

蔬菜中有机磷和氨基甲酸酯农残残留检测

朱辉, 黄保

(广州禾信仪器股份有限公司, 广东 广州 510530)

摘要: 利用安诺提供的阳性样品和结合液质联用测试结果, 对样品中有机磷和氨基甲酸酯残留进行有针对性的测试, 探索食品快检方法的可行性和简单的前处理方法。

关键词: 有机磷;氨基甲酸酯

1 测试条件

1.1 实验样品

阳性样品的特征离子峰信息如下表所示:

表 1 阳性样品特征离子峰信息

序号	样品	分子式	检测的特征离子(\pm)	特征峰的质荷比(m/z)
1	克百威	$C_{12}H_{15}NO_3$	$[M+H]^+$; $[M+Na]^+$; $[M-C_2H_3NO+H]^+$	222.11300; 244.09498; 165.09155
2	灭多威	$C_5H_{10}N_2O_2S$	$[M+H]^+$; $[M+Na]^+$; $[M-C_2H_3NO+H]^+$; $[M-C_2H_5NO_2+H]^+$	163.05411; 185.03608; 106.03265; 88.02209
3	氧乐果	$C_5H_{12}NO_4PS$	$[M+H]^+$; $[M+Na]^+$; $[M-CH_3N+H]^+$	214.03027; 236.01224; 182.98807
4	马拉硫磷	$C_{10}H_{19}O_6PS_2$	$[M+H]^+$; $[M+Na]^+$; $[M-C_8H_{12}O_4S+H]^+$	331.04386; 353.02584; 126.99825

由安诺公司提供的实际样品: 豆角三个批次; 蒲瓜和凉瓜各一个批次, 见下图 1。

Rev:03	生效日期: 2016-10-26			No.:ANN-QP-5.8-01-F02			
样品移交确认表							
收样人:				收样时间:			
序号	样品的编号	样品名称	样品数量	检测项目	检测周期	储存条件	备注
1	GZAN-011(11)	薄瓜	100g	氧乐果	5个工作日	0-8℃	0.039ppm
2	GZAN-012(20)	凉瓜	100g	氧乐果	5个工作日	0-8℃	0.356ppm
3	GZAN-013(32)	豆角	100g	氧乐果	5个工作日	0-8℃	2.117ppm
4	GZAN-014(26)	豆角	100g	克百威	5个工作日	0-8℃	0.066ppm
5	GZAN-015(15)	豆角	100g	灭多威, 马拉硫磷	5个工作日	0-8℃	10ppb, 24ppb
6							
7							
8							
9							
10							
审核人: 张祺				审核时间: 2017-10-23			
接样人: 黄保				接样时间: 2017-10-23			

图 1 安诺提供样品交接表信息

1.2 实验仪器

OPSI-TOF-9(L); 液相色谱泵: EX-1700s-HPLC;

1.3 实验条件

- 1) 5mL 针筒; 有机尼龙过滤器 (0.22μm)
- 2) 泵流速: 100ul/min; 流动相: 甲醇
- 3) 电离模式: ESI+, 电压: 4000V
- 4) 雾化气气压: 0.35MPa
- 5) 进样口温度: 240℃

2 实验方法

2.1 100μg/L 克百威、灭多威、氧乐果和马拉硫磷混标使用溶液配制

分别从浓度为 10mg/L 克百威、灭多威、氧乐果和马拉硫磷单标溶液中移取 20μL 到装有一定体积甲醇的 2mL 容量瓶中, 然后用甲醇定容到刻度。

2.2 样品前处理方法

将上述样品剪碎, 分别称取 2g, 加入 3mL 乙腈, 手动振荡萃取约 1min, 静置取上清液过滤, 取约 10μL 上 OPSI-TOF 进行测试, 见图 2。

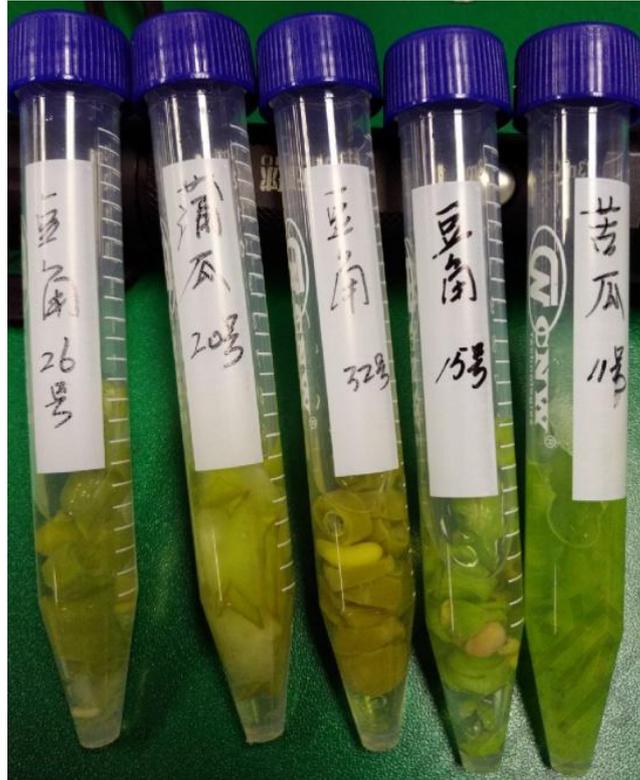


图 2 样品简单萃取效果图

2.3 具体操作方法

在样品进行测试前，先用 100 $\mu\text{g/L}$ 克百威、灭多威、氧乐果和马拉硫磷混标使用溶液对仪器质量轴进行校正，然后取约 10 μL 样品过滤液上 OPSI-TOF 进行测试，记录实验数据和结果。

3 实验结果

3.1 编号 GZAN-015：豆角的实验结果

分别取进样量为 10 μL 的 100 $\mu\text{g/L}$ 克百威、灭多威、氧乐果和马拉硫磷混标溶液和豆角（GZAN-015）进行 OPSI-HESI 检测，其中样品的质谱图见图 3。根据安诺利用液质联用测试该样品的结果（灭多威：10 $\mu\text{g/kg}$ ；马拉硫磷：24 $\mu\text{g/kg}$ ）通过提取灭多威和马拉硫磷的特征离子峰（MIC 图），对比标液和样品的 MIC 图，见图 4。通过豆角 GZAN-015 和标准溶液特征离子峰比对图可以看出样品中有明显的灭多威 m/z 185 的特征离子峰 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。通过质谱图中标液的特征离子峰 $[\text{M}+\text{Na}]^+$:185.0304（峰高标注）和样品中的为 185.0211（峰高标注），两者只相差约 0.01Da，较难判断，但根据两者的产生其他特征离子峰可以判断该离子应该不是豆角 GZAN-015 中的目标物。

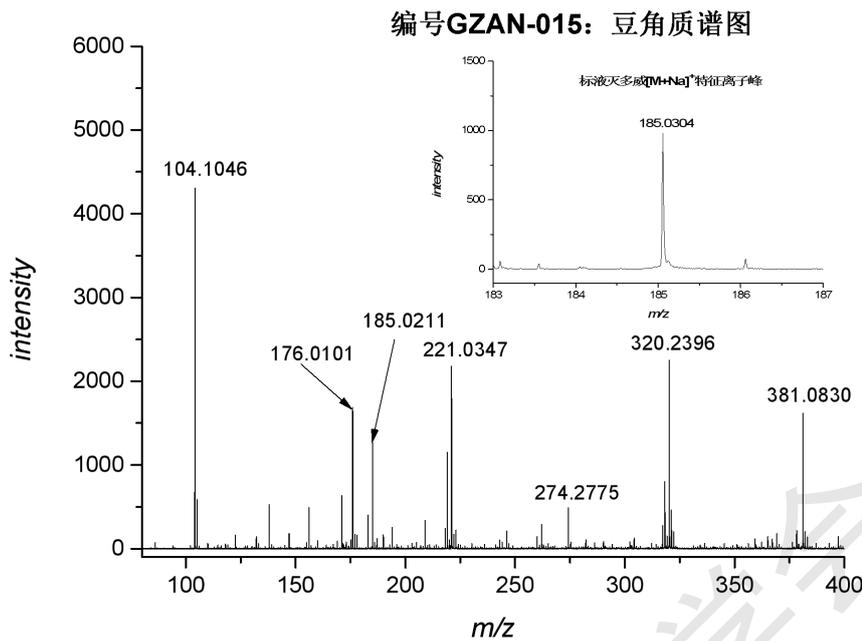


图3 编号 GZAN-015 豆角质谱图

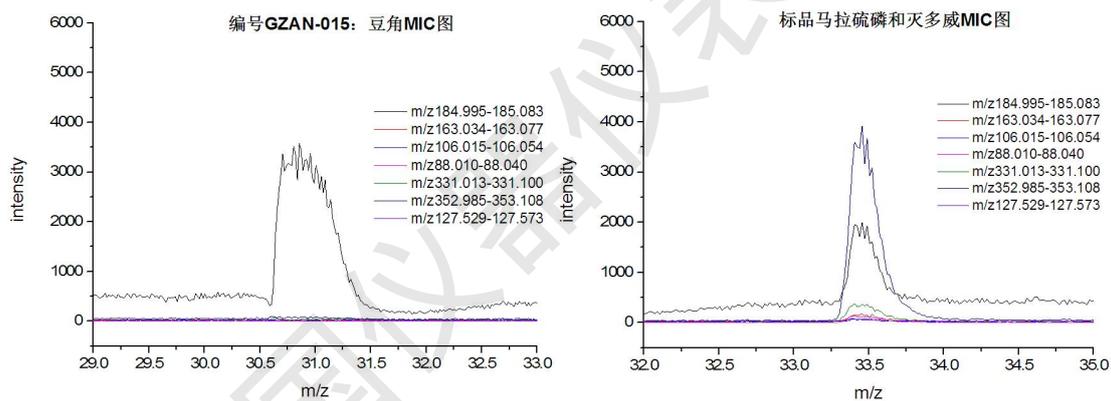


图4 豆角 GZAN-015 和标准溶液特征离子峰比对图

3.2 编号 GZAN-026: 豆角的实验结果

分别取进样量为 10 μ L 的 100 μ g/L 克百威、灭多威、氧乐果和马拉硫磷混标溶液和豆角 (GZAN-026) 进行 OPSI-HESI 检测, 其中样品的质谱图见图 5。根据安诺利用液质联用测试该样品的结果 (克百威: 66 μ g/kg), 通过提取克百威的特征离子峰 (MIC 图), 对比标液和样品的 MIC 图, 见图 6。通过豆角 GZAN-026 和标准溶液特征离子峰比对图可以看出样品中有明显的克百威特征离子峰[M+Na]⁺: 244.0872 (峰高标注) 和[M+H]⁺:222.1693 (峰高标注)。通过与标液中质谱图的特征离子峰[M+Na]⁺: 244.0980 和[M+H]⁺: 222.1182, 两者分别相差约 0.012Da 和 0.051Da。根据样品中特征离子峰[M+H]⁺偏相对偏差大于 50ppm 和结合样品中附近离子干扰较小原因, 豆角 GZAN-026 中应该未含有克百威的目标物。

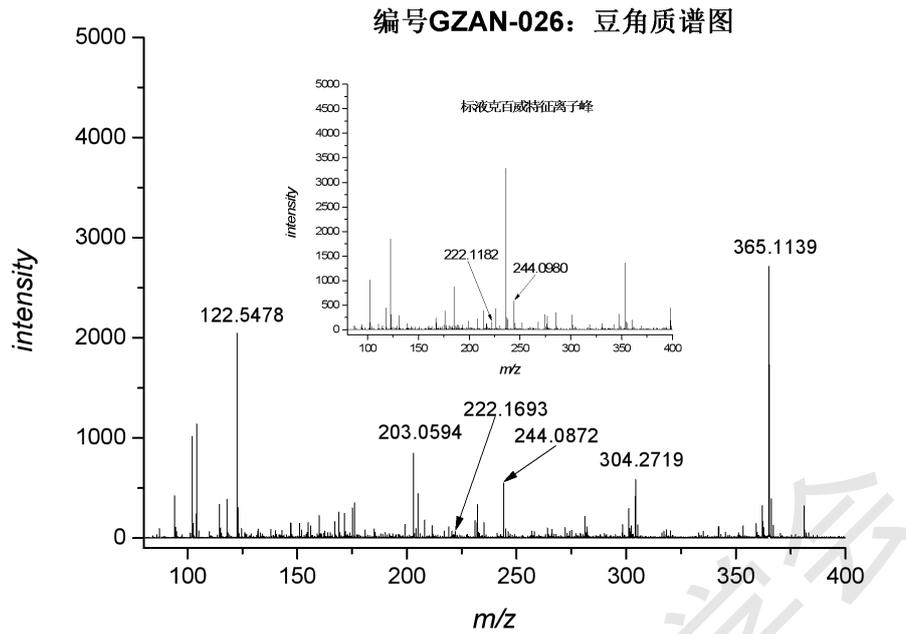


图5 编号 GZAN-026 豆角质谱图

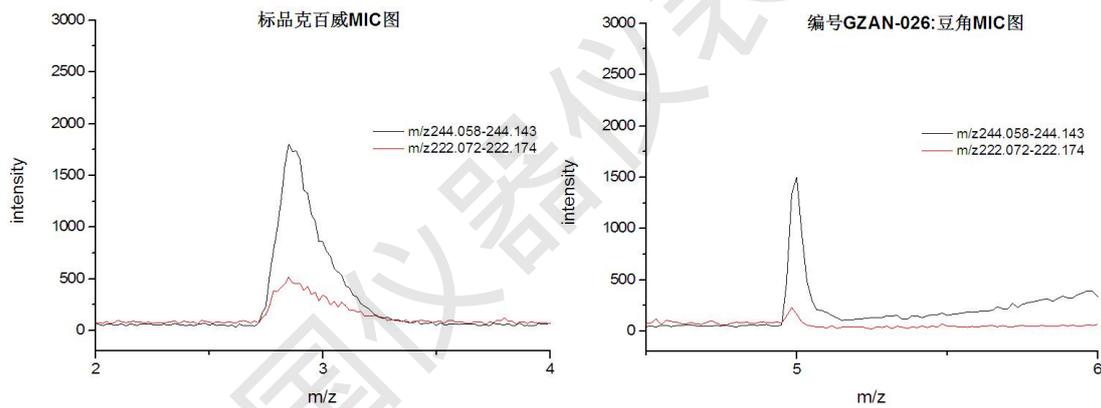


图6 豆角 GZAN-026 和标准溶液特征离子峰比对图

3.3 编号 GZAN-032: 豆角的实验结果

分别取进样量为 $10\mu\text{L}$ 的 $100\mu\text{g/L}$ 克百威、灭多威、氧乐果和马拉硫磷混标溶液和豆角 (GZAN-032) 进行 OPSI-HESI 检测, 其中样品的质谱图见图 7。根据安诺利用液质联用测试该样品结果 (氧乐果: 2.12mg/kg), 通过提取氧乐果的特征离子峰 (MIC 图), 对比标液和样品的 MIC 图, 见图 8。通过豆角 GZAN-032 和标准溶液特征离子峰比对图可以看出样品中未检出有 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 主要特征离子峰, 另外其他两个离子峰 214.0664 (峰高标注) 和 183.0857 (峰高标注) 与标液中氧乐果的 214.0363 (峰高标注) 和 183.0671 (峰高标注) 相差 0.03Da 和 0.018Da , 相对偏差已超过 50ppm , 故可判断豆角 GZAN-032 中未检出有氧乐果的目标物。

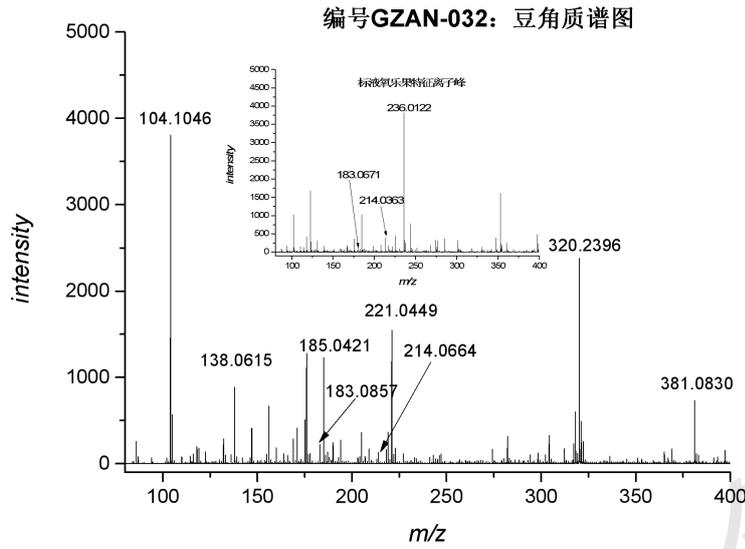


图7 编号 GZAN-032 豆角质谱图

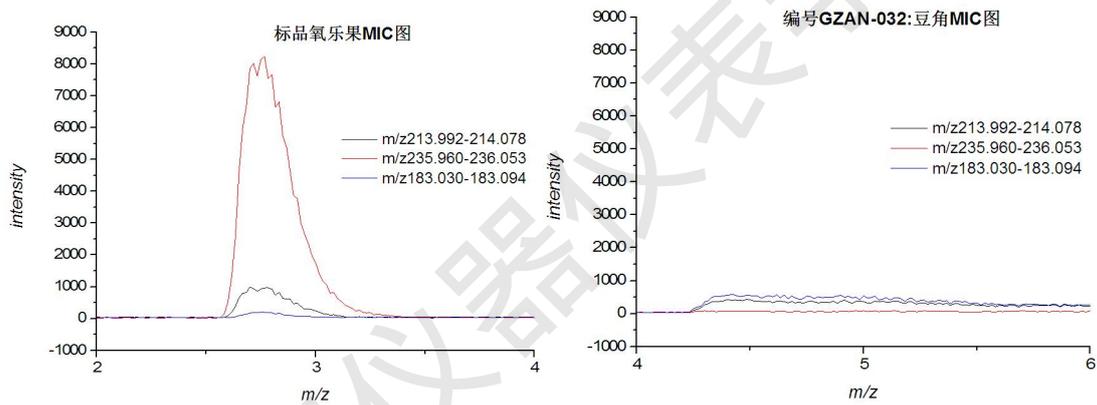
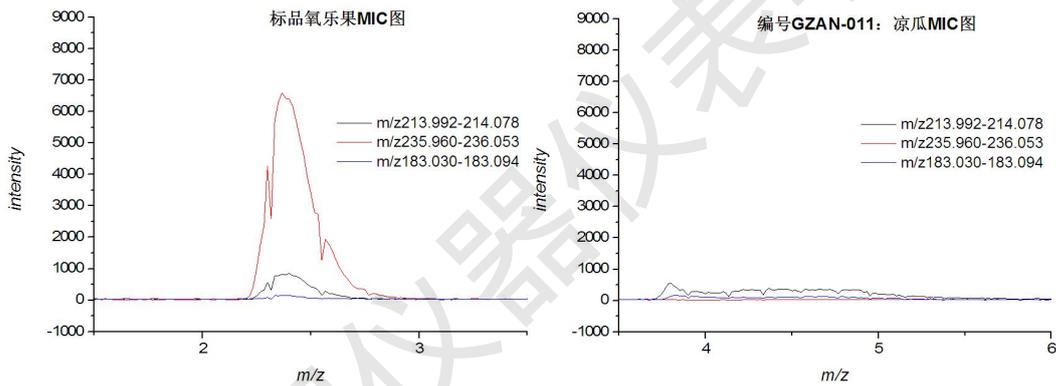
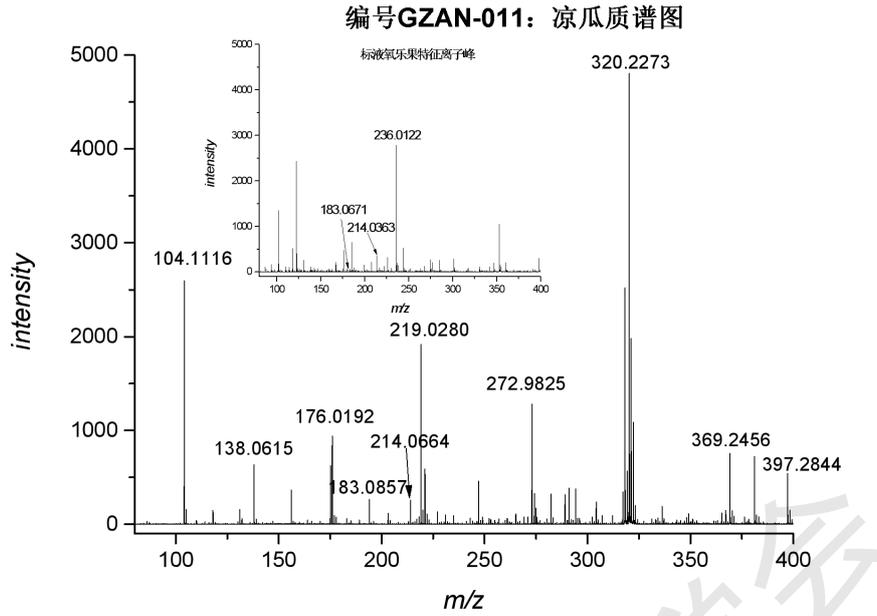


图8 豆角 GZAN-032 和标准溶液特征离子峰比对图

3.4 编号 GZAN-011: 凉瓜的实验结果

分别取进样量为 10 μ L 的 100 μ g/L 克百威、灭多威、氧乐果和马拉硫磷混标溶液和凉瓜 (GZAN-011) 进行 OPSI-HESI 检测, 其中样品的质谱图见图 9。根据安诺利用液质联用测试该样品的结果 (氧乐果: 39 μ g/kg), 通过提取氧乐果的特征离子峰 (MIC 图), 对比标液和样品的 MIC 图, 见图 10。通过凉瓜 GZAN-011 和标准溶液特征离子峰比对图可以看出样品中未检出有[M+Na]⁺主要特征离子峰, 另外其他两个离子峰 214.0664 (峰高标注) 和 183.0857 (峰高标注) 与标液中氧乐果的 214.0363 (峰高标注) 和 183.0671 (峰高标注) 相差 0.03Da 和 0.018Da, 相对偏差已超过 50ppm, 故可判断凉瓜 GZAN-011 中未检出有氧化果的目标物。



3.5 编号 GZAN-020: 蒲瓜的实验结果

分别取进样量为 10 μ L 的 100 μ g/L 克百威、灭多威、氧乐果和马拉硫磷混标溶液和蒲瓜 (GZAN-020) 进行 OPSI-HESI 检测, 其中样品的质谱图见图 11。根据安诺利用液质联用测试该样品的结果 (氧乐果: 356 μ g/kg), 通过提取氧乐果的特征离子峰 (MIC 图), 对比标液和样品的 MIC 图, 见图 12。通过蒲瓜 GZAN-020 和标准溶液特征离子峰比对图可以看出样品中未检出有[M+Na]⁺主要特征离子峰, 另外其他两个离子峰 214.0664 (峰高标注) 和 183.0857 (峰高标注) 与标液中氧乐果的 214.0363 (峰高标注) 和 183.0671 (峰高标注) 相差 0.03Da 和 0.018Da, 相对偏差已超过 50ppm, 故可判断蒲瓜 GZAN-020 中未检出有氧乐果的目标物。

编号GZAN-020: 蒲瓜质谱图

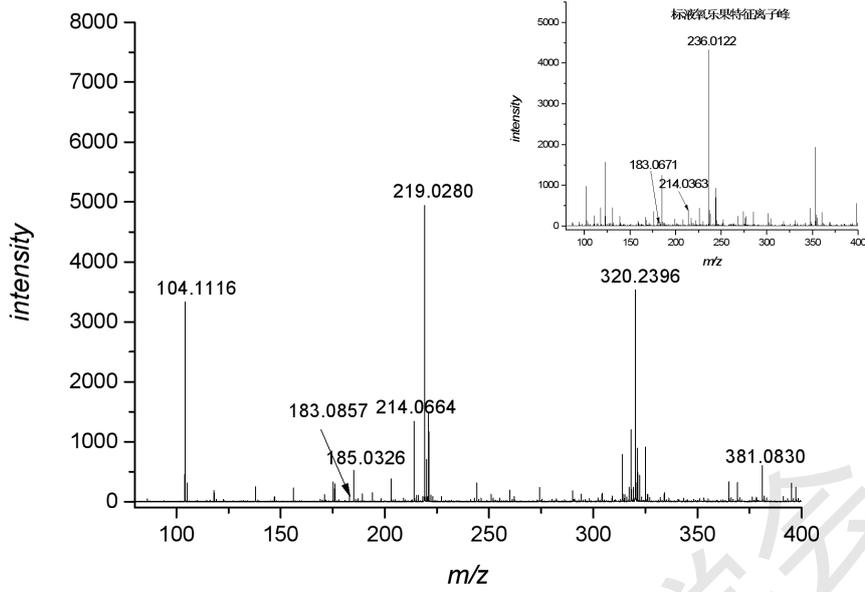


图 11 编号 GZAN-020 蒲瓜质谱图

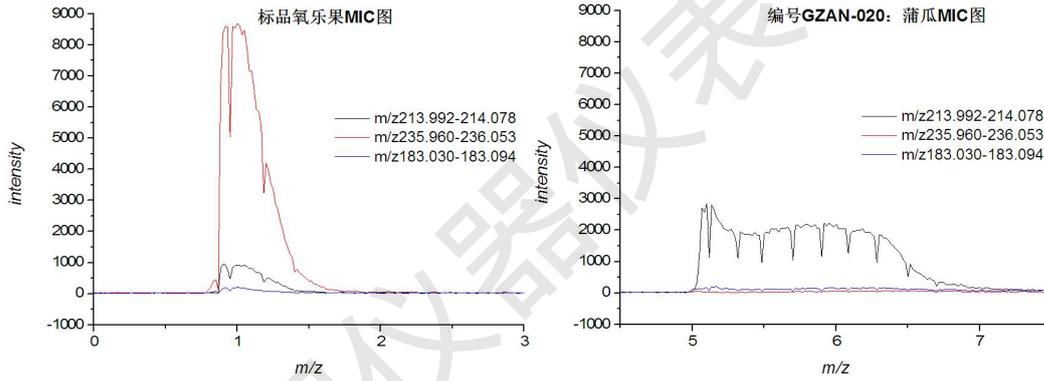


图 12 蒲瓜 GZAN-020 和标准溶液特征离子峰比对图

表 2 五个阳性样品 OPSI-HESI 源的实验结果

序号	样品	所含农残	所含农残加标结果	液质联用测试结果	OPSI-TOF 测试结果
1	GZAN-015	灭多威	10 μ g/kg (S/N=5)	10 μ g/kg	未检出
	豆角	马拉硫磷	10 μ g/kg (S/N=11)	24 μ g/kg	未检出
2	GZAN-026	克百威	10 μ g/kg (S/N=20)	66 μ g/kg	未检出
	豆角				
3	GZAN-032	氧乐果	10 μ g/kg (S/N=59)	2.12mg/kg	未检出
	豆角				
4	GZAN-011	氧乐果	10 μ g/kg (S/N=59)	39 μ g/kg	未检出

	凉瓜				
	GZAN-020				
5	氧乐果	10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (S/N=59)	356 $\mu\text{g}/\text{kg}$	未检出	
	蒲瓜				

4 测试结论

由安诺提供的 5 个阳性样品通过用 OPSI-HESI 源先对 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的克百威、灭多威、氧乐果和马拉硫磷混标溶液中特征峰离子的定性，然后再对阳性样品进行检测，根据质量数在短时间内稳定性小于 50ppm 原则，可以推断出这些阳性样品在本次测试中并未检出有农药残留。

本次样品通过 OPSI-HESI 源直接对样品的各个位置（样品表皮和样品肉体）进行测试，结果也未检出有相应的目标物。

本次实验未检出原因分析：1) 提供的样品中 GZAN-026 豆角和 GZAN-032 豆角已经出现腐烂，可能影响到农残的残留。2) 取样的样品并不具备代表性导致取样的位置实际上未含有农药残留。3) 有可能乙腈振荡萃取时间不够，未能萃取出来。4) 样品中目标物可能会因为基质干扰或者响应偏低导致离子出现偏移从而导致误判情况。

下一步实验方案：1) 叫安诺尽量提供用液质联用测出阳性结果部位的样品。2) 针对每个样品，做平行样。同时增加一个已知目标物的加标确认，考察目标物离子偏移情况。3) 将手动上下振荡改用涡旋振荡仪涡旋 2min，提高萃取效率。4) 用液质联用的测试样液进行 OPSI-HESI 源测试，评估两者仪器检测结果的差异性。

附录：

1. 进出口食品中杀线威等 12 种氨基甲酸酯类农药残留量的检测方法 液相色谱-质谱质谱法 (SN/T 0134-2010)
2. 水果和蔬菜中有机磷残留量测定 液相色谱串联质谱法 (ANN-TOP-006-01)