

超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法 同时测定茶叶中 331 种农药及其代谢物 残留量

LCMSMS-551

摘要：使用超高效液相色谱 - 三重四极杆质谱仪建立了茶叶基质中 331 种农药及其代谢物同时测定的方法。使用基质加标样品进行了方法的线性考察。结果显示该方法线性范围宽，标准曲线相关系数均大于 0.99，方法回收率满足日常检验需求。该方法完全满足国标 GB 23200.121-2021《植物源性食品中 331 种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱 - 质谱联用法》，供相关人员参考。

关键词：GB 23200.121-2021 LC-MS/MS 茶叶 331 种农药及其代谢物

茶因其天然、健康的属性广受喜爱，甚至是不少人每天必备的饮品。茶树通常生长在温暖潮湿的环境中，比较容易发生病虫害，其规模化种植过程中必然离不开农药的使用。据统计，目前茶树或茶叶上使用的农药有几十种，主要是杀虫剂、除草剂等。国家允许在茶叶上使用的都是些低毒农药，而且《食品安全国家标准食品中最大农药残留限量》(GB2763-2019)规定了 65 种农药在茶叶中的限量要求，可见国家对茶叶农药残留的重视。目前针对于茶叶多农药残留检测的方法较多，但检测方法或多或少均存在一些问题，如方法标准老化，前处理复杂，适用基质有限，部分农药定量限不能满足 MRL 值要求，总体适用性较差，代谢物没有配套检测方法等。

基于此，2021 年 3 月，由国家卫生健康委、农业农村部、市场监管总局三部门联合发布了 GB 23200.121-2021《植物源性食品中 331 种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱 - 质谱联用法》检测标准。本标准是国内首个单针测定农药残留品种最多的 LC-MS/MS 国标，适用的植物源性食品包括食用菌、水果、蔬菜、糖料、粮食、油料作物、茶叶、坚果和香辛料、植物油类 10 大类农产品，全面覆盖各类植物源性食品。

本文使用岛津液相色谱三重四极杆质谱联用仪，参考国标前处理方法，建立了茶叶基质中 331 种农药及其代谢物残留量的液相色谱 - LC-MS/MS 的同时分析方法，完全满足国标 GB 23200.121-2021 测定需求。

■ 实验部分

1.1 仪器

系统控制器：CBM-20A

输液泵：LC-30AD×2

柱温箱：CTO-30A

质谱检测器：LCMS-8050

脱气机：DGU-20A_{5R}

自动进样器：SIL-30AC

色谱工作站：LabSolutions Ver. 5.98

1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱：专用柱

流动相：A 相为 2 mmol/L 甲酸铵 -0.01% 甲酸水溶液；

B 相为 2 mmol/L 甲酸铵 -0.01% 甲酸甲醇

流速：0.3 mL/min

柱温：40°C

进样量：2 μL

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 3%，时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
1.00	泵	B.Conc	3
1.50	泵	B.Conc	15
2.50	泵	B.Conc	50
18.00	泵	B.Conc	70
23.00	泵	B.Conc	98
27.00	泵	B.Conc	98
27.10	泵	B.Conc	3
30.00	控制器	Stop	

质谱条件:

离子源: ESI (±)

雾化气流速: 3.0 L/min

加热气流速: 10.0 L/min

干燥气流速: 10.0 L/min

DL 温度: 150°C

加热模块温度: 400°C

接口温度: 300°C

扫描模式: 多反应监测 (MRM)

1.3 标准品及样品制备

基质匹配标准工作曲线: 选择茶叶空白样品按照国标方法进行前处理, 得到空白基质溶液。精确吸取一定量的混合标准溶液 (SHIMSEN 农残混标套装), 逐级用空白基质溶液稀释成质量浓度为 0.002、0.005、0.01、0.02、0.05、0.1 和 0.2 mg/L 的基质匹配标准工作溶液, 供液相色谱 - 质谱联用仪测定。以农药定量用子离子的质量色谱图峰面积为纵坐标, 相对应的基质匹配标准工作溶液质量浓度为横坐标, 绘制基质匹配标准工作曲线。

样品制备: 参照国标规定, 茶叶随机取样 500 g, 粉碎后充分混匀, 放入聚乙烯瓶或袋中。称取 2 g 试样 (精确至 0.01 g) 于 50 mL 塑料离心管中, 加 10 mL 水涡旋混匀, 静置 30 min。加入 15 mL 乙腈 - 乙酸溶液及 1 颗陶瓷均质子, 剧烈震荡 1 min, 加入 SHIMSEN QuEChERS 提取包, 剧烈震荡 1 min 后 4200 r/min 离心 5 min。定量吸取上清液至 SHIMSEN QuEChERS 净化管中, 涡旋混匀 1 min。4200 r/min 离心 5 min, 吸取上清液过微孔滤膜, 测定。

■ 结果讨论

2.1 MRM 色谱图

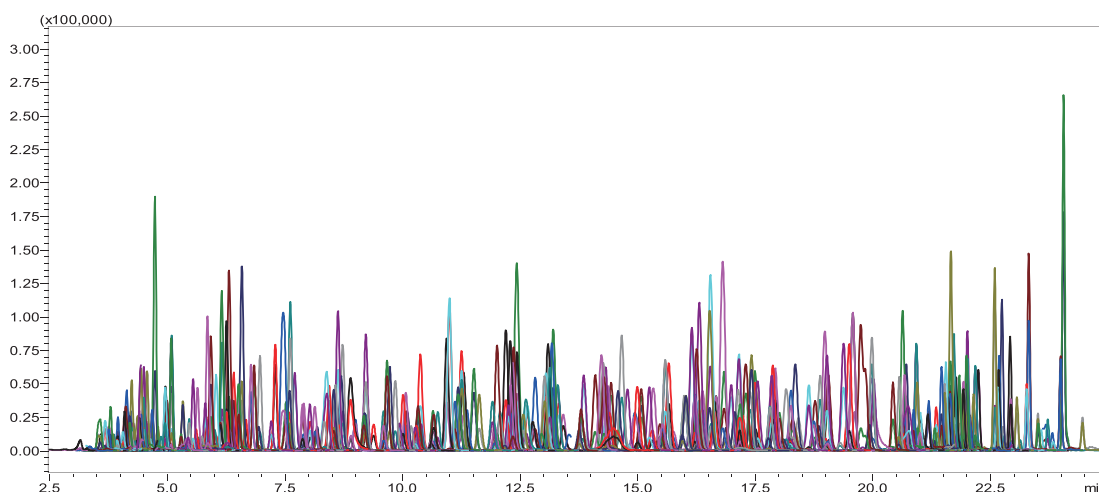


图 1 茶叶基质中 331 种农药及其代谢物标准品谱图 (0.002 mg/L)

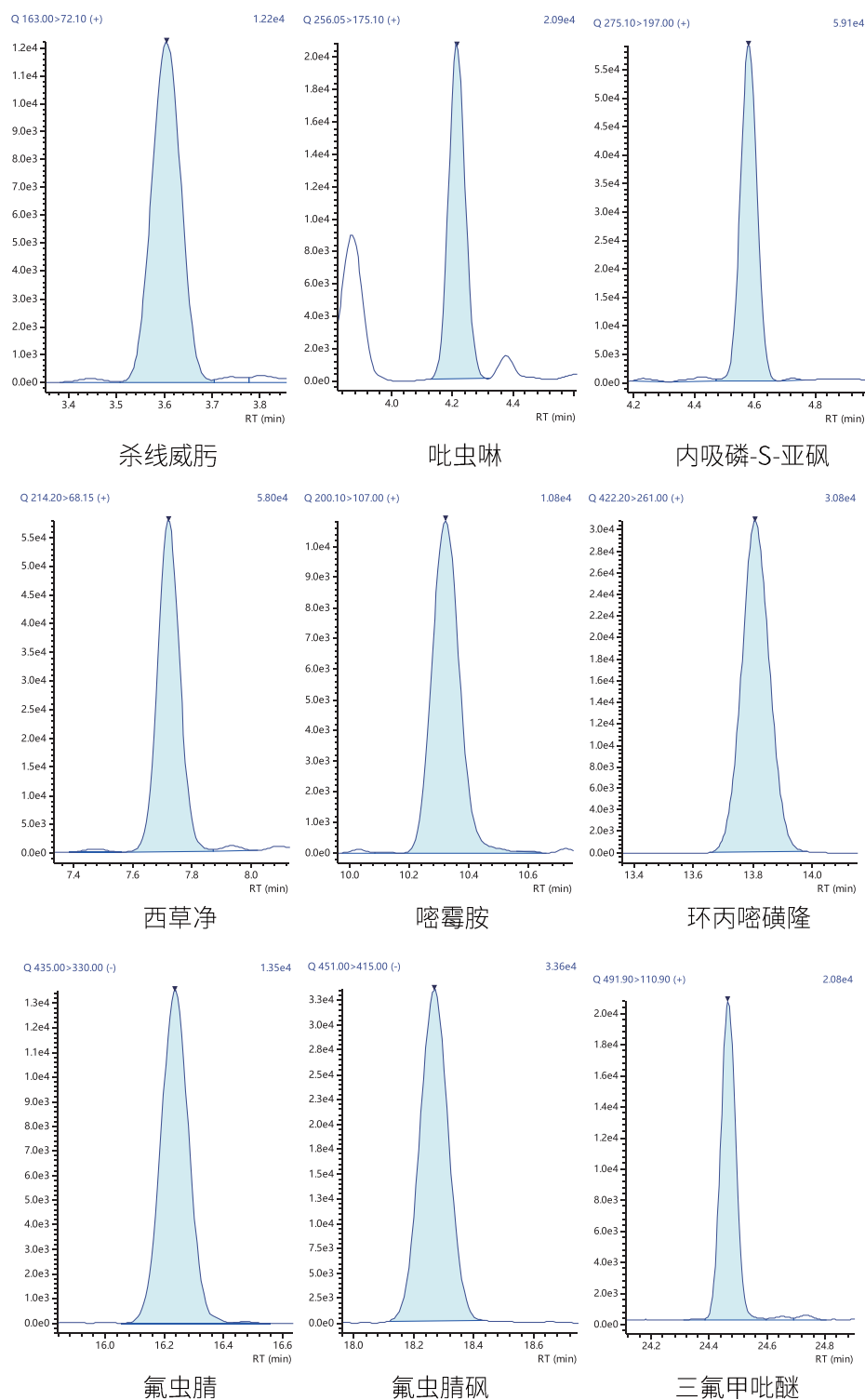


图 2 部分农药在茶叶基质里的谱图 (进样浓度 0.002 mg/L)

2.2 标准曲线结果

按照 1.3 配制基质匹配标准工作溶液, 以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 绘制外标工作曲线。由于篇幅有限, 部分农药标准曲线结果见表 2 及图 3, 331 种农药及其代谢物在标准曲线浓度范围内线性相关系数均大于 0.99, 曲线各浓度点准确度在 82.8%~115.9% 之间。

表 2 部分组分标准曲线结果

名称	线性方程	相关系数	准确度 (%)
杀线威脞	$Y = (27654.9)X + (-2804.84)$	0.9991	96.1~107.2
吡虫啉	$Y = (20493.4)X + (39501.5)$	0.9994	96.5~104.2
内吸磷-S-亚砷	$Y = (100373)X + (24192.7)$	0.9994	94.8~103.5
西草净	$Y = (156650)X + (-8485.17)$	0.9995	96.0~103.0
啉霉胺	$Y = (36066.3)X + (-853.720)$	0.9995	97.1~103.3
环丙硫磷隆	$Y = (101519)X + (792.222)$	0.9996	95.4~102.1
氟虫腓	$Y = (45261.1)X + (-2897.77)$	0.9994	95.7~102.9
氟虫腓砒	$Y = (110259)X + (-409.882)$	0.9993	93.5~102.5
三氟甲吡醚	$Y = (36882.9)X + (469.495)$	0.9997	95.7~101.4

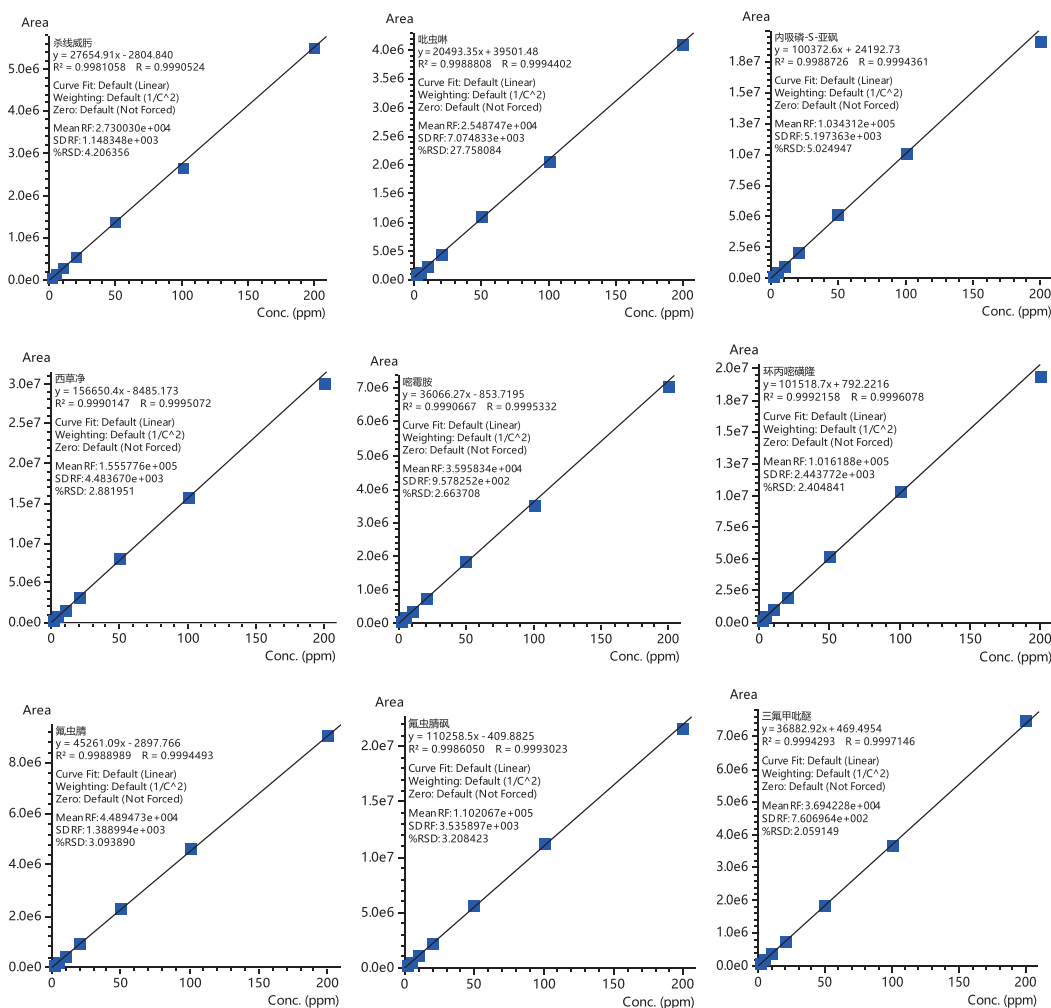


图 3 部分农药在茶叶基质里的标准曲线 (进样浓度 0.002 mg/L)

2.3 回收率测定结果

取茶叶空白基质，分别添加低高浓度标准品溶液（加标浓度分别为 0.11 mg/kg 和 0.38 mg/kg），作为添加回收率实验样品，按照 1.3 所述方法前处理并上机测定，部分回收率结果见表 3。结果显示，331 种农药及其代谢物在低高添加浓度下回收率均满足测定需求，可以满足国标检测要求。

表 3 部分农药及其代谢物回收率数据 (n=4)

No.	化合物名	低浓度加标回收率 %	RSD%	高浓度加标回收率 %	RSD%
1	甲胺磷	87.98	7.88	96.07	11.51
2	乙酰甲胺磷	92.20	11.14	87.59	14.68
3	氧乐果	94.98	9.77	93.93	5.96
4	杀线威肟	99.93	7.48	99.92	3.18
5	呋虫胺	108.52	14.41	106.90	3.67
6	涕灭威亚砷	99.16	8.96	105.57	7.44
7	涕灭威砷	97.16	4.02	100.69	4.92
8	烯啶虫胺	98.28	4.51	96.35	3.57
9	亚砷磷	95.95	8.23	103.13	5.88
10	砷吸磷	89.11	7.11	110.26	7.22
11	灭多威	104.03	10.11	97.74	12.15
12	噻虫嗪	110.46	6.28	97.59	6.43
13	杀虫脒	84.39	7.45	71.39	6.33
14	甲基硫环磷	99.97	4.43	102.53	2.96
15	百治磷	103.74	2.47	101.83	3.03
16	吡虫啉	102.91	2.14	107.05	3.22
17	噻虫胺	94.59	6.02	103.34	8.16
18	甲硫威亚砷	92.85	6.33	97.37	4.53
19	氯噻啉	112.56	13.01	98.09	5.97
20	蚜灭磷	103.78	6.16	101.49	5.44
21	3- 羟基克百威	88.57	8.20	105.55	3.85
22	啶虫脒	96.04	3.35	95.15	4.50
23	速灭磷	105.84	6.82	94.92	2.13
24	多菌灵	84.58	5.61	92.99	4.61
25	乐果	98.75	3.23	111.78	4.51
26	内吸磷 -S- 亚砷	90.65	6.04	95.19	3.71
27	氟啶虫胺胍 *	94.39	10.97	98.40	8.15
28	杀草敏	80.56	3.10	90.72	3.24
29	内吸磷 -S- 砷	99.12	6.26	100.71	3.87
30	噻虫啉	93.18	5.45	98.86	2.71
31	霜脲氰	104.98	9.31	96.23	5.51
32	双氟磺草胺	87.32	6.24	84.44	7.11
33	氧丰索磷	95.25	7.02	91.91	2.97
34	内吸磷	85.67	5.73	85.98	8.21
35	环酯草醚	102.37	6.32	90.80	8.63
36	莠灭净	89.99	6.76	89.77	7.94
37	氟吡磺隆 *	79.59	7.06	80.13	4.62
38	仲丁威	95.64	1.51	95.08	6.62

39	利谷隆	97.56	4.86	90.50	8.58
40	苯嘧磺草胺	101.66	7.31	87.96	8.40
41	嘧霉胺	90.41	5.95	83.77	11.03
42	敌稗	104.33	6.47	88.90	8.54
43	特丁硫磷砒	101.90	7.74	91.08	8.25
44	特丁硫磷亚砒	99.46	6.03	96.48	5.59
45	乙氧呋草黄	97.59	9.68	91.51	9.56
46	甲硫威	92.36	7.06	92.33	7.92
47	乙霉威	95.84	5.20	98.22	6.72
48	呋草酮	96.43	5.89	91.83	8.78
49	嘧菌酯	96.45	4.49	92.70	7.71
50	咯菌腈	89.44	9.82	89.11	8.44
51	咪唑菌酮	96.37	6.30	92.60	7.37
52	啶菌噁唑 *	86.72	5.95	79.35	7.85
53	特丁津	91.91	7.09	87.32	7.19
54	二甲吩草胺	96.13	8.27	89.89	6.91
55	猛杀威	93.92	8.93	93.88	7.25
56	乙虫腈	99.10	4.92	92.13	7.29
57	啶酰菌胺	88.88	7.50	87.17	9.43
58	氯嘧磺隆	82.62	6.47	77.61	7.28
59	炔苯酰草胺	91.74	9.05	86.74	8.70
60	多效唑	90.43	6.31	90.77	6.49
61	烯酰吗啉	94.76	5.55	92.05	6.77
62	双炔酰菌胺	100.15	5.17	90.85	7.48
63	稻瘟灵	101.38	6.79	88.21	9.24
64	唑草酮	101.64	6.67	95.10	6.51
65	戊唑醇	91.83	7.37	85.49	7.63
66	氟虫腈硫醚	90.79	8.46	90.42	7.85
67	地虫硫磷	90.82	7.52	81.38	8.63
68	治螟磷	95.29	6.83	94.78	9.53
69	甲基异柳磷	98.53	6.66	91.26	6.85
70	敌瘟磷	96.76	7.30	84.33	5.95
71	异丙草胺	86.20	11.60	94.28	10.29
72	苯并烯氟菌唑	105.02	7.35	89.41	6.68
73	苯酰菌胺	97.04	6.34	88.75	8.28
74	莎稗磷	92.42	7.59	91.43	10.08
75	丙环唑	92.46	6.53	87.26	9.35
76	己唑醇	87.20	6.18	84.83	7.04
77	氟苯虫酰胺	95.64	7.52	81.23	14.03
78	二嗪磷	92.14	4.03	81.94	7.82

79	吡草醚	93.79	6.81	93.75	7.63
80	蝇毒磷	95.06	4.06	89.57	7.46
81	丁吡吗啉	93.41	5.33	85.37	7.53
82	苯霜灵	92.84	9.63	87.54	7.03
83	毒虫畏 *	99.71	8.19	89.75	10.14
84	叶菌唑	89.39	8.87	82.96	8.53
85	甲拌磷	94.58	2.13	81.54	8.97
86	氟虫腈砒	100.67	8.28	88.22	7.72
87	噁唑菌酮	95.57	6.96	92.33	10.78
88	甲基立枯磷	95.52	3.37	84.14	4.87
89	四螨嗪	84.05	5.24	76.38	8.14
90	咪鲜胺	86.10	8.24	78.77	8.27
91	辛硫磷	99.01	4.49	88.93	5.68
92	吡唑醚菌酯	96.75	5.92	89.23	9.84
93	脱甲基甲酰胺基抗蚜威	94.74	5.01	93.82	3.96
94	咪鲜胺 - 脱氨基咪唑	79.84	5.95	87.98	7.49
95	咪鲜胺 - 脱咪唑甲酰胺基	89.66	10.36	88.64	5.07
96	除虫菊素 1	89.00	10.27	83.52	8.06
97	除虫菊素 2	92.84	6.21	90.16	15.11
98	氟菌唑代谢物 FM-6-1	104.60	5.95	93.01	4.18
99	水胺硫磷	81.70	11.10	87.33	8.27
100	螺甲螨酯	90.68	10.30	87.61	7.25

■ 结论

使用岛津超高效液相色谱 - 三重四极杆质谱仪建立了茶叶基质中 331 种农药及其代谢物同时测定的方法。使用基质加标样品进行了方法的线性及回收率的考察。结果显示该方法线性范围宽，标准曲线相关系数均大于 0.99，回收率满足日常检验要求，该方法线性及回收率均可满足国标 GB 23200.121-2021 农残测定需求，供相关人员参考。

岛津应用云

