

## 利用四极杆飞行时间质谱仪分析草莓中残留农药

01-00448-CN

伊藤 友纪、中园 纯菜

### 特点描述

- ◆ 结合 LCMS-9030 获得的精确质量数和保留时间信息，可以鉴定残留农药。
- ◆ 利用本分析方法，可以对农药残留进行综合分析。
- ◆ 利用结合 QuEChERS (EN15662) 法和 SPEEDIA 农药残留净化包的前处理法，可以使前处理更加迅速、简便。

### 简介

为了应对人口激增带来的食品需求高涨，目前世界上使用着大量的农药。虽然农药可以确保食品供应更加稳定，但也存在残留农药引起健康风险的问题。为此，各地区、各国均规定了食品中农药的最大残留标准值 (MRLs)，进行着严格限制。

三重四极杆质谱仪可获得高选择性、高灵敏度的定量结果，目前被广泛用于分析食品中的残留农药。但是，该方法无法检测出未作为目标的化合物，单次可测定的组分数有限，因此在用作筛选用途时，综合性存在限制。在此背景下，分析残留农药时使用高分辨率质谱仪，利用全扫描分析进行综合性测定的方法备受关注。

本文介绍了一种利用四极杆飞行时间质谱仪 LCMS-9030 (图 1) 分析草莓中残留农药的方法。



图1 Nexera™ X3与LCMS™ 9030

### 样品前处理

本分析中使用市售的草莓及农药混合标准溶液 (林纯药工业株式会社)。依据 QuEChERS (EN15662) 法，完成了草莓前处理。将 10.0 g 草莓装入 50 mL 管内，加入 10 mL 的乙腈，摇匀。然后，加入 QuEChERS 萃取盐试剂包搅拌，进行离心。使用残留农药分析净化包 SPEEDIA (三浦工业株式会社)，利用膜过滤法进行净化。最后，将 0.45 mL 滤液和 0.55 mL 乙腈移至样品瓶中，作为 LC/MS 样品。详细的前处理流程如图 2 所示。此外，草莓中添加一定浓度的农药标准品，考察前处理过程的回收率以及基质效应。

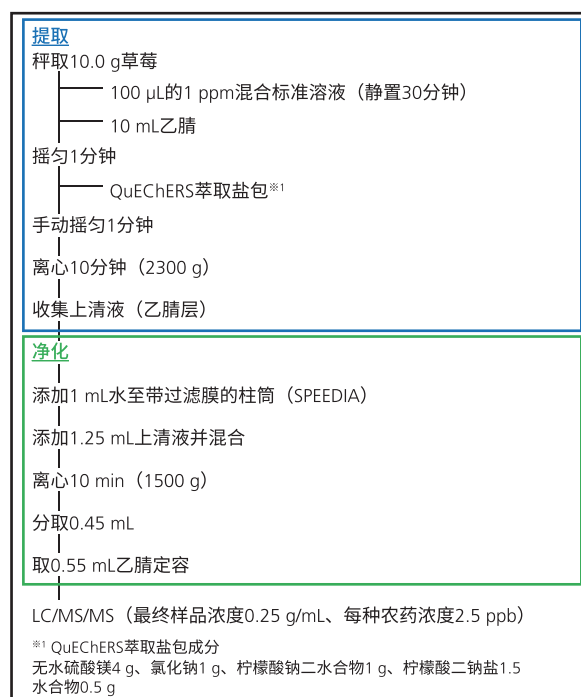


图2 样品前处理流程

### 分析条件

将“LC/MS/MS 方法包残留农药 Ver.3”中的方法应用于 LCMS-9030，用以分析农药。HPLC 条件和 MS 条件如表 1 所示。

表 1 分析条件

UHPLC (Nexera™X3 系统)

色谱柱	: Shim-pack™ Velox Biphenyl (100 mmL×2.1 mmI.D., 2.7 μm) P/N: 227-32015-03
流动相 A	: 2 mM 甲酸铵 -0.002% 甲酸 - 水
流动相 B	: 2 mM 甲酸铵 -0.002% 甲酸 - 甲醇
梯度程序	: B 浓度 3% (0 min) -10% (1 min) -55% (3 min) - 100% (10.5-12 min) -3% (12.01-15 min)
流速	: 0.4 mL/min
进样量	: 2 μL (共同注入 40 μL 水)

MS (LCMS-9030)

离子源	: ESI (Positive)
TOF-MS	: m/z 50-950
雾化气流速	: 2.0 L/min
干燥气流速	: 10.0 L/min
加热气流速	: 10.0 L/min
DL 温度	: 250 °C
加热块温度	: 400 °C
接口温度	: 300 °C

## ■ 创建农药化合物清单

本实验中使用的农药化合物清单如表 2 所示。使用 LabSolutions  
Insight Explore™ 计算农药的理论 m/z。

表 2 农药的化合物清单

化合物	分子式	选择的离子	m/z	保留时间 (min)
(E)- 唑螨酯	C <sub>24</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	422.2074	9.794
(Z)- 唑螨酯	C <sub>24</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	422.2074	9.391
阿拉酸式苯 -S- 甲基	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	210.9994	7.334
涕灭威砜 (Aldoxycarb)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	240.1013	3.282
莎稗磷	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> ClNO <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	368.0305	8.179
甲基吡啶磷	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> PS	[M+H] <sup>+</sup>	324.9809	5.939
甲基谷硫磷	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	318.0131	7.499
嘧菌酯	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	404.1241	7.978
吡草酮	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	431.0924	9.444
啶酰菌胺	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	343.0399	6.724
西维因 (NAC)	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	202.0863	5.105
环丙酰亚胺	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> NO	[M+H] <sup>+</sup>	336.0499	6.872
氯草敏	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>3</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	222.0429	4.091
枯草隆	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	291.0895	6.585
四螨嗪	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	303.0199	8.424
解草酯	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	336.1361	9.096
噻虫胺	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	250.0160	3.767
苜草隆	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	303.1259	6.624
氟霜唑	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	325.0521	7.672
嘧菌环胺	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	226.1339	7.375
烯酰吗啉 (E, Z)	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	388.1310	7.688
敌草隆 (DCMU)	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	233.0243	4.561
氟环唑	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> ClFN <sub>3</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	330.0804	7.414
咪唑菌酮	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> OS	[M+H] <sup>+</sup>	312.1165	6.626
仲丁威	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	208.1332	5.582
恶唑禾草灵	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>5</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	362.0790	8.722
氟噻草胺	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> F <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	364.0737	7.059
氟虫脲	C <sub>21</sub> H <sub>11</sub> ClF <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	489.0435	8.670
氟利酮	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> F <sub>3</sub> NO	[M+H] <sup>+</sup>	330.1100	7.105
噻螨酮	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	353.1085	9.266
抑霉唑	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	297.0556	6.959
吡虫啉	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	256.0596	4.354
茚草酮	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> ClO <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	341.0939	7.972
丙森锌	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	321.2173	6.312
乳氟禾草灵	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> ClF <sub>3</sub> NO <sub>7</sub>	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	479.0827	8.978
嘧菌胺	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	224.1182	7.040
甲基茶噻隆	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> OS	[M+H] <sup>+</sup>	222.0696	5.813
灭多威	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	163.0536	3.673
绿谷隆	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	215.0582	4.879
氟酰胺	C <sub>17</sub> H <sub>9</sub> ClF <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	493.0196	7.539
恶嗪草酮	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	376.0866	8.930
氧化萎锈灵	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	268.0638	4.367
抗蚜威	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	239.1503	5.814
唑菌胺酯	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	388.1059	8.737
吡啶特	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	439.0281	8.986
环酯草醚	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	319.0747	7.539
硅氟唑	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> FN <sub>3</sub> OSi	[M+H] <sup>+</sup>	294.1432	6.039
多杀菌素 A	C <sub>41</sub> H <sub>65</sub> NO <sub>10</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	732.4681	8.970
多杀菌素 D	C <sub>42</sub> H <sub>67</sub> NO <sub>10</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	746.4838	9.353
丁噻隆	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> OS	[M+H] <sup>+</sup>	229.1118	4.802
噻虫啉	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>4</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	253.0309	5.219
噻虫嗪	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	292.0266	3.937
硫双威	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	355.0563	7.162
杀铃脲	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	359.0405	7.213

## ■ 使用 LCMS-9030 进行全扫描分析

全扫描分析了稀释至 2.5 ppb 的 54 种组分农药混合标准溶液以及乙腈空白溶液。本分析所得农药混合标准溶液的总离子流色谱图 (TICC) 如图 3 所示, 农药混合标准溶液及空白溶液中

54 种农药组分的提取离子流色谱图 (XIC) 如图 4 所示。标准溶液 2.5 ppb 浓度下的 54 种农药均可检出。

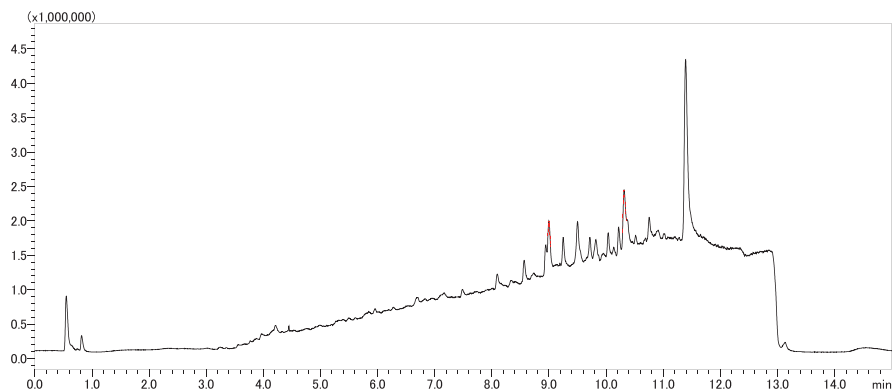


图3 农药标准溶液的总离子流色谱图

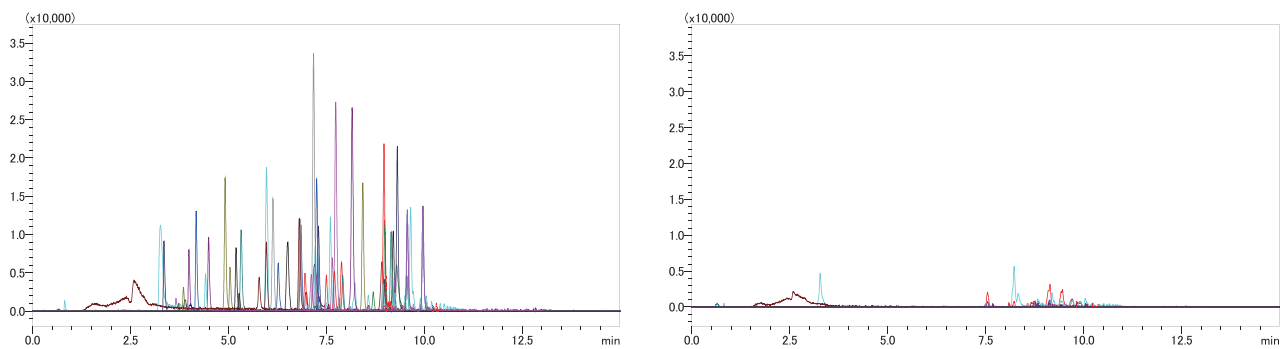


图4 农药混合标准溶液 (左) 及空白溶液 (右) 中54种农药组分的提取离子流色谱图

## ■ 校准曲线线性

通过 0.25-50 ppb 的范围内 6 点标准曲线（溶剂中）以及 0.25-25 ppb 的范围内 5 点标准曲线（草莓提取液中），评价各农药的线性。溶剂中及草莓提取液中的所有组分均呈现良好的线

性（判定系数  $R^2$ : 0.99 以上）。例如，啶酰菌胺的溶剂及基质标准曲线如图 5 所示，所有 54 种组分的校准曲线范围如表 3 所示。

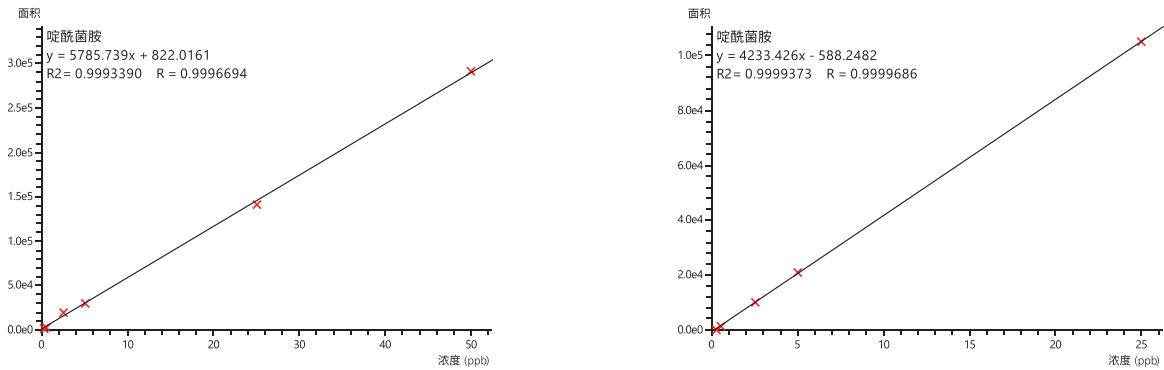


图5 啶菌胺溶剂中的标准曲线（左）及草莓提取液中的标准曲线（右）

表 3 54 种农药线性范围

化合物	校准曲线范围 (ppb)		化合物	校准曲线范围 (ppb)	
	溶剂	草莓提取液		溶剂	草莓提取液
(E)- 唑螨酯	0.25 -50	0.25-25	氟虫脲	0.25-50	0.25-25
(Z)- 唑螨酯	0.25-50	0.25-25	氟利酮	0.25-50	0.25-25
阿拉酸式苯 -S- 甲基	2.5-50	2.5-25	噻螨酮	0.25-50	0.25-25
涕灭威砜 (Aldoxycarb)	0.25-50	0.25-25	抑霉唑	0.5-50	2.5-25
莎稗磷	0.25-50	0.25-25	吡虫啉	0.25-50	0.25-25
甲基吡啶磷	0.25-50	0.25-25	茚草酮	2.5-50	5-25
甲基谷硫磷	2.5-50	2.5-25	丙森锌	0.25-50	0.25-25
啉菌酯	0.25-50	0.25-25	乳氟禾草灵	0.5-50	0.25-25
吡草酮	5-50	2.5-25	啉菌胺	2.5-50	2.5-25
啶酰菌胺	0.25-50	0.25-25	甲基苯噻隆	0.5-50	0.25-25
西维因 (NAC)	0.5-50	2.5-25	灭多威	2.5-50	2.5-25
环丙酰亚胺	0.25-50	0.25-25	绿谷隆	0.25-50	0.25-25
氯草敏	0.25-50	0.25-25	氟酰胺	2.5-50	2.5-25
枯草隆	0.25-50	0.25-25	恶嗪草酮	0.25-50	0.25-25
四螨嗪	0.5-50	0.5-25	氧化萎锈灵	0.25-50	0.25-25
解草酯	0.25-50	0.25-25	抗蚜威	0.25-50	0.25-25
噻虫胺	0.5-50	2.5-25	啉菌胺酯	5-50	2.5-25
苜草隆	0.25-50	0.25-25	吡啶特	0.25-50	0.25-25
氟霜唑	0.25-50	0.5-25	环酯草醚	0.25-50	0.25-25
啉菌环胺	0.25-50	0.25-25	硅氟唑	0.25-50	0.25-25
烯酰吗啉 (E, Z)	0.25-50	0.25-25	多杀菌素 A	0.25-50	2.5-25
敌草隆 (DCMU)	0.25-50	0.25-25	多杀菌素 D	0.25-50	2.5-25
氟环唑	0.25-50	0.25-25	丁噻隆	0.25-50	0.25-25
咪唑菌酮	0.25-50	0.25-25	噻虫啉	0.25-50	0.25-25
仲丁威	0.25-50	0.25-25	噻虫嗪	0.25-50	0.5-25
恶唑禾草灵	0.25-50	0.25-25	硫双威	0.25-50	0.25-25
氟噻草胺	0.25-50	0.25-25	杀铃脲	0.25-50	0.5-25

## 加标回收率

向草莓中添加 54 种农药混合标准溶液，使得各样品加标浓度为 10 ppb（前处理后的样品溶液中浓度为 2.5 ppb），考察加标回收率及质量误差（n=4）。加标回收率、重现性、质量误差结果如表 4 所示，回收率详情如表 6 所示。

54 种组分中，50 种组分的回收率为 70~120%。回收率和重现性结果良好，在高浓度样品的实验中，没有明显的基质效应。

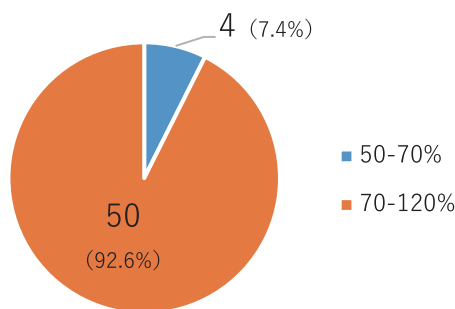


图6 加标回收率的详情

表 4 添加回收率、重复性 (%RSD) 和质量误差 (n=4)

化合物	回收率 (%)	% RSD	质量误差 (mDa)	化合物	回收率 (%)	% RSD	质量误差 (mDa)
(E)- 唑磷酯	93.2	8.5	-0.6	氟虫脲	108.1	4.7	-0.6
(Z)- 唑磷酯	91.5	5.4	-0.6	氟利酮	96.4	6.5	-0.6
阿拉酸式苯 -S- 甲基	91.4	1.6	-0.6	噻磷酮	90.9	5.8	-0.7
涕灭威砜 (Aldoxycarb)	54.3	4.7	-0.5	抑霉唑	81.9	9.4	-0.7
莎稗磷	89.6	2.6	-0.6	吡虫啉	97.1	2.5	-0.4
甲基吡啶磷	94.4	1.5	-0.5	茚草酮	92.5	20.3	-0.7
甲基谷硫磷	96.5	8.0	-0.9	丙森锌	94.9	5.2	-0.9
啶菌酯	95.1	1.4	-0.6	乳氟禾草灵	100.2	3.5	-0.3
吡草酮	85.3	2.8	-0.5	啶菌胺	85.0	4.5	-0.1
啶酰菌胺	92.5	5.3	-0.6	甲基苯噻隆	87.6	5.8	-0.6
西维因 (NAC)	92.5	7.2	-0.8	灭多威	89.8	6.1	0.1
环丙酰亚胺	96.7	2.2	-0.8	绿谷隆	89.2	6.5	-0.7
氯草敏	64.4	1.4	-0.6	氟酰脲	102.6	3.5	-0.7
枯草隆	100.8	1.4	-0.7	恶嗪草酮	92.7	2.3	-0.6
四螨嗪	83.8	6.9	-0.4	氧化萎锈灵	78.2	5.2	-0.6
解草酯	86.7	6.7	-0.5	抗蚜威	73.7	3.3	-0.6
噻虫胺	53.6	2.2	-0.5	啶菌胺酯	84.0	5.4	-0.7
苜草隆	96.0	1.2	-0.5	吡啶特	112.7	5.2	-0.7
氟霜唑	96.4	5.9	-0.7	环酯草醚	94.2	1.8	-0.5
啶菌环胺	82.7	6.5	-0.7	硅氟唑	104.6	1.3	-0.6
烯酰吗啉 (E, Z)	96.9	2.5	-0.5	多杀菌素 A	88.7	4.8	-1.2
敌草隆 (DCMU)	89.9	4.3	-0.6	多杀菌素 D	97.7	3.1	-1.2
氟环唑	100.5	2.4	-0.5	丁噻隆	88.4	1.4	-0.7
咪唑菌酮	93.0	0.6	-0.7	噻虫啉	92.1	4.7	-0.7
仲丁威	109.8	9.0	-0.5	噻虫嗪	63.1	4.2	-0.5
恶唑禾草灵	90.6	2.3	-0.7	硫双威	83.4	1.4	-0.4
氟噻草胺	91.1	5.6	-0.5	杀铃脲	94.5	6.0	-0.5

## 结论

结合 QuEChERS (EN15662) 法和 SPEEDIA 的前处理方法，可以使前处理更加快速、简便。使用 LCMS-9030 对前处理后的草莓样品进行了全扫描分析，结果表明：加标回收率、重现性、线性均良好。综上所述，本文介绍的分析方法可“快速、简便、高精度”地分析食品中的残留农药。

岛津应用云



LCMS、Nexera、Shim-Pack、及 LabSolutions Insight Explore 是岛津制作所株式会社在日本及其他国家的商标。



岛津企业管理（中国）有限公司  
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话： 800-810-0439  
400-650-0439

免责声明：

\* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；  
\* 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。  
如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2022 年 9 月