

使用配备APGC™的GC-MS/MS测定经过QuEChERS提取与Oasis™ PRiME HLB SPE净化后农舍派婴儿食品中的农药残留

Simon Hird, Stuart Adams, Janitha De-Alwis

Waters Corporation

这是一份应用简报，不包含详细的实验部分。

摘要

本应用简报验证了一种基于气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)测定典型婴儿食品中200多种农药的综合方法。使用改良版QuEChERS CEN方法156624制备农舍派婴儿食品的提取物，将其中的分散固相萃取(dSPE)步骤替换为采用Oasis PRiME HLB的直通式SPE。研究结果表明，GC-MS/MS使用大气压气相色谱(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和特异性方面的性能。APGC Xevo™ TQ-XS系统的灵敏度非常高，即使在1 μL的进样体积下，也能可靠检测浓度低至0.00025 mg/kg的几乎所有分析物。该方法使用SANTE指导原则得到成功验证。0.0005 mg/kg和0.001 mg/kg加标分析的结果表明，分别有87%和93%的分析物在要求的回收率偏差范围内，分别有97%和99.5%的分析物在要求的重复性偏差范围内。采用Oasis PRiME HLB的直通式SPE为dSPE提供了一种快速、有效的替代方法。该方法的灵敏度、专属性、准确度已获认可，适用于测定婴儿食品中各种适合GC分析的农药残留，检查婴儿食品是否符合欧洲设定的特定MRL。

优势

- 采用Oasis PRiME HLB柱的直通式净化法是一种有效且快速的方法，可以从QuEChERS提取物中去除脂肪、磷

脂和色素，同时对目标农药保持出色的回收率

- APGC系统的灵敏度非常高，有助于满足婴儿食品农药残留分析的相关需求
- 通过不分流模式进样1 μL 乙腈提取物实现了非常高的灵敏度

简介

在接触食品中的农药残留方面，婴幼儿被视为弱势群体。因此，制定了未加工农产品中的最大残留量(MRL)或可接受标准，欧洲还为婴幼儿食品设定了特定MRL。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，但对毒性更强的农药和相关代谢物，规定的限制则更加严格^{1,2}。

因此需要可靠的分析方法来检测、定量和鉴定婴幼儿食品中的数百种农药残留，检查是否符合相应的MRL，以及用于食品行业的尽职调查和品牌保护。我们在之前的报告中介绍过以APGC模式进行GC-MS/MS分析的方法在应用传统QuEChERS方法后分析加工谷类婴儿食品中农药残留的性能³。该方法成功利用APGC提高了灵敏度和选择性，能够可靠定量浓度远低于婴幼儿食品特定MRL的残留。

本研究的目的是展示某方法测定更复杂基质（包含牛肉和各种蔬菜的加工婴儿食品）中农药残留的性能。由于脂肪含量较高，故将dSPE步骤替换为使用Oasis PRiME HLB的直通式SPE净化步骤，因为该程序对于去除食品提取物中的脂肪、磷脂和色素非常有效⁴。

实验

样品前处理、提取和净化

农舍派婴儿食品样品购自当地零售店，冷冻保存以备使用。使用改良版QuEChERS CEN方法15662萃取样品⁵，将其中的dSPE步骤替换为使用Oasis PRiME HLB Plus短柱的直通式SPE。图1显示了样品前处理与净化程序的细节概述。

使用GC多残留农药套装(Restek P/N: 32562)制备工作溶液, 创建基质匹配校准标准品并用于加标婴儿食品供试品。配制浓度范围为0.00025~0.02 mg/kg的校准标样。

有关分析物、GC-MS/MS条件和验证方案的详细信息, 可参见既往的应用纪要⁶。回收率和重复性通过分析以两种浓度制备的五个重复样来确定: 0.0005 mg/kg和0.001 mg/kg。

结果与讨论

通过评估基质匹配标准品在低浓度(0.00025 mg/kg; 0.25 µg/kg)下的响应以及空白样品的响应(应不高于要求报告限的30%), 来评估方法的灵敏度。使用该方法, 211种分析物中有一种未检出(灭螨醌), 并且对2-苯基苯酚、葱醌、联苯和2,3,5,6-四氯苯胺的灵敏度均因空白样中存在的残留而受到影响。除生物丙烯菊酯外, 其余所有分析物的检出浓度均为0.00025 mg/kg。图2显示了婴儿食品基质匹配标准品(0.00025 mg/kg)中选定农药的分析色谱图。

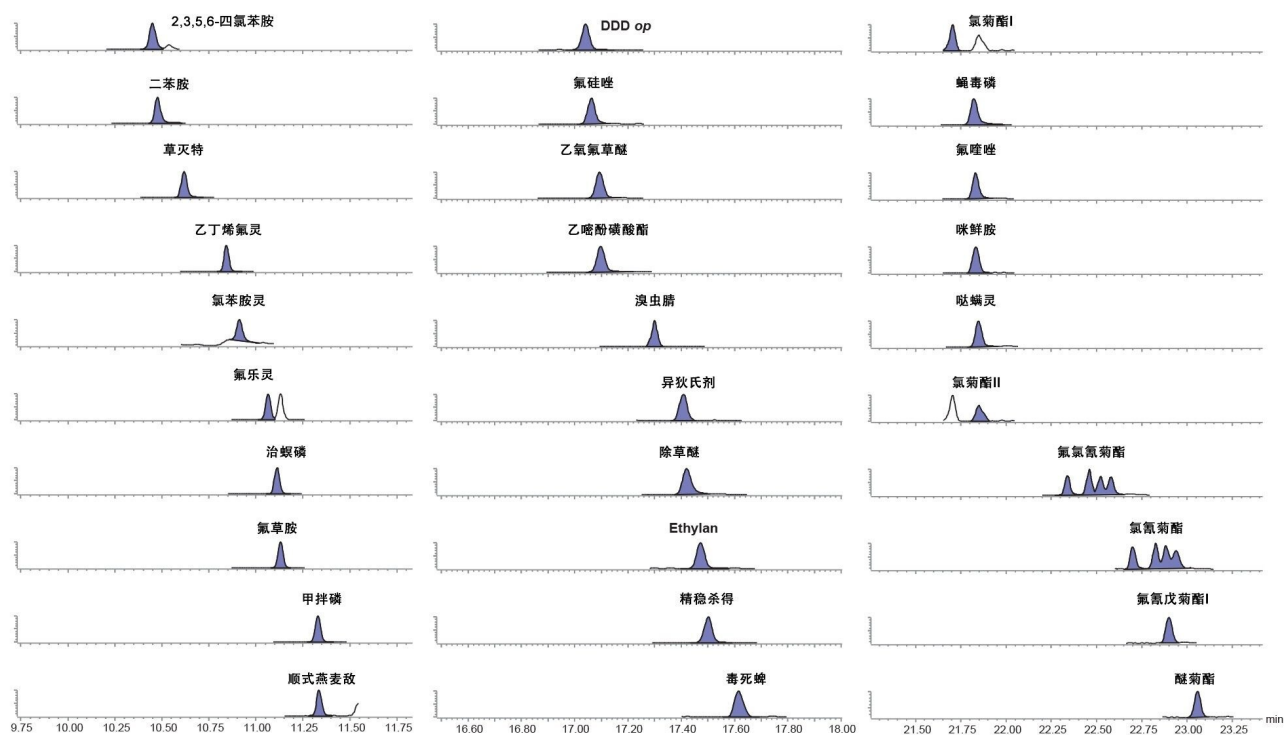


图2. 婴儿食品基质匹配标准品中选定农药(0.00025 mg/kg (0.25 µg/kg))的分析色谱图

使用相关区域的校准曲线，校准标准品的反算浓度与真实浓度的偏差（残差）不应超出±20%⁷。97%的分析物表现出的残差完全处于SANTE偏差范围内。除克菌丹、敌瘟磷和灭菌丹以外($r^2 = 0.98$)，所有其他分析物的校准曲线 $r^2 > 0.99$ 。图3显示了婴儿食品基质匹配标准品中选定农药分析的分段校准曲线。

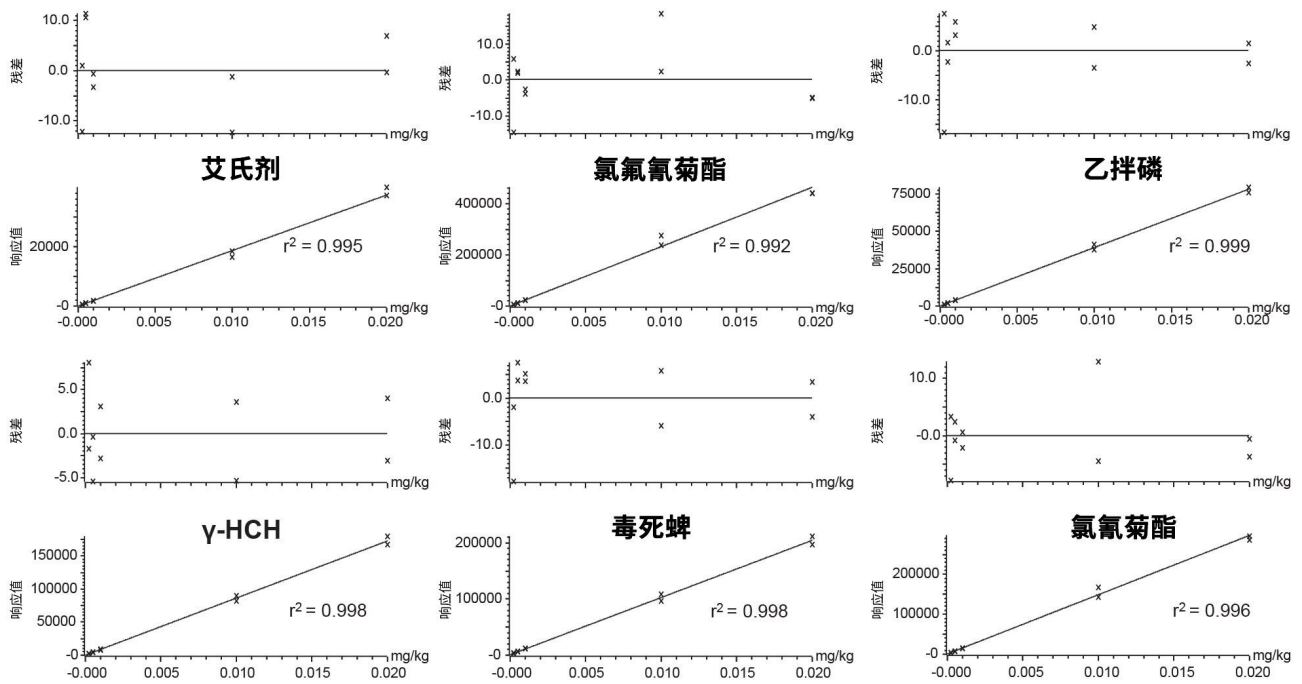


图3.婴儿食品基质匹配标准品中选定农药分析的校准曲线

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。所有分析物的保留时间都在±0.1 min的偏差范围内。对于92%的分析物，分析所有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。

使用五个重复加标样品（浓度分别为0.0005 mg/kg和0.001 mg/kg）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。0.0005 mg/kg和0.001 mg/kg浓度水平的加标样品分析结果表明，分别有87%和93%的分析物回收率在该偏差范围内。0.0005 mg/kg加标样品中有八种化合物未检出，或者由于库中化合物的存在而影响了定量分析。两种浓度下其余化合物的回收率均介于30%~140%之间，但具有良好的一致性(RSD≤20%)。所有回收率结果的总结见图4。

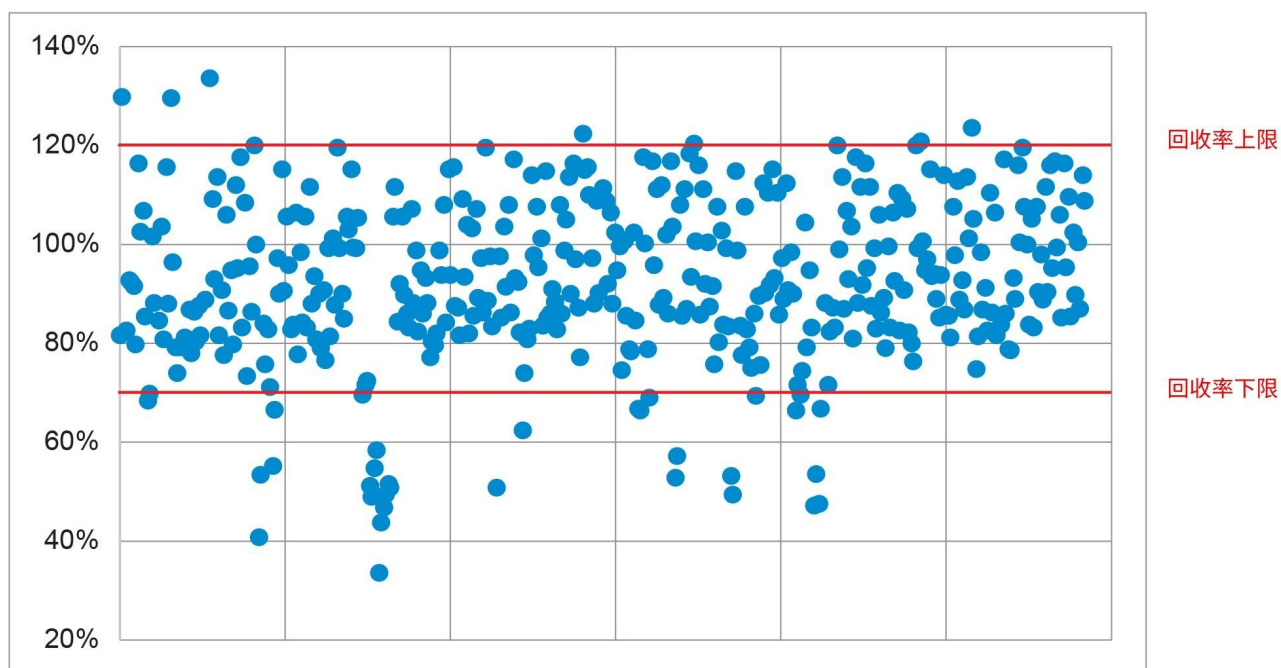


图4.0.0005 mg/kg和0.001 mg/kg加标婴儿食品分析的回收率(%)总结

该方法的重复性(RSD_r)也令人满意, SANTE指导原则规定, 测试的每个加标浓度的 RSD_r 应 $\leq 20\%$ 。在0.0005 mg/kg和0.001 mg/kg的加标浓度下, 分别有97%和99.5%的分析物在此偏差范围内。所有重复性结果的总结见图5。

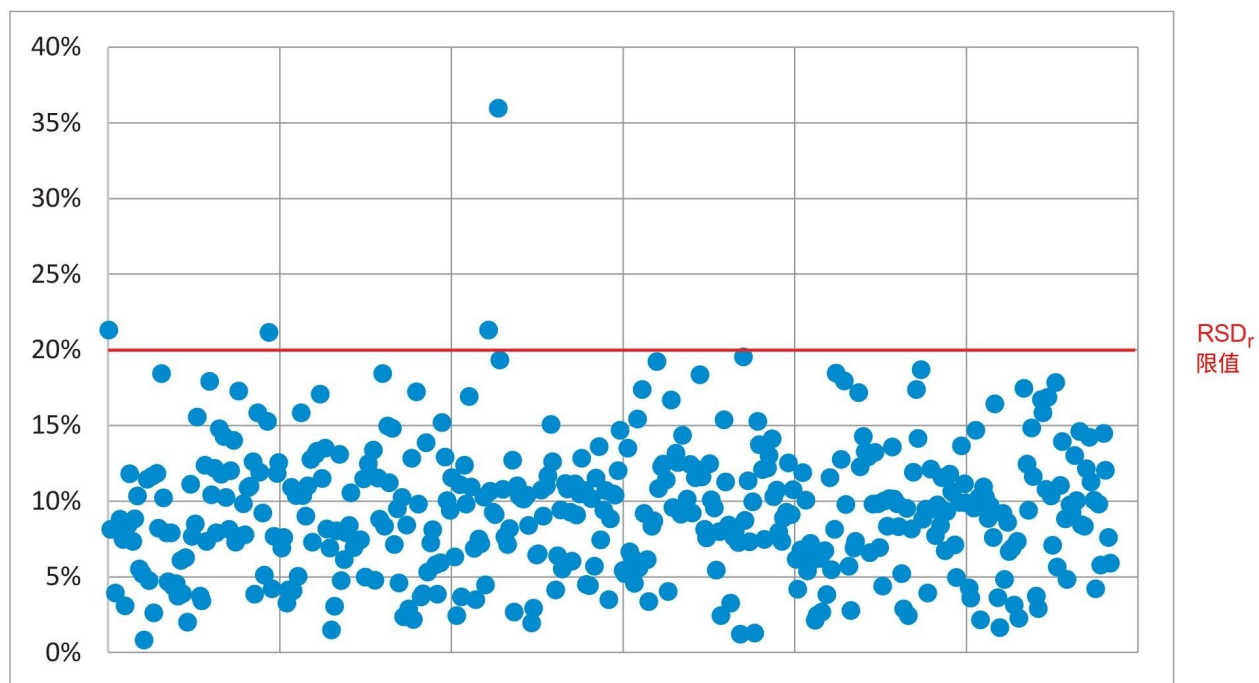


图5.0.0005 mg/kg和0.001 mg/kg加标婴儿食品分析的重复性(%RSD_r)总结

结论

本应用简报介绍了一种使用GC-MS/MS（配备APGC的Xevo TQ-XS）测定农舍派婴儿食品中农药残留的灵敏、准确的多残留方法。该方法能够可靠定量浓度低至远低于典型MRL的分析物，并根据SANTE指导原则得到成功验证。该方法的灵敏度非常高，即使在1 μL的进样体积下，也能可靠检测浓度非常低的所有分析物。采用Oasis PRiME HLB的直通式SPE为dSPE提供了一种快速、有效的替代方法。该方法已被证明适用于监测婴儿食品中是否存在含量极低的农药残留，包括检查是否符合欧洲针对婴幼儿食品规定的特定MRL的要求。

参考资料

1. COMMISSION DELEGATED REGULATION (EU) 2021/1040 of 16 April 2021 Amending Delegated Regulation (EU) 2016/128 as Regards the Requirements on Pesticides in Food for Special Medical Purposes Developed to Satisfy the Nutritional Requirements of Infants and Young Children. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/ALL/?uri=CELEX:32021R1040> <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/ALL/?uri=CELEX:32021R1040>> .
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. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/ALL/?uri=CELEX:32021R1041> <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/ALL/?uri=CELEX:32021R1041>> .
3. 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.沃特世应用简报 [720007682ZH](#).
4. Oasis PRiME HLB食品应用文集.沃特世应用文集, [720005932ZH](#) <<https://www.waters.com/webassets/cms/library/docs/720005932en.pdf>> .
5. European Committee for Standardisation (CEN) EN 15662:2018. Foods of Plant Origin - Multimethod for the Determination of Pesticide Residues Using GC- and LC- Based Analysis Following Acetonitrile Extraction/Partitioning and Clean-up By Dispersive SPE - Modular QuEChERS-Method.
6. 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](#).
7. Document No.SANTE/11312/2021. [Guidance Document on Analytical Quality, Control, and Method Validation Procedures for Pesticides Residues Analysis in Food and Feed.2021](#) <https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlALL/SANTE_11312_2021.pdf> .

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仪(APGC) <<https://www.waters.com/10100362>>

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

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

720007708ZH, 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](#)

沪 ICP 备06003546号-2

京公网安备 31011502007476号