

使用 APCI-LCMS-8060 分析食品中的
克菌丹、灭菌丹及其代谢产物

D. Toinon

技术特点

- ◆ 快速测定食品中的克菌丹、灭菌丹及其代谢产物
- ◆ 即使在复杂的基质中也能获得较高的灵敏度、良好的重复性和出色的稳定性



■ 前言

克菌丹、灭菌丹及其代谢产物被广泛用作农业杀菌剂，但鉴于以上物质的毒性，需要对食品中其含量进行检测。灭菌丹是在葡萄、小麦、蕃茄等作物中最为广泛使用的农药之一。根据 2007/5/EC 指令，克菌丹被收录到 91/414/EEC 指令附录 I 的活性物质中¹⁾。上述组分以往主要通过 GC/MS 进行分析，但由于其受热易分解，稳定性可能会导致下降²⁾。

本文介绍了使用岛津 LCMS-8060，采用 APCI 离子源进行快速、高灵敏度分析的方法。参照 EN 15662:2018 标准，样品经前处理后采用本方法进行分析，定量限低于 (EC) No 396/2005 或 FAO/WHO 联合会议³⁾ 中的规定值。另外，在抹茶等复杂基质中，也能获得良好的重复性和出色的稳定性。

■ 分析方法

分析条件

克菌丹和邻苯二甲酰亚胺 (PI) 购买于和光纯药株式会社，灭菌丹购买于 Riedel-de Haën 公司，四氢邻苯二甲酰亚胺 (THPI) 购买于东京化成工业株式会社。

本文介绍了食品中克菌丹、灭菌丹及其代谢产物四氢邻苯二甲酰亚胺 (THPI) 和邻苯二甲酰亚胺 (PI) 的检测方法。采用岛津三重四极杆液质联用仪 LCMS-8060，前端液相为 Nexera X2 超高效液相系统，APCI 离子源，采用流动注射分析 (FIA) 对各组分进行 MRM 优化。通过对离子源参数优化，改善了离子化和去溶剂化效果，提高检测灵敏度。

在本方法中，使用 0.1% 醋酸水溶液处理样品。加酸的目的是使各组分更稳定以及改善峰形。HPLC 及 MS 的分析条件如表 1 所示。

1) <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex:32007L0005>

2) http://www.eurl-pesticides.eu/library/docs/srm/EurlSrm_Observation_Captan_Folpet_LC-V1.pdf

3) https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44064/9789241665230_eng.pdf?sequence=1&isAllowed=y

表 1 分析条件

[HPLC 条件] (Nexera UHPLC 系统)	
色谱柱	: Shim-pack Scepter™ C18 (30 mm × 2.0 mm I.D., 1.9 μm)
柱温箱	: 40°C
溶剂 A	: 10 mM 醋酸铵水溶液
溶剂 B	: 甲醇
流速	: 0.2 mL/min
进样量	: 10 μL
分析时间	: 10 min
[MS 条件] (LCMS-8060)	
离子源	: APCI
模式	: MRM
雾化气流速	: 3.0 L/min
干燥气流速	: 3.0 L/min
DL 温度	: 150°C
加热模块温度	: 300°C
离子源温度	: 400°C

标准溶液的制备

使用含 0.1% 醋酸的乙腈溶液溶解克菌丹、灭菌丹、THPI、PI 标准品，制成浓度为 1 mg/mL 的溶液。通过稀释获得浓度为 1 μg/mL 和 10 ng/mL 的中间溶液，进一步稀释获得浓度分别为 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 25, 50, 100, 500, 1000 ng/mL 的标准溶液。使用 0.1% 醋酸水溶液将上述溶液稀释 5 倍，然后进样分析。

样本的前处理

对大米、苹果、橙子、抹茶 4 种样品进行了分析。参照 EN 15662: 2018 对上述样品进行了前处理，首先使用 QuEChERS Q-Sep® EN *1 对样品进行提取，然后采用 dSPE PSA/C18 *1 对样品进行净化。图 1 为样品的前处理流程。

* 1 Restek 产品



图 1 样品前处理流程

结果和讨论

标准曲线

各组分标准曲线如图 2 所示。相关系数均大于 0.99，校准点准确度在 90% ~ 110% 之间。各组分标准曲线（无基质）定量下限（LOQ）均为 0.1 ng/mL。

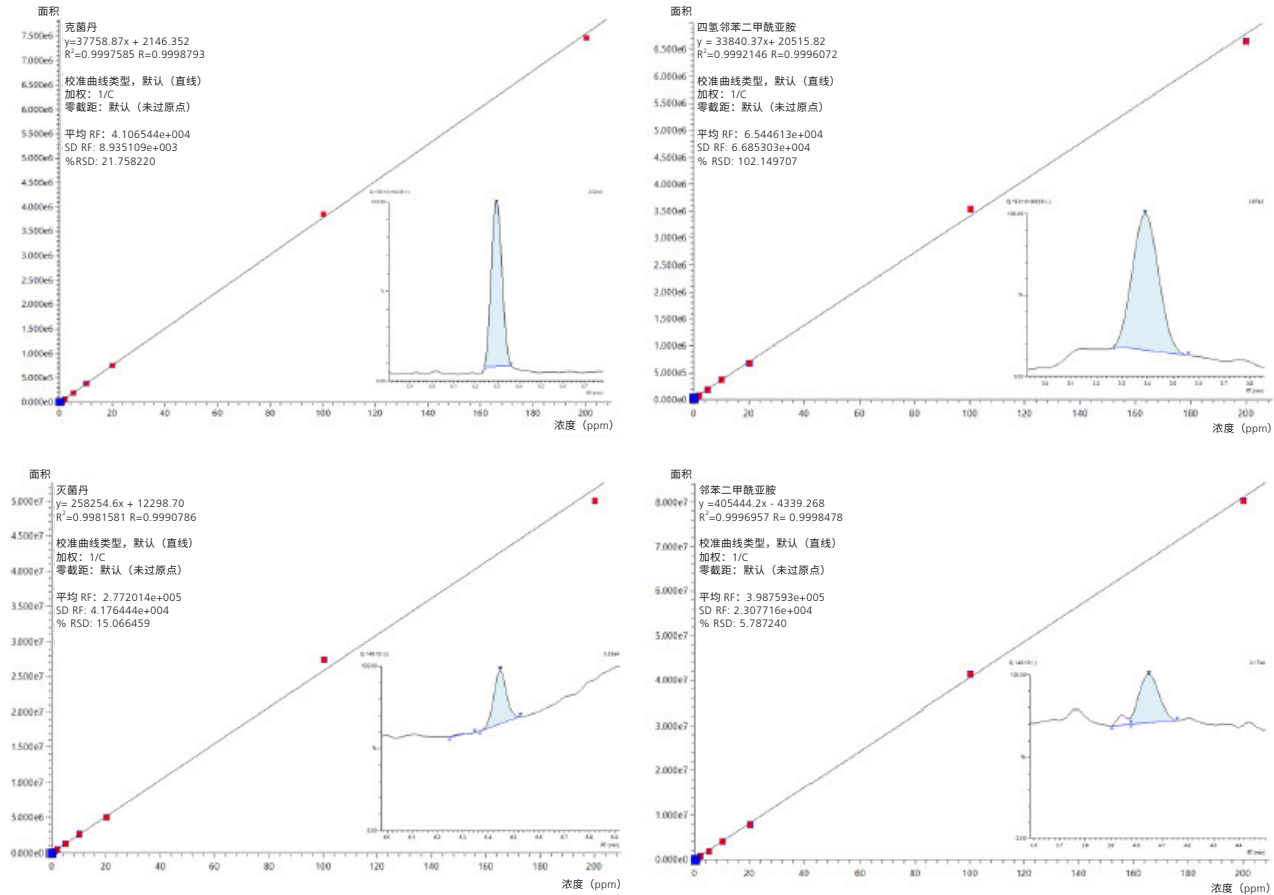


图 2 标准曲线及 MRM 色谱图 (0.1ng/mL)

表 2 不同食品基质中的定量限

定量限 (ppb)				
基质	克菌丹	四氢邻苯二甲酰亚胺	灭菌丹	邻苯二甲酰亚胺
溶剂 (ng/mL)	0.1	0.1	0.1	0.1
茶	10	20	20	30
米	4	10	10	10
橙	1	5	5	10
苹果	1	5	5	5

残留和基质干扰

为了考察残留，在标准曲线最高浓度溶液样本后，进样溶剂空白，未发现残留。然后，进样空白基质提取液以检查基质的干扰。在本分析条件下，基质不干扰目标组分的测定。

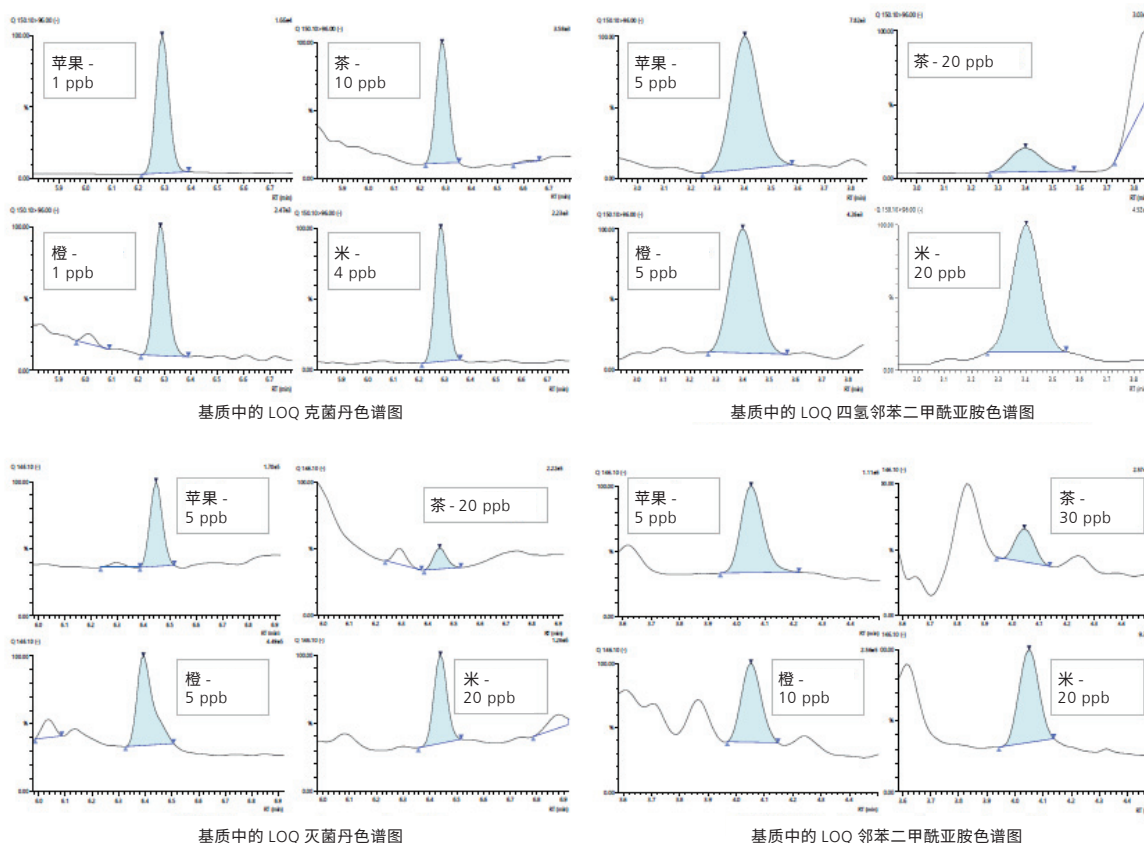


图 3 不同食品中四种组分在定量下限的 MRM 色谱图

定量限

每种样本提取后添加不同浓度的标准溶液，以确认样品中的定量限 (LOQ)。结果如表 2 所示。因基质或化合物的不同，LOQ 在 1 ~ 30 ppb 之间。LOQ 处 MRM 色谱图如图 3 所示。

重复性

以定量限浓度基质溶液进行重复性评估。各样品前处理后进行分析 (n=3)。在各种基质中，峰面积重复性 (% RSD) 分别为克菌丹 7 ~ 11%、THPI 2 ~ 11%、灭茵丹 2 ~ 7%、PI 1 ~ 8%。

结论

本文介绍了使用岛津 LCMS-8060 测定食品中克菌丹、灭茵丹及其代谢产物的方法。该方法分析时间为 10 分钟。即使在有基质存在的情况下，该方法的灵敏度也可以满足标准定量限的要求。本方法稳定性良好，即使在抹茶等复杂基质中，也能够得到良好的重复性 (RSD 小于 11%)。

目前，克菌丹和灭茵丹主要通过 GC/MS 进行分析，但容易受热分解，生成 THPI 和 PI。受热易分解主要取决于 GC/MS 系统的硬件结构 (特别是衬管及柱头)，难以控制²⁾。从本次的结果判断，LC/MS 法可以替代 GC/MS 法，应用于食品中克菌丹、灭茵丹及其代谢产物的测定。

LCMS、Nexera 及 Shim-pack Scepter 是岛津制作所株式会社在日本和其他国家的商标。
Q-sep 是 Restek Corporation 在美国和其他国家的商标或注册商标。

岛津应用云



岛津企业管理 (中国) 有限公司
岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439
400-650-0439

免责声明:

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;
* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。
如有变动, 恕不另行通知。

第一版发行日: 2020 年 11 月