

FaPEX柱快速萃取净化-GC/MS/MS同时检测保健 食品原料中多残留农药

周勇¹, 马永龙², 赵凯³, 王萍亚¹, 郑国平¹, 陈翔¹

1. 舟山市食品药品检测检验研究院 (舟山 316021); 2. 浙江海洋大学 (舟山 316022);

3. 杭州市质量技术监督检测院 (杭州 310019)

摘要 建立了95种农药化合物准确定性、定量的MRM数据库;在此基础上,通过前处理方法的优化选择及基质效应考察,建立FaPEX柱快速萃取净化GC/MS/MS同时检测保健食品原料中多残留农药的方法体系。该方法在保证较好检测结果准确度的前提下,可有效降低基质效应影响,减少对仪器的污染程度,延长仪器使用寿命;同时,该方法大大缩短前处理时间,减少有机溶剂使用量,对保健食品原料中多农药残留检测具有参考意义。

关键词 FaPEX; 保健食品原料; 多残留农药; 基质效应

Simultaneous Detection of Multi Residue Pesticides in Raw Materials of Health Food by Rapid Extraction and Purification of FaPEX Column-GC/MS/MS

ZHOU Yong¹, MA Yonglong², ZHAO Kai³, WANG Pingya¹, ZHENG Guoping¹, CHEN Xiang¹

1. Zhoushan Institute for Food and Drug Control (Zhoushan 316021); 2. Zhejiang Ocean University (Zhoushan 316022);

3. Hangzhou Product Quality Supervision and Inspection Institute (Hangzhou 310019)

Abstract The high throughput MRM database of 95 kinds of pesticide compounds was established. On this basis, through the optimization of pretreatment methods and investigation of matrix effects, the system method which was simultaneous detection of multi residue pesticides in raw materials of health food by rapid extraction and purification of FaPEX column-GC/MS/MS was established. Ensuring the accuracy of detection results, FaPEX method could remove impurities more effectively, reduce the pollution degrees and extend the using life of the instrument. In addition, FaPEX could greatly shorten the pre-treatment time and reduce the usage amount of organic solvents, which provided a reference for the detection of pesticide residues in health food raw materials.

Keywords FaPEX; health food raw materials; multi-residue pesticides; matrix effect

目前,在保健食品原料农药多残留分析中,国内外普遍使用QuEChERS方法,但基质成分的复杂多样性(脂肪、色素、糖类及一些不溶性杂质等),可能所含的一些挥发性化合物易对痕量分析造成干扰,采用多重净化法并不能完全解决基质效应问题,而简单的样品萃取和净化的农药多残留快速筛选方法是主流,反而更有利于评价其安全性^[1]。

在2015版《中国药典》通则的基础上,通过对GC/MS/MS条件优化,结合FaPEX法,将规定的QuEChERS法前处理结合气相色谱质谱法测定药材、饮片及制剂中76种农药残留量的检测种类增加到95种。试验建立了FaPEX柱快速萃取净化GC/MS/MS同时检测保健食品原料中多残留农药的方法体系,为目前保健食品原料中农药残留的检测研究提供一定的数据资料及信息支持。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

气相色谱串联三重四级杆质谱联用仪(Agilent GCQQQ 7890B/7000C,美国安捷伦公司);毛细管色谱柱(HP-5MS UI (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),美国安捷伦公司);衬管(Agilent 5190-2293,美国安捷伦公司);QuEChERS试剂盒(5982-9313,美国安捷伦公司);FaPEX快速萃取净化柱(FaPEX-gen,巨研科技有限公司);超纯水器(Milli-Q,美国Millipore公司);离心机(HITACHI CD6D,日本HITACHI公司);氮气浓缩仪(E812,北京帅恩科技公司);涡旋混匀器(MS 3,德国IKA公司)。

丙酮、乙腈、甲苯(色谱纯,德国Merck公司);冰乙酸(AR级,国药集团化学试剂有限公司);农药标准品(纯度99%以上,北京坛墨质检科技有限公司)。

1.2 仪器的工作条件

色谱条件:HP-5MS UI (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);衬管,Agilent 5190-2293(去活性,900 μL,不分流);进样口温度280 V;隔垫吹扫流量3 mL/

min; 柱温箱升温程序, 60 °C (1 min) 以40 °C/min升温至120 °C, 以5 °C/min升温至310 °C; 载气, 氦气 (纯度>99.999 5%), 恒压模式, 7.9 psi; 进样量 1 μL; 进样方式, 不分流进样, 1 min后打开分流阀, 后运行5 min, 柱温箱温度310 °C。

质谱条件: 电子轰击电离源 (EI) 70 eV; 离子源温度280 °C; 传输线温度280 °C; 质谱扫描范围35~400 amu; 溶剂延迟时间3 min。MRM条件根据不同农药进行分别优化, 相关参数见表2。95种农药化合物TIC图见图1。

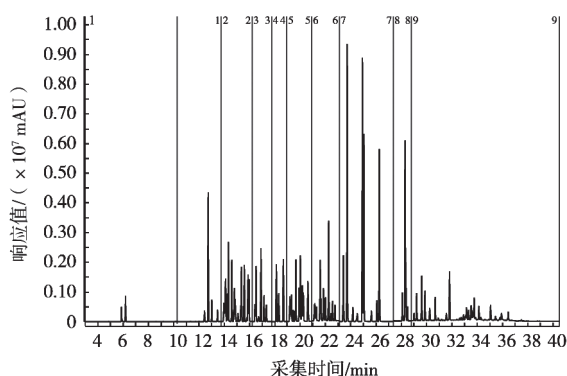


图1 95种农药标准工作溶液TIC图 (500 ng/mL)

1.3 标准溶液的配制

标准储备液: 分别精确吸取适量的标准母液, 用丙酮将其稀释成10 μg/mL的农药混合标准储备液, 于0 °C~4 °C冰箱保存。

标准工作液: 精确吸取适量农药标准储备溶液, 根据每种农药化合物的灵敏度和仪器线性范围, 吸取一定量的农药混合标准储备液, 用含有基质匹配液的丙酮试剂通过梯度稀释配制系列浓度的基质混合标准工作溶液。

1.4 样品前处理

称取约1 g均质后样品, 添加5 mL的1%醋酸乙腈溶液, 剧烈振荡30 s, 静置1 min, 倒入FaPEX萃取柱, 以每秒1滴流速加压 (约30 s), 取1 mL氮吹至近干, 用丙酮定容至1 mL, 供GC-MS/MS分析。

2 结果与讨论

2.1 GC/MS/MS方法的建立

2.1.1 保留时间锁定

未知化合物在色谱上的定性一直是人们关注的问题。在质谱分析中, 利用色谱保留值与质谱信息相结合是目前进行定性分析的最可靠方法。由于气相色谱中的柱温、载气流速、固定液的化学性质和稳定性、(填充柱) 担体或玻璃管壁的化学性质等因素对保留值均有影响, 而且不同实验室测定的保留值也往往不同。因此保留时间锁定对于峰的鉴定就会容易得多。

试验在恒压模式下, 通过EPC控制压力来调节载气流量, 建立流速与压力的校正关系, 使保留时间恢复到预设状态, 实现甲基毒死蜱保留时间锁定。使样品和标准物的保留时间在不同时间、不同地点、某些仪器操作条件略有不同时保持不变, 从而方便地建立鉴定未知物的保留时间数据库, 根据该数据库对未知样品进行简单定性。图1为甲基毒死蜱压力-流量曲线, 通过对甲基毒死蜱RTlock校正, 最终将其锁定在18.11 min。

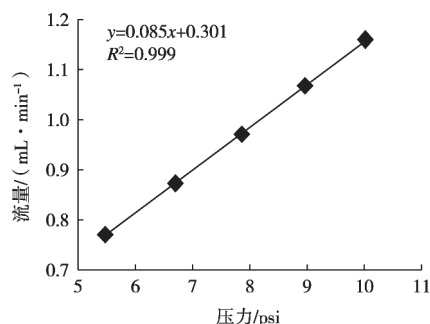


图2 甲基毒死蜱RTlock压力-流量曲线

2.1.2 MRM方法建立

GC-MS/MS方法的建立在多农残的检测中, 采用多反应监测模式 (MRM) 比单四级的选择离子监测模式 (SIM) 排除背景干扰能力更强, 专属性更强, 可增强定性结果可靠性, 且由于定量时本底值大大降低, 使检测灵敏度得到很大提高。试验根据95种农药化合物的实际情况, 建立8个时间段, 每个时间段根据化合物性质, 调整驻留时间, 选择丰度高、不被干扰的离子作为子离子; 通过优化碰撞能量, 建立准确定性、定量的MRM方法。

2.2 提取净化条件的优化

由于受农药极性影响, 萃取净化溶剂的选择对保健食品原料中农药提取有着重要影响, 乙腈对绝大部分农药的溶解性较其他溶剂更好, 而少量醋酸的引入可形成缓冲体系, 降低基质溶液酸碱性对提取的影响, 从而增大农药提取效率。蒋施等^[2]通过试验对比不同冰醋酸比率 (0, 0.5%, 1.0%和3%) 对提取效率的影响, 发现冰醋酸1%时绝大部分农药的回收率相对最高。实际上, 因为样品制备步骤的增多和复杂程度的增加会减少样品的分析通量, 也影响方法准确度, 因此提取净化方法简便快捷也是其获得满意结果的前提。

对于含水量高的基质样品, 提取溶剂中与水互溶的乙腈会造成后续试验中除水的困难, 因此, 需要将乙腈通过正己烷饱和, 降低其提取溶剂极性, 减轻后续除水的压力。

另外, 由于不同农药本身的极性存在差异, 在溶剂中的溶解度直接影响到在仪器上的响应值, 最终决

定其检出限。在农药分析中应用最广的溶剂为丙酮、乙腈、甲苯等,试验结果显示,使用丙酮相比其他2种溶剂,各个化合物的响应值高,因此以丙酮作为溶剂。

2.3 基质效应

对于相同浓度的农药,其在基质溶液中的色谱响应会比其在纯溶剂中的响应高。理想状态下,对某一样品的定量时,采用该空白基质样品进行配置标准溶液,可消除基质效应的影响,使检测结果准确性和重复性达到要求^[3]。Erney等^[7]提出基质诱导色谱响应增强现象,在科学界引起广泛争议^[4-5]。通过在汽化过程中减少热不稳定农药的分解,屏蔽进样口中的活性位点而减少极性农药在活性位点的吸附和解吸速度,样品基质增加了待分析农药从进样口向色谱柱的传输量。试验发现,两类化合物易产生基质增强效应,一类是在汽化温度下热不稳定的化合物,另一类是样品进入色谱柱或检测器时易被吸附的化合物。通过与纯溶剂标准溶液比较,可以说明对基质诱导响应增强敏感的农药回收率增高是由于基质的保护作用。纯溶剂标准溶液的实际响应值低于其本应该进入色谱柱产生的值,是因为纯溶剂不能为待分析农药提供足够保护,而在空白基质溶液中添加相同浓度的农药,可使农药更加完全地转移到色谱柱中,从而响应增加,在这个过程中基质起到分析保护作用。

试验将95种农药化合物分别用纯丙酮和用FaPaX处理获得的姬松茸空白基质样品配制成浓度为10, 100和200 ng/mL的混标溶液,通过测定目标物在纯丙酮中的平均响应值(A, $n=3$)和在基质匹配标准溶液的平均响应值(B, $n=3$),得到基质效应(Matrix effect, ME) = B/A 。

试验数据表明,不同浓度的同一农药化合物以及同一浓度的不同农药化合物,其基质效应都存在差异;但对于绝大部分农药化合物而言,浓度与其基质效应呈正相关,对于绝大多数农药化合物,基质的加入会增强甚至较大程度地增强目标化合物在仪器上的响应值。试验结果表明,基质效应敏感的典型农药有联苯菊酯、氯菊酯、二嗪农、乐果、乙拌磷、马拉硫

磷、甲胺磷、久效磷、三唑磷、硫线磷、甲拌磷、三唑磷、灭线磷、三唑醇、毒死蜱、皮蝇磷、三唑酮、腐霉利和异稻瘟净等。这类农药大多具有极性或能形成强氢键作用的酸性或碱性化合物,一般带有磷酸基($-P=O$)、羟基、氨基、咪唑基、苯并咪唑基、氨基甲酸酯基($-O-CO-NH-$)和脲基($-NH-CO-NH-$)官能团。另外,具有一P=O基团的有机磷农药相比一P=O基团的有机磷农药,其受基质效应的影响会略小^[6]。

在对同一样品多次测定后发现,后一针较前一针响应值高,有文献报道此类现象的发生可能是由于随着进样次数的不断增加,一些难挥发物或基质组分热分解产物沉积于进样口和色谱柱中,但沉淀物增加到一定量时,会造成色谱柱的堵塞等,反而会降低目标物响应值^[7]。

2.4 方法学考察

虽然基质组分可引起农药响应大大增加,但实际希望用最少的基质而获得稳定的基质增强效应。因此,较好的前处理既要达到合理的样品净化,又只需适当的仪器系统维护。试验采用FaPEx柱快速萃取净化技术,在样品中添加不同含量水平的95种农药,以空白基质萃取液配制基质标准溶液补偿基质效应,每组重复测定3次,计算各种农药的回收率和相对标准偏差RSD值。在低浓度下,部分化合物未检出,但高浓度下,除百菌清未检出,其他94种农药化合物的平均回收率为65.7%~156.0%,RSD值范围为0.3%~15.4%。准确度和精密度均达到农药残留分析的要求。在5~500 ng/mL线性范围内配置5个不同质量浓度梯度的混合标准溶液,以峰面积Y为纵坐标,质量浓度为横坐标,绘制标准工作曲线,对氯氰菊酯等18种农药化合物,通过最小二乘法二次拟合后,获得较好的线性曲线关系。具体见表1。

结果表明,在所考察的范围内,95种农药均能得到较理想的回收率和相对标准偏差,该方法符合检测方法对精密度的要求,检测下限满足各国限量要求。

表1 95种农药保留时间、碰撞离子、相关系数(r)、定量限、回收率和相对标准偏差($n=3$)

序号	化合物	保留时间/min	定量离子对(m/z)	CE/eV	定性离子对(m/z)	CE/eV	相关系数(r^2)	LQD/($mg \cdot kg^{-1}$)	Rec/%	RSD/%
1	甲胺磷	5.885	141.0>95.0	5	95.0>79.0	10	0.991 4	0.002	76.7	15.4
2	敌敌畏	6.188	109.0>79.0	5	184.9>93.0	10	0.997 7	0.003	80.2	9.0
3	四氯硝基苯	12.435	260.9>203.0	10	214.9>179.0	10	0.998 0	0.003	108.3	9.4
4	二苯胺	12.728	169.0>168.2	15	168>167.2	15	0.999 7	0.001	96.8	8.3
5	灭线磷	13.007	157.9>97.0	15	157.9>114.0	5	0.990 6	0.003	86.3	9.1
6	杀虫脒	13.465	151.9>117.1	10	195.9>181.0	5	0.999 8	0.001	65.7	2.9
7	氟乐灵	13.945	305.9>264.0	5	264>160.1	15	0.991 6	0.004	122.3	5.4
8	久效磷	14.002	127.1>109.0	10	127.1>95.0	15	0.998 4	0.002	76.7	11.2

转下页

接表1

序号	化合物	保留时间/min	定量离子对 (<i>m/z</i>)	CE/eV	定性离子对 (<i>m/z</i>)	CE/eV	相关系数 (<i>r</i> ²)	LQD/ (mg · kg ⁻¹)	Rec/%	RSD/%
9	硫线磷	14.077	158.8>97.0	15	158.8>131.0	5	0.990 4	0.004	76.3	7.9
10	治螟磷	14.103	201.8>145.9	10	237.8>145.9	10	0.994 1	0.004	94.7	7.9
11	甲拌磷	14.219	121.0>65.0	10	121.0>47.0	30	0.992 4	0.066	76.5	7.3
12	α -六六六	14.321	216.9>181.0	5	218.9>183.0	15	0.999 8	0.002	97.2	6.4
13	六氯苯	14.592	283.8>213.9	30	283.8>248.8	15	0.999 8	0.002	105.0	8.4
14	甲基乙拌磷	14.594	125.0>47.0	15	125.0>79.0	10	0.991 2	0.003	80.3	7.6
15	氯硝胺	14.776	206.1>176.0	10	160.1>124.1	10	0.990 7	0.006	118.3	7.4
16	乐果	14.882	86.9>46.0	15	92.9>63.0	10	0.991 2	0.004	71.3	7.5
17	西玛津	15.112	201.1>173.1	5	173>172.1	5	0.993 4	0.007	93.7	6.3
18	莠去津	15.321	214.9>58.1	10	214.9>200.2	5	0.993 3	0.003	99.2	6.9
19	β -六六六	15.360	181.0>145.0	15	216.9>181.1	5	0.998 8	0.003	109.7	6.0
20	γ -六六六 (林丹)	15.582	216.9>181.0	5	181.0>145.0	15	0.998 7	0.001	103.3	6.8
21	五氯硝基苯	15.779	236.9>118.9	25	236.9>142.9	30	0.991 7	0.003	125.2	9.4
22	特丁硫磷	15.871	230.9>175.0	10	230.9>129.0	20	0.992 0	0.004	85.0	7.6
23	地虫硫磷	15.958	136.9>109.0	5	108.9>80.9	5	0.996 7	0.004	89.5	6.6
24	磷胺	16.398	127.0>109.0	10	127.0>95.0	15	0.997 8	0.003	109.2	8.1
25	二嗪磷	16.415	137.1>84.0	10	137.1>54.0	20	0.991 1	0.004	98.5	7.2
26	乙拌磷	16.504	88.0>60.0	5	153>96.9	10	0.993 5	0.004	77.5	7.7
27	δ -六六六	16.517	217.0>181.1	5	181.1>145.1	15	0.999 0	0.002	114.3	6.0
28	百菌清	16.709	263.8>168.0	25	263.8>229.0	20	0.995 4	0.013	—	—
29	七氟菊酯	16.881	177.1>127.1	15	197>141.1	10	0.999 7	0.002	99.7	6.3
30	氯唑磷	16.889	161.0>119.1	5	161.0>146.0	5	0.992 4	0.003	96.7	7.3
31	异稻瘟净	17.135	203.9>91.0	5	121.9>121.0	15	0.996 0	0.003	86.5	9.5
32	五氯苯胺	17.328	262.8>192.0	20	264.9>194.0	20	0.999 8	0.003	112.3	6.0
33	甲基对硫磷	18.103	262.9>109.0	10	125.0>47.0	10	0.998 2	0.003	136.7	6.9
34	甲基毒死蜱	18.110	124.9>47.0	15	124.9>78.9	5	0.992 7	0.003	85.5	7.1
35	乙烯菌核利	18.119	187.0>124.0	20	197.9>145.0	15	0.999 4	0.002	115.7	5.7
36	七氯	18.299	271.7>236.9	15	273.7>238.9	15	0.990 9	0.001	108.3	6.0
37	扑草净	18.618	226.0>184.2	10	199.0>184.1	5	0.996 7	0.007	119.5	7.8
38	皮蝇磷	18.660	285.0>269.9	15	286.9>272.0	15	0.993 2	0.001	113.7	6.4
39	八氯二丙醚	18.674	129.9>94.9	20	108.9>83.0	10	0.993 6	0.002	110.5	5.8
40	杀螟硫磷	19.187	125.1>47.0	15	125.1>79.0	5	0.998 5	0.003	103.8	7.5
41	甲基嘧啶磷	19.308	290.0>125.0	20	232.9>151.0	5	0.992 5	0.002	137.2	6.3
42	抑菌灵	19.446	123.0>77.1	20	223.9>123.1	10	0.997 5	0.006	123.7	7.9
43	艾氏剂	19.594	262.9>192.9	35	254.9>220.0	20	0.999 8	0.004	119.3	6.7
44	马拉硫磷	19.654	126.9>99.0	5	172.9>99.0	15	0.998 2	0.002	95.8	11.0
45	倍硫磷	19.905	278.0>109.0	15	124.9>47.0	10	0.990 1	0.002	118.8	8.6
46	毒死蜱	19.993	196.9>169.0	15	198.9>171.0	15	0.992 5	0.004	113.5	7.4
47	对硫磷	20.019	138.9>109.0	5	290.9>109.0	10	0.991 6	0.005	138.0	8.3
48	三唑酮	20.105	208.0>181.1	5	208.0>111.0	20	0.993 8	0.003	106.5	6.6
49	敌草索	20.147	298.9>221.0	25	300.9>223.0	25	0.999 2	0.003	123.3	6.1
50	水胺硫磷	20.247	135.9>108.0	15	120.0>92.0	10	0.998 7	0.004	102.2	6.0
51	三氯杀螨醇	20.031	139.0>111.0	15	252.9>141.0	15	0.996 1	0.003	83.0	5.1
52	溴硫磷	20.600	124.9>47.0	10	330.8>315.8	15	0.994 3	0.004	99.5	6.3
53	仲丁灵	20.639	266.0>220.2	10	266.0>174.2	20	0.998 9	0.004	138.3	5.2
54	环氧七氯B	21.110	352.8>262.9	15	354.8>264.9	15	0.992 1	0.003	126.8	5.0
55	氧化氯丹	21.150	114.9>51.1	25	114.9>87.0	15	0.999 2	0.005	93.8	6.1
56	二甲戊乐灵	21.194	251.8>162.2	10	251.8>161.1	15	0.992 3	0.004	142.8	3.9
57	环氧七氯A	21.278	182.9>154.9	15	182.9>118.9	25	0.998 5	0.012	107.7	6.7
58	啶草丹	21.577	119.0>91.0	10	118.0>117.1	10	0.996 1	0.018	109.3	5.5
59	三唑醇	21.635	168.0>70.0	10	128.0>65.0	25	0.991 9	0.003	89.7	8.3
60	氟虫腈	21.652	366.8>212.8	25	350.8>254.8	15	0.995 7	0.006	117.0	6.1
61	腐霉利	21.838	96.0>67.1	10	96.0>53.1	15	0.999 3	0.002	138.8	3.7
62	反-氯丹	21.990	372.8>265.8	15	271.7>236.9	15	0.998 0	0.004	132.8	6.2

转下页

接表1

序号	化合物	保留时间/min	定量离子对(m/z)	CE/eV	定性离子对(m/z)	CE/eV	相关系数(r^2)	LQD/(mg·kg ⁻¹)	Rec/%	RSD/%
63	乙基溴硫磷	22.239	358.7>302.8	15	302.8>284.7	15	0.992 6	0.002	142.5	5.0
64	DDE-o, p'	22.249	246.0>176.2	30	248.0>176.2	30	0.999 9	0.001	124.0	5.3
65	α -硫丹	22.428	194.9>159.0	5	194.9>160.0	5	0.996 9	0.006	102.2	4.2
66	顺-氯丹	22.555	271.9>236.9	15	372.9>265.9	20	0.998 3	0.003	122.0	6.1
67	氟节胺	22.751	143.0>107.1	20	143.0>117.0	20	0.998 7	0.009	149.3	4.8
68	狄氏剂	23.391	277.0>241.0	5	262.9>193.0	35	0.994 6	0.003	106.7	0.3
69	DDE-p, p'	23.418	246.1>176.2	30	315.8>246.0	15	0.999 7	0.001	130.0	5.7
70	DDD-o, p'	23.719	235.0>165.2	20	237.0>165.2	20	0.996 9	0.012	123.7	5.5
71	除草醚	24.168	202.0>139.1	20	282.9>253.0	10	0.995 0	0.004	150.2	7.6
72	异狄氏剂	24.168	262.8>193.0	35	244.8>173.0	30	0.992 3	0.007	145.0	6.9
73	虫螨腈	24.459	246.9>227.0	15	136.9>102.0	15	0.997 3	0.007	121.8	6.3
74	β -硫丹	24.523	206.9>172.0	15	194.9>158.9	10	0.995 1	0.004	133.3	6.2
75	DDD-p, p'	24.939	236.9>165.2	20	234.9>165.1	20	0.995 5	0.003	130.7	4.8
76	DDT-o, p'	25.039	235.0>165.2	20	237.0>165.2	20	0.993 8	0.002	125.7	5.7
77	三唑磷	25.644	161.2>134.2	5	161.2>106.1	10	0.997 3	0.007	152.7	5.6
78	硫丹硫酸酯	26.080	271.9>237.0	15	273.8>238.9	15	0.997 4	0.004	76.7	15.4
79	DDT-p, p'	26.262	235.0>165.2	20	237.0>165.2	20	0.991 0	0.001	132.2	5.8
80	溴螨酯	28.103	183.0>155.0	15	185.0>157.0	15	0.998 3	0.003	139.0	7.2
81	联苯菊酯	28.325	181.2>166.2	10	181.2>165.2	25	0.990 1	0.002	107.0	5.8
82	甲氧滴滴涕	28.380	227.0>169.1	25	227.0>141.1	40	0.999 3	0.004	143.7	5.3
83	甲氰菊酯	28.513	207.9>181.0	5	181.1>152.1	25	0.992 7	0.003	121.2	6.7
84	苯醚菊酯	29.036	122.9>81.1	5	183.0>155.1	5	0.992 4	0.003	110.5	9.7
85	灭蚊灵	29.633	271.8>236.8	15	273.8>238.8	15	0.998 8	0.002	133.2	6.0
86	氯氟菊酯	30.272	208.0>181.0	5	197.0>141.0	10	0.993 0	0.004	102.2	7.5
87	氟丙菊酯	30.697	207.8>181.1	10	181.0>152.0	30	0.995 1	0.003	111.8	7.3
88	氯菊酯	31.617	183.1>168.1	10	183.1>153.0	10	0.994 9	0.006	102.8	8.7
89	氟氯菊酯	32.778	162.9>90.9	15	162.9>127.0	5	0.992 7	0.004	98.7	4.3
90	氯菊酯	33.359	163.0>91.0	10	163.0>127.0	5	0.996 7	0.15	116.8	6.5
91	啉禾灵	33.605	371.8>298.9	10	163.0>136.0	10	0.993 7	0.001	156.0	8.7
92	氟氯戊菊酯	33.811	198.9>157.0	10	156.9>107.1	15	0.997 6	0.003	121.0	8.4
93	氯戊菊酯	35.099	167.0>125.1	5	208.9>141.1	15	0.997 2	0.001	118.0	7.4
94	苯醚甲环唑	35.847	322.8>264.8	15	264.9>202.0	20	0.998 4	0.003	152.2	7.4
95	溴氟菊酯	36.509	252.9>93.0	15	181.0>152.1	25	0.993 8	0.01	135.5	10.2

3 结论

参考2015版《中国药典》通则规定的气相色谱质谱法测定药材、饮片及制剂中农药残留的检测方法,通过对气相色谱、质谱条件优化及前处理方法的优化考察,对保健食品原料中95种药残留进行有效的GC-MS/MS检测。该方法在保证准确性、重复性和灵敏度等符合残留分析质量控制指南的要求前提下,其操作步骤简便,可较好消除基质效应,减少对仪器的污染程度,延长仪器使用寿命。

参考文献:

- [1] 杨崇仁. 中药农药现状与对策[J]. 中国现代中药, 2013, 15(8): 633-637.
- [2] 蒋施, 徐宜宏, 赵颖, 等. 气相色谱-三重四级杆串联质谱法确证姜中120种农药残留量[J]. 农药, 2011, 50(9): 672-676.
- [3] 于建华, 朱梅华, 吉绍长, 等. 色谱法测定多种农药残留的基质效应研究进展[J]. 广东化工, 2017(3): 100, 101-104.
- [4] STAN H J. Pesticide residue analysis in foodstuffs applying capillary gas chromatography with mass spectrometric detection state-of-the-art use of modified DFG-Multimethod S19 and automated data evaluation[J]. Journal of Chromatography A, 2000, 892: 347-377.
- [5] WU G, BAO X X, ZHAO S H, et al. Analysis of multi-pesticide residues in the foods of animal origin by GC-MS coupled with accelerated solvent extraction and gel permeation chromatography cleanup[J]. Food Chemistry, 2011, 126(2): 646-654.
- [6] 贺利民, 刘祥国, 曾振灵. 气相色谱分析农药残留的基质效应及其解决方法[J]. 色谱, 2008, 26(1): 98-104.
- [7] ERNEY D R, GILLESPIE A M, GILVYDIS D M, et al. Explanation of the matrix-induced chromatographic response enhancement of organophosphorus pesticides during open tubular column gas chromatography with splitless or hot on-column injection and flame photometric detection[J]. J Chromatogr, 1993, 638(1): 57-63.