

GC-MS/MS 法测定猪肉与蜂蜜中 7 种芳氧苯氧丙酸酯类除草剂含量

GCMSMS-011

摘要：本文采用三重四极杆气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8030 建立了一种测定猪肉与蜂蜜中 7 种芳氧苯氧丙酸酯类除草剂含量的方法。参照出入境检验检疫标准 SN/T 1737.4-2010，试样中目标组分经正己烷饱和的乙腈（含 1% 冰乙酸）提取，基质分散固相萃取净化后用 GC-MS/MS 测定，外标法定量。

关键词：GC-MS/MS 猪肉 蜂蜜 除草剂

芳氧苯氧丙酸酯类除草剂是在 2,4- 滴等苯氧酸类除草剂的基础上优化而成。因其具有高效、低毒、杀草谱广等特点，而在世界除草剂市场占据重要地位。

随着除草剂的广泛应用，此类化合物残留于农作物中被视为环境内分泌干扰物。据研究报道，芳氧苯氧丙酸酯类除草剂对大鼠睾丸生精细胞有明显的损伤作用。

目前，我国仅在大豆、甜菜及食用植物油等中规定了部分芳氧苯氧丙酸酯类除草剂限量（棉籽中精喹禾灵限量为 0.05mg/kg）。而欧盟、美、日等国家均已制定

了食品中各种芳氧苯氧丙酸酯类除草剂的最高残留限量（日本规定家禽蛋中吡氟氯禾灵限量为 0.01mg/kg）。WTO 的加入，对我国食品进出口有着广泛的影响，确保进出口食品尤其是农产品的安全尤为重要。

常规分析仪器难以实现较高的灵敏度，因此，有必要建立一种食品中芳氧苯氧丙酸酯类除草剂残留量的高灵敏度测定方法。本文利用岛津三重四极杆气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8030 实现了对猪肉与蜂蜜中 7 种微量芳氧苯氧丙酸酯类除草剂的测定，方法灵敏度高、准确性好。

实验部分

1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8030

1.2 分析条件

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

柱温程序：50 °C (2 min)_30 °C /min_180 °C _5 °C /min_280 °C (10 min)

进样口温度：250 °C

进样方式：不分流 (1 min)

载气控制方式：恒线速度 (36.3 cm/sec)

载气：氦气

碰撞气：氩气

溶剂切割时间：9 min

检测器电压：调谐电压 +0.2 kv

接口温度：280 °C

离子源温度：230 °C

采集方式：MRM (参数见下表 1)

1.3 样品前处理

参照 SN/T 1737.4-2010 《气相色谱-质谱/质谱法测定进出口食品中芳氧苯氧丙酸酯类除草剂残留量》进行前处理。

结果与讨论

2.1 标准谱图

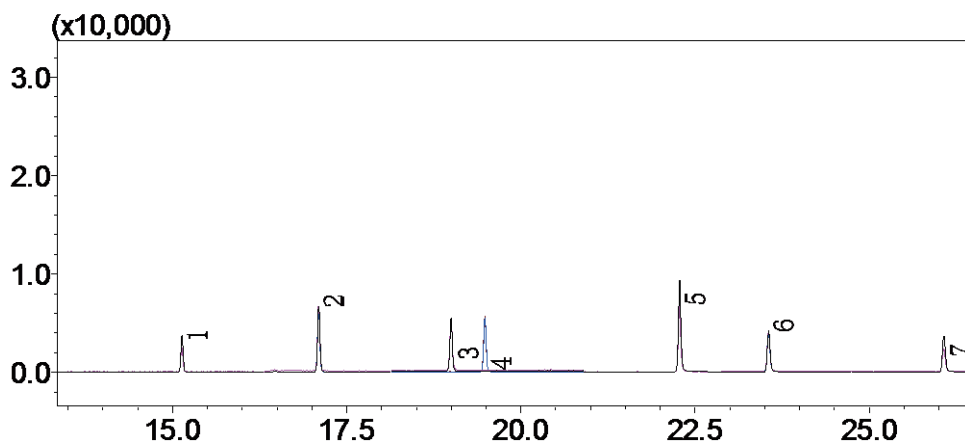

 图 1 7 种除草剂混标 MRM 图 (10.00 $\mu\text{g/L}$)

表 1 7 种除草剂 MRM 参数

No.	组分	定量离子	CE	定性离子	CE
1	吡氟氯禾灵	316>91	18	288>180	23
2	吡氟禾草灵	282>91	18	254>146	22
3	炔草酯	350>266	12	238>130	22
4	禾草灵	253>162	18	340>253	13
5	氰氟草酯	256>120	12	357>256	12
6	噁唑禾草灵	361>288	12	288>91	22
7	精喹禾灵	372>299	13	299>91	20

2.2 标准曲线

丙酮为溶剂，分别配制浓度为 1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 $\mu\text{g/L}$ 混标溶液。以浓度为横坐标，定量离子峰面积为纵坐标进行线性拟合。以 1.0 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液数据计算仪器检出限（3 倍信噪比），结果如下：

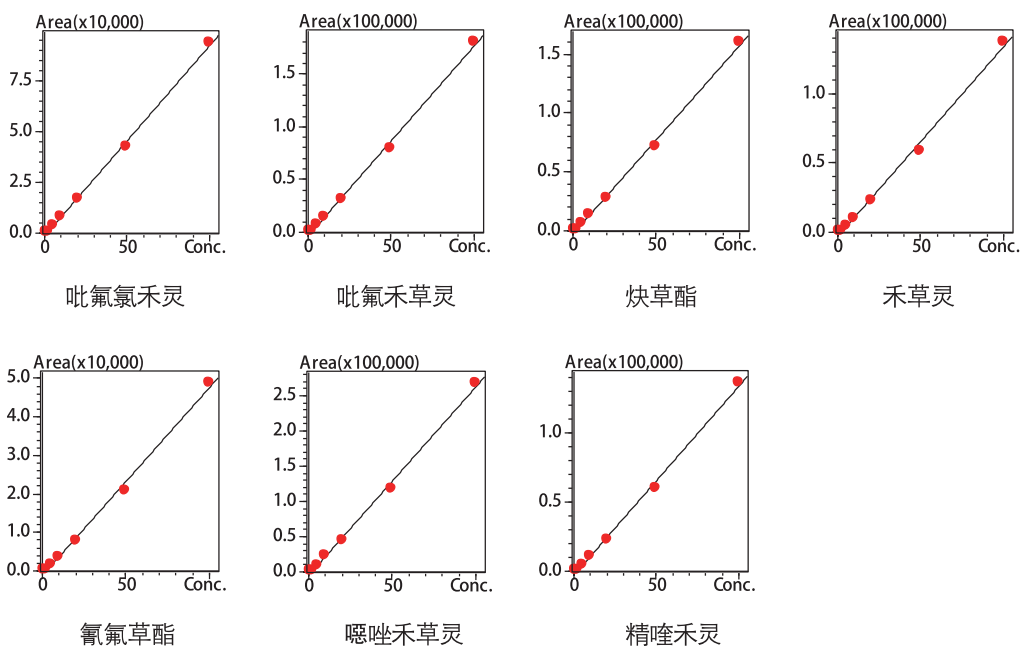


表 2 各组分相关系数及检出限 ($\mu\text{g/L}$)

No.	组分	相关系数	检出限	No.	组分	相关系数	检出限
1	吡氟氯禾灵	0.9991	0.31	5	氰氟草酯	0.9989	0.11
2	吡氟禾草灵	0.9993	0.07	6	噁唑禾草灵	0.9991	0.27
3	炔草酯	0.9984	0.44	7	精喹禾灵	0.9994	0.13
4	禾草灵	0.9991	0.16				

2.3 重现性

选取某一加标后的猪肉与蜂蜜样品，依照 1.3 进行处理，连续进样 5 次，5 次测定峰面积 RSD% 结果见表 3。

表 3 重复性试验结果 (n=5)

No.	组分名称	峰面积 RSD%	
		猪肉	蜂蜜
1	吡氟氯禾灵	2.55	1.01
2	吡氟禾草灵	2.05	1.69
3	炔草酯	8.08	1.84
4	禾草灵	2.42	2.55
5	氰氟草酯	3.46	3.00
6	噁唑禾草灵	1.05	8.61
7	精喹禾灵	3.07	8.83

2.4 回收率试验

选取超市售某种猪肉与蜂蜜进行回收率试验。依照标准，加标浓度分别为 5.0、10.0 和 20.0 $\mu\text{g/L}$ ，平行制备 3 份，进样分析，各加标浓度平均回收率结果见表 4。

表 4 加标回收率结果 (%)

No.	组分	猪肉			蜂蜜		
		添加浓度 ($\mu\text{g/L}$)			添加浓度 ($\mu\text{g/L}$)		
		5.0	10.0	20.0	5.0	10.0	20.0
1	吡氟氯禾灵	121.15	100.06	104.26	79.03	75.31	87.88
2	吡氟禾草灵	123.9	105.93	111.59	82.01	77.19	93.02
3	炔草酯	125.15	111.73	125.51	73.25	70.58	76.44
4	禾草灵	115.79	99.81	107.48	76.96	76.22	77.45
5	氰氟草酯	126.94	103.76	110.25	70.82	78.15	82.89
6	噁唑禾草灵	77.58	86.46	89.02	109.54	72.44	75.04
7	精喹禾灵	70.77	78.47	77.09	80.24	70.32	71.63

2.5 样品测定结果

选取超市售猪肉与蜂蜜，依照前处理方法处理并进样分析，定量结果如表 5 所示。

表 5 样品定量结果

No.	组分	样品测定结果(μg/L)	
		猪肉	蜂蜜
1	吡氟氯禾灵	0.30	0.32
2	吡氟禾草灵	0.48	0.38
3	炔草酯	N.D	0.81
4	禾草灵	0.33	0.30
5	氰氟草酯	0.55	0.51
6	噁唑禾草灵	0.27	N.D
7	精喹禾灵	0.66	N.D

结论

参照出入境检验检疫标准 SN/T 1737.4-2010 《除草剂残留量检验方法 第四部分：气相色谱 - 质谱 / 质谱法测定进出口食品中芳氧苯氧丙酸酯类除草剂残留量》方法，采用岛津公司三重四极杆气相色谱质谱联用仪（GCMS-TQ8030）建立了测定猪肉与蜂蜜中 7 种芳氧苯氧丙酸酯类除草剂残留量的方法。该方法操作简单，在 1.0~100.0 μg/L 标准曲线范围内线性良好，仪器检出限为 0.07~0.44 μg/L（3 倍信噪比计算），加标回收率平均值为 70%~126%。本方法适合猪肉与蜂蜜中 7 种芳氧苯氧丙酸酯类除草剂残留量的定量。