

利用基于 GC-ICP-MS/MS 的磷和硫检测方法测定食品中的农药

应用简报

食品检测

作者

Jenny Nelson^{1,3}、Helene Hopfer^{1,2,4}、
Fabio Silva³、Steve Wilbur³、
Jianmin Chen³、Kumi Shiota Ozawa³、
Philip L. Wylie⁵

¹ 加州大学戴维斯分校葡萄栽培和酿酒系，美国加利福尼亚州戴维斯

² 加州大学戴维斯分校食品安全与测量机构，美国加利福尼亚州戴维斯

³ 安捷伦科技有限公司，美国加利福尼亚州圣克拉拉市

⁴ HM Clause 公司，美国加利福尼亚州戴维斯

⁵ 安捷伦科技有限公司，美国特拉华州威尔明顿



前言

测定食品中的农药残留对于婴幼儿来讲尤其重要，因为他们摄入的食物量换算到单位体重会非常高。某些农药是已知的或疑似的内分泌干扰物 (EDC)，因此，即使它们浓度较低，也可能干扰天然激素的功能，从而严重影响儿童的成长。因为通过饮食长期低剂量接触农药，使得人们越来越关注能够将快速样品前处理与联用的分离和检测相结合的高灵敏度分析方法的开发。大多数农药残留实验室使用 QuEChERS (快速、简便、经济、高效、耐用和安全) 萃取方法。对于热稳定的弱极性农药，通常使用气相色谱串联质谱 (GC/MS/MS) 分析提取物，对于挥发性较小和/或极性较强的农药，则使用液相色谱串联质谱 (LC-MS/MS) 进行分析。一种近年来开发的替代技术涉及将气相色谱与串联四极杆 ICP-MS 联用 (GC-ICP-MS/MS)，该系统能够通过测量大多数农药中的杂原子 P 和 S (以及 Cl 和 Br) 来测定农



Agilent Technologies

药。GC-ICP-MS/MS 提供了非常出色的选择性和特异性，并且灵敏度优于成熟的方法。本研究所述的方法可应用于其他化合物，例如有机磷化学战剂、溴代阻燃剂、聚合物添加剂以及香精和香料中的微量硫化物。

实验部分

试剂

三种农药混标购自 Ultra Scientific (Kingstown, RI, USA) 和安捷伦科技公司 (部件号 5190-0468)。用高纯度乙腈稀释标准溶液以形成中间溶液，然后利用中间溶液通过乙腈连续稀释来配制校准标样溶液。

样品与样品前处理

对几种不同食品基质中的农药含量进行检测，包括婴儿食品水果泥（购自巴西圣保罗）和三种茶叶（购自中国）。将所有食品基质均质化，应用 AOAC 2007.1 QuEChERS 方法 [1]，使用 QuEChERS 萃取试剂盒（部件号 5982-5755）重复萃取三次。

首先，称取约 15 ± 0.1 g 婴儿食品样品或 5 ± 0.1 g 茶叶置于 50 mL 离心管，并向其中加入 15 mL 乙腈。放入两个陶瓷均质子，使用涡旋混合器对每个样品进行 1 min 的均质化混合。加入包含 6 g $MgSO_4$ 和 1.5 g NaCl 的 Agilent Bond Elut QuEChERS 萃取无水盐包。将混合物搅拌 1 min，然后在 2600 g 下离心 5 min。

然后，将 8 mL 的上层乙腈溶液转移至 15 mL 用于一般水果和蔬菜的 Agilent Bond Elut QuEChERS 分散 SPE 离心管（部件号 5982-5058）中，其中包含 N-丙基乙二胺 (PSA) 和 $MgSO_4$ 。将离心管涡旋混合 1 min 并在 2600 g 下离心 5 min。将所得的上清液转移至棕色玻璃样品瓶（部件号 5183-4496）中进行分析。

仪器

使用 Agilent GC-ICP-MS 接口 (G3158D) 将 Agilent 7890 气相色谱仪与 Agilent 8800 ICP-MS 联用。将两根安捷伦色谱柱串联使用。第一根色谱柱 5 m 长，从 $20 \text{ m} \times 0.18 \text{ mm} \times 0.18 \mu\text{m}$ (膜厚) DB-35ms 超高惰性 (UI) 毛细管柱 (部件号 121-3822UI) 切下 (5 m 色谱柱以部件号 G3903-61005 提供)。该色谱柱安装在进样口和吹扫接口的一端之间，并且在运行马上结束前进行反吹，以免高沸点污染物进入第二根色谱柱。第二根色谱柱为 $15 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$ (内径) $\times 0.25 \mu\text{m}$ (膜厚) DB-5MS UI 毛细管柱 (部件号 19091S-431UI)，其安装在吹扫接口的另一端和 GC 柱温箱内 ICP-MS 传输线接口之间。进样口保持 280°C ，在不分流条件下进样，进样量为 $1 \mu\text{L}$ 。利用预加热的尾吹气将气相色谱流出物高效带入等离子体中。GC 操作参数在之前的研究中详细列出 [2]。

磷和硫具有较高的第一电离势，因此它们在 ICP-MS 等离子体中很难被电离，导致其测量灵敏度相对较低。它们也很难通过传统的四极杆 ICP-MS (ICP-QMS) 进行测量，因为光谱干扰很强。然而，在 MS/MS 反应池模式下操作的 ICP-MS/MS 适用于解决这些光谱干扰问题，相比于之前所用的 ICP-QMS，其能够对浓度低得多的 P 和 S 进行定量分析。在本研究中，使用 MS/MS 质量转移模式并以 O_2 作为反应池气体，分别以 m/z 47 处的反应子离子 $^{31}\text{PO}^+$ 和 m/z 48 处的反应子离子 $^{32}\text{SO}^+$ 的形式对 P 和 S 进行测量。

在 ICP-MS/MS 调谐过程中，将供应给气相色谱进样口和辅助电子气路控制 (aux EPC) 模块的氦气载气替换为包含 100 ppm H_2S 的氩气。针对来自 H_2S 加标氩气的 $^{32}\text{S}^+$ 信号，对氧气反应池气体流速和反应池设置进行优化。在切换回纯氦气后，观察到较高的残留硫背景，表明需要在另一个位置将调谐气体引入 ICP-MS/MS 以实现更常规的应用。ICP-MS/MS 操作条件见表 1。

表 1. Agilent 8800 ICP-MS/MS 操作条件

	P 和 S 测量
采样深度 (mm)	3
尾吹气流速 (L/min)	0.6
八极杆偏置电压 (V)	-0.5
动能歧视 (V)	-13
反应池气体	O ₂
反应池气体流速	满量程的 20%
监测质量数	Q1 » Q2 31 » 47; 32 » 48

结果与讨论

为确认 GC-ICP-MS/MS 方法的线性，分别使用 10 个和 6 个校准标样以及空白溶液生成 P（约 0.01-16 µg/L）和 S（约 0.8-33 µg/L）的校准曲线。该浓度代表测量农药中的这些元素所需的范围。在常规操作中，每种化合物的校准可简化为采用 3 个或 4 个校准浓度。在所有化合物中，P 和 S 这两种元素均获得了高于 0.997 的相关系数 (R)，表明在校准范围内具有优异的线性，如表 2 所示。P 和 S 的代表性校准曲线如图 1 所示。

表 2. 基于 PO⁺ 和 SO⁺ 测量得到的 18 种农药化合物的校准范围和相关系数 (R)

化合物	保留时间 ± 0.3 (min)	P		S	
		化合物的校准范围 (µg/L)	相关系数 (R)	化合物的校准范围 (µg/L)	相关系数 (R)
敌百虫	4.103	0.02 - 12	0.999		
虫线磷	5.926	0.02 - 12	0.999	1 - 12	0.996
特丁磷	7.071	0.02 - 11	0.999	1.3 - 33	0.997
地虫磷	7.185	0.02 - 13	0.999	2 - 26	0.997
磷胺	7.299	0.02 - 21	0.998		
除线磷	7.858	0.01 - 10	0.999	0.8 - 10	0.999
甲基毒死蜱	7.973	0.01 - 10	0.997	0.8 - 10	0.995
杀螟硫磷	8.44	0.02 - 11	0.999	2 - 11	0.999
丙硫特普	8.705	0.02 - 16	0.999	0.7 - 16	0.998
毒虫畏	9.486	0.01 - 9	0.996		
丁烯磷	9.541	0.01 - 10	0.999		
三硫磷	11.158	0.08 - 9	0.999	1.1 - 28	0.997
乙硫磷	11.527	0.02 - 15	0.999		
氨磺磷	12.547	0.01 - 10	0.998	4 - 20	0.991
亚胺硫磷	12.851	0.14 - 10	0.996		
溴苯磷	13.263	0.01 - 8	0.999	1 - 8	0.999
益棉磷	13.827	0.01 - 9	0.999	3 - 19	0.996
敌杀磷	14.587	0.02 - 14	0.998		

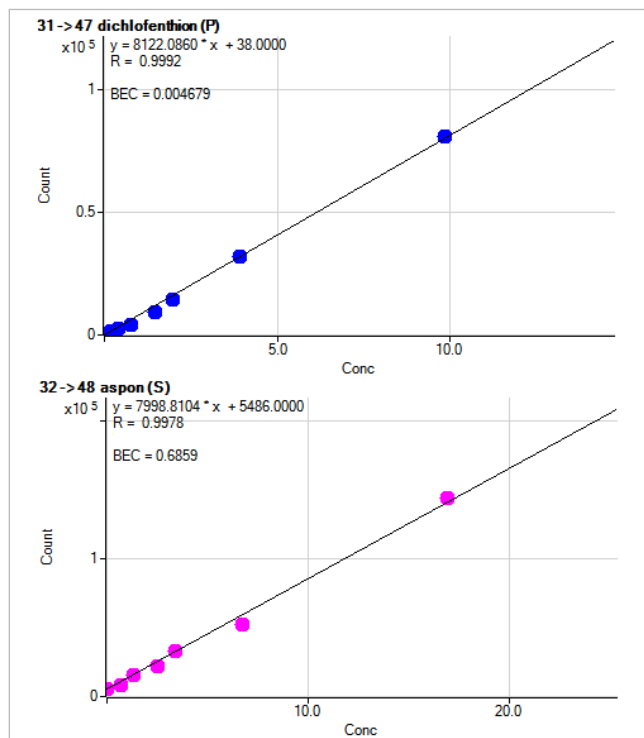


图 1. 上图：除线磷的校准曲线，基于 P 的响应（以 PO⁺ 测量）。
下图：丙硫特普的校准曲线，基于 S 的响应（以 SO⁺ 测量）

根据农药和所用的仪器不同,采用目前的 GC/MS/MS 仪器获得的农药的检测限 (DL) 通常在约 0.1 至 10 $\mu\text{g/L}$ 之间变动 [3, 4]。表 3 所列的数据表明 GC-ICP-MS/MS 在有机磷农药的测定中提供了与 GC/MS/MS 相近或略低的 DL。对于含硫农药而言,GC-ICP-MS/MS 检测限与 GC/MS/MS 获得的检测限相近或略高。表 3 所列的大部分农药均可通过其 P 含量得到检测,且定量限 (LOQ) 远低于大多数食品安全实验室所要求的 10 $\mu\text{g/L}$ 。

图 2 示出农药混标中 P 和 S 的叠加色谱图。可轻松鉴定出包含多种杂元素的农药。对实际食品样品中的农药含量进行了测量,四种食品中 200 $\mu\text{g/L}$ 农药混标中的 P 信号的色谱图如图 3 所示。有机磷农药的迹线可以在检测的所有食品样品中查看。

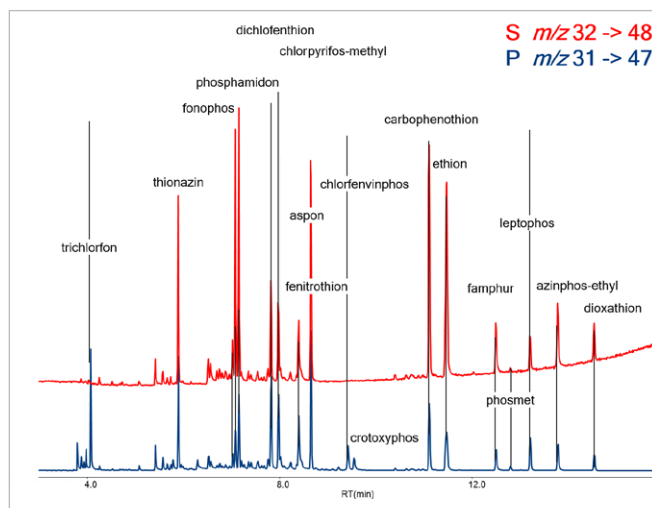


图 2. 色谱图显示了农药混标中鉴定出的农药化合物的 P 和 S 的杂原子迹线
 转载经 *J. Agric.Food Chem.*, 2015, 63, 4478-4483 授权。版权所有 (2015) 美国化学学会

表 3. 农药化合物及农药杂原子元素的检测限。检测限 (LOD) 由 3 倍信噪比 (S/N) 计算得出

农药	RT \pm 0.3 (min)	P		S	
		化合物 DL ($\mu\text{g/L}$)	元素 DL ($\mu\text{g/L}$)	化合物 DL ($\mu\text{g/L}$)	元素 DL ($\mu\text{g/L}$)
敌百虫	4.103	0.178	0.021		
虫线磷	5.926	0.221	0.028	11.93	1.580
特丁磷	7.071	0.718	0.077	9.708	3.231
地虫磷	7.185	0.455	0.057	7.917	2.057
磷胺	7.299	0.923	0.095		
除线磷	7.858	0.362	0.036	15.80	1.604
甲基毒死蜱	7.973	0.613	0.059	24.18	2.399
杀螟硫磷	8.440	0.907	0.101	19.52	2.253
丙硫特普	8.705	0.200	0.033	9.912	1.676
毒虫畏	9.486	2.020	0.174		
丁烯磷	9.541	3.338	0.329		
三硫磷	11.158	0.583	0.053	9.585	2.684
乙硫磷	11.527	0.707	0.114	11.51	3.832
氨磺磷	12.547	2.206	0.210	20.61	4.054
亚胺硫磷	12.851	3.829	0.374		
溴苯磷	13.263	1.125	0.085	18.35	1.425
益棉磷	13.827	1.812	0.163	21.33	3.952
敌杀磷	14.587	1.392	0.189	7.840	2.198

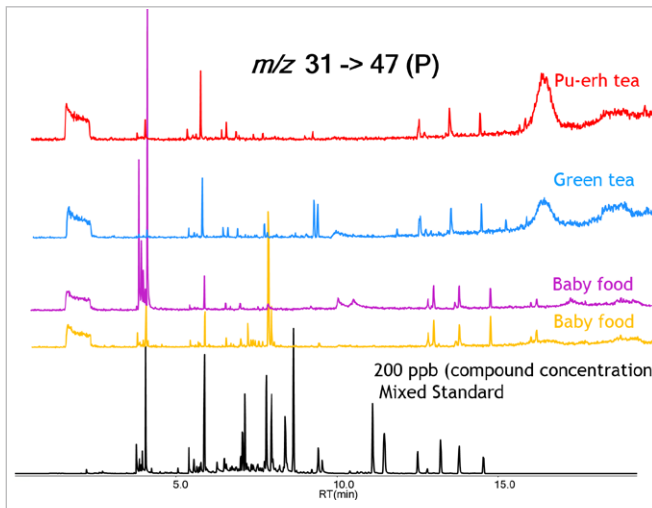


图 3. 示例色谱图显示出在四种食品样品和 200 $\mu\text{g/L}$ 校准标样中测得的 P 信号
 转载经 *J. Agric. Food Chem.*, 2015, 63, 4478–4483 授权。版权所有 (2015)
 美国化学学会

结论

GC-ICP-MS/MS 方法适用于通过测量杂原子含量对有机磷和有机硫农药进行高选择性和高灵敏度检测。由于 Agilent 8800 ICP-MS/MS 具有显著更低的背景，因此 GC-ICP-MS/MS 相比于 GC/MS/MS 为有机磷农药的测定提供了更好的灵敏度。在调查的所有实际食品样品中，均检测出了农药。

更多信息

关于本应用的完整记述，请参见：Jenny Nelson, Helene Hopfer, Fabio Silva, Steve Wilbur, Jianmin Chen, Kumi Shiota Ozawa, and Philip L. Wylie, Evaluation of GC-ICP-MS/MS as a New Strategy for Specific Heteroatom Detection of Phosphorus, Sulfur, and Chlorine Determination in Foods, *J. Agric. Food Chem.*, 2015, DOI: 10.1021/jf506372e

参考文献

1. S. J. Lehotay et al., Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate: collaborative study, *J AOAC Int.* 2007 Mar-Apr; 90 (2): 485-520
2. P. L. Wylie, C. Meng, 安捷伦三重四极杆 GC/MS/MS 分析 175 种农药残留，安捷伦出版物，2009，5990-3578CHCN
3. M. Churley, 安捷伦科技公司。应用简报 5991-4131CHCN 2014，1–10
4. G. E. Mercer, B. Neuhaus, J. Jones, M. Wong, FDA/ORA/DFS Lab. Inf. Bull.1-32

查找当地的安捷伦客户中心：
www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：
800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：
LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：
www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

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，2015
2015年10月30日，中国出版
出版号：5991-6260CHCN