

## 使用配备APGC™的GC-MS/MS测定经过QuEChERS提取与净化后大米类婴儿食品中的农药残留

---

Simon Hird, Janitha De-Alwis, Stuart Adams, Mette Erecius Poulsen

Waters Corporation, National Food Institute, Technical University of Denmark

这是一份应用简报，不包含详细的实验部分。

---

### 摘要

检测、定量和鉴定许多不同商品中的数百种农药残留需要使用可靠的分析方法。本应用简报开发并验证了一种基于气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)测定大米类婴儿食品中166种农药的综合方法。使用针对谷类的发布版QuEChERS制备提取物，然后以GC-MS/MS法进行测定。研究结果表明，GC-MS/MS使用大气压电离(APGC)与使用电子电离(EI)相比，显著提升了农药残留分析在选择性、专属性和分析速度方面的性能。APGC Xevo™ TQ-XS系统的灵敏度非常高，即使在只有1 μL的进样体积下，也能可靠检测浓度低至0.0003 mg/kg的几乎所有分析物。该方法使用SANTE指南文件在大米类婴儿食品中得到成功验证。两种浓度的加标分析结果表明，分别有91%和98%的分析物的回收率和重现性在相应的偏差范围内。该方法的灵敏度、专属性、准确度已获认可，适用于测定婴幼儿食品中各种适合GC分析的农药残留，检查婴幼儿食品是否符合特定的最大残留量(MRL)规定，并且有望用于更低浓度的测定。

### 优势

- 该方法具有非常高的灵敏度，可满足测定婴儿食品中农药残留所要求的法规限值

- 该方法也适用于食品行业通常所需的低浓度测定并用于风险评估
- 使用常规的不分流模式进样1  $\mu\text{L}$ 乙腈提取物实现了良好的灵敏度

---

## 简介

对食品生产中用作原料的农作物施用农药而导致的农药残留问题是威胁公众健康的一大风险因素。在接触食品中的农药残留方面，婴幼儿被视为弱势群体，因为他们的食物摄入量与体重的相对比例高于成年人，饮食变化较少，且内脏和中枢神经系统仍在发育。美国EPA规定了一系列食品中的农药限量，但此限量并未列入美国婴儿配方奶粉的法律要求。欧洲针对婴幼儿食品规定了特定的MRL。欧盟指令2006/125/EC专门用于加工谷类食品和婴幼儿食品，第2021/1041号《欧盟委员会授权条例》(Commission Delegated Regulation (EU))对第2016/127号授权条例进行了修订，规定了婴儿配方奶粉和后续配方奶粉中的农药残留要求<sup>1,2</sup>。按照预先防范原则，这些类型食品的法定限值都设定在非常低的水平。一般来说，适用的默认MRL为0.01 mg/kg，但对于ADI低于每天0.0005 mg/kg体重的农药或农药代谢物，规定的限制则更加严格。某些农药的MRL规定浓度更低(0.004~0.008 mg/kg)，而其他农药则根本不得用于婴儿配方奶粉和婴儿食品的农业生产。因此，检测这些分析物的报告限至少要低至0.003 mg/kg。

使用适当且经过验证的分析方法，包括多残留方法，监测各种儿童专用食品中的农药残留，检查是否符合相应的MRL规定。这些方法通常将QuEChERS样品前处理与液相色谱串联质谱(LC-MS/MS)以及GC-MS/MS测定步骤结合使用。鉴于待测分析物具有不同的理化特性，因此需要同时采用LC-MS/MS和GC-MS/MS技术。串联质谱检测技术所提供的灵敏度和选择性，有利于测定合规浓度非常低的农药残留，并确保婴儿食品符合法规要求。分析方法通常需要足够灵敏，当农药残留远低于规定的法定限值时也能准确测定，以得到用于风险评估的数据。政府部分通常会实施农药残留检测计划，食品行业也会自行检测。

研究结果表明，GC-MS/MS使用大气压电离(APGC)与使用EI相比，显著提升了农药残留分析在选择性、专属性和分析速度方面的性能<sup>3</sup>。近期的研究证明，使用经QuEChERS处理后在Xevo TQ-XS上以APGC模式进行GC-MS/MS分析测定黄瓜中农药残留的方法具有优异的性能<sup>4</sup>。本研究的目的是证明在Xevo TQ-XS上以APGC模式进行GC-MS/MS分析的方法，用于测定适合检查婴儿食品中农药及其代谢物残留的MRL合规性浓度及更低浓度时的性能。验证批次由丹麦技术大学国家食品研究所内负责谷物和饲料中农药残留分析的欧盟参比实验室(EURL CF)制备。该实验室对专为谷类分析设计的CEN QuEChERS方法进行了改良，并用于提取样品<sup>5</sup>。

---

## 结果与讨论

通过重复分析大米类婴儿食品的加标测试部分进行方法验证。使用之前发布的条件，在Xevo TQ-XS上以APGC模式对提取物进行GC-MS/MS分析<sup>4</sup>。本研究评估了以下因素：选择性、灵敏度、校准图特性、回收率和实验室内重复性(RSD<sub>r</sub>)。回收率和重复性通过分析以两种浓度制备的六个重复样来确定：0.0005 mg/kg和0.001 mg/kg。

氟虫脲和吡蚜酮的色谱图均表现出明显的峰拖尾，而胺甲萘的色谱图在两个MRM通道上均受到明显的同量异位干扰物影响。丁硫克百威表现出良好的校准效果，但在加标样品中未检出。丁硫克百威在酸性提取物中往往迅速降解，通常降解为克百威。三氯杀螨醇和对甲抑菌灵在基质匹配标准品或加标样品中均未检出，可能是由于稳定性问题所致。对于这些农药分析物，改为监测各自的降解物4,4'-二氯二苯甲酮(DBP)和二甲基甲基苯基硫酸胺(DMST)。研究还提供了所有剩余166种分析物的结果。

除甲萘威外，其余目标分析物都能通过气相色谱法与基质中的所有同量异位干扰物分离。选定分析物在主要MRM通道下的色谱图如图1所示。

通过评估基质匹配标准品在低浓度(0.0003 mg/kg)下的响应以及空白样品的响应，来评估方法的灵敏度。结果发现，空白婴儿食品中含有2-苯基苯酚残留，但浓度不足以定量。由于空白值不应高于报告限(RL)所对应残留水平的30%，因此将RL提高至0.001 mg/kg，如此一来，加标样品的分析结果只能用作参考。在剩余的165种分析物中（完整列表见附件），除一种分析物外，其他分析物的检出浓度均为0.0003 mg/kg。甲基乙拌磷的检测限(LOD)为0.0005 mg/kg。这些结果表明，APGC方法具有非常高的灵敏度，即使在只有1 μL的进样体积下，也能可靠检测浓度低至0.0003 mg/kg的几乎所有分析物。图2显示了婴儿食品基质匹配标准品(0.0005 mg/kg)中一组优先控制农药的分析色谱图。

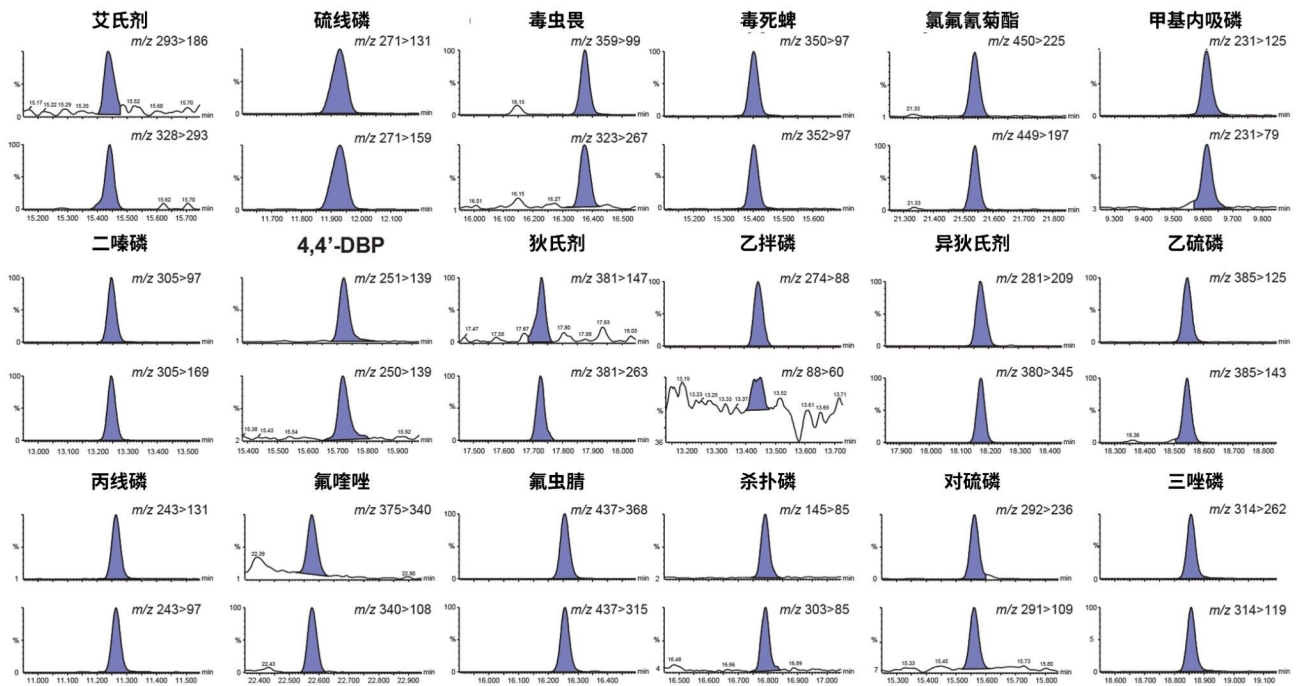


图2. 婴儿食品基质匹配标准品(0.0005 mg/kg)中一组优先控制农药的分析色谱图

通过评估分段校准曲线确定每种分析物的最低校准含量(LCL)。由于氟啶菌酯和焦磷酸四乙酯(TEPP)的校准曲线在整个浓度范围内残差表现不佳(>20%)，且确定系数( $r^2$ ) < 0.95，因此认为该方法仅能对这两种分析物实现半定量性能。由于甲基乙拌磷的校准曲线残差不佳(>20%)，因此排除了低浓度数据点，并将LCL值相应地调整为0.001 mg/kg。96%的分析物所表现出的残差完全处于±20% SANTE偏差范围内<sup>6</sup>。95%的分析物的校准曲线 $r^2$  > 0.98。图3显示了婴儿食品基质匹配标准品中一组优先控制农药的分析校准曲线。

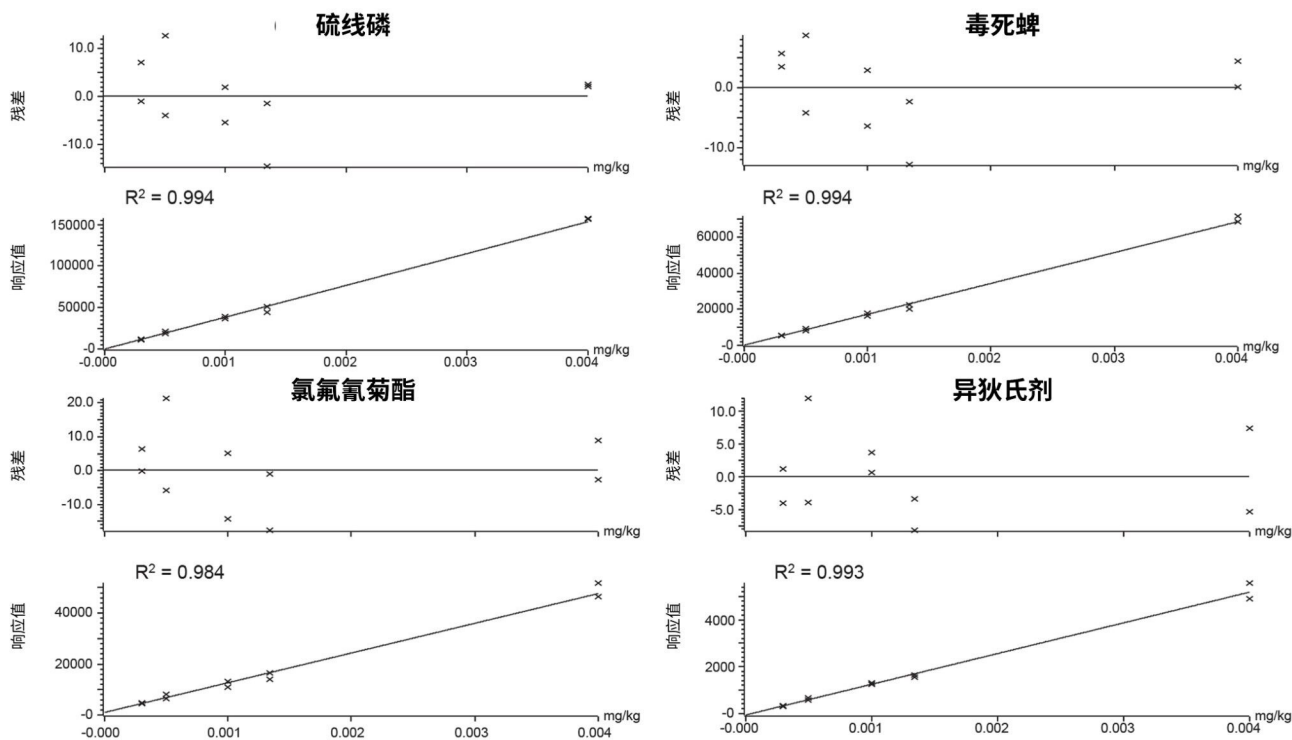


图3.婴儿食品基质匹配标准品中一组优先控制农药的分析校准曲线

使用TargetLynx计算并标记鉴定标准、保留时间和离子丰度比。每种加标样品中检出的每种分析物的保留时间和离子丰度比应与校准标准品的保留时间和离子丰度比相符<sup>6</sup>。所有166种分析物的保留时间均处于±0.1 min的偏差范围内。对于94%的分析物，分析加标样品得到的离子丰度比在同一序列校准标准品平均值的±30%以内。

使用两种浓度的六个重复加标样品分析的数据评估回收率。SANTE指导原则规定，测试的每个加标浓度的平均回收率应介于70%~120%之间<sup>6</sup>。两种浓度水平的加标样品分析结果表明，分别有90%和92%的分析物回收率在该偏差范围内。克百威的回收率始终较高(>140%)，这可能是由于加标样品中丁硫克百威降解导致的。其余化合物的回收率均介于30%~140%之间，但具有良好的 consistency (RSD ≤ 20%)。回收率结果总结见图4。

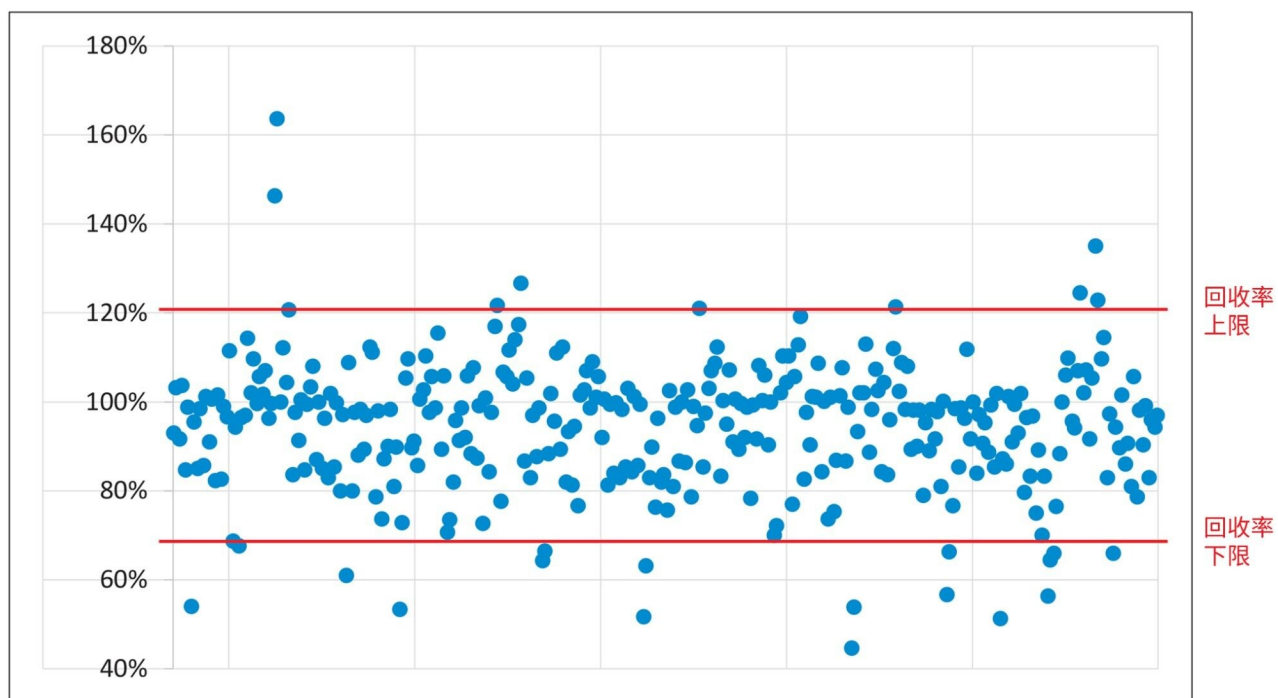


图4.加标婴儿食品分析的回收率（百分比）总结

该方法的重复性( $RSD_r$ )也令人满意, SANTE指南规定, 测试的每个加标浓度的 $RSD_r$ 应 $\leq 20\%$ <sup>6</sup>。在0.0005 mg/kg加标浓度下, 96%的分析物在此偏差范围内, 在较高浓度0.001 mg/kg下, 所有分析物的 $RSD_r$ 值均 $\leq 20\%$ 。重复性值汇总于图5中。

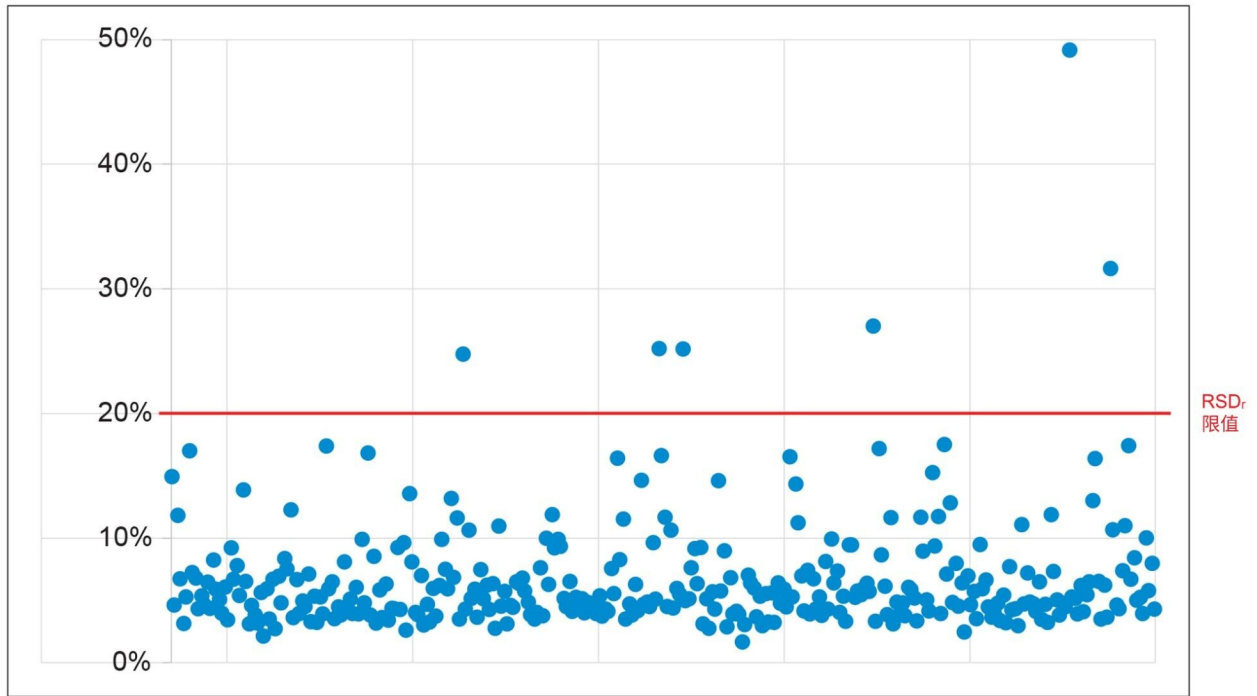


图5.加标婴儿食品分析的重复性(% $RSD_r$ )总结

将各化合物的定量限(LOQ)确定为满足上述可接受标准的最低加标浓度<sup>6</sup>。表1显示了一组被EURL视为高优先级控制农药的性能数据总结。

化合物	r <sup>2</sup>	最大残差	回收率和RSD <sub>r</sub> (%)		LOQ	MRL
化合物		(%)	0.0005 mg/kg	0.001 mg/kg	(mg/kg)	(mg/kg)
艾氏剂	0.983	21	54 (17)	96 (7.3)	0.0010	0.003
硫线磷	0.994	15	96 (6.0)	100 (3.6)	0.0005	0.006
克百威	0.994	14	146 (6.8)*	164 (2.8)	N/A	0.010
毒虫畏	0.996	12	91 (6.8)	101 (4.1)	0.0005	0.010
毒死蜱	0.994	13	85 (5.4)	96 (4.0)	0.0005	0.010
λ-氯氟菊酯	0.984	21	61 (8.3)	109 (4.4)	0.0010	0.010
甲基内吸磷	0.991	17	74 (6.0)	87 (3.7)	0.0005	0.006
二嗪磷	0.994	14	90 (6.4)	98 (3.5)	0.0005	0.010
三氯杀螨醇 (代4,4'-DBP)	0.994	15	81 (4.5)	90 (4.4)	0.0005	0.010
狄氏剂	0.992	12	90 (14)*	91 (8.2)	0.0005	0.003
乙拌磷	0.991	18	89 (6.3)*	106 (10)*	0.0005	0.003
异狄氏剂	0.993	12	88 (11)	108 (5.3)	0.0005	0.003
乙硫磷	0.991	18	84 (6.3)	98 (4.4)	0.0005	0.010
丙线磷	0.994	14	117 (6.5)	122 (2.9)	0.0005	0.008
氟啶唑	0.994	18	85 (12)	103 (3.6)	0.0005	0.010
氟虫腈	0.994	14	92 (5.5)	101 (3.8)	0.0005	0.004
杀扑磷	0.993	15	102 (6.5)	110 (4.9)	0.0005	0.010
对硫磷	0.991	10	93 (5.3)	102 (5.9)	0.0005	0.010
三唑磷	0.995	10	90 (4.7)	102 (4.4)	0.0005	0.010

表1. 一组高优先级控制农药的性能数据总结 (\*离子丰度比超出偏差范围)。

## 结论

本应用纪要介绍了一种使用GC-MS/MS (配备APGC的Xevo TQ-XS) 测定农药残留的灵敏、准确的多残留方法。该方法能够可靠定量婴幼儿食品中浓度远低于规定MRL的农药残留。我们根据SANTE指导原则对该方法进行了成功验证, 展示了大米类婴幼儿食品中166种农药的分析结果。两种浓度的加标分析结果表明, 分别有91%和98%的分析物的回收率和重现性在相应的偏差范围内。该方法表现出非常高的灵敏度 (LOD通常 $\leq 0.0003$  mg/kg), 无需溶剂交换、PTV或大体积进样。该方法的灵敏度、专属性、准确度已获认可, 适用于测定婴幼儿食品中各种适合GC分析的农药残留, 检查婴幼儿食品是否符合特定的MRL规定, 并且还有望用于更低浓度的测定。

## 参考资料



1. Commission Directive 2006/125/EC of 5 December 2006 on Processed Cereal-Based Foods and Baby Foods for Infants and Young Children. *OJ L* 339, 6.12.2006, p. 16–35.
2. Commission Delegated Regulation (EU) 2021/1041 of 16 April 2021 Amending Delegated Regulation (EU) 2016/127 as Regards the Requirements on Pesticides in Infant Formula and Follow-on Formula. *OJ L* 225, 25.6.2021, p. 4-6.
3. Cherta L *et al.* Application of Gas Chromatography-(Triple Quadrupole) Mass Spectrometry With Atmospheric Pressure Chemical Ionization for the Determination of Multiclass Pesticides in Fruits and Vegetables. *J Chromatogr.A* (2013) 1314:224–240.
4. 使用配备APGC的GC-MS/MS测定经过QuEChERS提取与净化后黄瓜中的农药残留.沃特世应用纪要 [720007654ZH](#), 2022.
5. EURL-CF.Validation Report 38. Determination of Pesticide Residues in Rice Based Babyfood By LC-MS/MS and GC-MS/MS (QuEChERS method), 2021.
6. Document No.SANTE/12682/2019.Guidance Document on Analytical Quality, Control, and Method Validation Procedures for Pesticides Residues Analysis in Food and Feed.2019.



---

## 特色产品

Xevo TQ-XS三重四极杆质谱仪 <<https://www.waters.com/134889751>>

沃特世大气压气相色谱(APGC) <<https://www.waters.com/10100362>>

MassLynx MS软件 <<https://www.waters.com/513662>>

TargetLynx <<https://www.waters.com/513791>>

720007682ZH, 2022年8月

© 2022 Waters Corporation. All Rights Reserved.

[使用条款](#)

[隐私](#)

[商标](#)

[网站地图](#)

[招聘](#)

[Cookie](#)

[Cookie](#)

[设置](#)