

GCMSMS 法测定果蔬中棉隆及其代谢物 异硫氰酸甲酯含量

GCMSMS-319

摘要： 本文采用岛津 GCMS-TQ8040 NX 三重四极杆气质联用仪，参考《出口植物源食品中棉隆及其代谢物残留量的测定 气相色谱 - 质谱 / 质谱法》(SN/T 5518-2023)，建立了 GC-MS/MS 测定果蔬中棉隆及其代谢产物异硫氰酸甲酯的检测方法。样品采用乙酸乙酯旋涡振荡提取，经 QuEChERS 方法净化后，以 MRM 模式分析采集，外标法定量。在 0.005~0.1 µg/mL 浓度范围内，各组分线性关系良好，相关系数均大于 0.999，取 0.005 µg/mL 浓度基质匹配标准溶液连续进样 6 次，各组分峰面积 RSD 均小于 5%，精密度良好。在 0.01、0.02 和 0.1 mg/kg 三个添加浓度下，每浓度平行处理 3 份样品，各组分平均回收率在 71.17%~115.45% 之间。本方法简单方便，可用于果蔬中棉隆及异硫氰酸甲酯的测定。

关键词： 三重四极杆气质联用仪 棉隆 异硫氰酸甲酯 果蔬

技术特点：

- ❖ 采用 MRM 模式结合 QuEChERS 方法净化，前处理简单，回收率高。
- ❖ 优化了标准中的化合物 MRM 参数，方法抗干扰能力更强。

棉隆是一种广谱性的土壤熏蒸剂，其在土壤中分解生成甲氨基甲基二硫代氨基甲酸酯，并进一步生成异硫氰酸甲酯作为活性物质，能有效防治线虫和土壤真菌，还能抑制许多杂草生成。

棉隆作为一种土壤熏蒸剂，其毒性不容忽视，其对眼睛和皮肤具有刺激性作用。棉隆代谢物异硫氰酸甲酯更是一种具有强烈刺激性和毒性的化学物质，它被吸入或经皮吸收后可能影响中枢神经系统。此外，它对水生生物具有极高毒性，可能在水生环境中造成长期不利影响。

《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》(GB 2763-2021) 中暂未规定其残留限量，但棉隆在国内已作为草莓上的登记农药，开发建立棉隆及其代谢物的分析方法显得尤为重要。

本文参考出入境检验检疫行业标准 SN/T 5518-2023 标准，建立了果蔬中棉隆及其代谢物异硫氰酸甲酯的检测方法。该方法利用 QuEChERS 方法净化，结合三重四极杆气质联用仪 MRM 采集模式，具有前处理方法简单快速，回收率高，灵敏度好的特点，可用于果蔬中棉隆和异硫氰酸甲酯的检测。

■ 实验部分

1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8040 NX

1.2 分析条件

色 谱 柱：	SH-Rxi-5Sil MS, 30 m×0.25 mm×0.25 µm		
柱 温 程 序：	40 °C (5 min)_20 °C /min_80 °C _40 °C /min_300 °C (3 min)		
进 样 口 温 度：	260 °C	离子源温度：	230 °C
进 样 方 式：	不分流进样 (进样时间：1 min)	接 口 温 度：	300 °C
载气控制模式：	色谱柱流量，1.0 mL/min	检测器电压：	调谐电压 +0.8 kV
进 样 量：	1 µL	采 集 方 式：	MRM，化合物信息见表 1

1.3 样品前处理

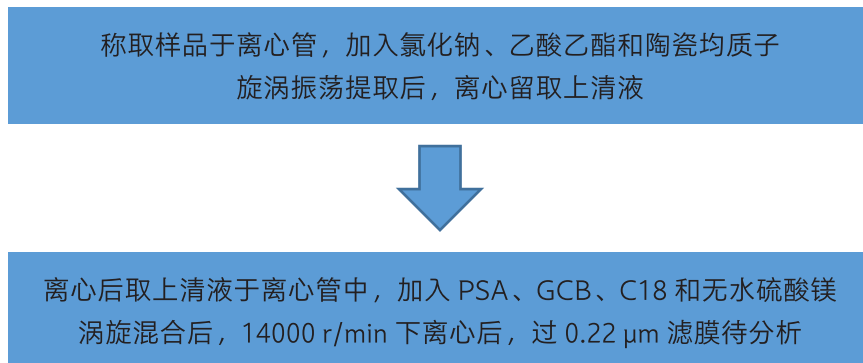


图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

2.1 标准品溶液色谱图

棉隆及异硫氰酸甲酯标准品溶液 TIC 图见图 2，质量色谱图见图 3。



图 2 棉隆及异硫氰酸甲酯标准溶液 TIC 图 (0.1 μg/mL)

表 1 化合物信息

No.	化合物名称	CAS 号	保留时间 (min)	目标离子 (m/z)	碰撞电压 CE (V)	参考离子 (m/z)	碰撞电压 CE (V)
1	异硫氰酸甲酯	556-61-6	4.996	72.00>45.00	18	73.00>71.20	27
2	棉隆	533-74-4	11.725	89.00>44.10	9	162.00>89.10 162.00>43.10	6 21

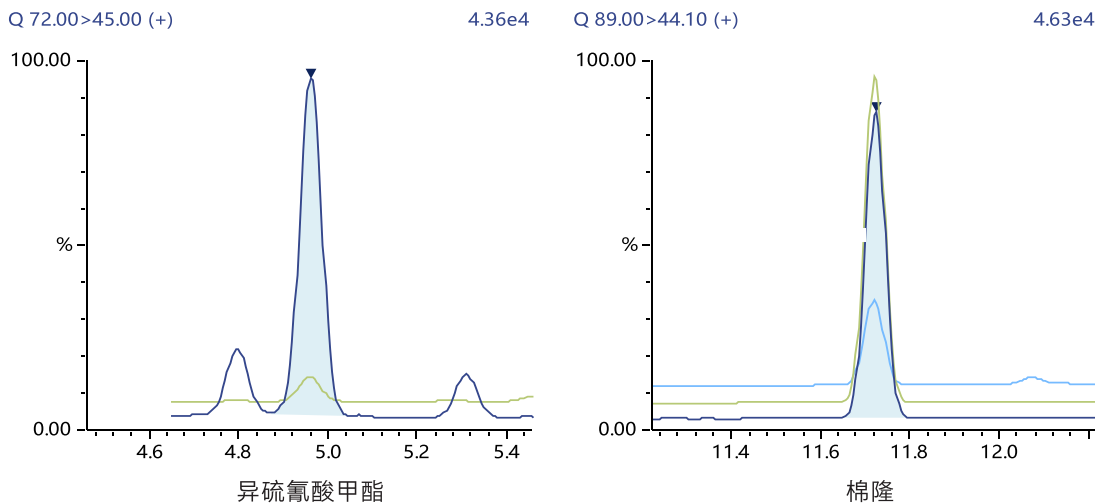


图3 目标化合物质量色谱图 (0.1 µg/mL)

2.2 标准曲线

以空白果蔬基质为溶剂，配制浓度为 0.005、0.01、0.02、0.05、0.08 和 0.1 µg/mL 标准系列，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标进行线性拟合，各化合物标准曲线如下所示。根据 0.005 µg/mL 标样数据，以 3 倍信噪比计算各化合物仪器检出限。各化合物标准曲线相关系数及检出限如下表 2 所示。

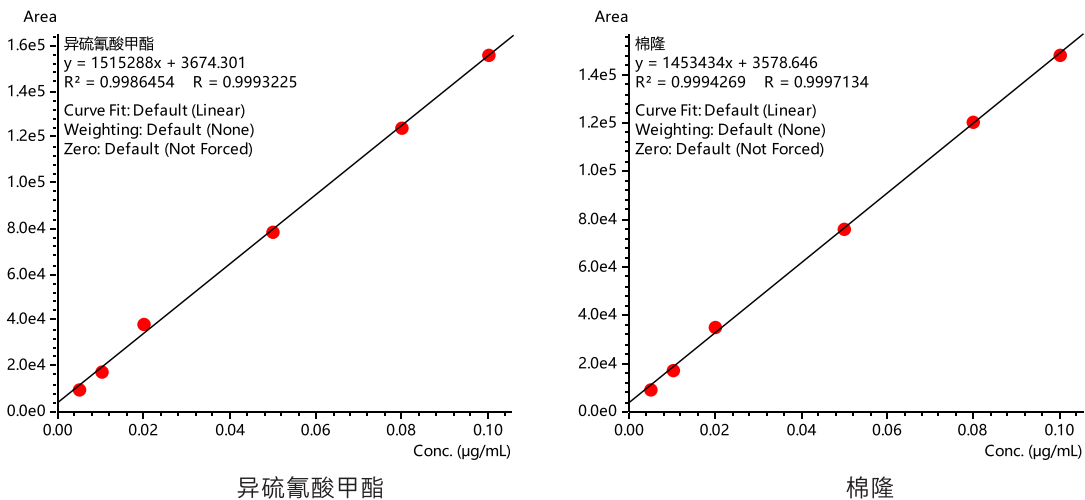


图4 部分化合物标准曲线

表2 各化合物标准曲线相关系数和仪器检出限结果

No.	化合物名称	相关系数 (R)	检出限 (µg/mL)
1	异硫氰酸甲酯	0.9993	0.0002
2	棉隆	0.9997	0.0004

2.3 重复性测试

取浓度为 0.005 µg/mL 的标准溶液，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 重复性结果

No.	化合物名称	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	异硫氰酸甲酯	4233	4350	4178	4565	4546	4573	4.03
2	棉隆	2992	2719	2970	2822	2812	2778	3.82

2.4 加标回收率测试

取空白果蔬基质，设计浓度为 0.01 mg/kg、0.02 mg/kg 和 0.1 mg/kg 三个浓度添加回收实验，按 1.3 前处理方法进行测定，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	0.01 mg/kg		0.02 mg/kg		0.1 mg/kg	
		平均回收率 (%)	RSD (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	异硫氰酸甲酯	83.33	3.67	83.67	5.39	84.76	1.84
2	棉隆	80.00	1.25	71.17	3.61	115.45	4.90

2.5 实际样品测试

取市售果蔬样品，按 1.3 前处理方法进行测定，实际样品典型色谱图见图 5，其中各样品均未检出目标化合物。

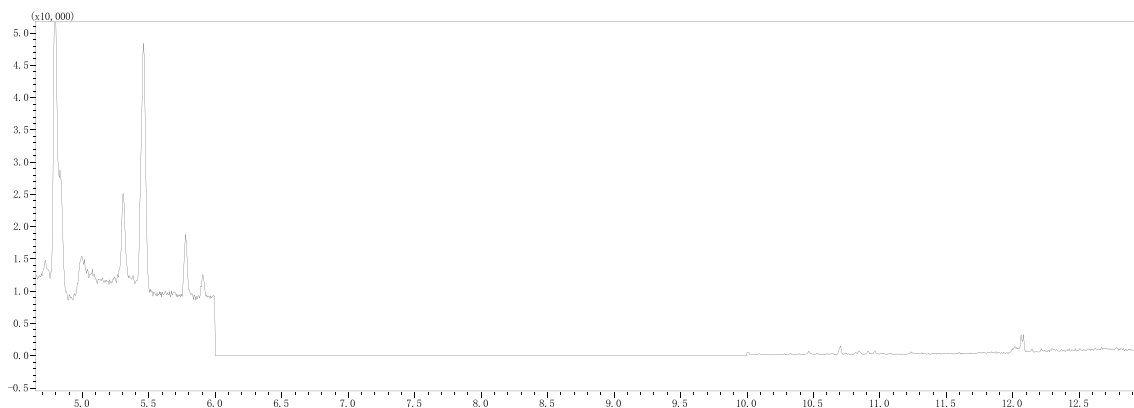


图 5 实际样品色谱图

■ 结论

本文采用岛津 GCMS-TQ8040 NX 三重四极杆气质联用仪，建立了果蔬中棉隆及异硫氰酸甲酯的检测方法。该方法在 0.005~0.1 $\mu\text{g/mL}$ 范围内，各组分线性关系良好，相关系数均大于 0.999，以 0.005 $\mu\text{g/mL}$ 浓度基质匹配标准溶液连续进样 6 次考察峰面积重复性，各组分峰面积 RSD 均小于 5%。在 0.01 mg/kg、0.02 mg/kg 和 0.1 mg/kg 三个浓度下考察方法添加回收率，各组分平均回收率在 71.17%~115.45% 之间。该方法前处理简单，灵敏度高，兼容性好，可用于果蔬中棉隆及代谢物异硫氰酸甲酯的检测。

岛津应用云

