

采用 TSQ9610 三重四极杆气质联用仪分析绿茶基质中的 242 种农药残留

王仁萍 赵紫珺

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

关键词：TSQ 9610 三重四极杆气质联用仪，T-SRM，绿茶，食品农残

1. 引言

近年来，随着农业生产规模化和农药品种多样化发展，食品中农药残留种类和监管难度不断增加。同时，公众对食品安全问题的关注度持续提升。在此背景下，建立更加科学严谨且动态更新的农药残留限量体系，成为保障食品安全和促进农产品贸易的重要基础。

我国现行农药残留限量标准体系经历多轮修订与完善。为进一步适应农药登记品种增加、新风险评估数据积累以及国际标准持续更新等变化，国家卫生健康委员会联合农业农村部、国家市场监督管理总局发布多项食品安全国家标准，包括《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》（GB 2763-2026，全面替代 GB 2763-2021 及 GB 2763.1-2022）以及《食

品安全国家标准 植物源性食品中 242 种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱—质谱联用法》（GB 23200.113-2026）在内的 7 项标准，GB 2763-2026 规定了食品中 585 种农药的 10749 项最大残留限量。此次从限量标准到检测方法的标准更新不仅对食品安全监管提出更高要求，也对农药残留检测技术的灵敏度、准确度及覆盖范围提出了新的技术挑战。

GB 23200.113-2026 作为 2018 版标准的修订版本，在检测范围和技术指标方面进行了重要升级：

- 新增 34 种农药及 11 种代谢物，检测总数由 242 种扩大至 267 种；
- 对克百威、氟虫腈等 8 种农药的方法定量限进行了调整，进一步提升了对方法灵敏度和方法学验证能力的要求。

表 1 8 种农药的方法定量限调整

序号	农药名称	蔬菜、水果、食用菌和糖类 (mg/kg)		谷物、油料和坚果 (mg/kg)		茶叶和调味料(mg/kg)		植物油(mg/kg)	
		原定量限	新定量限	原定量限	新定量限	原定量限	新定量限	原定量限	新定量限
1	克百威	—	—	—	—	—	—	0.02	0.01
2	反式-氯丹	—	—	0.02	0.01	—	—	0.02	0.01
3	毒虫畏	—	—	0.02	0.01	0.05	0.01	0.02	0.01
4	敌草腈	—	—	0.02	0.01	0.05	0.01	—	—
5	三氯杀螨醇	—	—	0.02	0.01	—	—	0.02	0.01
6	氟虫腈	0.01	0.005	—	—	—	—	—	—
7	γ-六六六	—	—	—	—	0.05	0.01	0.02	0.01
8	杀虫畏	—	—	0.02	0.01	0.05	0.01	0.02	0.01

本文参考 GB 23200.113-2026, 基于 QuEChERS 前处理技术, 对复杂基质绿茶样品进行前处理, 采用 TSQ9610 三重四极杆气质联用仪对 242 种农残进行了方法学考察。赛默飞全面更新了多农残检测方法包, 包括基于 TG-5MS、TR-PESTICIDE II 和 TR-1701 三款色谱柱的即用型方法包。同时配套提供涵盖样品前处理、数据采集及数据智能判读流程在内的系统化技术方案, 实现从样品制备到结果输出的全流程优化, 有效提升检测灵敏度、系统稳定性及实验室整体运行效率。

1. 实验部分

1.1 仪器与色谱条件

Thermo Scientific™ AS 1610 液体自动进样器

Thermo Scientific™ TRACE 1610 气相色谱仪

Thermo Scientific™ TSQ 9610 三重四极杆气质联用仪

Thermo Scientific™ Chromeleon™ 7.3.2 数据处理系统

表2 气相与质谱参数

AS 1610 液体自动进样器参数	
进样体积 (uL)	1
洗针溶剂	乙腈
TRACE 1610 GC 气相参数	
色谱柱	TR-1701 30 m*0.25 mm*0.25 μm P/N: 260Q142P
进样口	分流不分流进样口 (SSL)
衬管	不分流衬管 PN:453A1315
进样模式	不分流进样
不分流时间 (min)	1
隔垫吹扫流量 (ml/min)	5
进样口温度 (°C)	280
分流流量 (ml/min)	50
载气, 流速	高纯氮气 (纯度: 99.999%), 1.2 ml/min
程序升温	40°C (保持 1.0 min), 40 °C/min 升温至 120 °C, 5 °C/min 升温至 240 °C, 12°C /min 升温至 300 (保持 11.0 min)
TSQ 9610 质谱参数	
传输线温度 (°C)	280
AEI 离子源温度 (°C)	300
数据采集模式	Timed-SRM

1.2 标准品信息、储备液配制及基质标曲溶液配制

标准品购自天津阿尔塔科技有限公司:

113 农药残留混标, 100 mg/L 于乙酸乙酯;

109 种农药残留混标, 100 mg/L 于乙酸乙酯;

45 种农药混标于乙酸乙酯, 100 mg/L 于乙酸乙酯;

环氧七氯 B, 100 mg/L 于乙酸乙酯。

1.2.1 混标储备液配制: 准确量取适量 113 农药残留混标, 109 种农药残留混标与 45 种农药混标, 以乙腈为溶剂, 稀释得 10 ug/mL, 1 ug/mL, 100 ng/mL 的混标储备液。

1.2.2 内标使用溶液配制: 准确量取适量环氧七氯 B 标准品适量, 以乙腈为溶剂, 稀释得到 5 ug/mL 的内标使用溶液。

1.2.3 分析保护剂配制

1) L- 古洛糖酸内酯储备液: 称取约 500 mg L- 古洛糖酸内酯于 10 mL 容量瓶中。添加 4 mL 水并用乙腈定容。若有需要使

用超声溶解。

2) D- 山梨醇储备液：称取约 500 mg D- 山梨醇于 10 mL 容量瓶中。添加 5 mL 水并用乙腈定容。若有需要使用超声溶解。

3) 分析物保护剂 (AP) 溶液 (20 mg/mL L- 古洛糖酸内酯和 10 mg/mL D- 山梨醇混合溶液)：将 4 mL L- 古洛糖酸内酯储备液和 2 mL D- 山梨醇储备液加入 10 mL 容量瓶中，并用乙腈定容。

1.2.4 基质标准曲线的配制方法如表 3。

表3 基质标准曲线的配制方法

级别	1	2	3	4	5	6	7
标曲浓度 (ng/mL)	5	10	20	50	100	200	500
空白基质体积 (ul)	950	900	980	950	900	980	950
加混标储备液体积 (ul)	50	100	20	50	100	20	50
加混标储备液浓度	100 ng/mL		1 ug/mL			10 ug/mL	
内标使用溶液 (ul)	20	20	20	20	20	20	20
分析保护剂溶液 (ul)	40	40	40	40	40	40	40

1.3 绿茶样品前处理与回收率样品处理

绿茶(适用于茶叶和香辛料类)样品前处理: 称取 2 g 已粉碎的试样(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 1% 乙腈-乙酸溶液及 1 颗陶瓷均质子, 剧烈震荡 1min., 充分混匀后, 放入 -20°C 冰箱冷冻 10 min, 再加入 6 g 无水硫酸镁、1.5 g 醋酸钠盐包, 盖上离心管盖, 剧烈震荡 1 min 后 9000 r/min 离心 6 min。吸取上清液到 15 mL 塑料离心管中(每毫升提取液使用 150 mg 硫酸镁、50 mg PSA、50 mg C18 及 25 mg GCB), 涡旋混匀 1 min。9000 r/min 离心 6 min, 吸取 1 mL 上清液于进样瓶中, 加入 20 ul 内标使用溶液, 加入 40 uL 分析保护剂后摇匀, 待上机测定。

回收率样品前处理: 称取 2 g 已粉碎的试样(精确至 0.01 g)于 50 mL 塑料离心管中, 加入一定体积的混标储备液, 后续处理同上, 最终配制得到 10 ng/mL, 50 ng/mL, 200 ng/mL 加标浓度的回收率样品。

2. 结果与讨论

2.1 谱图

按照上述色谱质谱条件, 50 ng/mL 的茶叶基质加标样品谱图如图 1, 代表性农药的 5 ng/mL 谱图如图 2。

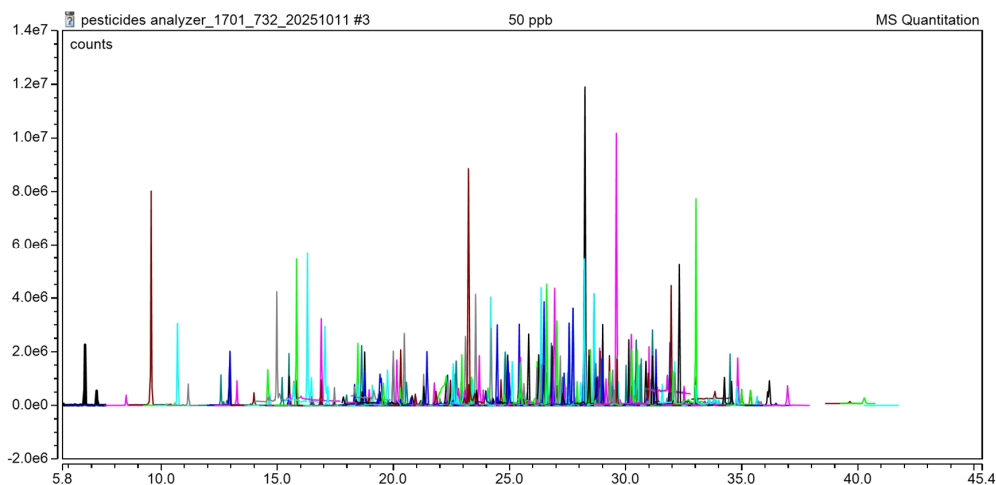


图1 茶叶基质加标溶液的提取离子流图 (50 ng/mL)

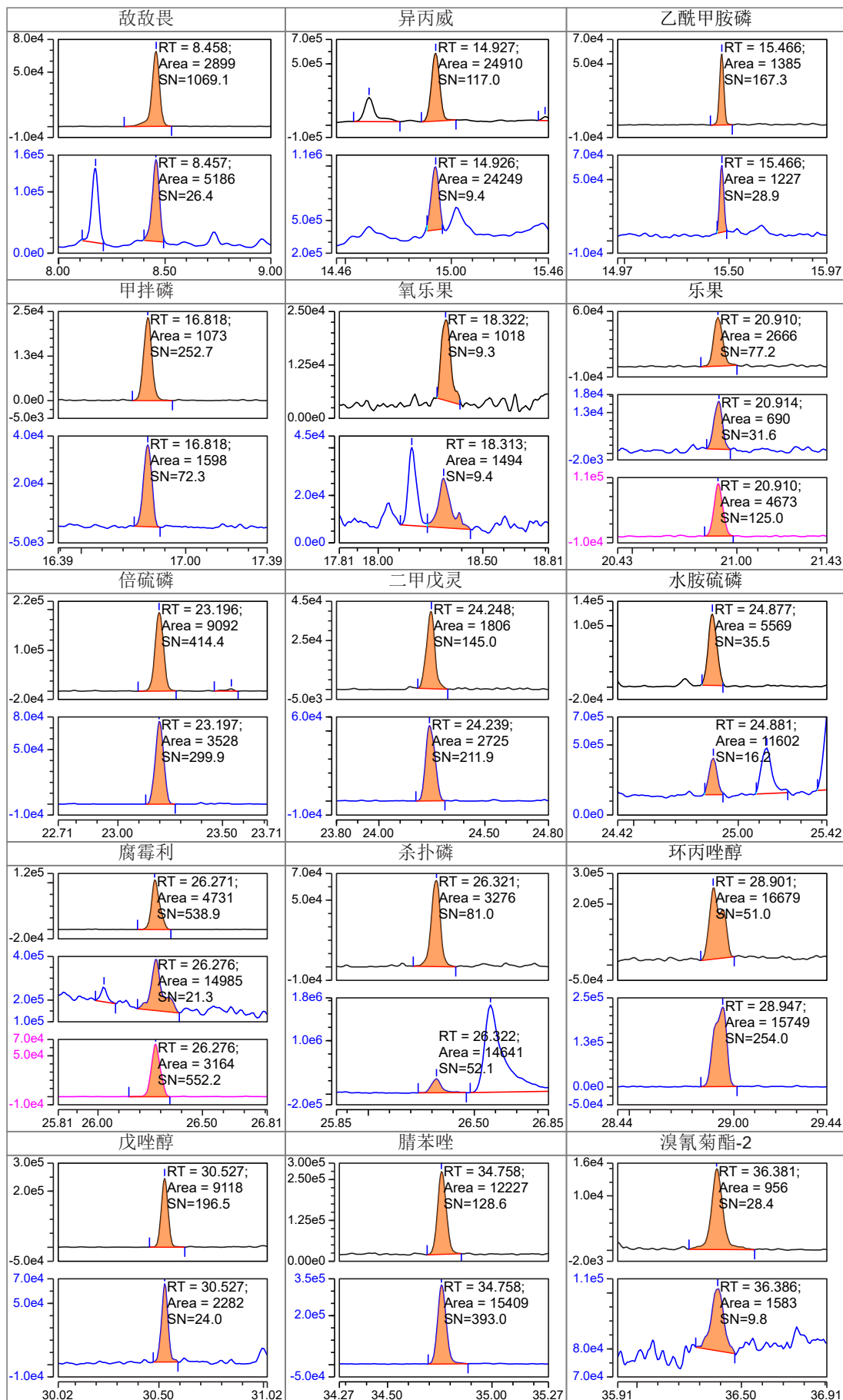


图2 茶叶基质加标溶液的代表性农药谱图 (5 ng/mL)

2.2 线性结果

以环氧七氯B为内标物,在5-500 ng/mL浓度范围内,按照内标法计算242种农药及其代谢物(267个化合物)的基质标准曲线,线性良好,230个化合物的判定系数 R^2 大于0.999,占比86.14%,33个化合物 R^2 在0.995-0.999,98.5%的化合物 R^2 大于0.995,如图3与图4所示,代表性农药的标准曲线见图5。

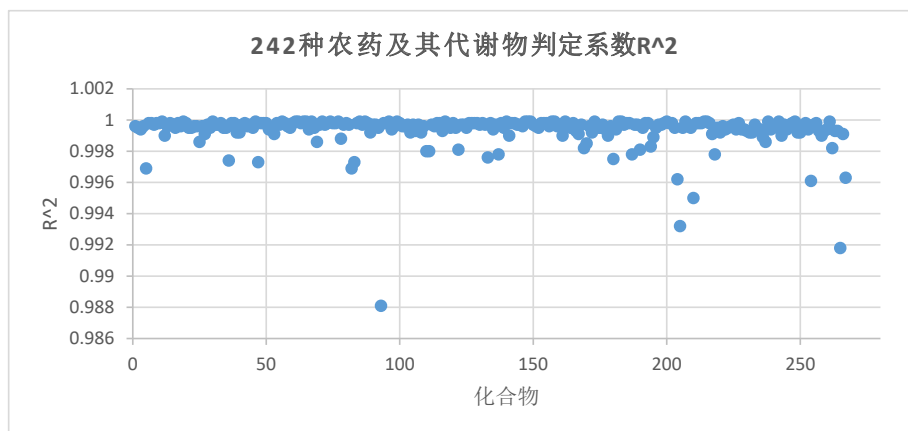


图3 242种农药及其代谢物的茶叶基质匹配曲线的判定系数分布情况(5-500 ng/mL)

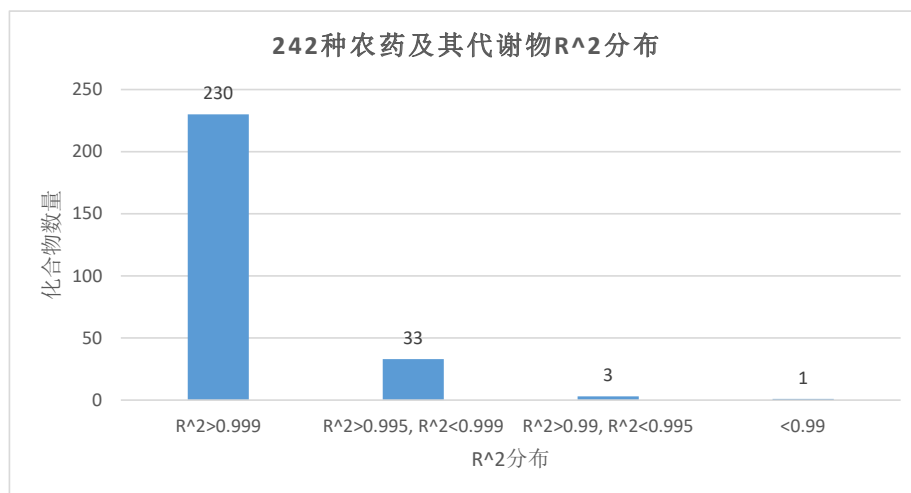


图4 242种农药及其代谢物的茶叶基质匹配曲线的判定系数分布情况(5-500 ng/mL)

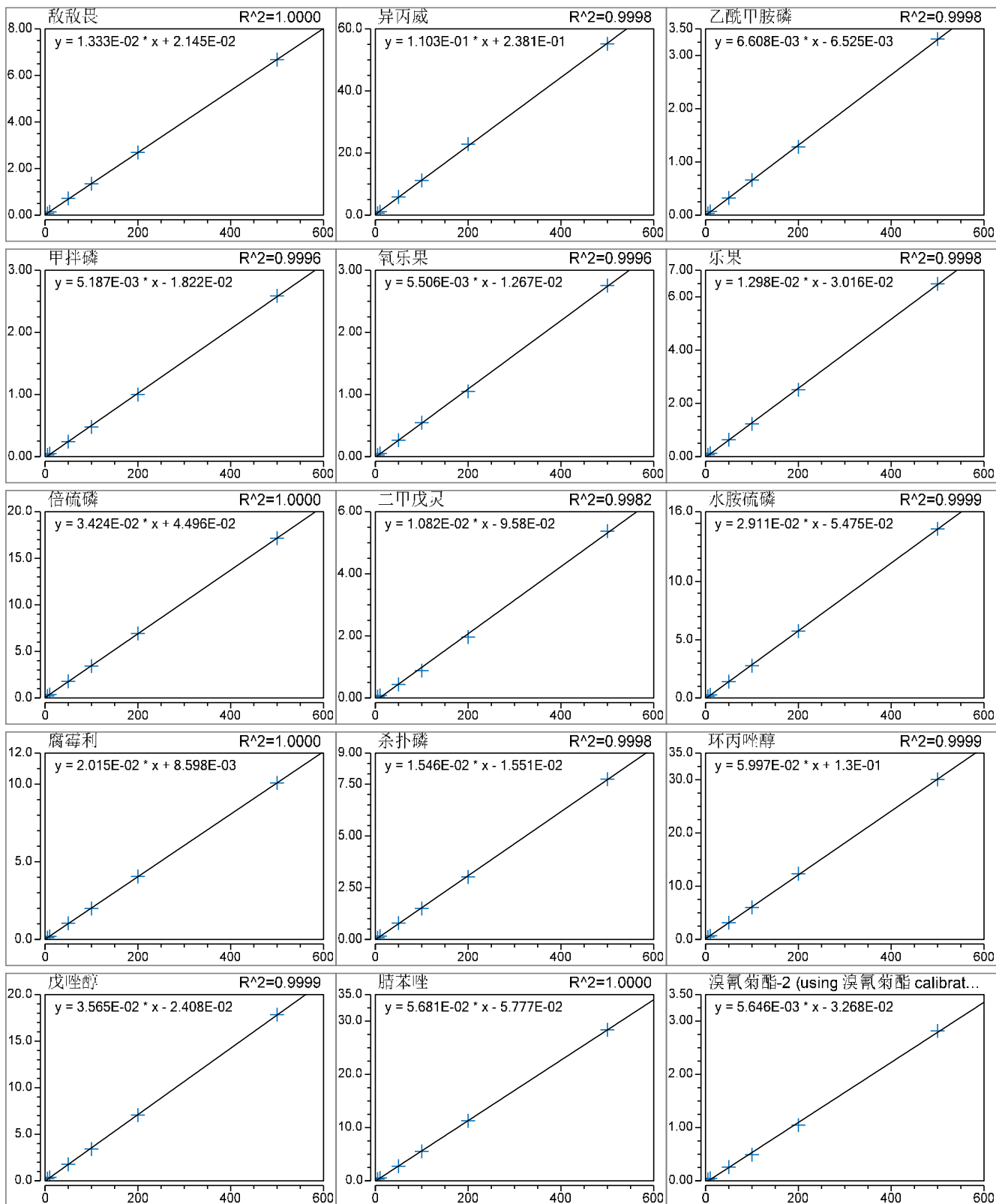


图5 代表性农药的茶叶基质标准曲线 (5-500ng/mL)

2.3 重复性结果

采用 50 ng/mL 的 242 种农药及其代谢物 (267 个化合物) 基质标连续进样 15 针, 按照外标法统计每个化合物的定量离子对的峰面积。经统计 RSD% (n=15) <5% 的化合物占比 85.8%, 96.6% 的化合物峰面积 RSD% (n=15) <10%, 详细数据见图 6 与图 7。

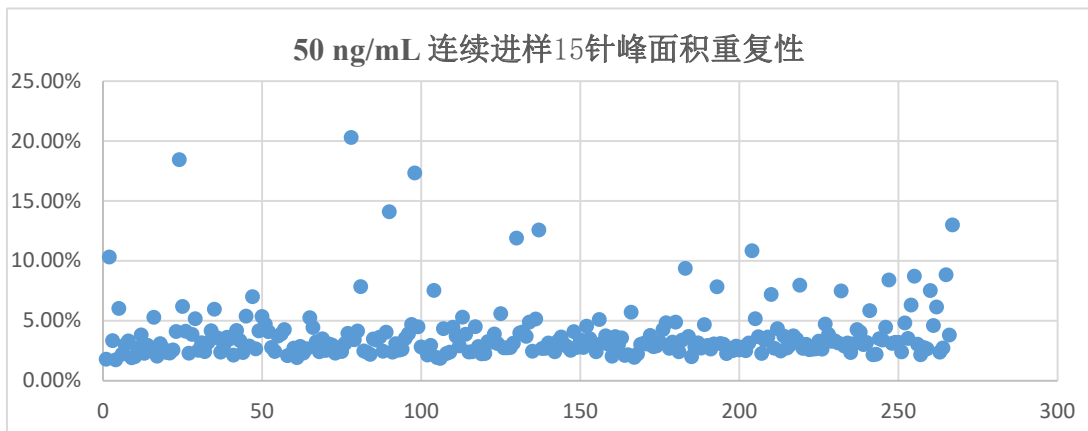


图6 242种农药及其代谢物的RSD分布 (50 ng/mL)

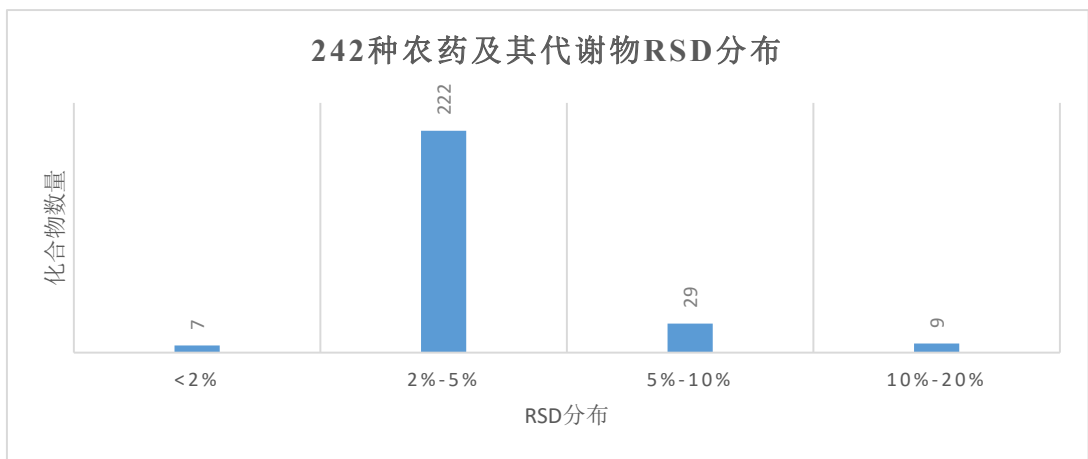


图7 242种农药及其代谢物的RSD分布 (50 ng/mL)

2.4 灵敏度结果

本文结合化合物峰型与信噪比, 统计化合物线性最低点 5ng/mL 的信噪比, 按照 SN=10 计算定量限, 结果统计见图 8。LOQ 小于 1 ng/mL 的化合物 236 个占比 88%, 在 1-2 ng/mL 范围内的化合物 21 个占比 8%, 2-5 ng/mL 范围内的化合物 10 个占比 4%。

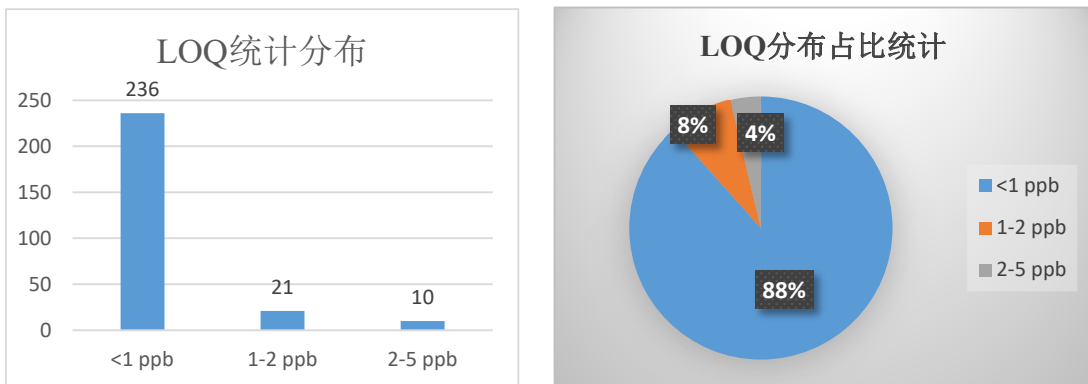


图8 242种农药及其代谢物的LOQ分布

2.5 回收率结果

10 ng/mL, 50 ng/mL 以及 200 ng/mL 三个浓度的加标回收率统计见表 4, 可以看出绝大部分化合物的回收率均在 80-120% 之间, 10 ng/mL 浓度下, 95.8% 的化合物回收率在 80-120%。10 ng/mL 浓度下, 亚砷磷, 甲胺磷, 敌噁磷, 久效磷, 三氯杀螨醇, 氟环唑, 亚胺唑的回收率低于 80%, 氟甲腈, 丙酯杀螨醇, 苯草醚, 甲羧除草醚的回收率大于 120%。

表4 不同加标浓度下各回收率范围的化合物数量

加标浓度	10 ng/mL	50 ng/mL	200 ng/mL
80%-120%	256	262	260
<80%	7	4	3
>120%	4	1	4

2.6 系统耐用性测试结果

在五天内对 50 ng/mL 的绿茶基质加标样品连续进样 100 针，考察系统的耐用性，结果见图 9。经统计，95.88% 的化合物 RSD 小于 10%，该系统耐用性良好。

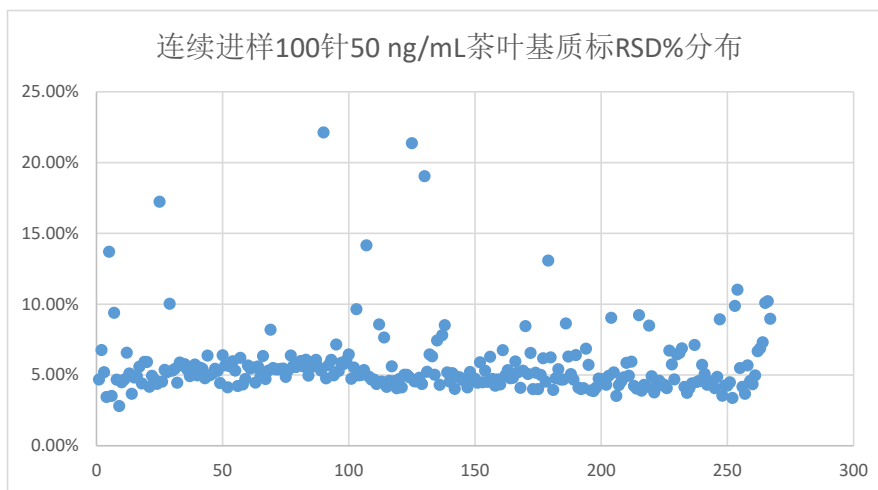


图9 242种农药及其代谢物的100针峰面积RSD

2.7 Chromeleon 7.3.2 智能判读报告

基于 Chromeleon 7.3.2 数据处理系统平台的农残智能判读报告，内置 GB23200.113、GB23200.8 等多个农残限值数据库，可快速对定量分析结果进行智能判读。

变色龙农残智能报告操作简便，用户仅需输入样品基质类型，选择对应的检测方法，系统即可自动完成后续分析判断。检测结果输出的同时加载智能的快速判读与分析，将有效提升用户对样品分析的效率。

Integration Results						GB2763-2021	是否超标
No.	Peak Name	RetentionTime min	Quantitation Ion	Area counts*min	Amount mg/kg	农残最大限量 mg/kg	
1	敌敌畏	8.36	109.0 / 79.0	72827	0.13	0.2	合格
2	甲胺磷	10.46	141.0 / 94.8	225	n.a.	0.05	合格
3	异丙威	15.02	121.1 / 77.0	2765	n.a.	NA	NA
4	乙酰甲胺磷	15.33	136.0 / 42.1	83	0.59	0.02	超标
5	灭线磷	15.95	157.9 / 96.9	57	0.55	0.02	超标
6	氧乐果	18.41	156.0 / 110.0	65	n.a.	0.02	合格
7	啶菌脲	18.81	198.1 / 182.9	103	n.a.	NA	NA
8	氟唑啉	20.24	161.0 / 119.0	100203	0.22	0.01	超标
9	乐果	21.61	87.0 / 46.0	907	n.a.	0.01	合格
10	毒死蜱	22.69	196.7 / 168.9	964	0.53	0.02	超标
12	二甲戊灵	24.35	252.1 / 162.0	15	0.62	0.2	超标
13	甲基异柳磷	24.69	199.0 / 121.0	567	0.40	0.01	超标
11	三唑酮	24.77	208.0 / 180.8	147	0.71	NA	NA
14	水胺硫磷	25.55	136.0 / 108.0	904	2.53	0.05	超标
15	丙溴磷	26.13	208.0 / 63.0	11695	0.27	NA	NA
16	茶扑磷	26.50	145.0 / 85.0	140	n.a.	0.05	合格
17	膈菌唑	29.22	179.0 / 125.0	626	0.46	0.06	超标
18	联苯菊酯	29.44	181.0 / 165.2	575669	0.22	NA	NA
19	三唑磷	29.50	161.0 / 134.1	76309	0.15	0.05	超标
20	甲氧萘酯	30.35	207.9 / 181.0	56655	0.23	1	合格
21	戊唑醇	30.39	250.0 / 125.0	78024	0.25	NA	NA

图10 Chromeleon 7.3.2智能判读报告

3. 结论

本文参考 GB 23200.113-2026 国标，基于 QuEChERS 前处理技术，对复杂基质绿茶样品进行前处理，采用 TSQ9610 三重四极杆气质联用仪对 242 种农残进行了方法学考察。

- 1) 方法灵敏度高，LOQ 小于 1 ng/mL 的化合物占比 88%，所有化合物的方法定量限均满足国标要求。
- 2) 线性范围良好，在 5-500 ng/mL 浓度范围内，98.5% 的化合物判定系数 R^2 大于 0.995。
- 3) 回收率良好，采用低中高三个加标浓度，大部分化合物的回收率在 80-120%。10 ng/mL 低浓度下，95.8% 的化合物回收率在 80-120%。
- 4) 重复性好，系统耐用性高，50 ng/mL 基质加标连续进样 15 针，96.6% 农药化合物的峰面积 RSD 小于 10%。在 5 天日间稳定性的测试中，100 针 50 ng/mL 基质加标中 95.88% 的化合物 RSD 小于 10%。

赛默飞 TSQ9610 三重四极杆气质联用仪具有行业内领先的灵敏度与稳定性。该系统基于 Never vent 真空锁技术可以实现不卸真空更换色谱柱、维护离子源、更换 AEI 灯丝，减少仪器停机维护时间，节省了检测实验室的时间成本，其次 AEI 离子源采用专利电离技术，大幅度提升灵敏度的同时有效降低了系统污染风险，并有效提升系统的稳定性，尤其适用于食品中痕量农药残留的分析。真空锁技术与 AEI 离子源的强强联合使 TSQ9610 成为食品农残检测的首选。



赛默飞
官方微信

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

thermo scientific