

测定橄榄中的真菌毒素和农药

使用 Agilent Captiva EMR-Lipid 进行样品前处理并使用 Agilent Ultivo 三重四极杆液质联用系统进行分析

作者

Marlos Eduardo Zorzella
Fontana, Barbara Reichert,
Rosselei Caiel da Silva,
Ionara Regina Pizzutti
Universidade Federal
de Santa Maria,
Departamento de Química,
Centro de Pesquisa e Análise
de Resíduos e Contaminantes
(CEPARC)
Santa Maria-RS, Brazil

Mariana Baptista 和
Andrea Rezemini
安捷伦科技有限公司
Barueri-SP, Brazil

摘要

本应用简报介绍了一种同时测定橄榄中真菌毒素和农药的分析方法。样品前处理方法基于 QuEChERS 萃取及之后的 Agilent Captiva EMR-Lipid 净化，并使用 Agilent 1260 Infinity II Prime 液相色谱和 Ultivo 三重四极杆质谱系统 (LC/MS/MS) 结合安捷伦喷射流离子源 (AJS) 进行分析。使用 Agilent MassHunter Optimizer 软件开发化合物离子对和优化的参数。Captiva EMR-Lipid 可高效去除橄榄中的基质干扰，能够检测低浓度分析物。在 14 分钟运行中可同时测定总共 71 种农药和 6 种真菌毒素。该方法适用于萃取和测定橄榄中的农药和真菌毒素，并可推荐用于橄榄筛查或监测检测的常规分析。

前言

食用橄榄和橄榄油与有益的健康影响有关，因为它们具有抗肿瘤和抗炎特性^[1]。橄榄油富含单不饱和脂肪酸，并具有独特的酚类特征和有趣的生理特性。

与任何其他作物一样，橄榄树受到害虫、疾病和杂草的影响，可能导致产量下降。产生真菌毒素的真菌还可能侵害橄榄，并以真菌毒素污染作物。这些毒素可能对人类和牲畜构成健康危害，导致急性中毒和长期影响，例如免疫缺陷和癌症^[2]。全球收获的作物中有 25% 被真菌毒素污染，每年给农业和工业部门带来数十亿美元的重大损失^[3]。由于真菌毒素的化学和热稳定性，这些毒素可能在烹饪和油炸等食品加工中得以存留。由于大多数真菌毒素具有脂溶性，它们往往会在体内脂肪中累积，因此难以从体内排出^[4]。为了保护果实，通常在生产、储存和运输过程中向橄榄树和橄榄施用农药。为此，许多国家/地区设定了橄榄中的最大残留限量 (MRL)，例如欧盟规定了作为商品的橄榄中的农药 MRL^[5]。因此，用于测定橄榄中农药和真菌毒素的可靠的分析方法变得至关重要。

实验部分

化学品与试剂

乙腈 (ACN, 农药级)、甲酸 (99.8%) 和 HPLC 级乙酸购自 J.T.Baker (Phillipsburg, USA)。超纯水产自 Milli-Q Gradient 水系统 (Millipore, Milford, USA)。试剂级乙酸钠购自 J.T.Baker (Xalostoc, Mexico)。

农药参比标样 (纯度 > 97%) 购自 Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Germany)。真菌毒素标准品购自 Fermentek Biotechnology (Jerusalem, Israel) 和 Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany)。

溶液与标准品

使用 ACN 配制浓度为 1 mg/L 的农药单标准储备液和所有农药的混合溶液。这些农药被归类为第 1 组化合物。

根据真菌毒素在 LC/MS/MS 系统中的灵敏度，将其分为两组。使用 ACN 配制含 1 µg/mL 黄曲霉毒素 B1、B2、G1 和 G2 的第 2 组标样；使用 ACN 配制含 50 µg/mL 桔霉素和玉米赤霉烯酮的第 3 组标样。

使用流程内标 (PIS) 和仪器内标 (IIS)。萃取前将 PIS 添加至样品中，并将 IIS 加入最终稀释溶剂中 (ACN/水, 1:1)。使用 ACN 配制含 1000 µg/L 残杀威的 PIS，并使用乙腈配制含 12.5 µg/L 喹硫磷的 IIS。将溶液储存于 ≤ -18 °C 的冰箱中。

设备和消耗品

- 高精度分析天平 (Sartorius, Germany)
- 机械振荡器 3016 (GFL, Germany)
- Vortex Genie 2 (Scientific Industries, USA)
- Hareaus Varifugue 离心机 (Thermo Fisher Scientific, Germany)
- 超纯水 (18 MΩ cm)，由 Milli-Q 系统 (Millipore, Milford, USA) 制备
- 16 × 100 mm 试管的安捷伦收集架和漏斗套件，用于 Vac Elut 24 真空萃取装置 (货号 12234028)
- 自动可调式移液器 (Eppendorf, USA)
- Agilent QuEChERS 萃取试剂盒，AOAC 方法 (货号 5982-5755CH)
- Agilent QuEChERS 萃取试剂盒，原始方法 (货号 5982-5550CH)
- Agilent QuEChERS 萃取试剂盒，EN 方法 (货号 5982-5650CH)
- 安捷伦陶瓷均质子，50 mL 管 (货号 5982-9313)
- Agilent Captiva EMR-Lipid 小柱，3 mL，300 mg (货号 5190-1003)
- 安捷伦样品瓶，螺口，透明，经认证，2 mL (货号 5182-0714)
- Agilent InfinityLab Poroshell 120 SB-C18, 100 × 3 mm, 2.7 µm (货号 685975-302)
- Agilent InfinityLab Poroshell HPH-C18, 2.1 mm, 2.7 µm UHPLC 保护柱 (货号 821725-928)

仪器条件

使用连接至 UHPLC 保护柱并安装在 Agilent 1290 Infinity II 液相色谱系统上的 InfinityLab Poroshell 120 SB-C18 色谱柱进行色谱分离。

配备 AJS 电喷雾离子源的 Agilent Ultivo 质谱仪在动态 MRM (dMRM) 模式下运行。使用 Agilent MassHunter 软件 12 版完成所有数据的采集和处理。LC/MS/MS 系统条件和参数见表 1。目标分析物的保留时间、MRM 离子对和碰撞能量如表 2 所示。

表 1. LC/MS/MS 条件

	参数	值																								
LC	色谱柱	Agilent InfinityLab Poroshell 120 EC-C18, 2.1 × 100 mm, 2.7 μm UHPLC 保护柱: Agilent InfinityLab Poroshell 120 EC-C18, 2.1 × 5 mm, 2.7 μm																								
	柱温	45 °C																								
	进样量	2 μL																								
	流动相 A	0.1% 甲酸水溶液																								
	流动相 B	0.1% 甲酸的乙腈溶液																								
	梯度程序	<table border="1"> <thead> <tr> <th>时间 (min)</th> <th>%A</th> <th>%B</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>80</td> <td>20</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>80</td> <td>20</td> </tr> <tr> <td>9</td> <td>10</td> <td>90</td> </tr> <tr> <td>9.25</td> <td>10</td> <td>90</td> </tr> <tr> <td>11</td> <td>5</td> <td>95</td> </tr> <tr> <td>13</td> <td>5</td> <td>95</td> </tr> <tr> <td>14</td> <td>80</td> <td>20</td> </tr> </tbody> </table>	时间 (min)	%A	%B	0	80	20	5	80	20	9	10	90	9.25	10	90	11	5	95	13	5	95	14	80	20
	时间 (min)	%A	%B																							
	0	80	20																							
	5	80	20																							
	9	10	90																							
9.25	10	90																								
11	5	95																								
13	5	95																								
14	80	20																								
后运行	1 mL/min																									
流速	300 μL/min																									
总运行时间	15 min																									
MS	电离模式	正离子																								
	扫描类型	动态 MRM																								
	MS1/MS2 分辨率	Unit/Unit																								
	载气温度	11 L/min																								
	气体流速	250 °C																								
	鞘气流速	12 L/min																								
	鞘气温度	350 °C																								
	毛细管电压	3845 V																								

表 2. 目标分析物、保留时间、MRM 离子对和碰撞能量

分析物	RT (min)	离子对			
		定量 MRM 离子对 (m/z)	CE (V)	定性 MRM 离子对 (m/z)	CE (V)
高灭磷	1.64	184 → 49.1	20	184 → 143	5
乙草胺	8.05	270.1 → 148.1	17	270.1 → 224.2	9
黄曲霉毒素 B1	5.84	313.1 → 128.2	89	313.1 → 241.2	41
黄曲霉毒素 B2	5.55	315.1 → 77.2	117	315.1 → 287	29
黄曲霉毒素 G1	5.83	329.1 → 115	89	329.1 → 213.8	41
黄曲霉毒素 G2	5.03	331.1 → 201	41	331.1 → 245.1	33
涕灭威砒	1.86	240.1 → 58.1	37	240.1 → 63.1	37
谷硫磷	7.32	318 → 125	24	318 → 260.9	4
噁菌酯	7.49	404.1 → 329.1	32	404.1 → 372.1	8
联苯三唑醇	7.92	338.2 → 99.1	10	338.2 → 269.3	4
啉酰菌胺	7.76	316.1 → 165	29	316.1 → 247.1	17
糠菌唑 I-II	7.55	376 → 122.8	81	376 → 158.8	41
乙噁酚磷酸酯	7.14	317.2 → 166.1	33	317.2 → 210.2	20
噻嗪酮	8.54	306.2 → 116.1	10	306.2 → 201.1	5
硫线磷	8.61	271.1 → 130.7	21	271.1 → 158.9	12
甲萘威	6.44	202.1 → 127.1	28	202.1 → 145.1	4
毒虫畏	8.16	358.9 → 99.2	28	358.9 → 155	8
桔霉素	6.89	251.1 → 90.9	61	251.1 → 115	69

分析物	RT (min)	离子对			
		定量 MRM 离子对 (m/z)	CE (V)	定性 MRM 离子对 (m/z)	CE (V)
氟霜唑	8.13	325 → 108	8	325 → 261	4
二嗪农 (敌匹硫磷)	8.58	305.1 → 97	40	305.1 → 169.1	32
乙霉威	7.39	268.2 → 124	30	268.2 → 226.1	0
乐果	3.58	230 → 125	16	230 → 198.8	0
烯酰吗啉 (E)	7.17	388.1 → 273.1	32	388.1 → 301	24
烯唑醇	8.13	326.1 → 70	25	326.1 → 159	28
敌草隆	6.65	233 → 72	20	233 → 160.1	29
乙硫磷	9.33	385 → 142.8	24	385 → 199	12
乙菌定	1.66	210.2 → 98	32	210.2 → 140.1	20
灭线磷	7.77	243.1 → 97	30	243.1 → 130.9	15
乙螨唑	9.62	360.2 → 113	60	360.2 → 141	32
咪唑菌酮	7.53	312 → 92.2	28	312 → 236.2	8
啶螨醚	10.4	307.2 → 147.1	16	307.2 → 161.1	10
腈苯唑	7.77	337.1 → 70	33	337.1 → 125.1	40
环酰菌胺	7.64	302.1 → 55.1	40	302.1 → 97.1	20
丁苯吗啉	6.16	304.3 → 132	40	304.3 → 147	28
啶螨酯	9.71	422.2 → 107	64	422.2 → 366.2	12
氟虫脲	9.08	489 → 140.9	56	489 → 158	20
氟啶唑	7.70	376 → 272.2	40	376 → 348.9	21
氟硅唑	7.76	316.1 → 165	24	316.1 → 247.1	12
氟酰胺	7.85	324.1 → 92.9	37	324.1 → 144.9	65
粉唑醇	6.37	302.1 → 108.9	40	302.1 → 122.9	33
吡氟甲禾灵	8.84	434.1 → 90.8	45	434.1 → 316.1	17
己唑醇	7.97	314.1 → 124.8	40	314.1 → 159	30
啶螨酮	9.47	353.1 → 168.1	24	353.1 → 227.9	8
吡虫啉	3.50	256 → 175	12	256 → 208.9	12
丙森锌	7.44	321.2 → 115.9	17	321.2 → 203.1	5
利谷隆	7.39	249 → 160.1	20	249 → 182	17
灭蚜磷	8.10	330 → 97.1	45	330 → 227	15
啶菌胺	7.8	224.1 → 192.1	29	224.1 → 207.9	17
甲胺磷	1.62	142 → 94	10	142 → 125	10
灭多威	2.05	163.1 → 88	0	163.1 → 106	4
久效磷	1.70	224.1 → 127	10	224.1 → 193	0
腈菌唑	7.52	289.1 → 70.1	16	289.1 → 125.1	32
氧化乐果	1.63	214 → 109	24	214 → 125	16
恶霜灵	5.62	279.1 → 132.3	32	279.1 → 219.2	5
杀线威	1.82	237.1 → 72	12	237.1 → 220.1	0
多效唑	7.16	294.1 → 70.1	16	294.1 → 125.2	36
戊菌唑	8.07	284.1 → 70.1	15	284.1 → 158.9	37
伏杀磷	8.59	368 → 110.9	44	368 → 182	8
啶氧菌酯	8.22	368.1 → 145	20	368.1 → 205.2	4
吡菌磷	8.46	374.1 → 194.1	37	374.1 → 222.2	21
甲基嘧啶磷	8.59	306.2 → 108.1	30	306.2 → 164.1	20
丙溴磷	8.91	373 → 302.9	17	373 → 344.8	9

萃取流程的优化

进行五项初步研究（图 1）以评估方法准确度、精度和基质净化度。在所有测试中，向橄榄酱样品中同时添加两种浓度的农药和真菌毒素（n = 3）。

分析物	RT (min)	离子对			
		定量 MRM 离子对 (m/z)	CE (V)	定性 MRM 离子对 (m/z)	CE (V)
克螨特	9.58	368.1 → 175.2	8	368.1 → 231.2	0
苯胺灵	6.99	180.1 → 120	12	180.1 → 138.1	4
丙环唑	8.18	342.1 → 123	60	342.1 → 159	32
戊炔草胺	7.68	256 → 172.9	21	256 → 190	15
哒螨灵	10.20	365.1 → 147.2	20	365.1 → 309.1	4
西玛津	5.76	202.1 → 104	30	202.1 → 132	17
螺环菌胺	6.20	298.3 → 100.1	32	298.3 → 144.1	16
虫酰胺	9.06	334.2 → 145	37	334.2 → 147.1	24
吡螨胺	8.09	353.2 → 133	16	353.2 → 297.1	0
噻菌灵	1.64	202 → 65	52	202 → 175	24
硫双威	6.04	355.1 → 88.1	8	355.1 → 108.1	8
三唑酮	7.64	294.1 → 197.2	8	294.1 → 225.1	20
三唑磷	7.88	314.1 → 118.9	37	314.1 → 162	17
灭菌唑	7.32	318.1 → 69.9	17	318.1 → 124.9	40
玉米赤霉烯酮	7.33	319.2 → 127.8	65	319.2 → 301.2	5

测试 A 和 B

QuEChERS EN 方法

测试 A: 5 g 样品 (橄榄)
或
测试 B: 5 g 样品 (橄榄) + 5 g 水

10 mL ACN (含 0.1% 甲酸)

加入用于 EN 方法的 QuEChERS 萃取盐包

0.6 mL 水和 2.4 mL 提取物
在 Captiva EMR-Lipid 小柱上洗脱

0.5 mL 洗脱液 + 0.5 mL 1:1 ACN/H₂O

使用 LC/MS/MS 进行分析

测试 C

QuEChERS 原始方法

测试 C: 10 g 样品

10 mL ACN (含 0.1% 乙酸)

加入用于原始方法的 QuEChERS 萃取盐包

0.6 mL 水和 2.4 mL 提取物
在 Captiva EMR-Lipid 小柱上洗脱

0.5 mL 洗脱液 + 0.5 mL 1:1 ACN/H₂O

使用 LC/MS/MS 进行分析

测试 D 和 E

QuEChERS AOAC 方法

10 g 样品 (橄榄)

10 mL ACN (含 0.1% 乙酸)

加入用于 AOAC 方法的 QuEChERS 萃取盐包

测试 D: 移取上层至试管中,
并在液氮中放置 90 s

测试 E: 移取上层至试管中, 冷冻 2 小时

0.6 mL 水和 2.4 mL 提取物
在 Captiva EMR-Lipid 小柱上洗脱

0.5 mL 洗脱液 + 0.5 mL 1:1 ACN/H₂O

使用 LC/MS/MS 进行分析

图 1. 初步萃取方案

最终萃取流程 (图 2)

1. 称取 10 ± 0.05 g 橄榄样品, 置于 50 mL 离心管中
2. 用 PIS 以 10 ng/kg 加标, 然后以四个加标浓度加标, 盖紧盖子, 涡旋并平衡约 15 分钟
3. 加入 10 mL 乙酸的 1% 乙腈溶液并振荡 4 分钟
4. 加入 Bond Elut QuEChERS AOAC 萃取试剂盒, 振荡 1 分钟
5. 以 4000 rpm 的转速离心 5 分钟
6. 移取上层至 15 mL 试管中, 并将试管在液氮中放置 90 秒
7. 将 2.4 mL 上清液转移至新管中。加入 0.6 mL 水轻轻混合, 然后将样品混合物上样至 Captiva EMR-Lipid 小柱 (3 mL, 300 mg) 上, 并进行重力流通
8. 将 0.5 mL 洗脱液转移至样品瓶中, 然后用 0.5 mL ACN:H₂O (1:1, v:v) 稀释

样品预处理



研磨橄榄

10 g 样品

样品萃取



Agilent QuEChERS
萃取试剂盒

机械振荡器

离心

净化



放入液氮中, 持续 90 秒

Agilent Captiva EMR-Lipid
小柱, 3 mL, 300 mg

LC/MS/MS



Agilent 1290 Infinity II 液相色谱仪
和 Ultivo 三重四极杆质谱仪

图 2. 橄榄中农药和真菌毒素萃取的样品前处理流程

结果与讨论

LC/MS/MS 方法的开发

对于每种分析物，使用 MassHunter Optimizer 软件通过流动注射对 MRM 离子对以及碎裂电压、碰撞能量和丰度最高的离子进行了优化。提取离子色谱图中两种子离子的分析物峰完全重叠，且样品提取物的离子比在同一序列中校准标样的平均值 $\pm 30\%$ (相对) 的范围内。

样品前处理优化

还对五次测试中获得的色谱图进行评估，以选择理想的 QuEChERS 方法。为考察通过不同方法制备的样品的基质效应，向最终基质空白提取物中用 50 ng/mL 的标准品进行后加标，并比较整体 TIC 峰强度。如图 3 所示，总体而言，使用方法 D 和 E 制备的样品的 TIC 色谱图中极性和非极性目标化合物的强度均高于使用方法 A、B 和 C 所得到的结果；表明这两种方法提供了更高的回收率和更低的基质效应。较低的基质效应以及较高的目标化合物强度使得更多分析物得到定量，并且在 LOQ 水平下获得更可靠、更一致的结果。由此证实了在 Captiva EMR-Lipid 净化之前添加冷冻析出步骤的必要性。

通过评估目标物回收率，对测试 D 和 E 中的液氮和冰箱冷冻析出步骤进行进一步比较。尽管在冰箱中冷冻析出样品在食品检测实验室中更为典型和实用，但发现冰

箱冷冻析出方法会导致真菌毒素损失。尤其是对于黄曲霉毒素，该方法导致此类化合物损失大约 50%；对于桔霉素和玉米赤霉烯酮，该方法导致这些化合物几乎全部损失。

表 3 示出使用流程 E 和 D 萃取的样品中目标化合物回收率的比较研究。因此，选择流程 D 作为最终优化的样品前处理方法。

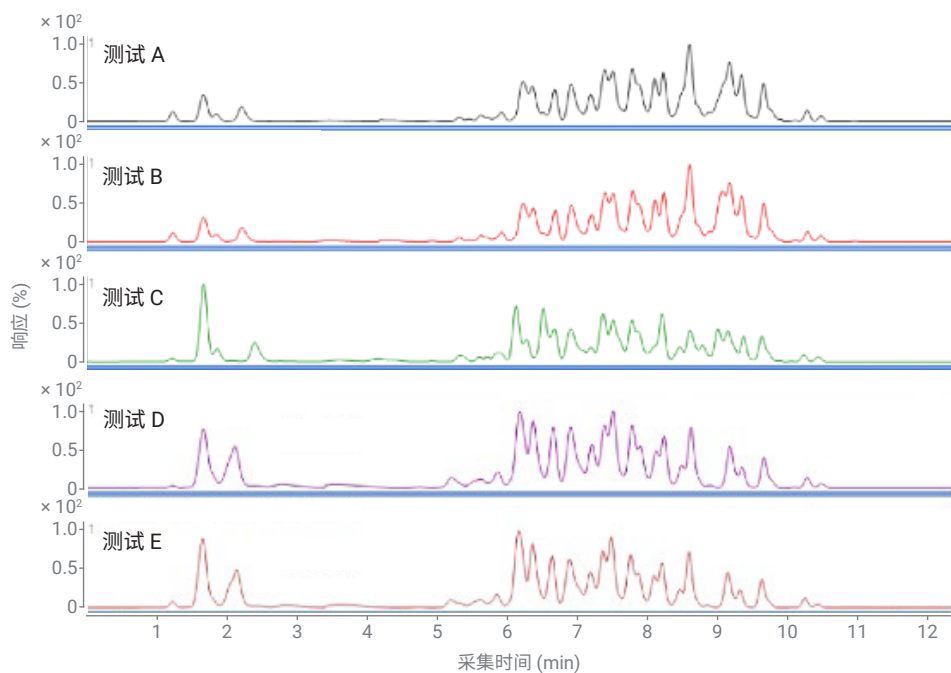


图 3. 用标准品以 50 ng/mL 预加标的橄榄基质空白的总离子色谱图

表 3. 通过测试 D 和 E 萃取的农药的准确度和精度 (%) 的比较

农药	回收率 \pm RSD (%)	
	测试 D	测试 E
涕灭威砒	117 \pm 3	未检出
联苯三唑醇	78 \pm 11	50 \pm 2
乐果	88 \pm 2	51 \pm 5
氟虫脲	88 \pm 11	10 \pm 3
利谷隆	88 \pm 2	43 \pm 1
戊菌唑	83 \pm 2	未检出
硫双威	78 \pm 1	46 \pm 8
三唑酮	94 \pm 9	27 \pm 17

验证结果

使用加标至橄榄提取物中的校准曲线确定线性。回算浓度与真实浓度的偏差在 $\pm 20\%$ 以内。表 3 示出基质匹配校准曲线的农药和真菌毒素的线性范围。例如，图 4 中绘制了溶剂校准标样和基质匹配标样中啶虫脒的校准曲线。大多数农药的线性范围为 10–150 ng/g。黄曲霉毒素 B1、G1 和 G2 以及赭曲霉毒素 A 的线性范围为 2–100 ng/g，黄曲霉毒素 B2 的线性范围为 10–100 ng/g。对于桔霉素和玉米赤霉烯酮，线性范围为 500–5000 ng/g。

根据用于评估线性的标准溶液的同一样品序列评估基质效应 (ME)，结果汇总于表 3 中。正 ME 表示基质增强，而负 ME 表示基质抑制。对于整个目标化合物，所开发的方法对 28% 的目标化合物提供了可忽略不计的 ME (0 ± 20)，为 42% 的目标化合物提供了可接受的 ME (± 50 至 ± 20 ，抑制或增强)，为其余 28% 的目标化合物提供了显著的 ME (± 50 至 ± 100)。由于高含油量和中等含水量的复杂程度较高，更多目标分析物受到基质离子抑制的影响。

获得的所有目标化合物的定量限 (LOQ) 均符合欧盟对橄榄中农药 MRL (10 ng/g) 的要求。

可接受标准符合 SANTE/11312/2021^[6] 回收率 (70%–120%)，且 RSD 值小于 20%。如表 4 所示，所有农药的 LOQs 等于 10 ng/g。对于真菌毒素，黄曲霉毒素 B1、G1 和 G2 的方法 LOQs 为 2 ng/g；黄曲霉毒素 B2 的 LOQ 为 10 ng/g。桔霉素和玉米赤霉烯酮的 LOQ 为 500 ng/g。

为了将该方法获得的 LOQs 与欧洲法规进行比较，参考了联合国粮农组织 (FAO) 的规定。以保护公共健康为目标，欧盟委员会法规 EC No. 1881/2006 规定了食品中某些污染物的最高含量，以使其保持在毒理学可接受的水平。食品中的玉米赤霉烯酮 MRLs 可能在 20000–400000 ng/g 之间变化，具体取决于食品的类型，而桔霉素 MRL 固定在 2000000 ng/g。黄曲霉毒

素 MRLs 以 B1 以及 B1、B2、G1 和 G2 的总和来表示，其值可能在 100–15000 ng/g 之间，同样取决于食品的类型。尚未确定橄榄基质的值，但该方法提供的 LOQs 可用于满足 FAO 当前的限值^[7]。

巴西 ANVISA (国家卫生监督局) 也已经根据 RDC n° 7/2011 规定了 MRLs。根据样品类型不同 (列出了牛奶、坚果、奶酪、咖啡、大米、婴儿食品等)，玉米赤霉烯酮的 MRL 可能在 20000–1000000 ng/g 之间变化，而黄曲霉毒素 B1、B2、G1 和 G2 的 MRL 可能在 1000–20000 ng/g 之间变化。该决议未确定桔霉素的 MRL，且 FAO 并未提及橄榄基质^[8]。这两项法规中规定的最低 MRLs 均针对的是婴儿、哺乳期妇女和幼儿期食品。

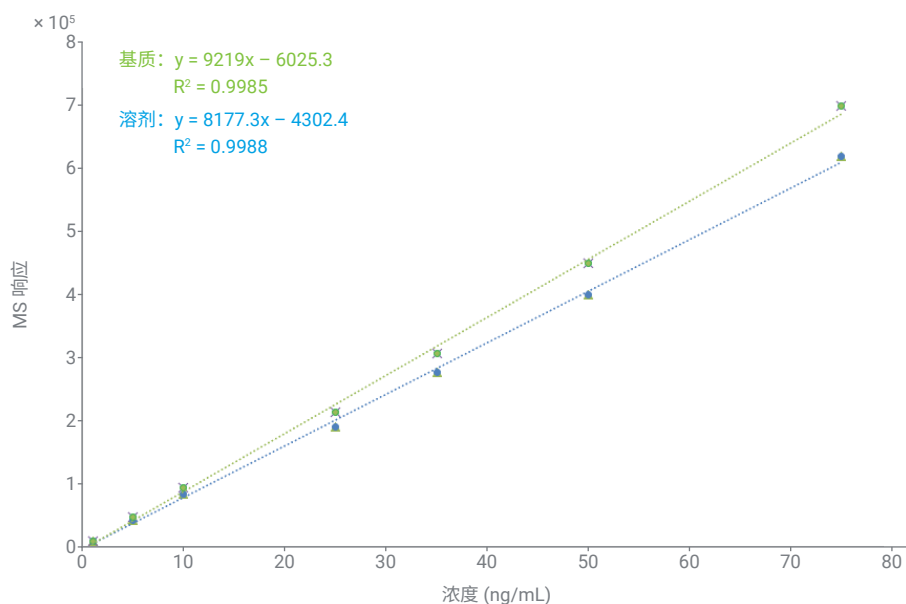


图 4. 纯溶剂和基质匹配标样中啶虫脒的校准曲线

表 4. 农药和真菌毒素的定量限 (LOQ, ng/g)、ME、校准线性范围和 R²、准确度 (n = 6) 以及 RSD%

分析物	LOQ (ng/g)	校准曲线			准确度和 RSD%			
		基质效应 (%)	R ²	线性范围 (ng/g)	浓度 1 ^a	浓度 2 ^a	浓度 3 ^a	浓度 4 ^a
高灭磷	10	-92	0.9955	10-150	109, 5	101, 6	89, 6	89, 16
乙草胺	10	-4	0.9990	10-150	99, 7	77, 7	80, 11	98, 7
黄曲霉毒素 B1	2	-63	0.9994	2-100	119, 7	105, 7	95, 3	95, 9
黄曲霉毒素 B2	10	-46	0.9989	10-100	N.A.	113, 6	98, 3	95, 4
黄曲霉毒素 G1	2	1	0.9994	2-100	106, 16	117, 8	95, 5	91, 8
黄曲霉毒素 G2	2	-32	0.9995	2-100	111, 12	104, 4	92, 5	93, 3
涕灭威砒	10	-84	0.9975	10-150	117, 4	105, 5	97, 2	80, 8
谷硫磷	10	-51	0.9847	10-150	87, 9	103, 13	107, 5	93, 12
啞菌酯	10	10	0.9980	10-100	119, 4	109, 2	111, 4	90, 9
联苯三唑醇	10	-43	0.9994	10-150	107, 12	92, 8	95, 10	79, 12
啞酰菌胺	10	-33	0.9829	10-150	92, 11	94, 3	98, 6	78, 15
糠菌唑 I-II	10	-54	0.9995	2-150	102, 10	90, 3	92, 3	81, 13
乙啞酰磺酸酯	10	-31	0.9978	10-150	104, 4	97, 4	98, 3	81, 12
噻嗪酮	10	-17	0.9995	10-150	97, 3	83, 3	81, 8	80, 3
硫线磷	10	-17	0.9965	10-150	97, 3	87, 11	97, 18	94, 15
甲萘威	10	-60	0.9997	10-150	106, 9	98, 8	97, 8	99, 8
毒虫畏	10	-12	0.9997	10-150	107, 14	96, 12	104, 12	104, 13
桔霉素	500	-22	0.9234	500-5000	N.A.	76, 4	93, 1	93, 3
氰霜唑	10	-32	0.9878	10-150	116, 11	98, 15	119, 6	118, 9
二嗪农	10	-14	0.9971	10-150	93, 9	91, 4	93, 7	95, 7
乙霉威	10	-7	0.9841	10-150	101, 8	101, 6	104, 6	101, 4
乐果	10	-37	0.9980	10-150	114, 3	98, 2	97, 2	100, 2
烯啞吗啉 (E)	10	22	0.9958	10-150	108, 4	101, 4	102, 5	101, 4
烯啞醇	10	-42	0.9992	10-150	98, 14	86, 11	88, 13	89, 12
敌草隆	10	-70	0.9989	10-150	102, 13	101, 6	101, 5	102, 2
乙硫磷	10	-43	0.9998	10-150	87, 13	80, 9	84, 8	81, 3
乙菌定	10	-81	0.9929	10-150	81, 4	71, 5	57, 3	55, 5
灭线磷	10	-12	0.9860	10-150	90, 8	94, 7	96, 8	90, 7
乙螨唑	10	-11	0.9996	10-150	87, 3	81, 3	79, 3	78, 3
咪啞菌酮	10	-43	0.9992	10-150	116, 6	103, 4	103, 5	103, 5
啞螨醚	10	-21	0.9997	2-150	68, 2	60, 3	57, 6	57, 4
腈苯唑	10	-8	0.9818	10-150	91, 18	97, 12	94, 9	93, 9
环啞菌胺	10	-60	0.9983	10-150	110, 16	91, 10	92, 10	92, 7
丁苯吗啉	10	-33	0.9989	10-150	70, 2	63, 3	63, 3	63, 2
啞螨酯	10	-21	0.9993	10-150	81, 4	72, 3	70, 3	71, 3
氟虫脲	10	-37	0.9991	10-150	93, 15	96, 17	93, 10	93, 8
氟啞唑	10	-50	0.9988	10-150	97, 14	95, 9	94, 9	90, 9
氟硅唑	10	-33	0.9828	10-150	92, 11	94, 3	98, 6	94, 7
氟啞胺	10	-16	0.9971	10-150	109, 13	103, 8	105, 9	100, 8
粉啞醇	10	-87	0.9971	10-150	118, 7	113, 11	108, 9	108, 8

分析物	LOQ (ng/g)	校准曲线			准确度和 RSD%			
		基质效应 (%)	R ²	线性范围 (ng/g)	浓度 1 ^a	浓度 2 ^a	浓度 3 ^a	浓度 4 ^a
吡氟甲禾灵	10	-35	0.9986	10-150	95, 11	95, 6	96, 9	97, 7
己唑醇	10	-51	0.9982	10-150	88, 7	84, 9	86, 10	85, 8
噻螨酮	10	-42	0.9974	10-150	94, 12	76, 10	70, 3	72, 8
吡虫啉	10	116	0.9986	10-150	120, 3	105, 1	102, 2	103, 3
丙森锌	10	8	0.9962	10-150	108, 7	103, 2	107, 6	102, 4
利谷隆	10	-25	0.9374	10-150	83, 16	90, 17	109, 12	101, 10
灭蚜磷	10	-11	0.9844	10-150	107, 12	105, 14	108, 17	102, 14
啶菌胺	10	-39	0.9953	10-150	71, 11	76, 9	79, 9	102, 14
甲胺磷	10	-87	0.9991	2-150	88, 6	79, 3	79, 3	77, 3
灭多威	10	-66	0.9991	10-150	108, 3	95, 3	95, 3	96, 3
久效磷	10	-79	0.9931	10-150	105, 15	86, 8	81, 6	81, 5
腈菌唑	10	-15	0.9895	10-150	108, 12	106, 14	108, 10	104, 8
氧化乐果	10	-90	0.9978	10-150	100, 8	84, 6	76, 6	77, 6
恶霜灵	10	-23	0.9982	10-150	107, 5	90, ±4	85, 3	85, 4
杀线威	10	-68	0.9978	10-150	120, 3	105, 4	101, 3	101, 3
多效唑	10	-52	0.9864	10-150	97, 7	102, 5	107, 5	104, 3
戊菌唑	10	-35	0.9925	10-150	89, 15	88, 10	93, 9	93, 7
伏杀磷	10	-34	0.9941	10-150	72, 11	114, 19	96, 19	106, 19
啶氧菌酯	10	-16	0.9971	10-150	112, 6	105, 6	106, 6	108, 5
吡菌磷	10	-11	0.9910	10-150	94, 20	90, 7	101, 16	98, 17
甲基嘧啶磷	10	-20	0.9972	10-150	85, 10	85, 6	88, 9	87, 7
丙溴磷	10	-36	0.9972	10-150	98, 9	74, 10	75, 12	74, 10
克螨特	10	-27	0.9991	10-150	92, 9	83, 8	79, 6	81, 7
苯胺灵	10	-29	0.9993	10-150	105, 13	99, 8	98, 6	100, 6
丙环唑	10	-38	0.9985	10-150	89, 13	88, 11	91, 12	94, 8
戊炔草胺	10	--44	0.9994	10-150	107, 12	92, 7	85, 11	88, 6
哒螨灵	10	-20	0.9993	10-150	118, 4	91, 4	77, 8	74, 6
西玛津	10	-71	0.9976	10-150	89, 3	78, 3	73, 3	75, 2
螺环菌胺	10	-20	0.9986	10-150	73, 2	70, 3	73, 2	75, 1
虫酰肼	10	-2	0.9902	10-150	117, 10	109, 11	118, 13	111, 9
吡螨胺	10	-47	0.9992	10-150	73, 7	72, 15	71, 7	75, 9
噻菌灵	10	-91	0.9929	10-150	92, 7	73, 9	72, 12	70, 12
硫双威	10	63	0.9996	2-150	112, 4	99, 3	97, 3	97, 3
三唑酮	10	-28	0.9991	10-150	110, 5	93, 8	91, 6	86, 7
三唑磷	10	-11	0.9997	10-150	116, 10	102, 8	103, 11	100, 11
灭菌唑	10	-53	0.9990	10-150	90, 14	89, 7	92, 3	94, 3
玉米赤霉烯酮	250	-50	0.9659	100-5000	N.A.	99, 13	97, 14	98, 10

^a 分析物的加标浓度为：第 1 组：10、20、50 和 70 ng/g。第 2 组：2、5、10 和 20 ng/g。第 3 组：100、250、500 和 1000 ng/g
N.A.= 不适用

结论

Agilent Ultivo LC/MS/MS 在橄榄中农药和真菌毒素的测定中具有出色的性能，结果准确、稳定且灵敏。一般而言，用 10 g 样品而不是 5 g 样品进行萃取在方法灵敏度方面是有利的，并具有可接受的基质效应。

该分析方法具有良好的准确度和精度。在验证中，成功验证了 77 种化合物（71 种农药和 6 种真菌毒素）的分析结果。该方法可用于橄榄分析，实现 FAO 和巴西 ANVISA 所要求的真菌毒素的 MRLs。本研究证明，该方法适用于橄榄中农药和真菌毒素的同时萃取和测定，并可推荐用于筛查或监测计划的常规分析。

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

DE60177871

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，2023
2023 年 5 月 11 日，中国出版
5994-6101ZHCN

参考文献

1. Bucciantini, M. *et al.* Olive Polyphenols: Antioxidant and Anti-Inflammatory Properties. *Antioxidants* **2021**, *10*(7), 1044. Available at <https://doi.org/10.3390/antiox10071044>
2. Hakme, E. *et al.* Analysis of Pesticide Residues in Olive Oil and Other Vegetable Oils. *Trends in Analytical Chemistry* **2018**, *100*, 167–179. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.12.016>
3. Agripoulou, S.; Stamatelopoulou E.; Varkazas, T. Advances in Occurrence, Importance, and Mycotoxin Control Strategies: Prevention and Detoxification in Foods. *Foods* **2020**, *9*(2), 137. <https://doi.org/10.3390/foods9020137>
4. Shavakhi, F.; Rahmani, A.; Piravi-Vanak, Z. (2022) A Global Systematic Review and Meta-Analysis on Prevalence of the Aflatoxin B1 Contamination in Olive Oil. *JFST* **2023**, *60*, 1255–1264. <https://doi.org/10.1007/s13197-022-05362-y>
5. Amvrazi, E. G.; Albanis, T. A. Multiclass Pesticide Determination in Olives and Their Processing Factors in Olive Oil: Comparison of Different Olive Oil Extraction Systems. *J. Agric. Food Chem.* **2008**, *56*, 5700–5709. 请访问：<https://doi.org/10.1021/jf703783u>
6. European Commission DG-SANTE, Guidance Document on Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticides Residues Analysis in Food and Feed, SANTE/11312/2021.
7. Commission Regulation (EC) No. 1881/2006 Setting Maximum Levels for Certain Contaminants in Foodstuffs. *Official Journal of the European Union L* **2006**, *364*, 5–24. FAO. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:02006R1881-20160401&from=CS>
8. RESOLUÇÃO DE DIRETORIA COLEGIADA – RDC Nº 07, DE 18 DE FEVEREIRO DE 2011. ANVISA 可访问：<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/legislacao-1/biblioteca-de-normas-vinhos-e-bebidas/resolucao-rdc-no-7-de-18-de-fevereiro-de-2011.pdf/view>