

# LC-MS/MS快速检测啤酒中331种农药及其代谢物残留量

## Simultaneous Determination of 331 Pesticides and Metabolites Residues in Beer by High Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry

张小刚<sup>1</sup>, 程龙<sup>1</sup>, 赵福雄<sup>2</sup>, 周天<sup>2</sup>, 刘政杰<sup>2</sup>, 吴闻<sup>2</sup>, 杨总<sup>1</sup>, 刘冰洁<sup>1</sup>, 郭立海<sup>1</sup>  
Zhang Xiaogang<sup>1</sup>, Cheng long<sup>1</sup>, Zhao Fuxiong<sup>2</sup>, Zhou Tian<sup>2</sup>, Liu Zhengjie<sup>2</sup>, Wu Wen<sup>2</sup>, Yang Zong<sup>1</sup>, Liu Bingjie<sup>1</sup>, Guo Lihai<sup>1</sup>  
SCIEX China<sup>1</sup>, PALL China<sup>2</sup>

**关键词:** SCIEX Triple Quad; Pesticides; Metabolites; Beer

### 引言

农作物的生长过程中常常会遇到病虫害情况, 选用特定的农药可以解决相应的疾病, 然而部分农药因其结构复杂、化学性能稳定、残留时间长, 被农作物吸收后, 通过食物链最终在人体内蓄积对人类的健康产生危害。因此农作物以及相关食品中的农药残留一直备受关注。

长期以来, 我国各行各业的发展都在享受着基数庞大的人口体量带来的消费红利, 作为大消费品的酒类产品同样如此。随着人们的生活水平提高、健康意识越来越强, 酒企只有不断提高产品质量才能保持市场竞争力。早前德国多款啤酒中检出草甘膦事件对德国啤酒的声誉造成了非常大的损害, 因此加强啤酒中农药的监测对酒企来说是十分必要的。

本方法参考GB 23200.121-2021, 在液相色谱质谱系统上完成了啤酒基质的方法验证工作, 并提供完整的应用解决方案。

### 该方案具有以下特点:

1. 正负同时扫描, 一针进样完成331种农药及其代谢物的方法建立, 且不损失灵敏度
2. 啤酒样品无需复杂的前处理, 高速离心后直接进样检测, 方便快捷, 提高检测通量
3. 仪器抗污染能力强, 稳定性好, 该方法直接进样即可满足GB 23200.121-2021关于农残及其代谢物的灵敏度要求

### 1. 实验方法

#### 1.1. 样品前处理

啤酒样本置于超声水浴中超声15 min, 然后移取1 mL啤酒样本于2 mL离心管中, 15000 r/min离心5 min, 取中间层, 供测定。

#### 1.2. 液相色谱条件

液相系统: SCIEX ExionLC™ AD 系统

色谱柱: Phenomenex Omega polar C18 (100 × 2.1 mm, 1.6 μm)

流动相: A: 水(含2 mM甲酸铵和0.01 %甲酸);

B: 甲醇(含2 mM甲酸铵和0.01 %甲酸)

柱温: 40 °C

流速: 0.3 mL/min

洗脱程序: 梯度洗脱 (表1)

表1. 液相梯度洗脱

Time (min)	A %	B %
0.0	97	3
1	97	3
1.5	85	15
2.5	50	50
18	30	70
23	2	98
27	2	98
27.1	97	3
30	97	3

### 1.3. 质谱条件

质谱系统：SCIEX Triple Quad™ 系统

离子源：ESI源

扫描模式：多反应监测MRM，正负同时扫描

喷雾电压 (IS)：正模式 5500 V，负模式 -4500 V

离子源温度 (TEM)：350 °C 气帘气 (CUR)：35 psi

碰撞气 (CAD)：Medium 雾化气 (GS1)：50 psi

辅助雾化气 (GS2)：50 psi

## 2. 实验结果与讨论

### 2.1. 331种农药及代谢物的提取离子色谱图

参考GB 23200.121-2021的色谱和质谱条件，331种农药及代谢物的提取离子色谱图如图1所示，结果表明该方法具有优异分离效果、良好的色谱峰形、较高的灵敏度。

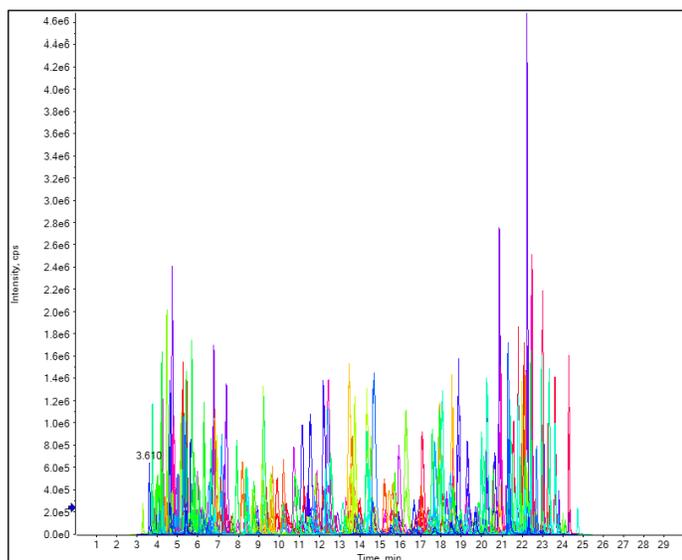


图1. 331种农药及代谢物的提取离子流图

### 2.2. 啤酒基质的加标回收验证

在啤酒基质中添加10 µg/L、20 µg/L、100 µg/L三个浓度，结果 (图2) 显示，在不同添加浓度下，95%以上的化合物回收率在70% - 120%之间，6次平行测定的精密度在5%以内，表明仪器具有

优异的抗基质干扰能力，啤酒基质即使采用直接进样的方式依然有较好的回收率，满足啤酒样本前处理的要求。

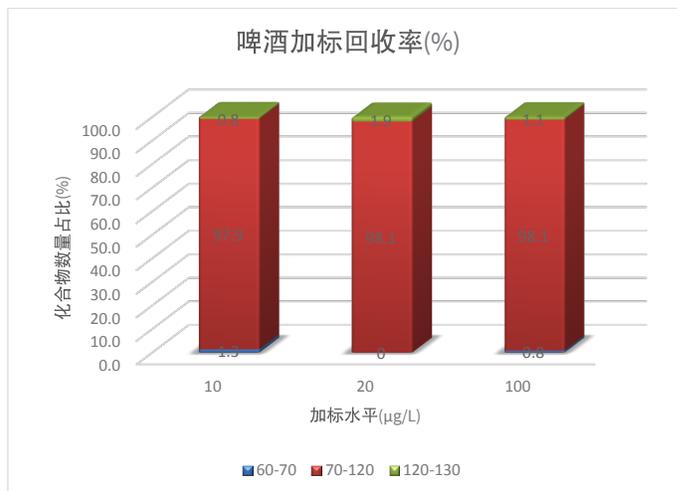


图2. 啤酒加标回收率

### 2.3. 线性考察

部分代表性农药的基质加标曲线见图3 (浓度范围1.0 µg/L~200 µg/L)，绝大部分农药及其代谢物在1.0 µg/L~200 µg/L线性良好，线性回归系数 $r > 0.995$ 。

- Calibration for acephate乙酰甲胺磷:  $y = 5.047724x - 9419.6757$  ( $r = 0.99906$ ,  $r^2 = 0.99813$ ) (weighting:  $1/x$ )
- Calibration for acetamiprid吡虫啉:  $y = 5030474x + 129834831$  ( $r = 0.99977$ ,  $r^2 = 0.99954$ ) (weighting:  $1/x$ )
- Calibration for azetochlor乙草胺:  $y = 4.786304x + 3317.79535$  ( $r = 0.99963$ ,  $r^2 = 0.99925$ ) (weighting:  $1/x$ )
- Calibration for atrazine草甘膦:  $y = 9131034x + 163722048$  ( $r = 0.99954$ ,  $r^2 = 0.99937$ ) (weighting:  $1/x$ )
- Calibration for aldicarb甲拌磷:  $y = 2.119765x - 5237.42574$  ( $r = 0.99988$ ,  $r^2 = 0.99975$ ) (weighting:  $1/x$ )
- Calibration for aldicarb苯胺吡:  $y = 4.000284x - 5055.00864$  ( $r = 0.99955$ ,  $r^2 = 0.99910$ ) (weighting:  $1/x$ )
- Calibration for aldicarb sulfide苯胺吡:  $y = 23232.12102x + 42412.75744$  ( $r = 0.99983$ ,  $r^2 = 0.99978$ ) (weighting:  $1/x$ )
- Calibration for amebuctazole噁唑酮:  $y = 1.100965x + 10383.10317$  ( $r = 0.99954$ ,  $r^2 = 0.99912$ ) (weighting:  $1/x$ )
- Calibration for ametryn灭多威:  $y = 1.983345x + 21395.50540$  ( $r = 0.99980$ ,  $r^2 = 0.99960$ ) (weighting:  $1/x$ )
- Calibration for amidofuror酮嗪草啉:  $y = 4944.07887x + 552.62113$  ( $r = 0.99981$ ,  $r^2 = 0.99976$ ) (weighting:  $1/x$ )
- Calibration for amiodurethion噻虫嗪:  $y = 216020313x + 706.66607$  ( $r = 0.99615$ ,  $r^2 = 0.99620$ ) (weighting:  $1/x$ )
- Calibration for anilofos芬普隆:  $y = 2.235385x + 6.8187444$  ( $r = 0.99974$ ,  $r^2 = 0.99949$ ) (weighting:  $1/x$ )
- Calibration for atrazine草甘膦:  $y = 1.550564x + 15783.91064$  ( $r = 0.99978$ ,  $r^2 = 0.99953$ ) (weighting:  $1/x$ )
- Calibration for avermectin B1a阿维菌素:  $y = 127.04543x + 160.06071$  ( $r = 0.99540$ ,  $r^2 = 0.99082$ ) (weighting:  $1/x$ )
- Calibration for azaphos-methyl伊普隆:  $y = 10302.94330x - 344.64076$  ( $r = 0.99907$ ,  $r^2 = 0.99934$ ) (weighting:  $1/x$ )
- Calibration for acephate草甘膦:  $y = 2.3235445x + 12.340145$  ( $r = 0.99977$ ,  $r^2 = 0.99954$ ) (weighting:  $1/x$ )
- Calibration for benalaxyl苯肼类:  $y = 1.5625765x + 2552.93103$  ( $r = 0.99953$ ,  $r^2 = 0.99906$ ) (weighting:  $1/x$ )
- Calibration for benazolin-ethyl肼草类:  $y = 5.379784x + 2205.16308$  ( $r = 0.99545$ ,  $r^2 = 0.99850$ ) (weighting:  $1/x$ )

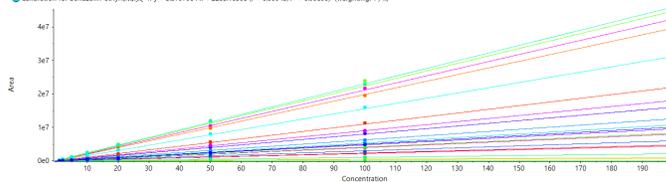


图3. 部分农药的校正曲线

### 2.4. 灵敏度考察

该方法使用基质加标考察检测方法的灵敏度，啤酒样本高速离心后直接上机测试。实验结果表明331种农药及其代谢物在啤酒中均有较高的灵敏度，图4列出部分农药在啤酒中基质添加2 µg/L浓度下的色谱图。该方法灵敏度高，足以满足国家标准GB 23200.121-2021的农药及其代谢物的定量检测要求。

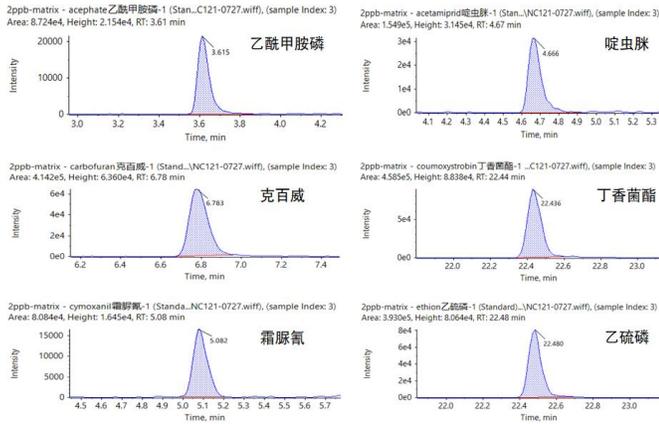


图4. 部分农药色谱图

## 2.5. 实际样本测试

本实验对市售的5个典型的品牌啤酒样本进行测试，实验结果显示啤酒中共检测到烯酰吗啉、啉菌酯、双炔酰菌胺及苯菌酮等多个农药，例如在品牌1号啤酒中，烯酰吗啉和双炔酰菌胺测定浓度分别为2.9 µg/L、3.1 µg/L（图5）。该方法可以有效的用于实际啤酒样本中农药残留的快速筛查和定量分析。

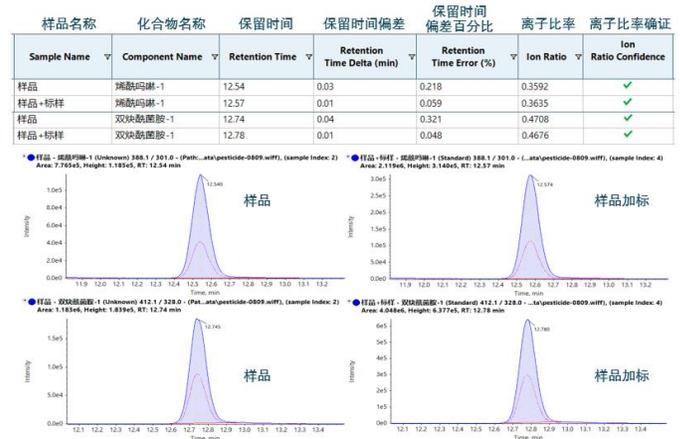


图5. 市售啤酒部分检出农药色谱图

## 3. 小结

本实验在SCIEX Triple Quad™系统上建立并验证了啤酒中331种农药及其代谢物的LC-MS/MS方法。样品采用直接进样方式，正负切换一针进样完成多农残的检测分析，且灵敏度契合GB 23200.121-2021农残筛查定量的国家标准，为啤酒的农药快速筛查提供解决方案。

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标，也包括相关的标识、标志的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2023 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-15734-ZH-A



### SCIEX中国

北京分公司  
北京市朝阳区酒仙桥中路24号院  
1号楼5层  
电话: 010-5808-1388  
传真: 010-5808-1390  
全国咨询电话: 800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心  
上海市长宁区福泉北路518号  
1座502室  
电话: 021-2419-7201  
传真: 021-2419-7333  
官网: [sciex.com.cn](http://sciex.com.cn)

广州办公室  
广州国际生物岛星岛环北路1号  
B2栋501、502单元  
电话: 020-8842-4017  
官方微信: [SCIEX-China](https://www.sciex.com.cn)