

使用安捷伦 Bond Elut QuEChERS 欧洲标准 EN 试剂盒对苹果中的农药残留进行 LC/MS/MS 分析

应用简报

食品安全

作者

Limian Zhao, David Schultz, and
Joan Stevens
安捷伦科技有限公司
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19809
USA

摘要

本应用指南介绍了使用欧盟标准使用一种简单、快捷、廉价、有效、耐用、安全的 (QuEChERS) 样品制备方法及其应用情况, 该方法可用于苹果中 16 种农药残留物的萃取和净化。该方法包括在水/乙腈缓冲体系中的初次萃取、加盐后的萃取/分离步骤和利用分散固相萃取 (分散 SPE) 的净化步骤, 并对样品萃取后两种不同的分散固相萃取方法 (1 mL 和 6 mL) 进行了评估。通过液相色谱和电喷雾电离串联质谱仪联用 (LC-ESI-MS/MS), 在正离子多反应监测模式下测定了苹果萃取物中的目标农药。对该方法的回收率和重现性得到了验证。本应用方法的苹果中农药的定量限 (LOQ) 为 5 ng/g, 大大低于法规的最大容许残留限量 (MRL)。回收试验的加标水平分别为 10、50、200 ng/g, 除了吡蚜酮外, 其它农药的回收率均在 73 和 111% 之间 (平均 87%), 并且相对标准偏差均小于 20% (平均 5.8%)。



Agilent Technologies

引言

水果、蔬菜以及其它食品中农药的多残留物分析是世界各地许多法规机构实验室、行业实验室以及合同实验室的主要职能。由于农药的多样性和食品基质的复杂性，在样品注入检测系统之前，必须首先利用样品制备技术对样品进行净化处理。毫无疑问，最有效的进行农药分析的办法就是应用多类别和多残留分析方法。一旦满足了准确度、精度、灵敏度、选择性和动态范围等分析质量的主要要求，以适应特定的分析需要，就必须对其它考虑因素进行评价。这些额外因素包括样品处理量、耐用性、易用性、材料和劳动力成本、有毒溶剂的使用以及废弃物的产生等。

QuEChERS 方法是由美国农业部 (USDA) 科学家于 2003 年首先推出。该方法已针对某些农药分析中由于使用缓冲萃取系统时存在的问题进行了适当的调整。在欧洲也有一个修改的方法，prEn 方法 15662: 2007。简单来讲，这个方法使用乙腈萃取，然后使用无水硫酸镁 ($MgSO_4$) 从样品中盐析出水分，用 NaCl 和缓冲柠檬酸盐使液-液分层。对于净化步骤，采用分散固相萃取步骤进行进一步净化，结合使用伯氨仲氨 (PSA) 以从其它组分中除去脂肪酸，并用无水硫酸镁减少萃取物中的残留水量。经混合、离心后，取上层液用来进行分析。

EN 的方法和 AOAC 方法在原理上很相似，但是有几处不同。首先，EN 的方法中提取步骤所用的缓冲系统使用氯化钠、柠檬酸钠和水合柠檬酸二钠，AOAC 方法在提取步骤中使用的是醋酸钠。第二，在分散 SPE 步骤中，EN 的方法每毫升提取物使用 25 mg PSA，而 AOAC 方法每毫升提取物使用 50 mg PSA。

在本研究中，使用 16 种农药来证明用于分析普通水果和蔬菜的安捷伦 Bond Elut QuEChERS EN 缓冲提取试剂盒(部件号 5982-5650)和 EN 分散固相萃取试剂盒(部件号 5982-5021 和 5982-5056)的性能，适合常见水果和蔬菜的应用。选取了苹果作为评估基质。大部分农药都在原来的“代表性农药”列表上。根据已有

经验，适合这些农药的分析方法同样适合用多类别、多残留方法常规检测的几乎所有其它农药。这 16 种农药来自于 9 种不同的农药类别，包括酸性、碱性、中性、碱敏性以及酸不稳定性农药。而且，选取的农药还适合于 LC/MS/MS 分析。随着农药类别和食品基质的不同，这些农药的最高残留限量 (MRLs) 也有变化，其设定值为 10ng/g 或更高。表 1 给出了苹果中各种农药的化学和法规限量信息。

实验部分

试剂和化学品

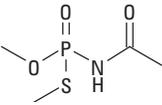
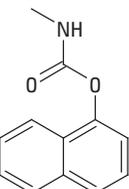
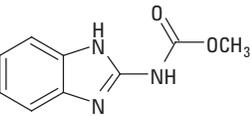
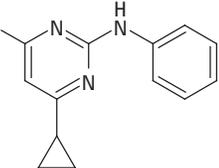
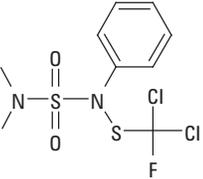
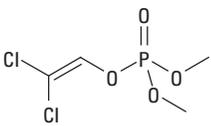
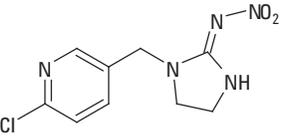
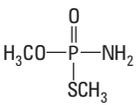
所有的试剂和溶剂都是 HPLC 级或分析级。乙腈 (ACN)，甲醇 (MeOH) 购自 Honeywell 公司 (Muskegon, MI, USA)。二甲亚砜 (DMSO) 购自 Sigma-Aldrich 公司 (St Louis, MO, USA)。乙酸铵 (NH_4OAc) 购自 Fisher Chemicals 公司 (Fair Lawn, NJ, USA)。甲酸 (FA) 购自 Fluka 公司 (Sleinheim, Germany)。农药标准品和内标 (三苯磷, TPP) 购自 Sigma-Aldrich 公司 (St Louis, MO, USA)，ChemService 公司 (West Chester, PA, USA)，Ultra Scientific 公司 (North Kingstown, RI, USA)，或者 AlfaAesar 公司 (Ward Hill, MA, USA)。

溶液和标准品

将 19.27 g NH_4OAc 粉末溶解于 250 mL Milli-Q 水中得到 1M NH_4OAc pH 5 的储备液。使用 HAc 将 pH 调节到 5，用 pH 计监测。在 4 °C 贮存。将 200 mL MeOH 和 800 mL Milli-Q 水混合，然后加入 5 mL 1M NH_4OAc pH 5 的储备液，制得含 5 mM NH_4OAc pH 5 的甲醇/H₂O 溶液 (20:80)。

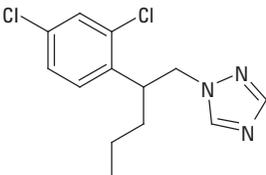
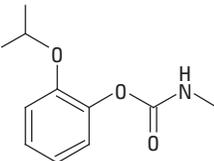
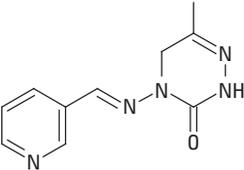
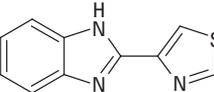
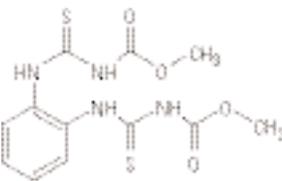
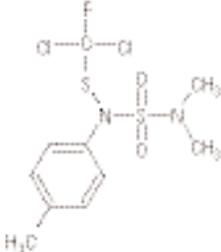
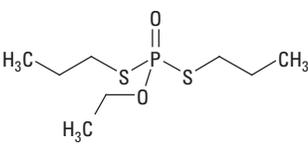
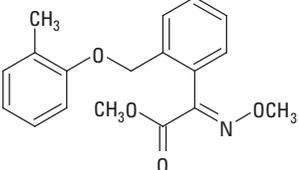
将 5 mL 1M NH_4OAc pH 5 的储备液加入到 1 L 乙腈中，混合均匀，超声 5 min，得到 5 mM NH_4OAc 的乙腈溶液。将 1 mL 的甲酸加入到 100 mL 的乙腈中得到含 1% 甲酸的乙腈溶液。

表 1. 农药的化学性质和法规限量信息 [5-7]

名称	类别	Log P	pKa	结构	苹果中最高残留限量 (ng/g)*
乙酰甲胺磷	有机磷酸酯	-0.89	8.35		20
胺甲萘	氨基甲酸酯类	2.36	10.4		50
多菌灵	苯并咪唑	1.48	4.2		100
啉菌环胺	苯氨基嘧啶	4	4.44		50
苯氟磺胺	磺酰胺	3.7	NA		5000
敌敌畏	有机磷	1.9	NA		10
吡虫啉	新烟碱类	0.57	NA		500
甲胺磷	有机磷	-0.79	NA		10

(转下页)

表 1. 农药的化学性质和法规限量信息 [5-7]

名称	类别	Log P	pKa	结构	苹果中最高残留限量 (ng/g)*
戊菌唑	三唑	3.72	1.51		50
残杀威	氨基甲酸酯类	0.14	NA		1000
吡蚜酮	吡啶	-0.19	4.06		20
涕必灵	苯并咪唑	2.39	4.73 12.00		50
甲基硫菌灵	苯并咪唑	1.45	7.28		100
对甲抑菌灵	磺酰胺	3.9	NA		3000
灭克磷	有机磷	2.99	NA		5
醚菌酯	嗜球果伞素	3.4	NA		50

* 表中的 MRL (最高残留限量) 数值是苹果或其他水果或蔬菜的最低限量。在不同的商品中, 这些数值可能会稍高一些。

标准溶液和内标(IS)储备液 (除了多菌灵浓度为 0.5 mg/mL 外, 其他均为 2.0 mg/mL) 分别配制于溶于甲醇, 乙腈 (含 0.1% FA) 或 DMSO 溶液。并贮存于-20 °C。三种加标 QC 溶液分别为 1, 5 和 20 µg/mL, 每日新配制。10 µg/mL 乙腈/水 (1:1, 含 0.1% 的甲酸) 标准添加溶液经适当稀释用于准备基体空白提取物的校准曲线。配制 10 µg/mL TPP 乙腈/水 (1:1, 含 0.1% 的甲酸) 内标添加标准溶液。标准品和内标物 (IS) 原液 (除多菌灵为 0.5 mg/mL 外, 其余均为 2.0 mg/mL) 分别由甲醇, 含 0.1% 甲酸溶液的乙腈或 DMSO 制得, 于 -20 °C 下低温储存。用 1:1 乙腈/水 (含 0.1% 甲酸) 溶液配制 1、5、20 µg/mL 的三种 QC 加标溶液, 现用现配。制备标准品的乙腈/水 (含 0.1% 甲酸) =1:1 的标准溶液, 浓度为 10 µg/mL, 并通过适当稀释标准溶液, 配制标准曲线溶液, 用于测定空白基质萃取物的校准曲线。以 1:1 乙腈/H₂O (1% 甲酸) 为溶剂, 制备 10 µg/mL 的 TPP 溶液作为内标物。

仪器设备与材料

- 配置二极管阵列检测器的 Agilent 1200 系列高效液相色谱 (美国, 加州, 圣克拉拉, 安捷伦科技有限公司)
- 带电喷雾电离的 Agilent 6410 三重串联四极杆液相色谱/质谱系统 (美国, 加州, 圣克拉拉, 安捷伦科技有限公司)
- 安捷伦 Bond Elut QuEChERS 萃取试剂盒, 部件号 5982-5650, 和分散固相萃取管, 部件号 5982-5021 和 5982-5056 (安捷伦科技美国特拉华州威明顿)
- CentraCL3R 离心机 (美国马萨诸塞州 Thermo IEC)
- 瓶口移液器 (美国新泽西州, So Painfield, VWR)
- Eppendorf 微型离心机 (美国纽约, Westbury, Brinkmann 仪器公司)
- 粉碎机 (圣约瑟夫, 密歇根州, 美国)

仪器条件

HPLC 条件

色谱柱:	安捷伦 ZORBAX 溶剂节省 Plus Eclipse Plus Phenyl-Hexyl, 3.0 x 150 mm, 3.5 µm (部件号 959963-312)		
流速:	0.3 mL/min		
柱温:	30 °C		
进样量:	10 µL		
流动相:	A: 5 mM pH 5.0 的醋酸铵甲醇/水 (20:80) 溶液 B: 5 mM pH 5.0 的醋酸铵乙腈溶液		
洗针:	1:1:1:1 ACN/MeOH/IPA/H ₂ O (0.2% 甲酸)		
梯度:	时间	% B	流速 (mL/min)
	0	20	0.3
	0.5	20	0.3
	8.0	100	0.3
	10.0	100	0.3
	10.01	20	0.5
	12.0	100	0.5
	13.0	STOP	

后运行: 4 min
总的分析周期: 17 min

质谱条件:

正离子模式
气体温度: 350 °C
气体流速: 10 L/min
雾化器压力: 40 psi
毛细管电压: 4000 V

关于分析物的其他条件列于表 2。

表 2. 用于 16 种农药分析的仪器采集数据

分析物	MRM 通道 (m/z)	碰撞电压 (V)	CE (V)	RT (min)
乙酰甲胺磷	1) 184.0 > 94.9	60	3	2.55
	2) 184.0 > 111.0		15	
甲胺磷	1) 142.0 > 94.0	60	8	2.54
	2) 142.0 > 124.9		8	
吡蚜酮	1) 218.1 > 105.0	115	20	2.97
	2) 218.1 > 78.0		50	
多菌灵	1) 192.1 > 160.0	95	18	5.07
	2) 192.1 > 105.0		40	
敌敌畏	1) 221.0 > 109.0	110	13	6.57
	2) 221.0 > 95.0		40	
甲基硫菌灵	1) 343.1 > 151.0	105	17	7.08
	2) 343.1 > 117.9		65	
残杀威	1) 210.1 > 111.0	50	12	6.89
	2) 210.1 > 92.9		15	
甲萘威	1) 202.0 > 145.0	50	3	7.30
	2) 202.0 > 115.0		40	
啉菌环胺	1) 226.1 > 93.0	120	35	9.23
	2) 226.1 > 108.0		35	
苯氟磺胺	1) 333.0 > 123.0	85	28	9.40
	2) 333.0 > 223.9		5	
灭克磷	1) 243.1 > 130.9	80	15	8.50
	2) 243.1 > 172.9		15	
戊菌唑	1) 284.1 > 158.9	80	32	8.95
	2) 284.1 > 172.9		32	
甲苯氟磺胺	1) 347.0 > 136.9	60	25	9.73
	2) 347.0 > 238.0		3	
噻菌灵	1) 202.1 > 175.0	110	27	5.65
	2) 202.1 > 131.0		38	
吡虫啉	1) 256.1 > 209.1	60	12	5.53
	2) 256.1 > 175.0		18	
TPP	1) 327.1 > 77.0	70	45	9.49
	2) 327.1 > 151.9		45	
醚菌酯	1) 314.0 > 222.1	70	10	9.44
	2) 314.0 > 235.0		10	

1) 定量离子 transition 通道

2) 确认离子 transition 通道

样品制备

样品粉碎

为了获得最可靠的统计结果，花费必要的努力和时间进行适当的采样和均质化过程非常重要。我们从当地杂货店购买了有机肥种植的未施加农药的苹果，并将大约 3 磅的苹果切碎成豆子大小的方块，留皮去核。然后，将切碎的苹果块放进一个干净的塑料袋，于 -20 °C 下冷冻过夜，并偶尔轻轻揉捏塑料袋，以确保苹果方

块松散冷冻，避免结块。第二天，取出一部分冷冻的苹果块，并彻底混合。混合样品时，要注意进行一些预防措施。首先，切碎的苹果块应置于冰箱中冷冻直至混合点。只取出部分需要进行均质化处理的苹果块，剩下的则置于冰箱中以备下一次粉碎。粉碎时加入干冰以保持低温。第二，混合器的容器需保持干燥以防结块。在混合的过程中，对容器进行冲洗和干燥。第三，样品应被充分粉碎以获得最佳的样品均匀性，在最终的样品中不能见到苹果碎块。

萃取和分离

10 g (± 0.05 g)事先匀质好的样品放入一个 50 mL 的离心管。用 100 μ L 适量的 QC 加标溶液来加标 QC 样品。除了对照空白样品以外的所有样品中加入 100 μ L 的内标加标溶液 (TPP 浓度为 10 μ g/mL)，得到含内标 100 ng/g 的样品。盖好离心管，涡旋 1 min。使用移液器在每个离心管加入 10 毫升乙腈。然后盖好离心管，用手振摇 1 min。在每个管中直接加入安捷伦 Bond Elut QuEChERS EN 萃取盐包 (部件号 5982-5650)，萃取盐包包含 4g 无水 $MgSO_4$ 、1g NaCl、1g 柠檬酸钠和 0.5g 水合柠檬酸二钠。不要将粉末落在管的螺纹或边缘处。将离心管密封紧密，并用手用力振摇 1 分钟，以确保溶剂与整个样品相互作用完全，且结晶块被完全打破。使用 pH 试纸来测量样品的 pH 值。加入 5N 的 NaOH 调节 pH 到 5-5.5。用离心机将装有样品的离心管在 4000 转/分钟条件下离心 5 分钟。

分散 SPE 净化

取 1 mL 等份的上层乙腈至安捷伦 Bond Elut QuEChERS EN 分散固相萃取 2 mL 萃取管 (部件号 5982-5021)；或者 6 mL 等份的上层乙腈至安捷伦 Bond Elut QuEChERS EN 分散固相萃取 15 mL 萃取管 (部件号 5982-5056)。2 mL 分散固相萃取管含有 25 mg PSA 和 150 mg 的无水 $MgSO_4$ ；而 15 mL 分散固相萃取管含有 150 mg PSA 和 900 mg 的无水 $MgSO_4$ 。盖紧萃取管，涡旋混合 1 min。2 mL 萃取管置于微型离心机，于 13000 rpm 离心 2 min，15 mL 萃取管置于标准离心机，于 4000 rpm 离心 5 min。取 10 微升萃取液转移到自动进样器样品瓶中。立刻加入 10 μ L 含 1% 甲酸的乙腈溶液，再加入 800 μ L 水或适量的标准溶液 (配制成水溶液)，盖好萃取管，充分涡旋，样品可用 LC/MS/MS 分析。

图 1 中说明了样品制备流程。

结果与讨论

除了快速、方便、廉价、高效、耐用和安全，QuEChERS 方法另一个重要特点就是同时进行多农药残留物分析的潜力。使用新型 Bond Elut QuEChERS 试剂盒，整个分析过程变得速度更快、更方便并节省了更多的时间和劳动力，同时确保了结果的一致性。在

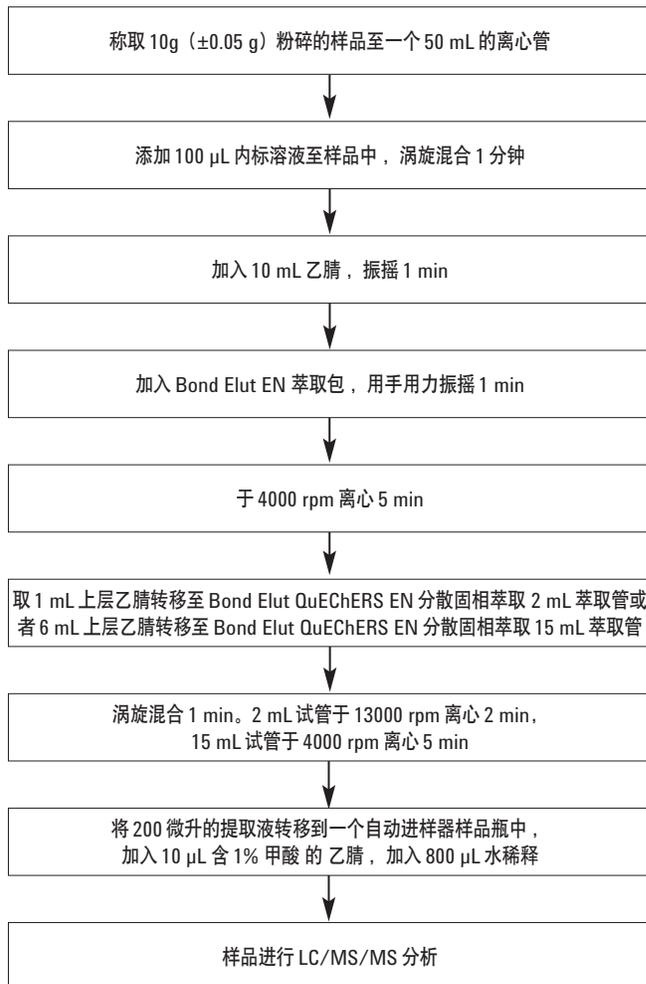


图 1. QuEChERS EN 样品制备流程图

几个小时之内，一名分析人员能处理 40-50 个样品。如果将高含水量的食品样品直接加到盐中，就可能发生放热反应，从而会影响分析样品的回收率。安捷伦独特的 Bond Elut 盐和缓冲盐是在无水包中。这就允许了在样品中添加溶剂之后再添加盐和缓冲盐，如 QuEChERS 方法中所述。由于这只是简单的萃取和净化过程，最终的 QuEChERS 样品可能会含有食品基质杂质。最终苹果萃取物呈现出淡绿色。但是由于 LC/MS/MS 在多反应监测模式下具备有效的选择性，经萃取后的苹果空白样品会非常的干净，并且没有共洗脱出来的杂质，这表明净化的苹果萃取物不会对目标化合物造成干扰。图 2 是空白苹果萃取物和 10 ng/g 加标萃取物的色谱图。

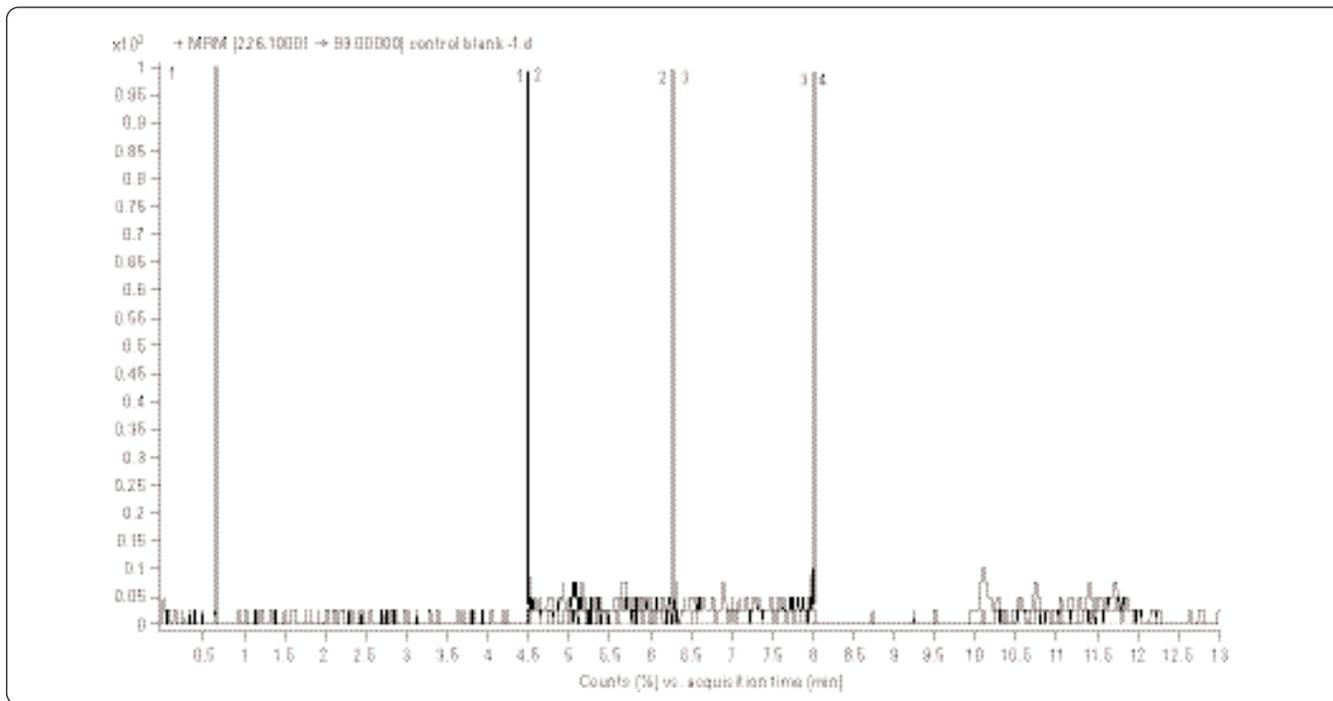


图2a. 苹果提取物空白的色谱图。在空白中没有干扰

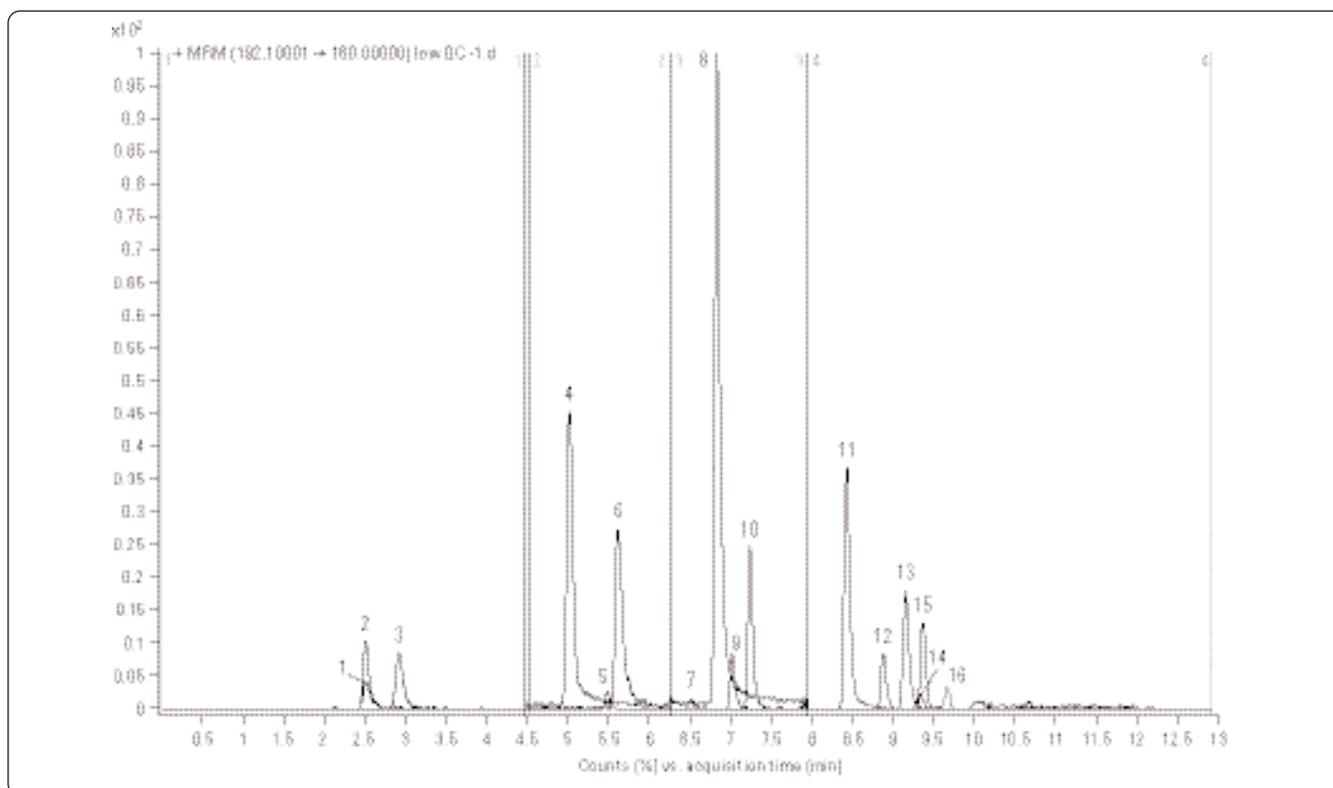


图2b. 10 ng/g 加标的苹果提取物的色谱图。峰鉴定：1. 甲胺磷, 2. 乙酰甲胺磷, 3. 吡蚜酮, 4. 多菌灵, 5. 吡虫啉, 6. 噻菌灵, 7. 敌敌畏, 8. 残杀威, 9. 甲基硫菌灵, 10. 甲萘威, 11. 灭克磷, 12. 戊菌唑, 13. 啉菌环胺, 14. 苯氟磺胺, 15. 醚菌酯, 16. 甲苯氟磺胺

线性和定量限 (LOQ)

所有农药的线性校正范围为 5-250 ng/g。在评估和比较中使用了两种不同的分散固相萃取体积 (1 mL 和 6 mL), 分别生成了两条校正曲线。分别制备两种体积的空白基质。在空白基质中加入标准品, 配成 5、10、50、100、200 和 250 ng/g 溶液, 测定校准曲线。TPP 作为内标, 浓度为 100 ng/g。校准曲线的绘制是通过以分析

物的相对响应值 (分析物峰面积/内标物峰面积) 对分析物的相对浓度 (分析物浓度/内标物浓度) 作图得到的。表 1 表明, 对所有农药所建立的 5 ng/g 的定量限 (5 ppb), 显著低于这些农药在水果和蔬菜中的最低残留限量 (MRLs)。表 3 给出了 1 mL 和 6 mL 分散固相萃取体积的线性回归方程和相关系数 (R^2)。

表 3. 苹果提取物中农药的线性

分析物	1 mL 分散固相萃取 的线性回归方程	R^2	6 mL 分散固相萃取 的线性回归方程	R^2
甲胺磷	$Y = 0.3203X - 0.0005$	0.9972	$Y = 0.3255X - 0.0018$	0.9957
乙酰甲胺磷	$Y = 0.1373X - 0.0021$	0.9975	$Y = 0.1375X - 0.0010$	0.9953
吡蚜酮	$Y = 0.4688X - 0.0009$	0.9961	$Y = 0.3821X + 0.0007$	0.9782
多菌灵	$Y = 1.4253X + 0.0126$	0.9931	$Y = 1.3379X + 0.0045$	0.9903
吡虫啉	$Y = 0.0647X - 0.0004$	0.9944	$Y = 0.0636X - 0.0006$	0.9974
噻菌灵	$Y = 0.9014X + 0.0127$	0.9922	$Y = 0.8600X + 0.0050$	0.9942
敌敌畏	$Y = 0.0364X + 0.0002$	0.9884	$Y = 0.0362X + 0.0002$	0.9892
残杀威	$Y = 2.4398X - 0.0001$	0.9989	$Y = 2.4272X + 0.0029$	0.9994
甲基硫菌灵	$Y = 0.3171X - 0.0015$	0.9965	$Y = 0.2869X - 0.0020$	0.9904
甲萘威	$Y = 0.6378X + 0.0017$	0.9989	$Y = 0.6363X + 0.0003$	0.9988
灭克磷	$Y = 1.0897X - 0.0030$	0.9984	$Y = 1.0628X - 0.0001$	0.9992
戊菌唑	$Y = 0.2334X - 0.0012$	0.9978	$Y = 0.2186X - 0.0003$	0.9979
啶菌环胺	$Y = 0.4805X + 0.0008$	0.9992	$Y = 0.4697X - 0.0017$	0.9985
苯氟磺胺	$Y = 0.0552X - 0.0003$	0.9970	$Y = 0.0562X - 0.0012$	0.9946
醚菌酯	$Y = 0.2958X - 0.0005$	0.9978	$Y = 0.2762X - 0.0003$	0.9966
甲苯氟磺胺	$Y = 0.0860X - 0.0011$	0.9918	$Y = 0.0845X - 0.0008$	0.9968

回收率和重现性

通过在均质的苹果样品中添加农药标准品来评估回收率和重现性，添加量为 10、50 和 200 ng/g。这些 QC 样品是通过加标基质的校准曲线来定量的。在每个浓度都要进行 6 次重复分析。1 mL 和 6 mL 分散固相萃取的回收率和重现性(以相对标准偏差表示)数据分别列于表 4 和表 5 中。从结果可以看出，除了吡蚜酮之外的所有农药都得到可接受的回收率（1 mL 分散固相萃取的平均回收率

85.7%，6 mL 分散固相萃取的平均回收率 88.2%）和精确度(1 mL 分散固相萃取的平均相对标准偏差 6.0%，6 mL 分散固相萃取的平均相对标准偏差 5.7%)。众所周知的碱敏性农药，如苯氟磺胺和甲苯氟磺胺，都得到优异的回收率和精确度。吡蚜酮是一种酸不稳定的农药，与 AOAC 方法相比，使用欧洲方法的回收率较差。使用 AOAC 方法，吡蚜酮的平均回收率为 88%，平均 RSD 为 9.4%。

表 4. 使用 2 mL EN 分散固相萃取管 (部件号 5982-5021) 中加标苹果样品中农药的回收率和重现性

分析物	10 ng/g 加标 QC		50 ng/g 加标 QC		200 ng/g 加标 QC	
	回收率	RSD (n=6)	回收率	RSD (n=6)	回收率	RSD (n=6)
甲胺磷	73.0	5.6	75.6	3.1	84.3	5.3
乙酰甲胺磷	92.8	4.2	87.2	5.6	95.6	5.8
吡蚜酮	27.1	18.2	24.9	10.5	28.1	12.3
多菌灵	85.1	5.9	89.5	3.4	84.1	4.7
吡虫啉	91.0	3.3	102.7	5.4	107.2	4.9
噻菌灵	84.8	6.8	90.4	3.5	86.7	4.0
敌敌畏	83.1	13.9	92.2	5.2	93.1	4.6
残杀威	97.8	2.6	100.2	2.9	100.7	3.8
甲基硫菌灵	79.9	8.5	79.9	2.9	85.5	5.7
甲萘威	89.3	2.8	92.5	3.6	95.8	4.1
灭克磷	93.7	1.6	93.5	2.9	95.7	3.4
戊菌唑	109.2	6.7	108.1	5.7	110.6	4.4
啉菌环胺	98.9	6.9	101.2	2.7	102.9	4.3
苯氟磺胺	85.1	7.8	92.2	4.4	99.4	5.5
醚菌酯	90.4	4.8	99.6	3.9	103.7	4.5
甲苯氟磺胺	98.3	13.7	102.0	4.0	106.0	4.4

表 5. 15 mL EN 分散固相萃取管 (部件号 5982-5056) 中加标苹果样品中农药的回收率和重现性

分析物	10 ng/g 加标 QC		50 ng/g 加标 QC		200 ng/g 加标 QC	
	回收率	RSD (n=6)	回收率	RSD (n=6)	回收率	RSD (n=6)
甲胺磷	77.6	4.9	77.8	6.4	81.2	2.1
乙酰甲胺磷	86.6	7.6	87.8	5.5	91.5	1.5
吡蚜酮	28.1	24.3	27.5	12.2	29.1	10.4
多菌灵	89.9	6.8	88.9	3.3	81.8	3.6
吡虫啉	105.3	10.8	105.2	4.8	106.6	5.0
吡虫啉	89.8	4.8	87.6	3.1	84.2	1.4
敌敌畏	97.8	14.5	98.2	5.6	98.1	2.5
残杀威	99.5	3.8	104.0	2.6	100.9	3.3
甲基硫菌灵	87.4	5.8	88.3	4.7	89.0	7.6
甲萘威	92.9	6.1	93.7	3.0	93.6	2.4
灭克磷	94.8	5.5	99.2	3.0	98.8	3.8
戊菌唑	106.8	4.9	111.2	3.0	109.0	4.1
啉菌环胺	102.7	4.5	105.7	3.5	102.4	2.6
苯氟磺胺	99.7	18.9	97.4	4.5	98.9	5.5
醚菌酯	102.6	12.0	106.1	2.0	106.1	5.6
甲苯氟磺胺	92.0	9.3	105.5	3.3	105.1	4.3

图 3 是 1 mL 分散固相萃取 和 6 mL 分散固相萃取的回收率和精确度结果比较。在萃取步骤完成后，从相同的样品管转移的 1 mL 和 6 mL 乙腈萃取液进行两种不同的分散固相萃取净化步骤。为了便于比较，对所有农药都使用三个加标浓度的平均回收率和精确度。我们发现，两种分散固相萃取净化步骤的结果与所使用的体积无关。二者的回收率差别 < 10%，RSD 差别 < 5%。这两种方法都提供了有效的样品净化，得到结果基本一致。

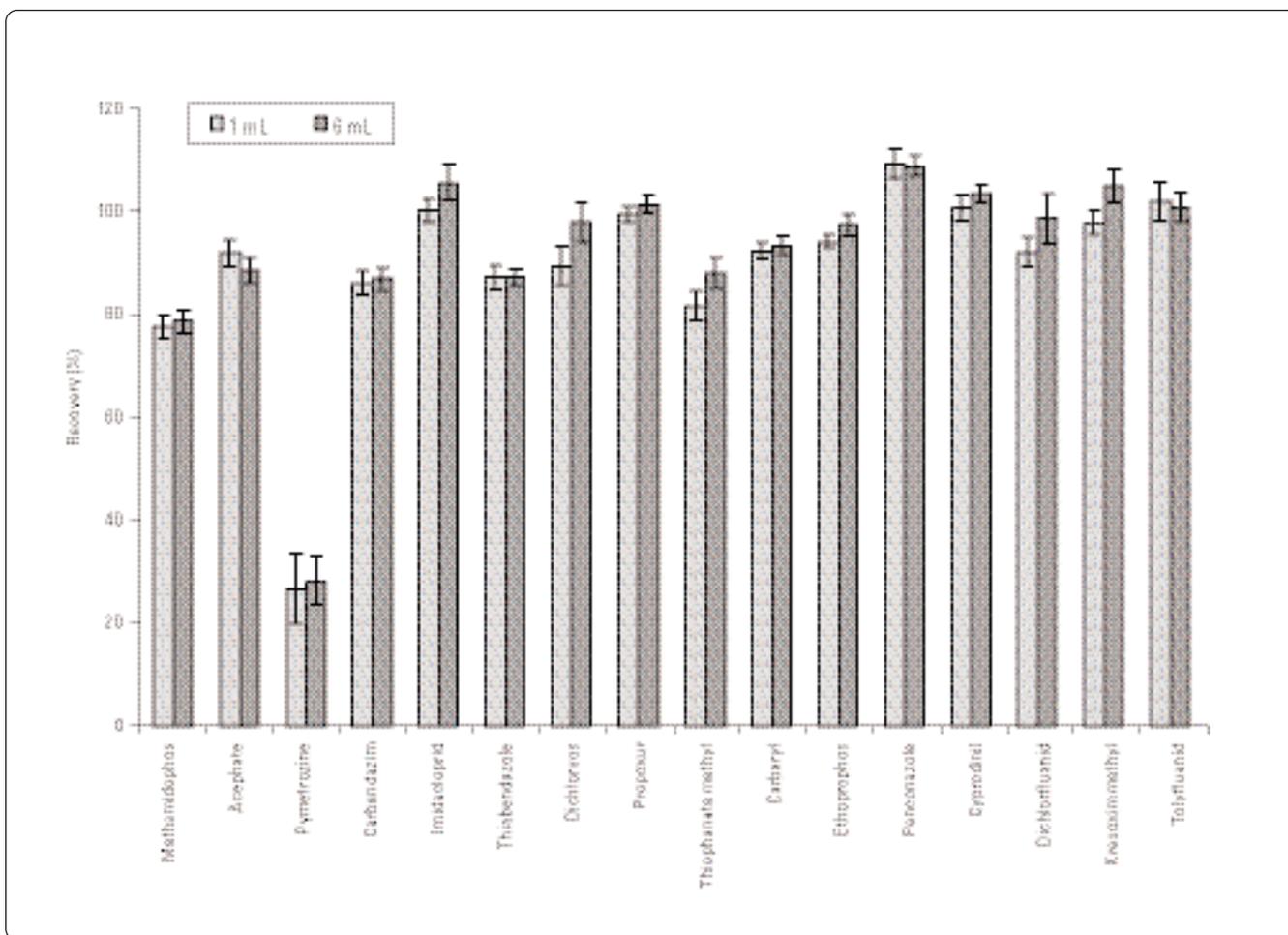


图 3. 1-mL 分散 SPE 和 6-mL 分散 SPE 的结果比较

结论

安捷伦 Bond Elut QuEChERS EN 水果和蔬菜试剂盒为苹果中选择的有代表性的农药提供了一种简单、快速、有效的纯化和富集方法。基于加标基质的样品分析，苹果中选择的残留农药的检测回收率和重现性也是可以接受的。来自苹果的杂质和基体效应很小，不影响目标化合物的定量。农药的定量限低于它们在水果和蔬菜中的最高残留限量。由于选择的农药代表了很多不同种类和性质的农药，所以用于普通水果和蔬菜的安捷伦 Bond Elut QuEChERS EN 试剂盒也适用于相似食物基体中的其它农药的分析。

参考文献

1. M. Anastassiades, S. J. Lehotay, "Fast and Easy Multiresidue Method Employment Acetonitrile Extraction/Partitioning and 'Dispersive Solid-Phase Extraction' for the Determination of Pesticide Residues in Produce," 2003, 86, 412- 431.
2. S. J. Lehotay, et al; "Use of Buffering and Other Means to Improve Results of Problematic Pesticides in a Fast and Easy Method for Residue Analysis of Fruits and Vegetables, *J. AOAC Int.*, 2005, 88, 615-629.
3. European Committee for Standardization/Technical Committee CEN/TC 275 (2007), Foods of plant origin: Determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and cleanup by dispersive SPE-QuEChERS method. European Committee for Standardization, Brussels
4. P. Payá, M. Anastassiades, "Analysis of Pesticide Residues Using the Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe (QuEChERS) Pesticide Multiresidue Method in Combination With Gas and Liquid Chromatography and Tandem Mass Spectrometric Detection," *Anal Bioanal Chem.*, 2007, 389, 1697-1714.
5. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/index.htm>
6. <http://www.m5.ws001.squarestart.ne.jp/foundation/search.html>
7. <http://www.mrl database.com/?selectvetdrug=0>
8. L. Zhao, D. Schultz, and Joan Stevens "Evaluation of the QuEChERS AOAC Sample Preparation Kit for the Analysis of Pesticide Residues in Apples with LC/MS/MS Detection," Agilent Technologies publication 5990-3937EN

如需详细信息

有关安捷伦产品和服务的更多资讯请访问我们的网站 www.agilent.com/chem/cn。

www.agilent.com/chem/cn

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

本资料中涉及的信息、说明和规格，如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2012

中国印刷

2012 年 1 月 6 日

5990-3938CHCN



Agilent Technologies