

## 气相色谱-串联质谱检测水果、蔬菜中 抗蚜威、甲霜灵和克螨特残留量

陈红平, 刘 新, 汪庆华, 蒋 迎

(中国农业科学院茶叶研究所, 农业部茶叶质量监督检验测试中心, 浙江 杭州 310008)

**摘要:**建立了水果、蔬菜中抗蚜威、甲霜灵和克螨特残留量的气相色谱-串联质谱(EI 源)检测方法。样品匀浆后经乙腈提取, 提取液浓缩后用石墨氨基柱净化, 用  $V(\text{乙腈}) : V(\text{甲苯}) = 3 : 1$  的溶液淋洗。采用基质配制农药标准样品以校正基质效应引入的定量误差。3 种农药的方法线性范围为  $0.002 \sim 0.500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 在添加农药标准样品浓度  $0.002, 0.010, 0.050 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  水平上, 3 种农药的平均回收率在  $91.6\% \sim 110.6\%$  之间, 相对变异系数 RSD 均低于  $15\%$ , 最低检出限为  $0.002 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

**关键词:**气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS); 抗蚜威; 甲霜灵; 克螨特; 水果; 蔬菜

**中图分类号:** O 657.63    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1004-2997(2010)04-0220-04

## Determination of Pirimicarb, Metalaxyl and Propargite Residues in Fruit and Vegetable by GC-MS/MS

CHEN Hong-ping, LIU Xin, WANG Qing-hua, JIANG Ying

(Tea Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences,

Tea Quality and Supervision Testing Center, Ministry of Agriculture China, Hangzhou 310008, China)

**Abstract:** Pirimicarb, metalaxyl, propargite in fruit and vegetable were determined by gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). Samples were homogenized, then extracted with acetonitrile. The extracts were concentrated and cleaned up with graphitized carbon black and aminopropyl cartridge. Pesticides were eluted with  $V(\text{acetonitrile}) : V(\text{toluene}) = 3 : 1$ , and the eluates were concentrated. Quantitation was carried out using matrix-matched standard calibration. The linear range of detection for the method is between  $0.002$  and  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . At the three fortification levels of  $0.002, 0.010, 0.050 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , the average recovery rates are between  $91.6\%$  and  $110.6\%$  with precision values expressed as relative standard deviation (RSD) lower or equal to  $15\%$ , and limits of quantification (LOQs) of three pesticides are all  $0.002 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

**Key words:** gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS); pirimicarb; metalaxyl; propargite; fruit; vegetable

随着政府和消费者对食品安全尤其是食品中农药残留问题越来越重视,食品中农药残留检测技术得到飞速发展,并应用到各相关检测机构,大大提高了我国农药残留检测能力。目前,食品、农产品中农药残留检测常用的仪器分析方法为气相色谱(GC)法和高效液相色谱(HPLC)法。GC具有灵敏度高、稳定性好、分离度好等特点,是农药残留检测最为常用的手段。GC采用的毛细管柱一般为分离柱,配置火焰光度(FPD)检测<sup>[1]</sup>,使用电子俘获检测器(ECD)分析有机氯和拟除虫菊酯农药<sup>[2]</sup>,使用氮磷检测器(NPD)分析氨基甲酸酯等农药<sup>[3]</sup>。HPLC适用于极性、热稳定性差的农药残留检测,如吡虫啉、辛硫磷等农药。但是色谱技术主要依靠保留时间来定性,容易造成样品假阳性误判,因此对于阳性样品的检测还需采用质谱或其他方法进行确证<sup>[4]</sup>。

串联质谱(MS/MS)技术的关键在于引入撞击诱导解离(CID)和用于分析撞击诱导解离碎片的第二级质谱。通过多反应监测(MRM)就可以做到在复杂样本体系中目标化合物的快速定量。串联质谱可提高灵敏度,对复杂基体中微量待测物进行测定,对一级质谱无法区分的化合物可进行进一步的确认<sup>[5-6]</sup>。本工作采用全自动固相萃取净化方法,通过串联质谱多反应监测模式(MRM),建立水果、蔬菜中抗蚜威、甲霜灵以及克螨特残留量气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)检测方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Varian 450GC-300MS/MS 气相色谱-串联质谱联用仪;美国瓦里安公司产品;Gilson ASPEC Xli 全自动固相萃取仪;法国吉尔森公司产品;Buchi R215 旋转蒸发仪;瑞士布奇公司产品;IKA T18 高速均质仪;德国 IKA 公司产品。

正己烷、乙腈、甲苯(均为色谱纯);美国 Tedia 公司产品;氯化钠(分析纯);上海试四赫维化工有限公司产品;6 mL Carbon/NH<sub>2</sub> 固相萃取柱;美国 Varian 公司产品;抗蚜威、甲霜灵、克螨特农药标准样品;德国 Dr Ehrenstorfer 公司产品。

### 1.2 气相色谱-串联质谱分析条件

VF-17MS 毛细管柱(30 m × 0.25 mm ×

0.25 μm);载气为高纯氦气(纯度 99.999%),流速 1.0 mL · min<sup>-1</sup>;柱温 80 °C,保持 1 min,以 15 °C · min<sup>-1</sup> 升至 180 °C,保留 2 min,以 5 °C · min<sup>-1</sup> 升至 280 °C,保持 10.333 min;不分流进样,0.75 min 后打开分流阀,进样量 1 μL,进样口温度 220 °C,连接杆温度 280 °C。

电离方式为电子轰击电离源(EI),电离能量 70 eV,灯丝电流 50 mA,EMV 电压 900 V。四极杆温度 40 °C,离子源温度 230 °C,溶剂延迟 5 min。碰撞气为高纯氦气(纯度 99.999%),碰撞气压力 0.27 Pa,Q1 扫描峰宽 3.0,Q3 扫描峰宽 0.7。

### 1.3 标准溶液配制

抗蚜威,甲霜灵,克螨特农药用正己烷配制成 1 g · L<sup>-1</sup> 标准储备液。为消除基质效应对各农药检测结果的影响,各农药均采用基质溶液配制所需的标准溶液。基质溶液标准样品的配制:按样品前处理方法将空白样品配制成基质溶液,取 4 mL 基质溶液和 1 mL 混合农药标准样品制备成所需的定量标准样品。

### 1.4 样品前处理

**1.4.1 提取** 将青菜、黄瓜、茄子等蔬菜用匀浆机切碎,桃、葡萄等水果去核后匀浆粉碎。取 25.0 g 匀浆后的样品加入到 200 mL 烧杯中,准确加入 50 mL 乙腈,以 10 000 r · min<sup>-1</sup> 均质 2 min,将烧杯中提取液以及样品经滤纸过滤到预先装有 10 cm 高氯化钠的 100 mL 具塞量筒中。待提取液全部过滤完,盖上塞子,剧烈摇动量筒,静置 1 h,待乙腈相与水分层,并且乙腈相透明,取 10 mL 上层液于 100 mL 鸡心瓶中,旋转蒸发仪 38 °C,16.2 Pa 下浓缩近干,用 2 mL V(乙腈):V(甲苯)=3:1 混合液定容,备用。

**1.4.2 净化<sup>[7]</sup>** 5 mL V(乙腈):V(甲苯)=3:1 混合液活化固相萃取柱,将 1.4.1 备用的 2 mL V(乙腈):V(甲苯)=3:1 液加入到固相萃取柱,洗脱速度为 6 mL · min<sup>-1</sup>,收集洗脱液于 20 mL U 型试管中,再用 25 mL V(乙腈):V(甲苯)=3:1 混合液洗脱。合并收集液并转移至 100 mL 鸡心瓶中,经旋转蒸发仪浓缩近干,正己烷定容至 5 mL。

## 2 结果与讨论

### 2.1 GC-MS/MS 条件优化

通过 0.5 mg · L<sup>-1</sup> 抗蚜威、甲霜灵和克螨特

混合标样单级质谱分析,确定 3 种农药的特征碎片离子,甲霜灵: $m/z$  206、132、249;抗蚜威: $m/z$  166、238;克螨特: $m/z$  135、150、173、350。将各农药的特征碎片离子设为母离子,进行子离子扫描,碰撞电压均设为 10 V。通过子离子扫描,确定各农药特征碎片离子以及相应的子离子,然后再对碰撞电压进行优化,以灵敏度为判断依据,确定最佳碰撞电压,建立各农药多级反应监测模

式(MRM)。以甲霜灵为例,通过子离子扫描得到甲霜灵特征碎片离子  $m/z$  206 的子离子,分别为  $m/z$  105、132、121、147,示于图 1。然后将  $m/z$  206 ( $m/z$  105);  $m/z$  206 ( $m/z$  132);  $m/z$  206 ( $m/z$  121) 在 5、10、15、20、25、30 V 电压下进行 MRM 监测,根据灵敏度的大小,确定最佳 MRM 监测模式。按此方法,得到甲霜灵、抗蚜威和克螨特的 MRM 监测模式参数,列于表 1。

表 1 抗蚜威、甲霜灵和克螨特的分析时保留时间、质谱条件

Table 1 The retention time and mass condition of pirimicarb, metalaxyl and propargite

	保留时间/min	母离子	子离子 1 (碰撞能)/V	驻留时间/ms	母离子	子离子 2 (碰撞能)/V	驻留时间/ms
抗蚜威	13.617	166	96(10)	50	238	166(8)	50
甲霜灵	14.582	206	105(15)	50	206	132(15)	50
克螨特	22.568/22.720*	135	107(8)	50	150	135(6)	50

注:“\*”表示克螨特有 2 个峰,因此有 2 个保留时间

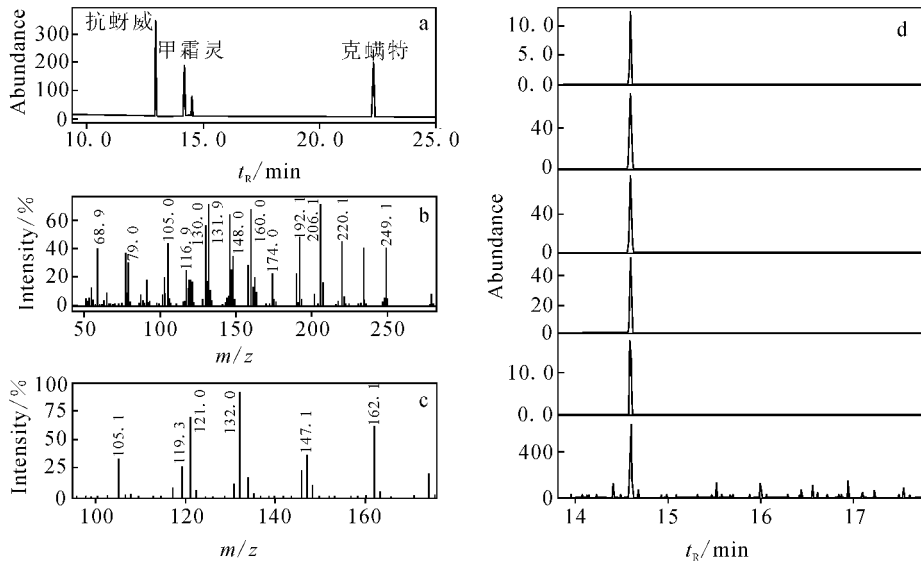


图 1 甲霜灵 MRM 参数优化

- a. 抗蚜威、甲霜灵和克螨特全扫描总离子图; b. 甲霜灵全扫描质谱图;  
c.  $m/z$  206 子离子扫描图; d.  $m/z$  206 ( $m/z$  105) 碰撞能量优化

Fig. 1 Optimization of MRM parameters for metalaxyl

- a. total ion current chromatography of pirimicarb, metalaxyl and propargite with full scan; b. mass spectrometer of metalaxyl;  
c. daughter scan ions of parent ion  $m/z$  206; d.  $m/z$  206 ( $m/z$  105) optimization of collision energy

## 2.2 方法的评价

2.2.1 取不同浓度抗蚜威、甲霜灵和克螨特混合标样,进样浓度在  $0.002 \sim 0.500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  之间,以峰面积( $y$ )对浓度( $x$ )做线性回归分析。方法定量限(LOQ)是依据 2.2.2 节样品添加最低水平为最低检出限,3 种农药方法检出限列于

表 2。实验中添加农药标准样品最低浓度均在  $0.002 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,且 S/N 均大于 10,因此,该方法中抗蚜威、甲霜灵和克螨特的最低检出限均为  $0.002 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2.2.2 回收率与精密度 取 25 g 切碎的蔬菜样品,分别加入 1 mL 浓度为 0.050、0.25、1.25

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  混合标准样品,充分混合,避光低温静置 1 h 后按上述方法进行测定 7 次,3 种农药添标回收率以及相对标准偏差列于表 2。抗蚜威和甲霜灵在添加农药标准样品浓度 0.002、0.010 和 0.050  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  水平上,回收率为

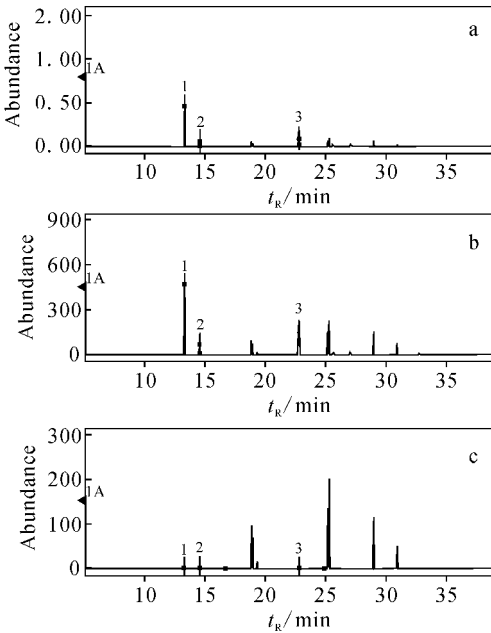
100%~115%,而克螨特农药回收率均处于 90%~100% 范围内,3 种农药相对应的相对变异系数 RSD 均小于 15%。3 种农药在豇豆中的基质标样,添加标准样品,空白基质总离子流图示于图 2。

表 2 添标回收率和精密度  
Table 2 Recoveries and precisions

	添标回收率/%			最低定量限 (LOQ)/ ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	相对标准偏差 RSD( $n=7$ )/%	线性范围/ ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$R^2$
	0.002 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	0.010 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	0.050 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$				
抗蚜威	105.4	102.3	102.8	0.002	8.3	0.002~0.500	0.993
甲霜灵	110.6	105.4	107.3	0.002	9.7	0.002~0.500	0.996
克螨特	98.7	92.5	91.6	0.002	13.7	0.002~0.500	0.982

### 参考文献:

- [1] 杨艳玉,范三红,薛平,等. 气相色谱法检测黄瓜中的 48 种有机磷农药残留的方法研究[J]. 食品工程,2008,(4):46-49.
- [2] 孙立华,张春辉,韩月莲,等. 气相色谱法-电子捕获检测器检测多种农药残留[J]. 中国卫生检验杂志 2007,17(11):2 005-2 006,2 017.
- [3] 韩梅,易盛国,张义蓉,等. 蔬菜中有机磷和氨基甲酸酯类农药残留的气相色谱测定方法探讨[C]. 第十二届有机分析与生物分析学术研讨会,2003,12:187-190.
- [4] 王建,贾斌,林秋萍,等. 气相色谱-质谱联用法确证蔬菜中多种农药残留[J]. 理化检验-化学分册,2006,42(7):533-535.
- [5] 沈伟健,余可垚,桂茜雯,等. 分散固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 107 种农药的残留量[J]. 色谱,2009,4(27):391-396.
- [6] 谢文,钱艳,丁慧瑛,等. 液相色谱-电喷雾电离三级四极杆质谱法测定茶叶中 6 种烟碱类农药残留[J]. 分析化学,2009,4:495-499.
- [7] PANG G F, LIU Y M, FAN C L, et al. Simultaneous determination of 405 pesticide residues in grain by accelerated solvent extraction then gas chromatography-mass spectrometry or liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry,2006,6(384): 1 366-1 408.



注:1. 抗蚜威;2. 甲霜灵;3. 克螨特

图 2 样品中抗蚜威、甲霜灵和克螨特 GC-MS/MS 检测结果

a. 豇豆基质标样; b. 豇豆添标样品; c. 豇豆空白样品

Fig. 2 GC-MS/MS chromatographics of pirimicarb, metalaxy and propargite in cowpea

a. standard pesticides of cowpea matrix;

b. spiked cowpea samples; c. positive cowpea sample