

GCMS 法测定食品中 4 种杀菌剂类农药残留量

GCMS-576

摘要： 本文使用岛津气质联用仪 GCMS-QP2050 建立了食品中 4 种杀菌剂类农药含量的检测方法。样品经 QuEChERS 方法处理后上机测试。分析结果表明：在 0.01-1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内，4 种杀菌剂类农药组分标准曲线线性良好，线性相关系数 R 均大于 0.999，各组分的仪器检出限为 0.11-1.13 ng/mL 。取浓度为 0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液，重复进样 8 次，各化合物重复性结果均小于 6%。加标样品平均回收率在 99.7~118.3 % 之间。该方法前处理过程简单，测试灵敏度高，可适用于食品中 4 种杀菌剂类农药残留量的同时检测。

关键词： GCMS-QP2050 杀菌剂 QuEChERS

技术特点：

- ❖ 改进了国标中的前处理方法，使用 QuEChERS 法，简单快捷。
- ❖ 优化了柱温程序，提高了化合物信噪比，灵敏度远高于标准要求。

杀菌剂类农药是指用于防治由各种病原微生物引起的植物病害的一类农药，依据作用方式的不同，农用杀菌剂可分为保护性杀菌剂和内吸性杀菌剂；根据结构不同，也可分为酰胺类（如氟吗啉、氰菌胺）、三唑类（如腈菌唑、苯醚甲环唑）、嘧啶类（如啉菌胺、啉霉胺）等。正确使用杀菌剂类农药可使农作物远离真菌界病害如白粉病、稻瘟病的影响，提高作物品质和产量，但过度使用此类农药也会对环境 and 生物健康造成不利影响。

本文参考食品安全国家标准 GB23200.46-2016 《食品中啉霉胺、啉菌胺、腈菌唑、啉菌酯残留量的测定 气相色谱 - 质谱法》，并在标准基础上改进了前处理方法，使用 QuEChERS 法对样品进行处理分析。实验使用岛津气质联用仪 GCMS-QP2050，结果表明，该方法灵敏度高，稳定性好，可为食品中 4 种杀菌剂类农药的同时测定提供重要方法支持。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2050 气质联用仪

1.2 分析条件

色 谱 柱	: SH-Rxi-5 Sil MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm		
柱 温 程 序	: 50°C (2 min)_ 60°C /min_ 200°C _30°C /min_ 280°C _10°C /min_ 290°C (6 min)		
进 样 口 温 度	: 280°C	高 压 进 样	: 200 kPa, 1 min
载 气 控 制 模 式	: 恒流	离 子 化 方 式	: EI
色 谱 柱 流 量	: 1.0 mL/min	离 子 源 温 度	: 230°C
进 样 方 式	: 不分流进样	接 口 温 度	: 280°C
进 样 量	: 1 μL	采 集 方 式	: SIM, 化合物信息见表 1

1.3 样品前处理

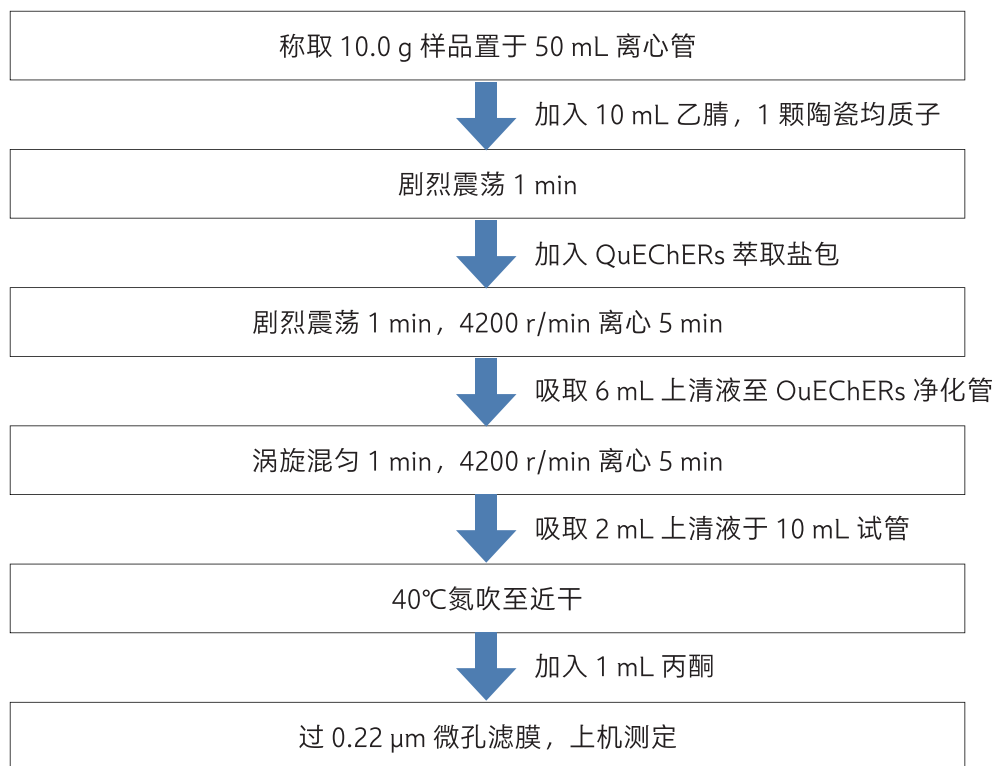


图 1 样品前处理流程图

注：QuEChERS 萃取盐包材料 (P/N:380-00149)：4 g 无水硫酸镁、1 g 氯化钠、1 g 柠檬酸钠二水合物、0.5 g 柠檬酸二钠盐倍半水合物；QuEChERS 净化管材料 (P/N:380-00123)：900 mg 无水硫酸镁、150 mg PSA。

■ 结果与讨论

2.1 标准品溶液色谱图

4 种杀菌剂农药组分标准溶液色谱图如图 2 所示，化合物相关信息见表 1，化合物质量色谱图见图 3。

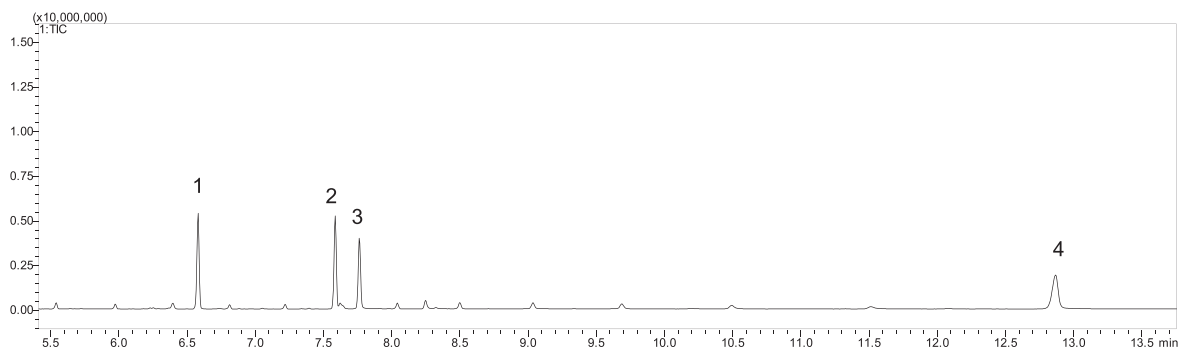


图 2 4 种杀菌剂标准溶液色谱图 (浓度 10.0 µg/mL)

表1 7种植物生长调节剂信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	嘧霉胺	Pyrimethanil	53112-28-0	6.589	198	199, 183
2	嘧菌胺	Mepanioyrim	110235-47-7	7.592	222	223, 208
3	腈菌唑	Myclobutanil	88671-89-0	7.767	179	150, 245
4	嘧菌酯	Azoxystrobin	131860-33-8	12.864	344	372, 388

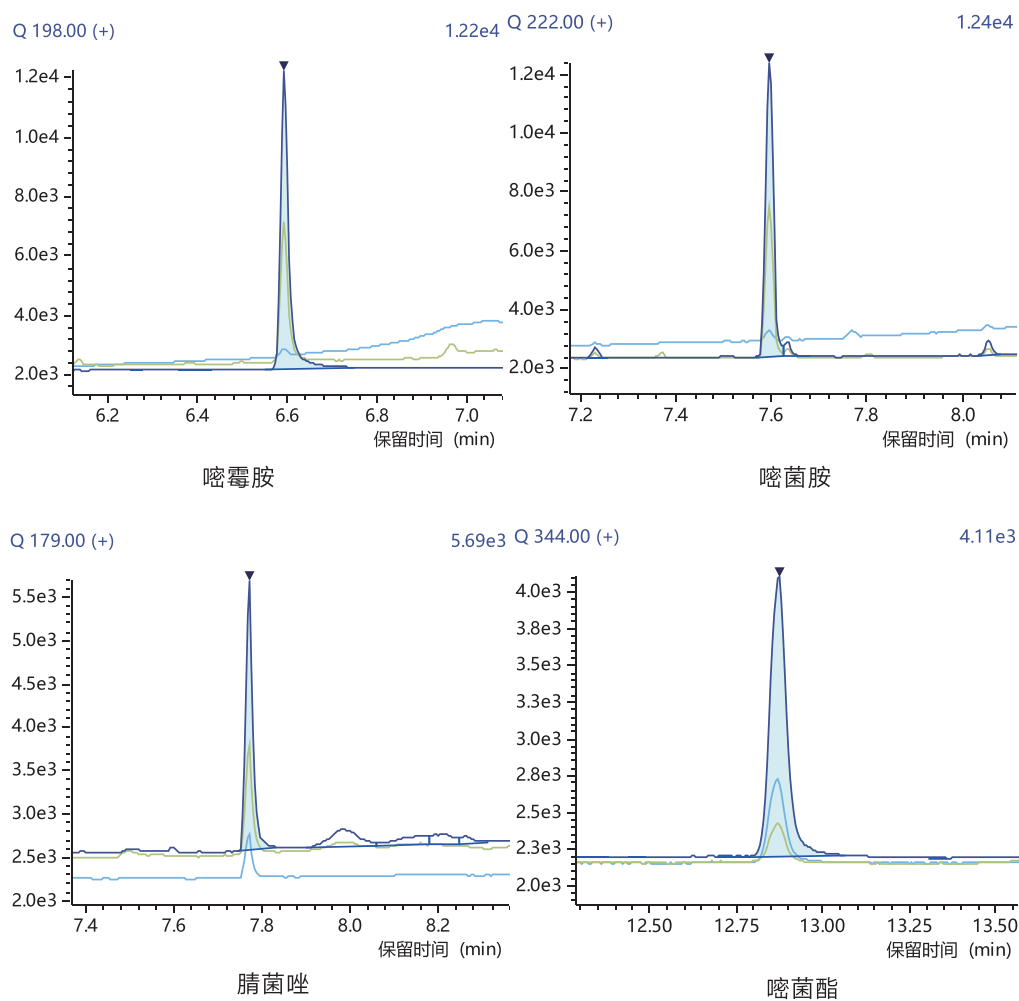


图3 4种杀菌剂组分质量色谱图 (0.02 µg/mL)

2.2 标准曲线和检出限

使用丙酮配制浓度分别为 0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1.0 µg/mL 的混合标准工作溶液，按 1.2 中的仪器条件进行分析。以各目标物的浓度为横坐标、峰面积为纵坐标绘制外标法标准曲线，各化合物标准曲线如图 4 所示。根据 0.01 µg/mL 标样数据，以 3 倍信噪比 (S/N) 计算各化合物的检出限，结果见表 2。

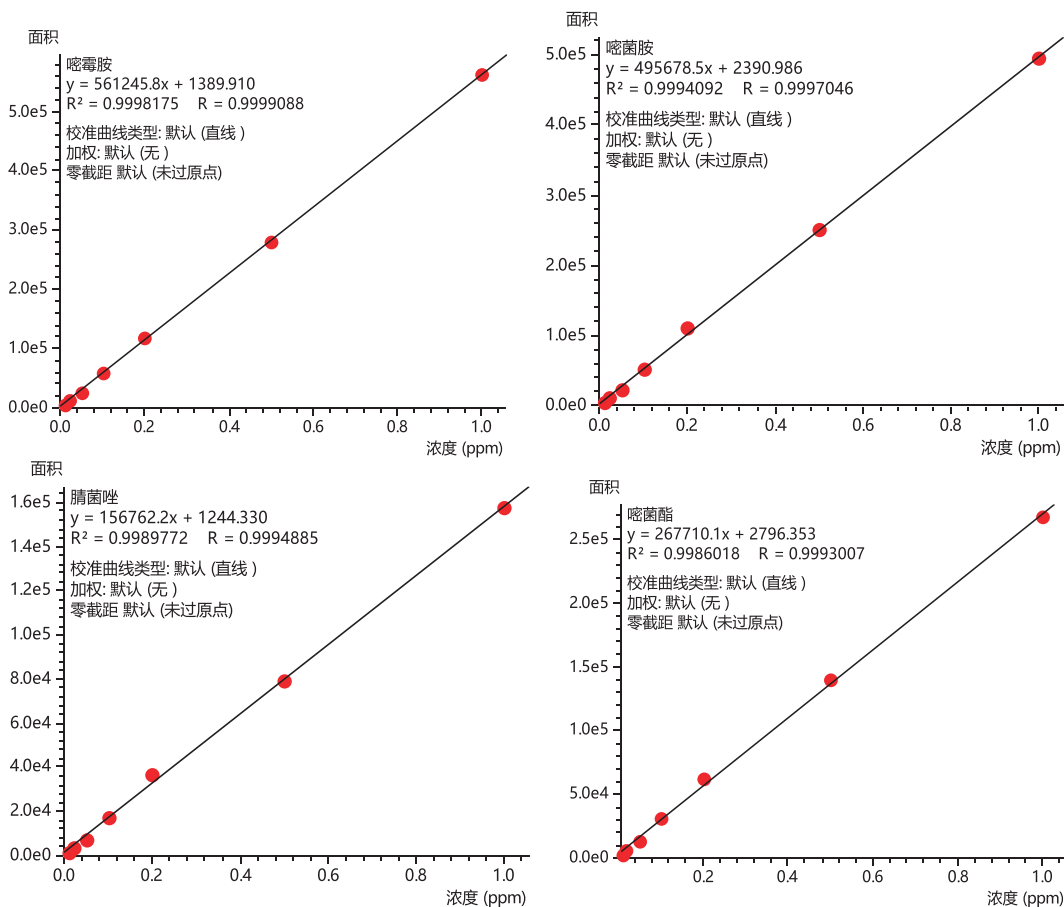


图 4 4 种杀菌剂组分标准曲线

表 2 4 种杀菌剂组分标准曲线相关系数和检出限

No.	化合物名称	相关系数 R	仪器检出限 (ng/mL)
1	咪霉胺	0.9999	0.11
2	咪菌胺	0.9997	1.13
3	脲菌唑	0.9994	0.64
4	咪菌酯	0.9993	0.41

2.3 重复性测试

取浓度为 0.01 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液，重复进样 8 次，考察仪器重复性，各化合物重复性结果见表 3。

表 3 重复性测试结果

No.	化合物名称	峰面积								RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	7	8	
1	咪霉胺	13,135	13,023	12,869	12,705	11,912	12,475	11,594	12,445	4.29
2	咪菌胺	10,418	10,444	10,199	10,032	8,963	9,725	9,661	9,674	4.96
3	脲菌唑	3,514	3,417	3,412	3,386	3,160	3,485	3,382	3,369	3.13
4	咪菌酯	5,724	5,651	5,463	5,404	4,809	5,239	5,318	5,189	5.37

2.4 实际样品测试

按 1.3 所述前处理方式，取市售苹果样品进行测试，样品谱图见图 5 所示，该样品未检出以上 4 种农药残留。

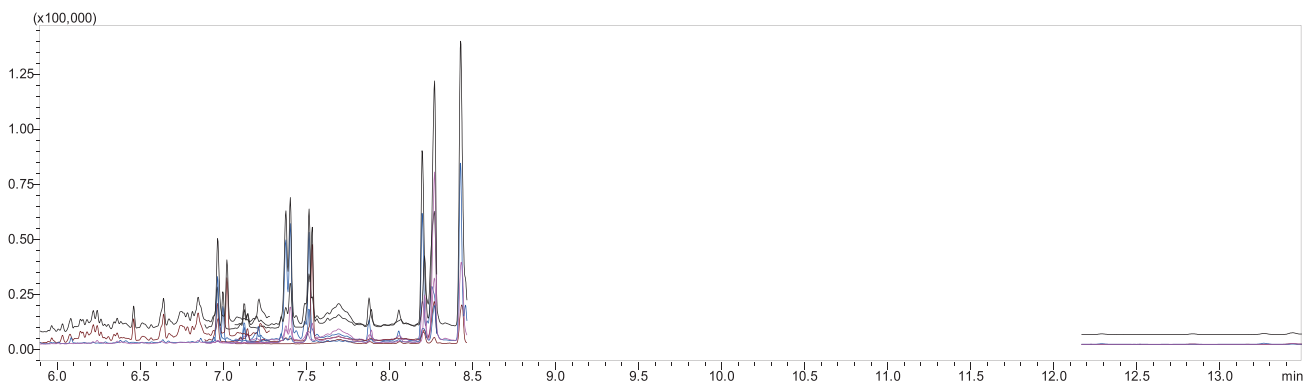


图 5 苹果样品谱图

2.5 样品加标回收率测试

在此样品中进行 0.01 mg/kg 和 0.05 mg/kg 两个浓度的加标回收率测试，每个浓度平行测试 3 份，加标回收率结果如表 4 所示，0.05 mg/kg 加标样品谱图如图 6 所示。

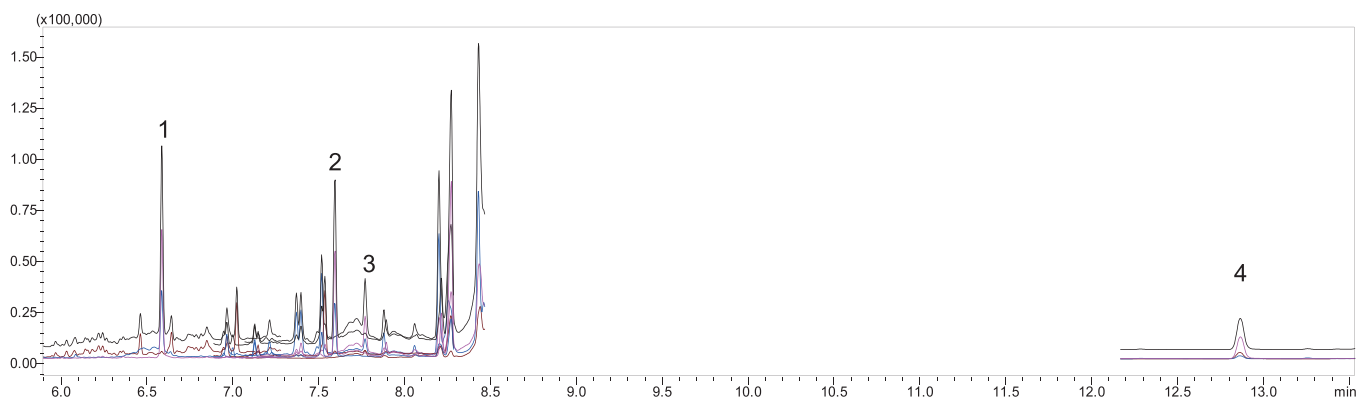


图 6 0.05 mg/kg 加标样品谱图

表 4 样品加标回收率结果

No.	化合物名称	0.01 mg/kg 加标测试结果 (mg/kg)				0.05 mg/kg 加标测试结果 (mg/kg)			
		1#	2#	3#	平均回收率 (%)	1#	2#	3#	平均回收率 (%)
1	啉霉胺	0.011	0.011	0.013	113.3	0.048	0.053	0.057	105.3
2	啉菌胺	0.011	0.010	0.012	106.7	0.045	0.052	0.053	99.7
3	腈菌唑	0.011	0.010	0.012	106.7	0.045	0.052	0.055	101.3
4	啉菌酯	0.012	0.011	0.013	118.3	0.050	0.060	0.062	114.3

■ 结论

本文使用岛津气质联用仪 GCMS-QP2050 建立了食品中 4 种杀菌剂类农药含量的检测方法。样品经 QuEChERS 方法处理后上机测试。分析结果表明：在 0.01~1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内，4 种杀菌剂类农药组分标准曲线线性良好，各组分的仪器检出限为 0.11-1.13 ng/mL 。取浓度为 0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液，重复进样 8 次，各化合物响应 RSD% 小于 6%。加标样品平均回收率在 99.7~118.3 % 之间。该方法灵敏度高，重复性好，可适用于食品中 4 种杀菌剂类农药残留量的同时检测。

岛津应用云

