

LC-MS/MS 测定食品中双甲脒及其代谢物残留量

LCMSMS-877

摘要： 本文使用岛津三重四极杆液质联用仪建立了食品中双甲脒及其代谢物测定的方法。实验结果表明，在 0.5-25 ng/mL 浓度范围内，方法线性良好，线性相关系数 R 均大于 0.999，曲线各浓度点准确度在 91.1%-104.1% 之间。1.0 ng/mL 浓度对照品溶液，连续进样 6 次，保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 分别在 0.03%-0.07% 和 1.17%-2.41% 之间。2.0、10 和 40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 三个不同浓度加标回收率在 82.4%-92.0% 之间，平行三份样品的相对标准偏差 (RSD%) 在 2.9%-4.3% 之间。该方法简单，稳定，准确，可供相关从业人员参考。

关键词： 三重四极杆液质联用仪 食品 双甲脒及其代谢物

技术特点：

- ❖ 液液萃取法前处理，方便快捷，成本低，回收率高。
- ❖ 本方法定量限 0.28 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，灵敏度高，优于 GB 23200.103-2016 等国家标准要求。

双甲脒又称螨克、双虫脒、果螨杀，是一种广谱性甲脒类杀螨杀虫剂，属中等毒性杀螨剂。主要用于果树、蔬菜、茶叶、棉花、大豆、甜菜等作物防治各种害螨，对木虱类也具有良好防效，对部分鳞翅目害虫卵有效，对蚧、蚜及棉铃虫、红铃虫等亦有一定兼治效果，也可防治牛、羊蜱螨及蜂螨。双甲脒可与有机磷和菊酯类、阿维菌素等农药混用，有增效作用，并可扩大杀虫谱。随着双甲脒的大量使用，残留于植物或环境中的双甲脒及其代谢物通过生物富集作用进入食物链，对人体产生潜在的健康风险。因此，加强对食品中双甲脒及其代谢物的检测和监管至关重要。

目前国内外关于双甲脒及其代谢产物 2,4-二甲苯胺的研究基质主要分为动物源性食品和植物源

性食品，如蔬菜、蜂蜜、牛奶、水产品等，测定方法主要包括气相色谱法、气相色谱-质谱联用法、高效液相色谱法和超高效液相色谱-质谱联用法。GB 23200.103-2016《蜂王浆中双甲脒及其代谢产物残留量的测定》采用气相色谱-质谱联用法；农业部 781 号公告 -8-2006《蜂蜜中双甲脒残留量的测定》亦采用气相色谱-质谱联用法。现行检测方法经常存在基质效应干扰大、检出限高、前处理繁琐、耗时及假阳性等情况。因此，亟待建立一种简单可靠的检测方法。

本文采用岛津三重四极杆液质联用仪，建立了一种食品中双甲脒及其代谢物测定的方法，该方法简单，稳定，灵敏度高，回收率高，供相关检测人员参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

系统控制器：	CBM-40lite	脱气机：	DGU-405
输液泵：	LC-40B XR	自动进样器：	SIL-40C XR
柱温箱：	CTO-40S	色谱工作站：	LabSolutions Ver. 5.118
质谱检测器：	LCMS-8045		

1.2 分析条件

液相色谱条件：
色谱柱：Shim-pack GIST (100 mm \times 2.1 mm I.D., 3 μm), P/N:227-30008-05, 岛津(上海)实验器材有限公司

流 动 相 : A 相 -0.1% 甲酸水溶液; B 相 - 甲醇
流 速 : 0.3 mL/min 进 样 体 积 : 3 μ L
柱 温 : 40°C 进 样 器 温 度 : 15°C
洗 脱 方 式 : 梯度洗脱, B 相初始浓度为 30%, 时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
1.00	Pumps	Pump B Conc.	30
3.00	Pumps	Pump B Conc.	100
6.00	Pumps	Pump B Conc.	100
6.10	Pumps	Pump B Conc.	30
10.00	Controller	Stop	

质谱条件

离 子 源 : ESI (+) 加热模块温度 : 400°C
接 口 电 压 : 4 kV 接 口 温 度 : 300°C
雾 化 气 流 速 : 3.0 L/min 碰 撞 气 : 氦气
加 热 气 流 速 : 10.0 L/min 扫 描 模 式 : 多反应监测 (MRM)
干 燥 气 流 速 : 10.0 L/min MRM 参 数 : 见表 2
D L 温 度 : 250°C

表 2 MRM 参数

序号	名称	CAS 号	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	双甲咪	33089-61-1	294.0	163.0*	-15.0	-14.0	-30.0
				122.0	-15.0	-30.0	-21.0
2	2,4- 二甲基苯胺	95-68-1	122.0	107.1*	-15.0	-21.0	-18.0
				77.1	-15.0	-29.0	-29.0

注: * 表示定量离子

1.3 标准品及样品制备

标准储备溶液: 分别准确称取 1 mg 双甲咪、2,4- 二甲基苯胺于 10 mL 容量瓶中, 用乙腈溶解并定容至刻度, 配制成浓度为 0.1 mg/mL 的标准储备液。

校准工作曲线: 分别吸取适量的标准储备溶液, 加至空白样品基质中, 按下述样品制备过程进行同步前处理, 制成浓度为 0.5 ng/ml、1.0 ng/mL、5.0 ng/mL、10.0 ng/mL、20 ng/mL、25 ng/mL 的系列标准工作液。

样品制备: 称取蜂蜜 5.0 g 于 50 mL 塑料离心管中, 加入 5.0 mL 磷酸二氢钾溶液 (0.2 mol/L), 涡旋混匀, 加入 5.0 mL 乙腈, 涡旋震荡 5 min, 加入约 5 g 氯化钠, 5 g 无水硫酸镁, 立即剧烈震荡。于 4°C 下 8000 r/min 离心 5 min。准确量取 0.5 mL 上清液于 1.5 mL 塑料离心管中, 用水稀释至 1.0 mL, 混匀经 0.22 μ m 尼龙滤膜过滤后, 进 LC-MS/MS 分析。

结果讨论

2.1 色谱图

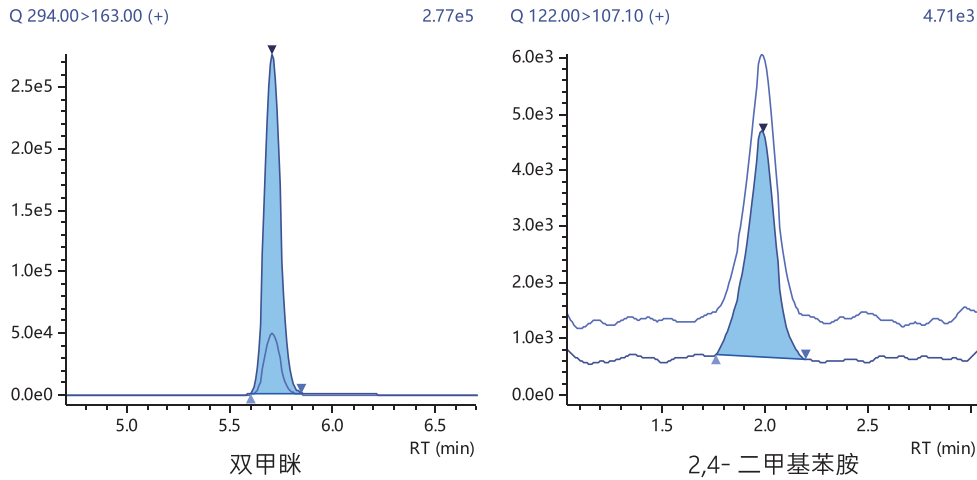


图1 双甲脞、2,4-二甲基苯胺标准品溶液 MRM 色谱图 (0.5 ng/mL)

2.2 校准曲线、重复性结果

按照 1.3 制备标准系列工作溶液，使用外标法拟合工作曲线，校准曲线见图 2。1.0 ng/mL 浓度对照品溶液，连续进样 6 次，考察保留时间和峰面积的重复性。线性范围、各浓度点线性回归的准确度、相关系数、重复性等结果见表 3。曲线各标点准确度在 91.1%-104.1%，线性相关系数 R 均在 0.999 以上。保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 分别在 0.03%-0.07% 和 1.17%-2.41% 之间，方法精密度良好。

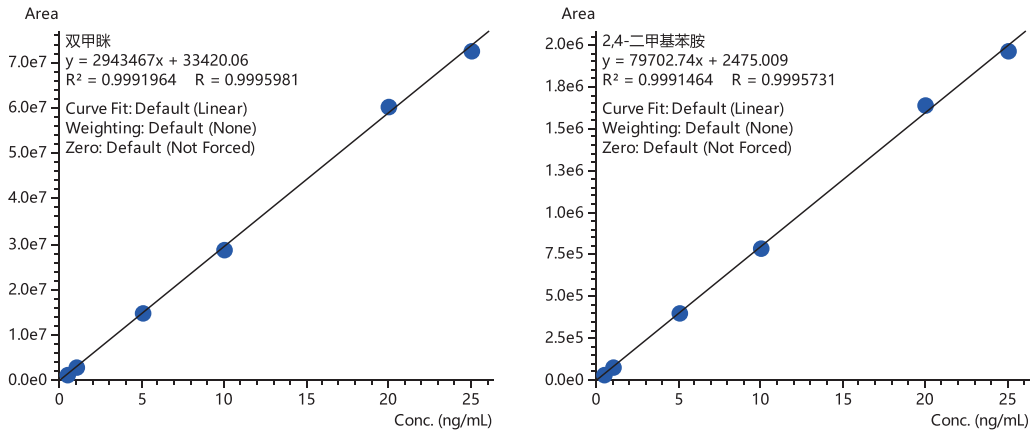


图2 双甲脞、2,4-二甲基苯胺校准曲线

表3 校准曲线、重复性结果

No.	化合物名称	线性范围 (ng/mL)	准确度 (%)	相关系数 R	RSD% (1.0 ng/mL)	
					R.T.	Area
1	双甲脞	0.5-25	97.3-102.6	0.9996	0.03	1.17
2	2,4-二甲基苯胺	0.5-25	91.1-104.1	0.9996	0.07	2.41

2.3 加标回收率及重复性考察

取蜂蜜空白基质，按照 1.3 前处理方法，对样品进行低、中、高三个浓度水平加标回收率考察。每个浓度平行制备三份样品，进行重复性考察。低、中、高三个加标浓度分别为 2.0、10 和 40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。三水平加标回收率及重复性结果见表 4。

表 4 回收率结果 (n=3)

No.	名称	2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$		10 $\mu\text{g}/\text{kg}$		40 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
		回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)
1	双甲眯	82.4	3.5	92.0	2.9	87.3	3.6
2	2,4- 二甲基苯胺	85.7	4.3	88.5	3.8	91.4	3.2

■ 结论

本文使用岛津三重四极杆液质联用仪 LCMS-8045 建立了食品中双甲眯及其代谢物测定的方法。在 0.5-25 ng/mL 浓度范围内，方法线性良好，线性相关系数 R 均大于 0.999。对样品进行 2.0、10 和 40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 三个浓度加标回收实验，回收率在 82.4%-92.0% 之间。该方法灵敏度高，定量准确度高，前处理简便，适用于食品中双甲眯及其代谢物的检测。

岛津应用云

