

符合欧盟茶叶和蜂蜜中 农药最大残留限量规定

作者

Jessica Westland
安捷伦科技有限公司

摘要

随着农药用量的增加，环境学家、监管者和消费者越来越担忧食品中的农药残留问题。日益增长的需求增加了农药的使用，助长了不良的农作方式，加大了食品供应和环境的风险。全球各地的监管机构制定了有关食品中或食品表面农药最大残留限量 (MRL) 的法规。在美国，根据所涉及的基质和农药的不同，MRL 在 0.02 至 100 ppm 范围内变动，而欧盟的默认值为 0.01 ppm¹。农药分析的复杂性、低定量限和 MRL 范围使得需要采用具有合理线性范围和较低检测限的多残留定量分析方法。基于此，串联质谱仪 (MS/MS) 被用于筛查、确认和定量分析低浓度农药。它不仅可以提供低定量限，还可实现更高的选择性，从而最大程度减小基质干扰²。本应用简报评估了利用 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪 (GC) 和 Agilent 7000C 三重四极杆气相色谱/质谱 (GC/MS) 系统对散叶红茶和有机蜂蜜的多残留农药分析。在 5–500 ppb 浓度范围内，目标农药的校准曲线显示出优异的线性 (97% 的化合物 $R^2 \geq 0.990$)。对于蜂蜜中分析的所有化合物，定量限 (LOQ) 低于 7 ppb，而 MRL 在 10–50 ppb 之间。对于茶叶中分析的 94% 的化合物，LOQ 低于 100 ppb，而 MRL 在 20–200 ppb 之间。所有分析的农药重复测定的 %RSD $\leq 30\%$ ，回收率误差低于 30%。

前言

随着 Intuvo 9000 GC 的推出，现在可以使用简便易用的气相色谱平台。Intuvo 采用模块化流路和芯片式保护柱，可保护下游组件免受污染，避免对色谱柱进行切割。这可以大大简化许多实验室的维护程序，同时降低单次分析的成本。然而，这只能解决实验室当前所面临的部分挑战，仪器配置和方法开发中仍然存在挑战。为满足全球食品分析实验室当前和未来的需求，需要一套完整的工作流程，为食品中的农药分析提供具有最佳配置的默认筛查方法。

用于 Intuvo GC/TQ 的安捷伦农药工作流程资料包 (G9233AA) 是一款综合性工具，可指导用户在 Intuvo-GC/TQ 系统上新建或修改现有的多残留农药分析方法。本次分析使用该资料包。

实验部分

样品前处理

虽然多反应监测 (MRM) 功能可降低色谱图中的基质干扰，但是该技术无法从样品中去除基质。引入基质可能导致信号损失和拖尾³。这意味着要分析食品中的农药残留，必须进行一定程度的样品前处理。至少必须对样品进行均质化处理并将其萃取到适合色谱分析的溶剂中。快速简便、经济高效、稳定安全的 (QuEChERS) 萃取法常用于农药萃取，因为其包括单次乙腈

萃取并同时采用硫酸镁进行盐析。有时，采用分散式固相萃取 (dSPE) 进行进一步净化⁴。有机蜂蜜 (高糖) 和散叶红茶 (复合物) 分别使用其特定的 QuEChERS 方法进行萃取，其中采用不同的 dSPE 技术进行基质净化 (图 1)。

仪器

所有分析均在配备 Agilent 7693B 自动进样器和 7000C 三重四极杆 GC/MS 的 Intuvo 9000 气相色谱仪上完成 (图 2)。Intuvo 9000 惰性流路配备了柱中反吹 (部件号 G4588-60721) 和两根 Agilent J&W HP-5ms 超高惰性 Intuvo 气相色谱柱 (15 m × 0.25 mm, 0.25 μm; 部件号 19091S-431UI-INT)。

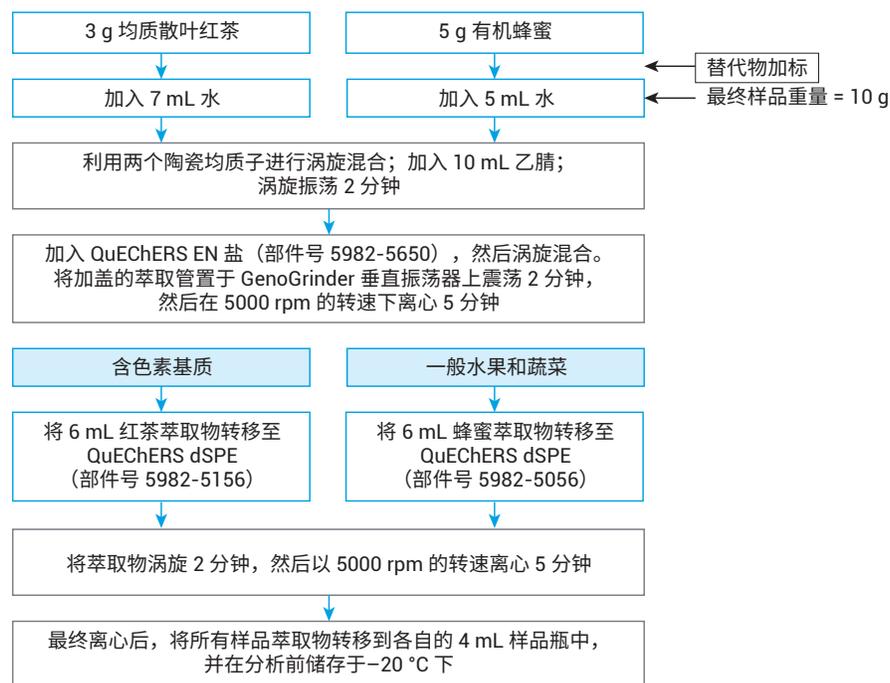


图 1. QuEChERS 样品前处理方法

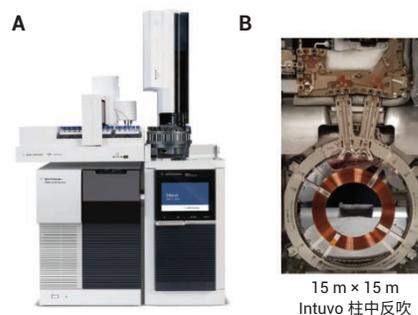


图 2. A) 配备 7693B 自动进样器和 7000C 三重四极杆 GC/MS 的 Intuvo 9000 GC 和 B) 用于多残留农药分析工作流程的 Intuvo 色谱柱配置

表 1 列出了 GC/MS/MS 方法参数。Intuvo 还配备了多模式进样口 (MMI)，带有一个 4 mm 的安捷伦超高惰性、带玻璃毛的单细径锥不分流衬管 (部件号 5190-2293) 和 MMI 芯片式保护柱 (部件号 G4587-60665)。

表 1. GC/MS/MS 方法参数

参数	值
Intuvo 9000 气相色谱仪	
惰性流路配置	柱中反吹
进样针	10 μ L (部件号 G4513-80220) ; PTFE 头推杆
溶剂清洗	进样前
	3 次溶剂 A, 乙腈 (3 μ L)
	3 次溶剂 B, 乙腈 (3 μ L)
	进样后
	3 次溶剂 A, 乙腈 (3 μ L)
	3 次溶剂 B, 乙腈 (3 μ L)
样品冲洗次数	0
样品抽取次数	1
夹层式进样	反式 3 层切换 (L3、L1、L2)
	L1 (标准品或样品) 0.5 μ L
	L2 (ISTD) 0.5 μ L
	L3 (基质) 0.5 μ L
载气	He
进样口	MMI
进样模式	脉冲不分流
分流出口吹扫流速	30 mL/min (1 分钟时)
隔垫吹扫流速	3 mL/min
载气节省	20 mL/min (2 min 后)
Intuvo 芯片式保护柱	炉温跟踪
色谱柱	Intuvo HP5-MS UI (19091S-431UI-INT)
色谱柱 1 流速	1.2 mL/min
色谱柱 2 流速	1.4 mL/min
柱温箱升温程序	60 $^{\circ}$ C (保持 1 min) , 再以 40 $^{\circ}$ C/min 升至 170 $^{\circ}$ C, 然后以 10 $^{\circ}$ C/min 升至 310 $^{\circ}$ C (保持 3 分钟)
柱中反吹	
时间	后运行期间持续 5 分钟
柱温箱温度	310 $^{\circ}$ C
辅助 EPC 压力	约 30 psi
进样口压力	约 2 psi
7000C 三重四极杆 GC/MS/MS	
调谐文件	atunes.eiex.tune
传输线温度	280 $^{\circ}$ C
离子源温度	280 $^{\circ}$ C
四极杆温度	150 $^{\circ}$ C
碰撞池气体流速	1.5 mL/min N ₂ 和 2.25 mL/min He
扫描类型	dMRM
电子能量	70 eV
EM 增益因子	10
MS1 和 MS2 分辨率	宽
定量/定性离子对	P&EP Intuvo MRM 数据库
左侧和右侧 Δ RT	0.2 分钟
驻留时间	按 dMRM 优化
最短驻留时间 (ms)	10
次循环/秒	3.07

结果与讨论

Intuvo 9000 气相色谱仪和 7000C 三重四极杆 GC/MS 系统可以确认和定量分析散叶红茶和有机蜂蜜萃取物中低 ppb 级的农药残留，符合欧盟 MRL 要求。表 2 和表 3 展示了所选目标化合物的数据。

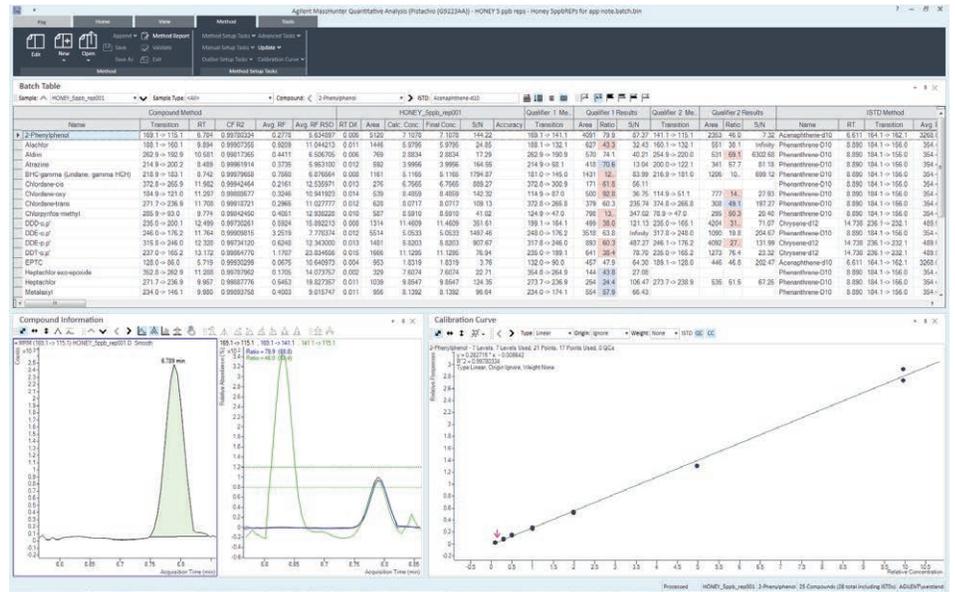


图 3. Quant-My-Way Flavor Pistachio (G9223AA) 的界面截图；提供用于 Intuvo/TQ 农药工作流程的资料包

表 2. 散叶红茶的数据结果

化合物	茶叶结果		
	EU MRL (ppb)	MDL (ppb)	iLOQ (ppb)
艾氏剂	20	6.15	16.42
莠去津	100	0.09	0.30
甲草胺	50	3.39	12.46
2-苯基苯酚	100	5.63	19.96
氯丹	20	12.03	9.77
甲基毒死蜱	100	0.17	0.45
DDT	200	151.34	150.81
七氯	20	0.16	0.34
甲霜灵	50	1.93	7.10
异丙甲草胺	50	0.04	0.12
腈菌唑	50	5.85	21.53
EPTC	50	1.17	3.74
戊炔草胺	50	0.40	1.20
毒草胺	100	0.36	1.20
西玛津	50	0.10	0.30
氯菊酯	100	4.49	13.24
三唑酮	50	3.80	13.97

表 3. 有机蜂蜜的数据结果

化合物	蜂蜜结果		
	EU MRL (ppb)	MDL (ppb)	iLOQ (ppb)
艾氏剂	10	0.39	1.43
莠去津	50	0.21	0.77
甲草胺	10	0.89	3.28
2-苯基苯酚	50	0.16	0.60
氯丹	10	0.64	0.30
甲基毒死蜱	n/a	0.34	1.24
DDT	50	2.94	2.53
七氯	10	0.45	1.65
甲霜灵	50	0.43	1.59
异丙甲草胺	50	1.31	4.80
腈菌唑	50	0.35	1.27
EPTC	20	0.04	0.15
戊炔草胺	50	1.37	5.03
毒草胺	20	0.02	0.09
西玛津	10	0.29	1.06
氯菊酯	n/a	0.21	2.92
三唑酮	50	0.42	1.54

结论

用于 Intuvo/TQ 的安捷伦农药工作流程资料包 (G9233AA) 是一款综合性工具, 可指导用户在 Intuvo GC/TQ 系统上新建或修改现有的多残留农药分析方法。使用该资料包进行本次多残留农药分析, 以满足欧盟 MRL 要求。在 5–500 ppb 浓度范围内, 散叶红茶和有机蜂蜜中目标农药的校准曲线均显示出优异的线性 (97% 的化合物 $R^2 \geq 0.990$)。对于蜂蜜中分析的所有化合物, LOQ 低于 7 ppb。对于茶叶中分析的 94% 的化合物, LOQ 低于 100 ppb。所有分析的农药重复测定的 %RSD $\leq 30\%$, 回收率误差低于 30%。Intuvo 9000 气相色谱仪和 7000C 三重四极杆 GC/MS 可以确认和定量分析复杂萃取物中低至 ppb 级的农药残留, 符合欧盟 MRL 要求。

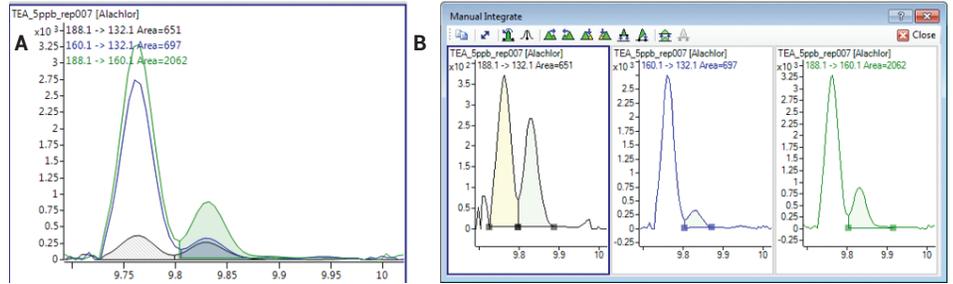


图 4. 茶叶中的 5 ppb 甲草胺: A) MRM 离子对的叠加, 以及 B) 每个离子对的单独视图

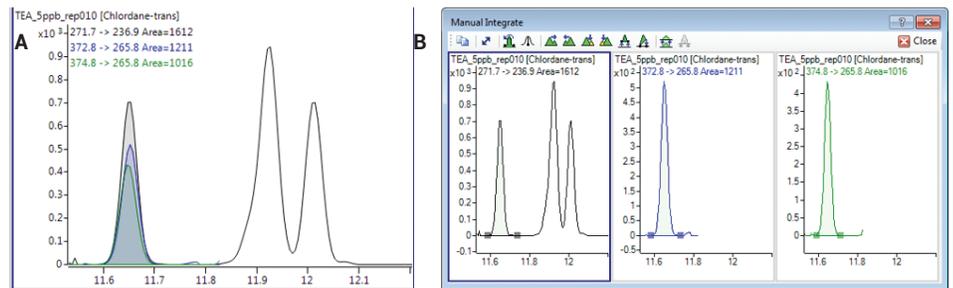


图 5. 茶叶中的 5 ppb 反式氯丹: A) MRM 离子对的叠加, 以及 B) 每个离子对的单独视图

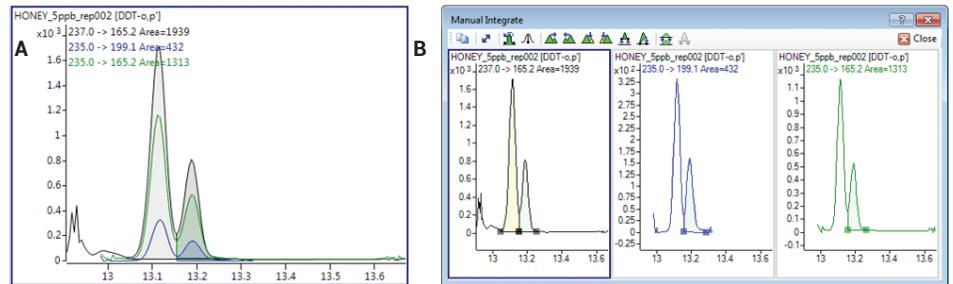


图 6. 蜂蜜中的 5 ppb *o,p'*-DDT: A) MRM 离子对的叠加, 以及 B) 每个离子对的单独视图

参考文献

1. 最大残留限量数据库。(2016年7月7日)。来源于美国农业部对外农业服务局 (United States Department of Agriculture Foreign Agriculture Service) 网站: <https://www.fas.usda.gov/maximum-residue-limits-mrl-database>
2. Churley, M. 使用 Agilent 7000C 三重四极杆气质联用系统降低食品中常规农药残留分析的检测限, *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 5991-4131CHCN, **2015**
3. Veeneman, R. 使用 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪和 Agilent 7000 系列质谱仪进行多残留农药分析, *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 5991-7216CHCN, **2016**
4. Churley, M. Reduce Cost of Pesticide Residue Analysis (减少农药残留的分析成本), *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 5991-6069EN, **2015**

www.agilent.com

本文中的信息、说明和指标如有变更,恕不另行通知。

© 安捷伦科技(中国)有限公司, 2018
2018年5月29日, 中国出版
5991-9238ZHCN

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

