

# 超高效液相色谱 - 三重四极杆质谱联用法 测定植物油中 331 种农药及其代谢物残 留量

LCMSMS-552

**摘要：** 本文使用岛津超高效液相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪建立了植物油中 331 种农药及其代谢物同时测定的方法。实验结果表明，0.002~0.2 mg/L 浓度范围内，标准曲线相关系数均大于 0.99，曲线各浓度点准确度在 82.8%~115.9% 之间。0.01、0.1 和 0.5 mg/kg 三个不同浓度加标回收率在 62.4%~118.7% 之间，平行三份样品的相对标准偏差 (RSD%) 在 1.5%~12.3% 之间。该方法完全满足国标 GB 23200.121-2021 《植物源性食品中 331 种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱 - 质谱联用法》，供相关人员参考。

**关键词：** 超高效液相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 植物油 331 种农药及其代谢物

植物油是人类膳食中油脂的主要来源，其质量与安全与人类的生命健康息息相关，因此加强植物油中有毒有害物质的检测至关重要。近些年，国家陆续发布了涉及植物油质量控制的多项国家标准。其中，2021 年 3 月，国家卫生健康委员会、农业农村部、国家市场监督管理总局三部门联合发布了 GB 2763-2021 《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》、GB 23200.121-2021 《植物源性食品中 331 种农药及其代

谢物残留量的测定 液相色谱 - 质谱联用法》等食品安全国家标准。GB 23200.121-2021 适用的植物源性食品包括食用菌、水果、蔬菜、糖料、粮食、油料作物、茶叶、坚果和香辛料、植物油类 10 大类农产品，是国内首个单针测定农药残留品种最多的 LC-MS/MS 国标。

本文采用岛津三重四极杆液质联用仪，参考国家标准，建立了植物油中 331 种农药及其代谢物残留量的分析方法，供相关检测人员参考。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

系统控制器：CBM-20A

输液泵：LC-30AD×2

柱温箱：CTO-30A

质谱检测器：LCMS-8050

脱气机：DGU-20A<sub>5R</sub>

自动进样器：SIL-30AC

色谱工作站：LabSolutions Ver. 5.98

### 1.2 分析条件

液相色谱条件：

色谱柱：专用柱

流动相：A 相为 2 mmol/L 甲酸铵 -0.01% 甲酸水溶液；

B 相为 2 mmol/L 甲酸铵 -0.01% 甲酸甲醇

流速：0.3 mL/min

柱温：40°C

进样量：2 μL

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 3%，时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
1.00	泵	B.Conc	3
1.50	泵	B.Conc	15
2.50	泵	B.Conc	50
18.00	泵	B.Conc	70
23.00	泵	B.Conc	98
27.00	泵	B.Conc	98
27.10	泵	B.Conc	3
30.00	控制器	Stop	

质谱条件:

离子源: ESI (±)

雾化气流速: 3.0 L/min

加热气流速: 10.0 L/min

干燥气流速: 10.0 L/min

DL 温度: 150°C

加热模块温度: 400°C

接口温度: 300°C

扫描模式: 多反应监测 (MRM)

### 1.3 标准品及样品制备

标准储备溶液 (20 mg/L): 购于岛津 (上海) 实验器材有限公司 (P/N:380-03635), 分为 ABCD 四组。避光 -18 °C 及以下条件保存, 有效期 12 个月。

混合标准溶液 (5 mg/L): 取相同体积的 ABCD 四组标准储备液混合均匀, 得到 5 mg/L 混合标准溶液, 避光 -18 °C 及以下条件保存, 有效期 1 个月。

基质匹配标准工作曲线: 选择植物油空白样品按照国标方法进行前处理, 得到空白基质溶液。精确吸取一定量的混合标准溶液, 逐级用空白基质溶液稀释成质量浓度为 0.002、0.005、0.01、0.02、0.05、0.1 和 0.2 mg/L 的基质匹配标准工作溶液, 供液相色谱 - 质谱联用仪测定。以农药定量用子离子的质量色谱图峰面积为纵坐标, 相对应的基质匹配标准工作溶液质量浓度为横坐标, 绘制基质匹配标准工作曲线。

样品制备: 称取 2 g 试样 (精确至 0.01 g) 于 50 mL 塑料离心管中, 加入 5 mL 水。加入 10 mL 乙腈及 1 颗陶瓷均质子, 剧烈振荡 1 min, 加入 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, 剧烈振荡 1 min 后 4200 r/min 离心 5 min。定量吸取上清液至内含除水剂和净化材料的塑料离心管中 (每毫升提取液使用 150 mg 无水硫酸镁、50 mg C18 和 50 mg PSA), 涡旋混匀 1 min。4200 r/min 离心 5 min, 吸取上清液过微孔滤膜, 用于测定。

## ■ 结果讨论

### 2.1 色谱图

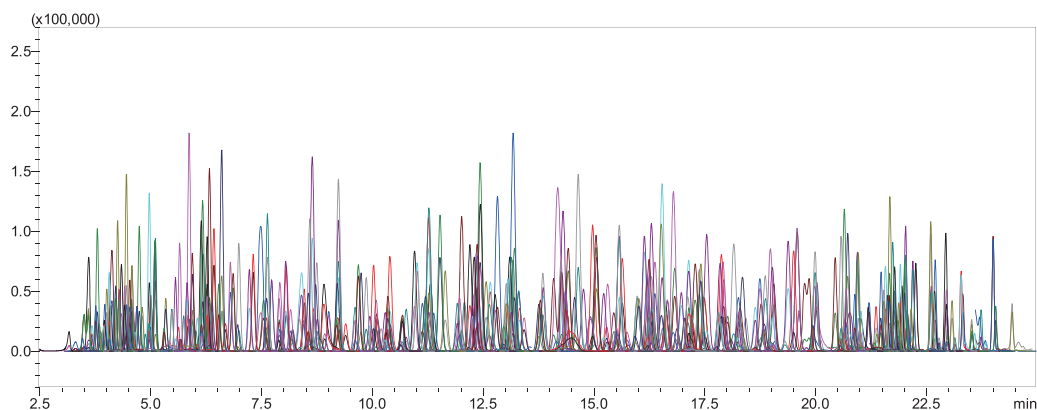


图 1 植物油基质中 331 种农药及其代谢物 MRM 色谱图 (加标浓度 0.002 mg/L)

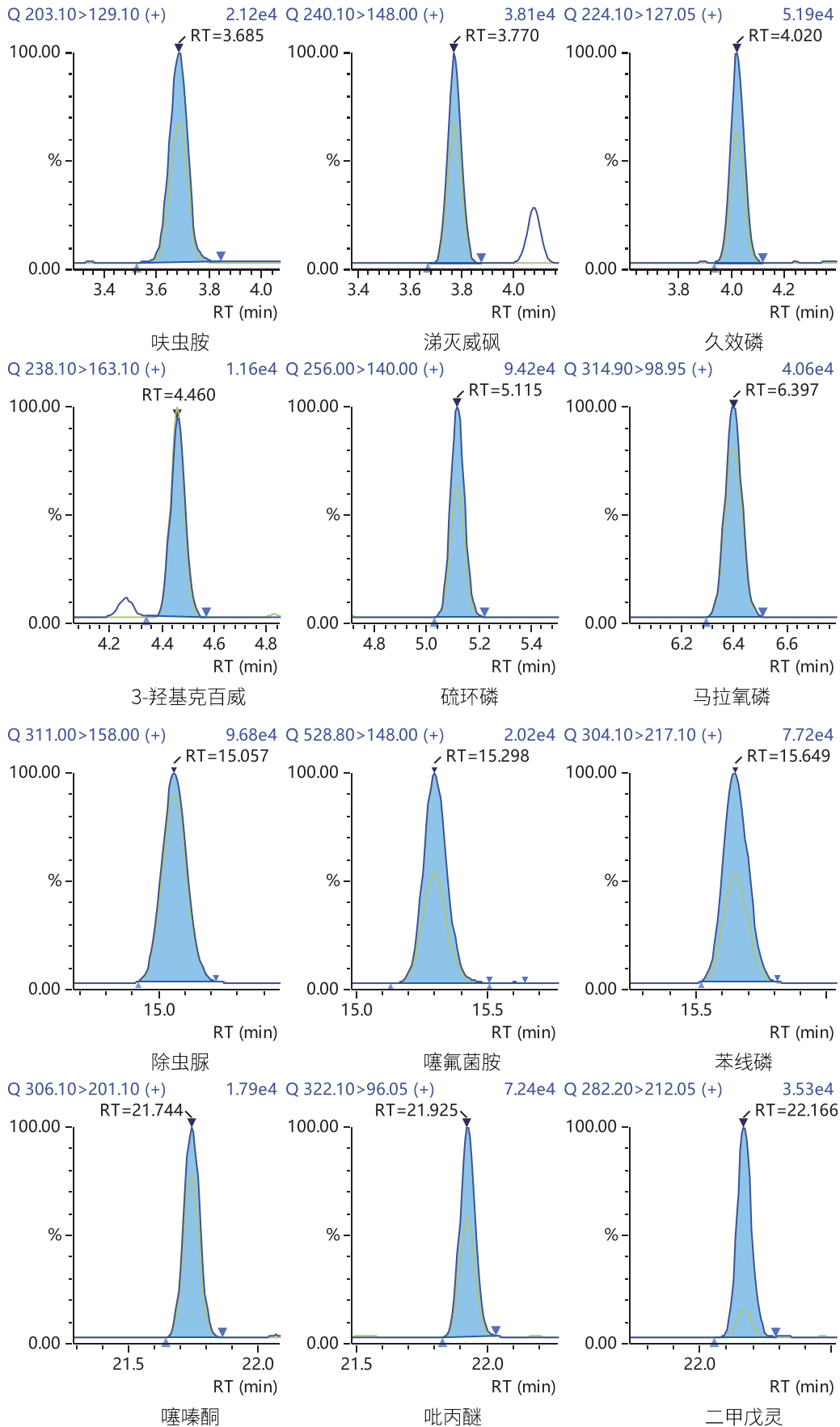


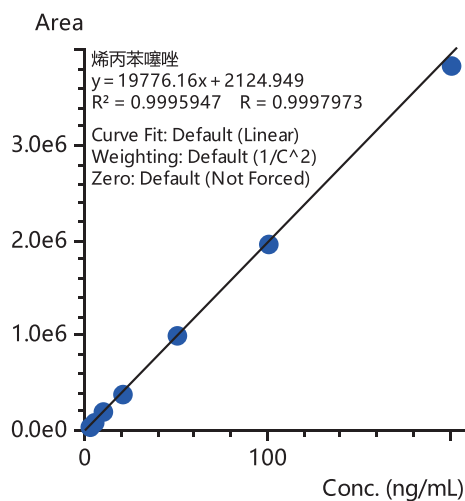
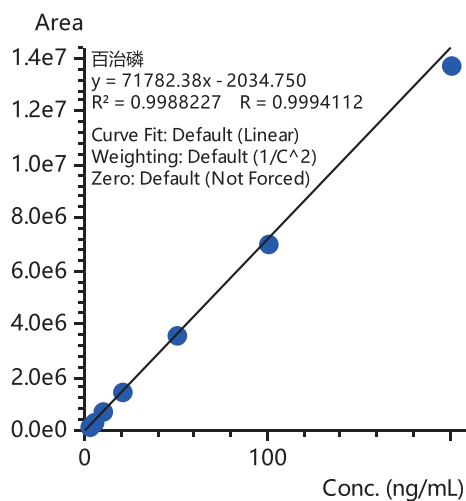
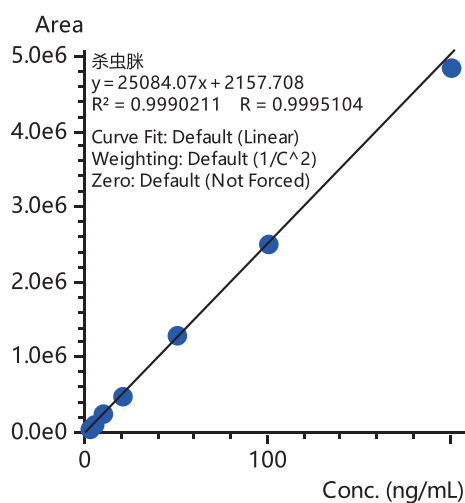
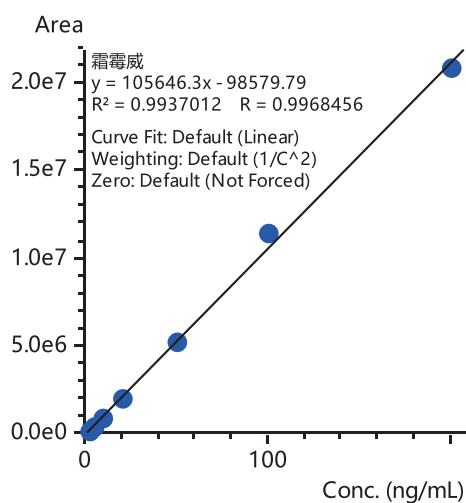
图 2 部分农药色谱图 (0.002 mg/L)

## 2.2 标准曲线结果

按照 1.3 配制基质匹配标准工作溶液,以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制外标工作曲线。由于篇幅有限,部分农药标准曲线结果见表 2 及图 3, 331 种农药及其代谢物在标准曲线浓度范围内线性相关系数均大于 0.99, 曲线各浓度点准确度在 82.8%~115.9% 之间。

表 2 部分农药标准曲线结果

No.	名称	线性方程	相关系数	准确度 (%)
1	霜霉威	$Y = 105646.3X - 98579.79$	0.9968	91.1~106.2
2	杀虫脒	$Y = 25084.07X + 2157.708$	0.9995	94.5~104.7
3	百治磷	$Y = 71782.38X - 2034.750$	0.9994	90.8~107.5
4	烯丙苯噻唑	$Y = 19776.16X + 2124.949$	0.9998	95.9~108.3
5	敌敌畏	$Y = 34440.05X + 4325.827$	0.9997	92.0~107.4
6	甲磺草胺	$Y = 2805.942X + 629.3510$	0.9993	93.4~106.1
7	西草净	$Y = 149488.7X + 10870.26$	0.9997	91.5~103.0
8	二嗪磷	$Y = 109642.2X + 6736.371$	0.9996	95.5~107.9
9	氟苯脲	$Y = 11981.90X - 2618.960$	0.9978	91.2~106.1
10	丁香菌酯	$Y = 134893.1X + 36508.07$	0.9996	92.7~109.2



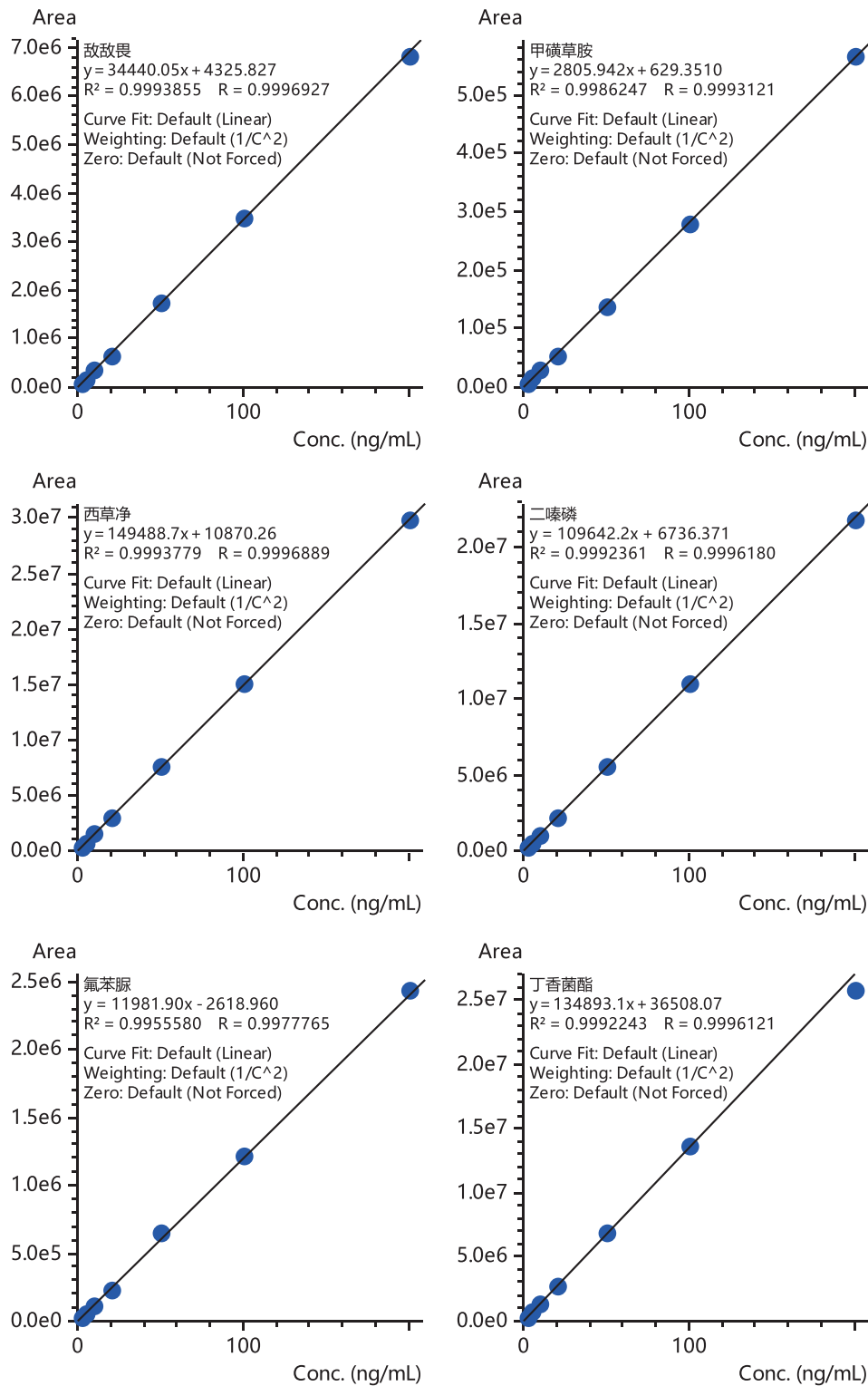


图 3 部分农药标准曲线

### 2.3 加标回收率及重复性考察

取植物油空白基质，按照 1.3 前处理方法，对植物油样品进行低、中、高三个浓度水平加标回收率考察。每个浓度平行制备三份样品，进行重复性考察。低、中、高三个加标浓度分别为 0.01、0.1 和 0.5 mg/kg。三水平加标回收率及重复性结果见表 3。

表 3 部分农药回收率结果 (n=3)

No.	名称	0.01 mg/kg		0.1 mg/kg		0.5 mg/kg	
		回收率 (%)	RSD(%)	回收率 (%)	RSD(%)	回收率 (%)	RSD(%)
1	氧乐果	87.8	5.5	91.1	4.2	94.4	3.5
2	霜霉威	91.8	2.4	93.3	4.1	80.7	2.4
3	涕灭威砒	82.0	3.7	92.7	1.9	93.1	3.5
4	灭多威	87.6	1.8	92.4	2.8	103.4	4.3
5	久效磷	83.9	4.8	85.3	5.3	95.0	2.7
6	噻虫嗪	93.8	2.7	108.4	2.2	103.5	5.7
7	氟啶虫酰胺	94.0	3.9	93.0	3.8	90.8	2.3
8	杀虫脒	95.4	2.2	92.5	4.1	89.1	4.8
9	甲基硫环磷	75.0	5.5	81.2	3.6	83.5	5.3
10	吡虫啉	83.1	3.3	85.6	2.5	87.0	2.2
11	啶嘧磺草胺	108.2	7.9	93.7	5.0	105.2	3.1
12	噻虫胺	110.3	4.2	104.6	4.1	107.3	5.9
13	甲硫威亚砒	82.0	5.7	85.6	6.2	89.5	2.8
14	氯噻啉	93.5	6.1	104.7	3.8	91.4	6.6
15	蚜灭磷	96.9	1.5	92.3	2.9	88.6	2.4
16	3- 羟基克百威	88.4	3.4	91.5	3.8	93.0	3.5
17	啶虫脒	85.1	2.7	91.6	6.4	84.8	5.1
18	速灭磷	77.6	1.8	82.5	4.9	74.3	6.3
19	噻虫啉	88.2	3.2	90.1	5.2	94.5	2.2
20	霜脲氰	93.7	6.4	95.0	6.0	90.1	3.1
21	双氟磺草胺	76.0	3.0	88.8	2.9	81.7	6.5
22	氧丰索磷	83.1	6.9	93.8	5.8	79.0	1.8
23	脱甲基抗蚜威	95.8	4.4	90.6	3.6	85.1	4.4
24	噻菌灵	78.8	2.0	80.2	2.4	88.0	5.2
25	三环唑	94.4	3.8	82.7	3.5	105.2	3.8
26	氧丰索磷砒	76.9	5.5	86.7	6.2	101.5	3.6
27	硫环磷	91.6	4.9	89.0	4.7	95.9	5.7
28	涕灭威	83.1	3.2	90.8	5.1	94.6	4.0
29	敌敌畏	84.3	1.5	83.1	2.9	85.1	2.6
30	甲基硫菌灵	87.6	6.2	82.4	2.6	88.5	6.2
31	噻苯隆	90.6	3.1	93.3	5.2	91.0	3.6
32	噁虫威	82.3	5.3	79.8	3.3	84.9	4.4
33	克百威	92.1	3.0	95.7	1.9	93.5	2.8
34	苯线磷亚砒	72.6	4.9	77.4	5.0	80.5	7.9
35	噻草酮	93.5	5.8	95.7	6.7	103.6	3.6
36	西玛津	77.6	4.5	80.1	7.2	82.3	4.7

37	环嗪酮	90.1	3.0	93.7	2.8	97.5	2.5
38	马拉氧磷	79.4	2.6	88.7	4.1	84.2	2.0
39	杀扑磷	84.6	3.3	91.0	3.0	87.8	2.4
40	氟吗啉	78.4	5.2	82.5	6.8	85.3	4.9
41	苯锈啉	103.6	6.3	106.8	5.0	97.5	2.2
42	烯草酮亚砷	89.0	4.9	101.4	7.2	94.7	4.1
43	保棉磷	88.2	6.4	85.3	4.9	89.8	5.7
44	甜菜宁	106.5	3.4	99.4	2.8	103.1	3.5
45	异噁草酮	86.4	2.5	82.0	3.1	91.6	3.7
46	亚胺硫磷	83.7	4.1	94.6	5.7	90.3	2.6
47	氯虫苯甲酰胺	95.1	1.3	92.7	3.5	102.8	1.6
48	苄嘧磺隆	94.0	2.6	87.4	2.4	91.5	6.3
49	氟硅唑	88.9	3.5	103.7	3.5	92.3	2.9
50	苯氧威	75.8	3.3	77.6	4.3	80.1	4.0
51	苯线磷	84.8	5.0	87.9	7.5	88.3	3.8
52	对硫磷	96.2	4.6	105.7	8.2	112.6	7.1
53	啉菌环胺	93.3	2.4	96.5	4.9	90.0	3.4
54	稻瘟酰胺	106.1	3.8	110.1	2.0	104.6	5.5
55	喹硫磷	72.0	1.9	83.1	4.7	85.5	2.7
56	醚菌胺	89.7	2.2	91.0	3.3	88.3	1.8
57	氟虫腈	82.6	5.6	85.3	2.6	90.1	2.2
58	氟硅唑	74.6	3.3	78.5	1.8	83.2	4.6
59	丙草胺	95.8	3.8	94.3	5.9	92.6	5.3
60	烯草酮	84.0	4.0	82.5	4.9	89.8	7.9
61	氟铃脲	90.4	2.9	89.3	3.7	92.5	4.6
62	烯肟菌胺	93.3	4.6	91.7	3.4	94.0	5.2
63	乙羧氟草醚	82.1	6.2	80.5	5.3	86.9	4.1

## ■ 结论

本文使用岛津超高效液相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪建立了植物油中 331 种农药及其代谢物测定的方法。实验结果表明, 331 种农药及其代谢物在标准曲线浓度范围内线性相关系数均大于 0.99, 曲线各浓度点准确度在 82.8%~115.9% 之间; 0.01、0.1 和 0.5 mg/kg 三个不同浓度加标回收率在 62.4%~118.7% 之间, 平行三份样品的相对标准偏差 (RSD%) 在 1.5%~12.3% 之间。该方法灵敏, 准确, 稳定, 适用于植物油中 331 种农药及其代谢物的检测。

岛津应用云

