



优化样品前处理实现草本茶中农药残留的 LC/MS/MS 分析

应用简报

食品检测和农业

作者

Derick Lucas
安捷伦科技有限公司

前言

草本茶已深深融入到多种文化中，通常被认为能够改善身体健康状况，降低各种疾病的发生，例如癌症、中风和骨质疏松症等 [1,2]。对茶的高需求量，要求实施现代化的农业生产方式，包括施用农药来维持茶收成的稳定。无论是允许还是禁止使用的农药，其最大残留限量越来越低，因此对草药制品中颇多种类农药的检测就需要快速、稳定且高效的方法 [3]。该方法中至关重要的一步就是样品前处理，尤其针对植物性基质，它们往往非常复杂，且包含有干扰的基质化合物，导致离子抑制、共流出和仪器污染。

本研究采用快速、简便、经济、高效、耐用且安全的称之为 QuEChERS 的技术完成草本红茶和绿茶样品的前处理。QuEChERS 包括如下三个简便的步骤：1) 采用有机溶剂和分配剂盐进行萃取；2) 采用吸附材料（分散吸附剂）进行样品净化；3) 液相色谱或气相色谱分析，或两者均采用 [4,5]。分散净化吸附剂包括 C18、N-丙基乙二胺 (PSA) 和石墨化碳黑 (GCB)。对于包含大量色素的茶样品，GCB 的使用越来越重要；但必须谨慎使用，因为它也会移除目标分析物，尤其是具有平面结构的化合物。

采用 Agilent Bond Elut QuEChERS 预称量的试剂盒优化 QuEChERS 方法，实现快速简便的方法开发。该方法可以充分净化高度着色的样品，大多数农药的回收率高，重现性好，平面结构农药没有明显的保留损失。



Agilent Technologies

材料与方法

HPLC 级乙腈购自 Honeywell International, Inc.。反渗透水采用 Millipore 水纯化系统制备。甲酸 (98%) 为 ACS 级, 购自 Sigma-Aldrich 公司。茶样品来自多家供应商, 由合作者友情提供。标样来自 Accustandards 公司, 为浓度 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的乙腈溶液。将它们混合并用乙腈稀释到适当浓度, 储存在冷冻箱 ($-3\text{ }^{\circ}\text{C}$) 内。

样品前处理

萃取: 适用于 10 g 样品的 Agilent Bond Elut QuEChERS Original 萃取管 (部件号 5982-5550)

分散 SPE 净化: Agilent Bond Elut QuEChERS 分散通用试剂盒, 15 mL 分散 SPE 管 (400 mg PSA, 400 mg C18, 45 mg GCB, 1200 mg MgSO_4) (部件号 5982-0029)

过滤: Captiva Premium 注射式过滤器, 尼龙膜, 15 mm, 0.2 μm (部件号 5190-5088)

QuEChERS 萃取

称取干茶叶 $1 \pm 0.01\text{ g}$, 置 50 mL 离心管中, 按照要求给样品加标。

于离心管中加水 10 mL, 加盖并涡旋 1 min。样品彻底润湿后, 将浓度 50 ng/mL 的内标 (乐果-d6、敌草隆-d6 和二嗪农-d10) 乙腈溶液 (10 mL) 加入离心管中, 加盖, 手动振摇 1 min, 然后置超声水浴中超声 15 min。取出离心管, 加入 Bond Elut QuEChERS Original 萃取盐 (4 g MgSO_4 , 1 g NaCl), 然后将离心管手动强力振摇 1 min。随后将样品以 4000 rpm 的转速离心 5 min, 实现水相和有机相溶剂的分离 (图 1, 步骤 1)。

分散固相萃取

离心后, 将 6 mL 上层乙腈溶液转移到 Bond Elut QuEChERS 分散通用试剂盒的 15 mL 离心管中。将离心管涡旋 1 min, 然后以 4000 rpm 的转速离心 3 min。离心后, 取 2 mL 净化的萃取液加入 10 mL 试管中, 氮气流吹至近干。采用 0.7 mL H_2O + 0.1% 甲酸 (FA) 混合溶剂、0.2 mL 乙腈, 以及 0.1 mL 乙腈或校准标准液复溶样品。接着, 将样品注射式过滤至自动进样器样品瓶中, 用于 LC/MS/MS 分析 (图 1, 步骤 2)。

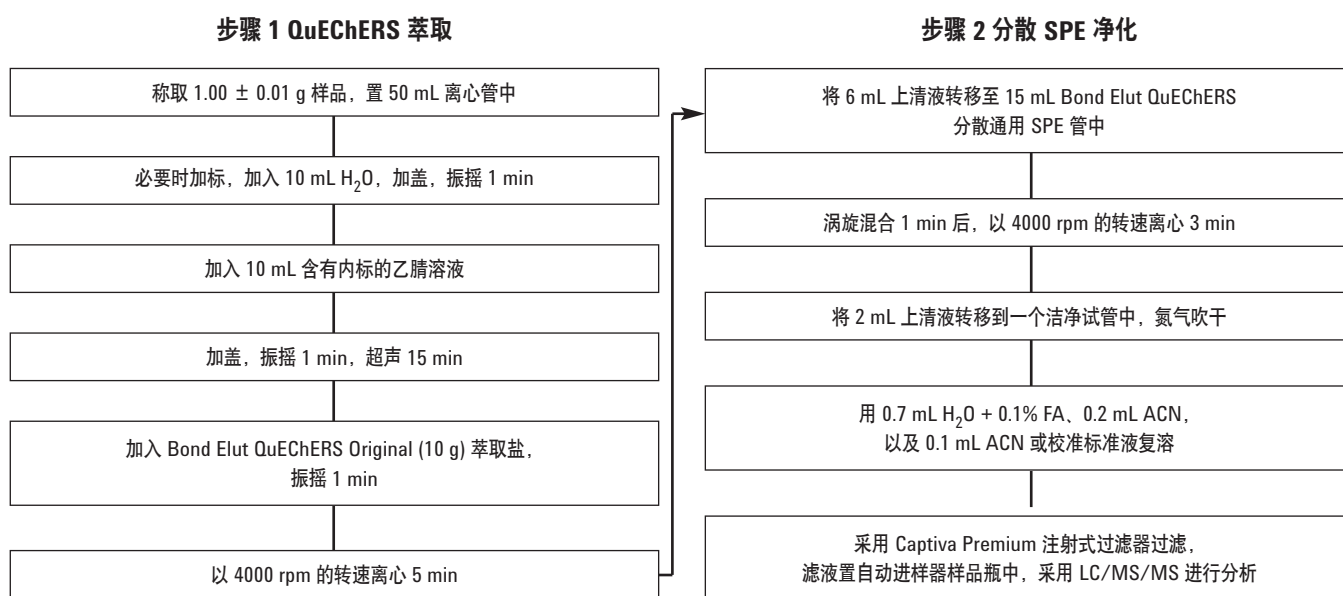


图 1. 绿茶和红茶萃取及净化的 QuEChERS 工作流程

液相色谱条件

色谱柱: Agilent ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18,
2.1 × 150 mm, 1.8 μm (部件号 959759-902)

洗脱液: A: 水 + 0.1% 甲酸
B: 乙腈 + 0.1% 甲酸

进样量: 10 μL

流速: 0.2 mL/min

梯度程序:

时间 (min)	% B
0.0	5
0.5	5
5.0	60
7.0	80
12	95
15	95

柱温: 22 °C

仪器: Agilent 1290 Infinity 液相色谱仪,
Agilent 6410 三重四极杆液质联用系统

质谱离子源参数

模式: ESI+

干燥气温度: 300 °C

干燥气流速: 7 L/min

雾化器压力: 35 psi

毛细管电压: 3500 V

表 1 为化合物分析的 MS/MS 参数, 图 2 是所有加标浓度 100 ppb 农药的 MRM 叠加色谱图。

校准曲线和线性

通过混合安瓿中的认证标准液来制备储备标准液。将储备标准液用乙腈适当稀释来制备工作标准液。溶剂复溶时, 将适量的工作标准液加入经 QuEChERS 萃取的空白绿茶和红茶样品中, 制备基质匹配的标样, 浓度分别为 0.5、1、5、10、20、50、100 和 200 ng/mL。将三种内标加入所有样品, 浓度 50 ng/mL, 并采用完整 QuEChERS 工作流程进行萃取。通过这些标样得到线性校准曲线, R^2 不小于 0.992 (数据未显示)。

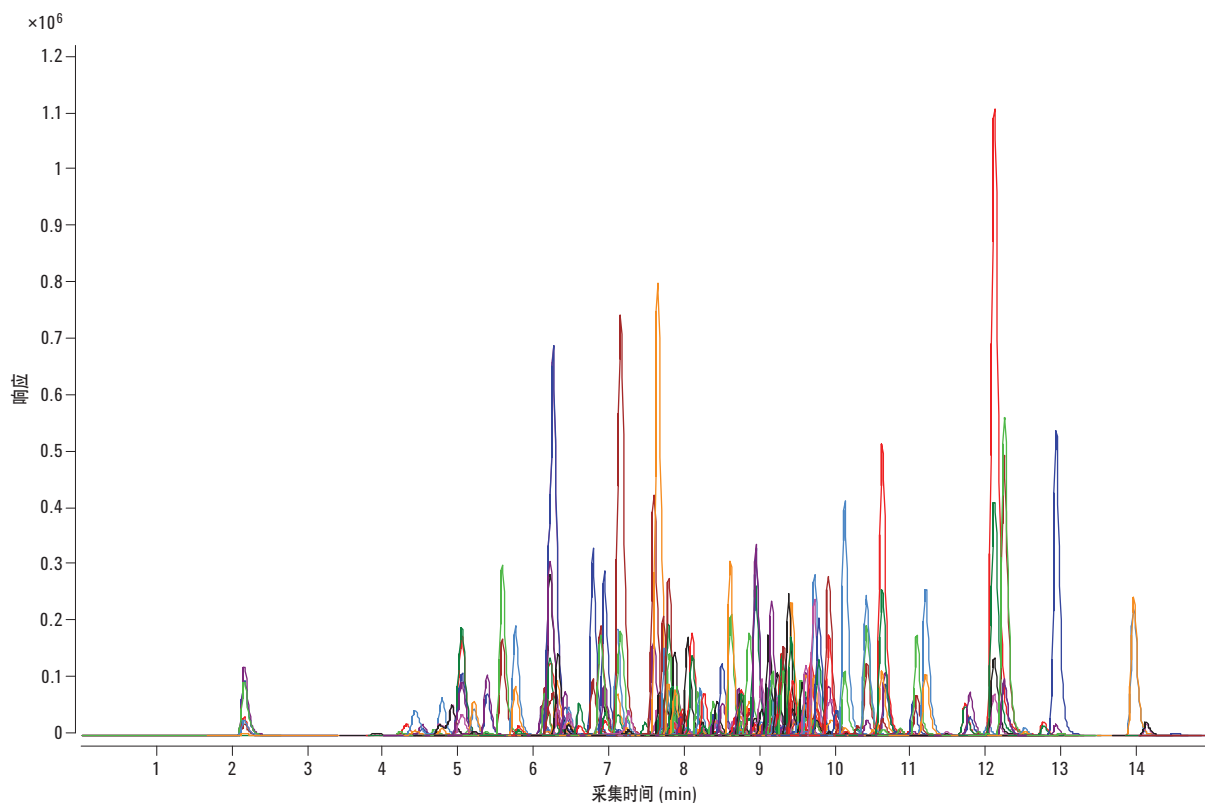


图 2. 本研究分析的红茶加标浓度 100 ppb 的 176 种农药的叠加 MRM 色谱图

结果与讨论

QuEChERS 萃取盐和净化试剂盒的选择

为了实现最高的回收率和重现性，本研究评价了几种萃取盐试剂盒。在测试了 Bond Elut QuEChERS Original、AOAC 2007.01 和 EN 15662 萃取盐后，我们发现包含 1 g NaCl 和 4 g MgSO₄ 的原萃取试剂盒可获得总体上最高的回收率。由于大量色素会与目标分析物一同萃取出来，因此，选择包含 GCB 的分散净化试剂盒是非常必要的。我们发现，使用包含 PSA、C18、GCB 和 MgSO₄ 的 Bond Elut QuEChERS 通用试剂盒，可以获得明显更洁净的样品，以及更高的回收率，并且仅极小到中等程度地保留平面结构农药（多菌灵、噻菌灵、三环唑和嘧霉胺）。

回收率与重现性

对于绿茶和红茶基质中的 176 种农药，绝大多数使用本方法均可获得优异的回收率和重现性。对于绿茶样品，浓度 10 ppb 82% 农药的回收率和浓度 100 ppb 92% 农药的回收率，均在 70 - 120% 范围内。对于红茶样品，浓度 10 ppb 76% 农药的回收率和浓度 100 ppb 88% 农药的回收率均在 70 - 120% 范围内。如图 3 所示，还有较少农药的回收率低于 50% 并且有一些农药未能检出。表 2 列出了全部农药以及各自的回收率和相对标准偏差。

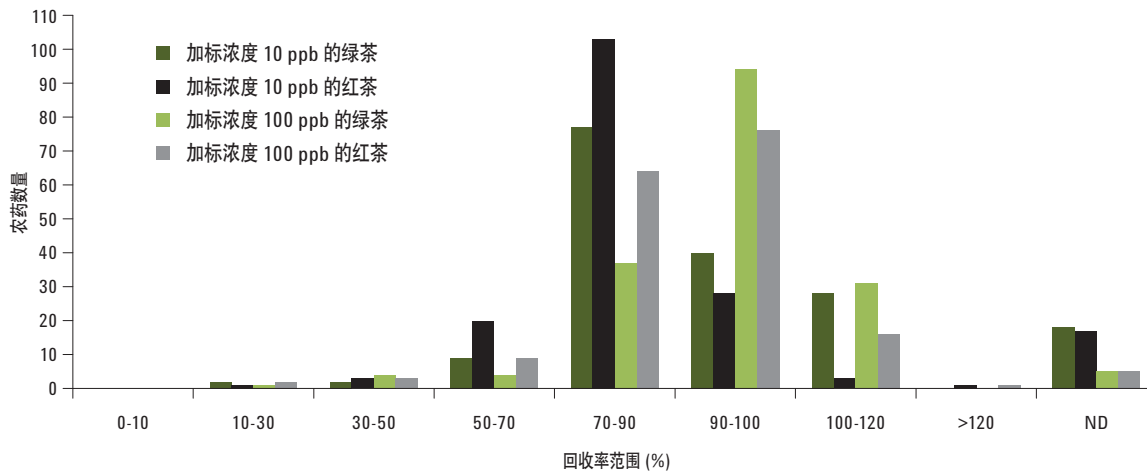


图 3. 176 种农药的回收率范围

表 1. 本研究中使用的化合物列表及其各自的 MS/MS 分析参数

化合物	母离子	MRM 1	碰撞能量 1 (V)	MRM 2	碰撞能量 2 (V)	碎裂电压 (V)	保留时间 (min)
霜霉威	189.2	144.1	10	102.1	15	120	2.128
灭害威	209.1	152.1	10	137.1	20	120	2.145
吡蚜酮	218.1	105.0	20	79.0	20	110	2.148
高灭磷	184.0	143.0	5	95.0	20	90	2.154
甲胺磷	142.0	125.0	10	94.0	15	80	3.902
氧化乐果	214.0	183.0	5	125.0	20	80	4.495
涕灭威亚砷	207.1	132.1	5	89.0	5	80	4.662
多菌灵	192.1	160.1	20	132.1	25	90	4.753
噻菌灵	202.0	175.0	30	131.1	40	120	4.889
麦穗宁	185.1	157.1	25	156.0	30	120	5.02
自克威	223.0	166.0	10	151.0	20	110	5.023
烯啶虫胺	271.0	237.0	15	224.0	15	100	5.126
久效磷	224.0	193.0	0	127.0	10	100	5.18
丁酮砒威	223.0	166.0	0	106.0	5	90	5.185
涕灭威砒	223.1	148.0	5	76.0	5	80	5.321
百治磷	238.0	127.0	5	112.1	15	90	5.357
抗蚜威	239.2	182.1	15	72.0	20	120	5.562
蚜灭多	288.1	146.1	10	118.0	20	80	5.734
噻虫嗪	292.0	211.0	10	181.0	20	80	5.779
双甲脒	294.1	163.0	10	121.9	35	110	5.791
速灭磷	225.0	193.0	1	127.0	15	80	6.084
3-羟基克百威	255.1	220.1	5	163.1	15	70	6.13
噻虫胺	250.0	169.0	5	132.0	15	90	6.16
密草通	226.2	170.0	15	142.0	25	100	6.203
扑灭通	226.2	184.1	20	142.1	20	120	6.244
特丁通	226.2	170.1	15	114.1	20	120	6.244
非草隆	165.1	120.0	15	72.0	15	120	6.29
西草净	214.1	144.1	20	124.1	20	120	6.301
吡虫啉	256.1	209.1	10	175.0	10	80	6.342
三环唑	190.0	163.0	25	136.0	30	120	6.391
乐果-d6	236.0	205.0	5	171.0	10	80	6.437
乐果	230.0	199.0	5	171.0	10	80	6.437
啶虫脒	223.1	126.0	15	56.0	15	80	6.443
抑霉唑	297.1	255.0	20	159.0	20	160	6.6
丁噻隆	229.1	172.1	15	116.0	20	120	6.768
甲氧隆	229.1	156.0	20	72.0	20	120	6.77
霜脲氰	199.1	128.1	5	111.0	15	80	6.813
莠灭净	228.1	186.1	20	96.1	25	120	6.919
长杀草	237.1	192.1	5	118.0	10	80	6.932
噻虫啉	253.0	186.0	10	126.0	15	120	6.937
盖草津	272.2	198.1	20	170.1	30	140	6.97
噻唑隆	222.1	165.1	15	150.0	20	120	7.097
噻苯隆	221.0	128.0	12	102.0	8	100	7.097
涕灭威	116.1	89.0	5	70.0	5	80	7.107
丁苯吗啉	304.3	147.1	30	130.0	30	120	7.114
螺环菌胺	298.3	144.1	20	100.1	20	120	7.168
乙螨唑	360.2	141.0	28	113.0	50	155	7.213

化合物	母离子	MRM 1	碰撞能量 1 (V)	MRM 2	碰撞能量 2 (V)	碎裂电压 (V)	保留时间 (min)
恶霜灵	279.1	219.1	10	102.0	10	80	7.236
甲基托布津	343.0	192.0	21	151.0	20	100	7.463
扑草净	242.1	200.1	20	158.1	20	120	7.578
硝磺草酮	340.1	227.8	49	104.1	15	80	7.61
去草净	242.1	186.1	15	71.0	20	120	7.626
噻草酮	215.1	187.1	15	131.0	20	120	7.672
多杀菌素 A	732.5	142.1	10	98.0	10	80	7.688
粉唑醇	302.1	123.0	20	70.0	15	120	7.7
残杀威	210.1	168.1	5	111.0	10	80	7.72
二氧威	224.0	167.1	0	123.1	15	80	7.743
恶虫威	224.1	167.1	5	109.0	10	80	7.748
伐虫脒	222.1	165.1	15	120.0	20	120	7.763
环莠隆	199.4	89.0	15	72.0	25	120	7.771
卡巴呋喃	222.1	165.1	10	123.0	15	120	7.783
啞霉胺	200.1	183.0	25	107.1	25	120	7.82
氯吡脞	248.1	155.1	12	129.1	12	95	7.848
绿麦隆	213.1	140.0	20	72.0	20	120	7.854
伏草隆	233.1	160.0	20	72.0	20	120	7.877
敌草隆	233.0	160.0	20	72.0	20	120	7.877
敌草隆-d6	239.0	78.0	20			120	7.877
甲磺草胺	404.5	307.1	20	307.1	20	110	7.906
比锈灵	218.1	125.1	12	55.1	36	115	7.955
多杀菌素 D	746.5	558.4	5	142.1	15	120	7.971
甲萘威	202.1	145.1	5	117.1	10	80	7.977
久效威	241.1	184.0	5	57.1	15	120	8.019
异丙隆	207.2	165.1	15	72.0	15	120	8.025
甲霜灵	280.2	220.1	10	192.0	15	120	8.085
阿特拉津	216.1	174.1	15	132.0	20	120	8.102
乙硫苯威	226.1	164.1	5	107.1	5	80	8.155
萎锈灵	236.1	143.0	15	87.0	20	120	8.188
绿谷隆	215.1	148.1	10	126.0	15	120	8.217
埃玛菌素 B1a	886.7	158.0	40	126.0	40	150	8.271
异丙威	194.0	137.0	20	95.0	5	80	8.361
氟苯嘧啶醇	315.1	252.1	25	81.0	30	120	8.371
咪鲜胺	376.0	308.0	10	266.0	10	80	8.407
乙嘧磺酸酯	317.2	272.0	20	166.1	25	120	8.419
溴谷隆	259.0	170.0	15	148.1	15	120	8.423
氟蚁腓	495.2	323.1	28	151.0	50	220	8.525
多效唑	294.1	165.0	20	70.0	20	120	8.589
三唑醇	296.1	227.1	5	70.0	10	80	8.594
苯胺灵	180.1	138.1	5	120.0	15	80	8.629
乙虫腓	397.1	351.3	19	255.4	37	110	8.654
啞菌环胺	226.1	108.0	30	93.0	40	120	8.693
甜菜安	301.1	182.1	5	136.0	20	80	8.723

化合物	母离子	MRM 1	碰撞能量 1 (V)	MRM 2	碰撞能量 2 (V)	碎裂电压 (V)	保留时间 (min)
甜菜宁	301.1	168.1	5	136.1	20	80	8.727
环草隆	233.0	137.0	15	94.0	15	100	8.742
灭菌唑	318.1	125.2	41	70.1	15	110	8.749
氟虫腈	437.0	368.0	30	263.0	40	120	8.76
环唑醇	292.1	125.0	15	70.0	15	120	8.841
咯菌腈	229.0	185.0	15	158.0	20	120	8.896
灭虫威	226.1	169.1	5	121.1	10	80	8.916
丙森锌	321.2	203.1	5	119.1	20	80	8.921
呋霜灵	302.1	242.1	10	95.0	27	110	8.926
氯苯嘧啶醇	331.0	268.0	25	81.0	30	120	9.002
乙霉威	268.2	226.1	5	152.0	20	80	9.002
异噁唑草酮	360.1	251.0	10	69.0	10	120	9.006
糠菌唑	376.0	159.0	20	70.0	20	80	9.04
啉菌酯	404.1	372.1	10	344.1	15	120	9.062
利谷隆	249.0	182.0	15	160.0	20	120	9.083
腈菌唑	289.1	125.0	20	70.0	15	120	9.096
猛杀威	208.1	151.1	5	109.1	10	80	9.098
氟醚唑	372.0	159.1	36	70.1	16	150	9.116
氟环唑	330.1	141.0	20	121.0	20	120	9.136
咪唑菌酮	312.1	236.1	4	92.1	20	120	9.154
苯氧三唑醇	328.1	159.0	20	70.0	20	120	9.185
三唑酮	294.1	197.0	15	69.0	20	120	9.216
氟硅唑	316.1	247.1	15	165.0	20	120	9.279
环酰菌胺	302.1	97.1	25	55.1	30	80	9.294
苯噻草胺	299.1	148.1	8	120.1	24	110	9.297
氟唑唑	376.0	349.1	23	307.1	23	80	9.357
戊唑醇	308.2	151.0	20	70.0	20	120	9.364
苯并噻二唑	211.0	136.0	20	91.0	25	120	9.39
甲氧虫酰肼	369.0	313.0	0	149.0	15	90	9.395
联苯肼酯	301.0	198.0	5	170.0	20	80	9.396
腈苯唑	337.1	125.0	20	70.0	20	120	9.42
甜菜味	304.1	287.1	4	241.1	4	90	9.43
氟菌唑	346.1	278.1	5	73.1	10	80	9.438
除虫脲	311.0	158.0	10	141.0	15	80	9.503
联苯三唑醇	338.2	269.2	5	99.0	10	80	9.529
氟酰胺	324.0	282.0	10	262.0	20	120	9.55
啉菌胺	224.1	106.0	25	77.0	30	120	9.578
灭锈胺	270.0	228.0	10	119.0	25	120	9.597
苯氧威	302.1	116.1	10	88.0	20	120	9.602
氟啉菌酯	459.0	427.1	15	188.0	40	130	9.603
己唑醇	314.1	159.0	10	70.0	20	120	9.658
草达灭	188.1	126.0	10	83.0	15	120	9.663
戊菌唑	284.1	159.0	20	70.0	15	120	9.7
叶菌唑	320.2	125.0	30	70.0	25	120	9.706

化合物	母离子	MRM 1	碰撞能量 1 (V)	MRM 2	碰撞能量 2 (V)	碎裂电压 (V)	保留时间 (min)
氟丙嘧草酯	492.0	348.8	10	330.8	23	90	9.729
氟噻草胺	364.1	194.1	5	152.1	10	80	9.741
醚菌胺	327.1	205.0	5	116.0	20	110	9.771
丙环唑	342.1	159.0	20	69.0	20	120	9.891
虫酰肼	353.2	297.2	5	133.1	20	80	9.895
丙硫菌唑	344.1	189.0	20	125.0	40	90	9.895
烯唑醇	326.1	159.0	30	70.0	25	120	9.901
草不隆	275.1	88.1	15	57.0	20	120	10.004
唑草酮	412.0	366.0	15	346.0	20	120	10.043
啉氧菌酯	368.1	205.1	5	145.1	20	80	10.115
杀虫隆	359.0	156.0	20	139.0	20	120	10.124
醚菌酯	314.1	267.0	5	206.1	5	80	10.141
噁唑菌酮	392.2	331.2	4	238.1	12	90	10.284
苯霜灵	326.2	294.0	5	148.1	10	120	10.403
种菌唑	334.1	125.0	45	70.1	22	110	10.406
氟铃脲	461.0	158.0	10	141.0	20	120	10.499
苯酰菌胺	336.0	187.0	16	159.0	36	125	10.628
啶螨醚	307.2	161.1	15	57.0	20	120	10.636
唑菌胺酯	388.1	194.1	10	163.0	20	120	10.645
烯酰吗啉	388.1	301.1	20	165.0	25	120	10.654
噁嗪酮	306.2	201.1	10	116.1	15	120	10.655
四螨嗪	303.0	138.1	8	102.1	40	99	10.79
二嗪农	305.1	169.0	20	153.1	20	160	10.856
二嗪农-d10	315.1	163.1	20			160	10.856
茚虫威	528.0	203.0	36	150.0	16	120	10.858
马拉松	331.0	126.9	5	99.0	10	80	10.886
氟苯脲	381.0	158.0	10	141.0	15	80	10.966
禾草丹	258.3	125.1	25	100.1	5	100	11.033
肟菌酯	409.1	206.1	10	186.1	15	120	11.072
苯螨特	364.1	199.0	5	105.0	20	80	11.197
氯酚奴隆	511.0	158.0	10	141.0	20	80	11.475
吡螨胺	334.0	145.0	24	117.0	32	175	11.709
啶氧灵	308.0	272.0	24	197.0	32	135	11.789
烯草酮	360.1	240.2	12	136.1	28	131	11.891
增效醚	356.1	177.0	8	119.0	37	110	12.108
唑线威	383.2	252.1	10	195.1	15	120	12.113
吡丙醚	322.1	185.0	16	96.1	8	100	12.234
定虫隆	540.0	382.9	15	158.0	15	120	12.508
依普菌素 B1a	914.6	468.3	5	330.3	10	150	12.71
噁嗪酮	353.1	228.0	10	168.1	20	120	12.769
啶螨酯	422.2	366.2	15	135.0	40	130	12.914
克螨特	373.1	81.0	25	57.0	25	160	13.004
哒螨灵	365.1	309.1	10	147.0	20	80	13.952
螺螨酯	411.0	313.0	5	71.2	15	110	14.144
阿维菌素 B1a	890.6	305.0	20	145.2	43	130	14.503

表 2. 本研究中使用的化合物列表, 以及它们在草药绿茶和红茶中的回收率和相对标准偏差 (RSD) (n = 4)。

化合物	绿茶				红茶			
	10 ppb 回收率%	10 ppb % rsd	100 ppb 回收率%	100 ppb % rsd	10 ppb 回收率%	10 ppb % rsd	100 ppb 回收率%	100 ppb % rsd
霜霉威	46.6	6.0	52.0	8.7	63.1	17.6	56.0	5.7
灭害威	85.7	7.3	95.0	4.7	92.3	8.5	92.4	3.1
吡蚜酮	30.3	7.3	32.8	5.4	ND		10.0	9.8
高灭磷	80.5	5.2	85.7	4.2	99.7	3.2	91.5	2.7
甲胺磷	85.1	4.8	78.4	2.3	66.5	14.8	71.5	7.1
氧化乐果	81.7	11.4	91.6	7.4	83.4	4.4	89.5	4.7
涕灭威亚砷	73.7	14.2	85.0	7.3	92.8	13.8	82.5	3.6
多菌灵	95.9	12.6	85.1	8.9	67.2	8.4	73.9	6.1
噻菌灵	59.1	7.4	66.6	6.4	55.2	8.0	65.3	6.9
麦穗宁	71.9	2.0	84.5	2.0	67.8	6.0	77.6	4.1
自克威	81.6	4.2	95.5	3.5	124.7	17.5	94.9	8.8
烯啶虫胺	67.2	8.5	73.6	4.5	57.6	10.2	61.0	2.9
久效磷	100.1	6.2	82.9	4.4	103.2	6.4	81.5	9.5
丁酮砒威	91.7	7.6	99.2	5.4	89.9	11.5	110.3	6.0
涕灭威砒	88.9	2.3	105.7	6.9	95.4	5.9	98.1	3.1
百治磷	86.1	5.3	91.0	8.9	78.2	4.0	79.7	5.7
抗蚜威	ND	ND	104.6	5.9	82.8	24.0	80.8	8.1
蚜灭多	95.6	15.1	91.2	7.5	72.2	5.1	90.2	4.5
噻虫嗪	87.7	5.0	88.9	7.7	79.0	5.5	85.6	7.6
双甲脒	21.8	21.5	31.4	8.2	ND		18.9	15.9
速灭磷	73.9	11.8	93.7	7.2	66.3	14.0	86.7	4.5
3-羟基克百威	ND		80.3	8.7	42.9	33.5	75.2	15.0
噻虫胺	104.4	16.1	99.8	12.5	71.6	11.0	104.3	3.0
密草通	90.5	1.6	95.4	9.3	87.2	7.4	89.8	7.7
扑灭通	86.9	6.5	96.5	8.7	89.6	5.0	89.0	4.2
特丁通	110.3	7.5	101.2	3.2	85.6	6.1	98.2	1.2
非草隆	82.8	9.4	93.1	7.1	83.6	6.5	91.5	4.1
西草净	93.7	5.2	100.1	2.1	90.2	7.3	91.1	4.1
吡虫啉	110.1	4.1	90.7	3.5	82.4	7.1	91.2	3.6
三环唑	60.1	4.4	67.1	4.1	59.9	3.8	65.4	2.6
乐果-d6	102.9	10.0	103.3	9.3	98.8	4.4	93.0	4.9
乐果	93.3	9.0	96.6	4.7	82.8	8.5	85.8	5.0
啶虫脒	90.1	3.2	91.0	7.5	84.7	5.5	89.8	2.8
抑霉唑	83.1	7.8	91.3	5.2	81.6	4.4	87.6	2.8
丁噻隆	99.2	7.1	96.0	9.3	90.4	8.1	89.3	2.0
甲氧隆	86.9	6.8	87.2	11.6	87.6	5.5	84.3	7.6
霜脲氰	97.6	11.4	97.2	3.1	90.1	14.2	97.2	5.1
莠灭净	100.3	5.9	98.1	8.2	88.7	4.9	96.4	3.9
长杀草	85.4	4.7	91.6	9.6	80.6	8.6	87.3	7.2
噻虫啉	94.4	3.2	99.3	2.1	94.6	10.0	102.8	5.6
盖草津	90.4	4.3	94.9	9.6	86.2	4.4	90.5	4.3

化合物	绿茶				红茶			
	10 ppb 回收率%	10 ppb % rsd	100 ppb 回收率%	100 ppb % rsd	10 ppb 回收率%	10 ppb % rsd	100 ppb 回收率%	100 ppb % rsd
噻苯隆	69.2	13.4	72.6	9.3	68.2	5.0	77.3	3.7
涕灭威	90.0	4.1	96.3	7.1	80.6	7.0	94.0	6.1
丁苯吗啉	80.1	4.8	88.8	10.2	89.5	7.3	93.2	5.3
螺环菌胺	79.4	6.5	84.1	5.6	74.0	3.3	84.5	2.8
乙螨唑	84.3	3.3	95.9	10.9	98.8	7.7	122.3	10.1
甲基托布津	ND		80.2	7.5	ND		77.2	7.5
扑草净	81.9	5.6	84.0	4.4	78.9	6.3	84.0	3.4
硝磺草酮	ND		ND		ND		ND	
去草净	96.3	9.3	90.2	3.9	79.7	6.8	80.9	4.0
噻草酮	89.1	6.2	98.0	7.7	83.8	5.9	94.9	5.2
多杀菌素 A	73.5	3.5	85.1	6.1	72.5	6.4	85.4	4.9
粉唑醇	79.8	5.4	93.5	4.7	82.3	7.8	94.7	6.5
残杀威	119.7	10.1	111.8	7.7	91.6	8.0	102.0	6.9
二氧威	98.9	3.3	106.7	3.5	89.9	4.1	99.2	5.3
恶虫威	112.6	13.7	105.1	7.5	74.2	12.1	90.1	5.5
伐虫脞	74.9	10.8	76.0	5.7	60.8	4.3	68.7	3.0
环莠隆	95.5	6.3	104.6	5.6	85.9	5.1	92.2	3.8
卡巴呋喃	90.4	4.3	96.8	6.5	85.4	5.5	90.4	5.3
噁霉胺	72.6	6.8	71.8	9.5	78.2	8.5	82.4	8.4
氯吡脞	81.5	7.3	76.9	4.2	33.6	15.5	79.9	4.2
绿麦隆	95.1	9.3	105.6	3.9	87.6	8.5	91.9	6.2
伏草隆	91.3	5.4	94.6	2.4	90.1	6.9	87.3	5.3
敌草隆	90.7	4.5	97.2	7.5	86.1	6.4	88.9	5.0
敌草隆-d6	66.2	9.4	88.0	2.3	11.8	36.7	37.0	14.7
甲磺草胺	96.7	9.1	95.5	3.6	83.2	5.7	91.5	4.6
比锈灵	ND		55.7	14.9	ND		57.7	18.9
多杀菌素 D	100.9	5.3	100.5	5.8	93.1	4.2	96.9	2.9
甲萘威	ND		109.0	13.2	ND		105.0	10.2
久效威	110.0	7.0	108.3	8.8	87.9	11.5	94.5	3.1
异丙隆	88.0	4.6	93.8	3.0	87.5	6.9	86.2	4.8
甲霜灵	89.0	6.7	91.5	5.7	88.5	4.7	93.4	5.8
阿特拉津	101.1	7.1	110.4	4.6	95.5	8.7	97.2	7.1
乙硫苯威	83.5	6.6	85.9	7.5	67.1	14.1	84.9	2.5
萎锈灵	84.9	4.8	95.7	8.0	89.8	7.0	95.1	6.2
绿谷隆	ND		40.4	29.5	ND		38.5	12.8
埃玛菌素 B1a	ND		97.9	5.4	ND		85.9	4.4
异丙威	80.7	7.2	86.9	11.3	77.8	6.4	89.6	5.0
氟苯啶醇	77.7	9.6	89.4	9.6	87.6	7.5	94.7	7.4
咪鲜胺	90.8	8.8	95.4	2.1	84.0	9.4	85.3	4.3
乙噁酚磺酸酯	89.1	8.3	90.7	5.3	88.1	16.5	90.7	4.3
溴谷隆	20.9	4.6	22.8	8.3	48.7	8.6	53.3	6.3
氟蚁腓	81.6	7.0	94.3	4.0	81.5	11.8	85.5	3.1
多效唑	81.7	3.1	93.1	3.5	85.0	4.2	90.6	6.5
三唑醇	ND		90.8	4.5	ND		89.8	7.5
苯胺灵	92.0	6.2	93.3	5.2	85.4	12.8	96.3	4.2
乙虫腓	89.6	9.0	91.1	3.7	67.8	7.6	93.1	1.7

化合物	绿茶				红茶			
	10 ppb 回收率%	10 ppb % rsd	100 ppb 回收率%	100 ppb % rsd	10 ppb 回收率%	10 ppb % rsd	100 ppb 回收率%	100 ppb % rsd
甜菜安	55.2	21.7	96.2	3.5	62.4	9.5	94.2	6.5
甜菜宁	63.2	11.7	109.2	4.5	96.4	10.5	95.3	4.8
环草隆	96.8	4.7	94.1	2.0	79.3	6.7	83.6	3.3
灭菌唑	76.9	6.6	91.2	8.2	79.0	11.4	92.5	4.6
氟虫腈	ND		101.0	11.6	ND		60.9	17.9
环唑醇	87.7	6.9	96.0	3.3	82.4	8.2	83.4	7.2
咯菌腈	86.9	14.5	100.2	3.9	78.7	10.8	99.2	4.9
灭虫威	83.8	12.1	90.3	6.4	85.0	8.2	95.1	4.4
丙森锌	70.7	10.4	87.8	4.2	81.5	15.1	79.3	11.3
咪霜灵	80.4	5.7	91.4	3.9	81.7	7.8	94.4	1.9
氟苯嘧啶醇	82.6	7.8	91.5	7.1	81.9	5.4	85.4	5.1
乙霉威	ND		ND		ND		ND	
异噁唑草酮	102.8	8.9	97.3	6.2	117.7	10.7	95.9	7.0
糠菌唑	85.6	9.0	90.8	5.2	62.9	17.4	71.8	11.0
啉菌酯	104.4	8.2	106.2	6.7	92.4	5.0	101.7	4.7
利谷隆	95.4	7.4	92.7	3.7	82.7	5.0	82.1	2.8
腈菌唑	84.0	4.3	96.5	7.9	87.5	7.5	92.7	6.9
猛杀威	ND		88.7	3.5	ND		95.7	3.5
氟醚唑	72.5	6.0	89.6	7.4	79.5	6.2	89.8	6.0
氟环唑	86.0	5.1	98.6	3.9	90.9	3.9	90.0	5.5
咪唑菌酮	94.1	6.8	103.0	2.7	91.2	8.8	101.0	3.7
苯氧三唑醇	91.4	16.8	92.2	5.1	78.5	10.4	87.2	5.1
三唑酮	100.3	8.9	97.1	3.7	83.4	11.5	95.1	7.7
氟硅唑	95.4	6.9	91.8	4.4	90.4	9.5	85.5	5.3
环酰菌胺	84.8	5.7	96.3	4.9	78.6	4.1	90.1	2.5
苯噻草胺	101.4	6.3	99.8	3.2	84.5	8.5	103.8	6.2
氟唑唑	95.1	9.9	99.9	3.5	84.4	4.4	95.2	3.6
戊唑醇	97.5	12.8	89.9	5.6	89.7	11.0	86.1	14.5
苯并噻二唑	85.0	7.1	90.4	3.7	52.0	22.9	94.4	4.7
甲氧虫酰肼	112.0	2.2	107.8	9.1	102.7	7.8	101.8	6.6
联苯肼酯	95.8	9.1	91.1	8.2	63.5	13.3	56.9	23.0
腈苯唑	95.8	14.8	94.0	7.3	81.6	17.9	93.0	7.3
甜菜味	86.7	10.9	99.6	5.8	90.6	9.4	100.6	4.8
氟菌唑	54.8	19.6	97.8	14.6	75.3	17.2	94.8	10.6
除虫脲	103.0	12.9	91.8	10.6	86.2	13.2	96.2	9.5
联苯三唑醇	85.6	7.1	91.8	6.4	80.3	5.2	92.3	4.4
氟酰胺	85.6	5.0	90.9	4.0	79.3	8.0	86.3	3.7
啉菌胺	92.9	6.7	99.2	6.8	90.7	6.2	96.2	1.8
灭锈胺	92.8	6.7	96.9	3.7	83.1	9.7	79.6	3.5
苯氧威	97.1	7.4	98.5	5.4	90.3	12.5	92.8	8.5
氟啉菌酯	94.5	6.1	103.9	8.6	89.5	8.2	101.3	3.2
己唑醇	76.0	5.9	90.0	5.4	77.8	8.1	88.7	5.8
草达灭	90.9	12.6	99.7	2.6	92.3	15.1	95.7	7.6
戊菌唑	81.4	5.8	95.3	3.5	83.0	7.5	89.4	7.2
叶菌唑	96.3	10.7	97.3	5.1	75.6	8.7	77.9	7.3
氟丙啉草酯	109.1	9.4	103.0	2.5	80.6	16.0	93.5	6.9

化合物	绿茶				红茶			
	10 ppb 回收率%	10 ppb % rsd	100 ppb 回收率%	100 ppb % rsd	10 ppb 回收率%	10 ppb % rsd	100 ppb 回收率%	100 ppb % rsd
氟噻草胺	109.8	7.8	102.6	5.6	82.3	9.4	85.6	5.6
醚菌胺	104.9	3.7	108.5	9.0	93.1	5.7	102.1	5.1
丙环唑	80.3	5.7	94.1	6.7	87.7	7.8	96.4	4.3
虫酰肼	111.5	6.0	112.6	11.6	91.3	5.1	97.8	7.5
丙硫菌唑	ND		ND		ND		ND	
烯唑醇	86.0	8.2	93.4	4.5	75.0	6.1	91.0	5.9
草不隆	88.5	8.2	94.8	5.1	73.5	4.9	92.3	5.1
唑草酮	87.0	4.0	98.9	6.6	87.9	8.9	95.7	5.2
啉氧菌酯	106.5	8.1	100.1	4.2	81.6	8.4	93.1	3.2
杀虫隆	104.8	20.3	103.8	9.6	72.3	12.2	84.8	8.6
醚菌酯	104.5	9.4	94.9	7.6	87.6	8.8	100.1	5.5
噁唑菌酮	ND		ND		ND		ND	
苯霜灵	105.2	7.5	113.2	9.0	85.7	4.2	96.6	5.6
种菌唑	80.3	2.4	95.5	3.9	76.2	6.1	92.2	4.5
氟玲脲	ND		87.0	10.9	ND		77.1	21.0
苯酰菌胺	87.0	3.0	100.6	5.3	85.9	7.1	91.2	6.6
啶螨醚	85.0	6.6	88.4	2.8	85.3	4.8	98.4	2.5
啉菌胺酯	104.5	10.5	98.2	3.4	93.2	9.9	85.0	13.0
烯酰吗啉	73.6	6.7	92.3	2.5	78.6	12.4	96.3	2.5
噁嗪酮	ND		98.9	7.6	ND		97.9	9.6
四螨嗪	98.7	14.1	93.3	9.4	77.9	5.7	90.1	4.3
二嗪农	90.0	8.0	93.2	5.5	92.9	6.2	84.6	7.5
茚虫威	90.3	10.3	92.3	9.3	83.2	6.7	100.6	4.4
马拉松	96.6	7.2	92.6	3.8	95.2	11.8	97.6	1.8
氟苯脲	82.6	5.6	90.5	9.3	78.0	10.4	88.8	7.4
禾草丹	83.1	3.3	92.2	6.0	79.1	6.3	89.2	6.5
肟菌酯	107.8	15.4	105.1	5.1	83.0	10.9	104.1	5.1
苯螨特	84.5	3.1	99.9	4.9	75.1	11.0	91.9	4.8
氯酚双隆	84.0	3.9	92.8	7.3	77.9	12.5	93.0	5.5
吡螨胺	75.0	5.7	86.8	8.8	73.5	6.7	88.3	5.6
啶氧灵	74.2	5.4	87.4	7.8	65.4	4.9	74.4	8.9
烯草酮	55.3	18.2	47.4	8.4	50.5	22.8	48.5	14.0
增效醚	86.9	7.1	89.2	8.0	89.3	6.7	93.5	6.6
唑线威	70.4	16.5	93.2	7.0	71.3	23.1	92.4	4.8
吡丙醚	86.1	8.3	89.3	8.2	73.5	4.9	87.3	3.9
定虫隆	ND		88.4	4.7	54.2	16.7	84.1	8.4
依普菌素 B1a	ND		ND		ND		ND	
噁嗪酮	72.4	12.3	89.2	2.7	63.3	21.6	91.2	5.7
啉菌酯	100.5	9.5	103.5	5.3	86.3	11.5	97.5	3.3
克螨特	75.4	16.8	93.7	4.0	77.6	16.1	91.8	5.8
吡啶灵	83.7	4.1	85.3	9.6	74.8	9.1	87.9	5.9
螺螨酯	81.9	4.8	87.1	6.0	80.5	4.7	85.2	4.1
阿维菌素 B1a	85.1	7.8	91.9	14.3	73.1	8.0	102.5	8.1
阿维菌素	77.7	9.2	94.1	16.8	70.0	6.9	102.3	6.3

ND = 未检出

结论

本文优化了 QuEChERS 样品前处理方法，实现对草本绿茶和红茶中 176 种农药的 LC/MS/MS 分析。在 UPLC/MS/MS 平台上，该方法可以实现快速分离和高灵敏度检测。样品前处理可以充分净化高度着色的茶样品，并且大多数农药均可获得高回收率。

尽管 LC/MS/MS 是农药残留分析的一款强大工具，但它并不适合分析适用于 GC 分析的某些类农药。将来的研究将探讨采用 GC/MS/MS 优化分析干燥植物基质中的农药。这些适用于 GC 分析的农药中，有一些可以被 GCB 吸附剂所保留，因此，必须小心权衡样品的净化与色素的清除，确保分析物达到一定的回收率。LC 和 GC 工作流程的结合，将为绿茶和红茶中农药分析提供完整的解决方案，并且提供了可以进一步转换为分析其他高度复杂干燥植物基质的方法学。

参考文献

1. Y. Tomata, *et al.*, *Am. J. Clin. Nutr.* **95**, 732 (2012)
2. T. M. Vance, *et al.*, *Nutr. Cancer* **65**, 793 (2013)
3. D. Hayward, *et al.*, *Anal. Chem.* **85**, 4686 (2013)
4. M. Anastassiades, *et al.*, *J. AOAC Int.* **86**, 412 (2003).
5. S. J. Lehotay, K. Mastovská, A. R. Lightfield, *J. AOAC Int.* **88**, 615 & 60A (2005)

更多信息

这些数据代表典型结果。有关我们的产品和服务的详细信息，请访问我们的网站：www.agilent.com/chem/cn

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦不对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2013
2013 年 12 月 17 日，中国印刷
5991-3728CHCN



Agilent Technologies