

# 芹菜中农药的分析

## 使用 Captiva EMR-GPF 直通式净化

### 作者

Xia Yang 和 Zongyuan Li  
安捷伦科技有限公司，中国上海

Limian Zhao  
安捷伦科技有限公司  
Wilmington, DE, USA

### 摘要

本应用简报介绍了使用 Agilent Captiva 增强型基质去除 — 普通色素新鲜基质 (EMR-GPF) 直通式净化，对芹菜中的多种农药残留进行 LC/MS/MS 分析。与分散式 SPE (dSPE) 净化相比，Captiva EMR-GPF 可实现更快速的工作流程、相同的色素去除效率以及更高的回收率和重现性，对于敏感农药尤其如此。

## 前言

新设计的 Agilent Captiva EMR-GPF 过滤柱经过优化, 可为含有普通色素的新鲜非叶类蔬菜和水果基质 (例如浆果、辣椒、葡萄和芹菜等) 提供便捷的直通式净化。Captiva EMR-GPF 过滤柱中使用了一种先进的合成混合碳吸附剂 Carbon S, 它可以高效且选择性地去除基质色素, 并显著减少与目标分析物之间不必要的相互作用, 尤其适用于敏感化合物。与使用含有石墨化炭黑 (GCB) 的传统 Agilent Bond Elut QuEChERS 通用型分散式 SPE 试剂盒进行净化相比, Captiva EMR-GPF 直通式净化提供了一种更简单、更高效、更具选择性的样品净化方法, 同时可为所有目标分析物提供出色的回收率, 尤其适用于敏感农药。结果表明, 新开发的方法是一种更可靠的多类别多种农药残留分析基质净化策略。该方法可轻松地与常用的 Agilent Bond Elut QuEChERS AOAC 萃取试剂盒结合使用, 提高总体目标物回收合格率, 从而在含普通色素的新鲜果蔬基质中实现可靠定量。

## 实验部分

### 设备和消耗品

- Eppendorf 5810R 离心机 (Hamburg, Germany)
- SPEX SamplePrep 2010 Geno/Grinder (Metuchen, NJ, USA)
- Agilent Bond Elut QuEChERS AOAC 萃取试剂盒, 带陶瓷均质子 (部件号 5982-5755CH)
- 含有 GCB 的 Agilent Bond Elut QuEChERS 通用型分散式 SPE 试剂盒, 15 mL (部件号 5982-0029)

- Agilent Captiva EMR-GPF 过滤柱, 3 mL (部件号 5610-2090)
- 安捷伦正压 48 孔处理装置 (PPM-48) (部件号 5191-4101)

### 仪器条件

将 Agilent 1290 Infinity II 液相色谱系统 (包括 Agilent 1290 Infinity II 高速泵 (G7120A)、Agilent 1290 Infinity II Multisampler (G7167B) 和 Agilent 1290 Infinity II 大容量柱温箱 (G7116B)) 与配备安捷伦喷射流电喷雾离子源的安捷伦三重四极杆 LC/MS (G6470A) 联用进行 LC/MS/MS 检测。采用 Agilent MassHunter 工作站软件进行数据采集和分析。表 1 列出了 LC/MS/MS 方法条件。

表 1. LC/MS/MS 方法条件

LC/MS/MS 参数	设置		
色谱柱	Agilent Poroshell 120 EC-C18, 2.1 × 100 mm, 2.7 μm (部件号 695775-902)		
柱温	40 °C		
自动进样器温度	10 °C		
进样量	2 μL		
流动相	A) 含 4.5 mmol/L 甲酸铵、0.5 mmol/L 氟化铵和 0.1% 甲酸的水溶液 B) 含 4.5 mmol/L 甲酸铵、0.5 mmol/L 氟化铵和 0.1% 甲酸的甲醇溶液		
梯度	时间 (min)	%A	流速 (mL/min)
	0	98	0.4
	0.5	98	
	3	80	
	16	0	
	18	0	
	18.1	98	
	20	98	
停止时间	20 min		
离子源参数			
气体温度	250 °C		
气体流速	10 L/min		
雾化器	40 psi		
鞘气温度	350 °C		
鞘气流速	11 L/min		
毛细管电压	+3500		
喷嘴电压	+300		
Agilent 1290 Infinity II 液相色谱系统时间段			
开始时间 (min)	扫描类型	分流阀	Delta EMV (+)
0	DMRM	至废液	0
1.2	DMRM	至 MS	400
19	DMRM	至废液	0

### 样品前处理

样品前处理包括使用 Agilent Bond Elut QuEChERS AOAC 萃取试剂盒根据缓冲 QuEChERS 方案萃取样品, 以及使用含有 GCB 的 Agilent Bond Elut QuEChERS 通用型 dSPE 进行分散式 SPE (dSPE) 净化。称取 15 g 均质芹菜置于 50 mL 聚丙烯管中, 并用 15 mL 含 1% 乙酸的乙腈 (ACN) 进行萃取。加入 AOAC 萃取盐后, 使用 Geno/Grinder 在 1000 rpm 下将样品剧烈振摇 5 分钟。随后在 10 °C 下将试管以 4000 rpm 的转速离心 5 分钟。

图 1 显示了以下流程：对于通用型 dSPE 净化，将 8 mL 上层 ACN 粗提物转移到 dSPE 管中。将样品管盖紧并振摇 3 分钟，然后以 4000 rpm 的转速离心 5 分钟。对于 Captiva EMR-GPF 直通式净化，将 3 mL 粗提物上样至 3 mL 过滤柱中，并通过重力洗脱，直到过滤柱中无可见液体。在 PPM-48 上通过正压 (6-9 psi) 干燥过滤柱。从 dSPE 管中的上清液或直通式净化的洗脱液中移取 200  $\mu$ L，与 800  $\mu$ L 水混合，用于 LC/MS/MS 分析。

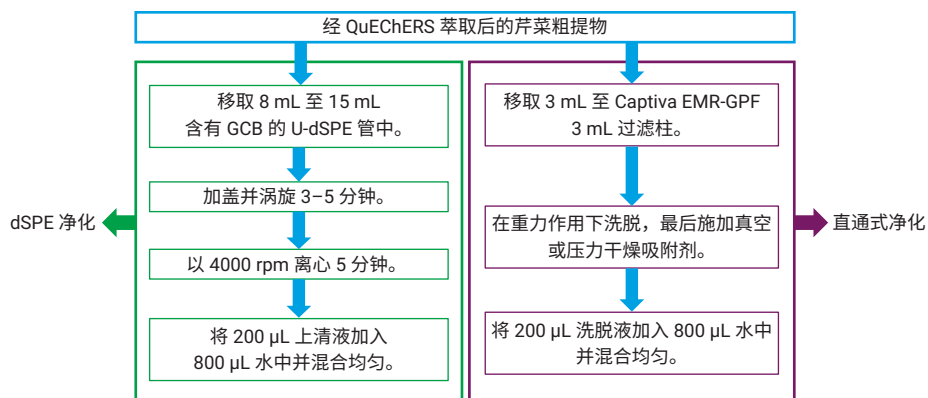


图 1. 使用 Agilent Bond Elut QuEChERS AOAC 萃取试剂盒萃取后的流程：(左) 使用含有 GCB 的 Agilent Bond Elut QuEChERS 通用型分散式 SPE 试剂盒 (含有 GCB 的 U-dSPE) 进行 dSPE 净化; (右) 使用 Agilent Captiva EMR-GPF 过滤柱进行直通式净化

## 结果与讨论

### 样品前处理流程

对于采用 GCB 净化的传统通用型 dSPE，在 QuEChERS 萃取后，处理上清液以进行 dSPE 净化需要多个步骤，例如打开 dSPE 管的管盖和盖上管盖、混合以及离心。对于 Captiva EMR-GPF 净化，通过重力洗脱使这些流程得到简化，减少了工作量，并且可以节省 30%-40% 的时间。

### 使用 Captiva EMR-GPF 的回收率和重现性

使用 Captiva EMR-GPF 在两种质量控制 (QC) 浓度下验证了芹菜中 52 种农药 (包括 7 种酸性目标物和 7 种平面结构目标物) 的回收率和重现性 (图 2)。结果表明，除了一些具有酸性或平面结构特征的敏感农药外，超过 90% 的农药获得了良好的回收率 (70%-120%)。所有 RSD 均低于 20%。

此外，Captiva EMR-GPF 过滤柱的载样量是可能影响分析物回收率的关键因素，对于平面结构农药尤其如此。对于 Captiva EMR-GPF 过滤柱，根据平面结构农药的回收率对 2 mL 和 3 mL 的载样量进行了考察和比较。如图 3 所示，与 2 mL 载样量相比，载样量为 3 mL 时平面结构化合物的回收率明显提高。这可能是由于基质竞争与吸附剂的相互作用。当载样量较低时，基质与吸附剂的相互作用不足以覆盖

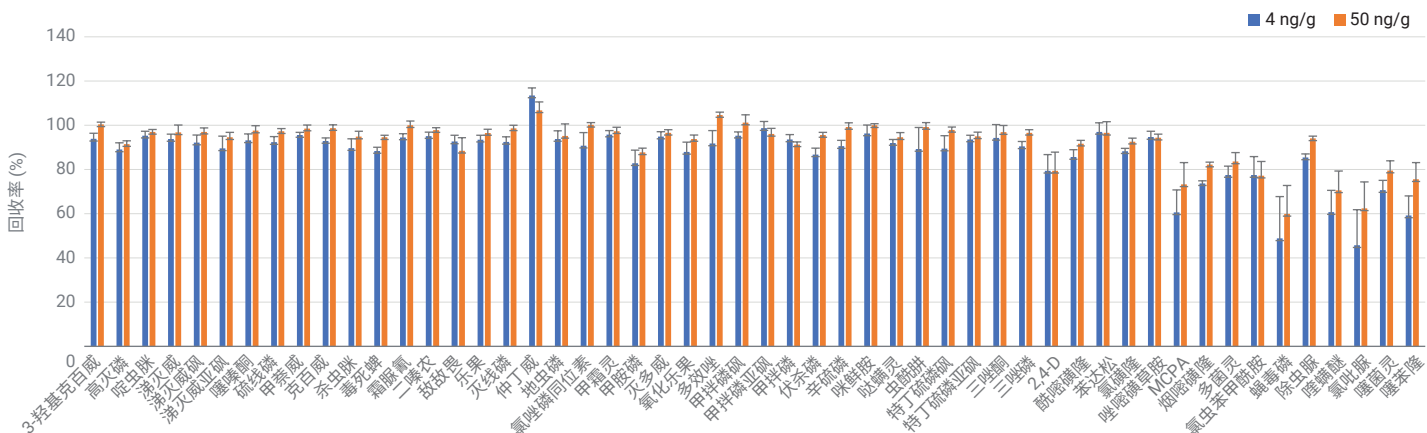


图 2. 使用 Agilent Captiva EMR-GPF 过滤柱净化后，芹菜中的农药在两种 QC 浓度 (n = 5) 下的平均回收率和 RSDs

活性位点，因此可能发生不必要的目标分析物吸附保留。因此，按照建议上样适量的样品以避免平面结构目标分析物损失非常重要。

### Captiva EMR-GPF 直通式净化与含有 GCB 的通用型 dSPE

通过芹菜中 4 ng/g 和 50 ng/g 两种浓度下的预加标 QC（一式五份），将使用 Captiva EMR-GPF 直通式净化获得的回收率和 RSD 与使用含 GCB 的通用型 dSPE 获得的结果进行比较。图 4 显示了比较的统计结果。总体而言，Captiva EMR-GPF 直通式净化的结果略优于含有 GCB 的通用型 dSPE，所有 52 种农药的平均回收率高于 80%，平均 RSD  $\leq 10\%$ 。

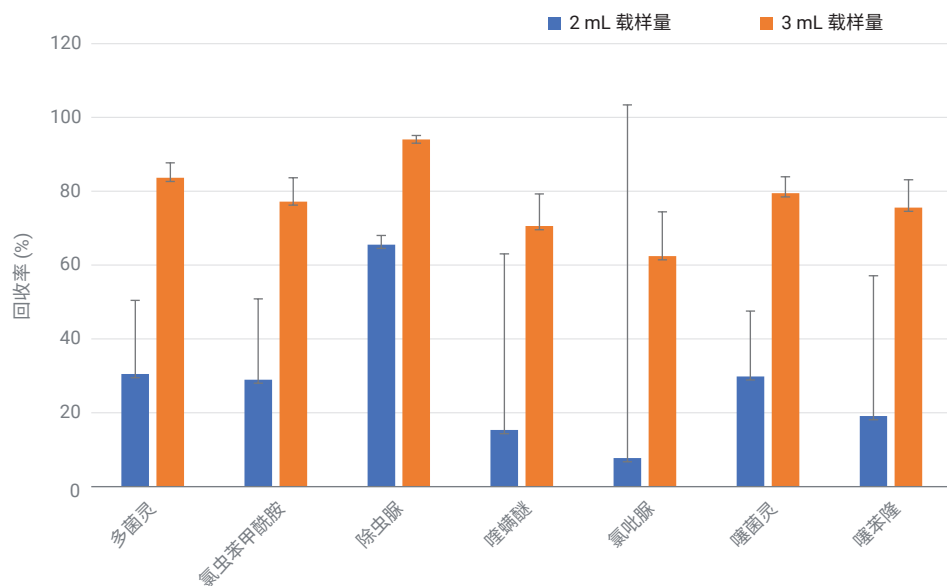


图 3. 比较 Agilent Captiva EMR-GPF 过滤柱上的载样量对芹菜中加标浓度为 50 ng/g 的平面结构农药回收率的影响 (n = 5)

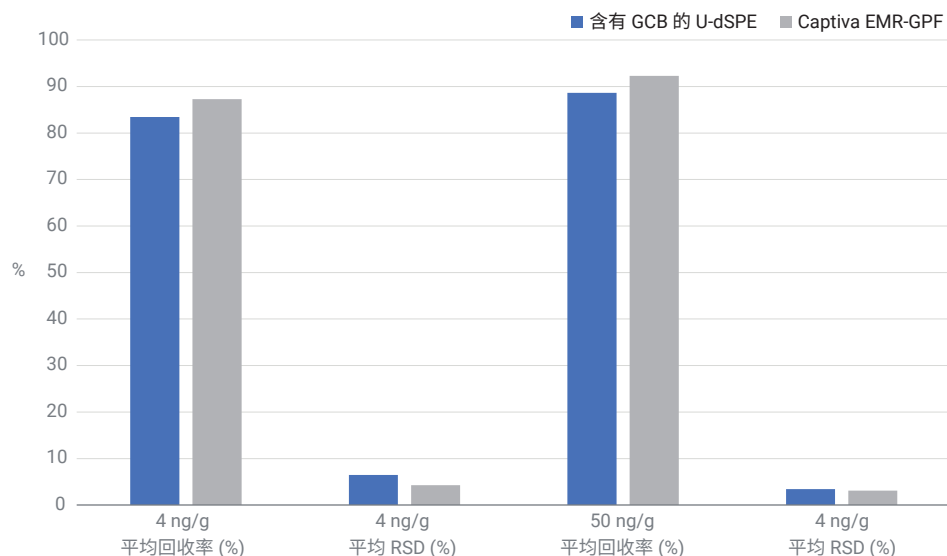


图 4. 通过 Agilent Captiva EMR-GPF 直通式净化和含有 GCB 的传统 Agilent Bond Elut QuEChERS 通用型 dSPE (含有 GCB 的 U-dSPE) 净化获得的芹菜中农药的平均回收率和 RSDs 比较 (n = 5)

为了比较这两种方法，专门考察了平面结构农药和酸性农药等敏感农药。如图 5 所示，对于 7 种平面结构农药，Captiva EMR-GPF 直通式净化与采用 GCB 净化的通用型 dSPE 的回收率相当。

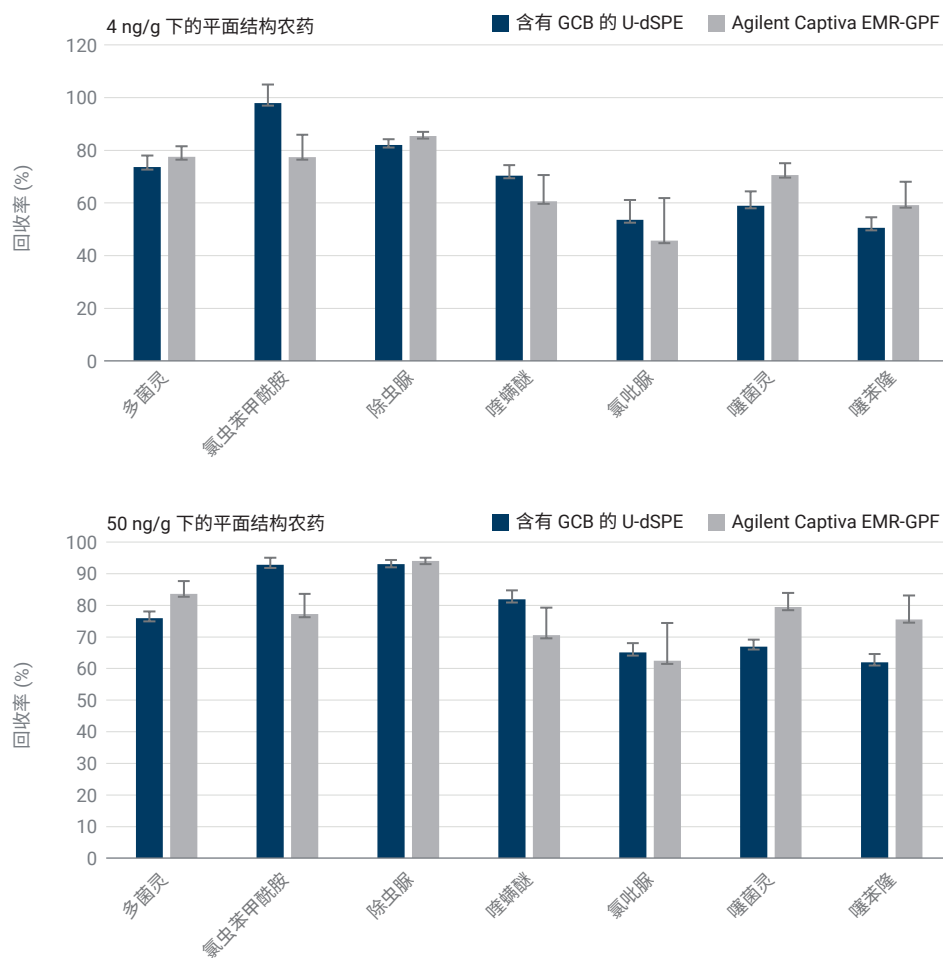


图 5. 通过 Agilent Captiva EMR-GPF 直通式净化和含有 GCB 的 Agilent Bond Elut QuEChERS 通用型 dSPE (含有 GCB 的 U-dSPE) 净化获得的芹菜中平面结构农药的回收率比较 (n = 5)

更重要的是，如图 6 所示，使用含有 GCB 的通用型 dSPE 导致酸性农药和其他敏感农药严重损失，表现为回收率低和重现性差。而 Captiva EMR-GPF 直通式净化则显著改善了这一点。这些结果与其他 Captiva EMR-GPF 应用的结果一致<sup>[1,2]</sup>。这种改进归功于以下两个因素：(A) Carbon S 吸附剂是一种先进的混合碳材料，对碳含量和孔结构进行了优化。它使吸附剂与其他化合物之间的相互作用更加可控，从而显著提高相互作用的选择性并减少吸附剂与目标分子之间不必要的损失。(B) 直通式净化无需同时通过  $MgSO_4$  去除水，为敏感化合物提供了更好的缓冲保护，从而防止它们在净化过程中损失。Captiva EMR-GPF 直通式净化可更广泛地提高其他敏感农药的回收率，并改善整体方法性能和降低不合格率，使其成为更适用于食品中大量多类别多种农药残留分析的样品净化方法。这在其他应用中得到了证明<sup>[2,3]</sup>。

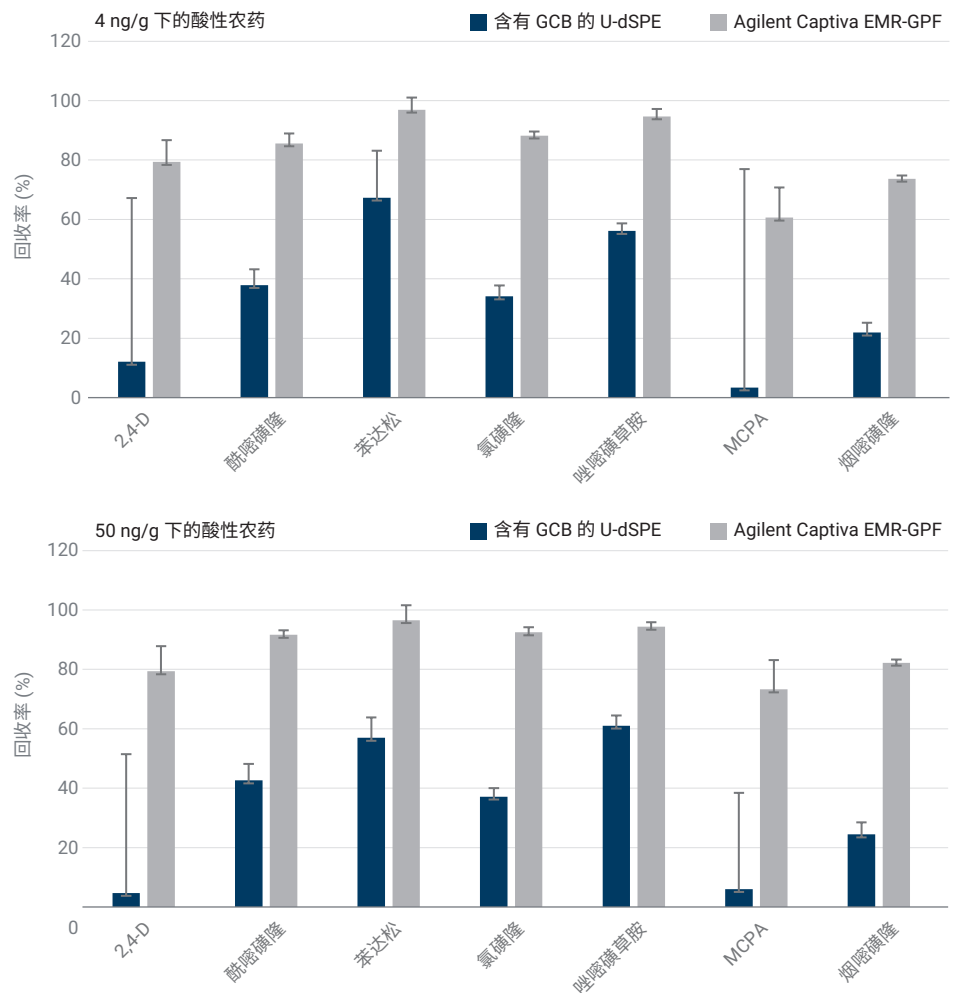


图 6. 通过 Agilent Captiva EMR-GPF 直通式净化和含有 GCB 的 Agilent Bond Elut QuEChERS 通用型 dSPE (含有 GCB 的 U-dSPE) 净化获得的芹菜中酸性农药的回收率比较 (n = 5)

## 基质色素去除

图 7 显示了使用含有 GCB 的通用型 dSPE 和 Captiva EMR-GPF 直通式净化方法净化前后样品上清液的外观。与 QuEChERS 萃取后未净化的样品（左）相比，使用含有 GCB 的通用型 dSPE（中）和 Captiva EMR-GPF（右）净化后的样品均表现为无色透明，表明两者在色素去除效率方面性能相当。虽然芹菜是一种绿色蔬菜，但普遍认为它是含普通色素的新鲜基质，而不是高叶绿素叶类基质。因此，建议使用 Captiva EMR-GPF 过滤柱，而不是 Agilent Captiva 增强型基质去除-高叶绿素新鲜基质 (EMR-HCF) 过滤柱，否则可能会出现严重的分析物损失。

## 结论

Agilent Captiva EMR-GPF 直通式净化在芹菜的农药分析中表现出十分出色的性能。与使用含有 GCB 的 Agilent Bond Elut QuEChERS 通用型 dSPE 试剂盒的传统净化方法相比，直通式净化可提供快速、简化的工作流程，相同的色素去除效率，并能提高敏感农药的回收率和重现性。实验结果表明，Captiva EMR-GPF 直通式净化优于采用 GCB 净化的通用型 dSPE 并可替代后者，适用于芹菜等含普通色素的新鲜基质。

查找当地的安捷伦客户中心：

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://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](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价：

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

[www.agilent.com](http://www.agilent.com)

本文中的信息、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，2022  
2022 年 4 月 27 日，中国出版  
5994-4766ZHCN

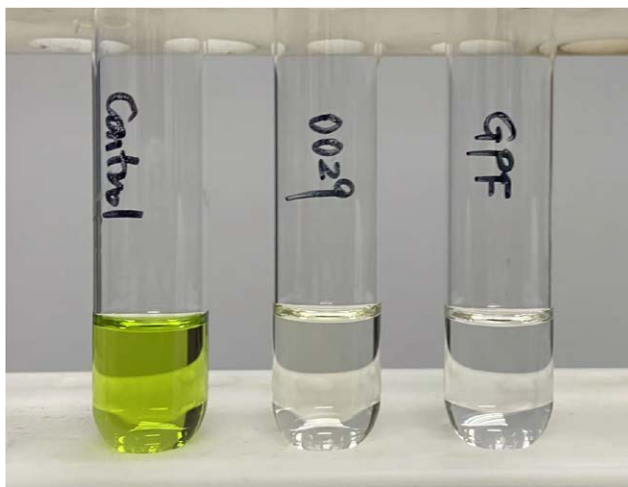


图 7. 来自 Agilent Bond Elut QuEChERS AOAC 萃取的芹菜样品上清液（左），然后使用含有 GCB 的 Agilent Bond Elut QuEChERS 通用型 dSPE 试剂盒（中）和 Agilent Captiva EMR-GPF 过滤柱（右）进行净化

## 参考文献

1. Zhao L.; Wei T. 使用 Captiva EMR-GPF 直通式净化和 GC/MS/MS 对浆果中的多类别多种农药残留进行测定, 安捷伦科技公司应用简报, 出版号 5994-4764ZHCN, 2022
2. Zhao L. 使用 Captiva EMR-GPF 直通式净化与 LC/MS/MS 和 GC/MS/MS 对柿子椒中的多类别多种农药残留进行测定, 安捷伦科技公司应用简报, 出版号 5994-4767ZHCN, 2022
3. Zou, A. 等. 使用 Captiva EMR 直通式净化和 LC/MS/MS 对黑胡椒中的 510 种农药残留进行分析, 安捷伦科技公司应用简报, 出版号 5994-4768ZHCN, 2022