

# 气相色谱 - 三重四极杆质谱 ( GC- MS/MS ) 对蔬菜基质 中 258 种农药的分析<sup>1</sup>

## 摘要

建立了用 Scion TQ 三重四极杆质谱 仪对蔬菜基质中 258 种农药进行分析的方法。基于化合物筛选技术 ( Compound Based Scanning; CBS ) 简化了设置和分析过程。基质匹配的校准结果展现出 Scion TQ 良好的灵敏度、线性和精确度。

## 1. 引言

现代农 业生产中所用农药大约有一千种，而植物来源的食物中的农药残留物越来越受到全球消费者的关注。因此，以监控程序为基础的分析方法被建立，以确保植物性食物中的农药含量符合国家和国际法律标准。但是，农药的多样性以及食物样本基质的复杂性，使得分析化学家在满足日益苛刻的灵敏度、精确度和通量要求时面临着持续挑战。

采用多反应监测 (MRM) 模式的气相色谱-三重四极杆串联质谱仪 (GC-MS/MS) 对复杂样本进行多残留物分析的理 想技术<sup>[1]</sup>。在 MRM 模式中，首先第一个四极杆 (Q1) 选择目标残留物的母体离子，随后在第二个四极杆 (Q2) 内进行碰撞诱导解离 (CID)，并且会通过第三个四极杆 (Q3) 过滤出一到两个特定碎片离子，经检测器检测。通过削弱来自基质 的背景信号、继而提高特异性和选择性，MRM 能大幅提高检测的灵敏度。此外，MRM 可同时监测共洗脱物中的多个残留物。

蔬菜基质经 QuEChERS ( 快速、简便、廉价、有效、耐用且 安全 ) 方法提取之后，本文描述了检测其中 258 种残留物的 GC-MS/MS 方法。显示了 GC-MS/MS 系统方法设置的简单性、灵敏度、线性和精确度。

## 2. 实验部分

258 种农药标准品是 5 个自制的农药标准储备液 ( 10 ppm , 溶剂为正己烷/丙酮 ( v/v ) 1:1 ) 配制的，每个储备液都有含 50~60 种农药标准品。

蔬菜基质是依照规定程序对从当地超市购买的混色辣椒用 QuEChERS 方法提取而得<sup>[2]</sup>。最终的乙腈提取物经干燥并复溶于 9:1 的正己烷 : 丙酮中，之后掺入用于基质匹配校准实验的农药标准品。

### 2.1 仪器条件

天美(中国)科学仪器有限公司  
北京市朝阳区天畅园7号楼(100107)

<sup>1</sup> 文章来源: Bruker 公司

t 010-64010651  
f 010-64060202  
e techcomp@techcomp.cn  
w www.techcomp.cn

仪器	SCION 451 GC-TQ , 配 8400 自动进样器
进样方式	脉冲不分流进样 , 260°C , 2 μL
色谱柱	BR-5ms , 30m × 0.25mm , 0.25μm
载气	氦气 , 1.5 mL/min
柱温	90°C 保持 3 min , 以 20 °C/min 升到 150 °C , 再以 5 °C/min 升到 300°C , 保持 4 min.
传输线温度	300°C
离子源	EI 源 , 70eV
离子源温度	250°C
灯丝电流	80 μA
预四级杆	135°C , 氦气聚焦
碰撞气	Ar , 3 psi

## 2.2 MRM 方法设置

新型赛里安 MS Workstation 软件采用独特、新颖的基于化合物筛选技术设置多残留 MRM 方法。软件随附的 MRM 数据库 , 其中包含对包括农药在内的 900 种最常见污染物的 2500 多种 MRM 参数 , 而且可以从 MRM 数据库中选择包含 MRM 的化合物 , 从而轻松添加到方法编辑器中。在几次最初运行以确定每种化合物的保留时间窗口后 , 就可依据平均峰宽计算每个 MRM 的最佳扫描时间 ( 驻留时间 ) , 并在考虑所有重叠的保留时间后由软件进行相应的自动设置 , 避免了对分段 ( 图 1 ) 的使用。由于采用了 CBS 技术 , 采集方法中的每种化合物的 MRM 信息也可以用于数据处理方法 , 因此无需分别设置数据处理方法。

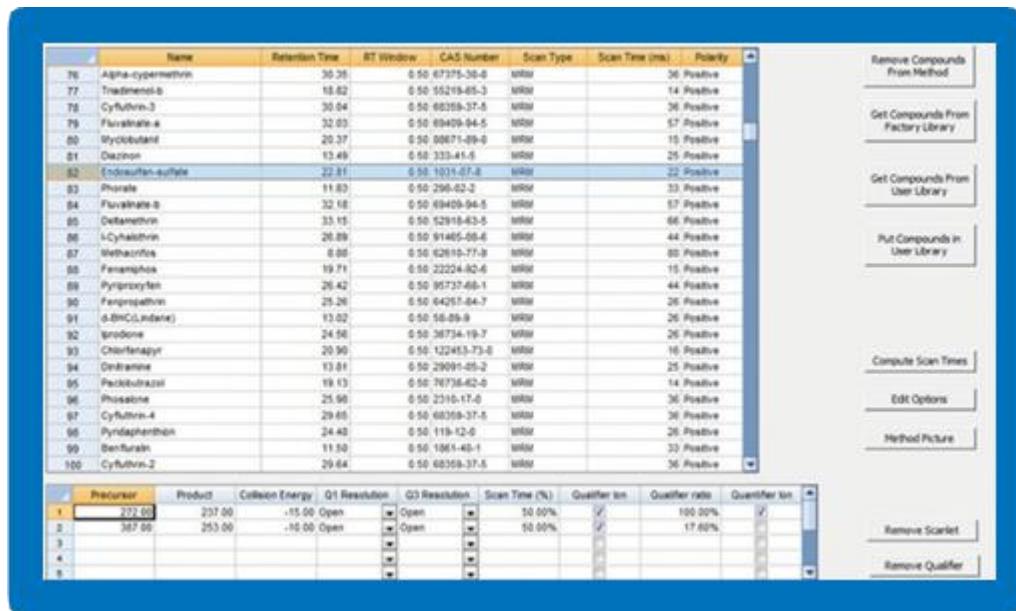


图 1 利用基于化合物筛选 (CBS) 技术设置的 MRM 方法列表

### 3. 结果与讨论

图 2 显示在对属于不同类型的 258 种农药（包括有机氯、有机磷酸酯和拟除虫菊酯）运行 40 分钟后的 TIC 色谱图。农药峰值在 5.95 分钟和 34.7 分钟之间出现洗脱。在采用 CBS 进行方法开发后，每种化合物（均有 2 个 MRM）的扫描时间都已获得轻松优化（从 14 到 250 ms），能同时满足每个峰值间的灵敏度 和足够数据点 (>15)。其中大部分化合物的灵敏度可达到 0.1~0.5 ppb (LOQ)，在 50 或 100 ppb 以下范围内（具体取决于化合物），线性度良好。0.1 ppb 水平下的校准曲线和色谱图示例如图 3 中所示。

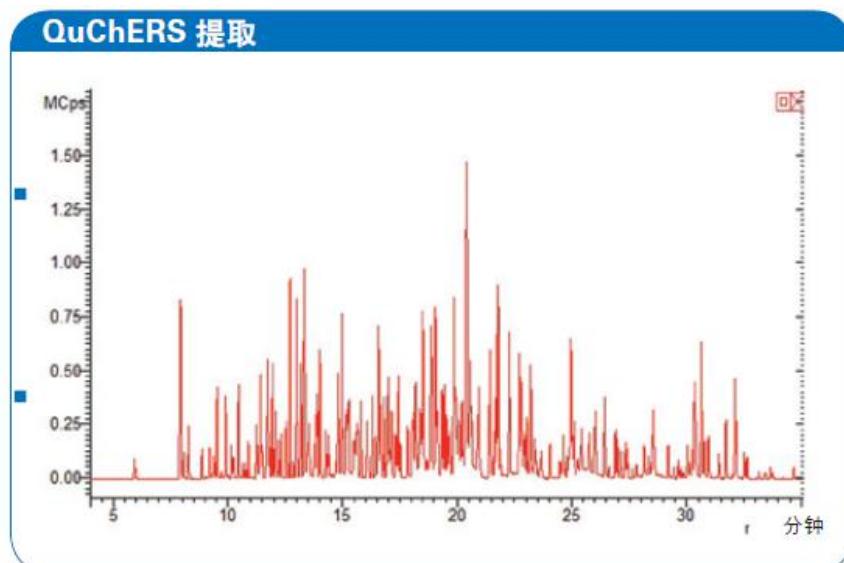


图 2. 在对混色辣椒进行 QuChERS 提取后，掺入 258 种 20 ppb 的农药的 TIC 色谱图

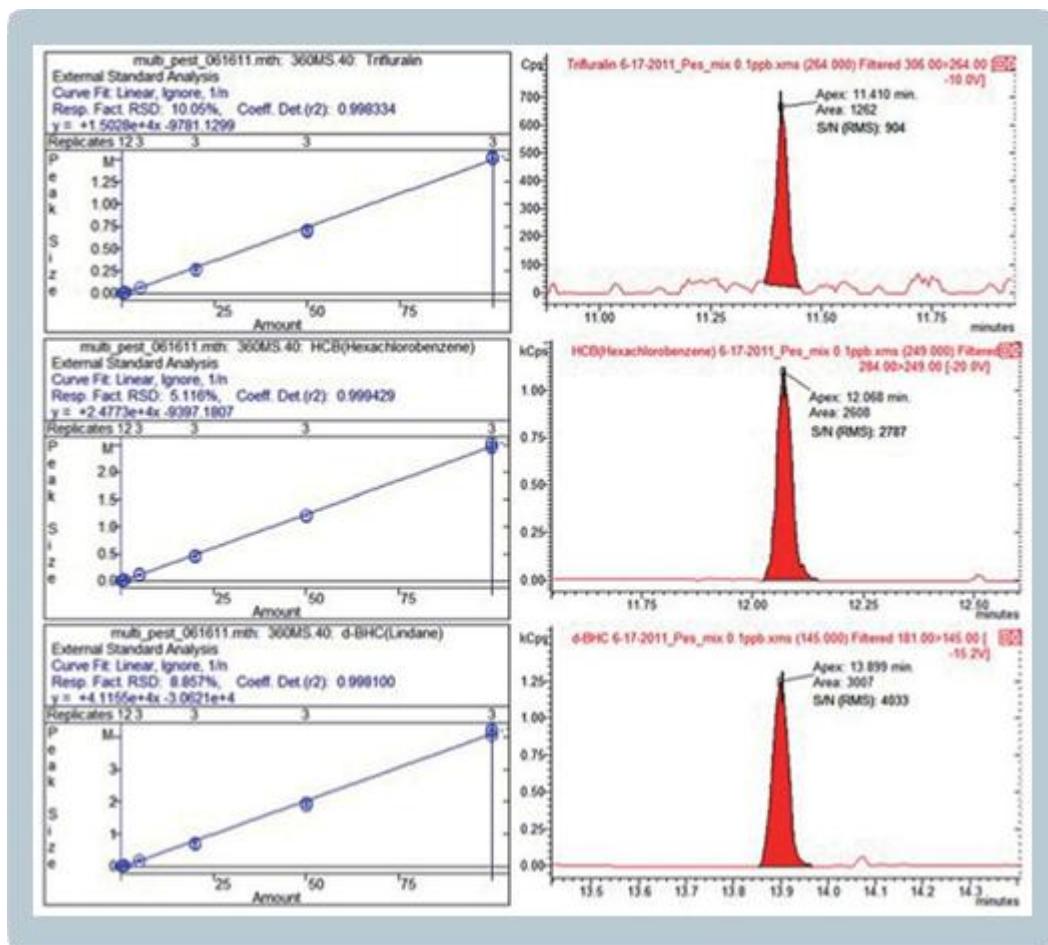


图 3. Trifuratin, HCB, 林丹基质校准曲线 ( 0.1~100 ppb ) 及 MRM 色谱图 ( 0.1 ppb )

注意，研究显示，通过比对溶剂和基质中农药信号，发现基质中的信号无论是增强还是抑制都存在基质效应。这表明在方法开发中需使用基质匹配的掺入，如其他人员所报告<sup>[3]</sup>。因此，接下来的校准都是使用掺入到 QuEChERS 基质的农药进行的。表 1 中总结了代表性结果。如表中所示，整个校准范围内的平均响应因子的 RSD  $\leq 12\%$ ，展现出在复杂的样本基质中分析这些农药时方法出色的精确度。

为了满足法规要求<sup>[4]</sup>，要确认样本中每种单独农药的存在，必须观察两个 MRM（首先是为了定量，其次是为了定性），而它们的（峰面积）比值也要作为确认标准。图 4 显示基质中 0.5 ppb 亚胺硫磷的定量离子和定性离子。从 0.5 到 100 ppb 整个校准范围内，离子比值（定量离子/定性离子）都稳定在  $0.65 \pm 0.02$  水平。

表 1 在蔬菜基质农药标准曲线

农药	线性范围	R <sup>2</sup>	%响应因子 RSD
氟丙菊酯	0.5~100	0.999	12

b-BHC	0.1~100	0.998	8.6
d-BHC	0.1~100	0.998	8.9
d-BHC ( 林丹 )	0.1~100	0.998	8.9
敌敌畏	0.1~100	0.999	7.0
苯虫酰	0.1~50	0.996	12
苄螨酰	0.5~100	0.999	6.8
HCB ( 六氯苯 )	0.1~100	0.999	5.1
腐霉利	0.1~50	0.996	12
哒嗪硫磷	0.1~100	0.998	8.6
七氟菊酯	0.1~50	0.998	7.9
氟乐灵	0.1~100	0.998	10

### MRM 色谱图

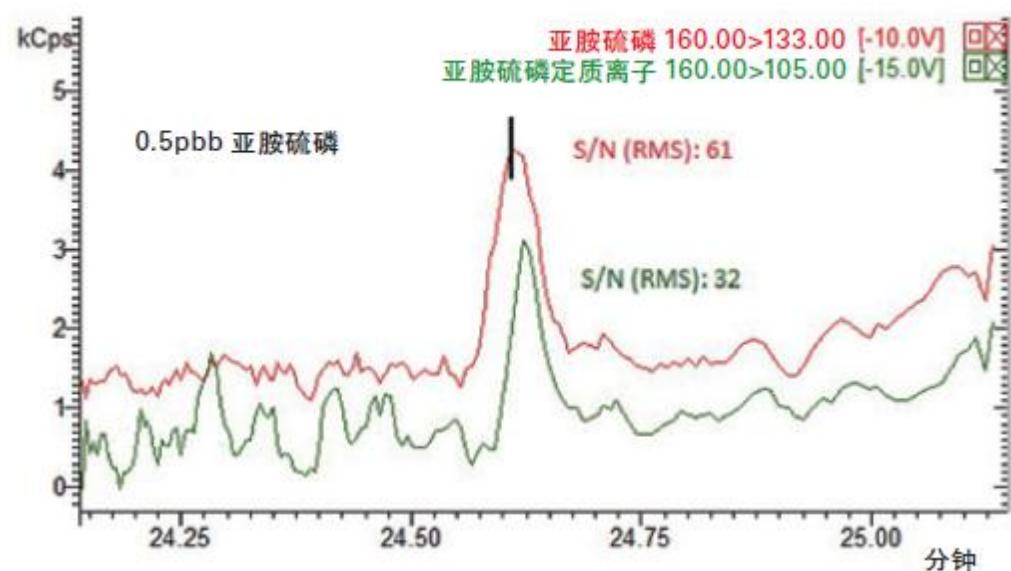


图 4. 在辣椒的 QuEChERS 提取基质中掺入 0.5 ppb 亚胺硫磷之后，定量离子 ( $m/z 160>133$ ，红色) 和定性离子 ( $m/z 160>105$ ，绿色) 的 MRM 色谱图。峰面积比值 (定量/定性) 为 0.66。

## 4. 结论

基于化合物的 CBS 快速扫描筛选技术极大地简化了在 Scion TQ 三重四极杆质谱仪上进行多残留物分析的方法开发。这一方法已在基质中展现了良好的灵敏度、线性校准范围和定量准确性。

## 5. 致谢

Ed J George QuEChERS 提取物，Qingyu (Helen) Sun 协助参与本次研究。

## 6. 参考文献

- [1] J.L.M. Vidal, F.J.A Liebanas, M.J.G. Rodriquez, A.G Frenich and J.L.F. Moreno, Rapid Coommun. Mass Spectrum, 20 (2006), 365 -375.
- [2] M. Anastassiades, S. J. Lehotay, D. Stajnbaher, F.J. Schenck, J. AOAC Int. 86 (2003), 412-31.
- [3] J.W. Wong, K Zhang, K. Tech, D.G. Hayward, C.M. Makovi, A.J. Krynsky, F.J. Schenck, K. Barerjee, S. Dasgupta, D. Brown, J. Agric. Food Chem, 58 (2010) 5868-83.
- [4] European Committee for Standardization/ Technical Committee CEN/ TC 275. Foods of plant origin-determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and cleanup by dispersive SPE-QuEChERS-method. prEN 15662;European Committee for Standardization: Brussels, Belgium, 2007.

## 作者：

Zicheng Yang, Kefei Wang

( 本文仅用于研究，不能用于诊断过程。 )