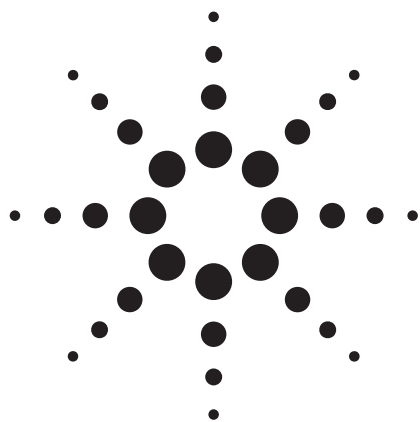




蔬菜中农药的盲检研究——Bond Elut QuEChERS 提取盒和 Agilent 5975T LTM GC/MSD 的应用

应用说明

食物诊断

作者

Suli Zhao and Andy Zhai
Agilent 科技（上海）有限公司
英伦路 12
上海 200131
中国

摘要

农药分析是食品检测领域中的一个重要环节。这项研究对盲加于圣女果和黄瓜中的多种农药进行了调查。Agilent 科技的 DRS 软件，RTL 农药库，以及快速 QuEChERS 样品制备和车载 Agilent 5975T LTM GC/MSD 可以实现农药的现场快速诊断。这项工作介绍了使用车载 Agilent 5975T LTM GC/MSD 现场快速识别蔬菜中农药目标物的方法。该仪器与早先的 Agilent 质谱仪具有同样出色的表现。



Agilent Technologies

简介

农药残留是食品安全领域重点关心的问题。现在常见的就是对食物中的农药残留进行分析以追踪它们的分布，确保食品供应的安全。必须进行监测蔬菜和水果上施用的农药，以确保蔬菜水果上市之前其农药残留仍在安全范围之内。异地执行此分析常因延误而导致费用昂贵，而且需要不断进行连番采样，阻碍了突发事件出现时急需的紧急检测。很多菜场都有现场检测农药装置，这些装置大部分基于酶反应或者基于荧光发射扫描机制，不可能给可靠的定性和定量结果。GC/MS 法是一种农药分离检测的可靠工具，它可以得到准确的定性定量分析结果，但这种仪器又往往局限于固定的实验室。如果 GC/MS 分析可以在现场的移动实验室里使用，并实现采样和同步进行，分析就可以迅速完成从而提供农药的快速测定。这项研究证明，车载 Agilent 5975T LTM GC/MSD 具有在移动实验室里使用的优良特性。

Agilent 科技公司对农药分析具有优良的分析工具和可靠的解决方案。Agilent GC/MS 的 DRS 结合 Agilent RTL 技术的强大功能、ChemStation 定量、NIST 的 AMDIS 功能提供了一个完全自动化的报告包，可以在几分钟内定量、筛分出农药和内分泌干扰物，而不是要花几小时。样品预处理采用了 QuEChERS 提取方法和 Agilent Bond Elut QuEChERS EN 分散包。Agilent 早先的 MS 产品在连续分析的灵敏度、准确度以及在实验室分析结果的可靠性方面提供了无与伦比的性能。这个应用报告以两种蔬菜中的农药盲检，来说明 Agilent 5975T LTM GC/MSD 的性能和快速解卷积能力。根据中华人民共和国农业部 NY/T761-2008，在圣女果和黄瓜中一共加入了 59 种农药。NY/T106 761-2008 控制蔬菜和水果中大约 106 种农药，其中的九十五种可以使用 GC 来分析检测。应用报告中所有选定的农药都与这个法规中的农药一致。本应用说明中选用圣女果和黄瓜作为农药的分散基质来验证 Agilent 5975T LTMGC/MSD 的性能。

亮点

这种方法的要点如下：

- 简单，快速，可靠的样品制备
- Agilent 的 RTL 农药库，DRS 软件
- 样品运行后 2-3 分钟内确认存在的多种农药
- 车载 Agilent 5975T LTM GC/MSD

实验

所需软件

G1701EA GC/MS ChemStation (最新版)

G1716AA DRS 解卷积报告软件 (A.04.00 版本或更新版本)

G1033A NIST08 质谱库+ AMDIS+ NIST 谱库检索

G1672AA RTL 农药库

试剂和化学品

所有试剂均为分析纯或 HPLC 级。农药购自 Sigma - Aldrich 公司 (St. Louis, MO, USA). 水来自 MilliQ 系统 (Milford, Mass, USA)。

设备及材料

分析在 Agilent 5975T LTM GC/MSD 上进行，系统配置 Agilent 7693 自动液体进样器。RTL 软件是 Agilent MSD ChemStation 的特色。安装 DRS (A.04.00, p/nG1716AA)。化合物的分离，Agilent 的 J & W HP - 5ms LTM (30m× 0.25mm, 0.25μm) 柱上实现。样品的提取和净化采用了 Agilent Bond Elut QuEChERS EN 提取盒 (p/n 5982-5650) 和 Bond Elut QuEChERS EN 分散固相萃取盒 (p/n 5982-5156)。

仪器条件

表 1. 仪器和分析条件

仪器:	
GC/MS 系统:	5975T LTM GCMS
进样口:	分流/不分流
自动进样器:	Agilent 7693
色谱柱:	Agilent J&W HP-5ms LTM 30 m × 0.25 mm, 0.25 m
保护柱:	1m 长与分析柱相同固定液的色谱柱, 与进样口连接
实验条件:	
进样口温度:	280 °C
进样量:	1 µL
进样方式:	不分流
载气:	氮气
柱前压:	26.878psi, 恒压模式
方法:	甲基毒死蜱的 RT 锁定在 16.593min
LTM 炉箱温度:	70 °C (2 min), 25 °C/min, 150 °C (0 min), 3 °C/min, 200 °C (0 min), 8 °C/min, 280 °C (10 min)
传输线温度:	270 °C
MSD 接口:	270 °C
离子源:	230 °C
四极杆温度:	150 °C
电离模式:	EI
扫描模式:	全扫描, 50~550 u
EMV 模式:	增益系数
增益系数:	5.00
电子倍增电压:	1129 V
溶剂延迟:	3 min

样品制备

样品

样品为无农药有机蔬菜, 购买于中国上海的一家超市。对样品进行了一定数量不同浓度水平的农药加标处理。

表 2. 盲样的详细信息

样品基质	农药数量	浓度范围 (µg/g)	注释
圣女果	40–59	0.05–1.0	加标
黄瓜	46	0.05–1.0	加标

提取

取均质机处理过的 5g 蔬菜样品放入 50 mL 离心管中, 加水 5 mL, 剧烈振荡 1min, 然后加入 10 mL 乙腈再振荡 30s, 随后, 使用 Agilent Bond Elut QuEChERS EN 提取包, 其中含 4g 无水硫酸镁, 1g 无水氯化钠, 1 g 柠檬酸钠和 0.5g 倍半结晶水柠檬酸二钠。样品管用手动剧烈振荡后, 再在离心机上以 4000 rpm 离心处理 5min。

净化

取 6.0mL 乙腈上层液体转入 Bond Elut QuEChERS EN 分散 15mL PE 试管中。管中含有 150mg PSA, 150 mg C18 和 900 mg 无水硫酸镁。摇晃一分钟后, 试管于 4000 rpm 离心处理 5min。取 4mL 提取物用 0.22µm 过滤器 (p/n 5064-8222) 过滤后, 即可进行分析了。

结果与讨论

农药残留分析中的样品提取物通常很脏, 精心的净化处理步骤中又有将农药与内源性化合物一起除去的危险。但是, 通过样品制备可以在一定程度上除去“脏”的基质而将关心的目标物保留下来。此外, 5975T LTM GC/MSD 上的保护柱也可以保留一些污染物, 必要的时候也很容易更换。因此, 车载 5975T LTM GC/MSD 是一个野外或现场检测的好工具。DRS 能够帮助分析工程师快速“识别”干扰物质, 确定目标化合物, 在该案例中目标化合物为农药。圣女果和黄瓜中共加入了 59 种农药。图 1 是 59 种农药的总

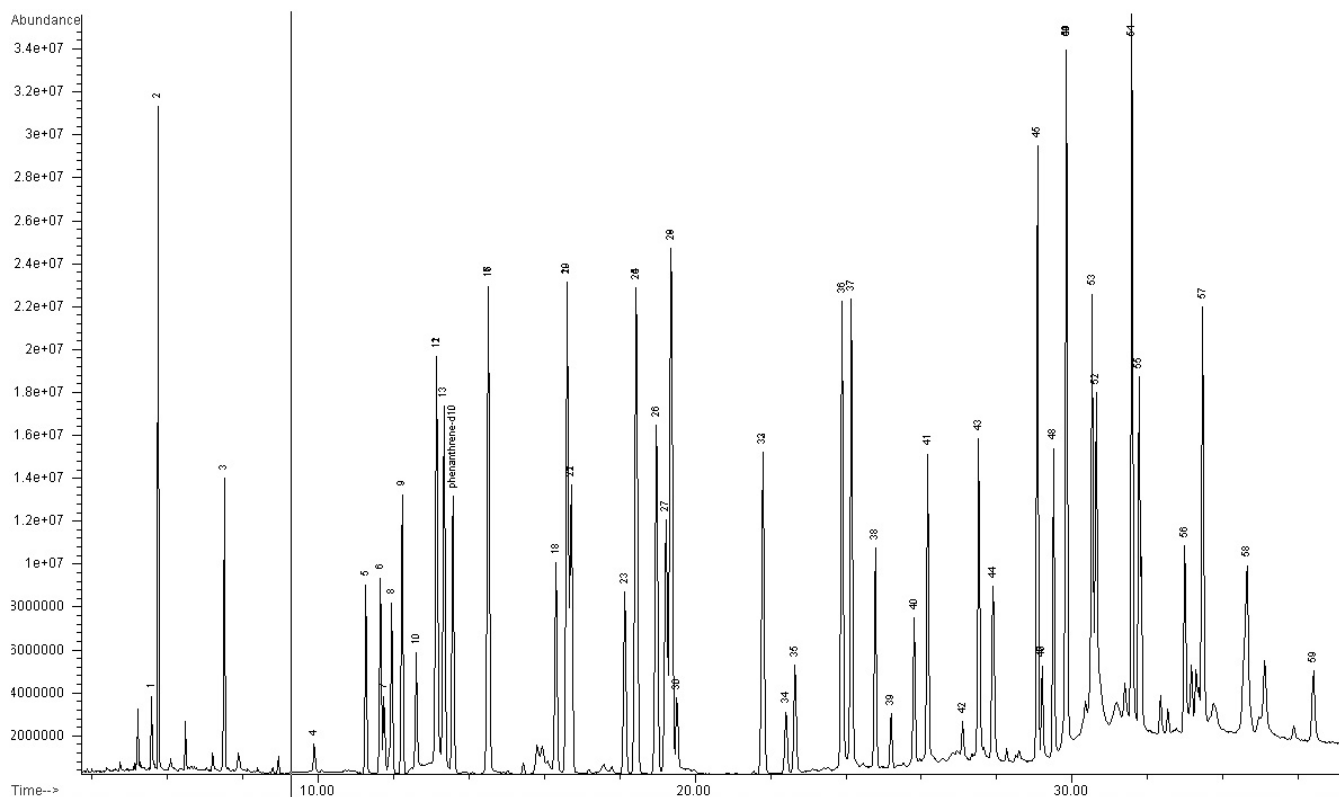


图1. 59种农药的总离子流色谱图

离子流色谱图。

圣女果和黄瓜中目标化合物的线性范围和回收率试验

对加标样品中标样的回收率在三个不同浓度水平上进行了评价。每个浓度水平重复测试两次来考察样品制备的重复性。浓度为0.05, 0.1, 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 时回收率为79.0到118%，超出检测限的农

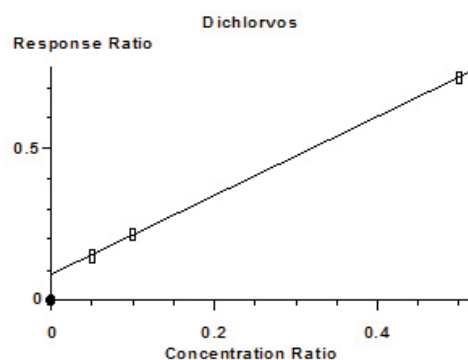


图2. 黄瓜基质中的Dichlorvos

药除外。

线性校准曲线通过各分析物的峰面积与浓度的对应关系绘图得到。曲线数据来源于空白样品加标后的测定值，加标浓度在 0.05~0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 之间。试验农药的线性系数大于 0.995。图 2 是一个标准曲线的例子。

圣女果、黄瓜中农药的盲检

制样之前在圣女果和黄瓜中加入不同浓度水平的目标农药以评估农药的检出数量。在测试每个样品时，要利用 RTL 农药样品库和

DRS 软件自动筛选 928 个化合物，这个过程需要 2~3min。

加到圣女果和黄瓜中的农药浓度从 0.5 $\mu\text{g}/\text{g}$ 到 1.0 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。通过 DRS 农药方法检测到了各种浓度水平的农药。MSD ChemStation 按照每个化合物的 3~4 个特征离子确定目标化合物，并提供定量分析结果。许多低浓度农药 ChemStation 识别不了，只能由 DRS 读出。由于定量的数据库是定制的，95% 的添加农药可以在手动修改目标农药的定量数据库后通过化学工作站鉴别出来。表 3 是圣女果基质的 DRS 分析结果。

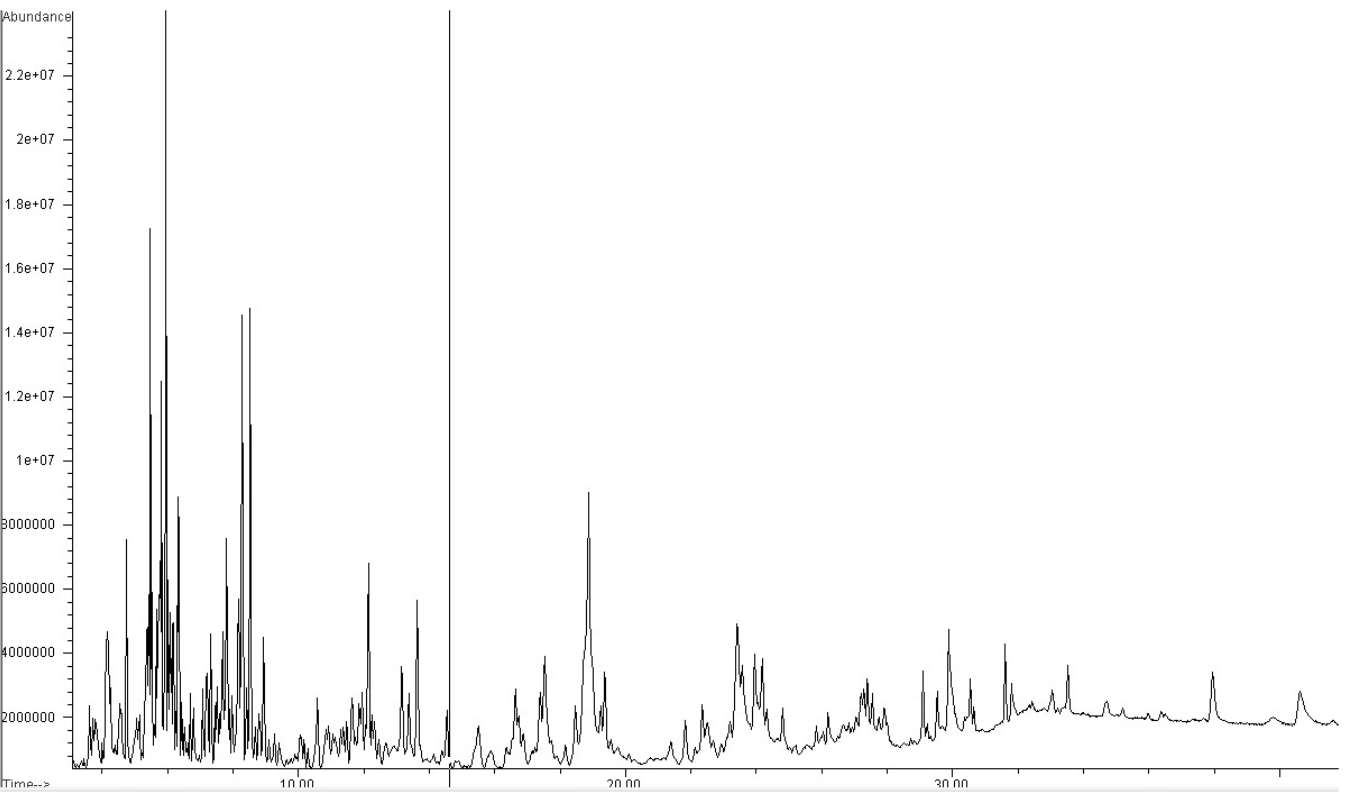


图 3. 圣女果中加 0.2 $\mu\text{g}/\text{g}$ 至 1.0 $\mu\text{g}/\text{g}$ 标样后的分析结果。所有的目标物都可以由 DRS 软件在 2min 内找到

表 3. 圣女果的部分 DRS 分析结果

保留时间	Cas 号	化合物名称	含量 (ng)		AMDIS		NIST	
			化学工作站	AMDIS	匹配度	保留时间 偏差 sec.	反向 匹配度	命中数
5.6755	10265926	Methamidophos	0.38		72	1.2	83	1
5.7722	62737	Dichlorvos	0.13		95	-3.5	90	1
7.5277	7786347	Mevinphos	2.55		96	-4.0	80	1
11.2899	55283686	Ethalfuralin	0.77		94	0.4	87	1
11.6607	1582098	Trifluralin	1.3		93	1.4	86	1
11.7711	6923224	Monocrotophos	0.1		83	2.0	80	1
13.1776	1912249	Atrazine	0.7		94	1.1	85	1
24.7983	72208	Endrin	0.06		91	3.2	90	1
25.214	33213659	Endosulfan (beta isomer)	0.1		87	4.0	81	2
25.8277	72548	p,p'-DDD	0.13		97	0.5	91	1
27.919	2312358	Propargite	1.65		86	2.3	89	1
29.5230	116290	Tetradifon	0.08		95	8.6	88	2
29.8285	2310170	Phosalone	0.32		85	9.1	80	1
29.8709	2385855	Mirex	0.66		77	2.2	82	1
31.6063	52645531	Permethrin I	0.2		96	0.2	91	3
31.8530	56724	Coumaphos	1.03		89	0.2	80	1
33.5186	80844071	Ethofenprox	0.4		93	-0.1	92	1
35.9745	52918635	Deltamethrin			44	-1.6	64	1
36.506	52918635	Deltamethrin	0.05					
13.636		Phenanthrene-d10						

结论

Agilent RTL、DRS 软件，结合简单的样品制备过程，可以实现车载 Agilent 5975T LTM GC/MSD 的现场检测。此应用说明中还介绍了一种更完善的样品制备方法，可以作为消除大多数基体干扰的主要手段。QuEChERS 用来简化样品制备程序，并提高移动实验室的检测能力。在 Agilent 5975T LTM GC/MSD 上安装易更换的 LTM 保护柱是保持分析柱清洁的另一种候选方法。

更多信息

如需了解我们有关产品和服务的更多信息，请访问我们的网站 www.agilent.com/chem。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦公司对本材料中可能出现的错误或有关装备、性能或使用这一材料而带来的意外损害和问题不负任何责任。

本材料中的信息、说明和指标，如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技有限公司，2012

美国印刷

2012 年 1 月 6 日

5990-6323CHCN



Agilent Technologies