

固相萃取-气相色谱-串联质谱法同时测定 红茶中 113 种农药残留

刘 佳, 陈彦宏, 黄亚娟, 谭锦萍, 黄小清, 彭 程, 王 宇, 戚 平*

(广州市食品检验所, 广州 510410)

摘 要: **目的** 建立一种固相萃取净化(solid phase extraction, SPE)-气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)测定红茶中 113 种农药多残留的分析方法。**方法** 样品采用 1%(V/V)醋酸乙腈水溶液(2:1, V/V), 加入 6 g MgSO₄, 1.5 g 乙酸钠进行提取。考虑到农药化合物结构的差异性影响, 本文采用 2 种不同的净化方法, 方法 I 是采用 Cleanert TPT 柱对 95 种农药进行净化, 方法 II 采用 PSA 柱与 50 mg 石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)对 18 种平面或类平面结构的农药进行净化, 然后用 GC-MS/MS 进行分析, 基质匹配标准溶液内标法定量。**结果** 结果表明, 113 种农药在 5~200 ng/mL 范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.993, 方法的添加回收率为 50%~134.2%, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSD)为 0.1%~13.7%, 定量限(limits of the quantitation, LOQ)为 10~50 µg/kg。**结论** 该方法灵敏度、准确度和精密度均能满足红茶中农药多残留的分析要求。

关键词: 固相萃取; 气相色谱-串联质谱法; 红茶; 农药残留

Determination of 113 pesticide residues in red tea by gas chromatography-tandem mass spectrometry combined with solid phase extraction

LIU Jia, CHEN Yan-Hong, HUANG Ya-Juan, TANG Jin-Ping, HUANG Xiao-Qing,
PENG Cheng, WANG Yu, QI Ping*

(Guangzhou Food Inspection Institute, Guangzhou 510410, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 113 kinds of pesticide residues in tea by solid phase extraction purification (SPE)-gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). **Methods** The samples were extracted with 1% (V/V) acetic acid-acetonitrile water solution (2:1, V/V) and 6 g MgSO₄ and 1.5 g sodium acetate. As the influences of the compound structures, the extracts were purified by two methods. In purified method I, 95 pesticide residues were used by the SPE of Cleanert TPT, while the other 18 planar structure compounds or the compounds with some planar groups were used by the SPE of PSA and 50 mg GCB. After filtration, the target compounds were detected by GC-MS/MS and quantified with internal standard method by the matrix match standard

基金项目: 广东省自然科学基金项目(2016A030313564)、广州市科技计划项目(201704020024)

Fund: Supported by Natural Science Foundation of Guangdong Province (2016A030313564), and Technology Program of Guangzhou (201704020024)

***通讯作者:** 戚平, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: 28471180@qq.com

***Corresponding author:** QI Ping, Ph.D, Senior Engineer, Guangzhou Food Inspection Institute, Guangzhou 510410, China. E-mail: 28471180@qq.com

solutions. **Results** The results showed that 113 pesticides had good linear relationships in the range of 5-200 ng/mL, with the correlation coefficients were all better than 0.993. The average recoveries of the 113 pesticide residues ranged from 50%-134.2%, with the relative standard deviations of 0.1%-13.7%. The limits of the quantitation were 10-50 µg/kg. **Conclusion** The sensitivity, accuracy and precision of the method can meet the analysis requirements of pesticide residues in black tea.

KEY WORDS: solid phase extraction; gas chromatography-tandem mass spectrometry; red tea; pesticide residues

1 引 言

中国是茶叶主要的生产、消费和出口国,近年来,我国和欧盟等发达国家不断增加茶叶中农药残留的检测项目,提高茶叶中农药残留的限量标准。截至 2016 年 12 月 31 日,欧盟对该法规进行了多次修订,该法规对茶叶中农残限量要求已多达 493 项,对未涉及的农残则依据默认标准(0.01 mg/kg)进行判定^[1]。我国 GB 2763-2016《食品中农药残留限量标准》^[2]中茶叶的检测项目也增加至 48 项^[3],最大残留限量值都有大幅的降低。随着限量值的日趋严格,建立茶叶中准确、快速的农药残留检验方法就非常重要。

研究表明,我国对茶叶中农药残留的检测方法主要有气相色谱法(gas chromatography, GC)、液相色谱法(liquid chromatography, LC)、气相色谱-质谱法(gas chromatography mass spectrometry, GC-MS)、气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)和液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)^[4-11]。挥发性的农药化合物多采用 GC 或 GC-MS 进行检测。GC 的选择性和特异性较差,不适合农药多残留分析^[12]。GC-MS 虽然具有较高的方法灵敏度和特异性,但由于难以完全阐明化合物的结构裂解信息,在定性的准确度方面尚有缺失,容易产生假阳性结构。气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)采用三重四极杆作为质量分析器,对得到的一级母离子进行再次裂解和结构确认,减少背景干扰,提高灵敏度,不仅能够实现农药残留的高通量检测,而且大大提高了化合物定性和定量的准确性。

红茶基质复杂,含有大量的色素、咖啡因、生物碱、多酚类等物质,因此,样品的萃取、净化和富集等前处理技术的选择,不仅会影响到色谱柱固定相的流失程度,进而决定色谱柱的使用寿命,而且是实现准确分析的前提^[13-15]。因此,选取恰当的提取和净化方法在红茶农药残留的检测中非常重要。

本文针对样品净化中的难点,建立了适用于红茶中农药多残留的 2 种净化方法。方法 I,对 113 种农药中的 95 种农药进行测定,并对本实验中其他 18 种平面和类平面结构的农药化合物的分析,增加了方法 II,从而对方法 I 形成了有益的补充。本实验还进一步优化了提取方法,并结合 GC-MS/MS 分析技术,在保证样品净化效果和回收率的

同时,提高了检测的灵敏度,实现了红茶中农药多残留的痕量分析,以期满足我国对茶叶农药残留检测的需求。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

TSQ 8000 Evo 气相色谱-三重四极杆串联质谱(配电子轰击离子源,美国 Thermo Scientific 公司); SPE1000 全自动高通量柱式固相萃取仪、M64 高通量平行浓缩仪(美国 LabTech 公司); Allegra X-30R Centrifuge 高速离心机(美国 BECKMAN 公司); KS501 数显型圆周振荡器(德国 IKA 公司); ME2002E 电子天平(瑞士 METTLER TOLEDO 公司);超纯水仪(美国 Millipore 公司); MS3 涡旋振荡器(德国 IKA 公司)。

53 种有机磷、26 种有机氯和拟除虫菊酯、10 种杀螨剂及其他杀虫剂、19 种杀菌剂和 14 种除草剂(100 mg/L, 美国 O₂Si 公司); 顺式环氧七氯内标(99.36%, 德国 Dr Ehrenstorfer 公司); 茶叶中联苯菊酯、水胺硫磷的质控样品(中国检验检疫科学研究院测试评价中心)。

乙腈、正己烷、丙酮、甲苯(色谱纯, 美国 Fisher Chemical 公司); Cleanert TPT 固相萃取柱(2 g/12 mL, 天津博纳艾杰尔科技); PSA 固相萃取柱(2 g/6 mL, 德国 CNW 科技公司); 无水硫酸镁(MgSO₄)、乙酸钠、石墨化碳黑填料(graphitized carbon black, GCB, 美国 Agilent 公司)。

气相色谱柱: TR-PESTICIDE II(30 m×0.25 mm, 0.25 µm, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司)。

红茶为市售干制茶,粉碎研磨后,备用。

2.2 实验方法

2.2.1 标准溶液配制

准确吸取 1 mL 各混合标准于 10 mL 容量瓶中,用正己烷:丙酮(1:1, V/V)定容,得到浓度为 10 mg/L 的混合标准储备溶液,储存于-18 °C 备用。

准确称取 25 mg(精确至 0.1 mg)的顺式环氧七氯标准品,用正己烷稀释定容,得到浓度为 1000 mg/L 的标准储备液;用正己烷稀释标准储备液,配制成 20 mg/L 的标准中间液,储存于-18 °C 备用。

2.2.2 样品前处理

提取:准确称取红茶样品 2.5 g(精确至 0.01 g),置于

50 mL 聚乙烯离心管中, 加入 1%(*V:V*)乙酸乙腈水(2:1, *V:V*)溶液 20 mL 振荡提取 30 min; 加入 20 mg/L 顺式环氧七氯内标溶液 0.1 mL, 振摇 15 min, 加入 6 g MgSO₄, 1.5 g 乙酸钠, 1 粒陶瓷均质子, 剧烈振摇 1 min 后, 于 6000 r/min 离心 3 min。

净化: 得到的净化液分别采用以下 2 种方法进行净化。

净化方法I: 准确分取 5 mL 上清液, 以乙腈:甲苯(3:1, *V:V*)为淋洗液, 用 Cleanert TPT 固相萃取柱净化, 收集淋洗液; 淋洗液于 45 °C 水浴中氮吹至小于 2 mL 后, 加入正己烷: 丙酮(1:1, *V:V*)反复进行溶剂置换, 最后用正己烷: 丙酮(1:1, *V:V*)定容至 5 mL, 混匀后过 0.22 μm 微孔滤膜, 待测进样分析。

净化方法II: 准确分取 5 mL 上清液, 以乙腈为淋洗液, 用 PSA 固相萃取柱净化, 收集淋洗液; 淋洗液于 45 °C 水浴中氮吹至小于 2 mL 后, 加入正己烷: 丙酮(1:1, *V:V*)反复进行溶剂置换, 最后用正己烷: 丙酮(1:1, *V:V*)定容至 5 mL, 加入 50 mg GCB 混匀后过 0.22 μm 微孔滤膜, 待测进样分析。

2.2.3 基质匹配标准系列的配制

称取红茶空白样品, 除不加内标外, 其余按照 2.2.2 样品前处理过程进行处理, 得到 2 种净化方法下的空白基质溶液; 吸取一定量 10 mg/L 的混合标准储备溶液和 20 mg/L 的顺式环氧七氯内标中间液, 稀释得到 5、10、20、50、100、200 ng/mL(内标浓度均为 100 ng/mL)的基质匹配的标准系列。

2.2.4 GC-MS/MS 条件

(1) GC 条件

色谱柱: TR-PESTICIDE II; 进样口温度: 270 °C; 脉冲不分流进样, 进样量为 1 μL, 载气: 氦气(99.999%), 恒定流量 1.2 mL/min; 程序升温: 40 °C, 保持 1.5 min, 以 25 °C/min 升至 90 °C, 保持 1.5 min, 再以 25 °C/min 升至 180 °C, 再以 5 °C/min 升至 280 °C, 再以 10 °C/min 升至 300 °C, 保持 5 min; 传输线温度: 300 °C。

(2) MS 条件

EI 离子源温度: 300 °C; 发射电流: 25 μA; 碰撞气: 氩气 (99.999%); 采用选择反应监测 (selected reaction monitoring, SRM)模式, 各化合物的保留时间、2~3 对合适的母离子和子离子对、碰撞能参数见表 1。

表 1 113 种农药残留的保留时间和质谱参数
Table 1 Retention time and MS/MS parameters of 113 pesticides

序号	农药名称	保留时间/min	母离子/子离子(碰撞能/eV)		
1	乙草胺	13.36	146>117.7(8)*	131.8>117(14)	146>131.1(12)
2	甲草胺	13.58	188.1>130(32)*	160.1>131.7(10)	188.1>160.1(8)
3	艾氏剂	14.74	262.7>191(30)*	262.7>192.9(32)	
4	莠去津	11.88	215.1>58.1(12)*	200>122.1(8)	200>132(8)
5	苯霜灵	19.56	148.1>77(30)*	91>65(12)	148.1>79(22)
6	α -666	11.5	218.8>146.6(20)*	182.8>146.7(12)	218.8>183(8)
7	β -666	11.96	218.7>146.6(18)*	180.9>145(14)	218.7>183(8)
8	δ -666	12.7	218.8>146.5(20)*	182.8>146.7(14)	218.8>182.9(8)
9	γ -666	12.15	218.7>183(8)*	180.9>109(26)	180.9>145(14)
10	联苯菊酯	21.72	181>165.9(10)*	165.1>163.6(24)	181>179(12)
11	联苯三唑醇	24.82	170>115.1(34)*	170>141.1(20)	170>169.1(16)
12	溴螨酯	21.71	340.8>185(14)*	184.9>75.5(30)	184.9>156.9(12)
13	噻嗪酮	17.73	175>132.1(12)*	105.1>50.9(32)	105.1>77(18)
14	丁草胺	16.68	188.1>160.1(10)*	160>131.7(12)	176.1>146.9(12)
15	硫线磷	11.27	213>89.1(12)*	159>96.9(16)	159>130.9(8)
16	顺-氯丹	16.46	376.6>268(20)*	372.8>265.8(20)	374.7>265.8(20)
	反-氯丹	16.85	376.6>268(20)*	372.8>265.8(20)	374.7>265.8(20)
17	乙酯杀螨醇	18.54	139>74.9(26)*	111>75.1(14)	139>111(12)
18	氟氯氰菊酯	26.3	163>65.1(26)*	163>91.1(12)	163>127.1(6)
19	氯氟氰菊酯-1	23.22	208.1>180.9(8)*	180.9>151.9(22)	197>141.1(10)
	氯氟氰菊酯-2	23.57	208.1>180.9(8)*	180.9>151.9(22)	197>141.1(10)
20	氯氰菊酯	26.83	180.9>152.1(20)*	163>91.1(12)	163>127.1(6)

续表 1

序号	农药名称	保留时间/min	母离子/子离子(碰撞能/eV)		
21	<i>p,p</i> -DDD	18.81	236.8>165(20)*	235>165.1(20)	235>199(14)
22	<i>p,p</i> -DDE	17.51	317.8>246(20)*	246>176.1(28)	317.8>248(18)
23	<i>p,p</i> -DDT	20.03	236.8>165(22)*	235>165.1(22)	235>199.5(10)
24	<i>o,p</i> -DDT	18.89	236.8>165(22)*	235>165.1(22)	235>199.5(10)
25	二嗪磷	12.28	179.1>121.5(26)*	137.1>54.1(20)	137.1>84.1(12)
26	除线磷	13.25	279>223(14)*	222.9>205(14)	251>223(8)
27	敌敌畏	8	186.9>93(12)*	109>79(6)	185>93(12)
28	三氯杀螨醇	15.01	250>139(10)*	111>75(10)	139>111(10)
29	百治磷	11.02	192.7>127(8)*	127>94.9(16)	127>109(10)
30	狄氏剂	17.66	262.9>190.9(30)*	262.9>192.9(30)	262.9>228(15)
31	乐果	11.68	125>79(8)*	87>42.1(10)	93>63(8)
32	乙拌磷	12.26	185.9>96.9(16)*	88>45(18)	88>59.8(6)
33	灭菌磷	16.45	148>102(22)*	130>102(14)	148>130(10)
34	α -硫丹	16.85	240.6>205.9(14)*	158.9>123(12)	194.7>125(22)
	β -硫丹	18.61	240.6>205.9(14)*	158.9>123(12)	194.7>125(22)
35	异狄氏剂	18.29	280.8>245.3(8)*	245>173(22)	262.8>192.9(30)
36	戊草丹	14.39	222>91(14)*	91>65(16)	162.1>91(8)
37	乙硫磷	19.14	234>206(8)*	115.9>89(12)	206>148(12)
38	灭线磷	10.81	200>158(6)*	157.9>96.9(16)	157.9>113.9(6)
39	伐灭磷	19.49	217.9>79(24)*	125>79(8)	217.9>109(14)
40	苯线磷	16.99	303.1>195.2(8)*	154>139(10)	216.9>202(12)
41	皮蝇磷	14.37	124.9>47(12)*	124.9>79(6)	
42	杀螟硫磷	14.16	277>109(16)*	125>79(8)	277>260(6)
43	甲氰菊酯	22.02	181>126.8(28)*	181>151.9(22)	
44	倍硫磷	14.69	278>109(18)*	245.3>125(12)	278>169(14)
45	氰戊菊酯-1	28.31	167>89(32)*	125>89(18)	167>125(10)
	氰戊菊酯-2	28.71	167>89(32)*	125>89(18)	167>125(10)
46	氟虫腈	15.62	368.8>214.9(30)*	366.9>212.9(28)	366.9>244.9(20)
47	氟氰戊菊酯-1	27	199.1>107.1(22)*	199.1>157.1(8)	
	氟氰戊菊酯-2	27.38	199.1>107.1(22)*	199.1>157.1(8)	
48	氟硅唑	17.69	233>151.9(14)*	206>151.3(14)	233>164.9(16)
49	氟酰胺	17.11	281>173(10)*	173>95(28)	173>145(14)
50	氟胺氰菊酯	29.2	250>55.1(16)*	180.8>152.1(22)	250>199.9(18)
51	地虫硫磷	12.3	246>109(14)*	137>109(6)	246>137(6)
52	七氯	13.82	271.8>236.9(12)*	99.8>39(26)	99.8>65(12)
53	己唑醇	17.19	231>175(10)*	213.9>123.5(28)	213.9>159(18)
54	噻螨酮	16.43	227>149.1(8)*	184>59(20)	184>149(6)

续表 1

序号	农药名称	保留时间/min	母离子/子离子(碰撞能/eV)		
55	异菌脲	21.39	315.7>247(10)*	314>245(10)	315.7>273(8)
56	水胺硫磷	15.34	136>69(30)*	121.1>65(14)	136>108(12)
57	异丙胺磷	15.74	213>121(14)*	185>121(10)	213>185(6)
58	甲基异柳磷	15.33	241.1>121.1(20)*	199>65(34)	199>121(10)
59	马拉硫磷	14.37	173.1>99(12)*	92.8>63(8)	125>79(8)
60	灭锈胺	19.26	269.1>119.1(14)*	119>65(22)	119>91(12)
61	甲霜灵	13.66	160.1>130(18)*	131.9>117(12)	160.1>144.8(10)
62	杀扑磷	7.91	141>64(18)*	141>79(20)	141>94.8(8)
63	异丙甲草胺	14.55	238.1>132.8(26)*	162.1>132.9(14)	238.1>162.2(10)
64	速灭磷	9.19	192>127(10)*	127>95(14)	127>109(10)
65	灭蚁灵	23.46	273.8>238.8(14)*	236.8>142.9(26)	272>236.8(14)
66	久效磷	11.15	127>95(16)*	96.9>82(10)	127>109(10)
67	二溴磷	11.04	145>109(12)*	109>79(6)	145>112.9(16)
68	乙基对氧磷	13.51	149>91.1(10)*	109>81(10)	149>102(16)
69	对硫磷	14.78	291>109(12)*	109>81(10)	124.9>97(6)
70	甲基对硫磷	13.54	263>109(12)*	124.9>47(12)	124.9>79(6)
71	戊菌唑	15.67	248>157(22)*	158.9>89(28)	248>192(12)
72	二甲戊灵	15.51	252.1>161(14)*	252.1>162(8)	252.1>191.3(8)
73	氯菊酯	25	183.1>153(12)*	163>91.1(12)	183>165.1(10)
74	甲拌磷	11.35	260>75(8)*	75>47(8)	121>65(8)
75	硫环磷	15.74	195.8>139.9(10)*	139.9>60(15)	168>140(10)
76	磷胺-1	12.62	264.1>127.0(12)*	127>94.9(16)	127>109(12)
	磷胺-2	13.16	264.1>127.0(12)*	127>94.9(16)	127>109(12)
77	增效醚	20.81	176.1>103.1(22)*	176.1>117(18)	176.1>131.1(12)
78	乙基嘧啶磷	15.17	318.1>166.1(12)*	304>168.1(12)	318.1>182.1(10)
79	甲基嘧啶磷	14.09	305.1>180.1(8)*	290.1>125(20)	290.1>233(8)
80	丙草胺	17.3	238.1>146.1(10)*	202.1>145.5(14)	202.1>174.2(8)
81	腐霉利	16.07	283>96.1(8)*	95.9>53(16)	95.9>67.1(8)
82	丙溴磷	17.36	336.9>266.9(12)*	296.7>268.9(10)	336.9>308.9(8)
83	敌稗	13.3	217>161(8)*	160.9>99(24)	160.9>125.7(16)
84	胺丙畏	12.11	193.9>165.9(10)*	138>64(15)	138>110(10)
85	哒螨灵	25.03	147.1>117.1(20)*	147.1>119.1(8)	147.1>132.1(12)
86	喹硫磷	15.96	157.1>102(22)*	146>118.1(10)	157.1>129(14)
87	西玛津	11.8	186>91(8)*	172.7>138(6)	172.7>172.2(8)
88	治螟磷	11.11	322>202(10)*	202>145.9(10)	265.9>145.9(15)
89	特丁硫磷	12.19	230.9>128.9(22)*	230.9>174.9(12)	230.9>203(8)
90	杀虫畏	16.18	330.8>109(18)*	109>79(6)	328.9>109(18)

续表 1

序号	农药名称	保留时间/min	母离子/子离子(碰撞能/eV)		
91	胺菊酯-1	21.78	164>77.1(24)*	150.1>135.1(8)	164>107.1(12)
	胺菊酯-2	22.26	164>77.1(24)*	150.1>135.1(8)	164>107.1(12)
92	甲苯氟磺胺	15.75	238>137(10)*	137>65.1(28)	137>91.1(18)
93	三唑酮	14.87	208>111(20)*	208>126.7(12)	208>180.8(8)
94	三唑磷	19.28	161>105.7(12)*	161>134.1(8)	
95	乙烯菌核利	13.48	212>172(14)*	186.8>124(18)	198>145(14)
96	益棉磷	23.98	160>77(16)*	132>51(26)	132>77(12)
97	联苯肼酯	21.85	258>196.1(12)*	198.9>184.1(12)	258>199.1(12)
98	乙基溴硫磷	16.38	302.7>284.8(14)*	96.9>65(16)	96.9>78.9(12)
99	溴硫磷	15.19	330.8>315.8(14)*	125>79(6)	328.9>313.8(14)
100	毒死蜱	14.59	313.9>257.9(12)*	196.7>107(36)	196.7>168.9(12)
101	甲基毒死蜱	13.41	285.9>93(20)*	125>47(12)	125>79(6)
102	氯硝胺	11.73	205.9>147.9(20)*	175.9>148(10)	205.9>176(10)
103	苯醚甲环唑	29.15	323>265(16)*	265>139(36)	265>202(18)
104	吡氟酰草胺	20.64	394>266.1(12)*	266>238.1(12)	266>246.1(10)
105	苯硫磷	21.64	169>77(22)*	157>77(22)	169>141(8)
106	六氯苯	11.62	283.8>213.8(28)*	248.8>213.9(14)	283.8>248.8(18)
107	伏杀硫磷	22.77	182>74.8(30)*	121.1>65(10)	182>111(14)
108	咪鲜胺	25.09	308>70.2(15)*	180.1>138.1(12)	180.2>69.2(15)
109	吡啶磷	23.84	231.9>204.1(10)*	221>148.7(14)	221>193.1(8)
110	噻霉胺	12.43	198.1>117.9(30)*	198.1>157.6(18)	198.1>182.9(14)
111	吡丙醚	23.15	226.1>186.1(12)*	136.1>78(20)	136.1>96(10)
112	五氯硝基苯	12.08	294.8>236.9(14)*	213.8>141.9(28)	213.8>178.9(14)
113	毒壤磷	15.07	297>269(12)*	268.9>222.9(20)	270.8>224.9(22)
内标	顺式-环氧七氯	15.79	354.7>264.9(12)*	262.9>192.9(30)	352.8>262.9(22)

注: *为定量离子对。

3 结果与分析

3.1 提取溶剂的优化

茶叶样品基质复杂, 含有大量的色素、生物碱、多酚类化合物, 且茶叶多为干制样品, 含水率小于 10%^[16]。且由于农药化合物的性质各异, 如何将样品中残留的农药化合物有效地提取出来, 就非常重要。乙腈具有极性大, 穿透力强的特点, 因此, 本实验选择乙腈作为提取溶剂^[17]。

提取溶剂中加入一定量的水, 可以将茶叶的细胞壁充分溶胀, 再加入有机溶剂进行混合提取, 可以更好地使茶叶细胞破壁, 从而有利于提高农药的提取效率。本文选取极性差别较大的 2 种农药: 联苯菊酯和水胺硫磷, 以茶

叶质控样品为测试样, 采用相同的净化方法, 考察乙腈和乙腈水(2:1, V:V)对联苯菊酯和水胺硫磷的提取效果, 并同时进行空白样品的基质溶液制备和加标回收实验(加标浓度均为 0.4 mg/kg, $n=3$), 结果见表 2。结果表明, 在 2 种不同的溶剂下, 水胺硫磷和联苯菊酯的结果相差较大, 样品采用乙腈水(2:1, V:V)提取时, 联苯菊酯的结果提高了 10 倍, 水胺硫磷也提高了 5 倍左右。在 GB 2763-2016^[2]中, 水胺硫磷在茶叶中的限量值仅为 0.05 mg/kg, 因此, 采用不同的溶剂提取, 将直接影响到阳性样品判定的准确性。通过空白样品的添加回收实验可知, 虽然水胺硫磷在 2 种情况下的加标回收率和精密度均满足要求, 但其在实际样品检测中的差异却很大。因此, 在考察样品的提取效率时, 选取阳性质控样品进行验证的方式较为科学。

表 2 水胺硫磷和联苯菊酯在 2 种溶剂提取下的结果、回收率和相对标准偏差($n=3$)

Table 2 The results, recoveries and relative standard deviations (RSD%) of isocarbophos and bifenthrin with two extraction solvents ($n=3$)

检验项目	提取溶剂	结果 (mg/kg)	质控结果± 标准差/(mg/kg)	回收率 (RSD)/%
水胺硫磷	乙腈	0.0318	0.165±0.027	81.2(8.1)
	乙腈水	0.148		78.5(8.9)
联苯菊酯	乙腈	0.0911	1.212±0.338	1.95(9.1)
	乙腈水	1.36		76(0.8)

在提取溶剂中加入一定程度的缓冲体系,可以保证多数农药的稳定性,改善 pH 敏感农药的回收率。同时,由于大多数农药为弱酸性化合物,因此,在溶剂萃取时,可通过调节溶剂的 pH 值,使大多数农药化合物呈非离子化态,从而提高其在有机溶剂的提取效率。本文用红茶的基质空白溶液进行 113 种农药的添加回收实验,比较乙腈水和含 1%的醋酸乙腈水溶液(2:1, $V:V$)的提取效率,结果见图 1。结果表明,在含 1%的醋酸乙腈水溶液(2:1, $V:V$)的提取下,除联苯菊酯回收率低于 50%以外,毒死蜱等 7 种农药的回收率均在 50%~120%之间,明显优于乙腈水,回收率更加稳定。因此,最终选取含 1%的醋酸乙腈水溶液(2:1, $V:V$)作为溶剂,在提取过程中加入一定量的醋酸钠,形成 pH 值在 4.8~5.0 范围内的缓冲体系进行提取。

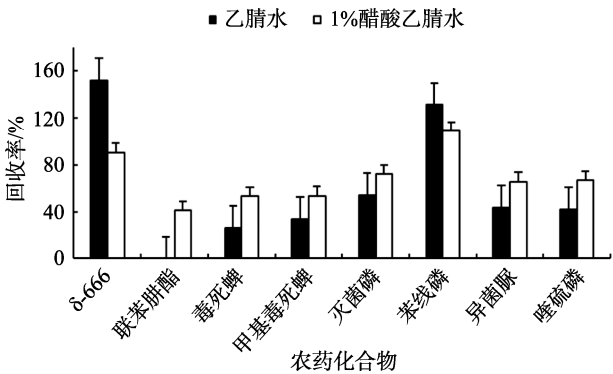


图 1 8 种农药在 2 种溶剂下提取率比较($n=3$)
Fig.1 Comparison of the extraction efficiency of 8 pesticides in two types of solution ($n=3$)

3.2 净化方法的优化

选取空白的红茶样品,用 1%醋酸乙腈水溶液(2:1, $V:V$)为提取溶剂,用 Cleanert TPT 柱对提取溶液进行净化,用相应的基质匹配标准溶液进行校准,并同时进行添加回收实验,结果见图 2。结果表明, Cleanert TPT 对大多数化合物的净化效果较好,113 种农药中,添加回收率满足 50%~120%有 95 种,其余有 18 种农药的添加回收率很低,有的农药甚至没有检出。这可能是化合物的平面或类平面结构与 Cleanert TPT 中较多的石墨化碳黑填料(GCB)的吸附作用有关。

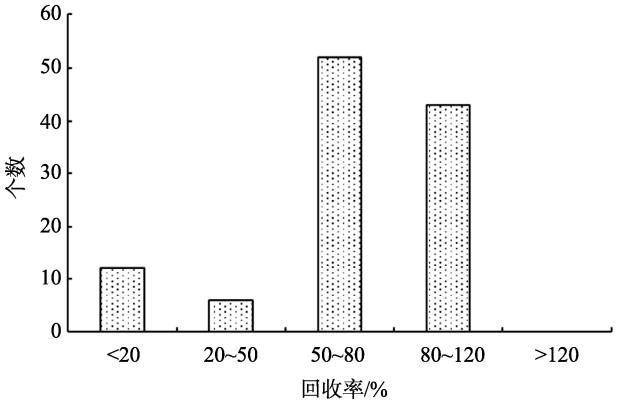


图 2 Cleanert TPT 柱净化的回收率
Fig.2 Recoveries of the purify with Cleanert TPT

因此,本文增加了一个净化方法II,使用相同容量的 PSA 柱与 GCB 结合进行净化。PSA 是弱阴离子交换净化剂,可强烈的吸附提取液中带有氢键的基质共萃物,保留提取液中的酸性基团^[18],对多酚类物质的去除能力较强。但由于红茶中的基质成分复杂,采用单一填料的固相萃取柱,净化能力有限,过柱后的洗脱液与 Cleanert TPT 柱的相比,颜色较深,见图 3。有研究表明^[16],当 GCB 添加量为 50 mg 时,其能在保证净化效果的同时,对农药化合物的吸附作用最小。因此,本文在用 PSA 柱净化后,进一步使用 50 mg 的 GCB 填料吸附色素。得到了较好的净化效果,见图 4。采用补充方法处理后,此类农药在 3 个不同水平的添加回收率大大提高,均在 50%~120%,能够满足检测要求,这 18 种农药在 2 种净化方法下的回收率比较见图 5。

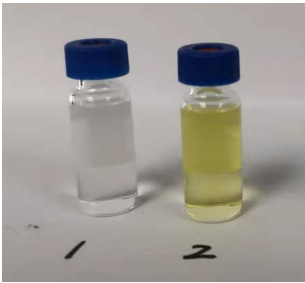


图 3 Cleanert TPT 柱(1)和 PSA(2)洗脱液颜色比对
Fig.3 Comparison of the eluent colors purified by TPT (1) and PSA (2)

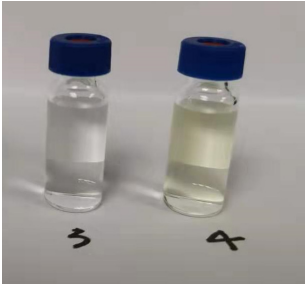


图 4 Cleanert TPT(3)和 PSA+GCB(4)净化液比对
Fig.4 Comparison of the purified solution colors of Cleanert TPT (3) and PSA+GCB (4)

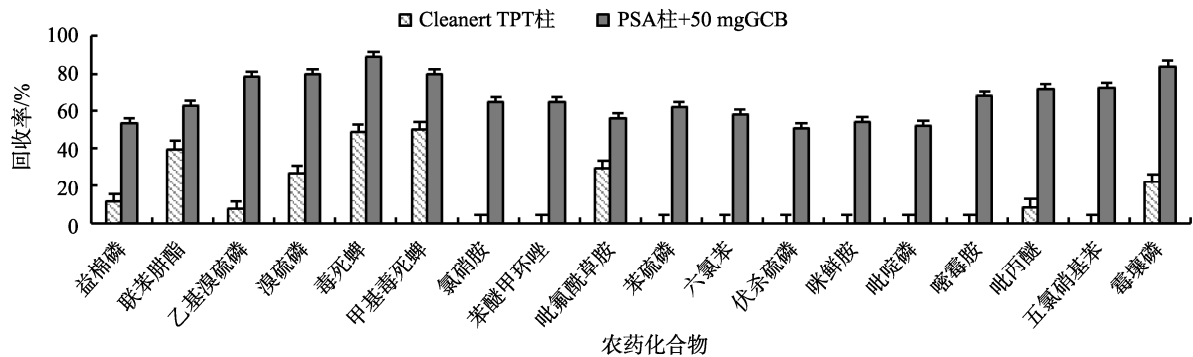


图 5 红茶中 18 种农药在 2 种净化方法下的添加回收率比较(n=3)
Fig.5 Comparison the recoveries of 18 pesticides purified by two methods in red tea (n=3)

3.3 基质效应

基质效应是指样品中的一种或几种非待测组分对待测物浓度或质量测定准确度的影响^[19]。在 GC 和 GC-MS 中,基质效应主要是因为农药由热进样口向色谱柱的传输过程中有基质的参与,在气化的过程中,由于基质屏蔽了进样口中的活性位点,从而增加了待分析农药从进样口向色谱柱的传输量,即产生“基质增强效应”^[20]。基质效应的存在一方面使样品产生假阳性或假阴性的问题,另一方面也会影响农药化合物定量的准确性。红茶基质复杂,一般的固相萃取柱净化很难将基质完全去除,而增加净化步骤不仅会增加处理成本,而且也会造成农药化合物的损失。因此,本实验采用红茶的空白样品提取液,配制基质匹配标准溶液进行定量。

3.4 线性范围、定量限、回收率和精密度

用红茶样品,分别按照 2.2.2 节的处理得到 2 种净化

方法下的红茶基质提取液,用基质提取液准确配制 5、10、20、50、100、200 ng/mL 的 6 个质量浓度点,加入一定量的内标溶液,浓度均为 100 ng/mL,在 2.2.4 节的仪器条件下,以农药化合物与内标物的峰面积比值为纵坐标,农药化合物与内标的浓度比值为横坐标,得到基质匹配标准工作曲线。选择较低质量浓度的基质标准溶液进样,根据仪器的 10 倍信噪比推算出每种农药的定量限(limit of quantitation, LOQ)。本实验采用红茶的基质匹配标准溶液,以 200、400、800 μg/kg 的水平进行添加回收实验,每个水平重复 3 次,内标法定量,得到每种农药化合物的平均回收率和 RSD%,化合物的线性相关系数、回收率如表 3 所示。结果表明,113 种农药化合物的线性关系良好,线性相关系数均大于 0.993,LOQ 均在 10~50 μg/kg 之间。本方法中,各化合物的添加回收率在 50%~134.2%之间,相对标准偏差为 0.1%~13.7%间,满足茶叶中农药残留的分析要求。

表 3 红茶中 113 种农药的相关系数(r^2)、平均回收率、RSD%和 LOQ(n=3)
Table 3 Correlation coefficients (r^2), recoveries, RSD% and LOQ (n=3)

序号	农药名称	相关系数 r^2	平均收率(RSD%)/%			LOQ (μg/kg)
			200 μg/kg	400 μg/kg	800 μg/kg	
1	乙草胺	0.9966	85.9(12.5)	84.7(11.8)	75.4(1.8)	50
2	甲草胺	0.9942	61.9(2.2)	66.6(4.8)	63.2(0.2)	10
3	艾氏剂	0.9997	84.9(2.8)	81.2(10.4)	81.3(2.2)	10
4	莠去津	0.9993	75.6(5)	79.8(6.5)	81.1(0.4)	10
5	苯霜灵	0.9997	88(4.3)	88.3(6.7)	88.8(1.3)	20
6	α -666	0.9988	74.5(5)	74.9(7.4)	75.6(2.6)	10
7	β -666	0.999	78(2.4)	78(7.1)	78.7(0.5)	10
8	δ -666	0.9992	100.1(8)	92.4(8.4)	90.5(7.1)	10
9	γ -666	0.9989	73.9(5.6)	76.7(8.2)	77.4(1.1)	10
10	联苯菊酯	0.9994	95.8(4.7)	88.5(5.4)	97.5(1.5)	10
11	联苯三唑醇	0.9995	82.2(5.6)	75(9.7)	78.7(2.7)	10

续表 3

序号	农药名称	相关系数 r^2	平均收率(RSD/%)/%			LOQ /($\mu\text{g}/\text{kg}$)
			200 $\mu\text{g}/\text{kg}$	400 $\mu\text{g}/\text{kg}$	800 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
12	溴螨酯	0.9999	97.4(4.8)	94.1(6.3)	101.7(1.6)	10
13	噻嗪酮	0.9995	88(2)	89.3(8)	92.9(2.1)	20
14	丁草胺	0.9997	94.6(2.9)	96.6(7.2)	93.4(2.3)	20
15	硫线磷	0.9995	77.6(5.4)	76.2(7.8)	77.3(2.4)	10
16	氯丹	0.9988	95.5(6.2)	103.7(8.1)	101(2.2)	10
17	乙酯杀螨醇	0.9998	94.5(3.3)	92.1(7.1)	93(2.4)	10
18	氟氯氰菊酯	0.999	83.5(7.5)	69.5(7.1)	79.1(1.2)	20
19	氯氟氰菊酯	0.9991	81.6(7.9)	74.7(6.5)	85.3(2.9)	20
20	氯氰菊酯	0.9995	84(6.8)	71.2(6.9)	82(2.3)	20
21	<i>p,p</i> -DDD	0.9997	85(3.3)	86.4(6.3)	86.1(4.3)	10
22	<i>p,p</i> -DDE	0.9996	91.2(3.7)	91.3(6.3)	95.7(2)	10
23	<i>p,p</i> -DDT	0.9992	73.3(8.1)	78.9(3.8)	69(4.1)	10
24	<i>o,p</i> -DDT	0.9997	73.1(6)	77.6(3.9)	71.3(0.3)	10
25	二嗪磷	0.9998	77.7(4.9)	78.6(5.7)	78.5(1.3)	50
26	除线磷	0.9986	70.3(4.2)	72.7(5.1)	74.2(0.1)	10
27	敌敌畏	0.9991	71.2(6.2)	65.8(5.4)	70.1(0.6)	10
28	三氯杀螨醇	0.9999	84.3(2.5)	86.2(6.2)	88(1.3)	10
29	百治磷	0.9996	70.7(6.5)	70.1(6.4)	66.2(4.8)	10
30	狄氏剂	0.9992	91.1(8.2)	95.7(9.4)	93.6(1.8)	10
31	乐果	0.9995	73.8(3.4)	76.9(4.5)	72.5(3.5)	10
32	乙拌磷	0.9995	68.2(3.3)	67.9(9.2)	67.4(2.2)	10
33	灭菌磷	0.9990	73.3(4.9)	76.5(7.9)	71.8(2)	10
34	硫丹	0.9996	91.3(4.7)	93.5(7.7)	92(1.8)	10
35	异狄氏剂	0.9999	93.1(5.9)	92.5(9.7)	90.6(3.6)	10
36	戊草丹	0.9994	83.6(4.4)	82.5(7.5)	84.7(1.3)	10
37	乙硫磷	0.9997	97(2.6)	97.1(7.6)	98.1(1.3)	10
38	灭线磷	0.9982	75.9(4.4)	74.7(6.3)	74.2(1.5)	10
39	伐灭磷	0.9993	80.5(5.5)	89.6(5.2)	78.8(0.3)	10
40	苯线磷	0.9993	84.1(3.5)	79.9(2.5)	88(3)	10
41	皮蝇磷	0.9997	84.7(4.3)	86.2(8.2)	83(2.6)	10
42	杀螟硫磷	0.9994	74.3(6.8)	77.2(6.2)	73.1(2.7)	10
43	甲氰菊酯	0.9958	83.5(6)	82.8(5.2)	83.4(1.8)	50
44	倍硫磷	0.9991	86.8(5.1)	91.8(6.1)	88.4(5.1)	10
45	氰戊菊酯	0.9990	86.5(8.1)	73.6(7.4)	84.6(3.4)	10
46	氟虫腈	0.9996	91.3(5.5)	93.6(8.2)	94.8(2.1)	10
47	氟氰戊菊酯	0.9993	86.8(7.3)	74.1(8.8)	83.6(3.3)	10

续表 3

序号	农药名称	相关系数 r^2	平均收率(RSD)/%			LOQ ($\mu\text{g/kg}$)
			200 $\mu\text{g/kg}$	400 $\mu\text{g/kg}$	800 $\mu\text{g/kg}$	
48	氟硅唑	0.9993	90(3.5)	90.2(7.8)	90.7(2.9)	10
49	氟酰胺	0.9994	88.8(3.8)	86.3(8.2)	90.9(1.7)	10
50	氟胺氰菊酯	0.9962	97.9(7.8)	74.2(7.4)	91.5(3.5)	50
51	地虫硫磷	0.9998	75.2(4.6)	75.9(5.3)	78(1.6)	10
52	七氯	0.9993	73.7(6.7)	74.4(6.3)	72.9(0.4)	10
53	己唑醇	0.9991	93.1(2.4)	92.4(9.5)	89.2(3.4)	20
54	噻螨酮	0.998	85.2(5.5)	84.8(2.9)	85.9(3.9)	50
55	异菌脲	0.9948	108.9(11.3)	79.5(10.9)	110.8(4.8)	50
56	水胺硫磷	0.9998	83.8(6.8)	75.5(5.7)	81.5(7)	10
57	异丙胺磷	0.9998	91.8(3.6)	93.3(6.6)	93.7(1.9)	10
58	甲基异柳磷	0.9999	89.6(3.9)	91.9(6.7)	93.4(8.2)	10
59	马拉硫磷	0.9998	86(4.7)	85.6(8)	82.2(0.1)	10
60	灭锈胺	0.9999	86.5(3.5)	86.2(8.7)	87.3(1)	10
61	甲霜灵	0.9961	74.4(3.9)	75.7(3.6)	71.6(0.7)	50
62	杀扑磷	0.9990	82.2(5.3)	84.6(5)	77.6(1)	10
63	异丙甲草胺	0.9994	88.2(3.8)	89.5(5.8)	90.9(1.3)	10
64	速灭磷	0.9991	73.6(4.7)	73.5(6.8)	70.7(1.3)	10
65	灭蚁灵	0.9998	73.5(4.1)	73.9(7.2)	74.7(1.5)	10
66	久效磷	0.9996	70.7(6.5)	70.1(6.4)	66.2(4.8)	10
67	二溴磷	0.9984	77.6(10.1)	74(6.7)	76.4(0)	10
68	乙基对氧磷	0.9970	64.5(5.9)	68.8(10.4)	63(2.8)	10
69	对硫磷	0.9983	76.3(1.2)	79.9(10.5)	80.5(0.7)	10
70	甲基对硫磷	0.9930	64.2(3.2)	70.1(4.8)	63.6(2.2)	10
71	戊菌唑	0.9999	88.2(2.6)	90(4.9)	90.1(3.2)	10
72	二甲戊灵	0.9968	70.6(13.2)	69.6(13.7)	68.8(12.3)	10
73	氯菊酯	0.9999	65.7(6.1)	61(10)	65.3(3.2)	10
74	甲拌磷	0.9996	73.8(4.4)	73.6(4.2)	79.2(4.6)	10
75	硫环磷	0.9991	83(6.4)	79.4(9)	83.3(4.7)	10
76	磷胺	0.9982	76.9(6.7)	71.9(5.4)	65.1(2.3)	50
77	增效醚	0.9999	95.5(11.5)	134.2(11.6)	116.2(0.9)	10
78	乙基嘧啶磷	0.9996	96.7(4.4)	98.8(5.8)	98.1(3.3)	10
79	甲基嘧啶磷	0.9997	87(3.1)	88(4.9)	85.6(1.4)	10
80	丙草胺	0.9992	85.8(6)	86.7(8)	90.5(1.9)	10
81	腐霉利	0.9992	99.2(6.2)	102.9(6.2)	105.3(0.2)	10
82	丙溴磷	0.9981	81.1(6.6)	78(5.9)	83.4(0.8)	10
83	敌稗	0.9984	68.7(3.3)	70(5.2)	70(1.4)	10

续表 3

序号	农药名称	相关系数 r^2	平均收率(RSD/%)/%			LOQ ($\mu\text{g/kg}$)
			200 $\mu\text{g/kg}$	400 $\mu\text{g/kg}$	800 $\mu\text{g/kg}$	
84	胺丙畏	0.9989	86.1(7.2)	77.4(5.4)	76.2(0.1)	50
85	哒螨灵	0.9997	76.4(3.7)	71.8(8.4)	75.6(2.5)	10
86	啶硫磷	0.9999	66.9(3.6)	65.9(8.7)	66.7(1.4)	10
87	西玛津	0.9993	64.7(8.5)	62.5(5.3)	62.6(3)	50
88	治螟磷	0.9996	77.9(5.5)	77(9)	78.1(2)	10
89	特丁硫磷	0.9996	72.9(4.5)	72.9(8.4)	75.3(3.1)	10
90	杀虫畏	0.9990	91.2(5.1)	95(3.6)	87.7(5.3)	10
91	胺菊酯	0.9997	84.2(5)	80.3(10.7)	86.1(0.3)	10
92	甲苯氟磺胺	0.9998	88.6(4.6)	87.5(3.9)	87.6(0.9)	10
93	三唑酮	0.9998	96.5(5.2)	94.5(6.8)	93.1(3.7)	10
94	三唑磷	0.9998	81.8(2)	77.2(10.7)	79.1(6.5)	10
95	乙烯菌核利	0.9997	78.7(1.9)	79.8(2.9)	78.8(4.7)	10
96	益棉磷	0.9989	56.9(8.1)	53.1(4.4)	61.2(3.6)	10
97	联苯肼酯	0.9996	59.6(4.7)	62.5(2)	69.2(3.7)	10
98	乙基溴硫磷	0.9998	83.3(5.2)	78.1(4)	90.3(2.8)	50
99	溴硫磷	0.9997	77.8(8.3)	79.4(7)	89.9(6.8)	10
100	毒死蜱	0.9991	82.8(3.8)	88.7(1.9)	90.8(2.5)	10
101	甲基毒死蜱	0.9974	78(0.6)	79.4(0.2)	87.8(0.5)	10
102	氯硝胺	0.9996	68.6(6.9)	64.2(2.6)	71.4(4.7)	10
103	苯醚甲环唑	0.9995	56.8(5.1)	64.2(5.4)	61.6(6.1)	50
104	吡氟酰草胺	0.9998	82(2.3)	55.6(1.3)	88.2(1.9)	10
105	苯硫磷	0.9986	56.7(1)	61.6(4.7)	61.4(3.6)	10
106	六氯苯	0.9958	59.1(10.9)	57.9(9.3)	53(8.4)	50
107	伏杀硫磷	0.9999	50(0.4)	50.8(10.5)	57.1(2.1)	10
108	咪鲜胺	0.9975	56.4(2.7)	53.7(3.6)	51.7(3.1)	50
109	吡啶磷	0.9990	53.4(1.8)	51.9(3.4)	58.4(2.6)	10
110	噻霉胺	0.9995	73.3(2.9)	67.5(4.3)	74.2(3.6)	10
111	吡丙醚	0.9999	72.9(8.6)	71.6(1.2)	79(4.2)	10
112	五氯硝基苯	0.9992	73(10.6)	72.2(7.5)	81.3(8.9)	10
113	毒壤磷	0.9995	83.1(4.2)	83.9(0.6)	92.8(2.2)	10

注：化合物 1~95 采用净化方法I, 96~114 采用净化方法II。

3.5 实际样品的测定

应用所建立的方法，对 2018 年广州市售的 160 批红茶中的 113 种农药进行测定。结果表明，联苯菊酯、氯氰菊酯、哒螨灵、甲氰菊酯、苯醚甲环唑、噻嗪酮等的检出率较高，最高检出含量为 0.83~2.74 mg/kg；单一的茶叶样品中同时检出多种农药的情况较多，且仍检测出氰戊菊酯超标 3 倍以上的样品。2002 年发布的农业部公告第 199 号规定，已明确规定“氰戊菊酯”不得用于茶树上，但仍有部分茶叶中的氰戊菊酯违禁使用，需要引起相关监督单位的关注，并加强田间、市场的监管。

4 结 论

针对红茶中复杂的基质和农药本身的化学结构对前处理的要求，本文考察了不同溶剂对农药提取效率，并针

对农药化合物的结构，建立了 2 种净化方法，用于该类样品中 113 种农药残留的定性与定量分析。该方法有良好的灵敏、准确度和精密度，具有很强的针对性和适用性，提高了实验室农药的检测通量，能够满足我国红茶中农药多残留的分析要求。

参考文献

[1] 任明兴, 杨勇, 沈若峰, 等. 我国出口茶叶主要目标市场技术性贸易措施及对策[J]. 中国茶叶加工, 2017, (5/6): 15–20.
Ren MX, Yang Y, Shen RF, *et al.* Strategies and technical measures to trade on major target markets of Chinese tea export [J]. China Tea Prod, 2017, (5/6): 15–20.
[2] GB 2763-2016 食品安全国家标准 食品中农药残留限量标准[S].
GB 2763-2016 National food safety standard-Maximum residue limits for pesticides in food [S].
[3] 胡付照, 陈正行, 李鹤, 等. 茶叶中农药残留标准及检测方法研究进展 [J]. 食品与生物技术学报, 2018, 37(10): 1009–1014.

- Hu FZ, Chen ZX, Li H, *et al.* Research advance of pesticide residues standards and new detection methods in tea [J]. *J Food Sci Biotechnol*, 2018, 37(10): 1009–1014.
- [4] 李慧思, 黄超群, 蒋沁婷, 等. 在线净化-液相色谱-串联质谱法测定茶叶中5种烟碱类农药残留[J]. *色谱*, 2016, 34(3): 263–269.
- Li HS, Huang CQ, Jiang QT, *et al.* Determination of five neonicotinoid pesticide residues in tea by online clean-up-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2016, 34(3): 263–269.
- [5] 鲍治帆, 官兴丽, 谢吉林, 等. 分散固相萃取-气相色谱法快速测定茶叶中27种常见含卤素农药残留[J]. *食品科学*, 2014, 35(10): 174–178.
- Bao ZF, Guan XL, Xie JL, *et al.* Rapid Determination of 27 kinds of common halogen-containing pesticide residues in tea by dispersive solid-phase extraction and gas chromatography [J]. *Food Sci*, 2014, 35(10): 174–178.
- [6] 王晓亮, 毛卫中, 汪新华, 等. QuEChERS-高效液相色谱柱后衍生法测定茶叶中10种氨基甲酸酯类农药残留[J]. *食品工业科技*, 2018, 39(14): 190–193.
- Wang XL, Mao WZ, Wang XH, *et al.* Simultaneous determination of ten carbamate pesticide residues in tea by QuEChERS-HPLC with post-column derivatization [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2018, 39(14): 190–193.
- [7] 黄微, 李娜, 徐瑞晗, 等. 加速溶剂萃取-固相萃取净化-气相色谱-串联质谱法检测茶叶中9种拟除虫菊酯类农药残留[J]. *色谱*, 2018, 36(12): 1303–1310.
- Huang H, Li N, Xu RH, *et al.* Determination of nine pyrethroid pesticide residues in tea by gas chromatography-tandem mass spectrometry combined with accelerated solvent extraction and solid phase extraction [J]. *Chin J Chromatogr*, 2018, 36(12): 1303–1310.
- [8] 王秀丽, 贾彦博, 李玮, 等. 固相萃取-气相色谱质谱内标法测定茶叶中噻嗪酮和啶螨醚[J]. *中国卫生检验杂志*, 2018, 28(15): 1817–1820.
- Wang XL, Jia YB, Li W, *et al.* Determination of hexythiazox and fenazaquin in tea by solid phase extraction-gas chromatographic mass spectrometry with internal standard method [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2018, 28(15): 1817–1820.
- [9] 李晔, 郭蒙京, 袁佗. 气相色谱-质谱法测定茶叶中溴虫腈、啉虫脒、茚虫威、三氯杀螨醇及拟除虫菊酯等11种农药残留[J]. *中国卫生检验杂志*, 2016, 26(11): 1579–1581, 1584.
- Li Y, Guo MJ, Yuan T. Determination of 11 pesticide residues, such as chlorfenapyr, acetamiprid, indoxacarb, dicofol and synthetic pyrethroids in tea by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2016, 26(11): 1579–1581, 1584.
- [10] 褚能明, 孟霞, 康月琼, 等. 分散固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定茉莉花茶中86种农药残留[J]. *食品科学*, 2016, 37(24): 239–246.
- Chu NM, Meng X, Kang YQ, *et al.* Determination of 86 pesticide residues in jasmine tea by dispersive solid-phase extraction combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2016, 37(24): 239–246.
- [11] 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(06): 315–321.
- Huang TT, Tang H, Dong XQ, *et al.* Determination of 23 organophosphorus pesticide residues in tea by QuEChERS extraction with multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) coupled to gas chromatography [J]. *Food Sci*, 2018, 39(6): 315–321.
- [12] 贾玮, 黄峻榕, 凌云, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定茶叶中290种农药残留组分[J]. *分析测试学报*, 2013, 32(01): 9–22.
- Jia W, Huang JR, Ling Y, *et al.* Determination of 290 pesticide residues in tea by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2013, 32(1): 9–22.
- [13] Zhao CL, Ding RY, Huo LG, *et al.* Determination of pesticide residues in tea by gas chromatography/triple quadrupole mass spectrometry with solid-phase extraction [J]. *J AOAC Int*, 2014, 97(4): 1001–1006.
- [14] Xue H, Shao RL, Shi TQ, *et al.* A multi-residue method for the determination of pesticides in tea using multi-walled carbon nanotubes as a dispersive solid phase extraction absorbent [J]. *Food Chem*, 2014, 153(15): 121–129.
- [15] 刘腾飞, 杨代凤, 董明辉, 等. 分散固相萃取-气相色谱法测定茶鲜叶中7种拟除虫菊酯类农药残留[J]. *农药学报*, 2015, 17(5): 571–578.
- Liu TF, Yang DF, Dong MH, *et al.* Determination of pyrethroid residues in fresh tea leaves by dispersive solid phase extraction and gas chromatography [J]. *Chin J Pest Sci*, 2015, 17(5): 571–578.
- [16] 蓝梦哲, 林绪, 刘雅琼, 等. 液相色谱-串联质谱法同时测定8种花草茶中77种农药残留[J]. *色谱*, 2018, 36(9): 938–945.
- Lan MZ, Lin X, Liu YQ, *et al.* Simultaneous determination of 77 pesticide residues in eight kinds of herbal tea by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2018, 36(9): 938–945.
- [17] 楼正云, 陈宗懋, 罗逢健, 等. 固相萃取-气相色谱法测定茶叶中残留的92种农药[J]. *色谱*, 2008(05): 568–576.
- Lou ZY, Chen ZM, Luo FJ, *et al.* Determination of 92 pesticide residues in tea by gas chromatography with solid-phase extraction [J]. *Chin J Chromatogr*, 2008, (5): 568–576.
- [18] Lehotay SJ, De KA, Hiemstra M. Validation of a fast and easy method for the determination of residues from 229 pesticides in fruits and vegetables using gas and liquid chromatography and mass spectrometric detection [J]. *J AOAC Int*, 2005, 88(2): 595–614.
- [19] EU, Document No. SANCO/10476/2003. Quality control procedures for pesticide residues analysis. Guidelines for residues monitoring in the European Union [S].
- [20] 贺利民, 刘祥国, 曾振灵. 气相色谱分析农药残留的基质效应及其解决方法[J]. *色谱*, 2008, (1): 98–104.
- He LM, Liu XG, Zeng ZL. Solutions to matrix-induced response enhancement in pesticide residue analysis by gas chromatography [J]. *Chin J Chromatogr*, 2008, (1): 98–104.

(责任编辑: 武英华)

作者简介



刘 佳, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。
E-mail: 275895324@qq.com



戚 平, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。
E-mail: 28471180@qq.com