

LCMSMS 测定动物性食品中 22 种氨基甲酸酯类杀虫剂残留

LCMSMS-598

摘要： 本文使用岛津三重四极杆液质联用系统建立了一种 LCMSMS 测定动物性食品中 22 种氨基甲酸酯类杀虫剂含量的方法。动物性食品样品经过提取、净化后进样，22 种杀虫剂在 2~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内均具有较好的线性关系，线性相关系数均 > 0.997 ，检出限在 0.01~0.36 $\mu\text{g/L}$ ，定量限在 0.03~1.10 $\mu\text{g/L}$ 之间。选 5、20 $\mu\text{g/L}$ 两个浓度水平标准工作液，连续 6 次进样，保留时间和峰面积的相对标准偏差在 0.038~0.394% 和 0.386~4.675% 之间，系统精密度良好。同时还考察了空白牛肉基质加标，回收率在 62.2~108.1% 之间。方法准确可靠，可用于实际样品的检测。

关键词： 三重四极杆串联质谱 氨基甲酸酯类杀虫剂 动物类食品

氨基甲酸酯类农药是一类高效、广谱杀虫剂，在对农作物保护中发挥着重要作用。随着近年来使用率的提高，其在环境和食品中的残留累积和危害已经成为亟待解决的问题。人体在大量摄入后急性中毒时可出现流泪、肌肉颤动、瞳孔缩小等胆碱酯酶抑制症状。因此，需要对食品中氨基甲酸酯类杀虫剂的残留进行检测。目前研究较多的检测方法是采用液相色谱 - 柱后衍生荧光法或气相色谱法。前者操作繁琐，且定性能力有限；由于大部分氨基甲酸酯农药具有热不稳定性，气相色谱法应用范围有限。高效液相色谱 - 串联质谱联

用分析技术是近些年来快速发展的分析技术，具有很高的选择性和灵敏度，对复杂基质中的氨基甲酸酯类农药残留具有很强的定性和定量能力，准确度高，是目前痕量残留定量分析的首选方法。

本文参考《食品安全国家标准动物性食品中氨基甲酸酯类杀虫剂残留量的测定 液相色谱 - 串联质谱法》报批稿中规定的方法，使用岛津超高效液相色谱仪和三重四极杆质谱联用系统，建立了一种可以准确测定动物性食品中 22 种氨基甲酸酯类杀虫剂的方法，能够完全满足标准对实际样品的检测要求。

■ 实验部分

1.1 仪器

输液泵：LC-30AD \times 2

系统控制器：CBM-20A

脱气机：DGU-20A5R

检测器：LCMS-8060 三重四极杆质谱仪

自动进样器：SIL-30AC

色谱工作站：LabSolutions Ver. 5.97

柱温箱：CTO-20A

1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱：UPLC-BEH C18 (100 mm \times 2.1 mm I.D., 1.7 μm)

流动相：A 相 -0.1% 甲酸水溶液 B 相 - 乙腈

流速：0.3 mL/min

进样体积：1 μL

柱温：35 $^{\circ}\text{C}$

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 25%，时间程序见表 1。

表 1 时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
1.5	Pumps	Pump B Conc.	25
7.5	Pumps	Pump B Conc.	85
9.00	Pumps	Pump B Conc.	85
9.10	Pumps	Pump B Conc.	25
12.00	Controller	Stop	

质谱条件

离子源: ESI (+/-) DL 温度: 300°C
 离子源接口压: 4 kV/-3 kV 加热块温度: 400°C
 雾化气: 氮气 3.0 L/min 接口温度: 300°C
 干燥气: 氮气 10.0 L/min 扫描模式: MRM
 加热气: 空气 10.0 L/min MRM 参数: 见表 2
 碰撞气: 氩气

表 2 MRM 优化参数

序号	中文名	CAS 号	监测离子对	Q1 Pre (V)	CE	Q3 Pre (V)
1	涕灭威亚砷	1646-87-3	207.00>89.00*	-10.0	-14.0	-10.0
			207.00>132.00	-10.0	-9.0	-14.0
2	去甲基抗蚜威	30614-22-3	225.00>72.15*	-18.0	-24.0	-27.0
			225.00>168.15	-10.0	-15.0	-11.0
3	涕灭威砷	1646-88-4	240.00>86.00	-10.0	-12.0	-14.0
			240.00>148.00*	-12.0	-14.0	-15.0
4	灭多威	16752-77-5	162.70>106.00	-14.0	-11.0	-21.0
			162.70>88.10*	-15.0	-11.0	-17.0
5	灭虫威亚砷	2635-10-1	242.10>185.10*	-10.0	-15.0	-12.0
			242.10>122.10	-10.0	-29.0	-22.0
6	抗蚜威	23103-98-2	239.00>182.10	-10.0	-17.0	-19.0
			239.00>72.15*	-10.0	-24.0	-28.0
7	3- 羟基克百威	16655-82-6	220.00>163.00*	-11.0	-11.0	-17.0
			220.00>107.00	-11.0	-28.0	-24.0
8	灭虫威砷	2179-25-1	257.80>201.10	-10.0	-10.0	-22.0
			257.80>122.00*	-10.0	-22.0	-12.0
9	涕灭威	116-06-3	208.00>89.00	-10.0	-17.0	-20.0
			208.00>116.00*	-17.0	-10.0	-12.0
10	速灭威	1129-41-5	166.00>94.00	-14.0	-30.0	-18.0
			166.00>109.10*	-11.0	-12.0	-21.0
11	残杀威	114-26-1	210.00>111.05*	-10.0	-16.0	-11.0
			210.00>168.00	-16.0	-9.0	-11.0
12	恶虫威	22781-23-3	223.70>109.00*	-20.0	-18.0	-21.0
			223.70>167.00	-10.0	-9.0	-18.0
13	克百威	1563-66-2	221.80>123.10*	-11.0	-22.0	-12.0
			221.80>165.05	-10.0	-13.0	-17.0

14	西维因	63-25-2	202.10>127.00	-10.0	-27.0	-28.0
			202.10>145.10*	-16.0	-12.0	-26.0
15	灭除威	2655-14-3	179.80>123.10*	-12.0	-13.0	-12.0
			179.80>95.10	-15.0	-24.0	-19.0
16	乙硫苯威	29973-13-5	225.80>107.00*	-10.0	-19.0	-11.0
			225.80>77.10	-19.0	-45.0	-14.0
17	异丙威	2631-40-5	194.00>95.00*	-21.0	-14.0	-19.0
			194.00>152.00	-15.0	-13.0	-24.0
18	3,4,5- 混杀威	2686-99-9	193.80>122.00	-10.0	-27.0	-12.0
			193.80>137.10*	-13.0	-13.0	-13.0
19	灭虫威	2032-65-7	225.90>169.10*	-18.0	-10.0	-18.0
			225.90>121.10	-10.0	-19.0	-24.0
20	仲丁威	3766-81-2	208.00>95.00*	-18.0	-17.0	-21.0
			208.00>152.00	-10.0	-11.0	-27.0
21	苯氧威	72490-01-8	302.10>88.10*	-12.0	-23.0	-17.0
			302.10>116.15	-11.0	-12.0	-11.0
22	茚虫威	144171-61-9	528.00>203.00*	-20.0	-42.0	-20.0
			528.00>150.00	-20.0	-42.0	-20.0

注：* 表示定量离子

1.3 标准品与试剂

标准品：购于上海安谱，于 -20°C 冰箱保存，备用。

二氯甲烷 - 甲醇溶液：取二氯甲烷 99 mL，甲醇 1 mL，摇匀。

1.4 标准系列工作液：

精密量取 22 种标准品适量，用乙腈稀释成浓度为 1000 µg/L 的混合标准储备液，避光冷冻保存。取混合标准储备液用 25% 乙腈水稀释，配制成浓度为 2、5、10、20、50、100 µg/L 六个浓度的混合标准溶液，现用现配。

1.5 样品前处理

根据《食品安全国家标准动物性食品中氨基甲酸酯类杀虫剂残留量的测定 液相色谱 - 串联质谱法》报批稿中 7 测定步骤中 7.1 和 7.2 对样品进行前处理。

取样 5 g，加入 5 g 无水硫酸钠、15 mL 乙腈，涡旋 1min，振摇 30 min，5000 r/min 离心 5 min，收集上清液，残渣加 10 mL 乙腈重复提取一次

↓ 合并提取液

加饱和氯化钠溶液 10 mL、正己烷 10 mL，涡旋 1 min，5000 r/min 离心 3 min

↓ 取中间层乙腈溶液

40° C 水浴氮吹至近干，加二氯甲烷 - 甲醇溶液 2 mL 溶解残渣，过柱，重复用二氯甲烷 - 甲醇溶液 2 mL 过柱。

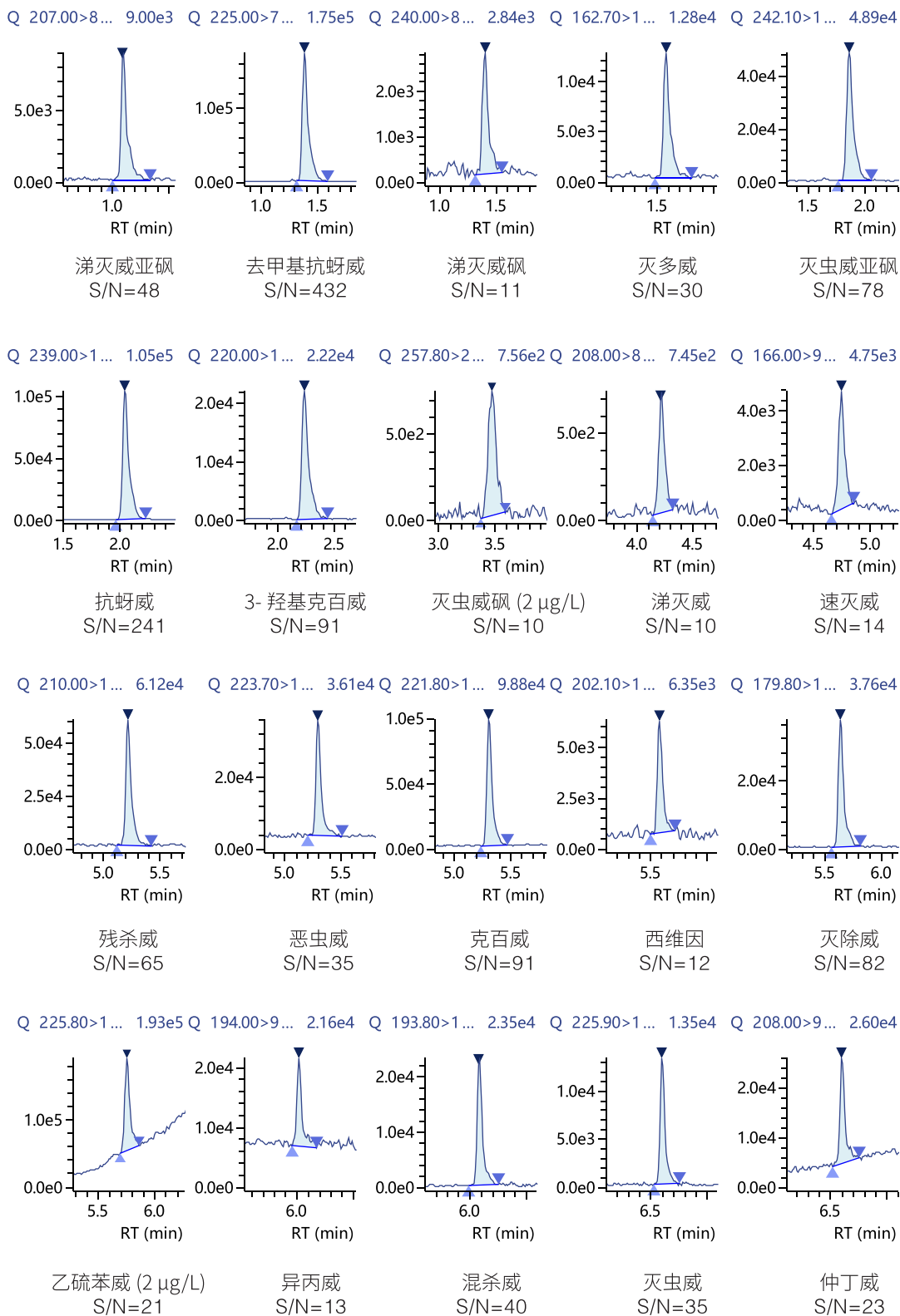
↓ 收集全部流出液

50°C 水浴氮吹至近干，用 25% 乙腈溶液 1.0 mL 溶解残渣，涡旋混匀，0.22 µm 滤膜滤过，上机，

■ 结果与讨论

2.1 标准样品的 MRM 色谱图

按照 1.2 中的液相色谱条件进行测定，22 种标准样品的 MRM 色谱图如图 1 所示。



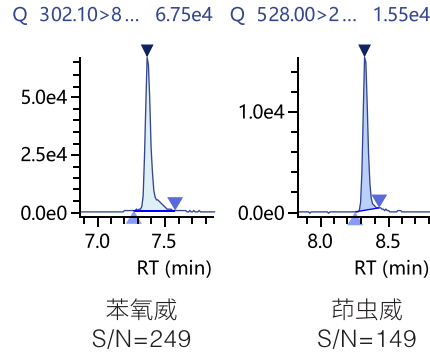
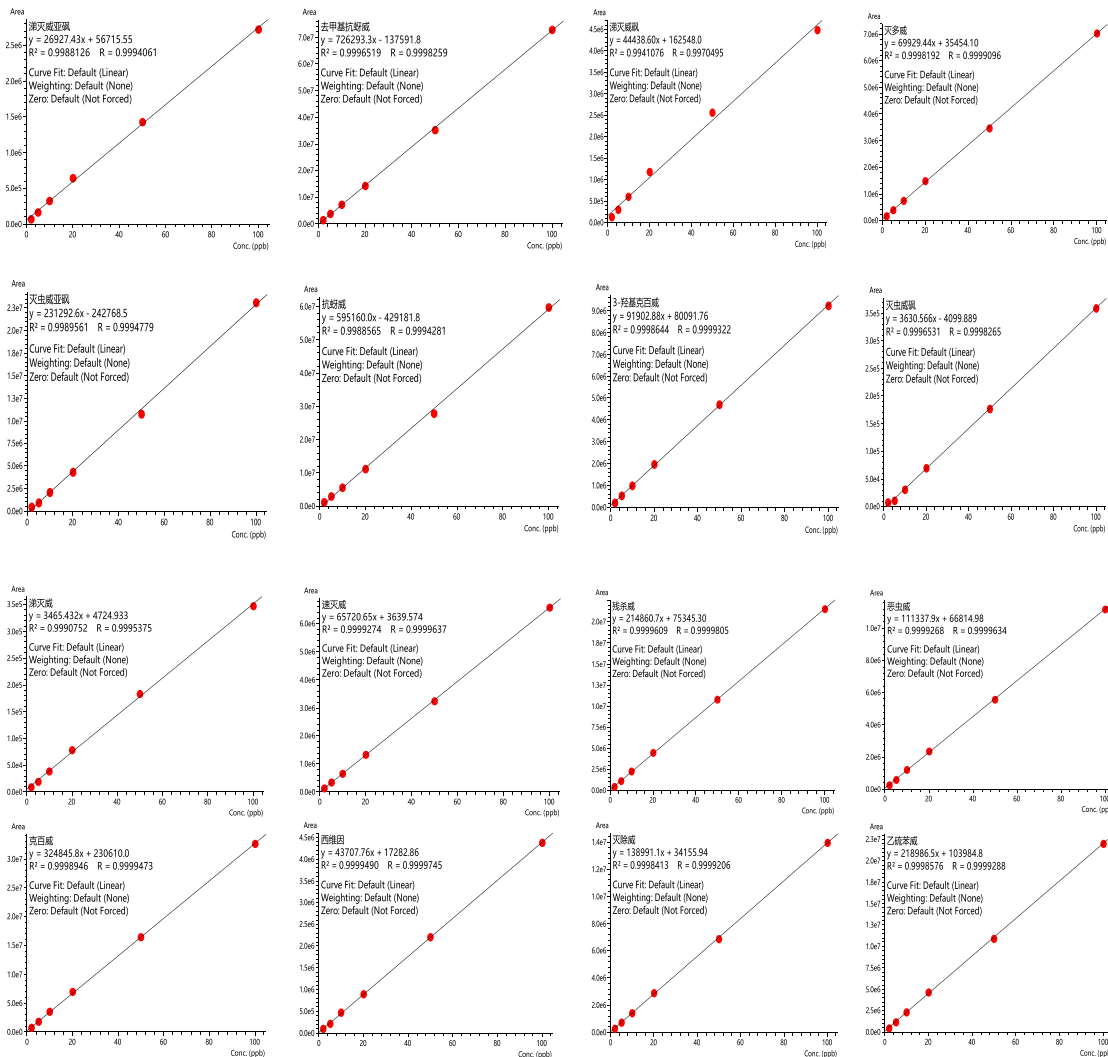


图 1 22 种杀虫剂标准品的 MRM 色谱图 (1 μg/L)

2.2 线性

将不同浓度的混合标准溶液，参考报批稿的浓度进行稀释后，按 1.2 中的分析条件进行测定，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，采用外标法建立标准曲线，结果如图 2 所示。22 种杀虫剂上机浓度在 2-100 μg/L 浓度范围内，均具有较好的线性关系，线性相关系数均 > 0.997，具体结果见表 3。



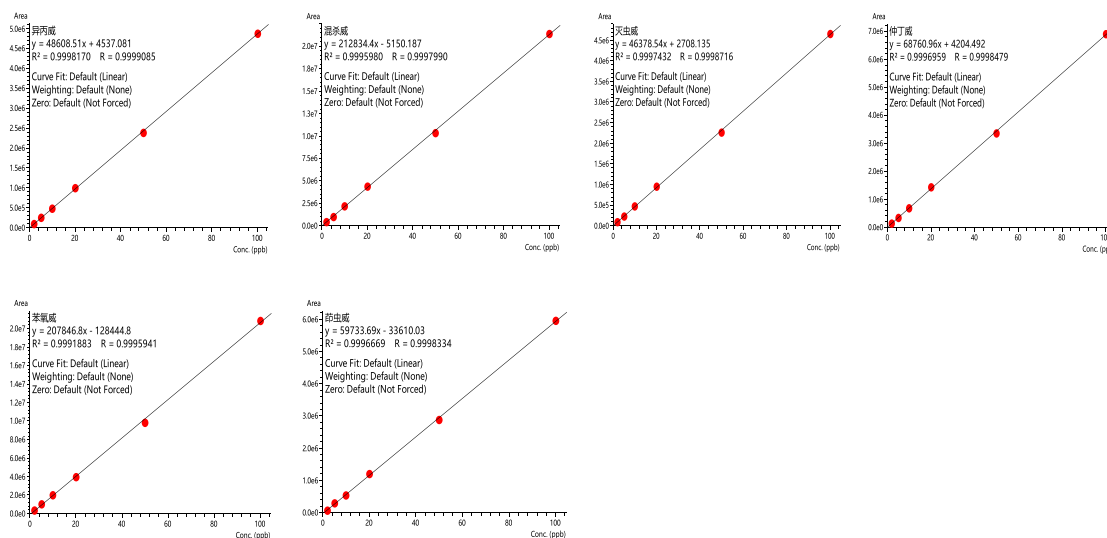


图 2 22 种杀虫剂的校准曲线

表 3 校准曲线参数

序号	化合物名称	标准曲线	相关系数 r	精确度 (%)	检出限 (μg/L)	定量限 (μg/L)
1	涕灭威亚砷	$Y = 26927.4X + 56715.6$	0.9994	88	0.02	0.06
2	去甲基抗蚜威	$Y = 726293X - 137592$	0.9998	103	0.02	0.07
3	涕灭威砷	$Y = 44438.6X + 162548$	0.9970	86	0.01	0.04
4	灭多威	$Y = 69929.4X + 35454.1$	0.9999	99	0.04	0.11
5	灭虫威亚砷	$Y = 231293X - 242769$	0.9994	109	0.03	0.09
6	抗蚜威	$Y = 595160X - 429182$	0.9994	107	0.01	0.03
7	3- 羟基克百威	$Y = 91902.9X + 80091.8$	0.9999	95	0.03	0.08
8	灭虫威砷	$Y = 3621.38X - 3793.19$	0.9998	105	0.36	1.10
9	涕灭威	$Y = 3465.43X + 4724.93$	0.9995	94	0.23	0.70
10	速灭威	$Y = 65720.7X + 3639.57$	0.9999	100	0.07	0.21
11	残杀威	$Y = 214861X + 75345.3$	0.9999	98	0.05	0.14
12	恶虫威	$Y = 111338X + 66815.0$	0.9999	98	0.05	0.15
13	克百威	$Y = 324846X + 230610$	0.9999	96	0.02	0.06
14	西维因	$Y = 43707.8X + 17282.9$	0.9999	97	0.11	0.32
15	灭除威	$Y = 138991X + 34155.9$	0.9999	99	0.03	0.08
16	乙硫苯威	$Y = 218987X + 103985$	0.9999	97	0.17	0.52
17	异丙威	$Y = 48608.5X + 4537.08$	0.9999	100	0.24	0.72
18	混杀威	$Y = 212834X - 5150.19$	0.9997	98	0.07	0.20
19	灭虫威	$Y = 46378.5X + 2708.13$	0.9998	100	0.05	0.14
20	仲丁威	$Y = 68761.0X + 4204.49$	0.9998	101	0.22	0.67
21	苯氧威	$Y = 207847X - 128445$	0.9995	105	0.01	0.05
22	茚虫威	$Y = 59733.7X - 33610.0$	0.9998	99	0.03	0.09

2.3 精密度实验

不同浓度的混合标准工作液参照各自分析条件连续进样 6 次，用于考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 4 所示。结果显示，保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.038~0.394% 和 0.386~4.675% 之间，仪器精密度良好。

表 4 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

序号	名称	RSD% (5 µg/L)		RSD% (20 µg/L)	
		R.T.	Area	R.T.	Area
1	涕灭威亚砷	0.106	1.628	0.146	1.309
2	去甲基抗蚜威	0.216	0.386	0.131	0.793
3	涕灭威砷	0.196	1.028	0.089	1.324
4	灭多威	0.223	1.031	0.116	1.312
5	灭虫威亚砷	0.273	1.147	0.171	0.502
6	抗蚜威	0.225	0.392	0.125	0.586
7	3- 羟基克百威	0.265	0.586	0.170	0.617
8	灭虫威砷	0.394	3.454	0.220	2.029
9	涕灭威	0.152	1.482	0.086	4.675
10	速灭威	0.129	1.006	0.047	1.169
11	残杀威	0.087	1.604	0.045	0.920
12	恶虫威	0.088	1.630	0.043	1.041
13	克百威	0.083	1.069	0.045	0.570
14	西维因	0.062	2.020	0.050	1.643
15	灭除威	0.062	1.017	0.047	1.464
16	乙硫苯威	0.056	1.254	0.050	1.140
17	异丙威	0.051	2.422	0.053	0.870
18	混杀威	0.055	1.403	0.046	1.865
19	灭虫威	0.048	1.540	0.060	0.947
20	仲丁威	0.050	1.612	0.049	0.527
21	苯氧威	0.044	0.577	0.049	0.525
22	茚虫威	0.038	1.596	0.041	1.094

2.4 回收率实验

以精牛肉样品按 1.5 的方法提取净化后进行加标回收实验，添加浓度为 1 µg/kg 和 5 µg/kg 的 22 种杀虫剂标准品混合溶液，按照 1.2 中的条件分别进行测试，计算平均回收率。空白样品色谱图见图 3，空白基质中未检出杀虫剂。加标样品的回收色谱图见图 4，22 种杀虫剂的回收率见表 5。

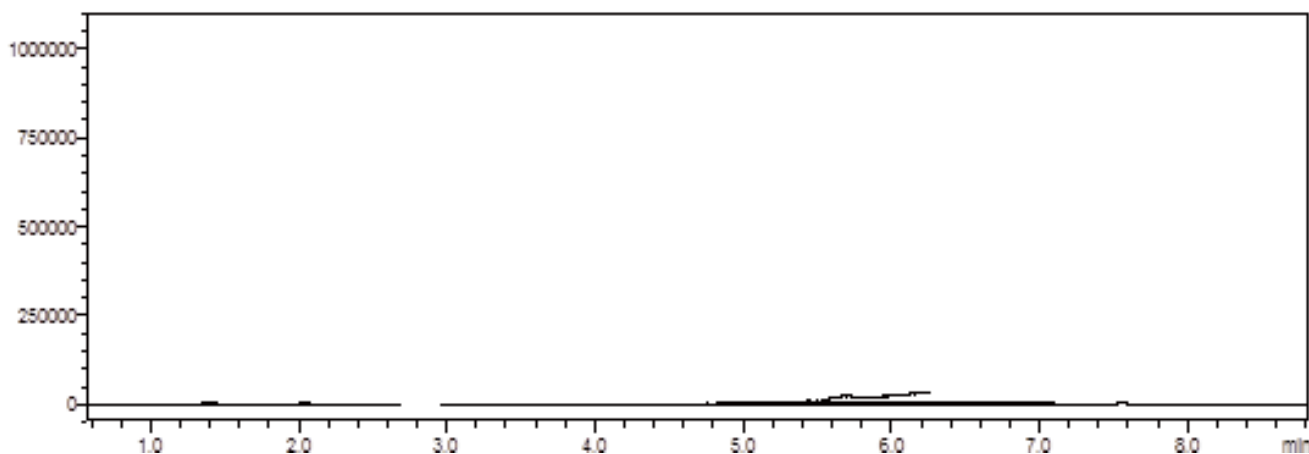


图3 牛肉空白基质色谱图

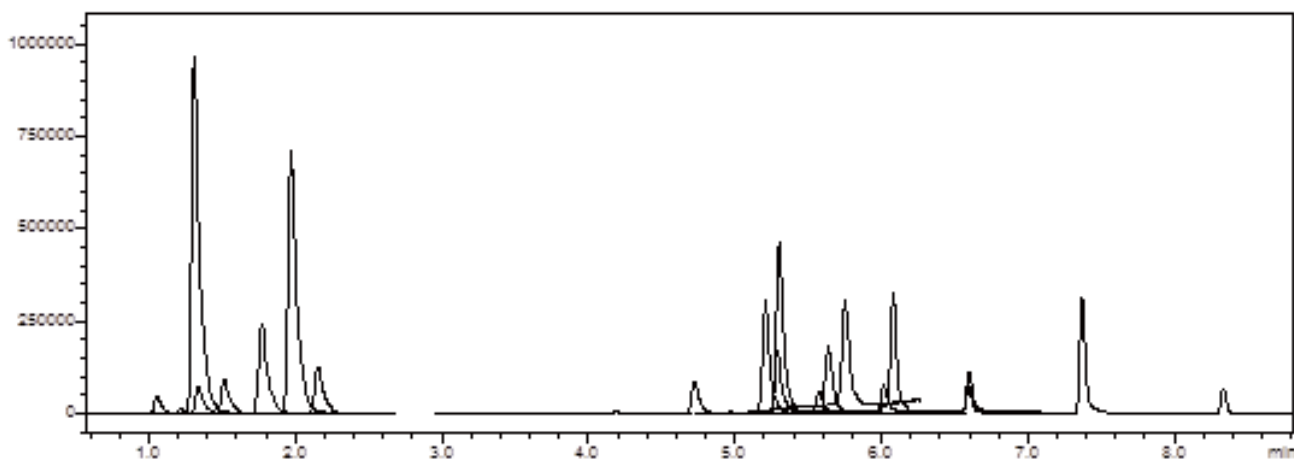


图4 基质加标回收色谱图 (5 µg/L)

表5 回收率结果

序号	名称	加标水平 (µg/L)	回收率 %	加标水平 (µg/L)	回收率 %
1	涕灭威亚砷	5	74.3	25	87.4
2	去甲基抗蚜威	5	103.2	25	84.1
3	涕灭威砷	5	62.2	25	91.7
4	灭多威	5	94.3	25	83.7
5	灭虫威亚砷	5	108.1	25	83.0
6	抗蚜威	5	107.8	25	83.1
7	3- 羟基克百威	5	97.1	25	87.9
8	灭虫威砷	5	89.6	25	93.1
9	涕灭威	5	86.5	25	96.0
10	速灭威	5	97.0	25	83.5
11	残杀威	5	94.1	25	85.3
12	恶虫威	5	87.7	25	85.3
13	克百威	5	85.3	25	85.1
14	西维因	5	84.6	25	79.8
15	灭除威	5	87.5	25	81.7

16	乙硫苯威	5	78.2	25	84.3
17	异丙威	5	90.2	25	82.2
18	混杀威	5	98.7	25	76.7
19	灭虫威	5	90.7	25	79.6
20	仲丁威	5	92.9	25	81.0
21	苯氧威	5	96.1	25	81.5
22	茚虫威	5	71.5	25	79.9

■ 结论

本文使用岛津三重四极杆液质联用系统建立了一种 LC-MS/MS 测定动物性食品中 22 种氨基甲酸酯类杀虫剂含量的方法。22 种杀虫剂在 2~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内均具有较好的线性关系，线性相关系数均 > 0.997 ，检出限在 0.01~0.36 $\mu\text{g/L}$ ，定量限在 0.03~1.10 $\mu\text{g/L}$ ，样品经过提取净化后进行检测，空白基质加标回收率在 62.2~108.1% 之间，满足标准报批稿 60%~110% 的要求。该方法准确可靠，可用于实际样品的检测。

岛津应用云

