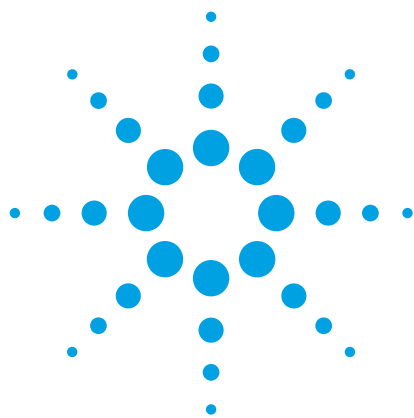




Подход QuEChERS в сочетании с трехквадрупольной системой ГХ-МС Agilent серии 7000 для анализа остаточного содержания более 200 видов пестицидов в зерновых

Методическая информация

Пищевая промышленность

Авторы

Цзэин Хэ (Zeying He), Лу Ван
(Lu Wang), И Пэн (Yi Peng), Мин Ло
(Ming Luo) и Сяовэй Лю (Xiaowei Liu)
Институт сельского хозяйства
и охраны окружающей среды,
Министерство сельского хозяйства,
Тяньцзинь 300191, Китайская
Народная Республика

Вэньвэнь Ван (Wenwen Wang)
Agilent Technologies (China)
Company, Ltd.,
Пекин 100102, Китай

Краткое содержание

В данной методической информации описан простой и высокопроизводительный метод анализа 218 пестицидов в зерновых (кукурузе, пшеничной муке и рисе) с применением набора Agilent QuEChERS в сочетании с трехквадрупольной системой ГХ-МС Agilent 7000. Для устранения систематических ошибок количественного анализа вследствие интерференций с компонентами матрицы применяли методику калибровки по добавленным к матрице стандартным растворам. Методика продемонстрировала линейность в диапазоне двух порядков величины (2–200 мкг/л) с коэффициентом детерминации линейной регрессии (R^2) 0,99 или выше для основной массы пестицидов. Пределы количественного определения (LOQ) находились в диапазоне от 5 до 50 мкг/кг. Для большей части пестицидов LOQ составлял 5 мкг/кг, то есть ниже установленной нормативами предельно допустимой концентрации. Испытание на основе добавленных к матрице стандартных растворов показало, что точность воспроизведения для содержаний 5, 10, 20, 50, 100 и 200 мкг/кг находилась в диапазоне 70–120 % от эталонной величины ($n = 6$) при относительных стандартных отклонениях (RSD) ниже 20 %. Эта процедура может применяться при проведении рутинного анализа остаточных количеств соответствующих пестицидов в зерновых.



Agilent Technologies

Введение

Рис, пшеница и кукуруза — три важнейшие зерновые культуры в мире. Для достижения высокой урожайности в сельскохозяйственной практике часто используют агрохимикаты (удобрения и пестициды) в большом количестве. Однако нерегулируемое использование пестицидов может привести к присутствию их остаточных количеств в продуктах. Многие международные организации и органы власти различных стран (например, США, Китая и Японии) установили предельно допустимую концентрацию (ПДК) пестицидов в продуктах питания, в том числе зерновых. Последний норматив ПДК, установленный в Китае, определяет остаточный уровень пестицидов в диапазоне, как правило, от 50 до 500 мкг/кг для зерновых [1]. В данном исследовании мониторинг остаточных количеств пестицидов в зерновых важен не только для обеспечения безопасности пищевых продуктов, но также для соблюдения нормативов надлежащей производственной практики.

QuEChERS — самый распространенный подход, применяемый для экстракции и очистки пестицидов из проб пищевых продуктов. После того, как подход QuEChERS впервые был предложен Анастасиадисом и соавторами [2] в 2003 г., он получил широкое распространение в научном сообществе. Процедура QuEChERS, применяемая при анализе остаточного содержания множественных соединений, позволяет исключить или заменить многие сложные аналитические стадии традиционных методик более простыми.

В связи с высокой сложностью и разнородностью матриц, анализ пестицидов в сухих образцах, таких как зерновые, считается сложной задачей. В сравнении с овощами зерновые (например, сорта кукурузы) отличаются высоким содержанием жира, что дополнительно осложняет процесс экстракции и очистки проб. Процедура QuEChERS была разработана с целью определения остаточных количеств пестицидов в пробах с содержанием влаги более 75 % и с матрицами с малым содержанием жира. По этой причине процедуру QuEChERS реже применяют для анализа остаточных количеств пестицидов в зерновых, чем в овощах и фруктах.

Ранее во многих исследованиях отмечалось применение анализа остаточных количеств множественных пестицидов с помощью методов газовой хроматографии с tandemной масс-спектрометрией (ГХ-МС-МС), ГХ-МС с времяпролетным масс-анализатором и УВЭЖХ-МС-МС [3–5]. Однако в этих сообщениях не проводился анализ на более чем 200 пестицидов. В данной методической информации описано недавно опубликованное исследование подхода QuEChERS в сочетании с методом ГХ-МС-МС для анализа остаточных количеств более 200 пестицидов в зерновых [6]. Этот подход представляет собой экспресс-метод анализа остаточных количеств множественных соединений, основанный на модифицированной процедуре пробоподготовки QuEChERS с детектированием методом ГХ-МС-МС. Он был применен с целью определения содержания более 200-целевых пестицидов в кукурузе, рисе и пшеничной муке.

Вещества и методики

Ацетонитрил, этилацетат и ацетон имели степень чистоты «для ВЭЖХ». Использовали пакетированные соли для экстракции QuEChERS Agilent с керамическим гомогенизатором (кат. № 5982-5755CH), набор для дисперсионной ТФЭ QuEChERS (кат. № 5982-5158).

Стандартные пестициды были закуплены в компаниях Chemservice (Вестчестер, Пенсильвания, США) и Dr. Ehrenstorfer (Аусберг, Германия). Исходные стандартные растворы с концентрацией 5 мкг/мл (смесь пестицидов, разделенных на две группы) и раствор внутреннего стандарта (гептахлор эпоксид, изомер Б, 1 мкг/мл) были приготовлены в этилацетате и хранились при температуре –20 °С до момента использования.

Параметры аналитических приборов

Параметры ГХ

Система ГХ	ГХ Agilent 7890A совместно с автосамплером для жидких проб Agilent 7693A
Колонка	Agilent VF-1701ms (30 м x 0,25 мм, 0,25 мкм) (кат. № CP9151)
Режимы термостата	выдерживание при 40 °С в течение 1 минуты, нагревание со скоростью 40 °С/мин до 120 °С, нагревание со скоростью 5 °С/мин до 240 °С, нагревание со скоростью 12 °С/мин до 300 °С, выдерживание в течение 6 минут
Газ-носитель	Гелий
Скорость потока	1,0 мл/мин
Температура инжектора	280 °С
Вводимый объем	1,0 мкл
Режим ввода	Без деления потока, продувка через 1,5 минуты

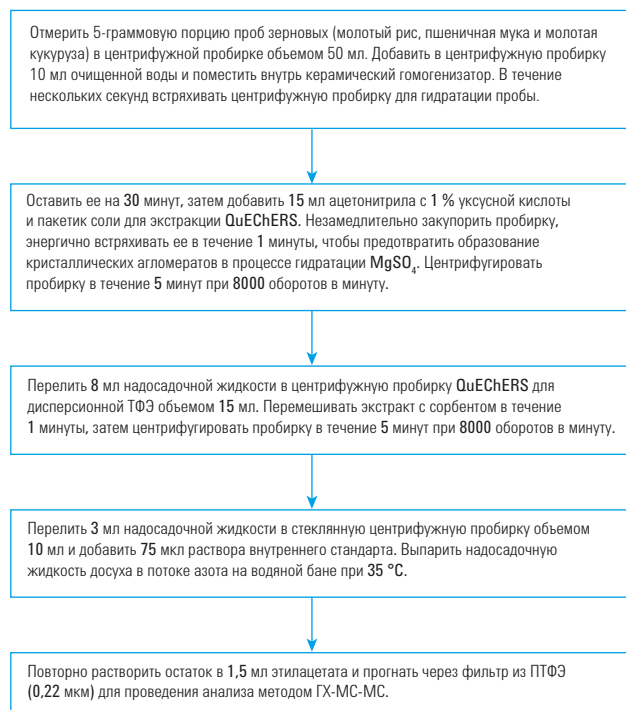
Параметры МС

Система МС	Трехквадрупольная система ГХ-МС Agilent 7000B*
Источник ионизации	электронный удар
Энергия электронов	70 эВ
Температура источника ионов	280 °С
Температура квадруполь	Q1 150 °С, Q2 150 °С
Температура интерфейса	280 °С
Задержка для устранения эффектов растворителя	3,0 мин

* Компания Agilent выпустила новые системы ГХ-МС-МС, модели 7000C и 7010, с улучшенными рабочими характеристиками.

Параметры MRM-переходов для всех рассматриваемых пестицидов, а также другие параметры приведены в приложении.

Пробоподготовка



Валидация методики

Для определения точности и воспроизводимости методики исследовали точность воспроизведения эталонных концентраций. К каждой холостой пробе матрицы добавляли растворы аналитов с шестью уровнями концентрации: 5, 10, 20, 50, 100 и 200 мкг/кг. После добавления пробы оставляли на 30 минут при комнатной температуре, затем добавляли воду и растворитель для экстракции. Во избежание ошибок количественного анализа для расчета точности воспроизведения содержаний определяемых веществ использовали добавленные к матрицам калибровочные стандарты. Для оценки влияния матрицы также были подвергнуты анализу стандарты на основе растворителей. Пределы количественного определения (LOQ) по каждому пестициду были основаны на результатах воспроизведения эталонных концентраций и определялись как самый низкий проверенный уровень добавок аналитов, соответствующий требованиям по точности воспроизведения содержания и относительному стандартному отклонению (RSD) для различных уровней добавок.

Результаты и обсуждение

Линейность и LOQ

В связи с влиянием матрицы для количественного анализа применялись стандартные растворы, добавленные к матрице. Каждый добавленный к матрице стандартный раствор также содержал внутренний стандарт в концентрации 50 мкг/л. Линейность определялась для всех матриц, диапазон линейности составил от 2 до 200 мкг/л. В трех матрицах 97,2 % коэффициентов детерминации (R^2) составляли 0,99 или выше, что гарантирует точность количественного анализа. 218 пестицидов добавляли в концентрациях 5, 10, 20, 50, 100 и 200 мкг/л ($n = 6$) в матрицы зерновых для анализа точности воспроизведения содержаний и RSD. Величины LOQ для пестицидов определялись на основании результатов по точности воспроизведения содержаний и RSD и определялись как самый низкий проверенный уровень добавок аналитов, соответствующий требованиям по точности воспроизведения содержания и относительному стандартному отклонению (RSD) для различных уровней добавок, как указано в документе генерального директората Европейской комиссии по вопросам здравоохранения и защиты потребителей (DG-SANCO) № SANCO/12495/2013 [7]. Величины LOQ по 218 пестицидам попали в диапазон от 5 до 50 мкг/кг, результаты представлены на рис. 1. Для большинства пестицидов при величине LOQ 5 мкг/кг соотношение «сигнал — шум» для MRM-перехода, используемого для количественного определения было значительно выше 10. Это свидетельствует о возможности применения используемой методики для концентраций ниже 5 мкг/кг.

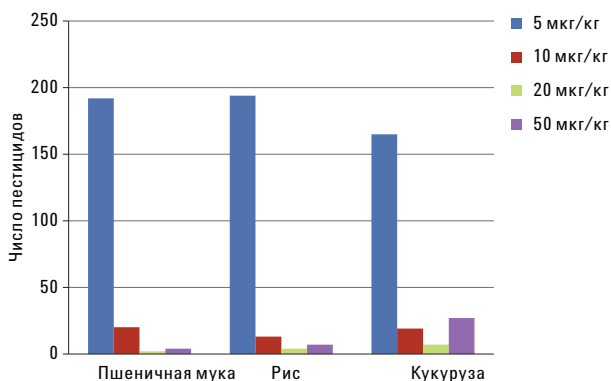


Рис. 1. Распределение пределов количественного определения (LOQ) для трех матриц

Точность воспроизведения эталонных концентраций и воспроизводимость

Предложенную модифицированную методику QuEChERS испытали на 218 пестицидах в матрицах кукурузы, пшеничной муки и риса. Анализ точности воспроизведения эталонных содержаний проводился для определения точности метода путем сравнения концентрации каждого пестицида, измеренной в результате выполнения полной процедуры, с известной концентрацией пестицида, изначально добавленного в холостую пробу матрицы, для 6 уровней концентрации, 5, 10, 20, 50, 100 и 200 мкг/кг, в нескольких параллельных опытах ($n = 6$). При исследовании точности воспроизведения содержаний большая часть из 218 пестицидов попала в диапазон 70–120 % от эталонной концентрации при RSD ниже 20 %. Было зарегистрировано также несколько исключений с измеренным содержанием в диапазоне 60–70 % от истинного или RSD в диапазоне 20–30 % для концентраций 5 и 10 мкг/кг. К таким исключениям относятся дисульфотона сульфоксид, эдифенфос, этилат и метамидофос. Результаты исследований воспроизведения эталонных концентраций для концентрации 100 мкг/кг приведены на рис. 2А. На рисунке показано, что у большинства пестицидов точность воспроизведения концентраций для риса была сравнительно ниже, чем для кукурузы и муки. В целом точность воспроизведения концентраций пестицидов для кукурузы и пшеничной муки была одинаковой.

Анализ реальных проб

С целью валидации разработанной методики были выбраны 10 проб зерновых (два образца пшеничной муки, четыре образца кукурузы и четыре образца риса), доступных на местном рынке. Как показано в табл. 1, в пробах были обнаружены два пестицида — дихлофос и изопропиолан. Однако их концентрации и процент положительных исходов обнаружения были очень низкими. Хроматограммы по выделенному иону дихлофоса в добавленном к матрице растворе эталонного вещества и в реальном образце кукурузы приведены на рис. 3.

Таблица 1. Уровни пестицидов (мкг/кг), найденные в реальных примерах образцов

Пестицид	Мука А	Мука В	Рис А	Рис В	Рис С	Рис D	Кукуруза А	Кукуруза В	Кукуруза С	Кукуруза D
дихлофос	н/о	н/о	н/о	н/о	< LOQ	н/о	н/о	< LOQ	9,58	< LOQ
изопропиолан	н/о	н/о	< LOQ	н/о	< LOQ	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о

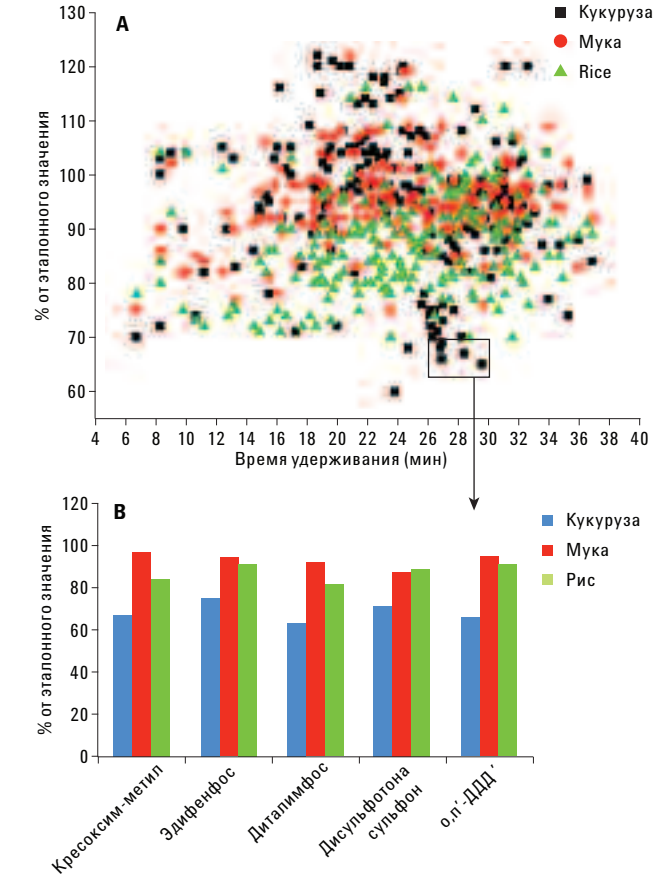
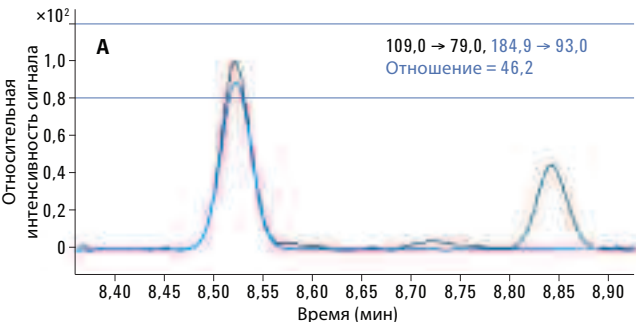


Рис. 2. Точность воспроизведения содержания анализируемых пестицидов (100 мкг/кг) в процентах по отношению к эталонной величине в матрицах кукурузы, пшеничной муки и риса (А), а также точность воспроизведения содержания для пяти пестицидов, для которых она ниже в кукурузе, чем в пшеничной муке и рисе (В)

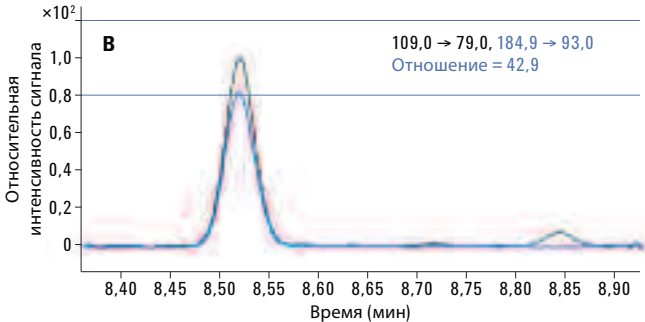


Рис. 3. Хроматограммы по выделенным ионам для дихлофоса в (А) добавленном к матрице стандартном растворе (5 мкг/кг) и (В) реальном образце кукурузы

Сравнение предложенной методики с другими работами

Метод QuEChERS получил широкое применение в анализе на остаточное содержание пестицидов, в особенности для овощей и фруктов. Однако применение данного метода для зерновых имело ограничения. Уникальные особенности, отличающие данное исследование от других работ:

- Было осуществлено количественное определение более 200 пестицидов в трех типах зерновых. В других опубликованных исследованиях применялось значительно меньшее количество пестицидов или матриц.
- В процессе экстракции для повышения воспроизводимости и эффективности экстракции применялся керамический гомогенизатор.
- Для должной валидации метода применялись шесть уровней добавок аналитов.
- Для пробоподготовки требовалось меньшее время экстракции и использовалась упрощенная процедура экстракции.

Выводы

Зерновые представляют собой пробы сложного состава, процесс экстракции и очистки которых при анализе остаточного содержания множественных соединений является достаточно сложным. В данном исследовании была разработана очень простая и надежная методика QuEChERS в сочетании с ГХ-МС-МС для определения 218 пестицидов в кукурузе, пшеничной муке и рисе. В сравнении с другими работами по анализу остаточных содержаний пестицидов в зерновых с помощью методик QuEChERS предлагаемая методика имеет несколько преимуществ в отношении числа целевых пестицидов, упрощенной процедуры экстракции проб и валидации методики. В данном исследовании были получены удовлетворительные величины LOQ, точности и воспроизводимости, что демонстрирует пригодность методики для проведения анализа остаточного содержания множественных пестицидов в зерновых в целях мониторинга остаточных содержаний в рамках нормативных и повседневных процедур.

Приложение

Параметры масс-спектрального и хроматографического эксперимента для рассматриваемых пестицидов

Пестициды	Время удерживания (мин)	MRM-переход переход 1	Энергия 1 соударений (В)	MRM-переход переход 2	Энергия 2 соударений (В)
Group A					
Дихлорофос	8,52	109 → 79	5	184,9 → 93	10
Дисульфотона сульфоксид	9,09	125 → 96,9	5	213 → 97	20
Метамидофос	10,12	141 → 95	5	95 → 79	10
Дихлорбензонитрил (2,6-(дихлобенил))	10,71	171 → 100	25	171 → 136,1	15
Мевинфос	12,46	127 → 109	10	127 → 95	15
Метакрифос	12,8	207,9 → 180,1	5	207,9 → 93	10
Молинат	13,33	126,2 → 55,1	10	126,2 → 83,1	5
Циклоат	14,89	154,1 → 83,1	5	83 → 55,1	5
Изопрокарб	14,94	121 → 77,1	20	136 → 121,1	10
Ацефат	15,32	142 → 96	5	136 → 94	10
Гексахлорбензол	15,51	283,8 → 213,9	30	283,8 → 248,8	15
Этопрофос	15,88	157,9 → 114	5	157,9 → 97	15
Эталфлуралин	16,21	275,9 → 202,1	15	315,9 → 275,9	10
Хлордимеформ	16,42	151,9 → 117,1	10	195,9 → 181	5
Пропоксур	16,97	110 → 63	25	110 → 64	15
Сульфотеп	16,97	237,8 → 145,9	10	201,8 → 145,9	10
Бензолгексахлорид-альфа	17,55	216,9 → 181	5	218,9 → 183	5
Дезэтил-атразин	18,40	172 → 94	15	187 → 172	5
Триаллат	18,69	268 → 184,1	20	142,9 → 83	15
Профлуралин	18,72	317,9 → 199	15	317,9 → 54,8	10
Фонофос	18,91	136,9 → 109	5	108,9 → 80,9	5
Тебупиримфос	19,06	233,9 → 110,1	15	260,8 → 137,2	15
Диоксатион	19,19	152,9 → 96,9	10	271 → 96,9	30

Параметры масс-спектрального и хроматографического эксперимента для рассматриваемых пестицидов (продолжение)

Пестициды	Время удерживания (мин)	MRM-переход переход 1	Энергия соударений 1 (В)	MRM-переход переход 2	Энергия соударений 2 (В)
Дисульфотон	19,38	88 → 60	5	153 → 97	10
Пропазин	19,40	214,2 → 172,2	10	229,1 → 58,1	10
Диклоран	19,59	206,1 → 176	10	160,1 → 124,1	10
Пропетамфос	19,70	138 → 110	10	138 → 64	15
Ипробенфос	20,21	203,9 → 91	5	121,9 → 121	15
Дихлофентион	20,35	278,9 → 222,9	15	222,9 → 204,9	15
Пиримикарб	20,39	238 → 166,2	10	166 → 55,1	20
Диметоат	20,82	86,9 → 46	15	142,9 → 111	10
Монокротофос	20,87	127,1 → 109	10	127,1 → 95	15
Ацетохлор	21,21	174 → 146,1	10	222,9 → 147,2	5
Хлороталонил	21,43	263,8 → 168	25	263,8 → 229	20
Алахлор	21,59	188,1 → 160,2	10	160 → 132,1	10
Пиримифос-метил	21,82	290 → 125	20	232,9 → 151	5
Параоксон-метил	21,88	229,9 → 136,1	5	229,9 → 106,1	15
Винклозолин	22,04	187 → 124	20	197,9 → 145	15
Метрибузин	22,23	198 → 82	15	198 → 55	30
Металаксил	22,30	234 → 146,1	20	220 → 192,1	5
Тиобенкарб	22,57	100 → 72	5	124,9 → 89	15
Метолахлор	22,95	238 → 162,2	10	162,2 → 133,2	15
Формотион	22,97	170 → 93	5	197,9 → 92,9	10
о,п'-дикофол	23,29	139 → 111	15	250,9 → 138,9	15
Бромофос	23,38	330,8 → 315,8	15	328,8 → 313,8	15
Фентион	23,50	278 → 169	15	278 → 109	15
Гептахлор эпоксид, изомер Б (внутренний стандарт)	23,86	352,8 → 262,9	15	354,8 → 264,9	15
Триадимефон	24,11	208 → 181,1	5	208 → 111	20
Паратион	24,25	290,9 → 109	10	138,9 → 109	5
Изофенфос-метил	24,34	199 → 121	10	241,1 → 199,1	10
Фората сульфоксид	24,66	96,9 → 64,9	20	96,9 → 78,9	15
Изофенфос	24,68	212,9 → 121,1	10	212,9 → 185,1	5
Квиналфос	24,89	146 → 118	10	146 → 91	30
Эндосульфам-1	24,97	236,8 → 118,9	25	194,9 → 160	5
Пенконазол	25,15	248 → 192,1	15	248 → 157,1	25
Мекарбам	25,46	130,9 → 86	10	130,9 → 74	5
Фостиазат	25,58	195 → 103	5	195 → 60	20
п,п'-ДДЭ	25,73	246,1 → 176,2	30	315,8 → 246	15
Фенотиокарб	25,86	160,1 → 72,1	10	72 → 56	10
Тербуфоса сульфам	26,12	198,9 → 143	10	152,9 → 96,9	10
DEF (трибуфос)	26,17	202 → 147	5	169 → 57,1	5
Мепанипирим	26,18	223,2 → 222,2	10	222,2 → 207,2	15
Бромфенвинфос	26,45	266,9 → 159,1	15	268,9 → 161,1	15
Претилахлор	26,57	262 → 202	5	162,1 → 132,2	20
о,п'-ДДД	26,78	235 → 165,2	20	237 → 165,2	20
Диталимфос	26,88	130 → 102,1	10	148 → 130,1	10
Кресоксим-метил	26,89	116 → 89	15	116 → 63	30
Оксадиазон	26,94	174,9 → 112	15	174,9 → 76	35

Параметры масс-спектрального и хроматографического эксперимента для рассматриваемых пестицидов (продолжение)

Пестициды	Время удерживания (мин)	MRM-переход переход 1	Энергия соударений 1 (В)	MRM-переход переход 2	Энергия соударений 2 (В)
о,п'-ДДТ	27,36	235 → 165,2	20	237 → 165,2	20
Цифлufenамид	27,62	188,1 → 88	35	118,1 → 89	25
Имазалил	27,65	214,9 → 173	5	216,8 → 175	5
Мефосфолан	27,69	196 → 139,9	15	196 → 59,9	30
Бупиримат	27,85	272,9 → 193,1	5	272,9 → 108	15
Оксифлуорфен	28,08	252 → 196	20	252 → 146	30
Изоксатион	28,19	177,1 → 130	10	177,1 → 116,1	15
Хлортиофос	28,21	324,8 → 268,9	10	296,8 → 268,9	5
Флутоланил	28,21	173 → 145,1	15	280,9 → 173	10
п,п'-ДДД	28,41	234,9 → 165,1	20	236,9 → 165,2	20
Карбофенотион	28,45	153 → 96,9	10	199 → 143	10
Эндосульфен-2	28,49	206,9 → 172	15	276,7 → 240,9	10
Хиноксифен	28,76	237 → 208,1	30	271,9 → 237,1	10
Аклонифен	28,85	212,1 → 182,2	10	264,1 → 194,2	15
Трифлуксистробин	28,88	116 → 89	15	116 → 63	30
Биоресметрин	29,10	171 → 128	15	143 → 128	10
Пиперонила бутоксид	29,18	176,1 → 103,1	25	176,1 → 131,1	15
Эдифенфос	29,53	172,9 → 109	5	201 → 109	10
Фенсульфотион	29,60	140 → 125	10	291,8 → 156	15
Триазофос	29,71	161,2 → 134,2	5	161,2 → 106,1	10
Бифентрин	29,76	181,2 → 165,2	25	181,2 → 166,2	10
Тебуфенпирад	30,28	275,9 → 171,1	10	332,9 → 171	15
Бромпропилат	30,46	183 → 155	15	185 → 157	15
Эпоксиконазол	30,50	192 → 138,1	10	192 → 111	25
Тетраметрин	30,63	164 → 107,1	10	164 → 77,1	25
Тебуконазол	30,64	250 → 125	20	125 → 89	15
Пирипроксифен	30,95	136,1 → 96	15	136,1 → 78,1	20
Пиперофос	30,99	320 → 122	10	140 → 98,1	10
ЭФН	31,07	169 → 141,1	5	169 → 77,1	25
Гексазинон	31,08	171 → 71,1	10	171 → 85,1	10
Фенамидон	31,17	238 → 237,2	10	268 → 180,2	20
Тетрадифон	31,47	226,9 → 199	15	158,9 → 131	10
Анилофос	31,54	225,9 → 184	5	225,9 → 157	10
Фенамифоса сульфоксид	31,80	304 → 196	15	196 → 93	15
Фенаримол	32,20	251 → 139,1	10	219 → 107,1	10
Перметрин	32,20	183,1 → 168,1	10	183,1 → 153	10
Пиридабен	32,53	147,2 → 117,1	20	147,2 → 132,2	10
Прохлораз	33,50	180 → 138	10	195,9 → 96,9	30
Циперметрин	33,88	163 → 127	5	163 → 91	10
Боскалид	34,60	140 → 112	10	140 → 76	25
Фенвалерат	35,17	167 → 125,1	5	224,9 → 119	15
Дельтаметрин	36,75	252,9 → 93	15	181 → 152,1	25
Группа Б					
Этионат	6,82	100 → 72	5	161 → 72	15
Налед	8,41	184,9 → 109	15	108,9 → 79	5

Параметры масс-спектрального и хроматографического эксперимента для рассматриваемых пестицидов (продолжение)

Пестициды	Время удерживания (мин)	MRM-переход переход 1	Энергия соударений 1 (В)	MRM-переход переход 2	Энергия соударений 2 (В)
Бифенил	9,88	154,1 → 153,1	15	153,1 → 152,1	15
Этридиазол	11,26	211,1 → 183	10	183 → 140	15
Хлоронеб	13,19	206 → 191,1	10	208 → 193,1	10
Техназен (ТХНБ)	14,52	260,9 → 203	10	214,9 → 179	10
Тионазин	15,53	143 → 79	10	175 → 79	10
Дифениламин	16,08	169 → 168,2	15	168 → 167,2	15
Фенобукарб	16,26	121 → 77	20	121 → 103,1	15
Бенфлуралин	16,65	292 → 264	5	292 → 206	10
Хлорпрофам	17,26	153 → 125,1	10	153 → 90	25
Пентахлорнитробензол	17,69	236,9 → 118,9	25	236,9 → 142,9	30
Ометоат	18,20	155,9 → 110	5	109,9 → 79	15
Атратон	18,44	211 → 169,1	5	169 → 154,1	5
Диазинон	18,50	137,1 → 84	10	137,1 → 54	20
Кломазон	18,65	204,1 → 107,1	20	125 → 89	15
Дикротофос	18,72	127 → 109	15	127 → 95	15
Пириметанил	19,00	198 → 183	15	198 → 118	35
Бензолгексахлорид-гамма	19,19	216,9 → 181	5	181 → 145	15
Карбофуран	19,38	164,2 → 149,1	10	149,1 → 121,1	5
Этримфос	19,39	181 → 153,1	5	168 → 153,1	5
Атразин	19,52	214,9 → 58,1	10	214,9 → 200,2	5
Симазин	19,62	201,1 → 173,1	5	201,1 → 186,2	5
Тербутилазин	19,78	228,9 → 173,1	5	172,9 → 172	5
Монолинурон	20,00	214 → 61	10	155 → 127	10
Изазофос	20,27	161 → 119,1	5	161 → 146	5
Пентахлоранилин	20,38	262,8 → 192	20	264,9 → 194	20
Пронамид	20,44	173 → 145	15	175 → 147	15
Хлорпирифос-метил	20,82	285,9 → 92,9	20	287,9 → 92,9	20
Алдрин	21,17	262,9 → 192,9	35	254,9 → 220	20
Роннел (фенхлорфос)	21,32	285 → 269,9	15	286,9 → 272	15
Десметрин	21,39	213 → 58,1	10	213 → 171,2	5
Толклофос-метил	21,44	265 → 250	15	265 → 93	25
Прометрин	21,88	226 → 184,2	10	199 → 184,1	5
Бензолгексахлорид-бета	22,10	216,9 → 181	5	181 → 145	15
Хлорпирифос	22,36	198,9 → 171	15	196,9 → 169	15
Аметрин	22,37	227 → 170,1	10	227 → 58,1	10
Тербутрин	22,37	241,1 → 170,2	15	185 → 170,1	5
Малаоксон	22,68	126,9 → 99	5	126,9 → 55	5
Трихлоронат	22,71	296,8 → 268,9	10	298,8 → 270,9	10
Дипропетрин	22,79	255,1 → 222,1	10	255,1 → 180,1	20
Бензолгексахлорид-дельта	22,99	217 → 181,1	5	181 → 145	15
Паратион-метил	23,10	232,9 → 109	10	262,9 → 79	30
Пиримифос-этил	23,10	318,1 → 166,1	10	318,1 → 182	10
Фосфамидон	23,13	127 → 95	15	127 → 109	10
Малатион	23,30	172,9 → 99	15	157,8 → 125	5
Фенитротрион	23,50	277 → 260	5	277,1 → 109	15

Параметры масс-спектрального и хроматографического эксперимента для рассматриваемых пестицидов (продолжение)

Пестициды	Время удерживания (мин)	MRM-переход переход 1	Энергия соударений 1 (В)	MRM-переход переход 2	Энергия соударений 2 (В)
Метопрен	23,60	153 → 111,1	5	111,1 → 55	15
Этофумезат	23,76	206,9 → 161,1	5	161 → 105,1	10
Ципродинил	23,78	225,2 → 224,3	10	224,2 → 208,2	20
Гептахлор эпоксид, изомер Б (внутренний стандарт)	23,86	352,8 → 262,9	15	354,8 → 264,9	15
Изофенфос-оксон	24,10	229 → 200,9	10	229 → 121	25
Пендиметалин	24,15	251,8 → 162,2	10	251,8 → 161,1	15
Димепиперат	24,33	118 → 117,1	10	119 → 91	10
о,п'-ДДЭ	24,43	246 → 176,2	30	248 → 176,2	30
Бромофос-этил	24,66	358,7 → 302,8	15	302,8 → 284,7	15
Пропанил (ДХПА)	24,70	161 → 99	30	161 → 90	25
Хлорфенвинфос	24,88	266,9 → 159,1	15	322,8 → 266,8	10
Хлордан-транс (гамма)	24,97	372,8 → 265,8	15	271,7 → 236,9	15
Тетраконазол	25,39	336 → 217,9	20	170,9 → 136	10
Бутахлор	25,53	236,9 → 160,2	5	176,1 → 147,1	10
Протиофос	25,78	266,9 → 239	5	266,9 → 221	20
Тетрахлорвинфос	26,10	328,9 → 109	22	330,9 → 109	22
Дильдрин	26,17	277 → 241	5	262,9 → 193	35
Бифлубутамид	26,27	221 → 193,1	5	176,1 → 91,1	10
Метидатион	26,40	144,9 → 85	5	144,9 → 58,1	15
Бутамифос	26,89	285,9 → 202	15	200 → 92	10
Гексаконазол	26,96	231 → 175	10	256 → 82,1	10
Хлорфензон	27,22	175 → 111	10	111 → 75	15
Паклобутразол	27,35	236 → 125,1	10	125,1 → 89	20
Флуазифоп-бутил	27,44	281,9 → 238	20	281,9 → 91	20
Изопротиопан	27,52	162,1 → 85	20	162,1 → 134	5
Хлорбензилат	27,97	251,1 → 139,1	15	139,1 → 111	10
Нитрофен	28,17	202 → 139,1	20	282,9 → 253	10
Дисульфотона сульфон	28,33	213 → 153	5	213 → 96,9	15
Ципроконазол	29,01	139 → 111	15	139 → 75	30
п,п'-ДДТ	29,02	235 → 165,2	20	237 → 165,2	20
Этион	28,45	230,9 → 129	20	230,9 → 175	10
Флуородифен	28,68	190 → 126,1	10	190 → 75	20
Диниконазол	28,87	267,9 → 232,1	10	269,9 → 232,1	10
Миклобутанил	28,98	179 → 125,1	10	179 → 90	30
Беналаксил	29,05	148 → 77	35	148 → 105,1	20
о,п'-Метоксихлор	29,11	227,1 → 121,1	10	227,1 → 91,1	35
Диклофоп-метил	29,51	339,9 → 252,9	10	253 → 162,1	15
Пропиконазол	29,53	172,9 → 74	45	258,8 → 69	10
Фентиона сульфоксид	29,71	279 → 109	15	278 → 109	15
Фентиона сульфон	30,07	309,9 → 105	10	135,9 → 92	10
Флудиоксонил	30,28	248 → 154,1	20	248 → 182,1	10
Оксадиксил	30,35	163 → 132,1	5	163 → 117,1	25
Фенотрин	30,41	183 → 168	10	183 → 155,1	5
Этоксазол	30,45	141 → 63,1	30	141 → 113	15
Фамфур	30,57	218 → 109	15	217 → 92,9	10

Пестициды	Время удерживания (мин)	MRM-переход переход 1	Энергия соударений 1 (В)	MRM-переход переход 2	Энергия соударений 2 (В)
Фенпропатрин	30,69	264,9 → 210	10	207,9 → 181	5
Лептофос	30,96	171 → 77,1	15	154,9 → 77,1	15
Пиридафентион	31,03	340 → 199	5	204 → 203,1	5
Фосмет	31,33	160 → 77,1	20	160 → 133,1	10
Бифенокс	31,49	340,9 → 309,9	10	189,1 → 126	20
Акринатрин	31,88	207,8 → 181,1	10	181 → 127	30
Цигалотрин (лямбда)	31,88	208 → 181	5	181,1 → 152	25
Фозалон	31,89	182 → 111	15	182 → 102,1	15
Мефенацет	32,05	192 → 136,1	15	192 → 109,1	30
Пираклофос	32,49	194 → 138	15	138,9 → 97	5
Азинфос-этил	32,56	132 → 77,1	15	160 → 77,1	20
Флупиксиназол	32,98	340 → 298	15	108 → 57	15
Кумафос	33,75	361,9 → 109	15	210 → 182	10
Цифлутрин	33,88	162,9 → 127	5	198,9 → 170,1	25
Флупитринат	34,31	156,9 → 107,1	15	198,9 → 157	10
Фенбуконазол	34,78	197,9 → 129	5	128,9 → 102,1	15
Флувалинат-тау	35,83	250 → 55	40	250 → 200	40
Дифеноконазол	36,42	322,8 → 264,8	15	264,9 → 202	20

Литература

- China, National food safety standard. *Maximum residue limits for pesticides in food*, vol. GB 2763-2014 (2014) [Китай, Национальный стандарт безопасности продуктов питания. Предельно допустимая концентрация пестицидов в продуктах питания, T. GB 2763-2014 (2014)].
- "Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and dispersive solid phase extraction for the determination of pesticide residues in produce" *Journal of AOAC International* **86**(2), 412-431 (2003) [М. Анастасиадис, С. Дж. Леотэй, Д. Штайнбахер, Ф. Дж. Шенк. «Простой экспресс-метод определения остаточного содержания множественных соединений, включающий в себя экстракцию и распределение в фазе ацетонитрила и дисперсионную твердофазную экстракцию для выявления остаточных количеств пестицидов в сельскохозяйственной продукции», Журнал Ассоциации аналитических сообществ (AOAC) **86**(2), 412–431 (2003)]
- S. Walorczyk. "Development of a multi-residue screening method for the determination of pesticides in cereals and dry animal feed using gas chromatography triple quadrupole tandem mass spectrometry" *Journal of Chromatography A* **1165**(1); 200-212 (2007) [С. Валоржик, «Разработка скринингового метода определения остаточного содержания множественных пестицидов в зерновых и в сухих кормах для животных с помощью газовой хроматографии в сочетании с трехквadrупольным tandemным масс-спектрометром»].

- S. Walorczyk, D. Drożdżyński. "Improvement and extension to new analytes of a multi-residue method for the determination of pesticides in cereals and dry animal feed using gas chromatograph tandem quadrupole mass spectrometry revisited" *Journal of Chromatography A* **1251**, 219-231 (2012) [С. Валоржик, Д. Дрожджински «Добавление новых аналитов и усовершенствование метода определения остаточного содержания множественных пестицидов в зерновых и в сухих кормах для животных с помощью газовой хроматографии в сочетании с tandemной трехквadrупольной масс-спектрометрией. Повторный обзор»].
- "Pesticide Multiresidue Analysis in Cereal Grains Using Modified QuEChERS Method Combined with Automated Direct Sample Introduction GC-TOFMS and UPLC-MS/MS Techniques" *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **58**(10), 5959-5972 (2010) [К. Масовска, К. Дж. Дорвайпер, С. Дж. Леотэй, Дж. С. Вегшайд, К. А. Шпиляка. «Анализ остаточного содержания множественных пестицидов в зерновых с помощью модифицированного метода QuEChERS в сочетании методами ГХ-МС с времяпролетным масс-анализатором и УВЭЖХ МС-МС с автоматизированным прямым вводом проб»].
- Z. He, L. Wang, Y. Peng, M. Luo, W. Wang, X. Liu. "Multiresidue analysis of over 200 pesticides in cereals using a QuEChERS and gas chromatography-tandem mass spectrometry-based method" *Journal of Food Chemistry* **169**(2015), 372-380 (2015) [Цз. Хэ, Л. Ван, И. Пэн, М. Ло, В. Ван, С. Лю. «Анализ остаточного содержания множественных соединений для более 200 пестицидов в зерновых с помощью методики на основе подходов QuEChERS и газовой хроматографии в сочетании с tandemной масс-спектрометрией»].
- ЕС DG-SANCO (Генеральный директорат Европейской комиссии по вопросам здравоохранения и защиты потребителей) "Method validation and quality control procedures for pesticides residues analysis in food and feed" In, vol. SANCO/12571/2013 (2014) [«Валидация методики и процедуры контроля и обеспечения качества для анализа остаточного содержания пестицидов в пищевых продуктах и кормах», Т. SANCO/12571/2013 (2014)].

Дополнительная информация

Представленные данные отражают характерные результаты. Для получения дополнительной информации о наших продуктах и услугах посетите наш веб-сайт по адресу: www.agilent.com/chem.

www.agilent.com/chem

Компания Agilent не несет ответственности за возможные ошибки в настоящем документе, а также за убытки, связанные или являющиеся следствием получения настоящего документа, ознакомления с ним и его использования. Информация, описания и спецификации в настоящем документе могут быть изменены без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2015
Напечатано в США
2 марта 2015 г.
5991-5553RU



Agilent Technologies