

# GC-MS/MS 法测定动物性食品中 7 种拟除虫菊酯类农药残留量

GCMSMS-222

**摘要：** 本文使用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 NX 建立了动物性食品中 7 种拟除虫菊酯类农药的检测方法。样品均质处理后经萃取、SPE 净化、浓缩后上机测试，分析结果表明：7 种菊酯类化合物在 10~1000 ng/mL 范围内标准曲线均线性良好，线性相关系数大于 0.999，各组分的仪器检出限为 0.05-1.38 ng/mL。空白样品中以 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  加标，平均回收率在 75.9~100.1 % 之间。该方法灵敏度高，重复性好，适用于牛、羊、猪肌肉、脂肪和肝脏中多个拟除虫菊酯类农药的检测。

**关键词：** 气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 动物性食品 拟除虫菊酯类农药

拟除虫菊酯是一类能防治多种害虫的广谱杀虫剂，具有高效、广谱、低毒和能生物降解等特性，故被广泛用于农作物杀虫杀菌。由于农药在食物链中的富集作用，一旦动物食用了受农药污染的植物或其制成的饲料，农药即在生物体内富集，造成动物源性食品污染，并进一步影响人类健康。

本文利用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 NX 建立了动物性食品中拟除虫菊酯类农药的检测方法。样品经均质处理后经萃取、SPE 净化、浓缩后上机测试。该方法灵敏度高，准确度、精密度可达标准要求，重复性好，定量准确，适合于牛、羊、猪肌肉、脂肪和肝脏中多个拟除虫菊酯类农药的检测。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪

### 1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rtx-1

(30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ )

进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

柱温程序：70 $^{\circ}\text{C}$  \_30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_250 $^{\circ}\text{C}$  \_3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_274 $^{\circ}\text{C}$  \_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_294 $^{\circ}\text{C}$  \_30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_300 $^{\circ}\text{C}$  (2 min)

恒线速度方式：41.8 cm/sec

进样方式：不分流进样，进样时间 1 min

进样量：1  $\mu\text{L}$

离子化方式：EI

离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：270 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压 +0.4 kV

采集方式：MRM，具体采集参数见表 1

### 1.3 样品前处理

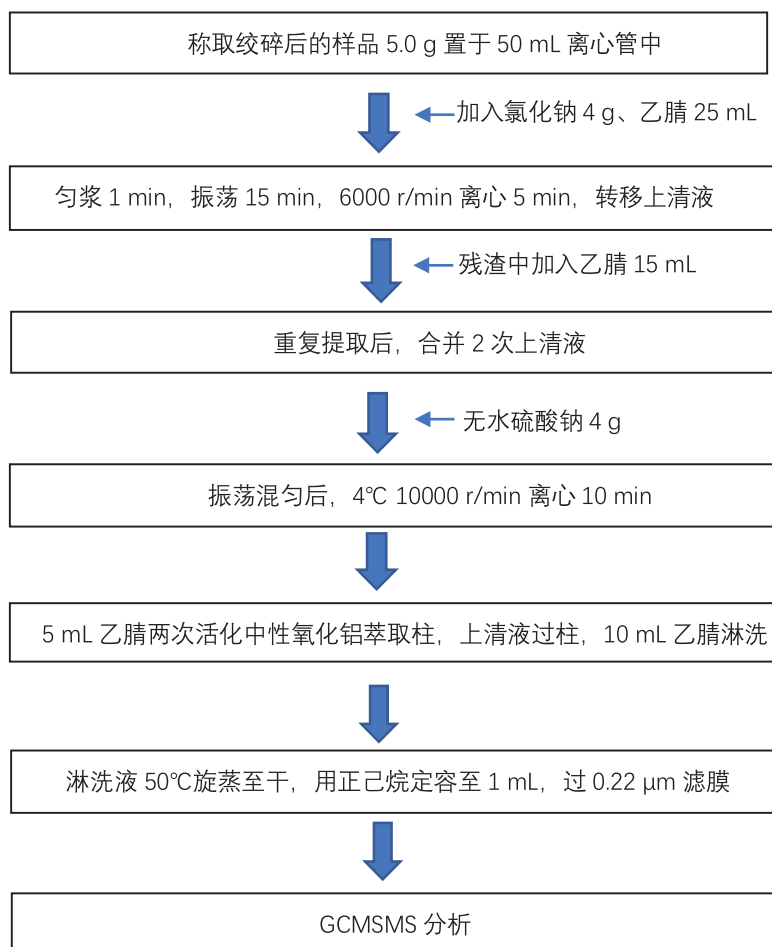


图 1 样品前处理流程图

## ■ 结果与讨论

### 2.1 标准品图谱

7 种拟除虫菊酯的 50 ng/mL 标准溶液色谱图如图 2 所示，化合物相关信息见表 1，化合物质量色谱图见图 3。

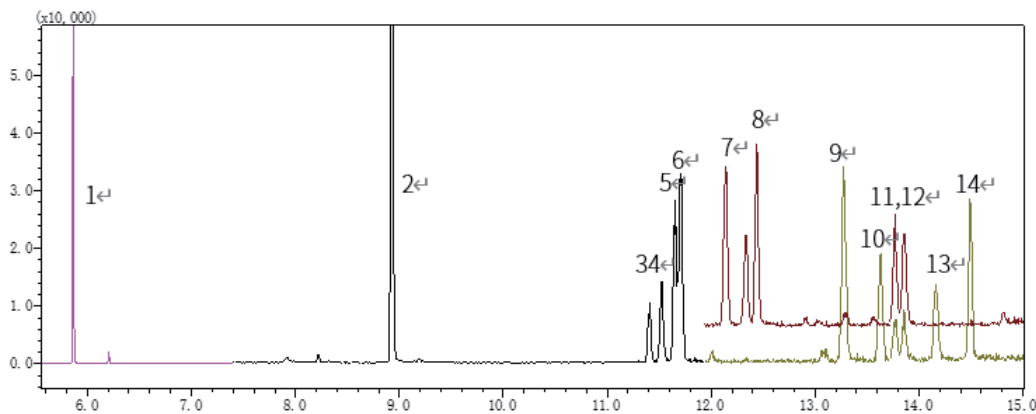
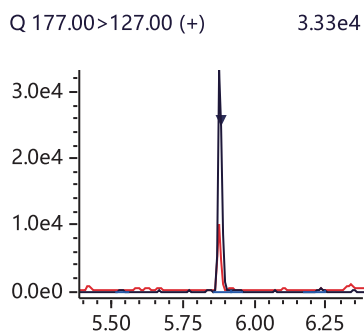


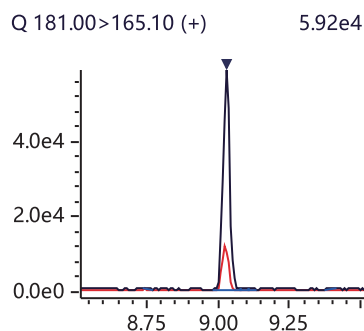
图 2 7 种拟除虫菊酯类农药混合标准溶液色谱图 (50 ng/mL)

表 1 7 种拟除虫菊酯类农药采集参数信息

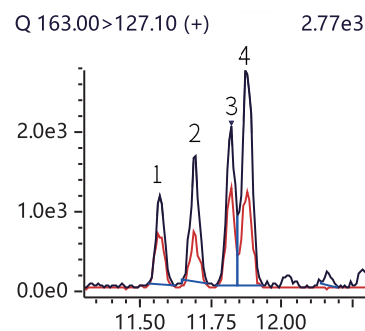
No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间	定量离子对 (m/z)	CE(V)	定性离子对 (m/z)	CE(V)
1	七氟菊酯	Tefluthrin	79538-32-2	5.886	177.00>127.00	20	177.00>137.00 197.00>141.10	20 10
2	联苯菊酯	Bifenthrin	82657-04-3	9.025	181.00>165.10	30	181.00>179.10 166.00>164.00	15 35
3	氟氯氰菊酯 -1	Cyfluthrin-1	68359-37-5	11.571	163.00>127.10	5	163.00>91.10 226.00>206.00	15 20
4	氟氯氰菊酯 -2	Cyfluthrin-2	68359-37-5	11.691	163.00>127.10	5	163.00>91.10 226.00>206.00	15 20
5	氟氯氰菊酯 -3	Cyfluthrin-3	68359-37-5	11.82	163.00>127.10	5	163.00>91.10 226.00>206.00	15 20
6	氟氯氰菊酯 -4	Cyfluthrin-4	68359-37-5	11.878	163.00>127.10	5	163.00>91.10 226.00>206.00	15 20
7	氟氰戊菊酯 -1	Flucythrinate-1	70124-77-5	12.32	199.00>157.10	10	157.00>107.10 199.00>107.00	15 30
8	氟氰戊菊酯 -2	Flucythrinate-2	70124-77-5	12.626	199.00>157.10	10	157.00>107.10 199.00>107.00	15 30
9	氰戊菊酯 -1	Fenvalerate-1	51630-58-1	13.476	167.00>125.00	10	419.00>167.10 125.00>89.00	10 20
10	氰戊菊酯 -2	Fenvalerate-2	51630-58-1	13.832	167.00>125.00	10	419.00>167.10 125.00>89.00	10 20
11	氟胺氰菊酯 -1	Tau-fluvalerate-1	69409-94-5	13.981	250.00>55.10	25	181.00>151.90 250.00>200.20	30 25
12	氟胺氰菊酯 -2	Tau-fluvalerate-2	69409-94-5	14.067	250.00>55.10	25	181.00>151.90 250.00>200.20	30 25
13	溴氰菊酯 -1	Deltamethrin-1	52918-63-5	14.357	181.00>152.00	30	253.00>93.10 172.00>93.10	20 10
14	溴氰菊酯 -2	Deltamethrin-2	52918-63-5	14.664	181.00>152.00	30	253.00>93.10 172.00>93.10	20 10



七氟菊酯



联苯菊酯



氟氯氰菊酯

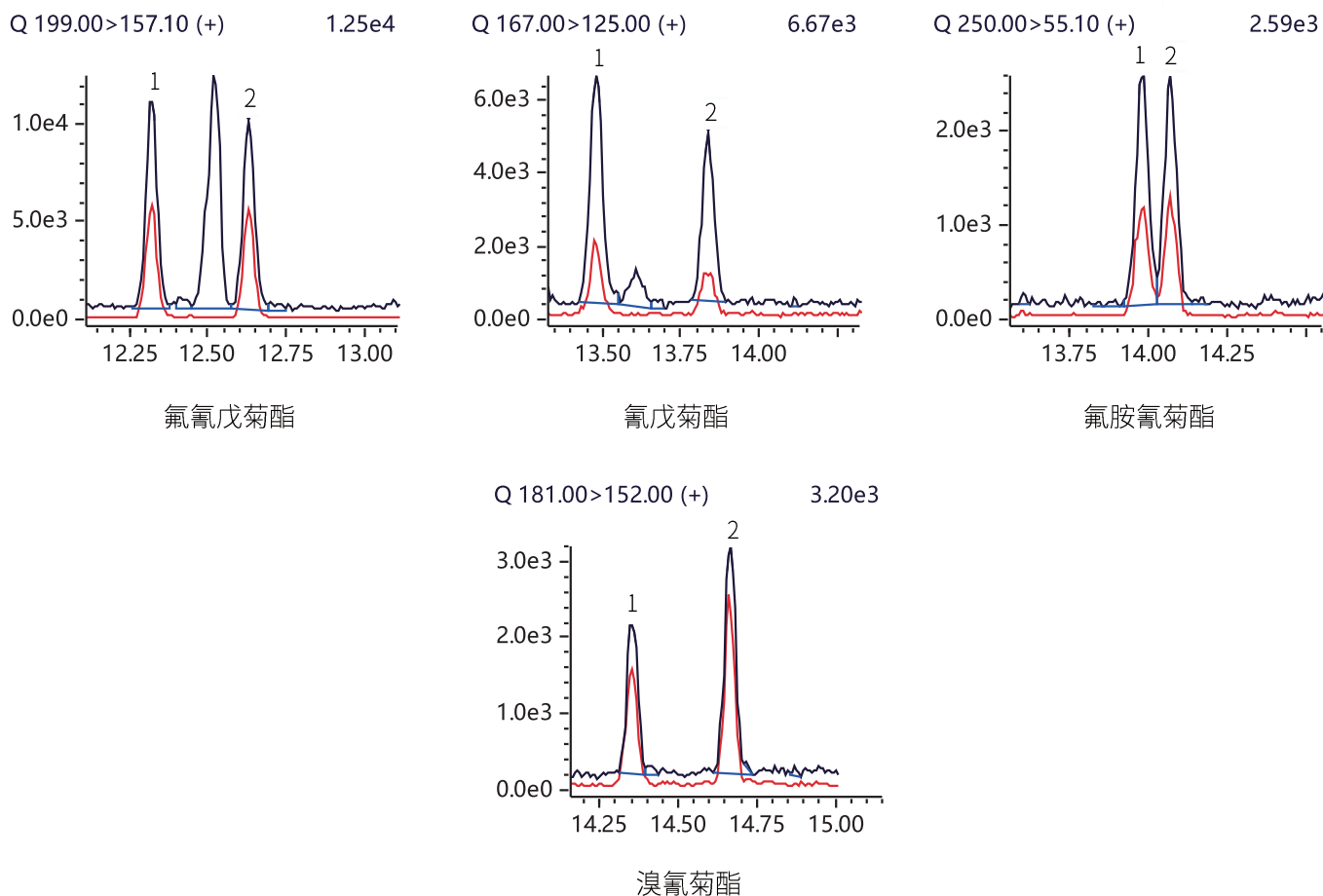
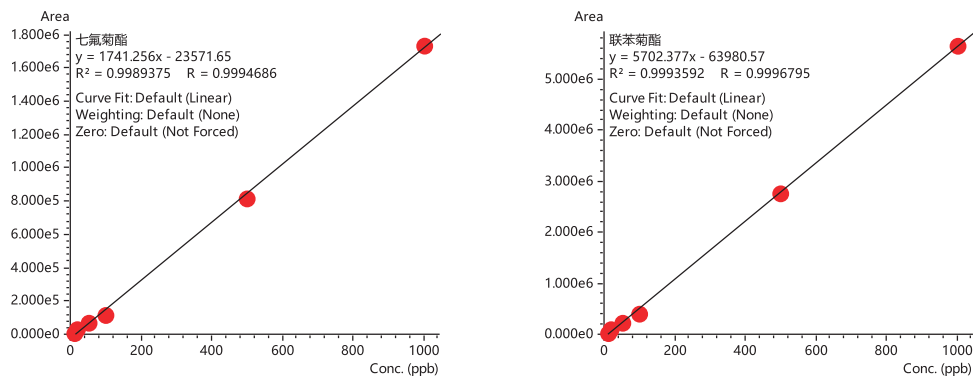


图3 菊酯标准品质量色谱图 (20 ng/mL)

## 2.2 标准曲线

使用经前处理步骤制得的空白基质溶液配制浓度分别为 10、20、50、100、500、1000 ng/mL 的 7 种菊酯混合标准工作溶液，按优化后的仪器条件进行分析。以各目标物的质量浓度为横坐标、峰面积为纵坐标绘制外标法标准曲线，其中氟胺氰菊酯、氟氰戊菊酯、氰戊菊酯、氟胺氰菊酯、溴氰菊酯采用组标法进行计算，各化合物标准曲线如图 4 所示。根据 10 ng/mL 标样数据，以 3 倍信噪比 (S/N) 计算各目标物的仪器检出限，结果见表 2。



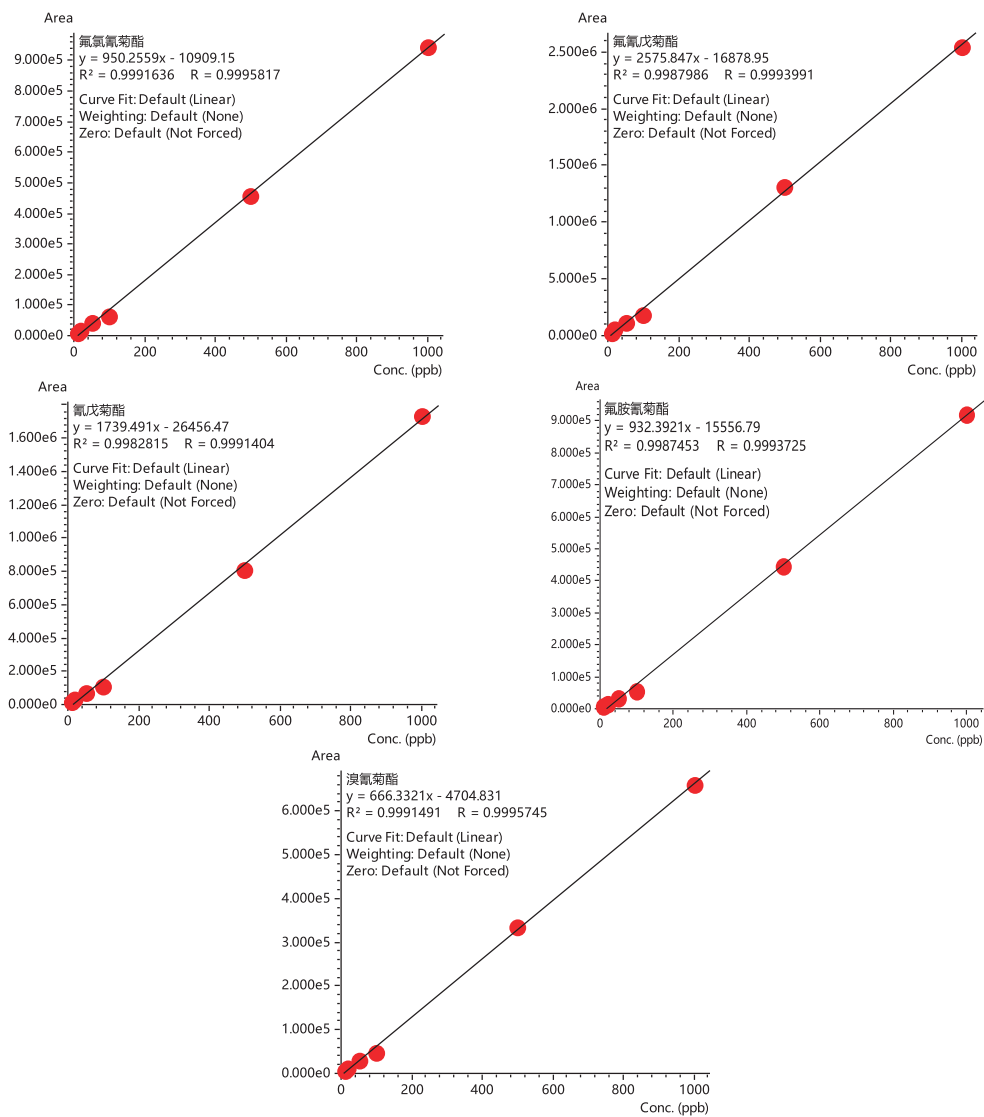


图 4 7 种菊酯化合物标准曲线 (10-1000 ng/mL)

表 2 7 种菊酯曲线相关系数和仪器检出限

No.	目标物	相关系数 R	仪器检出限 (ng/mL)
1	七氟菊酯	0.9994	0.05
2	联苯菊酯	0.9996	0.25
3	氟氯氰菊酯	0.9995	0.36
4	氰戊菊酯	0.9993	0.95
5	氰戊菊酯	0.9991	1.38
6	氟胺氰菊酯	0.9993	1.16
7	溴氰菊酯	0.9995	1.20

### 2.3 重复性测试

取浓度为 10 ng/mL 的标准溶液，重复进样 6 次，考察仪器重复性，各组分峰面积及 RSD% 见表 3。

表 3 重复性测试结果

No.	组分名称	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	七氟菊酯	12045	11906	12211	12492	12612	11217	4.13
2	联苯菊酯	40804	42006	42495	43270	42875	38970	3.84
3	氟氯氰菊酯	7960	8010	7595	8463	7346	7727	4.93
4	氟氰戊菊酯	24886	25555	23100	22846	24100	23236	4.54
5	氰戊菊酯	14971	14411	14370	13780	13341	13390	4.61
6	氟胺氰菊酯	6628	6345	6738	5980	6461	6227	4.31
7	溴氰菊酯	6296	6110	6390	5887	5903	5699	4.38

#### 2.4 加标回收率测试

在空白样品基质中加入校准溶液，加标浓度为 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，平行测试 2 份，按 1.3 所述前处理方式进行加标回收率试验，加标回收率结果如表 4 所示。

表 4 样品加标回收率结果

No.	目标物	加标样品测试结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		
		平行 1	平行 2	平均回收率 (%)
1	七氟菊酯	9.98	9.79	98.9
2	联苯菊酯	10.12	9.89	100.1
3	氟氯氰菊酯	9.66	8.63	91.5
4	氟氰戊菊酯	8.09	7.51	78.0
5	氰戊菊酯	10.20	9.69	99.5
6	氟胺氰菊酯	9.07	8.49	87.8
7	溴氰菊酯	7.70	7.49	75.9

#### 2.5 实际样品测试

分别取市售牛里脊肉、猪肉样品进行实验，样品谱图见图 5、图 6 所示，2 个样品中均未检出 7 种拟除虫菊酯类农药残留。

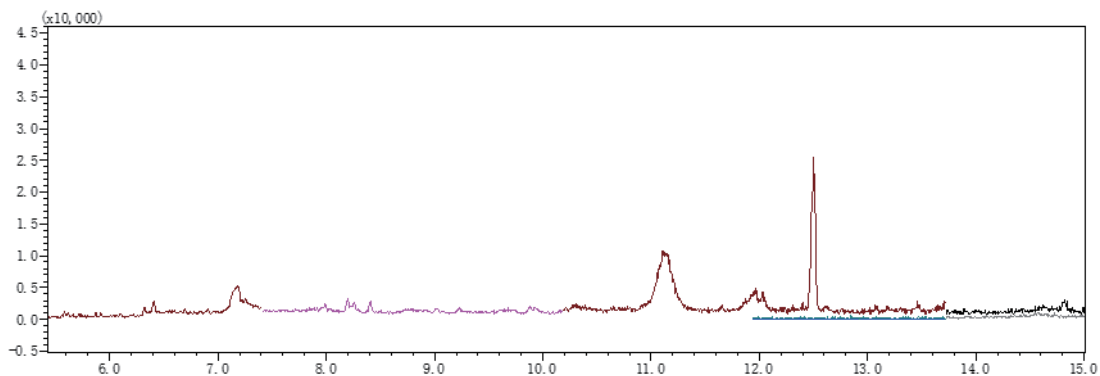


图 5 牛里脊肉样品谱图

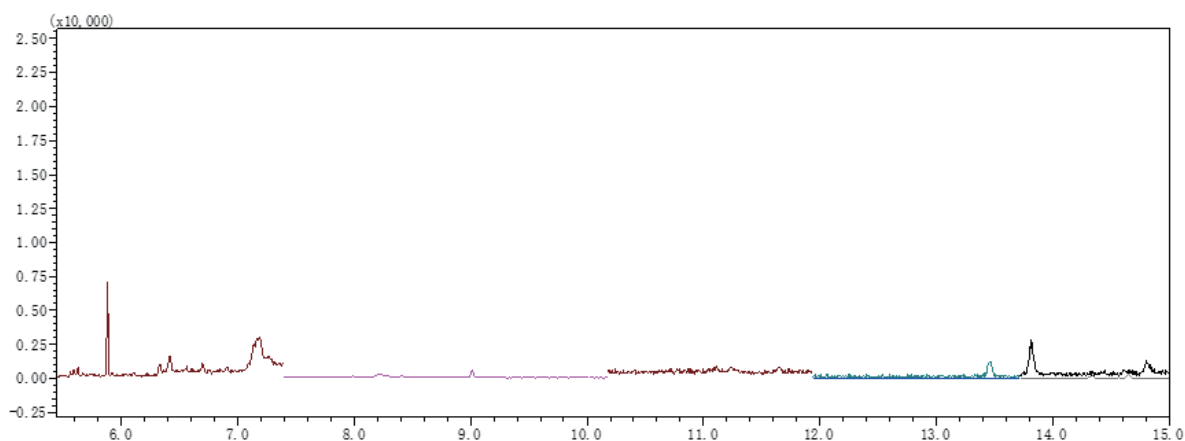


图6 猪肉样品谱图

## ■ 结论

本文使用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 NX 建立了动物性食品中 7 种拟除虫菊酯类农药的检测方法。样品均质处理后经萃取、SPE 净化、浓缩后上机测试，分析结果表明：7 种菊酯类化合物在 10~1000 ng/mL 范围内标准曲线均线性良好，线性相关系数大于 0.999，各组仪器检出限为 0.05-1.38 ng/mL。空白样品中以 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  加标，平均回收率在 75.9~100.1 % 之间。该方法灵敏度高，重复性好，可适用于牛、羊、猪肌肉、脂肪和肝脏中多个拟除虫菊酯类农药的检测。

岛津应用云

