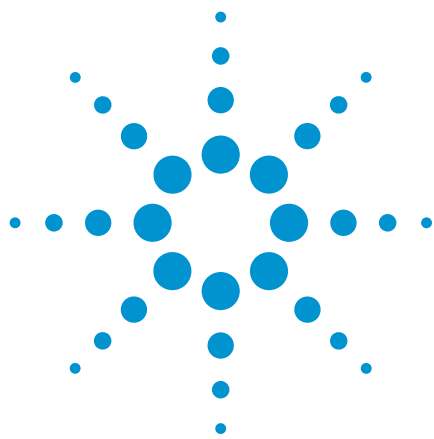




使用 GC/Q-TOF MS 监测食品中的农药

利用 Agilent MassHunter GC/Q-TOF 农药个人化合物数据库与谱库对农药进行定量和定性筛查的组合工作流程

应用简报

食品安全

作者

Kai Chen、Sofia Nieto 和 Joan Stevens
安捷伦科技有限公司

摘要

高分辨率精确质量数 GC/Q-TOF 质谱技术的潜力与日俱增，单次进样即可对食品中多种农药残留进行定量和定性筛查。Agilent 7200 系列高分辨率精确质量数 GC/Q-TOF 与 Agilent MassHunter 软件以及最新 Agilent MassHunter GC/Q-TOF 个人化合物数据库与谱库 (PCDL) 为农药监测实验室提供了一套组合工作流程，来实现：

- 在进行复杂多级校准或快速定量时，使用标准品对响应结果校准，即可实现对农药的定量筛查
- 若由于可用性、成本或类似原因不使用标准品，可对照 PCDL 对农药进行定性（疑似）筛查



Agilent Technologies

采用 EN QuEChERS 方法制备六种不同的有机食品萃取物，并加入 120 种的多浓度 (ng/mL) 农药混合物。气相色谱的柱中反吹配置保证出色的稳定性和结果的精确性。实验展示了六种浓度的基质匹配校准，在 5-200 ng/mL 浓度范围中，大部分农药的线性校准曲线拟合系数 (R^2) ≥ 0.99 。对 10 ng/mL 加标浓度进行快速定量筛查，可对所有食品萃取物中变化范围为 $\pm 20\%$ 的 117 种以上农药进行定量分析。使用同一种农药混合物评估定性筛查方法，在本次研究的所有食品基质中均鉴定出加标浓度为 10 ng/mL 的 116 种农药。本研究旨在证明，实验室通过使用 GC/Q-TOF 监测食品中的农药，可以灵活选择定量分析的农药类型，定性筛查后可以根据需要有针对性地进行后续精确定量分析。

前言

监测农药残留对于确保食品安全至关重要。目前常用农药有 1000 多种，并且数量还在不断增加。因此，迫切需要对农药进行大范围筛查，来确定这些农药的残留水平是否符合法律规定的最大残留限量 (MRL)。欧盟 (EU) SANCO/11945/2015 [1] 中提出的指导原则也体现出世界各地对农药筛查方法的可靠性验证日益重视。

实践证明，三重四极杆质谱检测对于适合气相色谱分析的农药是一种有效的方法，可以对多达 400 种农药进行精确的定量筛查。然而，随着需求范围的不断扩大，一些实验室也在思考是否有必要对那些不常见农药进行精确定量。对 GC/MS 方法进行大范围校准工作可能既费时又昂贵，而且通常需要为不同的基质或样品前处理步骤创建不同的校准曲线。定性筛查无需大量批次内校准，在扩大范围的同时不会增加时间和成本，因而是一种很有吸引力的方法。在该指导策略下，通过非靶向全谱检测，实验室无需大量额外的方法开发，即可检测以前未纳入考虑的化合物，亦可添加更多化合物作为目标。

以这种方式检出的农药需要后续进行精确定量，在某些情况下还需要进一步鉴定。无论如何，能够进行简单筛查，且在本质上具备较高鉴定可靠性的技术都有很大的使用价值。通过这种方式，只对可靠的结果进行进一步分析，可以保持较高实验室工作效率。

将气相色谱与高分辨率精确质量数四极杆飞行时间 (GC/Q-TOF) 质谱仪联用，为这些难题提供了一种非常契合的解决方案。通过采集适合气相色谱分析的所有农药的全扫描精确质谱图，GC/Q-TOF 可在电子电离 (EI) 模式下进行高度可靠的农药筛查。此外，如果已知目标农药特征离子的精确质量数，高分辨率数据可以使用较窄的质谱窗口进行提取。从高分辨率数据中提取的离子色谱图 (EIC) 受到复杂食品基质的干扰显著降低，并且获得较低的筛查检测限。因此，对于定性筛查工作流程，收录有目标农药精确质谱图的谱库对于简化高分辨率质谱数据分析也十分关键。

如果实验室仍然希望在第一次进样中定量某些化合物，对全扫描精确质谱图进行验证是非常有帮助的，特别是如前文所述，由于选择性问题使得 Q-TOF 的定量通常在质谱范围内进行（这点与三重四极杆定量不同）。

之前已有使用 GC/Q-TOF MS 对多种食品中的农药进行定性筛查的研究 [2,3]。化合物鉴定结果可以通过增强版软件化合物验证功能进行综合评估 [4]。本应用简报报导使用 Agilent 7200 系列 GC/Q-TOF 系统和最新的 Agilent MassHunter GC/Q-TOF 农药 PCDL 对农药进行定量和定性筛查的性能（化合物逐个筛查）。

实验部分

试剂与标准品

所有农药标准品均为多化合物混合储备液（每种农药均为 100 mg/L 的乙腈溶液），购自 Ultra Scientific (North Kingstown, RI, USA)。120 种农药标准品的混合物中含有多种农药类别，包括氨基甲酸酯、有机氯、有机磷、三唑类、拟除虫菊酯等。用乙腈将标准品混标溶液进一步稀释至适当浓度，然后加入食品萃取物中。乙腈购自 Honeywell (Muskegon, MI, USA)。超纯水产自配备 LC-Pak Polisher 和 0.22 μm 膜式终端过滤器滤芯的 Milli-Q Integral 系统 (EMD Millipore, Billerica, MA, USA)。

样品前处理

有机苹果、鳄梨、黄瓜、桃、番茄和三文鱼购自当地商店。按照有缓冲盐的 EN 15662 方法，使用 Agilent QuEChERS 萃取试剂盒（部件号 5982-5650CH）萃取 10 g 均质化食品样品（桃除外）。按照有缓冲盐的 AOAC 2007.1 方法，使用 Agilent QuEChERS 萃取试剂盒（部件号 5982-5755CH）萃取桃样品 (15 g)。使用专用的 Agilent Bond Elut QuEChERS 分散试剂盒（AOAC 方法为部件号 5982-5058，EN 方法为部件号 5982-5056）对水果和蔬菜样品进行净化。为去除鳄梨和三文鱼中的高含量脂质，使用 Agilent Bond Elut EMR-Lipid 增强型脂质去除净化管（部件号 5982-1010）和 Polish 除脂萃取盐包（部件号 5982-0102）净化萃取物，附加干燥步骤。将食品基质最终萃取物中加入浓度为 5-200 ng/mL 的混标（120 种农药）。然后使用 GC/Q-TOF 分析农药加标样品溶液。

仪器分析

Agilent 7890B 气相色谱系统与 Agilent 7200B 高分辨率精确质量数 Q-TOF 系统联用，在 EI 全谱采集模式下分析所有样品。仪器配置有柱中反吹设置（图 1）。使用甲基毒死蜱将恒流采集方法保留时间 (RTL) 锁定为 9.143 分钟。表 1 列出了 GC/Q-TOF 的运行条件和参数。

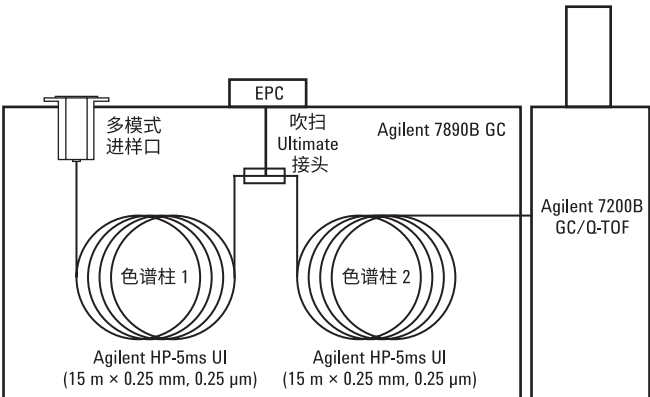


图 1. 显示柱中反吹的 Agilent 7200 系列 GC/Q-TOF 系统配置。将 Agilent 7890B GC 与 Agilent 7200B Q-TOF 质谱仪联用

表 1. Agilent 7890B 气相色谱与 Agilent 7200B GC/Q-TOF 质谱的仪器条件

气相色谱	
色谱柱	Agilent HP-5ms UI, 15 m × 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm（各两根）
载气	氮气
色谱柱 1 流速	1.0 mL/min
色谱柱 2 流速	1.2 mL/min
进样量	2 μL 冷不分流
进样口衬管	4 mm 内径安捷伦超高惰性单细径锥衬管，带玻璃毛（部件号 5190-2293）
MMI 温度程序	60 °C 保持 0.2 min 以 600 °C/min 升至 300 °C，保持 330 °C，后运行
柱温箱升温程序	60 °C 保持 1 min 以 40 °C/min 升至 170 °C，保持 0 min 以 10 °C/min 升至 310 °C，保持 3 min
运行时间	20.75 min
反吹条件	5 min（后运行） 310 °C（柱温箱温度） 50 psi（辅助 EPC 压力） 2 psi（进样口压力）
保留时间锁定	甲基毒死蜱，锁定在 9.143 min 处
传输线温度	280 °C
Q-TOF MS	
电离模式	EI
离子源温度	300 °C
四极杆温度	180 °C
质量数范围	45-550 m/z
谱图采集速率	5 Hz，以棒状图和轮廓图两种模式采集
采集模式	4 GHz 高分辨率

数据分析

使用 Agilent MassHunter 定性分析软件 B.08 和定量分析软件 B.08 进行数据分析。Agilent MassHunter GC/Q-TOF 农药 PCDL (部件号 G3892AA) 中包括 850 多种化合物的保留时间和全精确质量数 EI 谱图, 用其作为输入建立数据分析。MassHunter 提供了从方法开发到常规操作的农药筛查综合工作流程 (图 2)。

结果与讨论

定量筛查

评估受控样品数据 (如验证样品) 有助于创建干扰最低的定量方法。在为新的食品类型开发方法或向定量方法添加新的化合物时, 有必要进行这种评估, 因为很难在没有预先了解基质背景离子干扰的情况下, 预测所有化合物适合的定量和定性离子 [5]。本研究将食品样品数据 (农药加标浓度为 20 ng/mL) 用于评估。

如果只需要快速评估大量农药是否符合特定的 MRL 值, 可以将通过这种方式开发的定量筛查方法与全面的多浓度校准结合使用, 或者在需要时与单浓度或双浓度校准结合使用。图 3 显示了桃和鳄梨中三种示例农药的基质匹配校准曲线。农药加标浓度为 5-200 ng/mL 时 (重复分析三次), 对于两种复杂基质中的超过 105 种农药, 桃和鳄梨样品的基质匹配校准曲线均表现出良好的线性 ($R^2 \geq 0.99$)。为了评估双浓度快速定量筛查方法的精确度, 我们使用每种农药均以 5 和 20 ng/mL 浓度加标的样品数据 (重复分析三次) 建立校准, 对食品萃取物中 10 ng/mL 的农药进行定量。图 4 显示了快速定性筛查分析的精确度。所有基质中在 10 ng/mL 下定量偏差范围在 $\pm 20\%$ 的农药数量超过 117 种, 具体结果如表 2 所示。

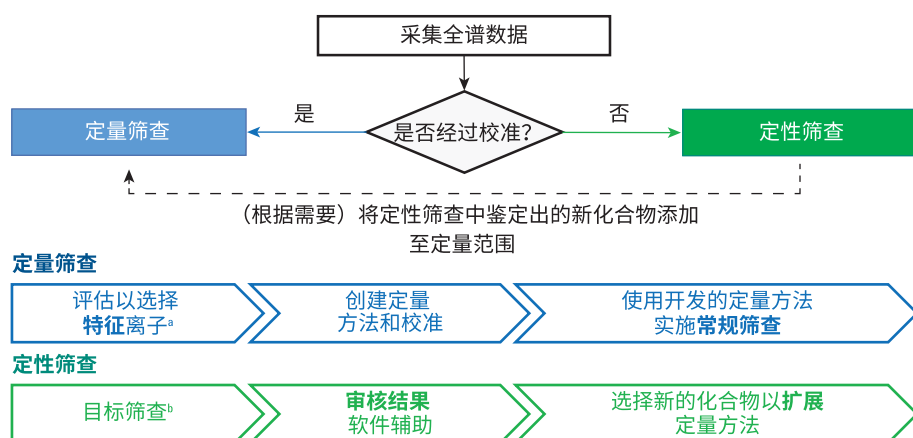


图 2. 定量和定性筛查工作流程。^a 评估仅适用于方法开发阶段, 使用来自 PCDL 的优化精确质谱图作为离子选择输入条件 (有校准标准品的一部分化合物)。^b 对照 PCDL 的疑似筛查, 包括没有真正标准品的化合物

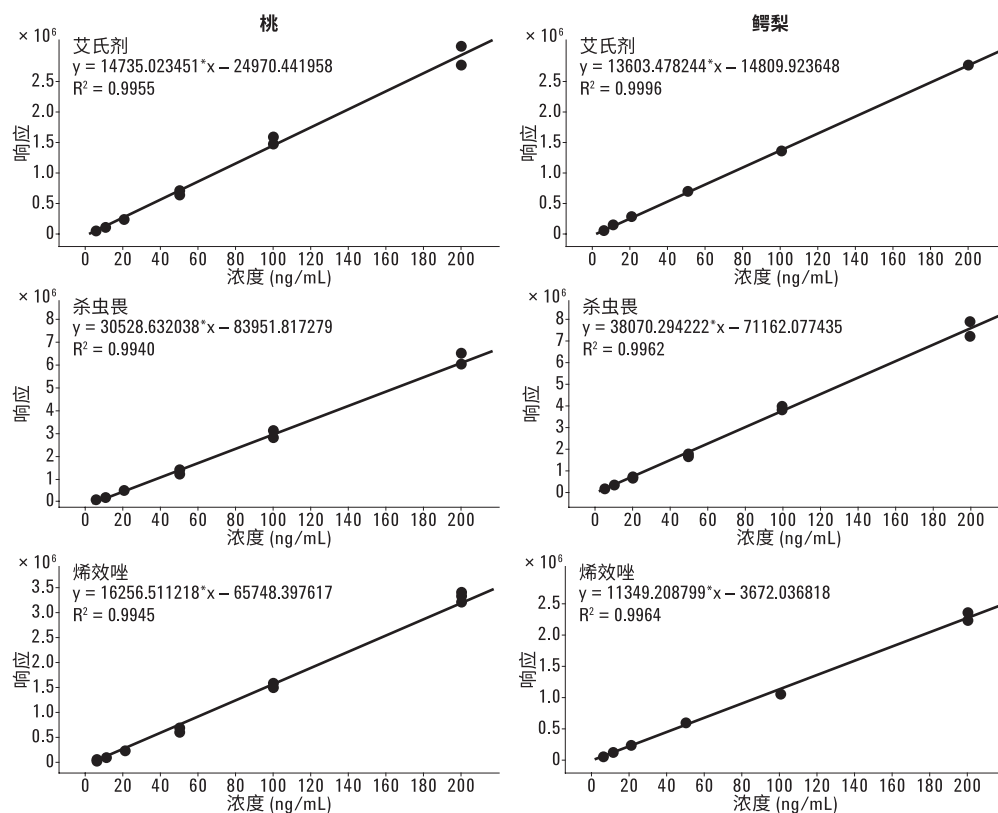


图 3. 5-200 ng/mL 浓度范围内桃和鳄梨样品的基质匹配校准

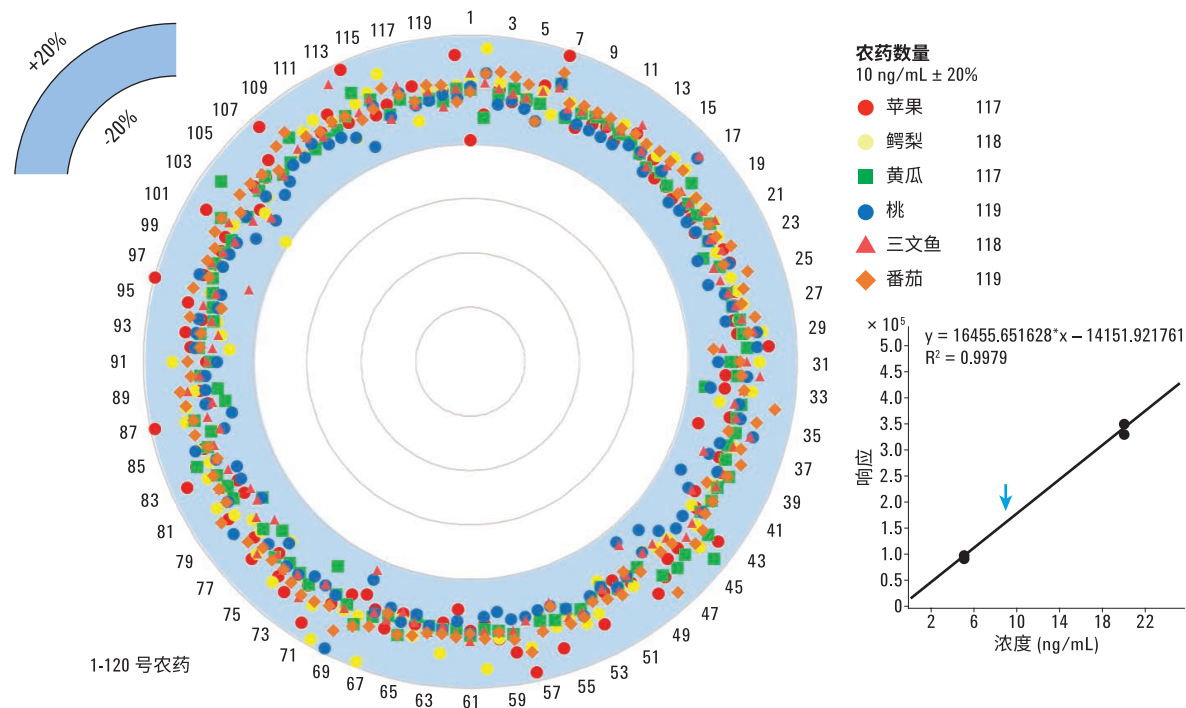


图 4. 对所有食品基质中标浓度为 10 ng/mL 的农药的快速定量。插图显示了根据双浓度校准得到的三文鱼样品中顺式氯菊酯的定量结果

表 2. 食品基质的快速定量筛查结果和定性筛查的检测能力

编号	名称	苹果		鳄梨		黄瓜		桃		三文鱼		番茄	
		定量	定性	定量	定性	定量	定性	定量	定性	定量	定性	定量	定性
1	1,2-二溴-3-氯丙烷	8.1	○ ●	10.4	○ ●	10.0	○ ●	10.1	○ ●	10.6	○ ●	9.9	○ ●
2	高灭磷	9.1	○ ●	11.5	○ ●	9.0	○ ●	10.6	○ ●	10.3	○ ●	10.6	○ ●
3	阿拉酸式苯-S-甲基 (BTH)	10.1	○ ●	10.3	○ ●	9.9	○ ●	9.5	○ ●	10.1	○ ●	10.7	○ ●
4	甲草胺	9.7	○ ●	9.8	○ ●	10.2	○ ●	9.7	○ ●	10.0	○ ●	10.6	○ ●
5	艾氏剂	9.7	○ ●	9.9	○ ●	9.9	○ ●	9.5	○ ●	9.9	○ ●	10.4	○ ●
6	啞菌酯	10.5	○ ●	10.3	○ ●	9.8	○ ●	9.2	○ ●	10.3	○ ●	9.1	●
7	苯霜灵	11.8	○ ●	9.6	○ ●	10.8	○ ●	10.8	○ ●	10.6		11.2	○ ●
8	乙丁氟灵	9.6	○ ●	10.2	○ ●	9.6	○ ●	9.7	○ ●	10.0	○ ●	10.2	○ ●
9	α -BHC	9.4	○ ●	10.1	○ ●	10.0	○ ●	9.6	○ ●	10.1	○ ●	10.3	○ ●
10	β -BHC	9.8	○ ●	10.2	○ ●	10.1	○ ●	9.6	○ ●	10.2	○ ●	10.3	○ ●
11	δ -BHC	10.0	○ ●	10.1	○ ●	10.1	○ ●	9.6	○ ●	10.0	○ ●	10.3	○ ●
12	林丹	9.7	○ ●	10.4	○ ●	10.0	○ ●	9.5	○ ●	10.1	○ ●	10.2	○ ●
13	除草定	10.4	○ ●	10.1	○ ●	10.0	○ ●	9.9	○ ●	10.8	○ ●	10.3	○ ●
14	溴硫磷	9.8	○ ●	10.2	○ ●	9.9	○ ●	10.0	○ ●	10.0	○ ●	10.3	○ ●
15	仲丁灵	10.0	○ ●	10.2	○ ●	9.6	○ ●	9.4	○ ●	9.7	○ ●	10.4	○ ●
16	硫线磷	9.6	○ ●	10.6	○ ●	9.8	○ ●	9.9	○ ●	10.2	○ ●	10.4	○ ●
17	克百威	9.7	○ ●	10.6	○	9.7	○ ●	11.2	○ ●	11.3	○ ●	10.5	○ ●
18	氯虫苯甲酰胺	9.5	○ ●	9.3	○ ●	10.4	○ ●	9.3	○ ●	10.0	●	9.8	○ ●
19	顺式氯丹	9.7	○ ●	10.2	○ ●	9.9	○ ●	9.5	○ ●	10.0	○ ●	10.3	○ ●
20	反式氯丹	9.6	○ ●	10.2	○ ●	9.9	○ ●	9.4	○ ●	10.2	○ ●	10.3	○ ●
21	杀虫脒	9.5	○ ●	10.3	○ ●	10.2	○ ●	9.6	○ ●	10.4	○ ●	10.1	○ ●
22	毒虫畏	9.9	○ ●	10.2	○ ●	9.8	○ ●	9.8	○ ●	9.9	○ ●	10.1	○ ●
23	草枯醚	10.2	○ ●	9.9	○ ●	9.4	○ ●	9.1	○ ●	10.1	○ ●	10.5	○ ●
24	克氯苯	10.2	○ ●	9.8	○ ●	9.8	○ ●	10.2	○ ●	9.6	○ ●	10.0	○ ●
25	百菌清	> 12.0	○ ●	10.0	●	< 8.0	○ ●	9.2	○ ●	9.7	●	10.7	○ ●
26	毒死蜱	10.0	○ ●	10.2	○ ●	9.7	○ ●	9.7	○ ●	9.8	○ ●	10.4	○ ●
27	甲基毒死蜱	9.9	○ ●	10.2	○ ●	9.8	○ ●	9.8	○ ●	10.0	○ ●	10.2	○ ●
28	DCPA	9.8	○ ●	9.9	○ ●	10.0	○ ●	9.5	○ ●	10.1	○ ●	10.6	○ ●
29	异恶草松	9.8	○ ●	10.8	○ ●	10.0	○ ●	10.6	○ ●	10.5	○ ●	10.3	○ ●
30	溴氰菊酯	11.0	○ ●	10.3	○ ●	10.2	●	10.5	○ ●	9.3	○ ●	9.0	●
31	内吸磷-0	9.7	○ ●	10.6	○ ●	9.6	○ ●	9.1	○ ●	10.2	○ ●	9.9	○ ●
32	内吸磷-S	9.4	○ ●	9.9	○ ●	9.8	○ ●	10.2	○ ●	10.7	○ ●	10.0	○ ●
33	甲基内吸磷	9.4	○ ●	10.4	○ ●	8.7	○ ●	8.9	○ ●	10.1	○ ●	10.1	○ ●

定量 — 每种农药（浓度 10 ng/mL）的快速定量结果。所示为重复进样三次的平均值。

定性 — 定性筛查中自动化合物鉴定的检测能力。

○ = 5 (ng/mL) 加标浓度下鉴定出的农药

● = 10 (ng/mL) 加标浓度下鉴定出的农药

空白 = 未检出

表 2. 食品基质的快速定量筛查结果和定性筛查的检测能力 (续)

编号	名称	苹果		鳄梨		黄瓜		桃		三文鱼		番茄	
		定量	定性	定量	定性	定量	定性	定量	定性	定量	定性	定量	定性
34	砒吸磷	> 12.0	○ ●	9.3	●	10.1	○	10.0	○ ●	9.8	○ ●	11.3	○ ●
35	二嗪农	9.7	○ ●	10.1	○ ●	10.0	○ ●	10.1	○ ●	10.0	○ ●	10.8	○ ●
36	敌敌畏	8.7	○ ●	10.1	○ ●	10.1	○ ●	10.7	○ ●	10.6	○ ●	9.8	○ ●
37	氯硝胺	9.9	○ ●	10.1	○ ●	9.9	○ ●	9.6	○ ●	10.2	○ ●	10.5	○ ●
38	狄氏剂	9.8	○ ●	10.0	○ ●	10.0	○ ●	9.4	○ ●	9.2	○ ●	10.6	○ ●
39	乐果	9.9	○ ●	10.1	○ ●	10.4	○ ●	9.9	○ ●	10.2	○ ●	10.4	○ ●
40	烯酰吗啉 (E)	10.1	○ ●	9.9	○ ●	10.2	○ ●	8.7	○ ●	10.1	○ ●	9.8	○ ●
41	草乃敌	9.5	○ ●	10.1	○ ●	10.2	○ ●	9.2	○ ●	9.4	○ ●	10.3	○ ●
42	乙拌磷	9.8	○ ●	9.7	○ ●	10.1	○ ●	10.2	○ ●	10.0	○ ●	10.3	○ ●
43	乙拌磷砒	11.2	○ ●	10.3	○ ●	10.8	○ ●	9.6	○ ●	10.1	○ ●	10.6	○ ●
44	硫丹 (α 异构体)	10.8	○ ●	10.8	○ ●	11.5	○ ●	9.7	○ ●	10.2	○ ●	10.6	○ ●
45	硫丹 (β 异构体)	10.2	○ ●	9.7	○ ●	10.6	○ ●	9.3	○ ●	9.7	○ ●	10.0	○ ●
46	硫丹硫酸酯	10.2	○ ●	9.7	○ ●	10.7	○ ●	8.7	○ ●	9.4	○ ●	9.9	○ ●
47	异狄氏剂	10.7	○ ●	9.4	○ ●	10.6	○ ●	9.4	○ ●	9.5	○ ●	11.4	○ ●
48	EPN (苯硫磷酯)	11.0	○ ●	9.7	○ ●	9.7	○ ●	8.5	○ ●	8.7	○ ●	10.0	○ ●
49	乙硫磷	10.0	○ ●	10.2	○ ●	9.7	○ ●	9.7	○ ●	9.7	○ ●	9.5	○ ●
50	灭线磷	9.6	○ ●	10.1	○ ●	9.9	○ ●	9.9	○ ●	10.0	○ ●	10.2	○ ●
51	苯线磷	9.8	○ ●	9.3	○ ●	9.5	○ ●	9.6	○ ●	9.7	○ ●	10.1	○ ●
52	苯胺磷砒	10.8	○ ●	10.4	○ ●	9.8	○ ●	9.6	○ ●			9.9	○ ●
53	皮蝇磷	10.0	○ ●	10.5	○ ●	9.9	○ ●	10.2	○ ●	10.1	○ ●	10.3	○ ●
54	杀螟硫磷	10.1	○ ●	10.1	○ ●	9.7	○ ●	9.7	○ ●	10.1	○ ●	10.3	○ ●
55	氰戊菊酯	11.1	●	10.2	○ ●	10.0	○ ●	9.4	●	9.3	●	9.5	○ ●
56	地虫磷	9.7	○ ●	9.6	○ ●	9.8	○ ●	9.4	○ ●	10.2	○ ●	10.3	○ ●
57	安硫磷	11.7	○ ●	10.7	○ ●	< 8.0	○ ●	9.6	○ ●	9.7	○ ●	10.9	○ ●
58	七氯	10.8	○ ●	10.1	○ ●	10.1	○ ●	9.6	○ ●	10.0	○ ●	10.4	○ ●
59	内环氧七氯异构体 A	10.2	○ ●	10.2	○ ●	9.9	○ ●	9.2	○ ●	10.0	○ ●	10.0	○ ●
60	外环氧七氯异构体 B	9.6	○ ●	11.3	○ ●	9.8	○ ●	9.4	○ ●	9.9	○ ●	10.2	○ ●
61	庚烯磷	9.9	○ ●	10.2	○ ●	10.1	○ ●	10.0	○ ●	10.3	○ ●	10.0	○ ●
62	HCB	9.1	○ ●	9.8	○ ●	9.8	○ ●	9.5	○ ●	10.0	○ ●	10.1	○ ●
63	异稻瘟净	9.6	○ ●	10.8	○ ●	9.9	○ ●	9.9	○ ●	9.7	○ ●	10.1	○ ●
64	氯唑磷	10.0	○ ●	10.0	○ ●	9.8	○ ●	9.8	○ ●	10.1	○ ●	10.1	○ ●
65	异丙乐灵	9.9	○ ●	10.3	○ ●	9.6	○ ●	9.5	○ ●	9.8	○ ●	10.3	○ ●

定量 — 每种农药 (浓度 10 ng/mL) 的快速定量结果。所示为重复进样三次的平均值。

定性 — 定性筛查中自动化合物鉴定的检测能力。

○ = 5 (ng/mL) 加标浓度下鉴定出的农药

● = 10 (ng/mL) 加标浓度下鉴定出的农药

空白 = 未检出

表 2. 食品基质的快速定量筛查结果和定性筛查的检测能力 (续)

编号	名称	苹果		鳄梨		黄瓜		桃		三文鱼		番茄	
		定量	定性	定量	定性	定量	定性	定量	定性	定量	定性	定量	定性
66	稻瘟灵	9.6	○ ●	9.8	○ ●	10.4	○ ●	9.9	○ ●	9.5	○ ●	10.4	○ ●
67	溴苯磷	10.3	○ ●	9.5	○ ●	9.8	○ ●	9.5	○ ●	10.0	○ ●	9.7	○ ●
68	马拉硫磷	9.7	○ ●	11.8	○ ●	10.0	○ ●	9.9	○ ●	9.9	○ ●	10.4	○ ●
69	甲霜灵	9.4	○ ●	10.2	○ ●	10.6	○ ●	8.8	○ ●	8.4	○ ●	10.6	○ ●
70	甲胺磷	9.6	○ ●	10.2	○ ●	10.0	○ ●	11.8	○ ●	10.2	○ ●	11.1	○ ●
71	杀扑磷	10.2	○ ●	11.8	○ ●	9.9	○ ●	9.9	○ ●	10.2	○ ●	10.4	○ ●
72	灭虫威	11.4	○ ●	10.7	○ ●	8.9	○ ●	9.8	○ ●	9.7	○ ●	10.5	○ ●
73	异丙甲草胺	10.1	○ ●	10.1	○ ●	10.1	○ ●	9.7	○ ●	10.7	○ ●	10.6	○ ●
74	速灭磷	10.9	○ ●	10.2	○ ●	10.0	○ ●	10.1	○ ●	10.1	○ ●	10.5	○ ●
75	兹克威	10.6	○ ●	10.9	○ ●	9.9	○ ●	10.1	○ ●	10.3	○ ●	10.3	○ ●
76	灭蚁灵	9.9	○ ●	9.3	○ ●	10.2	○ ●	9.4	○ ●	10.0	○ ●	10.3	○ ●
77	久效磷	10.8	○ ●	10.6	○ ●	9.3	○ ●	10.0	○ ●	10.5	○ ●	10.2	○ ●
78	腈菌唑	10.2	○ ●	9.9	○ ●	9.8	○ ●	> 12.0	○ ●	9.2	○ ●	10.5	○ ●
79	二溴磷	> 12.0	○ ●	9.9	○ ●			10.8		9.7	●		
80	除草醚	10.6	○ ●	10.3	○ ●	9.1	○ ●	9.2	○ ●	9.3	○ ●	10.9	○ ●
81	<i>o,p'</i> -DDD	9.6	○ ●	10.8	○ ●	10.1	○ ●	10.3	○ ●	9.3	○ ●	10.3	○ ●
82	<i>o,p'</i> -DDE	9.6	○ ●	10.2	○ ●	10.0	○ ●	9.5	○ ●	10.3	○ ●	10.3	○ ●
83	<i>o,p'</i> -DDT	11.4	○ ●	10.6	○ ●	10.2	○ ●	9.4	○ ●	9.7	○ ●	10.3	○ ●
84	氧化乐果	10.8	○ ●	10.3	○ ●	10.8	○ ●	10.0	○ ●	10.0	○ ●	9.9	○ ●
85	<i>p,p'</i> -DDD	10.3	○ ●	10.6	○ ●	10.2	○ ●	10.6	○ ●	9.9	○ ●	10.1	○ ●
86	<i>p,p'</i> -DDE	9.8	○ ●	9.8	○ ●	9.9	○ ●	9.4	○ ●	9.5	○ ●	10.5	○ ●
87	<i>p,p'</i> -DDT	11.9	○ ●	10.7	○ ●	10.4	○ ●	9.0	○ ●	9.9	○ ●	10.4	○ ●
88	对硫磷	9.8	○ ●	10.6	○ ●	9.1	○ ●	9.9	○ ●	9.6	○ ●	10.6	○ ●
89	甲基对硫磷	10.0	○ ●	10.2	○ ●	9.3	○ ●	9.8	○ ●	10.4	○ ●	10.7	○ ●
90	戊菌唑	9.8	○ ●	10.0	○ ●	9.9	○ ●	9.8	○ ●	10.0	○ ●	10.3	○ ●
91	二甲戊乐灵	9.7	○ ●	11.0		9.6	○ ●	9.3	○ ●	9.7	○ ●	10.4	○ ●
92	顺式氯菊酯	10.3	○ ●	8.9	●	10.0	○ ●	10.1	○ ●	9.5	●	9.9	○ ●
93	反式氯菊酯	10.5	○ ●	9.2	●	10.0	○ ●	10.1	○ ●	9.3	○ ●	9.9	○ ●
94	甲拌磷	10.0	○ ●	9.4	○ ●	9.6	○ ●	10.1	○ ●	9.6	○ ●	10.4	○ ●
95	伏杀磷	10.6	○ ●	9.4	○ ●	9.7	○ ●	9.5	○ ●	10.0	○ ●	9.3	○ ●
96	磷胺	12.0	○ ●	9.9	●	9.8	○ ●	9.5	○ ●	9.7	○ ●	10.5	○ ●
97	增效醚	10.3	○ ●	10.0	○ ●	10.0	○ ●	10.5	○ ●	8.6		10.1	○ ●
98	抗蚜威	9.9	○ ●	9.8	○ ●	10.1	○ ●	9.7	○ ●	10.2	○ ●	10.3	○ ●

定量 — 每种农药 (浓度 10 ng/mL) 的快速定量结果。所示为重复进样三次的平均值。

定性 — 定性筛查中自动化合物鉴定的检测能力。

○ = 5 (ng/mL) 加标浓度下鉴定出的农药

● = 10 (ng/mL) 加标浓度下鉴定出的农药

空白 = 未检出

表 2. 食品基质的快速定量筛查结果和定性筛查的检测能力 (续)

编号	名称	苹果		鳄梨		黄瓜		桃		三文鱼		番茄	
		定量	定性	定量	定性	定量	定性	定量	定性	定量	定性	定量	定性
99	甲基嘧啶磷	10.0	○ ●	9.7	○ ●	9.9	○ ●	9.7	○ ●	9.9	○ ●	10.3	○ ●
100	丙溴磷	10.1	○ ●	9.7	○ ●	9.8	○ ●	9.6	○ ●	9.7	○ ●	10.5	○ ●
101	残杀威	11.2	○ ●	10.1	●	10.6	○ ●	9.1		10.2	○ ●	10.5	○ ●
102	丙硫磷	9.8	○ ●	8.1	○ ●	9.8	○ ●	9.8	○ ●	9.5	○ ●	10.1	○ ●
103	吡菌磷	9.6	○ ●	9.3	○ ●	11.3	○ ●	8.9	○ ●	9.0	●	10.5	○ ●
104	啶硫磷	10.2	○ ●	9.6	○ ●	10.0	○ ●	9.7	○ ●	10.1	○ ●	10.4	○ ●
105	灭螨猛	10.1	○ ●	> 12	○ ●	10.2	○ ●	9.2	○ ●	10.4	○ ●	10.3	○ ●
106	精喹禾灵	10.5	○ ●	9.8	○ ●	9.7	○ ●	9.4	○ ●	9.7	○ ●	10.0	○ ●
107	八甲磷 (OMPA)	11.6	○ ●			9.9	○ ●	9.8	○ ●			10.6	○ ●
108	七氟菊酯	9.8	○ ●	9.8	○ ●	10.6	○ ●	9.7	○ ●	10.1	○ ●	10.9	○ ●
109	特丁磷	9.8	○ ●	10.5	○ ●	9.7	○ ●	9.9	○ ●	10.2	○ ●	10.2	○ ●
110	特丁硫磷砒	10.1	○ ●	10.6	○ ●	9.8	○ ●	9.5	○ ●	9.9	○ ●	10.1	○ ●
111	杀虫畏	10.5	○ ●	10.2	○ ●	9.8	○ ●	9.5	○ ●	10.1	○ ●	10.2	○ ●
112	四氯杀螨砒	9.9	○ ●	9.2	○ ●	10.2	○ ●	9.3	○ ●	11.5	○ ●	10.1	○ ●
113	噻虫嗪	11.8	○ ●	10.4	○ ●	10.8	○ ●	8.7	○ ●	10.0	○ ●	9.7	○ ●
114	虫线磷	9.7	○ ●	10.6	○ ●	10.3	○ ●	10.1	○ ●	10.4	○ ●	9.9	○ ●
115	三唑酮	10.0	○ ●	11.1	○ ●	9.6	○ ●	9.5	○ ●	9.4	○ ●	10.6	○ ●
116	三唑醇	10.0	○ ●	10.2	○ ●	10.0	○ ●	10.2	○ ●	10.5	○ ●	10.1	○ ●
117	三唑磷	10.4	○ ●	9.1	○ ●	9.8	○ ●	9.7	○ ●	9.6	○ ●	9.8	○ ●
118	氟乐灵	9.7	○ ●	10.1	○ ●	9.8	○ ●	9.8	○ ●	10.1	○ ●	10.3	○ ●
119	烯效唑	10.0	○ ●	10.1	○ ●	9.6	○ ●	9.9	○ ●	9.4	○ ●	10.2	○ ●
120	蚜灭磷	11.3	●	10.2	○ ●	10.0		9.7	○ ●	10.0	○ ●	9.6	

定量 — 每种农药（浓度 10 ng/mL）的快速定量结果。所示为重复进样三次的平均值。

定性 — 定性筛查中自动化合物鉴定的检测能力。

○ = 5 (ng/mL) 加标浓度下鉴定出的农药

● = 10 (ng/mL) 加标浓度下鉴定出的农药

空白 = 未检出

定性筛查

建立定性筛查，对 PCDL 中的每种农药自动提取最多六种离子，要求其中至少两种农药的 EIC 满足信噪比 ≥ 3 及共流出得分 ≥ 70 。若保留时间在 ± 0.15 min 范围内的化合物符合这些要求，则视为得到鉴定。使用与定性评估时使用的相同 120 种农药混合物评估这一方法的有效性。

在所有研究食品基质中鉴定出超过 110 种加标浓度为 5 ng/mL 的农药和 116 种加标浓度为 10 ng/mL 的农药。表 2 列出了每种农药的详细数据。最新的定性分析（工作流程）提供了一种对定性筛查结果的综合评估，结合 Δ RT、EIC 共流出、碎片离子比得分和质量准确度，提高化合物鉴定结果的验证可靠性。使用软件审核并验证目标分析物和非预期化合物自动鉴定结果的方法已在其他文献中已有过讨论 [4]。

保留时间和响应重复性

保留时间锁定反吹功能确保了方法的保留时间和响应重复性。对农药加标浓度为 5 和 10 ng/mL 的桃、鳄梨和三文鱼样品进行六次重复进样，以评估保留时间和响应的重复性。每种所鉴定农药的保留时间标准偏差 (SD) 均小

于 0.01。通过较低加标浓度下鉴定出农药的相对标准偏差百分比 (%RSD) 体现响应重复性，如图 5 所示。大多数农药的 %RSD 为个位数。两种示例化合物的 EIC 如图 5 所示。

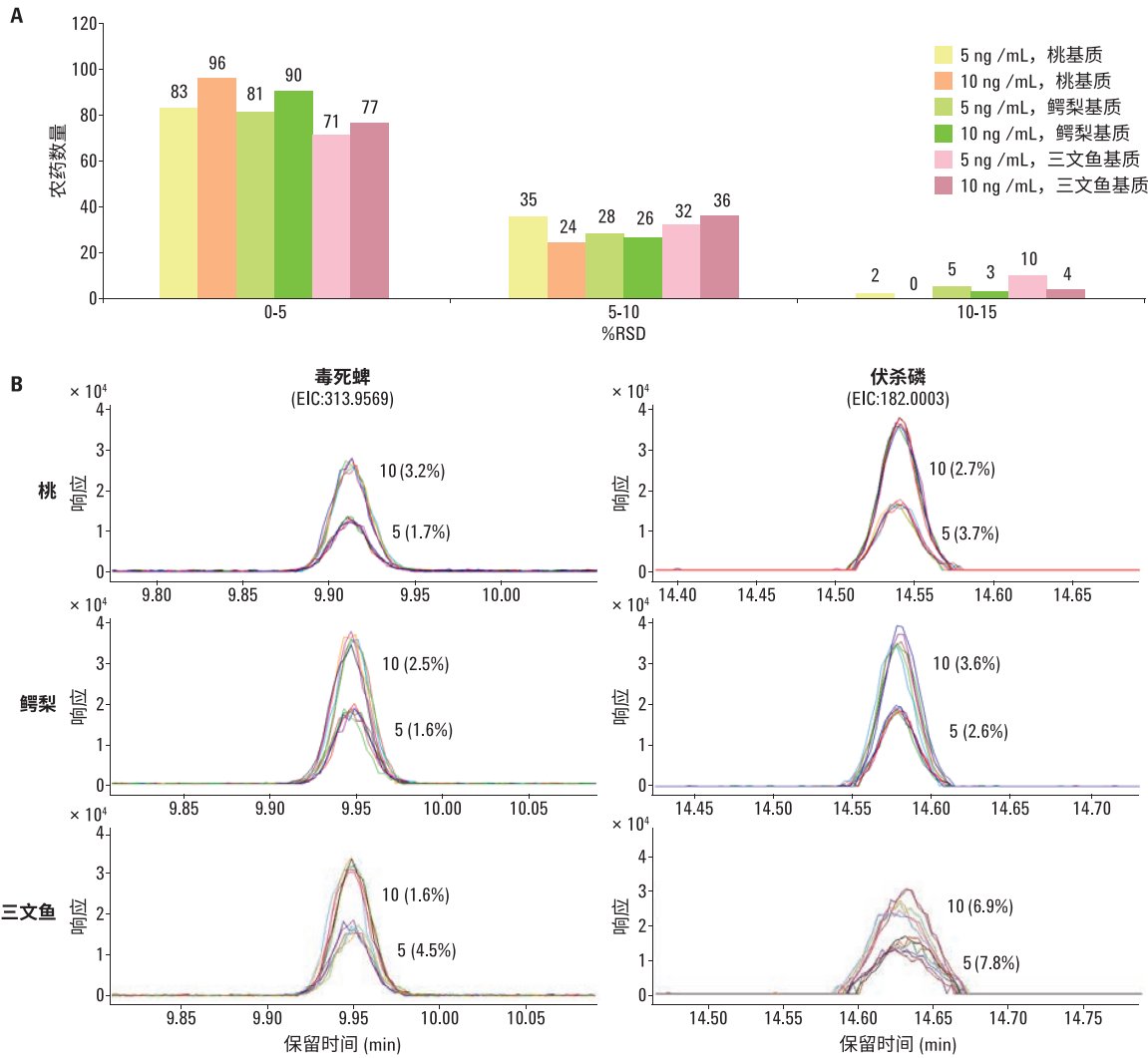


图 5. 六次重复进样的食品基质中农药响应 RSD% (A) 和示例化合物 EIC (B)。EIC 提取窗口为 ± 25 ppm。示例 EIC 图中插入的数字格式为：单位为 ng/mL 的浓度和 (%RSD)

反吹还可确保系统的长期稳定性，通过 36 次交替进样农药加标浓度为 5 和 10 ng/mL 的鳄梨样品对此项性能进行评估。图 6 为五种不同类型示例农药的长期响应稳定性。这些化合物的保留时间范围较宽，从 5.6 分钟洗脱的速灭磷，到 18.12 分钟洗脱的溴氰菊酯。

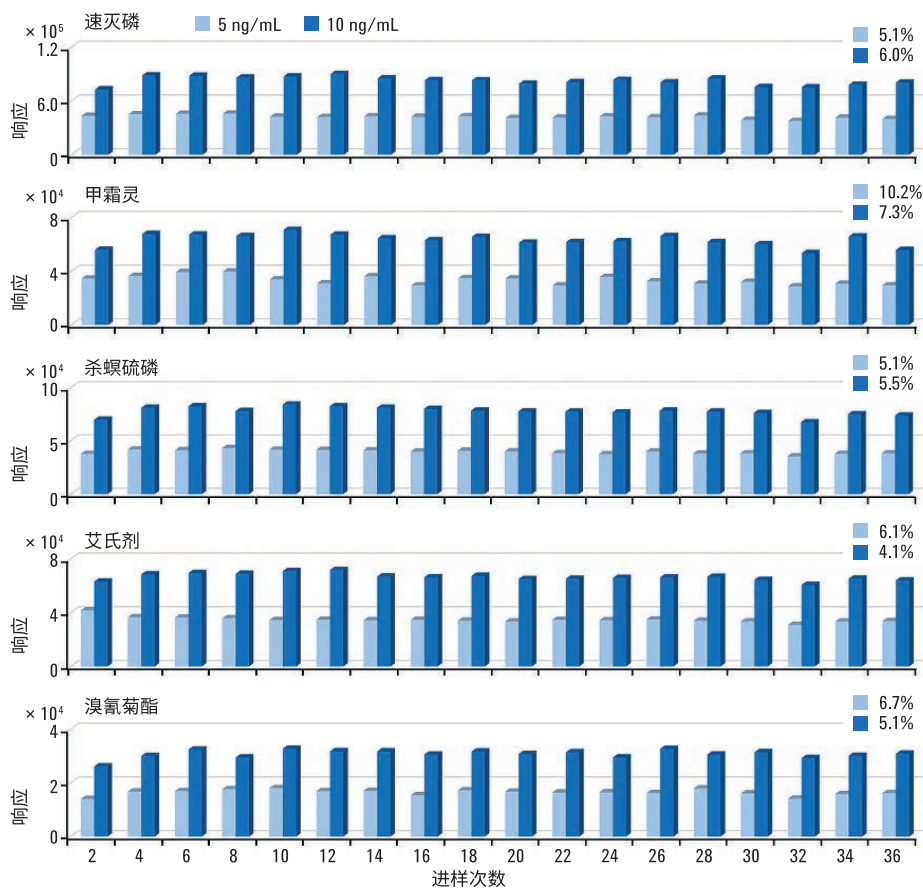


图 6. 鳄梨的长期响应稳定性，每幅图均标出了 %RSD

离子比率

选择性离子的相对强度或比率对于化合物鉴定非常重要。PCDL 中收录了每种农药的 EI 精确质量数 GC/Q-TOF 谱图，可提供离子峰的相对丰度，作为离子比率的初始

参考值。所鉴定农药中超过 90% 具有至少一对已鉴定离子，其相对离子比率与相应数据库谱图的偏差不得超过 30%。与使用基质匹配校准溶液测得的谱图相比，几乎所有已鉴定农药的相对离子比率偏差均小于 30%。图 7 显示了不同类型示例农药离子比率的稳定性。

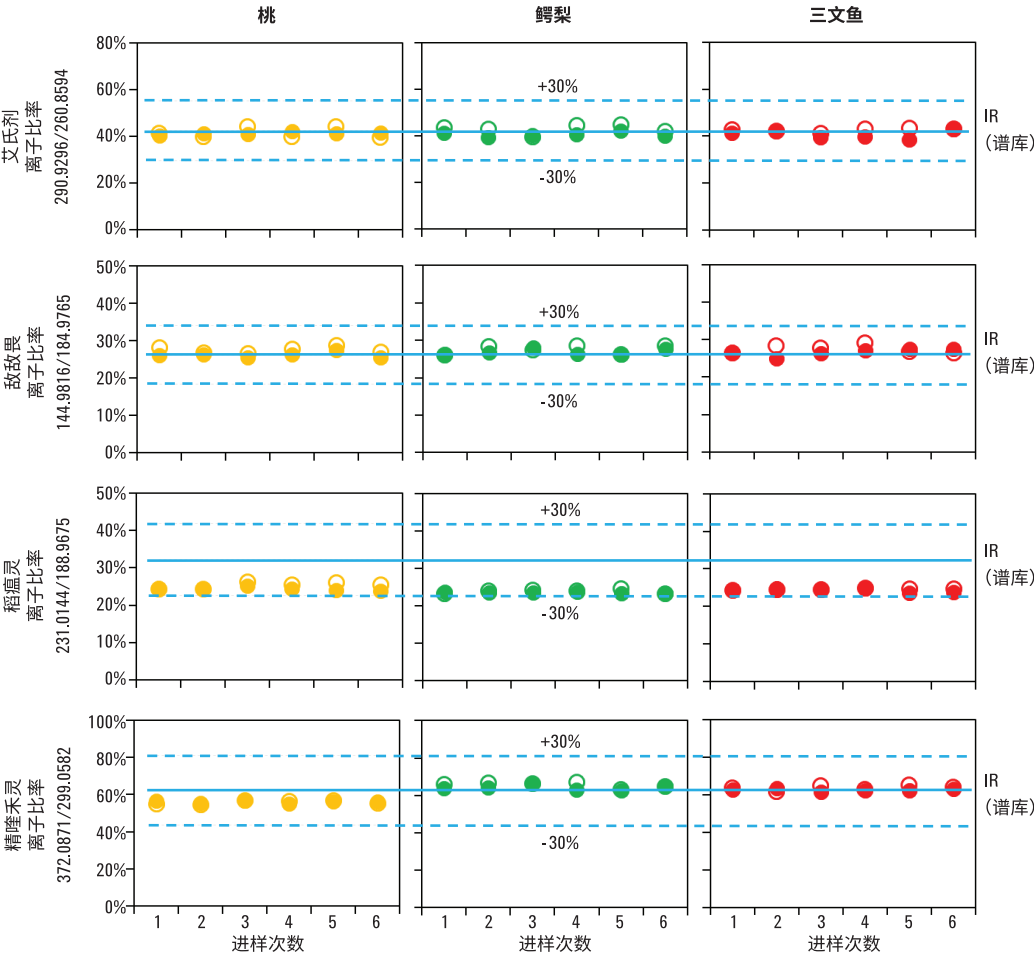


图 7. 食品基质中的离子比率 (IR) 稳定性

质量准确度

对研究基质而言，GC/Q-TOF 对这些农药的分析结果都表现出良好的质量准确度（表 3）。使用其全部色谱峰的平均谱图计算每种农药的质量准确度。质量准确度 > 5 ppm 的农药中，大多数至少鉴定出三种对应 EIC 的 $S/N \geq 3$ 的离子，与其参比谱图相比相对离子比率偏差 < 30%，因此满足主要指导原则中的鉴定标准。

表 3. 10 ng/mL 浓度下食品基质中的
质量准确度汇总

基质	农药数量 (质量准确度 < 5 ppm)
苹果	120
鳄梨	108
桃	117
三文鱼	107
番茄	118

结论

通过高分辨率精确质量数 GC/Q-TOF 进行定量和定性筛查的工作流程已成功应用于多种食品基质中的农药筛查。这表明实验室在进行大范围筛查时可以采用灵活的策略，根据需要结合使用定量和定性方法。

通过使用 RTL 反吹方法和高分辨率精确质量数测量，可以得到稳定的保留时间、重复的响应和优异的质量准确度，从而提高农药鉴定的可靠性。同时，最新的 Agilent MassHunter 定量分析软件（具有 SureMass 功能）利用新的数据处理算法扩大了校准线性范围。对于食品样品中大量农药残留的常规筛查，GC/Q-TOF 系统和 workflows 的结合是极具前景的适用解决方案。

参考文献

1. SANTE/11945/2015. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed (2015)
2. P. L. Wylie, J. Stevens, S. Nieto, 使用安捷伦 GC/Q-TOF 和精确质量农药谱库对食品中的 740 多种农药残留进行筛查, *安捷伦科技应用简报*, 出版号 5991-5633CHCN (2015)
3. A.R. Fernández-Alba, S. Uclés, J. Riener, 利用包括精确质量数农药数据库的 GC/Q-TOF 筛查食品中的数百种农药残留, *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 5991-5894CHCN (2015)
4. K. Chen, J. Stevens, S. Nieto, 使用 GC/Q-TOF 筛查食品中的农药 — 使用 Agilent MassHunter GC/Q-TOF 农药个人化合物数据库与谱库进行搜索和验证, *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 5991-6884CHCN (2016)
5. S. J. Lehotay, Y. Sapozhnikova, H. G. J. Mol. "Current issues involving screening and identification of chemical contaminants in foods by mass spectrometry" *Trends Anal. Chem.* **60**, 62-75 (2015)

更多信息

这些数据仅代表典型的结果。有关我们的产品与服务的信息, 请访问我们的网站 www.agilent.com。

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, 2017
2017 年 2 月 10 日, 中国出版
5991-7691CHCN



Agilent Technologies