

探索蔬菜中基质效应对农药残留检测的影响

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 OPSI-HESI 源检测不同蔬菜, 结果表明: 通过加标实验可以看出蔬菜样品剪碎后再提取和直接提取果肉部分可能会提取出来脂质、植物色素、有机酸等物质, 严重干扰了农残中大部分目标物的出峰, 特别是脂溶性的脂质和色素对同样为脂溶性的农残药物产生严重的基质效应。

关键词: 蔬菜; 加标实验

因利用 OPSI-HESI 源对安诺提供的阳性样品 (目前已测阳性样品共 9 各批次) 测试结果与他们利用液质联用测试结果大都不一致, 故考虑从以下方法探索农残未检出原因:

1. LCMSMS 测试样液和样品简单前处理测试样液
2. 利用样品萃取液进行后加标测试
3. 蔬菜肉体部分加标测试。

1 测试条件

1.1 实验样品

氨基甲酸酯的特征离子峰信息如下表所示:

表 1 氨基甲酸酯混标溶液特征离子峰信息

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	涕灭威	$C_7H_{14}N_2$	$[M+Na]^+$; $[M-C_2H_5NO_2+H]^+$;	213.06738; 116.05339;
		O_2S	$[M-C_3H_6N_2O_2+H]^+$	89.04250
2	甲萘威	$C_{12}H_{11}NO$	$[M+H]^+$; $[M+Na]^+$;	202.08679; 224.06877;
		2	$[M-C_2H_3NO+H]^+$	145.06534
3	杀线威	$C_7H_{13}N_3$ O_3S	$[M+Na]^+$; 碎片	242.05754; 90.05739
4	速灭威	$C_9H_{11}NO_2$	$[M+H]^+$; $[M+Na]^+$;	166.08679; 188.06877;

			[M-C ₂ H ₃ NO+H] ⁺	109.06534
5	克百威	C ₁₂ H ₁₅ N	[M+H] ⁺ ; [M+Na] ⁺ ;	222.11300; 244.09498;
		O ₃	[M-C ₂ H ₃ NO+H] ⁺	165.09155
6	异丙威	C ₁₁ H ₁₅ NO	[M+H] ⁺ ; [M+Na] ⁺ ;	194.11809; 216.10007;
		2	[M-C ₂ H ₃ NO+H] ⁺	137.09664
7	乙霉威	C ₁₄ H ₂₁ N	[M+H] ⁺ ; [M+Na] ⁺ ;	268.15486; 290.13684;
		O ₄	[M-C ₃ H ₆ +H] ⁺	226.10791
8	噁虫威	C ₁₁ H ₁₃ NO	[M+H] ⁺ ; [M+Na] ⁺ ;	224.09226; 246.07424;
		4	[M-C ₂ H ₃ NO+H] ⁺	167.07081
9	仲丁威	C ₁₂ H ₁₇ N	[M+H] ⁺ ; [M+Na] ⁺ ;	208.13374; 230.11572;
		O ₂	[M-C ₂ H ₃ NO+H] ⁺	151.11229
10	乙硫甲威	C ₁₁ H ₁₅ NO	[M+H] ⁺ ; [M+Na] ⁺ ;	226.09016; 248.07214;
		2S	[M-C ₄ H ₉ NOS+H] ⁺	107.04969
11	灭多威	C ₅ H ₁₀ N ₂	[M+H] ⁺ ; [M+Na] ⁺ ;	163.05411; 185.03608;
		O ₂ S	[M-C ₂ H ₃ NO+H] ⁺ ;	106.03265; 88.02209
			[M-C ₂ H ₅ NO ₂ +H] ⁺	
12	抗蚜威	C ₁₁ H ₁₈ N ₄	[M+H] ⁺ ; [M+Na] ⁺	239.15078; 261.13275
		O ₂		

由安诺公司提供的实际样品：辣椒。

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

2 实验方法

2.1 标准溶液配制方法

- 1) 10 μ g/L 克百威标准溶液使用溶液：从浓度为 100 μ g/L 克百威标准溶液中移取 200 μ L 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) 10mg/L 氨基甲酸酯混标溶液：从浓度为 1000mg/L 的涕灭威、甲萘威、杀线威、速灭威、克百威、异丙威、乙霉威、仲丁威、噁虫威、乙硫甲威、灭多威、抗蚜威单标溶液中分别取 100 μ L 到 10mL 的容量瓶中，然后用水定容至刻度。
- 3) 1mg/L 氨基甲酸酯混标溶液：从浓度为 10mg/L 的氨基甲酸酯混标溶液中分别取 1000 μ L 到 10mL 的容量瓶中，然后用水定容至刻度。

2.2 液质联用测试样品前处理方法

将样品剪碎，称取 20g（精确至 0.01g）于 80mL 离心管中，加入 40mL 乙腈，用高速组织搅碎机在 15000r/min，均浆提取 1min，加入 5g 氯化钠，再均浆提取 1min，取上清液过 0.2 μ m 有机尼龙滤膜过滤后进行上机测试。

2.3 蔬菜样品简单萃取液前处理方法

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 0.2 μ m 有机尼龙滤膜，取约 10 μ L 上 OPSI-TOF 进行测试。

3 实验结果

3.1 根据样品目标物的质量稳定性和特征离子峰 MIC 图判断

分别取进样量为 10 μ L 的克百威标准溶液、液质联用测试的油菜 GZAN-68-DF10（稀释 10 倍）原液、油菜 GZAN-68 简单萃取液进行 OPSI-HESI 检测，得到以下相关的质谱图和 MIC 图。从图 1 可以看出油菜 GZAN-68-DF10 样液的目标峰 $[M+Na]^+$:244.09498（峰高标注），与标液中克百威质荷比完全吻合。其信号强度为 68，附近空白噪音为 4，信噪比 S/N 为 17。安诺利用 LCMSMS 测试该样液的结果为 650 μ g/kg。根据图 2 中油菜 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。同时结合图 3 中它们之间 MIC 图，也可以判断出该样品中应含有克百威农药残留。

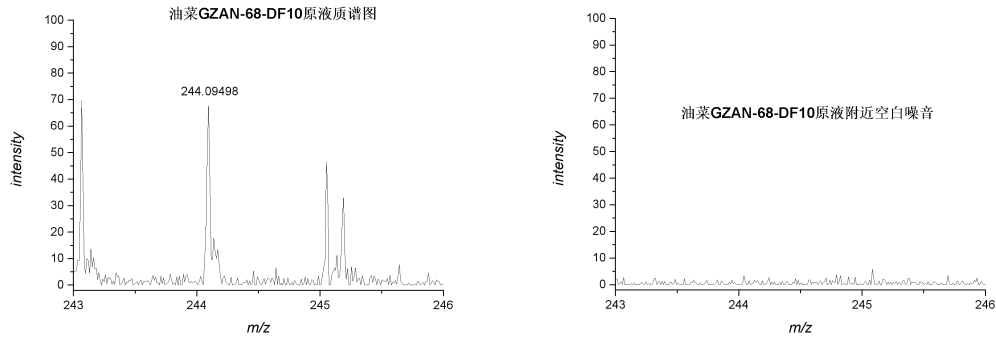


图1 油菜 GZAN-68-DF10 原液信噪比

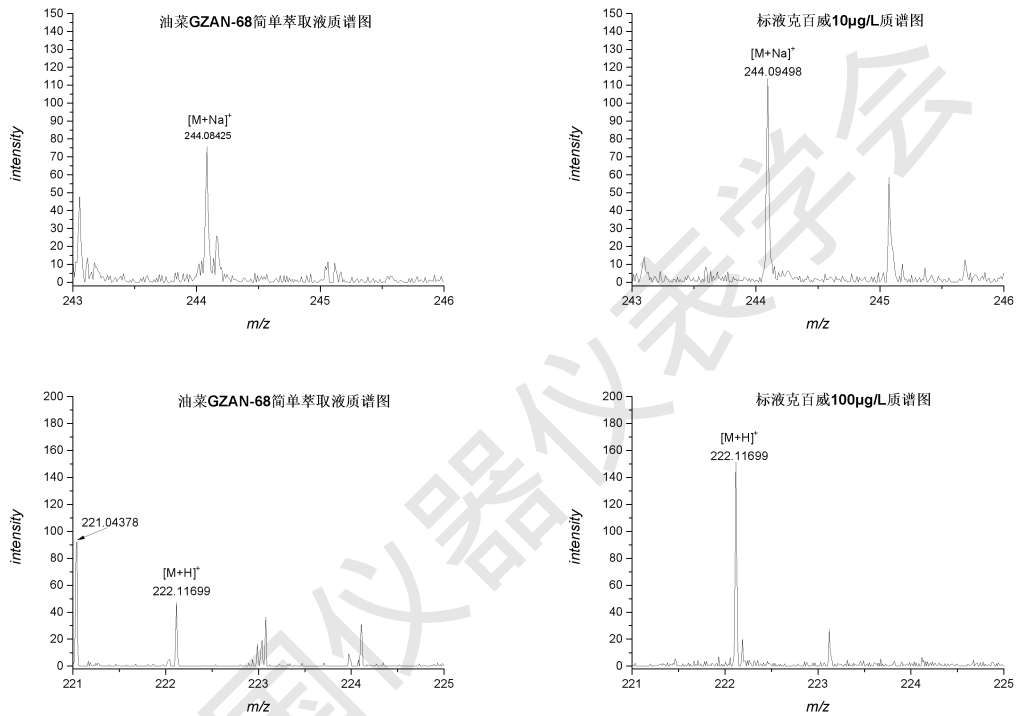
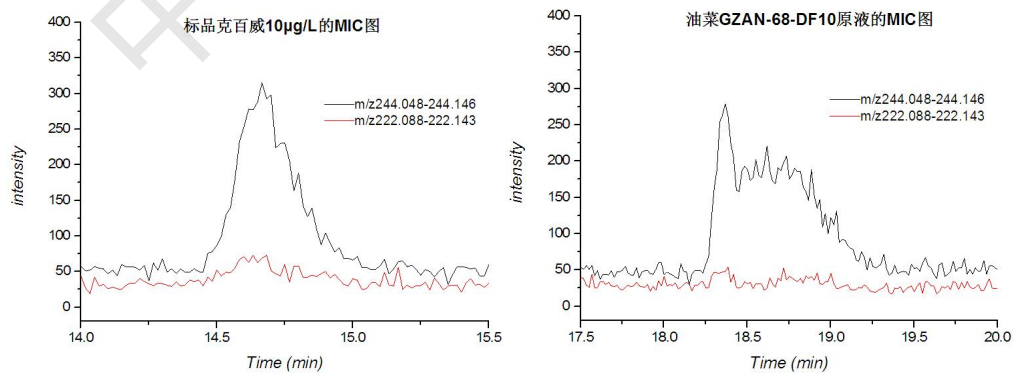


图2 油菜 GZAN-68 简单萃取液和标准溶液特征离子峰比对图



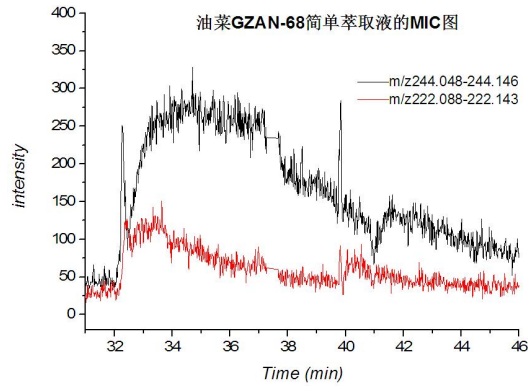


图3 标液、油菜 DF10 原液和油菜简单萃取液特征离子峰比对图

3.2 辣椒简单萃取液后加标实验数据分析

将辣椒剪碎，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，滤液与 10mg/L 氨基甲酸酯混标溶液按体积比 9:1 进行混匀，取 10 μ L 上 OPSI-TOF 进行测试。通过对氨基甲酸酯混标溶液（涕灭威、甲萘威、杀线威、速灭威、克百威、异丙威、乙霉威、仲丁威、噁虫威、乙硫甲威、灭多威、抗蚜威）中各目标物特征离子的分析，可以发现辣椒萃取液加标中只检出涕灭威、杀线威和抗蚜威，它们的信噪比约为 14、7 和 60，见下图 4、5 和 6，其他的目标物都未检出。

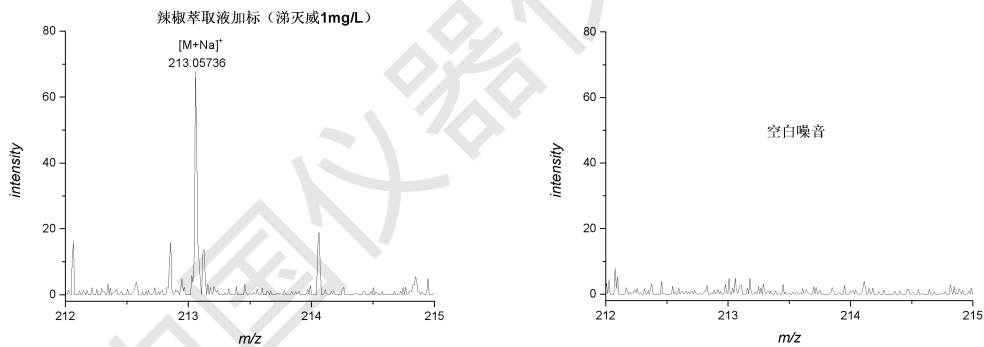


图4 辣椒萃取液加标涕灭威的信噪比

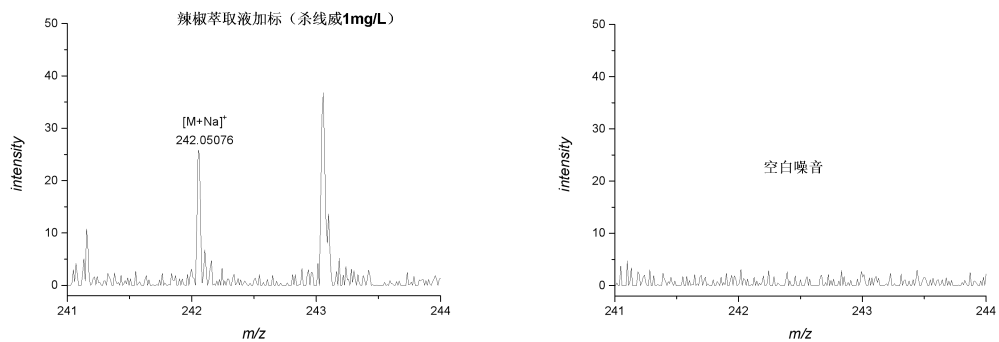


图5 辣椒萃取液加标杀线威的信噪比

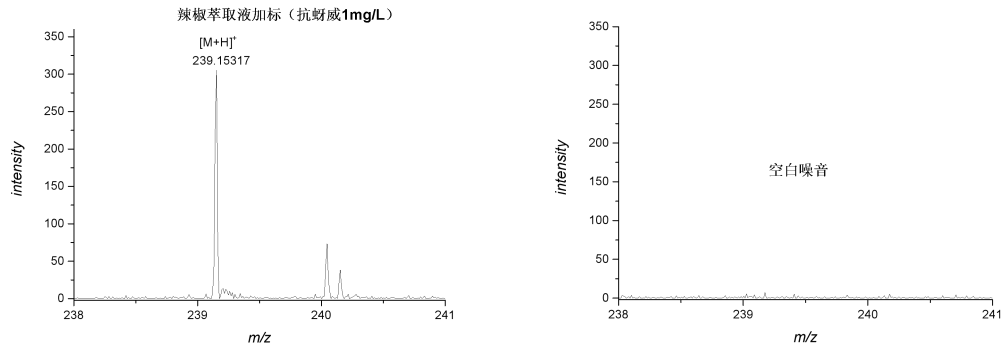


图 6 辣椒萃取液加标抗蚜威的信噪比

3.3 辣椒果肉加标实验数据分析

将辣椒剪成方形小块形状。称取约 0.6g，利用配制的氨基甲酸酯混标水溶液在辣椒果肉上分别制作样品浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，然后涂布均匀，放置晾干，各浓度都做平行样，待 8 小时后利用 OPSI-HESI 进行测试，在样品浓度为 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 条件下只检出有杀线威、乙霉威和抗蚜威，它们信噪比分别为 205、10 和 126，见图 7 到图 9，其他涕灭威、甲萘威、速灭威、克百威、异丙威、仲丁威、噁虫威、乙硫甲威和灭多威都未检出。

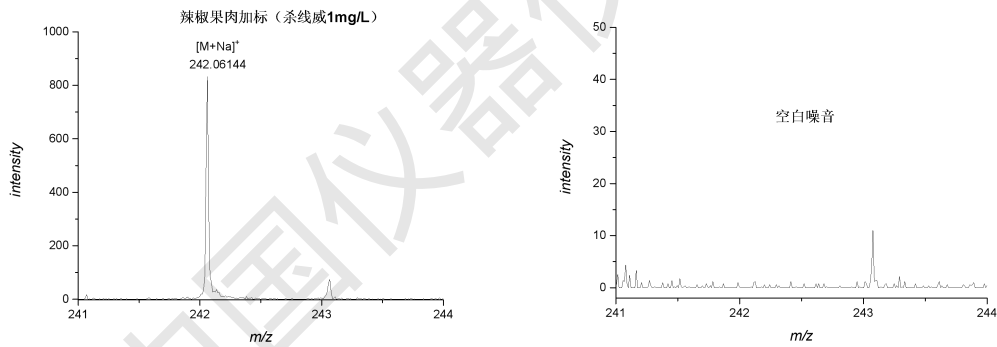


图 7 辣椒果肉加标杀线威的信噪比

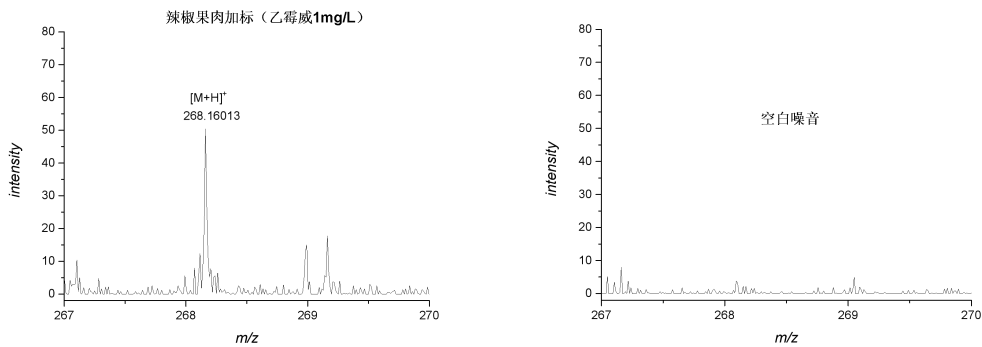


图 8 辣椒果肉加标乙霉威的信噪比

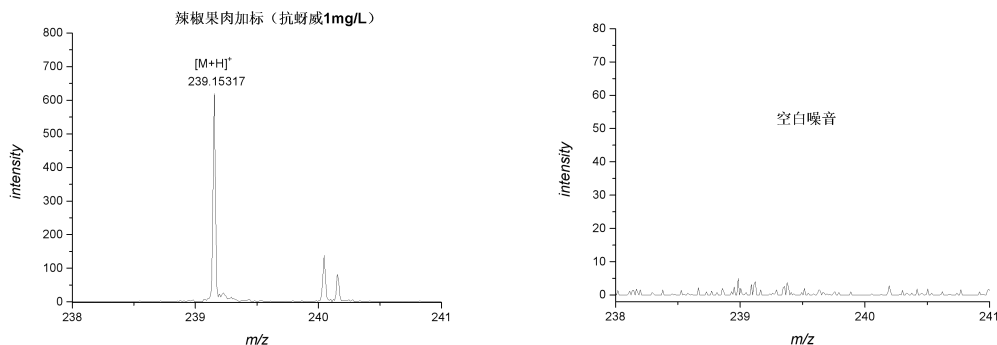


图 9 辣椒果肉加标抗蚜威的信噪比

4 测试结论

由安诺提供的三个 LCMSMS 测试样液中，只有克百威浓度为 $650\mu\text{g}/\text{kg}$ 的油菜 GZAN-68-DF10 样液才测出，另外两个 LCMSMS 测试液：黄瓜 GZAN-52（LCMSMS 结果：毒死蜱： $8\mu\text{g}/\text{kg}$ ）和辣椒 GZAN-14（氧乐果： $53\mu\text{g}/\text{kg}$ ）都未检出。而油菜（GZAN-68）经简单前处理后萃取液也检出，但主要特征离子峰 244 受基质干扰也出现偏差，容易出现误判的情况。

通过辣椒简单前处理后萃取液的后加标，实际加标浓度为 $1\text{mg}/\text{L}$ 的氨基甲酸酯混标样液（内含涕灭威、甲萘威、杀线威、速灭威、克百威、异丙威、乙霉威、仲丁威、噁虫威、乙硫甲威、灭多威、抗蚜威）中只检出有涕灭威、杀线威和抗蚜威，其他的都未检出。同时辣椒果肉上加标测试，实际样品浓度为 $1\text{mg}/\text{kg}$ 的氨基甲酸酯混标样品中也只检出有杀线威、乙霉威和抗蚜威，其他的也未检出。通过这两个加标实验可以看出蔬菜样品剪碎后再提取和直接提取果肉部分可能会提取出来脂质、植物色素、有机酸等物质，严重干扰了农残中大部分目标物的出峰，特别是脂溶性的脂质和色素对同样为脂溶性的农残药物产生严重的基质效应。

表 2 二 LCMSMS 测试液和样品简单前处理萃取液上 OPSI-HESI 源的实验结果

序号	样品	农残目标物	LCMSMS 测试结	OPSI-TOF 测试结果 (S/N)
			果	
1	油菜 LCMSMS 测试液	克百威	$650\mu\text{g}/\text{L}$	17
2	油菜简单前处理萃取液	克百威	/	20

表 3 辣椒萃取液后加标上 OPSI-HESI 源的实验结果

序号	样品	农残目标物	实际加标浓度	OPSI-TOF 测试结果 (S/N)
----	----	-------	--------	---------------------

1		涕灭威	1mg/L	14
2	辣椒萃取液后加标	杀线威	1mg/L	7
3	(氨基甲酸酯混标)	抗蚜威	1mg/L	60
4		其他农残	1mg/L	未检出

表 4 辣椒果肉加标上 OPSI-HESI 源的实验结果

序号	样品	农残目标物	实际加标浓度	OPSI-TOF 测试结果 (S/N)
1		杀线威	1mg/kg	205
2	辣椒果肉加标 (氨基	乙霉威	1mg/kg	10
3	甲酸酯混标)	抗蚜威	1mg/kg	126
4		其他农残	1mg/kg	未检出

中国仪器仪表表学