

# LCMS-8050 测定蔬菜和水果中 23 种农残及其代谢物

## LCMSMS-544

**摘要：** 本文建立了使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用测定蔬菜和水果中 23 种农残及其代谢物的方法。样品经捣碎后，用乙腈提取，分散固相萃取法 (QuEChERS) 净化，LC-MS/MS 法检测。23 种农残化合物在 2 ng/mL 浓度水平下响应良好，2~200 ng/mL 浓度范围内（部分化合物为 2~100 ng/mL）线性关系良好，检出限为 0.003~0.5 ng/mL。加标回收和精密度实验测试表明，方法准确度高，重复性好。该方法快速、有效，可有效应对疾控系统风险监测的需求。

**关键词：** 超高效液相色谱 三重四极杆质谱 疾控 农药残留

蔬菜和水果中农药残留超标问题一直是食品安全隐患的一部分，疾控系统每年都会将农药残留的检测列入监督抽检和风险监测的工作中。在 2020 年国家食品安全风险评估中心制定的《2020 年国家食品污染和有害因素风险监测工作手册》中，给出了蔬菜和水果

中涕灭威砒等 23 种多农残的 LC-MS/MS 检测标准操作程序。

本文参照该 SOP，建立了 LCMS-8050 测定蔬菜和水果中 23 种多农残的方法。该方法快速、准确，可有效应对疾控多农残 LC-MS/MS 风险监测工作。

## ■ 实验部分

### 1.1 化合物信息

表 1 化合物信息

序号	中文名称	英文名称	CAS	分子式	分子量
1	涕灭威亚砒	Aldicarb-sulfoxide	1646-87-3	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	206.26
2	涕灭威砒	Aldicarb-sulfone	1646-88-4	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	222.26
3	灭多威	Methomyl	16752-77-5	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	162.21
4	3- 羟基克百威	3-Hydroxycarbofuran	16655-82-6	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>4</sub>	237.25
5	涕灭威	Aldicarb	116-06-3	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	190.27
6	残杀威	Propoxur	114-26-1	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>	209.24
7	速灭威	Metolcarb	1129-41-5	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	165.19
8	克百威	Carbofuran	1563-66-2	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>	221.25
9	抗蚜威	Pirimicarb	23103-98-2	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	238.29
10	甲萘威	Carbaryl	63-25-2	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	201.22
11	异丙威	Isoproc carb	2631-40-5	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	193.24
12	甲硫威	Methiocarb	2032-65-7	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> S	225.31
13	苯氧威	Fenoxycarb	79127-80-3	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub>	301.34
14	恶霜灵	Oxadixyl	77732-09-3	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	278.3
15	甲拌磷亚砒	Phorate Sulfoxid	2588-05-8	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>	260.31
16	莠去津	Atrazine	102029-43-6	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub>	215.68

17	异恶草酮	Clomazone	81777-89-1	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> ClNO <sub>2</sub>	239.7
18	甲拌磷砷	Phorate Sulfone	2588-06-9	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> O <sub>5</sub> PS <sub>2</sub>	276.31
19	腈菌唑	Myclobutanil	88671-89-0	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>4</sub>	288.78
20	吡唑啉菌酯	Pyraclostrobin	175013-18-0	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	387.82
21	甲拌磷	Phorate	298-02-2	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>3</sub>	260.38
22	恶草酮	Oxadiazon	19666-30-9	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	345.22
23	二甲戊乐灵	Pendimethalin	40487-42-1	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	281.31

### 1.2 仪器

本实验采用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与 LCMS-8050 联用系统, 具体配置为:

系统控制器: CBM-20A

脱气机: DGU-20A<sub>5</sub>

输液泵: LC-30AD×2

自动进样器: SIL-30AC

柱温箱: CTO-20A

质谱检测器: LCMS-8050

色谱工作站: LabSolutions Ver. 5.97

### 1.3 分析条件

液相条件

色谱柱: Shim-pack GIST C18 (50 mm x 2.1  
mmI.D., 2 μm, 岛津(上海)实验器材有  
限公司, PN:227-30001-02)

流速: 0.25 mL/min

柱温: 40°C

进样量: 2 μL

流动相: A 相 - 5 mM 乙酸铵 (含 0.1% 甲酸);  
B 相 - 甲醇;

洗脱方式: 梯度洗脱, B 相初始浓度为 30%, 洗脱  
程序见表 2。

表 2 梯度洗脱程序

Time (min)	Module	Command	Value
0.50	泵	B.Conc	30
2.00	泵	B.Conc	60
4.00	泵	B.Conc	60
5.50	泵	B.Conc	90
7.00	泵	B.Conc	90
7.10	泵	B.Conc	30
10.00	Controller	Stop	

质谱条件

分析仪器: LCMS-8050

DL 温度: 180°C

离子化模式: ESI<sup>+</sup>

加热模块温度: 400°C

离子源接口电压: 4.0 kV

扫描模式: 多反应监测 (MRM)

雾化气: 氮气 3.0 L/min

驻留时间: 10 ms

干燥气: 氮气 15.0 L/min

延迟时间: 3 ms

碰撞气: 氩气

MRM 参数: 见表 3

接口温度: 400°C

表 3 MRM 优化参数

化合物	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias (V)	CE (V)	Q3 Pre Bias (V)
涕灭威亚砷	207.10	89.10*	-10	-16	-10
		132.10	-15	-7	-30
涕灭威砷	240.10	223.00*	-18	-9	-10
		86.00	-18	-21	-15
灭多威	163.10	88.10*	-13	-10	-18
		106.10	-12	-11	-21
3- 羟基克百威	238.00	181.00*	-18	-11	-19
		163.00	-17	-17	-18
涕灭威	208.10	115.90*	-10	-9	-11
		88.90	-10	-16	-16
恶霜灵	279.00	219.00*	-10	-12	-24
		132.00	-13	-33	-14
抗蚜威	239.10	72.10*	-11	-27	-14
		182.20	-16	-17	-21
速灭威	166.00	109.10*	-12	-13	-23
		94.10	-11	-31	-21
残杀威	210.10	111.10*	-15	-13	-22
		93.10	-10	-24	-17
克百威	222.10	123.10*	-11	-22	-22
		165.10	-11	-12	-17
甲萘威	202.10	145.10*	-10	-13	-16
		127.10	-10	-29	-13
甲拌磷亚砷	277.00	199.00*	-10	-10	-23
		143.00	-14	-19	-28
甲拌磷砷	293.00	171.00*	-11	-12	-12
		143.10	-10	-18	-29
异丙威	194.10	95.10*	-10	-19	-20
		137.10	-14	-10	-25
莠去津	216.10	174.00*	-11	-18	-19
		132.00	-15	-22	-14
异恶草酮	240.00	125.10*	-16	-24	-25
		89.10	-17	-48	-18
甲硫威	226.10	169.10*	-11	-11	-17
		121.10	-11	-20	-25
腈菌唑	289.10	70.00*	-14	-22	-14
		125.00	-14	-33	-25

苯氧威	302.10	116.20*	-15	-11	-22
		88.20	-11	-22	-18
恶草酮	345.10	303.05*	-10	-15	-23
		219.90	-12	-21	-11
吡唑醚菌酯	388.00	194.10*	-14	-14	-14
		163.10	-11	-27	-18
甲拌磷	261.00	75.00*	-29	-10	-30
		143.00	-29	-18	-15
二甲戊恶灵	282.00	212.00*	-13	-12	-15
		194.00	-10	-19	-20

注：\* 表示定量离子

#### 1.4 标准品的配制

23 种农残单标购自安谱公司；浓度为 100 mg/L，介质为甲醇。

混合标准中间液：准确移取 100  $\mu$ L 各单标于 10 mL 容量瓶中，用甲醇定容，得到 1000 ng/mL 混合标准中间溶液；

标准曲线配制：以 5 mmol/L 乙酸铵(含 0.1% 甲酸)+乙腈 =1+1 为溶剂，将混合标准中间液逐级稀释至浓度为 2、5、10、20、50、100、200 ng/mL 的标准点，上机分析。

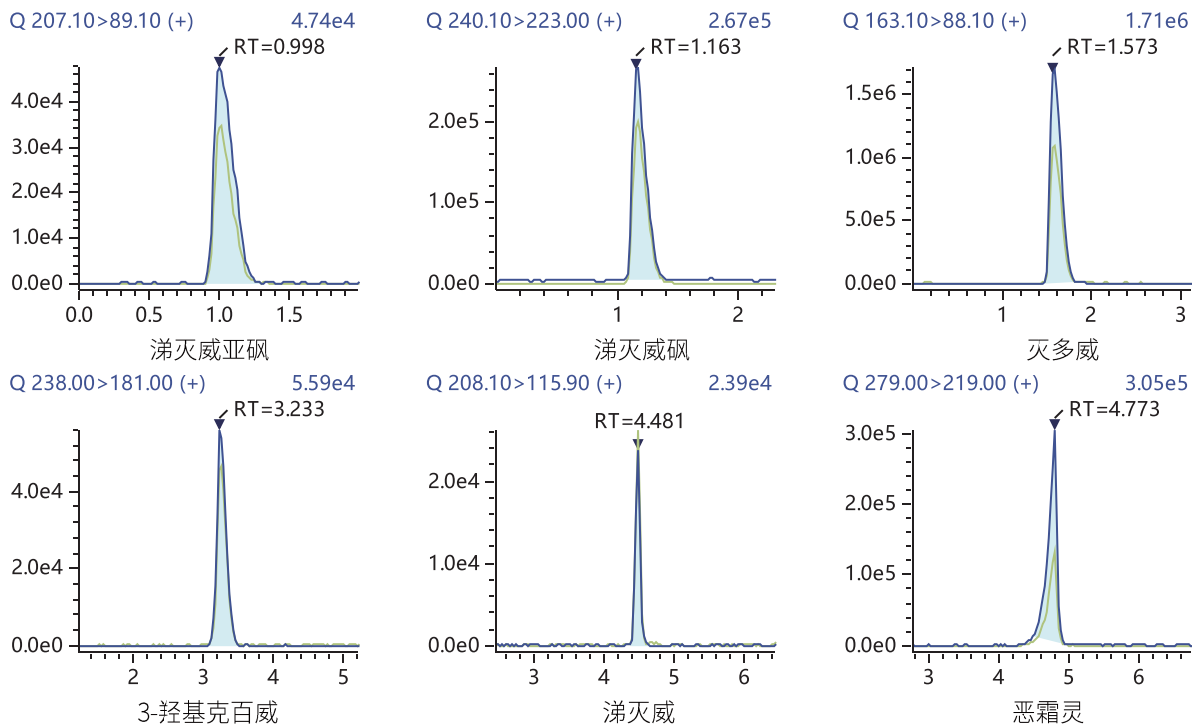
#### 1.5 样品前处理方法

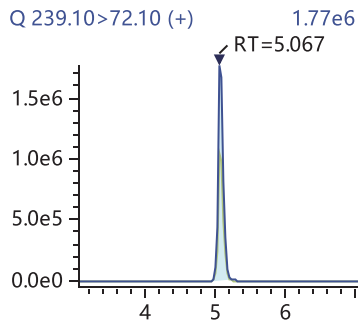
准确称取 10 g 均质样品，加入 10 mL 乙腈，涡旋混匀后超声 20 min。加入 4.0 g 无水硫酸镁和 2.0 g 氯化钠，涡旋后，4000 rpm 离心 5 min，取上清液于离心管中。用 10 mL 乙腈重复提取一次，合并上层有机相。

从合并的有机相中取 2 mL，加入 0.25g 无水硫酸镁和 0.4 g PSA 粉末，涡旋后以 4000 rpm 离心 2 min。取 0.5 mL 上清液加入 0.5 mL 含 0.1% 甲酸的 5 mmol/L 乙酸铵水溶液混匀，过 0.22  $\mu$ m 滤膜后，上机分析。

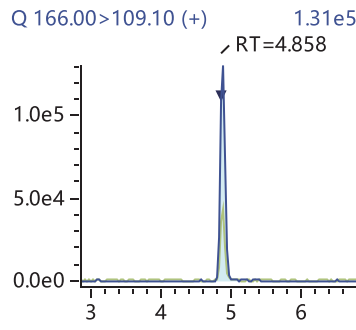
## 结果与讨论

### 2.1 23 种农残及其代谢物色谱图

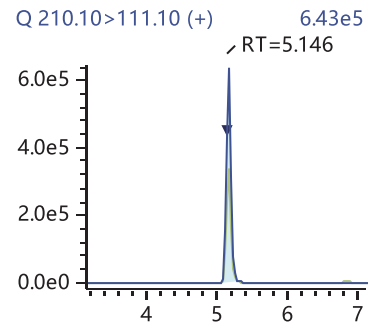




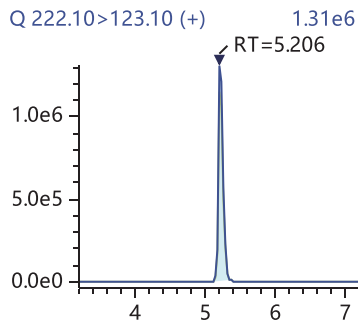
抗蚜威



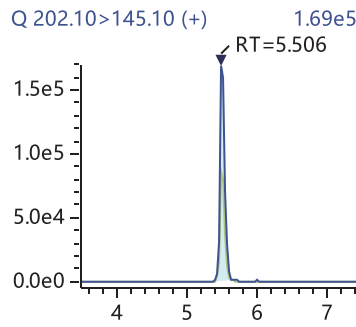
速灭威



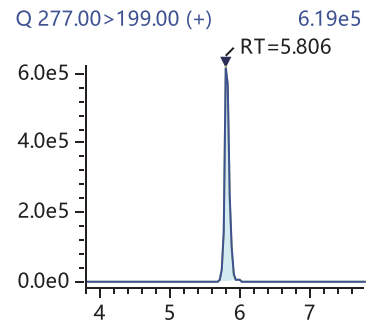
残杀威



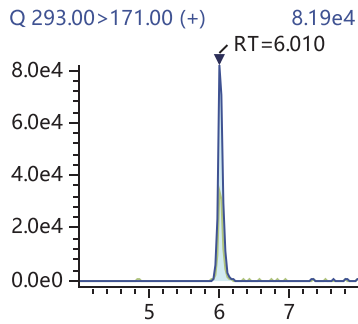
克百威



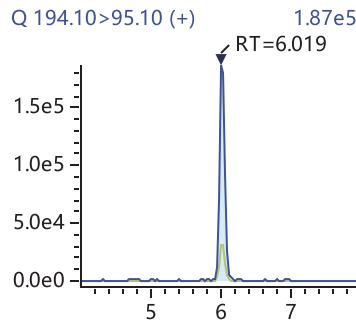
甲萘威



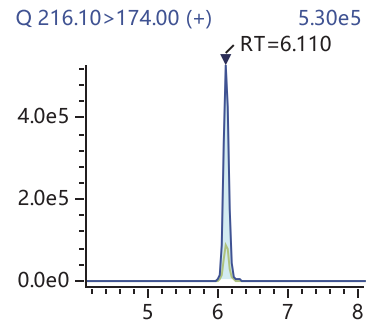
甲拌磷亚砷



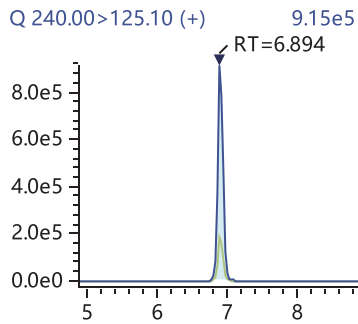
甲拌磷砷



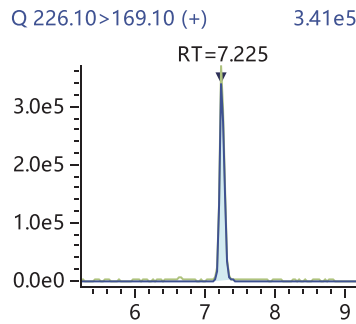
异丙威



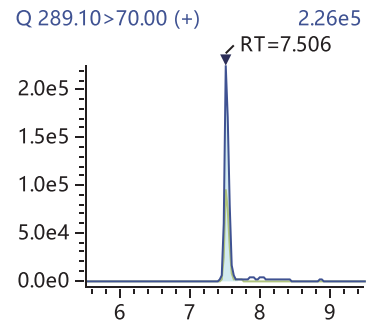
莠去津



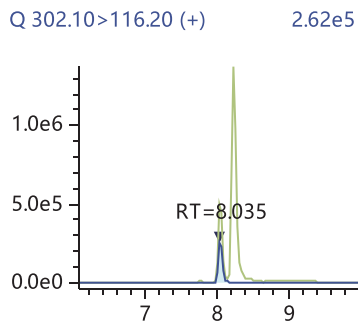
异恶草酮



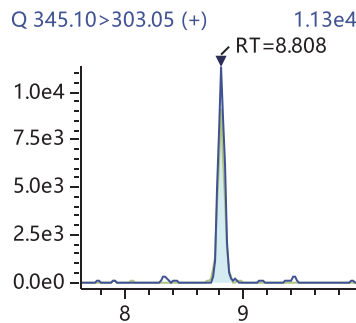
甲硫威



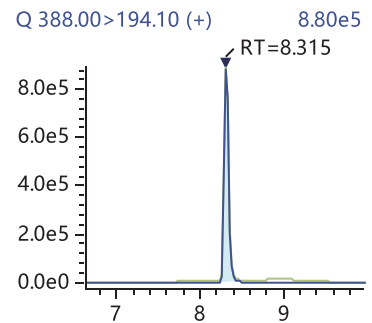
腈菌唑



苯氧威



恶草酮



吡唑醚菌酯

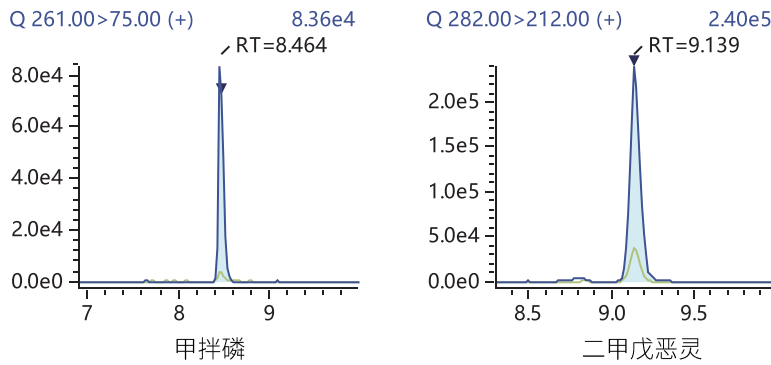


图 1 23 种农残化合物 MRM 色谱图 (10 ng/mL)

## 2.2 线性范围

按照 1.4 项下配制方法, 配制标准曲线。以农残化合物浓度 X 为横坐标, 峰面积为纵坐标, 进行线性回归分析, 23 种农残化合物在 2~200 ng/mL (部分化合物为 2~100 ng/mL) 浓度内线性良好, 相关系数均大于 0.995。以 2 ng/mL 浓度点使用 3 倍信噪比的方式计算检出限, 23 种化合物的检出限为 0.003~0.5 ng/mL。

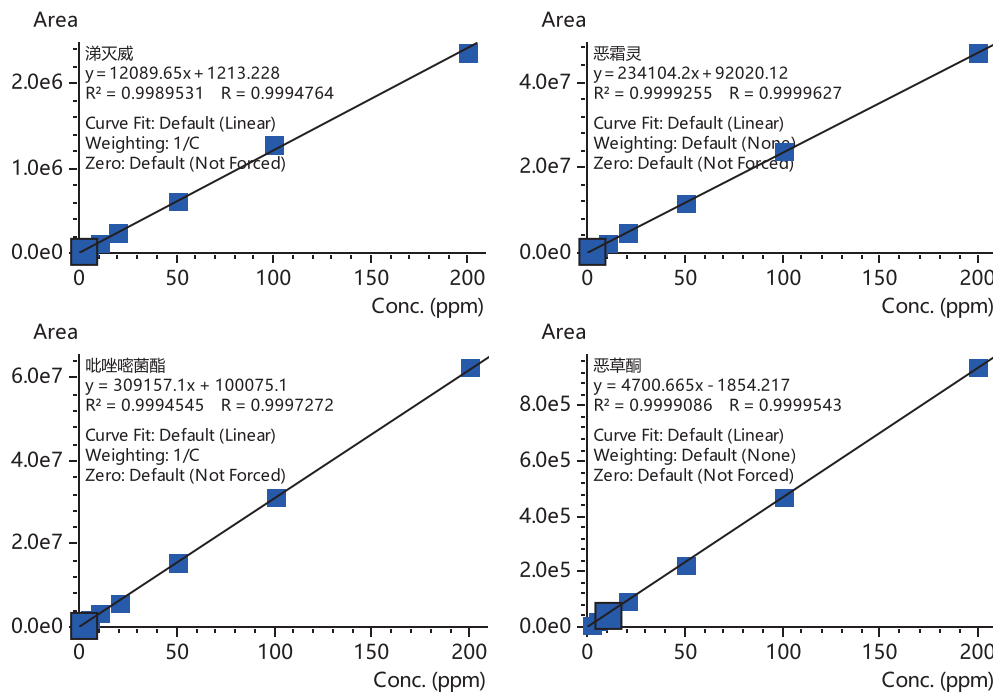


图 2 农残化合物标准曲线 (部分)

表 4 23 种农药残留标准曲线参数 (线性回归)

化合物	线性范围 (ng/mL)	相关系数 r	加权系数	准确度 (%)	检出限 (ng/mL)
涕灭威亚砷	2-200	0.9995	无	91~103	0.2
涕灭威砷	2-200	0.9987	1/C	96~107	0.3
灭多威	2-100	0.9973	1/C2	93~109	0.006
3- 羟基克百威	2-200	0.9993	1/C	94~111	0.2
涕灭威	2-200	0.9994	1/C	97~104	0.5

恶霜灵	2-200	0.9999	1/C	95~107	0.2
抗蚜威	2-100	0.9994	1/C	94~103	0.02
速灭威	2-200	0.9997	1/C	94~107	0.1
残杀威	2-200	0.9997	1/C	95~104	0.02
克百威	2-100	0.9997	1/C	97~103	0.02
甲萘威	2-200	0.9999	无	95~108	0.05
甲拌磷亚砷	2-200	0.9999	无	94~103	0.02
甲拌磷砷	2-200	0.9995	1/C	90~106	0.06
异丙威	2-200	0.9997	1/C	95~104	0.1
莠去津	2-200	0.9953	1/C2	91~110	0.04
异恶草酮	2-200	0.9996	1/C	94~105	0.02
甲硫威	2-200	0.9997	1/C	95~103	0.01
腈菌唑	2-200	0.9997	1/C	93~104	0.05
苯氧威	2-200	0.9995	1/C	95~109	0.004
恶草酮	2-200	0.9999	无	98~111	0.4
吡啶醚菌酯	2-200	0.9997	1/C	93~105	0.003
甲拌磷	2-200	0.9975	1/C2	92~108	0.04
二甲戊恶灵	2-100	0.9975	1/C2	90~110	0.02

### 2.3 重复性

对 10 ng/mL 混合标准溶液连续分析 6 次, 计算重复性。结果见表 5。23 种化合物的峰面积 RSD 为 0.60%~3.17%, 重复性良好。

表 5 23 种化合物重复性结果 (n=6)

化合物	峰面积 RSD, %	化合物	峰面积 RSD, %	化合物	峰面积 RSD, %
涕灭威亚砷	1.74	涕灭威砷	2.26	灭多威	0.83
3- 羟基克百威	2.87	涕灭威	2.54	恶霜灵	2.79
抗蚜威	0.60	速灭威	2.39	残杀威	0.61
克百威	2.08	甲萘威	1.80	甲拌磷亚砷	0.73
甲拌磷砷	2.15	异丙威	1.00	莠去津	0.78
异恶草酮	0.91	甲硫威	0.75	腈菌唑	3.17
苯氧威	2.05	恶草酮	2.20	吡啶醚菌酯	2.84
甲拌磷	1.75	二甲戊恶灵	1.43		

### 2.4 方法准确性和精密度

标准方法中标准曲线最低点为 10 ng/mL, 相当于在样品中的浓度为 0.08 mg/kg。在样品中分别加入低、中、高 (浓度分别为 0.1、0.2、0.4 mg/kg) 3 个水平的加标量, 每个水平重复 3 次, 进行加标回收率和精密度试验。表 6 为实验结果, 其中, 23 种农残化合物在 3 个浓度水平下, 平均回收率为 80.0%~109%, RSD 为 0.90%~8.79%。

表 6 23 种农残化合物加标回收和精密度结果 (n=3)

化合物	样品浓度 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	添加浓度 ( $\text{mg}/\text{kg}$ )	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSD%
涕灭威亚砷	N.D.	0.1	93.9	2.54
		0.2	93.0	1.44
		0.4	92.2	2.94
涕灭威砷	N.D.	0.1	80.0	5.70
		0.2	93.9	8.10
		0.4	92.2	7.46
灭多威	N.D.	0.1	102	3.70
		0.2	107	1.11
		0.4	106	1.40
3-羟基克百威	N.D.	0.1	83.0	3.80
		0.2	93.4	3.30
		0.4	92.9	1.81
涕灭威	N.D.	0.1	82.3	3.73
		0.2	91.4	4.57
		0.4	92.6	4.87
恶霜灵	N.D.	0.1	85.3	4.54
		0.2	89.3	2.29
		0.4	93.6	1.60
抗蚜威	N.D.	0.1	92.8	0.90
		0.2	93.1	1.55
		0.4	91.4	1.79
速灭威	N.D.	0.1	102	2.98
		0.2	108	1.89
		0.4	109	3.59
残杀威	N.D.	0.1	96.7	0.97
		0.2	101	1.23
		0.4	102	2.19
克百威	N.D.	0.1	92.8	1.29
		0.2	96.7	1.80
		0.4	95.4	2.90
甲萘威	N.D.	0.1	105	2.81
		0.2	106	2.74
		0.4	109	3.27
甲拌磷亚砷	N.D.	0.1	95.1	3.72
		0.2	100	4.86
		0.4	98.8	3.43

		0.1	100	3.62
甲拌磷砒	N.D.	0.2	105	2.76
		0.4	108	2.16
		0.1	103	1.56
异丙威	N.D.	0.2	102	2.84
		0.4	107	3.74
		0.1	93.1	1.70
莠去津	N.D.	0.2	97.7	2.85
		0.4	96.3	4.67
		0.1	98.0	3.65
异恶草酮	N.D.	0.2	99.4	2.23
		0.4	98.4	1.95
		0.1	102	2.78
甲硫威	N.D.	0.2	103	1.57
		0.4	102	1.63
		0.1	96.8	2.42
腈菌唑	N.D.	0.2	97.6	1.17
		0.4	100	2.38
		0.1	86.7	5.35
苯氧威	N.D.	0.2	101	1.20
		0.4	101	2.17
		0.1	83.5	4.36
恶草酮	N.D.	0.2	94.6	2.17
		0.4	95.5	3.07
		0.1	82.4	3.22
吡唑醚菌酯	N.D.	0.2	90.5	4.71
		0.4	86.8	4.06
		0.1	106	5.52
甲拌磷	N.D.	0.2	103	7.59
		0.4	100	6.89
		0.1	100	8.79
二甲戊恶灵	N.D.	0.2	100	3.69
		0.4	102	2.95

注：N.D. 表示未检出。

## ■ 结论

本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用测定蔬菜和水果中 23 种农残及其代谢物含量的方法。该方法在 10 min 内完成 23 种农残化合物的检测。23 种农残化合物采用外标法定量, 线性范围 2-200 ng/mL (部分化合物为 2~100 ng/mL), 相关系数  $> 0.9975$ , 检出限为 0.003~0.5 ng/mL。样品采用乙腈提取, 分散固相萃取法 (QuEChERS) 净化, 加标结果显示, 23 种农残化合物在 0.1、0.2 和 0.4 mg/kg 3 个浓度水平下, 平均回收率为 80.0%~109%, RSD 为 0.90%~8.79%。本文所建立的方法快速、有效, 可有效应对疾控系统日常的风险监测工作。

岛津应用云

