

使用 Agilent Bond Elut EMR-Lipid 增强型脂质去除产品对牛油果中的农药多残留分析进行 LC/MS/MS 检测

应用简报

食品检测与农业

作者

Limian Zhao 和 Derick Lucas
安捷伦科技（中国）有限公司

摘要

Agilent Bond Elut QuEChERS 增强型脂质去除产品 (Bond Elut QuEChERS EMR-Lipid) 为新一代样品前处理产品，可用于便捷的分散固相萃取 (dSPE)，实现高度选择性的基质去除且不影响分析物回收率，尤其适用于高脂肪含量样品。本研究证明了此款全新产品在牛油果中 44 种农药残留的 LC/MS/MS 分析中的应用。流程依次为 QuEChERS AOAC 萃取以及 EMR-Lipid dSPE 和 EMR-Lipid 盐析萃取，最终可实现快速和高效的样品净化。基质净化的评估方法为，在使用不同 dSPE 净化方法后测定牛油果萃取物中的非挥发性共萃取物含量，以及评估目标分析物的色谱基质效应。与其他基质净化产品相比，EMR-Lipid 分散固相萃取能实现更有效的基质净化且不会影响分析物回收率。优化方法在对牛油果中 44 种适用于 LC 分析农药的 LC/MS/MS 分析中获得了出色的精密度和准确度。EMR-Lipid dSPE 可轻松用于 QuEChERS 方法中，针对高脂肪含量牛油果样品中的农药残留实现快速、稳定、高效的样品前处理。

前言

对于许多使用 QuEChERS 样品前处理方法（快速、简便、经济、高效、可靠和安全的样品前处理方法简称）的实验室来说，食品中农药残留的分析是他们的日常工作 [1,2]。此方法通过一次萃取即可对数百种低浓度农药进行分析。尽管该方法对多种水果和蔬菜非常有效，但牛油果、坚果等高脂肪含量食品以及动物源食品却对该方法提出了新的挑战 [3,4]。而对于希望满足政府机构为确保食品安全而制定的严格验证标准的实验室而言，克服这些挑战是他们的首要任务。

分析方法通过 LC 和 GC 的结合来适应挥发性、半挥发性和不挥发性农药相关的多种类多残留方法需求 [4]。虽然多数农药同时适用于 LC 和 GC，但也有相当一部分并非如此。从分析物定量和共萃取基质的负面影响来看，每种色谱技术均有其固有优势和劣势。去除这些共萃取物对于复杂食品基质中分析物的准确定量至关重要，因此需要使用 C18、PSA 和 GCB 等基质去除吸附剂对样品进行处理 [5]。与典型基质去除吸附剂相比，市售含氧化锆的一些材料通常能够提升脂质去除能力。然而，这类材料无法适用于所有脂质类型，并且会保留目标分析物 [6,7]。高脂肪含量样品还需要通过固相萃取小柱 (SPE) [7,8,9] 或凝胶渗透色谱 (GPC) [10] 净化，因此在常规分析的基础上增加了时间和成本。

Agilent Bond Elut EMR-Lipid 增强型脂质去除产品是一种新型吸附材料，能够选择性去除样品基质中的主要脂类且不会造成分析物意外损失。对于类似 QuEChERS 和蛋白质沉淀的技术来说，从复杂基质中去除脂质干扰尤为重要，因为这些方法会随目标分析物共萃取出大量基质。本研究的主要内容为依次采用 QuEChERS AOAC 萃取与 EMR-Lipid dSPE 净化，对牛油果中 44 种适用于 LC 分析的代表性农药进行样品前处理。所选农药代表 12 种不同类型的化学物质，用于为本应用简报中未涉及的分析物建立概念验证。表 1 列出了适用于 LC 分析的农药及其类型。本应用简报表明 EMR-Lipid 可使牛油果等复杂脂肪样品获得极高的清洁度，并使三种不同浓度下的 44 种农药残留具有高回收率和精密度。

表 1. 本研究中所采用的适用于 LC 分析的农药及相应化学类别

代表性农药	化学类别	农药分组
甲胺磷	有机磷	杀虫剂
乙酰甲胺磷	有机磷	杀虫剂
氧乐果	有机磷	杀虫剂
乐果	有机磷	杀虫剂
马拉硫磷	有机磷	杀虫剂
苯硫磷	有机磷	杀虫剂
Tepp-A	有机磷	杀虫剂
久效磷	有机磷	杀虫剂
兹克威	氨基甲酸酯	杀虫剂
甲萘威	氨基甲酸酯	杀虫剂
残杀威	氨基甲酸酯	杀虫剂
克百威	氨基甲酸酯	杀虫剂
甲硫威	氨基甲酸酯	杀虫剂
氟苯胺灵	氨基甲酸酯	杀虫剂
苯胺灵	氨基甲酸酯	杀虫剂
灭害威	氨基甲酸酯	杀虫剂
杀线威	氨基甲酸酯	杀虫剂
灭多威	氨基甲酸酯	杀虫剂
涕灭威	氨基甲酸酯	杀虫剂
特丁津	三嗪类	灭藻剂
西玛津	三嗪类	除草剂
另丁津	三嗪类	除草剂
灭草隆	尿素	除草剂
绿麦隆	尿素	除草剂
敌草隆	尿素	除草剂
伏草隆	尿素	除草剂
异丙隆	尿素	除草剂
溴谷隆	尿素	除草剂
环草隆	尿素	除草剂
利谷隆	尿素	除草剂
草不隆	尿素	除草剂
非草隆	尿素	除草剂
甲氧隆	尿素	除草剂
多菌灵	苯并咪唑	杀真菌剂
噻菌灵	苯并咪唑	杀真菌剂
甲基托布津	苯并咪唑	杀真菌剂
噻菌环胺	苯胺嘧啶	杀真菌剂
抑霉唑	咪唑类	杀真菌剂
戊菌唑	三唑类	杀真菌剂
吡虫啉	新烟碱	杀虫剂
吡唑草胺	氯乙酰苯胺	除草剂
2,4-D 酸	氯苯氧基酸	除草剂
滴丙酸	氯苯氧基酸	除草剂
苯达松	未分类	除草剂

实验部分

所有试剂和溶剂均为 HPLC 或分析纯级。乙腈 (ACN) 和甲醇购自 Honeywell (美国密歇根州马斯基根)。试剂级乙酸 (AA) 购自西格玛奥德里奇公司 (美国密苏里州圣路易斯)。农药标准品和内标购自西格玛奥德里奇公司和 AccuStandard (美国康涅狄格州纽黑文)。

溶液与标准品

向 990 mL ACN 中加入 10 mL 乙酸, 制成含 1% AA 的乙腈。部分农药的标准品和内标 (IS) 储备液使用 ACN 或甲醇配制, 浓度为 2.0 mg/mL。其余农药标准品均由市售混合标准品储备液制得, 后者可直接用于制备标准工作溶液。混合工作溶液采用 ACN 制备, 浓度为 25 µg/mL。实验中采用 ACN 制备 25 µg/mL TPP 内标工作溶液。

设备

样品前处理所使用的设备和材料包括:

- Geno/Grinder (SPEX, 美国新泽西州墨图根)
- Centra CL3R 离心机 (Thermo IEC, 美国马萨诸塞州)
- Eppendorf 微量离心管 (Brinkmann 仪器, 美国纽约州韦斯特伯里)
- 涡旋仪和多管涡旋仪 (VWR, 美国宾夕法尼亚州拉德诺)
- 瓶口分液器 (VWR, 美国新泽西州南普兰菲尔德)
- Eppendorf 移液器
- Agilent Bond Elut EMR-Lipid 增强型脂质去除净化管 (部件号 5982-1010) 和 Agilent Bond Elut EMR-Lipid polish 反萃管 (部件号 5982-0101)

仪器

实验采用 Agilent 1290 Infinity LC 进行分析, 其中包括:

- Agilent 1290 Infinity 四元泵 (G4204A)
- 配备 Agilent 1290 Infinity 自动进样器温控器 (G1330B) 的 Agilent 1290 Infinity 高性能自动进样器 (G4226A), 以及 Agilent 1290 Infinity 柱温箱 (G1316C)

该 UHPLC 系统联用配备安捷伦喷射流电喷雾离子源并采用 iFunnel 技术的 Agilent 6490 三重四极杆液质联用系统。采用 Agilent MassHunter 工作站软件进行数据采集和分析。

仪器条件

高效液相色谱条件

色谱柱:	Agilent ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18, 2.1 × 150 mm, 1.8 µm (部件号 959759-902); Agilent ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18 UHPLC 保护柱, 5 × 2.1 mm, 1.8 µm (部件号 821725-902)	
流动相:	A) 0.1% FA 的水溶液 B) 0.1% FA 的乙腈溶液	
流速:	0.3 mL/min	
柱温:	35 °C	
自动进样器温度:	4 °C	
进样量:	3 µL	
注射针清洗:	1:1:1:1 ACN:MeOH:IPA:H ₂ O, 含 0.2% FA	
梯度:	时间 (min)	%B
	0	10
	15	95
	15.01	100
停止时间:	16 min	
后运行时间:	3 min	

质谱条件

正离子/负离子模式

载气温度:	120 °C	
气体流速:	14 L/min	
雾化器压力:	40 psi	
鞘气温度:	400 °C	
鞘气流量:	12 L/min	
毛细管柱:	3000 V	
iFunnel 参数:	正离子	负离子
高压 RF:	100 V	90 V
低压 RF:	70 V	60 V

分析物对应的 MS MRM 条件如表 2 所示, 图 1 为典型色谱图。

表 2. 本研究中所采用农药的三重四极杆 MRM 参数和保留时间

分析物	RT (min)	Δ RT (min)	极性	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	CE (v)
甲胺磷	1.83	2	正离子	142	94.1	9
灭害威	2.03	2	正离子	209.1	137.2	24
高灭磷	2.13	2	正离子	184	143	9
氧化乐果	2.54	2	正离子	214	124.9	17
多菌灵	3.40	2	正离子	192.1	132	33
噻菌灵	3.89	2	正离子	202	131.1	41
兹克威	3.99	2	正离子	223.1	151.1	20
杀线威	4.24	2	正离子	237.1	72	12
久效磷	4.46	2	正离子	224.1	127	10
灭多威	4.64	2	正离子	163.1	106	4
非草隆	6.17	2	正离子	165.1	72	20
吡虫啉	6.43	2	正离子	256.1	209.1	13
乐果	6.63	2	正离子	230	199	5
TEPP-A	7.69	2	正离子	291.1	179	20
涕灭威	7.87	2	正离子	213.1	89.1	15
甲氧隆	7.89	2	正离子	229	46.1	12
抑霉唑	7.99	2	正离子	297.1	158.9	25
西玛津	8.31	2	正离子	202.1	132	22
灭草隆	8.37	2	正离子	199.1	46.1	16
甲基托布津	8.95	2	正离子	343.1	151.2	4
残杀威	9.15	2	正离子	210.1	111.1	9
克百威	9.30	2	正离子	222.1	123.1	30
绿麦隆	9.54	2	正离子	213.1	72	20
敌草隆	9.65	2	正离子	233	72.1	20
甲萘威	9.73	2	正离子	202.1	145.1	9
苯达松	9.73	2	负离子	239	132	15
异丙隆	9.96	2	正离子	207.1	46.1	20
2,3-D 酸	10.06	2	负离子	219	161	15
伏草隆	10.10	2	正离子	233.1	72	16
溴谷隆	10.48	2	正离子	259	148	10
噻菌环胺	10.53	2	正离子	226.1	93.1	41
吡啶草胺	10.71	2	正离子	278.1	134.2	15
苯胺灵	10.80	2	正离子	180.1	138.1	4
特丁津	10.98	2	正离子	230.1	174.1	15
滴丙酸	10.99	2	负离子	233	161	10
环草隆	11.26	2	正离子	233.2	137.1	12
另丁津	11.47	2	正离子	230.1	174.1	16
甲硫威	11.47	2	正离子	226.1	169	4
利谷隆	11.69	2	正离子	249	160.1	20
氯苯胺灵	12.53	2	正离子	214.1	172	5
戊菌唑	12.76	2	正离子	284.1	70	17
马拉硫磷	12.85	2	正离子	331	126.9	5
草不隆	13.29	2	正离子	275.1	57.1	20
TPP (内标)	13.99	2	正离子	327.1	51.1	80
EPN	14.96	2	正离子	324.1	296.1	8

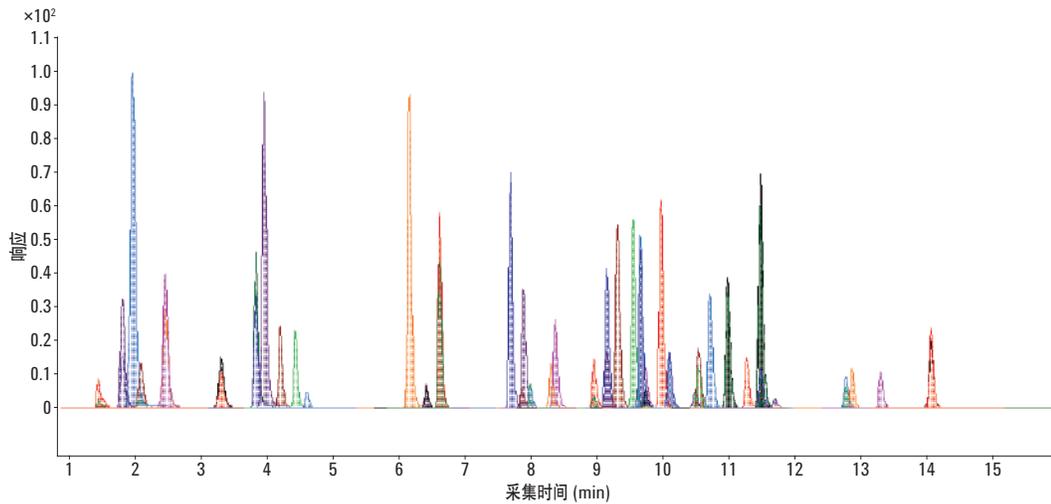


图 1. 加入 50 ng/g 农药后依次经 QuEChERS 萃取以及 Agilent Bond Elut EMR-Lipid 净化得到的牛油果样品的典型 LC/MS/MS 色谱图 (MRM)

样品前处理

最终样品前处理流程采用 QuEChERS 工作流程通过以下步骤进行优化：

1. 称取 15 g (± 0.1 g) 均质牛油果样品于 50 mL 离心管中
2. 加入 15 mL 乙腈 (含 1% AA) 后涡旋混合 10 s
3. 加入一包 AOAC 萃取盐
4. 使用机械振荡器混合 2 min
5. 在 5000 rpm 下离心 5 min
6. 向 15 mL EMR-Lipid dSPE 管中加入 5 mL 水
7. 移取 5 mL 上清液至 EMR-Lipid dSPE 管中
8. 立即涡旋混合使样品分散，然后在多管涡旋混合器中额外混合 60 s
9. 在 5000 rpm 下离心 3 min
10. 移取 5 mL 上清液至 15 mL 含有 2 g 盐 (1:4 NaCl:MgSO₄) 的 EMR-Lipid Polish 反萃管中，并涡旋混合 1 min
11. 在 5000 rpm 下离心 3 min
12. 将 200 μ L 上层 ACN 相和 800 μ L 水合并到 2 mL 样品瓶中并涡旋混合

样品可直接进行 LC/MS/MS 分析。完整的样品前处理流程如图 2 所示。

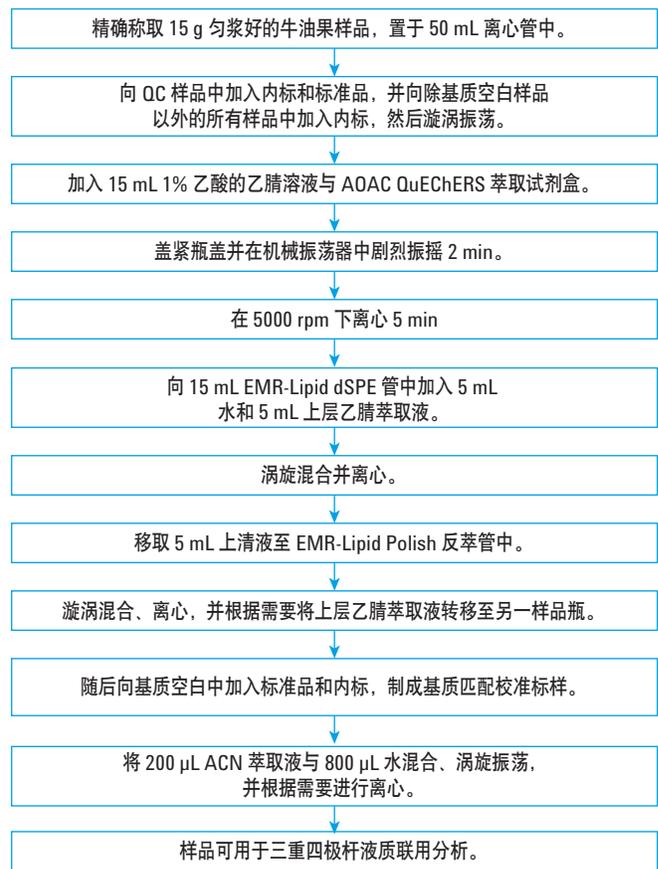


图 2. 使用 Agilent Bond Elut EMR-Lipid 进行牛油果中农药分析时的样品前处理流程

校准标样和质控样品

在步骤 1 之后将预加标 QC 样品添加至相应混合标准工作溶液中以进行 6 次重复测定。QC 样品的浓度对应于 5、50 和 200 ng/g 的牛油果样品。除空白基质外的所有样品中均加入内标溶液，浓度对应于 100 ng/g TPP 的牛油果样品。

基质匹配校准标样由标准品和内标工作溶液制得。步骤 10 之后，基质空白样品的浓度分别对应于 1、5、10、50、100、150 和 200 ng/g 以及 100 ng/g 内标 (TPP)。实验中采用水稀释最终样品萃取物，制成适用于 LC/MS/MS 梯度的样品，同时保持早期洗脱分析物的峰形完整性。利用上述最终稀释步骤，LC/MS/MS 系统能够实现优异的灵敏度，同时能够满足检测限要求。如果仪器灵敏度无法满足样品稀释所能达到的检测需求，那么还应考虑样品浓缩（蒸发和复溶）这一非最佳方案。

共萃取物含量测定

通过失重测定法 [2] 测定采用 C18/PSA、氧化锆吸附剂和 EMR-Lipid 三种不同净化技术得到的共萃取物含量。样品按以下步骤进行前处理，并采集数次重复测定的数据。

1. 110 °C 下加热玻璃管约 1 h 以除去水分
2. 将玻璃管冷却至室温
3. 预先对试管称重
4. 精确移取 1 mL 原始空白基质萃取液（未净化）以及经各方法净化后的空白基质，各重复数次
5. 在 CentriVap 中于 50 °C 下将所有样品烘干 1 h 或直至干燥
6. 110 °C 下加热管约 1 h 以除去水分
7. 将玻璃管冷却至室温
8. 再次对试管称重

步骤 8 和步骤 3 之后的重量差即为样品共萃取物的含量。净化前后基质共萃取物的平均重量差即为净化去除的共萃取物量。

基质效应评估

此外，实验还将后加标牛油果萃取物与等量纯溶液的分析物响应（峰面积）进行了对比。将农药标准溶液后加标至牛油果空白基质萃取液中，即制得了后加标牛油果萃取物。响应差异（峰面积）与基质效应直接相关。

方法对比与验证

目前，QuEChERS 法中首推除脂 dSPE（成分为 PSA、EC-C18 和 $MgSO_4$ ）用于净化牛油果等高脂肪含量样品。此外，据报道氧化锆吸附剂的除脂效率优于 C18/PSA dSPE。方法对比主要进行 EMR-Lipid 净化与其他净化技术的对比。用于回收率数据对比的预加标和后加标样品对应浓度为 50 ng/g 的牛油果样品。实验中采用 AOAC QuEChERS 步骤进行萃取，随后各采用 EMR-Lipid、C18/PSA dSPE 和氧化锆吸附剂三种中的每种净化方案进行 dSPE。采用 EMR-Lipid 净化时，方案如图 2 所示。与传统 dSPE 吸附剂不同，EMR-Lipid dSPE 需要额外加入水来活化材料，从而大大提升基质去除性能。将通过 EMR-Lipid 得到的上清液转移至 EMR-Lipid 萃取盐中使 ACN/水发生相分离，并去除溶解态固体。采用通过 C18/PSA 和氧化锆净化的 QuEChERS 时，将 1 mL ACN 粗提液移取至 2 mL 除脂 dSPE 管（部件号 5982-5122）中，或移取至含 100 mg 氧化锆吸附剂的 2 mL 样品瓶中。随后将样品涡旋混合 1 分钟，并使用微量离心机以 13000 rpm 的转速离心 3 分钟。将 200 μ L 上清液移取至盛有 800 μ L 水的样品瓶中。使用 C18/PSA dSPE 和氧化锆吸附剂净化时均会在这一步骤产生沉淀，因此 LC/MS/MS 分析前必须使用 0.45 μ m 再生纤维素滤瓶对样品进行过滤。目前认为沉淀由除脂 dSPE 和氧化锆净化中未除净的脂质造成。使用 EMR-Lipid 对粗提物进行净化时则不会发生这种情况，稀释后溶液澄清无沉淀，因此无需过滤。将后加标校准物加入对应的空白基质非常重要，这样才能制备出基质匹配的校准标样。将分析物峰面积预加标和后加标样品的峰面积相比即可计算出回收率。

EMR-Lipid 方法验证采用 7 点基质匹配校准曲线，在牛油果农残含量为 5、50 和 200 ng/g 时通过 6 次重复测定进行。内标用于定量分析，同时数据以准确度和精密度形式列出。

结果与讨论

共萃取物含量

样品共萃取物的重量测定结果如表 3 所示，这一结果清晰表明，以重量计算，EMR-Lipid dSPE 具有最出色的基质净化效率。

表 3. 由 QuEChERS 萃取物以及多种净化材料中得到的牛油果共萃取物重量 (n = 2)

净化技术	每毫升 ACN 最终萃取液中的共萃取物重量 (mg)	通过净化达到的基质共萃取物去除效率 (%)
未净化	14.7	—
EMR-Lipid 净化	4.2	71.4
氧化锆净化	7.0	52.4
C18/PSA 净化	9.5	35.4

基质共萃取物去除效率 (%)

$$\frac{(\text{未经净化的共萃取物含量} - \text{净化后的共萃取物含量})}{\text{未经净化的共萃取物含量}} \times 100$$

基质效应评估

实验通过对比后加标空白基质与纯标准品的分析物响应来评估基质效应。由于绝大多数共萃取脂质在液相色谱梯度（反相，有机物比例由低到高）中较晚洗脱，因此疏水性分析物受样品基质的影响程度更大。这一效应通常被称为离子抑制，与较低的分析物响应有关。由于 C18/PSA 和氧化锆吸附剂的基质除脂效率较低，因此晚洗脱化合物的基质离子抑制效应更加明显。图 3 以三种化合物为例，表明 EMR-Lipid 净化对离子抑制的降低作用。这三种农药化合物的 Log P 值相对较高，其中氯苯胺灵为 3.6，戊菌唑为 3.7，EPN 为 4.5。Log P 值越高，化合物的疏水性越强。这些农药表现出的高达 80% 的离子抑制由基质干扰所致，尤其是 C18/PSA dSPE 和氧化锆吸附剂无法有效去除的脂质所产生的干扰。而对于这些化合物，EMR-Lipid 组未产生明显的干扰，如图 3 所示。

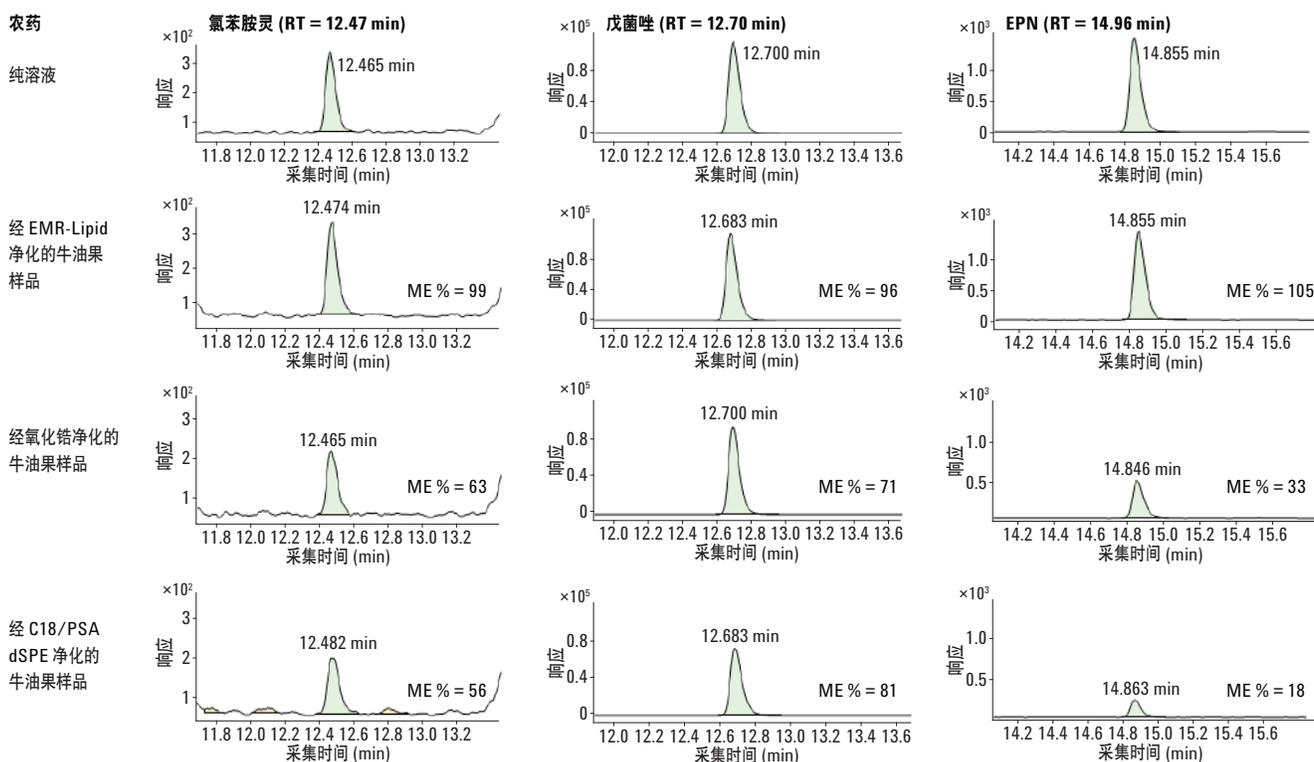


图 3. 疏水性分析物的基质效应对比。将含有农药标准品的基质样品以 50 ng/g 的浓度后加标至空白基质中

针对分析物回收率的方法对比

研究中将采用 EMR-Lipid dSPE 的优化 QuEChERS 方法与采用 C18/PSA 和氧化锆吸附剂 dSPE 净化的方法进行了对比。图 4 显示回收率的统计对比结果，图 5 则为特定棘手分析物的对比结果。

对多数农药而言，EMR-Lipid 方案总体可获得出色的回收率和精密度。仅有两种农药的回收率未达到 70% - 120% 的范围，即噻菌环胺 (64%) 和 2,4-D 酸 (65%)，且 RSD 小于 10%。因此，根据 SANCO 指南 [11] 得知，由于上述结果符合可接受的重现性标准，因而结果可以接受。除两种酸性化合物之外，C18/PSA dSPE 净

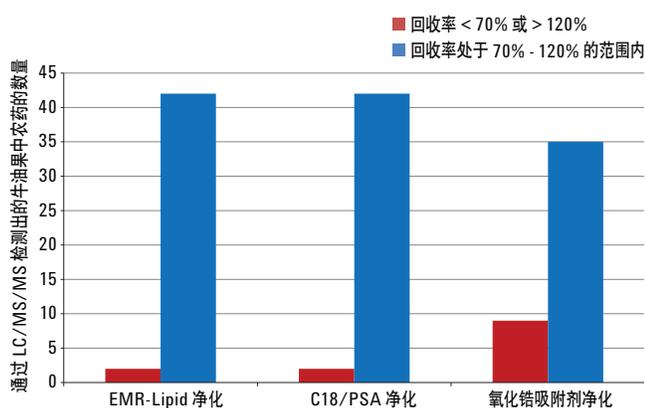


图 4. Agilent Bond Elut EMR-Lipid、C18/PSA dSPE 和氧化锆吸附剂的回收率统计对比结果

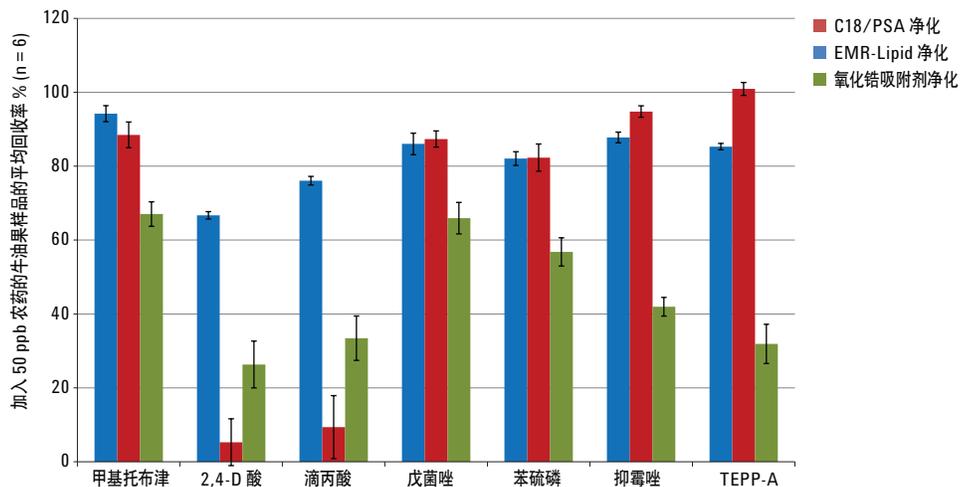


图 5. Agilent Bond Elut EMR-Lipid (蓝色)、C18/PSA (红色) 和氧化锆吸附剂 (绿色) dSPE 净化的回收率对比结果

化均达到了良好的回收率。而 PSA 使 2,4-D 酸和滴丙酸表现出极低的回收率 (< 10%)。氧化锆吸附剂的回收率结果显示过多的分析物保留使九种农药的回收率低于 70%。

方法验证

实验通过运行完整的定量批处理实现 EMR-Lipid 方法的验证。方法在样品前处理章节中有详细描述。内标 (TPP) 用于进行定量分析，因此定量结果可定义为方法的准确度和精密度。而内标 (TPP) 的绝对回收率高于 90%，因此准确度结果应与绝对回收率相对应。

详细的验证结果列于表 4 中，而根据三种浓度下共 18 次 QC 预加标样品重复测定计算得出的平均准确度和精密度生成的汇总图如图 6 所示。准确度结果表明 44 种农药中 95% 样品的准确度处于 70% - 120% 的范围内，2,4-D 酸和噻菌环胺除外，这两种农药的准确度稍低于 70%，但具有良好的 RSD。浓度为 5、50 和 200 ng/g 时分别有 91%、100% 和 98% 的农药具有 RSD 小于 10% (n = 6) 的优异方法重现性。使用 EMR-Lipid 法时，其他所有 RSD 值均低于 20%。对于 RSD 高于 10% 的最低加标浓度化合物，仪器检测限可能是导致变异性较高的原因。无缓冲盐的 EMR-Lipid 盐析步骤 (NaCl, MgSO₄) 也是导致变异的潜在原因，因此以后的工作中将对缓冲盐析进行研究。

表 4. 牛油果中 44 种农药在 5、50 和 200 ng/g 浓度下的 EMR-Lipid 方案验证结果 (n = 6)

分析物	校准曲线		计算范围 (ng/g)	方法准确度与精密度					
	回归拟合/权重	R ²		5 ng/g QC		50 ng/g QC		200 ng/g QC	
				回收率 %	RSD	回收率 %	RSD	回收率 %	RSD
甲胺磷	二次拟合, 1/x	0.9993	1-200	69.1	9.5	93.8	8.4	109.8	6.0
灭害威	线性拟合, 1/x	0.9990	1-200	74.6	8.4	88.0	2.7	87.0	2.0
高灭磷	线性拟合, 1/x	0.9948	1-200	55.8	12.4	88.8	2.3	86.6	4.0
氧化乐果	线性拟合, 1/x	0.9996	1-200	84.5	6.0	85.3	1.4	84.4	2.6
多菌灵	线性拟合, 1/x	0.9995	1-200	87.1	6.3	86.2	2.2	85.4	1.2
噻菌灵	线性拟合, 1/x	0.9995	1-200	49.4	24.3	76.7	1.7	79.0	2.0
兹克威	线性拟合, 1/x	0.9993	1-200	83.6	7.8	90.4	3.3	89.0	2.1
杀线威	线性拟合, 1/x	0.9991	1-200	81.1	7.6	96.7	2.6	94.4	3.5
久效磷	线性拟合, 1/x	0.9979	1-200	85.2	6.1	85.1	1.9	101.5	4.6
灭多威	线性拟合, 1/x	0.9993	1-200	77.8	8.2	88.6	3.3	92.8	4.5
非草隆	线性拟合, 1/x	0.9969	1-200	86.5	9.9	103.4	2.5	91.7	1.7
吡虫啉	线性拟合, 1/x	0.9996	1-200	81.7	5.9	94.1	2.6	87.9	2.5
乐果	线性拟合, 1/x	0.9993	1-200	83.3	8.0	99.2	3.1	94.8	2.5
TEPP-A	线性拟合, 1/x	0.9989	1-200	50.2	6.5	88.3	1.6	78.4	3.1
涕灭威	线性拟合, 1/x	0.9989	1-200	88.6	5.6	101.2	3.5	76.2	1.9
甲氧隆	线性拟合, 1/x	0.9987	1-200	102.0	5.4	105.8	2.5	89.9	2.6
抑霉唑	线性拟合, 1/x	0.9988	1-200	81.4	6.9	86.2	2.0	82.5	2.7
西玛津	线性拟合, 1/x	0.9984	1-200	91.8	5.4	93.8	1.9	85.4	1.6
灭草隆	线性拟合, 1/x	0.9990	1-200	82.5	9.9	96.0	3.7	88.4	1.8
甲基托布津	线性拟合, 1/x	0.9977	1-200	89.4	10.8	104.6	5.5	86.0	7.1
残杀威	线性拟合, 1/x	0.9993	1-200	84.7	8.1	97.6	1.4	94.5	2.2
克百威	线性拟合, 1/x	0.9993	1-200	88.3	8.5	98.9	5.1	97.2	2.4
绿麦隆	线性拟合, 1/x	0.9990	1-200	96.3	5.0	97.9	3.1	89.9	2.0
敌草隆	线性拟合, 1/x	0.9995	1-200	86.6	6.7	98.7	2.8	97.5	3.5
甲萘威	线性拟合, 1/x	0.9991	1-200	80.7	7.4	101.1	3.2	90.5	2.1
苯达松	二次拟合, 1/x	0.9993	1-200	111.2	5.5	102.3	4.7	97.4	7.9
异丙隆	线性拟合, 1/x	0.9993	1-200	98.7	4.1	98.9	2.3	92.1	2.6
2,3-D 酸	线性拟合, 1/x	0.9985	1-200	64.3	7.6	65.4	5.1	65.6	2.6
伏草隆	线性拟合, 1/x	0.9975	1-200	86.2	5.7	87.8	3.9	88.0	3.0
溴谷隆	线性拟合, 1/x	0.9977	1-200	96.0	6.6	100.3	4.6	92.4	4.5
噻菌环胺	线性拟合, 1/x	0.9986	1-200	60.3	8.3	67.0	2.6	65.5	3.6
吡啶草胺	线性拟合, 1/x	0.9992	1-200	99.8	5.7	99.4	3.4	94.3	2.8
苯胺灵	线性拟合, 1/x	0.9985	1-200	85.8	9.7	89.3	3.8	87.0	3.8
特丁津	线性拟合, 1/x	0.9993	1-200	90.7	6.5	91.1	2.6	85.8	2.0
滴丙酸	线性拟合, 1/x	0.9992	1-200	75.6	9.7	73.3	4.6	76.9	2.3
环草隆	线性拟合, 1/x	0.9990	1-200	90.2	8.6	92.4	3.5	91.5	2.2
另丁津	线性拟合, 1/x	0.9992	1-200	95.3	4.8	89.5	2.5	83.7	2.1
甲硫威	线性拟合, 1/x	0.9984	1-200	77.6	8.8	94.7	3.2	86.3	1.9
利谷隆	线性拟合, 1/x	0.9984	1-200	84.7	7.4	85.2	3.6	84.6	3.6
氯苯胺灵	线性拟合, 1/x	0.9994	5-200	91.6	10.0	84.3	9.3	81.1	3.8
戊菌唑	线性拟合, 1/x	0.9992	1-200	83.0	6.3	81.1	2.4	80.7	1.5
马拉硫磷	线性拟合, 1/x	0.9991	1-200	76.2	7.1	100.5	2.2	100.0	1.0
草不隆	线性拟合, 1/x	0.9994	1-200	66.9	6.8	83.0	1.6	84.8	1.3
EPN	线性拟合, 1/x	0.9995	1-200	76.4	4.7	73.8	3.9	62.9	13.2

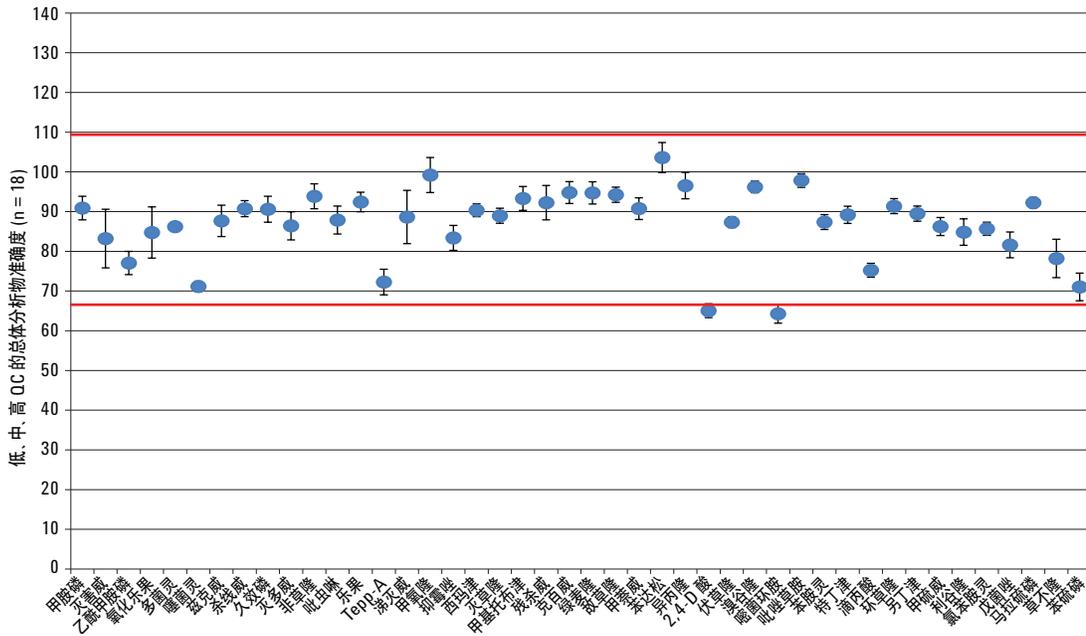


图 6. 使用 Agilent Bond Elut EMR-Lipid 工作流程获得的牛油果样品中 44 种代表性农药的定量分析结果。准确度和精确度数据根据三种不同浓度下共 18 次的重复测定计算得出

结论

安捷伦开发出一种依次采用 QuEChERS AOAC 萃取和 Bond Elut EMR-Lipid dSPE 净化的快速、可靠与稳定的方法，经验证后该方法适用于牛油果样品中 44 种适用于 LC 分析农药的分析。研究中对该方法的基质效应进行了详细评估，并与传统 C18/PSA dSPE 和氧化锆吸附剂净化技术的基质效应进行了对比。结果表明，与 C18/PSA dSPE 和氧化锆吸附剂相比，通过称重法和基质效应比较显示出 EMR 具有出色的基质净化效果。研究中还三种不同净化技术的分析物回收率和方法精密度进行了全面对比。EMR-Lipid 净化的分析物回收率与 C18/PSA dSPE 相当，但共萃取物含量明显低得多。EMR-Lipid 和除脂 dSPE 净化的回收率都远优于氧化锆吸附剂，原因是氧化锆与分析物的相互作用没有选择性。数据表明 EMR-Lipid 能够去除多数基质，尤其是脂质，并且不会对分析物回收率造成显著影响。

本研究表明，在 QuEChERS 工作流程中使用 EMR-Lipid 作为 dSPE 吸附剂可获得优异的样品洁净度。而该吸附剂对共萃取脂质的高度选择性使其成为脂肪样品分析的最佳选择，且不受脂质含量和目标分析物类型的影响。EMR-Lipid 使牛油果样品中的农药定量分析实现了高回收率、高精密度、优异的基质去除效果以及简单易用性。将来的研究工作将继续着重于高脂肪含量复杂样品的多残留分析。

参考文献

1. Anastassiades, M.; Lehotay, S. J.; Štajnbaher, D.; Schenck, F. S. *J. AOAC Int.* **2003**, *86*, 412-431
2. Lehotay, S. J.; Mastovská, K.; Lightfield, A. R. *J. AOAC Int.* **2005**, *88*, 615-629
3. Chamkasem, N.; Ollis, L. W.; Harmon, T.; Mercer, G. J. *Agric. Food Chem.* **2013**, *61*, 2315-2329
4. Hildmann, F.; Gottert, C.; Frenzel, T.; Kempe, G.; Speer, K. *J. Chromatogr. A* **2015**, *1403*, 1-20
5. Lehotay, S. J. *Mass Spec. in Food Safety Methods in Mol. Biol.* **2011**, *747*, 65-91
6. Sapozhnikova, Y.; Lehotay, S. J. *Anal. Chim. Acta* **2013**, *758*, 80-92
7. Morris, B. D.; Schriener, R. B. *J. Agric. Food Chem.* **2015**, *63*, 5107-5119
8. Wong, J. W. *J. Agric. Food Chem.* **2011**, *59*, 7636-7646
9. Hayward, D. G.; Wong, J. W. *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 4686-4693
10. Saito, K.; Sjödin, A.; Sandau, C. D.; Davis, M. D.; Nakazawa, H.; Matsuki, Y.; Patterson Jr., D. G. *Chemosphere* **2004**, *57*, 373-381
11. Anon. *Guidance Document on Analytical Quality Control and Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed, SANCO/12571/2013, 19 November 2013*; European Commission, Health and Consumer Protection Directorate-General, Brussels, Belgium

更多信息

这些数据仅代表典型的结果。有关我们的产品与服务的信息，请访问我们的网站 www.agilent.com。

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

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2015

2015年8月4日，中国出版

5991-6098CHCN



Agilent Technologies