

GC-MS/MS 法测定根茎类蔬菜中 34 种农药及其代谢物残留量

GCMSMS-288

摘要： 本文采用岛津三重四极杆气相色谱 - 质谱联用仪，结合岛津农残数据库，建立了根茎类蔬菜中 34 种农药及其代谢物残留量同时测定的方法。在指定浓度范围内建立标准工作曲线，线性关系良好，相关系数在 0.995 以上。6 针峰面积的 RSD 小于 10%，采用 QuEChERS 方法，加标回收率在 60 ~130% 之间。该方法适用于 GB 23200.XXX-XXXX《食品安全国家标准 植物源性食品中 242 种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱 - 质谱联用法》（征求意见稿）中新增 34 种农药残留物的测定。

关键词： GC-MS/MS 植物源性食品 农药残留 QuEChERS

技术特点：

- ❖ 利用岛津农残数据库可快速建立农残测试 MRM 采集方法，操作简单便捷。
- ❖ 使用 QuEChERS 萃取盐包，操作方便快捷。

植物源性食品主要有谷物、薯类、豆类及其制品、水果蔬菜制品、茶叶等。植物源性食品可以为人体提供所需的蛋白质、碳水化合物、脂类、维生素等多种营养物质。由于此类作物种植时会喷洒农药，因此准确快速地测定农药残留具有重要意义。

本文参考农业农村部近期发布的 GB 23200.XXX-XXXX《食品安全国家标准 植物源性食品中 242 种农

药及其代谢物残留量的测定 气相色谱 - 质谱联用法》征求意见稿，采用 QuEChERS 前处理方法，使用三重四极杆气质联用仪测定蔬菜基质中新增的 34 种农药及其代谢物残留（共 45 组分）。样品经乙腈提取、净化之后，氮吹至近干，再用乙酸乙酯复溶，上机。结果显示，该方法校准曲线线性良好，灵敏度高，可满足征求意见稿中相关化合物测试需求。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8050 NX 气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：	VF-1701, 30 m×0.25 mm×0.25 μm
柱温程序：	40°C (1 min)_40°C /min_120°C _5°C /min_240°C _12°C /min_300°C (10 min)
进样口温度：	280°C
进样方式：	不分流进样
进样量：	1 μL
流速控制方式：	恒线速度方式
线速度：	36.1 cm/s
离子化方式：	EI
离子源温度：	230°C
色谱质谱接口温度：	280°C
检测器电压：	调谐电压 +0.7 kV
采集模式：	MRM, 离子信息见表 1

■ 样品前处理

样品前处理流程如下图所示。

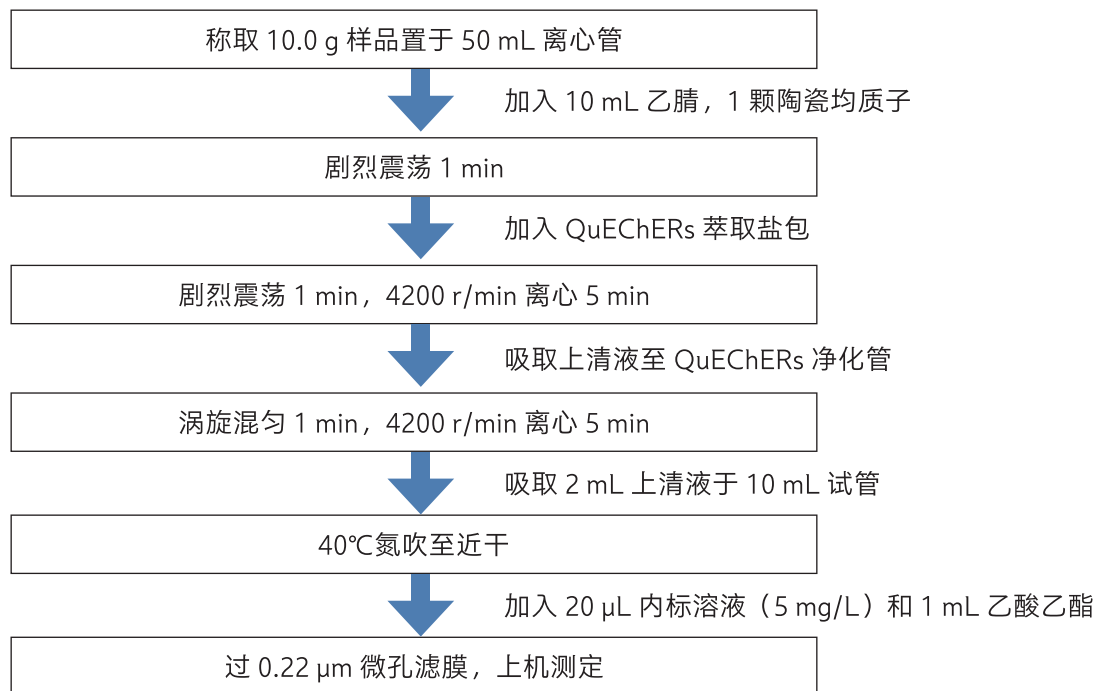


图 1 样品前处理流程图

注：QuEChERS 萃取盐包材料 (P/N:380-00149)：4 g 无水硫酸镁，1 g 氯化钠，1 g 柠檬酸钠二水合物、0.5 g 柠檬酸二钠盐倍半水合物；QuEChERS 净化管材料 (P/N:380-00123)：900 mg 无水硫酸镁、150 mg PSA。

■ 结果与讨论

3.1 MRM 参数

采集正构烷烃数据，并利用岛津 Smart Pesticides Database 农残数据库 AART（保留时间自动调整）功能，建立 MRM 方法，采集参数如表 1 所示。

表 1 MRM 采集参数

序号	农药名称	保留时间 /min	定量离子对	CE	定性离子对	CE
1	亚砷磷	7.593	142.00>78.90	20	78.90>47.00	10
2	庚烯磷	16.332	124.00>89.00	15	124.00>63.00	35
3	甲基内吸磷	17.882	142.00>78.90	10	112.00>79.00	5
4	烯虫乙酯	20.262	139.00>111.10	5	139.00>55.10	20
5	2,6- 二氯苯甲酰胺	21.329	189.00>173.00	5	173.00>145.00	15
6	七氯	21.383	273.70>236.90	15	271.70>236.90	15
7	灭草环	22.790	187.10>159.10	10	173.10>145.00	15
8	烯虫炔酯	22.906	149.00>93.00	5	149.00>77.00	15
9	氯酞酸甲酯	24.120	300.90>223.90	25	298.90>221.90	25

10	3- 羟基克百威	25.398	180.00>162.00	10	180.00>137.00	10
11	氟吡甲禾灵	26.455	375.00>316.00	10	316.00>91.00	20
12	草除灵	26.467	199.00>170.00	10	170.00>134.00	15
13	顺式 - 氟丹	26.660	372.90>265.90	20	271.90>236.90	15
14	2 甲 4 氯异辛酯	27.145	200.00>141.00	5	200.00>77.10	35
15	砒吸磷	27.489	169.10>125.10	9	169.10>109.00	15
16	菌核净	27.689	243.00>215.00	5	243.00>187.00	5
17	氟吡菌酰胺	27.707	172.90>94.90	30	172.90>74.90	50
18	2,4- 滴异辛酯	27.770	331.50>69.90	30	221.70>99.60	15
19	氟除草醚	27.854	303.00>273.00	15	301.00>271.00	10
20	格螨酯	28.064	141.00>76.90	5	141.00>51.00	35
21	氟甲腈	28.196	388.00>333.00	15	388.00>281.00	35
22	氟烯菌酯	28.598	216.00>197.00	15	216.00>187.00	15
23	丁虫腈	28.808	421.00>403.00	9	320.00>250.00	25
24	抑草蓬	28.856	171.00>99.00	20	169.00>97.00	20
25	丙酯杀螨醇	28.973	139.10>111.00	15	251.10>139.10	15
26	丙炔噁草酮	29.621	175.00>112.00	12	212.70>150.10	10
27	虫螨腈	29.891	246.90>227.00	15	136.90>102.00	15
28	氟虫腈硫酸酯	29.927	420.00>350.90	10	351.00>254.90	20
29	辛酰溴苯腈	30.076	276.90>87.90	30	127.00>57.10	5
30	草枯醚	30.176	316.60>286.60	15	235.90>172.90	25
31	异狄氏剂醛	31.381	278.90>209.00	25	249.90>214.90	30
32	氟吡菌胺	31.157	346.90>171.80	30	208.90>181.90	15
33	灭蚁灵	31.188	273.80>238.80	15	271.80>236.80	15
34	硫丹硫酸酯	31.381	273.80>238.90	15	271.90>237.00	15
35	茚草酮	32.026	159.00>103.00	15	159.00>77.00	30
36	异狄氏剂酮	32.257	316.80>280.70	5	316.80>100.80	10
37	氟虫腈砒	32.786	346.90>171.80	30	208.90>181.90	15
38	三苯基氢氧化锡	33.391	351.00>196.90	25	351.00>119.90	35
39	醚菊酯	34.622	163.00>135.10	10	163.00>107.10	20
40	氟吗啉	36.659	284.60>164.70	10	164.70>76.90	20
41	吡啶醚菌酯	37.834	132.00>77.00	20	132.00>104.00	10
42	烯肟菌酯	39.762	190.00>102.00	35	145.00>102.00	30
43	亚胺唑	43.621	125.00>99.00	20	125.00>89.00	20
44	烯肟菌胺	44.152	132.00>104.00	10	132.00>77.00	20
45	嗪草酸甲酯	45.832	403.00>84.00	10	403.00>56.00	20
内标	环氧七氯 B	25.197	352.80>262.90	15	354.80>264.90	15

3.2 基质匹配标准溶液色谱图

以白萝卜为基质，制备各农药浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ 的基质标溶液，检测得到的 MC 图如下所示。

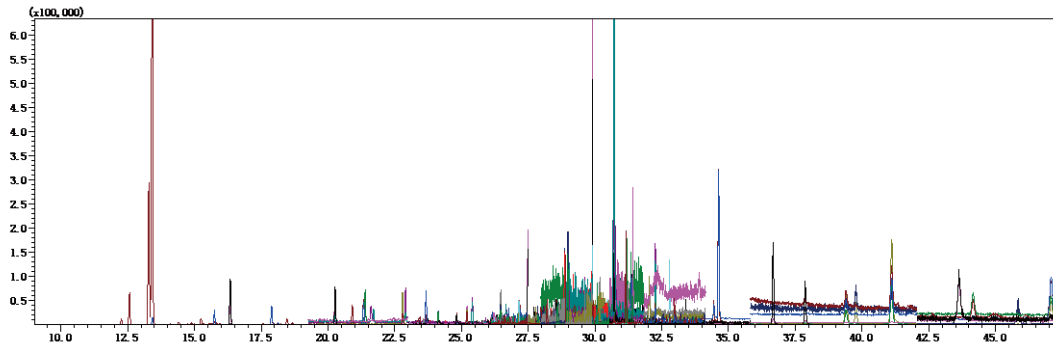


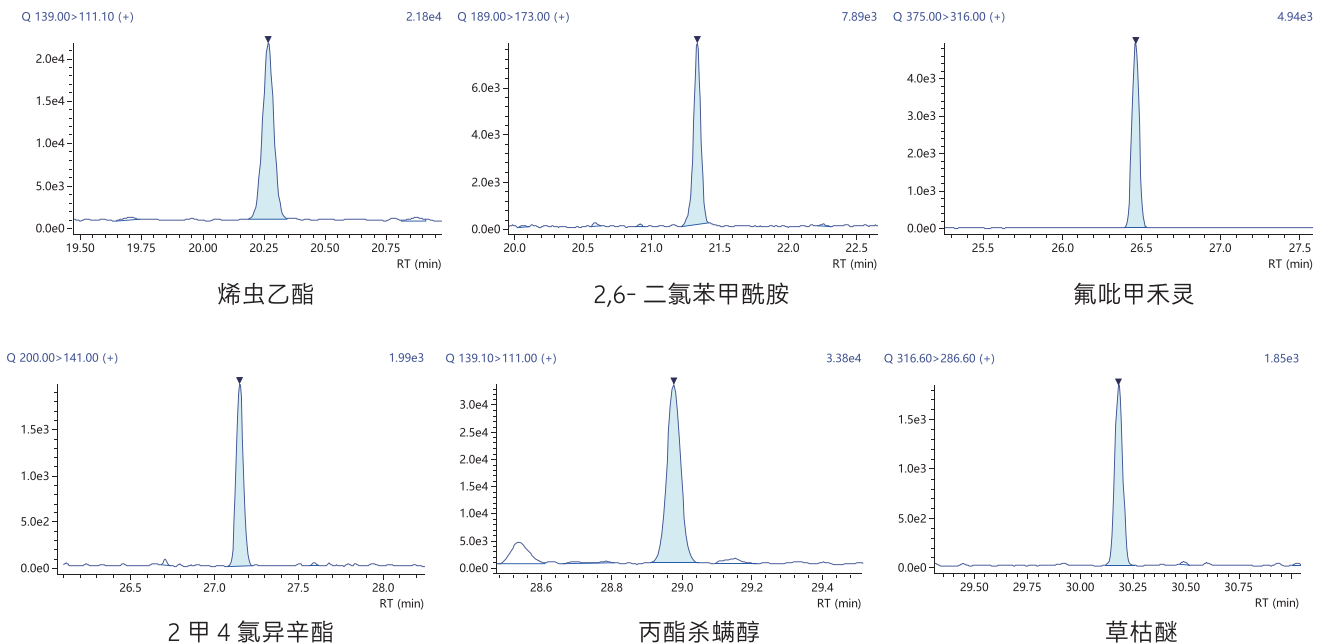
图 2 白萝卜基质中 34 种农药及其代谢物色谱图 (20 $\mu\text{g/L}$)

3.3 标准曲线、检测限和重复性

以乙酸乙酯为溶剂配制 34 种农药及其代谢物混合标准溶液，浓度分别为 2、5、10、20、50、100 和 200 $\mu\text{g/L}$ 。以乙酸乙酯为溶剂配制环氧七氯 B 内标溶液，浓度为 5 mg/L 。

空白样品按照 2 小节制作基质溶液。将空白样品按照图 1 所示前处理流程处理至“氮吹至近干”后，加入 20 μL 内标溶液，以及 1 mL 上述各浓度农药混合标准溶液制得基质标准溶液，过 0.22 μm 微孔滤膜，供 GC-MS/MS 分析。

根据仪器性能和检测需要选择不少于 5 个浓度点，以浓度比作为横坐标，峰面积比作为纵坐标绘制标准曲线，以 3 倍信噪比 (RMS) 计算仪器最低检出限 (LOD)。峰面积的重复性以 20 $\mu\text{g/L}$ 的标准样品连续进样 6 次，计算其相对标准偏差 (RSD)。因篇幅所限，部分农药标准曲线和 MRM 质量色谱图如图 3 所示。各化合物标准曲线的相关系数、最低检出限 (LOD) 及峰面积的 RSD 值见表 2。



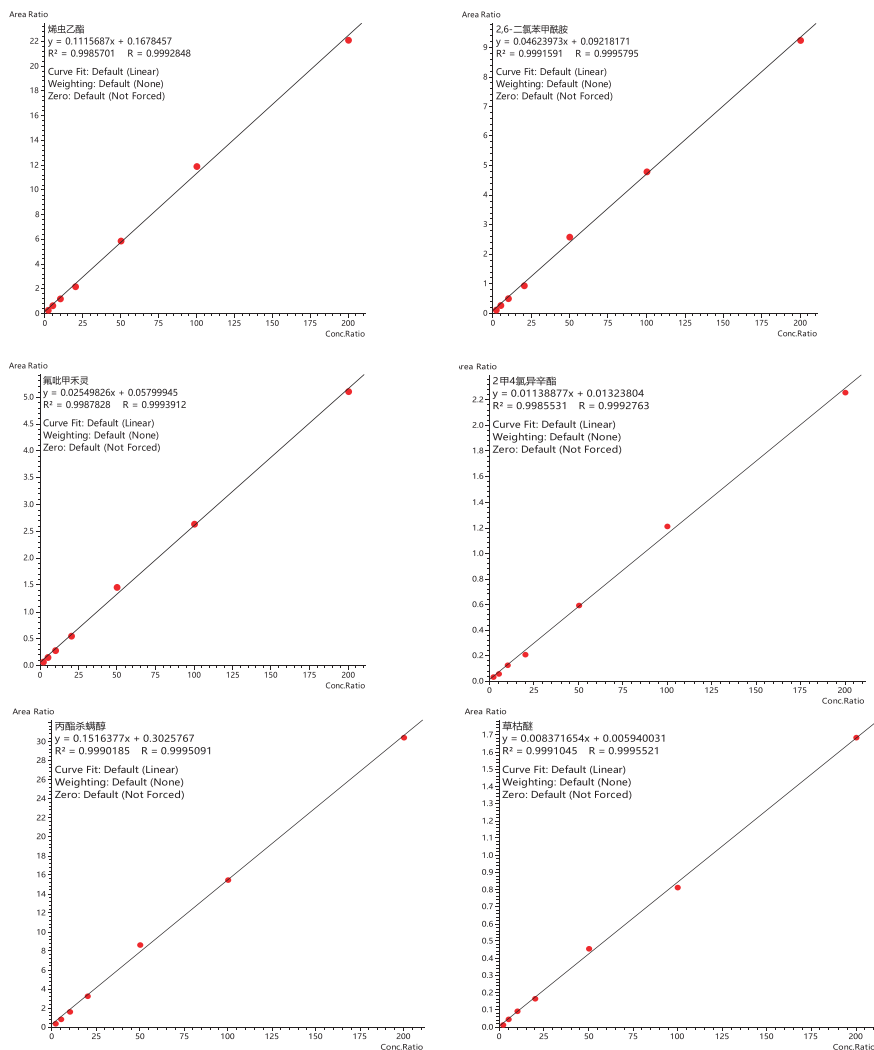


图 3 白萝卜基质中部分农药的质量色谱图 (5 µg/L) 及标准曲线

表 2 白萝卜基质中各农药标准曲线相关系数、最低检出限 (LOD) 及精密度 RSD (%)

序号	化合物名称	相关系数 R	LOD(µg/L)	RSD%(n=6)
1	亚砷磷	0.9970	0.008	4.61
2	庚烯磷	0.9994	0.001	3.36
3	甲基内吸磷	0.9980	0.028	4.35
4	烯虫乙酯	0.9993	0.012	3.73
5	2,6-二氯苯甲酰胺	0.9996	0.010	2.16
6	七氯	0.9988	0.002	3.38
7	灭草环	0.9991	0.049	5.57
8	烯虫炔酯	0.9987	0.113	5.18
9	氯酞酸甲酯	0.9975	0.002	4.13
10	3-羟基克百威	0.9984	0.069	5.83
11	氟吡甲禾灵	0.9994	0.002	5.03

12	草除灵	0.9992	0.070	3.28
13	顺式 - 氯丹	0.9990	0.003	5.16
14	2 甲 4 氯异辛酯	0.9993	0.008	3.15
15	砒吸磷	0.9996	0.186	8.40
16	菌核净	0.9983	0.119	5.26
17	氟吡菌酰胺	0.9993	0.008	3.84
18	2,4- 滴异辛酯	0.9981	0.073	8.51
19	氟除草醚	0.9980	0.004	6.00
20	格螨酯	0.9982	0.005	3.98
21	氟甲腈	0.9991	0.002	2.79
22	氰烯菌酯	0.9985	0.091	3.78
23	丁虫腈	0.9985	0.010	8.77
24	抑草蓬	0.9979	0.010	5.44
25	丙酯杀螨醇	0.9995	0.017	3.11
26	丙炔噁草酮	0.9983	2.055	8.20
27	虫螨腈	0.9996	0.320	9.67
28	氟虫腈硫酸酯	0.9990	0.002	5.54
29	辛酰溴苯腈	0.9997	0.139	4.57
30	草枯醚	0.9996	0.007	5.75
31	异狄氏剂醛	0.9987	0.434	8.37
32	氟吡菌胺	0.9994	0.001	1.42
33	灭蚁灵	0.9994	0.001	2.82
34	硫丹硫酸酯	0.9993	0.003	3.31
35	茚草酮	0.9978	0.338	5.00
36	异狄氏剂酮	0.9999	0.030	9.89
37	氟虫腈砒	0.9996	0.003	2.42
38	三苯基氢氧化锡	0.9991	0.190	9.09
39	醚菊酯	0.9994	0.016	2.30
40	氟吗啉	0.9999	0.002	4.05
41	吡唑醚菌酯	0.9985	0.176	8.17
42	烯肟菌酯	0.9990	0.016	2.53
43	亚胺唑	0.9990	0.092	3.91
44	烯肟菌胺	0.9980	0.102	6.96
45	噻草酸甲酯	0.9992	0.014	2.85

注：亚砒磷的线性范围为 2-100($\mu\text{g/L}$)；烯虫炔酯的线性范围为 5-200($\mu\text{g/L}$)

3.4 加标回收率

在空白样品中进行 0.025 $\mu\text{g/g}$ 浓度加标，按照上述前处理方法处理后上机，平行处理 3 份样品考察加标回收率，详细结果如表 3 所示。

表 3 加标回收率测定结果

序号	化合物名称	平均回收率 %	序号	化合物名称	平均回收率 %
1	亚砷磷	83.0	24	抑草莲	75.4
2	庚烯磷	90.0	25	丙酯杀螨醇	91.6
3	甲基内吸磷	110.9	26	丙炔噁草酮	85.6
4	烯虫乙酯	100.3	27	虫螨腈	101.7
5	2,6- 二氯苯甲酰胺	102.9	28	氟虫腈硫酸酯	97.2
6	七氯	85.3	29	辛酰溴苯腈	89.6
7	灭草环	78.9	30	草枯醚	91.3
8	烯虫炔酯	83.4	31	异狄氏剂醛	/
9	氯酞酸甲酯	89.8	32	氟吡菌胺	100.5
10	3- 羟基克百威	87.3	33	灭蚁灵	91.3
11	氟吡甲禾灵	98.9	34	硫丹硫酸酯	97.0
12	草除灵	94.9	35	茚草酮	118.0
13	顺式 - 氯丹	92.9	36	异狄氏剂酮	112.4
14	2 甲 4 氯异辛酯	107.8	37	氟虫腈砒	98.5
15	砒吸磷	125.4	38	三苯基氢氧化锡	103.7
16	菌核净	101.3	39	醚菊酯	96.9
17	氟吡菌酰胺	96.1	40	氟吗啉	114.8
18	2,4- 滴异辛酯	97.0	41	吡唑醚菌酯	62.5
19	氟除草醚	74.8	42	烯肟菌酯	88.6
20	格螨酯	116.1	43	亚胺唑	84.5
21	氟甲腈	96.7	44	烯肟菌胺	107.7
22	氟烯菌酯	91.0	45	噻草酸甲酯	101.7
23	丁虫腈	95.1			

注：测定植物源性食品中异狄氏剂醛时，前处理中不使用 PSA。

■ 结论

本方法采用岛津三重四极杆气质联用仪建立了蔬菜中 34 种农药及其代谢物残留的检测方法。样品（白萝卜）经乙腈提取，QuEChERS 方法净化、氮吹、乙酸乙酯复溶后上机分析。在指定浓度范围内线性良好，相关系数 R 均在 0.995 以上。精密度测试中，连续进样 6 针 20 μg/L 基质标液，RSD 在 10% 以内。加标回收率实验中，加标浓度为 0.025 μg/g 时，各组分回收率在 60 ~ 130% 间。实验表明，采用岛津农残数据库生成仪器方法快速简便，三重四极杆串联质谱检测农药能够有效地消除基质干扰，获得较好的检测灵敏度，从而实现对其多农药残留的快速准确检测。

岛津应用云

