

# LC-MS/MS 测定植源性食品中抗倒酯、脱叶磷、坐果安、赤霉素残留量

LCMSMS-814

**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性食品的抗倒酯、脱叶磷、坐果安、赤霉素含量的方法。目标物在线性浓度范围内均具有良好的线性关系，线性相关系数  $> 0.999$ ，检出限在  $0.019\sim 0.665\ \mu\text{g/L}$  之间，定量限在  $0.057\sim 2.014\ \mu\text{g/L}$  之间。取  $50\ \mu\text{g/L}$  浓度的标准液按分析条件连续进样 8 次，结果显示，保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在  $0.055\sim 0.073\%$  和  $1.137\sim 2.232\%$  之间，仪器精密度良好。选用苹果样品经过提取净化后进行检测，空白基质加标回收率在  $58.01\sim 87.53\%$  之间。该方法准确满足标准要求，可用于实际样品的检测。

**关键词：** 三重四极杆串联质谱 抗倒酯 脱叶磷 坐果安 赤霉素

## 技术特点：

- ❖ 10 min 即可完成样品的准确定量，相比于标准方法的 30 min 效率更高；
- ❖ 采用外标法定量，抗倒酯、脱叶磷、坐果安、赤霉素校正曲线最低点浓度分别为 5、1、5、10  $\mu\text{g/L}$ ，优于标准规定的测定下限。

抗倒酯、脱叶磷、坐果安、赤霉素都属于植物激素类农药。这类化合物在植物体内产生的一些微量而能调节（促进、抑制）的有机化合物，它们在细胞分裂与伸长、组织与器官分化、开花与结实、成熟与衰老、休眠与萌发以及离体组织培养等方面，分别或相互协调地调控植物的生长、发育与分化。

植物激素类农药与化肥和农药本质一样，要求是低毒、微毒。在国家的严格监管下是允许使用的，但如果为了追求高额利润滥用该类农药，使得果菜中含有过量的激素而聚集在人体中，将对人体产生危害。目前美国、加拿大、日本等发达国家都对植物激素制定了严格的标准。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，对复杂基质中的抗倒酯、脱叶磷、坐果安、赤霉素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。

2016 年 1 月正式实行的中华人民共和国出入境检验检疫行业标准 SNT4257-2015《出口食品中抗倒酯、脱叶磷、坐果安、赤霉素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抗倒酯、脱叶磷、坐果安、赤霉素进行检测。

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源性食品中抗倒酯、脱叶磷、坐果安、赤霉素残留量的方法，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<sub>5R</sub>  
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



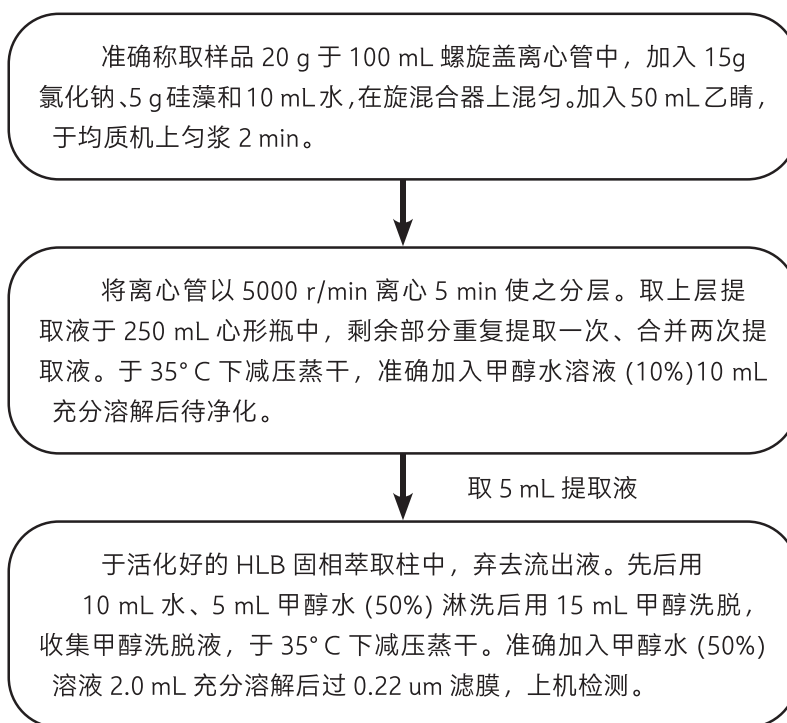
#### 1.4 标准曲线的制备

精密取各标准品适量，分别用甲醇配置并稀释成浓度为 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的标准工作液，现用现配。

精密量取 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  标准工作液，用 50% 甲醇水溶液稀释成浓度为 1、5、10、20、50、100、200、300  $\mu\text{g}/\text{L}$  八个浓度的系列标准溶液，现用现配。

#### 1.5 样品前处理

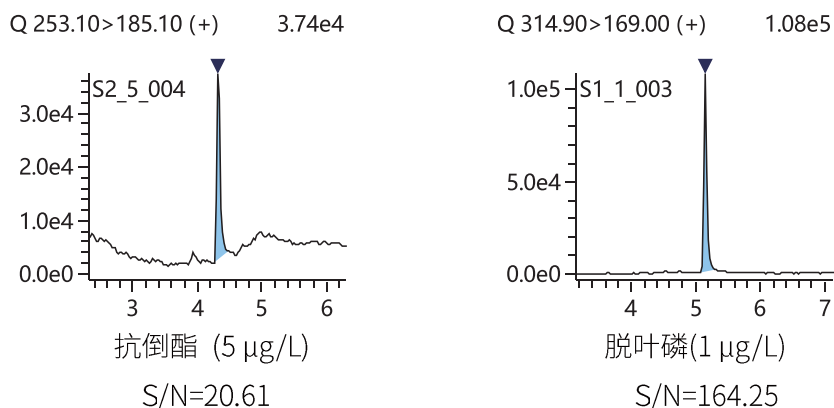
样品经均质处理后根据中华人民共和国出入境检验检疫行业标准 SNT4257-2015《出口食品中抗倒酯、脱叶磷、坐果安、赤霉素残留量的测定液相色谱 - 质谱 / 质谱法》中规定的方法中 7.1 和 7.2 测试步骤对样品进行前处理。



## ■ 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。



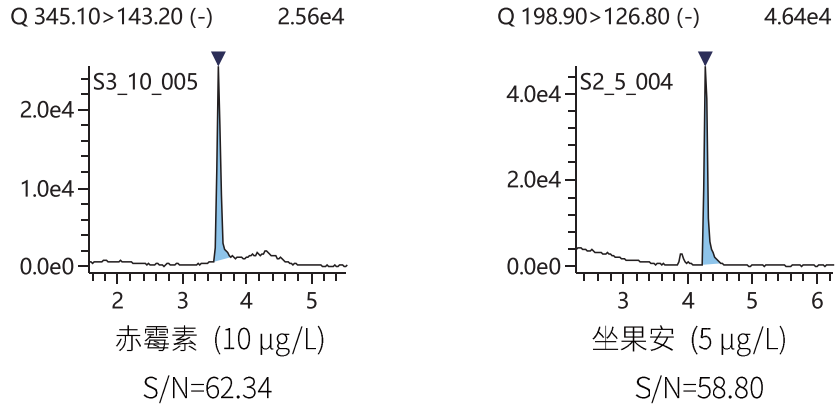


图 1 标准品 MRM 色谱图

## 2.2 线性

将不同浓度的基质混合标准工作液，按相同条件进行测定，以浓度 (C) 为横坐标，峰面积 (A) 为纵坐标，权重 1/C。采用外标法建立校准曲线，结果如图 2 所示。4 种化合物上机浓度范围内均具有较好的线性关系，线性相关系数均 > 0.999，具体结果见表 3。

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。

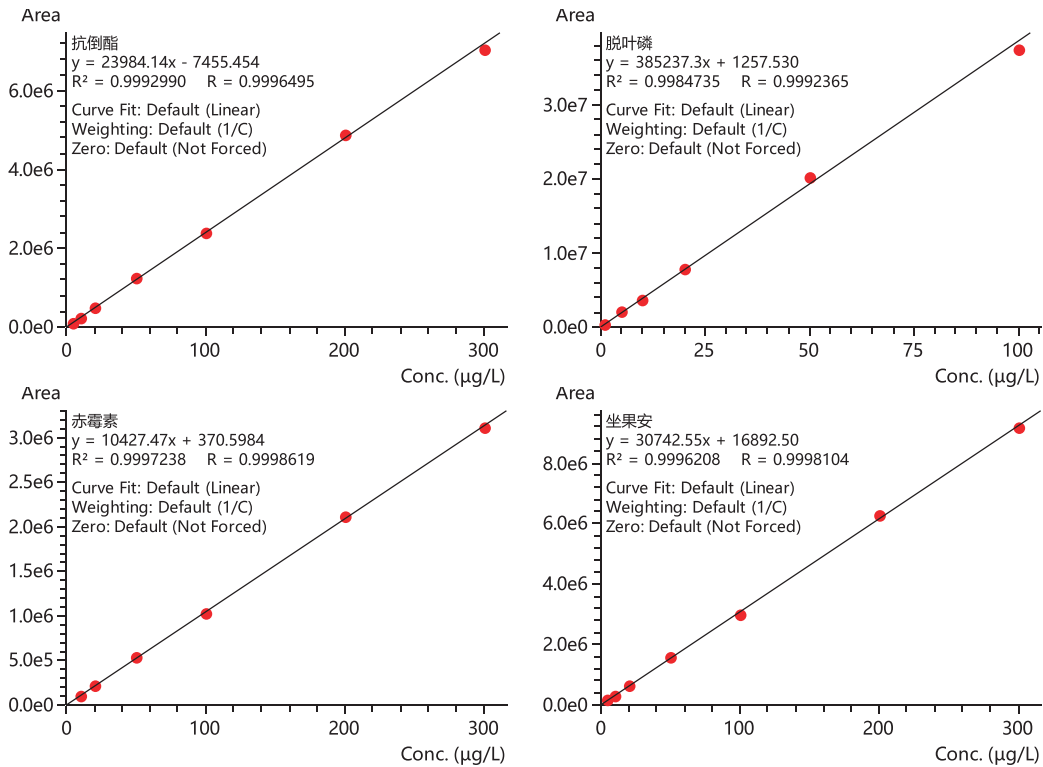


图 2 四种目标物的校准曲线

表3 校准曲线参数

序号	化合物	校准曲线	线性浓度范围 ( $\mu\text{g/L}$ )	相关系数	精确度 (%)	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	定量限 ( $\mu\text{g/L}$ )
1	抗倒酯	$Y = 23984.14X - 7455.454$	5-300	0.9996	98.0	0.665	2.014
2	脱叶磷	$Y = 385237.3X + 1257.530$	1-100	0.9992	93.9	0.019	0.057
3	赤霉素	$Y = 10427.47X + 370.5984$	10-300	0.9999	96.8	0.512	1.552
4	坐果安	$Y = 30742.55X + 16892.50$	5-300	0.9998	101.7	0.285	0.865

### 2.3 精密度实验

取  $50 \mu\text{g/L}$  浓度的标准液按分析条件连续进样 8 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 4 所示。结果显示，保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.055~0.073% 和 1.137~2.232% 之间，仪器精密度良好。

表4 保留时间和峰面积重复性结果 (n=8)

序号	化合物	RSD%	
		R.T.	Area
1	抗倒酯	0.066	2.232
2	脱叶磷	0.055	1.813
3	赤霉素	0.073	1.137
4	坐果安	0.067	1.543

### 2.4 样品检测与加标回收率实验

取苹果样品，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。后对样品进行加标回收实验。添加浓度为脱叶磷：1  $\mu\text{g/kg}$ 、5  $\mu\text{g/kg}$  和 10  $\mu\text{g/kg}$ ；抗倒酯、坐果安、赤霉素：3  $\mu\text{g/kg}$ 、15  $\mu\text{g/kg}$  和 30  $\mu\text{g/kg}$  的标准品溶液，每个浓度平行 2 份，经处理后进样检测并计算回收率，结果见表 5。

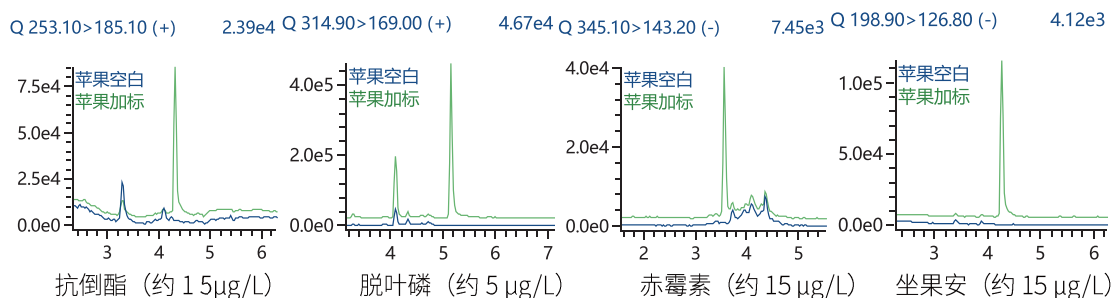


图3 基质及加标色谱图

表5 回收率结果

编号	化合物	加标水平 ( $\mu\text{g/kg}$ )	回收率 %		RSD%	加标水平 ( $\mu\text{g/kg}$ )	回收率 %		RSD%
			77.05	79.95			73.85	75.33	
1	抗倒酯	3	77.05	79.95	2.61	15	73.85	75.33	1.40
			68.98	74.91			5.83		

2	脱叶磷	1	74.12	1.63	5	82.66	4.05	10	72.91	3.58
			75.85			87.53			76.69	
3	赤霉素	3	82.70	5.31	15	70.07	0.35	30	59.57	1.88
			76.72			69.73			58.01	
4	坐果安	3	82.03	0.24	15	74.30	0.36	30	75.98	0.50
			82.31			74.68			76.52	

## ■ 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抗倒酯、脱叶磷、坐果安、赤霉素残留量的方法。此分析方法在 10 min 即可完成样品的准确定量。检在方法学考察中，校正曲线最低点浓度为脱叶磷：1  $\mu\text{g/L}$ ；抗倒酯、坐果安：5  $\mu\text{g/L}$ ；赤霉素：10  $\mu\text{g/L}$ ，各化合物线性相关系数  $R > 0.999$ 。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

