

利用 Captiva EMR-LPD 直通式净化和 LC/MS/MS 对坚果中的多类别多残留农药进行测定

作者

Limian Zhao
安捷伦科技有限公司

摘要

本应用简报介绍了用于分析四种常见坚果（杏仁、山核桃、腰果和榛子）中多类别多组分农药残留方法的开发与优化。该方法包括使用 Agilent Bond Elut QuEChERS AOAC 萃取试剂盒进行萃取，随后使用 Agilent Captiva 增强型基质去除-低浓度色素干性基质 (EMR-LPD) 进行直通式净化，然后进行 LC/MS/MS 分析。新开发的方法在对复杂坚果基质中的大量农药进行分析时获得了高基质去除率和可接受的目标物定量结果，并且不合格率非常低。在四种坚果的分析中，总共 125 种适用于 LC 分析的农药获得了优异的方法定量结果，平均回收率高于 90%，且平均 RSD 低于 10%。通过干燥残渣重量进行基质去除评估，结果表明，坚果共萃取物的去除率高于 64%。

前言

坚果是人类膳食的重要组成部分，它们含有多种有益心脏健康的营养物质，因此广受欢迎。典型坚果的脂肪含量较高 (> 50%)，其中饱和脂质含量低，不饱和脂肪酸含量高。坚果还含有许多营养物质和生物活性组分，包括植物甾醇、膳食纤维和抗氧化剂。由于坚果基质非常复杂且难以净化，因此对其中的痕量农药进行分析具有挑战性。坚果样品萃取通常包括将样品与水预混合，然后进行 QuEChERS 萃取。为净化复杂的样品基质共萃取物，使用了复杂的基质净化策略，例如分散式固相萃取 (dSPE) 和冷冻析出。这些方法包含多个步骤，可能会花费大量时间，但基质净化效果仍然不理想。复杂的样品净化流程也可能导致目标分析物损失和低重现性，以及更明显的基质效应。

Captiva EMR-LPD 小柱包含安捷伦独特的吸附剂 Carbon S 和 Captiva EMR-Lipid，并以优化的配方与 N-丙基乙二胺 (PSA) 和 C18 混合。Captiva EMR-Lipid 吸附剂可提供高选择性和高效脂质去除，而 PSA 吸附剂则可以高效去除脂肪酸；其他吸附剂（例如 Carbon S 和 EC-C18）可进一步净化基质。Captiva EMR-LPD 配方经过精心开发和优化，使用简化的直通式净化，为具有低含量色素或不含色素的复杂干性基质提供了更出色的基质去除率与目标物回收率之间的平衡。

在本研究中，使用 Captiva EMR-LPD 小柱进行直通式净化的样品前处理流程经过优化，并利用 LC/MS/MS 分析四种典型坚果（杏仁、山核桃、腰果和榛子）中的 125 种常见农药。

实验部分

化学品与试剂

农药标准品和内标 (IS) 以混标储备液的形式从安捷伦科技公司获得（部件号 5190-0551）或以单标储备液或粉末的形式购自 Sigma-Aldrich (St Louis, MO, U.S.)。HPLC 级乙腈 (ACN) 购自 Honeywell (Muskegon, MI, U.S.)。试剂级乙酸、乙酸铵和氟化铵也购自 Sigma-Aldrich。

溶液与标准品

使用乙腈配制浓度为 10 µg/mL 的混合标准加标溶液（125 种农药）和混合 IS（两种 IS 化合物）加标溶液，并储存于 -20 °C 的冰箱中。标准加标溶液使用前恢复到室温并超声处理，使用后重新放回原处储存。

在 990 mL 乙腈中加入 10 mL 冰乙酸，制备含 1% 乙酸的乙腈萃取溶剂，并于室温下储存。

仪器与材料

本研究使用 Agilent 1290 Infinity 液相色谱与 Agilent 6490 三重四极杆 LC/MS 的联用系统。Agilent 1290 Infinity 液相色谱系统包括 Agilent 1290 Infinity 二元泵 (G4220A)、Agilent 1290 Infinity 自动进样器 (G4226A) 和 Agilent 1290 Infinity 柱温箱 (G1316C)。联用的 6490 三重四极杆 LC/MS (G6490) 配备安捷伦喷射流电喷雾离子源。采用 Agilent MassHunter 工作站软件进行数据采集和分析。

用于样品前处理的其他设备包括：Centra CL3R 离心机 (Thermo IEC, MA, U.S.)、Geno/Grinder (SPEX, NJ, U.S.)、Multi Reax 试管振荡器 (Heidolph, Schwabach, Germany)、移液管和重复用移液器 (Eppendorf, NY, U.S.)、安捷伦正压 48 孔处理装置 (PPM-48) (部件号 5191-4101)、Agilent Bond Elut QuEChERS AOAC 萃取试剂盒 (部件号 5982-5755) 和 Agilent Captiva EMR-LPD 过滤柱 6 mL (部件号 5610-2092)。

仪器条件

表 1 列出了 LC/MS/MS 条件。有关目标分析物的动态多反应监测 (dMRM) 参数，请参见 Zhao 和 Wei 的应用简报^[1]。图 1 显示了浓度为 100 ng/g 的加标杏仁样品中目标农药的典型 MRM 色谱图，该样品的前处理采用了 QuEChERS AOAC 萃取以及 Captiva EMR-LPD 净化。

表 1. Agilent 1290 Infinity 液相色谱和 Agilent 6490 三重四极杆液质联用系统方法条件

液相色谱条件													
色谱柱	Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18 色谱柱, 2.1 × 100 mm, 1.8 μm (部件号 959758-902) Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18 色谱柱, UHPLC 保护柱, 2.1 × 5 mm, 1.8 μm (部件号 821725-901)												
流速	0.3 mL/min												
柱温	40 °C												
进样量	2 μL												
流动相	A) 含 0.125% 甲酸、10 mmol/L 甲酸铵、0.5 mmol/L 氟化铵的水溶液 B) 含 0.125% 甲酸、10 mmol/L 甲酸铵、0.5 mmol/L 氟化铵的 95:5 乙腈:水溶液												
进样针清洗	含 0.2% 甲酸的 1:1:1:1 乙腈:甲醇:异丙醇:水溶液												
梯度	<table border="1"> <thead> <tr> <th>时间 (min)</th> <th>%B</th> <th>流速 (mL/min)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.0</td> <td>15</td> <td>0.3</td> </tr> <tr> <td>6.0</td> <td>95</td> <td>0.3</td> </tr> <tr> <td>8.01</td> <td>100</td> <td>0.3</td> </tr> </tbody> </table>	时间 (min)	%B	流速 (mL/min)	0.0	15	0.3	6.0	95	0.3	8.01	100	0.3
时间 (min)	%B	流速 (mL/min)											
0.0	15	0.3											
6.0	95	0.3											
8.01	100	0.3											
停止时间	10 min												
后运行时间	2.3 min												
质谱条件													
电离模式	电喷雾电离 (ESI)												
气体温度	120 °C												
气体流速	20 L/min												
雾化器	40 psi												
鞘气温度	225 °C												
鞘气流速	11 L/min												
毛细管电压	4500 V (正离子和负离子模式)												
喷嘴电压	0 V (正离子和负离子模式)												
iFunnel 参数	高压 RF: 150 V (正离子模式), 90 V (负离子模式) 低压 RF: 60 V (正离子模式), 60 V (负离子模式)												
极性	正离子和负离子, 参见参考文献 ^[1] 中的表 4												

样品前处理

有机杏仁、山核桃、腰果和榛子样品购自当地食品市场。将样品用研磨机进行均质化处理。称取 7.5 g 磨碎的杏仁、山核桃和腰果, 置于 50 mL 离心管中。对于榛子, 称取 3 g 磨碎的样品。加入 10 mL 水。然后将样品涡旋 15 分钟对干性基质进行充分润湿和平衡。按照 QuEChERS AOAC 方法对样品混合物进行萃取。萃取后, 将 2.7 mL 粗提物与 0.3 mL 水混合。然后将混合样品转移至 Captiva EMR-LPD 6 mL 小柱中进行直通式净化。施加低正压 (1–3 psi) 以帮助保持一致的洗脱流速, 大约每滴 2–4 秒。将样品洗脱液涡旋 10 秒进行混合, 然后取 250 μL 洗脱液加入 2 mL 样品瓶中并与 750 μL 水混合。稀释后的样品可直接进行 LC/MS/MS 分析。详细的样品前处理流程如图 2 所示。对于约 30 个样品的批次, 整个流程通常需要大约 30–40 分钟。

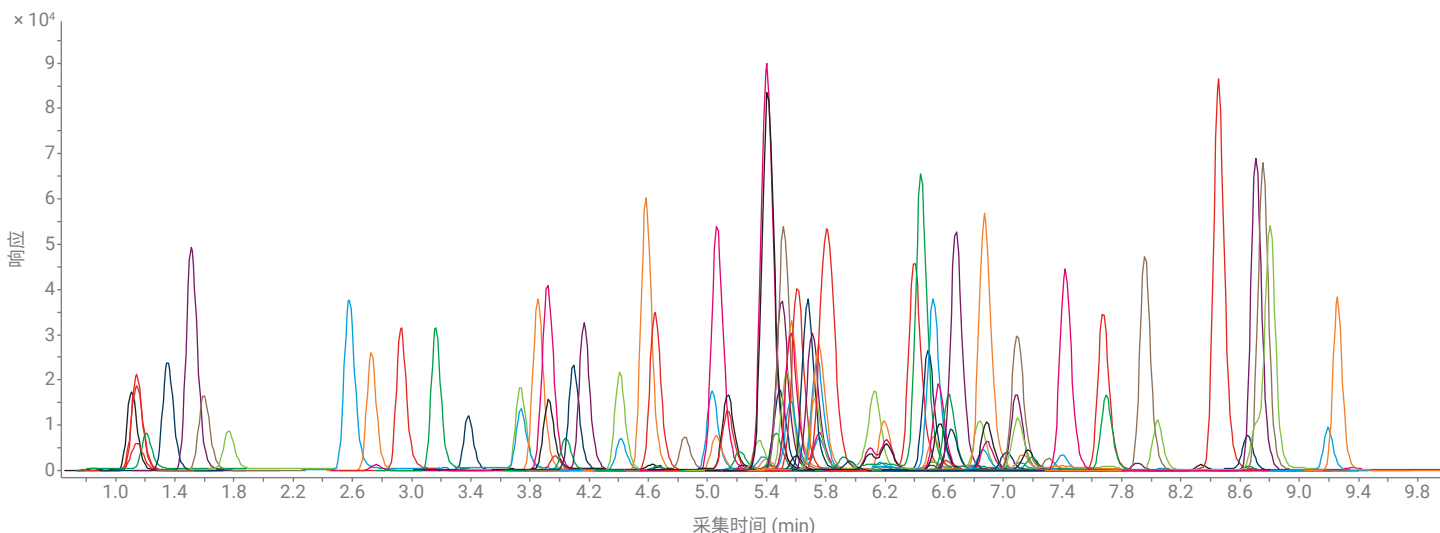


图 1. 提取的杏仁样品中加标浓度为 100 ng/g 的 125 种目标农药的 LC/MS/MS MRM 色谱图。使用 Agilent Bond Elut QuEChERS AOAC 萃取试剂盒以及 Agilent Captiva EMR-LPD 净化进行样品前处理



图 2. 使用 Agilent Bond Elut QuEChERS AOAC 萃取以及 Agilent Captiva EMR-LPD 直通式净化的坚果样品前处理流程。对于杏仁、山核桃和腰果，使用 7.5 g 磨碎的样品。对于榛子，使用 3 g 磨碎的样品

方法开发

对于坚果样品的 QuEChERS 萃取，对标准 AOAC 和 EN 萃取方法进行了评估，评估主要基于使用每种方法后得到的目标物回收率的比较。本研究使用杏仁和山核桃样品，均在粗提物中加标 10 ppb。

对于 Captiva EMR-LPD 净化，通过比较加入 0%、10% 和 20% 的水时的回收率结果，优化与水的预混合步骤。向杏仁空白粗提物中加标 10 ppb 并用于平行比较。

根据样品的干燥残渣重量以及使用和不使用 Captiva EMR-LPD 净化得到的样品的 GC/MS 全扫描比较结果，对基质去除率进行评估。

方法性能评估

使用四种坚果基质，根据以下几个方面对开发的样品前处理方法进行了评估：基质去除率，目标物回收率、重现性和基质效应，基质匹配校准曲线线性和定量限 (LOQs)。为评估回收率、重现性和基质效应，利用杏仁、山核桃和腰果粉制备 20 ng/g 的预加标质量控制 (PR-QC) 样品，利用榛子制备 50 ng/g 的 PR-QC 样品，一式六份，对应的萃取后样品粗提物中的浓度为 10 ng/mL。然后按照流程制备加标样品和基质空白样品。在用水稀释之前，在基质空白中制备后加标 QCs (PO-QC)。重要的是适当调整样品体积，使 ACN 粗提物中后加标的相应浓度为 10 ng/mL。以 10 ng/mL 的浓度直接对试剂空白（萃取溶剂）加标，制备溶剂标样，然后用水适当稀释。每种 QC 平行制备 6 份。使用 PR-QC 和 PO-QC 中相应目标物的峰面积比计算目标物回收率。使用 PR-QC 中的峰面积计算样品前处理方法的重现性 RSD。使用 PO-QC 和溶剂标样中相应目标物的峰面积比计算目标物基质效应。通过在坚果基质空白提取物中以 0.5、1、5、10、50、100、250、400 和 500 ng/mL 的浓度进行后加标（在杏仁、山核桃和腰果中对应的浓度为 1-1000 ng/g，在榛子中对应的浓度为 2.5-2500 ng/g），对基质匹配校准曲线线性和 LOQs 进行评估。由保留时间和 MRM 离子对确定分析物鉴定、确认和定量结果。

结果与讨论

方法开发与优化

首先在样品量、萃取溶剂和样品分配盐方面对 QuEChERS 萃取方法进行评估。由于坚果的水分含量非常低，而脂肪含量高，因此首先通过 Captiva EMR-LPD 净化对不同类型的坚果进行基质复杂性和基本基质去除率筛选。初步基质净化表明，Captiva EMR-LPD 直通式净化提供了高效的坚果基质去除，其可以使用相对更大的样品量，且样品萃取过程中的稀释倍数更低。对不同坚果类型的基质复杂性筛选结果表明，榛子是最复杂的基质，所含脂肪酸和脂质明显更高，而其他三种坚果相比之下复杂性更低。鉴于对基质复杂性的初步了解，对于杏仁、山核桃和腰果，所用样品量更大，稀释倍数为 2 倍；而对于榛子，所用的样品量更小，稀释倍数为 5 倍。

由于要分析的农药非常多且包含许多敏感的目标分析物，使用缓冲萃取盐进行样品分配非常重要。因此，仅对标准 AOAC 缓冲盐和 EN 盐进行了评估。最初，使用中性 ACN 进行 EN 萃取。但中性 ACN 萃取导致一些敏感农药（例如吡蚜酮、霜霉威、MCPA 等）大量损失。因此，对 EN 萃取方法进行了改进，使用酸化 ACN 作为萃取溶剂（包含 1% 乙酸）。然后对这种改进的 EN 萃取方法与标准 AOAC 萃取方法进行了比较。

图 3 显示了使用 AOAC 萃取与改进的 EN 萃取所得到的敏感农药回收率的比较结果。结果表明，使用 AOAC 萃取普遍改善了敏感目标物的回收率。对于吡蚜酮、苯锈定、螺环菌胺和肟草酮，当使用 AOAC 萃取盐时，两种基质的回收率均提高了 30% 以上。因此，本应用采用 AOAC 方法进行农药萃取。

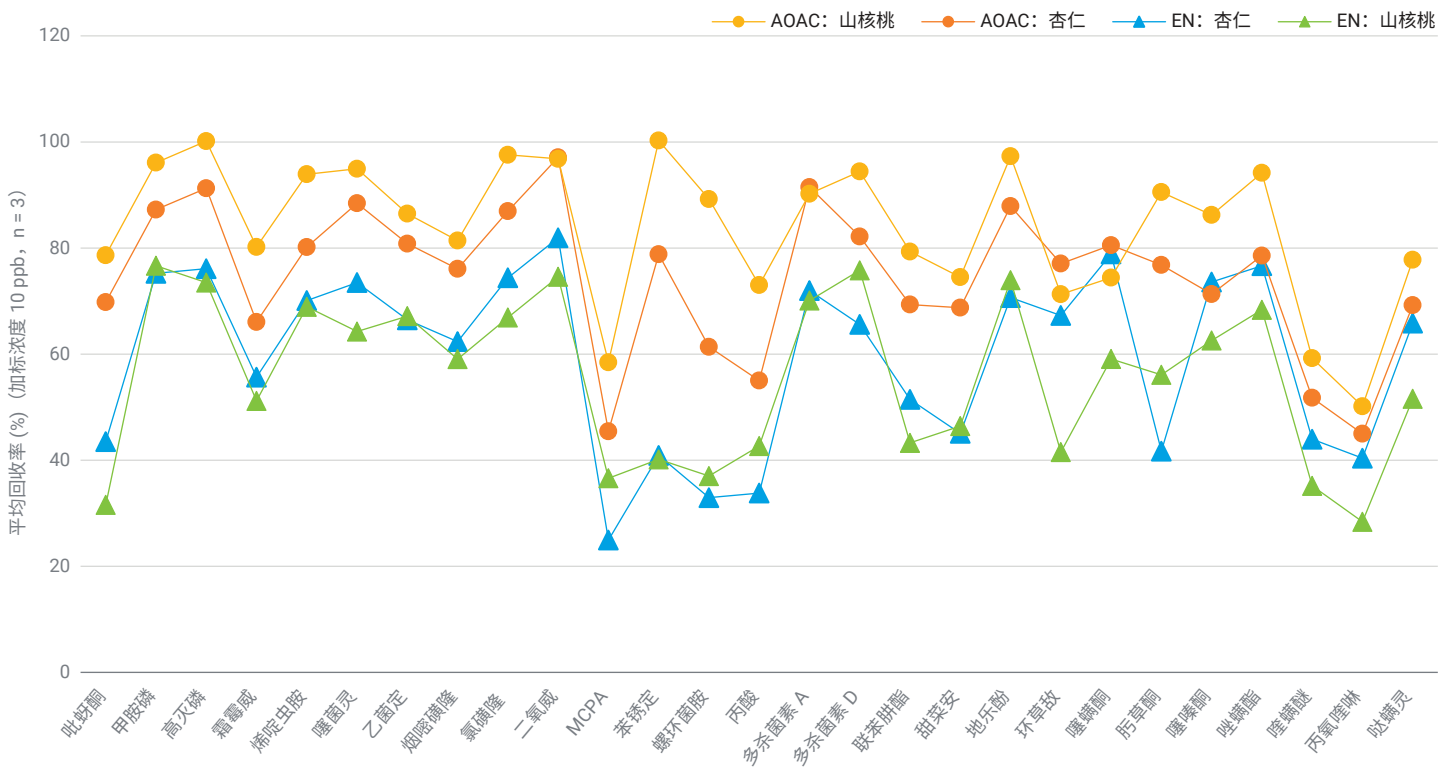


图 3. 安捷伦 QuEChERS 萃取方法比较：AOAC 萃取方法 vs. 经改进的 EN 萃取方法。利用加标浓度为 20 ng/g 的杏仁和山核桃样品进行比较

对于 Captiva EMR-LPD 净化，使用以下不同配比对杏仁粗提物与水的预混合进行了考察：0:100（加水量 0%）、10:90（加水量 10%）和 20:80（加水量 20%）。比较基于目标分析物回收率和基质去除效率。不同条件下的基质去除率研究表明，当加水量从 0% 增加至 10% 时，基质去除率略有改善；但当加水量从 10% 增加至 20% 时，去除率有所降低。目标物回收率比较结果如图 4 所示。结果表明：A) 加入水并与粗提物预混合，显著改善了许多敏感目标分析物的回收率。这可以归功于样品中的水所具有的更出色的缓冲效果以及水与 PSA 吸附剂之间的预防性相互作用。基质去除率提高是由

于 Captiva EMR-Lipid 吸附剂与样品混合物中的水提供了更出色的脂质去除。B) 回收率并未随着加水量的增加而提高。对于许多敏感目标分析物，使用 20% 的水时所得到的回收率不及使用 10% 的水所得到的回收率。基质去除效率也随着加水量增加至 20% 而降低。我们推测，这是由于样品混合物中更多的水会影响 PSA 吸附剂与酸和极性干扰物的相互作用，从而导致基质去除率降低。同时考虑到基质去除效率和目标分析物回收率，加入 10% 的水进行预混合被证明是 Captiva EMR-LPD 净化的理想选择。

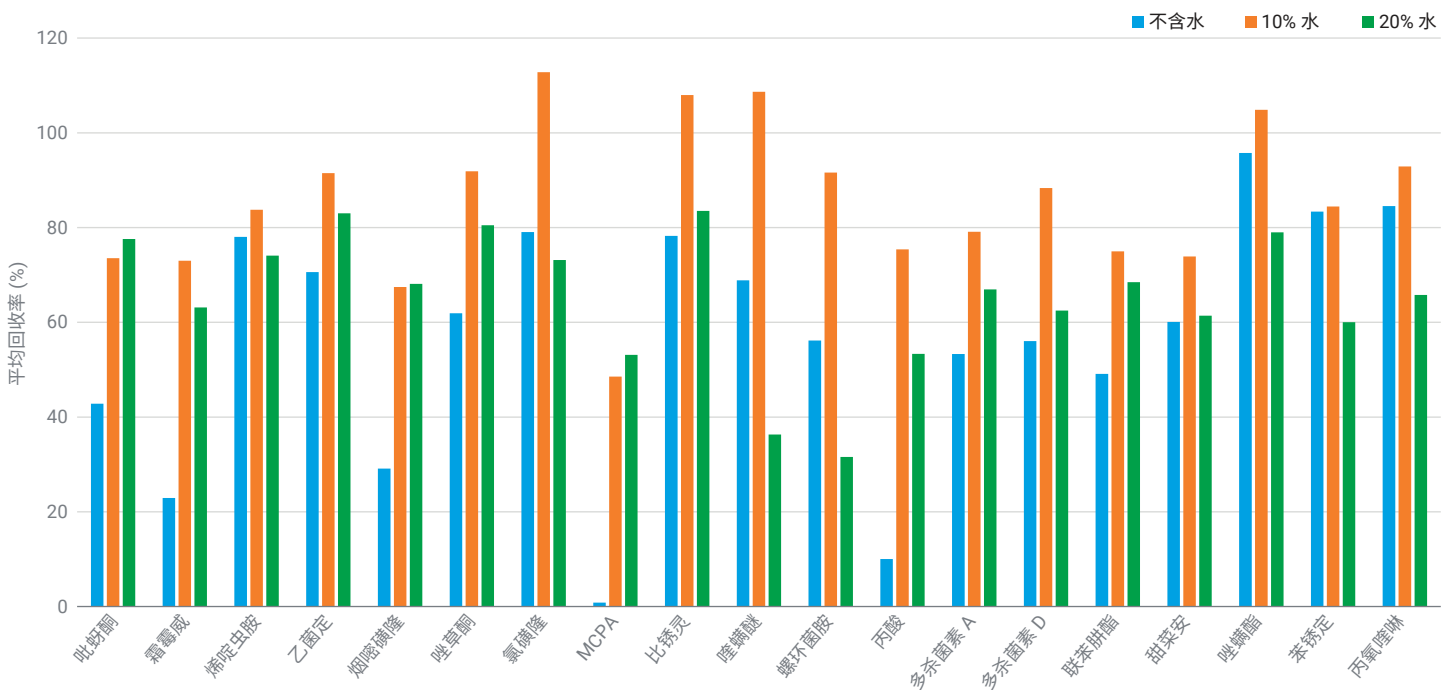


图 4. 优化 Agilent Captiva EMR-LPD 净化前的加水量。利用加标浓度为 10 ng/mL 的杏仁粗提物进行比较

样品基质去除

Captiva EMR-LPD 小柱中填充的混合吸附剂为所有四种坚果提供了高效的基质去除。由于坚果含有高丰度脂肪及其他疏水性组分，因此使用 GC/MS 全扫描测试来评估 Captiva EMR-LPD 净化后的样品净化程度。此外，还使用样品提取物的干燥残渣重量来表示完整的基质共萃取物，甚至包括那些无法通过仪器检测到的物质。图 5 和表 2 中的评估结果表明，Captiva EMR-LPD 能够提供高效的基质去除。

图 5 显示了四种坚果基质在净化与不净化的情况下获得的 GC/MS 全扫描基质背景比较。表 2 显示了基于 GC/MS 全扫描完整积分峰面积和干燥残渣重量计算出的基质去除率。

表 2. 样品基质去除率评估结果

	基质去除	
	GC/MS FS 背景	干燥残渣重量
杏仁	85%	81%
山核桃	81%	64%
腰果	82%	82%
榛子	56%	73%

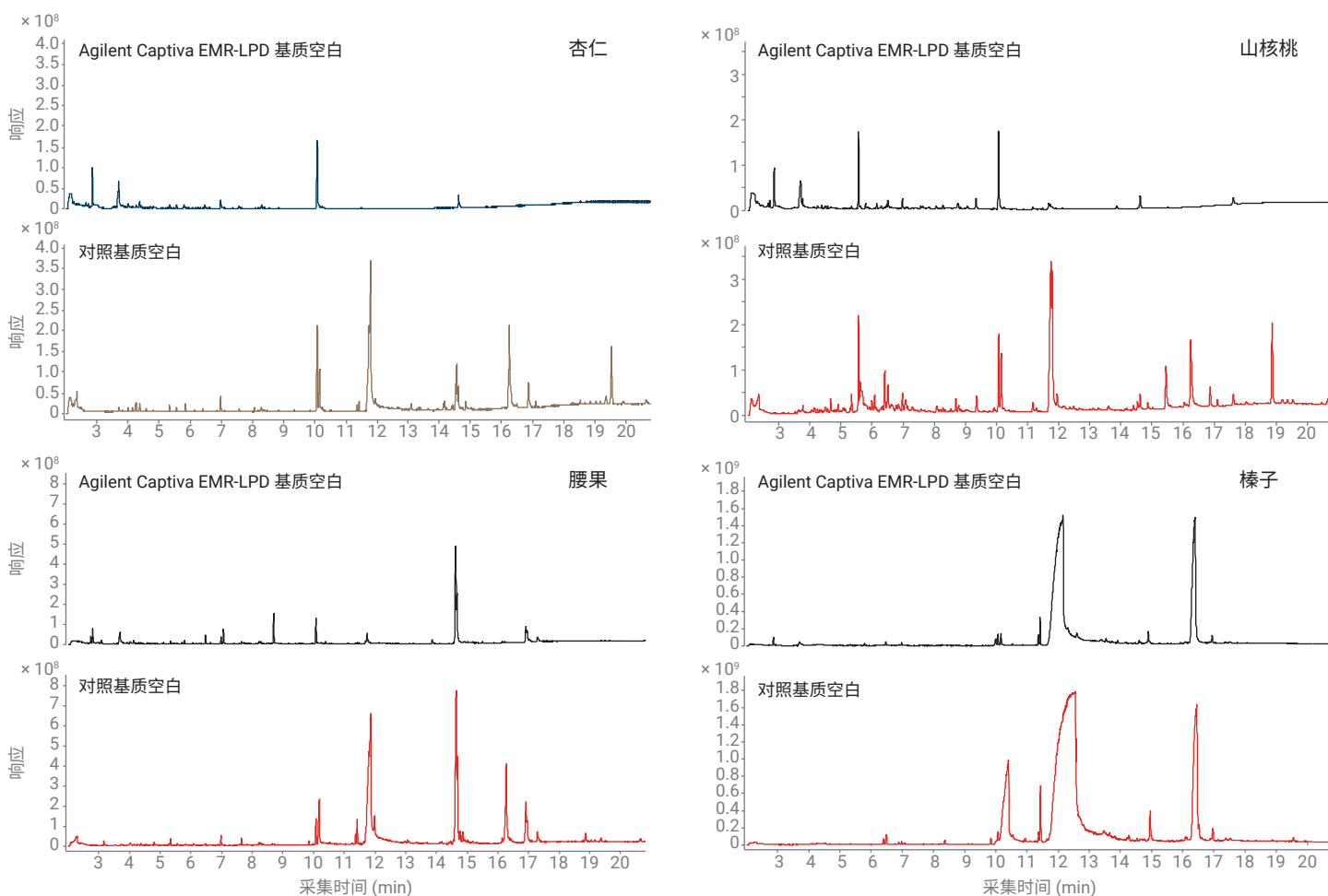


图 5. 使用 Agilent Captiva EMR-LPD 净化得到的坚果基质去除效率。采用 Captiva EMR-LPD 净化（上方色谱图）与不进行净化（下方色谱图）得到的每种坚果的 GC/MS 全扫描 (FS) 背景

方法定量性能评估

通过目标物回收率、重现性和基质效应以及基质匹配校准线性和定量限 (LOQs) 对方法的定量性能进行了评估。

目标物回收率、重现性和基质效应

这些参数与方法定量准确性和数据质量直接相关。因此，使用这些参数来证明定量方法性能非常重要。方法性能评估参考了 SANTE/11312/2021 指南^[2]。图 6 显示了方法性能统计结果。

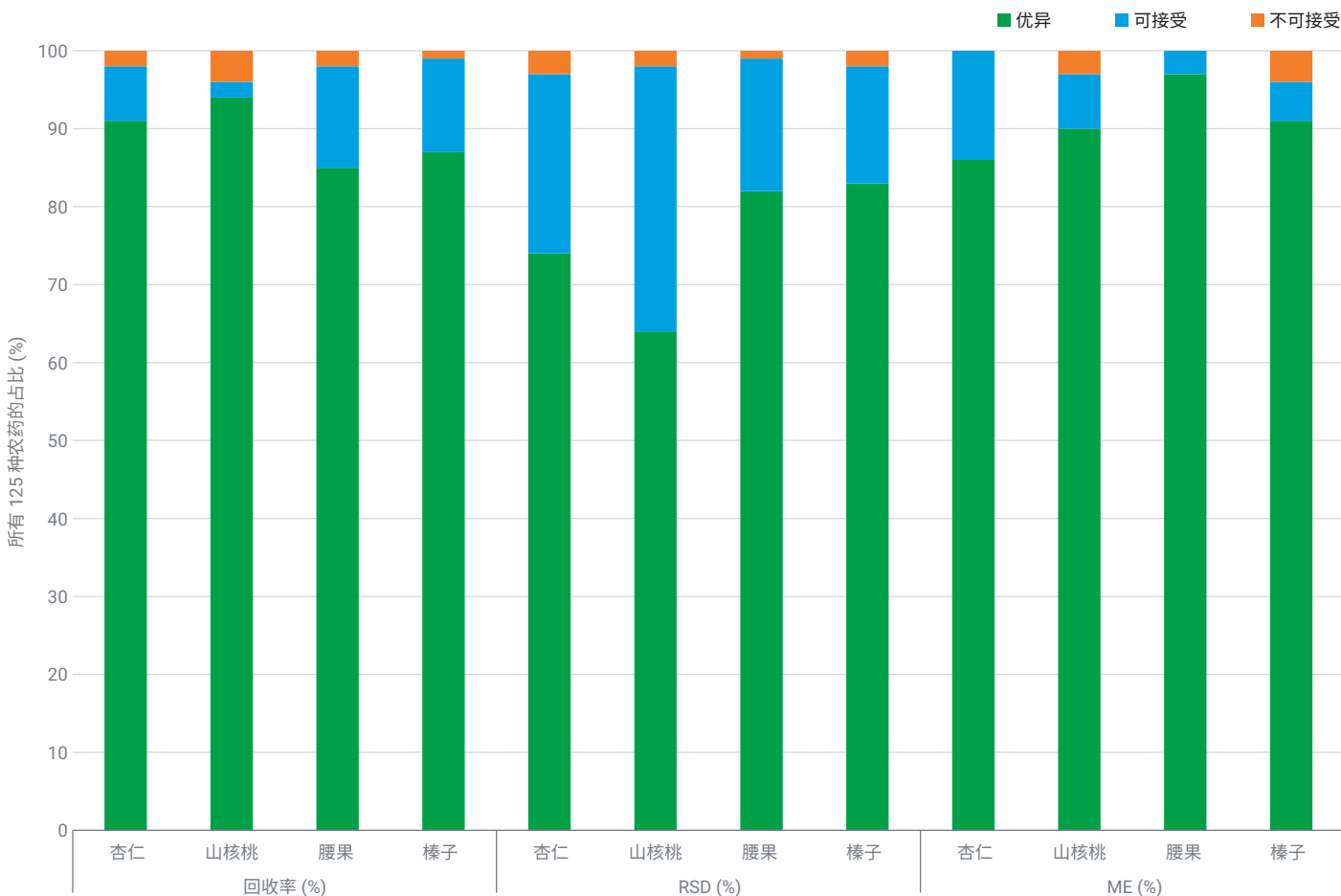


图 6. 方法定量统计结果总结。每个类别（优异、可接受和不可接受）所对应的值范围（标准）如表 2 所示

目标物回收率、RSD 和基质效应的统计结果汇总如图 6 所示，其中包括合格/不合格目标分析物的百分比分布。目标物回收率、RSD 和基质效应分析的合格/不合格标准如表 3 所示。总体而言，当使用新开发的方法时，对于四种坚果中的 125 种农药，有超过 95% 的农药在目标物回收率、重现性和基质效应方面取得了出色且可接受的结果。对于目标物回收率，该方法为坚果中超过 85% 的目标物提供了出色的回收率结果 (70%–120%)。对于目标物重现性，该方法为坚果中超过 64% 的目标物提供了出色的个位数 RSDs (< 10%)，并为超过 97% 的目标物提供了可接受的 RSDs (< 20%)。对于基质效应，使用该方法时，坚果中超过 86% 的目标物的基质效应并不明显 (80%–120%)。坚果中 125 种目标农药的平均目标物回收率 $\geq 90\%$ ，平均 RSD $\leq 10.2\%$ ，且平均基质效应在 94%–105% 范围内。平均结果如图 7 所示。

表 3. 不同性能分析的分类标准

评估参数	类别标准值范围		
	合格		不合格
	优异	可接受	不可接受
目标物回收率	70%–120%	40%–70%	< 40% 或 > 120%
RSD	< 10%	10%–20%	> 20%
基质效应	80%–120%	40%–80% 和 120%–130%	< 40% 或 > 130%

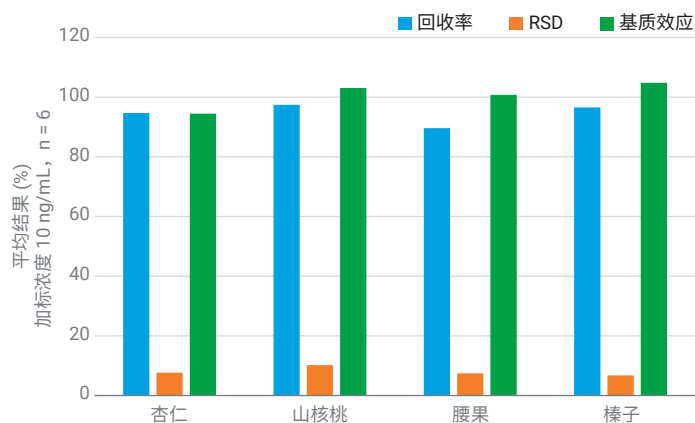


图 7. 四种坚果中 125 种农药的平均回收率、RSD 和基质效应。样品的加标浓度为 10 ng/mL，6 份重复试样

基质匹配校准和 LOQ

通过将标样后加标到最终样品提取物中，制得浓度范围为 0.5–500 ng/mL 的基质匹配校准标样。考虑到样品萃取过程中引入了不同的稀释倍数，该浓度范围在杏仁、山核桃和腰果中对应于 1–1000 ng/g，在榛子对应于 2.5–2500 ng/g。利用线性回归和 $1/x^2$ 加权生成校准曲线，但一些例外情况会使用二次回归或 $1/x$ 加权。根据 LOQ 灵敏度要求以及与校准曲线一致的高浓度水平来确定校准动态范围。结果如表 4 所示。

表 4. 四种坚果中 125 种农药的方法基质匹配校准曲线和检测限结果汇总

目标物名称	杏仁			山核桃			腰果			榛子		
	LLOQ (ng/g)	HLOQ (ng/g)	R ²	LLOQ (ng/g)	HLOQ (ng/g)	R ²	LLOQ (ng/g)	HLOQ (ng/g)	R ²	LLOQ (ng/g)	HLOQ (ng/g)	R ²
吡蚜酮	1	1000	0.9945	1	1000	0.9965	1	1000	0.9970	2.5	2500	0.9956
甲胺磷	1	1000	0.9930	1	1000	0.9968	1	1000	0.9970	2.5	2500	0.9956
高灭磷	1	1000	0.9944	1	1000	0.9963	1	1000	0.9947	2.5	2500	0.9929
氧化乐果 ²	1	400	0.9939	1	1000	0.9952	1	1000	0.9900	2.5	2500	0.9947
灭害威	1	1000	0.9918	1	1000	0.9949	1	1000	0.9936	2.5	2500	0.9908
霜霉威 ²	1	400	0.9979	1	1000	0.9949	1	1000	0.9902	2.5	2500	0.9916
呋虫胺	1	1000	0.9923	1	1000	0.9951	1	1000	0.9943	2.5	2500	0.9956
多菌灵	1	1000	0.9970	1	1000	0.9960	1	1000	0.9930	2.5	2500	0.9902
久效磷	1	1000	0.9914	1	1000	0.9958	1	1000	0.9924	2.5	2500	0.9935
烯啶虫胺	1	1000	0.9940	1	1000	0.9970	1	1000	0.9937	2.5	2500	0.9917
噻菌灵	1	1000	0.9937	1	1000	0.9935	1	1000	0.9917	2.5	2500	0.9925
麦穗宁	1	1000	0.9937	1	1000	0.9955	1	1000	0.9930	2.5	2500	0.9936
噻虫嗪	1	1000	0.9929	1	1000	0.9975	1	1000	0.9933	2.5	2500	0.9961
霜脲氰 ²	2	1000	0.9929	2	1000	0.9945	2	1000	0.9965	5	2500	0.9933
兹克威	1	1000	0.9958	1	1000	0.9970	1	1000	0.9926	2.5	2500	0.9949
乙菌定	1	1000	0.9949	1	1000	0.9959	1	1000	0.9934	2.5	1000	0.9914
苯噻草酮	1	1000	0.9959	1	1000	0.9931	1	1000	0.9956	2.5	2500	0.9959
非草隆	1	1000	0.9939	1	1000	0.9944	1	1000	0.9939	2.5	2500	0.9922
杀草敏	1	1000	0.9933	1	1000	0.9972	1	1000	0.9969	2.5	2500	0.9955
吡虫啉	1	1000	0.9973	1	1000	0.9984	1	1000	0.9947	2.5	2500	0.9906
螨腈胺	1	1000	0.9929	1	1000	0.9945	1	1000	0.9965	2.5	2500	0.9933
乐果	1	1000	0.9947	1	1000	0.9969	1	1000	0.9920	2.5	2500	0.9922
仲丁威	1	1000	0.9931	1	1000	0.9931	1	1000	0.9990	2.5	2500	0.9906
啶虫脒	1	1000	0.9932	1	1000	0.9985	1	1000	0.9942	2.5	2500	0.9901
甲磺隆	1	1000	0.99361	1	1000	0.9940	1	1000	0.9935	2.5	2500	0.9940
唑啉磺草胺	1	1000	0.9903	1	1000	0.9924	1	1000	0.9974	2.5	2500	0.9936
丁噻隆	1	1000	0.9986	1	1000	0.9907	1	1000	0.9978	2.5	2500	0.9929
4-硝基苯酚 ²	2	1000	0.9976	2	1000	0.9915	2	1000	0.9981	5	2500	0.9978
噻虫啉	1	1000	0.9906	1	1000	0.9935	1	1000	0.9924	2.5	2500	0.9905
烟啉磺隆	1	1000	0.9946	1	1000	0.9924	1	1000	0.9945	2.5	2500	0.9928
噻苯隆	1	1000	0.9961	1	1000	0.9972	1	1000	0.9955	2.5	2500	0.9936
密草通	1	1000	0.9978	1	1000	0.9907	1	1000	0.9965	2.5	2500	0.9892
环氧啉磺隆	1	1000	0.9989	1	1000	0.9994	1	1000	0.9938	2.5	2500	0.9930
苯达松 ²	2	1000	0.9953	2	1000	0.9975	2	1000	0.9956	5	2500	0.9927
唑草酮	1	1000	0.9950	1	1000	0.9942	1	1000	0.9980	2.5	2500	0.9981
抑霉唑	1	1000	0.9938	1	1000	0.9951	1	1000	0.9945	2.5	2500	0.9942
环草定 ²	2	1000	0.9836	2	1000	0.9919	2	1000	0.9916	5	2500	0.9918
噻草酮	1	1000	0.9946	1	1000	0.9966	1	1000	0.9933	2.5	2500	0.9936
氟霜唑 ²	2	1000	0.9859	2	1000	0.9936	2	1000	0.9966	5	2500	0.9909
甜菜宁	1	1000	0.99811	1	1000	0.9924	1	1000	0.9946	2.5	2500	0.9867
残杀威	1	1000	0.9989	1	1000	0.9950	1	1000	0.9974	2.5	2500	0.9916
氯磺隆	1	1000	0.9961	1	1000	0.9969	1	1000	0.9887	2.5	2500	0.9965
二氧威	1	1000	0.9942	1	1000	0.9922	1	1000	0.9940	2.5	2500	0.9915

目标物名称	杏仁			山核桃			腰果			榛子		
	LLOQ (ng/g)	HLOQ (ng/g)	R ²	LLOQ (ng/g)	HLOQ (ng/g)	R ²	LLOQ (ng/g)	HLOQ (ng/g)	R ²	LLOQ (ng/g)	HLOQ (ng/g)	R ²
克百威 ²	1	1000	0.9937	1	400	0.9948	1	1000	0.9967	2.5	2500	0.9903
噻唑隆 ²	1	1000	0.9932	1	400	0.9977	1	1000	0.9950	2.5	1000	0.9947
MCPA	1	1000	0.99641	1	1000	0.99721	1	1000	0.99571	2.5	2500	0.9990 ¹
酰噻磺隆 ²	2	1000	0.9817	2	1000	0.9967	1	1000	0.9919	2.5	2500	0.9949
环莠隆	1	1000	0.9874	1	1000	0.9975	1	1000	0.9942	2.5	2500	0.9935
绿麦隆	1	1000	0.9908	1	1000	0.9945	1	1000	0.9993	2.5	2500	0.9980
粉唑醇 ²	1	1000	0.9931	1	400	0.9990	1	1000	0.9915	2.5	1000	0.9937
比锈灵 ²	1	1000	0.99871	1	400	0.9960	1	400	0.9964	2.5	1000	0.9927
伏草隆	1	1000	0.9919	1	1000	0.9987	1	1000	0.9987	2.5	2500	0.9975
氯吡啶	1	1000	0.9954	1	1000	0.9955	1	1000	0.9915	2.5	2500	0.9932
甲萘威	1	1000	0.9955	1	1000	0.9990	1	1000	0.9943	2.5	2500	0.9987
噻唑磷	1	1000	0.9939	1	1000	0.9920	1	1000	0.9942	2.5	2500	0.9975
阿扎康唑 ²	1	1000	0.9872	1	400	0.9937	1	1000	0.9932	2.5	1000	0.9937
盖草津 ²	1	1000	0.9944	1	1000	0.9941	1	400	0.9987	2.5	2500	0.9943
DEET	1	1000	0.9967	1	1000	0.9927	1	1000	0.9866	2.5	2500	0.9925
苯锈定 ²	1	400	0.9903	1	1000	0.9957	1	1000	0.9970	2.5	2500	0.9940
萎锈灵 ²	2	1000	0.99881	1	1000	0.9864	1	400	0.9937	2.5	2500	0.9891
敌草隆	1	1000	0.9960	1	400	0.9934	1	1000	0.9908	2.5	2500	0.9918
螺环菌胺	1	1000	0.9944	1	1000	0.9927	1	1000	0.9932	2.5	2500	0.9901
溴谷隆	1	1000	0.9932	1	1000	0.9984	1	1000	0.9959	2.5	2500	0.9923
丙酸	1	1000	0.99891	1	1000	0.99471	1	1000	0.99891	2.5	2500	0.9963
烯酰吗啉 I ²	1	1000	0.9903	1	400	0.9932	1	1000	0.9877	2.5	1000	0.9900
二甲草胺	1	1000	0.9939	1	1000	0.9958	1	1000	0.9921	2.5	2500	0.9913
氯虫苯甲酰胺	1	1000	0.9926	1	1000	0.9942	1	1000	0.9916	2.5	2500	0.9895
异恶草松	1	1000	0.9908	1	1000	0.9960	1	1000	0.9948	2.5	2500	0.9926
烯酰吗啉 II ²	2	1000	0.9915	1	1000	0.9981	1	1000	0.9921	2.5	2500	0.9928
环唑醇	1	1000	0.9911	1	1000	0.9938	1	1000	0.9943	2.5	2500	0.9933
呋霜灵	1	1000	0.9908	1	1000	0.9930	1	1000	0.9955	2.5	2500	0.9961
枯草隆	1	1000	0.9981	1	1000	0.9970	1	1000	0.9961	2.5	2500	0.9901
多杀菌素 A	1	1000	0.9938	1	1000	0.9928	1	1000	0.9986	2.5	2500	0.9917
利谷隆 ²	1	1000	0.9931	1	400	0.9926	1	1000	0.9975	2.5	1000	0.9946
丙森锌	1	1000	0.9917	1	1000	0.9966	1	1000	0.9929	2.5	2500	0.9954
氯虫酰肼 ²	1	1000	0.9975	1	1000	0.9900	2	1000	0.9968	2.5	2500	0.9884
吡草特 ²	1	1000	0.9856	2	1000	0.9955	1	1000	0.9856	5	2500	0.9955
苯线磷	1	1000	0.9815	1	1000	0.9908	1	1000	0.9947	2.5	2500	0.9920
猛杀威	1	1000	0.9936	1	1000	0.9985	1	1000	0.9977	2.5	2500	0.9873
腈菌唑	1	1000	0.9918	1	1000	0.9918	1	1000	0.9971	2.5	2500	0.9914
啶菌酯	1	1000	0.9986	1	1000	0.9978	1	1000	0.9914	2.5	2500	0.9905
双炔酰菌胺	1	1000	0.9924	1	1000	0.9954	1	1000	0.9958	2.5	2500	0.9918
咪唑菌酮	1	1000	0.9953	1	400	0.9963	1	1000	0.9976	2.5	1000	0.9921
啶酰菌胺	1	1000	0.9905	1	1000	0.9907	1	1000	0.9948	2.5	2500	0.9952
多杀菌素 D	1	1000	0.9970	1	1000	0.9923	1	1000	0.9917	2.5	2500	0.9938
氟吡菌胺	1	1000	0.9905	1	1000	0.9908	1	400	0.9924	2.5	2500	0.9881
异恶酰草胺	1	1000	0.9981	1	1000	0.9858	1	1000	0.9920	2.5	2500	0.9910

目标物名称	杏仁			山核桃			腰果			榛子		
	LLOQ (ng/g)	HLOQ (ng/g)	R ²	LLOQ (ng/g)	HLOQ (ng/g)	R ²	LLOQ (ng/g)	HLOQ (ng/g)	R ²	LLOQ (ng/g)	HLOQ (ng/g)	R ²
联苯胼酯	1	1000	0.9984	1	1000	0.9841	1	1000	0.9948	2.5	2500	0.9951
甜菜安	1	1000	0.9978	1	1000	0.9913	1	1000	0.9930	2.5	2500	0.9962
除虫脲 ²	2	1000	0.9929	1	1000	0.9933	2	1000	0.9916	2.5	2500	0.9915
戊菌唑	1	1000	0.9914	1	1000	0.9927	1	1000	0.9928	2.5	1000	0.9910
咪鲜胺 ²	2	1000	0.9933	1	1000	0.9942	2	1000	0.9907	2.5	2500	0.9908
氟啶菌酯	1	1000	0.9897	1	1000	0.9911	1	1000	0.9917	2.5	2500	0.9929
稻瘟灵	1	1000	0.9956	1	1000	0.9931	1	1000	0.9949	2.5	2500	0.9922
鱼藤酮	1	1000	0.9967	1	1000	0.9924	1	1000	0.9944	2.5	2500	0.9922
氟噻草胺	1	1000	0.9938	1	1000	0.9921	1	1000	0.9960	2.5	2500	0.9949
醚菌胺	1	1000	0.9917	1	400	0.9961	1	1000	0.9940	2.5	2500	0.9923
啉菌环胺 ²	1	400	0.9953	1	1000	0.9940	1	400	0.9920	2.5	2500	0.9954 ¹
莫西菌素 ^{2,3}	2	1000	0.9980	2	1000	0.9875	2	1000	0.9915	50	2500	0.9900
乙基谷硫磷 ^{2,3}	10	1000	0.9907	2	1000	0.9986	10	1000	0.9861	5	2500	0.9986
虫酰肼	1	1000	0.9995	1	1000	0.9939	1	1000	0.9910	2.5	2500	0.9962
氟虫双酰胺	1	1000	0.9935	1	1000	0.9910	1	1000	0.9924	2.5	2500	0.9912
氟丁酰草胺	1	1000	0.9982	1	1000	0.9940	1	1000	0.9942	2.5	2500	0.9940
地乐酚 ²	2	1000	0.9969	2	1000	0.9931	2	1000	0.9940	5	2500	0.9989
醚菌酯	1	1000	0.9954	1	1000	0.9916	1	1000	0.9920	2.5	2500	0.9912
啉氧菌酯 ²	1	1000	0.9918	1	400	0.9964	1	1000	0.9953	2.5	2500	0.9944
唑菌胺酯	1	1000	0.9929	1	1000	0.9934	1	1000	0.9951	2.5	2500	0.9916
甲基异柳磷	1	1000	0.9905	1	1000	0.9940	1	1000	0.9947	2.5	2500	0.9916
吡氟草胺	1	1000	0.9983	1	1000	0.9932	1	1000	0.9990	2.5	2500	0.9980
肟菌酯	1	1000	0.9946	1	1000	0.9930	1	1000	0.9967	2.5	2500	0.9932
苯菌酮	1	1000	0.9924	1	1000	0.9940	1	1000	0.9947	2.5	2500	0.9918
环草敌 ³	20	1000	0.9977	2	1000	0.9903	10	1000	0.9912	5	2500	0.9924
氟氟虫脲 ²	10	1000	0.9974	2	1000	0.9940	2	1000	0.9940	5	2500	0.9939
氟啶胺 ²	2	1000	0.9944	2	1000	0.9825	2	1000	0.9972	5	2500	0.9915
双硫磷	1	1000	0.9944	1	1000	0.9936	1	1000	0.9968	2.5	400	0.9934
吡丙醚 ²	1	1000	0.9934	1	400	0.9967	1	400	0.9993	2.5	1000	0.9914
噻螨酮	1	1000	0.9970	1	1000	0.9917	1	1000	0.9959	2.5	2500	0.9932
肟草酮	1	1000	0.9941	1	1000	0.9948	1	1000	0.9930	2.5	2500	0.9956
噻嗪酮 ²	1	1000	0.9968	1	400	0.9952	1	1000	0.9983	2.5	2500	0.9933
唑螨酯 ²	2	1000	0.9903	1	400	0.9966	1	1000	0.9903	2.5	1000	0.9930
啉螨酯 ²	1	1000	0.9918	1	400	0.9963	1	1000	0.9952	2.5	1000	0.9911
丙氧喹啉	1	1000	0.9947	1	1000	0.9929	1	1000	0.9995	2.5	2500	0.9962 ¹
啉螨灵	1	1000	0.9958	1	1000	0.9957	1	1000	0.9994	2.5	2500	0.9829
螺螨酯 ³	10	1000	0.99881	10	1000	0.9938	10	1000	0.9961	50	2500	0.9907

¹ 二次回归拟合

² 由于基质中低浓度端的分析物灵敏度或选择性欠佳，或高浓度端不符合可接受标准，修改了动态校准范围

³ 由于基质影响导致 LLOQ 升高

结论

本研究开发了一种简单、快速且可靠的方法，并通过对坚果中 125 种适合 LC 分析的农药进行 LC/MS/MS 分析进行了验证，该方法使用 Agilent Bond Elut QuEChERS AOAC 萃取，然后使用 Agilent Captiva EMR-LPD 小柱进行直通式净化。这种新型 Captiva EMR-LPD 净化方法可实现简单、便捷的直通式样品净化，能够对高脂肪含量坚果进行高效且选择性的基质去除，并获得可接受的农药回收率、重现性和基质效应。定量结果表明，根据 SANTE 指南，目标物回收率、RSD 和基质效应的合格率高 于 95%。与 Agilent Captiva EMR-Lipid 净化相比，Captiva EMR-LPD 净化改善了整体的脂质去除效果，尤其对于富含脂肪酸的样品基质。在 Captiva EMR-LPD 净化之前使用酸化 ACN 萃取以及加入 10% 的水进行预混合，有效避免了敏感农药由于与吸附剂（例如 PSA）之间不必要的相互作用而产生的损失。此外，整个样品前处理工作流程简单、省时、省力，并提高了实验室分析效率。

参考文献

1. Zhao, L.; Wei, T. 使用 Captiva EMR-HCF 直通式净化和 LC/MS/MS 对春季沙拉菜中的多类别多残留农药进行测定，*安捷伦科技公司应用简报*，出版号 5994-4765ZHCN，**2022**
2. SANTE/11312/2021: Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed

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

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

DE81936497

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2022
2022 年 8 月 2 日，中国出版
5994-5129ZHCN