

LC-MS/MS 测定植物源食品中氟吡禾灵、 氟吡禾灵酯（含氟吡甲禾灵）及共轭物残 留量

LCMSMS-765

摘要： 本文使用岛津三重四极杆液质联用仪建立了一种测定植物源食品中的氟吡禾灵、氟吡禾灵酯（含氟吡甲禾灵）及共轭物含量的方法。目标物在 0.5~500 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内均具有良好的线性关系，线性相关系数 > 0.999 ，检出限为 0.063 $\mu\text{g/L}$ ，定量限为 0.192 $\mu\text{g/L}$ 。选 0.5、5、50 $\mu\text{g/L}$ 三个浓度水平标准工作液，连续 6 次进样，保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.036~0.06% 和 1.236~4.206% 之间，系统精密度良好。样品经过提取净化后进行检测，空白基质加标回收率在 96.1~108.9% 之间。该方法准确可靠，可用于实际样品的检测。

关键词： 三重四极杆串联质谱 氟吡禾灵 氟吡禾灵酯 植物源性食品

技术特点：

- ❖ 氟吡禾灵上机线性浓度范围达到 1000 倍（0.5~500 $\mu\text{g/L}$ ），线性相关系数 > 0.9995 ；
- ❖ 采用内标法定量，线性最低浓度低至 0.5 $\mu\text{g/L}$ 。

氟吡禾灵属于苯氧羧酸类除草剂，主要以其酯类氟吡甲禾灵和氟吡乙禾灵 2 种形式生产并使用。用于控制阔叶作物中的禾本科杂草。该化合物的分子结构含有酯和羧基，其酯类在土壤或植物中迅速降解为其母体酸，并通过酯键、糖苷键或其他键与基质组分共价结合，在作物中形成二级共轭残基。

苯氧羧酸类除草剂及其代谢降解产物对哺乳动物、鱼类、鸟类和人类毒性很低，但摄入一定量的该类除草剂可引起腹泻、食欲减退、抑郁，出现肺、肝脏、脾脏和脑膜的严重充血等毒性反应。因此，欧盟、日本和美国等国家和地区均对其在农产品中的残留规定了严格限量。高效液相色谱 - 串联质谱联用分析技术是近些年来快速发展的分析技术，具有很高的选择性和灵敏度，对复杂基质中的氟吡禾灵、氟吡禾灵酯

（含氟吡甲禾灵）及共轭物有很强的定性和定量能力，准确度高，是目前痕量残留定量分析的首选方法。

2022 年 10 月正式实行的中华人民共和国出入境检验检疫行业标准 SNT5443-2022《出口植物源食品中氟吡禾灵、氟吡禾灵酯（含氟吡甲禾灵）及共轭物残留量的测定液相色谱 - 质谱 / 质谱法》中规定的方法中，样品经过前处理后其中的氟吡禾灵酯（含氟吡甲禾灵）及共轭物残留被水解为氟吡禾灵，后统一对氟吡禾灵进行检测。

本文参考了该标准，使用岛津三重四极杆液质联用仪，建立了一种可以准确测定植物源食品中氟吡禾灵、氟吡禾灵酯（含氟吡甲禾灵）及共轭物残留量的方法，能够完全满足标准对实际样品的检测要求，用于实际样品的检测。

■ 实验部分

1.1 仪器

输 液 泵 : LC-30AD×2
脱 气 机 : DGU-20A_{SR}
自动进样器 : SIL-30AC
柱 温 箱 : CTO-20A

系统控制器 : CBM-20A
质 谱 仪 : LCMS-8060 三重四极杆质谱仪
色 谱 工 作 站 : LabSolutions Ver. 5.97

1.2 分析条件

液相色谱条件

色 谱 柱 : UPLC-UPLC HSS C18 (50mm x 2.1 mm I.D., 1.8 μm)
 流 动 相 : A 相 - 0.1% 甲酸水溶液; B 相 - 乙腈
 流 速 : 0.2 mL/min 进 样 体 积 : 1 μL
 柱 温 : 40°C 洗 脱 方 式 : 梯度洗脱, 初始 10%B

表 1 时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
3.00	Pumps	Pump B Conc.	50
7.50	Pumps	Pump B Conc.	80
7.51	Pumps	Pump B Conc.	10
10.00	Pumps	Pump B Conc.	10
10.01	Controller	Stop	

质谱条件

离 子 源 : ESI (+) DL 温 度 : 250°C
 离子源接口电压 : 4 kV 加 热 块 温 度 : 400°C
 雾 化 气 : 氮气 3.0 L/min 接 口 温 度 : 300°C
 干 燥 气 : 氮气 10.0 L/min 扫 描 模 式 : MRM
 加 热 气 : 空气 10.0 L/min MRM 参 数 : 见表 2
 碰 撞 气 : 氩气 扫 描 方 式 : 正离子扫描 (ESI+)

表 2 MRM 优化参数

序号	中文名	CAS 号	监测离子对	Q1 Pre (V)	CE	Q3 Pre (V)
1	氟吡禾灵	69806-34-4	362.20>316.05*	-10.0	-19.0	-15.0
			362.20>288.00	-11.0	-26.0	-20.0
			362.20>91.10	-11.0	-30.0	-19.0
2	氟吡禾灵 -D4	127893-34-9	366.10>319.15*	-11.0	-19.0	-15.0
			366.10>317.60	-13.0	-21.0	-21.0
			366.10>292.2	-15.0	-25.0	-21.0

1.3 主要标准品与耗材

标准品溶液: 购于上海安谱, 于 -20 °C 冰箱保存, 备用。

十八烷基硅烷 (C18) 吸附剂 (40-63 μm): 购于上海安谱。

GCB (100 μm): 购于纳谱分析技术 (苏州) 有限公司。

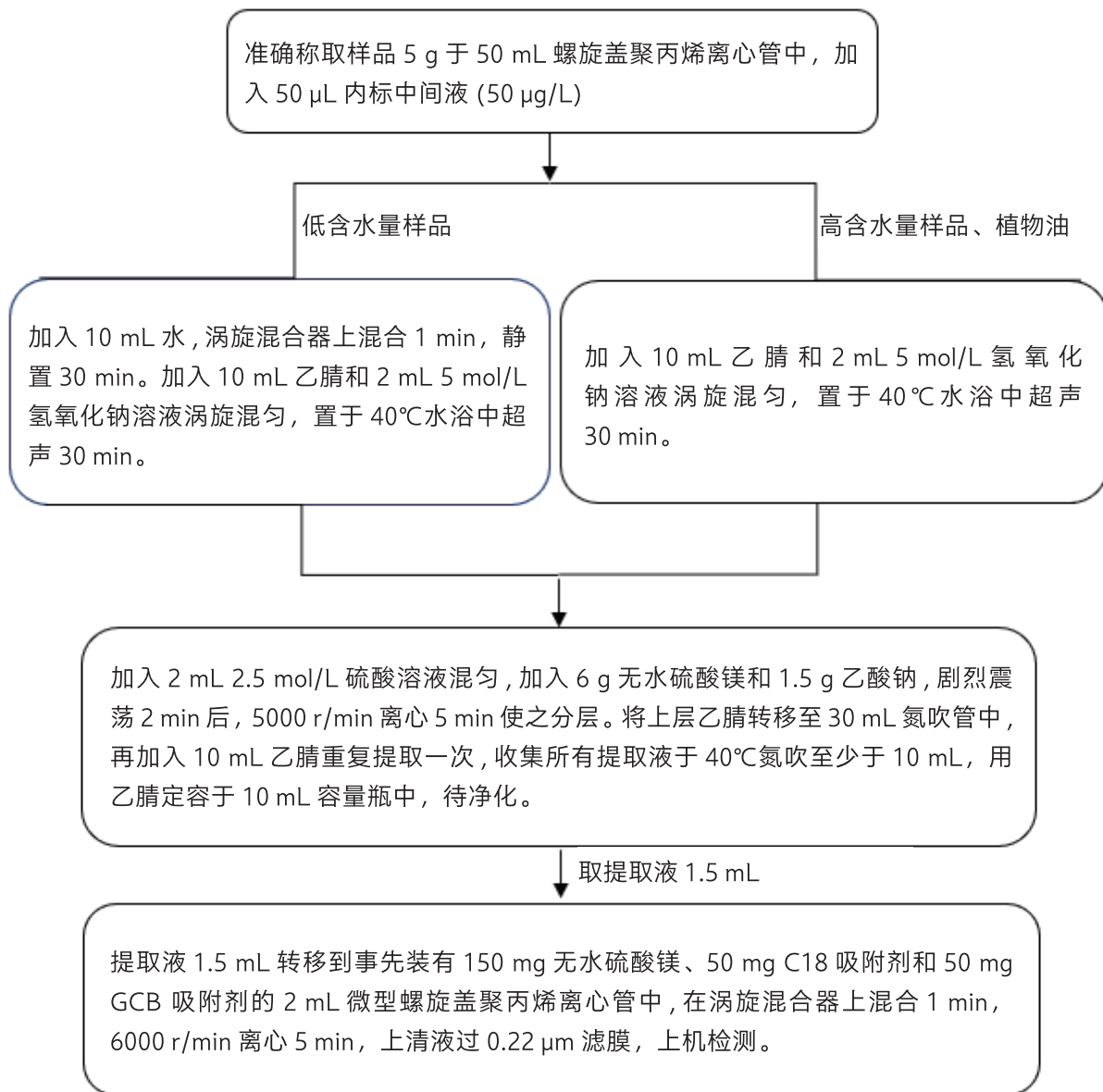
1.4 标准曲线的制备

精密取氟吡禾灵和氟吡禾灵 -D4 标准品液适量, 分别用乙腈配置并稀释成浓度为 10 μg/mL 的标准工作液, 现用现配。

精密量取 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 氟吡禾灵标准工作液和 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 氟吡禾灵 -D4 标准工作液，用乙腈溶液稀释成含氟吡禾灵浓度为 0.5、1、2、5、10、50、100、500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 八个浓度的系列标准溶液（内标浓度均为 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ ），现用现配。

1.5 样品前处理

植物性样品经均质处理后根据中华人民共和国出入境检验检疫行业标准 SNT5443-2022《出口植物源食品中氟吡禾灵、氟吡禾灵酯（含氟吡甲禾灵）及共轭物残留量的测定液相色谱 - 质谱 / 质谱法》中规定的方法中 8.1 和 8.2 测试步骤对样品进行前处理。



■ 结果与讨论

2.1 标准样品的 MRM 色谱图

按照 1.2 中的液相色谱条件进行测定，标准样品的 MRM 色谱图如图 1 所示。

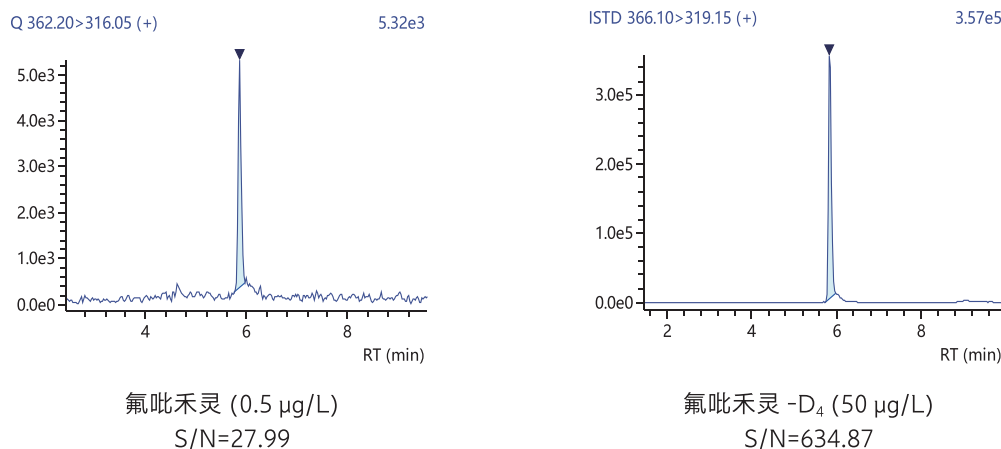


图 1 标准品及内标的 MRM 色谱图

2.2 线性

将不同浓度的标准液，按相同条件进行测定，以浓度比 ($C_{\text{标}}/C_{\text{内}}$) 为横坐标，峰面积比 ($A_{\text{标}}/A_{\text{内}}$) 为纵坐标，权重 $1/C$ 。采用内标法建立校准曲线，结果如图 2 所示。氟吡禾灵上机浓度在 0.5-500 µg/L 浓度范围内具有较好的线性关系，标准曲线方程为 $Y = 1.682082X - 0.005095828$ ，线性相关系数为 0.9996。LabSolutions 软件采用 ASTM 的计算方式，以信噪比 $S/N=3.3$ 和 10.0，分别计算检出限和定量限，检出限为 0.063 µg/L，定量限为 0.192 µg/L。

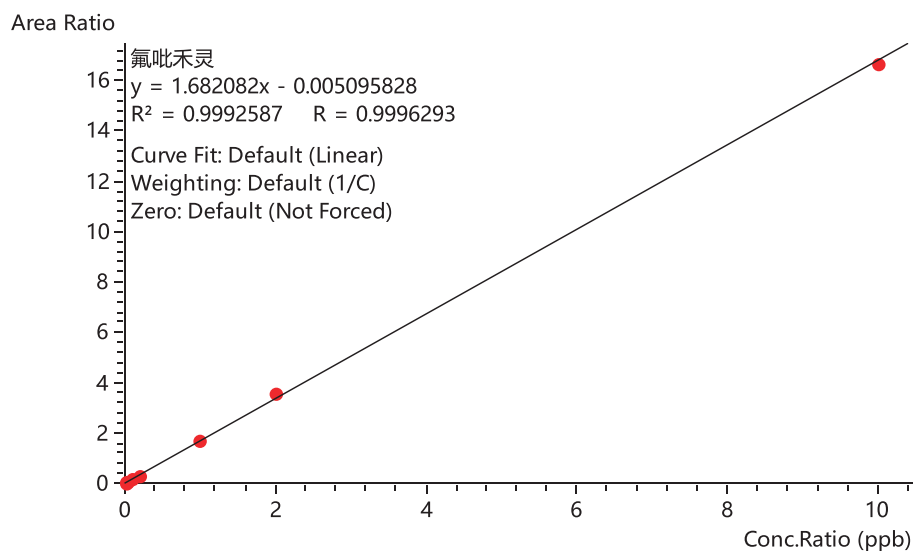


图 2 氟吡禾灵的校准曲线

2.3 精密度实验

不同浓度的标准液按分析条件连续进样 6 次，用于考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 3 所示。结果显示，保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.036~0.060% 和 1.236~4.206% 之间，仪器精密度良好。

表 3 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

名称	RSD% (0.5 µg/L)		RSD% (5 µg/L)		RSD% (50 µg/L)	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
氟吡禾灵	0.060	4.206	0.036	1.980	0.057	1.236

2.4 样品检测与加标回收率实验

分别取两类样品, 低含水量样品: 大米; 高含水量样品: 柑橘。按 1.5 的方法提取净化后检测, 目标化合物检出均低于定量限。后对两个样品进行加标回收实验。添加浓度为 0.02 µg/kg 和 0.2 µg/kg 的标准品溶液, 每个浓度平行 3 份, 经处理后进样检测并计算回收率, 结果见表 4。

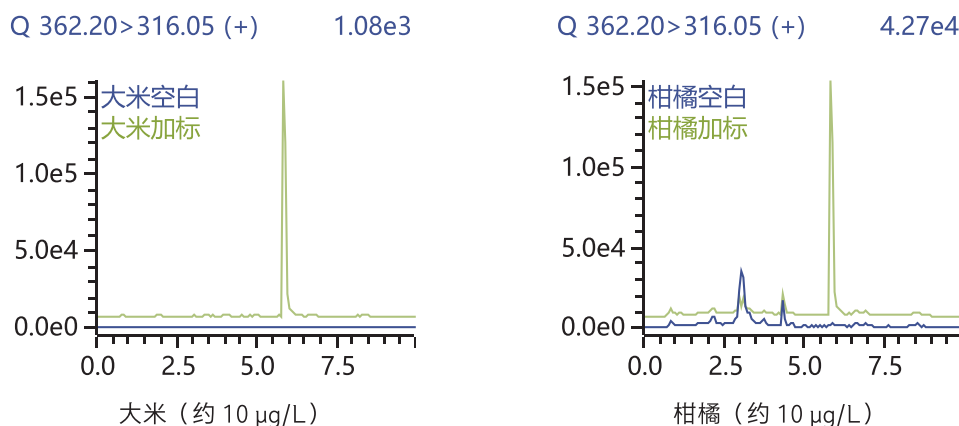


图 3 基质及加标色谱图

表 4 回收率结果

样品	加标水平 (µg/kg)	回收率 %	RSD%	加标水平 (µg/kg)	回收率 %	RSD%
大米	0.02	105.8	2.30	0.2	97.7	6.89
		102.6			108.9	
		101.1			96.1	
柑橘	0.02	102.1	4.11	0.2	103.5	0.98
		108.5			105.3	
		100.4			103.5	

■ 结论

本文使用岛津三重四极杆液质联用系统建立了一种测定植物源食品中氟吡禾灵、氟吡禾灵酯 (含氟吡甲禾灵) 及共轭物残留量的方法。在此方法的方法学考察中, 目标物上机线性浓度范围达到 1000 倍 (0.5~500 µg/L), 线性相关系数 > 0.9995。其灵敏度、重复性和加标回收率均满足检测需求, 可用于实际样品的检测。

岛津应用云

