

# LCMS-8045 测定含植物提取物类化妆品中农药残留

LCMSMS-476

**摘要：**本文建立了岛津三重四极杆液质联用仪 LCMS-8045 测定植物提取物类化妆品中农药残留的分析方法。本方法使用高柱效的 GIST 色谱柱在 11 min 内完成 20 种化合物的分离。该方法灵敏度高，20 种化合物的检出限（ASTM，S/N=3）在 0.0002-0.05  $\mu\text{g/L}$  间；并通过对不同浓度的化妆水基质进行加标回收率的考察，其回收率在 70.5%-122% 之间；仪器灵敏度满足标准规定的方法检出限与定量要求。

**关键词：**农药残留 面乳 三重四极杆质谱

随着消费者对护肤品的要求不断提高，绿色化及功能性的化妆品越来越受到人们的青睐。以植物提取物作为活性成分的化妆品与传统配制的化妆品相比具有许多优点，如：克服了传统化妆品依赖化学合成品的缺点，提高产品的安全性；天然成分更易被皮肤吸收，作用效果显著；功能性更突出等。例如国际市场近十年来对维生素 E 乙酯、葡萄籽提取物、豆油异黄酮和绿茶里的多酚类活性物需求猛增。这些天然活性物可用作抗氧化剂、皮肤调理剂和保湿剂。因此，植物提取物应用于化妆品是市场发展的必然趋势。

残留性农药分为三种：容易在植物机体内残留的农药称为植物残留性农药，如六六六、异狄氏剂等；易于在土壤中残留的农药称为土壤残留性农药，如艾氏剂、狄氏剂等；易溶于水，而长期残留在水中的农药称为水体残留性农药，如异狄氏剂等。这些环境残存的农药中的一部分又会被植物吸收；然后转移到植

物提取物类的化妆品中，对人体带来危害。因此，在《化妆品安全技术规范》（2015 年版）中明确指出了，禁止使用艾氏剂、狄氏剂等农药作为化妆品的组分。

国食药监许 [2010]339 号文件《关于印发化妆品中可能存在的安全性风险物质风险评估指南的通知》中明确规定配方中含有植物来源原料的，对于仅经机械加工后直接使用的植物原料，应当说明可能含有农药残留的情况；对于除机械加工外，需经进一步提取加工的植物来源原料，必要时，也应说明可能含有农药残留的情况。

基于以上规定，本文参考国标征求意见稿《含植物提取物类化妆品中 55 种禁用农药残留量的测定》中规定的 LC-MS/MS 法部分。采用岛津 LCMS-8045 三重四极杆液质联用仪建立测定含植物提取物类化妆品中农药残留的分析方法，供相关人员参考。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

本实验使用 LCMS-8045 三重四极杆液质联用系统。具体配置为 LC-30AD 输液泵，DGU-20A<sub>5</sub> 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，CTO-20AC 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，LCMS-8045 三重四极杆质谱仪，LabSolutions Ver. 5.97 色谱工作站。

### 1.2 分析条件

液相条件

色谱柱：Shim-pack GIST C18 2.1 mm I.D. × 100 mm L., 2  $\mu\text{m}$

延迟柱：Shim-pack GIST C18 2.1 mm I.D. × 50 mm L., 2  $\mu\text{m}$ （连接在混合器与自动进样器之间）

流动相：A 相 - 0.1% 甲酸水溶液；B 相 - 乙腈

流速：0.3 mL/min

柱温：45°C

进样体积：2  $\mu\text{L}$

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 5%，时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
0.50	泵	B.Conc	5
6.50	泵	B.Conc	100
8.00	泵	B.Conc	100
8.10	泵	B.Conc	5
11.00	控制器	Stop	

## 质谱条件

离子化模式: ESI (+/-)

加热气流速: 10.0 L/min

接口温度: 300°C

DL 温度: 250°C

MRM 参数: 见表 2

雾化气流速: 3.0 L/min

干燥气流速: 10.0 L/min

加热模块温度: 400°C

碰撞气: 氦气

喷雾针位: +2

表 2 MRM 参数

No.	中文名称	英文名称	CAS No.	前体离子	产物离子	Q1Pre Bi-as(V)	CE (V)	Q3Pre Bi-as(V)
1	甲萘威	Carbaryl	63-25-2	202.10	145.15*	-15	-11	-14
					127.10	-15	-27	-11
2	多菌灵	Carbendazim	10605-21-7	192.05	160.10*	-14	-18	-15
					132.10	-14	-29	-23
3	丁变敌	Di-allate	2306-16-4	270.00	86.00*	-11.0	-16	-29
					128.10	-10	-13	-11
4	特乐酚	Dinoterb	1420-07-1	239.10	207.10*	27	25	14
					176.10	27	39	18
5	敌草隆	Diuron	330-54-1	233.00	72.10*	-17	-22	-12
					46.10	-17	-17	-17
6	氟环唑	Epoxi-conazole	106325-08-0	330.00	121.05*	-13	-22	-11
					101.00	-13	-49	-17
7	丁苯吗啉	Fenpropimorph	67306-03-0	304.20	147.10*	-12	-28	-13
					177.05	-12	-54	-10
8	精吡氟禾草灵	Fluazifop-p-butyl	72941-46-6	384.10	98.05	-12	-30	-16
					282.10*	-15	-20	-12
9	丙炔氟草胺	Flumioxazin	103361-09-7	355.10	328.10	-15	-18	-21
					299.00*	-11	-26	-28
					327.20	-13	-16	-22

10	碘苯腈	Ioxynil	1689-83-4	369.80	126.90*	19	14	13
					215.00	18	33	21
11	异菌脲	Iprodione	36734-19-7	330.00	245.00*	-13	-16	-14
					288.00	-13	-14	-18
12	异恶唑草酮	Isoxaflutole	141112-29-0	360.00	251.05*	-11	-17	-16
					220.00	-26	-41	-23
13	亚胺菌	Kresoxim-methyl	143390-89-0	314.15	222.00*	-12	-16	-22
					267.05	-12	-9	-17
					126.15*	-10	-13	-23
14	禾草敌	Molinate	2212-67-1	188.30	55.20	-10	-25	-20
					98.05	-10	-18	-16
15	久效磷	Monocrotophos	2157-98-4	224.00	126.90*	-16	-15	-11
					193.00	-15	-9	-18
					231.20*	-14	-11	-23
16	炔螨特	Propargite	2312-35-8	368.15	175.15	-14	-17	-30
					57.15	-14	-23	-22
17	扑灭津	Propazine	139-40-2	230.05	146.05*	-16	-23	-26
					188.05	-17	-17	-18
18	西玛津	Simazine	122-34-9	202.05	104.00*	-11	-26	-17
					96.15	-14	-23	-15
19	十三吗啉	Tridemorph	24602-86-6	298.25	130.20*	-11	-27	-12
					98.05	-12	-30	-16
20	利谷隆	Linuron	330-55-2	249.00	182.10*	-10	-16	-17
					160.00	-10	-17	-15

\* 定量离子对



图 1 采用延迟法液相系统连接示意图

## ■ 样品前处理

### 2.1 样品制备

称取样品 1 g (精确到 0.001 g)，置于 10 mL 具塞塑料离心管中，加入 10 mL 乙腈，超声提取 10 min，加入 1 g 氯化钠，涡旋 1 min 后；静置至室温，以 6000 r/min 离心 10 min，取上清液置于 10 mL 离心管，残渣继续使用 10 mL 乙腈重复萃取一次后，滤液移入同一离心管，在 40°C ± 2°C 水浴温度下，用氮气浓缩至近干。经 GPC 系统净化后，用乙腈：水 = 3：2 的溶液 (V/V) 稀释定容至 1 mL；备用。

参照《含植物提取物类化妆品中 55 种禁用农药残留量的测定》国标征求意见稿。

### 2.2 基质匹配曲线溶液的制备

选取空白化妆水样本，经过 2.1 样品前处理制备出空白样品溶液，以此空白样本溶液做溶剂，配制不同浓度的校准曲线溶液，浓度分别为 2、5、10、20、50 和 100 μg/L (以甲萘威计)，用于建立基质匹配曲线。

## ■ 结果与讨论

### 3.1 色谱图

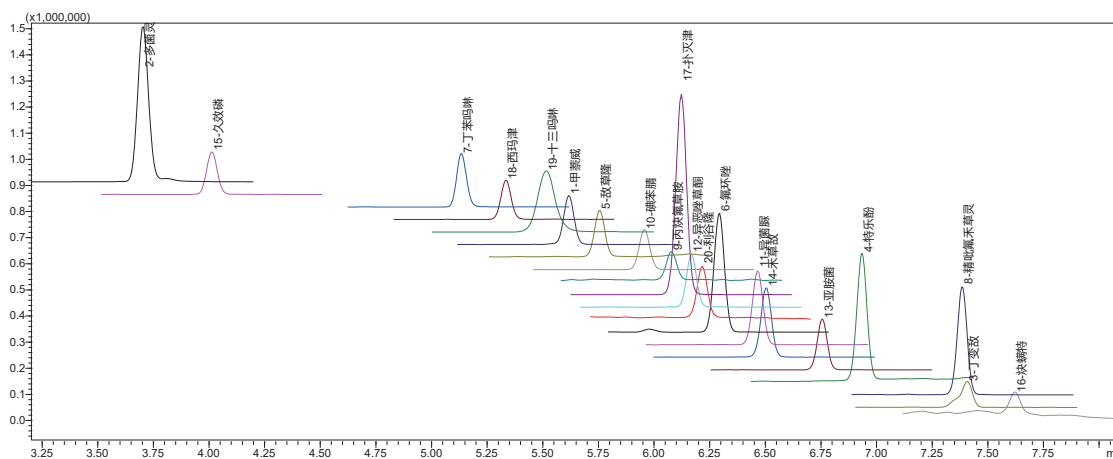


图 2 20 μg/L 20 种农残基质标液的色谱图 (其中精吡氟禾草灵为 2 μg/L, 丙炔氟草胺和啶虫脒为 200 μg/L)

### 3.2 标准曲线

按 1.2 分析条件测定，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，采用外标法建立基质匹配校准曲线，相关系数在 0.9986~0.9999 之间，各浓度点的回读准确度在 91.0%~112.4% 之间，线性相关性良好。20 种化合物的检出限 (ASTM, S/N=3) 在 0.02-4.78 μg/L 间；线性低点范围为 0.2-20 μg/L，满足标准规定的线性低点 0.5-50 μg/L 的要求；其线性方程、相关系数及仪器检出限见表 3。

表 3 20 种农残基质标准曲线参数 (权重 1/c)

编号	化合物	线性方程	线性范围 (μg/L)	相关系数 r	准确度 (%)	检出限 (μg/L)
1	甲萘威	Y = (9430.74)X + 2281.32	2~100	0.9997	98.3~103.1	0.31
2	多菌灵	Y = (82203.5)X + 19268.1	2~100	0.9999	98.8~101.7	0.23
3	丁变敌	Y = (3184.73)X + 578.742	2~100	0.9999	98.1~103.0	0.19
4	特乐酚	Y = (53685.4)X + 23983.2	2~50	0.9991	91.0~105.7	0.38
5	敌草隆	Y = (10469.0)X + 2548.38	2~100	0.9998	92.8~108.7	0.78
6	氟环唑	Y = (50863.3)X + 14351.3	2~100	0.9999	97.6~102.5	0.05

7	丁苯吗啉	$Y = (15916.0)X - 1446.39$	2~100	0.9999	94.0~105.0	0.09
8	精吡氟禾草灵	$Y = (27671.4)X + (71.7124)$	0.2~10	0.9988	92.9~112.4	0.04
9	丙炔氟草胺	$Y = (142.567)X + 610.784$	20~1000	0.9997	96.3~103.4	4.78
10	碘苯腈	$Y = (6597.41)X + 3987.43$	2~100	0.9986	92.5~109.0	0.02
11	异菌脲	$Y = (7707.71)X + 2711.97$	2~100	0.9996	94.1~107.9	0.14
12	异恶唑草酮	$Y = (6111.10)X - 848.148$	2~100	0.9999	95.5~104.2	0.21
13	亚胺菌	$Y = (7248.16)X + 1383.89$	2~100	0.9998	96.3~102.6	0.04
14	禾草敌	$Y = (19328.0)X + 4817.47$	2~100	0.9999	92.8~104.1	0.10
15	久效磷	$Y = (14825.2)X + 1566.09$	2~100	0.9998	98.3~102.3	0.08
16	炔螨特	$Y = (79.2995)X + 375.464$	20~1000	0.9995	94.7~107.0	5.05
17	扑灭津	$Y = (92200.7)X + 9765.63$	2~100	0.9999	97.9~102.2	0.01
18	西玛津	$Y = (6982.03)X - 421.520$	2~100	0.9999	98.2~102.0	0.13
19	十三吗啉	$Y = (19582.8)X - 757.392$	2~100	0.9999	98.8~100.8	0.36
20	利谷隆	$Y = (4737.01)X - 500.472$	2~100	0.9993	94.9~111.4	0.02

### 3.3 精密度

用空白基质配制不同浓度的混合标准溶液依次进样，每个浓度平行测定 6 次，考察仪器的精密度。表 4 结果显示，20 种农药残留在各浓度下的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.02%~0.11% 和 0.46%~9.09% 之间。

表 4 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

编号	化合物名称	5 µg/L (RSD%)		20 µg/L (RSD%)		100 µg/L (RSD%)	
		R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
1	甲萘威	0.05	3.26	0.03	2.18	0.05	1.44
2	多菌灵	0.07	1.38	0.08	1.34	0.06	0.96
3	丁变敌	0.04	5.60	0.03	2.80	0.04	0.93
4	特乐酚	0.03	2.46	0.03	0.99	0.04	1.10
5	敌草隆	0.04	3.53	0.03	1.84	0.05	0.72
6	氟环唑	0.03	2.34	0.03	0.86	0.05	0.92
7	丁苯吗啉	0.05	3.24	0.04	0.78	0.06	0.72
8	精吡氟禾草灵 *	0.03	4.63	0.03	2.66	0.04	0.88
9	丙炔氟草胺 **	0.07	9.09	0.04	5.74	0.06	2.78
10	碘苯腈	0.02	4.26	0.03	1.16	0.05	1.56
11	异菌脲	0.04	6.10	0.04	1.74	0.04	2.61
12	异恶唑草酮	0.05	3.34	0.03	2.10	0.05	1.66
13	亚胺菌	0.03	2.82	0.03	1.71	0.04	1.36
14	禾草敌	0.04	4.55	0.03	1.93	0.05	1.16
15	久效磷	0.06	1.54	0.06	1.31	0.06	0.84
16	炔螨特 **	0.03	7.04	0.05	6.58	0.04	3.49
17	扑灭津	0.03	1.58	0.03	1.34	0.05	1.38
18	西玛津	0.03	2.36	0.03	2.02	0.05	0.47
19	十三吗啉	0.11	3.87	0.05	1.48	0.07	0.46
20	利谷隆	0.04	6.94	0.03	2.00	0.05	1.82

\* 浓度分别为 0.5 µg/L, 2 µg/L, 10µg/L

\*\* 浓度分别为 50 µg/L, 200 µg/L, 1000 µg/L

### 3.4 基质加标实验

称取多份化妆水样品各 1 g，分别添加 20 种农药标准溶液，参考 2.1 前处理，制备出低、中、高三个浓度水平的基质加标样（具体浓度水平参考表 5），每个浓度平行 3 个；20 种农药残留在各浓度下的平均加标回收率（见表 5）。结果显示，不同基质加标浓度的回收率范围在 70.5%-122.25% 之间，相对标准偏差在 0.06 %-7.29%。

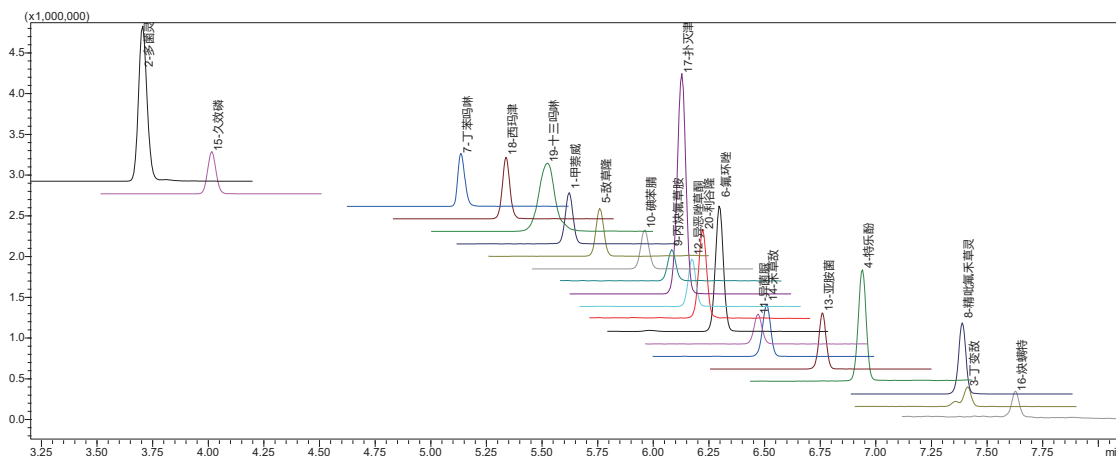


图 3 0.05  $\mu\text{g/g}$  样品加标样的 MRM 色谱图（峰 ID 号同表 5）

表 5 20 种农残的加标回收率 (n=3)

编号	化合物名称	加标 0.005(mg/kg)		加标 0.02(mg/kg)		加标 0.05(mg/kg)	
		回收率 %	RSD%	回收率 %	RSD%	回收率 %	RSD%
1	甲萘威	97.94	3.05	106.60	2.01	101.74	2.95
2	多菌灵	102.77	1.44	107.19	1.30	95.64	0.25
3	丁变敌	72.40	7.52	71.86	5.12	70.50	1.14
4	特乐酚	110.92	1.42	115.22	0.96	97.66	0.06
5	敌草隆	101.67	2.02	110.55	3.87	99.53	1.72
6	氟环唑	104.64	1.43	109.60	0.85	101.49	0.13
7	丁苯吗啉	95.21	2.25	95.37	0.66	86.76	0.60
8	精吡氟禾草灵 *	107.47	7.05	106.78	2.68	88.97	1.71
9	丙炔氟草胺 **	115.14	5.54	122.25	4.49	107.70	0.87
10	碘苯腈	111.20	3.41	116.12	3.04	96.67	1.32
11	异菌脲	104.23	2.65	113.32	5.20	101.19	2.70
12	异恶唑草酮	108.17	5.25	108.93	2.51	104.05	0.62
13	亚胺菌	102.27	5.75	103.89	3.06	94.68	0.40
14	禾草敌	75.84	7.29	79.61	5.16	73.36	2.78
15	久效磷	104.21	2.39	107.27	1.52	99.73	0.55
16	炔螨特 **	83.40	2.85	88.66	4.81	85.78	4.57
17	扑灭津	104.62	2.78	106.84	1.88	96.74	1.55
18	西玛津	102.19	1.46	106.70	3.29	92.90	1.07
19	十三吗啉	87.89	3.51	89.68	4.19	75.26	4.17
20	利谷隆	110.66	6.44	107.98	5.12	100.55	1.23

\* 加标分别为 0.0005 mg/kg, 0.002 mg/kg, 0.005 mg/kg

\*\* 加标分别为 0.05 mg/kg, 0.2 mg/kg, 0.5 mg/kg

### 3.5 实际样品测试

参考 2.1 前处理，分析某品牌的化妆水、乳液样品，均未检出。

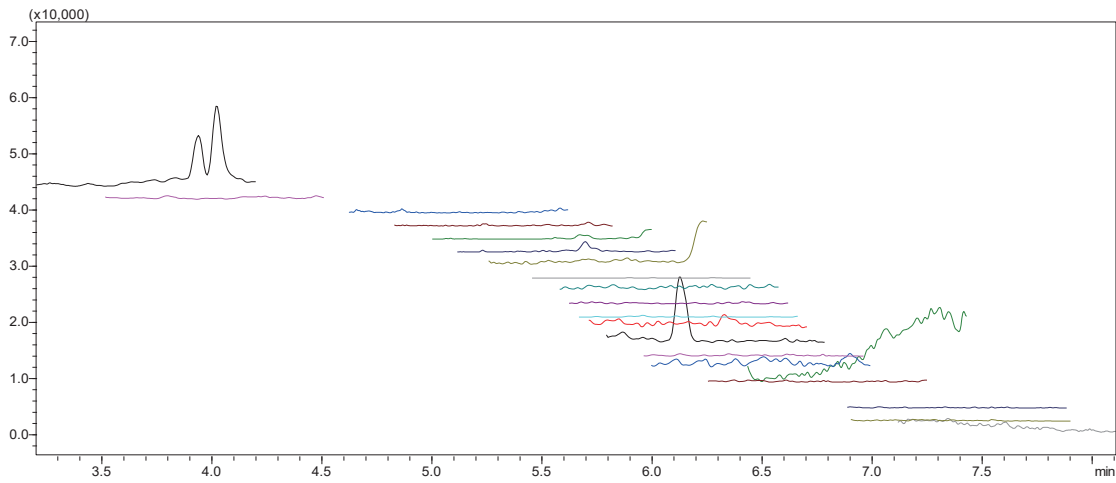


图 4 化妆水样品 MRM 色谱图

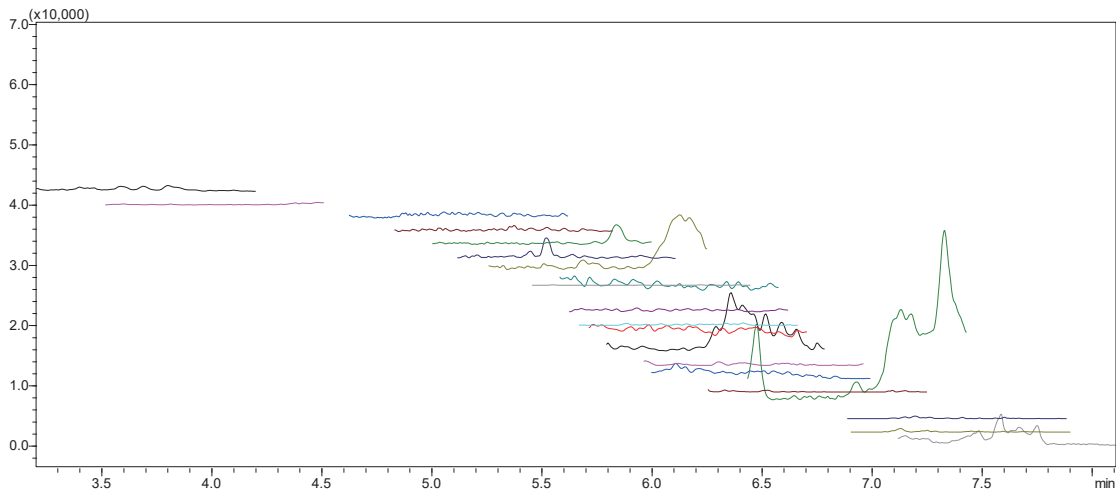


图 5 乳液样品 MRM 色谱图

### 3.6 系统残留考察

直接走流动相（瓶号为 -1）时发现敌草隆有检出；初步排查应该是流动相（水相）中引入的。因此在自动进样器与混合器间加一个延迟柱后，使流动相中敌草隆在分析柱上的保留时间推迟至 6.1 min 以后（如图 6）；从而跟样品中敌草隆（RT=5.75 min，如图 7）分开，消除流动相中的干扰。

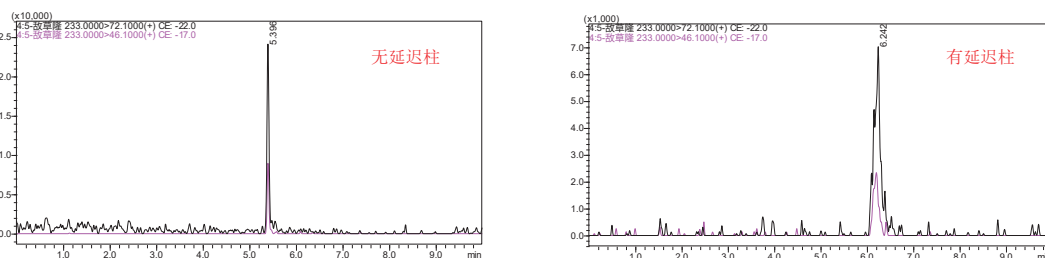


图6 走-1时流动相中检出敌草隆 MRM 色谱图 (左图: 无延迟柱, 右图: 有延迟柱)

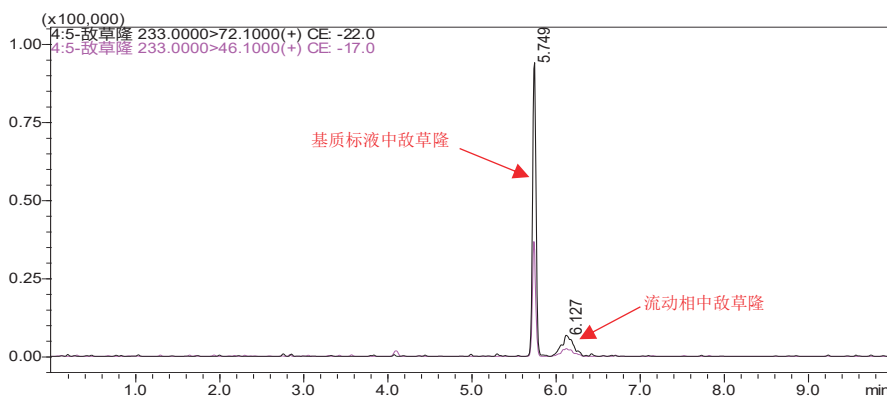


图7 分析 20 µg/L 基质标准溶液中敌草隆 MRM 色谱图 (有延迟柱)

## ■ 结论

本文使用岛津三重四极杆液质联用仪 LCMS-8045 建立测定含植物提取物类化妆品中农药残留的分析方法。该方法中采用基质匹配曲线, 其线性相关系数在 0.9986~0.9999 之间, 各浓度点的回读准确度在 91.0%~112.4% 之间, 线性相关性良好。20 种化合物的线性低点范围为 0.2-20 µg/L, 满足标准规定的线性低点 0.5-50 µg/L 的要求。稳定性考察中, 20 种化合物的保留时间相和峰面积的相对标准偏差分别在 0.02%~0.11% 和 0.46%~9.09% 之间, 仪器精密度良好。对 0.005、0.02、0.05 mg/kg (以甲萘威计) 三个浓度点的基质加标, 其回收率范围在 70.5%-122% 之间, 相对标准偏差在 0.06 %~7.29%。仪器灵敏度满足标准规定的方法检出限 (0.0005-0.05mg/kg) 和定量限 (0.001-0.1 mg/kg) 的要求。该方法分析速度快, 灵敏度高, 可为化妆品质量监测等相关行业的从业人员参考使用。

岛津应用云

