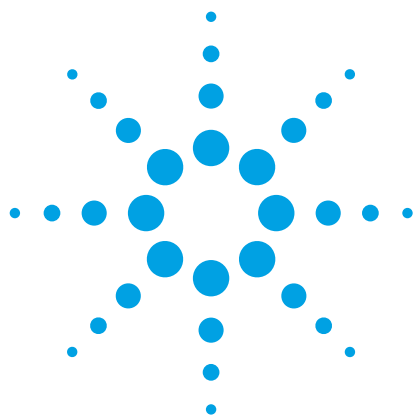




GC/MS 和 LC/MS 联合对蔬菜汁中的农药残留进行全面检测

应用简报

食品安全

作者

Fadwa Al-Taher, Rima Juskelis,
Yang Chen 和 Jack Cappozzo
Institute for Food Safety and Health
Illinois Institute of Technology
Bedford Park, IL, 美国

Philip L. Wylie 和 Jerry Zweigenbaum
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centreville Rd
Wilmington, DE 19808, 美国

摘要

食品中农药残留的全面检测需要 GC/MS 和 LC/MS 技术联合来完成。本应用简报采用安捷伦 GC/MS 和 LC/MS 仪器平台，建立了一种蔬菜汁中 39 种农药可靠的定量分析方法。采用 GC/MS SIM 检测，大多数农药的定量限（LOQ）在 5-50 ng/mL 范围内，而对于 GC/MS/MS 的 LOQ 是 0.25-10 ng/mL，LC/MS/MS 的 LOQ 是 0.1-10 ng/mL。采用 MS/MS 检测，方法的检测灵敏度和选择性都得到改善，大多数农药的加标回收率在 70-120% 范围内。

前言

随着食品工业全球化的快速发展，人们对食品安全的关注也日益增加，对食品中所监控的农药品种的数量和这些农药允许的残留水平的规定也发生了巨大变化。在美国，现在已登记的农药超过 1000 种，美国环境保护局（EPA）对其中约 400 种农药建立了限量标准，并由美国食品药品监督管理局（FDA）强制执行。欧盟（EU）和日本也对食品中的农药残留进行严格监管，制定了食品和动物饲料中农药的最高残留限量（MRLs）。尽管这些限量水平各异，但默认限量是 10 ppb。



Agilent Technologies

因此，食品检验实验室应该有能力检测和定量大量食品中数百种极低浓度水平污染的农药。没有一种单一的分析手段可以满足这种灵活多样的分析需求。鉴于农药污染物多变的化学性质和存在数量巨大的待检测化合物，这就要求有各种色谱和质谱系统来完成这项分析任务。对于那些很容易挥发且不易降解的农药，GC/MS（气相色谱-单四极杆质谱）即是一个理想的分析工具，因为它有容量很大的农药谱库，以及解卷积软件可用于农药品种鉴定。复杂基质食品要求采用 GC/MS/MS（气相色谱串联质谱）分析，以满足在存在极大量背景化合物干扰基质时具有理想选择性和检测灵敏度的需求。对于极性非常大、不容易挥发、热稳定性差或者不易衍生的农药如氨基甲酸酯类和有机磷类农药，最好采用液相色谱（LC）分析。LC/MS/MS 尤其适用于分析已知的一组目标农药，因为它在复杂食品基质样品分析中具有高灵敏度和特异性。

本应用简报采用这三种质谱技术实现了蔬菜汁中 39 种农药残留的全面检测。运用这三种仪器系统，能成功检测 39 种农药，同时对其检测限和回收率均进行了测定。采用配备了安捷伦质量选择检测器（MSD）的 GC/MS 分析加标样品，同时采用安捷伦解卷积报告软件（DRS）、保留时间锁定（RTL）的农药和内分泌干扰物信息库处理分析结果。在 GC/MS 的 SIM 模式下进行农药的确证和定量。采用安捷伦三重四极杆 GC/MS 系统，在多反应监测模式下进行 GC/MS/MS 分析，提高了农药的检测灵敏度和特异性。对于极性强的农药，最好采用安捷伦三重四极杆 LC/MS 系统进行 LC/MS/MS 分析。所有三种仪器系统分析样品的制备使用 AOAC QuEChERS 方法[1]。农药在 SIM 检测模式下进行 GC/MS 分析，典型的线性范围为 25 ng/mL (ppb) -1 µg/mL (ppm)，而采用 GC/MS/MS 方法分析时，大多数农药的线性范围是 2.5 ng/mL-1 µg/mL。当采用 LC/MS/MS 进行分析时，一些农药可获得更宽的线性范围（0.5 ng/mL-1 µg/mL）。三种分析平台的使用保证了对 39 种农药的筛选和确证能力，可确定相关蔬菜汁产品的质量是否符合国际规范的要求。

实验部分

试剂与标准品

大多数农药标准品来自美国 EPA 农药库（米德堡，马里兰州），其它的来自 Fluka/Sigma Aldrich 公司。农药标准溶液采用美国食品杂货制造商协会-食品工业分析化学家委员会提供的未加标的空白蔬菜汁制备。分别称取各农药标准品 10 mg，用 10 mL 甲醇溶解，制成每种农药的贮备溶液（1 mg/mL）。取适量上述农药贮备液置于一个 100 mL 量瓶中混合，乙腈定容，制成各农药浓度为 50 µg/mL 的 39 种农药的中间贮备液。取农药中间贮备液适量加标到蔬菜汁中混合，制备基质匹配的校准标准溶液（0.5 ng/mL–1 µg/mL）。

农残级乙腈和甲醇、最优或 LC/MS 级水，以及甲酸购自 Fisher Scientific 公司。

仪器

GC/MS 实验采用一台 Agilent 7890A 系列气相色谱仪，配备了具有三重离轴检测器的 Agilent 5975C 系列 GC/MS inert XL MSD，电子轰击（EI）电离模式。保留时间锁定和解卷积报告软件用于在扫描模式下筛选蔬菜汁中的加标农药。嵌入 DRS 的由美国国家标准与技术研究所（NIST）开发的自动质谱解卷积和识别系统（AMDIS）用来从蔬菜汁脏基质样品谱图中分离目标农药谱图。然后样品采用由扫描模式分析得到的目标离子和定性离子进行选择离子监测（SIM）分析。仪器条件见表 1。

表 1. GC/MS 运行条件

GC 运行条件		
	去活限流器：Agilent 0.7 m × 0.15 mm （部件号 160-7625-5） 分析柱：Agilent J&W HP-5ms 色谱柱， 15 m × 0.25 mm， 0.25 μm （部件号 19091S-431）	
进样体积	1 μL	
进样模式	多模式进样口上的冷不分流进样 60 °C（保持 0.35 min）；以 900 °C/min 的速度升至 280 °C（保持 15 min）；以 900 °C/min 的速度升至 300 °C	
柱温程序	Scan 模式 70 °C 保持 1 min 以 50 °C/min 的速度从 70 °C 升至 150 °C 以 6 °C/min 的速度从 150 °C 升至 200 °C 以 16 °C/min 的速度从 200 °C 升至 280 °C，保持 5 min 290 °C 时增加 4 min 以反吹色谱柱	SIM 模式 60 °C 保持 1.5 min 以 50 °C/min 的速度从 60 °C 升至 150 °C 以 8 °C/min 的速度从 150 °C 升至 240 °C 以 50 °C/min 的速度从 240 °C 升至 280 °C，保持 2.5 min 以 100 °C/min 的速度从 280 °C 升至 290 °C，保持 2.05 min 290 °C 时增加 4 min 以反吹色谱柱
SIM 时的流速	1 mL/min 恒流模式	
Scan 时的初始流速	2.7 mL/min （名义值，恒压模式）	
保留时间锁定	扫描运行中锁定甲基毒死蜱的保留时间 8.298 min	
传输线温度	280 °C 分析柱连接在多模式进样口和三通管之间。0.7 m 限流器连接在三通管和 MSD 之间。采用一个辅助 EPC 单元设置三通管的压力为 4 psig	
MSD 条件		
扫描模式	Scan 和 SIM 模式独立运行	
模式	电子轰击（EI）	
离子源温度	300 °C	
四极杆温度	200 °C	

GC/MS/MS 实验采用 Agilent 7890A 系列气相色谱仪联用 Agilent 7000B 三重四极杆 GC/MS 系统，EI 离子化模式。样品分析采用多反应监测模式（MRM）。仪器条件见表 2，每种农药的保留时间、定量和定性离子对，以及碰撞能量见表 4。

LC/MS/MS 实验采用 Agilent 1200 系列液相色谱仪联用带有喷射流技术的 Agilent 6460 系列三重四极杆 LC/MS 系统。仪器条件列于表 3，每种农药的保留时间、定量和定性离子对，以及碰撞能量见表 4。

表 2. GC/MS/MS 运行条件

GC 运行条件

色谱柱	两根 Agilent J&W HP-5ms, 15 m × 0.25 mm, 0.25 µm (部件号 19091S-431UI) 色谱柱通过一个三通管连接
进样体积	1 µL
进样模式	多模式进样口上的冷不分流进样
进样口温度程序	60 °C (保持 0.35 min) ; 以 600 °C/min 的速度升至 270 °C
柱箱升温程序	60 °C 保持 1 min 以 40 °C/min 的速度从 60 °C 升至 170 °C 以 10 °C/min 的速度从 170 °C 升至 310 °C, 保持 1.25 min
流速	1.224 mL/min (恒流模式)
溶剂延迟	2.3 min
流速模式	恒流, 甲基毒死蜱保留时间被锁定在 9.143 min
传输线温度	300 °C
运行时间	19 min
反吹配置	三通管 (PUU) 连接在两根 15 m 分析柱之间。在运行结束时, 色谱柱 1 在 310 °C 柱温下反吹 4 min, 进样口压力 1 psi, PUU 压力保持在 60 psi

三重四极杆质谱条件

模式	电子轰击 (EI), MRM
离子源温度	300 °C
四极杆温度	两者均在 180 °C

表 3. LC/MS/MS 运行条件

LC 运行条件

色谱柱	Agilent ZORBAX Eclipse-plus C18, 2.1 × 100 mm, 1.8 µm (部件号 959758-902)
柱温	40 °C
进样体积	5 µL
流动相	A=0.1% 甲酸双蒸水溶液 B=0.1% 甲酸乙腈溶液
运行时间	15 min
流速	0.3 mL/min
梯度程序	初始 5% B; 10 min 内升至 95% B, 然后 5 min 内升至 100% B
三重四极杆质谱条件	
模式	ESI, 正离子模式, MRM
鞘气	350 °C, 11 L/min
干燥气流速	11 L/min
雾化器压力	40 psi
毛细管电压	4000 V
喷嘴电压	1000 V

表 4. GC/MS/MS 和 LC/MS/MS 鉴定 39 种农药的目标和定性离子对

化合物名称	GC/MS/MS							LC/MS/MS						
	定量离子对				定性离子对			定量离子对				定性离子对		
	保留时间 (min)	母离子	子离子	CE (V)	母离子	子离子	CE (V)	保留时间 (min)	母离子	子离子	CE (V)	母离子	子离子	CE (V)
乙酰甲胺磷	5.567	136	94	13	136	42	8	2.458	184	142.9	4	184	95	20
啶虫脒								5.216	223.1	125.9	20	223.1	99	44
醚菌酯	18.189	344.1	172	46	344.1	156	46	8.518	404.1	372.1	8	404.1	344.1	24
联苯菊酯	13.721	181	166	15	181	165	35	12.447	440.2	181.2	5	440.2	166.2	40
啶酰菌胺	16.384	140	112	15	140	76	30	8.698	343	307	16	343	271.1	32
甲萘威	9.054	144	115	30	144	89	50	7.112	202.1	145	4	202.1	127	28
多菌灵								3.272	192.1	160.1	20	192.1	132.1	25
百菌清	8.412	265.9	169.9	28	265.9	133	53							
氯苯胺灵	6.952	213	171.7	5	127	92	20	8.856	214.1	172	5	214.1	154	15
毒死蜱	9.768	196.9	168.9	17	196.9	107	40	11.025	350	293.9	15	350	197.9	30
氟氯氟菊酯	15.533	163	127	5	163	91	14							
氯氟氟菊酯, λ	14.687	181	152	30	181	127	30							
氯氟菊酯	16.293	181.1	152.1	25	181.1	127.1	35							
啉菌环胺	10.215	224.1	208.1	27	224.1	118.1	45	7.951	226.1	108	30	226.1	93	40
氯硝胺	7.638	206	176	13	206	124	30							
狄氏剂	11.513	262.9	192.9	40	262.9	190.9	35							
乐果	7.63	125	93	15	125	79	5	5.098	230	199	5	230	171	10
氰戊菊酯 1	17.202	225	119	15	167.1	125	12							
氰戊菊酯 2	17.396	225	119	15	167.1	125	12							
甲氰菊酯	13.846	181.1	152	26	181.1	127.1	26	11.025	350.2	197.9	16	350.2	125.1	5
啉菌腈	11.358	248	154	25	248	127	30	8.268	266.1	158	15	266.1	229	20
灭菌丹	10.982	259.9	130	20	259.9	102	40							
吡虫啉								4.952	256.1	209	10	256.1	175.1	10
马拉硫磷	9.549	173.1	117.1	10	173.1	99	15	9.049	331.1	127	5	331.1	99	15
灭多威								3.886	163.1	106	4	163.1	88	4
甲氧虫酰肼								8.927	369.2	149.1	16	369.2	313.1	0
腈菌唑	11.538	179	152	6	179	125	14	8.47	289.1	125	20	289.1	89	50
氧乐果	6.755	156	110	7	156	79	27	2.832	214	124.9	20	214	109	28
杀线威								3.675	220.1	90.1	0	220.1	72.1	4
顺式-氯菊酯	15.413	183.1	168.1	15	183.1	153	18							
反式-氯菊酯	15.534	183.1	165.1	10	183.1	115.1	30							
邻-苯基苯酚	6.113	170	141	30	170	115	45							
亚胺硫磷	13.705	160	133	15	160	77	30	8.438	318	160	5	318	133	40
胡椒基丁醚	13.181	176	131	16	176	103	30	10.762	356.2	177.1	10	356.2	119.1	35
丙环唑	12.738	259.1	191	5	259.1	173	20	9.223	342.1	159	20	342.1	69	20
多杀菌素 A								7.847	732.5	142.1	35	732.5	98	55
多杀菌素 D								8.137	746.5	142.1	35	746.5	98	55
虫酰肼								9.394	353.2	297.2	5	353.2	133.1	15
噻苯咪唑	10.487	201	174	20	201	65	54	3.475	202	175	24	202	131.1	36
噻虫嗪	10.112	246.9	212	10	246.9	182	20	4.277	292	211	4	292	181	20
禾草丹	9.599	257	100	5	257	72	22	10.045	258.1	125.1	25	258.1	100.1	5
肟菌酯	12.758	222	130	14	116	63	30	10.322	409.2	186.1	10	409.2	145	40

CE = 碰撞能量

样品前处理

按照其说明书操作，所用农药用 Agilent SampliQ QuEChERS 萃取试剂盒（部件号 5982-5755）和水果及蔬菜用 Agilent SampliQ QuEChERS AOAC 分散 SPE 试剂盒（部件号 5982-5022）实现了加标 39 种农药蔬菜汁的提取和净化。样品先在缓冲溶液/乙腈系统中提取，然后加入盐进行提取/分配，最后的净化采用分散固相萃取技术（dispersive SPE）[2]。提取和净化后，将 200 μ L 各样品溶液移入自动进样瓶中，准备进行 GC/MS、GC/MS/MS 和 LC/MS/MS 分析。

数据分析

在扫描模式下，采用带有安捷伦解卷积报告软件（DRS，部件号 G1716AA）和保留时间锁定（RTL）的农药和内分泌干扰物信息库（部件号 G1672AA）的安捷伦质量选择检测器（MSD）进行加标样品的 GC/MS 分析。

在三种仪器系统上，分别测定了所有 39 种农药的基质匹配校准曲线（0.5 ng/mL -1000 ng/mL）。这些曲线通过以信号强度（峰面积）对相应农药浓度作图获得，同时采用 GC/MS/MS 和 LC/MS/MS 配置的 Agilent MassHunter 定量分析软件，以加权线性回归（ $1/x$ ）计算 R^2 ，GC/MS 数据采用 Agilent Chemstation 数据分析软件进行分析。采用相同的软件，基于信噪比值（S/N）为 3 : 1 和 10 : 1 时，分别计算方法的检出限（LODs）和 LOQs。

结果与讨论

全面的农药覆盖范围

本文开发了三种用于水果和蔬菜中常见 39 种农药的分析方法。然而没有任何一种单一的方法能够检测全部 39 种农药，GC/MS、GC/MS/MS 和 LC/MS/MS 三法结合，可以满足对 39 种农药的检测灵敏度和定量的要求。在 GC/MS 扫描模式下，采用保留时间锁定和解卷积报告软件对蔬菜汁中加标的农药进行筛选。然后样品采用由扫描模式分析得到的目标离子和定性离子

进行 GC/MS SIM 分析。GC/MS SIM 方法采用一个目标离子和用于农药品种鉴定的三个定性离子，GC/MS/MS MRM 方法采用两种转换离子进行分析。使用 Mass Hunter Acquisition 软件中的优化工具可以确定 LC/MS/MS MRM 分析中 39 种农药的转换离子通道、碎裂电压和碰撞能量。每个 MRM 分析可依次使用多达三种转换离子通道。表 4 列出了采用 GC/MS/MS 或 LC/MS/MS，或者兼用两者鉴定出的农药。农药按照字母顺序排列，同时附有其保留时间、定量和定性离子对的母离子和子离子，以及碰撞能量。

线性、LOD 和 LOQ

在全部三种仪器系统上，采用基质匹配的校准溶液（0.5 ng/mL -1 μ g/mL）测定了 39 种农药的校准曲线。表 5 总结了采用三种方法得到的每种农药的线性范围、通过加权线性回归（ $1/x$ ）得到的曲线拟合数据及其 LODs 和 LOQs。当采用 GC/MS/MS 分析时，大多数农药在 2.5 ng/mL (ppb) -1 μ g/mL (ppm) 的浓度范围内呈线性， $R^2 > 0.99$ ，而采用 GC/MS SIM 分析时，线性范围是 25 ng/mL-1 μ g/mL， $R^2 > 0.99$ 。采用 LC/MS/MS 分析某些农药可以得到更宽的线性范围（0.5 ng/mL-1 μ g/mL），一般 $R^2 > 0.98$ 。

采用 GC/MS/SIM、GC/MS/MS 和 LC/MS/MS 分析基质匹配的标准溶液得到每种农药的 LOD，对于目标离子（SIM）或者 MS/MS 离子对最少可以获得 3 : 1 的信噪比。GC/MS/MS 分析时，大多数 LOD 值在 0.1 ng/mL-10 ng/mL 范围内，同时 GC/MS SIM 的 LOD 是 1 ng/mL - 25 ng/mL，LC/MS/MS 的 LOD 是 0.05 ng/mL -10 ng/mL。

采用 GC/MS/SIM、GC/MS/MS 和 LC/MS/MS 分析基质匹配的标准溶液得到每种农药的 LOQ，对于目标离子（SIM）或者 MS/MS 离子对最少可以获得 10 : 1 的信噪比。GC/MS SIM 分析时，大多数 LOQ 值在 5ng/mL-50 ng/mL 范围内，同时 GC/MS/MS 的 LOQ 是 0.25 ng/mL-10 ng/mL，LC/MS/MS 的 LOQ 是 0.1 ng/mL-10 ng/mL。

表 5. 线性、LOD 和 LOQ

化合物名称	GC/MS				GC/MS/MS				LC/MS/MS			
	线性 (ng/mL)	R ²	LOD (S/N=3) (ng/mL)	LOQ (S/N=10) (ng/mL)	线性 (ng/mL)	R ²	LOD (S/N=3) (ng/mL)	LOQ (S/N=10) (ng/mL)	线性 (ng/mL)	R ²	LOD (S/N=3) (ng/mL)	LOQ (S/N=10) (ng/mL)
乙酰甲胺磷					10-1000	0.9983	5	10	5-1000	0.9996	2.5	5
啶虫脒									50-500	0.9951	0.1	0.25
醚菌酯	25-1000	0.9947	10	25	10-1000	0.9935	1	2.5	25-1000	0.9929	<0.01	<0.05
联苯菊酯	25-1000	0.9989	1	5	2.5-1000	0.9975	0.1	0.25	50-500	0.9981	25	50
啶酰菌胺	25-1000	0.9985	10	25	2.5-1000	0.9963	0.5	1	0.5-1000	0.9967	0.25	0.5
甲萘威	25-1000	0.9976	10	25	2.5-500	0.9998	0.5	1	50-500	0.9952	0.05	0.1
多菌灵									25-500	0.9926	0.25	0.5
氯苯胺灵	50-1000	0.9966	25	50	1-1000	0.9971	0.1	0.25	10-1000	0.9986	5	10
百菌清	25-1000	0.9971	1	5	2.5-1000	0.9945	0.1	0.25				
毒死蜱	25-1000	0.9992	10	25	10-1000	0.9999	0.5	1	5-1000	0.9962	0.05	0.1
氟氯菊酯	50-1000	0.9950	25	50	10-500	0.9885	5	10				
氯氟菊酯, λ	50-1000	0.9907	25	50	2.5-500	0.9993	1	5				
氯氟菊酯	50-1000	0.9957	25	50	2.5-500	0.9941	1	2.5				
啉菌环胺	25-1000	0.9994	5	10	10-1000	0.9996	1	5	50-500	0.9979	0.25	0.5
氯硝胺	25-1000	0.9999	10	25	1-500	0.9797	0.5	1				
狄氏剂	50-1000	0.9991	25	50	10-1000	0.9996	2.5	5				
乐果	25-1000	0.9989	10	25	10-1000	0.9999	0.5	1	50-500	0.9861	0.1	0.25
甲氧菊酯	5-1000	0.9999	25	50	2.5-1000	0.9952	1	2.5	5-1000	0.9965	0.25	0.5
氰戊菊酯 1	50-1000	0.9959	25	50	2.5-500	0.9930	1	2.5				
氰戊菊酯 2	50-1000	0.9928	25	50	2.5-500	0.9919	1	2.5				
咯菌腈	25-1000	0.9985	10	25	10-1000	0.9979	1	2.5	25-500	0.9963	10	25
灭菌丹					2.5-1000	0.9939	10	25				
吡虫啉									50-1000	0.9967	0.1	0.25
马拉硫磷	50-1000	0.9993	25	50	10-1000	0.9992	1	2.5	50-1000	0.9917	0.05	0.1
灭多威									25-500	0.9956	10	25
甲氧虫酰肼									50-1000	0.9943	0.05	0.1
腈菌唑	25-1000	0.9990	10	25	1-1000	0.9975	0.25	1	0.5-1000	0.9981	0.25	0.5
氧乐果					10-500	0.9966	5	10	10-1000	0.9968	2.5	5
杀线威									25-500	0.9876	10	25
邻-苯基苯酚	25-1000	0.9995	10	25	2.5-1000	0.9984	<0.5	1				
亚胺硫磷					25-1000	0.9945	2.5	10	0.5-1000	0.9979	0.1	0.25
胡椒基丁醚	25-1000	0.9979	10	25	10-1000	0.9995	0.5	2.5	50-500	0.9966	0.05	0.1
丙环唑					10-1000	0.9997	0.5	2.5	0.5-1000	0.9976	0.25	0.5
多杀菌素 A									50-500	0.9895	0.25	0.5
多杀菌素 D									25-1000	0.9954	0.25	0.5
虫酰肼									50-500	0.9919	0.25	0.5
噻苯咪唑					10-500	0.9982	2.5	10	25-1000	0.9972	0.25	0.5
噻虫嗪					2.5-500	0.9926	0.25	2.5	50-500	0.9921	0.25	0.5
肟菌酯					2.5-1000	0.9932	0.5	2.5	50-1000	0.9922	0.05	0.1
禾草丹					10-1000	0.9996	1	2.5	0.5-1000	0.9979	0.25	0.5

这三种方法均可以鉴定醚菌酯、联苯菊酯、啉酰菌胺、甲萘威、毒死蜱、啉菌环胺、乐果、甲氰菊酯、咯菌腈、马拉硫磷和腈菌唑。图 1A 给出了 GC/MS SIM 分析加标 25 ng/mL 浓度醚菌酯蔬菜汁提取物的提取离子流图 (m/z 344、388、345 和 372)。图 1B 说明了采用 GC/MS/MS 分析目标化合物优于 GC/MS SIM。进样 1 μ L 加标 25 ng/mL 浓度醚菌酯的蔬菜汁混

合样品提取物，采用 GC/MS/MS 分析获得了一个干净的 MRM 醚菌酯色谱峰，比进样 1 μ L 加标样品采用 GC/MS SIM 分析 ($S/N = 9.1 : 1$ ，图 1A) 有更高的 S/N (38 : 1)。采用 LC/MS/MS 分析相同醚菌酯加标样品提取物比采用 GC/MS/MS 分析有更高的 S/N (327 : 1)。这是由于醚菌酯极性大，更适合于采用 LC/MS/MS 分析。

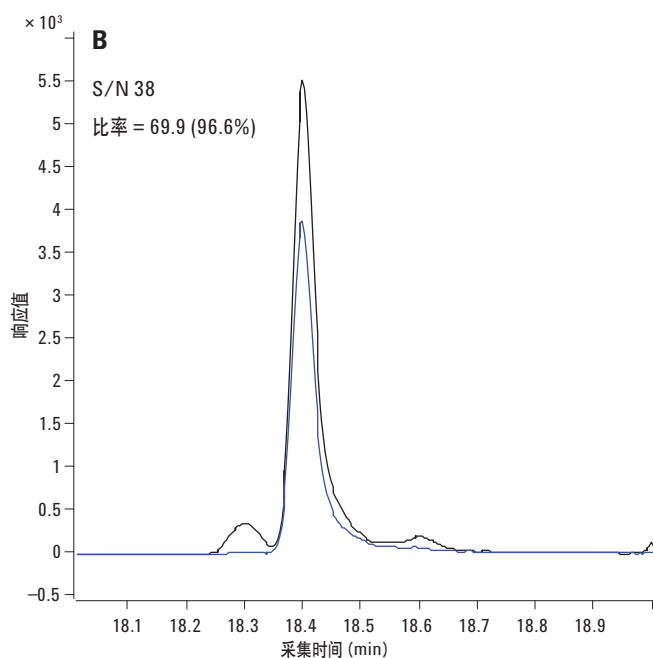
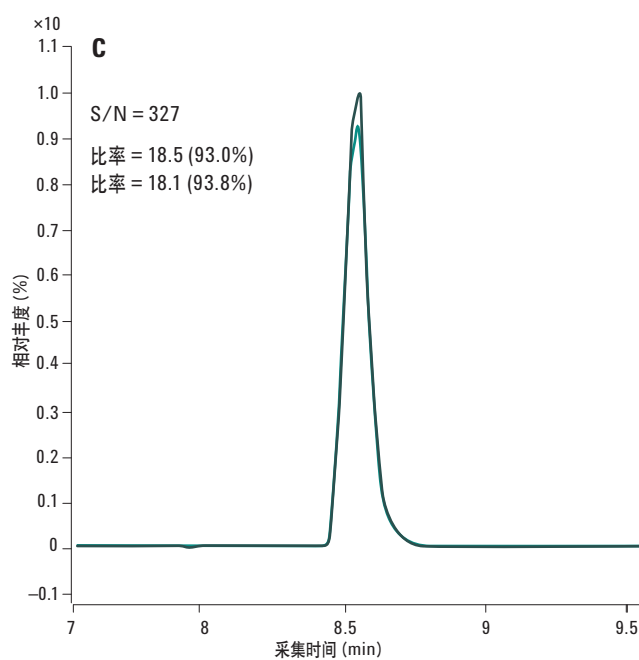
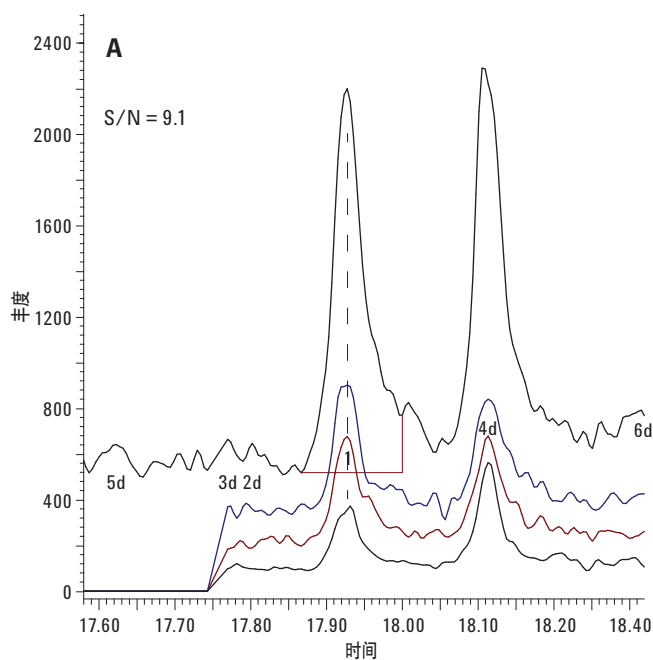


图 1. 采用三种方法分析加标 25 ng/mL 浓度的蔬菜汁混合提取物。A) 从 GC/MS SIM 色谱图中提取的醚菌酯定量离子 (m/z 344) 及其三个定性离子 (m/z 388、345、372)；B) GC/MS/MS 分析的定量和定性离子对 (344.1 $\rightarrow$ 172.0、344.1 $\rightarrow$ 156.0)；C) LC/MS/MS 分析的定量和定性离子对 (404.1 $\rightarrow$ 372.1、404.1 $\rightarrow$ 344.1 和 401.1 $\rightarrow$ 329.1)。定性和定量离子比率见图 B 和 C，确证了每次分析中醚菌酯的存在

相反地，对于非极性的拟除虫菊酯类农药联苯菊酯的分析，与采用 LC/MS/MS (LOD 为 25 ng/mL) 相比，采用 GC 方法 (GC/MS 的 LOD 为 1 ng/mL, GC/MS/MS 的 LOD 为 0.1 ng/mL) 能获得更好的检测结果。甲萘威，一种氨基甲酸酯类农药，采用 LC/MS/MS 分析可以得到更高的检测灵敏度 (LOD 0.05 ng/mL)，但采用 GC/MS/MS 分析时有更好的线性 (2.5 ng/mL-500 ng/mL)。氯苯胺灵，也是一种氨基甲酸酯类农药，与采用 LC/MS/MS 分析相比，采用 GC/MS/MS 分析有更好的检测灵敏度 (LOD 0.1 ng/mL) 和线性范围 (1 ng/mL-1000 ng/mL)。采用 LC/MS/MS 分析时，甲氰菊酯和毒死蜱流出时间非常接近，由于有相近的保留时间和子离子，分别鉴别出它们会比较困难。两种化合物有相同的离子对 (350→198)。甲氰菊酯可采用 GC/MS/MS 分析和确证，它具有相近的检测灵敏度 (2.5 ng/mL-1000 ng/mL)。毒死蜱是一种极性有机磷农药，采用 LC/MS/MS 分析具有较宽的线性范围 (5 ng/mL-1000 ng/mL) 和更高的检测灵敏度 (LOD 0.05 ng/mL)。采用 LC/MS/MS 分析毒死蜱可以使用 $C_9H_{11}^{35}Cl_2^{37}ClNO_3PS$ 同位素化合物，对它的母离子 (m/z 349.9) 和相应子离子进行检测不会受到甲氰菊酯的干扰，它的保留时间与其 GC/MS/MS 分析的结果相比差 3 min。因此，采用 LC/MS/MS 和这些同位素化合物离子对分析毒死蜱，以及采用 GC/MS/MS 分析甲氰菊酯，两种化合物都会获得满意的检测灵敏度，并且不互相干扰。当采用 LC/MS/MS 分析时，马拉硫磷有较高的检测灵敏度 (LOD 0.05 ng/mL)，但是采用 GC/MS/MS 分析有更宽的线性范围 (10 ng/mL-1000 ng/mL)。因此，采用三种方法分析可以保证 39 种农药均获得最高质量的数据，因为用某一方法难于检测的一种分析物，采用另外一种或两种方法就可能得到理想的检测结果。

图2给出了采用GC/MS/MS(图2A)和LC/MS/MS(图2B)分析蔬菜汁混合样品加标农药10 ppb时的MRM transitions(重叠列出)。

回收率考察

将39种农药添加到蔬菜汁提取物中,制备两个浓度(50和250 ng/mL)的样品,然后采用QuEChERS试剂盒提取。每个浓度水平的样品平行测定四次(n=4)。表6列出了分别采用三种仪器测定的每种农药的回收率及其标准偏差。

绝大多数农药的加标回收率在70–120%范围内。以下化合物只能采用GC/MS分析:百菌清、氟氯氰菊酯、氯氟氰菊酯 γ 、氯氟菊酯、氯硝胺、狄氏剂和邻-苯基苯酚,其回收率良好。在高浓度加标的情况下,灭菌丹是个例外,其回收率只有53.6%,并且它对GC/MS/MS分析响应极差。同样地,以下化合物只能采用LC/MS/MS分析:啉虫脒、多菌灵、吡虫啉、灭多威、杀线威、多杀菌素A、多杀菌素D和虫酰肼,其回收率令人满意。应该注意,GC/MS SIM比MS/MS分析更易受到基质的干扰。噻苯咪唑在低加标浓度时采用GC/MS分析可以获得高回收率,但采用GC/MS/MS分析只得到可接受的回收率。采用LC/MS/MS分析这个化合物时总会得到高回收率,这预示着可能存在一定的校准偏差。

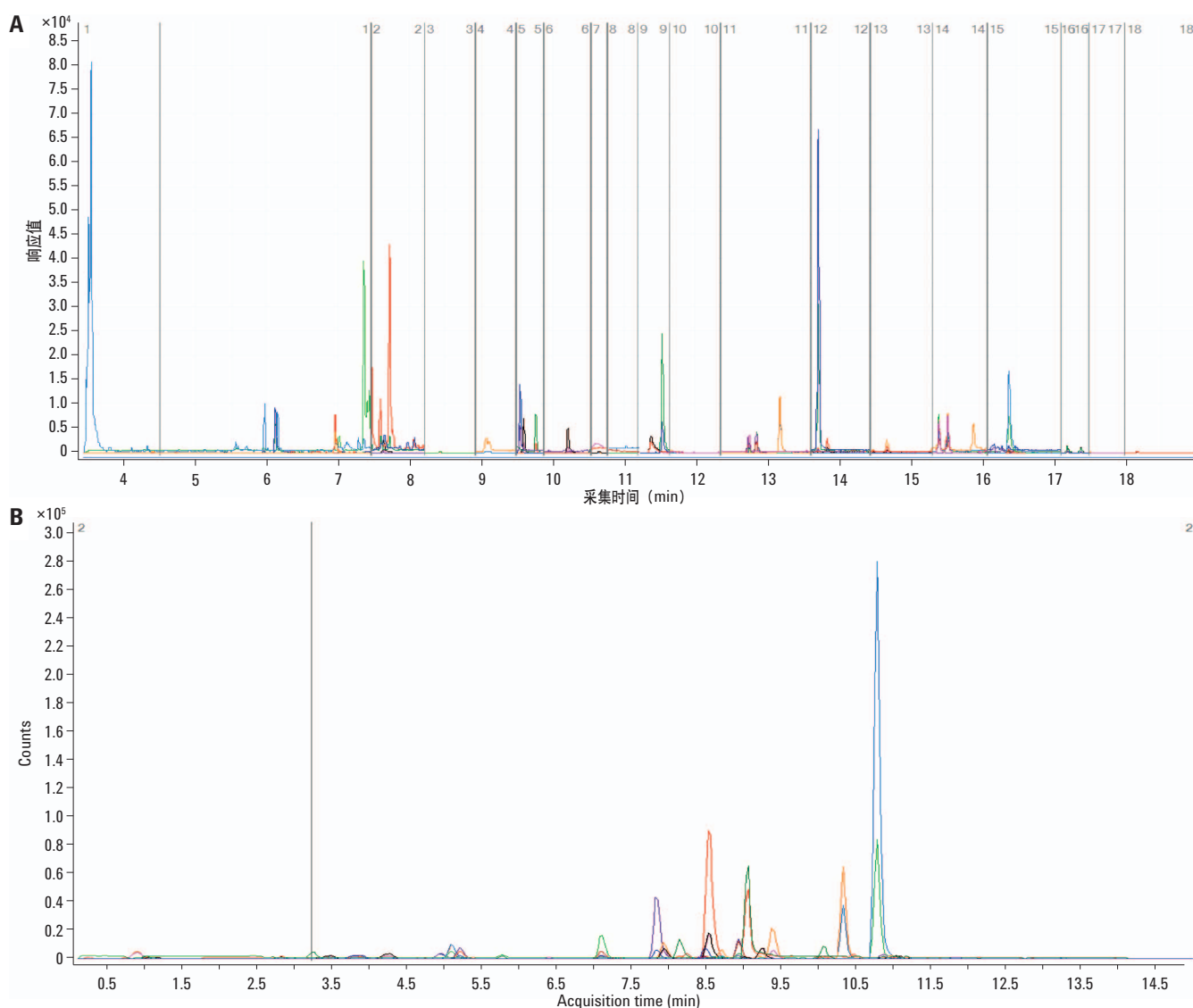


图2. 采用GC/MS/MS(图2A)和LC/MS/MS(图2B)分析农药10 ppb (ng/mL)加标蔬菜汁混合样品的MRM transitions(重叠列出)

表 6. 加标蔬菜汁样品中 39 种农药的回收率 (n=4)

化合物名称	GC-MS		GC-MS/MS		LC-MS/MS	
	50 ng/mL 平均回收率% ± SD	250 ng/mL 平均回收率% ± SD	50 ng/mL 平均回收率% ± SD	250 ng/mL 平均回收率% ± SD	50 ng/mL 平均回收率% ± SD	250 ng/mL 平均回收率% ± SD
乙酰甲胺磷			90.8 ± 8.1	81.8 ± 6.6	106.4 ± 1.7	102.9 ± 4.6
啉虫脒					114.8 ± 11.7	121.4 ± 3.5
醚菌酯	116.3 ± 3.6	87.9 ± 2.2	85.5 ± 1.7	81.12 ± 4.0	128.4 ± 4.8	115.1 ± 4.3
联苯菊酯	114.9 ± 2.7	93.7 ± 0.8	100.7 ± 2.6	90.7 ± 2.5	110.2 ± 5.4	94.8 ± 5.9
啶酰菌胺	117.5 ± 3.3	93.6 ± 1.3	90.8 ± 3.3	87.3 ± 3.0	128.4 ± 9.7	120.6 ± 3.9
甲萘威	118.6 ± 4.3	80.3 ± 3.5	78.8 ± 5.8	64.1 ± 5.7	111.7 ± 6.1	115.6 ± 2.9
多菌灵					115.6 ± 7.2	112.2 ± 1.6
氯苯胺灵	96.9 ± 12.0	95.61 ± 4.0	100.3 ± 6.4	99.7 ± 2.5	107.0 ± 6.9	106.2 ± 2.7
百菌清	115.08 ± 5.0	73.8 ± 2.4	53.4 ± 3.8	50.1 ± 4.3		
毒死蜱*	121.49 ± 4.2	98.0 ± 0.8	99.1 ± 5.2	95.1 ± 1.9	125.5 ± 7.5	102.4 ± 10.0
氟氯菊酯	120.4 ± 5.5	81.8 ± 1.8	93.5 ± 2.7	90.4 ± 2.5		
氯氟菊酯, λ	121.2 ± 5.9	83.7 ± 12.7	93.3 ± 2.5	94.6 ± 3.6		
氯菊酯	118.8 ± 3.4	80.2 ± 5.1	84.9 ± 5.2	80.2 ± 3.6		
啉菌环胺	114.4 ± 4.49	98.7 ± 1.4	103.3 ± 5.6	98.9 ± 1.2	98.6 ± 6.0	115.6 ± 4.1
氯硝胺	113.7 ± 10.1	92.3 ± 2.8	166.1 ± 4.0	98.6 ± 2.6		
狄氏剂	101 ± 2.8	113.1 ± 1.8	103.6 ± 4.9	95.9 ± 4.0		
乐果	103.1 ± 10.2	84.02 ± 7.0	91.1 ± 5.8	82.2 ± 4.3	89.4 ± 8.1	115.2 ± 9.8
甲氧菊酯*	98.5 ± 8.3	88.7 ± 5.9	87.2 ± 2.8	90.1 ± 2.5	139.4 ± 7.9	105.9 ± 8.8
氟戊菊酯 1	136.5 ± 5.7	90.8 ± 3.9	80.6 ± 5.0	71.9 ± 5.2		
氟戊菊酯 2	148.8 ± 3.1	87.9 ± 2.1	78.5 ± 5.3	70.2 ± 4.7		
咯菌腈	124.9 ± 3.2	97.6 ± 1.3	109.5 ± 6.4	100.3 ± 1.8	145.8 ± 12.7	120.6 ± 8.3
灭菌丹			72.4 ± 11.1	53.6 ± 9.4		
吡虫啉					103.7 ± 6.1	117.1 ± 5.1
马拉硫磷	112.0 ± 12.4	96.7 ± 11.7	92.4 ± 3.3	88.4 ± 1.6	95.6 ± 11.0	114.4 ± 8.0
灭多威					121.2 ± 10.0	112.5 ± 6.1
甲氧虫酰胺					95.10 ± 0.40	123.4 ± 6.8
腈菌唑	118.2 ± 5.5	102.3 ± 1.7	108.1 ± 5.4	101.2 ± 1.5	120.0 ± 8.3	109.3 ± 2.7
氧乐果			144.10 ± 27.5	73.8 ± 10.0	114.3 ± 4.6	110.3 ± 2.2
杀线威					110.5 ± 12.3	119.9 ± 4.8
邻-苯基苯酚	106.3 ± 3.6	104.49 ± 0.7	103.8 ± 5.5	102.96 ± 2.0		
亚胺硫磷	136.4 ± 6.0	70.0 ± 3.5	64.4 ± 4.8	50.3 ± 6.3	121.7 ± 5.0	107.3 ± 3.2
胡椒基丁醚	123.7 ± 6.0	93.9 ± 2.2	103.1 ± 5.0	96.9 ± 0.7	94.7 ± 7.1	119.2 ± 1.5
丙环唑			104.0 ± 4.3	99.0 ± 2.4	124.3 ± 4.5	114.4 ± 1.7
多杀菌素 A					122.1 ± 5.8	114.6 ± 4.0
多杀菌素 D					114.7 ± 4.9	113.6 ± 1.5
虫酰胺					109.6 ± 9.5	102.2 ± 18.3
噻苯咪唑	126.8 ± 7.9	81.6 ± 5.3	85.0 ± 6.5	84.5 ± 3.6	120.7 ± 4.6	123.5 ± 6.1
噻虫嗪			76.0 ± 7.5	69.3 ± 5.3	110.3 ± 7.1	122.2 ± 5.6
肟菌酯	123.9 ± 2.0	95.0 ± 1.0	96.5 ± 2.5	94.7 ± 1.8	133.7 ± 8.2	144.3 ± 4.0
禾草丹	109.8 ± 6.4	96.0 ± 2.9	104.2 ± 5.4	99.0 ± 1.3	123.1 ± 3.5	108.8 ± 3.3

* 甲氧菊酯和毒死蜱分别加标, 采用 LC/MS/MS, 并使用表 4 提供的定量转换离子测定其回收率。

结论

食品安全实验室要求能测定特定基质中所有目标农药的方法，其检测和定量浓度水平应满足规范要求。一些农药采用 GC/MS 分析最好，而另一些采用 LC/MS 分析最好。保证实现众多品种农药全面分析最好的方式就是同时使用 GC 和 LC/MS 分析技术。因此，我们同时采用安捷伦 GC/MS 和 LC/MS 仪器平台，使用最常见的农药分析技术，开发了蔬菜汁中农药残留的分析方法。这些技术的联用，可以满足任何实验室在远低于 MRLs 的浓度水平下筛选和确证蔬菜汁中 39 种农药的需求。也可以实现这些农药中大多数品种的筛选和确证，不需要其他仪器设备。

表 5 说明了为什么大多数实验室正在将 GC 单四极杆农药分析方法转换到 GC/MS/MS 方法。Agilent 7000B 三重四极杆 GC/MS 系统可以获得更高的选择性和更好的 LOD 及 LOQ。当然，如果使用 DRS 及安捷伦农药和内分泌干扰物信息库处理数据，采用 Agilent 5975C 系列 GC/MS 单四极杆仪器可筛选超过 900 种农药。如果仅仅为了实现筛选的目的，这种分析方法还是很有价值的 [3]。

参考文献

1. SampliQ QuEChERS 标准操作程序，
<http://www.chem.agilent.com/en-US/Products/columns-supplies/samplepreparation/sampliqspe/sampliquechers/Pages/background.aspx>
2. 食品中农药多残留的高灵敏度及自动 GC/MS/MS 分析工具，
安捷伦科技出版物 5990-5044CHCN
3. 使用解卷积报告软件及农药新谱库对 926 种农药和内分泌干扰物进行 GC/MS 筛查，安捷伦科技出版物，5989-5076CHCN

更多信息

这些数据代表了典型结果。如需了解更多有关我们产品和服务的信息，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。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2012
2012 年 2 月 15 日，中国印刷
5990-9924CHCN



Agilent Technologies