

赵 丽,农蕊瑜,师 真,等.分散固相萃取-气相色谱-质谱联用测定茶叶中的 28 种农药残留[J].江苏农业科学,2020,48(12):208-215.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2020.12.044

分散固相萃取-气相色谱-质谱联用测定 茶叶中的 28 种农药残留

赵 丽,农蕊瑜,师 真,李文廷,马晓年,梁志坚

(昆明市疾病预防控制中心,云南昆明 650228)

摘要:建立测定茶叶中 28 种农药残留量的气相色谱-质谱联用检测方法。茶叶样品经乙腈和正己烷提取后,采用分散固相萃取方法作前处理,以 *N*-丙基乙二胺(PSA)、Bulk Carbograph、 C_{18} EC、 $MgSO_4$ 吸附并净化提取液中的干扰组分,净化液经气相色谱-质谱测定,以基质内标法定量。采用本试验建立的方法,在 0.002 ~ 1.000 $\mu g/mL$ 范围内,28 种农药的线性关系良好,相关系数 $r > 0.995$,方法检出限为 0.10 ~ 5.0 $\mu g/kg$,定量限为 0.30 ~ 15.00 $\mu g/kg$ 。0.075、0.375、0.750 mg/kg 这 3 个添加量的平均加标回收率为 63.9% ~ 102.9%,相对标准偏差为 2.05% ~ 7.02%。与传统的 QuEChERS 法相比,该方法具有操作简单、快速,试剂用量少,回收率高,准确性强等特点。

关键词:茶叶;气相色谱-质谱法;农药残留;分散固相萃取

中图分类号: S481⁺.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2020)12-0208-08

茶叶是我国的重要经济作物,也是出口贸易的重要组成部分。但茶叶在生长过程中易受到假眼小绿叶蝉、茶刺蛾、茶橙瘿螨等病虫害的污染,茶园杂草也会吸收肥料和水分,影响茶树的正常生长,为防治病虫害和排除杂草干扰,最常用的方法就是喷洒农药。而农药的过度使用已经影响到茶叶的品质和安全问题,农药残留超标已成为制约茶叶对外贸易的重要影响因素之一^[1]。我国 2017 年 6 月 18 日起实施的 GB 2763—2016《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》中对茶叶中 48 种农药残留制定了限量要求,相比 GB 2763—2014 版增加了 20 种。因此,建立一种快速、准确度、高效的茶叶中农药残留检测方法尤为重要。为提高检测的准确度,有效可行的样品前处理方法尤为重要。

目前,国内外对于茶叶中农药残留检测的前处理方法主要有固相萃取(SPE)法^[2-3]、QuEChERS(quick, easy, cheap, effective, rugged, safe)法^[4-6]、基质固相分散萃取法^[7-9]等。检测方法主要有气相色谱法^[10-11]、气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)法^[12]、液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)^[13]法。

本研究在现有文献的基础上,进一步优化前处理方法,全部前处理过程不须要进行溶剂换相和浓缩操作,以期茶叶中多种农药残留的快速定量检测奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

供试茶叶为市购食品安全风险监测样品。

试剂:敌敌畏、甲胺磷、乙酰甲胺磷、灭线磷、乐果、甲基对硫磷、甲草胺、甲霜灵、毒死蜱、粉锈宁、除草醚、异菌脲、联苯菊酯、三氟氯氰菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、氟氰戊菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯、乙拌磷、艾氏剂、反-氯丹、 α -硫丹、顺-氯丹、狄氏剂、 β -硫丹、氯菊酯、阿特拉津(100 $\mu g/mL$)等,均购自中国计量科学研究院;乙腈、正己烷(色谱纯),购自美国赛默飞世尔公司;SPE *N*-丙基乙二胺(PSA) Packing(7.5 mg Bulk Carbograph, 50.0 mg PSA, 50.0 mg C_{18} EC, 150.0 mg $MgSO_4$)净化剂(61.8 $\mu mol/L$),购自美国安捷伦公司;PSA 净化剂(10 ~ 20 nmol/L)、石墨化炭黑(GCB)净化剂(120 ~ 400 目)、 $MgSO_4$ 净化剂(50 $\mu mol/L$),均购自天津博纳艾杰尔公司。

1.2 仪器与设备

7890B-7000C 气相色谱-质谱联用仪,电子天平(感量 0.01 g),均质机,GM2000 Retsch 涡旋机。

收稿日期:2019-05-22

基金项目:昆明市卫生科技项目(编号:2017-[sw(后备)-69])。

作者简介:赵 丽(1984—),女,云南昆明人,硕士,主管技师,主要从事理化检验工作。E-mail:zhaoli880@126.com。

1.3 试验方法

1.3.1 标准溶液的配制 空白基质溶液:称取空白茶叶样品 10.0 g,经提取、净化后,净化液置于 4 ℃ 冰箱保存。

标准储备液:将 1.00 mL 100 $\mu\text{g/mL}$ 的各试剂标准溶液转移到 50 mL 的容量瓶中,用正己烷定容,配制成质量浓度均为 2.00 $\mu\text{g/mL}$ 的标准储备液,置于 4 ℃ 冰箱保存。

基质标准储备液:将 0.10 mL 100 $\mu\text{g/mL}$ 的各试剂标准溶液转移到 10 mL 的容量瓶中,用空白基质溶液定容,配制成质量浓度均为 1.00 $\mu\text{g/mL}$ 的基质标准储备液,置于 4 ℃ 冰箱保存。

标准工作液:使用标准储备液,配制成质量浓度分别为 0.002、0.005、0.010、0.020、0.050、0.100、0.200、0.500、1.000 $\mu\text{g/mL}$ 的系列标准工作液,待 GC-MS/MS 检测。

基质标准工作液:使用基质标准储备液,配制成质量浓度分别为 0.002、0.005、0.010、0.020、0.050、0.100、0.200、0.500、1.000 $\mu\text{g/mL}$ 的系列基质标准工作液,待 GC-MS/MS 检测。

内标工作液:将 1.0 mL 100 $\mu\text{g/mL}$ 的阿特拉津内标溶液转移到 5.0 mL 的容量瓶中,用正己烷定容,配制成质量浓度均为 20.0 $\mu\text{g/mL}$ 的内标工作液。

1.3.2 样品的制备 提取:称取混匀后的茶叶样品 300 g,经均质机粉碎,装袋避光冷冻保存,备用。称取上述茶叶粉末 2.00 g 于 10 mL 离心管中,加入 60 μL 浓度为 20.0 $\mu\text{g/mL}$ 的内标工作液、2.0 mL 纯水、2.0 mL 乙腈、3.0 mL 正己烷充分混匀,涡旋振荡 1 min,浸提 10 min,再次涡旋振荡 5 min,2 000 r/min 离心 5 min,收集上清液,待净化。

净化:取提取后的上清液 2.0 mL 于 2 mL 净化管(7.5 mg Bulk Carboxograph,50.0 mg PSA,50.0 mg C_{18} EC,150.0 mg MgSO_4)中,涡旋振荡 1 min,10 000 r/min 离心 5 min。取净化液经 0.45 μm 有机微孔滤膜过滤,待 GC-MS/MS 测定。

1.3.3 色谱条件 色谱柱:DB-5 石英毛细管柱(30 m \times 0.32 mm,0.25 μm);进样口温度为 250 ℃;升温程序:100 ℃ 保持 1 min,以 40 ℃/min 升至 160 ℃,保持 0 min,以 5 ℃/min 升至 200 ℃,保持 5 min,以 8 ℃/min 升至 240 ℃,保持 0 min,以 5 ℃/min 升至 280 ℃,保持 3 min,以 30 ℃/min 升至 300 ℃,保持 1 min;进样方式:不分流进样;进样

体积为 1 μL ;载气为高纯度氦气,恒流模式,流量为 1.2 mL/min。

1.3.4 质谱条件 传输线温度为 250 ℃,离子源温度为 230 ℃,电离方式为电离源(EI),电子能量为 70 eV,溶剂延迟时间为 3.5 min;采集模式:选择离子监测(SIM)和多离子监测(MRM)模式。

2 结果与分析

2.1 质谱条件的选择

分别采用 SIM 和 MRM 模式对所检测化合物进行扫描,并寻找到 2 种模式下化合物的扫描参数,同时建立 2 种扫描模式下化合物的检测质谱方法。为保证检测的精确度和准确度,且在 MRM 模式下所得的信噪比较 SIM 模式下的信噪比高,最终选择 MRM 模式对样品进行定量检测。2 种扫描模式的质谱参数见表 1。

2.2 样品前处理方法比较

方法一:称取茶叶粉末 2.00 g 于 10 mL 离心管中,加入 60 μL 浓度为 20 $\mu\text{g/mL}$ 的内标工作液、2.0 mL 纯水、2.0 mL 乙腈、3.0 mL 正己烷充分混匀,涡旋振荡 1 min,浸提 10 min,再次涡旋振荡 1 min,2 000 r/min 离心 5 min,收集上清液,待净化。移取 2.0 mL 提取液置入装有 7.5 mg Bulk Carboxograph,50.0 mg PSA,50.0 mg C_{18} EC,150.0 mg MgSO_4 的净化管中,振荡 1 min 后,静置 5 min,净化液经 0.45 μm 有机微孔滤膜过滤,待 GC-MS/MS 分析。

方法二:称取茶叶粉末 2.00 g 于 10 mL 离心管中,加入 60 μL 浓度为 20 $\mu\text{g/mL}$ 的内标工作液、4.0 mL 纯水、3.0 mL 正己烷充分混匀,涡旋振荡 1 min,浸提 10 min,再次涡旋振荡 1 min,2 000 r/min 离心 5 min,收集上清液,待净化。移取 2.0 mL 提取液置入装有 7.5 mg Bulk Carboxograph,50.0 mg PSA,50.0 mg C_{18} EC,150.0 mg MgSO_4 的净化管中,振荡 1 min 后,静置 5 min,净化液经 0.45 μm 有机微孔滤膜过滤,待 GC-MS/MS 分析。

以同一基质样品做添加 0.2 mg/kg 的标准浓度,分别按处理方法一、方法二进行前处理。经比较,由方法一提取的样品上清液颜色比方法二颜色深,但方法一的回收率高于方法二,其回收率比较见图 1。因此,选择方法一作为本次样品的前处理方法。

表 1 质谱扫描参数

化合物	保留时间 (min)	SIM 扫描离子	定量离子对	定性离子对	碰撞能量 (eV)
甲胺磷	4.077	94 111 141	141/95	141/80	5,20
敌敌畏	4.186	109 185	185/109	185/93	15,15
乙酰甲胺磷	5.503	1 364 294	136/94	136/42	15,20
灭线磷	7.646	15 897 139 200	200/158	200/114	5,10
乐果	8.842	8 793 125	125/79	125/47	10,15
乙拌磷	10.071	976 579	97/79	97/65	30,30
甲基对硫磷	11.351	264 109 125	264/137	264/109	10,15
甲草胺	11.614	160 188 237 269	269/188	269/160	5,20
甲霜灵	11.743	206 132 160	206/162	206/132	5,20
艾氏剂	12.854	26 326 566	265/193	265/229.9	40,25
毒死蜱	13.173	19 719 997	199/171	199/98	15,30
粉锈宁	13.297	2 085 741	208/181	208127	10,15
反-氯丹	15.879	375 373 377	377/303	377/268	15,30
α -硫丹	16.564	197 241 237	241/206	241/204	15,20
顺-氯丹	16.729	373 375 377	377/341	377/267.8	10,25
狄氏剂	17.870	26 379 277	277/241	277/207	10,30
除草醚	18.832	283 285 202	283/255	283/227	10,20
β -硫丹	19.211	195 241 237	241/206	241/171	20,30
异菌脲	22.582	314 187 316	316/273	316/247	10,10
联苯菊酯	23.081	181 165 166	182/167	182/166	15,30
三氟氯氰菊酯	24.946	181 197 208	208/181	208/181	5,40
氯菊酯 I	26.210	183 163 165	183/168	183/165	15,15
氯菊酯 II	26.452	183 163 165	184/169	184/166	15,15
氟氯氰菊酯 I	27.349	207 163 165	206/127	206/151	30,35
氟氯氰菊酯 II	27.514	207 163 165	206/127	206/151	30,35
氟氯氰菊酯 III	27.605	207 163 165	206/127	206/151	30,35
氟氯氰菊酯 IV	27.649	207 163 165	206/127	206/151	30,35
氯氰菊酯 I	27.899	181 163 165	181/152	181/127	30,35
氯氰菊酯 II	28.104	181 163 165	181/152	181/127	30,35
氯氰菊酯 III	28.201	181 163 165	181/152	181/127	30,35
氯氰菊酯 III	28.250	181 163 165	181/152	181/127	30,35
氟氰戊菊酯 I	28.326	199 157 181	199/157	199/107	10,25
氟氰戊菊酯 II	28.685	199 157 181	199/157	199/107	10,25
氰戊菊酯 I	29.591	125 167 225	225/147	225/119	10,20
氰戊菊酯 II	30.014	125 167 225	225/147	225/119	10,20
溴氰菊酯	31.190	18 125 377	253/147	253/119	10,20
阿特拉津	9.102	200 215 173	215//200	215/173	5,5

2.3 提取溶剂的选择

农药残留量检测中常用的提取溶剂为乙腈、乙酸乙酯、正己烷、丙酮、含 1% 乙酸的丙酮溶液、含 1% 乙酸的乙腈溶液等^[14]。用乙腈提取时,茶叶提取液中的干扰组分最少,因此 QuEChERS 法普遍采用乙腈作为提取溶剂。乙腈极性较强,从而导致农

药组分发生分裂,造成定量结果不准确。同时,用乙腈提取后直接进样,对色谱柱和检测器的损害较大,多次进样后,色谱峰发生不可逆拖尾。因此用乙腈提取时,常常须要采用浓缩、溶剂转换后才能进行检测,在一定程度上增大了农药在转换过程中的损失风险,且增大了工作人员的劳动量。因此,本

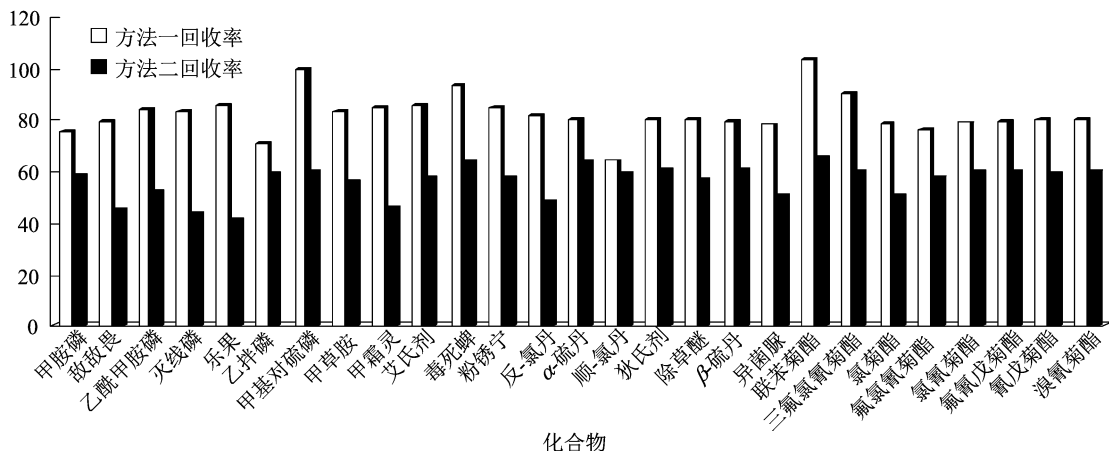


图1 前处理方法回收率比较

试验选择乙腈和正己烷作为提取溶剂,并以上清液正己烷作为检测液,一方面能保证茶叶中的农药被充分提取,另一方面也避免了农药组分在浓缩、溶剂转换中的损失,更简化了试验步骤,也避免了浓缩、溶剂转换过程中由于试验人员的操作而引起的残留农药的损失。

2.4 基质效应考察

基质效应是农药残留检测中通常遇到的问题^[11],茶叶样品基质成分复杂,在气相色谱-质谱法和液相色谱-串联质谱分析中,基质效应的存在不可避免,对于 GC-MS/MS 法测定农药残留通常有基质增强作用,而采用 LC-MS/MS 测定时,通常有基质抑制作用^[12],通常的解决办法有用空白基质配制标准曲线^[10]、稀释法和加入保护剂法^[11-12]。本研究配制了茶叶基质的基质标准溶液和同浓度的溶剂标准溶液,并对同一质量浓度均为 0.50 μg/mL 的标准工作液和基质标准工作液进行

对比,对基质效应进行考察,试验中以 $ME = Slopi / Slopo$ 评价基质效应,其中 ME 为基质效应, $Slopi$ 为基质匹配标准曲线的斜率, $Slopo$ 为纯溶剂标准曲线的斜率^[15],或者以如下公式进行计算:

基质效应 = (基质标样峰面积 - 纯溶剂标样峰面积) / 纯溶剂标样峰面积 × 100%。

基质干扰的大小即基质效应在 80% 以下视为强基质抑制效应,在 80% ~ 120% 之间视为弱基质效应,在 120% 以上视为强基质增加效应^[16-22]。基质效应结果见表 2,浓度为 0.50 μg/mL 的响应值比较见图 2。通过试验发现,在所检测的 28 种农药中,仅有 8 种农药的基质效应在 80% ~ 120% 之间,属弱基质效应,其余都出现基质效应增强的趋势。试验采用基质匹配校准曲线对样品中的农药进行定量分析,对基质效应进行补偿,用以抵消基质效应的影响。

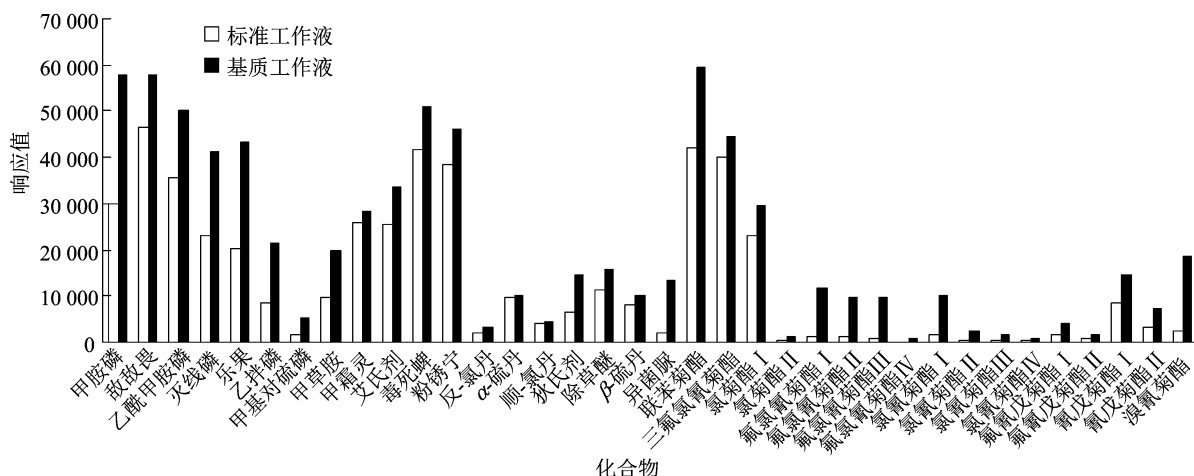


图2 同一浓度响应值比较

表 2 基质标准曲线、溶液标准曲线和基质效应

化合物	基质标准曲线	溶液标准曲线	斜率比值	基质效应 (%)
甲胺磷	$y = 1.212\ 0x - 0.084\ 48$	$y = 0.472\ 2x - 0.074\ 73$	2.567	256.7
敌敌畏	$y = 1.149\ 5x - 0.028\ 55$	$y = 1.306\ 7x - 0.045\ 11$	0.880	88.0
乙酰甲胺磷	$y = 0.676\ 8x - 0.055\ 56$	$y = 0.222\ 5x - 0.016\ 72$	3.042	304.2
灭线磷	$y = 1.149\ 5x - 0.028\ 56$	$y = 0.556\ 2x - 0.033\ 03$	2.067	206.7
乐果	$y = 0.595\ 7x - 0.006\ 51$	$y = 0.468\ 4x - 0.056\ 43$	1.272	127.2
乙拌磷	$y = 0.681\ 1x - 0.046\ 79$	$y = 0.304\ 7x + 0.001\ 36$	2.236	223.6
甲基对硫磷	$y = 0.088\ 3x - 0.016\ 08$	$y = 0.050\ 0x - 0.005\ 92$	1.766	176.8
甲草胺	$y = 0.682\ 1x - 0.005\ 08$	$y = 0.255\ 5x - 0.010\ 27$	2.669	266.9
甲霜灵	$y = 0.392\ 6x + 0.010\ 81$	$y = 0.469\ 0x - 0.022\ 94$	0.837	83.7
艾氏剂	$y = 0.496\ 2x - 0.000\ 71$	$y = 0.537\ 9x + 0.010\ 95$	0.922	92.2
毒死蜱	$y = 1.303\ 2x - 0.010\ 41$	$y = 1.244\ 6x - 0.049\ 62$	1.047	104.7
粉锈宁	$y = 0.966\ 6x - 0.052\ 50$	$y = 0.723\ 3x - 0.044\ 99$	1.337	133.7
反-氯丹	$y = 0.050\ 6x - 0.000\ 07$	$y = 0.045\ 1x + 0.001\ 14$	1.336	133.6
α-硫丹	$y = 0.153\ 2x - 0.007\ 00$	$y = 0.161\ 1x + 0.004\ 30$	0.951	95.1
顺-氯丹	$y = 0.049\ 1x - 0.000\ 48$	$y = 0.047\ 6x + 0.000\ 37$	1.032	103.2
狄氏剂	$y = 0.196\ 7x - 0.002\ 01$	$y = 0.199\ 1x - 0.002\ 63$	0.988	98.8
除草醚	$y = 0.268\ 5x - 0.040\ 30$	$y = 0.115\ 6x - 0.016\ 17$	2.322	232.2
β-硫丹	$y = 0.131\ 2x - 0.000\ 73$	$y = 0.155\ 4x - 0.000\ 59$	0.844	84.4
异菌脲	$y = 0.210\ 2x - 0.009\ 89$	$y = 0.116\ 4x - 0.008\ 13$	1.806	180.6
联苯菊酯	$y = 1.791\ 3x + 0.243\ 88$	$y = 1.226\ 7x - 0.080\ 07$	1.460	146.0
三氟氯氰菊酯	$y = 1.441\ 0x - 0.126\ 95$	$y = 0.619\ 4x - 0.054\ 37$	2.326	232.6
氯菊酯 I	$y = 0.664\ 8x + 0.035\ 46$	$y = 0.345\ 6x - 0.028\ 03$	1.923	192.3
氯菊酯 II	$y = 0.005\ 2x + 0.000\ 23$	$y = 0.002\ 6x - 0.000\ 01$	2.000	200.0
氟氯氰菊酯 I	$y = 0.118\ 7x - 0.013\ 51$	$y = 0.079\ 3x - 0.003\ 36$	1.497	149.7
氟氯氰菊酯 II	$y = 0.315\ 2x - 0.021\ 29$	$y = 0.127\ 1x - 0.007\ 12$	2.480	248.0
氟氯氰菊酯 III	$y = 0.139\ 6x - 0.008\ 99$	$y = 0.060\ 7x - 0.003\ 18$	2.299	229.9
氟氯氰菊酯 IV	$y = 0.112\ 4x - 0.007\ 35$	$y = 0.032\ 1x - 0.001\ 27$	3.496	349.6
氯氰菊酯 I	$y = 0.202\ 4x - 0.020\ 49$	$y = 0.091\ 9x - 0.004\ 94$	2.203	220.3
氯氰菊酯 II	$y = 0.149\ 1x - 0.015\ 13$	$y = 0.059\ 9x - 0.002\ 27$	2.488	248.8
氯氰菊酯 III	$y = 0.119\ 0x - 0.001\ 28$	$y = 0.043\ 2x - 0.001\ 07$	2.755	275.5
氯氰菊酯 IV	$y = 0.005\ 7x - 0.004\ 13$	$y = 0.001\ 8x - 0.000\ 26$	3.269	326.9
氟氰戊菊酯 I	$y = 1.149\ 9x - 0.112\ 78$	$y = 0.449\ 1x - 0.032\ 63$	2.561	256.1
氟氰戊菊酯 II	$y = 0.929\ 8x - 0.098\ 87$	$y = 0.340\ 7x - 0.020\ 14$	2.729	272.9
氰戊菊酯 I	$y = 0.280\ 5x - 0.028\ 29$	$y = 0.125\ 6x - 0.011\ 49$	2.233	223.3
氰戊菊酯 II	$y = 0.064\ 8x - 0.004\ 02$	$y = 0.026\ 6x - 0.000\ 32$	2.441	244.1
溴氰菊酯	$y = 0.299\ 4x - 0.029\ 71$	$y = 0.103\ 0x - 0.004\ 68$	2.907	290.7

2.5 净化剂种类及用量的选择

茶叶中含有大量的色素、生物碱、甾醇、多酚类、水分等干扰物质。其中,水分会影响检测器的正常检测,并会对色谱柱的固定相造成化学损伤;茶多酚类物质是茶叶中的最主要干扰成分;叶绿素是茶叶中最直接可见的色素类干扰成分。因此,本研究在 2 mL 净化管中加入 7.5 mg Bulk

Carbograph、50.0 mg PSA、50.0 mg C₁₈EC、150.0 mg MgSO₄ 或 150 mg PSA、45 mg GCB、900 mg MgSO₄。对比 2 种净化剂对提取液中茶多酚和叶绿素的净化能力,通过分析,采用第一种净化剂净化后,28 种农药的回收率的确比后者高,且净化后的样品颜色更浅。因此,采用第一种净化方式进行净化。

2.6 内标的选择

在茶叶基质干扰下,农药在前处理过程中易被吸附、降解和损失,因此采用内标法定量可以提高定量结果的准确性,本试验以阿特拉津作为内标物进行定量分析。

2.7 方法的线性范围和检出限、定量限

本试验用红茶作为空白样品,按“1.3.2”节制

备基质提取液,并用基质提取液配制标准工作曲线序列。各种目标化合物响应值不同,在一定的含量范围内线性关系良好,相关系数 $r \geq 0.995$ 。以 3 倍信噪比时对应的含量定位方法的检出限,为 0.10 ~ 5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$;以 10 倍信噪比时对应的含量定位方法定量限,为 0.30 ~ 15.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$,方法的线性方程、检出限及定量限见表 3。

表 3 线性方程、检出限和定量限

化合物	线性方程	相关系数	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
甲胺磷	$y = 1.212\ 0x - 0.084\ 48$	0.998 3	0.25	0.75
敌敌畏	$y = 1.149\ 5x - 0.028\ 55$	0.999 0	0.25	0.75
乙酰甲胺磷	$y = 0.676\ 8x - 0.055\ 56$	0.997 4	0.25	0.75
灭线磷	$y = 1.149\ 5x - 0.028\ 56$	0.999 6	0.25	0.75
乐果	$y = 0.595\ 7x - 0.006\ 51$	0.997 6	0.50	1.50
乙拌磷	$y = 0.681\ 1x - 0.046\ 79$	0.998 6	0.25	0.75
甲基对硫磷	$y = 0.088\ 3x - 0.016\ 08$	0.996 0	0.50	1.50
甲草胺	$y = 0.682\ 1x - 0.005\ 08$	0.999 6	0.50	1.50
甲霜灵	$y = 0.392\ 6x + 0.010\ 81$	0.999 1	1.00	3.00
艾氏剂	$y = 0.496\ 2x - 0.000\ 71$	0.998 7	1.30	3.90
毒死蜱	$y = 1.303\ 2x - 0.010\ 41$	0.999 1	0.10	0.30
粉锈宁	$y = 0.966\ 6x - 0.052\ 50$	0.995 3	0.25	0.75
反-氯丹	$y = 0.050\ 6x - 0.000\ 07$	0.998 8	2.50	7.50
α -硫丹	$y = 0.153\ 2x - 0.007\ 00$	0.998 6	1.30	3.90
顺-氯丹	$y = 0.049\ 1x - 0.000\ 48$	0.999 3	2.50	7.50
狄氏剂	$y = 0.196\ 7x - 0.002\ 01$	0.998 7	1.30	3.90
除草醚	$y = 0.268\ 5x - 0.040\ 30$	0.996 7	2.50	7.50
β -硫丹	$y = 0.131\ 2x - 0.000\ 73$	0.998 8	2.50	7.50
异菌脲	$y = 0.210\ 2x - 0.009\ 89$	0.998 7	2.50	7.50
联苯菊酯	$y = 1.791\ 3x + 0.243\ 88$	0.999 3	0.10	0.30
三氟氯氰菊酯	$y = 1.441\ 0x - 0.126\ 95$	0.996 4	0.25	0.75
氯菊酯 I	$y = 0.664\ 8x + 0.035\ 46$	0.998 0	2.50	7.50
氯菊酯 II	$y = 0.005\ 2x + 0.000\ 23$	0.998 9	2.50	7.50
氟氯氰菊酯 I	$y = 0.118\ 7x - 0.013\ 51$	0.996 4	2.50	7.50
氟氯氰菊酯 II	$y = 0.315\ 2x - 0.021\ 29$	0.997 7	2.50	7.50
氟氯氰菊酯 III	$y = 0.139\ 6x - 0.008\ 99$	0.996 8	2.50	7.50
氟氯氰菊酯 IV	$y = 0.112\ 4x - 0.007\ 35$	0.995 1	5.00	15.00
氯氰菊酯 I	$y = 0.202\ 4x - 0.020\ 49$	0.996 7	2.50	7.50
氯氰菊酯 II	$y = 0.149\ 1x - 0.015\ 13$	0.997 8	2.50	7.50
氯氰菊酯 III	$y = 0.119\ 0x - 0.001\ 28$	0.997 3	2.50	7.50
氯氰菊酯 IV	$y = 0.005\ 7x - 0.004\ 13$	0.995 2	5.00	15.00
氟氰戊菊酯 I	$y = 1.149\ 9x - 0.112\ 78$	0.996 1	2.50	7.50
氟氰戊菊酯 II	$y = 0.929\ 8x - 0.098\ 87$	0.994 8	5.00	15.00
氰戊菊酯 I	$y = 0.280\ 5x - 0.028\ 29$	0.995 4	0.25	0.75
氰戊菊酯 II	$y = 0.064\ 8x - 0.004\ 02$	0.998 1	0.25	0.75
溴氰菊酯	$y = 0.299\ 4x - 0.029\ 71$	0.996 0	0.50	1.50

2.8 方法的精密度和准确度

以样品空白进行高、中、低不同水平添加各试剂,平行 6 次试验,得到加标回收率为 63.9% ~ 102.9%,相对标准偏差(RSD)为 2.05% ~7.02%;其精密度和准确度可以满足分析要求,加标结果见表 4。

表 4 样品加标回收率和精密度

化合物	加标浓度为 0.075 mg/kg				加标浓度为 0.375 mg/kg				加标浓度为 0.750 mg/kg			
	本底值 (mg/kg)	检测值 (mg/kg)	平均回收率 (%)	RSD (%)	本底值 (mg/kg)	检测值 (mg/kg)	平均回收率 (%)	RSD (%)	本底值 (mg/kg)	检测值 (mg/kg)	平均回收率 (%)	RSD (%)
甲胺磷	ND	0.059 2	78.9	6.32	ND	0.356	94.9	5.32	ND	0.759	101.2	5.01
敌敌畏	ND	0.059 9	79.9	5.21	ND	0.329	87.7	5.14	ND	0.750	100.0	3.46
乙酰甲胺磷	ND	0.053 5	71.3	4.58	ND	0.309	82.4	5.01	ND	0.738	98.4	2.89
灭线磷	ND	0.052 5	70.0	6.21	ND	0.301	80.3	3.28	ND	0.719	95.8	2.99
乐果	ND	0.049 9	66.5	6.00	ND	0.292	77.9	5.64	ND	0.602	80.3	3.89
乙拌磷	ND	0.050 2	66.9	3.98	ND	0.295	78.7	3.59	ND	0.737	98.3	3.74
甲基对硫磷	ND	0.061 5	82.0	5.02	ND	0.296	78.9	4.01	ND	0.611	81.4	5.46
甲草胺	ND	0.055 5	74.0	4.38	ND	0.300	80.0	4.01	ND	0.602	80.3	2.64
甲霜灵	ND	0.063 0	84.0	5.24	ND	0.289	77.1	5.00	ND	0.599	79.9	3.55
艾氏剂	ND	0.061 5	82.0	4.35	ND	0.348	92.8	2.98	ND	0.735	98.0	3.31
毒死蜱	ND	0.060 0	80.0	5.21	ND	0.301	80.3	3.47	ND	0.614	81.8	3.21
粉锈宁	ND	0.057 0	76.0	3.99	ND	0.311	82.9	4.21	ND	0.632	84.2	2.85
反-氯丹	ND	0.052 5	70.0	4.00	ND	0.322	85.7	2.99	ND	0.648	86.4	2.41
α-硫丹	ND	0.050 6	74.7	3.88	ND	0.302	80.5	3.67	ND	0.749	99.8	2.55
顺-氯丹	ND	0.047 9	63.9	4.21	ND	0.324	86.4	4.56	ND	0.603	80.4	3.24
狄氏剂	ND	0.055 5	74.0	3.98	ND	0.344	91.7	4.21	ND	0.617	82.2	3.99
除草醚	ND	0.049 9	66.5	5.01	ND	0.314	83.7	4.37	ND	0.619	82.5	3.78
β-硫丹	ND	0.051 1	68.1	4.09	ND	0.322	85.9	3.97	ND	0.684	91.2	3.66
异菌脲	ND	0.052 5	70.0	6.11	ND	0.299	79.9	5.21	ND	0.632	84.3	4.55
联苯菊酯	0.395 6	0.450 6	73.3	4.46	0.396	0.746	93.3	4.21	0.396	1.167	102.9	3.01
三氟氯氰菊酯	0.069 0	0.124 0	73.3	3.99	0.069	0.393	86.4	3.78	0.069	0.738	89.2	2.99
氯菊酯	0.048 0	0.099 5	68.7	5.33	0.048	0.349	80.3	5.02	0.048	0.067	82.8	2.05
氟氯氰菊酯	ND	0.003 4	70.1	7.02	ND	0.309	82.4	4.69	ND	0.608	81.1	4.21
氯氰菊酯	ND	0.051 0	68.0	6.99	ND	0.314	83.7	4.57	ND	0.604	80.5	4.59
氟氰戊菊酯	ND	0.052 1	69.5	5.88	ND	0.304	81.1	3.57	ND	0.649	86.5	3.99
氰戊菊酯	0.046 1	0.098 6	70.0	3.97	0.046	0.335	77.1	4.58	0.046	0.725	90.5	3.64
溴氰菊酯	ND	0.048 5	64.7	4.79	ND	0.305	81.3	5.47	ND	0.681	90.8	3.48

注:氯菊酯、氟氯氰菊酯、氟氰戊菊酯、氰戊菊酯等的检测浓度为异构体浓度之和;ND 表示未检出。

2.9 实际样品测定

应用建立的分析方法对红茶、绿茶 2 个类别 30 件样品进行农药残留检测,发现在绿茶和红茶中均检出甲胺磷、毒死蜱、敌敌畏、联苯菊酯、氯菊酯、乙拌磷、甲基对硫磷等农药残留的样品,图 3 为绿茶中检出残留农药的多反应监测色谱图。

3 结论

本试验采用乙腈和正己烷共同作为提取溶剂,并以上清液正己烷作为检测溶液,经 Bulk Carboxgraph、PSA、C₁₈EC 和 MgSO₄ 混合净化剂净化,以 GC-MS/MS 法检测,建立了检测茶叶中 28 种农药残留的气相色谱-质谱联用方法。本试验的方法与传统的提取方法相比,可直接使用正己烷进行提取进样,前处理更为方便,并减少了溶剂转换过程中农药成分的损失,提高了回收率。本试验的方法操作简便、快速、准确可靠,可以用作茶叶中多种农药残留量的检测方法。

参考文献:

[1] 荣杰峰,韦航,黄伙水,等. 茶叶农药残留检测的前处理新技术进展[J]. 分析测试学报,2016,35(1):8-12.

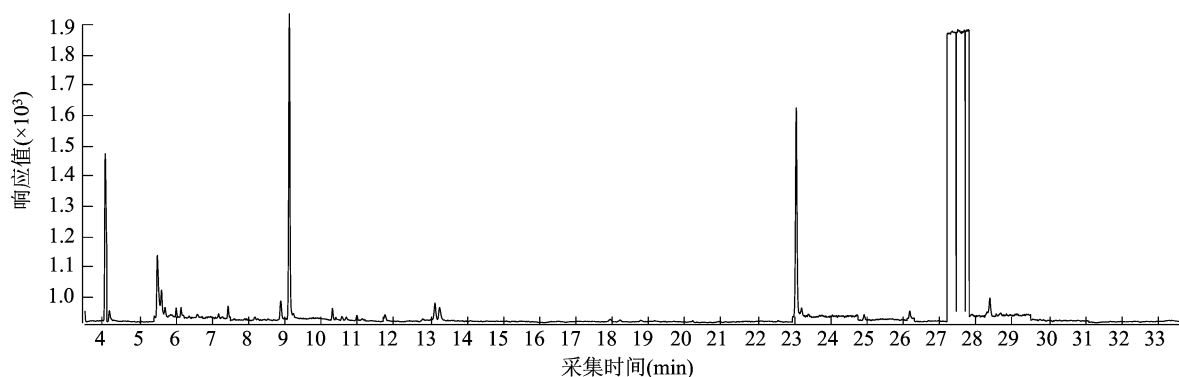


图3 绿茶样品 MRM 色谱图

- [2] Saito - Shida S, Nemoto S, Teshima R, et al. Multiresidue determination of pesticides in tea by gas chromatography - tandem mass spectrometry[J]. Journal of Environmental Science & Health Part B, 2015, 50(11): 760 - 776.
- [3] Hayward D G, Wong J W, Park H Y, et al. Determinations for pesticides on black, green, oolong, and white teas by gas chromatography triple - quadrupole mass spectrometry[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2015, 63(37): 8116 - 8124.
- [4] 潘胜东, 叶美君, 陈晓红, 等. QuEChERS 净化 - 超快速液相色谱 - 串联质谱法同时检测茶叶中常见的杀虫剂残留[J]. 卫生研究, 2018, 47(5): 809 - 814.
- [5] 崔 鹏, 马 晶, 孙 谦, 等. GC - MS/MS 结合改进的 QuEChERS 方法测定茶叶中多农药残留[J]. 环境化学, 2018, 37(5): 1175 - 1178.
- [6] 张秀丰, 翟硕莉, 杨亚君, 等. 改良的 QuEChERS - 气相色谱 - 质谱联用法测定茶叶中多种农药残留[J]. 分析实验室, 2018, 37(5): 524 - 528.
- [7] 李 玮, 贾彦博, 林伟杰, 等. 分散固相萃取净化 - 气相色谱 - 质谱联用法测定茶叶中 7 种杀螨杀虫类农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(9): 3485 - 3490.
- [8] 谭 君, 文 洋, 谭 斌, 等. 茶叶中有机氯和拟除虫菊酯同时分析的简易前处理方法研究[J]. 现代食品科技, 2017, 33(2): 223 - 229.
- [9] 刘家曾, 宋宁慧, 王艺璇, 等. 基质固相分散 - 气相色谱/质谱联用技术测定茶叶中 8 种农药残留[J]. 分析科学学报, 2018, 34(3): 337 - 341.
- [10] 黄田田, 汤 桦, 董晓倩, 等. 多壁碳纳米管 QuEChERS - 气相色谱法测定茶叶中 23 种有机磷农药残留量[J]. 食品科学, 2018, 39(6): 315 - 321.
- [11] 陈兴连, 邵金良, 方海仙, 等. 气相色谱法同时快速测定茶饮料及其制品中 17 种有机氯、拟除虫菊酯农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(6): 1275 - 1283.
- [12] 高艺菱, 陈萍虹, 聂丹丹, 等. 气相色谱 - 串联质谱双内标法测定茶叶中 53 种农药残留[J]. 色谱, 2018, 36(6): 531 - 540.
- [13] 黄超群, 黄 雪, 吴 娟, 等. 多壁碳纳米管分散固相萃取 - 液相色谱 - 串联质谱法测定茶叶中 5 种烟碱类农药的残留[J]. 2018, 54(5): 584 - 590.
- [14] 赵小云, 谢德芳. 超高效液相色谱 - 串联质谱对香蕉中苯醚甲环唑和噻呋酰胺农药残留的检测[J]. 江苏农业科学, 2019, 47(2): 181 - 185.
- [15] 周 利, 罗逢健, 张新忠, 等. 纳米竹炭分散固相萃取/超高效液相色谱 - 串联质谱法测定绿茶中的农药多残留[J]. 分析测试学报, 2014, 33(6): 642 - 647.
- [16] 朱炳祺, 金绍强, 徐潇颖, 等. 改进的 QuEChERS 方法结合在线凝胶色谱 - 气相色谱 - 串联质谱法测定茶叶中 39 种有机磷农药的含量[J]. 理化检验(化学分册), 2018, 54(4): 433 - 442.
- [17] 张东飞, 邹金梅, 张朝晖, 等. 液相色谱 - 串联质谱法测定茶叶中的 11 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(2): 294 - 298.
- [18] Li Y, Chen X, Fan C L, et al. Compensation for matrix effects in the gas chromatography - mass spectrometry analysis of 186 pesticides in tea matrices using analyte protectants[J]. Journal of Chromatogr A, 2012, 1266: 131 - 142.
- [19] Oellig C, Schwack W. Planar solid phase extraction clean - up for pesticide residue analysis in tea by liquid chromatography - mass spectrometry[J]. Journal of Chromatogr A, 2012, 1260: 42 - 53.
- [20] 张利强, 程盛华, 李 琪, 等. 气相色谱法测定谷物中 9 种有机磷农药残留量的基质效应[J]. 理化检验(化学分册), 2016, 52(2): 136 - 140.
- [21] Lópezfernández O, Rialotero R, Gonzálezbarreiro C, et al. Surveillance of fungicidal dithiocarbamate residues in fruits and vegetables[J]. Food Chem, 2012, 134(1): 366 - 374.
- [22] 周 利, 罗逢健, 张新忠, 等. 纳米竹炭分散固相萃取/超高效液相色谱 - 串联质谱法测定绿茶中的农药多残留[J]. 分析测试学报, 2014, 33(6): 642 - 647.