

QuEChERS 结合液相色谱-串联质谱法检测 茶叶中 34 种农药残留

陈思敏, 林腾奕, 李星星, 熊含鸿, 李 南, 洪泽淳, 郑悦珊, 简德威, 梁旭霞*, 张佩霞
(广东省食品检验所, 广州 510435)

摘要: 目的 建立 QuEChERS 结合液相色谱-串联质谱法同时测定茶叶中 34 种农药残留的分析方法。
方法 样品加入乙腈后使用漩涡混合和超声波提取, 应用 QuEChERS 方法进行净化处理。采用 0.05% 甲酸水 (A) 和乙腈 (B) 作为流动相进行梯度洗脱, 质谱 (ESI+) 采用多反应离子监测模式对 34 种农药的定量离子和定性离子进行监测。**结果** 本方法在 17 min 内完成 34 种目标化合物的分离分析。34 种农药在 2.5~200 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好, 相关系数 (r) 均大于 0.995, 方法的定量限为 0.01~5.11 $\mu\text{g/kg}$ 。34 种农药在 20、50 和 100 $\mu\text{g/kg}$ 添加水平的回收率为 70.6%~116.1%, 相对标准偏差为 1.0%~8.1% ($n=6$)。**结论** 该方法简单、快速、准确、灵敏度高, 适用于茶叶中农药多残留的测定。

关键词: QuEChERS; 液相色谱-串联质谱法; 茶叶; 农药残留

Determination of 34 kinds of pesticide residues in tea by QuEChERS combined with liquid chromatography tandem mass spectrometry

CHEN Si-Min, LIN Teng-Yi, LI Xing-Xing, XIONG Han-Hong, LI Nan, HONG Ze-Chun,
ZHENG Yue-Shan, JIAN De-Wei, LIANG Xu-Xia*, ZHANG Pei-Xia

(Guangdong Institute for Food Inspection, Guangzhou 510435, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the simultaneous determination of 34 pesticide residues in tea by QuEChERS combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** After adding acetonitrile, the samples were extracted by vortex mixing and ultrasonic wave. The 0.05% formic acid water (A) and acetonitrile (B) were used as mobile phases for gradient elution, and the quantitative and qualitative ions of 34 pesticides were monitored by mass spectrometry (ESI+) in A multi-reactive ion monitoring mode. **Results** This method completed the separation analysis of 34 target compounds in 17 min. The linear relationship of 34 pesticides was good in the range of 2.5–200 $\mu\text{g/L}$, the correlation coefficients were greater than 0.995, and the limit of quantification were 0.01–5.11 $\mu\text{g/kg}$. The recoveries of 34 pesticides at 20, 50 and 100 $\mu\text{g/kg}$ levels ranged from 70.6% to 116.1%, and the relative standard deviation was 1.0%–8.1% ($n=6$). **Conclusion** This method is simple, fast, accurate and sensitive, which is suitable for detecting 34 pesticide residues in tea.

KEY WORDS: QuEChERS; performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; tea; pesticide residue

基金项目: 广东省食品药品监督管理局科技创新项目(2018TDB11)

Fund: Support by Guangdong Provincial Food and Drug Administration, Science and Technology Innovation Project (2018TDB11)

*通讯作者: 梁旭霞, 博士, 主任技师, 主要研究方向为食品理化检测与食品安全。E-mail: liangxuxia@126.com

*Corresponding author: LIANG Xu-Xia, Ph.D, Chief Technician, Guangdong Institute of Food Inspection, No.1103 Zengcha Road, Baiyun District, Guangzhou 510435, China. E-mail: liangxuxia@126.com

1 引言

茶叶是人们日常生活的必需品,2018年中国的茶叶产量高达200多万吨。茶叶作为古丝绸之路的重要农产品之一,为开拓中国农产品的国际市场作出过重要贡献,东南亚及欧美地区为我国茶叶的主要出口地区^[1,2]。

因为茶叶单一化种植,严重影响了生物多样性,破坏了生态平衡,造成病虫害泛滥成灾,茶叶炭疽病、茶饼病和小绿叶蝉、茶蚜虫等成为茶区主要的病虫害,茶农通过施加吡虫啉、高效氯氟菊酯、啉虫脒等农药作为治理手段^[3,4]。但是随着新的农药品种不断推出,茶叶中农药残留的检测项目不断增加,以往的单一类农药分析难以满足大批量样品中多类农药残留的检测需求,所以农药多残留分析技术是今后的发展趋势^[5-7]。

茶叶中农药残留分析多运用气相色谱法、气相色谱质谱联用法和液相色谱质谱联用法。茶叶农药残留检测一般因农药分类的不同而异,如拟除虫菊酯类农药和有机氯类农药运用气相色谱仪(ECD检测器)进行测定^[8-10],有机磷类农药运用气相色谱仪(FPD或NPD检测器)进行测定^[11,12],但是新型农药具有易降解、极性范围广的特点,难以满足批量分析茶叶中农药多残留的需求。高效液相色谱串联质谱仪具有分析速度快、准确度高、灵敏度高的优点;QuEChERS(quick, easy, cheap, effective, rugged, safe)方法以其前处理简单、分析速度快的优点,已广泛用于动植物性食品中农兽药残留的分析检测^[13,14]。

本研究将 QuEChERS 前处理和高效液相色谱串联质谱仪联用,对茶叶中 34 种农药残留进行定性定量分析。以为大批量检测茶叶中多种农药残留的实际检测工作提供一种有效、实用的方法。

2 材料与方 法

2.1 仪器与试剂

Xevo TQ-S 高效液相色谱-三重四极杆质谱联用仪(美国 Waters 公司); Allegra 64R 离心机(美国贝克曼库尔特公司); EFAA-HM-01 多管漩涡混合仪(上海安谱实验科技股份有限公司); KQ 500DE 超声波清洗器(科桥超声波设备有限公司)。

对硫磷、戊菌唑、二甲戊灵、甲霜灵、吡虫啉、灭线磷、乐果、残杀威、甲萘威、啉霉胺、多菌灵、灭多威、氟酰胺、氟虫脒、苯醚甲环唑、啉菌酯、醚菊酯、丁硫克百威、咪鲜胺、啉灵、蝇毒磷、啉酮、啉菌胺、苯醚菌胺、异菌脲、苯霜灵、氟硅唑、啉醚、啉酮、苯线磷、杀扑磷、联苯肼酯、甲基立枯磷、三唑酮农药标准物质(浓度均为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 北京曼哈格生物科技有限公司); 乙腈(色谱纯, 德国 Merck 公司)、甲酸(色谱纯, 美国 Fisher 公司); 氯化钠(分析纯, 广州化

学试剂厂); 无水硫酸镁(分析纯, 麦克林公司); 石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)粉(200~400 目, StanQulk 公司); 乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(ethylenediamine-N-propyl silanized silica gel, PSA)粉(40~63 μm 60A, Agela Technologies 公司); 十八烷基硅烷键合硅胶(C_{18})粉(50 μm 60A, Agela Technologies 公司); 实验用水为超纯水; 茶叶样品购于当地超市。

2.2 实验方法

2.2.1 溶液配制

混合标准中间液配制: 分别准确移取 34 种农药标准物质, 用乙腈稀释成浓度为 2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准中间液, 于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存待用(有效期 3 个月)。

基质混合标准工作溶液: 用空白基质溶液将混合标准中间液逐级稀释为 2.5、5、10、20、30、50、100、200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的基质混合标准工作溶液。

0.05%甲酸水溶液: 取 0.5 mL 甲酸于 1000 mL 流动相瓶中, 用超纯水定容至 1000 mL。

2.2.2 样品前处理

(1) 提取

称取 2 g(精确至 0.01 g)粉碎的茶叶样品于 15 mL 离心管中, 加入 2 g 氯化钠, 准确加入 8 mL 乙腈, 漩涡混合振荡 2 min, 超声 10 min, 8000 r/min 离心 5 min。

(2) 净化

准确吸取 4 mL 上清液于称有 100 mg PSA、5 mg GCB、100 mg C_{18} 和 500 mg 无水硫酸镁的 15 mL 离心管中, 漩涡混合振荡 5 min, 8000 r/min 离心 5 min。取上清液过 0.22 μm 滤膜。

2.2.3 液相色谱-串联质谱条件

(1) 液相色谱条件

ACQUITY UPLC BEH C_{18} 色谱柱(2.1 mm \times 100 mm, 2.7 μm), 流动相: 0.05%甲酸(A)-乙腈(B), 流速: 0.45 mL/min, 进样体积: 2 μL , 柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$ 。液相色谱梯度洗脱程序: 0~0.25 min, 2% B; 0.25~12.25 min, 2%~99% B; 12.25~13.00 min, 99% B; 13.00~13.01 min, 99%~2% B; 13.01~17.00 min, 2% B。

(2) 质谱条件

离子源: 电喷雾电离 ESI(+); 毛细管电压: 2.0 kV; 脱溶剂气温度: 500 $^{\circ}\text{C}$; 脱溶剂气流量: 1000 L/hr; 碰撞气: 氩气; 扫描模式: 多反应监测(multiple-reaction monitoring, MRM), 具体参数见表 1。

3 结果与分析

3.1 农药种类的选择

根据欧美日韩这 4 个主要茶叶出口国家和地区通报的不合格信息和国内各个省市对市售茶叶中农药残留状况的调查^[15-17]。选取其中不合格率较高、检出率较高的农药种类, 共筛选出 34 种常见高风险农药进行检测。

表 1 34 种农药的质谱参数
Table 1 Mass spectrometry parameters of 34 kinds of pesticides

编号	农药名称	CAS 登录号	保留时间/min	母离子(Q1, m/z)	碎片离子(Q3, m/z)	锥孔电压/V	碰撞能量/V
1	对硫磷	56-38-2	8.47	291.9	110.0	30	33
				291.9	236.0*	30	14*
2	戊菌唑	66246-88-6	7.73	284.0	70.1	34	16
				284.0	159.0*	34	34*
3	二甲戊灵	40487-42-1	9.92	282.2	194.1	30	17
				282.2	212.2*	30	10*
4	甲霜灵	57837-19-1	5.95	280.0	192.0	30	17
				280.0	220.0*	30	13*
5	吡虫啉	138261-41-3	3.68	256.1	175.1	30	20
				256.1	209.1*	30	15*
6	灭线磷	13194-48-4	7.34	243.2	97.0	30	31
				243.2	131.0*	30	20*
7	乐果	60-51-5	3.80	230.1	125.0*	30	20*
				230.1	199.0	30	10
8	残杀威	114-26-1	5.30	210.0	111.0*	30	16*
				210.0	168.0	30	10
9	甲萘威	63-25-2	5.71	202.0	117.0	30	28
				202.0	145.0*	30	22*
10	啞霉胺	53112-28-0	5.45	200.0	82.0	42	24
				200.0	107.0*	42	24*
11	多菌灵	10605-21-7	2.07	192.1	132.1	30	28
				192.1	160.1*	30	18*
12	灭多威	16752-77-5	2.70	163.0	88.0*	30	10*
				163.0	106.0	30	10
13	氟酰胺	116714-46-6	9.12	493.0	141.0	30	35
				493.0	158.03*	30	19*
14	氟虫脲	101463-69-8	9.92	489.1	141.0	31	46
				489.1	158.02*	31	22*
15	苯醚甲环唑	119446-68-3	8.36	406.0	111.1	37	60
				406.0	251.1*	37	25*
16	啞菌酯	131860-33-8	7.24	404.0	329.0	30	30
				404.0	372.0*	30	15*
17	醚菊酯	80844-07-1	11.29	394.3	106.9	17	43
				394.3	177.0*	17	15*
18	丁硫克百威	55285-14-8	11.56	381.0	76.0	31	34
				381.0	118.0*	31	22*

续表 1

编号	农药名称	CAS 登录号	保留时间/min	母离子(Q1, m/z)	碎片离子(Q3, m/z)	锥孔电压/V	碰撞能量/V
19	咪鲜胺	67747-09-5	7.18	376.0	70.0	30	24
				376.0	308.0*	30	14*
20	哒螨灵	96489-71-3	10.61	365.1	147.1*	30	24*
				365.1	309.1	30	12
21	蝇毒磷	56-72-4	8.69	363.0	289.0	30	24
				363.0	307.0*	30	16*
22	噻螨酮	78587-05-0	9.92	353.0	168.1	30	26
				353.0	228.1*	30	14*
23	啶酰菌胺	188425-85-6	7.38	342.9	139.9*	32	20*
				342.9	307.0	32	20
24	苯酰菌胺	156052-68-5	8.60	336.0	159.0	30	38
				336.0	187.1*	30	25*
25	异菌脲	36734-19-7	7.78	330.0	244.7*	30	16*
				330.0	288.0	30	15
26	苯霜灵	71626-11-4	8.29	326.1	91.0	30	34
				326.1	148.0*	30	20*
27	氟硅唑	85509-19-9	7.60	316.0	165.0	30	28
				316.0	247.0*	30	18*
28	啞螨醚	120928-09-8	9.81	307.0	57.0*	36	25*
				307.0	161.0	36	19
29	噻嗪酮	69327-76-0	8.49	306.1	57.4	30	20
				306.1	201.0*	30	12*
30	苯线磷	22224-92-6	7.20	304.1	202.1	36	36
				304.1	217.1*	36	24*
31	杀扑磷	950-37-8	6.88	303.0	85.1	30	20
				303.0	145.0*	30	10*
32	联苯肼酯	149877-41-8	7.63	301.1	170.0	30	20
				301.1	198.0*	30	10*
33	甲基立枯磷	57018-04-9	8.90	300.9	124.9*	30	16*
				300.9	268.9	30	16
34	三唑酮	43121-43-3	7.31	294.1	69.3	30	20
				294.1	197.2*	30	15*

注: 带“*”的碎片离子为定量离子, 带“*”的碰撞能量为定量离子的碰撞能量。

3.2 液相色谱-质谱条件的优化

分别将 34 种农药标准溶液配制成 100 $\mu\text{g/L}$ 浓度的标准溶液, 在正离子模式下进行母离子扫描(MSI scan), 优化待测物的母离子和锥孔电压, 然后给予一定的碰撞能量和碰撞气体, 进行子离子扫描(daughter scan), 选取丰度较强、干扰较少的 2 个子离子分别作为定量和定性离子, 并优化子离子的碰撞能量, 优化结果见表 1。

3.3 前处理条件的优化

3.3.1 提取条件优化

本研究分别运用漩涡振荡、超声提取以及漩涡振荡与超声提取相结合的提取方式。多管漩涡混合仪可以使乙腈提取液均匀地与茶叶样品充分接触, 达到便捷和高效的效果。超声波可以加快物质分子的运动频率, 增加乙腈的穿透力。在茶叶阴性样品中加入浓度为 50 $\mu\text{g/kg}$ 的 34 种农

3.4 方法验证

3.4.1 线性范围与定量限

为消除基质效应引入的干扰和影响,本研究将空白样品提取净化后所得的溶液作为配制混合标准工作溶液的溶剂,配制成质量浓度为 2.5、5、10、20、30、50、100、200 $\mu\text{g/L}$ 的系列基质混合标准工作溶液。以信噪比为 10($S/N=10$)计算定量限(limit of quantitation, LOQ), 34 种农药的线性关系和定量限见表 3。34 种农药在 2.5~200 $\mu\text{g/L}$ 的范围内线性关系良好,相关系数(r)在 0.9958~0.9998 之间,方法的定量限在 0.01~5.11 $\mu\text{g/kg}$ 之间。

3.4.2 准确度和精密度

取茶叶阴性样品进行加标实验,分别添加 20、50、100 $\mu\text{g/kg}$ 3 个浓度水平,每个水平平行 6 次实验,以加标回收率考察方法的准确度,以相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)考察方法的精密度,结果见表 4。结果显示,34 种农药在 3 个加标水平下的平均回收率为 70.6%~116.1%,RSD 为 1.0%~8.1%,符合农业部公告 2386 号《农药残留检测方法国家标准编制指南》中对准确度和精密度的要求,说明本实验建立的方法可行,可用于实际样品的检测。

表 3 34 种农药的线性关系和定量限
Table 3 Linear relationship and limit of quantitation of 34 kinds of pesticides

编号	农药名称	线性范围/ $(\mu\text{g/L})$	线性方程	相关系数(r)	LOQ/ $(\mu\text{g/kg})$
1	对硫磷	2.5~200	$Y=5439.63X-2098.64$	0.9991	0.54
2	戊菌唑	2.5~100	$Y=58277.8X+24284.2$	0.9958	0.05
3	二甲戊灵	2.5~200	$Y=15687.1X+2052.02$	0.9993	0.30
4	甲霜灵	2.5~30	$Y=141708.X+68742.4$	0.9965	0.03
5	吡虫啉	2.5~100	$Y=16314.9X+7712.3$	0.9976	0.13
6	灭线磷	2.5~100	$Y=46816.7X+11973.9$	0.9991	0.15
7	乐果	2.5~100	$Y=14655.X+6492.55$	0.9987	0.20
8	残杀威	2.5~200	$Y=3449.12X+3994.82$	0.9958	0.91
9	甲萘威	2.5~100	$Y=761.293X+381.447$	0.9967	5.11
10	啉霉胺	2.5~100	$Y=45136.2X+3641.24$	0.9998	0.13
11	多菌灵	2.5~200	$Y=55892.8X+12723.8$	0.9994	0.21
12	灭多威	2.5~100	$Y=669.529X+110.786$	0.9984	0.01
13	氟酰胺	2.5~100	$Y=33602.6X-8117.14$	0.9997	0.03
14	氟虫脲	2.5~100	$Y=37447.6X+4018.09$	0.9988	0.05
15	苯醚甲环唑	2.5~100	$Y=102282.X+63536.2$	0.9976	0.03
16	啉菌酯	2.5~50	$Y=96147.2X+68218.1$	0.9961	0.01
17	醚菊酯	2.5~100	$Y=2948.14X+1796.73$	0.9977	3.02
18	丁硫克百威	2.5~50	$Y=131132.X+92420.1$	0.9958	0.01
19	咪鲜胺	2.5~100	$Y=28300.1X+2682.41$	0.9996	0.04
20	哒螨灵	2.5~50	$Y=85340.8X+29050.7$	0.9973	0.04
21	蝇毒磷	2.5~200	$Y=17466.X+1863.17$	0.9989	0.22
22	噻螨酮	2.5~200	$Y=23098.X+7206.32$	0.9981	0.06
23	啉啉菌胺	2.5~200	$Y=25310.6X+15532$	0.9959	0.05
24	苯啉菌胺	2.5~100	$Y=39941.1X+11861.3$	0.9992	0.07
25	异菌脲	2.5~200	$Y=11650.1X+2449.37$	0.9998	0.16
26	苯霜灵	2.5~50	$Y=107426.X+65828.1$	0.9963	0.02
27	氟硅唑	2.5~50	$Y=83265.1X-530.323$	0.9996	0.04
28	啉啉醚	2.5~50	$Y=113101.X+34402.8$	0.9964	0.06
29	噻嗪酮	2.5~50	$Y=122636.X+14037.7$	0.9990	0.03
30	苯线磷	2.5~50	$Y=84749.8X+44984.5$	0.9983	0.07
31	杀扑磷	2.5~200	$Y=1157.81X+893.83$	0.9977	0.46
32	联苯肼酯	2.5~200	$Y=12414.3X+10500.6$	0.9962	0.08
33	甲基立枯磷	2.5~200	$Y=5417.31X-324.106$	0.9996	0.35
34	三唑酮	2.5~100	$Y=39936.60X+1860.34$	0.9997	0.07

表 4 34 种农药的平均回收率和相对标准偏差($n=6$)
Table 4 Average recovery and relative standard deviation of 34 kinds of pesticides ($n=6$)

编号	农药名称	加标水平					
		20 $\mu\text{g}/\text{kg}$		50 $\mu\text{g}/\text{kg}$		100 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
1	对硫磷	101.5	3.7	109.3	4.4	103.5	4.2
2	戊菌唑	89.6	4.1	102.5	4.2	103.9	1.9
3	二甲戊灵	103.2	2.5	110.4	2.7	108.8	2.0
4	甲霜灵	88.7	4.2	95.6	4.4	92.5	4.5
5	吡虫啉	100.9	1.6	108.7	2.7	106.5	5.0
6	灭线磷	88.6	2.7	96.3	3.6	96.1	2.7
7	乐果	90.3	2.9	97.2	2.1	93.7	3.9
8	残杀威	94.7	4.4	108.1	1.9	106.7	3.2
9	甲萘威	94.4	2.6	97.7	3.4	94.9	2.2
10	嘧霉胺	88.9	3.2	90.0	1.5	91.0	1.0
11	多菌灵	70.6	3.6	71.6	1.7	75.2	3.0
12	灭多威	99.7	5.4	105.6	2.3	98.4	5.2
13	氟酰胺	101.6	1.3	101.0	4.3	100.0	2.3
14	氟虫脲	104.2	4.3	109.3	2.7	108.1	4.0
15	苯醚甲环唑	94.0	6.9	99.8	5.5	106.3	3.5
16	啉菌酯	97.4	7.2	106.6	4.9	107.7	5.0
17	醚菊酯	100.0	3.8	98.6	2.7	86.0	4.7
18	丁硫克百威	111.7	5.6	116.1	3.0	104.0	7.2
19	咪鲜胺	93.6	3.0	97.0	4.2	97.2	2.4
20	哒螨灵	92.1	3.4	97.1	3.1	85.4	8.1
21	蝇毒磷	98.1	3.1	103.7	5.2	106.1	1.5
22	噻螨酮	99.6	2.8	109.3	4.1	108.4	1.6
23	啶酰菌胺	93.8	3.4	106.0	2.8	110.3	2.9
24	苯酰菌胺	84.1	2.9	93.1	1.5	92.8	3.2
25	异菌脲	101.6	3.4	104.7	4.4	102.7	5.5
26	苯霜灵	91.6	5.3	99.8	2.9	96.6	4.3
27	氟硅唑	98.3	4.6	105.4	4.0	106.5	4.8
28	啞螨醚	76.6	2.2	86.4	3.2	87.1	2.1
29	噻嗪酮	89.7	2.1	95.8	2.1	96.9	1.6
30	苯线磷	92.0	2.7	96.2	4.2	97.8	5.3
31	杀扑磷	87.1	7.4	92.4	7.8	97.4	6.5
32	联苯肼酯	95.1	6.8	106.5	6.0	110.7	5.5
33	甲基立枯磷	94.9	4.0	100.8	3.6	101.1	2.0
34	三唑酮	101.8	4.6	103.9	2.6	106.4	1.4

3.4.3 实际样品测定

以建立的方法对 15 份市售茶叶进行测定, 检测结果如表 5 所示, 根据 GB 2763-2016 中规定农药最大残留

限量对检测结果进行判定, 有检出的 6 个农药品种均未发现超标现象; 未有最大残留限量规定的 25 个农药品种不作判定。

表 5 市售茶叶样品测定结果
Table 5 Commercial tea sample measurement results

编号	农药名称	检出数量/个	样品信息	测定值/($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	对硫磷	1	sample09 茶尊铁观音	0.60
2	吡虫啉	2	sample06 碧螺春茶、sample07 碧螺春茶	0.45~0.51
3	乐果	2	sample06 碧螺春茶、sample07 碧螺春茶	0.28~0.45
4	甲萘威	1	sample14 金牌绿茶	1.74
5	多菌灵	12	sample01 清香铁观音、sample02 小种红茶、sample03 毛尖绿茶、sample04 凤凰单枞、sample06 碧螺春茶、sample07 碧螺春茶、sample08 大红袍、sample09 茶尊铁观音、sample10 金骏眉、sample11 和利大红袍、sample12 和利铁观音、sample14 金牌绿茶	0.24~315.90
6	氟虫脲	1	sample03 毛尖绿茶	9.15
7	苯醚甲环唑	11	sample01 清香铁观音、sample02 小种红茶、sample03 毛尖绿茶、sample04 凤凰单枞、sample06 碧螺春茶、sample07 碧螺春茶、sample09 茶尊铁观音、sample10 金骏眉、sample11 和利大红袍、sample12 和利铁观音、sample13 人圆铁观音	0.10~48.82
8	哒螨灵	9	sample01 清香铁观音、sample03 毛尖绿茶、sample04 凤凰单枞、sample06 碧螺春茶、sample07 碧螺春茶、sample08 大红袍、sample10 金骏眉、sample12 和利铁观音、sample13 人圆铁观音	1.27~43.02
9	噻螨酮	2	sample06 碧螺春茶、sample07 碧螺春茶	0.93~0.95
10	氟硅唑	1	sample03 毛尖绿茶	6.97
11	噻嗪酮	10	sample01 清香铁观音、sample03 毛尖绿茶、sample04 凤凰单枞、sample06 碧螺春茶、sample07 碧螺春茶、sample08 大红袍、sample09 茶尊铁观音、sample10 金骏眉、sample11 和利大红袍、sample12 和利铁观音	0.21~109.76

4 结 论

本研究采用 QuEChERS 前处理结合液相色谱串联质谱法同时检测茶叶中 34 种农药残留, 优化了前处理过程中的提取方式和净化剂的用量和 34 种农药的质谱参数。34 种农药在 2.5~200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围内线性关系良好, 相关系数(r)均大于 0.995, 方法的定量限为 0.01~5.11 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。在 20、50 和 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 添加水平的回收率为 70.6%~116.1%, 相对标准偏差为 1.0%~8.1% ($n=6$)。本研究建立的方法具有提取效率高、前处理快速、有机溶剂用量少、灵敏度高、准确度高和重复性好的优点, 可以很好地应用于大批量茶叶样品中多种农药残留分析检测。

参考文献

- [1] 刘嘉琪. 福建省茶叶出口贸易现状及问题分析[J]. 现代商贸工业, 2019, 40(3): 43-44.
Liu JQ. Current situation and problems of tea export trade in Fujian province [J]. Mod Bus Trade Ind, 2019, 40(3): 43-44.
- [2] 王金鑫. 基于欧盟官网通报不合格茶叶信息分析茶叶农残现状及应对措施[J]. 中国茶叶, 2018, 40(1): 37-39.
Wang JX. Analysis of the present situation of tea pesticide residues and countermeasures based on the information of unqualified tea noticed by EU official website [J]. China Tea, 2018, 40(1): 37-39.
- [3] 田丽. 商南县茶树主要病虫害调查及绿色防控技术探讨[J]. 农业开发与装备, 2018, (8): 214, 221.
Tian L. Investigation on main pests and diseases of tea trees in Shangnan County and discussion on green prevention and control technology [J]. Agric Dev Equip, 2018, (8): 214, 221.
- [4] 陈瑶. 茶树主要病虫害绿色防控技术[J]. 农业与技术, 2018, 38(21): 96-97.
Chen Y. Green pest control technology for main pests and diseases of tea plants [J]. Agric Technol, 2018, 38(21): 96-97.
- [5] Raphaella P. Carneiro, Fabiano AS. *et al.* Development and method validation for determination of 128 pesticides in bananas by modified QuEChERS and UHPLC-MS/MS analysis [J]. Food Control, 2013, 33(2): 413-423.
- [6] 薛亚薇, 李春苗, 李建勋, 等. LC-Q-TOF/MS 快速筛查茶叶中 26 种高

- 毒剧毒农药[J]. 分析实验室, 2016, 35(4): 394-397.
- Xie YW, Li CM, Li JX, *et al.* Rapid determination of 26 high toxic and poisonous pesticides in tea by LC-Q-TOF/MS [J]. *Chin J Anal Lab*, 2016, 35(4): 394-397.
- [7] 陈晶, 王京辉, 李纯, 等. GC-MS/MS 法和 LC-MS/MS 法对玉竹根茎和白茅根茎中 224 种农药多残留的测定[J]. *药物分析杂志*, 2018, 38(11): 1960-1973.
- Chen J, Wang JH, Li C, *et al.* Determination of 224 pesticide residues in fragrant solomonseal rhizome and cogongrass rhizome by GC-MS/MS and LC-MS/MS [J]. *Chin J Pharm Anal*, 2018, 38(11): 1960-1973.
- [8] NY/T 761-2008 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定[S].
- NY/T 761-2008 Pesticide multiresidue screen methods for determination of organophosphorus pesticides, organochlorine pesticides, pyrethroid pesticides and carbamate pesticides in vegetables and fruits [S].
- [9] 唐加敏, 马荣亮, 熊佳梁, 等. 采用双柱毛细管气相色谱法测定茶叶农药残留量[J]. *农业工程技术*, 2018, 38(5): 15-18.
- Tang JM, Ma RX, Xiong JL, *et al.* Determination of pesticide residues in tea by two-column capillary gas chromatography [J]. *Agric Eng Technol*, 2018, 38(5): 15-18.
- [10] GB/T 5009.19-2008 食品中有机氯农药多组分残留的测定[S].
- GB/T 5009.19-2008 Determination of organochlorine pesticide multiresidues in foods [S].
- [11] 朱雪琴, 赵薇, 陈坦林, 等. 改良 QuEChERS 法提取-气相色谱-火焰光度检测同时测定茶叶中 5 种有机磷农药残留[J]. *分析科学学报*, 2018, 34(2): 176-180.
- Zhu XQ, Zhao W, Chen TL, *et al.* Modified QuEChERS method with gas chromatography-flame photometric detection for the determination of 5 organophosphorus pesticides in tea [J]. *J Anal Sci*, 2018, 34(2): 176-180.
- [12] 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.
- 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.
- [13] 崔鹏, 马晶, 孙谦. 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.
- Cui P, Ma J, Sun Q. Determination of pesticide residues in tea by GC-MS/MS combined with modified QuEChERS method [J]. *Environ Chem*, 2018, 37(5): 1175-1178.
- [14] 黄伙水. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶中氟唑磺隆和氟吡磺隆含量[J]. *食品研究与开发*, 2019, 40(1): 179-184.
- Huang HS. Determination of flucarbazone-sodium and flucetosulfuron in tea using QuEChERS-ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Food Res Dev*, 2019, 40(1): 179-184.
- [15] 朱凤玲. 2013-2017 年欧美日韩通报我国不合格茶叶信息汇总与评析[J]. *中国茶叶*, 2018, 40(6): 24-27.
- Zhu FL. Summary and analysis of information on unqualified tea in china notified by europe, america, japan and korea from 2013-2017 [J]. *China Tea*, 2018, 40(6): 24-27.
- [16] 罗贤如, 黄薇, 张锦周, 等. 2011-2015 年深圳市市售茶叶中有机磷农药残留量调查[J]. *职业与健康*, 2017, 33(19): 2652-2654, 2659.
- Luo XR, Huang W, Zhang JZ, *et al.* Investigation on organophosphorus pesticides residues in commercially available tea in Shenzhen city from 2011-2015 [J]. *Occup Health*, 2017, 33(19): 2652-2654, 2659.
- [17] 宫春波, 王朝霞, 董峰光. 烟台市售茶叶中 12 种农药残留的监测及其健康风险评估[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(11): 4491-4495.
- Gong CB, Wang ZX, Dong FG, *et al.* Monitoring and risk assessment of 12 kinds of pesticide residues in tea samples sold in Yantai [J]. *J Food Saf Qual*, 2017, 8(11): 4491-4495.
- [18] 陈华凤, 陈霞, 刘刚, 等. 固相萃取技术在茶叶农药残留检测中的应用[J]. *四川农业科技*, 2018, (6): 45-46.
- Chen HF, Chen X, Liu G, *et al.* Application of solid phase extraction in the detection of pesticide residues in tea [J]. *Sichuan Agric Sci Technol*, 2018, (6): 45-46.
- [19] 鲍庆天, 裴少芬, 唐杏燕, 等. QuEChERS 结合高效液相色谱串联质谱快速检测速溶茶粉中八种农药残留[J]. *食品与发酵工业*, 2018, 44(5): 232-236.
- Bao AT, Pei SF, Tang XY, *et al.* Rapid determination of 8 pesticide residues in instant tea powder by QuEChERS-HPLC-MS/MS [J]. *Food Fement Ind*, 2018, 44(5): 232-236.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



陈思敏, 助理工程师, 主要研究方向为食品理化检测与分析。
E-mail: 853250093@qq.com



梁旭霞, 博士, 主任技师, 主要研究方向为食品理化检测与食品安全。
E-mail: liangxuxia@126.com