

Thermo
SCIENTIFIC

赛默飞世尔科技
环境检测专题

配备 TraceFinder 软件的 LC-MS/MS 进行橙油中 250 种农药的筛选分析(一)

Charles T Yang

Dipankar Ghosh

Jonathan Beck

廖庆玲

(Thermo Fisher Scientific Inc.)

橙油可以发出香味,具有香料的功能,广泛用于消耗品中,如化妆品、药品和加工食品以及家庭清洁产品中。橙油是从橘子外层提取出来的,表层残留的农药会随之进入橙油产品,因此,橙油中的农药污染问题备受关注。

Thermo Scientific TraceFinder 是一种具有内置工作流程的软件包,用于辅助环境和食品中有关残留的常规应用分析,如橙油中农药残留的分析。该软件包括一个方法数据库,该数据库中预置了一些食品和环境检测的常见污染物的最优参数和合适的 m/z 值,用户可自定义库中所含化合物。LC-MS/MS 的常规污染物数据库按照美国国家标准及技术研究所(NIST)所要求的格式进行设置,可以帮助用户确认样品。数据的采集、分析和报告输出都可以用该软件完成。本研究将 250 种农药的混合物加入橙油样品中,利用 Thermo Scientific TSQ Vantage MS 分别选择正离子和负离子模式进行分析。

1 实验条件

向橙油中加标 250 种农药混合物溶液,分别制备每种农药浓度为 1 ppb 和 10 ppb 的橙油样品溶液。表 1 中给出了 250 种农药的名称及数据库提供的每种农药可选择的离子对数据。取 5 μL 加标橙油样品直接注入 HPLC 色谱柱进样。18 min 的保留时间被分成了几个简单的时间梯度。利用 TraceFinder 软件,将 T-SRM 用于仪器方法的建立、数据的采集和处理。在每个 T-SRM 实验中,参考先前实验中得到的每种农药特定的保留时间,设置方法只在特定的保留时间窗口中寻找 SRM 离子对,从而有效提高每次实验监测到的 SRM 离子对数量,同时增加了每次实验监测每个化合物的驻留时间和循环周期,定量结果将更为准确和灵敏。

由修改后的 QuEChERS 程序完成样品制备^[1]。样品的制备方法如下:将 250 种农药混合,用乙腈溶解,制备浓度分别为 20 ppb 和 200 ppb 的农药混合物溶液。

10 ppb 的标准溶液配方如下:将 50 μL 200 ppb 农药混合物溶液与 150 μL 乙腈、800 μL 缓冲液混合。10 ppb 的加标橙油样品溶液配方如下:向橙油的 100 μL 乙腈提取液中加入 50 μL 200 ppb 农药混合物溶液、50 μL 乙腈和 800 μL 水。样品溶液用 0.2 μm 尼龙膜进行过滤。

1 ppb 的标准溶液配方:将 50 μL 20 ppb 农药混合物溶液与 150 μL 乙腈、800 μL 缓冲液混合。1 ppb 的加标橙油样品溶液配方:将 50 μL 20 ppb 农药混合物溶液、50 μL 乙腈、800 μL 水和橙油的 100 μL 乙腈提取液混合。过滤样品溶液以去除颗粒。

2 实验仪器

HPLC: Thermo Scientific Accela HPLC 泵和 AccelaTM 自动进样器。

色谱条件: 色谱柱: Thermo Scientific Hypersil GOLDTM PFP (100 mm $\times$ 2.1 mm, 1.9 μm); 进样体积: 5 μL ; 色谱柱温度: 45 $^{\circ}\text{C}$; 流动相 A: 水 (5 mmol $\cdot$ L⁻¹ 甲酸铵); 流动相 B: 甲醇 (5 mmol $\cdot$ L⁻¹ 甲酸铵); 梯度: 0 min, 95% A, 5% B; 2 min, 75% A, 25% B; 30 min, 100% B; 35 min, 100% B

MS: 带有 HESI-II 加热电喷雾离子源的 TSQ Vantage EMRTM 三重四极杆质谱仪。

MS 条件: 离子源极性: 正离子和负离子模式; 电喷雾电压: 3500 V; 气化温度: 400 $^{\circ}\text{C}$; 离子吹扫气: 2.0 units; 离子传输管温度: 200 $^{\circ}\text{C}$; 鞘气压力 (N_2): 55 units; 辅助气压 (N_2): 15 units; Q1/Q3 峰分辨率: 0.7 amu (FWHM); 扫描宽度: 0.002 Da; 色谱过滤: 10.0 ms; 碰撞气体: 1.5 mTorr; 扫描类型 T-SRM; 循环时间: 0.4 s。250 种农药及 SRM 离子对的相关信息见表 1。

3 软件

TraceFinder 环境和食品安全软件进行实验数据的采集和处理。该软件包括一些可满足环境和食品安全市场需求的检测方法,以及综合性化合物数据库(CDS),其中给出了环境和食品安全业比较感兴趣的几百种农药、除草剂、个人护理

品和一些药物成分的 SRM 离子对和碰撞能量. 用户通常可以从 TraceFinder 给出的方法中选择适合的检测方法, 或是根据 CDS 中的 SRM 离子对信息快速创建或修改方法, 从而减少了优化方法所浪费的时间.

表 1 250 种农药及 SRM 离子对的相关信息

Pesticide Name	Precursor Ion [M+H] ⁺	Product Ions	Pesticide Name	Precursor Ion [M+H] ⁺	Product Ions
Methamidophos	142.0	95.0, 125.0	Bentazone_neg	239.1	132.0, 197.0
Naphthol, 1-	143.2	115.1, 143.2	Pirimicarb	239.1	72.0, 182.0
Methomyl	163.1	88.1, 106.1	Butoxycarboxin + NH ₄	240.1	86.2, 106.1
Fenuron	165.0	46.3, 72.1	Aldicarb sulfone + NH ₄	240.1	86.2, 148.0
o-phenylphenol	169.0	115.3, 141.3	Prometryn	242.2	157.9, 199.9
Phropham	180.0	120.0, 138.0	Terbutryn	242.2	91.0, 185.9
Acephate	184.1	95.2, 143.0	Ethoprophos	243.1	97.1, 131.1
Fuberidazole	185.1	130.1, 157.0	Cyanophos	244.0	125.1, 212.0
Propamocarb	189.0	102.1, 144.0	Fonophos	247.0	109.1, 137.1
Tricyclazole	190.1	136.1, 163.1	Fludioxinil	247.1	126.0, 180.0
Carbendazim	192.1	132.1, 160.1	Forchlorfenuron	248.1	93.0, 129.0
Isoprocarb	194.1	95.0, 137.0	Linuron	249.1	160.0, 182.0
Cymoxanil	199.1	111.1, 128.1	Clothianidin	250.1	132.1, 169.1
Cycluron	199.1	72.2, 89.1	Thiacloprid	253.1	90.2, 126.1
Pyrimethanil	200.1	82.0, 107.0	Imidacloprid	256.1	175.1, 209.1
Diamidafos (Nellite)	201.1	82.4, 107.2	Thiobencarb	258.1	100.2, 125.0
Thiabendazole	202.0	131.0, 175.0	Demeton-S	259.0	61.2, 89.2
Carbaryl	202.1	12.0, 145.0	Metobromuron	259.1	148.0, 170.0
Dinotefuran	203.2	114.0, 129.0	Phorate	261.0	75.1, 143.0
Aldicarb_Sulfoxide	207.0	89.0, 132.0	Parathion-methyl	264.0	109.1, 124.9, 232.1
Isoproturon	207.1	72.0, 165.2	Diethofencarb	268.2	180.1, 226.0
Promecarb	208.1	109.0, 151.0	Thiometon + Na	268.9	61.1, 89.1
Aldicarb+NH ₄	208.1	89.2, 116.1	Mepronil	270.1	119.0, 228.0
Butoxycarboxin	208.1	91.4, 109.2	Nitenpyram	271.2	225.0, 237.0
Aminocarb	209.1	137.1, 152.1	Methoprotrene	272.2	198.0, 240.0
Propoxur	210.1	111.1, 168.1	Disulfoton	274.9	61.3, 89.3
Acibenzolar-S-methyl	211.1	136.0, 140.0	Neburon	275.1	57.2, 88.0
Chlortoluron	213.1	140.0, 168.0	Bromoxynil	276.1	79.0, 81.0
Omethoate	214.1	155.0, 183.0	Fenitrothion	278.0	108.8, 125.1, 246.0
Simetryne	214.1	96.0, 124.0	Fenthion	279.0	169.1, 247.0
Monolinuron	215.1	99.0, 126.0	Oxadixyl	279.0	132.0, 219.0
Metribuzin	215.1	131.0, 187.1	Metaxyl	280.1	192.1, 220.1
Pymetrozine	218.0	79.0, 105.0	Propetamphos	282.0	138.1, 156.0
Pyracarbolid	218.2	96.9, 124.9	Penconazole	284.1	70.1, 159.0
Thidiazuron	221.1	94.2, 102.1	Ethofumesate	287.0	120.9, 258.9
Formetanate	222.1	120.0, 165.0	Vamidothion	288.1	118.1, 146.0
Bufencarb	222.1	77.2, 95.2	Terbufos	289.0	57.5, 103.1
Methabenzthiazuron	222.1	150.0, 165.0	Iprobenfos	289.0	91.2, 205.0
Carbofuran	222.1	123.1, 165.1	Myclobutanil	289.1	70.2, 125.0
Acetamiprid	223.1	90.2, 126.1	Chloroxuron	291.1	46.2, 72.2
Butoxycarboxin	223.1	86.2, 106.1	Parathion	292.0	97.0, 236.0
Mexacarbate	223.2	151.0, 166.0	Uniconazole	292.1	70.2, 125.0
Monocrotophos	224.1	127.0, 193.1	Cyproconazole	292.1	93.2, 125.0
Dioxacarb	224.1	123.1, 167.1	Thiamethoxam	292.2	132.0, 211.1
Mepanipyrim	224.1	77.0, 106.0	Amitraz	294.1	122.2, 163.1
Bendiocarb	224.2	106.0, 109.1	Paclubutrazole	294.1	70.0, 125.0
Aldicarb sulfoxide + NH ₄	224.2	89.0, 131.7	Triadimefon	294.2	197.1, 225.1
Mevinphos	225.1	127.1, 192.8	Triadimenol	296.1	70.0, 99.0
Cyprodinil	226.0	93.0, 108.0	Imazalil	297.2	159.0, 201.0
Methiocarb	226.1	121.0, 169.0	Spiroxamine	298.2	100.0, 144.0
Ethiofencarb	226.1	107.0, 106.0	Quinalphos	298.9	163.1, 243.0
Secbumeton	226.2	99.9, 169.9	Mefenacet	299.2	120.1, 148.0
Prometon	226.2	141.9, 184.0	Ditalimfos	300.1	144.2, 145.3
Terbumeton	226.2	113.9, 169.9	Phenmedipham	301.2	136.0, 168.0
Ametryn	228.2	96.0, 185.9	Bifenazate	301.2	152.0, 170.0
Tebuthiuron	229.2	116.1, 172.1	Fenhexamid	302.1	55.0, 97.0
Dimethoate	230.1	125.1, 199.1	Furalaxyl	302.1	95.0, 242.1
Flonicamid	230.1	174.1, 203.1	Flutriafol	302.2	70.1, 123.0
Fluometuron	233.1	46.3, 72.1	Fenoxycarb	302.2	88.0, 116.0
Diuron	233.1	46.3, 72.0	Methidathion	302.9	85.2, 144.9
Siduron	233.1	94.0, 137.0	Clofentezine	303.1	102.0, 138.0
Carboxin	236.0	87.0, 143.0	Fenamiphos	304.0	217.0, 234.0
Thiofanox + NH ₄	236.1	57.2, 76.1	Fenpropimorph	304.4	130.1, 147.1
Oxamyl + NH ₄	237.1	72.1, 90.1	Diazinon	305.0	153.1, 169.1
Carbetamide	237.1	118.1, 192.0	Pirimiphos-methyl	306.0	108.2, 164.1
Carbofuran-3-hydroxy	238.1	181.1, 220.1	Buprofezin	306.2	116.0, 201.0
Diclotophos	238.1	112.1, 193.1	Fenazaquin	307.2	57.2, 160.9

续表 1

Pesticide Name	Precursor Ion [M+H] ⁺	Product Ions	Pesticide Name	Precursor Ion [M+H] ⁺	Product Ions
Quinoxifen	307.9	161.9, 196.8	Tetraconazole	372.2	70.0, 159.0
Tebuconazole	308.2	70.2, 125.0	Famoxadone	373.1	282.4, 329.6
Diflubenzuron	308.9	156.0, 289.0	Pyrazophos	374.0	194.0, 222.1
Fensulfothion	309.2	163.0, 251.0	Fluquinconazole	376.2	307.0, 349.2
Edifenphos	311.0	109.1, 283.0	Prochloraz	376.2	266.0, 308.0
Fenamidone	312.2	236.2, 264.2	Bromuconazole 46	378.0	70.2, 159.0
Triazophos	314.0	119.2, 162.1	Teflubenzuron	379.2	196.0, 339.0
Kresoxim-methyl	314.1	222.1, 267.1	Benthiavalicarb	382.1	116.0, 180.0
Hexaconazole	314.1	70.2, 159.0	Furathiocarb	383.2	195.0, 252.0
DEF	315.0	169.0, 259.1	Ethion	384.9	97.1, 143.0
Nuarimol	315.1	81.0, 251.9	Dimethomorph	388.1	165.0, 301.0
Flusiazole	316.2	165.0, 247.1	Pyraclostrobin	388.2	163.0, 194.0
Bupirimate	317.3	108.1, 166.1	Famoxadone + NH ₄	392.1	238.0, 331.2
Phosmet	317.9	133.1, 160.1	Rotenone	395.3	192.1, 213.2
Azinphos-methyl	317.9	125.0, 261.0	Ethiprole	397.1	255.0, 351.0
Triticonazole	318.1	70.0, 125.0	Flucarbazone	397.1	115.0, 129.9
Desmedipham + NH ₄	318.2	136.0, 182.0	Alanycarb	400.3	91.0, 238.0
Tebupirimfos	319.1	166.1, 210.2	Pinoxaden	401.2	57.1, 317.0
Metconazole	320.2	70.1, 124.9	Sulfentrazone	404.0	307.0, 387.0
Phenthoate	320.9	79.3, 247.0	Azoxystrobin	404.1	329.1, 372.1
Iprovalicarb	321.2	119.0, 203.0	Difenoconazole	406.2	111.0, 251.0
Pyriproxyfen	322.2	96.0, 185.3	Trifloxystrobin	409.3	186.0, 206.1
Sulprofos	322.9	218.9, 247.0	Spirodiclofen	411.0	213.1, 313.1
Sulfotep-ethyl	323.2	219.0, 247.1	Benfuracarb	411.1	195.1, 252.0
EPN	324.0	157.0, 296.0	Mandipropamid	412.1	327.9, 355.9
Flutolanil	324.2	242.0, 262.0	Carfentrazone-ethyl	412.2	366.2, 384.0
Cyazofamid	325.2	108.0, 261.0	Fenpyroximate	422.2	214.0, 366.0
Famphur	326.0	217.0, 281.0	Fipronil	437.2	330.2, 368.0
Diniconazole	326.2	70.2, 148.2	Hexaflumuron	458.9	175.0, 439.0
Benalaxyl	326.2	148.0, 208.0	Fluoxastrobin	459.2	188.0, 427.1
Dimoxystrobin	327.1	116.0, 205.0	Fluazinam	463.2	398.0, 416.0
Diclobutrazol	328.1	70.2, 159.0	Temephos	466.9	405.1, 419.1
Etaconazole	328.2	123.0, 159.0	Dioxathion	474.0	153.0, 271.1
Epoxiconazole	330.2	121.0, 123.0	Flufenoxuron	487.2	156.0, 304.0
Malathion	330.9	99.2, 285.0	Novaluron	491.2	305.0, 471.0
Fenarimol	331.1	81.0, 268.0	Butafenacil + NH ₄	492.3	180.0, 331.0
Pirimiphos ethyl	334.1	182.1, 198.1	Novaluron	493.3	141.0, 158.0
Ipcnazole	334.1	70.2, 125.0	Hydramethylnon	495.3	150.9, 323.0
Tebufenpyrad	334.2	117.0, 145.2	Lufenuron_neg	509.2	175.0, 326.0
Zoxamide	336.2	159.0, 187.0	Lufenuron	511.3	141.0, 158.0
Fenbuconazole	337.0	70.4, 125.1	Milbemycin A3	511.4	475.2, 493.2
Bitertanol	338.1	99.0, 269.0	Milbemycin A4 - H ₂ O	525.4	489.2, 507.2
Mesotrione	340.2	185.9, 228.0	Noviflumuron	527.0	193.0, 344.0
Pyridaphenthion	341.1	189.0, 205.0	Indoxacarb	528.3	203.0, 293.0
Prothioconazole	342.0	100.0, 306.0	Chlorfluzuron	539.7, 541.9	383.0, 385.0
Propiconazole	342.2	69.2, 159.0	Milbemycin A4 + NH ₄	560.4	507.2, 525.2
Thiophanate-methyl	343.2	151.1, 311.2	Moxidectin	640.2	498.5, 528.5
Boscalid	343.2	271.0, 307.0	Spinosyn A	732.5	98.0, 142.0
Azinphos-ethyl	346.0	132.1, 160.1	Spinosyn D	746.5	98.0, 142.0
Isofenfos	346.0	217.0, 245.0	Emamectin B1b	872.4	158.2, 302.3
Triflumizole	346.1	73.0, 278.1	Avermectin B1b + NH ₄	876.5	145.0, 291.0
Tebufenozide	353.1	133.0, 297.0	Emamectin	886.7	158.0, 302.0
Hexythiazax	353.2	168.1, 228.2	Avermectin B1a + NH ₄	890.4	305.3, 307.0, 567.4
Piperonyl butoxide	356.2	119.0, 177.0	Ivermectin B1a + NH ₄	892.5	307.0, 569.0
Triflumuron	359.1	139.0, 156.0	Avermectin B1a + Na	895.4	183.1, 751.5
Clethodim	360.2	164.0, 268.0	Doramectin	916.4	331.4, 593.5
Etoxazole	360.2	141.0, 177.1	Eprinomectin B1a	936.5	352.1, 490.2
Isoxaflutole	360.2	220.0, 251.0			
Topramezone	364.2	124.9, 333.9			
Flufenacet	364.2	152.0, 194.0			
Benzoximate	364.4	105.2, 199.2			
Pyridaben	365.2	147.0, 309.1			
Methoxyfenozide	367.3	105.0, 149.0			
Propargite	368.2	174.9, 231.0			
Picoxystrobin	368.2	145.0, 205.1			
Loxynil	369.9	127.0, 215.0, 242.9			
Spiromefesin	371.3	255.3, 273.3			