

气相色谱-串联质谱法测定普洱晒青毛茶中 192种农药残留量

满红平^{1*}, 吕生¹, 毛静春¹, 车涛¹, 罗正刚¹, 姜东华¹, 周利²

(1. 普洱市质量技术监督综合检测中心, 普洱 665000; 2. 中国农业科学院茶叶研究所, 浙江 310008)

摘要: 目的 建立气相色谱-串联质谱法(gas chromatography tandem mass spectrometer, GC-MS/MS)测定普洱茶中 192 种农药(包括同分异构体)残留的分析方法。**方法** 普洱晒青毛茶样品用乙腈过夜浸泡后振摇提取, 浓缩后经 Clearnet TPT 固相萃取柱净化, 样品采用气相色谱-串联质谱法选择 MRM 模式测定, 以环氧七氯为内标物定量。通过检出限、定量限、加标回收率、线性范围验证方法的可行性。**结果** 所有农药在 0.025~1.6 mg/L 范围内, 线性关系 r^2 在 0.995 以上; 方法的检出限和定量限范围分别为 0.0003~0.25 mg/kg、0.0009~0.8 mg/kg; 加标水平分别为 0.025、0.05、0.1 mg/kg 时, 农药的平均回收率范围为 64%~126%, 相对标准偏差均小于 9.8%。**结论** 该方法灵敏度、准确度和精密度良好, 符合多农药残留检测的技术要求。

关键词: 普洱茶; 农药多残留; 气相色谱-串联质谱法; 多反应离子检测

Determination of 192 kinds of pesticide residues in Pu'er tea by gas chromatography tandem mass spectrometry

MAN Hong-Ping^{1*}, LV Sheng¹, MAO Jing-Chun¹, CHE Tao¹, LUO Zheng-Gang¹,
JIANG Dong-Hua¹, ZHOU Li²

(1. Pu'er Comprehensive Technical Testing Center, Pu'er 665000, China; 2. The Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Science, Zhejiang 310008, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 192 kinds of pesticides residues in Pu'er tea by gas chromatography tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). **Methods** The sample of Pu'er sun tea was soaked in acetonitrile overnight, shaken and extracted, concentrated and purified by Clearnet TPT solid phase extraction column. The samples were determined by gas chromatography-tandem mass spectrometry with multi-reaction monitoring (MRM) mode and quantified by epoxy heptachlor. The method was validated according to the limit of detection (LOD), limit of quantitative (LOQ), and the percentage of recovery and linearity range. **Results** The correlation coefficients (r^2) of all pesticides residues were more than 0.995 with the concentration range of 0.025-1.6 mg/L. The LODs and LOQs of the method were 0.0003-0.25 mg/kg and 0.0009-0.8 mg/kg, respectively. The average recoveries of pesticides ranged from 64% to 126%, and the relative standard deviations were less than 9.8% at spiked levels of 0.025, 0.05 and 0.1 mg/kg. **Conclusion** This method is sensitive, accurate and precise,

基金项目: 云南省科技厅重点研发计划(2018BC005-05)、普洱市科技项目(2017KJ004)

Fund: Supported by Key Project of Yunnan Provincial Science and Technology department(2018BC005-05) and The Project of Pu'er Science and Technology(2017KJ004)

*通讯作者: 满红平, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 278854127@qq.com

*Corresponding author: MAN Hong-Ping, Engineer, Pu'er Comprehensive Technical Testing Center, Pu'er 665000, China. E-mail: 278854127@qq.com

which can meet the technical requirements for multi-pesticide residue detection.

KEY WORDS: Pu'er tea; multi-pesticide residue; gas chromatography tandem mass spectrometry; multi-reaction monitoring

1 引言

茶叶作为一种天然健康的饮料在世界范围内被广泛饮用,我国作为主要产茶国和茶叶出口贸易国^[1,2],需要不断提升茶叶的产品质量,以确保我国的茶叶被更多的消费者喜爱和接受,进一步扩大在世界茶叶贸易中的份额。要提升我国茶产业综合实力和国际贸易市场行业整体形象,如何解决茶叶中农药残留是我们急需解决的首要问题之一。但因茶叶基质复杂、农药残留痕量,给快速分离和准确测定带来了一定困难。因此建立一种快速、高效和灵敏的茶叶中多农药残留检测方法是十分必要的。

农药残留分析主要包括样品前处理和仪器测定技术 2 部分。对于复杂基质的茶叶样品,常用的农药残留样品前处理技术有:①液液萃取技术(liquid-liquid extraction, LLE)^[3,4],利用目标化合物在 2 种不同溶剂间的分配系数差异,达到提取、分离和净化的目的;②微波辅助萃取技术(microwave assisted extraction, MAE)^[5],利用微波加热来加速溶剂对固体样品中目标萃取的溶解;③加速溶剂萃取技术(accelerated solvent extraction, ASE)^[6],通过较高的温度和压力下增加物质溶解度和溶质扩散效率,用有机溶剂循环萃取目标分析物;④固相萃取(solid phase extraction, SPE)^[7,8],采用选择性吸附和洗脱的方式,实现对基质样品中目标化合物的富集、分离与净化;⑤分散固相萃取(dispersive solid phase extraction, DSPE)^[9,10],直接在样品提取液中加入吸附剂以去除杂质,混合离心后取上层液分析。其中 QuEChERS^[11]技术就是分散固相萃取的特例;⑥超临界流体萃取(supercritical fluid extraction, SFE)^[12,13],采用超临界流体提取目标分析物,降压后溶于超临界流体的组分自动析出,以实现某种物质进行有效精确的提取和分离;⑦凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography, GPC)^[14,15],基于体积排除效应,利用被分离物质相对分子质量大小的不同而达到分离净化的目的;⑧浊点萃取(cloud point extraction, CPE)^[16],以中性表面活性剂胶束水溶液的溶解性和浊点现象为基础,改变实验参数引发相分离,将疏水性物质与亲水性物质分离。早期茶叶中农药残留的分析方法主要局限于化学法和生物测定法^[17,18],近 20 年来,随着色谱质谱技术的发展,用于茶叶中农药残留的分析方法主要是气相色谱法、液相色谱法及其与质谱的联用技术^[19-22],尤其色谱-质谱联用技术,大幅提高了分析效率,确保检测结果的可靠性,使茶叶中农药多残留分析技术水平不断踏上新的台阶。

目前茶叶中农药残留分析检测方法有不少研究报道,但诸多的研究中主要致力于新的前处理技术开发和特征性

农药或一类农药残留的检测技术,对于低成本、耗时短、高效率的前处理技术和高通量的检测技术鲜有研究。为满足实验室对批量茶叶中多农药残留快速测定的需要,本研究根据我国茶叶中农药使用品种和主要出口国农药残留限量的要求,对普洱晒青毛茶中农药多残留的提取、净化和检测技术进行研究,建立了气相色谱-串联质谱法快速准确测定普洱晒青毛茶中 192 种农药残留的分析方法,为多农药残留的测定提供技术支持。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

7000B 三重串联四级杆气相色谱质谱仪[配电子轰击离子源(EI),美国 Agilent 公司]; SC-3612 低速离心机(安徽中科中佳科学仪器有限公司); N-EVAP 112 氮吹仪(美国 Organomation 公司); 涡旋搅拌混匀器(英国 Grant 公司); BSA2243 分析天平(德国 sartorius 公司); IKA HS 501 振荡器(德国 IKA 仪器设备有限公司); 微量可调移液枪(德国 Eppendorf 公司)。

乙腈、甲苯、丙酮、甲醇(色谱纯,美国 J.T. BAKER 公司); 192 种农药标准品(具体名称见表 1)(纯度均大于 99%,天津农业部环境保护科研监测所); Clearnet TPT 固相萃取柱(500 mg, 6 mL; 杭州赛析科技有限公司)。

茶叶空白基质样品为云南普洱晒青毛茶。

2.2 标准储备液的配制

准确移取 100 μg 的各标准溶液至 10 mL 容量瓶中,用色谱纯甲醇、乙腈或丙酮溶解定容至刻度(根据溶解性选择定容液),得 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的单标储备液。内标液环氧七氯浓度为 4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。各单标液置于 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中保存。

混合农药标准储备液:根据各农药在仪器上的响应值配制混合标准储备液,于 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中备用。

基质匹配标准工作液:称 2 g 茶叶空白基质样品,经提取、净化和浓缩净干后,加入 10 mL 混合农药标注储备液,超声溶解,振荡器混匀后过 0.45 μm 有机滤膜,得到基质匹配标准工作液。

2.3 茶叶样品处理

准确称取 2.0 g 茶叶粉末样品,置于 50 mL 塑料离心管中,加入 25 mL 乙腈浸泡过夜,次日在振荡器上以 300 r/min 的速率振摇 30 min,以 4500 r/min 的速率离心 5 min,准确移取 10 mL 于 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴条件下氮吹至 2 mL 待净化。

先用 5 mL 的乙腈:甲苯(3:1, V:V)预淋洗 Clearnet TPT

固相萃取柱,待近干时,将上述所得的浓缩液过萃取柱,并用3×2 mL乙腈:甲苯(3:1, V:V)洗涤至固相萃取柱,待近干时,以15 mL的乙腈:甲苯(3:1, V:V)混合溶液洗脱目标物,收集流出液于鸡心瓶中,50 °C水浴条件下氮吹至净干,用1 mL正己烷溶解待气相色谱-串联质谱仪(gas chromatography tandem mass spectrometer, GC-MS/MS)测定。

2.4 色谱、质谱条件

色谱条件: DB-17MS 色谱柱(37 m×250 μm×0.25 μm);柱温升温程序: 柱温在60 °C下保持1 min,以37 °C/min速率升温至160 °C保持0 min,再以5 °C/min的升温速率升至295 °C保持10 min;进样口温度280 °C;载气为纯度99.999%的高纯氮,流速为1.2 mL/min;不分流进样,进样量1 μL。

质谱条件: 离子化模式EI,离子源温度280 °C;气相色谱质谱接口温度280 °C;扫描方式多反应监测模式(multiple reaction monitoring, MRM)。

3 结果与分析

3.1 提取方法的改进

本实验茶叶样品采用乙腈浸泡过夜,传统振摇的提取方法,所用设备比较常用、简单。能够批量提取,节约时间。

茶叶中含有大量的色素,同时检测多种农药残留,涉及的农药种类极性差异较大,本实验采用乙腈作为提取溶剂。回收率能满足要求,同时也能降低杂质的干扰,减少色谱系统维护频次。

3.2 各农药仪器测定参数

对质量浓度为0.2 mg/L的农药标准品先进行一级质谱扫描,得到各农药的准分子离子;然后对准分子离子在5、15、25和35 eV 4个碰撞能量(CE)下进行轰击,得到二级质谱图,各化合物分别选择选取丰度较强、干扰较小的一组定量离子和至少一组定性离子。同时优化得到使每个离子对强度达到最大的碰撞能量。各农药的质谱参数见表1。

表1 192种农药的气相色谱-串联质谱分析参数及保留时间
Table 1 Analysis parameters and retention time of 192 pesticides by gas chromatography tandem mass spectrometry

编号	中文名称	英文名称	保留时间/min	定量离子对/(m/z)	碰撞电压/V	定性离子对/(m/z)	碰撞电压/V
1	呋喃丹(克百威)	carbofuran	5.939	164.2/103.1	25	164.2/131.1	15
2	氟乐灵	trifluralin	8.577	306/160	25	306/264, 306/206	5/15
3	乙丁氟灵	benfluralin	8.688	292/160	25	292/265, 292/207	5/15
4	邻苯基苯酚	2-phenylphenol	8.854	170/141.1	25	169/141.1, 169/115.1	15/25
5	叶蝉散/异丙威	isoprocarb	9.101	136/121	5	136/104, 136/77	20/35
6	西维因	carbaryl	9.109	144/115.1	20	144/116.1, 144/64	10/55
7	仲丁威	fenobucarb	9.971	121/77	25	121/103	15
8	灭线磷	ethoprophos	10.111	158/97	20	200/114, 200/158	15/5
9	氯苯胺灵	chlorpropham	10.147	127/92	20	153/90	25
10	氟草隆	fluometuron	10.252	232/72	10	232/73, 232/71	5/5
11	硫线磷	cadusafos	10.392	159/97	15	159/131, 159/64	5/35
12	残杀威	propoxur	10.583	110/63	25	152/64, 152/110	25/5
13	二苯胺/联苯二胺	diphenylamine	10.676	169/168	30	169/140, 169/115	50/50
14	七氟菊酯	tefluthrin	10.682	177/127	20	177/137, 177/87	20/35
15	甲基内吸磷	demeton-S-methyl	10.801	88/60	5	112/79, 142/79	5/10
16	α-六六六	alpha-HCH	11.532	219/183	5	219/146, 219/110	20/35
17	炔苯酰草胺	propyzamide	11.934	173/146	10	173/109, 173/110	20/30
18	特丁硫磷	terbufos	11.939	231/129	20	231/175, 231/110	20/20
19	百治磷	dicrotophos	12.151	127/110	10	127/95, 193/110	15/5
20	二嗪磷	diazinon	12.283	179/122	25	179/164, 179/110	25/25
21	五氯硝基苯	quintozene	12.431	237/143	30	237/167, 237/110	40/25
22	野麦畏	tri-allate	12.511	268/184	10	268/227, 268/110	20/30
23	绿谷隆	monolinuron	12.567	126/99	15	125/90, 155/110	10/10
24	特丁津	terbutylazine	12.679	214/71	20	214/132, 214/110	10/15
25	异噁草松	clomazone	12.721	125/89	15	127/89, 204/110	15/20

续表 1

编号	中文名称	英文名称	保留时间 /min	定量离子对 /(m/z)	碰撞电压 /V	定性离子对 /(m/z)	碰撞电压 /V
26	氯硝胺	dicloran	12.776	206/177	10	124/73, 160/110	10/10
27	西玛津	simazine	12.866	201/173	5	201/187, 201/110	5/10
28	γ -六六六	gamma-HCH	12.931	219/183	5	219/146, 219/110	20/35
29	嘧霉胺	pyrimethanil	13.335	198/184	20	198/118, 198/110	35/50
30	氟甲腈	fipronil desulfinyl	13.457	333/282	20	333/231, 333/110	35/50
31	异稻瘟净	iprobenfos	13.638	204/91	5	204/171, 203/110	5/15
32	磷胺-1	phosphamidon-1	13.712	193/127	5	227/127	5
33	β -666	β -BHC	13.754	219/183	5	219/146, 219/110	20/35
34	乐果	dimethoate	13.773	87/46	20	143/111, 93/63	10/5
35	七氯	heptachlor	13.962	272/137	20	272/142, 272/118	50/50
36	乙烯菌核利	vinclozolin	14.171	212/145	25	212/172, 285/212	15/10
37	八氯二丙醚	S 421	14.182	130/95	30	130/60, 109/73	45/15
38	乙草胺	acetochlor	14.188	222.9/132.2	20	222.9/147.2, 174/146.1	5/10
39	二甲吩草胺	dimethenamid	14.361	232/154	10	154/121, 154/112	20/20
40	甲草胺	alachlor	14.632	188/132	15	188/130	40
41	二甲草胺	dimethachlor	14.633	197/148	10	209.9/134.1	10
42	抗蚜威	pirimicarb	14.772	166/96	15	166/55, 238/166	20/10
43	δ -666	δ -BHC	14.831	219/183	5	219/146, 219/110	20/35
44	甲基毒死蜱	chlorpyrifos-methyl	15.018	125/47	15	286/208, 286/93	15/25
45	皮蝇磷	fenchlorphos	15.019	285/271	20	285/241, 285/93	20/20
46	艾氏剂	aldrin	15.088	263/193	35	263/191, 255/220	35/20
47	磷胺-2	phosphamidon-2	15.159	127/110	10	127/109, 127/95	10/15
48	敌稗	propanil	15.228	161/99	30	217/161, 219/162.9	10/10
49	ϵ -六六六	epsilon-HCH	15.433	183/147	15	181/74, 181/146	40/10
50	仲丁灵	butralin	15.566	266/175	25	266/237, 266/190	10/15
51	甲基立枯磷	tolclofos-methyl	15.593	265/251	15	265/187, 265/93	25/25
52	甲基嘧啶磷	pirimiphos-methyl	15.615	290/125	30	290/233, 290/151	10/25
53	甲基对硫磷	parathion-methyl	15.623	263/109	10	232.9/109	10
54	甲霜灵	metalaxyl	15.721	234/146	20	234/174, 220/192	10/5
55	异丙甲草胺	metolachlor	15.816	238/162	10	238/133, 240/162	30/10
56	氟噻草胺	flufenacet	15.847	151/136	10	151/95, 123/95	30/20
57	噻草酮	metribuzin	15.965	198/82	20	182/47, 182/115	25/10
58	氯酞酸甲酯/敌草索	chlorthal-dimethyl	16.061	301/223	25	301/273, 301/167	15/40
59	乙霉威	diethofencarb	16.141	225/96	30	207/151	15
60	三唑酮/粉锈宁	triadimefon	16.151	210/113	20	128/65, 208/111	20/10
61	毒死蜱	chlorpyrifos	16.177	199/171	15	314/287, 314/259	5/15

续表 1

编号	中文名称	英文名称	保留时间 /min	定量离子对 /(<i>m/z</i>)	碰撞电压 /V	定性离子对 /(<i>m/z</i>)	碰撞电压 /V
62	四氟醚唑	tetraconazole	16.239	336/204	35	336/218, 336/156	25/35
63	氟虫腈亚砷	fipronil-sulfide	16.245	351/256	20	351/229, 351/193	35/50
64	氟虫腈/锐劲特	fipronil	16.338	367/213	35	367/256, 367/178	20/50
65	马拉硫磷	malathion	16.385	127/99	5	173/127	5
66	禾草丹	thiobencarb	16.429	259/100	5	257/72, 257/100	20/5
67	杀螟硫磷	fenitrothion	16.475	277/109	20	277/260, 277/125	5/15
68	对硫磷	paraoxon-ethyl	16.631	291/109	15	291/137, 291/81	5/45
69	乙菌利	chlozolinate	17.012	187/146	15	186/145, 188/147	15/15
70	三氯杀螨醇	dicofol	17.037	139/111	15	139/85, 139/75	45/35
71	苯酰菌胺	zoxamide	17.161	242/186	25	242/57	15
72	二甲戊灵	pendimethalin	17.195	252/162	5	252/209, 252/192	5/5
73	氟节胺	flumetralin	17.224	143/107	20	143/82	25
74	甲基异柳磷	isofenphos-methyl	17.329	199/121	10	199/167, 199/93	5/30
75	氟咯草酮	flurochloridone	17.348	311/174	15	311/187, 311/103	25/15
76	戊菌唑	penconazole	17.705	248/193	15	248/206, 248/158	15/20
77	三唑醇	triadimenol	17.784	168/70	15	168/69, 128/65	5/25
78	啞菌环胺	cyprodinil	17.836	224/209	25	224/198, 224/118	35/40
79	水胺硫磷	isocarbofos	17.939	121/65	15	120/92, 136/69	15/45
80	反-氯丹	trans-chlordane	18.003	372.9/265.9	20	374.9/265.9	20
81	乙基溴硫磷	bromophos-ethyl	18.047	359/303	15	303/286, 303/223	15/15
82	毒虫畏	cis-chlorfenvinphos	18.201	267/160	15	267/204, 267/81	15/40
83	腐霉利/速克灵	procymidone	18.307	283/96	10	283/256, 283/67	10/30
84	顺-氯丹	cis-chlordane	18.472	372.9/265.9	20	374.9/265.9	20
85	<i>o,p'</i> -DDE	<i>o,p'</i> -DDE	18.52	246/177	35	246/151, 318/248	50/15
86	α -硫丹	alpha-endosulfan	18.625	276.7/241.9	25	262.8/192.9	10
87	喹硫磷	quinalphos	18.653	146/118	10	146/91, 146/64	30/45
88	多效唑	paclobutrazol	18.658	236/125	15	236/167, 125/89	10/20
89	特丁磷砷	terbufos sulfone	18.682	153/97	5	153/65, 199/143	35/10
90	氟虫腈砷	fipronil sulfon standard	18.837	383/256	20	383/336, 383/241	5/20
91	噁草酮	oxadiazone	19.004	175/112	15	175/148, 175/76	5/40
92	丙硫磷	prothiofos	19.146	309/240	15	309/282, 309/222	5/30
93	己唑醇	hexaconazole	19.308	214/160	20	214/188, 214/173	20/20
94	氟啶脲	chlorfluazuron	19.549	321/249	20	321/177	50
95	<i>p,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDE	19.551	246/177	35	246/151, 318/248	50/15
96	杀螨特-1	aramite-1	19.585	185/63	15	185/59, 319/185	5/5
97	氟酰胺	flutolanil	19.646	173/146	20	173/95, 173/75	30/30
98	狄氏剂	dieldrin	19.775	263/193	35	263/191, 277/241	35/5

续表1

编号	中文名称	英文名称	保留时间 /min	定量离子对 /(m/z)	碰撞电压 /V	定性离子对 /(m/z)	碰撞电压 /V
99	噻嗪酮	buprofezin	19.871	105/77	25	105/104, 105/51	10/45
100	抑霉唑	imazalil	19.916	215/173	5	173/109	30
101	啉氧菌酯	picoxystrobin	19.967	145/103	20	145/131, 145/117	10/10
102	丙溴磷	profenofos	19.983	208/63	20	208/180, 208/100	10/20
103	杀螨特-2	aramite-2	20.007	185/63	15	185/59, 319/185	5/5
104	克菌丹	captan	20.01	151/79	15	151/80	5
105	克线磷	fenamiphos	20.059	154/139	10	217/202, 303/154	10/15
106	敌草胺	napropamide	20.084	128/72	5	271/100, 271/72	15/15
107	溴虫腈	chlorfenapyr	20.232	328/247	15	247/227, 247/197	20/20
108	杀扑磷	methidathion	20.345	145/85	5	145/59, 145/58	15/15
109	氟硅唑	flusilazole	20.394	233/165	20	233/109, 233/91	40/25
110	粉唑醇	flutriafol	20.421	123/95	15	123/75, 219/123	20/15
111	<i>o,p'</i> -DDD	<i>o,p'</i> -DDD	20.455	237/165	20	199/163, 235/200	35/20
112	杀螨酯	chlorfenson	20.463	175/111	10	175/85, 175/75	40/30
113	乙嘧啶磺酸酯	bupirimate	20.537	273/194	5	273/150, 273/108	5/10
114	嘧菌胺	mepanipyrim	20.588	222/221	35	222/207, 222/118	40/40
115	乙酯杀螨醇	chlorobenzilate	20.797	251/139	15	251/111, 251/75	35/45
116	腈菌唑	myclobutanil	20.959	179/126	10	179/90, 206/179.1	20/5
117	噻嗪酮	hexythiazox	21.039	227/149	15	227/156	20
118	异狄氏剂	endrin	21.065	263/193	40	263/228, 263/191	25/40
119	烯唑醇	diniconazole	21.205	268/136	35	268/171, 232/150	20/25
120	除草醚	nitrofen	21.396	202/139	20	283/203, 283/162	15/20
121	<i>o,p'</i> -DDT	<i>o,p'</i> -DDT	21.488	235/166	35	235/200, 237/165	20/20
122	醚菌酯	kresoxim-methyl	21.519	131/89	30	206/116, 206/131.1	5/10
123	稻瘟灵	isoprothiolane	21.741	162/85	20	162/134, 231/189	5/10
124	<i>p,p'</i> -DDD	<i>p,p'</i> -DDD	21.777	235/166	35	235/200, 237/165	20/20
125	乙硫磷	ethion	21.789	231/129	25	231/185, 231/175	5/10
126	咯菌腈	fludioxonil	21.826	248/127	35	248/154, 248/101	5/45
127	唑草酮	carfentrazone-ethyl	22.041	312/113	20	312/264, 312/151	15/15
128	β -硫丹	beta-endosulfan	22.049	207/172	15	241/206, 277/241	15/5
129	灭锈胺	mepronil	22.746	119/91	10	119/65, 269/119	25/15
130	吡氟酰草胺	diflufenican	22.789	266/247	15	266/246, 266/238	15/15
131	<i>p,p'</i> -DDT	<i>p,p'</i> -DDT	22.795	235/166	35	235/200, 237/165	20/20
132	增效醚	piperonyl butoxide	22.851	176/103	25	176/146, 176/131	10/15
133	丙环唑-1	propiconazole-1	22.886	173/109	20	259/191, 259/173	10/20
134	克螨特/炔螨特-1	propargite-1	22.894	248/135	15	248/150, 248/107	5/35
135	啞氧灵/苯氧啞啉	quinoxifen	22.936	237/209	30	237/182, 307/237	40/20

续表 1

编号	中文名称	英文名称	保留时间 /min	定量离子对 /(m/z)	碰撞电压 /V	定性离子对 /(m/z)	碰撞电压 /V
136	丙氧喹啉	proquinazid	22.998	288/246	10	288/218, 288/91	25/35
137	环酰菌胺	fenhexamid	23.004	177.1/78	25	177.1/113, 179/78	15/25
134	克螨特/炔螨特-2	propargite-2	23.007	248/135	15	248/150, 248/107	5/35
133	丙环唑-2	propiconazole-2	23.02	173/109	20	259/191, 259/173	10/20
138	吡草醚	pyraflufen-ethyl	22.98	412/350	15	412/340, 349/307	15/15
139	苯草醚	aclonifen	22.977	264/183	25	264/212, 264/195	10/15
140	苯霜灵	benalaxyl	23.109	148/105	20	148/133, 148/77	15/35
141	联苯菊酯	bifenthrin	23.195	182/167	20	181/165, 181/166	25/10
142	炔草酯/炔草酸	clodinafop-propargyl	23.348	266/91	15	238/130, 349/267	15/10
143	螺甲螨酯	spiromesifen	23.408	272/255	5	272/186, 272/130	15/35
144	戊唑醇	tebuconazole	23.426	250/126	15	250/153, 250/70	10/10
145	倍硫磷亚砷	fenthion-sulfoxide	23.634	279/109	25	279/125, 278/109	25/15
146	禾草灵	diclofop-methyl	23.725	253/162	20	253/226, 253/190	10/10
147	硫丹硫酸盐	endosulfan-sulfate	23.735	272/237	15	272/142, 272/118	50/50
148	倍硫磷砷	fenthion-sulfone	23.767	310/105	10	310/137, 310/109	25/25
149	三唑磷	triazophos	24.155	161/106	10	161/134, 161/91	5/15
150	噁霜灵	oxadixyl	24.263	163/133	10	163/118, 232.9/146.1	30/15
151	氟吡酰草胺	picolinafen	24.375	238/146	25	238/211, 238/95	15/35
152	溴螨酯	bromopropylate	24.388	341/185	20	341/183, 341/157	15/45
153	乙螨唑	etoxazole	24.545	141/63	30	141/93, 204/176	35/10
154	异菌脲	iprodione	24.547	187/173	10	187/146, 187/110	20/20
155	新燕灵	benzoylprop-ethyl	24.552	294/105	5	260/186, 292/105	15/5
156	甲氧菊酯	fenpropathrin	24.631	181/152	30	181/127	35
157	吡螨胺	tebufenpyrad	24.667	171/88	15	171/70, 171/61	25/35
158	氟环唑	epoxiconazole	24.858	192/138	10	192/111, 192/102	30/35
159	苯醚菊酯	phenothrin	25.155	123/81	5	123/95, 183/169	5/15
160	环草啶	lenacil	25.189	153/136	15	153/110, 153/81	15/20
161	啞螨醚	fenazaquin	25.278	145/117	5	145/91, 160/117	35/20
162	三氟氯氰菊酯	lambda-cyhalothrin	25.496	208/181	5	197/161, 197/141	5/10
163	甲氧滴滴涕	methoxychlor	25.924	227/141	40	227/213, 227/169	15/30
164	联苯肼酯	bifenazate	26.224	300/259	5	300/215, 300/200	15/15
165	乳氟禾草灵	lactofen	26.225	344/223	15	344/301, 344/179	5/35
166	异狄氏剂酮	endrin-ketone	26.283	281/245	10	317/281, 317/101	5/10
167	灭菌唑	triticonazole	26.634	235/218	5	235/182, 235/167	15/25
168	三氯杀螨砜	tetradifon	26.721	159/111	20	159/87, 354/227	20/10
169	伏杀磷	phosalone	26.963	182/111	15	182/102, 182/75	15/40
170	咪唑菌酮	fenamidone	27.309	238/195	25	238/210, 238/103	25/25

续表1

编号	中文名称	英文名称	保留时间 /min	定量离子对 /(m/z)	碰撞电压 /V	定性离子对 /(m/z)	碰撞电压 /V
171	螺螨酯	spiroticlofen	27.563	312/109	20	312/260	10
172	吡菌磷	pyrazophos	27.584	221/194	10	221/177, 232/204	20/10
173	三甲苯草酮	tralkoxydim	27.869	137/57	10	283/57, 283/227	35/5
174	氯菊酯-1	permethrin-1	28.102	183/153	15	183/168, 183/77	15/35
175	氯苯嘧啶醇	fenarimol	28.194	139/75	30	139/112, 139/111	20/20
176	联苯三唑醇	bitertanol	28.339	170/142	25	170/116, 170/115	35/40
174	氯菊酯-2	permethrin-2	28.385	183/153	15	183/168, 183/77	15/35
177	吡唑硫磷	pyraclofos	28.485	360/97	35	360/194, 360/139	15/15
178	哒螨灵	pyridaben	28.659	147/117	15	147/132, 132/117	25/10
179	谷硫磷	azinphos-methyl	28.877	160/132	5	160/77, 160/105	15/5
180	氟氯氰菊酯-1	cyfluthrin-1	29.031	226/206	15	226/199, 199/170	5/25
181	三氟甲吡醚	pyridalyl	29.118	204/149	20	204/177, 204/127	10/30
180	氟氯氰菊酯-2	cyfluthrin-2	29.207	226/206	15	226/199, 199/170	5/25
180	氟氯氰菊酯-3	cyfluthrin-3	29.367	226/206	15	226/199, 199/170	5/25
182	氯氰菊酯-1	cypermethrin-1	29.931	163/127	5	165/127	5
183	氟氰戊菊酯-1	tau-fluvalinate-1	30.106	157/107	15	199/77, 199/107	45/25
182	氯氰菊酯-2	cypermethrin-2	30.127	163/127	5	165/127	5
182	氯氰菊酯-3	cypermethrin-3	30.273	163/127	5	165/127	5
183	氟氰戊菊酯-2	tau-fluvalinate-2	30.515	157/107	15	199/77, 199/107	45/25
184	醚菊酯	etofenprox	30.868	163/107	20	163/136, 163/95	10/30
185	氟胺氰菊酯-1	tau-fluvalinate-1	30.891	250/55	15	250/200, 250/131	25/35
186	啞禾灵	quinalofop free acid	31.004	299/193	35	299/256, 299/91	15/35
187	腈苯唑	fenbuconazole	31.089	129/102	15	129/77, 198/129	25/10
185	氟胺氰菊酯-2	tau-fluvalinate-2	31.096	250/55	15	250/200, 250/131	25/35
188	氰戊菊酯-1	fenvalerate-1	32.003	167/125	15	167/99, 225/199	40/15
189	啞酰菌胺	boscalid	32.318	140/113	10	140/112, 140/76	10/20
188	氰戊菊酯-2	fenvalerate-2	32.476	167/125	15	167/99, 225/119	40/15
190	溴氰菊酯-1	deltamethrin-1	33.73	253/93	15	253/172, 251/172	10/5
190	溴氰菊酯-2	deltamethrin-2	34.29	253/93	15	253/172, 251/172	10/5
191	苯醚甲环唑	difenoconazole	34.645	265/203	20	265/210, 265/137	20/50
192	丙炔氟草胺	flumioxazin	35.893	354/327	15	354/204, 354/176	10/5

注:表中相同的133与134为同分异构体。

3.3 检出限、定量限、标准曲线及线性范围的测定

由于茶叶中含有大量色素、茶叶碱、咖啡碱等有机物,在分析过程中会产生较明显的基质效应而影响分析结果的准确性。故本实验中除分析离子对的确定用纯标品,检出限、定量限、标准曲线均用基质匹配标准工作液。

将基质匹配标准工作液稀释成0.025~1.6 mg/L质量浓度的系列标准工作液,以峰面积 Y 对质量浓度 X 作标准曲线,把每种农药信噪比大于等于3的添加浓度确定

为该方法的最小检出限(the limit of detection, LOD),信噪比大于等于10的添加浓度定为本方法的最低定量限(limit of quantitation, LOQ)。192种农药的线性范围、线性相关系数、LOD和LOQ列于表2。在0.025~1.6 mg/L质量浓度范围内,各目标分析物的峰面积与浓度均呈良好的线性关系,相关系数均大于0.999,方法最小检出限范围为0.0003~0.25 mg/kg,最低定量限范围为0.0009~0.8 mg/kg。

3.4 方法的精密度和回收率

在 2 g 有机普洱晒青绿茶中分别加入 0.025、0.05、0.1 mg/kg 3 个水平的标准品及一定浓度的内标物, 静置 30 min, 使茶叶充分吸收标准品, 然后按 2.4 中的方法提取、净化并检测。每个添加水平进行 6 次重复实验,

计算各农药的平均回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD), 结果见表 3。192 种农药的平均回收率范围为 64%~126%, 相对标准偏差范围为 0.54%~9.8%, 回收率和精密度数据均符合农药残留检测要求。

表 2 基质背景中 192 种农药的检出限、定量限和标准曲线参数($n=6$)
Table 2 the limit of detection and quantitation, and standard curve parameters of 192 pesticides in matrix background ($n=6$)

编号	中文名称	检出限 (mg/kg)	定量限 (mg/kg)	校正曲线范围 (mg/L)	线性方程	相关系数
1	呋喃丹(克百威)	0.002	0.007	0.025~0.4	$Y=75.790003X-0.266221$	0.9996
2	氟乐灵	0.004	0.01	0.025~0.4	$Y=8.154167X+0.047860$	0.9993
3	乙丁氟灵	0.002	0.006	0.05~0.8	$Y=19.907028X+0.145592$	0.9994
4	邻苯基苯酚	0.0008	0.003	0.025~0.4	$Y=141.018633X+1.146509$	0.9994
5	叶蝉散/异丙威	0.0009	0.003	0.025~0.4	$Y=110.721685X+1.776628$	0.9997
6	西维因	0.01	0.04	0.025~0.4	$Y=147.071374X+1.277831$	0.9991
7	仲丁威	0.002	0.008	0.025~0.4	$Y=316.601765X+4.626387$	0.9999
8	灭线磷	0.002	0.006	0.025~0.4	$Y=56.138646X-0.184820$	0.9998
9	氯苯胺灵	0.003	0.009	0.025~0.4	$Y=49.258049X-0.201050$	0.9992
10	氟草隆	0.01	0.04	0.05~0.8	$Y=23.796205X+0.218416$	0.9997
11	硫线磷	0.001	0.004	0.025~0.4	$Y=127.405736X+1.188149$	0.9991
12	残杀威	0.0007	0.002	0.025~0.4	$Y=154.762159X+0.463753$	0.9995
13	二苯胺/联苯二胺	0.0003	0.0009	0.025~0.4	$Y=416.447117X+0.521880$	0.9995
14	七氟菊酯	0.0003	0.001	0.025~0.4	$Y=357.579041X-0.454537$	0.9992
15	甲基内吸磷	0.0009	0.003	0.025~0.4	$Y=166.487345X+0.708059$	0.9999
16	α -六六六	0.001	0.004	0.025~0.4	$Y=50.693051X-0.062366$	0.9996
17	炔苯酰草胺	0.0009	0.003	0.025~0.4	$Y=244.386335X-1.783728$	0.9995
18	特丁硫磷	0.0008	0.003	0.025~0.4	$Y=74.317139X-0.822150$	0.9945
19	百治磷	0.003	0.009	0.05~0.8	$Y=197.038439X-2.052182$	0.9999
20	二嗪磷	0.005	0.02	0.025~0.4	$Y=30.644917X-0.053995$	0.9992
21	五氯硝基苯	0.01	0.04	0.05~0.8	$Y=6.246382X+0.208590$	0.9996
22	野麦畏	0.007	0.02	0.05~0.8	$Y=15.092291X+0.228055$	0.9992
23	绿谷隆	0.008	0.02	0.025~0.4	$Y=51.724152X-0.180661$	0.9993
24	特丁津	0.007	0.02	0.025~0.4	$Y=48.247074X-0.272118$	0.9995
25	异噁草松	0.001	0.004	0.025~0.4	$Y=301.28.4972X+0.344381$	0.9991
26	氯硝胺	0.002	0.008	0.025~0.4	$Y=99.718422X-0.947532$	0.9993
27	西玛津	0.004	0.01	0.025~0.4	$Y=49.449442X+0.757444$	0.9998
28	γ -六六六	0.002	0.007	0.025~0.4	$Y=52.606838X+0.018686$	0.9995
29	噻霉胺	0.006	0.02	0.025~0.4	$Y=135.169188X-0.607484$	0.9997
30	氟甲腈	0.006	0.02	0.025~0.4	$Y=30.131001X+0.038613$	0.9997
31	异稻瘟净	0.001	0.003	0.025~0.4	$Y=204.544700X-1.770401$	0.9993
32	磷胺-1	0.03	0.09	0.05~0.8	$Y=6.515048X-0.064647$	0.9992
33	β -666	0.003	0.01	0.025~0.4	$Y=54.011403X-0.346414$	0.9996
34	乐果	0.002	0.005	0.025~0.4	$Y=202.503470X-0.959093$	0.9999
35	七氯	0.002	0.005	0.025~0.4	$Y=52.907929X+0.168775$	0.9993
36	乙烯菌核利	0.01	0.02	0.05~0.8	$Y=22.587938X-0.065315$	0.9998

续表2

编号	中文名称	检出限 (mg/kg)	定量限 (mg/kg)	校正曲线范围 (mg/L)	线性方程	相关系数
37	八氯二丙醚	0.002	0.006	0.025~0.4	$Y=89.803129X-0.430346$	0.9997
38	乙草胺	0.003	0.01	0.025~0.4	$Y=52.724831-0.034787$	0.9998
39	二甲吩草胺	0.0009	0.003	0.025~0.4	$Y=110.104885X-0.651494$	0.9997
40	甲草胺	0.006	0.02	0.025~0.4	$Y=62.298651X-0.249975$	0.9998
41	二甲草胺	0.002	0.006	0.025~0.4	$Y=118.694415X-0.007248$	0.9996
42	抗蚜威	0.004	0.01	0.025~0.4	$Y=74.306947X+0.108059$	0.9998
43	δ -666	0.003	0.01	0.025~0.4	$Y=63.570791X-0.225744$	0.9998
44	甲基毒死蜱	0.0003	0.0009	0.025~0.4	$Y=675.064312X+0.796058$	0.9994
45	皮蝇磷	0.0003	0.0009	0.025~0.4	$Y=662.105326X+1.348454$	0.9992
46	艾氏剂	0.003	0.01	0.025~0.4	$Y=45.250960X+0.141363$	0.9998
47	磷酸-2	0.003	0.009	0.05~0.8	$Y=120.438328X-0.539535$	0.9999
48	敌稗	0.004	0.01	0.025~0.4	$Y=151.555334X+0.354526$	0.9996
49	ϵ -六六六	0.001	0.004	0.025~0.4	$Y=51.299378X+0.078736$	0.9998
50	仲丁灵	0.005	0.02	0.025~0.4	$Y=36.788720X-0.545386$	0.9995
51	甲基立枯磷	0.002	0.005	0.025~0.4	$Y=123.393711X-0.247631$	0.9996
52	甲基嘧啶磷	0.004	0.01	0.025~0.4	$Y=38.488859X-0.146835$	0.9997
53	甲基对硫磷	0.003	0.009	0.025~0.4	$Y=72.327796X-1.295631$	0.9996
54	甲霜灵	0.008	0.03	0.025~0.4	$Y=37.296268X-0.112069$	0.9995
55	异丙甲草胺	0.001	0.005	0.025~0.4	$Y=207.054024X-0.803719$	0.9997
56	氟噻草胺	0.002	0.006	0.025~0.4	$Y=171.895443X-0.036236$	0.9997
57	噻草酮	0.003	0.01	0.025~0.4	$Y=121.394872X+0.028690$	0.9988
58	氯酞酸甲酯/敌草索	0.002	0.005	0.025~0.4	$Y=125.729149X+0.038267$	0.9998
59	乙霉威	0.003	0.01	0.025~0.4	$Y=90.615243X-0.265395$	0.9995
60	三唑酮/粉锈宁	0.008	0.03	0.025~0.4	$Y=32.324546X+0.056143$	0.9996
61	毒死蜱	0.003	0.01	0.025~0.4	$Y=91.323042X-0.459077$	0.9995
62	四氟醚唑	0.01	0.03	0.05~0.8	$Y=25.438598X-0.027965$	0.9999
63	氟虫腈亚砷	0.004	0.01	0.025~0.4	$Y=84.371155X+0.093450$	0.9992
64	氟虫腈/锐劲特	0.004	0.01	0.025~0.4	$Y=23.278259X-0.159803$	0.9996
65	马拉硫磷	0.02	0.08	0.025~0.4	$Y=79.689393X-0.858802$	0.9992
66	禾草丹	0.004	0.01	0.025~0.4	$Y=41.509015X-0.123010$	0.9998
67	杀螟硫磷	0.004	0.01	0.025~0.4	$Y=38.494106X-0.677121$	0.9957
68	对硫磷	0.004	0.01	0.05~0.8	$Y=36.594051X-1.133266$	0.9970
69	乙菌利	0.004	0.01	0.025~0.4	$Y=78.382675X-0.282574$	0.9997
70	三氯杀螨醇	0.0009	0.003	0.025~0.4	$Y=330.238657X-1.673829$	0.9997
71	苯酰菌胺	0.25	0.8	0.05~0.8	$Y=3.509306X-0.001437$	0.9995
72	二甲戊灵	0.007	0.02	0.025~0.4	$Y=41.791192X-0.685976$	0.9993

续表 2

编号	中文名称	检出限 (mg/kg)	定量限 (mg/kg)	校正曲线范围 (mg/L)	线性方程	相关系数
73	氟节胺	0.004	0.01	0.025~0.4	$Y=169.082828X-2.324234$	0.9993
74	甲基异柳磷	0.002	0.007	0.025~0.4	$Y=266.302655X-1.660020$	0.9995
75	氟咯草酮	0.01	0.03	0.025~0.4	$Y=33.460383X-0.169047$	0.9996
76	戊菌唑	0.004	0.01	0.025~0.4	$Y=111.822783X-0.350146$	0.9998
77	三唑醇	0.01	0.04	0.025~0.4	$Y=93.692241X-0.270484$	0.9997
78	噻菌环胺	0.003	0.008	0.025~0.4	$Y=180.575811X-0.555489$	0.9998
79	水胺硫磷	0.006	0.02	0.025~0.4	$Y=145.841800X-0.710448$	0.9997
80	反-氯丹	0.01	0.04	0.025~0.4	$Y=34.896506X+0.141676$	0.9999
81	乙基溴硫磷	0.009	0.03	0.05~0.8	$Y=42.868653X-0.020261$	0.9999
82	毒虫畏	0.003	0.01	0.025~0.4	$Y=98.075131X-0.378688$	0.9997
83	腐霉利/速克灵	0.008	0.03	0.025~0.4	$Y=70.558442X-0.331159$	0.9996
84	顺-氯丹	0.01	0.04	0.025~0.4	$Y=32.933233X+0.099841$	0.9999
85	<i>o,p'</i> -DDE	0.002	0.005	0.025~0.4	$Y=322.767512X-1.702113$	0.9997
86	α -硫丹	0.03	0.1	0.05~0.8	$Y=4.445009X+0.018002$	0.9998
87	啶硫磷	0.002	0.006	0.025~0.4	$Y=273.340220X-1.648882$	0.9995
88	多效唑	0.004	0.01	0.025~0.4	$Y=127.316095X-0.650521$	0.9998
89	特丁磷砒	0.007	0.02	0.025~0.4	$Y=210.860988X-0.446503$	0.9998
90	氟虫腈砒	0.01	0.04	0.025~0.4	$Y=36.668122X+0.122755$	0.9997
91	噁草酮	0.004	0.01	0.025~0.4	$Y=138.861718X-0.389245$	0.9997
92	丙硫磷	0.004	0.01	0.025~0.4	$Y=77.801686X-0.419094$	0.9997
93	己唑醇	0.02	0.05	0.025~0.4	$Y=28.483160X-0.027942$	0.9998
94	氟啶脲	0.03	0.09	0.1~1.6	$Y=14.625429X-0.264762$	0.9993
95	<i>p,p'</i> -DDE	0.002	0.007	0.025~0.4	$Y=250.252980X-1.159947$	0.9996
96	杀螨特-1	0.01	0.03	0.05~0.8	$Y=49.773563X-0.179647$	0.9999
97	氟酰胺	0.002	0.008	0.025~0.4	$Y=834.210971X-2.277196$	0.9998
98	狄氏剂	0.01	0.04	0.025~0.4	$Y=26.837615X-0.047369$	0.9999
99	噻嗪酮	0.005	0.02	0.025~0.4	$Y=280.677948X+0.011544$	0.9993
100	抑霉唑	0.02	0.05	0.025~0.4	$Y=57.768911X-0.516359$	0.9996
101	啉氧菌酯	0.03	0.1	0.025~0.4	$Y=200.253765X-0.962429$	0.9997
102	丙溴磷	0.002	0.007	0.025~0.4	$Y=239.984414X-0.090037$	0.9997
103	杀螨特-2	0.009	0.03	0.05~0.8	$Y=54.042553X-0.149284$	0.9999
104	克菌丹	0.07	0.2	0.1~1.6	$Y=9.622859X+0.034815$	0.9996
105	克线磷	0.008	0.03	0.05~0.8	$Y=58.717000X-0.352723$	0.9999
106	敌草胺	0.007	0.02	0.025~0.4	$Y=153.750770X-0.812951$	0.9997
107	溴虫腈	0.07	0.2	0.05~0.8	$Y=3.132129X+0.029117$	0.9995
108	杀扑磷	0.001	0.003	0.025~0.4	$Y=636.485280X-5.114989$	0.9993

续表 2

编号	中文名称	检出限 (mg/kg)	定量限 (mg/kg)	校正曲线范围 (mg/L)	线性方程	相关系数
109	氟硅唑	0.008	0.03	0.025~0.4	$Y=71.651322X-0.232178$	0.9997
110	粉唑醇	0.005	0.015	0.025~0.4	$Y=216.570880X-0.941177$	0.9998
111	<i>o,p'</i> -DDD	0.002	0.008	0.025~0.4	$Y=322.193467X-1.700384$	0.9997
112	杀螨酯	0.002	0.006	0.025~0.4	$Y=347.075970X-0.835569$	0.9998
113	乙嘧酚磺酸酯	0.007	0.02	0.025~0.4	$Y=62.298447X-0.015863$	0.9998
114	噻菌胺	0.005	0.02	0.025~0.4	$Y=105.975979X-0.289750$	0.9999
115	乙酯杀螨醇	0.005	0.015	0.025~0.4	$Y=298.782789X-1.211451$	0.9997
116	腈菌唑	0.003	0.01	0.025~0.4	$Y=193.399512X-0.557813$	0.9998
117	噻螨酮	0.01	0.04	0.05~0.8	$Y=13.402875X-0.052262$	0.9998
118	异狄氏剂	0.009	0.03	0.025~0.4	$Y=35.473185X-0.212707$	0.9997
119	烯唑醇	0.01	0.03	0.025~0.4	$Y=50.874919X+0.054008$	0.9998
120	除草醚	0.01	0.03	0.05~0.8	$Y=48.689412X-1.474892$	0.9996
121	<i>o,p'</i> -DDT	0.004	0.01	0.025~0.4	$Y=319.286712X-2.856222$	0.9992
122	醚菌酯	0.003	0.009	0.025~0.4	$Y=100.342592X-0.386611$	0.9998
123	稻瘟灵	0.008	0.02	0.025~0.4	$Y=100.251139X-0.352097$	0.9998
124	<i>p,p'</i> -DDD	0.001	0.004	0.025~0.4	$Y=405.431111X-2.426244$	0.9997
125	乙硫磷	0.0008	0.003	0.025~0.4	$Y=935.366997X-5.580293$	0.9998
126	咯菌腈	0.006	0.02	0.025~0.1	$Y=155.773753X+0.222043$	0.9997
127	唑草酮	0.05	0.2	0.05~0.8	$Y=5.035195X-0.010107$	0.9996
128	β -硫丹	0.01	0.05	0.025~0.4	$Y=18.358603X-0.022549$	0.9999
129	灭锈胺	0.003	0.009	0.025~0.4	$Y=1163.178137X+0.538005$	0.9997
130	吡氟酰草胺	0.003	0.01	0.025~0.4	$Y=84.932911X+0.011443$	0.9997
131	<i>p,p'</i> -DDT	0.001	0.005	0.025~0.4	$Y=328.830446X-3.141704$	0.9992
132	增效醚	0.002	0.006	0.025~0.4	$Y=245491207X-0.953891$	0.9998
133	丙环唑-1	0.01	0.04	0.025~0.4	$Y=67.874048X-0.206760$	0.9997
134	克螨特/炔螨特-1	0.05	0.15	0.025~0.4	$Y=11.004510X+0.235849$	0.9993
135	啶氧灵/苯氧喹啉	0.002	0.008	0.025~0.4	$Y=203.258950X+0.226176$	0.9997
136	丙氧喹啉	0.002	0.006	0.025~0.4	$Y=223.965057X-1.259042$	0.9998
137	环酰菌胺	0.001	0.005	0.125~2.0	$Y=90.790706X-3.009025$	0.9997
134	克螨特/炔螨特-2	0.04	0.15	0.025~0.4	$Y=10.556703+0.365022$	0.9992
133	丙环唑-2	0.007	0.02	0.025~0.4	$Y=106.262862X-0.461795$	0.9998
138	吡草醚	0.075	0.25	0.05~0.8	$Y=3.883948X+0.001732$	0.9996
139	苯草醚	0.01	0.04	0.05~0.8	$Y=37.324925X-1.264048$	0.9997
140	苯霜灵	0.009	0.03	0.025~0.4	$Y=199.150826X-0.985337$	0.9998
141	联苯菊酯	0.0005	0.002	0.025~0.4	$Y=941.96046X-4.2983$	0.9998
142	炔草酯/炔草酸	0.007	0.02	0.05~0.8	$Y=48.497760X-1.471245$	0.9993

续表 2

编号	中文名称	检出限 (mg/kg)	定量限 (mg/kg)	校正曲线范围 (mg/L)	线性方程	相关系数
143	螺甲螨酯	0.01	0.03	0.025~0.4	$Y=28.471756X+0.111673$	0.9991
144	戊唑醇	0.006	0.01	0.05~0.8	$Y=77.503855X-0.218222$	0.9999
145	倍硫磷亚砷	0.006	0.02	0.05~0.8	$Y=65.499384X+1.814674$	0.9997
146	禾草灵	0.002	0.008	0.025~0.4	$Y=156.981683-0.260680$	0.9998
147	硫丹硫酸盐	0.008	0.03	0.05~0.8	$Y=58.190166X-0.011788$	0.9999
148	倍硫磷砷	0.01	0.04	0.025~0.4	$Y=53.839723X+0.158131$	0.9998
149	三唑磷	0.01	0.03	0.025~0.4	$Y=91.469927X-0.115487$	0.9999
150	噁霜灵	0.006	0.02	0.025~0.4	$Y=121.662362X+0.066330$	0.9992
151	氟吡酰草胺	0.006	0.02	0.025~0.4	$Y=86.647584X-0.515522$	0.9996
152	溴螨酯	0.002	0.006	0.025~0.4	$Y=230.165574X-0.803523$	0.9997
153	乙螨唑	0.005	0.02	0.025~0.4	$Y=94.78478X-0.252199$	0.9998
154	异菌脲	0.1	0.3	0.1~1.6	$Y=4.748490X-0.015425$	0.9999
155	新燕灵	0.006	0.02	0.025~0.4	$Y=74.033922X-0.363835$	0.9997
156	甲氧菊脂	0.006	0.02	0.025~0.4	$Y=82.333466X+0.089923$	0.9994
157	吡螨胺	0.01	0.05	0.025~0.4	$Y=40.493263X-0.137305$	0.9997
158	氟环唑	0.003	0.009	0.025~0.4	$Y=188.204640X-1.102568$	0.9997
159	苯醚菊酯	0.02	0.06	0.025~0.4	$Y=233.752597X+0.858999$	0.9979
160	环草啶	0.002	0.008	0.025~0.4	$Y=287.752454X-0.547669$	0.9995
161	啶螨醚	0.002	0.006	0.025~0.4	$Y=360.366110X-0.743604$	0.9998
162	三氟氯氧菊酯	0.003	0.01	0.05~0.8	$Y=55.136542X-0.420852$	0.9999
163	甲氧滴滴涕	0.002	0.007	0.025~0.4	$Y=203.8026X-1.762130$	0.9995
164	联苯肼酯	0.01	0.04	0.05~0.8	$Y=36.258010X-0.348784$	0.9994
165	乳氟禾草灵	0.02	0.08	0.05~0.4	$Y=11.232546X-0.644741$	0.9922
166	异狄氏剂酮	0.03	0.1	0.025~0.4	$Y=12.592481X+0.031194$	0.9998
167	灭菌唑	0.015	0.05	0.05~0.8	$Y=46.476707X-0.303006$	0.9998
168	三氯杀螨砒	0.006	0.02	0.025~0.4	$Y=52.538012X-0.220139$	0.9999
169	伏杀磷	0.005	0.015	0.025~0.4	$Y=162.987520X-1.498232$	0.9995
170	咪唑菌酮	0.006	0.02	0.025~0.4	$Y=85.659614X+0.170179$	0.9998
171	螺螨酯	0.025	0.08	0.05~0.8	$Y=6.753529X+0.05373$	0.9991
172	吡菌磷	0.002	0.007	0.025~0.4	$Y=146.037447X-0.42339$	0.9997
173	三甲苯草酮	0.002	0.007	0.05~0.8	$Y=120.007459X-0.898041$	0.9998
174	氯菊酯-1	0.004	0.02	0.05~0.8	$Y=86.448842X+0.495414$	0.9999
175	氯苯嘧啶醇	0.003	0.01	0.025~0.4	$Y=143.643407X-1.107320$	0.9997
176	联苯三唑醇	0.0009	0.003	0.025~0.4	$Y=514.072943X-1.262220$	0.9996
174	氯菊酯-2	0.01	0.04	0.05~0.8	$Y=35.940487X-0.189851$	0.9999
177	吡唑硫磷	0.01	0.04	0.05~0.8	$Y=17.406281X-0.181324$	0.9999

续表 2

编号	中文名称	检出限 (mg/kg)	定量限 (mg/kg)	校正曲线范围 (mg/L)	线性方程	相关系数
178	哒螨灵	0.001	0.004	0.025~0.4	$Y=296.054518X-2.780165$	0.9995
179	谷硫磷	0.006	0.02	0.025~0.4	$Y=90.197267X-0.678361$	0.9995
180	氟氯氰菊酯-1	0.03	0.1	0.025~0.4	$Y=21.503561X-0.070354$	0.9996
181	三氟甲吡醚	0.003	0.009	0.025~0.4	$Y=133.025157X-0.395955$	0.9998
180	氟氯氰菊酯-2	0.03	0.1	0.025~0.4	$Y=20.896480X-0.056595$	0.9994
180	氟氯氰菊酯-3	0.01	0.04	0.025~0.4	$Y=38.074266X-0.169686$	0.9997
182	氯氰菊酯-1	0.02	0.08	0.025~0.4	$Y=50.422693X-0.614346$	0.9994
183	氟氰戊菊酯-1	0.002	0.008	0.05~0.8	$Y=180.547043X-2.609534$	0.9996
182	氯氰菊酯-2	0.02	0.08	0.025~0.4	$Y=54.613535X-0.669900$	0.999
182	氯氰菊酯-3	0.01	0.05	0.025~0.4	$Y=94.564816X-1.076779$	0.9993
183	氟氰戊菊酯-2	0.003	0.009	0.05~0.8	$Y=150.536011X-1.819826$	0.9999
184	醚菊酯	0.002	0.008	0.025~0.4	$Y=634.406101X-0.609812$	0.9997
185	氟胺氰菊酯-1	0.005	0.02	0.05~0.8	$Y=70.428932X-1.483829$	0.9993
186	啶禾灵	0.01	0.04	0.05~0.8	$Y=30.03078X-0.180364$	0.9999
187	腈苯唑	0.001	0.004	0.025~0.4	$Y=315.516635X-1.853986$	0.9997
185	氟胺氰菊酯-2	0.005	0.02	0.05~0.8	$Y=65.232889X-1.394938$	0.9994
188	氰戊菊酯-1	0.005	0.02	0.05~0.8	$Y=56.736470X-0.909436$	0.9995
189	啶酰菌胺	0.0006	0.002	0.025~0.4	$Y=445.605609X-0.732292$	0.9997
188	氰戊菊酯-2	0.003	0.01	0.05~0.8	$Y=92.952764X-0.966108$	0.9993
190	溴氰菊酯-1	0.03	0.1	0.05~0.8	$Y=26.863120X-0.739566$	0.9987
190	溴氰菊酯-2	0.03	0.1	0.05~0.8	$Y=25.105168X-0.658848$	0.9995
191	苯醚甲环唑	0.008	0.03	0.05~0.8	$Y=89.369222X-0.957119$	0.9999
192	丙炔氟草胺	0.03	0.09	0.05~0.8	$Y=7.926325X-0.187773$	0.9993

表 3 192 种农药在茶叶基质中的加标回收率和相对标准偏差(n=6)
Table 3 Recoveries and relative standard deviations of 192 pesticides in tea matrix (n=6)

编号	中文名称	加标水平					
		0.025 mg/kg		0.05 mg/kg		0.1 mg/kg	
		平均回收率/%	相对标准偏差/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%
1	呋喃丹(克百威)	116.5	2.9	91	2.6	95	1.8
2	氟乐灵	90.8	5.3	77	1.9	86	2.3
3	乙丁氟灵	87.1	2.9	72.8	5.3	84	3.1
4	邻苯基苯酚	97.5	8.9	72.8	1.5	80	2.7
5	叶蝉散/异丙威	95	8.3	77.9	2.6	94	4.5
6	西维因	118.2	6.1	80.4	4.6	90.2	3.1
7	仲丁威	100.8	2.8	92.8	5.1	95.3	1.9
8	灭线磷	95.5	1.8	76.5	3.2	89	2.1
9	氯苯胺灵	101.8	2.2	90.8	3.7	96.1	1.7

续表3

编号	中文名称	加标水平					
		0.025 mg/kg		0.05 mg/kg		0.1 mg/kg	
		平均回收率/%	相对标准偏差/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%
10	氟草隆	72.4	4.2	80.6	2.5	84.6	1.6
11	硫线磷	95.2	7.5	75.5	5.0	87	3.8
12	残杀威	68	3.9	72.6	4.3	70.3	2.9
13	二苯胺/联苯二胺	105.2	4.7	117	2.8	100.6	1.7
14	七氟菊酯	107.2	1.4	91.2	1.9	95.8	1.1
15	甲基内吸磷	73.8	3.2	77.8	1.4	78.4	1.8
16	α -六六六	85.5	6.1	78.4	2.6	79.2	2.4
17	炔苯酰草胺	100.8	1	99.8	1.5	95.3	0.9
18	特丁硫磷	84.5	5.9	79.6	4.6	87.9	3.2
19	百治磷	109	3.4	109.6	4.8	98	2.8
20	二嗪磷	98.2	1.7	83.4	2.7	90.4	1.6
21	五氯硝基苯	93.6	6.1	70.3	5.8	91.3	3.6
22	野麦畏	96.6	4.4	82.1	4.2	87.4	2.4
23	绿谷隆	106.2	2.6	98.5	3.1	92.8	1.5
24	特丁津	86	5.3	98.9	2.6	95	1.3
25	异噁草松	100.2	2.1	88.5	1.3	97	0.8
26	氯硝胺	94	1.2	90.8	1.5	94.7	1.1
27	西玛津	97.5	8	97.4	3.6	94	3.1
28	γ -六六六	91	7.1	79.2	4.2	98.5	3.7
29	啞霉胺	88	5.1	90.4	5.3	93	4.8
30	氟甲腈	108.8	3.9	111.8	3.3	104.2	2.7
31	异稻瘟净	111.5	2.8	100.2	1.2	97.4	1.1
32	磷胺-1	109.4	6.6	114.3	1.7	96.3	1.9
33	β -666	115.5	1.5	104.6	2.5	98.4	2.3
34	乐果	105.8	2.9	106.8	3.2	101	1.8
35	七氯	88	6.5	76.8	1.9	92.6	2.5
36	乙烯菌核利	99.9	1.2	93.5	2.2	95.7	1.5
37	八氯二丙醚	101	2.1	94.1	1.5	93	1.3
38	乙草胺	98.5	1.4	95.8	3.0	91.2	2.1
39	二甲吩草胺	101.5	3.4	91.1	2.5	94	2.7
40	甲草胺	92.8	2.3	97.6	1.9	95.9	1.9
41	二甲草胺	93.5	2.6	95.6	1.2	93	1.1
42	抗蚜威	96	9	93.8	1.8	101.2	2.5
43	δ -666	85.2	2.3	81.5	3.6	87.5	2.7
44	甲基毒死蜱	99.2	3.2	90.2	1.4	93.5	1.2

续表 3

编号	中文名称	加标水平					
		0.025 mg/kg		0.05 mg/kg		0.1 mg/kg	
		平均回收率/%	相对标准偏差/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%
45	皮蝇磷	99.2	3.4	90.2	1.8	96.4	1.7
46	艾氏剂	84	3.5	75.5	2.6	89	2.9
47	磷胺-2	104.8	0.74	104	1.7	99.3	0.8
48	敌稗	108	7.7	116.1	2.4	102.5	2.1
49	ϵ -六六六	96.5	5.4	90.8	1.3	93.4	1.5
50	仲丁灵	101.2	1.7	97.1	3.2	98.5	2.6
51	甲基立枯磷	101.2	2.1	92.2	3.6	97.3	1.9
52	甲基嘧啶磷	102.8	3.5	98	1.7	95.4	1.5
53	甲基对硫磷	108	1.8	95.6	1.1	102.6	2.0
54	甲霜灵	98.5	2.3	99.9	3.5	96.8	2.7
55	异丙甲草胺	102.2	1.6	99.4	1.2	95.3	1.8
56	氟噻草胺	100.5	3.3	104.9	1.8	99	2.6
57	噻草酮	93.2	3.1	103.1	1.2	94.5	2.9
58	氯酞酸甲酯/敌草索	97.8	3.8	93.9	3.6	91	1.7
59	乙霉威	106.8	3.7	109.4	1.9	99.4	2.9
60	三唑酮/粉锈宁	99.2	5.2	96.2	2.5	97.2	2.3
61	毒死蜱	100	4.4	94.5	2.9	94.7	1.8
62	四氟醚唑	96.1	1.2	96.3	2.3	95.4	1.9
63	氟虫腈亚砷	104.5	4	101.6	3.4	99.6	3.3
64	氟虫腈/锐劲特	113.5	0.8	114.6	2.6	105.4	2.1
65	马拉硫磷	102.8	4.1	112.9	2.6	106.3	2.8
66	禾草丹	102.5	1.5	98.8	3.7	95.7	1.8
67	杀螟硫磷	112	1.9	101.6	1.0	98.4	2.2
68	对硫磷	108.1	1.3	107.5	1.5	102.7	1.2
69	乙菌利	96.5	4.2	93.5	4.6	96.8	3.5
70	三氯杀螨醇	91	3.7	90.1	2.7	93	2.9
71	苯酰菌胺	114.4	8.9	112.2	5.4	109.1	4.7
72	二甲戊灵	109.8	1.3	109.1	6.7	106.7	1.4
73	氟节胺	105.2	1.5	109.5	1.7	101.4	2.2
74	甲基异柳磷	107.2	1.3	100.2	4.3	98.5	2.1
75	氟咯草酮	104.8	2.5	104.2	1.2	100.9	1
76	戊菌唑	98.2	3.6	97.8	3.5	96.9	2.9
77	三唑醇	92.8	8.3	96.6	2.3	94.3	3.4
78	啉菌环胺	94.2	4.1	96.1	1.1	92.8	1.7
79	水胺硫磷	110.8	2.8	105.1	2.4	98.4	1.1

续表 3

编号	中文名称	加标水平					
		0.025 mg/kg		0.05 mg/kg		0.1 mg/kg	
		平均回收率/%	相对标准偏差/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%
80	反-氯丹	92	4.4	85	4.6	96.4	4.4
81	乙基溴硫磷	99	0.75	95.2	1.3	93	1.6
82	毒虫畏	102.8	3.7	105	3.2	99.4	2.3
83	腐霉利/速克灵	97.5	0.7	94.2	4.6	98	2.1
84	顺-氯丹	89.5	3.1	84.3	1.9	93.6	1.2
85	<i>o,p'</i> -DDE	90.5	2.7	90.6	1.7	95.2	1.8
86	α -硫丹	104.1	5.4	90.9	2.4	98.7	2.1
87	啉硫磷	95.5	3.2	93.1	4.2	99.1	5.1
88	多效唑	104.2	4.3	97.9	2.3	96.5	3.9
89	特丁磷砒	118.8	8.5	103.9	2.7	100.9	2.8
90	氟虫腈砒	112.2	5	110	3.5	108	4.6
91	噁草酮	98.5	6.4	97.9	5.6	95.9	3.5
92	丙硫磷	98.5	3.2	99.9	2.7	102	2.9
93	己唑醇	98	7.1	95.5	4.9	96.3	6.5
94	氟啶脲	87.5	6.1	91.7	5.6	94.3	4.2
95	<i>p,p'</i> -DDE	90.5	4.1	91.6	3.8	95	2.1
96	杀螨特-1	101.4	4.3	100.2	4.5	97.2	2.4
97	氟酰胺	102.8	3.3	101.9	1.0	98.4	1.4
98	狄氏剂	98	5.8	92.1	2.7	94	2.3
99	噻嗪酮	111.8	5.7	100.4	3.0	99.7	2.6
100	抑霉唑	65	6	64	4.7	72.3	2.9
101	啶氧菌酯	108.2	2.9	100.9	3.9	97.4	2.3
102	丙溴磷	97.5	3.8	96	2.7	98	3.2
103	杀螨特-2	99.5	2.9	98.4	5.4	94.8	3.4
104	克菌丹	76	4.6	81	3.3	87.2	3.5
105	克线磷	89.2	6.9	91.4	2.9	95	1.7
106	敌草胺	108.5	5.2	98.8	3.2	97.4	2.7
107	溴虫腈	97.1	7.1	100.8	4.4	99.2	5.4
108	杀扑磷	105.8	3.3	100.4	5.8	97.6	2.7
109	氟硅唑	96	6.4	95.2	4.7	93	3.1
110	粉唑醇	95.2	5.7	96.5	3.6	97.4	3.5
111	<i>o,p'</i> -DDD	98.5	2.9	95.9	2.7	98	1.8
112	杀螨酯	97.5	4.4	95.5	1.9	94.9	2.3
113	乙嘧酚磺酸酯	91.8	5.7	92.9	5	95.8	1.6
114	啉菌胺	97	5.6	95.9	4.6	93.8	3.3

续表 3

编号	中文名称	加标水平					
		0.025 mg/kg		0.05 mg/kg		0.1 mg/kg	
		平均回收率/%	相对标准偏差/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%
115	乙酯杀螨醇	100.2	3.4	99.5	2.7	96.1	3.1
116	腈菌唑	96.8	4.6	96.8	5.4	97	3.8
117	噻螨酮	99.9	1.7	95.8	2.0	97.3	3.7
118	异狄氏剂	96	8.8	93.1	5.6	95.8	5.2
119	烯唑醇	94.8	4.4	95.1	4.3	94.2	4.4
120	除草醚	97.9	3.2	99.2	2.3	96	1.2
121	<i>o,p'</i> -DDT	94.8	2.9	97.4	2.1	98.5	1.6
122	醚菌酯	99	3.7	98.5	5.7	93.9	3.8
123	稻瘟灵	98.8	5.2	98.9	2.5	94.1	2.1
124	<i>p,p'</i> -DDD	98	3.2	95.4	3.8	93.6	1.5
125	乙硫磷	104.5	2.3	99.8	1.7	98	1.9
126	咯菌腈	111.2	8.2	105.9	4.2	109	1.3
127	唑草酮	103.6	4.2	100.5	4.8	99.8	2.9
128	β -硫丹	101.2	3.5	93.5	2.7	95	3.3
129	灭锈胺	100.2	6.6	97	4.1	97.5	2.9
130	吡氟酰草胺	99.2	5.6	94.5	3.8	96.2	2.9
131	<i>p,p'</i> -DDT	100.2	2	100.2	2.6	98.4	1.3
132	增效醚	96	3.4	97.2	3.8	95.8	2.1
133	丙环唑-1	96.5	2.1	95.8	1.1	97	2.8
134	克螨特/炔螨特-1	107.8	9.2	90.5	2.2	94.6	1.8
135	啶氧灵/苯氧喹啉	94	8.9	93.2	5.4	93	2.2
136	丙氧喹啉	104.5	5.8	85.5	3.2	90.5	4.2
137	环酰菌胺	104	5.3	108.5	1.7	100.8	2.5
134	克螨特/炔螨特-2	106.2	4	103.6	4.4	98.4	3.9
133	丙环唑-2	92.5	4.1	92.2	1.5	97	2.7
138	吡草醚	102.8	2.2	99.2	3.8	95.8	1.4
139	苯草醚	92.3	3.4	96.9	4.1	94.8	3.2
140	苯霜灵	94.2	6.6	98.5	2.7	99.6	2.1
141	联苯菊酯	99.2	1.6	95.2	1.8	97.3	1
142	炔草酯/炔草酸	87.9	3	96.7	1.3	95.8	1.9
143	螺甲螨酯	96.2	4.7	93.1	4.0	97.2	3.4
144	戊唑醇	93.5	4.3	91.5	2.5	96	1.7
145	倍硫磷亚砷	102	8.4	100.2	3.8	96.8	4.1
146	禾草灵	95.5	4.3	97.4	2.3	94.6	4.4
147	硫丹硫酸盐	94	1.9	93.5	5.3	99.1	2.6

续表3

编号	中文名称	加标水平					
		0.025 mg/kg		0.05 mg/kg		0.1 mg/kg	
		平均回收率/%	相对标准偏差/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%
148	倍硫磷砒	98.5	1.9	96.8	1.5	95.8	1.3
149	三唑磷	88	1.8	92.2	1.1	98.2	2.1
150	噁霜灵	96.2	9.8	101.4	4.5	97	1.2
151	氟吡酰草胺	100	3.6	91.6	1.4	94.1	1.8
152	溴螨酯	97.8	2.8	97.2	1.1	96.3	2.1
153	乙螨唑	99.2	1.2	92.5	1.9	94.7	2.1
154	异菌脲	94.7	8.8	95.7	4.6	98.3	3.9
155	新燕灵	102.8	1.9	93.9	4.8	97.2	2.8
156	甲氧菊脂	104	5.6	96.2	4.7	98.4	3.6
157	吡螨胺	99.2	9.4	94.9	2.4	95	1.5
158	氟环唑	94.8	3.1	94.4	3.8	93.8	2.9
159	苯醚菊酯	85.8	5.8	93.6	3.0	97.2	3.5
160	环草啶	98.5	3.2	98.1	1.9	95.4	1.2
161	啶螨醚	93.5	2.4	93.1	2.1	96.1	1.1
162	三氟氯氰菊酯	101	3.1	102	5.3	99.6	1.4
163	甲氧滴滴涕	103.5	2.9	104.2	1.5	97.9	3.4
164	联苯肼酯	108	5.6	98.1	2.1	95.4	2.3
165	乳氟禾草灵	93.4	2.8	95.4	5.7	97.3	2.6
166	异狄氏剂酮	98.2	5.1	93.1	1.5	96.3	1.8
167	灭菌唑	96.8	3.1	94.6	3.2	97.1	2.3
168	三氯杀螨砒	94	4.6	89.2	1.7	92.8	3.2
169	伏杀磷	115	2.3	97.8	4.2	99	3.4
170	咪唑菌酮	79	5.1	79	4.8	83.2	3.5
171	螺螨酯	96.9	2.3	89.9	3.4	94.7	1.7
172	吡菌磷	99	3.9	94.1	4.1	97.3	2.7
173	三甲苯草酮	89.4	2.2	85.6	1.1	90.7	1.4
174	氯菊酯-1	89.5	7.5	97	2.6	98.2	1.7
175	氯苯嘧啶醇	83.5	0.5	91	1.0	95.3	2.1
176	联苯三唑醇	97.2	4.3	93.6	2.4	94.7	3.5
174	氯菊酯-2	96.5	1.5	89.7	3.1	93.7	1.8
177	吡唑硫磷	107	1.3	103	2.6	99	2.3
178	哒螨灵	99.5	2.9	92.9	1.6	94.5	1.3
179	谷硫磷	102.5	2.8	107.2	1.1	99.7	3.3
180	氟氯氰菊酯-1	90.5	9.3	91.6	1.4	95.4	3.1
181	三氟甲吡醚	91.5	6.2	95.7	4.9	94.6	3.8

续表 3

编号	中文名称	加标水平					
		0.025 mg/kg		0.05 mg/kg		0.1 mg/kg	
		平均回收率/%	相对标准偏差/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%
180	氟氯氰菊酯-2	89.2	9.4	91.1	2.7	95.3	3.7
180	氟氯氰菊酯-3	109	9.8	95	6.5	96.2	5.2
182	氯氰菊酯-1	95.5	5.5	92.6	3.8	98	4.4
183	氟氰戊菊酯-1	96.9	1.4	93.9	1.1	98.4	1.2
182	氯氰菊酯-2	110	4.8	106	2.8	103.5	4
182	氯氰菊酯-3	107	3.1	98	2.3	99.3	0.8
183	氟氰戊菊酯-2	94.9	0.76	91.4	2.8	96.1	1.6
184	醚菊酯	94	5.7	90.2	3.6	95	1.5
185	氟胺氰菊酯-1	84.4	2.2	87.8	1.9	92.3	1.4
186	啉禾灵	93.9	4.7	90.4	1.4	97	1.3
187	腈苯唑	93.2	4.1	94.5	3.6	95.9	2.9
185	氟胺氰菊酯-2	87.6	2.3	87.1	2.7	90.6	5.3
188	氰戊菊酯-1	120	0.54	106	1.9	102.5	2.9
189	啉酰菌胺	94	3.9	92	4.4	95.8	4.9
188	氰戊菊酯-2	126	3.1	118.9	1.0	109.4	3.3
190	溴氰菊酯-1	104	3.3	86	2.3	97.5	3.1
190	溴氰菊酯-2	111	3.4	108	2.6	101	2.8
191	苯醚甲环唑	97.2	2.6	96	1.8	95	2.5
192	丙炔氟草胺	88.5	5.9	89.2	3.5	90.1	2.2

4 结 论

本研究建立了一种采用气相色谱串联质谱法同时检测茶叶中 192 种农药残留的方法, 其检出限、定量限、线性参数和加标回收率数据均满足定量要求, 适用于目前茶叶中农药残留的检测。

参考文献

- [1] Xiao Z, Huang X, Zang Z. Spatio-temporal variation and the driving forces of tea production in China over the last 30 years [J]. *J Geogr Sci*, 2018, 28(3): 275–290.
- [2] Yang X, Guan X. Reflection on the transformation of Chinese tea industry based on the perspective of expanding investment of tea farmers [J]. *J Wuyi Univ*, 2017.
- [3] 白宝清, 王祺. 盐析-涡旋辅助分散液微萃取-液相色谱质谱联用法测定茶叶和果汁中有机磷农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(3): 935–941.
Bai BQ, Wang Q. Determination of organophosphorus pesticides residues in tea and fruit juice by salting-out and vortex assisted dispersive liquid-liquid micro-extraction-liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2017, 8(3): 935–941.
- [4] 孙梦园, 石志红, 李建勋. 分散固相萃取-分散液液微萃取结合气相色谱-三重四极杆质谱法测定茶叶中 7 种拟除虫菊酯类农药残留[J]. *分析测试学报*, 2017, 36 (5): 595–600.
Sun MY, Shi ZH, Li JX. Determination of 7 pyrethroid pesticide residues in tea by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry combined with dispersive solid-phase extraction and dispersive liquid-liquid micro-extraction [J]. *J Instrum Anal*, 2017, 36(5): 595–600.
- [5] Yuan N, Yu BB, Zhang MH. Simultaneous determination of residues of organochlorine and pyrethroid pesticides in tea by microwave assisted extraction solid phase micro extraction gas chromatography [J]. *Chin J Chromatogr*, 2006, 24(6): 636–640.
- [6] 胡贝贞, 沈国军, 邵铁锋, 等. 加速溶剂萃取-气相色谱-负化学源质谱法测定茶叶中有机氯和拟除虫菊酯类农药残留量[J]. *分析实验室*, 2009, (1): 80–83.
Hu BZ, Shen GJ, Shao TF, *et al.* Determination of organochlorine and pyrethroid pesticide residues in tea by accelerated solvent extraction-gas chromatography-negative chemical source mass spectrometry [J]. *Lab Anal*, 2009, (1): 80–83.
- [7] 王吉祥, 牛之瑞, 冯雷. SPE-GC-MS/MS 法测定茶叶中 49 种农药残留[J]. *食品研究与开发*, 2017, 38(13): 173–178.

- Wang JX, Niu ZR, Feng L. Determination of 49 kinds of pesticide residues in tea by SPE and gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Res Dev, 2017, 38(13): 173-178.
- [8] Liu X, Guan W. Pesticide multi-residue analysis in tea using d-SPE sample cleanup with graphene mixed with primary secondary amine and graphitized carbon black prior to LC-MS/MS [J]. Chromatographia, 2014, 77(1-2): 31-37.
- [9] 荣杰峰, 韦航, 黄伙水, 等. 羟基化多壁碳纳米管分散固相萃取/气相色谱-质谱测定茶叶中有机氯农药和拟除虫菊酯类农药残留[J]. 分析测试学报, 2016, 35(1): 8-15.
- Rong JF, Wei H, Huang HH, *et al.* Determination of organochlorine and pyrethroid pesticides in tea by gas chromatography-mass spectrometry using hydroxylated multi-walled carbon nanotubes as dispersive solid phase extraction sorbent [J]. J Instrum Anal, 2016, 35(1): 8-15.
- [10] Chen H, Gao G, Liu P. Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in tea by simultaneous dispersive solid-phase extraction and liquid-liquid extraction coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Anal Methods, 2016, 9(8): 2374-2384.
- [11] Xu J, Chen J, Ye HY. Determination of 19 pesticide residues in tea using quechers extraction and high-performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2011, 30(9): 990-995.
- [12] Norman KNT, Panton SHW. Supercritical fluid extraction and quantitative determination of organophosphorus pesticide residues in wheat and maize using gas chromatography with flame photometric and mass spectrometric detection [J]. J Chromatogr A, 2001, 907(1): 247-255.
- [13] Lehotay SJ. Determination of pesticide residues in nonfatty foods by supercritical fluid extraction and gas chromatography/mass spectrometry: Collaborative study [J]. J Aoac Int, 2002, 85(5): 1148-1166.
- [14] 李军明, 钟读波, 王亚琴, 等. 在线凝胶渗透色谱-气相色谱/质谱法检测茶叶中的153种农药残留[J]. 色谱, 2010, 28(9): 840-848.
- Li JM, Zhong DB, Wang YQ, *et al.* Determination of 153 pesticide residues in tea using on-line gel permeation chromatography-gas chromatography/mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2010, 28(9): 840-848.
- [15] Zimmermann W. A comparative study of methods for detection of pesticide residues in tea [J]. J Mt Agric Biol, 2011, (539): 304-314.
- [16] Chen JB, Wang YF, Dao-Zhen XI. Review of cloud point extraction technology and its application in pesticide residue analysis [J]. Agrochemicals, 2011, 50(7): 14-16, 21.
- [17] 吴玉杰, 莫伟媛, 黄志强. 使用微量化学法测定茶叶中有机磷农药残留量的研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2010, 27(1): 34-39.
- Wu YJ, Mo WY, Huan ZQ. Research on determination of organophosphorus pesticides residues in tea by gas chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2010, 27(1): 34-39.
- [18] Sherma J. Pesticide residue analysis (1999-2000): A review [J]. 2001, 84(5): 1303-1312.
- [19] 文洋, 谭君, 谭斌. 茶叶中农药残留检测方法研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(3): 826-831.
- Wen Y, Tan J, Tan B. Research progress of determination methods of pesticide residues in tea [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(3): 826-831.
- [20] Huang YY, Xie WP, Ouyang YL. Application of GC/MS/AMDIS to analysis and confirmation of 17 organochlorine and pyrethroid pesticide residue in tea [J]. Chin J Health Lab Technol, 2010, 7: 34-36.
- [21] Oellig C, Schwack W. Planar solid phase extraction clean-up for pesticide residue analysis in tea by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2012, 1260(18): 42-53.
- [22] Huang Z, Li Y, Chen B. Simultaneous determination of 102 pesticide residues in Chinese teas by gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Chromatogr B, 2007, 853(1-2): 154-162.

(责任编辑: 苏笑芳)

作者简介



满红平, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: 278854127@qq.com