



抽提式 QuEChERS 方法用于红茶中 112 种农药残留量的同时检测 LC-MS/MS 法

AF10004

应用及技术服务部

摘要 本实验采用抽提式 QuEChERS 方法结合液相色谱-串联质谱 (抽提式 QuEChERS-LC-MS/MS), 建立了红茶中农药残留的检测方法。样品中的农药经乙腈提取, Cleanert NANO 碳净化固相萃取柱净化, Venusil ASB C18 色谱柱 ($2.1 \times 150 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$, $150 \text{ \AA}$) 分离, 0.1%甲酸水溶液和 0.1%甲酸乙腈为流动相进行梯度洗脱, 外标法进行定量。结果表明, 农药标品添加量为 0.02 mg/kg 时, 回收率在 60%~110%之间, 能够满足检测要求。

关键词: LC-MS/MS; 农药残留; Cleanert NANO 碳净化固相萃取柱; Venusil ASB C18 色谱柱

前言

农药残留是农药使用后一个时期内没有被分解而残留于生物体、收获物、土壤、水体、大气中的微量农药原体、有毒代谢物、降解物和杂质的总称。施用于作物上的农药, 其中一部分附着于作物上, 一部分散落在土壤、大气和水等环境中, 环境残存的农药中的一部分又会被植物吸收。残留农药直接通过植物果实或水、大气到达人、畜体内或通过环境、食物链最终传递给人、畜。

因此通过有效的实验技术手段, 对食品中的有关农药残留进行监控, 以确保消费者对食品消费的安全具有重要意义。

本实验以红茶中农药残留的检测方法为基础, 通过优化前处理方法建立了同时确证定量多种农药在红茶中的高效液相串联质谱的检测方法。

实验部分

仪器、试剂与材料

主要仪器设备

AB SCIEX API 4000+液相质谱联用仪

地址: 天津经济开发区西区南大街 179 号 邮编: 300462

电话: 022-25321032 传真: 022-25321033

Email: service@agela.com.cn 网址: www.agela.com.cn 客服: 400-606-8099



试剂材料

乙腈为色谱纯；实验用水为超纯水；

112 种农药残留标准品（纯度 99%）；

0.1%甲酸水溶液：取甲酸 0.1 mL，用水溶解并稀释至 100 mL；

0.1%甲酸乙腈溶液：取甲酸 0.1 mL，用乙腈溶解并稀释至 100 mL；

蔬菜水果提取管：4 g 无水硫酸镁，1 g 氯化钠；

一次性无菌注射器；针式过滤器(0.22 μm ，直径 13 mm)；

Cleanert NANO 碳纳米固相萃取柱：150 mg/1 mL

样品制备

样品提取

称取茶叶粉 2.0 g，置于 50 mL 离心管中，加入 10 mL 水，静置 1 h 后，加入 15 mL 乙腈，4.0 g 硫酸镁和 1.0 g 氯化钠（MS-MG5055），手动剧烈振摇 1 min，8000 r/min 离心 5 min。取 1 mL 上清液作为待净化液。

样品净化

用 10 mL 注射器串联博纳艾杰尔 Cleanert NANO 碳纳米固相萃取柱（IC-NN1510-C），抽取提取液 1 mL，然后再推出，此步骤重复 3 次，然后将滤液过 0.22 μm 有机滤膜，待 LC-MS/MS 测定。

基质混合标准工作溶液配制

取高浓度农药混合标准溶液，用空白样品基质溶液稀释成 0.02 $\mu\text{g/mL}$ 的基质混合标准工作溶液。

实验条件

液相条件

色谱柱：Venusil ASB C18，5 μm ，150 $\text{\AA}$ ，2.1 $\times$ 150 mm

流动相：A: 0.1%甲酸水溶液；B: 0.1%甲酸乙腈，使用前经微孔滤膜过滤

柱温：30 $^{\circ}\text{C}$

进样量：10 μL

质谱条件

离子源：ESI+；电喷雾电压：5500 V；雾化气压力：50 psi；气帘气压力：

15 psi；辅助气压力：50 psi；离子源温度：400 $^{\circ}\text{C}$ ；采集方式：多反应监测(MRM)。

地址：天津经济开发区西区南大街 179 号 邮编：300462

电话：022-25321032 传真：022-25321033

Email: service@agela.com.cn 网址: www.agela.com.cn 客服: 400-606-8099



梯度洗脱：见表1

表1. 液相色谱梯度洗脱条件

时间/min	流速/(mL/min)	A/%	B/%
0.00	0.30	99	1
3.00	0.30	70	30
6.00	0.30	60	40
9.00	0.30	60	40
15.00	0.30	40	60
19.00	0.30	1	99
23.00	0.30	1	99
23.01	0.30	99	1
40.00	0.30	99	1

质谱参数：见表2

表2. 112种农药质谱参数

物质名称	Q1	Q3	DP/V	CE/V
烯啶虫胺	271	237	86	27
Nitenpyram		126	91	37
涕灭威亚砷	207	132	56	11
Aldicarb-sulfoxide		89	56	11
氟啶虫酰胺	230	203	71	25
Flonicamid		174	71	27
杀线威	237	72	41	13
Oxamyl		90	41	13
砒吸磷	247	169	51	19
Demeton-S-methyl sulfoxide		109	46	19



久效磷		127	61	21
Monocrotophos	224	98	61	17
噻虫胺		169	31	19
Clothianidin	250	132	31	23
乐果		199	31	15
Dimethoate	230	171	31	15
久效威砒		57	61	11
Thiofanox-sulfone	251	76	61	11
啉虫脒		126	66	29
Acetamiprid	223	56	66	29
霜脲氰		128	51	13
Cymoxanil	199	111	56	13
硫环磷		140	71	33
Phosfolan	256	228	71	33
氧化萎锈灵		175	61	21
Oxycarboxin	268	147	61	33
双酰草胺		192	71	13
Carbetamide	237	118	71	13
丁噻隆		116	76	25
Tebuthiuron	229	172	76	25
丁苯吗啉		147	56	37
Fenpropimorph	304	130	66	37
磷胺		174	51	19
Phosphamidon	300	127	51	19
辛硫磷		144	161	29
Phoxim	299	100	161	29
异噁隆	212	72	36	35



Isouron		167	36	12
氰草津	241	132	46	35
Cyanazine		174	36	35
环草定	235	153	71	23
Lenacil		136	71	45
甲基硫菌灵	343	151	71	29
Thiophanate-methyl		192	71	29
噻吩磺隆	388	167	46	35
Thifensulfuron-methyl		141	61	35
克百威	222	123	61	31
Carbofuran		165	61	31
醚磺隆	414	183	96	33
Cinosulfuron		157	96	33
硫双威	355	88	71	21
Thiodicarb		108	81	21
醚苯磺隆	402	141	51	29
Triasulfuron		167	51	29
甲萘威	202	145	56	15
Carbaryl		127	56	15
敌草隆	233	72	91	35
Diuron1		160	96	35
氟草隆	233	72	71	37
Fluometuron 1		160	76	37
酰嘧磺隆	370	261	56	21
Amidosulfuron		279	56	17
萎锈灵	236	143	76	21
Carboxin		87	76	21



乙硫苯威		76	101	93
Ethiofencarb	226	107	86	93
绿谷隆		148	36	21
Monolinuron	215	126	36	25
胺苯磺隆		196	76	23
Ethametsulfuron-methyl	411	170	71	25
异丙隆		165	86	21
Isoproturon	207	72	86	31
乙嘧啶磺酸酯		166	96	33
Bupirimate	317	272	96	33
四唑嘧磺隆		182	86	23
Azimsulfuron	425	156	86	23
甲基二磺隆		182	81	31
Mesosulfuron-methyl	504	306	76	31
氧环唑		231	106	25
Azaconazole	300	159	101	25
乙黄隆		218	116	39
Sulfosulfuron	471	156	116	39
硫双威		151	71	29
Thiophanate	371	325	76	17
苯嘧磺隆		149	71	31
Bensulfuron-methyl	411	182	71	31
氯虫苯甲酰胺		453	51	21
Chlorantraniliprole	484	286	56	19
烟嘧磺隆		182	111	27
Nicosulfuron	411	213	111	23
丰索磷	309	253	86	25



Fensulfothion		157	91	33
双氯磺草胺		161	101	23
	407			
Diclosulam		379	101	23
唑吡啶磺隆		156	86	27
	413			
Imazosulfuron		139	81	53
乙基多杀菌素		142	116	41
	748			
Spinetoram		374	136	41
甲硫威		169	56	13
	226			
Methiocarb		121	56	25
丙苯磺隆		180	116	19
	421			
Propoxycarbazone		138	116	39
乙霉威		226	56	15
	268			
Diethofencarb		152	56	15
甲基磺隆		167	56	29
	508			
Iodosulfuron-methyl		141	56	37
利谷隆		160	56	25
	249			
Linuron		182	56	21
猛杀威		109	61	23
	208			
Promecarb		151	61	23
啶霉威		119	66	25
	321			
Iprovalicarb		203	71	13
氟磺隆		141	116	31
	420			
Prosulfuron		167	116	27
吡啶磺隆		182	81	25
	415			
Pyrazosulfuron-ethyl		369	81	25
甲基对氧磷		202	30	43
	276			
Paraoxon-methyl		154	30	11



苯线磷		217	96	31
	304			
Fenamiphos		202	96	47
螺虫乙酯		216	46	47
	374			
Spirotetramat		173	46	47
枯草隆		218	96	35
	291			
Chloroxuron		72	101	35
二苯隆		185	96	19
	303			
Cumyluron		125	96	19
环酰菌胺		97	76	33
	302			
Fenhexamid		55	76	33
苯噻酰草胺		148	111	21
	299			
Mefenacet		120	111	37
氯吡嘧磺隆		182	106	29
	435			
Halosulfuron Methyl		92	111	29
啞菌酯		372	51	21
	404			
Azoxystrobin		344	51	21
啶酰菌胺		307	41	29
	343			
Boscalid		140	36	29
氟吡菌胺		173	91	31
	383			
Fluopicolide		305	91	31
双炔酰菌胺		328	76	21
	412			
Mandipropamid		125	76	45
异丙甲草胺		252	66	21
	284			
Metolachlor		176	66	35
杀铃脲		264	46	19
	493			
Triflusulfuron-methyl		238	56	19
甲氧虫酰肼		149	56	23
	369			



Methoxyfenozide		133	51	35
噻草酮	422	261	76	25
Cyclosulfamuron		218	151	25
唑草胺/苯酮唑	351	100	71	15
Cafenstrole		72	71	15
噻吩草胺	324	127	46	17
Thenylchlor		59	46	27
灭幼脲	309	156	76	21
Chlorbenzuron		139	76	21
腈苯唑	337	125	96	43
Fenbuconazole		70	96	41
苯氧威	302	116	76	17
Fenoxycarb		88	81	17
鱼藤酮	395	192	101	33
Rotenone		213	111	33
敌瘟磷	311	283	81	19
Edifenphos		109	81	19
棉铃威	400	91	56	27
Alanycarb		238	51	27
虫酰肼	353	133	96	27
Tebufenozide		297	96	13
异丙草胺	284	224	61	15
Propisochlor		212	61	15
氟噻甲草酯	404	215	111	57
Fluthiacet-Methyl		274	121	41
苄草唑	404	91	81	61
Pyrazoxyfen		105	76	61



氟虫双酰胺		408	61	13
Flubendiamide	683	274	56	13
双苯恶唑酸		232	76	23
Isoxadifen-Ethyl	296	105	76	33
杀铃脲		156	116	25
Triflumuron	359	139	80	35
地散磷		158	121	33
Bensulide	398	314	136	33
氯嘧磺隆		314	51	23
Chlorimuron-ethyl	415	218	51	23
吡唑醚菌酯		163	56	35
Pyraclostrobin	388	194	56	35
戊菌隆		125	61	37
Pencycuron	329	218	106	23
蝇毒磷		227	56	35
Coumaphos	363	307	46	25
乙拌磷		89	36	15
Disulfoton	275	61	36	15
噻草酮		280	96	19
Cycloxydim	326	180	96	19
高效氟吡甲禾灵		316	46	25
Haloxyp-R-methyl	376	91	41	25
噁唑磷		170	76	21
Isoxathion	314	113	71	39
茚虫威		218	41	31
Indoxacarb	528	150	41	33
烯草酮	360	164	51	29



Clethodim		268	51	17
烯禾定		178	71	27
	328			
Sethoxydim		282	81	27
亚胺唑		125	61	41
	411			
Imibenconazole		342	71	23
氟线威		195	91	25
	383			
Furathiocarb		252	91	19
丙硫克百威		252	51	19
	411			
Benfuracarb		195	46	19
三甲苯草酮		284	76	19
	330			
Tralkoxydim		138	76	19
氟唑磺隆		341	121	21
	419			
Flucarbazone-sodium		152	116	21
氟虫脲		158	40	30
	489			
Flufenoxuron		141	40	30
双硫磷		125	51	37
	467			
Temephos		155	111	37
仲丁灵		240	36	19
	296			
Butralin		222	36	31
唑螨酯		135	51	45
	422			
Fenpyroximate		336	61	45
螺甲螨酯		273	46	33
	371			
Spiromesifen		255	46	33
丁硫克百威		118	66	29
	381			
Carbosulfan		160	71	21
内吸磷		195	136	67
	517			
Demeton1		91	136	75



注：本实验中所有农药都以第一组离子对做定量离子对。

结果与讨论

实验结果

由表 3 可知，采用抽提式 QuEChERS 结合高效液相串联质谱法检测农药加标回收率在 60%~110%之间，RSD 值小于 10%，能够满足检测要求。由图 1、2、3、4 可看出经 Cleanert NANO 碳纳米固相萃取柱净化，采用 Venusil ASB C18 色谱柱检测得到的农药残留峰形良好，且保留时间稳定。

表 3. 红茶 112 种农药加标回收实验结果（添加水平 0.15 mg/kg）

物质名称	平均回收率/%	RSD/%	RT/min
烯啶虫胺	72.27	6.24	11.4
Nitenpyram			
涕灭威亚砷	76.50	3.52	12.0
Aldicarb-sulfoxide			
氟啶虫酰胺	60.79	0.38	12.4
Flonicamid			
杀线威	72.30	3.23	12.7
Oxamyl			
砒吸磷	66.28	8.39	12.9
Demeton-S-methyl sulfoxide			
久效磷	68.10	5.91	13.1
Monocrotophos			
噻虫胺	60.06	9.02	14.3
Clothianidin			
乐果	67.51	5.36	14.5
Dimethoate			
久效威砒	73.17	2.57	14.6
Thiofanox-sulfone			



啉虫脒	60.37	1.29	15.2
Acetamiprid			
霜脲氰	63.14	6.05	15.2
Cymoxanil			
硫环磷	66.10	0.91	15.4
Phosfolan			
氧化萎锈灵	64.66	1.82	15.5
Oxycarboxin			
丁噻隆	82.90	1.41	16.1
Tebuthiuron			
丁苯吗啉	101.14	0.82	16.2
Fenpropimorph			
磷胺	79.88	0.51	16.2
Phosphamidon			
辛硫磷	69.03	5.06	16.2
Phoxim			
异噁隆	77.76	1.71	16.6
Isouron			
氰草津	73.76	1.89	16.7
Cyanazine			
环草定	65.75	0.38	17.2
Lenacil			
甲基硫菌灵	66.23	2.03	17.2
Thiophanate-methyl			
噻吩磺隆	65.60	8.45	17.3
Thifensulfuron-methyl			
克百威	79.22	3.12	17.4



Carbofuran			
醚磺隆	64.43	8.63	17.7
Cinosulfuron			
硫双威	76.22	8.75	18.1
Thiodicarb			
醚苯磺隆	76.45	6.15	18.1
Triasulfuron			
甲萘威	69.01	1.17	18.2
Carbaryl			
敌草隆	80.90	4.68	18.3
Diuron I			
氟草隆	80.90	4.68	18.3
Fluometuron I			
酰嘧磺隆	72.45	21.65	18.4
Amidosulfuron			
萎锈灵	79.99	4.65	18.4
Carboxin			
乙硫苯威	71.86	4.46	18.5
Ethiofencarb			
绿谷隆	85.28	3.93	18.5
Monolinuron			
胺苯磺隆	80.78	6.90	18.8
Ethametsulfuron-methyl			
异丙隆	95.95	7.79	19.1
Isoproturon			
乙嘧酚磺酸酯	81.18	3.18	19.3
Bupirimate			



四唑嘧磺隆	61.82	7.44	19.4
Azimsulfuron			
甲基二磺隆	82.92	3.81	19.4
Mesosulfuron-methyl			
氧环唑	77.84	2.75	19.8
Azaconazole			
乙黄隆	84.18	7.73	20.3
Sulfosulfuron			
硫双威	73.74	4.02	20.3
Thiophanate			
苄嘧磺隆	74.78	3.03	20.6
Bensulfuron-methyl			
氯虫苯甲酰胺	67.29	2.35	20.6
Chlorantraniliprole			
烟嘧磺隆	77.10	9.85	20.6
Nicosulfuron			
丰索磷	74.77	3.82	20.7
Fensulfothion			
双氯磺草胺	66.28	9.66	20.9
Diclosulam			
唑吡嘧磺隆	60.16	8.77	20.9
Imazosulfuron			
乙基多杀菌素	63.78	3.65	21.1
Spinetoram			
甲硫威	67.59	0.85	21.3
Methiocarb			
丙苯磺隆	107.38	6.11	21.3



Propoxycarbazone			
乙霉威	83.17	0.77	21.4
Diethofencarb			
甲基碘磺隆	71.30	1.09	21.4
Iodosulfuron-methyl			
利谷隆	66.89	1.46	21.5
Linuron			
乙虫腈	85.67	3.38	21.9
Ethiprole			
猛杀威	77.97	6.39	21.9
Promecarb			
唑啉威	83.05	0.93	22.1
Iprovalicarb			
氟磺隆	62.99	5.28	22.2
Prosulfuron			
吡嘧磺隆	99.62	3.83	22.2
Pyrazosulfuron-ethyl			
甲基对氧磷	82.20	5.73	22.5
Paraoxon-methyl			
苯线磷	88.73	8.32	22.6
Fenamiphos			
螺虫乙酯	100.40	2.12	22.6
Spirotetramat			
枯草隆	73.03	8.35	22.7
Chloroxuron			
二苯隆	81.57	6.76	22.7
Cumyluron			



环酰菌胺	75.30	2.35	22.7
Fenhexamid			
苯噻酰草胺	68.90	0.00	22.7
Mefenacet			
氯吡嘧磺隆	77.68	1.88	22.9
Halosulfuron Methyl			
嘧菌酯	81.52	0.99	23
Azoxystrobin			
啶酰菌胺	65.43	2.76	23
Boscalid			
氟吡菌胺	61.94	8.53	23.3
Fluopicolide			
双炔酰菌胺	74.56	7.50	23.4
Mandipropamid			
异丙甲草胺	80.18	3.16	23.5
Metolachlor			
杀铃脲	78.78	2.67	23.5
Triflusulfuron-methyl			
甲氧虫酰肼	84.95	3.92	23.7
Methoxyfenozide			
噻草酮	71.00	9.19	23.9
Cyclosulfamuron			
唑草胺/苯酮唑	87.76	6.35	24.1
Cafenstrole			
噻吩草胺	77.21	0.62	24.1
Thenylchlor			
腈苯唑	81.58	2.86	24.2



Fenbuconazole			
苯氧威	76.69	6.29	24.3
Fenoxycarb			
鱼藤酮	73.81	0.81	24.4
Rotenone			
敌瘟磷	77.71	1.44	24.5
Edifenphos			
棉铃威	77.65	2.89	24.6
Alanycarb			
虫酰肼	70.55	1.67	24.7
Tebufenozide			
异丙草胺	84.64	3.87	24.8
Propisochlor			
氟噻甲草酯	68.89	3.98	24.9
Fluthiacet-Methyl			
苄草啞	65.43	2.52	24.9
Pyrazoxyfen			
氟虫双酰胺	70.02	1.60	25.1
Flubendiamide			
双苯恶唑酸	73.78	1.63	25.1
Isoxadifen-Ethyl			
杀铃脲	63.53	6.63	25.2
Triflumuron			
地散磷	65.41	2.53	25.6
Bensulide			
氯嘧磺隆	80.73	2.96	25.6
Chlorimuron-ethyl			



吡唑醚菌酯	70.29	8.54	25.7
Pyraclostrobin			
戊菌隆	75.45	0.82	25.8
Pencycuron			
蝇毒磷	70.75	4.30	25.9
Coumaphos			
乙拌磷	92.03	6.40	25.9
Disulfoton			
噻草酮	61.50	5.42	26.0
Cycloxydim			
高效氟吡甲禾灵	71.90	6.13	26.1
Haloxypop-R-methyl			
噁唑磷	71.46	4.88	26.2
Isoxathion			
茚虫威	78.03	1.85	26.3
Indoxacarb			
烯草酮	63.49	3.05	26.4
Clethodim			
烯禾定	70.91	1.40	26.5
Sethoxydim			
亚胺唑	63.49	3.77	26.6
Imibenconazole			
氟线威	72.77	0.30	26.7
Furathiocarb			
丙硫克百威	71.08	0.36	26.8
Benfuracarb			
三甲苯草酮	70.82	4.85	26.9



Tralkoxydim			
氟唑磺隆	64.51	9.37	27.3
Flucarbazon-sodium			
氟虫脲	70.07	8.96	27.3
Flufenoxuron			
双硫磷	63.99	5.42	27.3
Temephos			
仲丁灵	82.74	3.13	27.4
Butralin			
唑螨酯	75.35	1.57	27.7
Fenpyroximate			
螺甲螨酯	76.36	2.57	28.0
Spiromesifen			
丁硫克百威	68.47	3.78	29.0
Carbosulfan			
内吸磷	83.26	9.85	30.0
Demeton1			

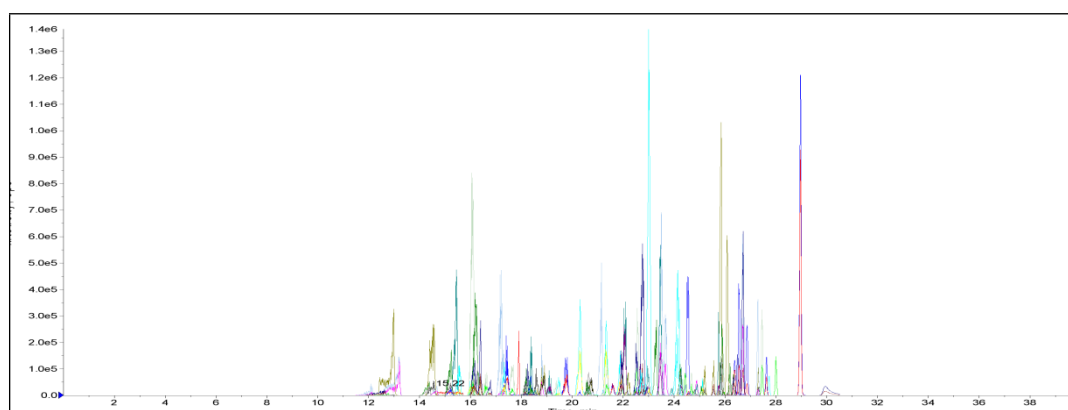


图 1. 0.02 $\mu\text{g/mL}$ 混合标准工作溶液 LC/MS/MS 色谱图

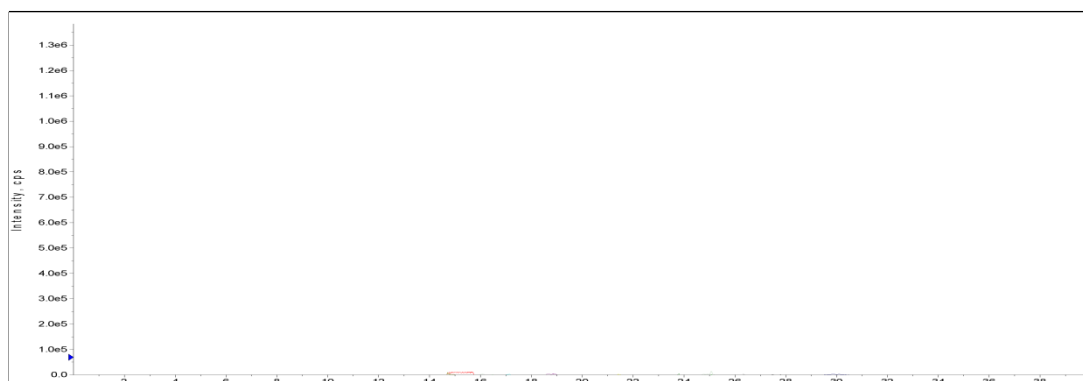


图 2. 红茶空白样品 LC/MS/MS 色谱图

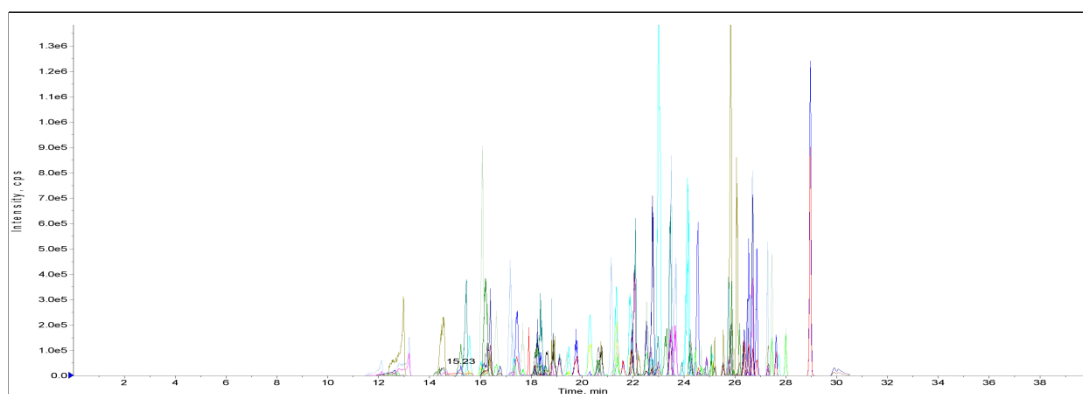


图 3. 0.02 µg/mL 红茶基质混合标准工作液 LC/MS/MS 色谱图

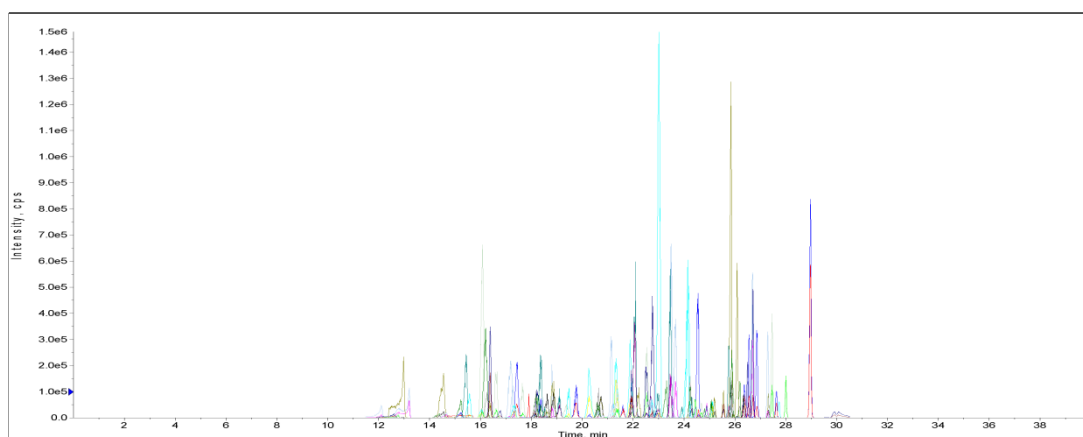


图4. 0.15 mg/kg红茶基质加标样品LC-MS/MS色谱图

结论

地址：天津经济开发区西区南大街 179 号 邮编：300462

电话：022-25321032 传真：022-25321033

Email: service@agela.com.cn 网址: www.agela.com.cn 客服：400-606-8099



本实验建立了农药残留量的 LC-MS/MS 检测方法，并结合抽提式 QuEChERS 技术对红茶中农药的含量进行了测定。对于加标量为 0.15 mg/kg 的样品进行了检测，回收率在 60%~110%，符合要求，固相萃取方法稳定并且色谱柱重现性良好，说明本方法能够用于检测红茶中农药的残留量。

附：相关产品

产品名称	规格描述	包装数量	订货号
Venusil ASB C18	5 μm , 150 $\text{\AA}$, 2.1 $\times$ 150 mm	1 支	VS951502-0
复杂基质专用净化柱	150 mg/1 mL	50 支/pk	IC-NN1510-C
保护柱套	适用于 4.6 $\times$ 10 mm 和 2.1 $\times$ 10 mm	1 支	SH-100
直联式保护柱芯	5 μm , 150 $\text{\AA}$; 2.1 $\times$ 10 mm	4 支/包	VS950102-0S
1.5 mL 样品瓶	短螺纹透明带书写处 32 $\times$ 11.6 mm	100/pk	1109-0519
1.5 mL 样品瓶盖	9 mm 中心孔蓝盖，红色橡胶/米色 PTFE 隔垫 45° Shore A; 1.0 mm	100/pk	0915-1819
针式过滤器	单膜，13 mm，0.22 μm	200 个/包	AS021320
一次性注射器	2 mL 无针头	100 支/包	LZSQ-2ML
一次性注射器	5 mL 无针头	100 支/包	LZSQ-5ML