

# GC-MS/MS法测定蜂产品中拟除虫菊酯类 农药残留量

## GCMSMS-298

**摘要：** 本文使用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 NX 建立了蜂产品中 6 种拟除虫菊酯类药物的检测方法。样品经乙腈提取后采取基质固相分散净化、正己烷萃取后上机测试。分析结果表明：6 种菊酯类化合物在 10~1000  $\mu\text{g/L}$  范围内标准曲线均线性良好，线性相关系数大于 0.999，各组分的仪器检出限为 0.3~7.5  $\mu\text{g/L}$ 。加标样品平均回收率在 87~125 % 之间。该方法灵敏度高，重复性好，可适用于蜂蜜和蜂王浆中多个拟除虫菊酯类药物残留量的检测。

**关键词：** 气相色谱 - 三重四极杆气质联用仪 蜂蜜 蜂王浆 拟除虫菊酯

### 技术特点：

- ❖ MRM 采集方式，有效去除蜂产品中基质干扰，提高检测灵敏度。
- ❖ 使用外标法组校准方式，精确计算 6 种拟除虫菊酯浓度。

拟除虫菊酯是一类能防治多种害虫的广谱杀虫剂，具有高效、广谱、低毒和能生物降解等特性，故被广泛用于农作物杀虫杀菌。当此类杀虫剂通过雾化或滴洒等方式施用到作物上时，一部分杀虫剂也会残留在花蜜中，随着蜜蜂采蜜的过程进入蜂产品种，造成食品的污染，并进一步影响人类健康。我国农业农村部、卫健委等联合发布《GB/T 20XX-XXXX 食品安全国家标准 蜂产品中拟除虫菊酯类药物残留量的测定 气相色谱-串联质谱法》征求意见稿，

针对蜂产品中氟氯氰菊酯等 6 种拟除虫菊酯残留量的测定给出了明确的测试方法。

本文利用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 NX 建立了蜂产品中拟除虫菊酯类药物的检测方法。样品经乙腈提取后采取基质固相分散净化、正己烷萃取后上机测试。该方法灵敏度高，准确度、精密度可达标准要求，重复性好，定量准确，适合于蜂蜜和蜂王浆中拟除虫菊酯类药物的检测。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪

### 1.2 分析条件

色 谱 柱：SH-I-5Sil MS, 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$

柱 温 程 序：200 $^{\circ}\text{C}$  (1 min) $_10^{\circ}\text{C}/\text{min}_310^{\circ}\text{C}$  (6.5 min)

进 样 口 温 度：310 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

载气控制模式：恒线速度

接 口 温 度：310 $^{\circ}\text{C}$

色 谱 柱 流 量：1.5 mL/min

检测器电压：调谐电压 +0.4 kV

进 样 方 式：不分流进样

采 集 方 式：MRM，化合物信息见表 1

进 样 量：1  $\mu\text{L}$

### 1.3 样品前处理

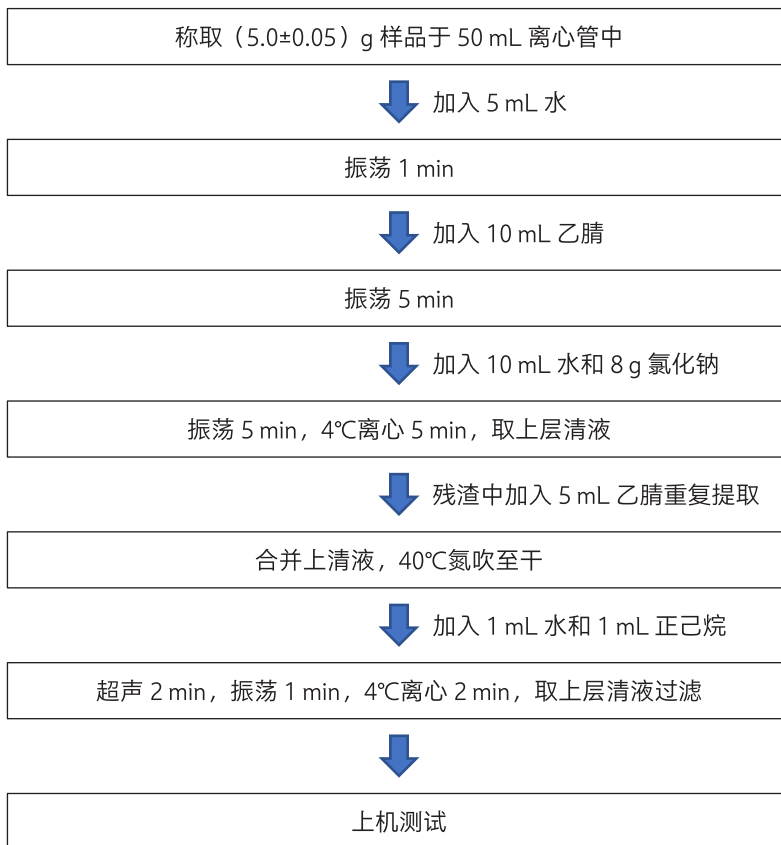


图 1 样品前处理流程图

## ■ 结果与讨论

### 2.1 标准品溶液色谱图

6 种拟除虫菊酯的 25  $\mu\text{g/L}$  标准溶液色谱图如图 2 所示, 化合物相关信息见表 1, 化合物质量色谱图见图 3。

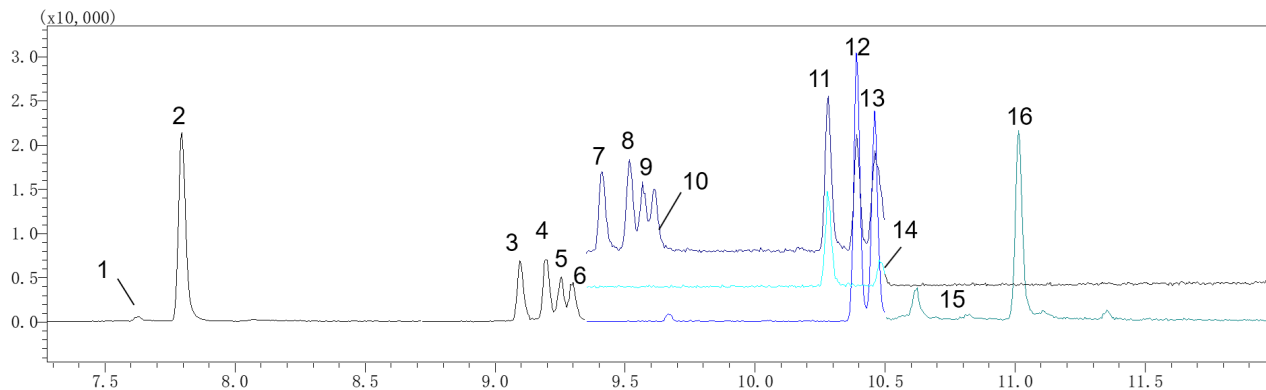


图 2 拟除虫菊酯标准溶液色谱图 (25  $\mu\text{g/L}$ )

表 1 6 种拟除虫菊酯类农药采集参数信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间	定量离子对 (m/z)	CE(V)	定性离子对 (m/z)	CE(V)
1	氯氟氰菊酯 -1	Cyhalothrin-1	68085-85-8	7.63	197.00>161.10	6	197.00>141.10 197.00>91.00	12 26
2	氯氟氰菊酯 -2	Cyhalothrin-2	68085-85-8	7.80	197.00>161.10	6	197.00>141.10 197.00>91.00	12 26
3	氟氯氰菊酯 -1	Cyfluthrin-1	68359-37-5	9.10	226.00>206.10	18	226.00>199.10 226.00>151.10	6 28
4	氟氯氰菊酯 -2	Cyfluthrin-2	68359-37-5	9.20	226.00>206.10	18	226.00>199.10 226.00>151.10	6 28
5	氟氯氰菊酯 -3	Cyfluthrin-3	68359-37-5	9.26	226.00>206.10	18	226.00>199.10 226.00>151.10	6 28
6	氟氯氰菊酯 -4	Cyfluthrin-4	68359-37-5	9.30	226.00>206.10	18	226.00>199.10 226.00>151.10	6 28
7	氯氰菊酯 -1	Cypermethrin-1	52315-07-8	9.42	181.00>152.10	22	181.00>127.10 181.00>77.10	22 24
8	氯氰菊酯 -2	Cypermethrin-2	52315-07-8	9.52	181.00>152.10	22	181.00>127.10 181.00>77.10	22 24
9	氯氰菊酯 -3	Cypermethrin-3	52315-07-8	9.58	181.00>152.10	22	181.00>127.10 181.00>77.10	22 24
10	氯氰菊酯 -4	Cypermethrin-4	52315-07-8	9.62	181.00>152.10	22	181.00>127.10 181.00>77.10	22 24
11	氰戊菊酯 -1	Fenvalerate-1	51630-58-1	10.29	419.10>225.10	6	419.10>167.10 419.10>125.10	12 26
12	氟胺氰菊酯 -1	Tau-Fluvalerate-1	102851-06-9	10.40	250.00>55.10	18	250.00>200.20 250.00>208.00	24 20
13	氟胺氰菊酯 -2	Tau-Fluvalerate-2	102851-06-9	10.47	250.00>55.10	18	250.00>200.20 250.00>208.00	24 20
14	氰戊菊酯 -2	Fenvalerate-2	51630-58-1	10.49	419.10>225.10	6	419.10>167.10 419.10>125.10	12 26
15	溴氰菊酯 -1	Deltamethrin-1	52918-63-5	10.83	253.00>93.10	18	253.00>172.10 253.00>77.00	10 26
16	溴氰菊酯 -2	Deltamethrin-2	52918-63-5	11.02	253.00>93.10	18	253.00>172.10 253.00>77.00	10 26

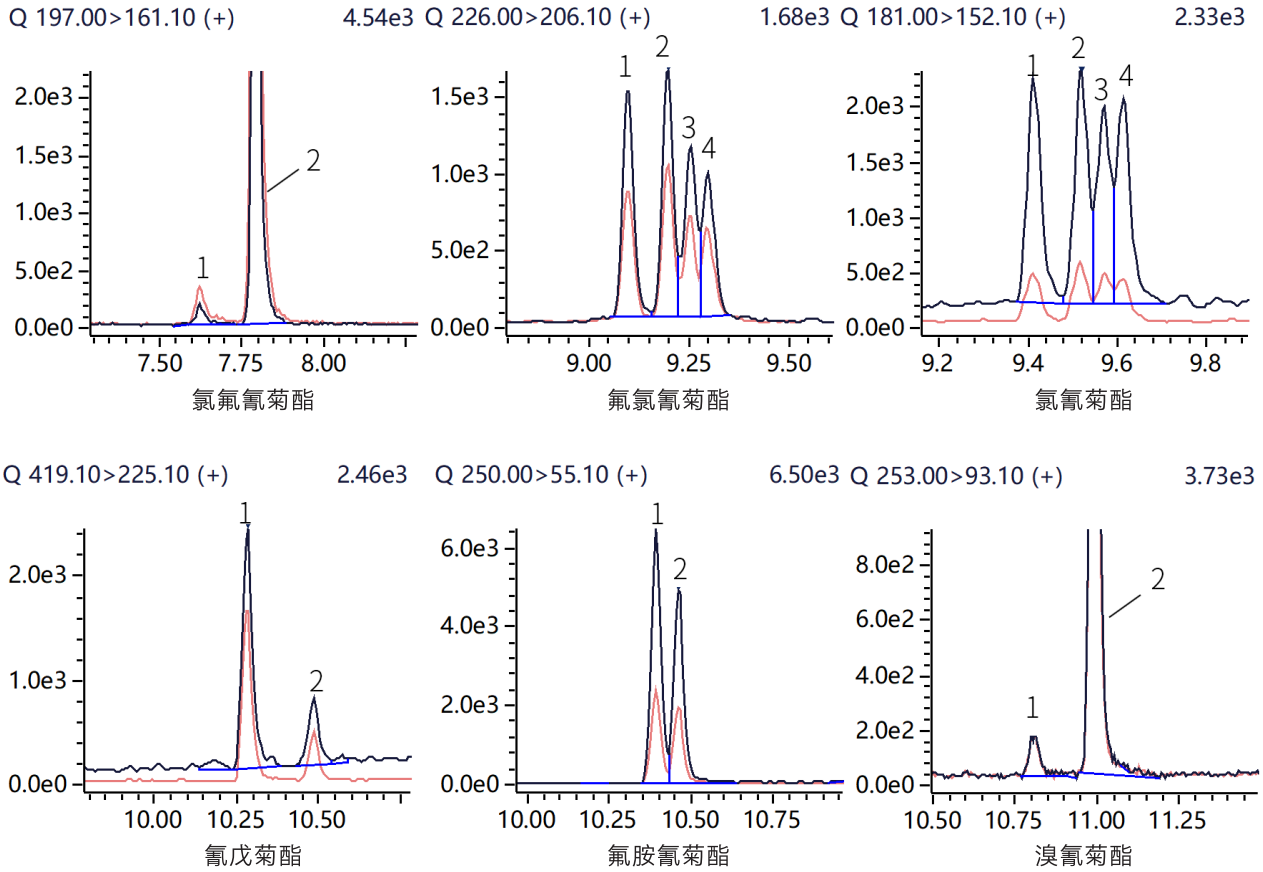
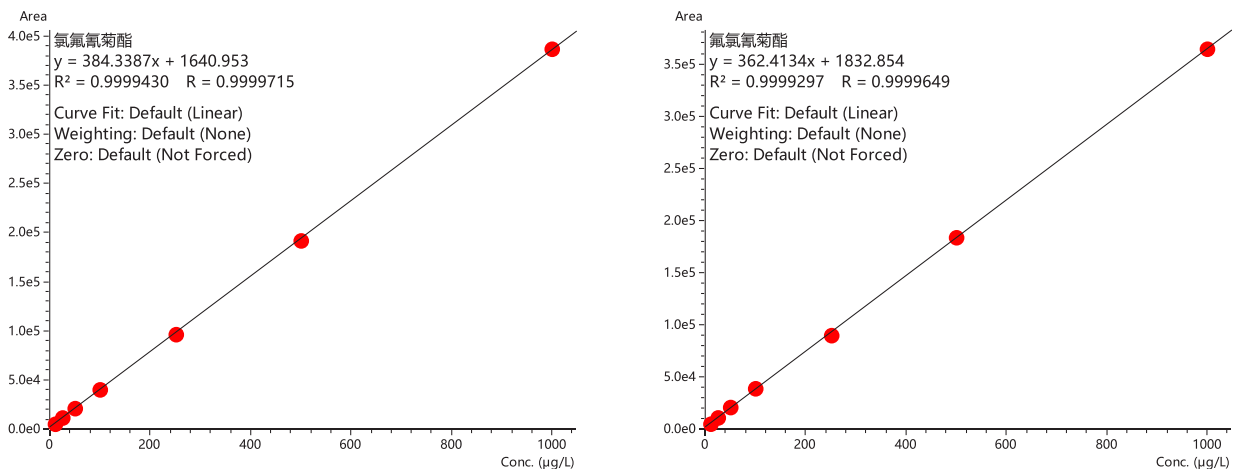


图 3 菊酯化合物质量色谱图 (25  $\mu\text{g/L}$ )

## 2.2 标准曲线和重复性测试

使用经前处理步骤氮吹至干所得的空白基质配制浓度分别为 10、25、50、100、250、500、1000  $\mu\text{g/L}$  的 6 种菊酯混合标准工作溶液，按优化后的仪器条件进行分析。以各目标物的质量浓度为横坐标、峰面积为纵坐标绘制外标法标准曲线，采用组校准法进行计算，各化合物标准曲线如图 4 所示。根据 10  $\mu\text{g/L}$  标样数据，以 3 倍信噪比 (S/N) 计算各目标物的仪器检出限，结果见表 2。



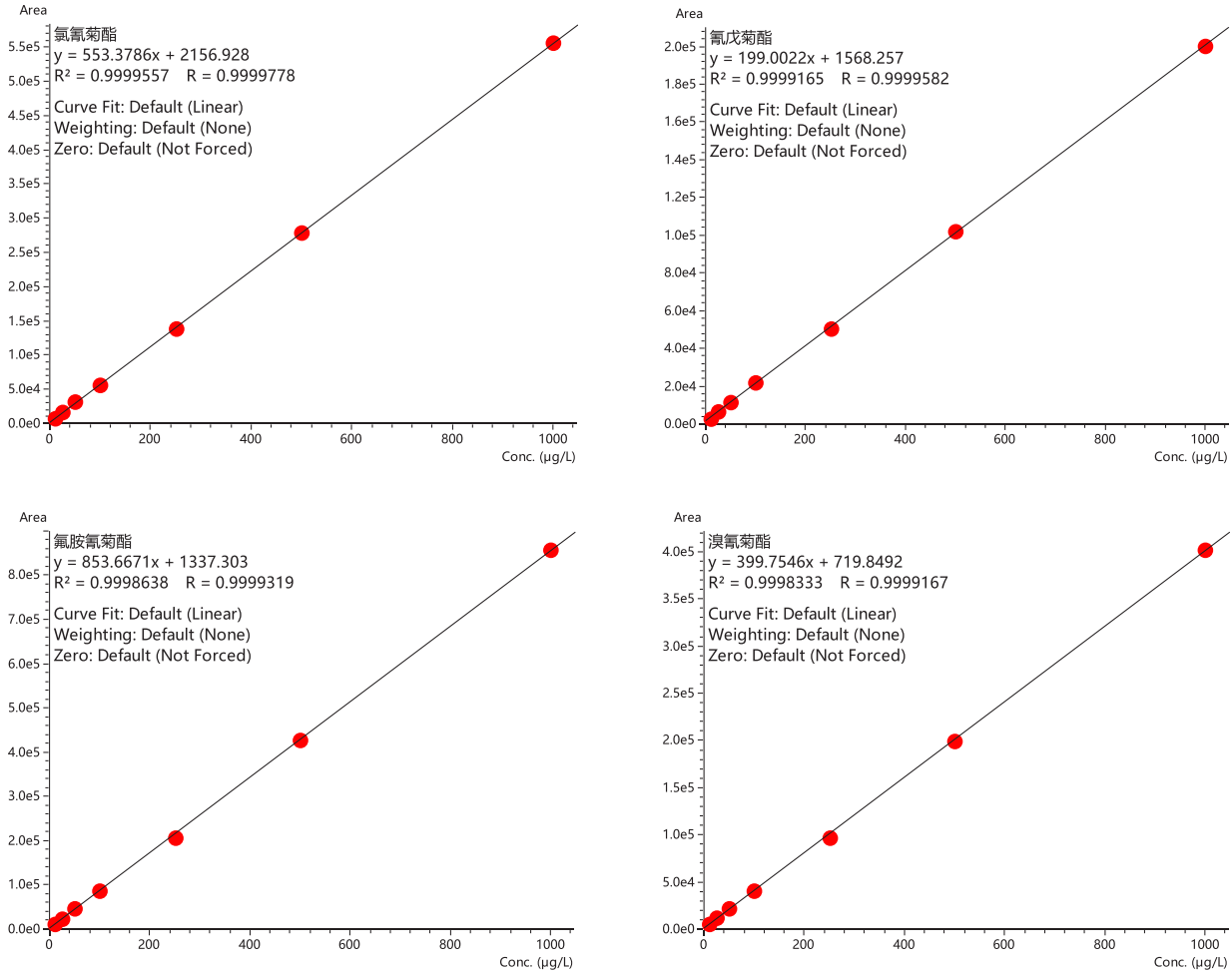


图 4 6 种菊酯化合物标准曲线 (10-1000 µg/L)

表 2 6 种菊酯曲线相关系数和仪器检出限

No.	目标物	相关系数 R	仪器检出限 (µg/L)
1	氯氟氰菊酯	0.99997	6.3
2	氟氯氰菊酯	0.99996	1.1
3	氯氰菊酯	0.99997	5.3
4	氰戊菊酯	0.99995	3.9
5	氟胺氰菊酯	0.99993	0.3
6	溴氰菊酯	0.99991	7.5

### 2.3 重复性测试

取浓度为 10 µg/L 的标准溶液，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 重复性测试结果

No.	组分名称	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	氯氟氰菊酯	5121	4910	5006	5088	4935	4809	2.35
2	氟氯氰菊酯	5161	5006	4773	4938	5010	4662	3.65
3	氯氰菊酯	7861	7197	7205	7594	7025	7198	4.28
4	氰戊菊酯	2443	2610	2552	2490	2423	2720	4.42
5	氟胺氰菊酯	11428	10904	10988	10858	10238	10795	3.52
6	溴氰菊酯	5549	5267	5445	5485	5093	4948	4.51

## 2.4 加标回收率测试

按 1.3 所述前处理方式，在空白样品中进行 2  $\mu\text{g}/\text{kg}$  和 15  $\mu\text{g}/\text{kg}$  两个浓度的加标回收率测试，每个浓度平行测试 2 份，加标回收率结果如表 4 所示。

表 4 样品加标回收率结果

No.	目标物	2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标测试结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )			15 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标测试结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		
		平行 1	平行 2	平均回收率 (%)	平行 1	平行 2	平均回收率 (%)
1	氯氟氰菊酯	2.30	2.14	110.88	15.00	13.78	95.94
2	氟氯氰菊酯	2.43	2.50	123.06	15.49	14.76	100.84
3	氯氰菊酯	2.16	2.08	106.05	15.37	14.13	98.34
4	氰戊菊酯	1.90	1.66	89.12	13.46	12.76	87.41
5	氟胺氰菊酯	2.52	2.47	124.77	15.37	14.59	99.86
6	溴氰菊酯	1.96	1.96	98.12	14.10	13.93	93.43

## 2.5 实际样品测试

取某品牌市售洋槐蜜样品进行实验，样品谱图见图 5 所示，未检出 6 种拟除虫菊酯类农药残留。

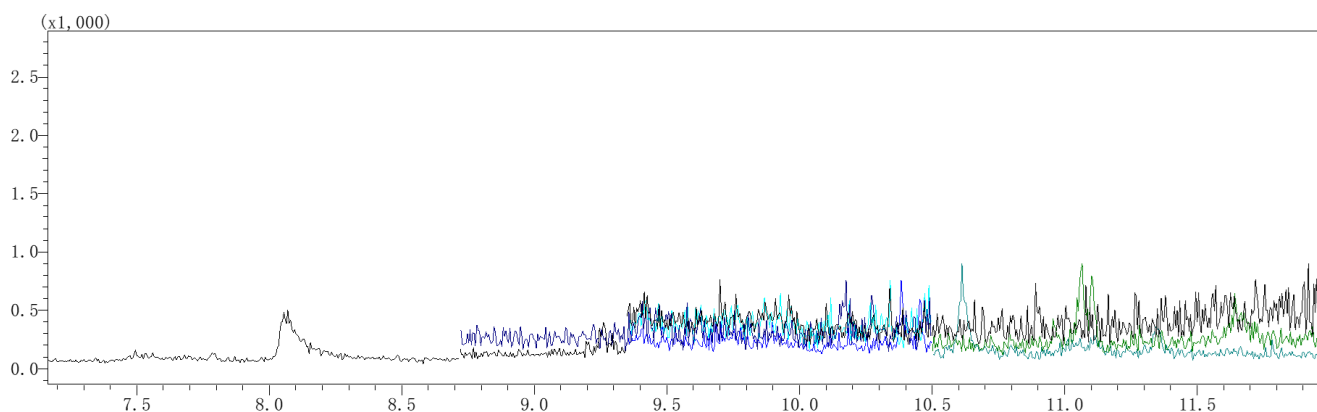


图 5 洋槐蜜样品谱图

## ■ 结论

本文利用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 NX 建立了蜂产品中拟除虫菊酯类药物的检测方法。样品经乙腈提取后采取基质固相分散净化、正己烷萃取后上机测试。分析结果表明：6 种菊酯类化合物在 10~1000  $\mu\text{g/L}$  范围内标准曲线均线性良好，线性相关系数大于 0.999，各组分的仪器检出限为 0.3~7.5  $\mu\text{g/L}$ 。加标样品平均回收率在 87~125 % 之间。该方法适合于蜂蜜和蜂王浆中拟除虫菊酯类药物的检测。

岛津应用云

