

GC-MS/MS 法测定蔬菜中 34 种农药及其代谢物残留量

GCMSMS-282

摘要： 本文采用岛津 GCMS-TQ8050 NX 重四极杆气相色谱 - 质谱联用仪，结合岛津 Smart Pesticides Database 农残数据库，建立了蔬菜中 34 种农药及其代谢物残留量同时测定的方法。在指定浓度范围内建立标准工作曲线，线性关系良好，相关系数在 0.997 以上。6 针峰面积的 RSD 小于 10%，采用 QuEChERS 方法，加标回收率在 72.9 ~120.3% 之间。该方法适用于 GB 23200.XXX-XXXX《食品安全国家标准 植物源性食品中 242 种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱 - 质谱联用法》（征求意见稿）中新增 34 种农药残留物的测定。

关键词： GC-MS/MS 植物源性食品 农药残留 QuEChERS

技术特点：

- ❖ 利用岛津 Smart Pesticides Database 农残数据库建立农残测试采集方法，简单快捷。
- ❖ MRM 采集方式可有效降低基质干扰，提高检测灵敏度。

植物源性食品是指以植物的种子、果实或组织部分为原料，直接或加工以后为人类提供能量或物质来源的食品。主要有谷物、薯类、豆类及其制品、水果蔬菜制品、茶叶等。植物源性食品可以为人体提供所需的蛋白质、碳水化合物、脂类、维生素等多种营养物质，故一直以来都是我国人民膳食结构的重要组成部分。

2022 年 10 月，农业农村部发布 GB 23200.XXX-XXXX《食品安全国家标准 植物源性食品中 242 种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱 - 质谱联

用法》征求意见稿，其中最重要的变化就是在 GB 23200.113-2018《食品安全国家标准 植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱 - 质谱联用法》的基础上增加了 34 种农药（含代谢物共 45 种组分）。本文参考该标准，采用 QuEChERS 前处理方法，使用三重四极杆气质联用仪测定蔬菜基质中 34 种农药及其代谢物残留。样品经乙腈提取、净化之后，氮吹至近干，再用乙酸乙酯复溶，上机。结果显示，该方法校准曲线线性良好，灵敏度高，可满足征求意见稿中相关化合物测试需求。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8050 NX 气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪

1.2 分析条件

色 谱 柱：	VF-1701, 30 m×0.25 mm×0.25 μm	离子化方式：	EI
柱 温 程 序：	40°C (1 min)_40°C /min_120°C _5°C /min_240°C _12°C /min_300°C (10 min)	离子源温度：	230°C
进 样 口 温 度：	280°C	色谱质谱接口温度：	280°C
载 气：	氦气	检测器电压：	调谐电压 +0.6 kV
进 样 方 式：	不分流进样	采 集 模 式：	MRM, 离子信息见表 1
进 样 量：	1 μL		
流速控制方式：	恒线速度方式		
线 速 度：	36.1 cm/s		

■ 样品前处理

样品前处理流程如下图所示。

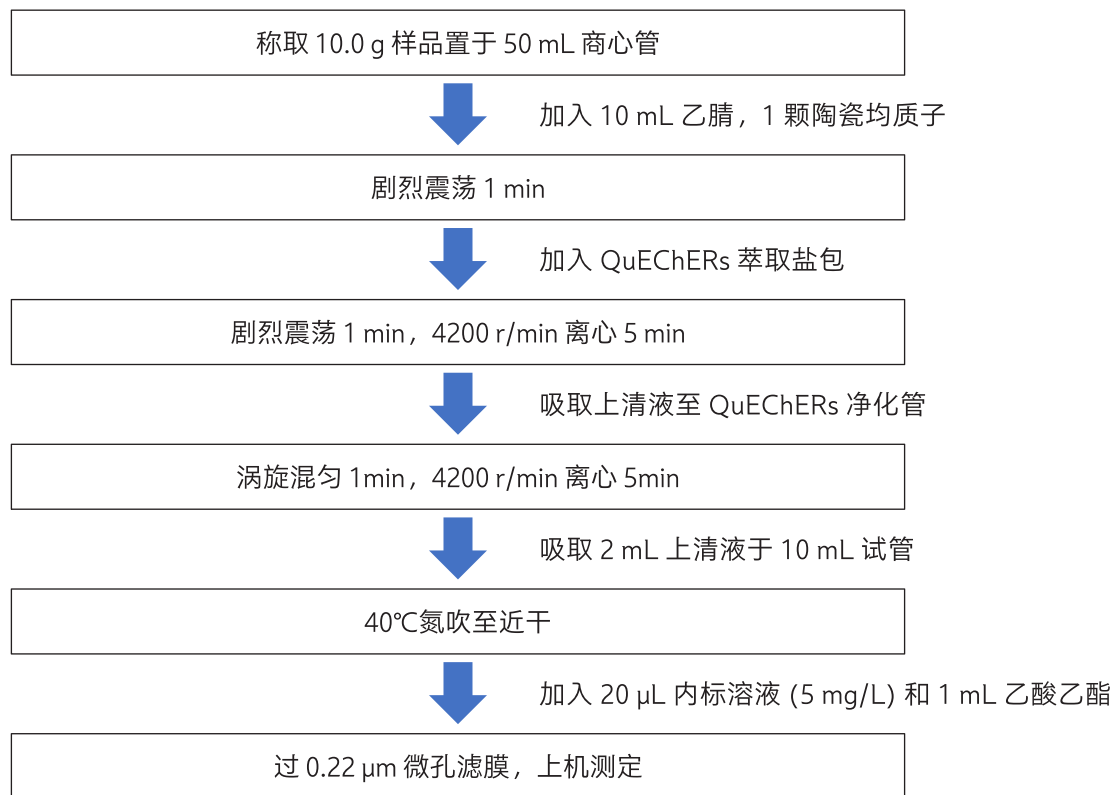


图 1 样品前处理流程图

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

3.1 MRM 参数

采集正构烷烃数据，并利用岛津 Smart Pesticides Database 农残数据库 AART（保留时间自动调整）功能，建立 MRM 方法，采集参数如表 1 所示。

表 1 MRM 采集参数

序号	农药名称	保留时间 /min	定量离子对	CE	定性离子对	CE
1	亚砷磷	7.634	142.00>78.90	20	78.90>47.00	10
2	庚烯磷	16.386	124.00>89.00	15	124.00>63.00	35
3	甲基内吸磷	17.938	142.00>78.90	10	112.00>79.00	5
4	烯虫乙酯	20.293	139.00>111.10	5	139.00>55.10	20
5	2,6- 二氯苯甲酰胺	21.351	189.00>173.00	5	173.00>145.00	15
6	七氯	21.431	273.70>236.90	15	271.70>236.90	15
7	灭草环	22.831	187.10>159.10	10	173.10>145.00	15
8	烯虫炔酯	22.915	149.00>93.00	5	149.00>77.00	15

9	氯酞酸甲酯	24.157	300.90>223.90	25	298.90>221.90	25
10	3- 羟基克百威	25.425	180.00>162.00	10	180.00>137.00	10
11	氟吡甲禾灵	26.479	375.00>316.00	10	316.00>91.00	20
12	草除灵	26.503	199.00>170.00	10	170.00>134.00	15
13	顺式 - 氯丹	26.698	372.90>265.90	20	271.90>236.90	15
14	2 甲 4 氯异辛酯	27.17	200.00>141.00	5	200.00>77.10	35
15	砒吸磷	27.534	169.10>125.10	9	169.10>109.00	15
16	菌核净	27.726	243.00>215.00	5	243.00>187.00	5
17	氟吡菌酰胺	27.736	172.90>94.90	30	172.90>74.90	50
18	2,4- 滴异辛酯	27.793	331.50>69.90	30	221.70>99.60	15
19	氟除草醚	27.886	303.00>273.00	15	301.00>271.00	10
20	格螨酯	28.096	141.00>76.90	5	141.00>51.00	35
21	氟甲腈	28.221	388.00>333.00	15	388.00>281.00	35
22	氟烯菌酯	28.631	216.00>197.00	15	216.00>187.00	15
23	丁虫腈	28.833	320.00>285.00	15	320.00>250.00	25
24	抑草莲	28.88	171.00>99.00	20	169.00>97.00	20
25	丙酯杀螨醇	28.997	139.10>111.00	15	251.10>139.10	15
26	丙炔噁草酮	29.644	212.70>184.90	5	212.70>150.10	10
27	虫螨腈	29.914	246.90>227.00	15	136.90>102.00	15
28	氟虫腈硫醚	29.947	420.00>350.90	10	351.00>254.90	20
29	辛酰溴苯腈	30.097	276.90>87.90	30	127.00>57.10	5
30	草枯醚	30.2	316.60>286.60	15	235.90>172.90	25
31	异狄氏剂醛	30.702	278.90>209.00	25	249.90>214.90	30
32	氟吡菌胺	31.179	346.90>171.80	30	208.90>181.90	15
33	灭蚁灵	31.21	273.80>238.80	15	271.80>236.80	15
34	硫丹硫酸酯	31.406	273.80>238.90	15	271.90>237.00	15
35	茚草酮	32.049	159.00>103.00	15	159.00>77.00	30
36	异狄氏剂酮	32.287	316.80>280.70	5	316.80>100.80	10
37	氟吡菌胺	32.806	346.90>171.80	30	208.90>181.90	15
38	三苯基氢氧化锡	33.409	351.00>196.90	25	351.00>119.90	35
39	醚菊酯	34.643	163.00>135.10	10	163.00>107.10	20
40	氟吗啉	36.696	284.60>164.70	10	164.70>76.90	20
41	吡唑醚菌酯	37.885	132.00>77.00	20	132.00>104.00	10
42	烯肟菌酯	39.806	190.00>102.00	35	145.00>102.00	30
43	亚胺唑	43.688	125.00>99.00	20	125.00>89.00	20
44	烯肟菌胺	44.198	132.00>104.00	10	132.00>77.00	20
45	噻草酸甲酯	45.896	403.00>84.00	10	403.00>56.00	20
内标	环氧七氯 B	25.238	352.80>262.90	15	354.80>264.90	15

3.2 基质匹配标准溶液色谱图

以娃娃菜为基质，制备各农药浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ 的基质标溶液，检测得到的 TIC 图如下所示。

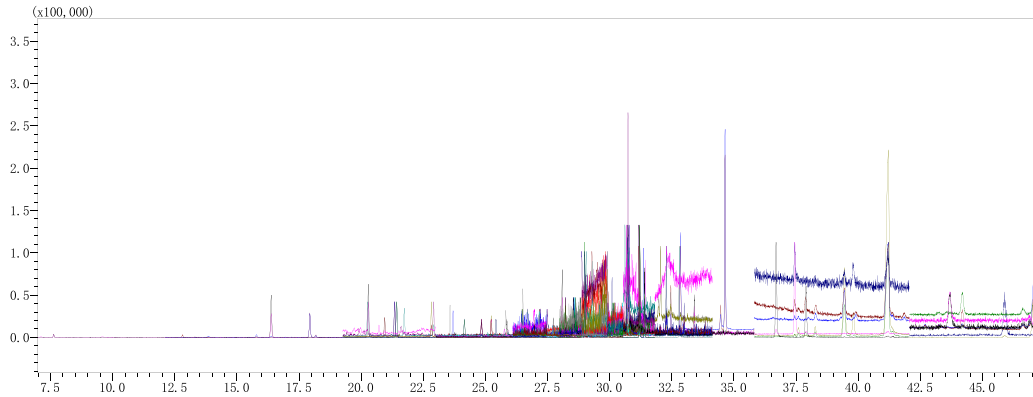


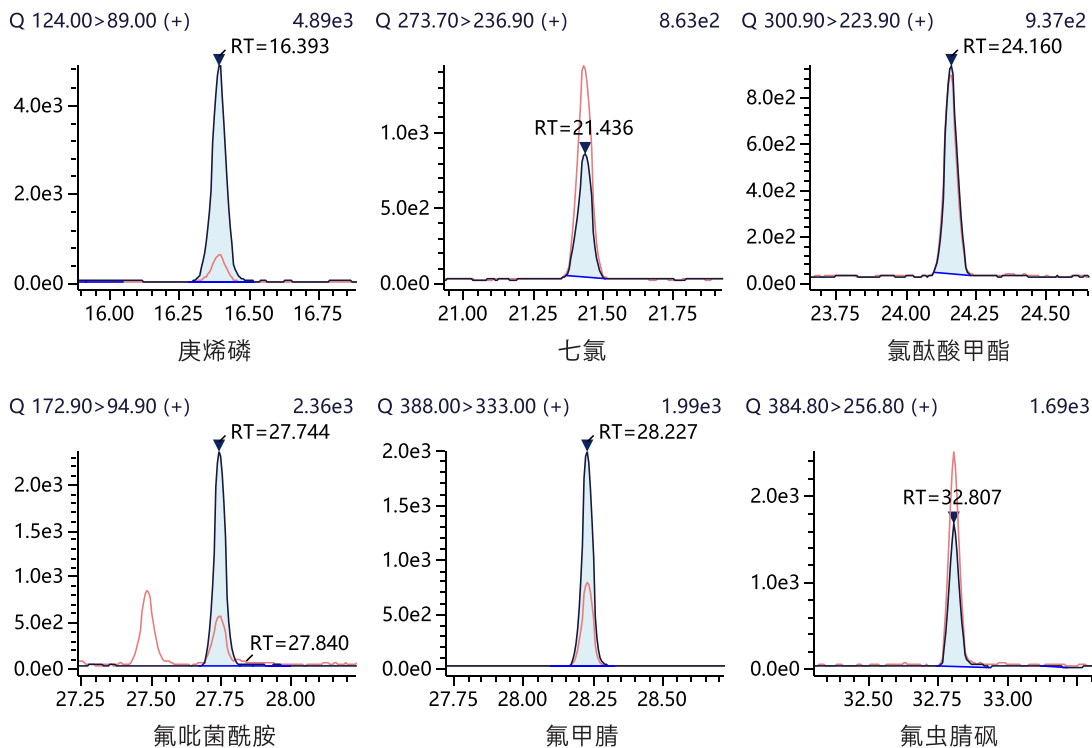
图 2 娃娃菜基质中 35 种农药及其代谢物的谱图 (20 $\mu\text{g/L}$)

3.3 标准曲线、检测限和重复性

以乙酸乙酯为溶剂配制 34 种农药及其代谢物混合标准溶液，浓度分别为 2、5、10、20、50、100、150 和 200 $\mu\text{g/L}$ 。以乙酸乙酯为溶剂配制环氧七氯 B 内标溶液，浓度为 5 mg/L 。

将空白样品按照图 1 所示前处理流程处理至“氮吹至近干”后，加入 20 μL 内标溶液，以及 1 mL 上述各浓度农药混合标准溶液制得基质标准溶液，过 0.22 μm 微孔滤膜，供 GC-MS/MS 分析。

根据仪器性能和检测需要选择不少于 5 个浓度点，以浓度比作为横坐标，峰面积比作为纵坐标绘制标准曲线，以 3 倍信噪比（峰至峰）计算仪器最低检出限（LOD）。峰面积的重复性以 20 $\mu\text{g/L}$ 的标准样品连续进样 6 次，计算其相对标准偏差（RSD）。因篇幅所限，部分农药标准曲线和 MRM 质量色谱图如图 3 所示。各化合物标准曲线的相关系数、最低检出限（LOD）及峰面积的 RSD 值见表 2。



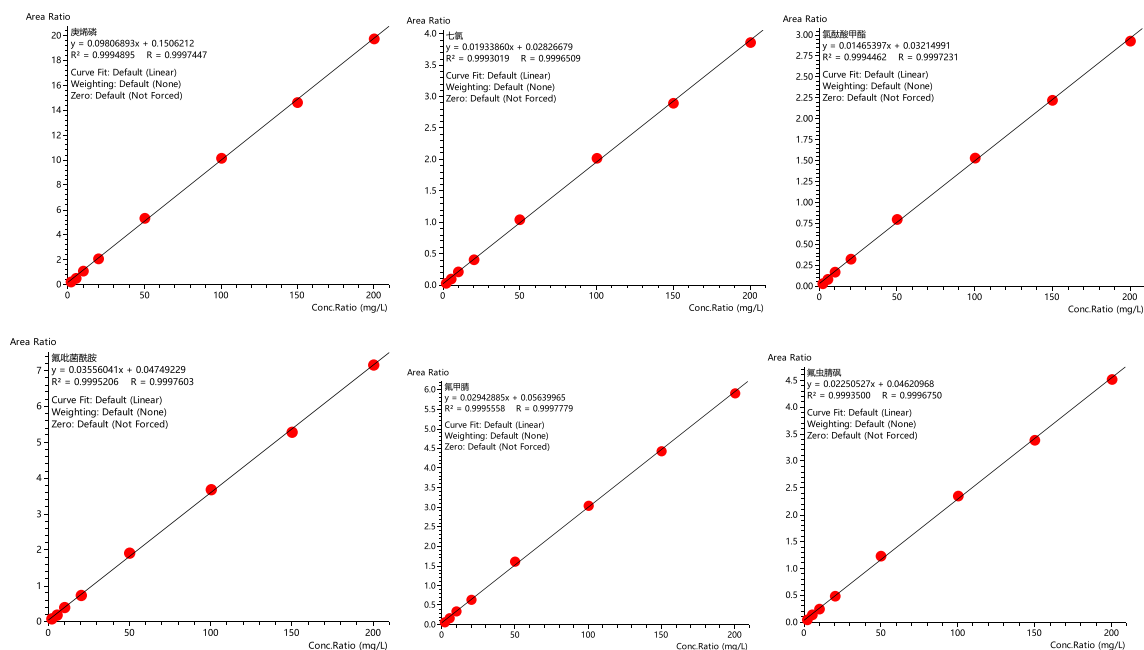


图3 娃娃菜基质中部分农药的质量色谱图及标准曲线

表2 娃娃菜基质中各农药标准曲线相关系数、最低检出限 (LOD) 及精密度 RSD (%)

序号	化合物名称	相关系数 R	LOD (µg/L)	RSD% (n=6)	序号	化合物名称	相关系数 R	LOD (µg/L)	RSD% (n=6)
1	亚砷磷	0.9991	0.033	3.01	24	抑草莲	0.9989	0.108	2.24
2	庚烯磷	0.9997	0.004	1.42	25	丙酯杀螨醇	0.9998	0.031	1.85
3	甲基内吸磷	0.9996	0.032	1.74	26	丙炔噁草酮	0.9987	0.270	7.94
4	烯虫乙酯	0.9998	0.018	1.60	27	虫螨腈	0.9997	0.299	3.63
5	2,6-二氯苯甲酰胺	0.9997	0.025	1.62	28	氟虫腈硫醚	0.9998	0.009	2.44
6	七氯	0.9996	0.006	1.88	29	辛酰溴苯腈	0.9998	2.970	1.51
7	灭草环	0.9998	0.074	2.19	30	草枯醚	0.9999	0.076	5.45
8	烯虫炔酯	0.9996	0.628	3.36	31	异狄氏剂醛	0.9995	3.750	9.89
9	氯酞酸甲酯	0.9997	0.007	1.51	32	氟吡菌胺	0.9998	0.005	1.32
10	3-羟基克百威	0.9986	0.188	5.42	33	灭蚁灵	0.9998	0.007	2.27
11	氟吡甲禾灵	0.9997	0.003	1.29	34	硫丹硫酸酯	0.9998	0.013	2.10
12	草除灵	0.9997	0.209	2.37	35	茚草酮	0.9996	3.080	6.58
13	顺式-氯丹	0.9994	0.017	4.28	36	异狄氏剂酮	0.9998	0.095	2.05
14	2甲4氯异辛酯	0.9998	0.051	2.75	37	氟虫腈砷	0.9996	0.011	2.16
15	砷吸磷	0.9986	0.107	4.47	38	三苯基氢氧化锡	0.9993	0.703	9.40
16	菌核净	0.9996	0.356	3.69	39	醚菊酯	0.9997	0.028	2.03
17	氟吡菌酰胺	0.9997	0.009	2.65	40	氟吗啉	0.9997	0.008	1.66
18	2,4-滴异辛酯	0.9995	0.164	7.64	41	吡啶醚菌酯	0.9978	2.708	7.80
19	氟除草醚	0.9997	0.077	3.69	42	烯肟菌酯	0.9997	0.059	4.65

20	格螨酯	0.9998	0.002	1.40	43	亚胺唑	0.9990	0.847	4.49
21	氟甲腈	0.9997	0.006	1.90	44	烯肟菌胺	0.9998	1.976	4.77
22	氟烯菌酯	0.9997	0.138	2.84	45	噻草酸甲酯	0.9986	0.222	2.04
23	丁虫腈	0.9997	0.045	6.43					

注：吡唑醚菌酯使用 2-150 µg/L 校准曲线。

3.4 加标回收率

在空白样品中进行 0.025 µg/g 浓度加标，按照上述前处理方法处理后上机，平行处理 3 份样品考察加标回收率，详细结果如表 3 所示。

表 3 加标回收率测定结果

序号	化合物名称	平均回收率 %	序号	化合物名称	平均回收率 %
1	亚砷磷	89.0	24	抑草蓬	99.4
2	庚烯磷	100.9	25	丙酯杀螨醇	105.6
3	甲基内吸磷	120.3	26	丙炔噁草酮	105.9
4	烯虫乙酯	103.2	27	虫螨腈	107.3
5	2,6-二氯苯甲酰胺	108.4	28	氟虫腈硫酸酯	105.0
6	七氯	103.6	29	辛酰溴苯腈	96.3
7	灭草环	105.0	30	草枯醚	102.6
8	烯虫炔酯	101.5	31	异狄氏剂醛	105.8
9	氟酰胺甲酯	112.3	32	氟吡菌胺	105.9
10	3-羟基克百威	85.8	33	灭蚁灵	106.0
11	氟吡甲禾灵	106.0	34	硫丹硫酸酯	102.9
12	草除灵	104.5	35	茚草酮	97.5
13	顺式-氯丹	105.9	36	异狄氏剂酮	108.4
14	2甲4氯异辛酯	107.7	37	氟虫腈砒	104.4
15	砒吸磷	82.2	38	三苯基氢氧化锡	111.4
16	菌核净	108.8	39	醚菊酯	104.8
17	氟吡菌酰胺	103.1	40	氟吗啉	108.1
18	2,4-滴异辛酯	106.6	41	吡唑醚菌酯	72.9
19	氟除草醚	98.9	42	烯肟菌酯	101.2
20	格螨酯	106.3	43	亚胺唑	102.9
21	氟甲腈	106.3	44	烯肟菌胺	97.7
22	氟烯菌酯	109.3	45	噻草酸甲酯	90.8
23	丁虫腈	104.4			

注：测定植物源性食品中异狄氏剂醛时，前处理中不使用 PSA。

■ 结论

本方法采用岛津三重四极杆气质联用仪建立了蔬菜中 34 种农药及其代谢物残留的检测方法。样品经乙腈提取, QuEChERS 方法净化、氮吹、乙酸乙酯复溶后上机分析。在指定浓度范围内线性良好, 相关系数 R 均在 0.997 以上。精密度测试中, 连续进样 6 针 20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 基质标液, RSD 在 10% 以内。加标回收率实验中, 加标浓度为 0.025 $\mu\text{g}/\text{g}$ 时, 各组分回收率在 72.9 ~ 120.3%。实验表明, 采用岛津农残数据库生成仪器方法快速简便, 三重四极杆串联质谱检测农药能够有效地消除基质干扰, 获得较好的检测灵敏度, 从而实现对其中多农药残留的快速准确检测。

岛津应用云

