

使用谱库搜索解卷积谱图对草莓中 容许浓度的农药进行 GC/MSD 筛查

作者

Anastasia A. Andrianova,
Bruce D. Quimby 和
Jessica L. Westland
安捷伦科技有限公司

摘要

利用 Agilent 8890 气相色谱系统和 Agilent 5977 GC/MSD 系统对草莓中的农药进行了筛查。通过选择合适的仪器配置、操作条件、样品前处理和软件工作流程，该系统提供了一种用于鉴定复杂基质中农药的可靠方法。通过结合脉冲不分流进样、柱中反吹、惰性 Extractor EI 离子源，并根据农药与环境污染数据库进行保留时间锁定，对硬件进行了优化，使其更适用于检测食品中的农药。完整的分析分为两个步骤。本应用简报介绍了此工作流程的第一个步骤，即使用 Agilent MassHunter 未知物分析软件对样品进行筛查，该软件提供了自动解卷积和谱库搜索功能，用于鉴定任意农药或其他受关注的化学物质。草莓样品购自当地杂货店，并将其用于证明上述方法的性能。

前言

食品供应中的痕量农药和环境污染物仍然是全球普遍关注的问题，同时也推动了对更快速、更可靠的分析方法的需求。对此，所面临的挑战之一是要找到能够在复杂食品基质中检测到数百种农药、多环芳烃 (PAH) 和其他目标物的技术。通常情况下，方法针对的是食品中常见化合物的特定列表。这些方法会非常有效，但可能会忽略其他非特异性靶向的残留物。

本方法旨在利用一种多步骤方法尽可能多地发现目标化合物。第一步是在将 GC/MSD 系统保留时间锁定到包含 1000 多种化合物的农药与环境污染物谱库的情况下，获取样品的质谱扫描数据。然后在 Agilent MassHunter 定量分析 10 未知物分析软件中对扫描数据进行处理，该软件提供了简化的自动解卷积和谱库搜索功能。以前用于谱库搜索的扫描数据处理方法依赖于将扣除了基线的峰顶点谱图与参比谱图进行比较。当峰不存在色谱干扰时，该方法非常有效。然而，食品样品通常含有较高浓度的基质化合物，这些化合物会干扰该过程，使分析物鉴定变得困难。

谱图解卷积是一种长期使用的软件方法，用于从分析物谱图中去除共洗脱化合物离子。在解卷积过程中，提取扫描范围内所有质量数处的离子色谱图。将具有相同形状和保留时间 (RT) 的色谱峰离子分组至组分中。采用与色谱积分仪类似的过程，

将存在于多个重叠峰中的离子的响应按比例分配给每个峰。然后由这些组分建立谱图。解卷积过程可大大减少或消除分析物谱图中的干扰离子。

MassHunter 定量分析 10 未知物分析软件具有一套强大的工具，用于对扫描文件中的谱图进行解卷积并在谱库中对组分进行搜索。然后将具有高谱库匹配得分的峰作为可能的匹配结果进行检查。如果谱库包含 RT 或保留指数 (RI) 信息，可将它们用于过滤搜索结果并提供进一步的证据以表明存在该化合物。通常，谱库匹配得分 (LMS) 越高，RT 匹配越接近，化合物存在的可能性也越大。使用包含了在保留时间锁定 (RTL) 条件下采集的 RT 或 RI 的谱库，并将扫描数据锁定在相同的时间范围内，可以最有效地完成此筛查。使用 RTL，RT 与谱库 RT 的差值通常在 0.1 分钟或更短的时间内。本研究结合了一个包含 1000 多种化合物且 RT 锁定到安捷伦农药与环境污染物 MRM 数据库^[1] 和 Agilent MassHunter 农药 PCDL 以及 GC/Q-TOF 工作流程^[2] 的全新谱库。MassHunter 未知物分析软件可在数分钟内自动处理完整的扫描文件，并生成 LMS 和 RT 匹配数据报告，然后对报告进行检查以确定存在的化合物。

通过在 NIST 谱库中搜索解卷积组分可以执行进一步筛查。NIST 17 谱库中的许多条目都包含利用本研究中的半标准非极性色谱柱通过实验确定的 RI。使用 RT 锁定农药方法运行烷烃 RI 校准混标，

并将其用于创建 RI 校准文件。然后使用 MassHunter 未知物分析软件通过 NIST 17 谱库搜索解卷积谱图，并列出了匹配结果的 LMS 和 RI 值以及 NIST RI 值 (如有)。尽管该工具功能强大，但由于它会搜索所有基质组分，因此可能导致需要检查的匹配列表中的数目过于庞大。

为证明该方法的实用性，在加利福尼亚州库比蒂诺附近的多个杂货店中购买了 16 种包装的草莓，并使用该方法对它们进行了分析。通常需要使用农药才能成功种植出令人满意的草莓产品。以乙腈为溶剂，使用 QuEChERS 方法对草莓样品进行提取并得到提取物。

考虑到许多农药的活性问题，应对进样口和进样技术的选择进行优化。在本研究中，脉冲热不分流进样可提供良好的分析结果。乙腈溶剂不适用于通过脉冲热不分流进样到采用本研究中的色谱柱的 GC 中。通常需要使用溶剂放空法等技术来避免峰形不佳等问题。本方法通过使用低压降进样口衬管解决了此问题。

除进样口相关的挑战外，分析过程中通常还存在基质相关的问题。例如，分析物之后洗脱的高沸点基质污染物可能需要延长烘烤时间，以防止后续运行中出现鬼峰。沸点最高的污染物可能在柱头沉积，导致 RT 漂移，进而需要更频繁地切割色谱柱并调整数据分析时间窗口。使用柱中反吹配置可减少此问题。

实验部分

此系统经过配置以最大程度减少高基质食品提取物中农药分析的潜在问题。所用的重要技术包括：

- **柱中反吹：**反吹是在最后一种分析物流出色谱柱后使载气流反向的一种技术。采集 MS 数据后，柱温箱在后运行模式下保持在最终温度下，流经第一根色谱柱的载气流反向。这一反向气流将数据采集结束时色谱柱中的所有高沸点化合物带出柱头并使其进入分流出口捕集阱中。气流反向功能由安捷伦吹扫 Ultimate 接头 (PUU) 提供。在本例中，PUU 为插在两根相同的 15 m 色谱柱之间的三通。在分析过程中，利用来自 8890 PSD 模块的补偿气流速较小的载气吹扫连接管路。在反吹过程中，大幅提高来自 PSD 的补偿气流速，将高沸点化合物向后吹扫出第一根色谱柱，向前吹扫出第二根色谱柱。在本配置中，反吹时间为 1.5 分钟
- **8890 PSD 模块：**PSD 是针对反吹应用优化的 8890 气路模块。在反吹过程中的较高压力下，固定限流器具有数百 mL/min 的废气流速。即使在较高压力下，PSD 也将保持在用户自定义的设定值（默认 3 mL/min）下，显著降低了所需的气体流速。

另外，当柱中反吹配置中存在 PSD 时，脉冲不分流模式的设置得到简化，因为在脉冲过程中，色谱柱 1 和色谱柱 2 的色谱柱流速将分别增加

- **RTL：**RTL 是安捷伦提供的一种功能，能够在系统中运行锁定的化合物（在本例中为甲基毒死蜱）。然后，软件将确定获得与锁定条件下采集的谱库或其他谱图数据库精确一致的 RT 所需的色谱柱流速。这种锁定功能为多种仪器和平台上的农药分析提供了
- **谱图解卷积：**MassHunter 定量分析 10 未知物分析软件中的谱图解卷积功能，采用谱库匹配得分和精确 RT 匹配，提供了一种快速鉴定高基质样品中化合物的自动化方法

图 1 示出了所用的系统配置。

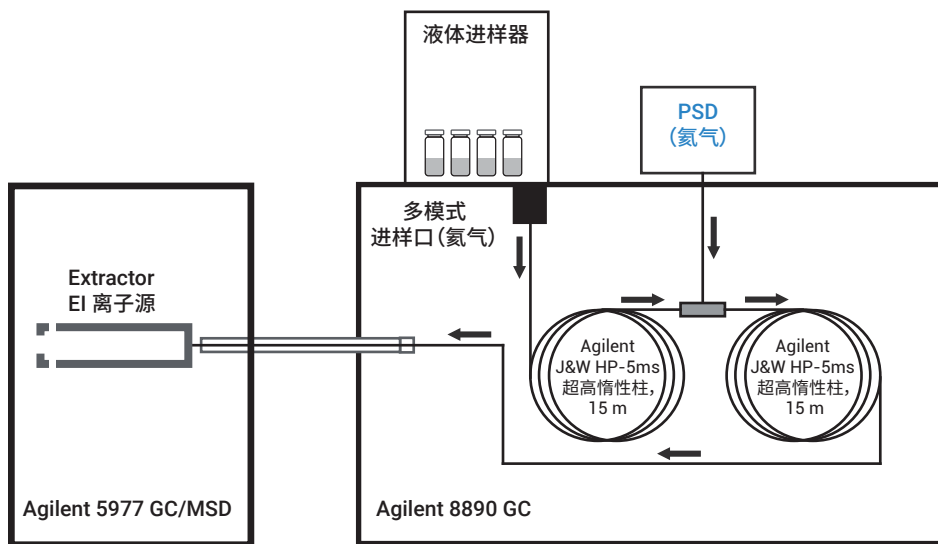


图 1. Agilent 8890 GC 和 Agilent 5977B GC/MSD 系统配置

超高惰性不分流进样口衬管，部件号 5190-2293



通用超高惰性低压降进样口衬管，部件号 5190-2295



图 2. 评估用于脉冲不分流进样的衬管

表 1 列出了仪器操作参数。利用脉冲不分流进样最大程度将农药（尤其是活性组分）传输到色谱柱中。最初，由于使用乙腈作为进样溶剂，出现了分析物峰形的问题。众所周知，采用不分流进样对此处使

用的半非极性色谱柱进行进样时，乙腈会带来麻烦。安捷伦 5190-2293 单锥超高惰性不分流进样口衬管（图 2 上图）广泛应用于不分流进样，并且适用于大多数常见的 GC 溶剂。然而，使用乙腈时，脉

冲不分流进样会使每种分析物产生多个峰。作为替代方案，安捷伦 5190-2295 通用超高惰性低压降进样口衬管（图 2 下图）可消除此问题，并将其用于后续的所有分析。

表 1. 农药筛查的 GC/MS 条件

GC	
配备快速升温柱温箱、自动进样器和样品盘的 Agilent 8890 气相色谱系统	
进样口	
	多模式进样口
模式	脉冲不分流
进样脉冲压力	50 psi, 持续至 0.75 min
分流出口吹扫流速	50 mL/min (0.7 min 时)
隔垫吹扫	3.0 mL/min
隔垫吹扫模式	可切换
进样量	2.0 µL
进样口温度	280 °C
载气	氦气
进样口衬管	安捷伦低压降衬管, 带玻璃毛
进样口衬管部件号	5190-2295
柱温箱	
初始柱温箱温度	60 °C
初始柱温箱温度保持时间	1 分钟
升温速率 1	40 °C/min
最终温度 1	120 °C
最终温度保持时间 1	0 min
升温速率 2	5 °C/min
最终温度 2	310 °C
最终温度保持时间 2	3.0 min
总运行时间	43.5 分钟
后运行时间	1.5 分钟
平衡时间	0.25 分钟

色谱柱 1	
类型	Agilent J&W HP-5ms 超高惰性柱 (部件号 19091S-431UI)
长度	15 m
直径	0.25 mm
膜厚度	0.25 µm
控制模式	恒流
流速	1.395 mL/min
进样口连接	分流/不分流
出口连接	PSD (PUU)
后运行流速(反吹)	-12.906 mL/min
色谱柱 2	
类型	Agilent J&W HP-5ms 超高惰性柱 (部件号 19091S-431UI)
长度	15 m
直径	0.25 mm
膜厚度	0.25 µm
控制模式	恒流
流速	1.595 mL/min
进样口连接	PUU
出口连接	MSD
后运行流速(反吹)	13.32 mL/min
MSD	
型号	Agilent 5977 系列 GC/MSD
离子源	惰性 Extractor
真空泵	高性能涡轮泵
调谐文件	ETUNE.U
模式	扫描
扫描范围	45–550 amu
溶剂延迟	4 分钟
电子倍增器电压增益模式	1.0
TID	开
四极杆温度	150 °C
离子源温度	280 °C
传输线温度	280 °C

样品前处理

16 种不同包装的有机和非有机草莓购自加利福尼亚州库比蒂诺当地的零售店和农贸市场。将草莓样品切成小片，冷冻，然后在液氮条件下混合（首先混合有机样品）。按照如下步骤采用 QuEChERS 样品前处理。每个样品称取 10 g，置于 50 mL 离心管中。向每个离心管中加入两粒陶瓷均质子，然后各加入 10 mL 乙腈（HPLC 级）。以 1500 次冲程/分钟 的频率将样品机械振摇 3 分钟。将 EN 方法 15662 QuEChERS 萃取盐包（部件号 5982-6650）加入每个离心管中。以 1500 次冲程/分钟 的频率将样品机械振摇 3 分钟，然后以 5000 rpm 的转速离心 5 分钟。吸取 6 mL 提取物，转移至 15 mL QuEChERS 分散式 SPE 管（一般水果和蔬菜，部件号 5982-5056）。以 1500 次冲程/分钟 的频率将样品涡旋混合 3 分钟，然后以 5000 rpm 的转速离心 5 分钟。将样品提取物转移至标记的自动进样器样品瓶中进行分析。

结果与讨论

筛查扫描数据：RTL 农药谱库

图 3 显示了样品 27 提取物的扫描 TIC。虽然 QuEChERS 萃取过程可以有效地回收草莓中的农药，但它仍然带来了许多基质化合物，如图 3 所示。

通过 MassHunter 未知物分析软件运行提取物 27 的扫描文件，并根据 RTL 农药谱库对解卷积组分进行搜索。图 4 显示了生成的报告。该报告可根据任意列进行排序，此图按 LMS 递减的顺序显示。以第

四个条目咯菌腈为例，因为其具有较高的 LMS (90.7)，并且其 RT 与 RTL 谱库中的对应 RT 值仅相差 0.08 分钟，因此其存在的可靠性较高。

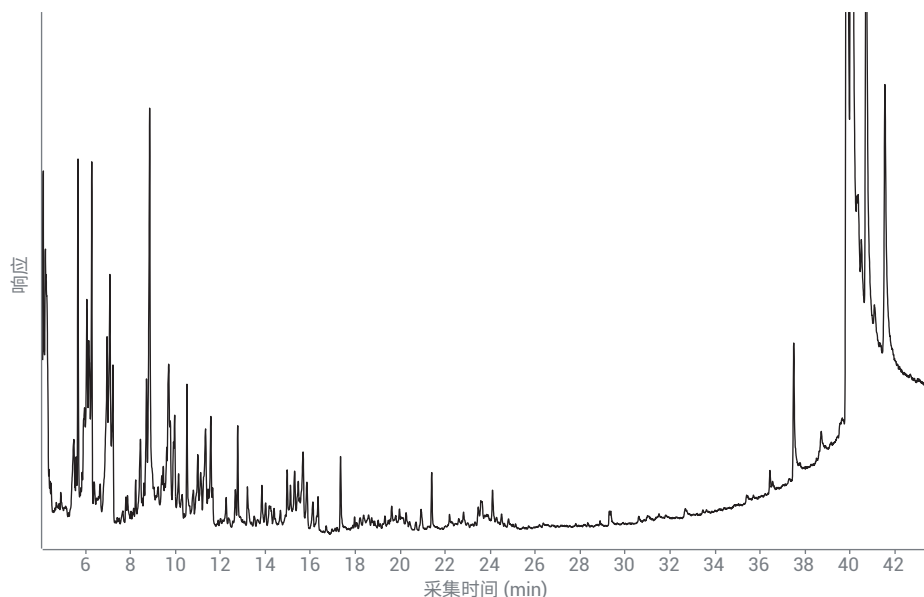


图 3. 样品编号 27 提取物的总离子流色谱图 (TIC)

Component RT	Compound Name	Match Factor	Delta RT	Formula	Base Peak Area
21.3891	Captan	94.5	0.0399	C9H8Cl3NO2S	52032.5
9.9134	Tetrahydrophthalimide, cis-1,2,3,6-	94.2	0.0906	C8H9NO2	102600.8
29.3490	Bis(2-ethylhexyl)phthalate	91.9	-0.0260	C24H38O4	181695.6
23.3104	Fludioxonil	90.7	0.0816	C12H6F2N2O2	16413.6
28.3328	Bifenthrin	87.9	-0.0078	C23H22ClF3O2	29593.8
20.9145	Cyprodinil	83.8	-0.0115	C14H15N3	60190.5
17.5911	Diisobutyl phthalate	80.4	-0.0091	C16H22O4	9172.2
19.3861	Di-n-butylphthalate	79.1	-0.0041	C16H22O4	23848.5
12.3195	Flonicamid	76.2	0.0895	C9H6F3N3O	15620.9
10.5067	Cashmeran	75.0	-0.0047	C14H22O	856091.4
23.1969	Bisphenol A	66.3	0.0481	C15H16O2	8318.8
12.1518	Diethyl phthalate	64.1	0.0212	C12H14O4	5271.8
21.6057	Fluopyram	63.5	0.0023	C16H11ClF6N...	3253.0
6.7158	Thymol	62.9	-0.0108	C10H14O	9340.1
4.2246	4-Methylphenol	57.5	0.0254	C7H8O	5343.7
12.6725	Fenobucarb	57.4	-0.1625	C12H17NO2	97667.7
5.3488	2,4-Dimethylaniline	56.0	-0.0678	C8H11N	165309.6
7.8016	Eugenol	52.1	0.0144	C10H12O2	5271.3
38.2830	Cinidon-ethyl	51.6	0.1200	C19H17Cl2NO4	2298.6
4.8384	2,4-Dimethylphenol	51.0	0.1166	C8H10O	2609.5

图 4. 样品 27 在 RTL 农药谱库中的搜索结果

图 5 显示了提取物 27 的部分 TIC，鉴定的组分以绿色表示，咯菌腈组分以红色表示。TIC 表明大量基质干扰物质与咯菌腈共洗脱。

图 6 显示了在 MassHunter 未知物分析软件中检查匹配结果（本例中为咯菌腈）时显示的信息。图 6A 将组分曲线与软件已鉴定为该谱图一部分的离子的 EIC 进行了叠加。检查叠加图查看 EIC 是否均具有与目标化合物相似的形状和 RT。图 6B 中的谱图是该峰组分曲线上的原始谱图的平均值。目的是显示来自共洗脱化合物的干扰离子的干扰程度。谱图证实了图 5 中 TIC 所显示的大量干扰物质。

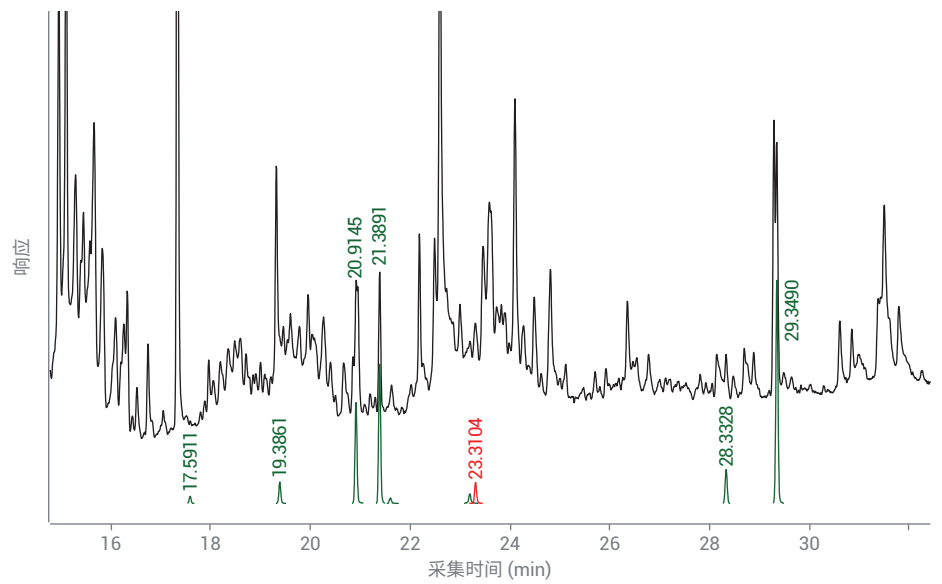


图 5. 样品 27 提取物的 TIC (黑色迹线)、鉴定出的组分 (绿色迹线) 和咯菌腈组分 (红色迹线)

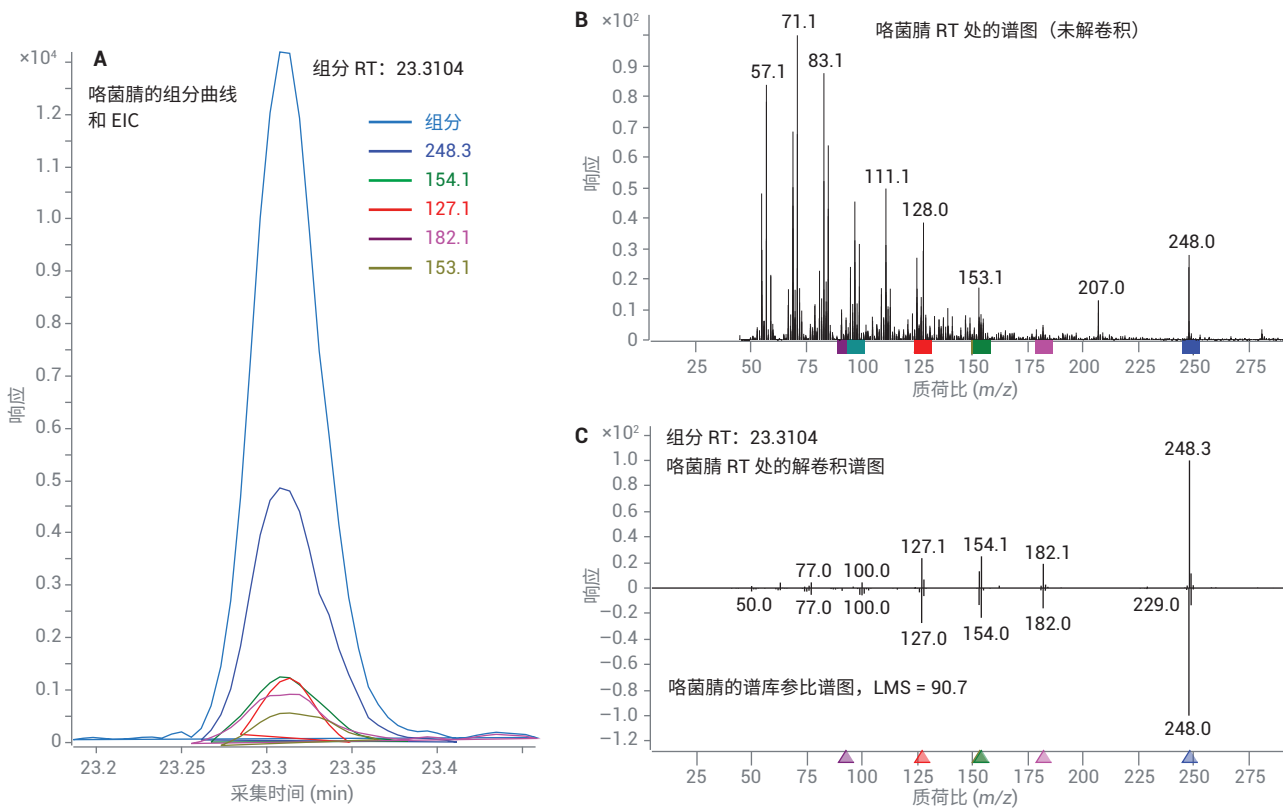


图 6. 使用 MassHunter 未知物分析软件鉴定提取物 27 中的咯菌腈

图 6C 比较了咯菌腈 RT 处组分的解卷积谱图与倒置的谱库参比谱图。解卷积过程去除了干扰离子，得到了 90.7 的高质量 LMS。

为生成用于定量分析的目标化合物列表，对 MassHunter 未知物分析软件中的所有匹配结果进行重复检查。关于向列表中添加哪些化合物取决于几个因素，例如 LMS、RT 匹配以及对特定化合物的关注程度等。“基峰面积”也可用于指示所列匹配结果的响应强度的相对大小。通常，LMS 得分低于 65 的化合物将被忽略，除非该化合物受到高度关注。

为了说明对具有临界 LMS 的匹配结果的检查，样品提取物 11 中存在的咯菌腈含量显著低于样品 27 中的含量。图 7 显示

了 MassHunter 未知物分析软件中匹配结果的谱图信息。为了更清楚地显示 EIC 信噪比 (S/N) 的影响，组分曲线已被删除。仅根据谱图匹配，此匹配结果可能会被剔除。然而，由于四种主要离子中的三种以接近正确的比例存在，并且 RT 与 RTL 谱库中的对应值仅相差 0.087 分钟，因此，值得将此匹配结果添加至需要进行定量分析的化合物列表中。

筛查扫描数据：NIST 17 谱库

使用包含 1000 多种化合物的 RTL 谱库进行筛查非常方便，因为可以实现出色的 RT 匹配，并且需要检查的匹配结果数有限。但是，在某些情况下（例如在评估新的供应商时）可能需要进行更大范围的筛查。

MassHunter 未知物分析软件还可用于在 NIST 17 谱库中搜索解卷积组分，该谱库包含 260000 多张谱图。NIST 17 中的许多条目都包含利用本研究中的半标准非极性色谱柱通过实验确定的 RI。使用 RTL 农药方法运行了烷烃 RI 校准混标，并将其用于创建 RI 校准文件。然后使用 MassHunter 未知物分析软件通过 NIST 17 谱库搜索解卷积谱图，并列出了匹配结果的 LMS 和 RI 值以及 NIST RI 值（如有）。需要注意的是，尽管此工具功能强大，但由于它会搜索所有基质组分，因此可能导致需要检查的匹配列表中的数目过于庞大。例如，对提取物 27 进行筛查生成了 400 多个 LMS 值高于 65 的匹配结果。

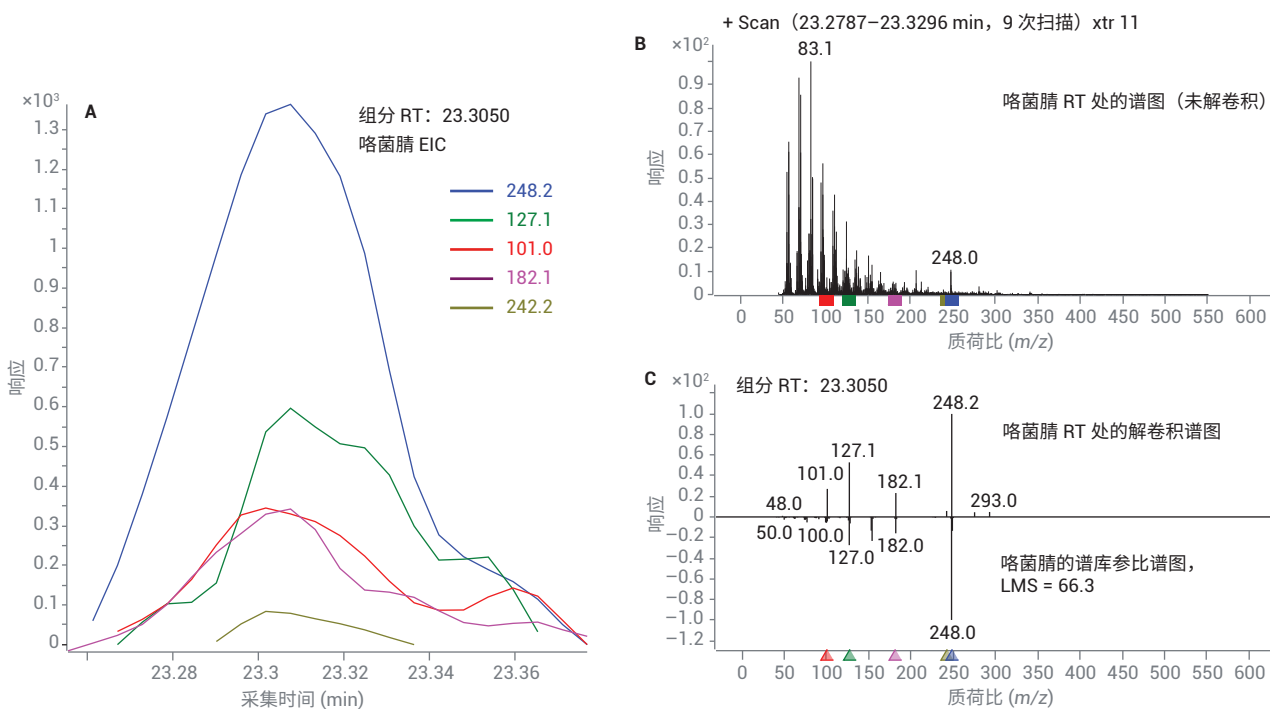


图 7. 使用 MassHunter 未知物分析软件鉴定提取物 11 中的咯菌腈

图 8 显示了提取物 27 在 NIST 17 中的部分筛查结果。使用烃类 RI 校准对组分 RI 进行了计算。谱库 RI 源自 NIST 条目，它是基于半标准非极性固定相的实验 RI (如果有)，或是根据分子参数计算得到的理论值。后者的价值有限，因为预测 RI 可能存在极大的误差。

在审查 NIST 17 结果时，应考虑 LMS 和 Δ RI 值。如果 LMS 较高， Δ RI 仅为 RI 的很小比例，且 NIST RI 是通过实验确定的，则有确凿的证据表明可能存在该化合物。

NIST 17 筛查具有多种用途：

- 确认由 RTL 农药谱库筛查所鉴定的化合物
- 为具有可疑 LMS 值的 RTL 筛查匹配结果寻找其他鉴定结果
- 识别 RTL 筛查中不存在但可能受到关注的化学物质

在图 8 中，咯菌腈具有较高的 LMS 值 (89.9)，对于 > 2100 的 RI 值来说，其 Δ RI 值 (实验结果) 较小，仅为 -12，这些数据证实了 RTL 农药筛查的鉴定结果。

图 4 中显示了 RTL 农药筛查结果，倒数第 5 个条目 (仲丁威) 的 LMS 值 (57.4) 和 RT 匹配 (-0.1625 分钟) 均较差。基于这些结果，报告中将不包含仲丁威。当在 NIST 17 中搜索相同的组分时，发现了与表观基质化合物的高质量匹配，如图 9 中以蓝色突出显示的部分所示。LMS (93.2) 和 Δ RI (15) 均有力地表明了此匹配结果的正确性。

作为 RTL 筛查中没有但可能受到关注的化学物质的鉴定示例，在提取物 13 中，发现 (Z)-13-芥酰胺匹配结果的 LMS 为 89.1， Δ RI 为 158 (RI 约为 2700)。该化合物常用作聚合物生产中的助滑剂，并且不被视为有害物质。它可能源自所购草莓的塑料包装。

还使用草莓样品的提取物进行了单独的实验^[3]，以定量分析筛查过程中发现的农药。比较筛查结果与定量值，对通过筛查过程鉴定农药所需的含量进行了估算。

Component RT	Compound Name	Match Factor	CAS#	Formula	Component RI	Library RI	Delta RI	Base Peak Area
22.8308	Pentanoic acid	62.3	109-52-4	C5H10O2	2154	904	-1250	4734.9
22.9106	Benzene, (1-methyltridecyl)-	63.1	4534-59-2	C20H34	2158	2007	-151	3630.2
22.9124	Z-Phenylbenzanilide	58.1	7404-97-9	C19H15NO	2158	2554	396	3630.2
23.0005	Octadecanoic acid	74.4	57-11-4	C18H36O2	2163	2172	9	6180.5
23.1969	Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis-	66.4	80-05-7	C15H16O2	2175	2108	-67	8318.8
23.2171	Ethanone, 1-(2-thienyl)-	62.6	88-15-3	C6H6OS	2176	1092	-1084	863.5
23.2828	Ethanol, 2-ethoxy-	66.7	110-80-5	C4H10O2	2179	708	-1471	10732.1
23.3104	Fludioxonil	89.9	131341-86-1	C12H6F2...	2181	2169	-12	16413.6
23.4516	Cyanamide, dibutyl-	67.0	2050-54-6	C9H18N2	2189	1210	-979	17456.0
23.4657	6-Amino-1,3,5-triazine-2,4(1H,3H)-dione	76.1	645-93-2	C3H4N4O2	2190	1512	-678	76448.8
23.4672	6-Amino-1,3,5-triazine-2,4(1H,3H)-dione	75.4	645-93-2	C3H4N4O2	2190	1512	-678	76448.8
23.4780	d-Proline, N-methoxycarbonyl-, undecyl ester	80.3	1000320-7...	C18H33NO4	2191	2222	31	76448.8
23.5804	1-Hydroxy-2-butanone	74.1	5077-67-8	C4H8O2	2196	798	-1398	42935.4
23.5837	3-(Ethylhydrazono)butan-2-one	79.3	1000194-9...	C6H12N2O	2197	1145	-1052	150888.1
23.6310	Pyridin-2,6-diol, diacetate	71.9	1000153-0...	C9H9NO4	2199	1434	-765	18520.8
23.6351	1-[1,2,4]Triazol-1-ylethanone	82.4	15625-88-4	C4H5N3O	2199	988	-1211	40556.0
23.7372	Carbonic acid, eicosyl vinyl ester	66.8	1000382-5...	C23H44O3	2205	2497	292	19284.7
23.7509	1-[1,2,4]Triazol-1-ylethanone	77.2	15625-88-4	C4H5N3O	2206	988	-1218	19284.7
23.8284	1-Nonene, 4,6,8-trimethyl-	74.3	54410-98-9	C12H24	2211	1012	-1199	16170.3
23.9030	Cyclopentanone, 2-octyl-	77.6	40566-23-2	C13H24O	2215	1528	-687	12739.3
24.0837	6-Methylcyclohexathiazole	60.3	96963-10-9	C8H11NS	2226	1243	-983	30301.6
24.0862	3,12-Diboro-2,4,11,13-tetraoxatricyclo[12.4.0.0.(...]	63.0	1000063-4...	C16H30B2...	2226			30301.6
24.0999	Phenanthrene, 7-ethenyl-1,2,3,4,4a,5,6,7,8,9,1...	58.3	55255-56-6	C20H32	2227	1902	-325	16173.8
24.1046	Benzyl beta-D-glucoside	70.5	1000126-9...	C13H18O6	2227	2461	234	126801.0
24.2760	2-Pyrazoline, 1-isopropyl-5-methyl-	75.6	26964-54-5	C7H14N2	2237	852	-1385	12745.9
24.2983	1,2-Oxaphosphole, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-2,5...	57.7	56248-43-2	C11H21O3P	2239			2364.2

图 8. 样品 27 在 NIST 17 谱库中的部分搜索结果列表

Component RT	Compound Name	Match Factor	CAS#	Formula	Component RI	Library RI	Delta RI	Base Peak Area
12.5084	Phthalic acid, 3,5-dimethylphenyl 4-formylphenyl...	68.2	1000315-7...	C23H18O5	1616	3115	1499	1009.2
12.5626	alpha, alpha, alpha, 2-Tetrafluoro-m-tolunitrile	56.5	146070-35-1	C8H3F4N	1618	881	-737	535.1
12.6441	Homovanillic acid	75.8	306-08-1	C9H10O4	1622	1657	35	10789.7
12.6725	Phenol, 4-(3-hydroxy-1-propenyl)-	93.2	3690-05-9	C9H10O2	1624	1639	15	97667.7
12.6736	[1,2,4]Triazole, 4-amino-3-(pyrazol-1-yl)-	58.2	1000316-9...	C5H6N6	1624	1481	-143	53907.0
12.7279	Benzoic acid, 4-[(2,4-dimethoxy-5-pentylbenzoyl)...	71.8	5366-08-5	C28H38O7	1627	3603	1976	3341.6
12.7638	n-Propyl cinnamate	91.9	7778-83-8	C12H14O2	1628	1466	-162	588345.3

图 9. 样品 27 在 NIST 17 谱库中的部分搜索结果列表

表 2 包含了草莓提取物中鉴定出的适用于 GC 分析的农药，US EPA 规定的草莓中农药残留的最大容许浓度^[4,5]，以及通过筛查进行鉴定时所需的含量的估算值。所有存在于草莓样品中的农药均可在容许浓度或低于容许浓度的条件下进行鉴定。

表 2. 使用此方法鉴定农药所需的 ppb 估算值

化合物	容许浓度 ppb	所需 ppb 进行鉴定
嘧菌酯	10000	534
联苯肼酯	1500	500
联苯菊酯	3000	100
啶酰菌胺	4500	165
克菌丹	20000	2000
甲萘威	4000	200
顺式-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酰亚胺	25000	500
嘧菌环胺	5000	100
乙螨唑	500	100
环酰菌胺	3000	300
氟啶虫酰胺	1500	300
咯菌腈	2000	100
马拉硫磷	8000	150
甲霜灵	10000	100
腈菌唑	500	500
双苯氟脲	500	500
啉霉胺	3000	100
啶氧灵	900	100
氟醚唑	2500	150
肟菌酯	1100	150

结论

Agilent 8890 气相色谱系统和 Agilent 5977 GC/MSD 系统为草莓中农药的鉴定提供了一种实用的方法。脉冲不分流进样能够在所需浓度下实现适当的惰性样品转移。柱中反吹可缩短运行时间并降低色谱柱切割频率。首先使用具备自动解卷积和谱库搜索功能的 Agilent MassHunter 未知物分析软件在扫描模式下对样品提取物进行筛查，可以快速找到农药或关注的其他化学物质。

使用 RTL 还可以轻松地将结果与其他仪器以及其他类型的 MS 获得的结果进行比较。可以将使用此系统发现的任何目标化合物与使用安捷伦农药与环境污染物质 MRM 数据库的 GC/MS/MS 结果以及使用 Agilent MassHunter 定量分析软件和精确质量农药个人化合物数据库与谱库 (PCDL) 的 GC/Q-TOF 结果进行比较。多个平台的使用为解决食品安全需求提供了强大的工具包。

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。

参考文献

1. Westland, J.; Stevens, J. An Optimal Method for the Analysis of Pesticides in a Variety of Matrices (用于分析各种基质中农药的最佳方法), *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 5991-7303EN, **2017**
2. Chen, K.; Nieto, S.; Stevens, J. 使用 GC/Q-TOF MS 监测食品中的农药, *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 5991-7691CHCN, **2017**
3. Andrianova, A.; Westland, J.; Quimby, B. Quantitation of Pesticides in Strawberries at Tolerance Levels Established by the US EPA Using Agilent 8890/7000D and 8890/7010B triple quadrupole GC/MS systems (使用 Agilent 8890/7000D 和 8890/7010B 三重四极杆气质联用系统对草莓中 US EPA 规定的容许浓度的农药进行定量分析), *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 5994-0799EN, **2019**
4. Index to Pesticide Chemical Names, Part 180 Tolerance Information, and Food and Feed Commodities (by Commodity). *US Environmental Protection Agency Office of Pesticide Programs*. December 12, **2012**
5. USDA, AMS, S&T, MPD - Pesticide Data Program (PDP). PDP Database Search Application – *User Guide*. January **2019**. <https://www.ams.usda.gov/sites/default/files/media/PDPSearchAppUserGuide.pdf>