

# 用DRS对加标和未加标水果提取物中农药残留的盲样测试

## 应用报告

食品

### 作者

Christopher P. Sandy  
Agilent Technologies, Inc.  
Block A, CSC Eskdale Road  
Winnersh Triangle Estate  
Wokingham, Berk RG41 5DZ  
United Kingdom

### 摘要

安捷伦公司的质量选择检测器(MSD)和DRS，为MSD化学工作站软件增加了有力的数据处理功能。处理全扫描气相色谱/质谱数据对农药残留物进行确证，这是一项繁琐、费时的的工作，需要有经验的分析人员具备极高的技术、倾注巨大的精力。DRS可以在1分钟左右处理一张复杂的食品提取物离子色谱图，而有经验的分析人员要得到同样质量的结果可能需要30多分钟。这篇报告中的大量数据说明，分析人员可以用DRS迅速得到高度可信的结果。

### 前言

对农药残留的质谱分析一般需要找到目标离子，并

核对辅助定量离子的比例。有时要从高度复杂的基质背景中确证目标化合物是非常困难的，因为基质影响了目标化合物的离子比例，或者增加的离子使图谱变得更复杂了。要使结果更明确，经常需要扣除背景和进行手工积分。所以，从复杂基质中确证目标化合物是一个费时的过程。有经验的分析人员一般要花15到30分钟去处理/确证一个数据文件。

有两项强大的气相色谱/质谱(GC/MS)技术——保留时间锁定(RTL)和Deconvolution，二者结合构成了一种定量、监测工具，能够在1-2分钟内从一次分析中鉴定出567种农药和内分泌干扰物。安捷伦科技公司的GC/MSD-DRS为MSD化学工作站提供了辅助功能。

### 实验

#### DRS概述

在应用报告5989-1157EN[1]中有关于DRS的详细介绍，可以从[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)中下载。DRS的工作原理见图1。



Agilent Technologies

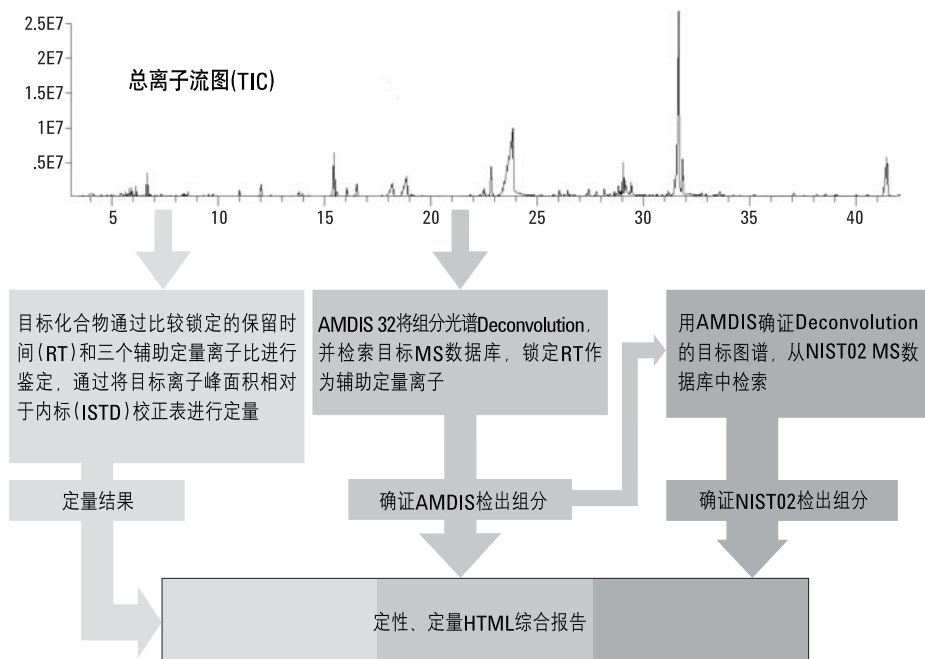


图1. GC/MS DRS示意图

MSD化学工作站的定量功能，与来自NIST的行业标准AMDIS程序的Deconvolution功能相结合。在分析农药样品时，ADMIS可以将目标图谱从脏的基质图谱中分离出来。把Deconvolution图谱输入NIST01 145000个化合物谱库中进行检索，使可信度又提高了一级。大约1分钟就可以产生一份全面报告。

## 样品

六份溶解在90/10异辛烷/甲苯中的水果提取物样品，进行GC/MS分析。样品由斯堪的纳维亚一个可靠的食物农药实验室制备。三份样品加入了一些不同浓度的农药。虽然已经知道每份样品中所加农药的浓度范围，但是既没有提供每份控制样品中**农药的真正数量**，也没有提供这些**农药的名称**。样品的详细情况列于表1。另外三份样品是“真正”未加标的提取物。

表1. 盲样测试实验中的样品情况

| 样品号 | 提取基质 | 农药数量  | 浓度范围<br>(mg/Kg) | 注释      |
|-----|------|-------|-----------------|---------|
| 1   | 柑橘   | 20-40 | 0.02-0.20       | 控制样品—加标 |
| 2   | 莴苣   | 20-40 | 0.02-0.20       | 控制样品—加标 |
| 3   | 苹果   | 20-40 | 0.01-0.20       | 控制样品—加标 |
| 4   | 葡萄   | 2-4   | 0.1-1.0         | 实际样品    |
| 5   | 柑橘   | 2-4   | 0.2-5.0         | 实际样品    |
| 6   | 苹果   | 2-4   | 0.05-2.0        | 实际样品    |

## 仪器

用表2中给出的分析条件对样品进行全扫描GC/MS分析。用DRS提供的默认设定参数进行数据处理和报告。

**表2. 水果提取物样品RTL GC/MS分析条件**

|                                         |                                                    |
|-----------------------------------------|----------------------------------------------------|
| 气相色谱                                    | <b>Agilent 6890N</b>                               |
| 色谱柱                                     | 30 m x 0.25 mm id x 0.25 µm HP-5MS(p/n 19091S-433) |
| 载气                                      | 氦气                                                 |
| 流量                                      | 1.9 mL/min at 70 °C                                |
| 柱头压力                                    | 18psi 恒压模式<br>方法RTL锁定甲基毒死蜱为16.593分钟                |
| 进样器类型                                   | PTV无隔垫头                                            |
| 进样器温度(°C),<br>持续时间(分钟)和升温速率(°C/min)     | 90 °C (0.3 min) - 1720 °C/min - 250 °C             |
| 放空时间                                    | 0.2 min                                            |
| 放空流量                                    | 30 mL/min                                          |
| 放空压力                                    | 0 psig                                             |
| 吹扫流量                                    | 60 mL/min                                          |
| 吹扫时间                                    | 1.0 min                                            |
| 注射器体积                                   | 50 µL                                              |
| 进样量                                     | 15 µL                                              |
| 衬管                                      | 空的多阻板                                              |
| 炉升温程序: 温度(°C),<br>持续时间(分钟)和升温速率(°C/min) | 70(2)-25-150(0)-3-200(0)-8-280(10)                 |
| <b>MSD</b>                              | <b>Agilent 5973 inert</b>                          |
| MS接口                                    | 280 °C                                             |
| MS离子源                                   | 230 °C                                             |
| MS四极杆                                   | 150 °C                                             |
| 检测模式                                    | EI扫描40-550 amu                                     |
| EM电压                                    | ATUNE值                                             |

## 结果

三份加标提取物的分析结果见表3, 注意, 在结果提供给用户之前, 并不知道加入农药的详细情况。表中由DRS确证的农药用浅色背景颜色, 安捷伦RTL农药数据库中不有的成分用深色背景颜色。余下的无背景颜色的成分是没有确证的。

表3. 三种加标水果提取物样品的MSD-DRS结果

| 样品1:<br>控制-柑橘, 加标 |              | 样品2:<br>控制-莴苣, 加标 |              | 样品3:<br>控制-苹果, 加标  |              |
|-------------------|--------------|-------------------|--------------|--------------------|--------------|
| 农药                | 加入量<br>mg/kg | 农药                | 加入量<br>mg/kg | 农药                 | 加入量<br>mg/kg |
| 1 甲胺磷*            | 0.10         | 二苯胺               | 0.10         | 速灭磷                | 0.05         |
| 2 敌敌畏*            | 0.10         | HCB               | 0.02         | 敌百虫                | 0.05         |
| 3 乙酰甲胺磷*          | 0.10         | 林丹                | 0.04         | 庚虫磷                | 0.02         |
| 4 氧(化)乐果          | 0.10         | 二嗪农               | 0.04         | 四氯硝基苯              | 0.01         |
| 5 毒草胺             | 0.20         | Chlortalonil      | 0.04         | 六六六- $\alpha$      | 0.01         |
| 6 氯苯胺灵            | 0.10         | 乙烯菌核利             | 0.04         | 六六六- $\beta$       | 0.02         |
| 7 久效磷             | 0.10         | 西维因               | 0.20         | 氯双脲                | 0.05         |
| 8 乐果              | 0.04         | 甲霜灵               | 0.10         | 噻霉胺                | 0.02         |
| 9 五氯硝基苯           | 0.02         | 甲基密啶磷             | 0.10         | 乙噻硫磷               | 0.02         |
| 10 硝苯硫磷甲酯         | 0.10         | 马拉松               | 0.10         | 苯虫威                | 0.10         |
| 11 抑菌灵            | 0.10         | 毒死蜱               | 0.10         | 噻草酮                | 0.05         |
| 12 丁苯吗啉           | 0.10         | 赛普洛               | 0.04         | 甲基立枯磷              | 0.01         |
| 13 三唑酮            | 0.04         | 戊菌唑               | 0.04         | 利谷隆                | 0.05         |
| 14 涕必灵            | 0.10         | 克菌丹               | 0.10         | 爱耳德林               | 0.02         |
| 15 甲苯氟磺胺          | 0.04         | 福尔培**             | 0.10         | 毒壤磷                | 0.02         |
| 16 灭蚜磷            | 0.10         | 腐霉利               | 0.04         | 三唑醇                | 0.02         |
| 17 久效磷            | 0.10         | 硫丹-a              | 0.04         | 二硫松亚砷              | 0.05         |
| 18 蚜灭多            | 0.10         | pp-滴滴伊            | 0.04         | 二硫松砷               | 0.20         |
| 19 抑霉唑            | 0.10         | 白特粉               | 0.04         | 氟啶胺                | 0.02         |
| 20 腈菌唑            | 0.10         | 硫丹-b              | 0.04         | Chlorbenzilate     | 0.05         |
| 21 苯氧菌酯           | 0.10         | 苯草醚               | 0.04         | 恶霜灵                | 0.05         |
| 22 戊唑醇            | 0.10         | 乙硫磷               | 0.04         | 苯霜灵                | 0.05         |
| 23 亚胺硫磷           | 0.10         | 三唑磷               | 0.04         | 三氯杀螨醇              | 0.05         |
| 24 甲氧菊酯           | 0.04         | 硫酸硫丹              | 0.04         | 啶螨醚                | 0.05         |
| 25 四氯杀螨砷          | 0.04         | 异菌脲               | 0.04         | 定菌磷                | 0.02         |
| 26 谷速松            | 0.10         | 溴螨酯               | 0.10         | 氟丙菊酯               | 0.05         |
| 27 啉菌灵            | 0.10         | 甲氧滴滴涕             | 0.10         | 联苯三唑醇              | 0.02         |
| 28 乙基谷硫磷          | 0.10         | 伏杀硫磷              | 0.10         | 高效氟氯菊酯             | 0.05         |
| 29 咪鲜安            | 0.10         | 氯氟菊酯              | 0.04         | 顺式氯氟菊酯             | 0.05         |
| 30 氟氰戊菊酯          | 0.10         | 二氯苯醚菊酯            | 0.10         | Alpha cypermethrin | 0.05         |
| 31 顺式氟戊菊酯(来福灵)    | 0.04         | 氯菊酯               | 0.10         |                    |              |
| 32 噻菌酯            | 0.04         | 氰戊菊酯              | 0.04         |                    |              |
| 33                |              | 溴氰菊酯              | 0.10         |                    |              |

\* 见讨论1

\*\* 见讨论2

三份“实际”提取物的结果见表4。用DRS确证的农药用浅色背景表示。深色背景的分析物是安捷伦RTL农药数据库中不存在的。余下的没有背景颜色的成分是没有确证的。分析物的浓度由用户用NPD/ECD确证。未标浓度的浅色背景分析物用DRS检测和确证，但用户没有定量。

**表4. 三份“实际”水果提取物样品的MSD-DRS结果**

|                |             |
|----------------|-------------|
| <b>样品4: 葡萄</b> |             |
| 0.68 mg/Kg     | 克菌丹         |
| 0.21 mg/Kg     | 赛普洛         |
| 0.27 mg/Kg     | 咯菌腈         |
|                | N-苯基苯胺      |
| <b>样品5: 柑橘</b> |             |
| 2.5 mg/Kg      | 抑霉唑         |
| 0.25 mg/Kg     | Medidathion |
| 3.0 mg/Kg      | 噻菌灵         |
| <b>样品6: 苹果</b> |             |
| 0.86 mg/Kg     | N-苯基苯胺      |
| 0.05 mg/Kg     | 毒死蜱         |
| 0.79 mg/Kg     | 噻菌灵         |
|                | 乐果          |
|                | 甲基对硫磷       |
|                | 乙氧基奎宁       |
|                | 硫酸硫丹        |
|                | 炔螨特         |

## 讨论

### 1. 控制 – 柑橘加标提取物

这份控制样品加入了32种农药，浓度在0.02到0.1mg/kg。用DRS软件检测并确证了26种农药，另两种由于安捷伦农药数据库中不存在，所以没有报告，有四种没有检测到。标样是直接加入到原始基质中，而不是提取物中的。极性农药(甲胺磷和乙酰甲胺磷)的提取回收率在20%-30%，由NPD/ECD确证。这就是用DRS未检测到的原因。

### 2. 控制-莴苣加标提取物

这份控制样品中加入了33种农药，浓度在0.02到0.20mg/kg。用DRS软件检测并确证了29种农药，另外三种由于安捷伦农药数据库中不存在，所以没有报告，有一种没有检测到。如果将AMDIS Deconvolution程序灵敏度设得更高，没有检测到的那一种分析物(福尔培，在表3中标了2个星)将被检测和确证。

### 3. 控制 – 苹果加标提取物

这份控制样品中加入了30种农药，浓度在0.01到0.20mg/kg。用DRS软件检测并确证了22种农药，另外六种由于安捷伦农药数据库中不存在，所以没有报告，有两种没有检测到。

总之，三份控制样品中加入的95种分析物，有93%是安捷伦RTL农药数据库中有的，能够通过Deconvolution质谱图的全扫描库检索检测和确证。

### 4. “实际”葡萄提取物

用户在葡萄提取物样品中检测并确证了三种农药残留物——赛普洛、咯菌腈和N-苯基苯胺。在这三种分析物中，赛普洛是通过DRS确证的，而咯菌腈和N-苯基苯胺在安捷伦RTL农药数据库中不存在。但DRS还确证有另一种其它的农药残留- N-苯基苯胺，这是用户没有报告的。

### 5. “实际”的柑橘提取物

用户在柑橘提取物样品中检测并确证了三种农药残留物——抑霉唑、medidathion和噻菌灵。这三种农药都是用DRS软件确证的，没有确证出其它分析物。

## 6. “实际”的苹果提取物

用户在苹果提取物样品中检测并确证了三种农药残留物——N-苯基苯胺、毒死蜱、噻菌灵。所有这三种农药都是用DRS软件确证的。另外，用DRS还确证有另外五种农药——乐果、乙氧基奎宁、甲基对硫磷、硫酸硫丹、炔螨特。这些农药是用户没有报告的。

## 结论

安捷伦科技公司MSD-DRS为MSD化学工作站软件增加了强大的数据处理功能。处理全扫描气相色谱/质谱数据对农药残留物进行确证，这是一项繁琐、费时的工作，需要有经验的分析人员具备极高的技术、倾注巨大的精力。

DRS可以在一分钟内对复杂的食品提取物TIC进行处理，而有经验的分析人员要得到同样质量的结果则需要30多分钟。实验证明DRS软件能在最短的时间内提供具有最少假阳性和假阴性结果的报告。

虽然在扫描方式方面，检测限不如选择离子监测(SIM)模式低，但DRS不需要事先了解任何目标分析物方面的信息(保留时间或特征离子等)。

这份报告中显示的大量数据是在完全为盲样的情况下获得的，表明分析人员可以用DRS在几分钟内得到高度可信的结果。

## 参考文献

1. Philip L. Wylie, Michael J. Szelewski, Chin-Kai Meng, and Christopher P. Sandy, “Comprehensive Pesticide Screening by GC/MSD Using Deconvolution Reporting Software”, Agilent Technologies, publication 5989-1157EN, www.agilent.com/chem

## 如需详细信息

如需要进一步了解我们产品和服务的更多信息，请访问我们的网站www.agilent.com/chem。

安捷伦对本资料中出现的错误，以及由于提供或使用本资料所造成的有关损失不承担责任。

本资料中所涉及的信息、说明和性能指标，如有更改，恕不另行通告。

© 安捷伦科技公司，2004年

中国印刷  
2004年10月5日  
5989-1654CHCN

