

# 赛默飞三重四极杆气质联用仪 TSQ 8000 Evo 一针进样筛查蔬菜中的 933 种农药残留以及环境污染物

邢江涛 朱曼洁

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

## 1. 前言

诸如农药残留等的食品安全问题已经成为世界上各个国家的研究热点。许多国家和国际性组织对农药的残留限量 (MRLs) 进行了严格的规定<sup>[1]</sup>。

在农残标准数量方面，我国仍处于起步阶段。据报道，中国的农残限量指标分别是 CAC 的 7.0%、欧盟的 9.9%，涉及到的农药种类分别是 CAC 的 35.6%，欧盟的 68.4%。2014 年颁布实施的 GB 2763《食品中最大农药残留量》规定了 387 种农药在 284 种 (类) 食品中 3650 项限量指标；而 2014 年正式实施的香港规例则对 584 种 (类) 食品农产品中的 360 种农药，制定了 7083 项残留限量标准。未来，我国政府仍将保持较快的农药标准制修订的速度，逐步缩小同发达国家的差距。这无疑对农药残留等食品安全的检测工作带来了巨大挑战。

气相色谱三重四极杆串接质谱 GC-MS/MS 由于其高通量、高灵敏度、高特异性的特性，逐渐替代单四极杆气相色谱质谱 GC-MS，从而成为食品安全检测领域的主力。目前，随着检测市场的发展以及检测手段的普及，我国已经陆续出台 GC-MS/MS 相关的一系列检测法规，如 YQ/T 47.1—2014《烟草及烟草制品多种农药残留量的测定》，此行业标准规定了



160 种烟草中常见农残的检测方法；2015 年新版药典规定应用 GC-MS/MS 检测中药中 74 种常见的农药残留等。

赛默飞 TSQ 8000 Evo 的设计旨在提高实验室效率。本文介绍了应用 TSQ 8000 Evo 结合 Tracefinder 数据库及 T-SRM ( 定时保留时间 - 选择反应监测 ) ，一针进样同时检测 933 种化合物的方法，可以帮助实验人员快速筛查并准确定量蔬菜及水果基质样品中的有害物质。

## 2. 实验部分

### 2.1 仪器和试剂

质谱仪：TSQ 8000 Evo 质谱仪（赛默飞世尔科技，美国）；气相色谱仪：Trace1310 气相色谱配 AI 1310 自动进样器（赛默飞世尔科技，美国）；色谱柱：TG-5SILMS 30 m×0.25 mm×0.25 μm 毛细管色谱柱；试剂：正己烷，丙酮；

### 2.2 仪器方法

色谱方法

升温程序：40 °C (1.5min)\_25 °C /min\_90 °C (1.5min)\_25 °C /min\_180 °C \_5 °C /min\_280 °C \_10 °C /min\_ (5 min)；

进样方式：不分流进样（不分流时间：1min），进样口温度 270 °C；

载气流速：1.2 mL/min（恒流）

进样体积：1.0 μL

质谱方法

传输线温度：280 °C

离子源温度：300 °C

扫描方式：定时扫描 -SRM 模式（Timed -SRM）

### 2.3 样品前处理方法

实验前处理方法参照 NY/T 761-2008《蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定》。

## 3. 实验结果及分析

### 3.1 RT alignment

保留时间作为重要的定性依据，其准确性至关重要。使用 RT alignment 功能，可快速的将当前色谱状态下的保留时间校准到数据库里的保留时间。当然，也可以根据实际需要，校准到先前某个状态下的保留时间。两者相差最大不会超过 0.2min。结合独有的 T-SRM 扫描功能，也可提高保留时间漂移的容忍度。由此，无需任何标准品，即可快速的建立筛查方法，完成筛查或定量分析。

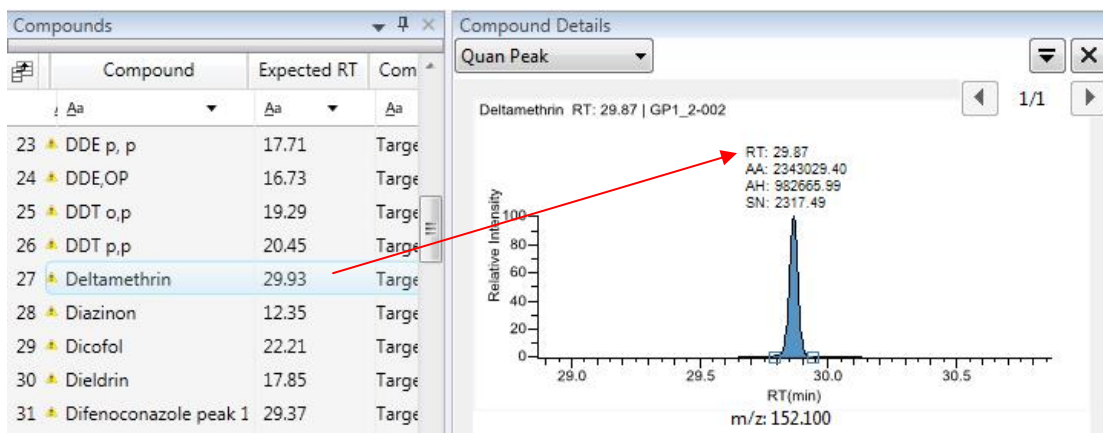


图 1. 校准后的保留时间与数据库里的保留时间

表 1. RT alignment 结果示例

Compounds	column1	column 2 No corrected	column 2 Corrected	Δ Corrected (min)
Tetrachloro-m-xylene	10.8331	11.3698	10.8672	-0.0341
beta-BHC	12.4820	13.0810	12.4852	-0.0032
delta-BHC	13.4000	14.0531	13.4107	-0.0107
Aldrin	15.2529	16.0523	15.3242	-0.0713
Heptachlor epoxide	16.4661	17.3044	16.5219	-0.0558
gamma-Chlordane	17.2052	18.0745	17.2766	-0.0714
alpha-Chlordane	17.5862	18.4557	17.6498	-0.0636
Endosulfan II	19.7018	20.6349	19.7810	-0.0792
Endrin aldehyde	20.1997	21.1336	20.2711	-0.0714
Endosulfan sulfate	20.9932	21.9198	21.0568	-0.0636
Endrin ketone	22.6888	23.6620	22.7602	-0.0714
Decachlorobiphenyl	28.4836	29.4565	28.5862	-0.1026

### 3.2 快速筛查方法建立

赛默飞 TSQ 8000 Evo 的数据库共有食品安全及环境领域中常见的有机污染物 1142 种，每种化合物包含定量离子对、定性离子对、碰撞能量、保留时间和 CAS 号等相关信息。本次实验主要筛查农药以及部分常见的环境污染物，因此

选择了其中 933 种作为筛查的对象对基质样品进行分析。TraceFinder 的主方法包含采集方法和数据处理方法，通过从 TraceFinder 的数据库中选择所有的化合物加入到空白主方法中，编辑相关数据处理参数，同时关联到采集方法，可快速建立方法，同时完成样品的采集及数据处理 (如图 2、3 所示)。

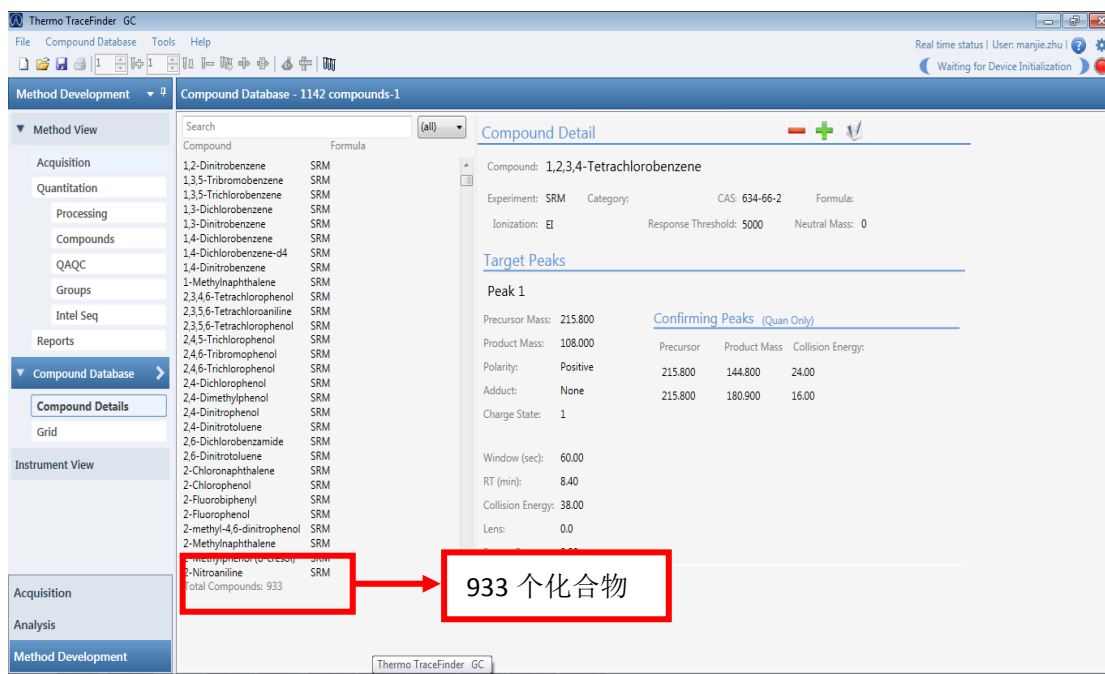


图 2. 应用 TraceFinder 数据库中 933 种化合物进行主方法的设定

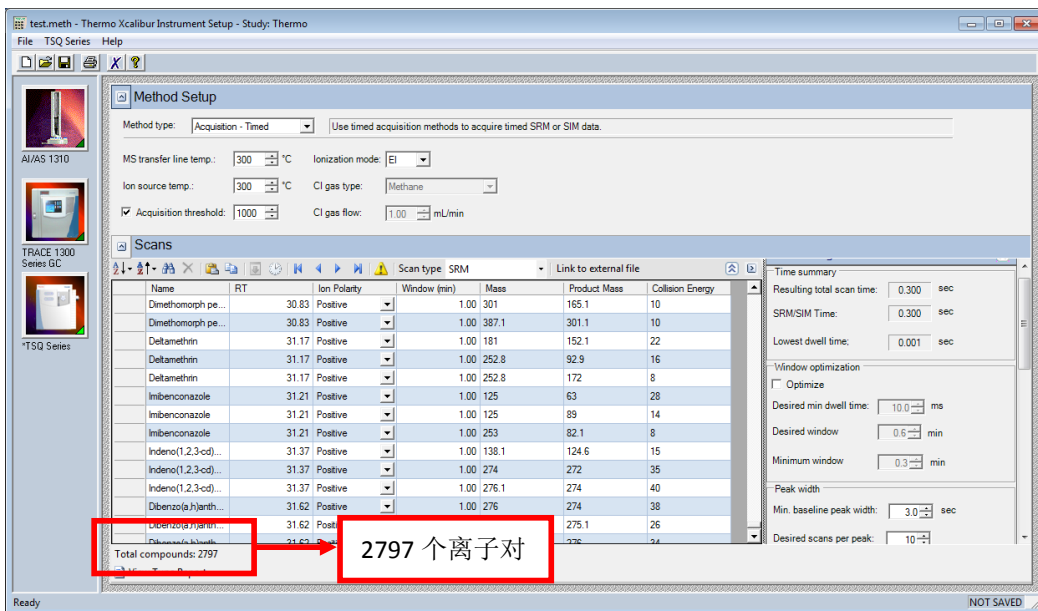


图 3. TraceFinder 数据库中 933 种化合物关联进入仪器方法界面

### 3.3 快速筛查方法实现的前提

TSQ 8000 Evo 独有的 T-SRM 扫描不同于传统的分段式扫描。传统分段扫描模式按照目标化合物的保留时间进行不重叠的划分时间段，每个时间段里根据流出的目标化合物设定相应的参数。随着目标化合物数目的增加，受质谱扫描速度及数据扫描点数的限制，必然需要尽可能的细分时间段，确保每个时间段内的组分尽可能的少。由此，保留时间的微小漂移势必导致部分化合物不能完全采集的情况发生。需要定期用混标重新定位保留时间，进而重新分段，工作量很大。另一

方面，每个时间段得到的化合物的扫描点数可能由于扫描时间的限制而太少。

T-SRM 可以有针对性的进行方法编辑，简单来说，即化合物出现的时候才对化合物进行扫描，每个化合物都是一个独立的时间段，而各个时间段可以适当调整，大大减少重叠的部分（如图 4 所示），使得仪器扫描的效率得到最大化。并且，不需要像分段扫描那样，设置每个离子对的 dwelltime，而是直接设置每个峰的扫描点数，至于扫描速度的调节，是由软件本身自己完成的，这样就使建立方法更加简便。

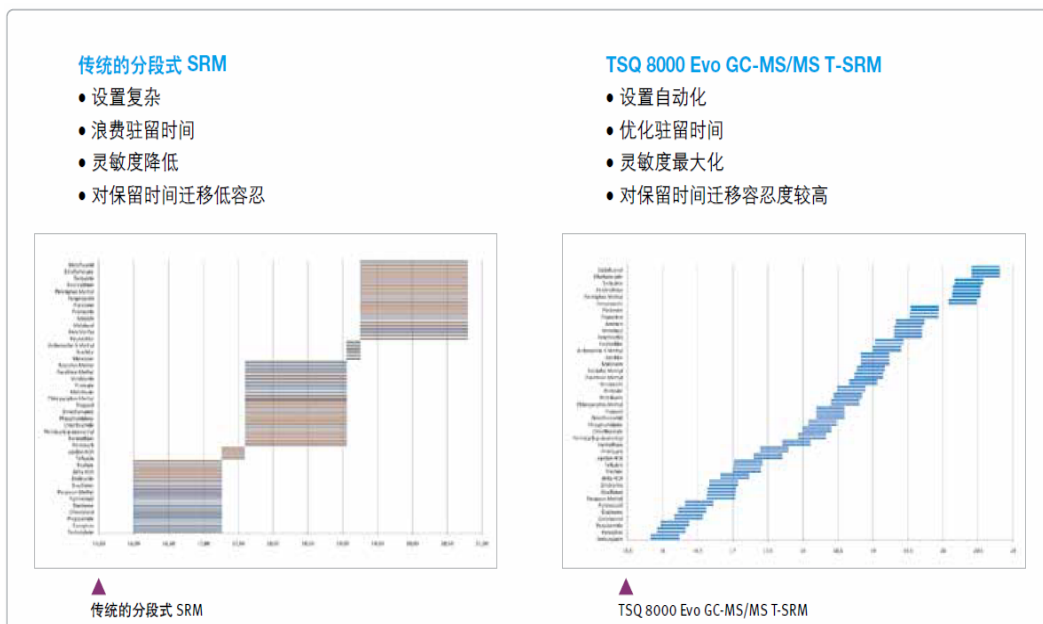


图 4. 传统分段式 SRM 和 T-SRM 的效率比较

### 3.4 筛查结果

选取常见蔬菜如丝瓜、辣椒为实验用基质样品，参考 2.3 前处理方法平行处理 2 份。一份为对照样品，一份添加低浓度

的混标 (<10ppb)，作为验证样品。应用建立的 933 种化合物的筛查方法，进行分析。所有添加农残均检出，并得到准确定量。筛查结果如下表。

表 2. 筛查结果

农药	中文名称	丝瓜样品 (空白)	丝瓜样品 (加标)	辣椒样品 (空白)	辣椒样品 (加标)
Acephate	乙酰甲胺磷	NF	2.33	NF	2.63
Acetamiprid	啉虫脒	NF	2.36	NF	2.41
Bifenthrin	联苯菊酯	NF	4.14	NF	3.42
Carbofuran (Carbofuran, 3-Hydroxy)	呋喃丹 (包括 3- 羟基克百威)	NF	4.78	NF	4.02
Chlorpyrifos-ethyl	毒死蜱	NF	6.45	NF	5.67
Cyfluthrin 4 peaks	氟氯氰菊酯	NF	3.72	NF	3.66
Cyhalothrin 2 peaks	氯氟氰菊酯	NF	3.88	NF	3.45
Cypermethrin 4 peaks	氯氰菊酯	NF	4.75	NF	4.26
Deltamethrin	溴氰菊酯	NF	3.69	NF	3.68
Dichlorvos	敌敌畏	NF	5.48	NF	3.81
Dicofol	三氯杀螨醇	NF	3.24	NF	2.95
Dimethoate	乐果	NF	5.04	NF	3.83
Endosulfan 2 peaks	硫丹	NF	3.93	NF	3.43
Fenitrothion	杀螟硫磷	NF	4.95	NF	4.07
Fenpropathrin	甲氰菊酯	NF	3.84	NF	3.57
Fenvalerate (Esfenvalerate)	氰戊菊酯 (包括顺式氰戊菊酯)	NF	3.93	NF	3.37
Fipronil	氟虫腈	NF	3.65	NF	3.79
Isocarbophos	水胺硫磷	NF	4.64	NF	3.99
Isofenphos-methyl	甲基异柳磷	NF	4.37	NF	3.67
Malathion	马拉硫磷	NF	4.28	NF	4.60
Methamidophos	甲胺磷	NF	2.56	NF	2.61
Omethoate	氧化乐果	NF	2.46	NF	2.74
Parathion (ethyl)	对硫磷	NF	6.06	NF	5.60
Parathion-methyl	甲基对硫磷	NF	3.93	NF	3.72
Permethrin 2 peaks	氯菊酯	NF	4.89	NF	3.51
Phorate	甲拌磷	NF	3.54	NF	3.01
Procymidone	腐霉利	NF	6.24	NF	4.84
Profenofos	丙溴磷	NF	6.43	NF	5.10
Sulfotep	治螟磷	NF	4.63	NF	3.69
Terbufos	特丁磷	NF	4.12	NF	3.22
Triadimefon	三唑酮	NF	4.06	NF	3.50
Triazophos	三唑磷	NF	3.33	NF	3.41

分别配制浓度为 1ppb、10ppb、20ppb、40ppb、100ppb 及 200ppb 的溶剂混标，每个浓度水平连续进样 6 针，通过

比较回读值与理论值的偏差及 RSD，进一步考察线性范围、稳定性及标曲的准确性。结果见表 3。

表 3. 部分农药组分标曲回读值、与理论浓度的偏差及 RSD 结果

Chlorpyrifos-ethyl									
STD	1	2	3	4	5	6	Average	Deviation(%)	RSD(%)
1.00	1.00	0.87	0.95	0.99	0.98	0.84	0.94	-6.38	7.20
10.00	9.04	9.05	9.14	9.23	8.86	9.40	9.12	-8.80	2.04
20.00	18.19	18.35	18.28	18.45	18.48	18.35	18.35	-8.24	0.60
40.00	38.28	39.08	38.82	39.34	38.28	39.14	38.82	-2.94	1.16
100.00	89.06	90.55	90.92	92.24	91.39	91.30	90.91	-9.09	1.18
200.00	201.13	197.69	198.56	200.16	204.38	203.20	200.85	0.43	1.29
Permethrin 2peaks									
STD	1	2	3	4	5	6	Average	Deviation(%)	RSD(%)
1.00	0.85	0.81	0.82	0.77	0.84	0.86	0.82	-17.58	4.03
10.00	8.55	8.47	9.07	8.70	8.70	8.92	8.74	-12.64	2.58
20.00	17.49	17.44	17.77	17.41	17.61	18.14	17.64	-11.79	1.57
40.00	37.60	37.52	37.25	37.04	37.02	38.70	37.52	-6.20	1.66
100.00	88.37	89.70	89.12	90.08	90.85	91.35	89.91	-10.09	1.22
200.00	200.17	197.61	197.32	198.50	202.25	204.84	200.11	0.06	1.48
Methamidophos									
STD	1	2	3	4	5	6	Average	Deviation(%)	RSD(%)
1.00	0.84	0.91	0.93	0.91	0.90	0.87	0.89	-10.68	3.56
10.00	8.55	8.55	9.34	8.90	9.06	9.30	8.95	-10.51	3.90
20.00	17.68	17.56	17.99	18.08	17.38	17.85	17.75	-11.23	1.50
40.00	36.41	37.71	37.87	37.18	35.92	37.80	37.15	-7.13	2.19
100.00	88.44	90.45	90.02	90.14	91.64	88.79	89.91	-10.09	1.29
200.00	199.48	199.96	198.00	199.12	203.81	203.30	200.61	0.30	1.18

分别对丝瓜（加标）及辣椒（加标）样品，连续进样 10 针。通过峰面积计算 RSD 值。结果见表 2。

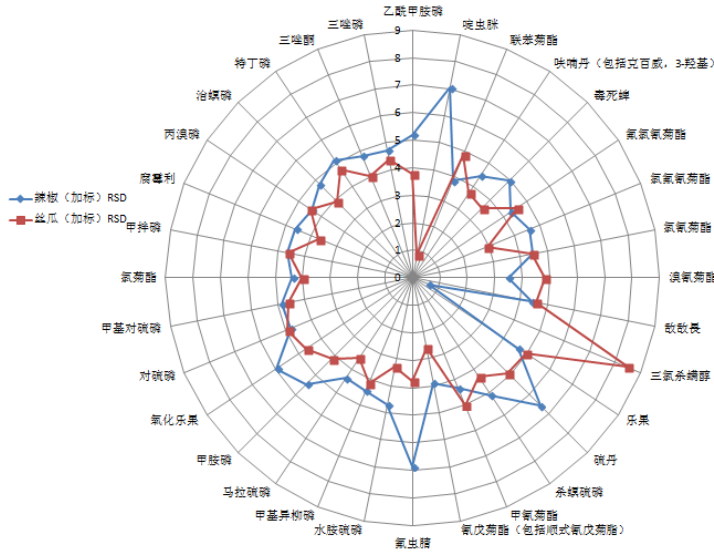


图 5. 基质样品 RSD 结果



为了考察仪器灵敏度，不断稀释标品，大多数农残在浓度为 0.5ppb 时，依然有较好的响应，部分农药在其他浓度有较好的峰形和灵敏度，相关色谱图见图 6-8。

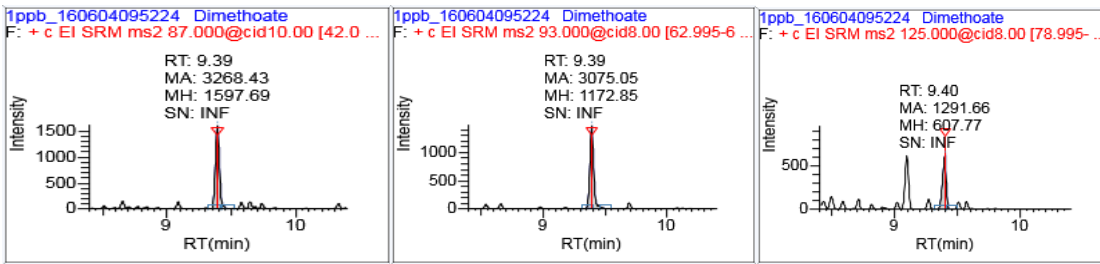


图 6. 乐果 (1ppb)

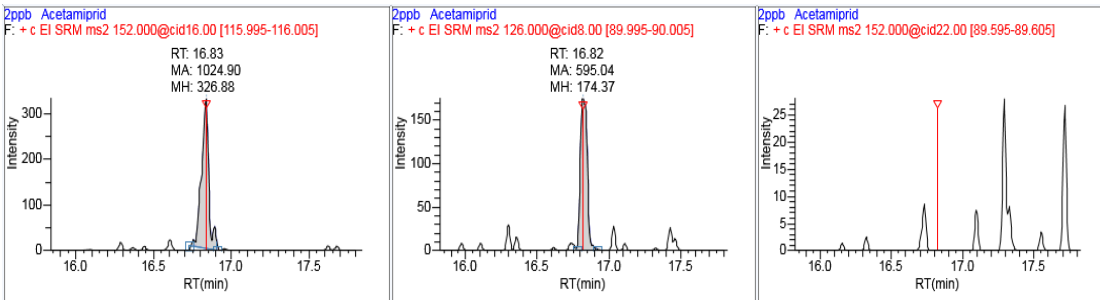
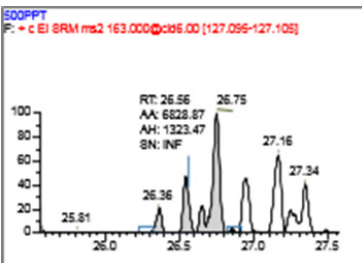


图 7. 啶虫脒 (2ppb)

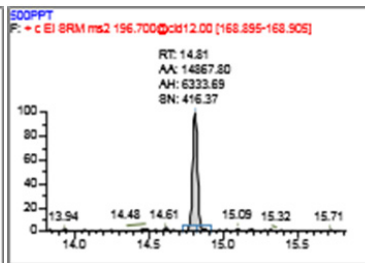
Cyfluthrin 4 peaks

Chlorpyrifos-ethyl

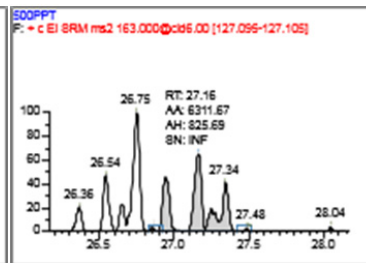
Cypermethrin 4 peaks



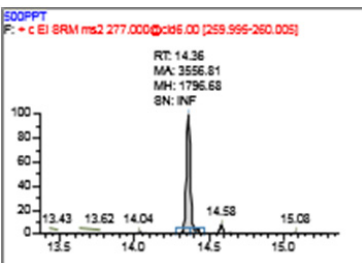
Fenitrothion



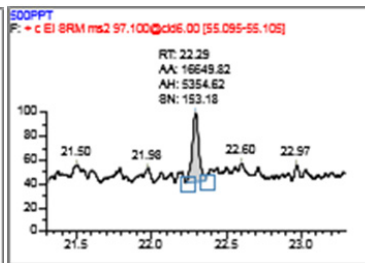
Fenpropathrin



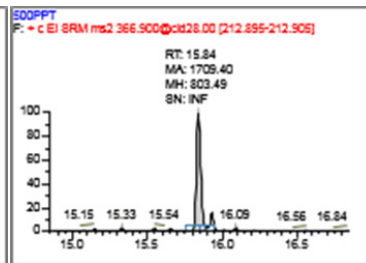
Fipronil



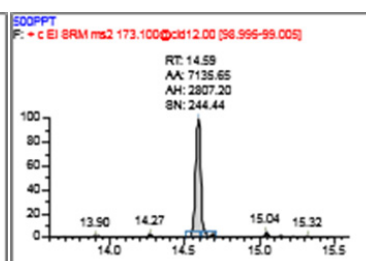
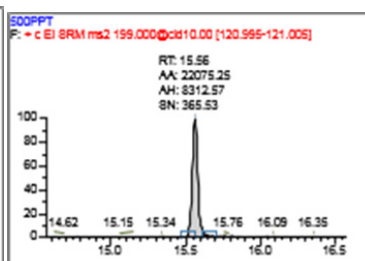
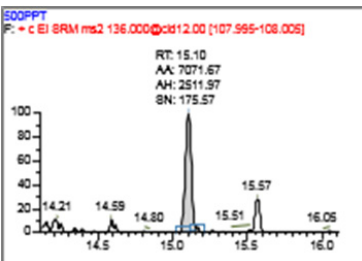
Isocarbofos



Isofenphos-methyl



Malathion



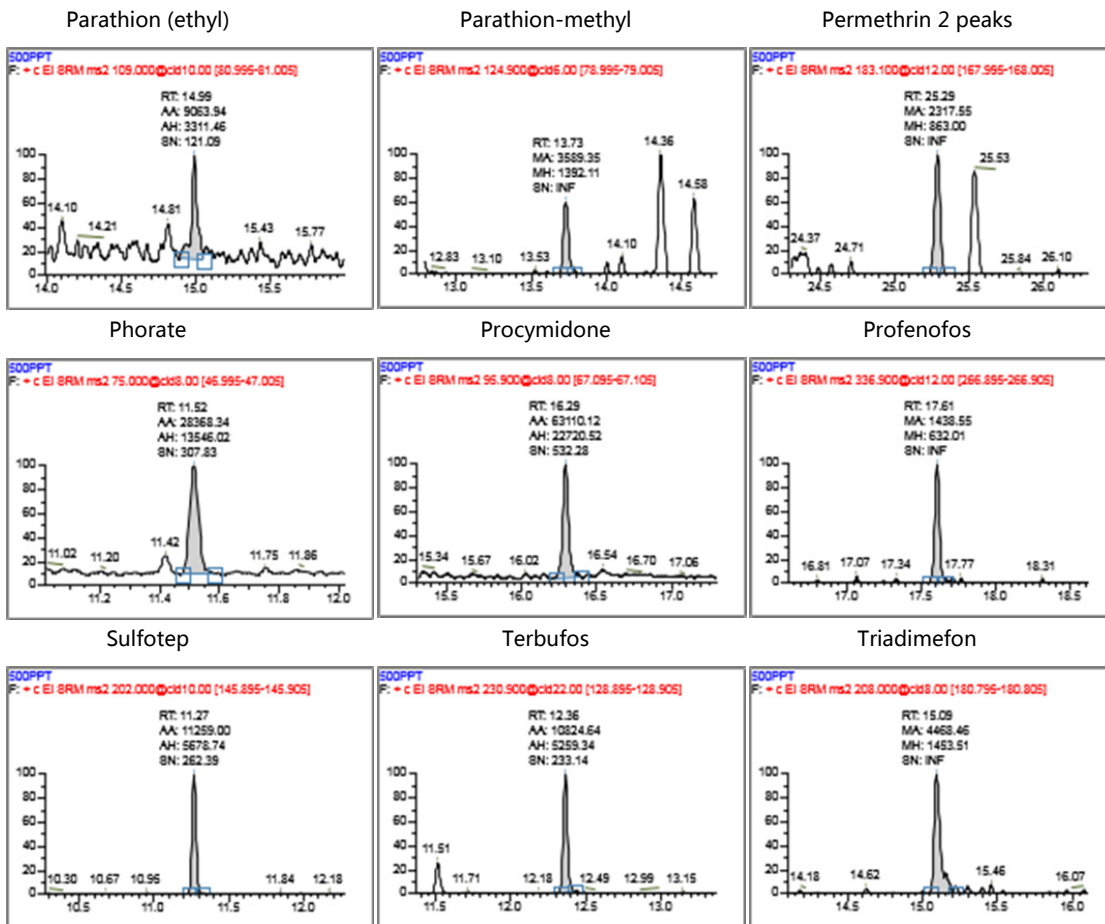


图 8. 部分农药组分离色谱图 (0.5ppb)

#### 4. FullScan 与 SRM 交替扫描

赛默飞 TSQ 8000 Evo 快速的扫描速度，能够在利用 T-SRM 扫描进行筛查或定量的同时，进行 FullScan 扫描。由此，既可以对目标物进行定量，也可以对可疑物质进行谱库检索定性，Tracefinder 软件可以同时提供定性定量结果。

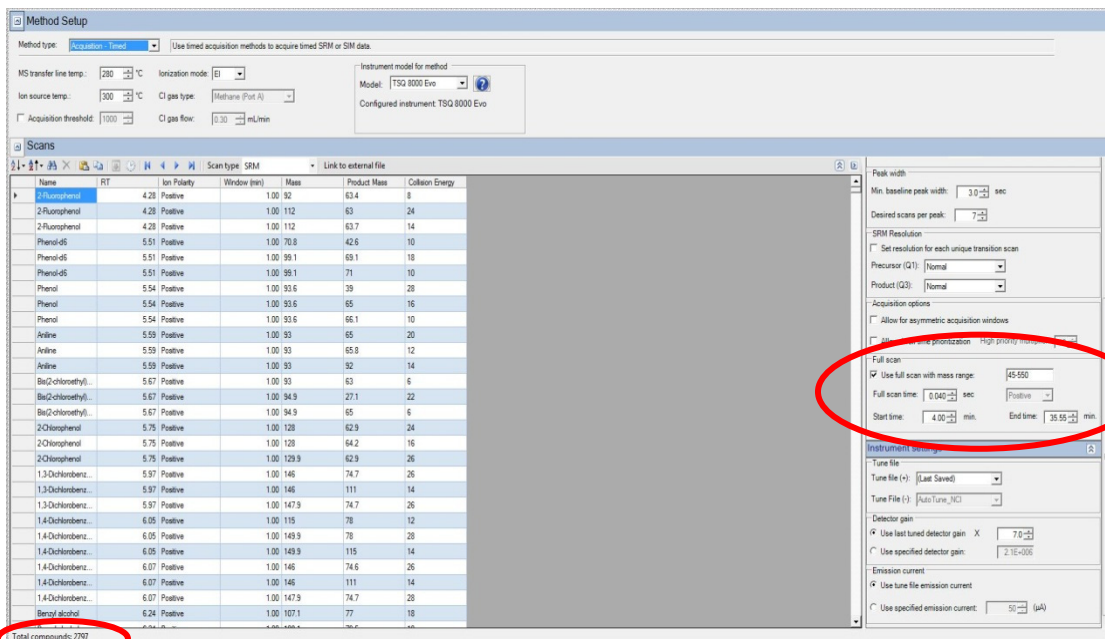


图 9. FullScan 与 SRM 交替扫描仪器方法截图



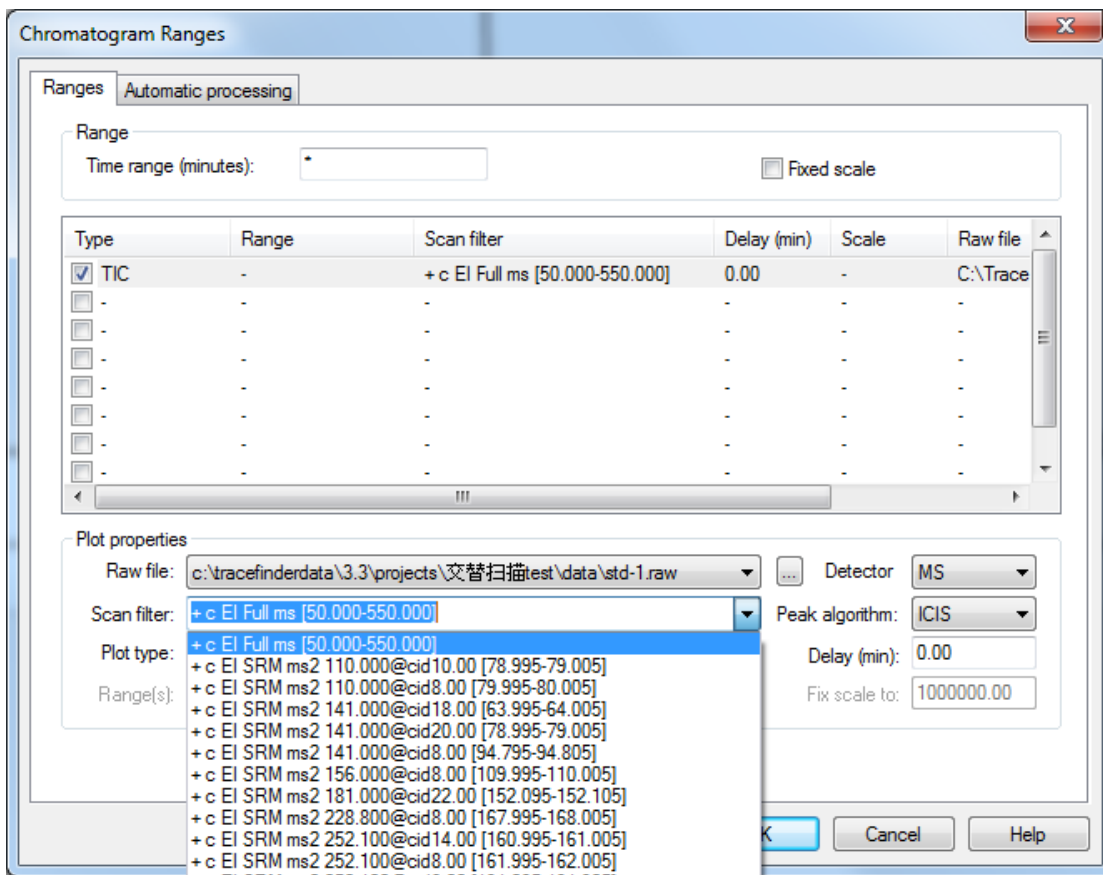


图 10. 交替扫描离子对通道

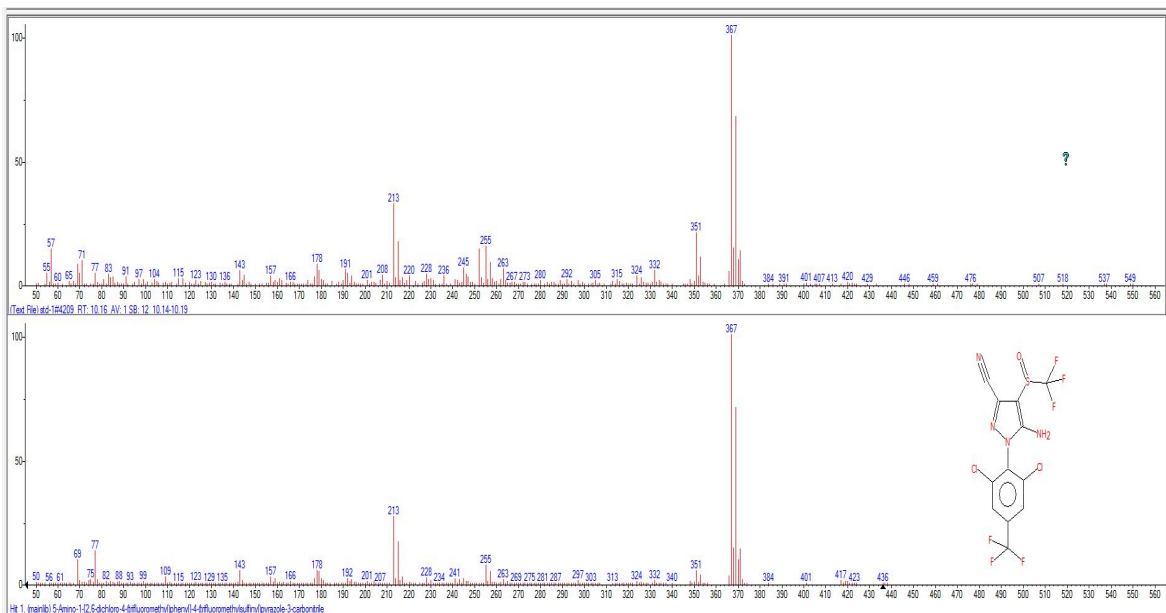


图 11. 实际质谱图与 NIST 谱库比较图

## 5. 结论

本文应用赛默飞三重四极杆气质联用仪 TSQ 8000 Evo，结合 TraceFinder 软件实现了一针进样同时筛查 933 种农药及部分环境污染物的。在此条件下，依然能够得到很好的方法学指标。TSQ8000 Evo 在农产品农药残留定性定量应用领域，具有高选择性、高灵敏度、高稳定性和高通量的特点，完全能够胜任监管部门要求的实际样品中不确定农药的低浓度筛查、确认和定量分析的要求。

另一方面，TSQ 8000 Evo 能够实现 SRM 与 FullScan 的交替扫描，能够同时完成定性与定量的分析工作，能够节约分析时间，大大提高实验室的效率。

## 参考文献：

[1] <http://www.mrlidatabase.com/results.cfm>



Orbitrap 组学俱乐部



赛默飞小分子质谱应用技术群

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

[www.thermofisher.com](http://www.thermofisher.com)

**全国服务热线：800 810 5118**  
**400 650 5118 (支持手机用户)**

AN\_C\_GC\_1\_201609B

**ThermoFisher**  
SCIENTIFIC