

# GCMSMS 法测定柑橘中 7 种抑菌农药的残留量

## GCMSMS-221

**摘要：**本文介绍了一种气相色谱 - 三重四极杆质谱法（GC-MS/MS）测定柑橘中抑菌农药残留量的分析方法。参照 GB23200.113-2018 标准中的 QuEChERS 前处理方法对柑橘样品进行处理，采用多反应监测模式（MRM）进行检测。结果表明，7 种抑菌农药在 5~200  $\mu\text{g/L}$  线性范围内线性关系良好，标准曲线相关系数 R 均大于 0.9995，检出限在 0.004~0.375  $\mu\text{g/L}$ 。取校准曲线最低浓度点的标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 4.5 %。实际样品在含量为 1.0  $\mu\text{g/kg}$  的加标水平下，各组分的基质加标回收率为 81.1~121.1 %。该方法简单方便，能够有效的监测柑橘中抑菌农药的残留量。

**关键词：**气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 QuEChERS 柑橘 抑菌农药

柑橘果实在贮藏运输期过程中容易发生腐烂，为了减轻由此造成的损失，采果后需要用药剂处理以防腐保鲜。一般多采用低毒、高效、低残留的抑菌农药，如抑霉唑、咪鲜胺、异菌脲、噻菌灵等。对于此类抑菌农药的使用，须严格按照国家相关规定的用法及用量，而且这些农药厂家在包装袋上也明确列出“果品在浸泡后，大概要经过一个月的安全间隔期才能上市”。若无视用法用量及安全间隔期，抑菌农药也会对食用者的身体产生一定伤害，比如诱发急性中毒，增加其他疾病的发生率等。

本文选取较为常用的几种抑菌农药，包括联苯、邻苯基苯酚、乙氧喹啉、噻菌灵、抑霉唑、异菌脲和咪鲜胺，参考 GB23200.113-2018 《食品安全国家标准 植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱 - 质谱联用法》标准中的 QuEChERS 前处理方法对柑橘样品进行前处理，结合多反应监测模式（MRM）进行检测分析，建立了一种柑橘中 7 种抑菌农药残留量的分析方法，该方法简单方便，快速高效，抗干扰能力强，灵敏度高，可为柑橘中抑菌农药的残留量的检测提供参考。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8050 NX

### 1.2 分析条件

GCMS 条件

色谱柱：Rxi-5Sil MS (30 m×0.25 mm I.D.× 0.25  $\mu\text{m}$ )

进样口模式：不分流进样

柱温程序：

50°C (1 min)\_25°C /min\_125°C \_10°C /min\_300°C(5 min)

控制模式：恒线速度控制

线速度：47.2 cm/sec

离子化方式：EI

进样体积：1  $\mu\text{L}$

进样口温度：250°C

进样时间：1 min

离子源温度：200°C

接口温度：250°C

采集模式：MRM 模式

CID 气：氦气

CID 气压力：200 kPa

检测器电压：调谐电压 +0.6 kV

### 1.3 样品前处理

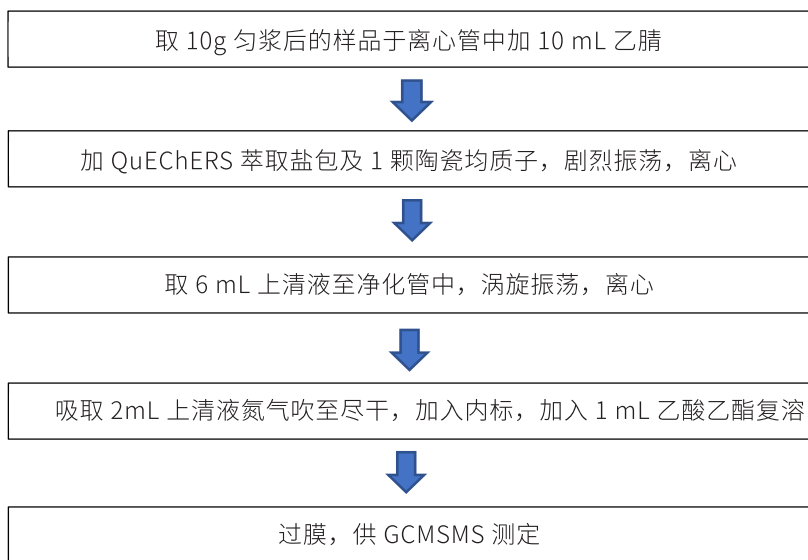


图 1 样品前处理流程

## ■ 结果与讨论

### 2.1 标准色谱图

标准色谱图如图 2 所示，化合物相关信息见表 1，化合物质量色谱图见图 3。

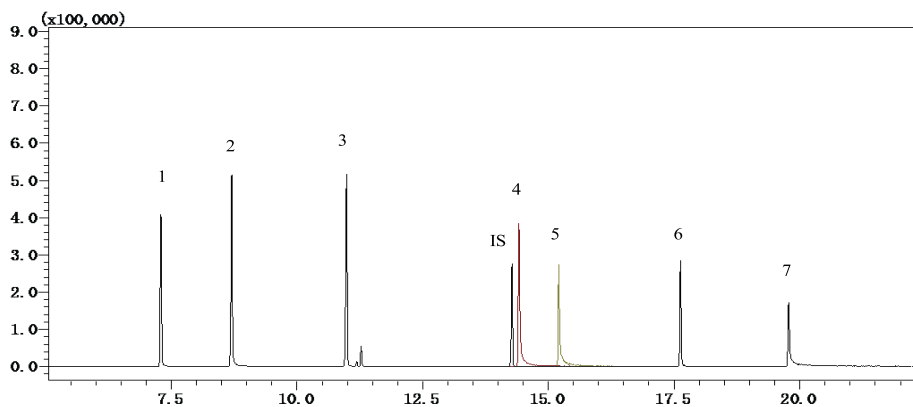


图 2 7 种抑菌农药及内标 MRM 图（浓度为 100  $\mu\text{g/L}$ ）

表 1 目标物的保留时间及 MRM 模式下优化的质谱参数

No.	组分名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)	定量离子对	CE(V)	定性离子对	CE(V)
1	联苯	Diphenyl	92-52-4	7.293	154.1>128.1	22	154.10>115.10 152.10>126.10	24 24
2	邻苯基苯酚	O-Phenyl phenol	90-43-7	8.701	170.1>141.1	24	141.10>115.10 170.10>115.10	18 28
3	乙氧喹啉	Ethoxyquin	91-53-2	10.986	202>174	15	202.00>145.00 174.00>159.00	25 15
IS	环氧七氯	Heptachlor epoxide	1024-57-3	14.276	352.8>262.9	14	354.80>264.90 352.80>316.90	20 10
4	噻菌灵	Thiabendazole	148-79-8	14.418	201.1>174.1	16	174.10>130.10 174.10>103.10	10 22
5	抑霉唑	Imazalil	35554-44-0	15.212	215.0>173.0	6	215.00>159.00 215.00>145.00	6 26

6	异菌脲	Iprodione	36734 - 19 - 7	17.634	314.0>245.0	12	314.00>56.00 316.00>247.00	22 12
7	咪鲜胺	Prochloraz	67747 - 09 - 5	19.791	180.10>138.10	12	180.10>69.00 180.10>95.00	15 20

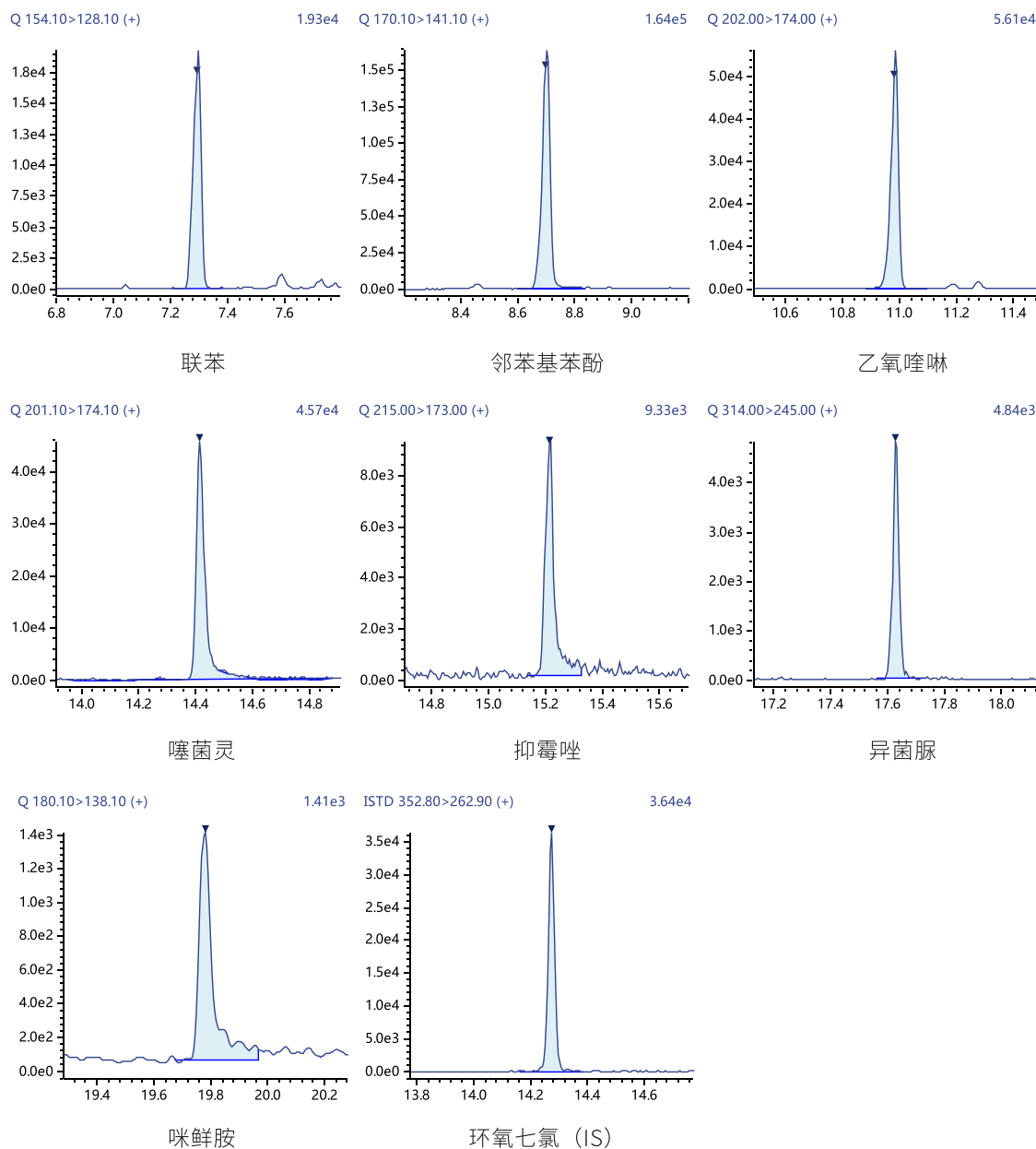
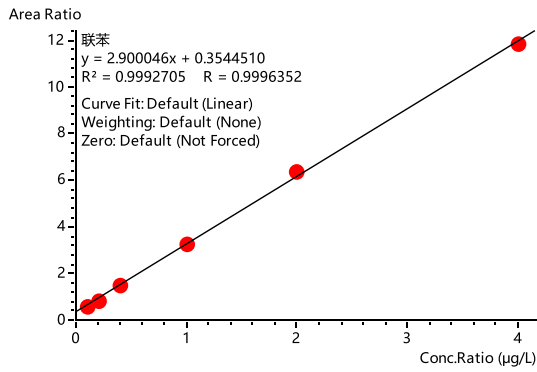


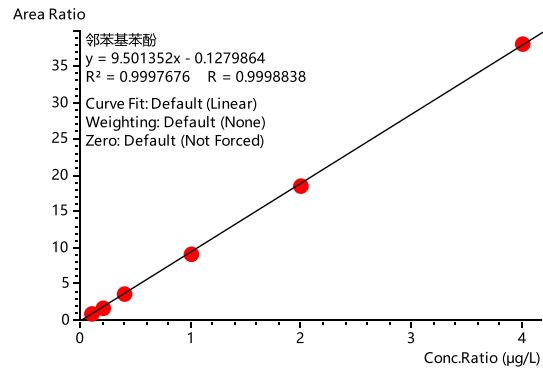
图3 7种抑菌农药质量色谱图（浓度为 5.0 μg/L）

## 2.2 标准曲线和检出限

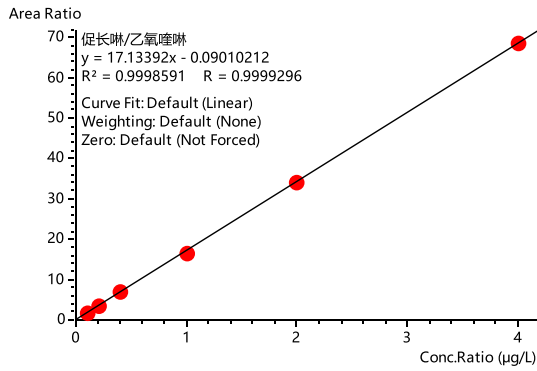
分别称取不含目标物的空白沃柑样品 10 g，按 1.3 方法进行样品前处理，用基质提取液稀释标准溶液，目标组分浓度分别为 5.0、10、20、50、100 和 200 μg/L，内标环氧七氯浓度为 50 μg/L。以浓度比为横坐标，定量离子对峰面积比为纵坐标进行线性拟合，部分组分标准曲线如下所示。以 3 倍信噪比 (S/N) 计算各目标物的检出限，各物质检出限和标准曲线相关系数如下表 2 所示：



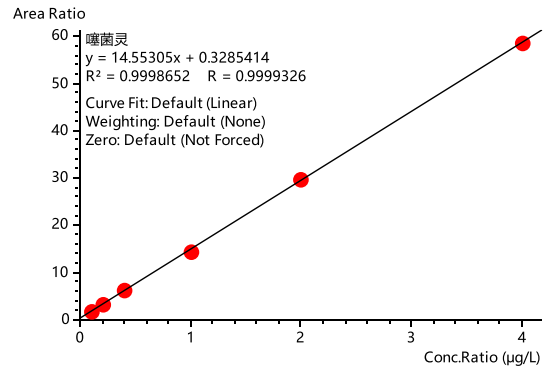
联苯



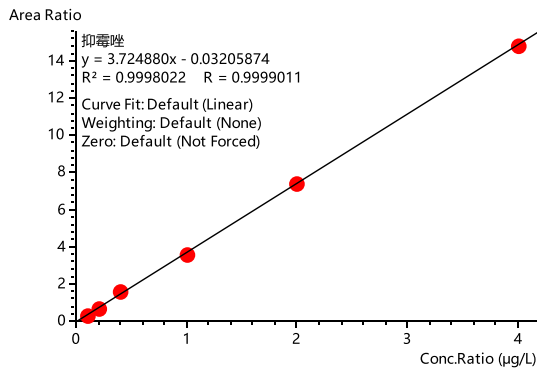
邻苯基苯酚



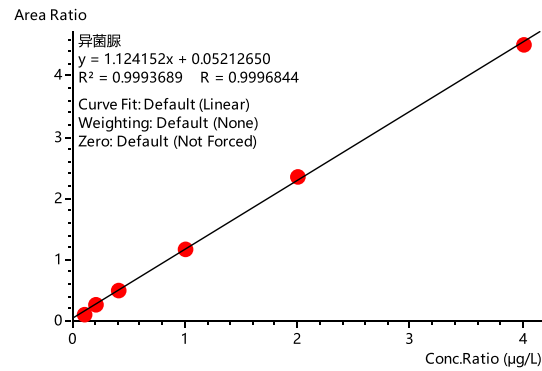
乙氧喹啉



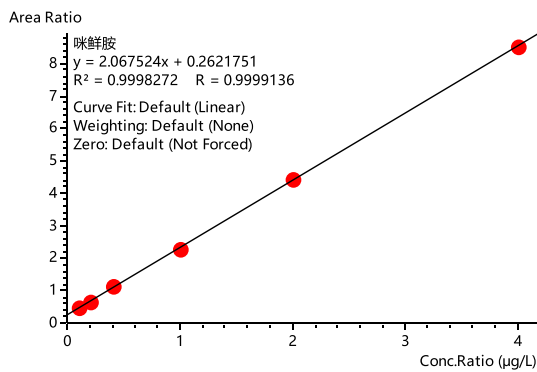
噻菌灵



抑霉唑



异菌脲



咪鲜胺

图 4 7 种抑菌农药标准曲线

表 2 7 种抑菌农药组分相关系数、检出限

No.	组分名称	相关系数 (R)	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )
1	联苯	0.9996	0.014
2	邻苯基苯酚	0.9997	0.004
3	乙氧喹啉	0.9999	0.004
4	噻菌灵	0.9999	0.011
5	抑霉唑	0.9999	0.078
6	异菌脲	0.9996	0.014
7	咪鲜胺	0.9999	0.375

### 2.3 重复性实验

取校准曲线浓度系列中 5.0  $\mu\text{g/L}$  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 7 种抑菌农药各组分的重复性结果

No.	组分名称	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	联苯	32173	32331	31281	31317	32926	30563	2.71
2	邻苯基苯酚	286103	286310	278656	267021	290906	273764	3.20
3	乙氧喹啉	97050	94042	94297	89437	96966	93066	3.00
4	噻菌灵	92030	92676	89938	88836	92942	92862	1.90
5	抑霉唑	24268	24129	24087	23500	22482	21838	4.30
6	异菌脲	8036	7954	8062	7733	7423	7618	3.28
7	咪鲜胺	29993	30902	29981	29633	29812	28879	2.19

### 2.4 样品加标回收率

取空白沃柑样品 10 g, 添加 7 种抑菌农药标准溶液, 加标量为 1.0  $\mu\text{g/kg}$ , 按照上述前处理方法处理后上机, 平行处理 3 份, 样品加标测定结果及加标回收率结果见表 4。

表 4 样品加标回收率结果

No.	化合物名称	测定结果 ( $\mu\text{g/kg}$ )			平均回收率 (%)
		1	2	3	
1	联苯	0.874	0.789	0.769	81.1
2	邻苯基苯酚	1.20	1.17	1.26	121.1
3	乙氧喹啉	1.11	1.07	1.06	108.5
4	噻菌灵	0.972	0.902	0.916	93.0
5	抑霉唑	1.20	1.14	1.27	120.6
6	异菌脲	0.961	0.919	0.944	94.1
7	咪鲜胺	1.20	1.20	1.07	115.7

### 2.5 实际样品测试

取市售的沃柑样品, 采用 1.3 前处理方法进行检测, 得到样品色谱图, 如图 5, 样品中未检测出抑菌农药组分的残留。

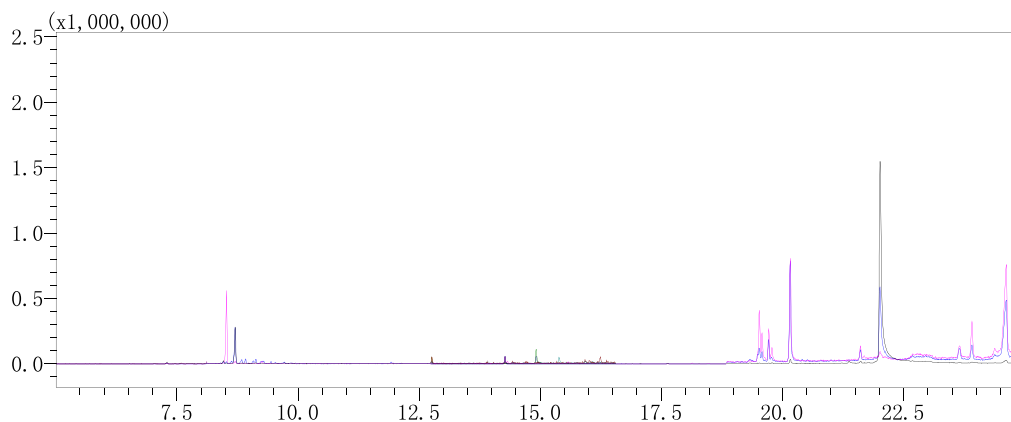


图 5 样品色谱图

## ■ 结论

本方法采用岛津 GCMS-TQ8050 NX 气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪检测柑橘中 7 种抑菌农药的残留量，在 5~200  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数 R 均在 0.9995 以上，检出限在 0.004~0.375  $\mu\text{g/L}$ 。取校准曲线浓度系列的最低浓度标准溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 4.5%，精密度良好。在 1.0  $\mu\text{g/kg}$  的空白样品加标水平下，各组分的基质加标回收率为 81.1~121.1%。该方法简单方便，采用 QuEChERS 前处理方式，结合多反应监测模式 (MRM) 进行检测，能够快速有效的检测柑橘中 7 种抑菌农药的残留量。

岛津应用云

