

蔬菜中有机磷和氨基甲酸酯农药残留检测

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

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。

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	$C_{12}H_{15}NO_3$	$[M+H]^+$; $[M+Na]^+$;	222.11300; 244.09498;
			$[M-C_2H_3NO+H]^+$	165.09155
2	异丙威	$C_{11}H_{15}NO_2$	$[M+H]^+$; $[M+Na]^+$;	194.11809; 216.10007;
			$[M-C_2H_3NO+H]^+$	137.09664
3	氧乐果	$C_5H_{12}NO_4PS$	$[M+H]^+$; $[M+Na]^+$;	214.03027; 236.01224;
			$[M-CH_3N+H]^+$	182.98807

由安诺公司提供的实际样品: 黄瓜两个批次; 油菜和辣椒各一个批次, 见下图 1。

Rev:03	生效日期: 2016-10-09			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-19.07	黄瓜	100g	异丙威	5个工作日	0-8℃	174μg/kg
2	GZAN-19.68	油菜	100g	克百威	5个工作日	0-8℃	650μg/kg
3	GZAN-20.52	黄瓜	100g	克百威	5个工作日	0-8℃	5.3μg/kg
4	GZAN-20.14	尖椒	100g	氧乐果	5个工作日	0-8℃	175μg/kg
5							
6							
7							
8							
9							
10							
审核人: 张祺				审核时间: 2017-11-02			
接样人: 黄保				接样时间: 2017-11-02			

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 克百威和异丙威混标使用溶液配制

分别从浓度为 10mg/L 克百威和异丙威单标溶液中移取 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 OPSI-HESI 分析样品前处理方法

将样品剪碎, 称取 2g (精确至 0.01g), 加入 3mL 乙腈, 涡旋振荡萃取约 2min, 静置取上清液过滤, 取约 10μL 上 OPSI-TOF 进行测试。

2.3 具体操作方法

在样品进行测试前, 先用 100μg/L 克百威和异丙威混标使用溶液对仪器质量轴进行校正, 然后取约 10μL 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-68 油菜实验数据分析

分别取进样量为 10 μ L 的 100 μ g/L 或 10 μ g/L 克百威和异丙威混标溶液和油菜 (GZAN-068) 萃取液进行 OPSI-HESI 检测, 得到以下油菜样品和标准溶液的质谱图和 MIC 图。根据安诺利用液质联用测试该样品的结果 (克百威: 650 μ g/kg), 观察油菜 GZAN-68 简单萃取液与标液的质谱图, 其中萃取液中[M+Na]⁺:244.08425 (峰高标注), 与标液的 244.09498 相差 0.01073Da, 相对偏差为 44ppm, 小于质量稳定性在短时间内要求: 50ppm, 而另外一个特征离子峰[M+H]⁺: 222.11699 与标液完全吻合。同时结合标液和样品中克百威的 MIC 图, 见图 3, 也可看出样品中有明显的克百威的特征离子峰[M+Na]⁺: 244 和 [M+H]⁺:222, 故可判断该油菜样品中检出有克百威的残留, 其中主要特征离子峰[M+Na]⁺:244 信号强度为 78, 平均噪音约为 4, 信噪比为 20。

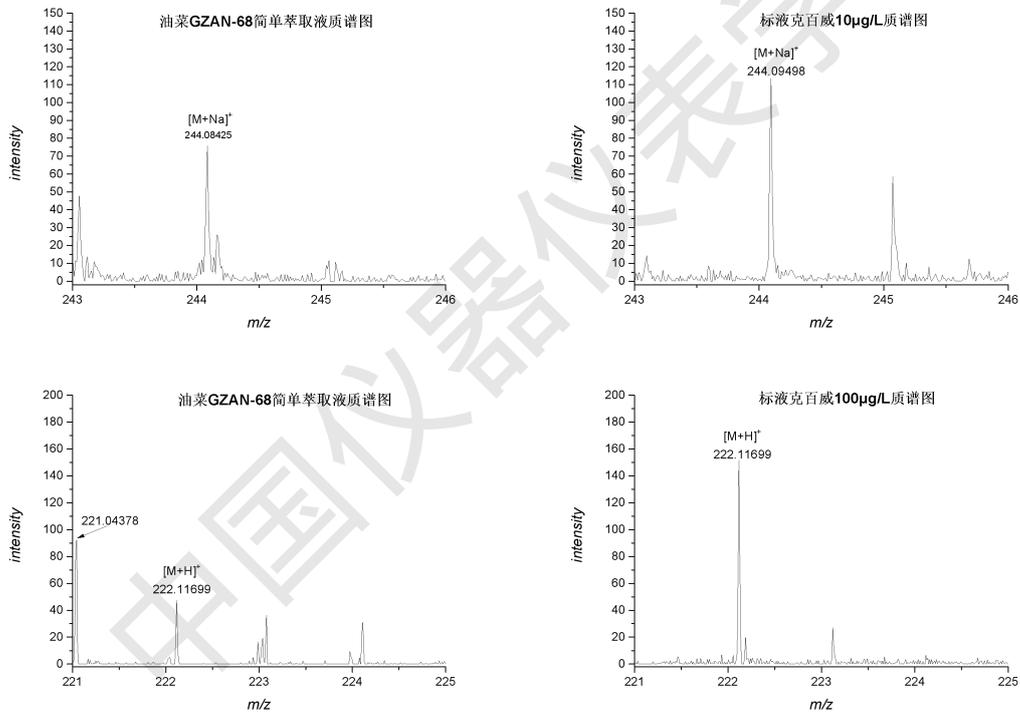


图 2 编号 GZAN-068 油菜和标液的质谱图

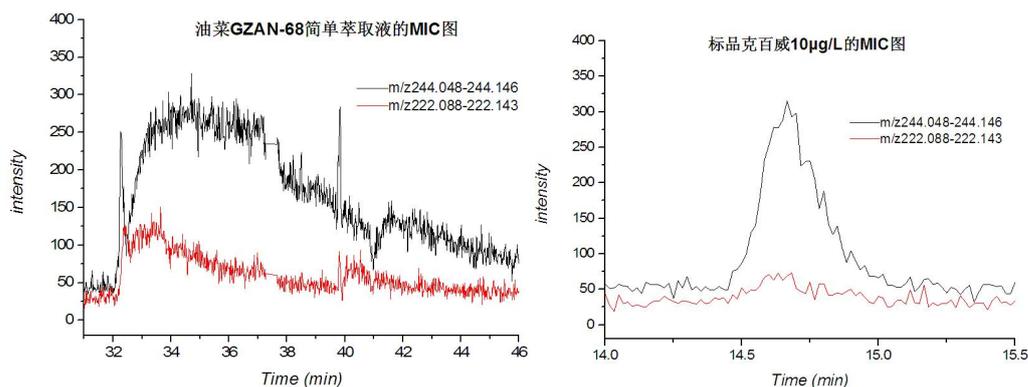


图3 油菜 GZAN-068 和标准溶液特征离子峰对比图

3.2 编号 GZAN-07 黄瓜实验数据分析

分别取进样量为 10 μ L 的 100 μ g/L 克百威和异丙威混标溶液和黄瓜 (GZAN-07) 萃取液进行 OPSI-HESI 检测, 得到黄瓜样品和标准溶液的质谱图见图 4。根据安诺利用液质联用测试该样品的结果 (异丙威: 174 μ g/kg), 提取标液和样品中异丙威的 MIC 图, 见图 5。通过比较黄瓜样液和标液的质谱图和 MIC 图, 可以发现编号 GZAN-07 黄瓜中未检出有异丙威的农药残留, 与液质联用测试结果不一致。

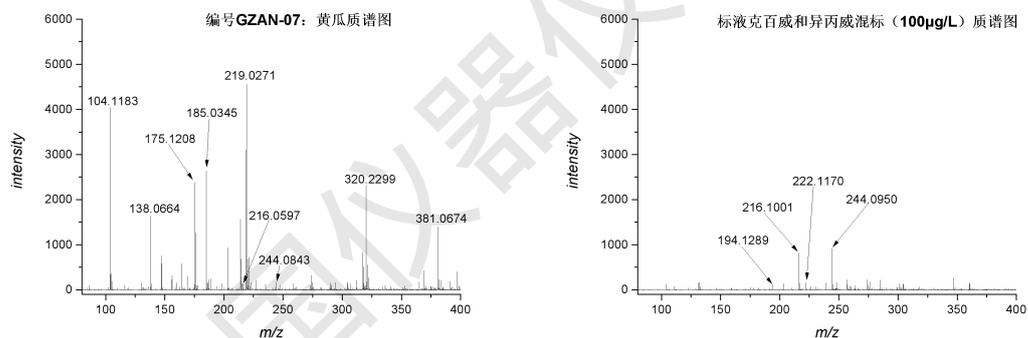


图4 编号 GZAN-07 黄瓜和标液的质谱图

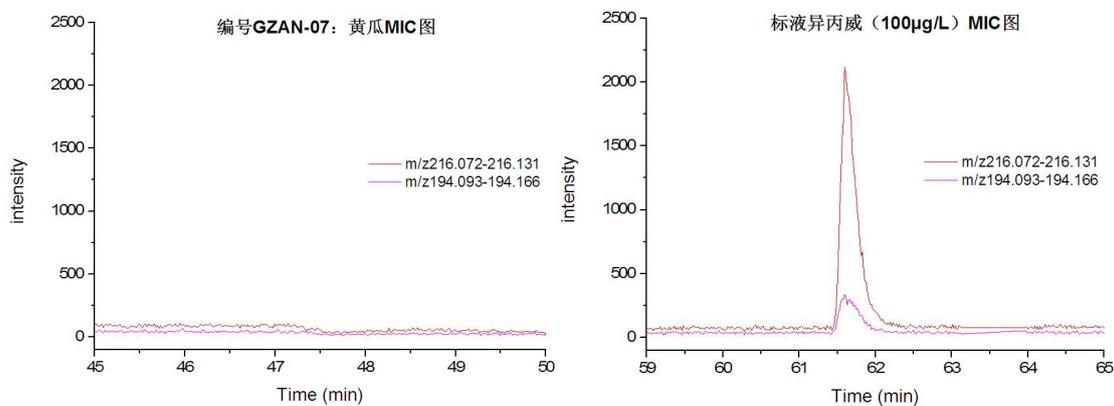


图5 黄瓜 GZAN-07 和标准溶液特征离子峰对比图

3.3 编号 GZAN-052：黄瓜实验数据分析

分别取进样量为 10 μ L 的 100 μ g/L 克百威和异丙威混标溶液和黄瓜（GZAN-52）萃取液进行 OPSI-HESI 检测，得到黄瓜样品和标准溶液的质谱图见图 6。根据安诺利用液质联用测试该样品的结果（克百威：5.3 μ g/kg），提取标液和样品中克百威的 MIC 图，见图 7。通过图 7 中黄瓜 GZAN-052 的 MIC 图可看出样品中有明显的克百威 m/z 244 的特征离子峰 $[M+Na]^+$ ：244.0843，其值与标液中克百威 $[M+Na]^+$ ：244.0950 相差 0.0107Da，相对偏差为 43ppm，但样品中并未检出有 $[M+H]^+$ ：222.1170（峰高标注），故可判断编号 GZAN-052 黄瓜中未检出有克百威的农药残留，与液质联用测试结果不一致。

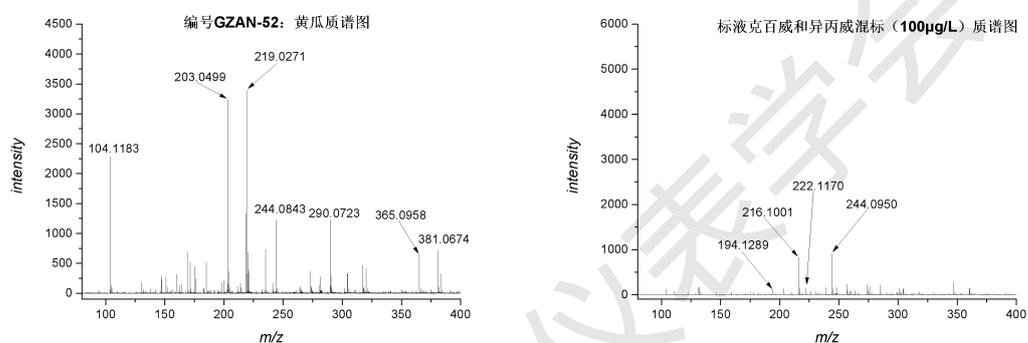


图 6 编号 GZAN-052 黄瓜和标液的质谱图

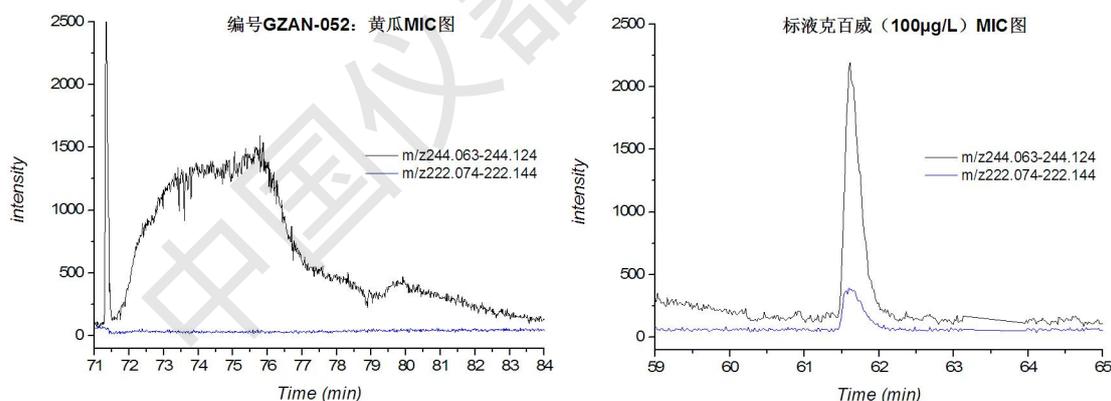


图 7 黄瓜 GZAN-052 和标准溶液特征离子峰对比图

3.4 编号 GZAN-014：辣椒的实验数据分析

分别取进样量为 10 μ L 的辣椒（GZAN-014）萃取液进行 OPSI-HESI 检测，得到辣椒样品及其含有农残氧乐果的 MIC 图，见图 8。根据安诺利用液质联用测试该样品的结果（氧乐果：53 μ g/kg），但通过辣椒样液的质谱图和 MIC 图都发现有氧乐果的特征离子峰，故可判断辣椒 GZAN-14 中未检出有氧乐果的目标物。

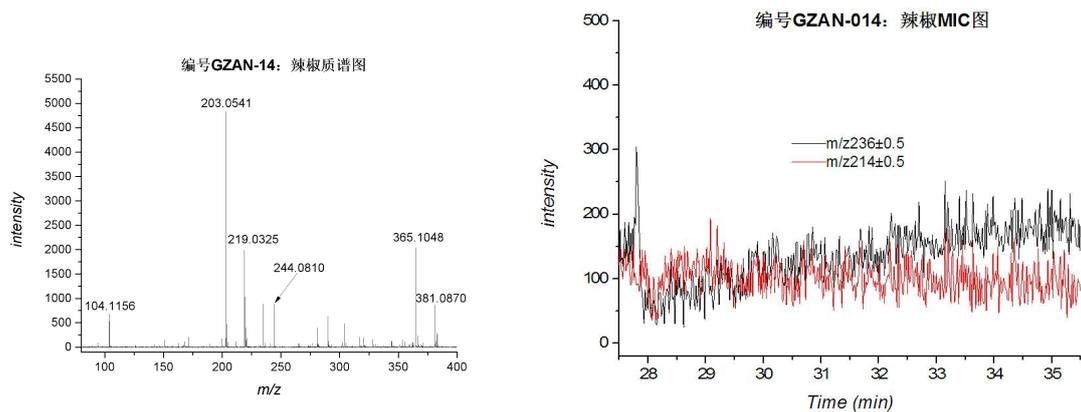


图 7 编号 GZAN-014 辣椒质谱图和 MIC 图

表 2 四个阳性样品 OPSI-HESI 源的实验结果

序号	样品	所含农残	所含农残加标 (菜叶) 结果	液质联用测试结果	OPSI-TOF 测试结果
1	GZAN-068油 菜	克百威	10 μ g/kg (S/N=20)	650 μ g/kg	S/N 约为 20
2	GZAN-07黄瓜	异丙威	10 μ g/kg (S/N=6)	174 μ g/kg	未检出
3	GZAN-052黄 瓜	克百威	10 μ g/kg (S/N=20)	5.3 μ g/kg	未检出
4	GZAN-014辣 椒	氧乐果	10 μ g/kg (S/N=59)	53 μ g/kg	未检出

4 测试结论

由安诺提供的 4 个阳性样品 (两个黄瓜批次、一个油菜批次和一个辣椒批次) 通过用 OPSI-HESI 源对 4 个阳性样品简单前处理的样液进行测试, 根据液质联用提供的测试结果进行有针对性的分析, 只有油菜样品检出相应物质, 其它都未检出有农药残留。

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, 结果都未检出有相应的目标物。