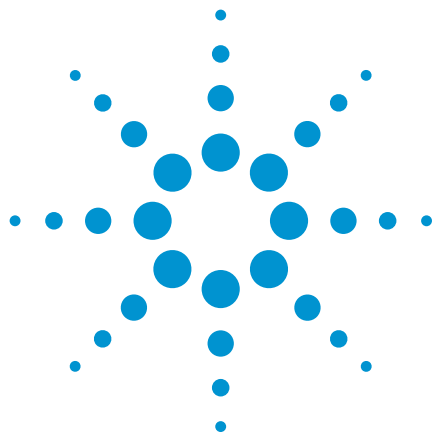




Скрининг пестицидов и других загрязнителей в продуктах питания с помощью нового квадрупольно-времяпролетного ГХ-МС высокого разрешения с источником электронной ионизации низкой энергии

Краткий методический обзор

Авторы

Кай Чен (Kai Chen), Дженифер
Сандерсон (Jennifer Sanderson)
Agilent Technologies Inc.
Санта-Клара, Калифорния, США

Введение

Растущая потребность в проведении скрининга загрязнителей в пищевых продуктах требует наличия эффективной и чувствительной методики анализа [1]. квадрупольно-времяпролетный ГХ-МС высокого разрешения подходит для соединений, определяемых с помощью ГХ. Точный и полный масс-спектр позволяет как уверенно идентифицировать соединения в пробе, так и количественно определять их с чувствительностью, достаточной для соответствия самым строгим требованиям к максимальным остаточным концентрациям. Ионизация электронным ударом (EI) низкой энергии повышает вероятность обнаружения или подтверждения присутствия молекулярных ионов в полученных масс-спектрах и способствует идентификации неизвестных соединений. В работе описано использование квадрупольно-времяпролетного ГХ-МС высокого разрешения с источником электронной ионизации низкой энергии для скрининга пестицидов и других загрязнений в матрицах продуктов питания.



Agilent Technologies

Экспериментальная часть

Пробоподготовка

Гомогенизированные образцы продуктов питания экстрагировали с помощью набора для методики QuEChERS. Экстракт авокадо очищали с помощью дТФЭ (для более полного удаления липидной матрицы) и осушающих патронов. Экстракт брокколи очищали с помощью дТФЭ для пигментной матрицы; другие экстракты — с помощью дТФЭ для фруктов и овощей. Для оценки эффективности методики в органические матрицы добавляли смесь более чем 140 пестицидов. Скрининг загрязнений производили на неорганических экстрактах пищевых продуктов.

Сбор данных

Для сбора данных использовали квадрупольно-времяпролетный ГХ-МС Agilent 7250 (рис. 1) с опцией обратной продувки (рис. 2) и методику с фиксацией времен удерживания. В табл. 1 представлены рабочие параметры прибора.



Рис. 1. квадрупольно-времяпролетный ГХ-МС Agilent 7250.

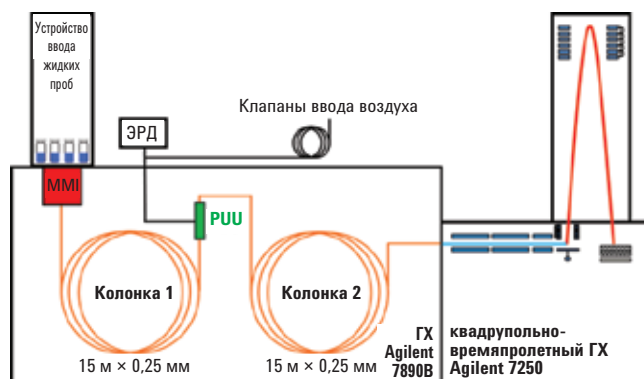


Рис. 2. Система с обратной продувкой.

Таблица 1. Рабочие параметры квадрупольно-времяпролетного ГХ-МС Agilent 7250

Параметр	Значение
Колонки (2 штуки)	Agilent HP-5 MS UI, 15 м × 0,25 мм, 0,25 мкм
Испаритель	Универсальный многорежимный испаритель, 4-мм набитый лайнер с одним сужением UltraInert
Ввод	2 мкл, холодный, без деления потока
Газ-носитель	Гелий
Поток газа на входе (колонка 1)	~1 мл/мин (Времена удерживания зафиксированы относительно пика хлорпирифос-метила на 9,143 мин)
Поток газа через продувочную муфту (колонка 2)	Поток колонки 1 + 0,2 мл/мин
Программа термостата	60 °С в течение 1 мин, 40 °С/мин до 170 °С, 0 ми, 10 °С/мин до 310 °С, 3 мин
Режим обратной продувки	5 мин (после анализа) 310 °С (термостат) 50 psi (вспомогательный ЭРД) 2 psi (вход)
Температура в транспортной линии	280 °С
Ионный источник	Электронная ионизация, 70 эВ, 15 эВ
Температура источника	280 °С (70 эВ) 250 °С (15 эВ)
Температура квадруполя	180 °С
Сбор спектральных данных	От 45 до 650 m/z 5 сканирований/с (70 эВ)

Анализ данных

Обработку данных проводили с использованием ПО Agilent MassHunter B.08.00 с алгоритмом SureMass.

Целевой скрининг пестицидов (одновременно качественный и количественный) основывался на коммерчески доступной библиотеке пестицидов для квадрупольно-времяпролетных ГХ-МС [2], которая содержит точные масс-спектры и времена удерживания для более чем 850 соединений.

Нецелевой скрининг остальных загрязнений проводили на основе библиотеки NIST для ГХ-МС.

Результаты и обсуждение

Матрица продуктов питания и пестициды

На рис. 3 показано разнообразие сложных матриц продуктов питания, исследованных в данной работе, отраженное в полных ионных хроматограммах. Для оценки эффективности методики в пробы добавляли хлорорганические, фосфоорганические, карбаматные, триазольные, пиретроидные и другие пестициды.

Воспроизводимость методики

Воспроизводимость времен удерживания и откликов в шести повторных измерениях для всех идентифицированных соединений, добавленных в пробы в концентрации 10 нг/мл, показана на рис. 4 и 5.

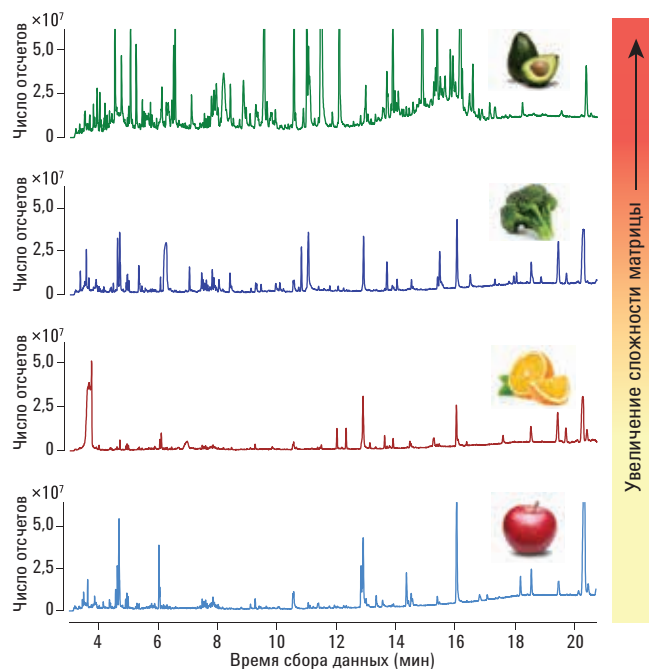


Рис. 3. Общая ионная хроматограмма матриц органических продуктов питания с добавлением пестицидов в концентрации 10 нг/мл каждого.

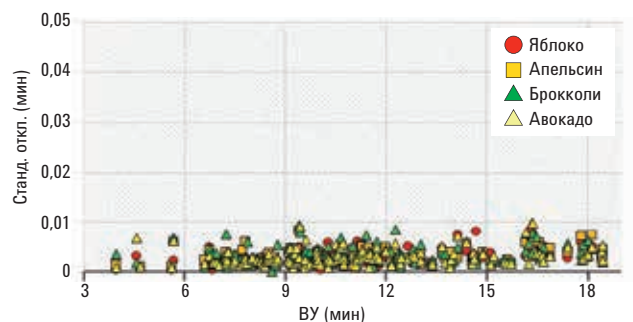


Рис. 4. Воспроизводимость времени удерживания, СКО < 0,01 минуты.

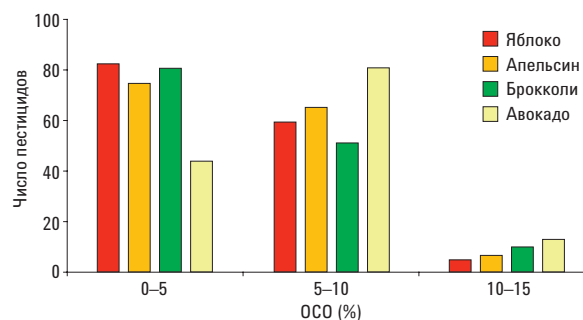


Рис. 5. Относительное стандартное отклонение (%) сигналов пестицидов в матрицах продуктов питания.

Калибровка в целевой матрице

При использовании для качественного анализа ПО SureMass многоуровневая калибровка (три параллельных измерения для каждого уровня) в целевой матрице для экстракта авокадо дает калибровочную кривую с линейностью $R^2 \geq 0,99$ в диапазоне 5–500 нг/мл для более чем 85% целевых пестицидов. Для большинства оставшихся пестицидов в том же диапазоне концентраций линейность калибровочной кривой была $R^2 \geq 0,985$. На рис. 6 показаны примеры полученных калибровочных зависимостей для различных групп пестицидов.

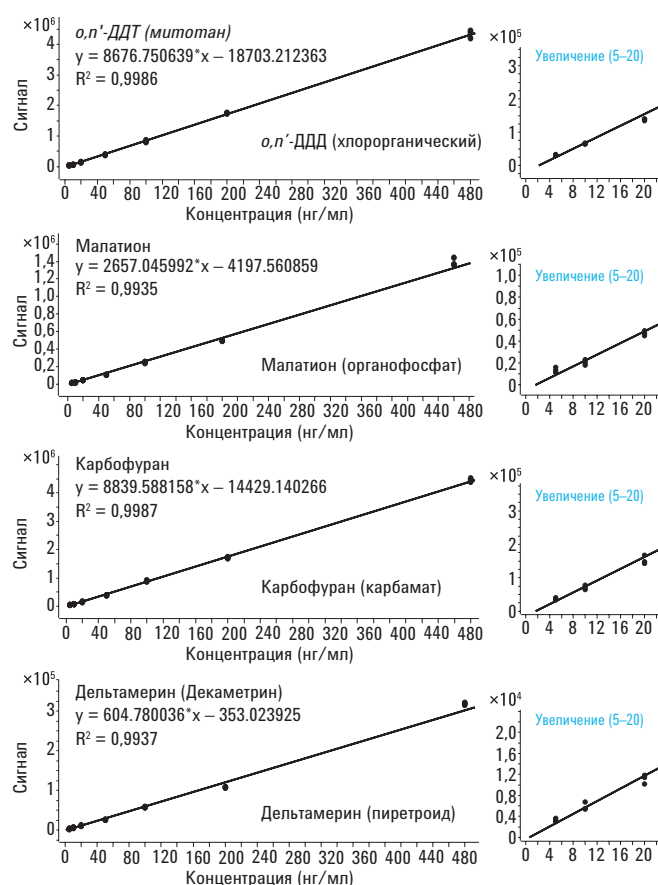


Рис. 6. Диапазон калибровки: от 5 до 500 нг/мл.

Точность определения массы

На рис. 7 продемонстрирована точность определения массы на примере нескольких пестицидов в широком диапазоне концентраций. При концентрации 10 нг/мл массы всех обнаруженных пестицидов определялись с точностью не хуже 5 ppm

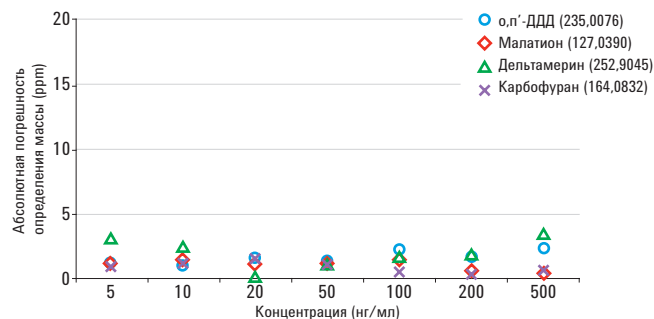


Рис. 7. Точность определения масс некоторых пестицидов в матрице авокадо в диапазоне от 5 до 500 нг/мл.

Целевой скрининг (совместное качественное и количественное определение)

Целевой скрининг пестицидов в неорганических пищевых продуктах проводился с помощью библиотеки точных масс пестицидов (табл. 2).

Таблица 2. Результаты целевого скрининга неорганических продуктов питания

Матрица	Идентифицированный пестицид*	Содержание (ppb)
Яблоко	Боскалид (Никобифен)	Только кач.
	Флудиоксонил	Только кач.
	Пиракlostробин	Только кач.
	Пириметанил	Только кач.
	Тиабендазол	Только кач.
Апельсин	Карбарил	6,5
	Пропиконазол (I и II)	Только кач.
	Пириметанил	Только кач.
	Тиабендазол	Только кач.
Брокколи	(1R)-цис-Перметрин	30,7
	(1R)-транс-Перметрин	30,6
	Азоксистробин	878 (>500)
	Боскалид (Никобифен)	Только кач.
	Диметоформ (E)	535 (>500)
	Флудиоксонил	Только кач.
	Пентахлорбензонитрил	Только кач.
	Пиракlostробин	Только кач.
	Трибутилфосфат	Только кач.
	λ-Цигалотрин	43,0

* Критерии идентификации (поиск по фрагментам): погрешность определения массы <5 ppm (более двух ионов), погрешность времени удерживания ≤0,1 мин, отношение сигнал/шум ≥3.
Только кач. = только качественный скрининг. Стандарт для калибровки недоступен.

Нецелевой скрининг

Нецелевой скрининг других загрязнений проводился путем сравнения с библиотекой NIST после обнаружения пиков с помощью ПО SureMass. Масс-спектр, полученный с помощью электронной ионизации низкой энергии, позволяет подтвердить структуру молекулярного иона (рис. 8).

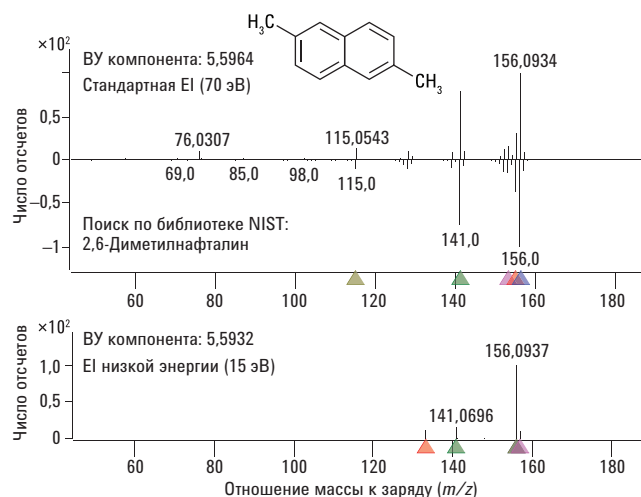


Рис. 8. Пример нецелевого скрининга экстракта неорганической брокколи.

Выводы

- Квадрупольно-времяпролетный ГХ-МС Agilent 7250 был успешно использован для скрининга пестицидов в матрицах различных продуктов питания.
- Надежность результатов дополняет стабильность времен удерживания и хорошая точность определения масс.
- Проведение калибровки в целевой матрице позволило достичь линейности сигнала в широком диапазоне концентраций.
- Электронная ионизация низкой энергии также может быть использована при нецелевом скрининге.

Литература

1. N. Belmonte-Valles, *et al.* Analysis of pesticides residues in fruits and vegetables using gas chromatography-high resolution time of flight mass spectrometry *Anal. Methods* **7**, 2162–2171 (2015).
2. K. Chen, S. Nieto, J. Stevens, GC/Q-TOF Surveillance of Pesticides in Food, *Agilent Technologies Application Note*, 5991-7691EN (2016).

Дополнительная информация

Представленные данные отражают характерные результаты. Дополнительную информацию о продуктах и услугах нашей компании см. на веб-сайте www.agilent.com/chem.

www.agilent.com/chem

Только для исследовательских целей. Не для использования в диагностических процедурах.

Компания Agilent не несет ответственности за возможные ошибки в настоящем документе, а также за убытки, связанные с получением настоящего документа, ознакомлением с ним и его использованием или являющиеся следствием подобных действий.

Информация, описания и спецификации в настоящем документе могут быть изменены без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2017.

Напечатано в США

16 июня 2017 г.

5991-8170RU



Agilent Technologies