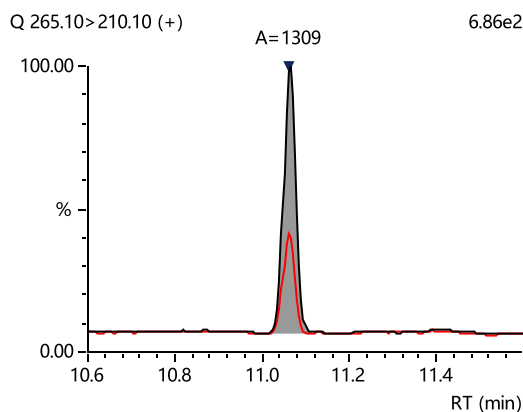


图4 质量色谱图 (0.5 $\mu\text{g/L}$)

表2 甲氰菊酯标准曲线线性相关系数 r、仪器检出限

化合物名称	浓度范围 ($\mu\text{g/L}$)	相关系数 (r)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)
甲氰菊酯	0.5~100	0.9990	0.018

3.3 检出限及重复性

取浓度为 0.5 $\mu\text{g/L}$ 甲氰菊酯标准溶液，连续进样 6 次，考察峰面积重复性，测定结果见表 3。根据标准溶液数据计算化合物检出限（3 倍信噪比，峰至峰），仪器检出限见表 2。

表3 甲氰菊酯峰面积重复性实验结果 (n=6)

组分	峰面积 1	峰面积 2	峰面积 3	峰面积 4	峰面积 5	峰面积 6	RSD (%)
甲氰菊酯	1309	1326	1239	1324	1228	1413	5.16

3.4 加标回收率实验

加标回收率实验中，选取 4 种空白蔬菜和水果样品（柑橘、胡萝卜、辣椒和小白菜），添加甲氰菊酯标准溶液，低、中、高三个加标水平见表 4，不同加标浓度样品按前述样品处理流程平行处理 3 份，上机分析。甲氰菊酯回收率结果分布在 76.7%~128.4% 之间，三个水平加标样品回收率 RSD% (n=3) 均不超过 13.62%，加标回收率详细结果见表 4，加标样品谱图如图 5。

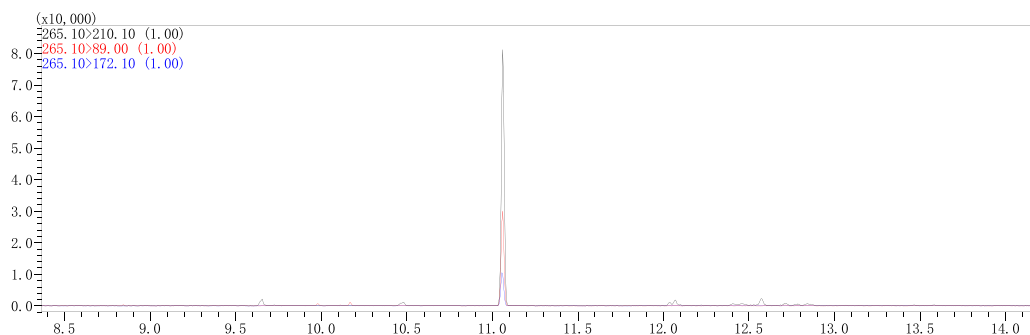


图5 柑橘加标甲氰菊酯样品质量色谱图 (加标浓度 0.02 mg/kg)

表4 蔬菜和水果加标甲氰菊酯回收率结果

样品名称	加标浓度 0.005 mg/kg		加标浓度 0.02 mg/kg		加标浓度 0.5 mg/kg	
	回收率 %	RSD(%)	回收率 %	RSD(%)	回收率 %	RSD(%)
柑橘	128.4	13.62	99.2	12.88	111.1	9.82
胡萝卜	100.1	13.16	89.3	6.45	83.3	1.99
辣椒	114.7	10.51	105.3	7.88	97.3	12.31
小白菜	88.3	7.79	77.3	7.80	76.7	7.84

3.5 实际样品分析结果

选取 4 种市售蔬菜和水果作为样品，按前述样品处理流程进行样品制备，并采用上述仪器条件测定，甲氰菊酯检测结果如表 5 所示。

表 5 蔬菜和水果样品测定结果

No.	样品名称	含量 (mg/kg)
1	柑橘	N.D.
2	胡萝卜	N.D.
3	辣椒	N.D.
4	小白菜	N.D.

注：N.D. 表示未检出

■ 结论

本文使用岛津气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 GCMS-TQ8040 NX，结合程序升温进样技术 (PTV)，建立了蔬菜和水果中甲氰菊酯含量的检测方法。在 0.5~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，甲氰菊酯标准曲线线性相关系数为 0.999。取浓度为 0.5 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液连续进样 6 针，甲氰菊酯峰面积 RSD% 为 5.16%。在低、中、高三种加标浓度下，甲氰菊酯在 4 种蔬菜或水果样品（柑橘、胡萝卜、辣椒及小白菜）中加标回收率分布在 76.7%~128.4% 之间。实验结果证明：在简化样品前处理操作过程的同时，该方法灵敏度高，结果准确，为蔬菜和水果中甲氰菊酯含量测定提供了参考。

岛津应用云

