

牛奶中 32 种农药的气相色谱 – 离子阱串联质谱法测定

陈美瑜^{1,2*}, 林竹光²

- (1. 厦门大学 材料学院, 高性能陶瓷纤维教育部重点实验室, 福建 厦门 361005;
2. 厦门大学 化学化工学院 化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 建立了牛奶中有机氯、有机磷和拟除虫菊酯 3 类 32 种农药残留的气相色谱 – 离子阱串联质谱(GC – IT – MS/MS) 分析方法。针对目标物灵敏度不同选择电子轰击电离源或化学电离源, 系统地优化了串联质谱的分析条件, 并分析了产生这些影响的机理。在优化条件下, 32 种农药在 25(10) ~ 500(200) $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.994; 倍硫磷和毒死蜱的方法检出限(MDL) 分别为 1.7 $\mu\text{g/kg}$ 和 2.8 $\mu\text{g/kg}$, 其它 30 种农药的 MDL 为 0.026 ~ 1.2 $\mu\text{g/kg}$; 当样品的加标浓度水平为 50、200 $\mu\text{g/kg}$ (有机氯类农药的加标浓度为 20、100 $\mu\text{g/kg}$) 时, 32 种目标物的平均加标回收率为 71.5% ~ 116%, 相对标准偏差为 1.9% ~ 14%。将方法应用于实际样品的检测, 其抗干扰能力强, 能减少分析结果的假阳性。

关键词: 气相色谱 – 离子阱串联质谱(GC – IT – MS/MS); 电子轰击电离; 化学电离; 有机氯; 有机磷; 拟除虫菊酯

中图分类号: O657.63; F767.2 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2019)02-0182-06

Determination of 32 Pesticide Residues in Milk by Gas Chromatography – Ion Trap Tandem Mass Spectrometry

CHEN Mei-yu^{1,2*}, LIN Zhu-guang²

- (1. Key Laboratory of High Performance Ceramic Fibers, Ministry of Education, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: A method was developed for the rapid determination of 32 pesticide residues, including organochlorine, organophosphate and pyrethroid pesticides, in milk based on gas chromatography – ion trap tandem mass spectrometry. Electron impact ionization or chemical ionization were selected for the analytes with different sensitivities. Experimental parameters influencing the behaviours of compounds in the analysis of MS/MS were investigated and optimized. The mechanisms for the influencing factors were also discussed. Under the optimal conditions, the calibration curves for 32 pesticides were linear in the ranges of 25(10) – 500(200) $\mu\text{g/L}$ with correlation coefficients more than 0.994. The method detection limits(MDL) for fention and chlorpyrifos were 1.7 $\mu\text{g/kg}$ and 2.8 $\mu\text{g/kg}$, respectively, while those for the other pesticides were in the range of 0.026 – 1.2 $\mu\text{g/kg}$. The recoveries for 32 pesticides at two spiked levels of 50 and 200 $\mu\text{g/kg}$ (organochlorine pesticides were spiked at 20 and 100 $\mu\text{g/kg}$) ranged from 71.5% to 116% with relative standard deviations(RSDs) of 1.9% – 14%. The proposed method was applied in the detection for real samples, and could reduce the possibility of false positive results with strong anti-interference.

Key words: gas chromatography – ion trap tandem mass spectrometry(GC – IT – MS/MS); electron impact ionization; chemical ionization; organochlorine; organophosphate; pyrethroid

随着人们生活水平和保健意识的提升, 牛奶作为补钙的最佳途径之一备受欢迎。牛奶在食物营养链中处于较高级, 其含有的农药残留量相对较高, 长期食用被农药污染的牛奶能致畸、致癌、致突变, 对人体健康危害较大^[1]。因此, 建立一种准确、灵敏的分析方法来监测牛奶中的农药残留十分必要。

收稿日期: 2018-07-05; 修回日期: 2018-09-20

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(51603175)

* 通讯作者: 陈美瑜, 硕士, 工程师, 研究方向: 光谱, 色谱 – 质谱, 元素分析及陶瓷力学性能表征研究, E-mail: meiyuchen@xmu.edu.cn

测定牛奶中农药残留常用的分析方法有气相色谱法^[2-3]、液相色谱法^[4]、气相色谱 - 质谱法^[5-6]、气相色谱 - 串联质谱法^[7-8]、液相色谱 - 质谱法^[9-10]等。其中串联质谱法以“时间串联”质谱的方式,使用二级质谱技术选择适合的母离子进行二级质谱分析,排除了背景与基质干扰,具有定性准确、灵敏度高且成本低廉的特点,已在环境^[11-12]和生物^[13-15]分析等领域得到广泛应用。

本文在前期研究基础上^[16],建立了 GC-IT-MS/MS 同时测定牛奶中 32 种农药残留的分析方法。本方法操作简单、抗干扰能力强,适用于目标化合物含量低、基质背景复杂的牛奶样品分析。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Varian Saturn 2100T GC/MS/MS 系统,配备 3900 气相色谱和 EI 与 CI 两种电离源; KQ 3200E 超声波清洗器(江苏昆山市超声仪器有限公司); DK-S22 型电热恒温水浴锅(上海精宏实验设备有限公司);自制的氮吹浓缩装置。

乙腈、正己烷、丙酮(农残级,美国 Tedia 公司);中性氧化铝(200~300 目)、无水 Na₂SO₄(分析纯,国药集团股份有限公司);灭线磷、甲拌磷、二嗪磷、乙拌磷、甲基毒死蜱、甲基对硫磷、皮蝇磷、杀螟硫磷、毒死蜱、倍硫磷、对硫磷、溴硫磷、乙硫磷、 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、艾氏剂、环氧七氯、狄氏剂、异狄氏剂、*p, p'*-DDE、*p, p'*-DDD、*p, p'*-DDT、联苯菊酯、三氟氯氰菊酯、氯菊酯、氰菊酯、氰戊菊酯、氟胺氰菊酯、溴氰菊酯(中国农业部环境保护科研监测所);氟氯氰菊酯、内标物 PCB 103(美国 Accu Standard Inc.)。

1.2 GC-MS/MS 分析条件

GC 分析条件: HP-5 MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm i. d., 0.25 μ m); He 载气(>99.999%);载气流速: 1.00 mL/min;不分流进样 1.00 μ L(均采用自动进样器);进样口 260 $^{\circ}$ C。色谱柱升温程序:从 80 $^{\circ}$ C 以 25 $^{\circ}$ C/min 升至 250 $^{\circ}$ C,然后以 2 $^{\circ}$ C/min 升至 260 $^{\circ}$ C,并保持 15 min。

MS/MS 分析条件: 阱温 200 $^{\circ}$ C; 阱外套 40 $^{\circ}$ C; 传输线 280 $^{\circ}$ C; 电子倍增管电压 1 550 V; 电子倍增管增益电压 200 V; 电离能量 70 eV; CI 采用甲醇作为反应气;所有化合物均采用共振激活裂解方式。

1.3 标准溶液的配制

标准储备溶液: 将 13 种有机磷农药标准溶液用丙酮稀释成 10.0 mg/L 的储备液,将 11 种有机氯农药标准溶液、8 种拟除虫菊酯农药标准溶液和内标物用正己烷稀释成 10.0 mg/L 的储备液,于 4 $^{\circ}$ C 保存,有效期 1 年。

混合标准溶液: 取适量 32 种农药储备液,用正己烷-丙酮(1:1,体积比)稀释成 32 种农药的混合标准溶液,其中有机磷类和拟除虫菊酯类农药的质量浓度分别为 25、50、100、200、500 μ g/L,有机氯类农药的质量浓度分别为 10、20、50、100、200 μ g/L,内标物 PCB 103 的质量浓度为 10 μ g/L。

1.4 样品前处理方法

准确称取 3.0 g 牛奶于 100 mL 锥形瓶中,加入 3.0 g 200~300 目的中性氧化铝及适量的无水硫酸钠,充分搅匀至半湿状态。以 15.0 mL 乙腈超声提取 15 min,提取液经快速定量滤纸过滤;残渣再用 10.0 mL 乙腈超声提取 10 min,过滤后合并 2 次滤液,置于 50 $^{\circ}$ C 恒温水浴中氮吹浓缩至干,用正己烷-丙酮(1:1)将其溶解并转移至带刻度的 2.0 mL 测试瓶,加入 0.4 mL 25 μ g/L PCB 103(IS),定容至 1.0 mL,待分析。

2 结果与讨论

2.1 前处理条件

前处理方法参照本课题组的前期研究成果^[16],采用改进的基质固相分散方法,用乙腈作为提取剂。实验发现,32 种农药的平均加标回收率为 71.5%~116%,方法的回收率能满足痕量农药残留的分析要求。

2.2 色谱升温程序

色谱柱升温程序的设定,原则上既要保证目标物的完全分离,又要尽量缩短分析时间。但多农残

分析对色谱柱的要求极高,且每个目标物均设定一个流出时间段,将使分析时间过长,不利于多残留的分析。GC-MS/MS 对于多残留分析中无法完全分离的目标物,提供了多反应监测(MRM)的方式,可同时开设 5 个不同的离子通道,运用不同的 MS/MS 分析条件在同一时间段对 5 种不同目标物进行准确的定性定量分析。32 种农药的分离时间见表 1。

表 1 32 种农药和内标物的 MS/MS 质谱参数
Table 1 GC-IT-MS/MS parameters for 32 pesticides and internal standard

No.	Compound	t_R (min)	Precursor ion (m/z)	Product ions (m/z)	Time partion (min)	Peak channel	Ionization mode	CID voltage/V
1	Etroprophos(灭线磷)	6.735	243	215*, 201	6.6~6.95	1	CI	0.30
2	Phorate(甲拌磷)	7.099	261	203, 175*, 157	6.95~7.18	1	EI	0.85
3	γ -BHC	7.238	219	183*, 181	7.18~7.30	1	EI	0.48
4	β -BHC	7.537	219	183*, 181	7.30~7.64	1	EI	0.38
5	Diazinon(二嗪磷)	7.554	305	277, 249*, 169		2		0.78
6	α -BHC	7.604	219	183*, 181		3		0.35
7	Disulfoton(乙拌磷)	7.741	89	61*, 55	7.64~7.83	1	CI	0.32
8	δ -BHC	7.927	219	183*, 181	7.83~7.99	1	EI	0.35
9	Methyl-chlorpyrifos(甲基毒死蜱)	8.149	322	290*, 79	7.99~8.19	1	CI	0.59
10	Methyl-parathion(甲基对硫磷)	8.230	264	232, 157*, 138	8.19~8.29	1	CI	0.58
11	Fenclorophos(皮蝇磷)	8.333	285	272, 270*	8.29~8.39	1	EI	0.65
12	Fenitrothion(杀螟硫磷)	8.492	278	247, 232*, 153	8.39~8.54	1	CI	0.38
13	Chlorpyrifos(毒死蜱)	8.604	350	322, 294*	8.54~8.64	1	CI	0.85
14	Fention(倍硫磷)	8.673	279	247*, 169	8.64~8.74	1	CI	0.40
15	Parathion(对硫磷)	8.708	292	264, 236*, 156		2		0.84
16	Aldrin(艾氏剂)	8.764	293	255*, 256*, 257*, 258*, 259*	8.74~8.84	1	EI	0.78
17	Bromophos(溴硫磷)	8.908	331	329, 316*	8.84~8.94	1	EI	0.85
	PCB103	8.973	326	291*, 289	8.94~9.04	1	EI	0.81
18	Heptachlor epoxide(环氧七氯)	9.276	353	289*, 287	9.04~9.36	1	EI	0.62
19	p, p' -DDE	9.930	318	248*, 246*	9.36~10.02	1	EI	0.64
20	Dieldrin(狄氏剂)	10.123	277	241*, 239	10.0~10.25	1	EI	0.36
21	Endrin(异狄氏剂)	10.480	279	244, 243*	10.2~10.57	1	EI	0.68
22	Ethion(乙硫磷)	10.498	199	171*, 157, 143		2		0.34
23	p, p' -DDD	10.652	235	200*, 199*, 165*	10.57~10.8	1	EI	0.82
24	p, p' -DDT	11.334	235	200*, 199*, 165*	10.8~11.46	1	EI	0.72
25	Bifenthrin(联苯菊酯)	12.135	181	166*, 165	11.46~12.3	1	EI	0.85
26	Cyhalothrin(三氟氯氰菊酯)	13.600	197	161, 141*	12.7~13.8	1	EI	0.90
27	Permethrin(氯菊酯)	15.212, 15.508	183	168*, 165, 153	13.8~16.7	1	EI	0.95
28	Cyfluthrin(氟氯氰菊酯)	16.930, 17.071	226	206, 199*	16.7~17.3	1	CI	0.80
29	Cypermethrin(氯氰菊酯)	17.399, 17.733, 17.897, 18.038	163	127*, 91	17.3~20.4	1	EI	0.35
30	Fenvalerate(氟戊菊酯)	20.491, 21.367	167	125*, 77	20.4~22.0	1	EI	0.35
31	Fluvalinate(氟氯氰菊酯)	21.021, 21.350	250	214, 200*		2		0.70
32	Deltamethrin(溴氰菊酯)	24.017	253	174, 172*	22.0~24.5	1	EI	0.70

* quantitation ion

2.3 MS/MS 条件的优选

在离子阱中,高浓度的目标物可能会使质谱谱图变形,且高浓度目标物优化后的 MS/MS 条件不一定适合于低浓度同种目标物的分析,因而在确定 MS/MS 分析条件时,选择中等浓度的 32 种混合标准样品(200 $\mu\text{g/L}$, 其中有机氯农药为 100 $\mu\text{g/L}$) 优化 MS/MS 分析条件。

2.3.1 母离子的选择 MS/MS 分析包括两个过程:母离子的选择和子离子的形成。目标物或内标物进入离子阱,被解离为离子碎片,选择丰度高、质荷比大的离子作为母离子。采用合适的碰撞能量使母离子解离,再选择合适的子离子进行定量分析。图 1 为 GC-MS/MS 分析 32 种农药混合标准溶液的总离子流图(TIC)。从图中可以看出,采用 GC-MS/MS 进行分析时,样品基质和柱流失的干扰小,农药的分析灵敏度较高。

2.3.2 共振分析的碰撞诱导解离电压 离子阱中母离子裂解的方式包括共振裂解和非共振裂解。试

验过程中发现采用非共振裂解方式时母离子裂解的能力较弱, 本实验在共振裂解方式下优选碰撞诱导解离(CID)电压。结果表明, 当 CID 电压大于 1 V 时, 大多数目标物被裂解为质荷比较低的子离子, 因而 CID 电压选择 0~1 V。合适的 CID 电压应使 MS/MS 谱图中保有适量的母离子及合适丰度的子离子。32 种目标物的 CID 电压优化结果见表 1。

2.3.3 离子阱温度的选择 离子阱在低温时对极性较弱的目标物或干扰物的离子具有吸附作用并阻碍离子从离子阱中抛出。由图 2 可知, 当阱温为 180 °C 时, 乙硫磷的 GC-MS/MS 色谱峰有严重的拖尾现象; 当阱温升至 200 °C 时, 峰拖尾现象明显改善; 当阱温为 220 °C 时, 离子流强度值下降, 原因可能是高温使离子碎片部分裂解。因此, 本文采用 200 °C 作为离子阱的分析温度。

2.3.4 离子源和反应气总离子数的选择 化学电离(CI)源是通过在反应过程中引入反应气, 灯丝发出的电子先将反应气电离, 然后反应气离子与样品分子进行离子-分子反应, 使目标物形成多 1 个氢离子的准分子离子。CI 源的应用使得 MS/MS 法可以分析一些分子量较小或稳定性较差的不适于 EI 源分析的化合物。32 种农药的离子源方式见表 1, 除稳定性较差的灭线磷、乙拌磷、甲基毒死蜱、甲基对硫磷、杀螟硫磷、毒死蜱、倍硫磷、对硫磷和氟氯氰菊酯使用 CI 源以外, 其余的 23 种农药均采用 EI 源。

本实验选择甲醇作为 CI 的反应气并优化其总离子数。图 3 是灭线磷在不同离子数下的 GC-MS/MS 谱图, 从图中可以看出, 当离子数较低(675 counts)时, 峰响应值较低, 信噪比低; 当离子数较高(1 275 counts)时, 峰响应值虽高, 但背景响应值也升高, 使信噪比较低。而选择 875 counts 作为反应气的总离子数, 可使分析的信噪比最高, 且能达到较理想的分析结果。

2.3.5 其他 MS/MS 参数 由于离子化时间越长, 目标物的离子化程度越充分, 分析的灵敏度越高, 故本实验采用最大离子化时间 25 ms(EI)、2 000 μ s(CI)。实验发现其余参数对分析灵敏度的影响不大, 故采用仪器的缺省值: 预扫描时间 1 500 μ s(EI), 100 μ s(CI); 离子阱离子浓度 AGC 目标值为 5 000; 离子分离窗口 m/z 为 5。

2.4 线性关系及方法检出限

在优化后的色谱-质谱条件下分别采集“1.3”配制的不同浓度 32 种农药和内标物的 GC-MS/MS 色谱图, 分别以目标物与内标物定量离子的峰面积比(y)对目标物与内标物的浓度比(x)作线性分析, 得到的线性范围和相关系数(r)见表 2。结果表明, 32 种农药在测试浓度范围内均呈现良好的线性关系, 相关系数均大于 0.994。

按取样量 1.00 g、定容体积 1.00 mL、进样体积 1.00 μ L 和信噪比 $S/N \geq 3$ 计算, 得到各农药的方法检出限(MDL)见表 2。结果表明, 除倍硫磷和毒死蜱的 MDL 分别为 1.7、2.8 μ g/kg, 其它 30 种农

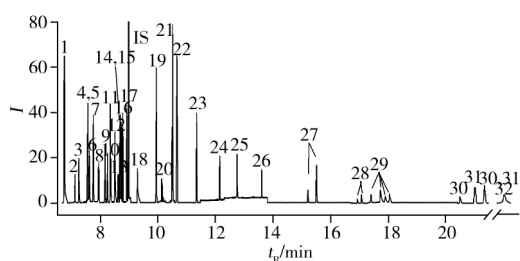


图 1 32 种农药混合标准溶液的总离子流图
Fig. 1 TIC chromatogram of 32 pesticides mixed standard solution
the number denoted was the same as that in Table 1

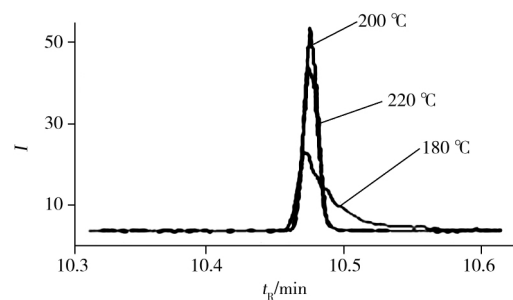


图 2 乙硫磷在不同阱温下的 GC-MS/MS 谱图
Fig. 2 GC-MS/MS spectrum of ethion at different trap temperatures

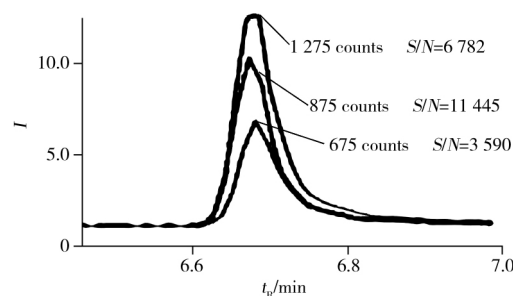


图 3 灭线磷在不同总离子数下的 GC-MS/MS 谱图
Fig. 3 GC-MS/MS spectra of etroprophos in different total ions

药的 MDL 为 0.026 ~ 1.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

表 2 32 种农药和内标物的线性范围、相关系数(r)、检出限(MDL)、平均回收率及相对标准偏差
Table 2 Linear ranges, correlation coefficients(r), method detection limits(MDL), mean recoveries
and RSDs for 32 pesticides and internal standard

No.	Compound	Linear range($\mu\text{g}/\text{L}$)	r	MDL($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Added($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Mean recovery(%)	RSD(%)
1	Etropophos	25 ~ 500	0.999 3	0.25	50, 200	87.6, 92.5	5.7, 3.8
2	Phorate	25 ~ 500	0.999 5	0.23	50, 200	80.9, 75.6	4.8, 3.9
3	γ -BHC	10 ~ 200	0.999 6	0.092	20, 100	95.3, 89.9	8.9, 4.8
4	β -BHC	10 ~ 200	0.996 7	0.060	20, 100	105, 97.8	11, 9.3
5	Diazinon	25 ~ 500	0.997 5	0.51	50, 200	79.2, 78.5	4.8, 5.2
6	α -BHC	10 ~ 200	0.999 9	0.081	20, 100	73.0, 78.3	6.7, 4.9
7	Disulfoton	25 ~ 500	0.999 2	0.23	50, 200	76.7, 89.5	14, 6.3
8	δ -BHC	10 ~ 200	0.999 3	0.095	20, 100	87.2, 76.0	5.6, 9.7
9	Methyl-chlorpyriphos	25 ~ 500	0.998 6	0.98	50, 200	103, 106	5.7, 8.9
10	Methyl-parathion	25 ~ 500	0.998 4	0.98	50, 200	79.5, 82.4	5.8, 3.7
11	Fenclorophos	25 ~ 500	0.999 7	0.11	50, 200	89.9, 92.4	8.5, 4.3
12	Fenitrothion	25 ~ 500	0.994 9	0.61	50, 200	72.4, 78.9	7.8, 6.3
13	Chlorpyriphos	25 ~ 500	0.995 3	2.8	50, 200	84.5, 89.3	9.1, 10
14	Fention	25 ~ 500	0.999 1	1.7	50, 200	114, 116	8.2, 6.7
15	Parathion	25 ~ 500	0.999 1	0.32	50, 200	103, 101	4.5, 4.9
16	Aldrin	10 ~ 200	0.999 8	0.062	20, 100	84.3, 92.1	8.5, 3.5
17	Bromophos	25 ~ 500	0.999 2	0.29	50, 200	80.3, 78.5	4.8, 3.7
	PCB103			0.035			
18	Heptachlor epoxide	10 ~ 200	0.999 1	0.32	20, 100	78.6, 81.3	9.2, 6.5
19	p, p' -DDE	10 ~ 200	0.998 9	0.026	20, 100	97.9, 78.9	5.3, 8.4
20	Dieldrin	10 ~ 200	0.999 2	0.16	20, 100	77.8, 85.3	6.7, 6.2
21	Endrin	10 ~ 200	0.998 5	0.20	20, 100	82.3, 87.8	7.2, 3.9
22	Ethion	25 ~ 500	0.997 9	1.1	50, 200	87.9, 92.4	5.2, 6.1
23	p, p' -DDD	10 ~ 200	0.999 9	0.027	20, 100	79.8, 71.5	4.6, 8.2
24	p, p' -DDT	10 ~ 200	0.998 1	0.14	20, 100	101, 91.3	3.8, 4.6
25	Bifenthrin	25 ~ 500	0.998 6	0.17	50, 200	86.2, 79.2	4.2, 6.4
26	Cyhalothrin	25 ~ 500	0.999 2	0.23	50, 200	98.7, 88.9	6.0, 7.9
27	Permethrin	25 ~ 500	0.994 9	0.25	50, 200	111, 99.8	5.7, 2.9
28	Cyfluthrin	25 ~ 500	0.999 6	0.86	50, 200	81.6, 76.4	3.4, 5.5
29	Cypermethrin	25 ~ 500	0.994 4	0.88	50, 200	104, 89.2	2.9, 7.8
30	Fenvalerate	25 ~ 500	0.996 8	1.2	50, 200	78.9, 87.1	7.3, 6.6
31	Fluvalinate	25 ~ 500	0.996 3	0.93	50, 200	85.3, 72.4	8.8, 8.3
32	Deltamethrin	25 ~ 500	0.997 7	0.92	50, 200	83.5, 77.5	1.9, 6.9

2.5 加标回收率与相对标准偏差

称取 3.0 g 牛奶空白样品(32 种农药残留均小于 MDL) 分别添加相当于牛奶样品含 50、200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 浓度水平的 32 种农药混合标准溶液(有机氯类农药的加标浓度水平分别为 20、100 $\mu\text{g}/\text{kg}$)，按实验步骤进行分析($n=5$)，各农药的平均加标回收率和相对标准偏差(RSD)见表 2。从表中可以看出，各农药的平均加标回收率为 71.5% ~ 116%，RSD 为 1.9% ~ 14%。方法的准确度与精密度符合痕量农药残留的分析要求。

2.6 方法的选择性

采用裂解母离子产生的特征子离子对目标物进行定性定量分析，不易受基体的干扰，因而 GC-MS/MS 分析结果灵敏度和可靠性更高。图 4A、B 分别为 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 毒死蜱标准溶液和加标 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 毒死蜱的牛奶提取液的 MS/MS 谱图，两图无明显差别，可看出该方法消除基体干扰的能力极强，基本不出现基体背景产生的干扰信号。

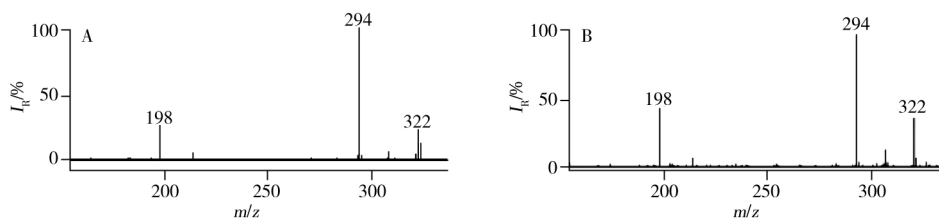


图 4 浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 毒死蜱标准溶液(A)及加标 100 $\mu\text{g/L}$ 毒死蜱的牛奶样品(B)的 MS/MS 谱图
Fig. 4 MS/MS spectra of 100 $\mu\text{g/L}$ chropyrphos standard(A) and milk spiked with 100 $\mu\text{g/L}$ chropyrphos(B)

2.7 实际样品的检测

将本方法应用于多种品牌 10 个牛奶样品的分析(样品购于当地大型超市), 在纯牛奶和花生牛奶中检出 p, p' -DDT、氯氰菊酯和氰戊菊酯, 其含量分别为 5.1 ~ 18.6 $\mu\text{g/kg}$ 、5.9 ~ 15.1 $\mu\text{g/kg}$ 和 4.8 ~ 9.8 $\mu\text{g/kg}$, 均低于 GB2763 - 2016 《食品中农药最大残留限量》规定的最大残留限量^[17]。

3 结 论

本文建立了 GC - IT - MS/MS 同时测定牛奶中 32 种农药的分析方法, 并系统研究了离子阱串联质谱参数对目标化合物检测结果的影响。通过优化母离子和子离子、CID 电压、离子源温度、EI/CI 电离源、反应气的总离子数、离子化时间、预扫描时间、AGC 目标值、离子分离窗口, 确定了最佳质谱条件。该方法无需净化处理、抗干扰能力强、灵敏度高、选择性好, 方法检出限为 0.026 ~ 2.8 $\mu\text{g/kg}$, 实际样品的加标回收率为 71.5% ~ 116%, 相对标准偏差为 1.9% ~ 14%, 可满足脂肪含量高、基体复杂的牛奶中痕量农药多残留的快速检测。

参考文献:

- [1] Xu X M, Wang J Q, Zheng N, Han R W, Zhen Y P, Qu X Y, Zhao L S. *China Animal Husbandry & Veterinary Medicine*(许小敏, 王加启, 郑楠, 韩荣伟, 甄云鹏, 屈雪寅, 赵连生. 中国畜牧兽医), **2012**, 39(5): 1 - 6.
- [2] Deng X J, Li W B, Jin L C, Gu C Y, Chen X P. *Food Sci.* (邓小娟, 李文斌, 晋立川, 顾春燕, 陈小平. 食品科学), **2016**, 37(18): 141 - 145.
- [3] Gao X S, Zhang Y, Wang S X, Hua R, Zhang X M. *China Dairy Cattle*(高晓昇, 张艳, 王松雪, 滑蓉, 张晓明. 中国奶牛), **2016**, 8: 56 - 60.
- [4] Huang X, Liu F, Nie L, Lan R R, Peng Z M. *China Brewing*(黄霞, 刘芳, 聂立, 兰瑞容, 彭章明. 中国酿造), **2017**, 36(1): 168 - 170.
- [5] Lin Z G, Chen M Y, Zhang L L, Sun R N, Ma Y, Tu F Z, Li X B, Chen Z B. *J. Instrum. Anal.* (林竹光, 陈美瑜, 张莉莉, 孙若男, 马玉, 涂逢樟, 李小波, 陈招斌. 分析测试学报), **2007**, 26(3): 331 - 334.
- [6] Cortada C, Vidal L, Canals A. *Talanta*, **2011**, (85): 2546 - 2552.
- [7] Chen X Y, Panuwet P, Hunter R E, Rieder A M. *J. Chromatogr. B*, **2014**, (970): 121 - 130.
- [8] Fu W W, Luo T, Zhu Y, Zhou T H, Wen H, Wang H X. *Food Sci.* (付文雯, 罗彤, 朱影, 周陶鸿, 文红, 王会霞. 食品科学), **2018**, 39(8): 309 - 313.
- [9] Tian H Z, Zhao Y B, Zhou Y M. *Food Sci.* (田宏哲, 赵瑛博, 周艳明. 食品科学), **2011**, 32(2): 187 - 190.
- [10] Tian H Z. *Chemosphere*, **2011**, (83): 349 - 355.
- [11] Liu S, Ying G G, Zhao J L, Chen F, Yang B, Zhou L J, Lai H J. *J. Chromatogr. A*, **2011**, (1218): 1367 - 1378.
- [12] Yin J, Ma L, Huang L Q, Chen J B, Zhao L. *J. Instrum. Anal.* (尹君, 马琳, 黄兰淇, 陈建波, 赵莉. 分析测试学报), **2018**, 37(5): 562 - 569.
- [13] Kozelj G, Perharic L, Stanovnik L, Prosen Helena. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2014**, (96): 197 - 206.
- [14] Chen H P, Marin - Saez J, Romero - Gonzalez R, Frenich A G. *Food Chem.*, **2017**, (218): 173 - 180.
- [15] Yu Y, Lin L H, Li X L, Li N, Zheng H W, Luo X Q. *J. Instrum. Anal.* (余洋, 林立红, 李晓磊, 李娜, 郑鸿薇, 罗雪琪. 分析测试学报), **2018**, 37(11): 1376 - 1380.
- [16] Chen M Y, Sun R N, Lin Z G. *Chin. J. Anal. Lab.* (陈美瑜, 孙若男, 林竹光. 分析实验室), **2010**, 29(9): 65 - 69.
- [17] GB 2763 - 2016. National Food Safety Standard—Maximum Residue Limits for Pesticides in Food. National Standards of the People's Republic of China(食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量. 中华人民共和国国家标准) .

(责任编辑: 龙秀芬)