

气相色谱-串联质谱法结合 QuEChERS 方法测定大米中 54 种农药残留

摘要: 建立了三重四极杆气质联用仪 GC-MS/MS 结合 QuEChERS 前处理方法同时检测大米中 54 种农药多残留的分析方法。在 1~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内, 各农药的相关系数均在 0.999 以上。对 5 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液连续 6 针进样, 峰面积的 RSD%均小于 6.0%。当样品称样量为 10 g 时, 绝大多数农药的最低检出限 (LOD) 在 1.0 $\mu\text{g/kg}$ 以下。在 0.005 mg/kg 和 0.02 mg/kg 两个加标浓度下, 大部分农药的加标回收率在 70.0~120.0%之间, 完全满足日常检测对大米中农药残留分析的要求。

关键词: GC-MS/MS QuEChERS 方法 农药残留 大米

我国是水稻种植大国, 大米是我国人民的主食。水稻生长过程中, 病虫害及杂草等会造成水稻减产。为保证水稻产量, 种植过程中使用大量的化学农药, 不仅造成环境污染, 而且直接影响大米的使用安全, 威胁人们的健康。

鉴于上述原因, 世界各国严格规定了包括大米在内的食品中农药最大残留限量(MRLs)和每日最大摄入量。中国香港实施的《食物内除害剂残余规例》明确规定了大米中多项农药残留的最大限量。如规定丁硫克百威在精米中限量为 0.2mg/kg、糙米中限量为 0.5mg/kg; 多菌灵在精米和糙米中限量为 2.0mg/kg 等指标。

大米因含有大量淀粉、蛋白质和脂肪等成分, 在分析时, 需要复杂的净化过程。本文采用优化的 QuEChERS 法进行简单而有效的样品预处理, 结合 GC-MS/MS 技术的 MRM 采集方式, 不仅可以减少基质干扰对农药的测定, 同时也降低了检出限, 为建立高效的大米多农残检测技术提供参考, 同时也可以提高日常食品安全监管工作的效率。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8030

1.2 分析条件

色谱柱: Rxi-5Sil MS, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

柱温程序: 50 $^{\circ}\text{C}$ (1min)_(25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)_150 $^{\circ}\text{C}$ _(10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)_300 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)

载气: He

载气控制方式: 恒线速度

线速度: 47.6 cm/sec

进样方式: 不分流进样 (1 min)

高压进样: 250 kpa (1 min)

进样量: 1 μL

离子源: 200 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

采集方式: MRM, MRM 采集条件见表 1。

2. 样品前处理

样品前处理见下图 1 所示

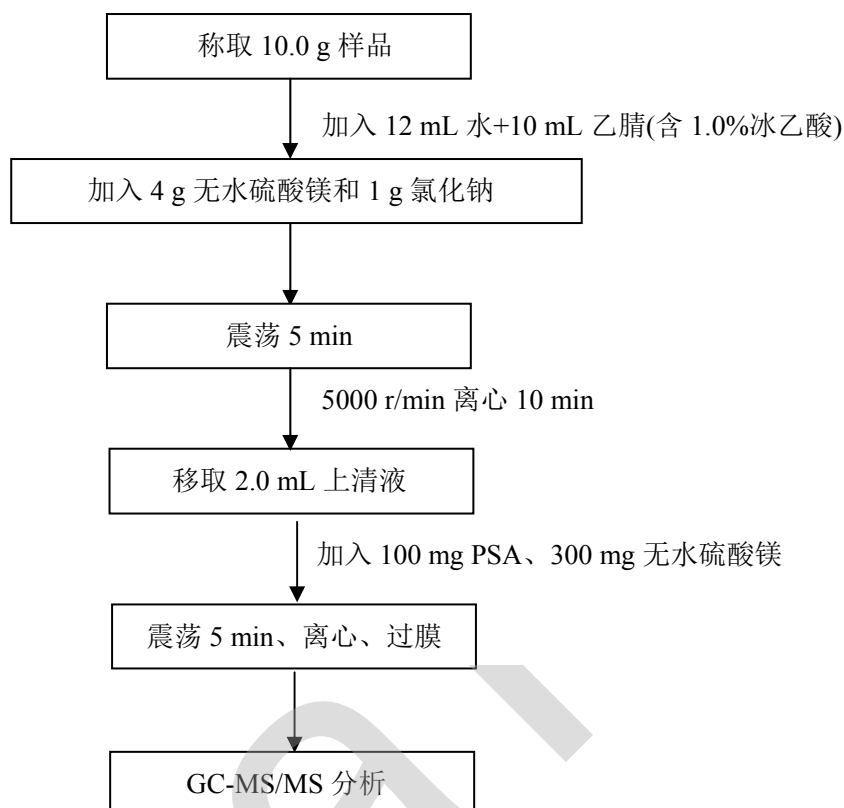


图 1 样品前处理流程图

3. 结果与讨论

3.1 标准品色谱图

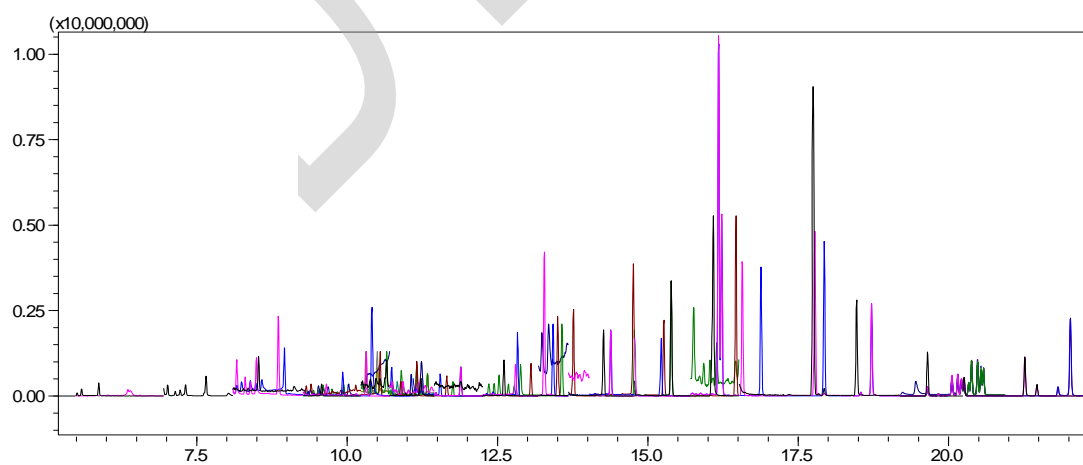


图 2 农药混合标样 MRM 图 (100 $\mu\text{g/L}$)

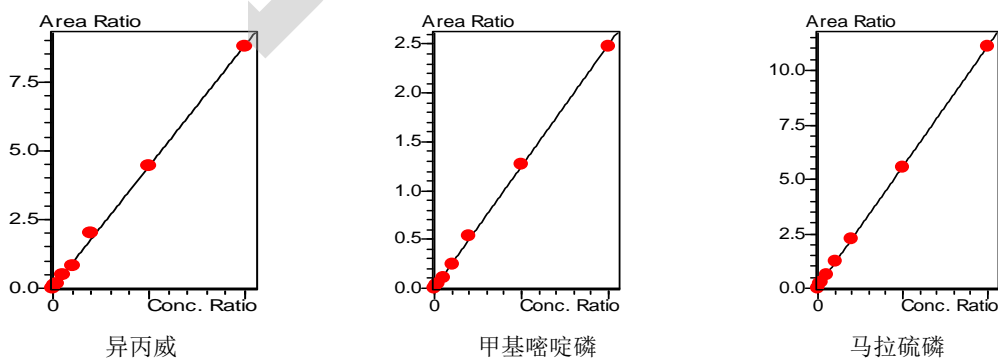
表 1 农药组分保留时间及 MRM 参数

No.	保留时间 (min)	农药中英文名	CAS 号	定量离子 (CE)	定性离子 (CE)
1	5.110	硫代硫酸酯 (O,O,O-triethylphosphorothioate)	126-68-1	198>114 (15)	198>121 (15)
2	5.860	敌敌畏 (Dichlorvos)	62-73-7	185>93 (14)	185>109 (14)
3	7.650	速灭磷 (Mevinphos)	1129-41-5	192>164 (4)	192>127 (12)
4	8.850	异丙威 (Isoprocarb)	2631-40-5	136>121 (10)	136>103 (22)
5	8.955	禾草敌 (Molinate)	2212-67-1	126>55 (14)	126>83 (6)
6	9.580	硫磷嗪 (Thionazine)	297-97-2	143>79 (15)	143>52 (25)
7	9.930	灭线磷 (Ethoprophos)	13194-48-4	200>158 (6)	200>114 (14)
8	10.325	治螟磷 (Sulfotep)	3689-24-5	322>294 (4)	322>202 (10)
9	10.400	久效磷 (Monocrotophos)	6923-22-4	127>109 (12)	127>95 (16)
10	10.555	甲拌磷 (Phorate)	298-02-2	260>75 (8)	260>231 (4)
11	10.665	α-六六六 (Alpha-HCH)	319-84-6	219>183 (8)	219>145 (18)
12	10.745	六氯苯 (Hexachlorobenzene)	118-74-1	185>93 (14)	185>109 (16)
13	10.905	内吸磷 (Demton S)	8065-48-3	142>112 (6)	142>79 (14)
14	10.905	乐果 (Dimethoate)	60-51-5	125>79 (8)	125>47 (14)
15	11.055	西玛津 (Simazine)	122-34-9	201>173 (6)	201>186 (6)
16	11.150	阿特拉津 (Atrazine)	1912-24-9	215>58 (14)	215>200 (6)
17	11.165	β-六六六 (Beta-HCH)	319-85-7	219>183 (8)	219>147 (20)
18	11.345	γ-六六六 (Gamma-HCH)	58-89-9	219>183 (8)	219>147 (20)
19	11.555	二嗪磷 (Diazinon)	333-41-5	304>179 (10)	304>162 (8)
20	11.665	百菌清 (Chlorothalonil)	1897-45-6	266>231 (14)	266>168 (22)
21	11.770	乙拌磷 (Disulfoton)	298-04-0	186>97 (16)	186>153 (6)
22	11.900	δ-六六六 (Delta-HCH)	319-86-8	219>183 (10)	219>145 (22)
23	12.620	甲基对硫磷 (Methyl parathion)	57018-04-9	263>109 (14)	263>136 (8)
24	12.810	七氯 (Heptachlor)	76-44-8	272>237 (20)	272>117 (32)
25	12.840	皮蝇磷 (Fenchlorphos)	299-84-3	285>270 (16)	285>93 (24)
26	13.070	甲基嘧啶磷 (Pirimiphos-methyl)	29232-93-7	305>180 (8)	305>290 (12)
27	13.290	马拉硫磷 (Malathion)	121-75-5	173>127 (6)	173>99 (14)
28	13.435	毒死蜱 (Chlorpyrifos)	2921-88-2	314>258 (14)	314>286 (8)
29	13.510	倍硫磷 (Fenthion)	55-38-9	278>109 (20)	278>125 (20)
30	13.580	对硫磷 (Parathion)	56-38-2	291>109 (14)	291>137 (6)
31	13.770	苯硫磷 (trichloronat)	2104-64-5	297>269 (14)	297>223 (26)
32	14.290	环氧七氯 (Heptachlor-exoepoxide)	1024-57-3	353>263 (14)	353>282 (12)
33	14.330	脱叶亚磷 (tributyl phosphorotrithioite)	150-50-5	298>190 (8)	290>156 (8)
34	14.390	喹硫磷 (Quinalphos)	13593-03-8	157>129 (14)	157>93 (10)
35	14.770	o,p'-滴滴伊 (o,p'-DDE)	3424-82-6	246>176 (30)	246>211 (22)
36	14.785	杀虫畏 (Tetrachlorvinphos)	961-11-5	329>109 (20)	329>314 (18)
37	15.215	丙硫磷 (Prothiofos)	34643-46-4	339>160 (18)	339>267 (4)
38	15.250	特丁草胺 (Pretilachlor)	23184-66-9	262>202 (10)	262>174 (18)
39	15.390	p,p'-滴滴伊 (p,p'-DDE)	72-55-9	246>176 (28)	246>211 (22)
40	16.030	线虫磷 (Fensulfothion)	115-90-2	293>153 (8)	293>125 (14)

41	16.175	o,p'-滴滴滴 (o,p'-DDD)	53-19-0	235>165 (24)	235>199 (14)
42	16.230	o,p'-滴滴涕 (o,p'-DDT)	789-02-6	235>165 (24)	235>199 (16)
43	16.470	甲丙硫磷 (Sulprofos)	35400-43-2	322>156 (8)	322>97 (24)
44	16.575	伐灭磷 (Famphur)	52-85-7	218>109 (16)	218>79 (24)
45	16.890	p,p'-滴滴涕 (p,p'-DDT)	50-29-3	235>165 (24)	235>199 (16)
46	17.755	联苯菊酯 (Bifenthrin)	82657-04-3	181>166 (12)	181>153 (15)
47	17.780	苯硫磷 (EPN)	2104-64-5	169>141 (8)	169>77 (22)
48	17.935	甲氰菊酯 (Fenpropathrin)	39515-41-8	265>210 (12)	265>172 (14)
49	18.475	保棉磷 (Azinphos-methyl)	86-50-0	160>132 (6)	160>77 (20)
50	18.555	氯氟氰菊酯-1 (Cyhalothrin-1)	914665-08-6	197>161 (8)	197>141 (12)
51	18.730	氯氟氰菊酯-2 (Cyhalothrin-2)	914665-08-6	197>161 (8)	197>141 (12)
52	19.665	蝇毒磷 (Coumaphos)	56-72-4	362>109 (14)	362>226 (12)
53	20.070	氟氯氰菊酯-1 (Cyflurthrin-1)	68359-37-5	226>206 (14)	226>199 (6)
54	20.170	氟氯氰菊酯-2 (Cyflurthrin-2)	68359-37-5	226>206 (14)	226>199 (6)
55	20.220	氟氯氰菊酯-3 (Cyflurthrin-3)	68359-37-5	226>206 (14)	226>199 (6)
56	20.265	氟氯氰菊酯-4 (Cyflurthrin-4)	68359-37-5	226>206 (14)	226>199 (6)
57	20.400	氯氰菊酯-1 (Cypermethrin-1)	52315 -07-8	181>152 (22)	181>127 (22)
58	20.495	氯氰菊酯-2 (Cypermethrin-2)	52315 -07-8	181>152 (22)	181>127 (22)
59	20.555	氯氰菊酯-3 (Cypermethrin-3)	52315 -07-8	181>152 (22)	181>127 (22)
60	20.600	氯氰菊酯-4 (Cypermethrin-4)	52315 -07-8	181>152 (22)	181>127 (22)
61	21.285	氰戊菊酯-1 (Fenvalerate-1)	51630-58-1	419>225 (6)	419>167 (12)
62	21.480	氰戊菊酯-2 (Fenvalerate-2)	51630-58-1	419>225 (6)	419>167 (12)
63	21.845	溴氰菊酯-1 (Deltamethrin-1)	52918-63-5	253>93 (18)	253>172 (4)
64	22.050	溴氰菊酯-2 (Deltamethrin-2)	52918-63-5	253>93 (20)	253>172 (8)

3.2 标准曲线

使用大米基质溶液分别配制浓度为 1.0、2.0、5.0、10、20、50、100 $\mu\text{g/L}$ 的混合农药标准溶液，加入一定量的环氧七氯作为内标，以浓度比作为横坐标，峰面积比作为纵坐标，绘制标准曲线，检出限按照 3 倍的峰峰比计算，峰面积的重复性以 5.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准样品连续进样 6 次，计算其相对标准偏差 (RSD)。部分农药标准曲线和 MRM 质量色谱图如图 2 所示。各农药标准曲线的相关系数、最低检出限 (LOD) 及峰面积的 RSD 见表 2。



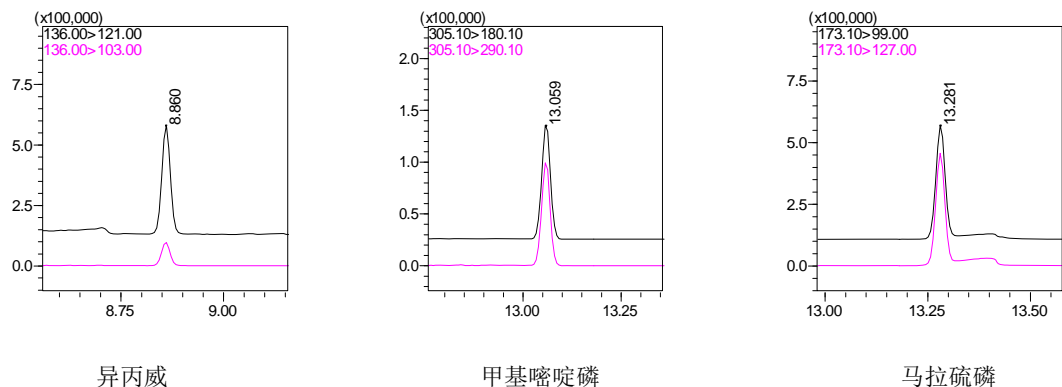


图3 3种农药的标准曲线及质量色谱图

表2 各农药组分标准曲线相关系数、最低检出限 (LOD) 及峰面积的 RSD (%)

No.	化合物名称	相关系数 R	LOD (μg/kg)	RSD % (n=6)	No.	化合物名称	相关系数 R	LOD (μg/kg)	RSD % (n=6)
1	硫代硫酸酯	0.9993	0.055	1.75	28	毒死蜱	0.9997	0.001	3.27
2	敌敌畏	0.9993	0.125	2.93	29	倍硫磷	0.9997	0.112	5.73
3	速灭磷	0.9990	0.543	2.87	30	对硫磷	0.9999	0.002	2.46
4	异丙威	0.9994	0.333	3.50	31	苯硫磷	0.9998	0.027	1.94
5	禾草敌	0.9996	0.693	5.73	32	脱叶亚磷	0.9999	0.011	4.78
6	硫磷嗪	0.9990	0.062	5.35	33	啶硫磷	0.9999	0.481	5.64
7	灭线磷	0.9992	0.366	5.48	34	o,p'-DDE	0.9999	0.044	3.47
8	治螟磷	0.9996	0.007	3.55	35	杀虫畏	0.9998	0.003	5.09
9	久效磷	0.9992	0.109	3.16	36	丙硫磷	0.9995	0.003	4.22
10	甲拌磷	0.9995	0.007	4.34	37	特丁草胺	0.9999	0.113	2.70
11	a-六六六	0.9998	0.662	4.23	38	p,p'-DDE	0.9999	0.016	3.47
12	六氯苯	0.9997	0.013	5.34	39	线虫磷	0.9990	0.019	5.40
13	内吸磷	0.9992	0.068	4.94	40	o,p'-DDD	0.9999	0.016	4.25
14	乐果	0.9996	2.708	4.85	41	o,p'-DDT	0.9992	0.036	5.96
15	西玛津	0.9996	0.459	4.84	42	甲丙硫磷	0.9998	0.003	4.49
16	阿特拉津	0.9997	0.287	5.33	43	伐灭磷	0.9996	0.028	4.26
17	β-六六六	0.9993	0.002	3.48	44	p,p'-DDT	0.9995	0.029	6.79
18	γ-六六六	0.9996	0.012	5.89	45	联苯菊酯	0.9995	0.024	4.32
19	二嗪磷	0.9995	0.005	5.43	46	苯硫磷	0.9991	0.190	3.93
20	百菌清	0.9994	0.066	5.78	47	甲氰菊酯	0.9997	0.106	2.71
21	乙拌磷	0.9991	1.398	3.75	48	保棉磷	0.9992	0.320	5.61
22	δ-六六六	0.9992	0.002	4.48	49	氯氟氰菊酯	0.9994	0.184	5.73
23	甲基对硫磷	0.9997	0.440	4.66	50	蝇毒磷	0.9998	0.004	5.14
24	七氯	0.9999	0.031	3.30	51	氟氯氰菊酯	0.9992	0.241	4.94
25	皮蝇磷	0.9999	0.142	2.33	52	氯氰菊酯	0.9995	0.016	3.15
26	甲基嘧啶磷	0.9996	0.004	3.65	53	氰戊菊酯	0.9995	0.014	2.67
27	马拉硫磷	0.9999	0.001	3.40	54	溴氰菊酯	0.9993	0.774	2.59

3.3 回收率测试

在大米中加入农药混标, 添加浓度为 0.005 mg/kg 和 0.02 mg/kg, 分别平行处理 5 份, 各浓

度农药的加标回收率结果见表 3。

表 3 大米加标回收率

No.	化合物名称	加标量 0.005 mg/kg		加标量 0.02 mg/kg	
		平均回收率 (%)	RSD (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	硫代硫酸酯	98.1	1.05	101.6	2.77
2	敌敌畏	99.3	0.91	96.8	3.17
3	速灭磷	116.3	1.34	112.7	3.34
4	异丙威	124.0	1.03	114.9	3.74
5	禾草敌	80.8	1.39	108.0	1.81
6	硫磷嗪	108.0	1.11	100.5	3.17
7	灭线磷	116.1	0.63	114.5	1.90
8	治螟磷	126.5	0.74	116.8	2.49
9	久效磷	72.5	0.28	87.0	0.50
10	甲拌磷	113.9	0.70	112.0	2.24
11	a-六六六	119.5	0.78	106.6	5.52
12	六氯苯	95.8	0.91	99.0	2.62
13	内吸磷	113.5	1.10	99.7	1.22
14	乐果	111.4	0.54	104.0	1.58
15	西玛津	82.6	0.21	86.4	0.37
16	阿特拉津	107.4	0.18	108.5	0.35
17	β-六六六	115.6	0.60	103.8	2.44
18	γ-六六六	108.3	0.75	97.8	3.15
19	二嗪磷	119.8	0.51	106.6	1.51
20	百菌清	99.1	0.37	97.3	1.25
21	乙拌磷	106.1	1.26	107.1	0.69
22	δ-六六六	115.7	0.34	107.1	0.91
23	甲基对硫磷	113.9	0.32	112.9	1.19
24	七氯	114.8	0.50	99.2	1.22
25	皮蝇磷	120.0	0.26	110.2	0.82
26	甲基嘧啶磷	113.4	0.23	104.5	0.46
27	马拉硫磷	120.1	0.23	114.7	0.31
28	毒死蜱	109.6	0.36	98.5	0.33
29	倍硫磷	111.5	0.16	104.5	0.37
30	对硫磷	116.5	0.17	112.8	0.48
31	苯硫磷	114.7	0.16	111.5	0.48
32	脱叶亚磷	119.0	0.22	102.3	0.79
33	啶硫磷	121.4	0.25	110.3	0.54
34	o,p'-DDE	107.5	0.12	106.1	0.59
35	杀虫畏	110.3	0.16	109.3	0.35
36	丙硫磷	85.2	0.31	95.9	3.39
37	特丁草胺	119.7	0.16	108.6	0.90
38	p,p'-DDE	105.0	0.14	104.3	0.57
39	线虫磷	122.6	0.28	116.9	1.48
40	o,p'-DDD	105.1	0.27	103.5	1.64

41	o,p'-DDT	106.4	0.37	98.2	1.19
42	甲丙硫磷	108.7	0.17	103.2	0.87
43	伐灭磷	109.5	0.13	106.8	0.91
44	p,p'-DDT	111.7	0.51	88.7	1.90
45	联苯菊酯	104.0	0.23	98.6	1.31
46	苯硫磷	106.9	0.16	101.0	1.04
47	甲氰菊酯	105.1	0.14	106.0	0.93
48	保棉磷	103.0	0.38	91.2	0.72
49	氯氟氰菊酯	119.3	0.17	100.8	0.86
50	蝇毒磷	110.2	0.17	106.5	0.72
51	氟氯氰菊酯	122.8	0.33	103.0	1.02
52	氯氰菊酯	112.1	0.45	101.3	0.83
53	氰戊菊酯	118.5	0.21	106.4	1.10
54	溴氰菊酯	111.7	0.28	100.9	0.97

3.4 实际大米样品测试

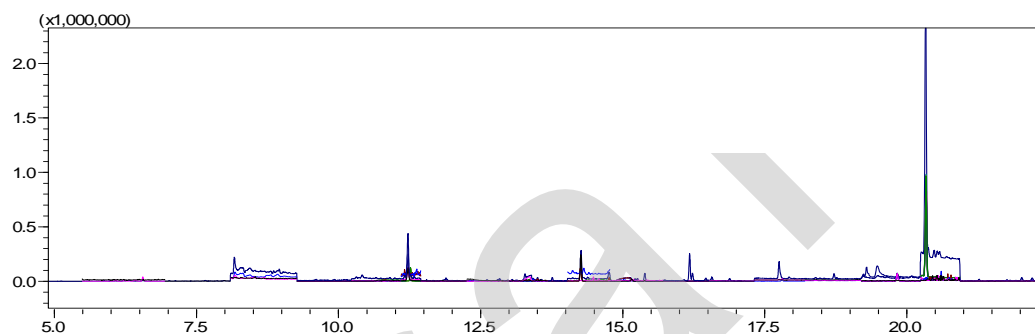


图4 大米样品的MRM图

表4 大米样品测试结果

	农药	含量 (μg/kg)
样品 1	异丙威	0.05
	脱叶亚磷	4.87
样品 2	异丙威	0.30
	毒死蜱	1.49
	倍硫磷	0.20

4. 结论

使用岛津公司 GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪结合 QuEChERS 前处理方法对大米中 54 种农药残留进行定性定量分析。该方法前处理操作简单,重复性好,灵敏度高,在 0.005 mg/kg 和 0.02 mg/kg 的加标浓度下,大部分农药的回收率在 70.0~120.0%之间,完全满足日常的农药残留痕量分析工作。实验表明,串联质谱的检测方法能够避免杂质的干扰,能有效地消除基质干扰,减少假阳性的检出率,同时能提高分析的选择性和检测灵敏度,简化样品前处理过程,降低分析成本。