

评估LC-MS/MS法测定食品中强极性阴离子型农药的性能

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

沃特世之前开发出一种测定各种食品类商品中阴离子型极性农药的LC-MS/MS方法，即采用成熟的极性农药快速提取方法(QuPpe)（来自斯图加特的EURL单残留方法(SRM)）提取分析物并使用阴离子型极性农药分析色谱柱进行LC-MS/MS分析。本应用简报使用ACQUITY UPLC H-Class PLUS系统和Xevo TQ-S micro串联四极杆质谱仪，在一系列食品中评估了该方法的性能。向代表四组不同商品（黄瓜、大米、大豆和牛奶）的样品中添加三种浓度的氨基甲酸酯(AMPA)、乙烯利、3-甲基磷酸亚基丙酸(MPPA)、N-乙酰草铵磷(NAG)、N-乙酰草甘膦、三乙磷酸铝、草铵膦、草甘膦和2-羟基乙烷膦酸(HEPA)。使用内标确定了该方法对这四种商品的正确度和重现性(RSD_r)分别在78~92%和0.40~6.4%范围内，证明该方法可用于检查MRL合规性，此外还有望用于筛查更低浓度的样品，例如用于食品生产商的尽职调查。

优势

- 色谱方法提供了出色的完整峰形，能够分离重要分析物，无需借助衍生化或离子对试剂即可保留分析物
- 本次评估向用户证明了该方法在官方控制和尽职调查方面的适用性
- 利用我们基于结果的支持模型，使该方法得以在全球范围内实施，确保客户取得成功

简介

多残留定量法（例如QuEChERS）可用于测定各种商品中的数百种低浓度化合物。但某些极性离子型农药及其代谢物不“适合”使用常见的多残留方法，通常采用一系列具有选择性的单残留方法，导致成本大幅增加。对于常见的多残留方法无法分析的强极性农药，可以使用极性农药快速提取(QuPPe)方法分析相关食品¹。沃特世将QuPPe与沃特世阴离子型极性农药(APP)分析色谱柱方法成功结合，并公布了该方法的性能结果。该色谱柱由亚乙基桥杂化(BEH)颗粒与三键键合二乙基胺(DEA)键合相组成。这种键合相兼具亲水性表面和阴离子交换特性，非常适合用于保留和分离这些强极性阴离子化合物^{2,3}。

欧盟农药残留单残留方法参比实验室最近开展了一项实验室间研究，进一步验证QuPPe方法测定一系列食品类商品中强极性阴离子型农药的性能⁴。分析范围包括下列分析物：AMPA、乙烯利、MPPA、N-乙酰草铵磷(NAG)、N-乙酰草甘膦、三聚氰酸、三乙磷酸铝、草铵膦、草甘膦、HEPA和马来酰肼，使用稳定同位素类似物作为内标。沃特世借此机会重新运行了由四组不同的代表性商品（黄瓜、大米、大豆和牛奶）制备的批次，除三聚氰酸和马来酰肼以外，其余所有分析物均使用改良版APP色谱柱方法⁵。使用配备FTN样品管理器的ACQUITY UPLC H-Class PLUS与Xevo TQ-S micro MS/MS联用系统进行分析。本文报告了该方法的性能评估结果。

结果与讨论

色谱分析

该方法使这些强极性化合物实现了出色的分离和保留。在为期四天的分析中，所有商品分析物的峰形和保留时间均保持稳定。

灵敏度

EURL提供的校准和加标标准溶液中所含的分析物浓度因每种目标化合物的相对响应而有所不同。由于黄瓜和大米样品(10 g)与大豆和牛奶(5 g)样品的重量不同，因此商品浓度也存在差异（表1）。图1和图2显示了分析最低加标浓度的样品时，所有强极性阴离子型农药及代谢物的典型色谱图（以大米和牛奶为例）；结果表明，该方法通常能够在提取物中以更低浓度检出这些分析物，或者可以在LC-MS/MS分析之前进一步稀释最终提取物。AMPA除外，它的响应在大豆提取物中受到明显抑制，以至于无法在加标样中准确测定。此问题并不严重，因为EU MRL对草甘膦的残留定义目前不包括代谢物AMPA，即便将来有所更新，大豆中草甘膦的MRL (20 mg/kg)也远高于本实验

评估的浓度。在分析前进一步稀释提取物可作为一种可行的解决方案。

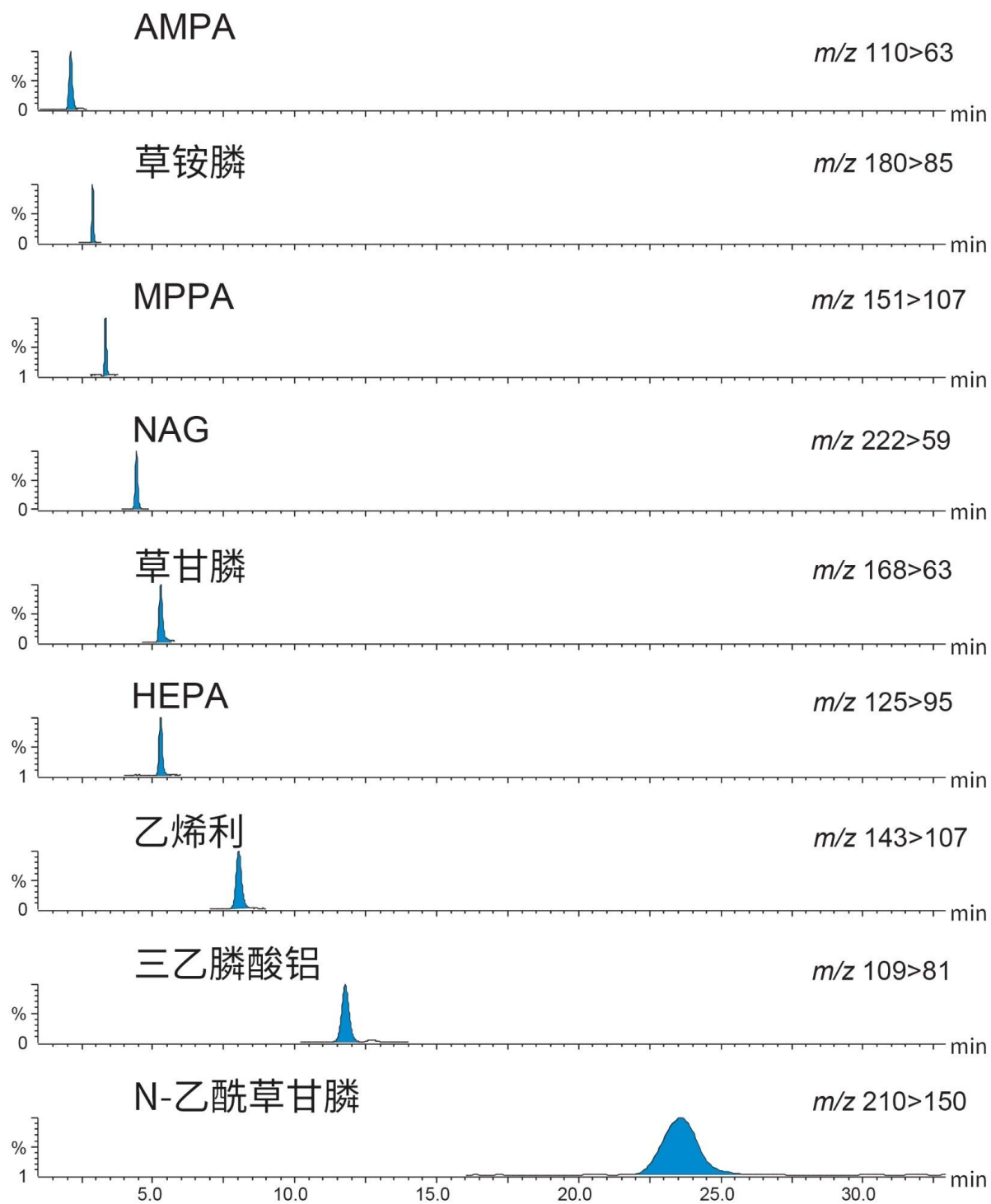


图1.分析最低加标浓度的大米样品得到的所有强极性阴离子型农药及代谢物色谱图（浓度见表1）



图2.分析最低加标浓度的牛奶样品得到的所有强极性阴离子型农药及代谢物色谱图（浓度见表1）

选择性、鉴定和校准标准

分别在四个商品批次中制备空白样品并进行分析。在提取物中未检测到可能导致误报不合规样品的信号。检测到一些痕量水平的化合物，但估计其浓度远低于最低浓度的标准品。每种分析物采用两个通道所得峰的离子丰度比和保留时间均处于相较于标准品建议的SANTE偏差范围内⁶。使用稳定同位素类似物作为内标，利用基质提取物绘制5点校准曲线，每天采集数据。以 $1/x$ 权重进行线性拟合，校准曲线的所有决定系数(R^2)值均高于0.99，各个残差全都小于20%（大多数更低），表明定量结果可靠。大米样品典型校准曲线的一些示例见图3。

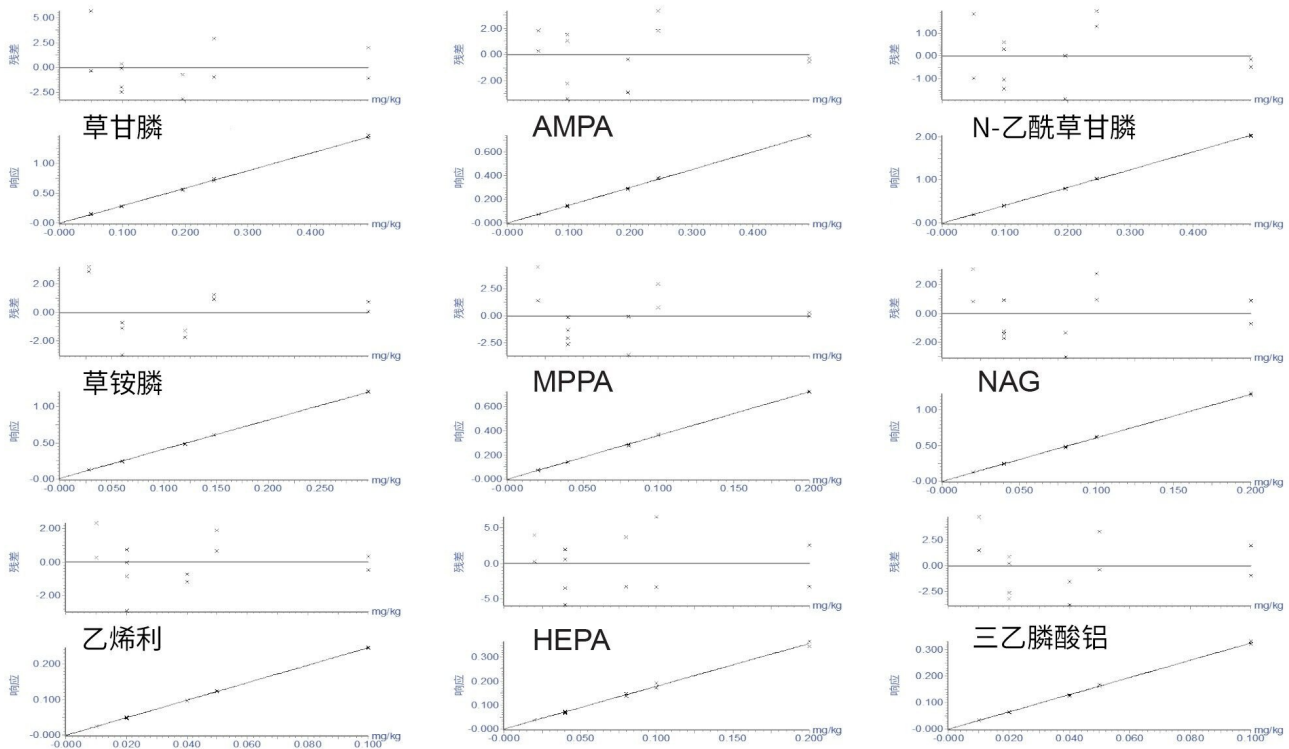


图3.大米中分析物的校准曲线和残差图

正确度和重现性

使用四种商品加标样品的分析数据评估正确度（用适当内标调整后测量的回收率表示）。在四天内由三名不同的分析人员制备和分析三种浓度的样品，每种浓度五个加标样，测得的平均回收率在78~92%的范围内，因此非常符合SANTE指南中规定的标准。此外，该方法对四种商品中三种浓度的所有分析物均表现出优异的重现性(RSD_r 0.40~6.4%)。表2、表3及图4显示了每个加标浓度的正确度和重现性数据。尽管牛奶中测得的回收率始终低于其

他商品（平均80%），且牛奶中某些化合物的重现性值在最低加标浓度下有所升高，但这些参数值仍然可以接受，并且符合SANTE指南中规定的标准。表4汇总了本研究评估的其他性能参数。

化合物	浓度(mg/kg)	大米		大豆	
		正确度(%)	重现性(%RSD _r)	正确度(%)	重现性(%RSD _r)
草甘膦	0.10	87	1.1	86	0.5
	0.20	84	1.2	83	1.9
	0.50	87	0.4	85	1.3
AMPA	0.10	87	1.0		
	0.20	85	1.0		
	0.50	87	0.7		
N-乙酰草甘膦	0.10	86	1.4	86	1.3
	0.20	85	1.4	83	1.2
	0.50	86	0.6	84	0.5
草铵膦	0.06	86	2.2	83	5.0
	0.12	84	1.0	83	2.2
	0.30	86	0.8	85	2.3
MPPA	0.04	89	2.0	82	1.7
	0.08	86	2.2	80	1.9
	0.20	88	0.8	83	0.7
NAG	0.04	87	1.9	86	1.2
	0.08	85	1.1	85	1.1
	0.20	87	0.7	86	0.8
乙烯利	0.02	87	1.9	84	2.0
	0.04	84	1.0	84	2.0
	0.10	87	0.4	88	1.9
HEPA	0.04	86	1.3	86	1.3
	0.08	83	0.9	84	1.6
	0.20	87	1.3	86	0.9
三乙磷酸铝	0.02	88	1.6	85	0.8
	0.04	85	1.3	82	1.1
	0.10	89	1.0	84	0.5

表3.分析大米和大豆加标样品测得的回收率(%)和重现性(%RSD_r)数据汇总

参数	决定系数(R ²)				残差(%)				所有批次的保留时间	
	黄瓜	牛奶	大豆	大米	黄瓜	牛奶	大豆	大米	平均保留时间(min)	RT RSD (%)
草甘膦	0.9998	0.9986	0.9991	0.9990	<2.1	<5.0	<3.0	<5.7	5.28	1.2%
AMPA	0.9962	0.9986		0.9992	<8.0	<7.0		<3.4	2.14	2.7%
N-乙酰草甘膦	0.9999	0.9987	0.9995	0.9997	<1.0	<5.8	<2.9	<2.0	23.3	1.6%
草铵膦	0.9988	0.9993	0.9992	0.9996	<7.0	<4.2	<6.5	<3.2	2.89	1.4%
MPPA	0.9995	0.9980	0.9985	0.9993	<3.6	<7.5	<6.2	<4.5	3.34	1.1%
NAG	0.9995	0.9978	0.9996	0.9994	<2.9	<8.4	<4.6	<3.1	4.42	0.9%
乙烯利	0.9992	0.9961	0.9996	0.9997	<4.2	<10.1	<3.5	<2.9	8.01	0.9%
HEPA	0.9997	0.9989	0.9964	0.9967	<4.1	<5.0	<5.9	<6.5	5.28	1.0%
三乙膦酸铝	0.9997	0.9953	0.9998	0.9980	<2.1	<3.9	<3.0	<4.7	11.77	1.3%

表4.评估的其他性能参数汇总

结论

评估结果表明，该方法灵敏可靠，能够测定一系列不同的强极性阴离子型农药及代谢物。该方法结合了QuPPE、沃特世阴离子型极性农药(APP)分析色谱柱并在Xevo TQ-S micro上进行测定，能够快速可靠地定量浓度远低于典型MRL的分析物，并且顺利通过SANTE指南评估，在黄瓜、大米、大豆和牛奶中取得了令人满意的结果。经适当验证后，该方法也可用于其他商品的分析。这种经济有效的方法可在常规检测实验室中轻松实施，这份评估结果表明该方法可用于检查MRL合规性，此外还有望用于筛查更低浓度的样品，例如用于食品生产商的尽职调查。

致谢

感谢Michelangelo Anastassiades和EURL的工作人员在斯图加特化学和兽医研究办公室(Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt, CVUA)使用单残留方法进行农药研究。

参考资料

1. Anastassiades, M *et al.* Quick Method for the Analysis of Numerous Highly Polar Pesticides in Food Involving Extraction with Acidified Methanol and LC-MS/MS Measurement.2021. Food of Plant Origin

(QuPPE-PO-Method v12).

2. Determination of Anionic Polar Pesticides in High Water Foodstuffs.2019. Waters Application Note [720006645EN](#).
3. 使用实验室间研究评估LC-MS/MS方法测定农作物和食品中阴离子型极性农药残留的性能.2021. 沃特世应用纪要 [720007154ZH](#).
4. <https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlFV/Joint2021/Wachtler-Zipper.pdf> <
<https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlFV/Joint2021/Wachtler-Zipper.pdf>> .
5. Method Startup Guide for Anionic Polar Pesticide Column.2019. Waters Start up Guide [720006689EN](#) <
<https://www.waters.com/webassets/cms/support/docs/720006689en.pdf>> .
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

ACQUITY UPLC H-Class PLUS系统 <<https://www.waters.com/10138533>>

Xevo TQ-S micro三重四极杆质谱仪 <<https://www.waters.com/134798856>>

720007505ZH, 2022年1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