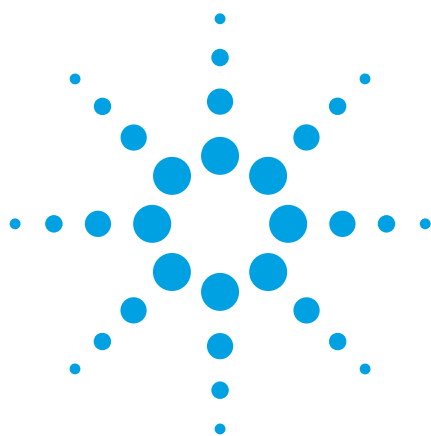




GC/MS/MS 法定量和重复性分析种植作物中的痕量农残

应用报告

食品安全

作者

Limian Zhao & Chin-Kai Meng
安捷伦科技有限公司
Centerville路 2850号
威明顿
特拉华州19808
美国

摘要

使用 GC/MS/MS 法对 6 种不同种植作物萃取液中的 33 种代表性农残进行了多组分的痕量分析，样品前处理采用 QuEChERS 法。

该报告显示，对于大多数农残，得到了 1 ng/mL 甚至更低的定量限 LOQ，在 1 ng/mL 到 100 ng/mL 的范围内存在良好线性，并且以 10 ng/mL 的基质溶液连续 10 次进样显示出优异的重复性。

前言

水果、蔬菜和其他食品的多组分农残分析在样品制备和分析测定上一直具有相当的挑战性。很多农残的定量限都要求低于 10 ng/mL (ppb)，这无疑会使分析过程更加复杂。

与应用广泛的 GC/MS 分析技术相比，GC/MS/MS 技术能提供更高的选择性，因而可以显著降低系统的检出限。安捷伦 7890/7000 GC/MS 三重四级杆 (GC/QQQ) 分析仪可以提供包含超过 1000 种农残和环境污染物的 MRM 数据库 (p/n G9250AA)，可以对复杂基质中目标农残进行分析，从而简化分析过程、提高分析效率。

QuEChERS 样品制备技术于 2003 年被 USDA 的科学家首次应用到食品农残分析领域 [1]。因其快速、简单、经济、高效、稳定和安全的特性，该技术迅速被全世界接受并用于多组分农残分析。QuEChERS 萃取液可以通过 LC 和 GC 结合 MS 分析，实现宽范围的农残测定。对不同食品基质中常用农残成分的分析应用证明安捷伦 QuEChERS 萃取试剂盒和分散型 SPE 净化试剂盒在样品处理方面拥有优异的回收率 [2、3]。然而，通过 QuEChERS 方法提取的食物萃取液组分仍旧十分复杂，其中还包含了很多高沸点的基基本体残留物。



Agilent Technologies

用于 GC/MS 分析的 QuEChERS 萃取液会污染并损坏 GC 色谱柱和 MS 离子源，糟糕的峰形和活性组分响应的损失会导致非常不理想的数据结果，还会缩短色谱分析柱的寿命，增加质谱维护成本。因此，为了获得可靠的结果，并保护色谱分析柱和质谱的离子源，使用最好的仪器和消耗品是非常有必要的。

色谱柱的反吹功能能够为食品萃取液的分析带来很多好处，该功能可显著缩短分析周期，降低色谱柱头切割和质谱离子源清洗的频率 [4]。安捷伦的微板流路控制技术（CFT）使色谱柱的反吹成为常规操作 [5、6]。

安捷伦新的超高惰性去活化技术显著提高了玻璃棉衬管的惰性和耐用性。玻璃棉表面被彻底去活化。装有玻璃棉的超高惰性不分流衬管在对水果和蔬菜中的活性物质和难分析物质的定量分析方面表现出了卓越的惰性。装有玻璃棉的超高惰性衬管同样还能更好地保护样品流路，延长色谱柱的寿命，减少质谱离子源的维护频率 [7]。

实验

选择了 33 种有挑战的代表性农残，对 6 种种植作物基质进行痕量加标分析。在作物的空白基质中加入农残标准液，用 QuEChERS AOAC 方法进行萃取 [1-3]，然后使用 GC/MS/MS 在多反应监测（MRM）模式下对萃取液进行分析。对校准曲线 1-100 ng/mL 的浓度范围进行线性评估。10 ng/mL 的质控（QC）样品用于测试分析重复性。并使用四根衬管进行衬管间重现性测试。

化学品和试剂

所有试剂和溶剂均为 HPLC 级或者分析纯级。乙腈（AcN）来自于 Honeywell B&J（Muskegon, MI, USA）。Ultra Resi-analyzed 级丙酮来自 J.T.Baker（Phillipsburg, NJ, USA）。乙酸来自 Sigma Aldrich（St Louis, MO, USA）。农残标准品和内标物（磷酸三苯酯，TPP）购自 SigmaAldrich（St Louis, MO, USA），Chem Service（West Chester, PA, USA）或者 Ultra Scientific（North Kingstown, RI, USA）。

溶液与标液

向 100 mL 乙腈中加入 1 mL 冰醋酸制成含 1% 乙酸的乙腈试剂空白溶液，该溶液也在 QuEChERS 法中作为萃取溶剂。

农残各组标准储备液以丙酮为溶剂，浓度为 2 mg/mL，-20 °C 存放。将 33 种农残的标准储备液用丙酮进行稀释，配成浓度均为 20 µg/mL 的混合标液，4 °C 存放。为了减少校准标液中基质的稀释倍数，临时时，以 20 µg/mL 的混标为基础，在基质空白溶液中配制浓度为 500 ng/mL 的加标中间液，随后配制成浓度分别为 1、5、10、50 和 100 ng/mL 的基质匹配校准标液和 10 ng/mL 的质控（QC）标液。

以丙酮为溶剂配制浓度为 2 mg/mL 的磷酸三苯酯（TPP）内标（IS）储备液。将 IS 储备液用乙腈稀释配制成 20 µg/mL 的 IS 加标液，并于 4 °C 冷藏保存。向所有样品中加入适量体积的 IS 加标液，使其浓度为 100 ng/mL。

基质空白制备

本报告选择面粉、草莓、梨、橙子、辣椒和菠菜这 6 种食品作为基质样品。详细的萃取过程在安捷伦应用报告中有所描述 [2、3]。水果和蔬菜经冷冻切碎后，进行彻底匀浆。随后，用 15 mL 含 1% 乙酸的乙腈对 15 g 混匀的样品（除面粉外）进行萃取，再加入 BondElut QuEChERS AOAC 萃取盐试剂包（p/n 5982-5755）使基质组分分离进入到水相。对于面粉，在 10 mL 水中加入 5 g 混匀的样品，浸泡过夜，依照 QuEChERS 过程进行萃取。离心后，取出上清液，并使用通用分散型 SPE 试剂盒（p/n 5982-5022）进行样品净化。涡旋和离心后，将上清液转移到样品瓶中作为基质空白进行后续实验。所有食品的基质空白都置于 4 °C 冷藏保存。

仪器

所有的分析进程均由配备了安捷伦 7693B 自动进样器的安捷伦 7890 GC 和 7000 系列 GC/MS 三重四级杆系统完成 [7]。使用安捷伦超高惰性气相色谱柱 HP5MS UI 对组分进行分离，并在进入检测器前提供高惰性的样品流路。表 1 列出了本报告所用的仪器参数。表 2 列出了本报告所用的耗材列表。表 3 列出了 33 种目标化合物的 MRM 设置。直接使用安捷伦 MRM 数据库（p/n G9250AA）建立目标物的 MS 采集方法。

使用反吹功能可以缩短高沸点基质残留样品的分析时间，降低系统的维护频率 [2、4]。本报告中的仪器配置除无保留间隙柱外，其他均与安捷伦先前报告中图 1B 的配置相似 [4]。采用保留时间锁定（RTL）功能无需对 MRM 离子对的保留时间进行再校正 [6]。运行时间为 23 min，附加反吹时间为 2 min。每种农残都选用两个 MRM 跃迁来进行定量和定性分析。然而，为减小基质效应，对不同的基质需要选择不同的跃迁进行定量分析。因此，针对某一基质设定定量方法前对该基质的分析数据进行详细审查是非常关键的。

表 1. 安捷伦 GC/MS/MS 系统的仪器参数

GC	安捷伦 7890 系列 GC
自动进样器	安捷伦 7693 自动进样器和样品盘 5 µL 注射器 (p/n 5181-5246)，1 µL 进样体积 进样后溶剂 A（丙酮）清洗次数：3 进样后溶剂 B（乙腈）清洗次数：3 样品泵：3
载气	氮气，恒压
进样口	多模式进样口（MMI）
进样口温度	280 °C
进样模式	脉冲不分流
进样脉冲压力	36 psi 持续 1 min
分流阀吹扫流速	50 mL/min，1 min
进样口压力	运行期间 18.35 psi（RT 锁定），反吹期间 1.0 psi
RT 锁定	甲基毒死蜱，8.298 min
柱箱温度	100 °C 保持 2 min，以 50 °C/min 的速度升至 150 °C，再以 6 °C/min 升至 200 °C，最后以 16 °C/min 升至 280 °C 并保持 6 min
后运行	280 °C，2 min
微板流路控制技术	Purged Ultimate Union（p/n G3182-61580）——用于反吹分析色谱柱及进样口 辅助 EPC 气体：氮气通入 Purged Ultimate Union
排气管	0.0625 in 外径 x 0.010 in 内径 x 100 cm，316 不锈钢管，柱箱顶部
辅助气压力	运行过程 4 psi，反吹过程 75 psi
分析色谱柱	HP-5MS UI，0.25 mm x 15 m，0.25 µm（p/n 19091-431UI）
色谱柱接头	进样口和 Purged Ultimate Union 之间（p/n G3182-61580）
限流器	惰性熔融硅管，0.65 m x 0.15 mm（p/n 160-7625-5）
限流器接头	Purged Ultimate Union 和 MS 之间
MS	安捷伦 7000 三重四级杆 GC/MS
模式	MRM
数据库	安捷伦农残和环境污染数据库（p/n G9250AA）
传输线温度	280 °C
离子源温度	300 °C
四级杆温度	Q1 和 Q2 均为 150 °C
溶剂延迟	2.3 min
碰撞气流速	淬灭气氮气流量 2.35 mL/min，碰撞气氮气流量 1.5 mL/min
质谱分辨率	MS1 和 MS2 分辨率为 1.2 amu（低分辨率或宽范围设定）

表 2. 耗材和备件

样品瓶	琥珀色，带书写签，100 个/包（p/n 5182-0716）
样品瓶盖	蓝色螺纹口瓶盖，100 个/包（p/n 5182-0717）
样品瓶内插管	150 µL 玻璃带聚合物支脚，100 个/包（p/n 5183-2088）
隔垫	高级绿色不粘连，11 mm，50 个/包（p/n 5183-4759）
垫圈	0.4 mm 内径，聚酰亚胺/石墨（85/15），10 个/包（p/n 5181-3323）
衬管 O 形圈	不粘连衬管 O 形圈，10 个/包（p/n 5188-5365）
微板流路控制技术	Purged Ultimate Union（p/n G3182-61580） 内螺母，1 个/包（p/n G2855-20530） SilTite 金属垫圈，用于 0.10–0.25 mm 内径色谱柱，10 个/包（p/n 5188-5361）
进样口衬管	安捷伦超高惰性去活单锥不分流衬管，带玻璃棉，1 个/包（p/n 5190-2293），5 个/包（p/n 5190-3163）

表 3. 33 种农残的定量和定性 MRM 跃迁

分析物（色谱图上的峰编号）	MRM 1 (CE)	MRM 2 (CE)
甲胺磷（1）	141.0 → 95.0 (6)	95.0 → 79.0 (13)
敌敌畏（2）	185.0 → 93.0 (15)	108.9 → 79.0 (5)
乙酰甲胺磷（3）	136.0 → 42.0 (6)	136.0 → 94.0 (14)
速灭磷（4）	127.0 → 109.0 (10)	191.9 → 127.0 (10)
邻苯基苯酚（5）	169.9 → 115.0 (30)	169.9 → 141.0 (15)
氧化乐果（6）	156.1 → 79.0 (15)	156.1 → 110.0 (20)
乐果（7）	125.0 → 47.0 (15)	143.0 → 111.0 (10)
莠去津（8）	214.9 → 58.0 (11)	200.0 → 94.1 (20)
林丹（9）	180.8 → 145.0 (12)	218.8 → 183.0 (20)
二嗪磷（10）	304.0 → 178.9 (15)	178.9 → 121.0 (28)
百菌清（11）	265.8 → 133.0 (53)	265.8 → 169.9 (28)
甲基毒死蜱（12）*	285.8 → 271.0 (16)	287.8 → 93.0 (26)
农利灵（13）	211.8 → 172.0 (15)	211.8 → 145.0 (15)
甲萘威（14）	143.9 → 116.0 (15)	143.9 → 89.0 (50)
甲基枯磷（15）	264.8 → 250.0 (15)	264.8 → 93.0 (50)
苯氟磺胺（16）	223.9 → 123.0 (8)	223.9 → 77.0 (45)
氯甲桥萘（17）	262.8 → 193.0 (30)	262.8 → 191.0 (30)
马拉硫磷（18）	173.0 → 99.0 (15)	157.9 → 125.0 (5)
滴滴涕（19）	249.9 → 139.0 (5)	249.9 → 214.9 (15)
乙基噻啉磷（20）	318.0 → 166.0 (12)	333.1 → 318.0 (5)
甲苯氟磺胺（21）	237.9 → 137.0 (15)	237.9 → 91.1 (50)
腐霉利（22）	282.9 → 96.0 (10)	282.9 → 67.1 (40)
异狄氏剂（23）	262.8 → 193.0 (35)	262.8 → 191.0 (35)
乙硫磷（24）	230.8 → 129.0 (25)	230.8 → 175.0 (35)
硫丹硫酸酯（25）	271.7 → 236.8 (20)	386.7 → 253.0 (5)
DDT（26）	234.9 → 165.0 (20)	236.8 → 165.0 (5)
TPP（IS）	325.9 → 169.0 (30)	325.9 → 233.0 (27)
异狄氏剂酮（27）	316.7 → 101.0 (20)	316.7 → 245.0 (20)
异菌脲（28）	313.8 → 56.0 (20)	186.9 → 123.0 (25)
亚胺硫磷（29）	159.9 → 77.0 (30)	159.9 → 133.1 (20)
伏杀硫磷（30）	181.9 → 138.0 (5)	366.9 → 182.0 (5)
百灭宁（31）	183.0 → 168.1 (15)	183.0 → 153.1 (15)
蝇毒磷（32）	361.9 → 109.0 (15)	361.9 → 81.0 (35)
溴氰菊酯（33）	180.9 → 152.0 (26)	252.8 → 93.0 (20)

* 使用甲基毒死蜱进行保留时间锁定

结果和讨论

该报告的目的是为了评估使用 GC/MS/MS 对 6 种不同基质（梨、橙子、草莓、面粉、辣椒和菠菜）中的代表性农残进行痕量分析的性能。填充了高效去活化玻璃棉的安捷伦超高惰性衬管在分析过程中表现出了卓越的惰性，同时也有效地保护了色谱柱和质谱离子源，使农残样品，特别是活性非常高的农残样品获得了更好的峰形和更一致的响应 [7]。本报告同时还对超高惰性玻璃棉衬管和 Siltek Cyclosplitter 衬管的峰形和响应重复性进行了比较。

本报告评估的系统性能包括：1 到 100 ng/mL 范围内的线性；定量限（LOQ）；10 ng/mL 的进样重复性和不同衬管间的重现性。

所有指标均在 6 种食品基质上完成。有关基质对系统稳定性的干扰和影响等基质效应也是本报告的研究内容之一。某些农残在不同基质中响应一致，但大多数农残由于基质增强效应或者基质抑制效应，在不同的基质中具有不同的响应。因此，为使定量结果准确，很有必要采用基质匹配的校准曲线。

测试序列包括不同基质中浓度为 10 ng/mL 的 QC 样品各 10 次进样，顺序依次为橙子、梨、草莓、面粉、辣椒和菠菜；还包括校准标样和基质空白。每根测试衬管在一个序列中都需注射 80 多个样品。因为氧化乐果受基质抑制作用明显，所以该分析物是最具挑战性的农残之一，在图 1 中可作为验证超高惰性玻璃棉衬管优越性的代表物质。

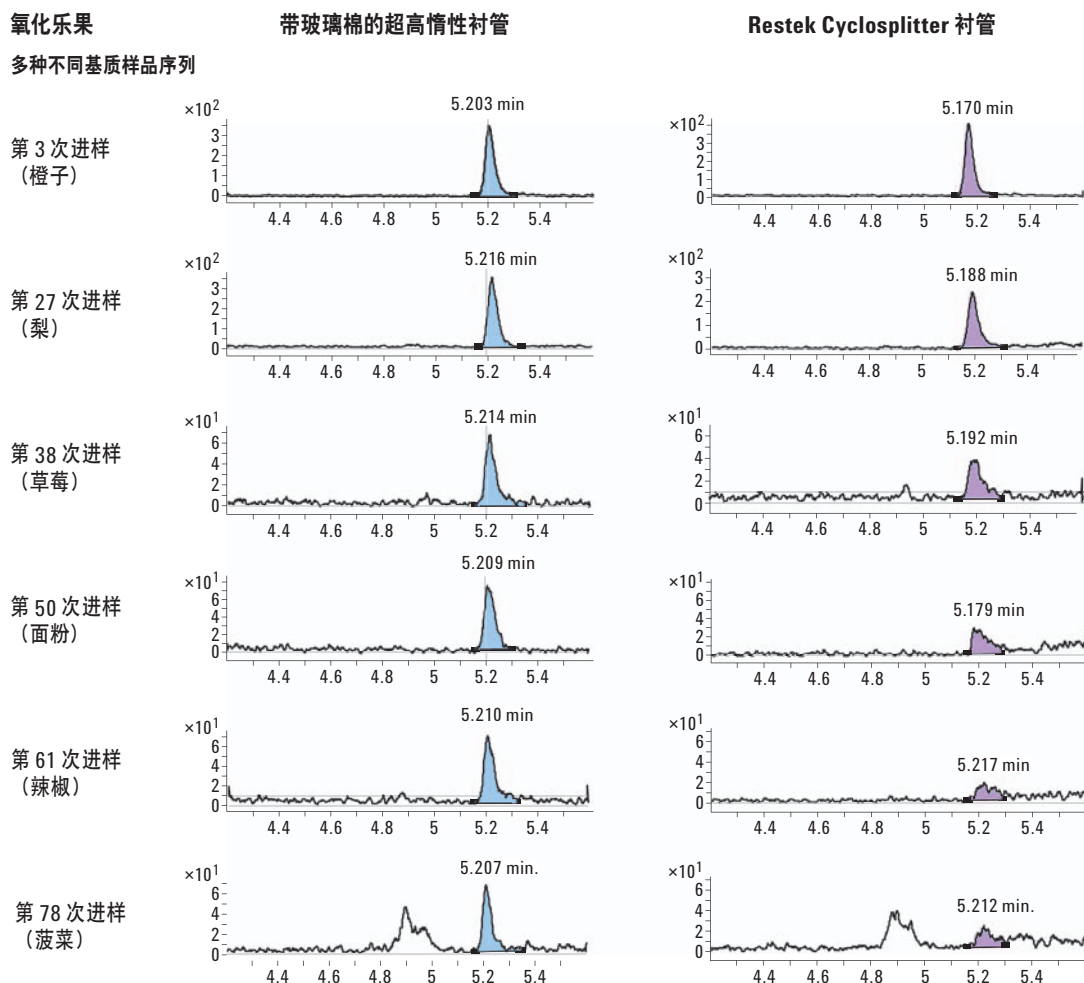


图 1. 氧化乐果在超高惰性玻璃棉单锥衬管和 Restek Siltek Cyclosplitter 双锥衬管上的出峰效果比较。样品浓度为 10 ng/mL（各基质中农残混合物浓度）

梨中农残的痕量分析

图 2 所示为梨基质空白溶液和 1 ng/mL 梨基质加标溶液在 GC/QQQ 上采集得到的 MRM 色谱图。即使根据基质对 MRM 跃迁进行了慎重选择,在某些 MRM 跃迁中,梨的基质空白仍存在一些干扰峰。大多数干扰峰可以被色谱成功分离,不会影响定量结果。然而,在与甲胺磷相同的保留时间处存在一个干扰峰,该干扰峰使目标物的定量限提高到了 5 ng/mL。同样,邻苯基苯酚也因为受到了干扰峰的影响,定量限提高到 5 ng/mL。图 2 中所示的氧化乐果和异狄氏剂酮的响应值比较低,但它们在 1 ng/mL 时

的信噪比尚令人满意。溴氰菊酯的响应一直很低,虽然在 1 ppb 的信噪比为 3,但将定量限定为 5 ng/mL 更合理些。很多农残在梨基质中有令人满意的信噪比,定量限可低于 1 ng/mL,这些农残在表 4 中已用星号“*”标出。表 4 列出了梨基质中除甲胺磷、邻苯基苯酚和溴氰菊酯以外其他 30 种农残的定量结果。这些农残在梨基质中的定量限均达到了 1 ng/mL,甚至更低。10 ng/mL QC 样品的 10 次进样重复性结果非常出色,包括氧化乐果,乙酰甲胺磷和 DDT 这些最具挑战性的农残在内,这 33 种农残的 RSD 均小于 15%。

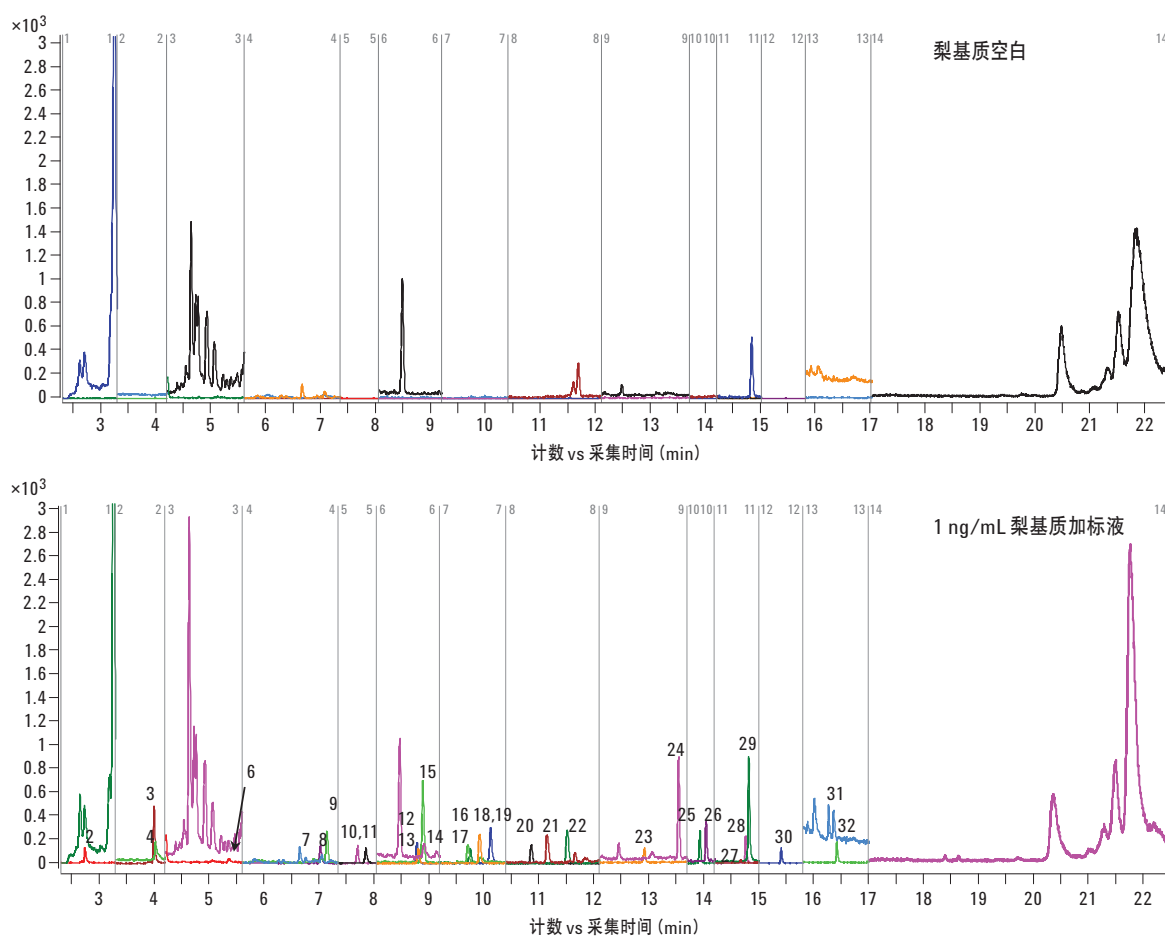


图 2. 梨基质空白和 1 ng/mL 农残梨基质加标液的 GC/QQQ MRM 色谱图。峰识别请参照表 3。由于低响应或者基质干扰,在梨基质中未能识别出 1 ng/mL 的甲胺磷 (1)、邻苯基苯酚 (5) 和溴氰菊酯 (33)

表 4. 定量结果 (梨基质)

农残	10 ng/mL 农残的梨基质加标溶液 10 次进样的 RSD (%)				LOQ (ng/mL)	R ² (LOQ–100 ng/mL)
	UI 衬管 1	UI 衬管 2	UI 衬管 3	UI 衬管 4		
甲胺磷	10.7	8.9	8.5	9.7	5	0.9859
敌敌畏 *	3.5	3.5	1.5	1.4	1	0.9885
速灭磷	2.5	1.4	2.0	1.2	1	0.9938
乙酰甲胺磷	4.5	5.6	3.6	2.5	1	0.9924
邻苯基苯酚	2.2	1.4	1.6	2.9	5	0.9949
氧化乐果	6.9	9.0	4.7	4.3	1	0.9936
乐果	3.1	2.9	2.6	1.6	1	0.9899
莠去津 *	1.4	2.1	2.0	1.8	1	0.9842
林丹 *	1.9	1.7	1.7	1.5	1	0.9836
二嗪磷 *	1.6	2.5	2.0	0.9	1	0.9962
百菌清 *	3.8	6.2	3.3	1.3	1	0.9953
甲基毒死蜱 *	1.7	1.6	2.4	1.3	1	0.9970
农利灵 *	3.2	4.4	3.0	1.0	1	0.9955
甲基立枯磷 *	2.1	2.3	3.1	1.0	1	0.9965
甲萘威	1.8	6.5	1.3	2.1	1	0.9935
苯氟磺胺 *	2.3	2.7	2.3	1.9	1	0.9958
氯甲桥苯 *	2.0	1.7	2.4	2.4	1	0.9953
马拉硫磷 *	2.9	2.3	1.8	1.6	1	0.9975
滴滴涕 *	2.8	1.9	2.4	0.8	1	0.9959
乙基嘧啶磷 *	3.5	4.0	1.7	2.5	1	0.9944
甲苯氟磺胺 *	1.7	2.2	3.1	2.1	1	0.9945
腐霉利 *	1.9	1.2	1.9	1.3	1	0.9942
异狄氏剂 *	4.0	2.2	3.0	1.2	1	0.9971
乙硫磷 *	3.5	1.0	2.1	2.1	1	0.9958
硫丹硫酸酯 *	2.0	3.5	2.0	0.9	1	0.9987
DDT *	8.2	11.9	13.6	9.3	1	0.9965
异狄氏剂酮	4.9	6.0	6.2	2.5	1	0.9989
异菌脲 *	2.6	3.6	3.0	1.4	1	0.9998
亚胺硫磷 *	2.5	5.6	6.1	3.7	1	0.9983
伏杀硫磷	1.4	2.8	4.4	3.0	1	0.9937
百灭宁	2.0	2.7	3.0	1.9	1	0.9998
蝇毒磷 *	2.2	5.2	4.5	2.5	1	0.9972
溴氰菊酯	5.0	7.5	3.5	7.3	5	0.9973

* 使用当前方法, 可获得更低 LOQ 的农残

橙子中农残的痕量分析

图 3 所示为橙子基质空白和 1 ng/mL 橙子基质加标液的 GC/QQQ MRM 色谱图。正如基质空白色谱图中所示，橙子基质中的干扰峰较少。溴氰菊酯附近的干扰峰并未影响溴氰菊酯的分析。虽然橙子基质空白中检出有邻苯基苯酚，但由于邻苯基苯酚的响应比较高，并且基质背景相对干净，邻苯基苯酚还是可以获得 1 ng/mL

的 LOQ。除了溴氰菊酯的 LOQ 为 5 ng/mL，其他 32 种农残的 LOQ 均达到 1 ng/mL。表 5 中，LOQ 低于 1 ng/mL 的农残以 “*” 标出。表 5 所示为橙子基质的定量结果和良好的线性结果。10 ng/mL QC 样品的 10 次进样重复性结果非常出色，大多数农残的 RSD 均小于 15%。而由于在橙基质中响应值的下降，10 次进样 DDT 的 RSD% 略高于 15%。

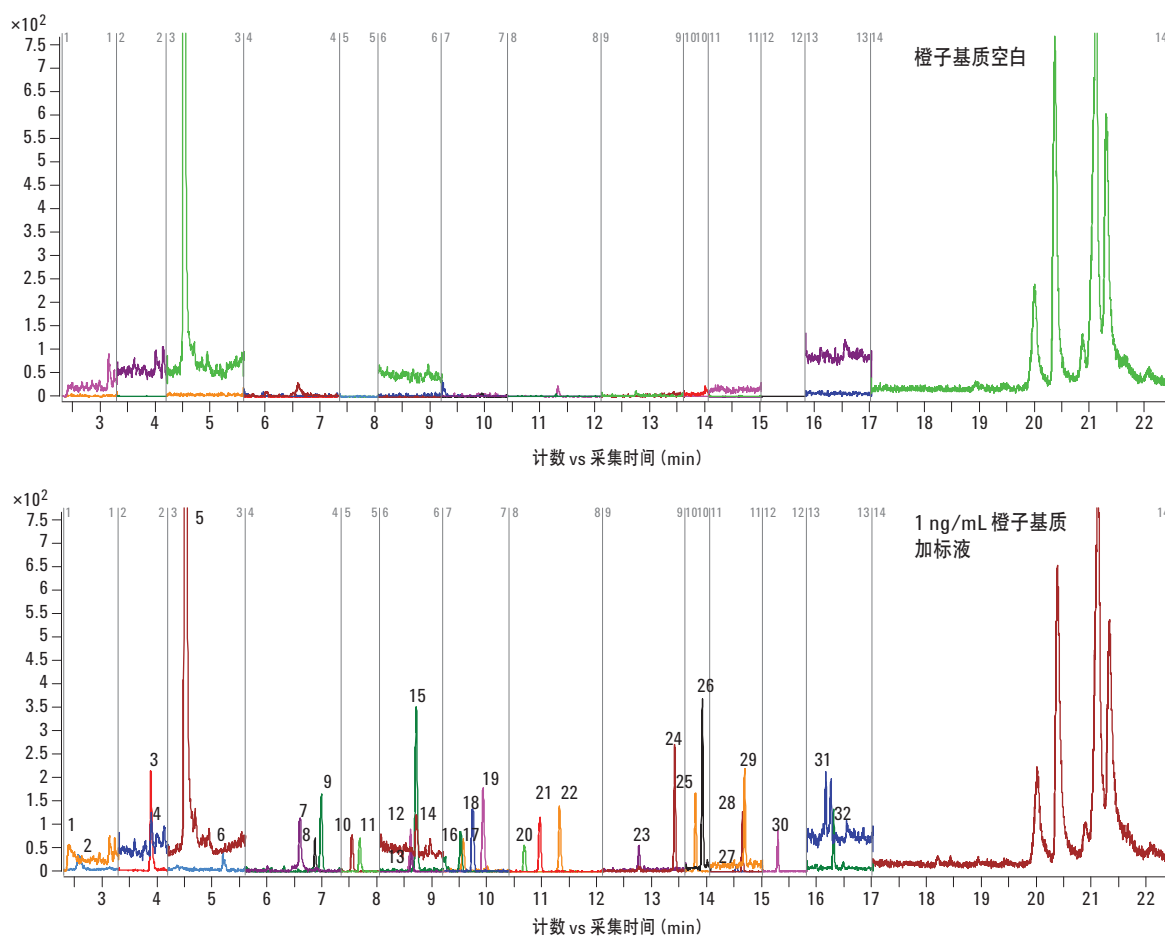


图 3. 橙子基质空白和 1 ng/mL 农残橙子基质加标液的 GC/QQQ MRM 色谱图。峰识别请参照表 3。由于低响应，在橙子基质中未能识别出 1 ng/mL 的溴氰菊酯 (33)

表 5. 定量结果 (橙子基质)

农残	10 ng/mL 农残的橙子基质加标溶液 10 次进样的 RSD (%)				LOQ (ng/mL)	R ² (LOQ–100 ng/mL)
	UI 衬管 1	UI 衬管 2	UI 衬管 3	UI 衬管 4		
甲胺磷	4.9	3.2	5.8	4.5	1	0.9966
敌敌畏 *	1.8	2.3	6.2	1.5	1	0.9996
速灭磷	2.6	2.2	8.4	0.7	1	0.9995
乙酯甲胺磷	11.2	4.4	10.3	8.6	1	0.9996
邻苯基苯酚	1.2	1.4	3.9	1.5	1	0.9977
氧化乐果	12.0	8.9	9.5	14.6	1	0.9993
乐果	5.6	2.8	8.2	5.5	1	0.9995
莠去津 *	1.2	2.0	5.7	1.0	1	0.9998
林丹 *	2.5	2.8	5.2	1.4	1	0.9997
二嗪磷 *	1.5	2.8	3.0	2.1	1	0.9971
百菌清 *	3.3	2.0	4.7	4.0	1	0.9987
甲基毒死蜱 *	3.2	3.3	2.9	1.6	1	0.9996
农利灵 *	2.1	2.6	7.1	1.8	1	0.9998
甲基立枯磷 *	1.6	2.1	2.8	1.1	1	0.9999
甲萘威	3.9	4.0	3.4	4.1	1	0.9991
苯氟磺胺 *	4.1	4.3	8.3	2.4	1	0.9965
氯甲桥苯 *	2.1	3.5	2.7	2.0	1	0.9997
马拉硫磷 *	4.2	4.0	4.5	2.2	1	0.9983
滴滴涕 *	2.2	1.1	3.2	2.7	1	0.9999
乙基嘧啶磷 *	3.0	2.2	5.0	1.3	1	0.9981
甲苯氟磺胺 *	3.4	3.0	5.6	1.9	1	0.9976
腐霉利 *	1.2	1.5	3.1	0.9	1	0.9993
异狄氏剂 *	2.9	1.7	3.2	2.9	1	0.9983
乙硫磷 *	6.6	6.9	7.9	3.5	1	0.9937
硫丹硫酸酯 *	6.4	3.1	8.4	3.7	1	0.9995
DDT *	14.1	15.1	15.8	11.3	1	0.9924
异狄氏剂酮	6.2	8.0	8.1	3.4	1	0.9987
异菌脲 *	4.0	3.3	7.9	1.1	1	0.9992
亚胺硫磷 *	11.6	9.5	9.3	9.5	1	0.9993
伏杀硫磷 *	5.7	6.3	5.8	4.8	1	0.9955
百灭宁	2.4	2.2	4.0	1.7	1	0.9999
蝇毒磷 *	7.0	7.4	7.6	7.7	1	0.9979
溴氰菊酯	5.6	6.1	4.3	7.1	5	0.9993

* 使用当前方法，可获得更低 LOQ 的农残

草莓中农残的痕量分析

图 4 所示为草莓基质空白和 1 ng/mL 农残草莓基质加标液的 GC/QQQ MRM 色谱图。对除邻苯基苯酚外的所有 MRM 跃迁，草莓基质空白的背景干扰都很低。邻苯基苯酚附近的基质干扰峰使其 LOQ 提高到 5 ng/mL。因为 1 ng/mL 样品产生的响应比较低，甲胺磷、氧化乐果和溴氰菊酯的 LOQ 也为 5 ng/mL。表 6 中，LOQ

低于 1 ng/mL 的农残已用 “*” 标出。表 6 列出了定量结果和良好的线性结果。大多数农残 10 ng/mL QC 样品 10 次重复性进样的 RSD 均小于 15%。氧化乐果的 RSD 大于 20%。有趣的是，DDT 的重复性很好，RSD 小于 10%。结果表明，不同基质对农残响应（MRM 跃迁）的影响不同。

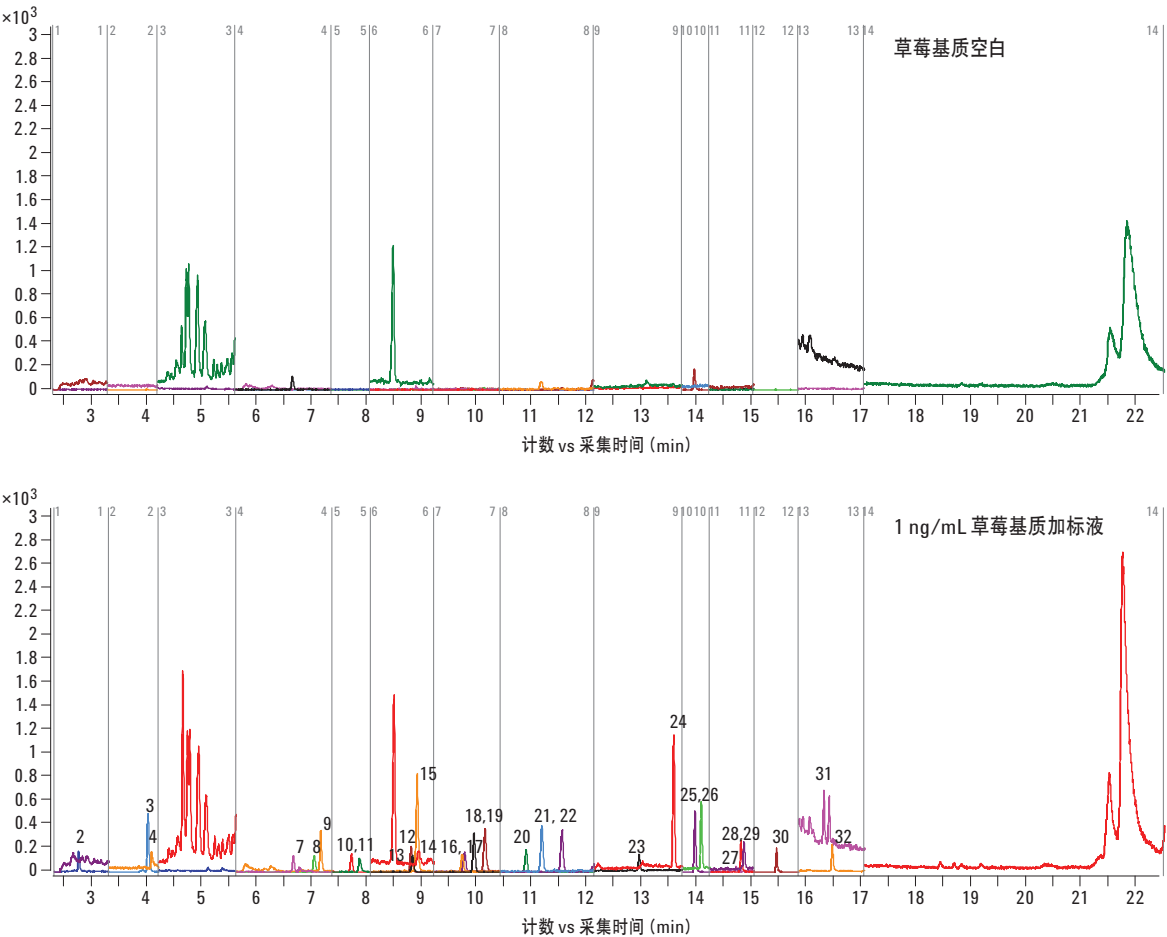


图 4. 草莓基质空白和 1 ng/mL 农残草莓基质加标液的 GC/QQQ MRM 色谱图。峰识别请参照表 3。由于低响应或者基质干扰，在草莓基质中未能识别出 1 ng/mL 的甲胺磷 (1)、邻苯基苯酚 (5)、氧化乐果 (6) 和溴氰菊酯 (33)

表 6. 定量结果 (草莓基质)

农残	10 ng/mL 农残的草莓基质加标溶液 10 次进样的 RSD (%)				LOQ (ng/mL)	R ² (LOQ–100 ng/mL)
	UI 衬管 1	UI 衬管 2	UI 衬管 3	UI 衬管 4		
甲胺磷	7.8	5.1	5.5	4.2	5	0.9845
敌敌畏 *	2.0	1.8	3.5	2.0	1	0.9915
速灭磷	1.4	3.5	1.3	2.1	1	0.9914
乙酰甲胺磷	14.4	16.5	12.8	15.5	1	0.9946
邻苯基苯酚	2.5	1.9	2.7	4.3	5	0.9946
氧化乐果	26.1	27.2	20.9	24.1	5	0.9998
乐果	5.1	7.0	5.3	10.2	1	0.9940
莠去津 *	2.4	2.7	1.3	2.4	1	0.9936
林丹 *	1.7	2.0	1.7	1.8	1	0.9914
二嗪磷 *	1.0	1.7	2.4	1.8	1	0.9910
百菌清 *	4.6	5.0	3.8	4.5	1	0.9885
甲基毒死蜱 *	2.2	3.9	2.4	2.3	1	0.9920
农利灵 *	2.4	2.0	1.8	1.8	1	0.9930
甲基立枯磷 *	1.0	1.5	2.0	0.9	1	0.9915
甲萘威	5.2	6.2	4.6	7.0	1	0.9968
苯氟磺胺 *	4.3	6.2	4.1	4.8	1	0.9900
氯甲桥萘 *	2.7	2.5	3.1	2.6	1	0.9935
马拉硫磷 *	2.3	3.1	3.2	3.6	1	0.9901
滴滴涕 *	1.4	1.3	1.2	1.5	1	0.9937
乙基噻啉磷 *	1.6	2.8	1.8	3.5	1	0.9907
甲苯氟磺胺 *	7.8	9.0	6.3	6.9	1	0.9922
腐霉利 *	1.7	2.0	1.2	1.8	1	0.9931
异狄氏剂 *	2.5	2.3	2.8	1.6	1	0.9953
乙硫磷 *	2.2	2.3	1.9	1.9	1	0.9939
硫丹硫酸酯 *	3.5	3.5	2.6	3.3	1	0.9962
DDT *	9.7	12.0	7.2	8.3	1	0.9931
异狄氏剂酮	5.1	5.3	4.0	5.2	1	0.9941
异菌脲 *	3.0	2.2	3.0	1.8	1	0.9944
亚胺硫磷 *	10.4	9.8	9.6	9.7	1	0.9897
伏杀硫磷 *	5.9	3.3	4.5	3.7	1	0.9914
百灭宁	1.3	1.9	2.3	2.7	1	0.9954
蝇毒磷 *	7.1	7.8	7.0	6.1	1	0.9939
溴氰菊酯	5.0	7.0	9.5	11.6	5	0.9897

* 使用当前方法, 可获得更低 LOQ 的农残

面粉中农残的痕量分析

图 5 所示为面粉基质空白和 1 ng/mL 农残面粉基质加标液的 GC/QQQ MRM 色谱图。对除邻苯基苯酚外所有 MRM 跃迁，面粉基质空白的背景干扰都很低。由于甲萘威在面粉基质中的低响应，其 LOQ 为 5 ng/mL。其他 32 种农残的 LOQ 均达到 1 ng/mL。

对 1 ng/mL 的邻苯基苯酚，共流出物的干扰峰对其响应的贡献低于 20%。面粉中甲胺磷、氧化乐果和溴氰菊酯均获得较理想的响应，LOQ 达到 1 ng/mL。表 7 中 LOQ 低于 1 ng/mL 的农残已用“*”标出。表 7 列出了定量结果和良好的线性结果。所有农残 10 ng/mL QC 样品 10 次重复性进样的 RSD 均小于 15%。

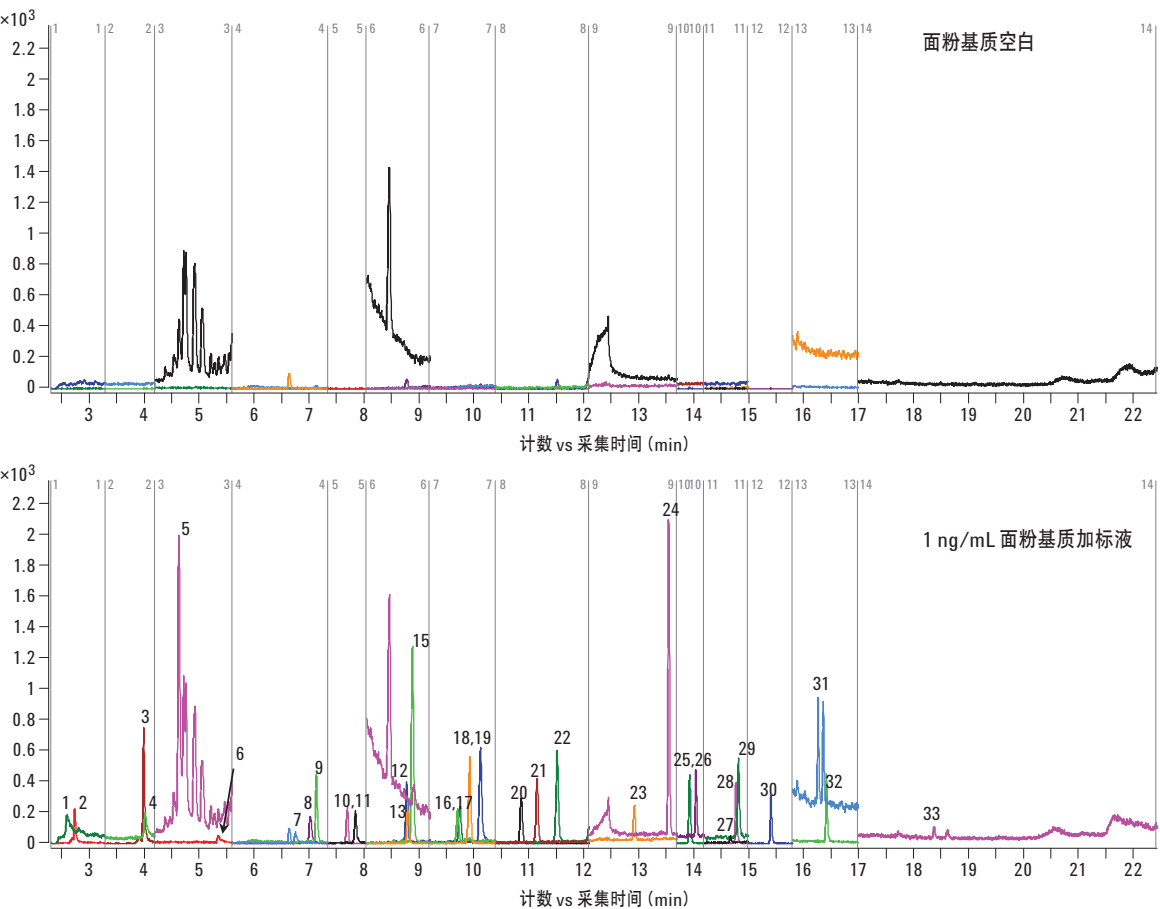


图 5. 面粉基质空白和 1 ng/mL 农残面粉基质加标液的 GC/QQQ MRM 色谱图。峰识别请参照表 3。由于低响应，在面粉基质中未能识别出 1 ng/mL 的甲萘威 (14)

表 7. 定量结果（面粉基质）

农残	10 ng/mL 农残的面粉基质加标溶液 10 次进样的 RSD (%)				LOQ (ng/mL)	R ² (LOQ–100 ng/mL)
	UI 衬管 1	UI 衬管 2	UI 衬管 3	UI 衬管 4		
甲胺磷	3.4	2.8	4.4	3.4	1	0.9983
敌敌畏 *	1.1	2.4	2.1	2.8	1	0.9960
速灭磷	1.2	1.1	1.5	1.3	1	0.9960
乙酰甲胺磷	7.9	4.4	4.9	3.3	1	0.9994
邻苯基苯酚	1.3	2.3	1.8	4.0	1	0.9929
氧化乐果	13.4	10.7	4.5	3.9	1	0.9991
乐果	4.9	4.3	4.6	3.6	1	0.9953
莠去津 *	2.7	2.0	1.8	2.3	1	0.9974
林丹 *	2.5	2.1	2.1	1.8	1	0.9947
二嗪磷 *	3.4	4.0	4.7	2.9	1	0.9943
百菌清 *	4.2	3.7	3.4	4.6	1	0.9945
甲基毒死蜱 *	3.3	2.9	3.6	2.4	1	0.9954
农利灵 *	2.4	2.2	2.4	2.4	1	0.9966
甲基立枯磷 *	2.5	2.3	2.3	1.9	1	0.9958
甲萘威	6.5	7.9	7.8	12.5	5	0.9956
苯氟磺胺 *	4.5	5.1	4.0	4.9	1	0.9975
氯甲桥苯 *	2.7	1.9	2.8	1.4	1	0.9968
马拉硫磷 *	3.6	3.4	2.9	2.5	1	0.9959
滴滴涕 *	1.2	1.8	1.4	1.4	1	0.9965
乙基嘧啶磷 *	4.1	5.1	3.9	2.8	1	0.9956
甲苯氟磺胺 *	5.7	5.9	3.0	5.8	1	0.9968
腐霉利 *	1.6	1.2	2.1	1.1	1	0.9976
异狄氏剂 *	2.3	3.1	2.5	2.1	1	0.9966
乙硫磷 *	4.8	4.7	4.0	2.8	1	0.9932
硫丹硫酸酯 *	9.2	8.1	8.5	6.8	1	0.9963
DDT *	15.1	12.6	9.2	15.0	1	0.9933
异狄氏剂酮	7.4	10.9	5.1	8.3	1	0.9971
异菌脲 *	7.5	5.8	6.1	8.2	1	0.9952
亚胺硫磷 *	5.6	4.9	3.2	5.1	1	0.9970
伏杀硫磷 *	4.1	4.2	2.9	3.2	1	0.9979
百灭宁	3.4	3.0	2.1	1.7	1	0.9976
蝇毒磷 *	7.9	6.4	4.5	4.7	1	0.9964
溴氰菊酯	7.7	9.9	9.3	7.5	1	0.9963

* 使用当前方法，可获得更低 LOQ 的农残

辣椒中农残的痕量分析

图 6 所示为辣椒基质空白和 1 ng/mL 农残辣椒基质加标液的 GC/QQQ MRM 色谱图。与面粉和草莓相同，辣椒基质空白对所有 MRM 跃迁的干扰均较小，虽然辣椒空白基质中检出邻苯基苯酚，但由于邻苯基苯酚的高响应和低干扰的基质背景，邻苯基苯酚的 LOQ 仍可达 1 ng/mL。由于 1 ng/mL 氧化乐果的响应较低，

其 LOQ 提高到了 5 ng/mL。其他 32 种农残的 LOQ 均达到 1 ng/mL。表 8 中 LOQ 低于 1 ng/mL 的农残已用“*”标出。表 8 列出了辣椒基质中农残的定量结果和良好的线性结果。与橙子结果相同，DDT 的 RSD 接近 15%，这个问题在分析很多样品时都存在。其他的农残都获得了良好的系统重复性。

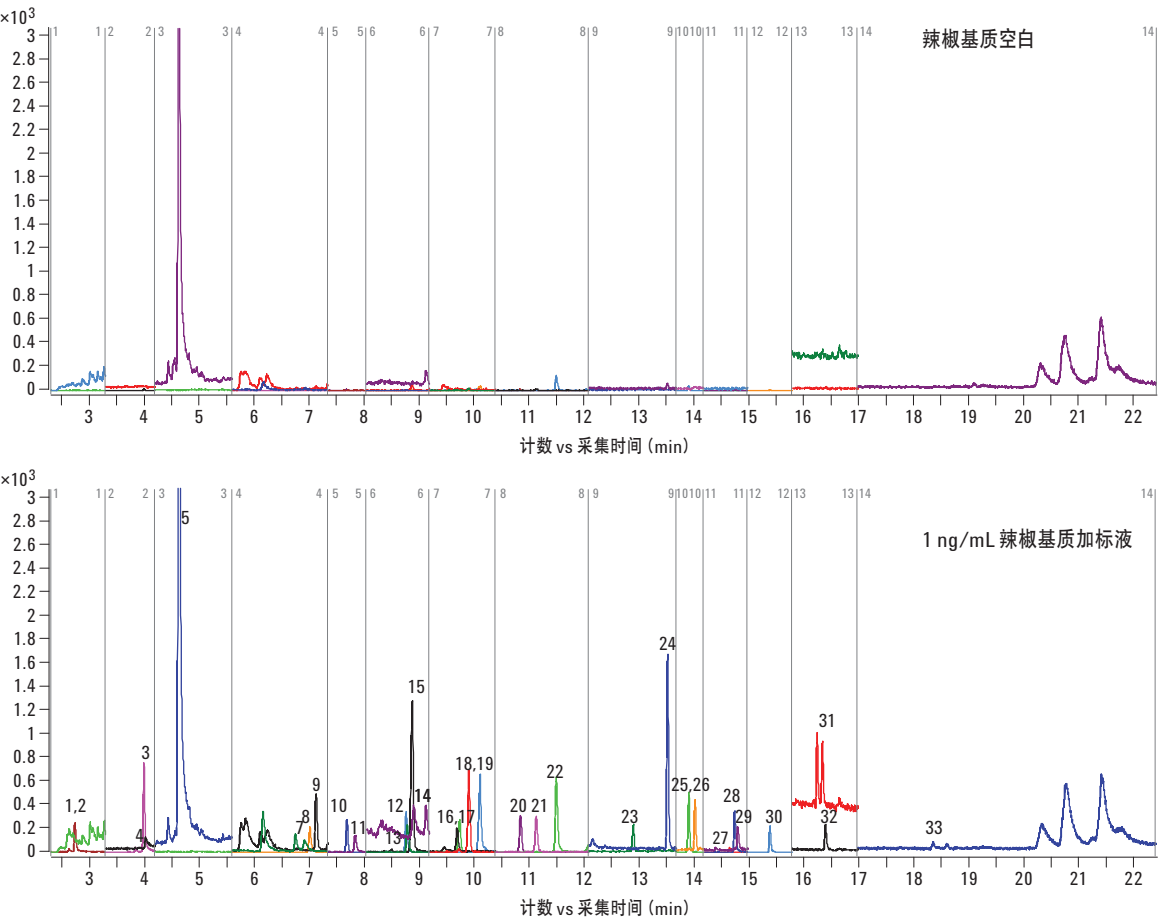


图 6. 辣椒基质空白和 1 ng/mL 农残辣椒基质加标液的 GC/QQQ MRM 色谱图。峰识别请参照表 3。由于低响应，在辣椒基质中未能识别出 1 ng/mL 的氧化乐果 (6)

表 8. 定量结果 (辣椒基质)

农残	10 ng/mL 农残的辣椒基质加标溶液 10 次进样的 RSD (%)				LOQ (ng/mL)	R ² (LOQ–100 ng/mL)
	UI 衬管 1	UI 衬管 2	UI 衬管 3	UI 衬管 4		
甲胺磷	4.9	3.1	4.4	2.9	1	0.9967
敌敌畏 *	2.3	1.8	1.7	1.9	1	0.9975
速灭磷	1.7	0.7	1.2	2.2	1	0.9948
乙酰甲胺磷	9.8	3.6	4.2	6.4	1	0.9891
邻苯基苯酚	1.2	0.9	1.3	2.6	1	0.9914
氧化乐果	13.0	9.3	6.7	8.2	5	0.9983
乐果	4.0	2.7	1.6	5.2	1	0.9866
莠去津 *	1.8	1.3	1.0	1.4	1	0.9949
林丹 *	1.3	1.5	3.0	2.0	1	0.9853
二嗪磷 *	1.7	2.3	1.7	2.5	1	0.9924
百菌清 *	4.6	2.3	2.1	4.3	1	0.9930
甲基毒死蜱 *	1.7	1.5	2.0	3.8	1	0.9935
农利灵 *	1.5	3.1	2.3	3.5	1	0.9946
甲基立枯磷 *	1.5	0.9	3.3	2.4	1	0.9949
甲萘威	3.5	3.7	1.1	4.9	1	0.9957
苯氟磺胺 *	4.3	4.7	3.0	2.3	1	0.9910
氯甲桥苯 *	2.5	2.1	1.8	1.9	1	0.9939
马拉硫磷 *	2.4	1.7	1.7	4.5	1	0.9904
滴滴涕 *	0.8	1.7	1.2	2.6	1	0.9922
乙基嘧啶磷 *	2.1	1.5	1.6	3.7	1	0.9932
甲苯氟磺胺 *	5.0	5.5	2.1	3.9	1	0.9815
腐霉利 *	2.5	3.1	2.4	1.7	1	0.9950
异狄氏剂 *	2.5	3.8	3.2	2.7	1	0.9929
乙硫磷 *	2.0	1.9	1.6	4.5	1	0.9859
硫丹硫酸酯 *	7.3	3.3	4.8	4.8	1	0.9943
DDT *	14.9	14.3	16.9	15.9	1	0.9863
异狄氏剂酮	7.6	7.2	8.3	9.3	1	0.9913
异菌脲 *	3.3	4.3	4.8	4.9	1	0.9954
亚胺硫磷 *	9.0	6.3	4.7	6.7	1	0.9902
伏杀硫磷 *	3.5	2.9	2.8	5.2	1	0.9885
百灭宁	2.6	3.3	3.3	3.3	1	0.9868
蝇毒磷 *	7.1	5.8	5.9	7.9	1	0.9831
溴氰菊酯	5.5	3.9	5.8	5.2	1	0.9981

* 使用当前方法, 可获得更低 LOQ 的农残

菠菜中农残的痕量分析

由于其基质的复杂性和反复性的基质抑制效应，菠菜是众所周知的富于挑战性的食品基质。图 7 所示为菠菜基质空白和 1 ng/mL 农残菠菜基质加标液的 GC/QQQ MRM 色谱图。基质效应使 1 ng/mL 的甲胺磷、敌敌畏、乙酰甲胺磷、氧化乐果、甲萘威和溴氰菊酯响应降低，并使它们的峰形也发生变化。因此，菠菜中这些农残的 LOQ 为 5 ng/mL。由于背景干扰，林丹丰度最高的 MRM 跃迁 (180.8 > 145) 无法用于定量。因此选择丰度稍低的 MRM 跃迁 (218.8 > 183) 用于定量。菠菜中，超过半数的农残（表 9 中已用

“*” 标出）LOQ 低于 1 ng/mL。表 9 列出了定量结果和良好的线性结果。大多数农残 10 ng/mL QC 样品 10 次重复进样的 RSD 均小于 15%。DDT、氧化乐果、硫丹硫酸酯和异狄氏剂酮的 RSD 略高于 15%。此外，乙酰甲胺磷、甲萘威、亚胺硫磷和异菌脲的响应表现出轻微的降低趋势。因此，在进行多组分分析的时候，有必要增加更换衬管的频率。苯氟磺胺和甲苯氟磺胺为碱性标记化合物，他们在菠菜萃取液中的不稳定性导致了其 RSD 值要高于在其他基质中的 RSD 值。

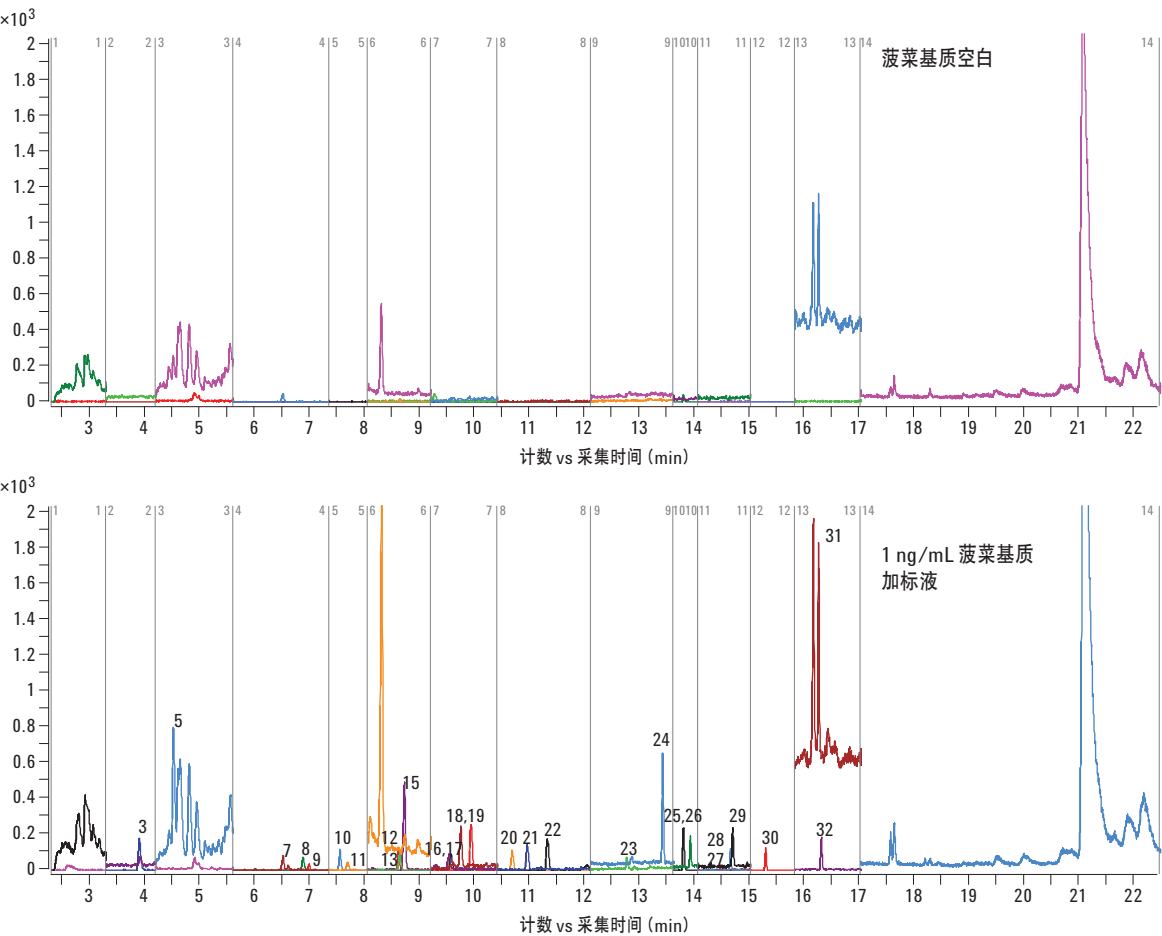


图 7. 菠菜基质空白和 1 ng/mL 农残菠菜基质加标液的 GC/QQQ MRM 色谱图。峰识别请参考表 3。由于低响应或者基质干扰，在菠菜基质中未能识别出 1 ng/mL 的甲胺磷 (1)、敌敌畏 (2)、乙酰甲胺磷 (4)、氧化乐果 (6)、甲萘威 (14) 和溴氰菊酯 (33)

表 9. 定量结果 (菠菜基质)

农残	10 ng/mL 农残的菠菜基质加标溶液 10 次进样的 RSD (%)				LOQ (ng/mL)	R ² (LOQ–100 ng/mL)
	UI 衬管 1	UI 衬管 2	UI 衬管 3	UI 衬管 4		
甲胺磷	4.9	3.0	4.4	4.2	5	0.9992
敌敌畏 *	1.4	4.1	2.9	1.2	5	0.9977
速灭磷	2.6	3.6	2.1	2.2	1	0.9989
乙酰甲胺磷	11.3	7.1	9.5	7.2	5	0.9999
邻苯基苯酚	3.1	1.9	6.2	4.6	1	0.9985
氧化乐果	19.1	11.1	10.2	14.0	5	0.9970
乐果	4.7	4.9	4.1	7.0	1	0.9997
莠去津 *	1.7	1.7	1.6	2.1	1	0.9970
林丹 *	6.0	7.1	8.0	3.7	1	0.9980
二嗪磷 *	2.2	3.1	1.5	1.4	1	0.9996
百菌清 *	5.5	12.7	8.6	4.3	1	0.9989
甲基毒死蜱 *	2.4	2.4	2.3	1.9	1	0.9996
农利灵 *	2.1	1.9	2.4	2.2	1	0.9991
甲基立枯磷 *	1.5	1.1	1.6	1.3	1	0.9998
甲萘威	9.7	10.2	13.0	8.6	5	0.9990
苯氟磺胺 *	11.5	18.2	10.9	8.4	1	0.9992
氯甲桥苯 *	3.1	1.9	1.6	1.8	1	0.9985
马拉硫磷 *	2.7	3.6	2.1	4.5	1	0.9995
滴滴涕 *	1.4	0.9	0.9	1.8	1	0.9998
乙基嘧啶磷 *	2.7	4.1	2.9	2.8	1	0.9997
甲苯氟磺胺 *	13.0	18.7	11.8	9.6	1	0.9981
腐霉利 *	1.4	1.4	1.4	1.3	1	0.9993
异狄氏剂 *	5.1	5.3	3.0	2.5	1	0.9992
乙硫磷 *	2.2	5.1	5.7	2.3	1	0.9988
硫丹硫酸酯 *	6.5	17.4	10.0	4.9	1	0.9991
DDT *	45.5	37.9	32.1	15.7	1	0.9897
异狄氏剂酮	13.3	22.0	10.4	15.8	1	0.9991
异菌脲 *	9.5	12.5	9.5	4.7	1	0.9987
亚胺硫磷 *	10.5	11.1	8.8	12.6	1	0.9992
伏杀硫磷 *	3.6	5.7	3.6	5.4	1	0.9996
百灭宁	1.2	3.9	2.8	2.2	1	0.9985
蝇毒磷 *	6.9	9.1	4.7	7.8	1	0.9992
溴氰菊酯	6.8	6.0	5.0	5.2	5	0.9983

* 使用当前方法，可获得更低 LOQ 的农残

结论

利用 GC/MS 或者 GC/MS/MS 进行食品基质中的多农残分析一直是一项具有挑战性的工作。不同基质对不同的分析物质，尤其像氧化乐果、DDT 和乙酰甲胺磷这样的活性物质表现出的影响也不尽相同。基质会干扰定量结果，降低响应（导致高定量限）和/或扭曲峰形。因此，采用基质匹配的校准曲线对获得准确而可靠的定量结果至关重要。

图 8 所示为不同基质 10 次进样的重复性结果（响应系数 %RSD）比较。反吹和安捷伦超高惰性玻璃棉衬管可有效保护整个系统，

改善系统的耐受性。而对于复杂难分析的食品基质如菠菜，在进行多组分残留分析时，需要对活性物质如氧化乐果和 DDT 在峰形和重复性上给予更多的关注。

此报告使用 GC/QQQ 对 6 种不同种植作物基质中的 33 种代表性农残组分进行了测定，结果表明，对于大多数农残来说，定量限（LOQ）可达 1 ng/mL 甚至更低，从 LOQ 到 100 ppb 间的线性良好，10 ng/mL 农残基质加标液的重复性结果令人满意。而在某些基质中，甲胺磷、氧化乐果、甲萘威和溴氰菊酯的 LOQ 无法达到 1 ng/mL。在报告所涉及的所有食品基质中，大多数农残均表现出了卓越的线性（ $R^2 > 0.99$ ）和重复性（%RSD < 15%）。

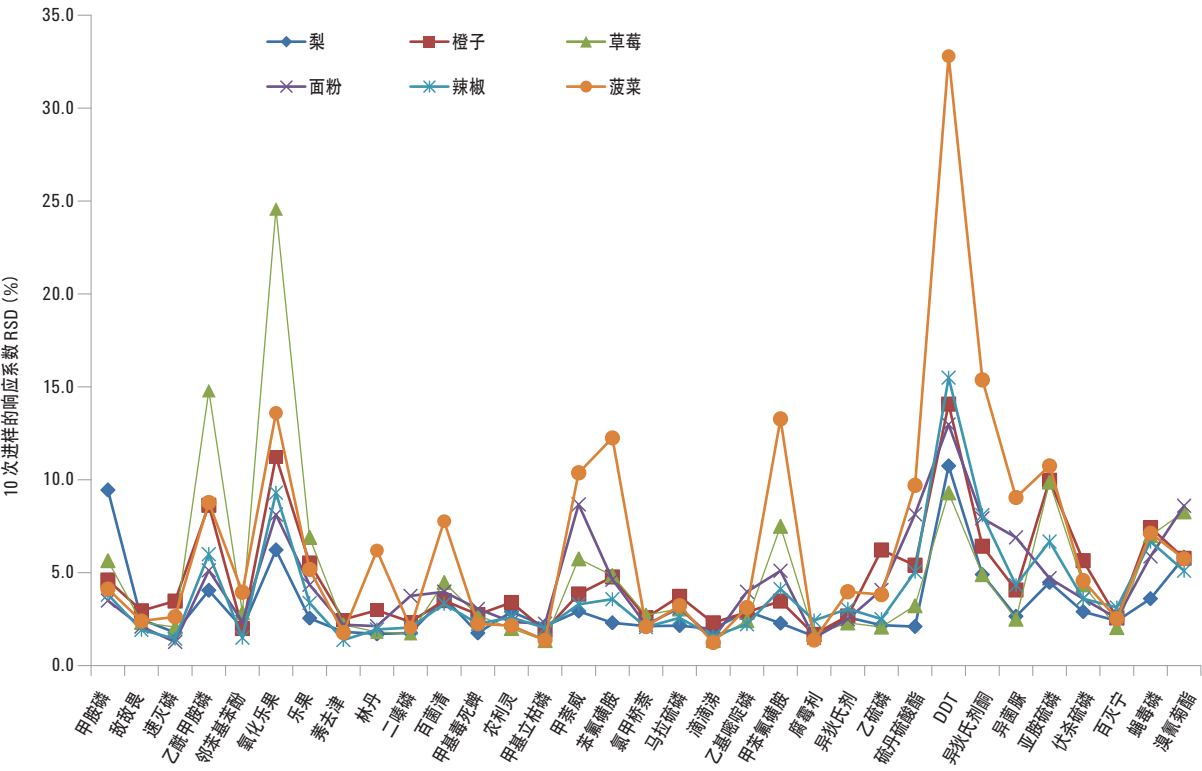


图 8. 不同基质中，10 次进样的重复性（响应系数 % RSD）比较

参考文献

1. M. Anastassiades and 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," J. AOAC Int., 2003, 86, 412- 431.
2. L. Zhao, D. Schultz 和 J. Stevens, "采用 Agilent Bond Elut QuEChERS AOAC 试剂盒测定苹果中农药残留的 GC/MS 分析", 安捷伦科技出版物, 5990-4068CHCN
3. L. Zhao 和 J. Stevens, "采用 Agilent Bond Elut QuEChERS AOAC 试剂盒测定菠菜中农药残留的 GC/MS 分析", 安捷伦科技出版物, 5990-4305CHCN
4. M.J. Szelewski 和 B. Quimby, "复杂基质样品中快速检测农药的新手段", 安捷伦科技出版物, 5989-1716CHCN
5. CK. Meng, "用反吹技术提高柱效和延长柱寿命", 安捷伦科技出版物, 5989-6018CHCN
6. P.L. Wylie 和 CK. Meng, "安捷伦三重四极杆 GC/MS/MS 分析 175 种农药残留", 安捷伦科技出版物, 5990-3578CHCN
7. L. Zhao 和 D. Mao, "使用带玻璃毛超惰性衬管的 GC/MS/MS 进行食品中农药的分析", 安捷伦科技出版物, 5990-7706CHCN
6. V. Giarrocco 和 B.Quimby, "Retention Time Locking: Concepts and Applications" (保留时间锁定: 概念和应用), 安捷伦科技出版物, 5966-2469EN
7. L. Zhao、A.D. Broske、D. Mao 和 A. Vickers, "采用气相色谱和活性化合物评估超高惰性衬管去活技术", 安捷伦科技出版物, 5990-7380CHCN

更多信息

有关我们产品和服务的更多信息, 请访问

www.agilent.com/chem/cn

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦科技公司对本资料中所包含的错误, 以及由于使用本资料所引起的相关损失不承担责任。

本资料中的信息、说明和性能指标如有变更, 恕不另行通知。

© 安捷伦科技(中国)有限公司, 2011

2011 年 11 月 4 日, 中国印刷

5990-9317CHCN



Agilent Technologies