

减少基质效应对农药残留分析的实验模型

——分析茶提取物中多种农药残留

黄志强¹ 胡鹏飞¹ 曾珂¹ 李锦晶¹ 李凡^{1*} 张沿军²

1. 康宝莱蓄硕(湖南)天然产物有限公司 湖南 长沙 410100

2. 康宝莱全球测试中心 HP1 实验室, 990W 190th Street, Torrance, CA 90502, 美国

摘要: 农药残留是农产品加工食品和膳食补充剂产品中需要控制的一类重要污染物。如何准确的测量是有效控制农药残留污染物的关键。然而, 由于大多数农药残留处于 ppb 的水平, 基质效应是不可避免的, 成为多种农药残留分析的首要挑战, 这可能导致出现假阳性或假阴性结果, 或者两者兼有, 导致测试结果不准确。本研究的主题使用茶叶提取物中农药残留来评估基质效应。在本研究实验设计中, 分别研究了不同净化方法、同位素内标、不同检测仪器 (UPLC-MS/MS 和 GC-MS/MS)、不同离子源、基质匹配曲线、基质稀释和混合基质曲线的基质表现。研究了茶提取物对 11 种农药分析的基质效应, 并通过设计模型建立了一种基质效应的最有效补偿和消除方法。所建立的消除/减少基质效应的模型可推广应用于茶叶或其他农产品中的其他多重农药残留, 这对提高未知农产品农药残留分析的准确性具有重要意义。

关键词: 农药残留; 基质效应; 茶叶提取物; 混合基质; UPLC-MS/MS

引言:

农药的使用可以有效防治病虫害, 提高农业经济效益。然而, 残留在农产品和其加工品中的残留农药却严重的威胁着人类的食品安全^[1,2]。而基质效应是农药残留测定的一个重要挑战在欧盟农药残留分析质量控制程序^[3]中, 基质效应定义为样品中一种或多种非被测组分对分析物浓度或质量测定准确性的影响。最早是由 Erney 提出的, 他的研究发现农药分析容易受到基质的影响, 使得回收率达到 100% 以上。在 LC-MS/MS 色谱分离过程中, 基质一起随着目标化合物流出, 并会影响目标物的电离, 基质中的某些成分会和目标化合物的离子形成竞争关系, 目标化合物的电离的数量和纯溶剂相比电离数减少, 形成抑制作用; 另一种是基质中的成分刚好形成离子对, 产生基质增强效应。如果分析方法不评价基质效应, 则实验结果可能不可靠。

基质效应的影响因素与农药的性质、结构、农药的种类、基质的种类和浓度、样品的预处理、检测仪器的种类、色谱条件等有关。在农药残留检测过程中, 基质效应的存在往往会使分析值偏离真实值。因此, 通过设计模型来确定补偿和消除基质效应的最有效方法, 或者采取各种措施来提高消除效果, 系统评价不同条件对基质效应的影响, 深入研究基质效应对提高农产品中农药残留检测的准确性和可靠性具有重要意义。

1 材料与amp;方法

以普通绿茶, 和红茶为原料, 采用水提法制备绿

1.1 标准品和试剂

茶和红茶提取物。

二甲戊乐灵、毒死蜱、甲草胺、甲氰菊酯、乙嘧硫磷、氟虫腈、丙溴磷、增效醚、甲基嘧啶磷、呋虫胺、啉虫脒、二甲戊乐灵 D₅、毒死蜱 D₁₀、甲草胺 D₁₃、甲氰菊酯 D₅。标准品从 Dr. E, CHEMSERVICE, Anpel, TMRM 和 Agilent 购买。

1.3 实验仪器

安捷伦 6460 LC-MS/MS 系统和 1290 UPLC, 安捷伦 8990-7000D GCMS/MS, 梅特勒分析天平, Eppendorf 离心机, Organomation 氮吹仪。

乙腈, 默克; 乙酸, CNW; 纯净水, 屈臣氏蒸馏水;

1.4 色谱条件

QuEChERS 前处理提取包和 PSA-Dispersive 净化包, 安捷伦; 有机相微孔滤膜。

色谱柱: ZORBAX LC Eclipse Plus C18, 2.1mm×150mm, 1.8 μm;

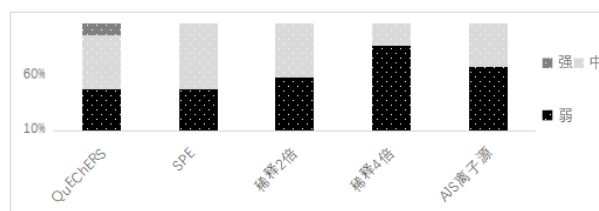
1.2 植物材料

流动相 A: 5mmol/L 乙酸水; 流动相 B: 纯乙腈;

2.6 稀释: 用定容溶剂稀释样品基质提取物的浓度, 可以减弱基质对农药残留检测的影响。随着稀释比的增加, 弱基质效应所占比例越高, 且不同化合物稀释对基质效应的降低效果并不一致。其中氟虫腈、增效醚和甲基嘧啶磷在不同条件下均无太大的变化, 说明这三种化合物受基质影响较小。结果表明, 稀释法是一种简单有效的降低基质效应的方法。(图3)

2.7 混合替代基质: 绿茶提取物的基质效应中弱基质效应占比相对于红茶提取物的占比高, 可能是红茶经过发酵后的复杂化学变化引起的。通过调整样品基质的比例, 设计不同比例的基质配置标准曲线, 得到红茶和

图3: 不同条件下的基质效应



绿茶提取物基质的基质效应表现, 发现混合基质有一定的代表性, 但不全面, 对于完全阴性的样品或者远小于MRL的样品有可行性。为了提高工作效率, 在处理大量样品时采用混合基质配置曲线, 若能克服大多数样品的基质效应, 将大大提高初步筛选的准确性和可靠性。

结论和讨论:

本实验中对11项农药残留在绿茶提取物样品种在六种不同的条件下的基质效应表现, 实验证明, 不同的预处理对基质效应的消除效果不同, 综合经济, 操作的便利性选择QuEChERS法; 同位素内标是解决基质效应最理想的方法, 可以很好的校准前处理过程中的损失, 还可以有效地消除进样和质谱的真空的细微变化带来的差异。但对于多种农药残留的分析中, 一种同位素内标不能代替全部分析物, 同位素内标价格昂贵且合成困难限制其广泛使用, 对于重点监控的风险大的农药残留目标物使用同位素内标可以更好的防控风险; 在LC-MS/MS分析中, 不同的离子源基质效应也会不一样, 我们本研究中选取灵敏度更好的AJS离子; 农药残留的主要分析方法GC-MS/MS和LC-MS/MS, 不同的化合物需要结合不同仪器的灵敏度和基质表现选择合适的分析方法; 直接稀释法是一种简便的方法, 通过溶剂直接稀释样品, 达到稀释提取的样品基质的浓度, 即降低基质中除目标物的其他干扰物的浓度, 达到降低基质效应的目的。随着稀释倍数的增加, 弱基质效应的农药残留占比明显增加, 但部分农药残留的基质效应减弱程度低。在实际样品检测过程中, 稀释干扰物浓度的同时也折损

分析目标物含量, 对仪器灵敏度的要求带来更高的挑战。

由于茶叶提取物中的基体复杂, 含有大量的茶多酚、咖啡因、色素、有机酸、生物碱、糖类等大分子物质, 不同样品间基质效应差异较大、日常检测工作中样品种类繁多, 如果每种不同的基质都配置不同的基质匹配曲线会增大工作量, 为了提高工作效率, 研究替代基质进行基质校正。在本文中对绿茶提取物和红茶提取物的基质比例进行调整, 发现1:3的绿茶提取物基质和红茶提取物基质配置标准曲线, 可以很好的模拟两种提取物实际的基质效应, 克服了大部分农药残留的基质效应问题。

参考文献:

- [1] 丁亦男, 童小麟, 赖国银, 等. 国内外茶叶农药残留限量标准与出口茶叶安全研究 [J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(23): 8140-8145.
- [2] 叶雪珠, 赵申燕, 王强, 等. 蔬菜农药残留现状及其潜在风险分析 [J]. 中国蔬菜, 2012, 14(1): 6-80.
- [3] Quality Control Procedures for Pesticide Residues Analysis. Guidelines for residues monitoring in the European Union: SANCO/1047 6/2003[S]. EU, 2003.