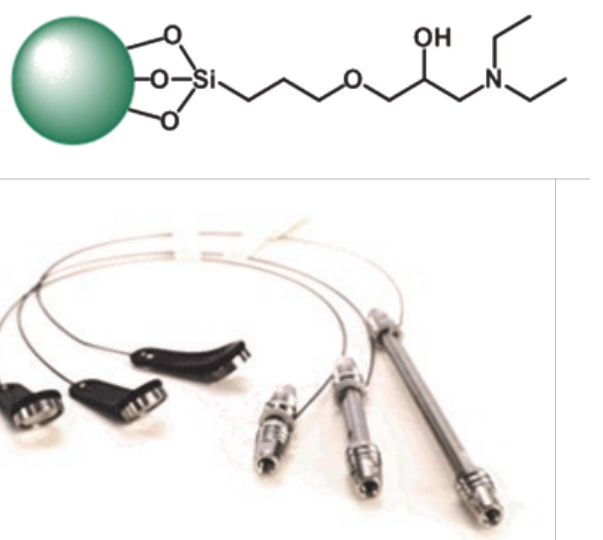


Benjamin Wuys¹, Euan Ross¹, Dimple Shah², Simon Hird¹, Gareth Cleland²
¹沃特世公司(Wilmslow, SK9 4AX, UK); ²沃特世公司(Milford, MA 01757, U.S.A)

简介

草甘膦是一种非选择性广谱除草剂，占全球除草剂销售量的一半以上。草甘膦及其相关化合物的毒理学安全性问题一直都是人们讨论的热点，全球监管机构都已强制执行最大残留限值(MRL)并要求持续进行分析检测以确保消费者安全。在此前的研究中，已针对直接分析食品中的极性农药而不进行衍生化的想法提出了多种方案。[扫描下方二维码了解更多信息] 在本研究中，我们介绍了沃特世Torus DEA色谱柱的创新应用(方法知识产权申请中)，结果表明该应用以改进的UPLC-MS/MS方法实现对草甘膦及其他几种阴离子农药的无衍生化分析。分离采用亲水作用色谱(HILIC)(需要先对色谱柱进行简单平衡以激活其作用机制)。在不使用同位素标记内标的情况下，根据相关SANTE 11945/2015指南总结了基本的方法。[1]



方法

对购自零售店的有机洋葱和菠菜样品进行均质处理，然后采用“EURL极性农药快速提取方法”进行提取。[2]

液相色谱分析

LC系统: ACQUITY UPLC I-Class
 色谱柱: Torus DEA 2.1 x 100 mm
 流动相A: 50 mM 甲酸铵(pH 2.9)
 流动相B: 0.9% 甲酸乙腈
 强清洗液: 10:90 乙腈:水
 弱清洗液: 90:10 乙腈:水
 柱温: 50 °C
 样品温度: 10 °C
 进样体积: 10 µL
 流速: 0.5 mL/min
 运行时间: 20 分钟



质谱分析

MS系统: Xevo TQ-XS
 电离模式: ESI负离子模式
 毛细管电压: 2.5 kV
 脱溶剂气温度: 600 °C
 脱溶剂气流速: 1000 L/hr
 离子源温度: 150 °C
 采集: MRM, 每种化合物至少2个通道。初级通道见图1。

结果与讨论

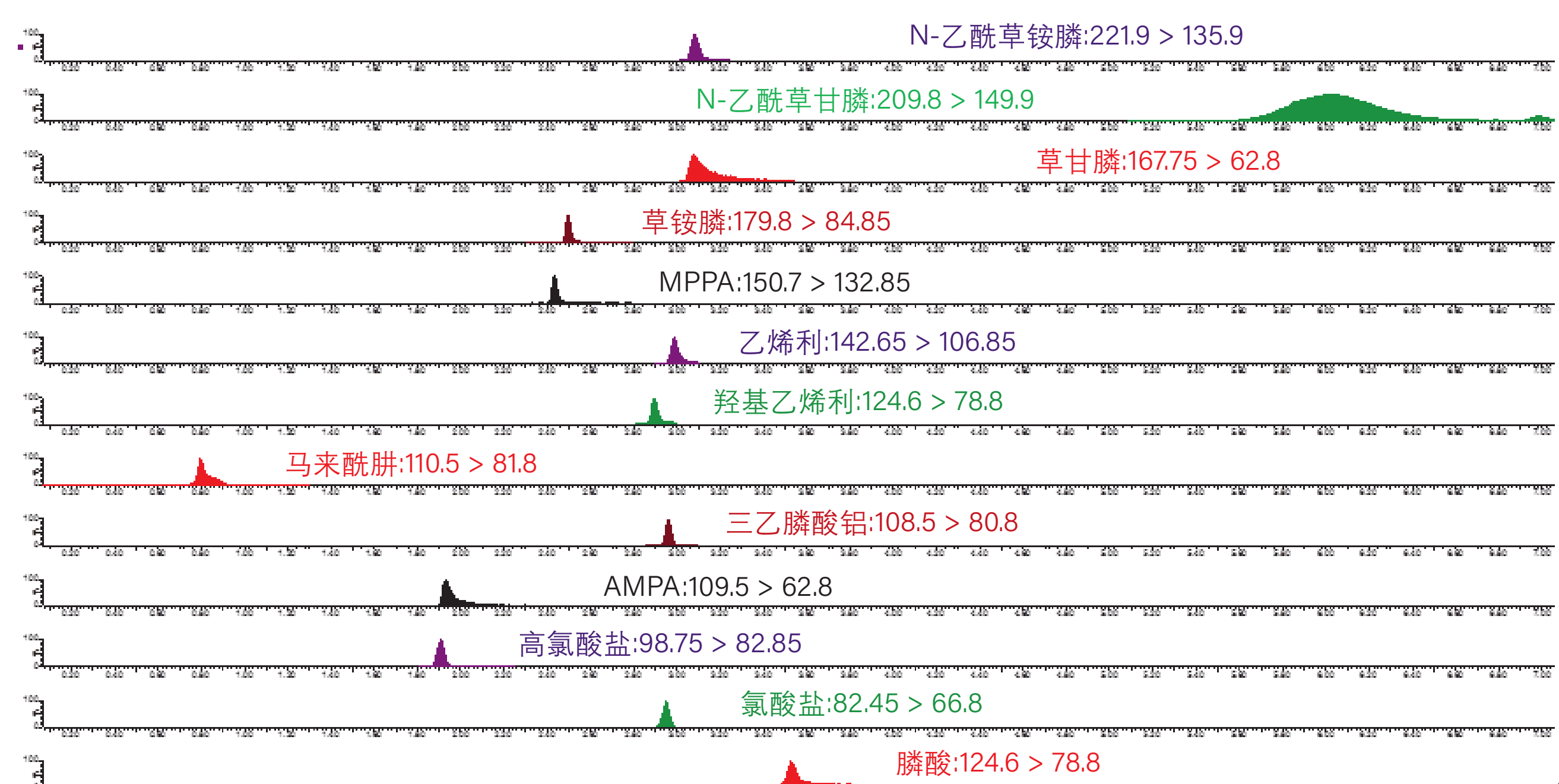


图1: 13种分析物的色谱分析示例(分析物浓度为0.05 mg/L, 溶剂为提取溶剂)。

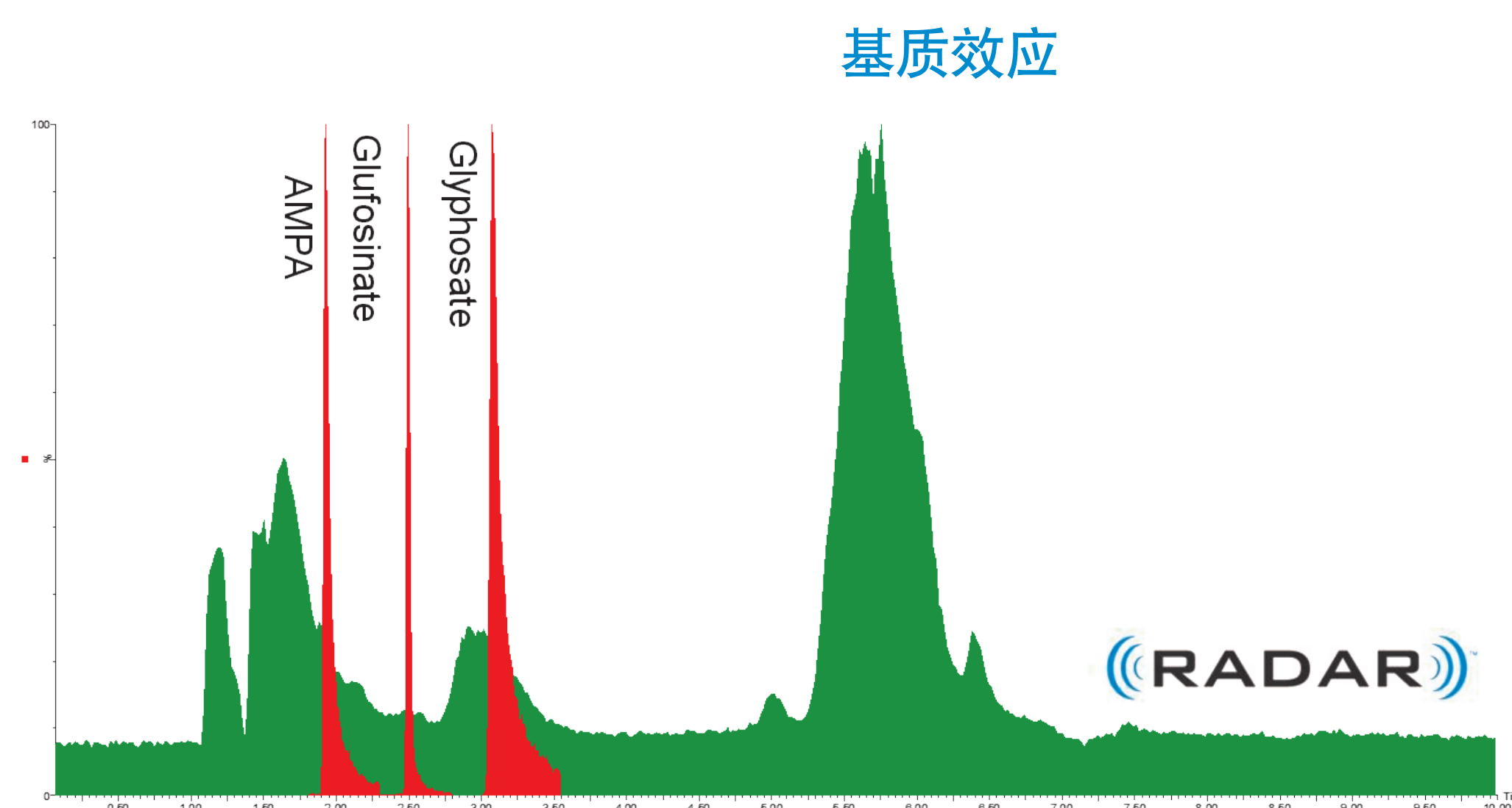


图4: RADAR全扫描采集结果表明电离基质复杂性会影响电离效率和目标分析物的基质效应

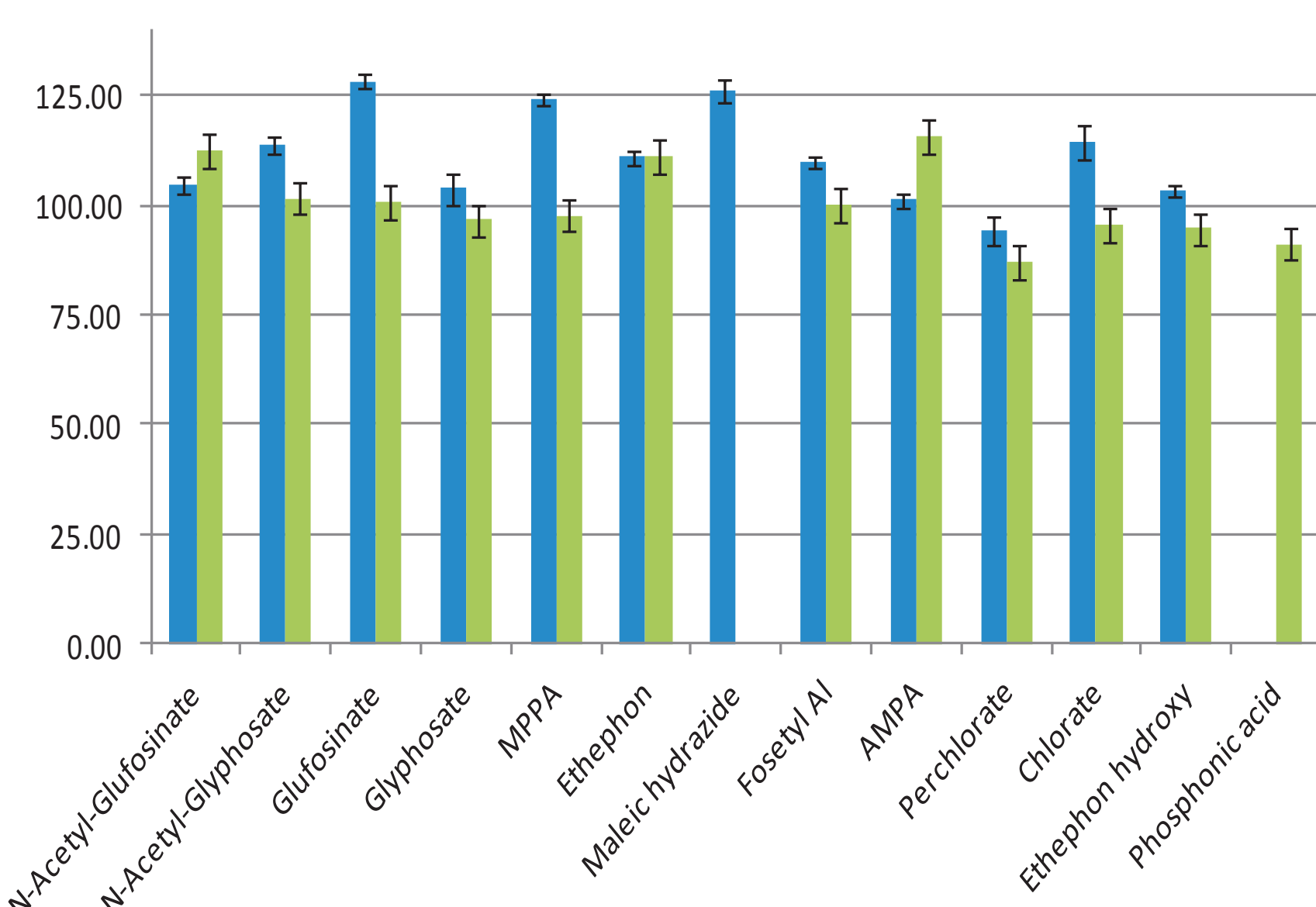


图2: QuPPE提取处理的回收率和重现性结果汇总(洋葱(n=5)和菠菜(n=5)样品, 加标0.01 mg/kg)。

菠菜和洋葱两种食品样品加标浓度为0.01 mg/kg, 并按照QuPPE方法进行提取。

针对每种样品制备五个平行样。提取操作的回收率和重现性汇总于图2中, 其结果表明方法性能出色。因样品中检测到残留目标物, 即洋葱样品中检测到马来酰肼, 菠菜中检出磷酸, 因此忽略这两组回收率数据。

根据基质匹配校准曲线计算其余11种分析物的回收率, 结果均在80%至125%范围内。两种基质内所有13种分析物的重现性(按%RSD计)均小于20%。

通过溶剂校准曲线和基质匹配校准曲线确定了13种分析物的线性。结果表明, 所有分析物的溶剂校准曲线在0.0005至0.2 mg/L范围内均具有出色的线性, 并且偏差 < 20%。菠菜和洋葱基质匹配校准曲线的线性同样出色(偏差 < 22%)。

但由于样品中存在残留, 因此在没有同位素标记内标的情况下, 使用TargetLynx XS生成的标准加入校准曲线准确定量马来酰肼和磷酸残留。图3展示了一个例子, 其中洋葱中马来酰肼残留的定量结果为0.072 mg/kg。

还使用了全部外部校准曲线对基质效应进行评估, 结果见图4和图5。比较所有曲线的斜率发现, 基质干扰对离子产生了 > 100% 的显著增强作用以及 < 100% 的显著抑制作用。与MRM同时采集的RADAR扫描(全扫描MS), 提供了有关基质和背景离子的更多信息, 如图4所示。

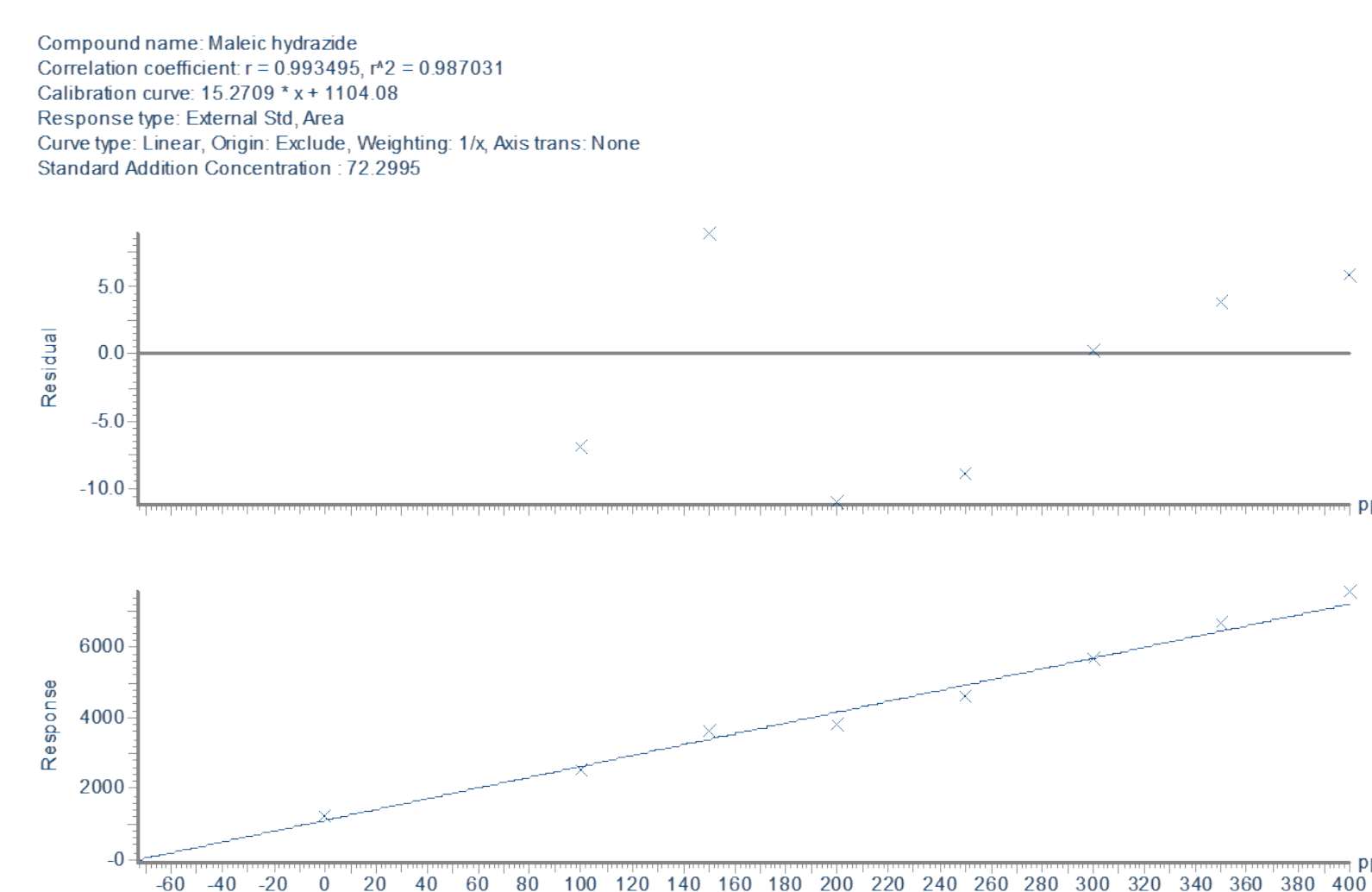


图3: 洋葱中马来酰肼残留根据标准加入校准曲线定量为0.072 mg/kg

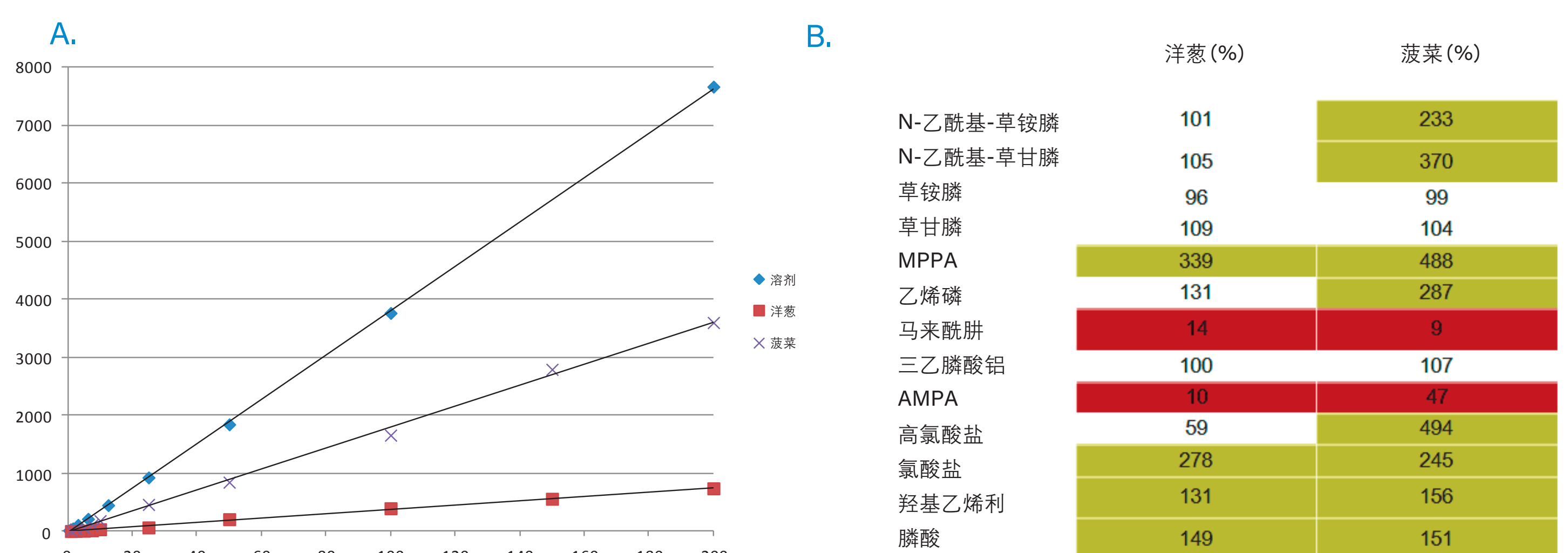


图5: 通过比较基质匹配校准曲线和溶剂校准曲线而确定的基质效应。

A. AMPA曲线示例图证明两种基质均会产生显著抑制作用。
 B. 表中汇总了洋葱和菠菜样品中所有分析物的增强作用 (>50%) 和抑制作用 (<50%)。

TORUS DEA批次间重现性

评估了六个批次的Torus DEA色谱柱, 针对AMPA、草甘膦和草甘膦确定方法的批间重现性。在全部6个色谱柱上进行重复进样(n=6)。代表性结果汇总于图6中, 其中每个色谱柱叠加一次进样。根据保留时间(差异 < 0.12 min)和峰面积(%RSD < 20%)判断, 六个批次中的所有进样均具有出色的可靠性。

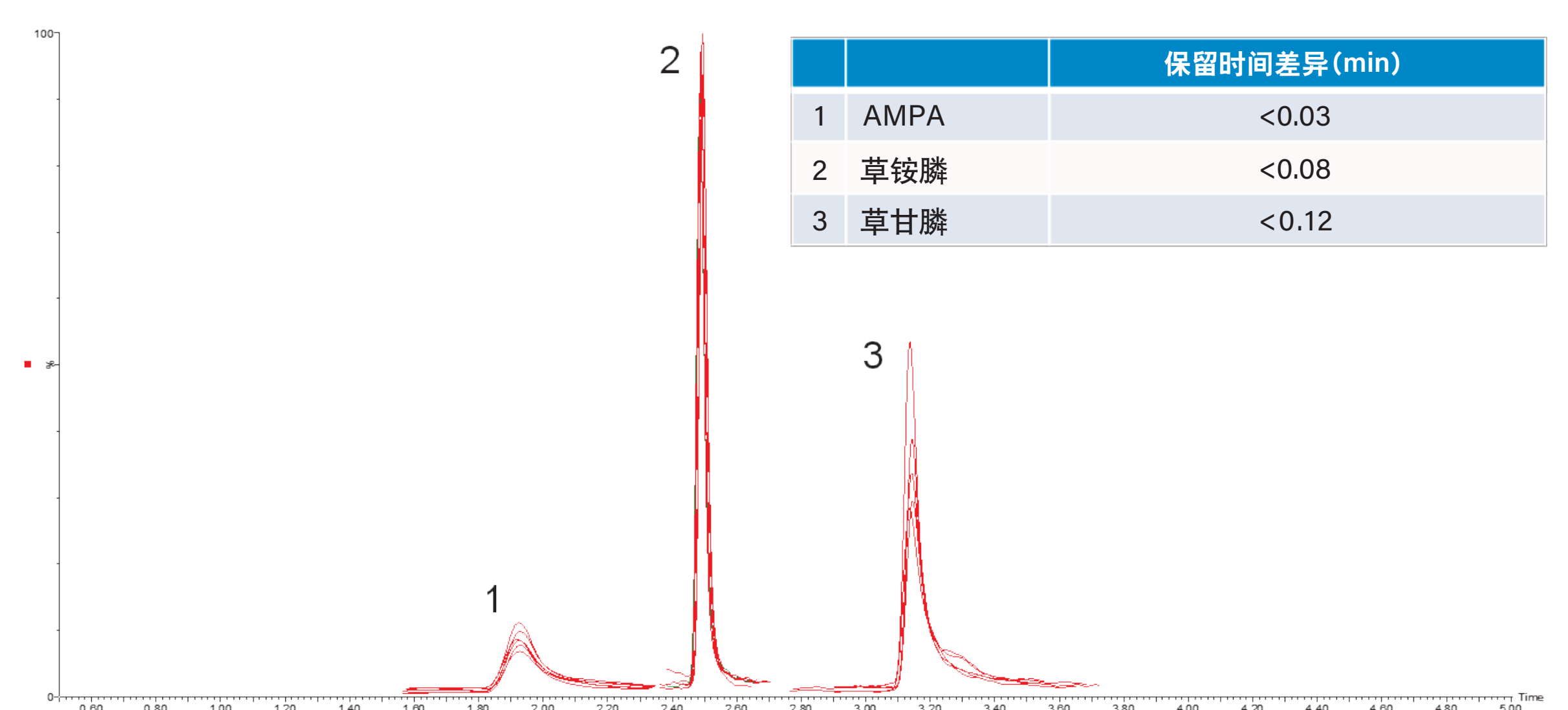


图6: AMPA、草甘膦和草甘膦叠加谱图(0.1 mg/L标准品), 6个不同批次的Torus DEA色谱柱表现出出色的批间重现性(%RSD保留时间≤ 2.2%, %RSD峰面积< 20%)。

结论

- 在先前LC-MS/MS方法的基础上进行扩展, 初步研究结果表明, Torus DEA色谱柱在对食品中阴离子极性农药的可靠分析方面表现出色。
- 主要优势包括:
 - 多种阴离子农药在单次进样中的色谱结果得到改善。
 - 保持系统灵敏度, 所有分析物的LODS < 0.001 mg/kg。
 - 可重复的定量分析, 在不使用同位素标记内标的情况下, 洋葱和菠菜加标浓度0.01 mg/kg, RSD < 22%。
 - 6批次Torus DEA色谱柱表现出卓越的重现性, 其中AMPA、草甘膦和草甘膦的批次内保留时间偏移 < 0.05分钟, 批次间保留时间偏移 < 0.12分钟。
 - 在没有同位素标记内标的情况下, 分析物中的残留组分通过标准加入校准曲线准确定量。

更多信息



扫描二维码了解此海报的参考资料, 或访问 www.waters.com/polarpesticides 分享您的想法, 或者通过以下话题关注我们 #PolarPesticides

参考文献

- www.eurl-pesticides.eu/docs/public/tmplt_article.asp?CntID=887&LabID=200&Lang=EN
- https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_11945.pdf