

Technical Report

LCMS-8060 和 GCMS-TQ8050

大麻中农药和真菌毒素的分析

Jeff Dahl, Riki Kitano, 和 Vikki Johnson



摘要: 大麻中农药和真菌毒素高灵敏度检测方法的开发。

背景: 多个州的药用和娱乐用大麻的使用正在急剧增加。依据各州规定,需要对进入市场的大麻进行检测,包括农药和真菌毒素检测。按照严格的农药检测要求,使用高灵敏度的 LCMS 和 GCMS 进行分析。大麻分析不仅要经济、准确,还要高效和抗干扰能力强。

方法: 使用 ChemService Inc. 的标准品混合物,在 -20°C 的条件下避光储存。干大麻花由大麻许可检测实验室提供,所有工作均按照州法律进行。将均质后的干燥大麻花 (0.5g),加入一定体积乙腈进行涡旋和超声处理,LCMS 分析加入 5mL 乙腈,GCMS 分析加入 10mL 乙腈。处理完成后离心去除固体物质,取上清液过滤后用 LCMS 上机分析,或者取 3mL 等分试样用 SupelQue Verde dSPE (Supelco) 处理后上 GCMS 分析。

高速、高灵敏度的三重四极杆质谱仪 LCMS-8060 的 MRM 模式进行 LCMS 检测。使用标准品建立各分析物的 MRM 参数和确定保留时间。使用 GCMS-TQ8050 三重四极杆质谱仪的 MRM 模式,以上述类似的方式进行 GCMS 分析。各方法的分析条件如下表所示。

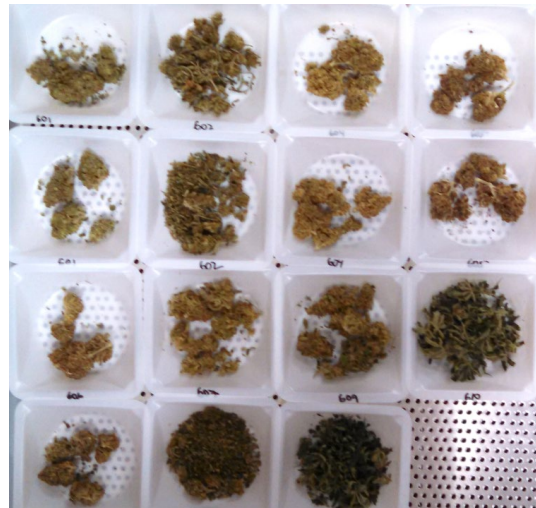


图1 典型的干花样品

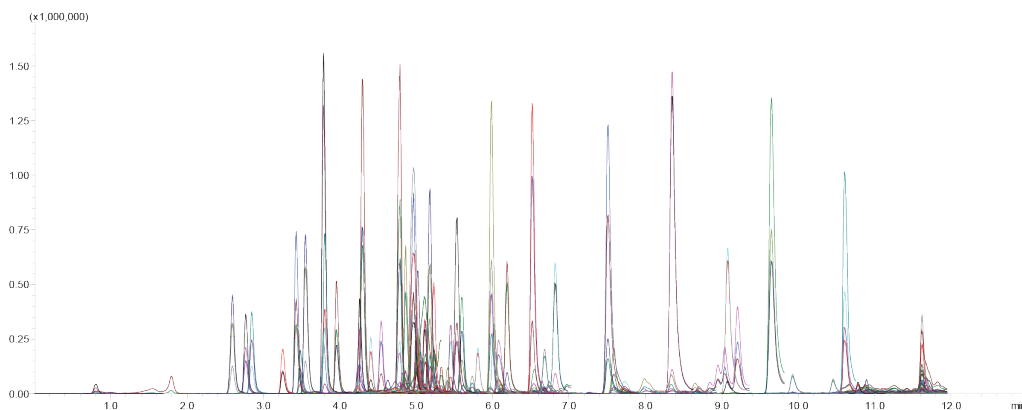


图2 在 150 ng/g (干花基) 基质加标条件下,农药和真菌毒素的代表性 LCMS 色谱图

| | |
|--------|--|
| 柱 | Restek Raptor ARC-18 (2 x 150 mm) |
| 泵 A | 含有0.1%甲酸的5mM甲酸铵水溶液 |
| 泵 B | 甲醇 |
| 时间程序 | 10% B (0 min); 75% B (4 min); 87% B (9.5 min); 100% B (10 min); 100% B (12 min); 10% B (12.01-15 min) |
| 流速 | 0.5 mL/min |
| 进样量 | 1 μ L |
| 柱温箱温度 | 40 $^{\circ}$ C |
| 离子化模式 | ESI (正/负) |
| 接口电压 | +0.5kV/-0.5kV |
| 雾化气 | 3 L/min |
| 干燥气 | 15 L/min |
| 加热气 | 15 L/min |
| 接口温度 | 100 $^{\circ}$ C |
| DL温度 | 100 $^{\circ}$ C |
| 加热模块温度 | 100 $^{\circ}$ C |

表 1 LCMS 条件

| | |
|-------|---|
| 进样口 | 250 $^{\circ}$ C; 不分流衬管带有石英棉; 不分流进样, 进样时间1分钟 |
| 色谱柱 | SH-Rxi-5Sil-MS 15 m x 0.25 mm, 0.25 μ m, 带 5 m 保护柱; 载气: 氦气; |
| 柱温箱程序 | 恒定线速度: 40.6 cm/sec 100 $^{\circ}$ C, 保持 0.5 min; 40 $^{\circ}$ C/min 升温到 200 $^{\circ}$ C; 15 $^{\circ}$ C/min 升温到275 $^{\circ}$ C; 40 $^{\circ}$ C/min 升温到 330 $^{\circ}$ C, 保持2 min |
| 离子源温度 | 230 $^{\circ}$ C |

表 2 GCMS 条件

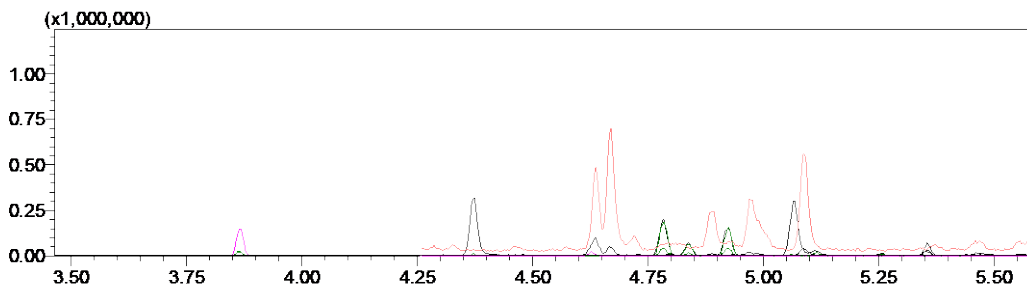


图 3 在 200 ng/g 基质加标 (干花基质) 条件下农药的代表性 GCMS 色谱图

| | LOQ | 方法 | | LOQ | 方法 | | LOQ | 方法 |
|--------|----------|------|---------|----------|------|--------|----------|------|
| | (ng/g 花) | | | (ng/g 花) | | | (ng/g 花) | |
| 阿维菌素 | 30 | LCMS | 呋虫胺 | 2 | LCMS | 草氨酰 | 2 | LCMS |
| 乙酰甲胺磷 | 20 | LCMS | 十二环吗啉 | 4 | LCMS | 多效唑 | 2 | LCMS |
| 灭螨醌 | 60 | LCMS | 硫丹硫酸盐 | 4 | LCMS | 五氯硝基苯 | <20 | GCMS |
| 啶虫脒 | <2 | LCMS | 丙线磷 | 2 | LCMS | 氯菊酯 | 10 | LCMS |
| 涕灭威 | <2 | LCMS | 醚菊酯 | 4 | LCMS | 苯醚菊酯 | 10 | LCMS |
| 丙烯菊酯 | 50 | LCMS | 乙螨唑 | <2 | LCMS | 亚胺硫磷 | 10 | LCMS |
| 啉菌酯 | 4 | LCMS | 环酰菌胺 | 20 | LCMS | 胡椒基丁醚 | 5 | LCMS |
| 联苯肼酯 | 2 | LCMS | 苯氧威 | 2 | LCMS | 抗蚜威 | 2 | LCMS |
| 联苯菊酯 | 4 | LCMS | 唑螨酯 | 10 | LCMS | 丙炔菊酯 | 10 | LCMS |
| 啶酰菌胺 | 4 | LCMS | 丰索磷 | 5 | LCMS | 丙环唑 | 60 | LCMS |
| 噻嗪酮 | <2 | LCMS | 倍硫磷 | 100 | LCMS | 残杀威 | 2 | LCMS |
| 克菌丹 | <500 | GCMS | 氰戊菊酯 | 100 | LCMS | 啉菌胺酯 | 10 | LCMS |
| 西维因 | 10 | LCMS | 氟虫清 | 2 | LCMS | 除虫菊酯 | 100 | LCMS |
| 克百威 | <2 | LCMS | 氟啶虫酰胺 | 25 | LCMS | 哒螨灵 | 2 | LCMS |
| 氯虫苯甲酰胺 | 2 | LCMS | 咯菌腈 | 2 | LCMS | 苜蓿菊酯 | 35 | LCMS |
| 氯丹 | 20 | GCMS | 氟吡菌酰胺 | 2 | LCMS | 乙基多杀菌素 | 2 | LCMS |
| 溴虫腈 | 20 | GCMS | 噻螨酮 | 15 | LCMS | 多杀菌素 | <2 | LCMS |
| 毒死蜱 | 10 | LCMS | 抑霉唑 | 10 | LCMS | 螺螨酯 | 10 | LCMS |
| 四螨嗪 | 4 | LCMS | 吡虫啉 | 4 | LCMS | 螺甲螨酯 | 20 | LCMS |
| 噻虫胺 | 4 | LCMS | 醚菌酯 | 4 | LCMS | 螺虫乙酯 | 2 | LCMS |
| 蝇毒磷 | 4 | LCMS | 马拉硫磷 | 2 | LCMS | 螺环菌胺 | 2 | LCMS |
| 溴氰虫酰胺 | 2 | LCMS | 甲霜灵 | 2 | LCMS | 戊唑醇 | 2 | LCMS |
| 氟氯氟菊酯 | 500 | LCMS | 甲硫威 | 4 | LCMS | 虫酰肼 | 5 | LCMS |
| 氟氰菊酯 | 60 | LCMS | 灭多威 | <2 | LCMS | 氟苯脲 | 15 | LCMS |
| 啉菌环胺 | 10 | LCMS | 烯虫酯 | 50 | LCMS | 杀虫威 | 4 | LCMS |
| 丁酰肼 | 15 | LCMS | 甲基对硫磷 | 20 | GCMS | 胺菊酯 | 4 | LCMS |
| 溴氰菊酯 | 30 | LCMS | 速灭磷 | 4 | LCMS | 噻虫啉 | <2 | LCMS |
| 二嗪磷 | <2 | LCMS | MGK-264 | 500 | LCMS | 噻虫嗪 | <2 | LCMS |
| 敌敌畏 | 15 | LCMS | 腈菌唑 | 10 | LCMS | 甲基硫菌灵 | 5 | LCMS |
| 乐果 | <2 | LCMS | 二溴磷 | 2 | LCMS | 肟菌酯 | <2 | LCMS |
| 烯啶吡啶 | 5 | LCMS | 氟酰胺 | 15 | LCMS | | | |

表 3 各分析物的定量限

| | LOQ | 方法 |
|----------|----------|------|
| | (ng/g 花) | |
| 黄曲霉毒素 B1 | 2 | LCMS |
| 黄曲霉毒素 B2 | 2 | LCMS |
| 黄曲霉毒素 G1 | 2 | LCMS |
| 黄曲霉毒素 G2 | 2 | LCMS |
| 赭曲霉毒素 A | 8 | LCMS |

表 4 各真菌毒素的定量限

结果和讨论: 通过在先前测试的农药为阴性的混合基质空白提取物中加入标准品来制备标准曲线。标准曲线范围为1 ng/g至超过2500 ng/g (干花基), 并在上述范围内呈线性。标准曲线使用 1/A 加权因子。使用保留时间和参比离子比率匹配识别峰, 且 LOQ 水平所需的S:N为10:1。

与先前方法相比, 本方法条件表现出显著的性能改善。全新的方法采用更长的LC 色谱柱以及优化洗脱梯度, 实现分析物与基质干扰物的分离, 还减少了信号抑制。同时LCMS 方法采用新的更低温度的接口条件和喷雾电压, 显著提高了多种挑战性分析物的信号强度。

最后, 'Verde' dSPE 能够除去大麻花样品中的大部分大麻素, 在改善 GCMS 方法的检测结果的同时, 有效减少 GCMS的污染。

结论: 这是一种新开发的检测大麻中农药和真菌毒素的高灵敏度、快速且抗干扰能力强的方法。

本文由美国岛津科学仪器有限公司提供。



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: 2019年4月