

GCMS-NCI 检测乳制品中的拟除虫菊酯类农药残留

GCMS-175

摘要：本文建立了乳制品中拟除虫菊酯类农药的测定方法。牛奶经乙腈提取，C18 和氟罗里硅土固相萃取小柱净化后进样，外标法定量。农药在标准曲线浓度范围内各组分线性关系良好，相关系数 R 大于 0.999；峰面积重复性良好，RSD 在 3.53~5.67% 之间，检测限在 0.005~0.177 ng/mL 之间。该方法可用于乳制品中菊酯类农药的高灵敏度检测。

关键词：气相色谱质谱联用仪 负化学电离源 乳制品 拟除虫菊酯 农药残留

农药残留污染一直影响着人们的生活质量和食品贸易的顺利进行。随着人们对食品安全意识的不断增强，农药残留问题也得到了更大的关注。拟除虫菊酯类农药具有广谱、高效、品种多和残毒期短等许多特点，在多种农作物上广泛使用，使其对大气、土壤和水体等造成污染。

负化学电离源 (NCI) 对具有强电负性的物质有高选

择性和高灵敏度，另一方面，农产品中含有的脂肪、色素等杂质在使用 NCI 电离时无响应，从而避免了杂质的干扰，降低本底。本文使用气相色谱质谱负化学电离源，建立了乳制品中拟除虫菊酯农药的方法，该方法具有操作简单，灵敏度高，检出限低的优点，完全满足乳制品中农药残留的高灵敏度检测要求。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱 - 质谱联用仪
(配置 NCI 负化学电离源)

离子源温度：200°C

采集方式：SIM

接口温度：280°C

1.2 分析条件

色谱柱：Rtx-5sil MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm

柱温程序：50°C (0 min) _20°C /min_

200°C (1 min) _5°C /min_ 280°C (10 min)

高压进样：250 kPa (1 min)

载气控制方式：恒线速度

进样方式：不分流

载气：氦气

柱流量：1.0 mL/min

进样口温度：250°C

离子化方式：NCI

1.3 样品前处理

准确称取液体乳 2 g, 加 0.5 g 氯化钠、10 mL 乙腈, 于 10000 r/min 匀浆提取 60 s, 再 4000 r/min 离心 5 min, 移取 5.0 mL 乙腈, 40°C 氮吹至 1 mL, 上样至预先用 3 mL 乙腈和 3 mL 水活化的 C18 固相萃取小柱 (500 mg, 3 mL), 4 mL 乙腈洗脱, 40°C 氮吹至近干, 用 0.5 mL 正己烷溶解。将该溶液倾入预先用 3 mL 正己烷 / 乙酸乙酯 =9:2(v/v) 和 3 mL 正己烷活化过的氟罗里硅土固相萃取小柱 (500 mg, 3 mL), 用 5 mL 正己烷 / 乙酸乙酯 =9:2(v/v) 洗脱, 40°C 氮吹至近干, 用 0.5 mL 正己烷溶解, 待测。

结果讨论

2.1 标准谱图

取 1 μL 标准样品进样分析, 拟除虫菊酯农药混标溶液总离子流图如图 1 所示, 各组分的详细信息见表 1。

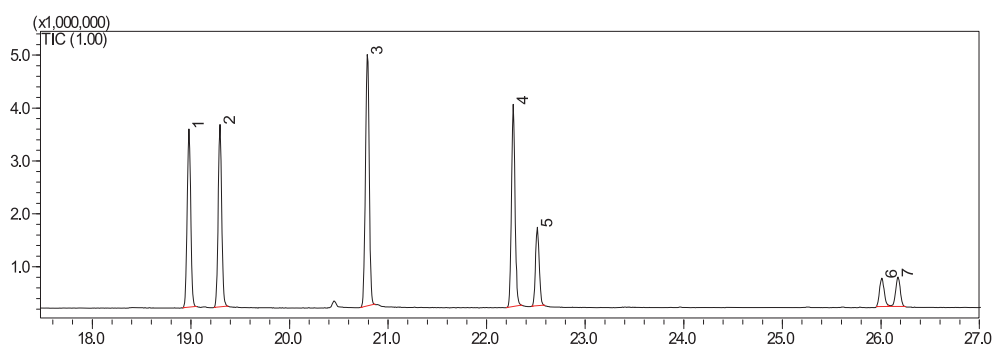


图1 0.4 µg/mL标准溶液色谱图(氯菊酯4 µg/mL)

表1 组分保留时间、中英文名称、CAS号及定性定量离子

No.	名称	英文名称	CAS号	保留时间(min)	定量离子	定性离子
1	联苯菊酯	Bifenthrin	82657-04-3	18.990	205.10	386.30, 241.10
2	甲氰菊酯	Fenpropathrin	39515-41-8	19.290	141.20	142.20, 322.20
3	三氟氯氰菊酯	Cyhalothrin	68085-85-8	20.790	241.10	205.10, 243.10
4	氯菊酯1	Permethrin I	52645-53-1	22.270	207.00	209.00, 171.10
5	氯菊酯2	Permethrin II	52645-53-1	22.515	207.00	209.00, 171.10
6	氟胺氰菊酯1	Tau-fluralinate I	102851-06-9	26.010	294.10	296.10, 258.10
7	氟胺氰菊酯2	Tau-fluralinate II	102851-06-9	26.175	294.10	296.10, 258.10

2.2 标准曲线与检测限

用正己烷配制农药混标，浓度分别为 0.1、0.5、1.0、5.0、10.0 和 20.0 ng/mL（氯菊酯浓度分别为 1.0、5.0、10.0、50.0、100.0 和 200.0 ng/mL），制作标准曲线（见图 2），氯菊酯和氟胺氰菊酯采用组校准的方式制作标准曲线。具体标准曲线信息见表 2。5 种化合物在检测浓度范围内线性关系良好。线性方程、相关系数及由软件计算得检出限 (S/N=3) 和定量限 (S/N=10) 结果见表 2。

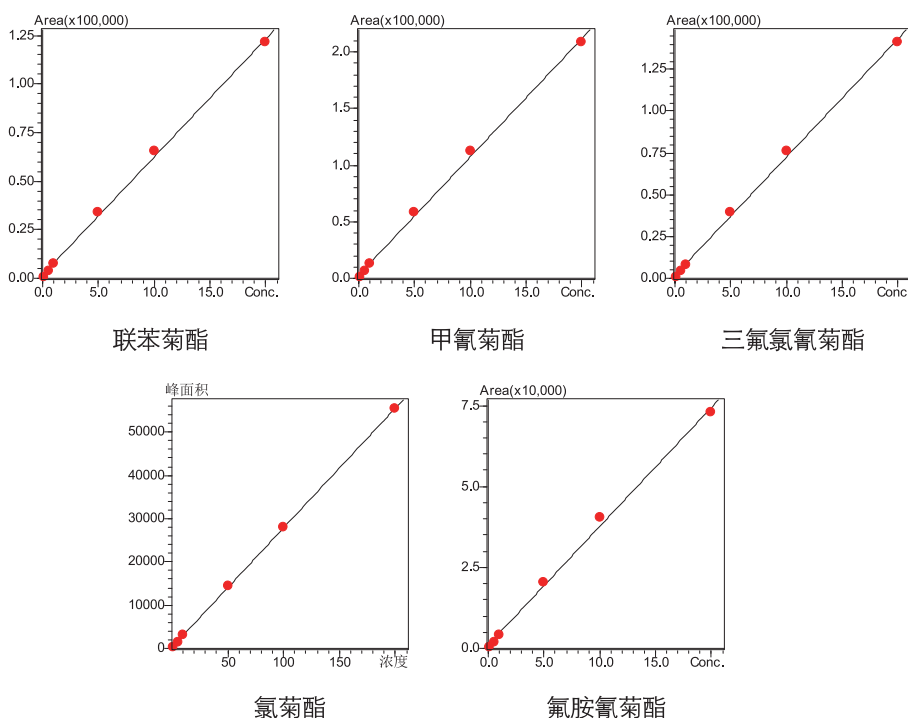


图2 拟除虫菊酯标准曲线

表2 拟除虫菊酯标准曲线及检测限参数

No.	名称	校准曲线	相关系数r	检测限(ng/mL)	定量限(ng/mL)
1	联苯菊酯	$Y=(2770.6)X+(622.1)$	0.9995	0.014	0.047
2	甲氰菊酯	$Y=(5824.4)X+(2436.5)$	0.9995	0.005	0.018
3	三氟氯氰菊酯	$Y=(4297.5)X+(148.8)$	0.9996	0.009	0.030
4	氯菊酯	$Y=(276.6)X+(21.7)$	0.9999	0.177	0.585
5	氟胺氰菊酯	$Y=(2822.4)X+(420.1)$	0.9995	0.100	0.330

2.3 精密度实验

5.0 ng/mL 标准溶液连续进样 6 针, 5 种化合物的峰面积的相对标准偏差在 3.53~5.67% 之间, 仪器精密度良好, 结果如表 3 所示。

表3 拟除虫菊酯农药的峰面积重现性

No.	联苯菊酯	甲氰菊酯	三氟氯氰菊酯	氯菊酯	氟胺氰菊酯
1	12,877	28,792	21,046	12,681	14,245
2	12,709	28,609	20,589	12,350	14,321
3	12,065	27,653	19,814	12,016	13,920
4	11,577	26,490	19,433	11,610	13,349
5	11,500	27,017	19,452	11,644	13,135
6	11,219	26,744	19,354	11,462	13,442
AVE	11,991	27,551	19,948	11,961	13,735
RSD%	5.67	3.53	3.54	4.00	3.61

2.4 回收率考察和实际样品检测

在空白牛奶中加入适量菊酯农药标准溶液, 计算其回收率, 结果见表 4。图 3 为空白牛奶以及加标浓度 1 样品的色谱对比图 (黑色线和红色线分别为空白牛奶以及加标牛奶的谱图)。

表4 拟除虫菊酯农药加标回收率

No.	化合物名称	加标浓度1	回收率1	加标浓度2	回收率2	加标浓度3	回收率3
		(ng/mL)	(%)	2	(%)	(ng/mL)	(%)
1	联苯菊酯	0.5	99.6	1.5	89.3	3.0	86.7
2	甲氰菊酯	1.5	77.7	3.5	91.4	10	71.4
3	三氟氯氰菊酯	1.5	78.3	3.5	78.2	10	72.1
4	氯菊酯	10	71.2	20	95.0	50	83.7
5	氟胺氰菊酯	1.5	96.5	3.5	110.9	10	99.1

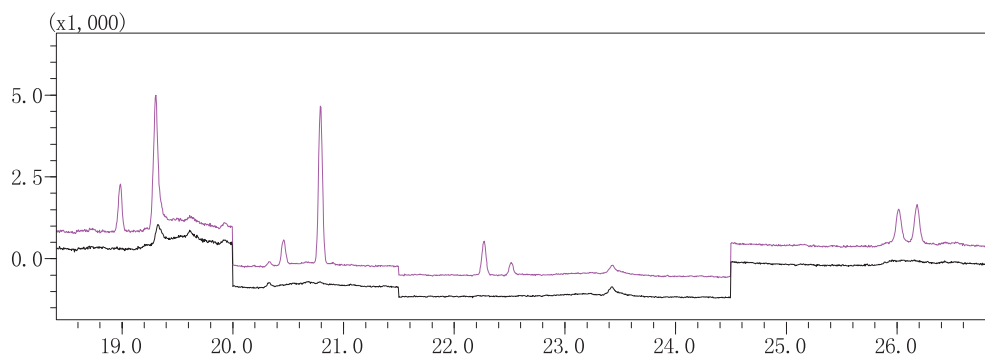


图3 空白牛奶及加标牛奶色谱对比图

■ 结论

采用岛津公司气相色谱质谱联用仪负化学电离源检测乳制品中的拟除虫菊酯类农药残留，方法灵敏度高，线性关系良好，样品加标回收率在 71.2~110.9% 之间。本方法可以用于乳制品中拟除虫菊酯农残的高灵敏度定量检测。