

QuEChERS 方法对茶叶中多种农药残留的 UPLC-MS/MS 测定

《GB 23200.113-2018 植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定》

一、样品提取

准确称取 2.0 g 经粉碎的绿茶于 50 mL 离心管中，加 10 mL 水涡旋混匀 30s，静置 30 min，加入 15 mL 1% 乙酸乙腈，2500 rpm 涡旋 2 min，然后加入 6 g 无水硫酸镁，1.5 g 醋酸钠盐包 (Cat.No.COQ050020H)，手动混匀后 2500 rpm 涡旋 5 min，5000 r/min 离心 5 min，上层乙腈层待净化。

二、样品净化

取 8 mL 待净化液加入至 15 mL QuEChERS 净化管 (Cat.No.COQ015047H)，涡旋 5 min，5000 r/min 离心 5 min，准确吸取 2 mL 上清液于另一干净 15 mL 离心管中，40°C 水浴氮气吹至近干，用 1 mL 60% 乙腈水溶液重新溶解，过 0.22 μm 尼龙滤膜供上机测试。

三、标曲配制

称取空白茶叶样品 2.0 g 按照上述一、二步骤进行至氮吹干，作为空白基质提取液；

分别精密量取一定量的混合标准液加入到空白基质提取液中，用 60% 乙腈水溶液定容至 1 mL，配制成适当浓度的基质混合标准工作溶液。

四、仪器条件

色谱条件

仪器：UPLC-MS/MS (Thermo Fisher TQS Endura)

色谱柱：CommaSil® ODS (2.1 mm×100 mm, 3.0 μm)

流动相：A：水 (0.1% 甲酸) B：甲醇 (0.1% 甲酸)

洗脱方式：梯度洗脱，见表 1

表 1 梯度洗脱程序

时间 /min	A/%	B/%
0	98	2
1.0	95	5
4.0	70	30
8.0	30	70
9.0	30	70
10.0	2	98
13.5	2	98
14.0	98	2
15.0	98	2

流速：0.4 mL/min

柱温：35°C

进样量：5 μL

质谱条件

离子源：HESI

电喷雾电压：3500 V

鞘气压力：30 arb

辅气压力：2 arb

离子传输管：380°C

辅气温度：350°C

表 2 组分名称、保留时间及特征离子一览表 (* 为定量离子)

序号	名称	保留时间 /min	母离子	子离子
1	甲胺磷	0.98	142.1	94.083*, 125.0
2	乙酰甲胺磷	2.95	184.0	143.0*, 125.0
3	久效磷	5.30	224.1	192.929*, 109.071
4	甲基硫环磷	5.35	228.0	167.917*, 109.083
5	内吸磷	7.10	259.1	230.917*, 141.929
6	硫环磷	7.11	256.0	139.917*, 227.917
7	磷胺	7.46	300.0	174.0*, 127.0
8	水胺硫磷	8.8	312.0	269.887*, 235.958
9	马拉硫磷	9.79	331.0	99.083*, 127.071
10	氯唑磷	10.7	314.0	162.0*, 271.917
11	灭线磷	10.16	243.1	214.988*, 172.917
12	苯线磷	10.29	304.1	216.917*, 233.929
13	甲基异硫磷	10.53	332.2	230.917*, 121.071
14	治螟磷	10.63	323.0	294.917*, 170.929
15	蝇毒磷	10.68	363.0	226.917*, 306.917
16	伏杀硫磷	10.72	368.1	181.917*, 321.946
17	倍硫磷	10.73	279.0	246.917*, 168.958
18	地虫硫磷	10.75	247.0	109.083*, 137.0
19	甲拌磷	10.83	261.0	75.238*, 170.845
20	多菌灵	4.56	192.1	160.054*, 132.012
21	乐果	6.22	230.0	198.988*, 125.125
22	氧乐果	3.55	214.1	182.917*, 125.0
23	啶虫脒	6.29	223.2	126*, 90.179
24	吡虫啉	5.82	256.1	209.0*, 175.083
25	硫双威	8.46	355.1	88.196*, 107.875
26	涕灭威亚砷	3.90	207.1	89.167*, 132.054
27	克百威	7.89	222.3	165.012*, 123.083
28	丁硫克百威	11.53	381.2	118.1*, 160.146
29	甲磺隆	8.02	382.0	167.0*, 198.929
30	氯磺隆	8.29	358.0	167.0*, 141.042
31	胺苯磺隆	8.42	411.1	196.0*, 168.0
32	莠去津	8.69	216.0	173.946*, 132.083
33	啶菌酯	8.02	404.0	372.083*, 344.143
34	啶菌环胺	9.86	226.1	210.083*, 108.298
35	肟菌酯	10.89	409.3	186.0*, 145.0
36	除虫脲	10.38	311.0	158.071*, 141.071
37	密霉胺	8.67	200.0	183.054*, 182.03
38	丁草胺	11.09	312.0	238.083*, 162.137
39	特丁硫磷	11.09	289.1	103.125*, 57.363
40	毒死蜱	11.22	350.0	197.905*, 321.905

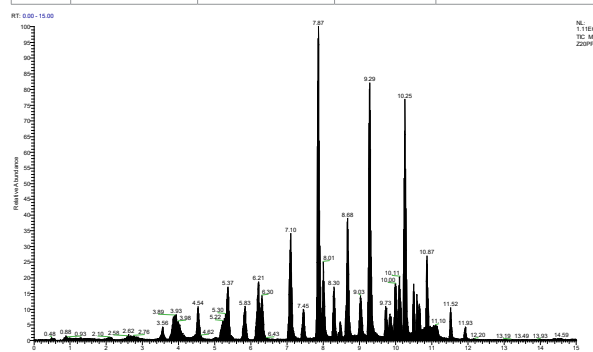


图 1 添加浓度为 20 μg/L 的 40 种农药多残留检测的总离子流图

五、实验结果

表 3 绿茶中 40 种农药残留加标回收结果

目标物	加标浓度 (mg/kg)	回收率				平均回 收率 %	RSD %
		1	2	3	4		
甲胺磷	0.375	93.50	95.26	90.02	94.89	93.4	2.6
	0.500	86.30	85.48	83.44	81.48	84.2	2.6
乙酰甲胺磷	0.375	94.77	91.90	93.05	96.14	94.0	2.0
	0.500	85.95	87.82	87.45	84.46	86.4	1.8
氧乐果	0.375	94.35	94.13	86.86	94.10	92.4	4.0
	0.500	98.56	103.99	100.69	97.38	100.2	2.9
涕灭威亚砷	0.375	87.68	106.83	93.02	88.44	94.0	9.4
	0.500	110.81	104.14	90.93	105.29	102.8	8.2
多菌灵	0.375	79.85	76.13	69.55	74.57	75.0	5.7
	0.500	77.77	80.34	78.07	75.99	78.0	2.3
久效磷	0.375	80.77	86.43	89.67	78.75	83.9	6.0
	0.500	127.14	102.76	120.45	75.35	106.4	21.7
甲基硫环磷	0.375	83.53	84.11	82.54	77.98	82.0	3.4
	0.500	87.93	103.83	99.07	76.16	91.7	13.5
吡虫啉	0.375	90.94	91.04	86.28	78.76	86.8	6.7
	0.500	91.63	71.99	77.40	82.58	80.9	10.3
乐果	0.375	87.36	94.66	89.69	94.76	91.6	4.0
	0.500	89.77	92.57	94.66	96.46	93.4	3.1
啶虫脒	0.375	86.60	83.96	82.70	83.23	84.1	2.1
	0.500	84.75	83.13	85.85	91.07	86.2	4.0
内吸磷	0.375	81.25	87.00	85.49	77.31	82.8	5.3
	0.500	87.08	83.95	85.80	82.12	84.7	2.6
硫环磷	0.375	97.60	96.31	91.93	93.63	94.9	2.7
	0.500	91.64	92.06	91.75	93.56	92.2	1.0
磷胺	0.375	100.00	102.76	98.27	97.51	99.6	2.3
	0.500	90.51	92.44	94.48	94.44	93.0	2.0
克百威	0.375	113.18	110.92	107.06	102.80	108.5	4.2
	0.500	107.98	104.91	111.24	107.99	108.0	2.4
甲磺隆	0.375	81.52	82.93	76.87	76.69	79.5	4.0
	0.500	75.90	77.25	77.65	78.14	77.2	1.2
氯磺隆	0.375	62.05	59.20	58.55	58.11	59.5	3.0
	0.500	59.72	58.90	64.41	60.88	61.0	4.0
胺苯磺隆	0.375	95.80	86.70	85.17	82.49	87.5	6.6
	0.500	84.07	84.91	88.35	92.10	87.4	4.2
硫双威	0.375	89.22	84.02	79.81	81.35	83.6	4.9
	0.500	75.77	72.60	79.59	79.16	76.8	4.3
灭霉胺	0.375	82.82	83.21	81.60	77.43	81.3	3.3
	0.500	76.40	76.01	80.33	77.57	77.6	2.5
秀去津	0.375	94.89	95.29	91.28	88.90	92.6	3.3
	0.500	87.60	86.69	92.07	93.05	89.9	3.5
水胺硫磷	0.375	87.89	101.94	100.58	97.34	96.9	6.5
	0.500	92.13	91.69	84.77	82.52	87.8	5.5
啶菌酯	0.375	102.39	100.91	99.60	96.35	99.8	2.6
	0.500	93.23	89.52	96.54	97.36	94.2	3.8
马拉硫磷	0.375	84.75	87.95	82.87	85.06	85.2	2.5
	0.500	86.09	79.61	80.76	82.99	82.4	3.5

啶菌环胺	0.375	82.58	87.75	81.88	83.91	84.0	3.1
	0.500	78.37	76.22	83.72	81.94	80.1	4.2
氯唑磷	0.375	90.57	92.09	90.46	86.98	90.0	2.4
	0.500	86.81	85.68	85.56	86.90	86.2	0.8
灭线磷	0.375	93.17	92.97	90.98	89.82	91.7	1.8
	0.500	82.77	82.91	87.02	87.06	84.9	2.9
苯线磷	0.375	89.62	93.13	89.20	89.69	90.4	2.0
	0.500	80.85	80.15	85.95	85.92	83.2	3.8
除虫脲	0.375	85.66	86.01	86.25	82.06	85.0	2.3
	0.500	78.16	77.44	82.00	82.77	80.1	3.3
甲基异硫磷	0.375	90.27	92.40	89.23	90.69	90.6	1.5
	0.500	82.96	84.77	88.74	86.63	85.8	2.9
治螟磷	0.375	89.73	91.74	88.63	89.30	89.8	1.5
	0.500	79.30	77.89	83.75	84.95	81.5	4.2
蝇毒磷	0.375	92.17	91.22	88.96	89.39	90.4	1.7
	0.500	78.28	78.94	81.78	82.63	80.4	2.6
伏杀硫磷	0.375	90.35	93.47	84.54	84.98	88.3	4.9
	0.500	81.69	78.38	80.65	80.26	80.2	1.7
倍硫磷	0.375	90.61	87.86	82.13	74.41	83.8	8.5
	0.500	76.61	71.34	78.97	74.90	75.5	4.3
地虫硫磷	0.375	88.85	86.47	88.61	84.27	87.1	2.5
	0.500	76.13	76.45	81.75	82.53	79.2	4.3
甲拌磷	0.375	86.61	87.82	88.97	82.15	86.4	3.5
	0.500	78.50	81.91	82.23	90.33	83.2	6.0
胍菌酯	0.375	97.64	98.16	88.71	90.57	93.8	5.2
	0.500	92.31	91.54	97.13	97.35	94.6	3.3
丁草胺	0.375	88.42	88.29	84.32	84.10	86.3	2.8
	0.500	80.75	76.21	83.02	87.85	82.0	5.9
特丁硫磷	0.375	88.74	77.40	83.17	73.77	80.8	8.1
	0.500	80.76	84.26	78.75	75.38	79.8	4.7
毒死蜱	0.375	72.91	63.96	66.38	64.44	66.9	6.2
	0.500	69.73	66.96	76.19	68.69	70.4	5.7
丁硫克百威	0.375	17.27	19.25	19.17	19.06	18.7	5.1
	0.500	12.75	13.12	15.05	15.35	14.1	9.4

六、注意事项

- 1) 该实验采用 UPLC-MS/MS 进行茶叶中多种农药残留的测定, QuEChER 方法净化, 外标法定量, 建议配制基质标曲进行定量, 否则会在基质效应, 影响仪器准确定量;
- 2) 从表 3 绿茶中多农残添加回收结果可知: 大部分农药回收率都在 70%-110% 之间, RSD 小于 10%, 可以满足绝大多数客户测试需求。但该法不适合做丁硫克百威, 回收率 20% 以下, 是因为丁硫克百威在酸性条件下会分解为克百威, 因此在酸性条件下检测出克百威, 还需调整方法重新验证。
- 3) 茶叶样本需先加水静置 30 min, 因为干燥的茶叶是蜷缩的, 如采用此法直接用乙腈提取一次会造成提取不充分, 结果假阴性。因此需先加水使茶叶舒展, 提高乙腈的提取效率, EN15662-2018 中对此也有详细的描述。

订购信息

货号	描述	包装
COQ050020H	6 g 硫酸镁、1.5 g 无水醋酸钠, 50 mL 离心管, 带离心管架	50 支 / 盒
COQ015047H	1200 mg 硫酸镁、400 mg PSA、400 mg C18、200 mg GCB, 15 mL 离心管, 带离心管架	50 支 / 盒
SDC-3000-D	biocomma® 多管涡旋混匀仪	1 台 / 箱
SF130-22-NL	尼龙 /Φ13 mm/0.22 μm/ 有机系	100 个 / 盒
MF047-22-MCE	MCE/Φ47 mm/0.45 μm/ 水系	200 片 / 盒
MF047-22-NL	尼龙 /Φ47 mm/0.22 μm/ 有机系	200 片 / 盒
SC2-5	2 mL 蓝色聚丙烯盖, 预开口, 9-425	100 个 / 盒
V2-AL	2 mL 螺纹棕色样品瓶, 带书写处 11.6*32 mm, 9-425	100 个 / 盒