

LC/MS 同时分析农产品中的农业化学品残留物

¹张琳, ¹史俊霞, ²伊藤诚治

¹(东曹达(上海)贸易有限公司技术服务中心 上海 200335)

²(TOSOH Corporation, Japan)

摘要: 采用新型 3 μ m ODS 色谱柱—TSKgel ODS-100V 3 μ m (2.0 mmI.D. \times 15 cm) 对日本厚生劳动省颁布的食品中残留农业化学品"Simultaneous Analytical Method I for Agricultural Chemicals using LC/MS (Agricultural Products)" 规定的 42 种化学品进行了 LC/MS 同时分析, 并进行了加样回收率实验。实验结果表明: 分析物色谱峰型对称、尖锐, 不受基质成分干扰, 回收率 $\geq 90\%$, 结果满意。

2003 年 5 月日本颁布了: “食品中残留农业化学品肯定列表制度”, 日本厚生劳动省公布了采用 GC/MS、LC/MS 和 HPLC 同时分析这些化学品分析方法。LC/MS 方法包括: "Simultaneous Analytical Method I for Agricultural Chemicals using LC/MS (Agricultural Products)" (同时分析农产品中的 42 种农业化学品的 LC/MS 方法)和"Simultaneous Analytical Method II for Agricultural Chemicals using LC/MS (Agricultural Products)" (同时分析农产品中的 25 种化学品的 LC/MS 方法)。本文采用新型 3 μ m ODS 色谱柱—TSKgel ODS-100V 3 μ m (2.0 mmI.D. \times 15 cm)对"Simultaneous Analytical Method I for Agricultural Chemicals using LC/MS (Agricultural Products)" 规定的 42 种化学品进行了 LC/MS 同时分析实验, 并进行了加样回收率研究。

1. 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

Quattro Premier™ XE 三重四极杆液质联用仪(美国 Waters), 甲醇 (德国 Merck), 乙腈 (德国 Merck), 其它试剂均为 AR 级。

1.2 色谱条件

色谱柱: TSKgel ODS-100V 3 μ m (2.0 mmI.D. \times 15 cm), 流动相 A: 5 mmol/L 醋酸铵水溶液; 流动相 B: 5 mmol/L 醋酸铵甲醇溶液。梯度条件: 0 min (B 15%) \rightarrow 1 min (B 40%) \rightarrow 3.5 min (B 40%) \rightarrow 6 min (B 50%) \rightarrow 8 min (B 55%) \rightarrow 17.5 min (B

95%)→30 min (B 95%); 流速: 0.2 mL/min; 柱温: 40 °C; 进样体积: 5 µL; 检测器: Quattro Premier XE (Waters)。

1.3 样品处理

准确称量每种农业化学品标准物质, 溶于乙腈中, 制备成混合标样, 然后用甲醇稀释制备成分析液。每种标准品的浓度均为 0.01mg/L。加样回收率实验采用黄瓜汁为基质, 处理过程参考"Simultaneous Analytical Method I for Agricultural Chemicals using LC/MS (Agricultural Products)" 包括: 萃取、盐析、脱水和使用小型色谱柱纯化。

2. 结果与讨论

表 1 列举了"Simultaneous Analytical Method I for Agricultural Chemicals using LC/MS (Agricultural Products)" 规定的 42 种化学品质谱选择检测离子。其中四十种化学品使用了 ESI (+)检测, 另外两种化学品分别为安磺灵 (Oryzalin)、三甲苯草酮-1 (Tralkoxydim-1) 使用 ESI (-)检测。图 1 是农业化学品的标准物质的 MRM 色谱图。其中十三吗啉-1 (Tridemorph-1) 与十三吗啉-2 (Tridemorph-2) 选择检测离子相同; 噁菌腈(E) (Ferimzone(E)) 与噁菌腈 (Ferimzone(Z)), 选择检测离子相同。图 2a 为没有加入标准品的黄瓜汁 MRM 色谱图, 图 2b 加标黄瓜汁的 MRM 色谱图。两个样品均按"Simultaneous Analytical Method I for Agricultural Chemicals using LC/MS (Agricultural Products)" 中的前处理和纯化处理方法操作。实验结果表明: 样品峰形尖锐, 样品基质对分析物没有相互干扰。平均样品回收率≥90%。

3. 结论

新型 3µm ODS 色谱柱—TSKgel ODS-100V 3µm (2.0 mmI.D. × 15 cm)可以满足"Simultaneous Analytical Method I for Agricultural Chemicals using LC/MS (Agricultural Products)" 规定的 42 种化学品 LC/MS 同时分析的要求。

表 1. 选择检测离子列表
Table 1: List of monitoring selected ions

Pesticides	Ionization	Monitoring ion(m/z)	Pesticides	Ionization	Monitoring ion(m/z)
Azamethiphos	ESI(+)	325.03/182.60	Thiabendazole	ESI(+)	201.92/174.70
Azinphos-methyl	ESI(+)	318.05/159.70	Thiamethoxam	ESI(+)	292.06/210.70
Anilofos	ESI(+)	368.07/198.70	Tralkoxydim-1	ESI(-)	328.40/254.00
Abamectin B1a	ESI(+)	890.70/305.10	Tralkoxydim-2	ESI(+)	330.30/137.60
Isoxaflutole	ESI(+)	359.90/250.80	Triticonazole	ESI(+)	318.10/69.60
Iprovalicarb	ESI(+)	321.29/118.70	Tridemorph-1	ESI(+)	298.38/129.70
Imidacloprid	ESI(+)	256.02/208.90	Tridemorph-2	ESI(+)	298.38/129.70
Indoxacarb	ESI(+)	528.25/149.60	Naproanilide	ESI(+)	292.20/170.60
Oxycarboxin	ESI(+)	268.06/174.70	Pyrazolynate	ESI(+)	439.17/90.60
Oryzalin	ESI(-)	345.30/280.90	Pyrifthalid	ESI(+)	318.90/138.60
Quizalofop-p-tefuryl	ESI(+)	429.10/298.90	Fenoxycarb	ESI(+)	302.20/115.50
Cloquintocet-mexyl	ESI(+)	336.00/237.80	Ferimzone(E)	ESI(+)	255.14/131.60
Clothianidin	ESI(+)	249.96/168.70	Ferimzone(Z)	ESI(+)	255.14/131.60
Chromafenozide	ESI(+)	395.36/174.70	Phenmedipham	ESI(+)	318.20/135.60
Clomeprop	ESI(+)	324.00/119.60	Butafenacil	ESI(+)	492.27/330.80
Chloridazon	ESI(+)	221.96/91.60	Furathiocarb	ESI(+)	383.24/251.80
Cyazofamid	ESI(+)	325.14/107.40	Benzofenap	ESI(+)	431.24/104.50
Cyflufenamide	ESI(+)	413.24/294.90	Milbemectin A3	ESI(+)	511.30/457.20
Simeconazole	ESI(+)	294.19/69.60	Milbemectin A4	ESI(+)	525.30/108.70
Dimethirimol	ESI(+)	210.05/70.50	Methoxyfenozide	ESI(+)	369.31/148.70
Thiacloprid	ESI(+)	253.00/125.60	Lactofen	ESI(+)	479.24/343.80

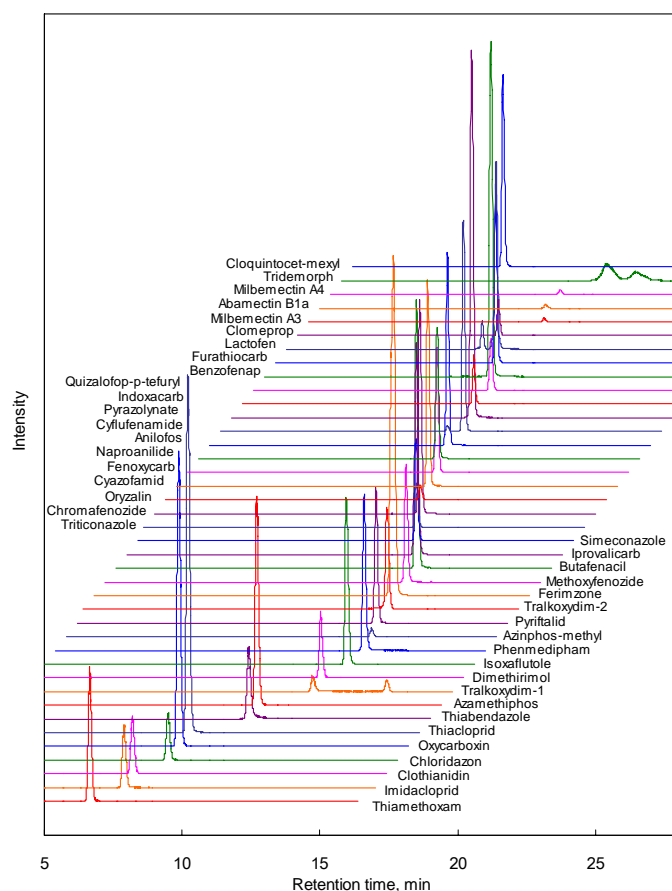


图 1: 0.01mg/L 农药标准品的 MRM 色谱图
Fig.1 MRM chromatogram of agricultural chemical reference standards (0.01mg/L)

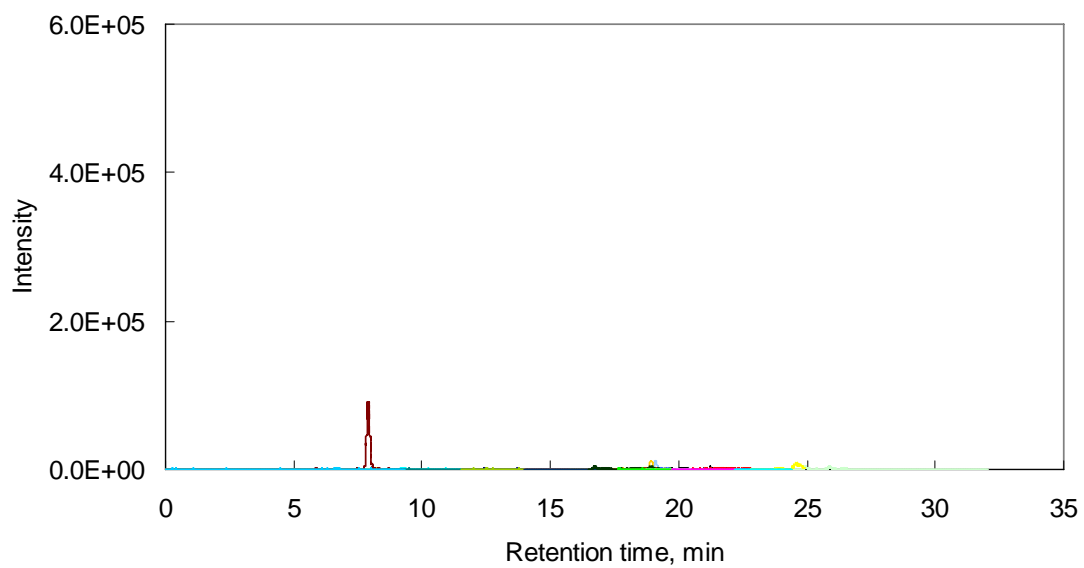


图 2a: 空白黄瓜汁的 MRM 色谱图
Fig.2a MRM chromatograms of blank of cucumber juice

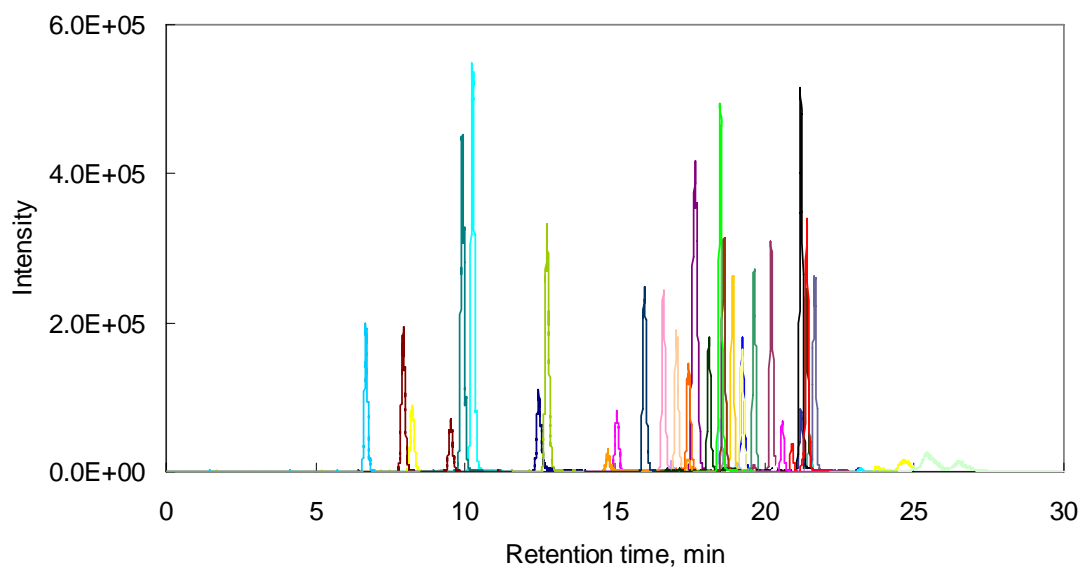


图 2b 加标黄瓜汁的 MRM 色谱图(0.01 mg/L)
Fig.2b MRM chromatograms of spiked cucumber juice and milk (0.01 mg/L)