

葡萄中 72 个农药残留量的测定

SGLC-LC/MS-054

摘要： 本文建立了葡萄中 72 个农药残留量测定的快速分析方法。参照国标 GB 23200.121-2021 方法并进行优化，采用岛津 SHIMSEN QuEChERS 产品对葡萄基质进行净化，Shim-pack GIST C18-AQ 色谱柱进行分离，采用岛津液相色谱-质谱联用仪 LCMS-8060NX 进行检测分析。对葡萄空白样品进行 0.01 mg/kg 加标，按照上述前处理方法处理后上机，平行 3 份样品考察回收率和 RSD，结果显示，加标回收率为 89.25%-118.40%，RSD 为 0.36%-14.07%，回收率高，重现性好，简单快速，10 min 即可完成一针分析。该方法可为植物源性食品中 72 个农药残留量的快速检测提供参考。

关键词： 葡萄 SHIMSEN QuEChERS Shim-pack GIST C18-AQ 72 个农药 LC-MSMS

1. 实验部分

1.1 实验仪器及耗材

Shimadzu LC-40B X3 与 LCMS-8060NX 联用系统；

色谱柱：Shim-pack GIST C18-AQ (1.9 μ m, 2.1 \times 50 mm; P/N: 227-30807-01)；

标准品：国抽液质混标套装，A 组+B 组共 72 种化合物 (P/N: 380-03808)

纯水机：PR-FP-0120 α -MT1 (+ 60L 水箱 + 取水器)；

SHIMSEN QuEChERS 提取盐包：4 g 无水 MgSO₄，1 g NaCl，1 g 柠檬酸钠，0.5 g 柠檬酸氢二钠 (P/N: 380-00149)；

SHIMSEN QuEChERS 净化管：30 mg PSA，15 mg GCB，900 mg MgSO₄ (P/N: 380-00196-01)；

SHIMSEN Arc Disc HPTFE 针式过滤器 (P/N: 380-00341-05)；

LC-MS 认证样品瓶 LabTotal Vial (P/N: 227-34001-01)；

SHIMSEN Pipet 移液枪：SHIMSEN Pipet PMII-10 (P/N: 380-00751-02)；

SHIMSEN Pipet PMII-100 (P/N: 380-00751-04)；

SHIMSEN Pipet PMII-1000 (P/N: 380-00751-06)。

1.2 分析条件

UHPLC 条件：

色谱柱：Shim-pack GIST C18-AQ (1.9 μ m, 2.1 \times 50 mm; P/N: 227-30807-01)

流速：0.3 mL/min;

进样量：2 μ L (CO-injection, 20 μ L 水)

柱温：40 $^{\circ}$ C

流动相：A：2 mmol/L 甲酸铵-0.01% 甲酸水溶液

B：2 mmol/L 甲酸铵-0.01% 甲酸甲醇

梯度洗脱程序如下：

时间(Min)	0	1	2	3	4	8	9	9.1	10
A (%)	97	95	85	50	30	2	2	97	97
B (%)	3	5	15	50	70	98	98	3	3

质谱条件:

离子化模式：ESI, 正负离子同时扫描;

扫描模式：多反应监测 (MRM)

碰撞气：氩气

加热气：干燥空气 10 L/min

雾化气：氮气 3 L/min

干燥气：氮气 10 L/min

接口温度：300 $^{\circ}$ C

DL 温度：150 $^{\circ}$ C

加热模块温度：400 $^{\circ}$ C

各化合物 MRM 参数见下表

序号	中文名	英文名	电离方式	保留时间 min	前体离子	定量离子	Q1 Pre Bias	CE	Q3 Pre Bias	定性离子	Q1 Pre Bias	CE	Q3 Pre Bias
1	甲胺磷	methamidophos	+	1.836	142.1	94	-16	-15	-17	125.1	-16	-16	-23
2	乙酰甲胺磷	acephate	+	2.984	184.2	143	-20	-8	-15	95	-20	-23	-16
3	氧乐果	omethoate	+	3.422	214.1	183	-23	-10	-19	155	-23	-14	-28
4	霜霉威	propamocarb	+	3.488	189.2	102.1	-30	-20	-23	144.1	-30	-12	-15
5	涕灭威亚砷	aldicarb sulfoxide	+	3.59	207	89	-13	-15	-19	132	-19	-10	-10
6	涕灭威砷	aldicarb sulfone	+	3.718	240.1	148	-15	-12	-29	166	-13	-11	-20
7	噻虫嗪	thiamethoxam	+	3.925	292	211.1	-30	-20	-22	181.1	-30	-30	-19
8	灭多威	methomyl	+	3.934	163.1	88	-18	-8	-16	106.1	-18	-10	-19
9	吡虫啉	imidacloprid	+	4.156	256.1	209.1	-29	-14	-22	175.1	-29	-17	-18
10	噻虫胺	clothianidin	+	4.173	250	169.1	-29	-12	-17	132	-29	-14	-24
11	多菌灵	carbendazim	+	4.264	192.1	160.1	-30	-39	-30	132.1	-30	-40	-24
12	3-羟基克百威	3-hydroxy carbofuran	+	4.28	238.1	163.1	-27	-14	-17	181.2	-27	-10	-19
13	啶虫脒	acetamiprid	+	4.294	223.1	126.1	-30	-22	-30	56.1	-30	-15	-23
14	乐果	dimethoate	+	4.324	230	199	-26	-15	-21	125	-26	-30	-22
15	涕灭威	aldicarb	+	4.618	207.9	116	-14	-6	-12	89	-15	-15	-18

16	敌敌畏	dichlorvos	+	4.826	238	109.1	-12	-21	-20	220.9	-12	-11	-15
17	克百威	carbofuran	+	4.893	222.1	123.1	-25	-30	-22	165.1	-25	-20	-17
18	倍硫磷亚砷	fenthion sulfoxide	+	4.938	295	280	-11	-25	-10	109	-11	-25	-20
19	倍硫磷砷	fenthion sulfone	+	5.024	311	125	-11	-18	-15	233.1	-14	-23	-24
20	甲基硫菌灵	thiophanate-methyl	+	5.033	343	151	-12	-19	-29	311	-12	-10	-17
21	甲拌磷亚砷	phorate sulfoxide	+	5.095	277	199	-10	-10	-15	96.9	-10	-34	-19
22	甲拌磷砷	phorate sulfone	+	5.124	293	171.1	-22	-9	-19	115	-22	-24	-20
23	异丙威	isoprocarb	+	5.182	194.1	95	-21	-30	-17	137.1	-22	-15	-14
24	氯吡啶	forchlorfenuron	+	5.234	248.1	129.1	-30	-17	-23	93.1	-30	-34	-17
25	水胺硫磷	isocarbophos	+	5.279	231	121	-16	-19	-23	109	-11	-24	-13
26	杀扑磷	methidathion	+	5.464	303	145	-21	-8	-15	85.1	-21	-22	-30
27	啉菌酯	azoxystrobin	+	5.569	404.1	372.1	-30	-25	-26	329	-30	-28	-23
28	腈菌唑	myclobutanil	+	5.771	289.1	70.1	-30	-21	-28	125.1	-30	-30	-22
29	烯酰吗啉	dimethomorph	+	5.771	388.1	301	-19	-30	-21	165.1	-19	-25	-30
30	马拉硫磷	malathion	+	5.771	331	127.1	-17	-12	-13	125	-12	-26	-25
31	啉霉胺	pyrimethanil	+	5.775	200.1	107	-30	-25	-19	168.1	-30	-29	-30
32	氯唑磷	isazofos	+	6.025	316	164	-11	-16	-19	122	-11	-26	-10
33	腐霉利	procymidone	+	6.03	284	256	-23	-18	-27	67	-19	-44	-28
34	氟甲腈	fipronil desulfinyl	-	6.04	387	351	14	17	23	282	14	32	17
35	三唑磷	triazophos	+	6.044	314.1	162.2	-23	-35	-17	119.2	-23	-25	-21
36	灭线磷	ethoprophos	+	6.045	243.1	131	-26	-20	-23	97	-27	-32	-17
37	腈苯唑	fenbuconazole	+	6.064	336.9	125.1	-26	-27	-25	70	-26	-20	-28
38	氟环唑	epoxiconazole	+	6.113	330.1	121.2	-12	-20	-26	101	-12	-43	-21
39	氟硅唑	flusilazole	+	6.122	316.1	247.1	-30	-18	-27	165.1	-30	-29	-30
40	氟虫腈	fipronil	-	6.152	435	330	10	16	21	250	10	28	24
41	异菌脲	iprodione	+	6.171	330.1	245	-13	-16	-25	288	-25	-14	-20
42	氟虫腈硫化物	fipronil sulfide	-	6.22	419	262	16	29	16	383	12	13	17
43	氟虫腈砷	fipronil sulfone	-	6.377	451	415	17	17	19	282	17	27	18
44	戊唑醇	tebuconazole	+	6.405	308.1	70.1	-11	-23	-15	125	-11	-31	-25
45	甲基异柳磷	isofenphos-methyl	+	6.429	332.1	231	-23	-14	-25	121.1	-23	-33	-22
46	咪鲜胺-脱咪唑甲酰氨基	prochloraz metabolite BTS44596	+	6.523	353	308	-12	-14	-17	310	-12	-14	-17
47	咪鲜胺-脱氨基咪唑	prochloraz metabolite BTS44595	+	6.575	325	282.1	-11	-15	-21	284.1	-11	-15	-21
48	噁唑菌酮	famoxadone	+	6.59	392	331	-11	-12	-25	238	-13	-20	-10
49	己唑醇	hexaconazole	+	6.597	314.1	70.2	-15	-21	-28	159.2	-15	-29	-30
50	倍硫磷	fenthion	+	6.611	279.2	169.1	-30	-17	-18	247.1	-30	-12	-18
51	咪鲜胺	prochloraz	+	6.62	376	308	-19	-11	-21	266	-19	-17	-29
52	吡唑醚菌酯	pyraclostrobin	+	6.71	388.1	194.1	-19	-20	-21	163.1	-19	-35	-30
53	(E)-烯唑醇	diniconazole	+	6.744	326.1	70	-12	-24	-15	159	-12	-27	-18
54	辛硫磷	phoxim	+	6.778	299	77.1	-30	-20	-30	129.1	-30	-25	-13
55	甲拌磷	phorate	+	6.787	261	75	-29	-10	-30	47	-17	-55	-11
56	苯醚甲环唑	difenoconazole	+	6.845	406.1	251	-30	-25	-27	337.1	-30	-17	-24
57	肟菌酯	trifloxystrobin	+	7.024	409.1	186.1	-20	-40	-20	145	-20	-20	-26

58	丙溴磷	profenofos	+	7.228	372.9	302.8	-18	-25	-30	345	-18	-20	-24
59	甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	emamectin benzoate	+	7.249	886.5	158.1	-40	-25	-17	82.1	-40	-55	-15
60	唑虫酰胺	tolfenpyrad	+	7.493	384.1	197.1	-10	-35	-12	154.1	-10	-35	-29
61	毒死蜱	chlorpyrifos	+	7.669	351.9	199.9	-27	-18	-21	97	-27	-25	-18
62	甲氧菊酯	fenpropathrin	+	7.686	350.3	97.2	-12	-45	-19	125.2	-10	-23	-28
63	二甲戊灵	pendimethalin	+	7.776	282.2	212.1	-30	-10	-23	194	-30	-18	-20
64	炔螨特	propargite	+	7.807	368.2	231.2	-26	-17	-25	175.2	-26	-10	-19
65	乙螨唑	etoxazole	+	7.874	360.1	141.1	-30	-13	-26	113.1	-30	-35	-21
66	螺螨酯	spirodiclofen	+	7.996	411.1	71.2	-21	-16	-28	313.1	-21	-11	-22
67	唑螨酯	fenpyroximate	+	8.062	422.2	366.1	-30	-30	-26	138.1	-30	-25	-26
68	溴氰菊酯	deltamethrin	+	8.208	523	281	-36	-16	-22	506	-38	-11	-28
69	氰戊菊酯	fenvalerate	+	8.222	437	167.1	-17	-15	-26	125	-16	-40	-24
70	吡螨灵	pyridaben	+	8.233	365.1	147.1	-18	-42	-27	309	-18	-23	-22
71	阿维菌素	abamectin	+	8.417	890.5	305.2	-34	-25	-22	567.3	-34	-14	-30
72	联苯菊酯	bifenthrin	+	8.787	440.3	181.1	-16	-21	-18	166.2	-16	-43	-18

1.3 样品前处理

称取 10 g 样品（精确到 0.01g）于 50 mL 离心管中，加入 10 mL 乙腈、SHIMSEN QuEChERS 提取盐试剂包 I（4 g 无水 MgSO₄，1 g NaCl，0.5 g 柠檬酸氢二钠，1 g 柠檬酸钠，50/P；PN: 380-00149）及 1 颗陶瓷均质子（适用于 50 mL 提取管，100/P；PN: 380-00171），盖上离心管盖，剧烈振荡 1 min，4200 r/min 下离心 5 min，取上清液 6 mL 置于 SHIMSEN QuEChERS 净化管 II 中（30 mg PSA，15 mg GCB，900 mg 无水 MgSO₄，50/p；PN: 380-00196-01），涡旋混匀 1 min。4200 r/min 离心 5 min，取上清液 2 mL 过 0.22 μm 微孔滤膜，供 LC-MS/MS 分析。流程图如下图 1：

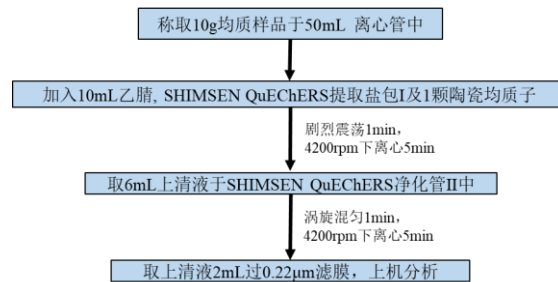
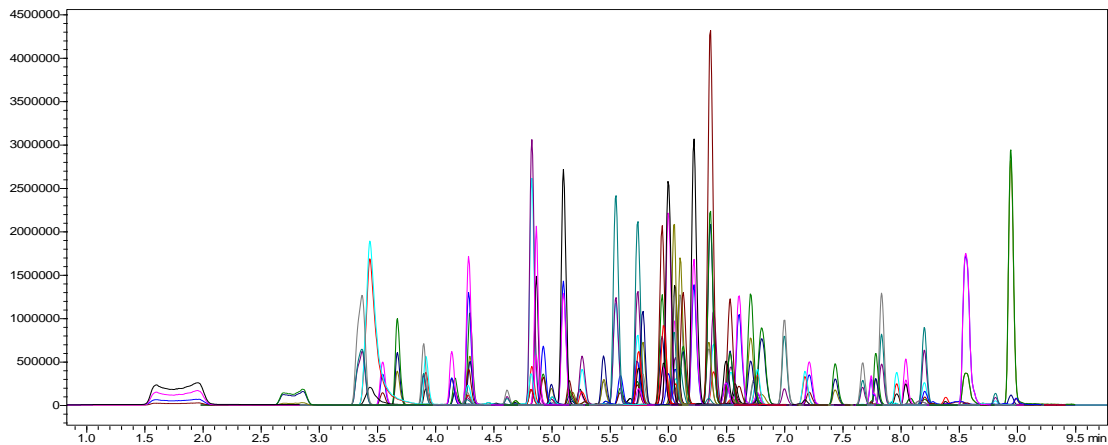


图 1 样品前处理流程图

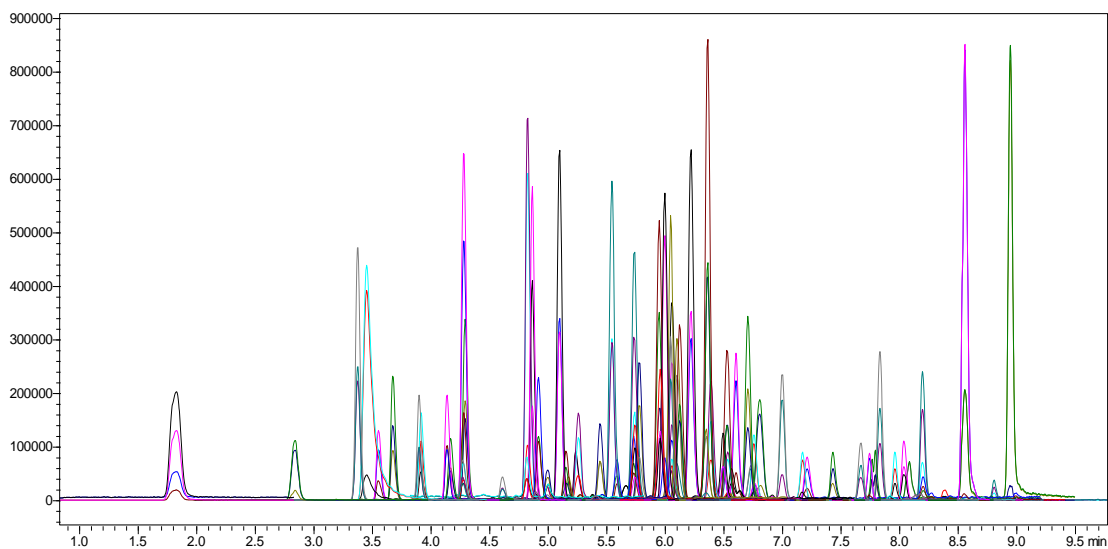
2. 实验结果及讨论

2.1 标准品的 MRM 色谱图



葡萄中 72 种农药标准品 MRM 谱图（浓度：10 ng/mL）

甲胺磷和乙酰甲胺磷用纯乙腈作为溶剂有较明显的溶剂效应，用纯水稀释后可明显改善（见下图）



葡萄中 72 种农药标准品 MRM 谱图（纯水稀释 5 倍后上机分析）

2.2 葡萄中 72 种农药的 LC-MS/MS 检测添加回收结果

将葡萄空白样品进行 0.01 mg/kg 加标，按照上述前处理方法处理后上机，平行 3 份样品考察回收率和 RSD，结果显示，加标回收率为 89.25%-118.40%，RSD 为 0.36%-14.07%，回收率高，重现性好。各化合物回收率及 RSD 数据见下表：

序号	化合物	添加水平 (0.01 mg/kg, n=3)	
		平均回收率	RSD
1	甲胺磷	91.77%	2.32%
2	乙酰甲胺磷	97.96%	1.68%
3	氧乐果	99.53%	3.39%

4	霜霉威	89.25%	2.53%
5	涕灭威亚砷	101.72%	2.95%
6	涕灭威砷	105.41%	0.99%
7	噻虫嗪	100.13%	3.03%
8	灭多威	105.99%	2.96%
9	吡虫啉	97.44%	1.86%
10	噻虫胺	100.46%	1.34%
11	多菌灵	103.80%	3.82%
12	3-羟基克百威	93.80%	0.36%
13	啶虫脒	102.09%	1.04%
14	乐果	103.56%	2.46%
15	涕灭威	98.02%	2.42%
16	敌敌畏	106.05%	1.81%
17	克百威	105.08%	1.96%
18	倍硫磷亚砷	103.78%	2.31%
19	倍硫磷砷	107.32%	0.52%
20	甲基硫菌灵	102.78%	0.77%
21	甲拌磷亚砷	108.05%	2.29%
22	甲拌磷砷	105.64%	2.31%
23	异丙威	108.54%	2.03%
24	氯吡脞	91.80%	4.82%
25	水胺硫磷	103.64%	2.33%
26	杀扑磷	106.03%	1.75%
27	啉菌酯	104.79%	1.89%
28	腈菌唑	106.56%	1.23%
29	烯酰吗啉	103.07%	2.72%
30	马拉硫磷	105.98%	1.22%
31	啉霉胺	102.13%	1.23%
32	氯唑磷	107.90%	2.33%
33	腐霉利	90.18%	14.07%
34	氟甲腈	103.80%	1.33%
35	三唑磷	104.86%	3.48%
36	灭线磷	104.42%	3.36%
37	腈苯唑	105.38%	2.68%
38	氟环唑	104.23%	2.13%
39	氟硅唑	105.97%	1.97%
40	氟虫腈	102.73%	2.96%
41	异菌脲	102.19%	1.99%
42	氟虫腈硫化物	100.89%	3.36%
43	氟虫腈砷	103.02%	4.38%
44	戊唑醇	104.16%	1.25%
45	甲基异柳磷	110.89%	1.96%
46	咪鲜胺-脱氨基咪唑	103.81%	2.52%
47	咪鲜胺-脱咪唑甲酰氨基	105.55%	0.41%
48	噁唑菌酮	106.43%	3.94%
49	己唑醇	107.90%	2.12%

50	倍硫磷	102.40%	2.60%
51	咪鲜胺	105.15%	0.80%
52	吡唑醚菌酯	103.51%	3.27%
53	(E)-烯唑醇	103.49%	3.48%
54	辛硫磷	108.85%	3.37%
55	甲拌磷	106.21%	2.20%
56	苯醚甲环唑	95.54%	0.68%
57	肟菌酯	108.63%	4.16%
58	丙溴磷	103.77%	2.64%
59	甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	107.61%	3.85%
60	啉虫酰胺	109.18%	3.68%
61	毒死蜱	112.90%	2.18%
62	甲氧菊酯	113.64%	7.60%
63	二甲戊灵	106.77%	3.59%
64	炔螨特	107.45%	4.62%
65	乙螨唑	108.95%	0.79%
66	螺螨酯	103.41%	1.91%
67	唑螨酯	114.14%	8.19%
68	溴氰菊酯	105.48%	4.87%
69	氰戊菊酯	113.38%	5.96%
70	哒螨灵	109.49%	2.31%
71	阿维菌素	100.25%	7.25%
72	联苯菊酯	118.40%	7.40%

3. 结论

本文建立了葡萄中 72 个农药残留量测定的快速分析方法。参照国标 GB 23200.121-2021 方法，采用岛津 SHIMSEN QuEChERS 产品对葡萄基质进行净化，Shim-pack GIST C18-AQ 色谱柱进行分离，采用岛津液相色谱-质谱联用仪 LCMS-8060NX 进行检测分析。对葡萄空白样品进行 0.01 mg/kg 加标，按照上述前处理方法处理后上机，平行 3 份样品考察回收率和 RSD，结果显示，加标回收率为 89.25%-118.40%，RSD 为 0.36%-14.07%，回收率高，重现性好，10 min 即可完成一针分析。该方法可为植物源性食品中 72 个农药残留量的测定提供参考。