

GC-MS/MS 法测定含植物提取物类化妆品中 35 种禁用农药残留量

GCMSMS-226

摘要： 本文使用岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪建立了化妆品中 35 种禁用农药残留的测定方法。结果表明，化妆品空白基质加标在 10~250 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内，各组分校准曲线线性良好，线性相关系数均在 0.997 以上，方法回收率在 63.7 ~ 120.0% 之间，对浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 的基质加标样品连续进样 5 次，相对标准偏差均小于 5.0%，重复性良好。本方法可有效去除基质的干扰，能够准确的测定化妆品中的农药残留量。

关键词： 气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 化妆品 农药残留

化妆品是人们生活中必不可少的必需品，随着人民生活水平的提高和对自身健康的需求，植物活性成分为主的天然美容日化产品具有功效好、副作用小的特点，越来越受到消费者的青睐。

为了防治植物的病虫害，农药被广泛使用，因此植物源化妆品中可能存在农药残留，但是化妆品风险安全方面没有相应的农药残留检测技术规范，为了保证植物源性化妆品产品的质量安全，2018 年 5 月国家标准委下达了《含植物提取物类化妆品中 55 种禁用农药残留量的测定》标准的制定计划，该标准已于 2021 年 7 月 1 日正式实施，其中有 35 种农药用气质的方法

进行分析。

目前国内外有关农残检测的方法主要有气相色谱法、液相色谱法、气质联用法、液质联用法等，但化妆品基质比较复杂，用气相、液相、气质等方法干扰大，定性和定量测定难度较大。

本文参照《含植物提取物类化妆品中 55 种禁用农药残留量的测定》标准，采用乙腈对样品进行提取，通过凝胶渗透色谱进行净化浓缩后，用 GC-MS/MS 进行检测。本方法灵敏度高，抗干扰能力强，可有效的检测化妆品中的农药残留量。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 NX

1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rxi-5Sil MS, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

柱温程序：70 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)_25 $^{\circ}\text{C}$ /min_150 $^{\circ}\text{C}$ _3 $^{\circ}\text{C}$ /min_200 $^{\circ}\text{C}$ _8 $^{\circ}\text{C}$ /min_280 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

进样口温度：260 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：不分流进样

进样量：1 μL

载气控制方式：线速度，51.9 cm/sec

检测器电压：调谐电压 +0.7 kV

采集模式：MRM，参数见表 1

■ 样品前处理

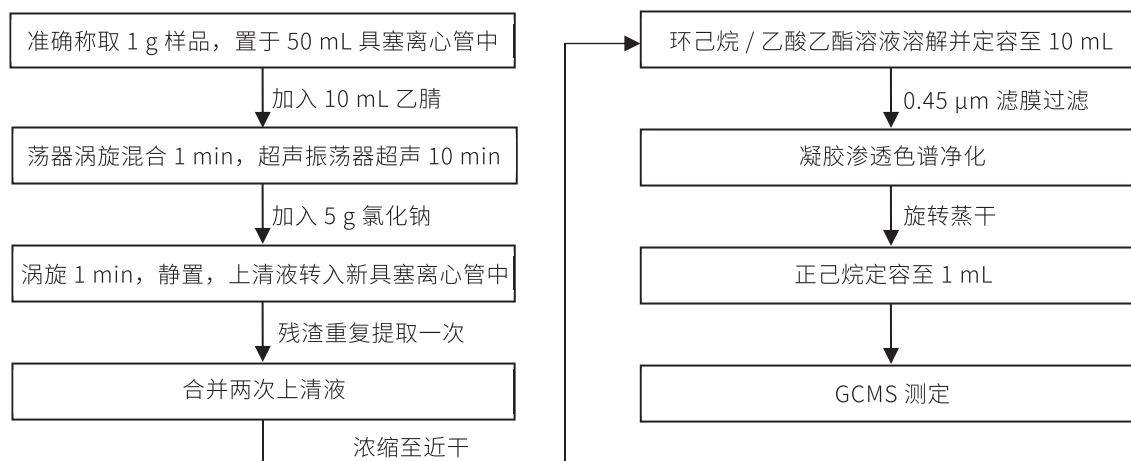


图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

3.1 标准溶液色谱图

35 种农药混标溶液 MRM 色谱图如图 2 所示，各组分出峰时间及 MRM 参数见表 1。

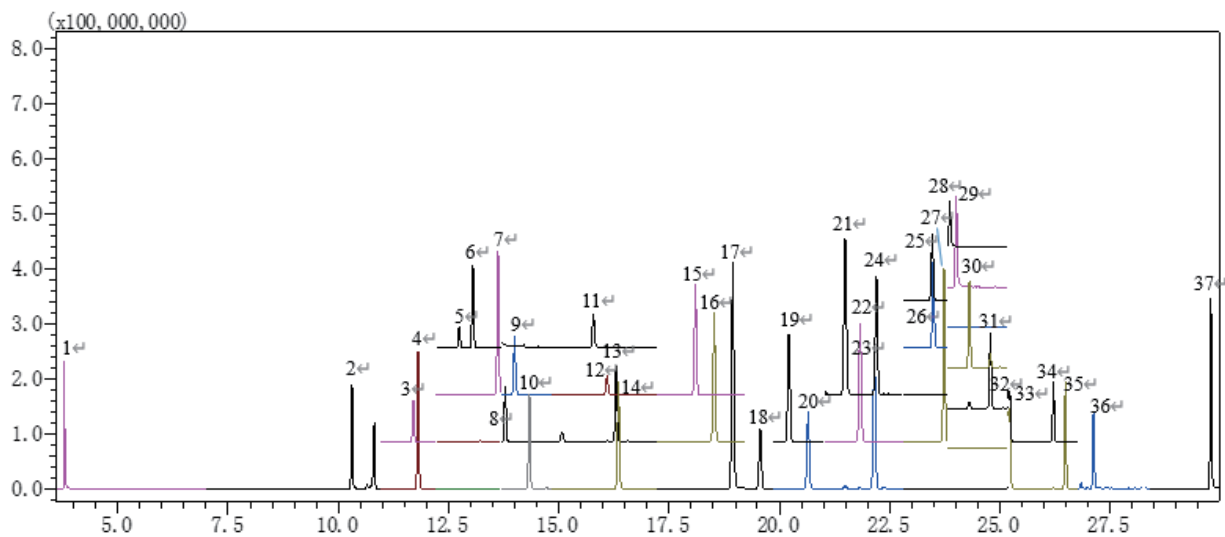


图 2 35 种农药混合标液 MRM 色谱图

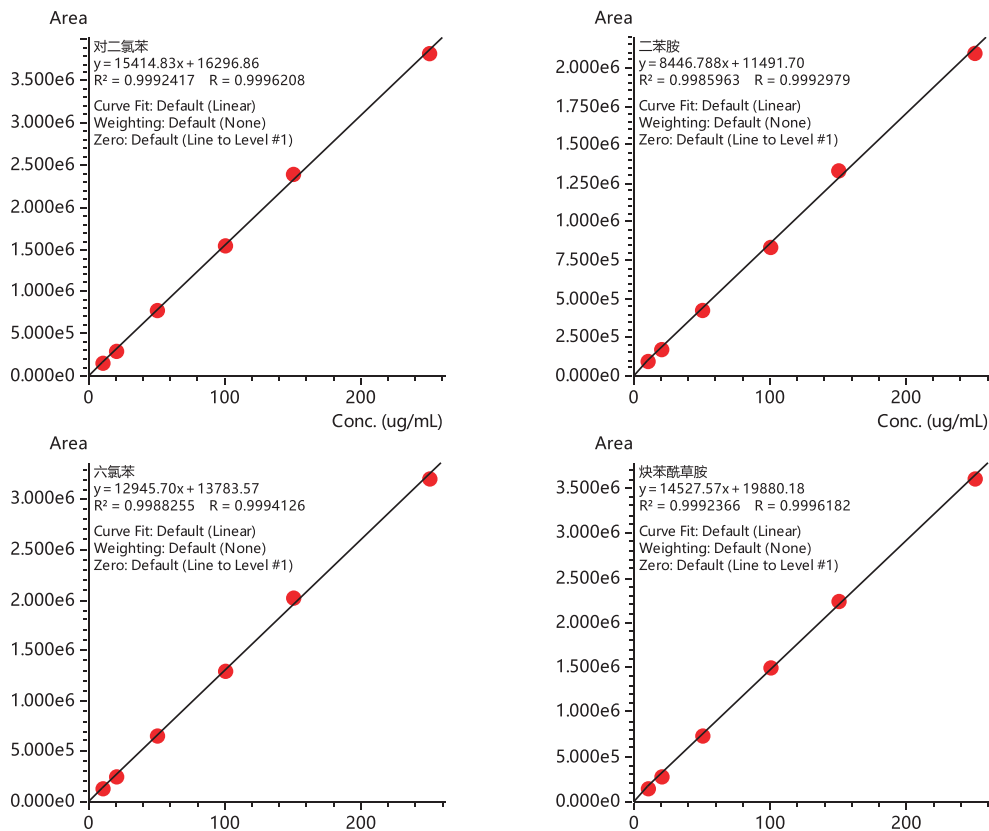
表 1 35 种农药组分保留时间及选择离子信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子对	碰撞能 (CE)	参考离子对	碰撞能 (CE)	参考离子对	碰撞能 (CE)
1	对二氯苯	para-Dichloro-benzene	106-46-7	3.846	146.00>111.00	16	146.00>75.10	29	148.00>110.90	19
2	二苯胺	Diphenylamine	122-39-4	10.522	169.10>66.00	24	167.10>139.10	28	169.10>77.00	28
3	alpha- 六六六	α -BHC	319-84-6	11.920	218.90>182.90	8	180.90>144.90	16	180.90>109.00	28
4	e 六氯苯	Hexachloroben-zene	118-74-1	12.003	283.80>213.80	28	283.80>248.80	24	285.80>250.80	22
5	beta- 六六六	β -BHC	319-85-7	12.947	180.90>144.90	16	218.90>182.90	8	218.90>144.90	20
6	gamma- 六六六	γ -BHC	58-89-9	13.287	180.90>144.90	16	218.90>182.90	8	218.90>144.90	20
7	炔苯酰草胺	Propyzamide	23950-58-5	13.825	172.90>144.90	16	172.90>109.00	26	172.90>74.00	28
8	百菌清	Chlorothalonil	1897-45-6	13.984	263.90>168.00	24	265.90>133.00	28	263.90>228.80	18
9	磷胺 -1	Phosphamidon	13171-21-6	13.990	127.10>109.10	12	264.10>127.10	14	264.10>72.10	12
10	delta- 六六六	δ -BHC	319-86-8	14.560	218.90>182.90	8	180.90>144.90	16	180.90>109.00	28
11	磷胺 -2	Phosphamidon	13171-21-6	15.826	127.10>109.10	12	264.10>127.10	14	264.10>72.10	12
12	乙烯菌核利	δ -BHC	50471-44-8	16.342	212.00>172.00	16	285.00>212.00	12	212.00>145.00	24
13	甲草胺	Alachlor	15972-60-8	16.515	188.10>160.10	10	160.10>132.10	10	160.10>117.10	22
14	七氯	Heptachlor	76-44-8	16.639	271.80>236.90	20	273.80>238.90	16	271.80>117.00	32
15	艾氏剂	Aldrin	309-00-2	18.411	262.90>193.00	28	262.90>191.00	34	292.90>219.90	26
16	倍硫磷	Fenthion	55-38-9	18.815	278.00>109.00	20	278.00>169.00	14	278.00>125.00	20
17	三氯杀螨醇分解物	Dicofol(kelt-hane)	115-32-2	19.253	139.00>111.00	16	139.00>75.00	28	250.00>139.00	14
18	异艾氏剂	Isodrin	72-20-8	19.898	192.90>157.00	20	192.90>123.00	26	262.90>192.90	28
19	e 环氧七氯	Heptachloroep-oxide	1024-57-3	20.532	352.80>262.90	14	352.80>316.90	10	352.80>281.90	12
20	乙菌利	Chlozolinate	84332-86-5	20.949	330.90>258.90	6	330.90>186.00	20	258.90>153.00	28
21	氯丹 -1	Chlordane	57-74-9	21.828	372.80>263.90	28	372.80>265.90	22	374.80>300.80	14
22	o,p'-DDE	o,p'-DDE	3424-82-6	22.163	246.00>176.00	30	248.00>176.00	28	246.00>211.00	22
23	alpha- 硫丹	α -Endosulfan	959-98-8	22.454	194.90>160.00	8	194.90>125.00	24	338.90>160.00	18
24	氯丹 -2	Chlordane	57-74-9	22.502	374.80>265.90	26	372.80>265.90	22	372.80>336.80	10
25	狄氏剂	Dieldrin	60-57-1	23.721	276.90>241.00	8	262.90>193.00	34	262.90>228.00	24
26	p,p'-DDE	pp'-DDE	72-55-9	23.757	246.00>176.00	30	317.90>248.00	24	246.00>211.00	22

27	o,p'-DDD	o,p'-DDD	53-19-0	23.983	235.00>165.00	24	237.00>165.00	28	235.00>199.00	16
28	腈菌唑	Myclobutanid	88671-89-0	24.034	179.10>125.00	14	150.00>123.00	18	179.10>90.00	26
29	氟硅唑	Flusilazole	85509-19-9	24.159	233.10>165.10	14	206.10>151.10	16	233.10>152.10	14
30	异狄氏剂	Endrin	72-20-8	24.538	262.90>191.00	30	262.90>193.00	28	244.90>173.00	32
31	beta- 硫丹	β-Endosulfan	33213-65-9	24.997	194.90>160.00	8	194.90>125.00	24	338.90>266.90	8
32	p,p'-DDD	p,p'-DDD	72-54-8	25.394	235.00>165.00	24	237.00>165.00	28	235.00>199.00	16
33	o,p'-DDT	o,p'-DDT	789-02-6	25.441	235.00>165.00	24	237.00>165.00	28	235.00>199.00	16
34	硫丹硫酸酯	Endosulfan sul- fate	1031-07-8	26.392	271.80>236.90	18	386.80>252.90	16	386.80>288.80	10
35	p,p'-DDT	pp'-DDT	50-29-3	26.678	235.00>165.00	24	237.00>165.00	28	235.00>199.00	16
36	敌菌丹	Captafol	2425-6-1	27.378	183.10>79.00	18	183.10>150.10	4	-	-
37	氯苯嘧啶醇	Fenarimol	60168-88-9	29.920	251.00>139.00	14	330.00>139.00	8	251.00>111.00	26

3.2 标准曲线

用化妆品空白基质配制农药混合标准溶液，浓度分别为 10、20、50、100、150、250 μg/L，取 1 μL 进样。以农药浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线。部分农药标准曲线如图 3 所示，10 μg/L 浓度下部分农药质量色谱图如图 4 所示。各组分标准曲线线性相关系数见表 2。



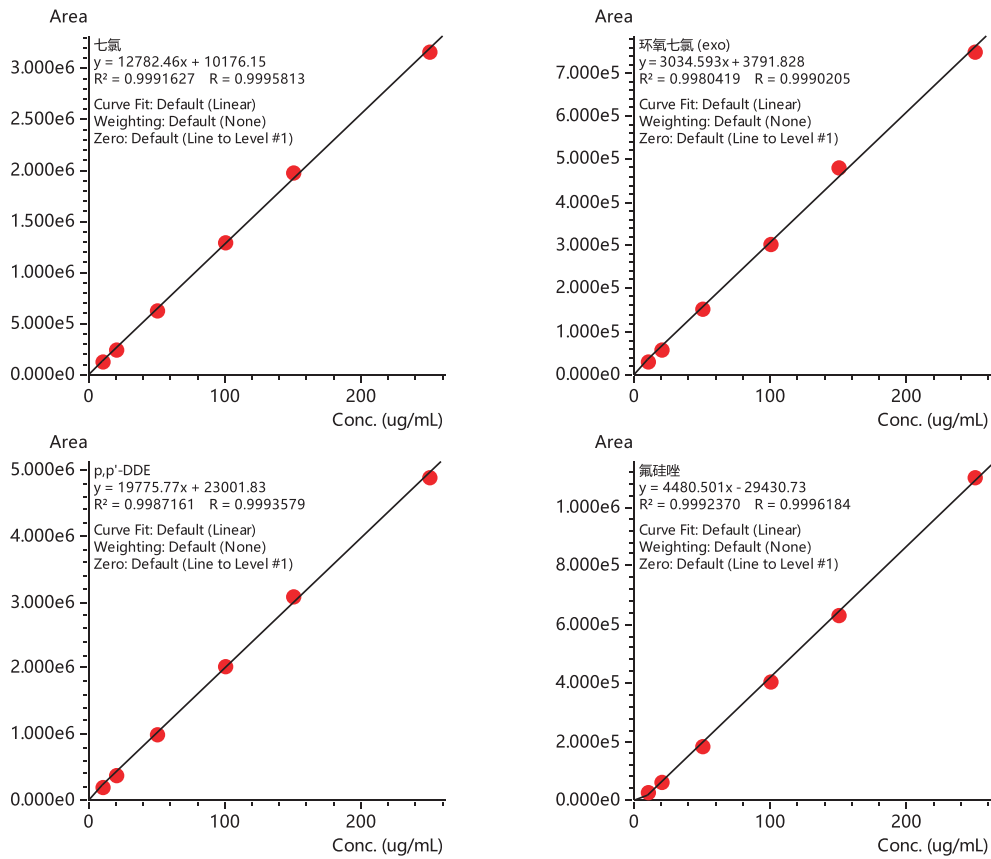
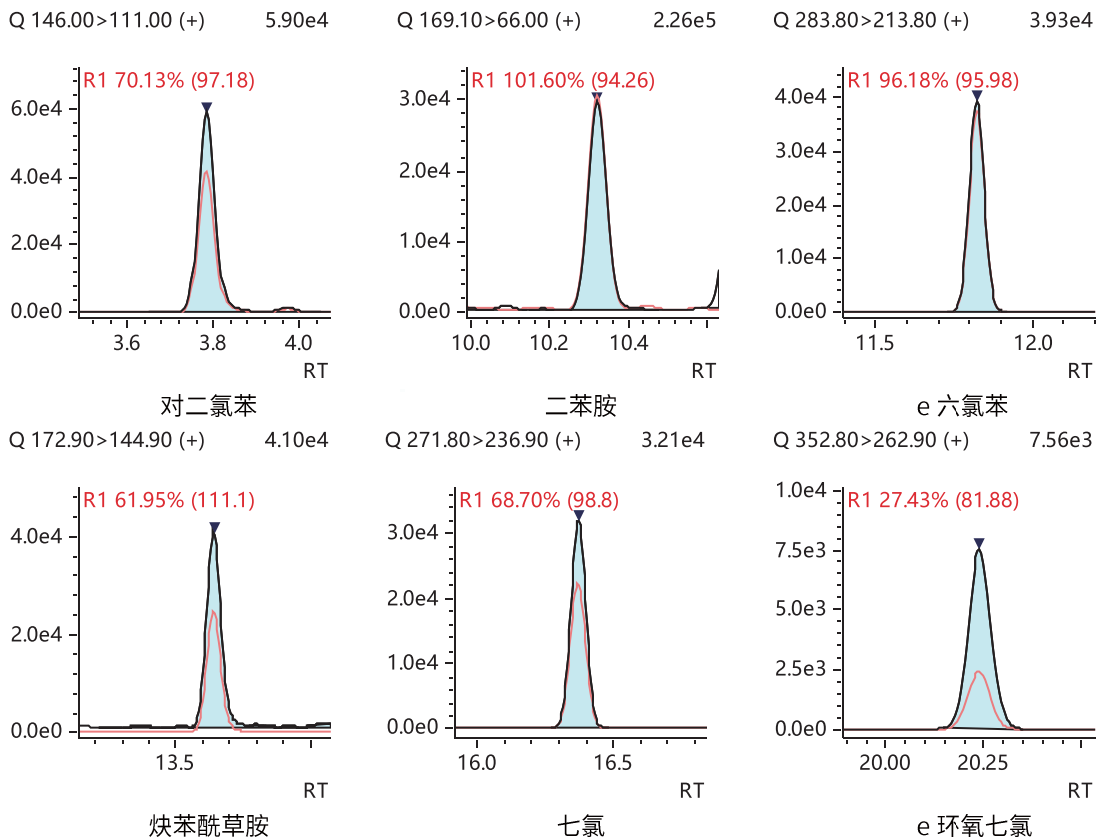


图3 部分农药标准曲线



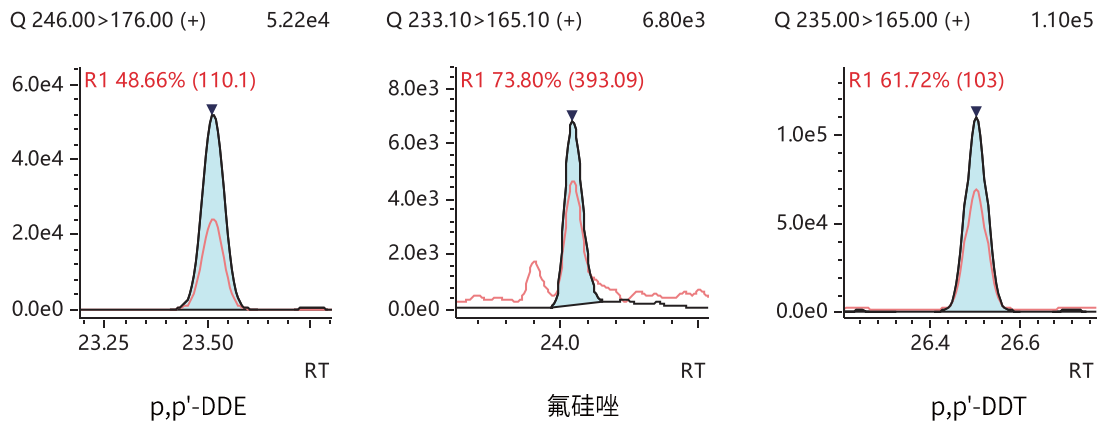


图 4 部分农药质量色谱图 (浓度 10 $\mu\text{g/L}$)

表 2 农药各组分标准曲线相关系数、仪器检出限 (LOD)、峰面积 RSD (n=5)

No.	化合物名称	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	峰面积 RSD%(n=5)
1	对二氯苯	0.9996	0.07	1.7
2	二苯胺	0.9993	0.09	1.9
3	alpha- 六六六	0.9991	0.04	2.8
4	e 六氯苯	0.9994	0.02	2.1
5	beta- 六六六	0.9990	0.29	3.1
6	gamma- 六六六	0.9993	0.07	2.7
7	炔苯酰草胺	0.9996	0.20	2.4
8	百菌清	0.9992	0.44	4.7
9	磷胺	0.9994	0.52	5.0
10	delta- 六六六	0.998	0.19	4.9
11	乙烯菌核利	0.9992	0.18	5.0
12	甲草胺	0.9992	0.15	5.0
13	七氯	0.9996	0.04	1.7
14	艾氏剂	0.9995	0.68	4.4
15	倍硫磷	0.9995	0.13	3.9
16	三氯杀螨醇分解物	0.997	0.10	4.3
17	异艾氏剂	0.998	0.22	2.5
18	e 环氧七氯	0.9990	0.16	3.9
19	乙菌利	0.998	0.24	3.5
20	氯丹 -1	0.9993	0.5	2.3
21	o,p'-DDE	0.9993	0.06	2.3
22	alpha- 硫丹	0.998	0.74	4.7
23	狄氏剂	0.9999	0.15	4.6
24	p,p'-DDE	0.9994	0.07	3.3

25	o,p'-DDD	0.9993	0.05	3.2
26	腈菌唑	0.9997	0.31	3.3
27	氟硅唑	0.9996	0.94	4.3
28	异狄氏剂	0.998	1.08	4.7
29	beta- 硫丹	0.9993	0.69	4.5
30	p,p'-DDD	0.9990	0.04	2.8
31	o,p'-DDT	0.998	0.05	2.2
32	硫丹硫酸酯	0.998	0.21	5.0
33	p,p'-DDT	0.9993	0.03	4.7
34	敌菌丹	0.998	4.08	4.7
35	氯苯嘧啶醇	0.9995	0.21	5.0

3.3 检出限及重复性

根据基质加标 10 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液的数据，计算各农药组分的仪器检出限（3 倍噪声计算），取基质加标 10 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液连续 5 次进样，考察重复性，各组分检出限及重复性结果见表 2。

3.4 加标回收实验

平行取某市售化妆品样品 2 份，往其中 1 份样品中添加适量的农药混合标准溶液，添加浓度为 10 $\mu\text{g/kg}$ ，按上述前处理步骤进行处理，取 1 μL 进样，考察方法的回收率，实际化妆品样品测定结果及添加回收结果如表 3 所示。

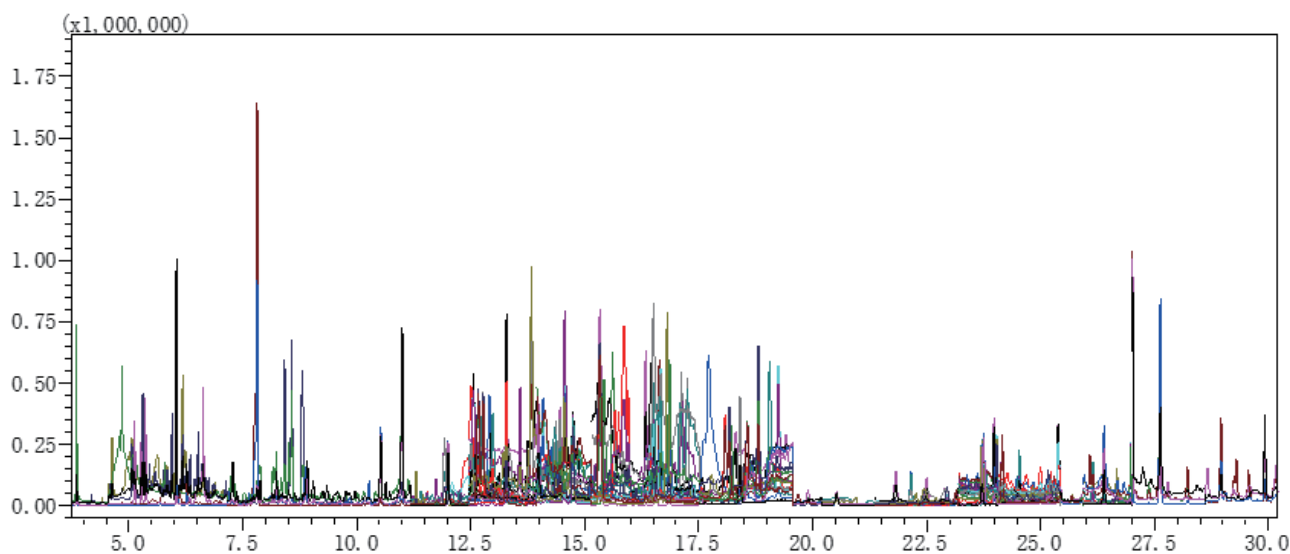


图 5 加标回收样品色谱图

表3 化妆品样品测定结果及加标回收结果

序号	化合物名称	样品测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标回收测定值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率 (%)
1	对二氯苯	N.D.	7.749	77.5
2	二苯胺	N.D.	11.987	119.9
3	alpha- 六六六	N.D.	8.374	83.7
4	e 六氯苯	N.D.	8.128	81.3
5	beta- 六六六	N.D.	9.09	90.9
6	gamma- 六六六	N.D.	10.885	108.9
7	炔苯酰草胺	N.D.	11.66	116.6
8	百菌清	N.D.	10.581	105.8
9	磷胺	N.D.	10.917	100.2
10	delta- 六六六	N.D.	7.779	77.8
11	乙烯菌核利	N.D.	9.43	94.3
12	甲草胺	N.D.	9.032	90.3
13	七氯	N.D.	8.663	86.6
14	艾氏剂	N.D.	6.627	66.3
15	倍硫磷	N.D.	10.819	108.2
16	三氯杀螨醇分解物	N.D.	6.373	63.7
17	异艾氏剂	N.D.	6.901	69.0
18	e 环氧七氯	N.D.	7.82	78.2
19	乙菌利	N.D.	10.654	106.5
20	氯丹	N.D.	10.917	109.2
21	o,p'-DDE	N.D.	7.767	77.7
22	alpha- 硫丹	N.D.	7.458	74.6
23	狄氏剂	N.D.	8.639	86.4
24	p,p'-DDE	N.D.	7.341	73.4
25	o,p'-DDD	N.D.	8.989	89.9
26	腈菌唑	N.D.	8.016	80.2
27	氟硅唑	N.D.	11.315	113.2
28	异狄氏剂	N.D.	7.752	77.5
29	beta- 硫丹	N.D.	7.733	77.3
30	p,p'-DDD	N.D.	11.423	114.2
31	o,p'-DDT	N.D.	9.415	94.2
32	硫丹硫酸酯	N.D.	10.341	103.4
33	p,p'-DDT	N.D.	7.896	79.0
34	敌菌丹	N.D.	11.227	112.3
35	氯苯嘧啶醇	N.D.	9.402	94.0

注：N.D. 表示未检出

■ 结论

本文采用岛津 GCMS-TQ8050 NX 气质联用仪，建立了化妆品中 35 种禁用农药的测定方法。空白基质加标在 10~250 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，各组分校准曲线线性良好，线性相关系数均在 0.997 以上，方法回收率在 63.7 ~ 120.0% 之间，浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 的基质加标样品连续 5 次进样，相对标准偏差均小于 5.0%，精密度良好。本方法结合凝胶渗透色谱技术对样品进行净化，可有效去除基质的干扰，能够准确的测定化妆品中的农药残留量。

岛津应用云

