

气相色谱/三重四极质谱同时检测复杂基质（洋葱、茴香）中12种农药残留量

王建、贾斌 河南省农业科学院农业质量标准与检测技术研究中心
张伟国、叶芳挺 赛默飞世尔科技

Key Words

- TSQ Quantum GC
- 农药残留
- 复杂基质
- 洋葱
- 茴香

1 引言

目前,关于食品中农药多残留的分析方法的已有较多报道^[1-7],但这些方法所分析样品多是干扰较少的水果蔬菜品种,通过一定净化处理后,绝大部分干扰杂质得到了有效的去除,对检测要求不高。然而对于基质更为复杂的葱、茴香类样品,其基体成分与某些农药的结构和性质相似,对检测分析具有极大挑战。本研究主要目的是在三重四极质谱的选择性反应监测技术(SRM)基础上建立起快速、稳定的洋葱、茴香中杀螨剂和杀菌剂等12种农药的同时检测方法。通过SRM扫描排除基质的干扰,对12种农药准确地进行定性、定量分析。

关键词:TSQ Quantum GC;农药残留;复杂基质;洋葱;茴香

2 实验部分

2.1 主要仪器

TSQ Quantum GC气相色谱-质谱仪(Thermo Fisher Scientific、美国),30m×0.25mm×0.25μm J&W DB-17ms毛细管色谱柱。

2.2 色谱、质谱条件

2.2.1 气相色谱条件

载气:氦气;流速:1.2 mL/min;进样口温度:230 ,进样量:1μL;进样方式:不分流进样;初始温度:60 (1 min),15 /min升温至240 ,40 /min升温至280 (10 min);传输线温度:275 。

2.2.2 质谱条件:

离子源温度:200 ; ;灯丝电流:100 μA ; Q2 碰撞气:Ar (1.2 mTorr);离子化模式:EI;SRM程序列于表1中。

2.3 样品的提取净化

称取试样25.0 g,加入50.0 mL乙腈,用匀浆机高速匀浆2 min后用滤纸过滤,滤液收集到装有5 g~7 g氯化钠的100 mL具塞量筒中,收集滤液40 mL~50 mL,剧烈震荡1 min,室温下静置,待乙腈相和水相分层后吸取乙腈10.00mL,在水浴锅上加热挥发浓缩至1.0 mL。

将Carb/PSA柱(500 mg / 500 mg ,6 mL)用5.0 mL乙腈+甲苯(3+1)预淋条件化,倒入样品浓缩液,用50 mL烧杯接收洗脱液,用25 mL乙腈+甲苯(3+1)分4~5次涮洗盛浓缩液的容器后淋洗Carb/PSA柱。将盛有洗脱液的烧杯在55 电热板上,挥发浓缩至约0.5 mL。加正己烷5.0 mL,浓缩至约0.5 mL,并重复一次,用正己烷准确定容至5.0 mL,待测。

3 结果与讨论

葱蒜类蔬菜富含二烯丙基二硫醚、二烯丙基三硫醚(大蒜素)^[8]和亚磺酸酯、砜类等有机硫化物,由于这些含硫化合物与克螨特等农药的结构和性质相似,因此在进行农药多残留分析时会产生强烈的干扰,依靠现有的样品前处理技术,无法去除这些干扰。洋葱、茴香的作用机理与大蒜类似,因此,这些样品被业界公认为最难分析的样品。如图1(a)和

(b)、对于目标化合物克螨特，保留时间为13.02 min，采用单四极的SIM扫描茴香、洋葱等样品时，在相近保留时间13.02 min处存在很强的色谱峰，且碎片离子及其丰度与标准谱图非常吻合，但通过三重四极质谱的选择反应监测（SRM）扫描后发现，此色谱峰为假阳性的基质干扰物（图1c）。SRM技术是目标化合物定量分析中最佳扫描技术、可有效去除基质的干扰，排除假阳性。

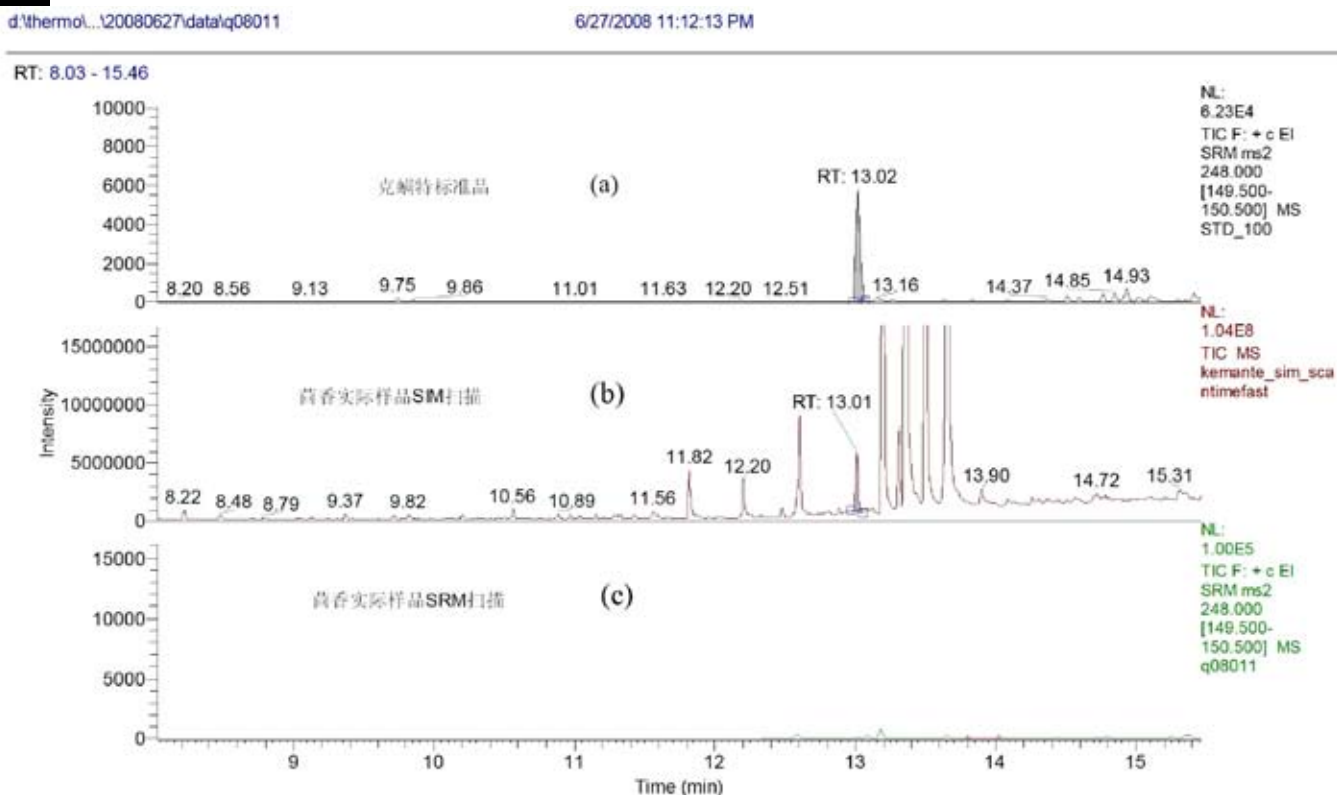


图1 (a)克螨特标准品色谱图; (b)茴香样品 SIM 扫描色谱图; (C)茴香样品 SRM 扫描色谱图。

3.3最低检出限

图2为洋葱中添加浓度为0.05~0.20 mg/kg 12种农药色谱图。按照信号噪音比10 : 1为最低限推算该方法的最低检测限在0.5 ~ 5 μ g/kg之间，结果列于表1中。

表1 检测12种农药SRM扫描方法
Table 1 Scan method of 12 pesticides determined by SRM

农药 Pesticides	保留时间 RT(min)	母离子 Parent Ions(m/z)	子离子 Product Ions(m/z)	CID	检测限 LOD, μ g/kg
克螨特	13.02	248	150	10	5
抗蚜威	13.16	238	166	15	1
甲霜灵	13.53	249	190	10	5
多效唑	14.42	236	125, 167	20	5
抑霉唑	14.76	215	159, 173	10	1
烯唑醇	15.20	268	232	20	0.5
丙环唑	15.81/16.01	259	173, 191	15	1
戊唑醇	16.01	250	125, 163	15	0.5
溴螨酯	16.44	341	185	15	0.5
氟苯嘧啶醇	18.92	330	139, 251	10	0.5
咪鲜胺	19.40	308	245, 265	10	5
腈苯唑	21.80	198	129	15	5

In addition to these offices, Thermo Fisher Scientific maintains a network of representative organizations throughout the world.

赛默飞世尔科技

上海
上海浦东金桥路27号6号楼
电话: 86-21-6865 4588
传真: 86-21-6445 7830

北京
北京市东城区安定门东大街28号
雍和大厦西楼702-715室
电话: 86-10-8419 3588
传真: 86-10-8419 3589

广州
广州东风中路410-412号
健力宝大厦3003-3004室
电话: 86-20-8348 7138
传真: 86-20-8348 6621

服务热线:
800 810 5118 400 650 5118

www.thermo.com.cn
analyze.cn.thermofisher.com



Thermo Fisher Scientific,
San Jose, CA USA is ISO Certified.

D:\Thermo_L\20080628\WC3-31*

6/28/2008 12:58:07 PM

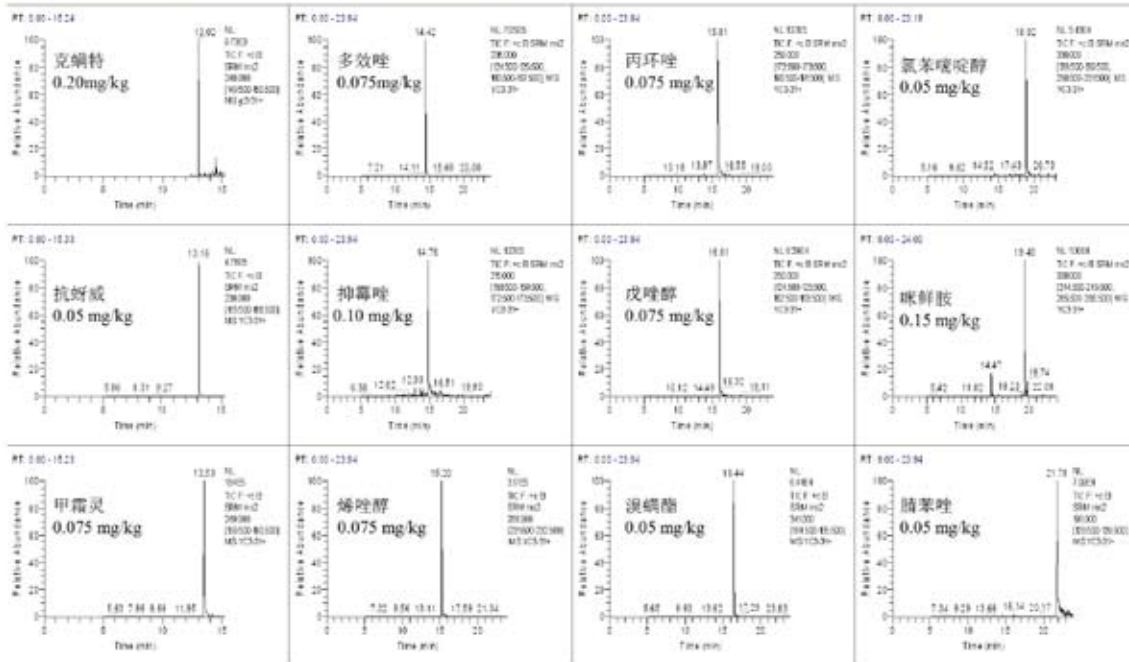


图 2 洋葱添加 12 种农药 SRM 色谱图

参考文献

- [1] Stan H J. Journal of Chromatography A, 2000,892: 347-377.
- [2] Fillion J, Sauve F, Selwyn J.. J. AOAC. Int, 2000, 83: 698-713.
- [3] Fillion J, Hindle R, Lacroix M, Selwyn, J. J. AOAC Int. 1995,78: 1252-1266
- [4] Štajnbaher D, Zupančič K L. Journal of Chromatography A. 2003,1015: 185-198.
- [5] Stan, H. J. Journal of Chromatography A, 2000,892: 347-377.
- [6] Chun O. K, Kang H G, Kim M H. J. AOAC. Int, 2003 86, 823-831.
- [7] Li Ying (李樱), Chu Xiaogang (储晓钢), Zhong Weike (仲维科). Chinese J. Anal. Chem. (分析化学), 2004, 32 (4) : 1325 ~ 1328
- [8] Wang Jian (王建), Jia Bin (贾斌). China Feed (中国饲料), 2001, 23 : 29~29

View additional Thermo Scientific LC/MS application notes at: www.thermo.com/appnotes