

使用全扫描气质联用和 MassHunter 软件的目标物定量解卷积功能进行食品 中农药和其他有机污染物的筛查

应用简报

食品安全

作者

Chris Sandy
安捷伦科技（英国）有限公司
610 Wharfedale Road
Winnersh Triangle
Wokingham, Berkshire
RG41 5TP
UK

摘要

本报告论述了使用 Agilent MassHunter 定量分析软件的目标物解卷积 (TD) 功能对食品提取物中的农药和其他有机污染物进行目标物鉴定的过程。TD 利用解卷积的全质量质谱图同参考谱库进行比对，为目标分析物的鉴定提供了保留时间和离子丰度比以外的更多可信度。



Agilent Technologies

前言

台式气相色谱/单四极杆质谱 (GC/MS) 仪器在过去的 25 年里一直作为一种常规的分析工具，用于目标分析物的鉴定和定量。在这期间，气质联用系统灵敏度更高，为食品、环境、法医/临床、香精/香料等多种样品类型中的目标分析物提供了更低的检测限。

但使用单四极杆气质联用系统鉴定目标分析物的基本应用一直不曾改变，依然是采用保留时间以及定性离子与单个定量离子的丰度比对目标分析物进行鉴定。虽然这一方法对相对干净的谱图中目标分析物的鉴定很有效，但当分析复杂提取物样品（如来自食品或环境的样品）时，常常会受到样品基质的干扰，使定性结果出现假阳性或者假阴性，也使数据审核更加费力和漫无目的。

一种实现单位质量分辨率气质联用系统更高选择性的方法是另外采用质谱解卷积，并且将全质量、解卷积组分质谱图与参考谱库进行对比。利用目标物保留时间窗口和谱库检索匹配度可以对谱图进行定性。保留时间锁定采集方法的应用提高了目标分析物鉴定的可信度，因为分析物的保留时间在气相色谱柱维护和更换后

仍然保持不变。这减少了在任何给定样品中假阳性结果的检出数量。解卷积组分谱图在目标分析物的鉴定中可以获得比通过保留时间和离子丰度比测定更具可信度的定性结果。

2004 年，安捷伦发布了解卷积报告软件 (DRS) 的第一个版本。DRS 是一款用于 MSD ChemStation 的附加软件包，将 ChemStation、AMDIS 和 NIST MS 检索等软件结合在了一起。此软件包利用全质量范围谱图的解卷积和谱库检索，为复杂基质中目标分析物的鉴定提供了更高的可信度。之前已有文献报道过使用 DRS 对食品中的农药和其他有机污染物进行筛查 [1,2]。

目标物解卷积 (TD) 是 MassHunter (MH) 定量分析软件中的一项全新的、全方位整合的功能，于 2013 年 3 月份发布 MassHunter 定量分析软件 B.06.00 版本时首次推出。MassHunter TD 的目标与 DRS 一样，即通过对比解卷积成分谱图和目标质谱数据库中的参考谱图，提高目标物鉴定的可信度。TD 的整个过程都在 MassHunter 定量分析软件内部执行，无需传递任何数据/信息到第三方软件。MassHunter 定量分析软件内部的 TD 工作流程如图 1 所示。

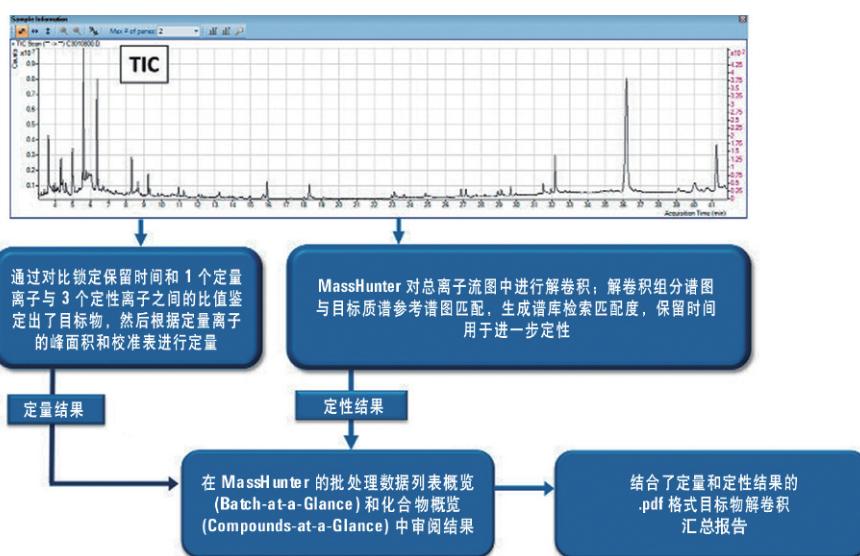


图 1. MassHunter 定量分析软件目标物解卷积流程

实验

使用安捷伦初始的 1 倍农药保留时间锁定方法，在全扫描模式 (40-550 amu) 下对 1 μ L 葡萄提取物进行了热不分流进样采集。气质联用的全部分析条件可参见先前出版的安捷伦应用简报 [3]。

2013 年 3 月，安捷伦推出了气质联用采集和数据处理软件的最新版本，G1701FA。这个版本的软件在 MassHunter 软件平台进行数据采集，生成的数据文件可使用 MS ChemStation 数据分析软件和 MassHunter 软件包进行数据处理。

由于本报告中的数据文件最初是使用早期版本的 MSD ChemStation 软件获取的，因此使用了提供的 MassHunter 气质联用数据文件转换程序将文件从 ChemStation 格式转换到了 MassHunter 格式。此外，原始的为 MSD ChemStation 开发的保留时间锁定 (RTL) 农药残留定量方法（该方法包含了 927 种目标分析物）也通过 GC/MSD ChemStation 定量方法转换器转换成了 MassHunter 定量方法。两个转换程序均是安装 MassHunter 定量分析软件时自动安装的。转换程序的页面截图分别见图 2 和图 3。

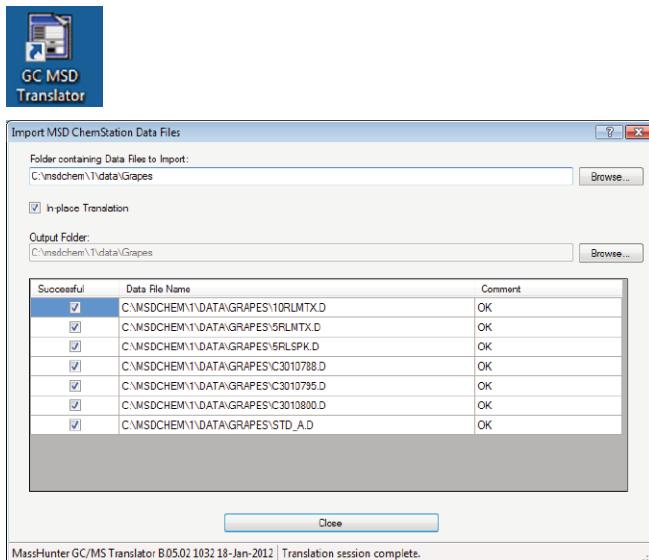


图 2. 将 ChemStation 数据文件转换成 MassHunter 格式

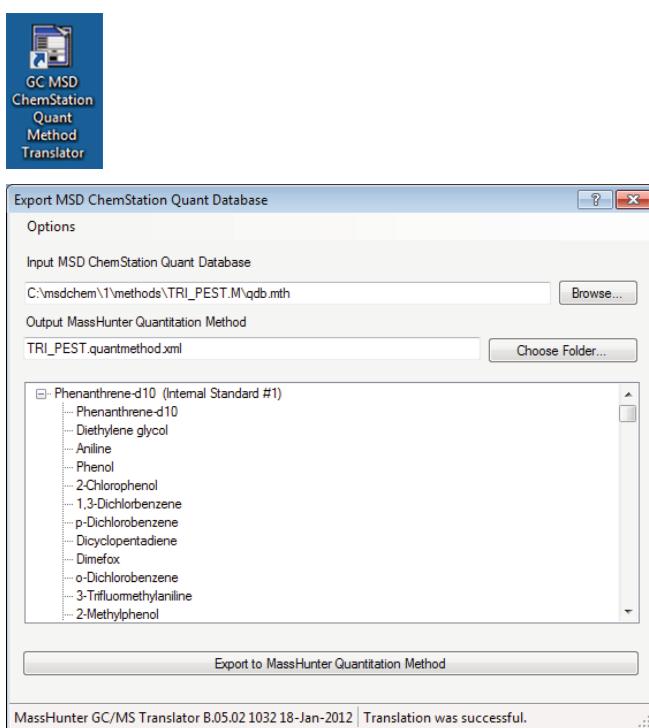


图 3. 将 ChemStation 定量方法转换成 MassHunter 格式

最新版的安捷伦保留时间锁定 (RTL) 农药和内分泌干扰物质谱库 (RTLPEST3.L) 包含了 927 种化合物的 EI 质谱图及其保留时间锁定数据。通过 MassHunter 定量方法编辑器的内置功能设置参考谱库功能，将该谱库转换为可用于 MassHunter 定量方法的格式。此功能将 MassHunter 定量方法校准表上目标分析物的名称和 CAS 号与质谱库中相同的条目进行对比。从 .L 谱库中匹配到的条目被转换成文件扩展名为 .reflibrary.xml 的 MassHunter 参考谱库。图 4 为创建参考数据库时的截图。

当数据文件、定量方法和质谱参考谱图库创建完毕后，下一步即设置 MassHunter 定量方法中用于目标物解卷积的关键参数。表 1 为分析葡萄提取物的参数设置。

谱图提取覆盖参数引导 MassHunter 定量分析软件使用解卷积成分谱图与参考质谱库进行匹配。最小谱库检索匹配度 (LMS) 限制器 (outlier) 定义了可接受的最小值，满分为 100 分，由解卷积成分谱图与参考质谱库中相应的谱图进行对比得到。低于此 LMS 的组分将不会出现在最终的 TD 总结报告中。“谱库搜索纯度权重” (Library Search Pure Weight Factor) 默认设置为 0.7，这是 TD 应用最合适的设定值。

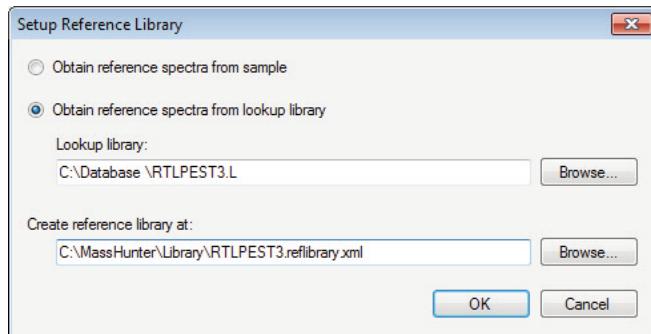


图 4. 创建 MassHunter 参考质谱库

表 1 用于目标物解卷积的 MassHunter 定量方法主要参数

MassHunter 定量方法参数	设置
MassHunter 定量分析软件版本	B.06.00
EIC 左/右提取窗口	0.25/0.25 min
非参考窗口	0.33 min
积分器	Agile
平滑设置	否
谱图提取覆盖	解卷积扫描
最低谱库检索匹配度	45
最低纯度	50%
谱库检索纯度权重	0.7

通过目标物解卷积进行 MassHunter 定量数据审阅

图 5 为全扫描模式下采集的葡萄提取物的总离子流图 (TIC) 示例。

MassHunter 定量分析软件的两个主要数据处理程序分别为批处理数据概览 (Batch at a Glance, BAG) 和化合物概览 (Compounds at a Glance, CAG)。两种程序均可从一个可全方位定制的用户界面提供强大的数据审阅能力。BAG 可以对指定批次数据中的所有已处理的数据文件进行概览，用户可以逐个查看样品或者化合物的结果，且这些结果都带动态链接。BAG 和 CAG 中也能使用数

据限值器，这可以提醒操作者当有不满足要求的结果，即低于给定值时以蓝色表示，高于给定值时以红色表示。在 BAG 和 CAG 中应用限值器可以加速数据审阅的过程，因为操作者无需再花费时间审阅那些样品中未能明确鉴定的单个分析物的结果。当 TD 成为 MassHunter 定量方法的一部分后，批处理表格中将会多出额外的两列数据，即谱库检索匹配率和纯度。

MassHunter 定量分析软件中典型的 BAG 窗口截图如图 6 所示。

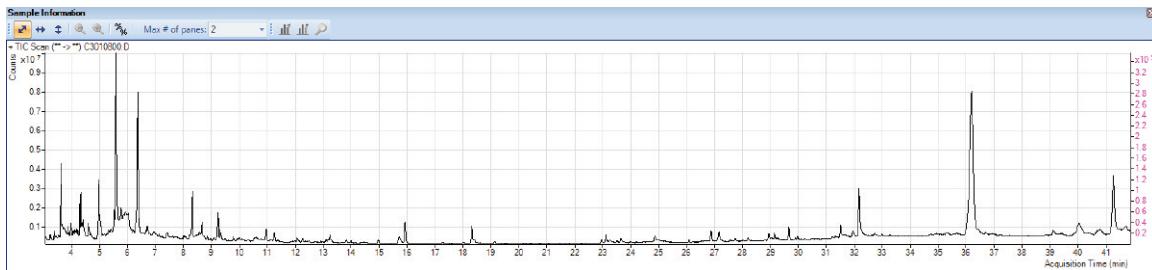


图 5. 葡萄提取物 TIC

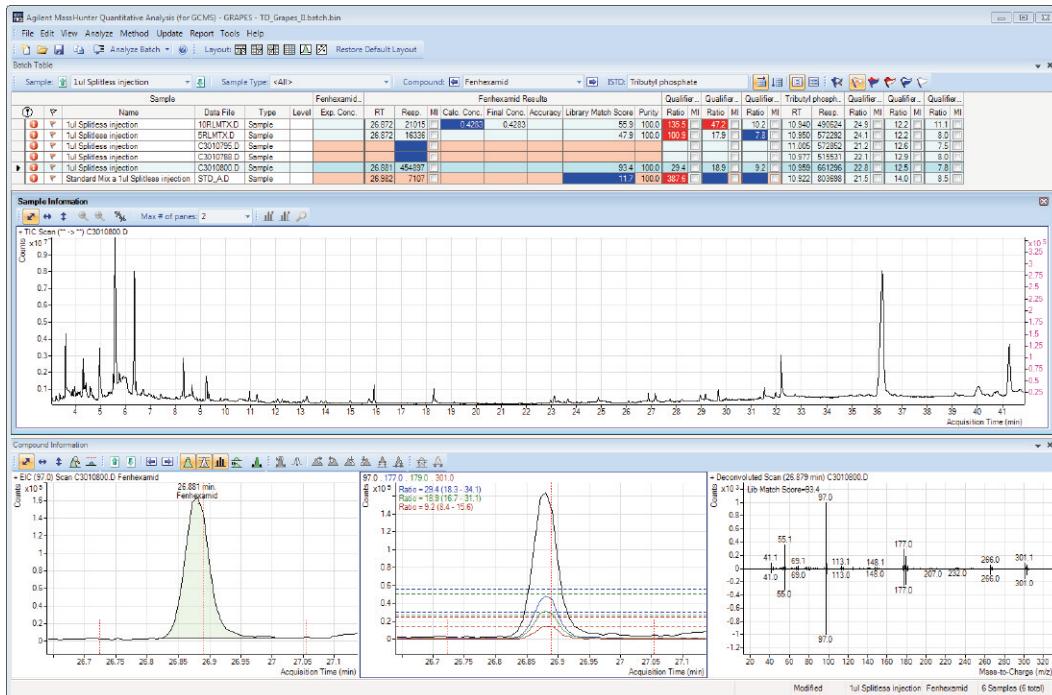


图 6. MassHunter 定量分析软件批处理列表概览

BAG 中化合物信息 (Compound Information) 面板截图如图 7 所示。图中显示的 3 个窗口非常重要，因为它们详尽显示了单个目标化合物是如何被鉴定/定量的。图 7 中左侧图表为定量离子的积分情况以及已识别峰的保留时间与校准表中预期的保留时间以及预期的识别窗口的关系 — 这些均以红色虚线垂直标记。中间图表

为定量和定性提取离子的叠加谱图，包括可接受的离子丰度比的范围，图中以彩色水平虚线标记。右侧图表为解卷积组分质谱图 (上)，其下是来自质谱参考谱库的谱图。此图表还在左上角显示了谱库检索匹配度 (LMS)。

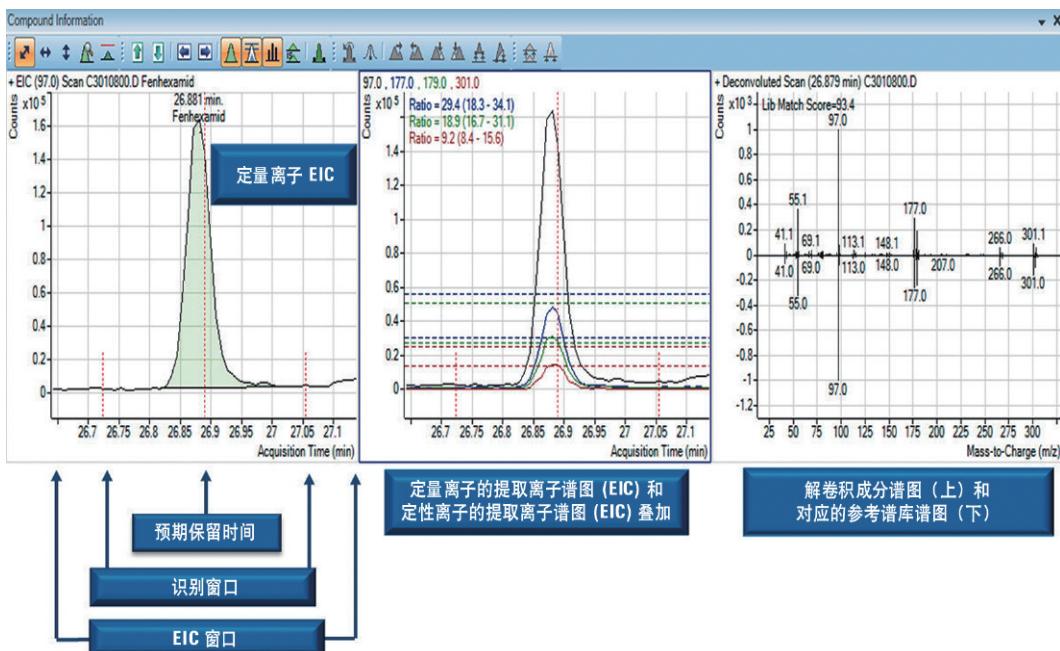


图 7. BAG 化合物信息 (Compound Information) 窗口，包含目标物解卷积结果

MassHunter 定量分析软件中的 CAG 组件是另一款强大的交互式数据审阅工具，它可以完全自定义，以满足不同操作者的喜好。CAG 可以以列或行的形式显示指定批次中的任意数据文件，还可以显示任意目标分析物的离子流图。在 CAG 数据审阅中应用限定器会将未通过一个或多个限定器测试的目标分析物高亮显示出来。使用 TD 进行数据处理通常会应用的 MassHunter 限定条件见图 8 所示。

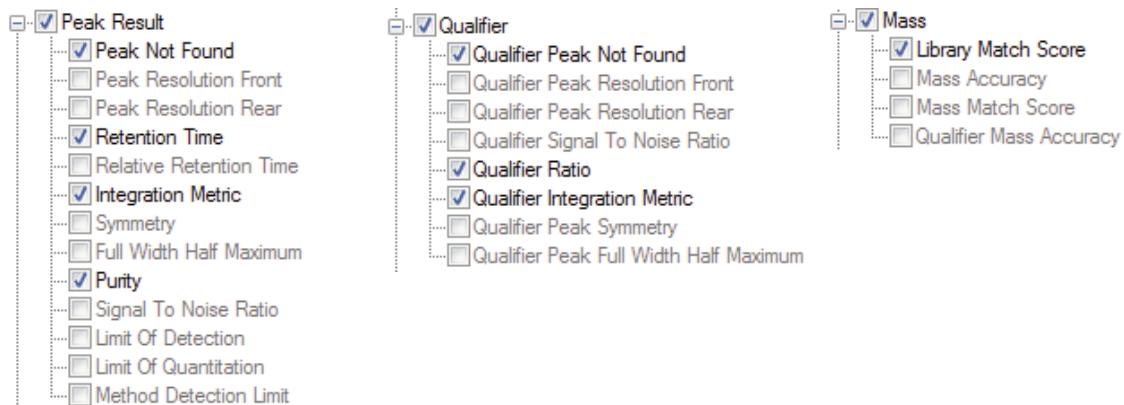


图 8. 应用于 CAG 的 MassHunter 限定器

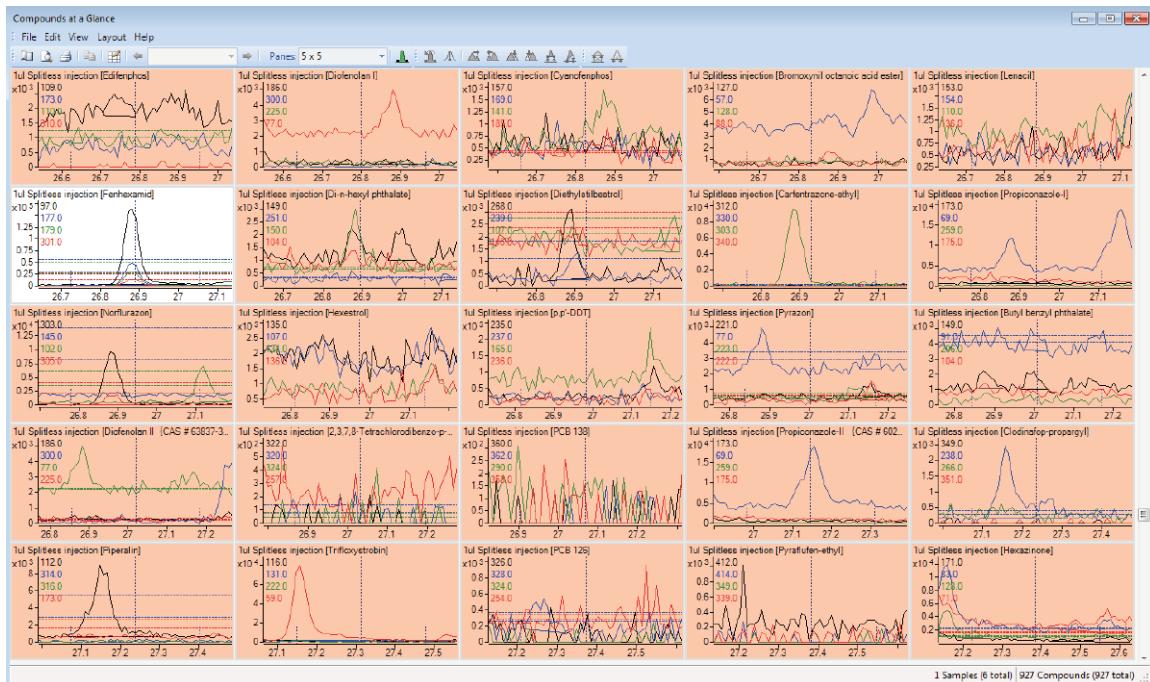


图 9. 化合物概览。未通过 1 个或多个限定器测试的目标物以红色阴影表示

图 9 中 CAG 的截图显示了葡萄提取物样品中 927 个目标分析物中的 25 个化合物结果。未通过一个或多个限定条件测试的目标分析物以红色阴影表示。在 CAG 视图中，通过在任一面板上双击鼠标左键同样可以对单个目标离子的谱图进行手动积分。CAG 上进行的手动积分操作可以链接到 BAG 的显示结果上。

在 MassHunter 定量分析软件中报告目标物解卷积结果

MassHunter 定量分析软件 B.06.00 版本提供了可定制的 .pdf 报告模板，可以生成目标物解卷积 (Target Deconvolution) 总结报告。.pdf 报告模板可在 \MassHunter\Report Templates\Quant\PDF-Reporting 文件夹中找到，文件名为 TargetedDeconvolution.report.xml。将报告模板应用到使用 TD 进行批处理的文件会生成

总结报告 — 生成每个 TD 报告通常仅需几秒钟。TD 总结报告示例如图 10 所示。报告中列出了谱库检索匹配度和纯度值高于 MassHunter 定量方法中限定条件设置中最小值的目标分析物。当另一个与目标定量离子具有相同质荷比的解卷积组分对目标组分形成干扰时，纯度值可以校正最终的定量结果。也就是说，纯度值为 100 说明未检测到任何干扰。

Targeted Deconvolution Report						
R.T.	Cas #	Compound Name	Amount/Conc	LMS	R.T. Diff(sec)	Purity
3.5532	108-95-2	Phenol	0.7064	79	0.3	100.0
4.3425	95-48-7	2-Methylphenol	0.0449	60	5.8	100.0
4.3792	106-44-5	4-Methylphenol	0.2901	73	-2.2	90.4
4.3792	108-39-4	m-Cresol	0.2939	70	-2.6	91.6
6.3705	003228-03-3	Promecarb artifact [5-isopropyl-3-methylphenol]	2.1476	53	1.6	100.0
7.6094	30560-19-1	Acephate	1.9987	48	-4.8	100.0
7.8756	131-11-3	Dimethylphthalate	0.0915	53	-1.8	100.0
7.9582	85-41-6	Phthalimide	0.0609	66	-1.3	100.0
8.5730	33704-61-9	Cashmeran	0.8917	63	-2.8	96.1
8.7565	90-43-7	o-Phenylphenol	0.1026	62	-1.5	100.0
9.9587	84-66-2	Diethyl phthalate	0.4671	88	0.0	100.0
13.4184	115-96-8	Tris(2-chloroethyl) phosphate	0.0524	54	0.2	100.0
13.7947	85-01-8	Phenanthrene	0.0914	58	-1.6	100.0
14.1709	53112-28-0	Pyrimethanil	0.0960	50	2.6	100.0
15.9329	84-69-5	Diisobutyl phthalate	27.8507	96	2.3	98.8
17.4195	111246-15-2	Fipronil, Desulfinyl-	0.1065	60	1.8	100.0
18.4107	84-74-2	Di-n-butylphthalate	3.3477	94	-0.3	100.0
21.8153	120068-37-3	Fipronil	0.1320	67	0.3	100.0
24.7978	120068-36-2	Fipronil-sulfone	0.0298	46	2.7	100.0
26.5322	58810-48-3	Ofurace	0.1045	56	-2.0	100.0
26.8809	126833-17-8	Fenhexamid	6.8789	93	-0.5	100.0
29.6615	117-81-7	Bis(2-ethylhexyl)phthalate	6.8620	95	0.8	100.0
31.6805	117-84-0	Di-n-octyl phthalate	0.1157	48	0.4	100.0
36.6911	131860-33-8	Azoxystrobin	1.6227	82	3.7	100.0

图 10. 葡萄提取物目标物解卷积 .pdf 格式报告示例

结果与讨论

台式气相色谱/单四极杆质谱 (GC/MS) 仪器在过去的 25 年里一直作为一种常规的分析工具，用于目标分析物的鉴定和定量。

以保留时间和定性离子与定量离子的丰度比进行目标分析物鉴定对于干净的样品很有效。然而，食品或环境样品的提取物常常含有大量的共萃取组分，这些组分会和目标分析物的峰叠加或者与目标物共流出。在这种情况下，离子丰度比会造成很多假阳性或假阴性结果，只能依靠操作者耗费大量的时间进行细致的数据审查。

2013 年 3 月，与 MassHunter 定量分析软件 B.06.00 一同推出的目标物解卷积 (TD) 功能，为目标物定性提供了保留时间和离子丰度比以外的更高可信度。TD 被完全整合到 MassHunter 定量分析软件中，并通过在数据审阅过程中应用 MassHunter 限定器，在强大的数据审查程序 BAG 和 CAG 中发挥巨大的优势。

MassHunter B.06.00 中包含了一个预先设计好的 .pdf 格式的报告模板，可以简化单个样品、选定的样品或者一整批次样品 TD 报告的生成。

TD 和 MassHunter 定量分析软件的无缝集成成为目标分析物鉴定提供了更可靠的结果，并且无需将数据/信息输出到第三方软件。这确保了 TD 可以很容易地设置、定制和使用，为气质联用系统对目标分析物定量分析效率的提升做出了巨大的贡献。

参考文献

1. P.L. Wylie, M.J. Szelewski, C.K. Meng, C.P. Sandy, “采用 GC/MSD DRS 对残留农药进行全面筛查”，安捷伦科技出版物，出版号：5989-1157CHCN, www.agilent.com/chem/cn
2. C.P. Sandy “A Blind Study of Pesticide Residues in Spiked and Un-spiked Fruit Extracts Using Deconvolution Reporting Software”（采用 DRS 对加标和未加标水果提取物中的农药残留进行盲性实验），安捷伦科技出版物，出版号：5989-1157EN, www.agilent.com/chem/cn
3. P.L. Wylie, “使用具有解卷积报告软件和新农药数据库的 GC/MS 筛选 926 种农药和内分泌干扰物”，安捷伦应用报告，出版号：5989-5076CHCN, www.agilent.com/chem/cn

更多信息

此数据仅代表实验的一般性结果。有关我们的产品和服务的详细信息，请访问我们的网站：www.agilent.com/chem/cn。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司, 2013
中国印刷
2013 年 10 月 9 日
5991-3329CHCN



Agilent Technologies