

高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶中 47 种农药残留

胡林林^{*}, 郝海亮, 石桢桢

(合肥谱尼测试科技有限公司, 合肥 230009)

摘 要: **目的** 建立一种高效液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)测定茶叶中 47 种农药残留的分析方法。**方法** 样品经乙腈、低温超声提取, 采用改进的 QuEChERS 方法对样品进行净化处理, 有效降低样品中复杂基质所带来的背景干扰, 再经 LC-MS/MS 分析, 外标定量。**结果** 47 种农残在 1~50 $\mu\text{g/L}$ 范围内具有较好的线性关系, 相关系数 r 均大于 0.995。加标水平为 5、10、20 $\mu\text{g/kg}$ 时, 47 种农药的回收率在 60%~120%, 相对标准偏差小于 10%, 同时对 3 种不同的茶叶进行加标回收率分析, 回收率在 60%~120%。**结论** 该方法快速、准确、灵敏, 适合测定适用于茶叶中 47 种农药残留的检测。

关键词: 农药残留; 快速; 液相色谱-质谱联用法

Determination of 47 kinds of pesticide residues in tea by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

HU Lin-Lin^{*}, HAO Hai-Liang, SHI Hui-Zhen

(Pony Testing International Group, Hefei 230009, China)

ABSTRACT: Objective To establish a sensitive method for the determination of 47 kinds of pesticide residues in tea by liquid chromatography-tandem mass spectrometry(LC-MS/MS). **Methods** The samples were extracted with acetonitrile, followed by ultrasonic extraction at lower temperatures. The modified QuEChERS method was used to purify extraction solution for removing interference matrix from agricultural products, purified samples was analysed by LC-MS/MS and quantified by the external standard method. **Results** The calibration curves of 47 kinds of pesticide residues were linear in the range of 1–50 $\mu\text{g/L}$ with correlation coefficients more than 0.995. The average recoveries of the 47 kinds of pesticides were almost in the range of 60%–120% at the spiked levels of 5, 10, 20 $\mu\text{g/kg}$, and the relative standard deviations were less than 10%. At the same time, the recovery rates of three kinds of different tea were 60%–120%. **Conclusion** This method is rapid, accurate and sensitive, and could meet the requirement for the determination of the 47 kinds of pesticide residues in tea.

KEY WORDS: pesticide residue; rapid; liquid chromatography-tandem mass spectrometry

^{*}通讯作者: 胡林林, 硕士, 中级工程师, 主要研究方向为食品检测。E-mail: hflab@ponytest.com

^{*}Corresponding author: HU Lin-Lin, Master, Engineer, Hefei Pony Testing Technology Co., Ltd., Floor 9, Building 7, Tianyuan Dic Science Park, No. 66 Qianshui East Road, High-Tech Zone, Hefei 230009, China. E-mail: hflab@ponytest.com

1 引言

茶叶与其它植物源性食品相比,富含茶多酚类和色素类化合物,经不同工艺加工的茶叶产品成分也有很大差异。中国是世界上最大的茶叶种植国,茶叶作为不可缺少的健康饮品,也是我国重要的出口农产品,欧洲、日本作为我国茶叶的重要进口国,制定了许多非常严格的农药最大残留标准^[1]。

农药残留^[2]分析作为一项对复杂混合物中痕量组分的分析技术,它要求精细的微量操作手段,灵敏度高,特异性强。目前农残检测净化方式多采用传统方法^[3],如液固萃取、超声波提取、微波辅助萃取、加速溶剂萃取、浊点萃取、固相萃取、超临界流体萃取、固相微萃取、逆流萃取等提取和净化方法。但这些前处理技术过程复杂^[4],步骤繁琐,试剂用量大,检测成本高,干扰较大且不能满足大批量样品多组分快速测定要求。茶叶农残的限量依据 GB 2763-2016《食品安全国家标准 茶叶中最大农药残留限量标准》^[5],而农残依据的检测方法各不一致,常用检测方法包括酶联免疫法、气相色谱法^[6]、气相色谱-质谱法^[7]、液相色谱法^[8]、液相色谱-质谱法^[9]等,酶联免疫分析法、气相色谱法^[10]、液相色谱法^[11]的灵敏度较低,选择性和特异性较差,不适于多种农残痕量分析的要求。

农残检测结果准确度受样品前处理、检测方法、检测仪器等影响,其中样品前处理是仪器方法分析农药残留的关键技术,占用的操作时间超过整个分析周期的 60%,而分析误差中 30%来源于样品的前处理过程,研制茶叶中多种农药残留高效的前处理方法成为迫切的需求,检测仪器中液相色谱-质谱法^[12]因具有灵敏、准确和快速等特点,适用于分析基质复杂、背景干扰严重的痕量化合物。本研究采用高效液相色谱-串联质谱联用技术^[13,14],针对检测频率较高的茶叶,优化色谱质谱条件,以改进的 QuEChERS^[15]方法为前处理手段,建立茶叶中 47 种农药残留的定性确证和定量检测方法,提高检测效率,降低检测成本,以期对茶叶中农药残留的监控提供参考依据。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

LC-MS/MS 1290-6460 液相色谱-串联质谱仪[安捷伦科技(中国)有限公司]; TGL-20M 高速冷冻离心机(湖南湘仪实验室仪器有限公司); USE-12S 固相萃取装置(北京优晟联合科技有限公司); EFAA-DC-24 氮吹仪(上海安谱实验科技有限公司); KQ-500E 超声波清洗机(昆山超声仪器有限公司); 微孔滤膜(0.22 μm , 天津圣泽科技公司); XW-80 旋涡混合器(海门市其林贝尔公司)。

乙腈、甲醇、丙酮(色谱级,德国 Merck 公司); 甲酸(色

谱级,美国 Sigma 公司); 无水氯化钠、乙酸铵、无水硫酸镁(优级纯,上海国药集团); N-丙基乙二胺吸附剂(PSA, 粒径 40~60 μm , 平均孔径 100 A, 美国 Agilent 公司); 实验室用水为一级水(经 MW-D50 北京盈安美成科学仪器有限公司超纯水器纯化)。

农药标准品: 草甘膦、噻虫嗪、乙酰甲胺磷、吡蚜酮、灭线磷、内吸磷(标准品浓度均为 100 mg/L, 北京曼哈格生物科技有限公司); 丁醚脲、多菌灵、杀螟硫磷、啶螨醚、噻螨酮、甲胺磷、啉虫脒、甲基对硫磷、克百威、硫环磷(标准品浓度均为 100 mg/L, 北京坛墨北京坛墨质检科技有限公司); 苯醚甲环唑、啉虫脒、氟氰茚菊酯和高效氟氰茚菊酯、噻嗪酮(标准品浓度均为 100 mg/L, 德国 Dr.Ehrenstorfer 公司); 杀螟丹、六六六、滴滴涕、联苯菊酯、三氯杀螨醇、甲基硫环磷、氰戊菊酯和 S-氰戊菊酯、水胺硫磷、特丁硫磷、茚虫威、氯唑磷、虫螨腈(标准品浓度均为 100 mg/L, 农业部环境保护科研监测所); 甲氰菊酯、硫丹、氯氟氰菊酯和高效氯氟氰菊酯、灭多威、氯菊酯、溴氰菊酯、氯氰菊酯和高效氯氰菊酯、氟氰戊菊酯、敌百虫、甲拌磷、辛硫磷、氧乐果(标准品浓度均为 100 mg/L, 农业部环境质量监督检验测试中心); 吡虫啉、除虫脲(标准品浓度均为 100 mg/L, 中国计量科学研究院)。

茶叶样品: 当地市场采购。

2.2 标准溶液的配制

分别取适量的农药标准品,用乙腈分别配制成 20 $\mu\text{g/mL}$ 的标准储备液,于 -24 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存,根据需要用乙腈逐级配制混合标液 1.0、2.0、5.0、10.0、50.0 $\mu\text{g/L}$ 的系列混合标准工作溶液。

2.3 样品的提取

取茶叶于食品粉碎机中粉碎,称取粉碎混匀试样 10 g 于 50 mL 具塞离心管中,加入 5 mL 水浸泡 10 min,加入 5.0 g 氯化钠,涡旋 1 min,加入 30 mL 乙腈,低温超声提取 20 min,再加入 3.0 g 无水硫酸镁,涡旋 30 s, 10000 r/min 离心 5 min,取上清液浓缩,氮吹至干,用 5 mL 乙腈溶解残留物,待净化。

2.4 QuEChERS 净化

取待净化液 5 mL,置于装有 N-丙基乙二胺(PSA)填料 300 mg、无水硫酸镁 700 mg 的净化离心管中,涡旋 2 min,离心后取上清液 2 mL,氮气吹至近干,用 1 mL 乙腈定容,用 0.22 μm 滤膜过滤,待上机。

3 结果与分析

3.1 色谱分离条件

色谱柱: Rapid Resolution HD (2.1 mm $\times$ 50 mm, 1.8 μm); 流动相: 5 mmol/L 乙酸铵与 0.1% 甲酸(V:V)的水溶

液(A)与 0.1%甲酸乙腈(B)组成; 梯度洗脱程序: 0~0.1 min, 10%B; 0.1~1 min, 10%B; 1~6 min, 50%B; 6~10 min, 90%B; 10~15 min, 90%B; 15~20 min, 10%B; 20~25 min, 10%B; 流速: 0.3 mL/min; 进样量: 2 μ L; 柱温箱: 30 $^{\circ}$ C; 分析时间: 25 min。

3.2 农残品种的筛选

茶叶种植过程中使用的农药种类杂且多, GB 2763-2016《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中对茶叶中农药残留限值做出明确规定, 但针对不同种农药残留, 给出了不同的检测方法, 检测周期较长, 本文选择 GB 2763-2016 中茶叶必检的 47 种农药残留进行测定, 利用液相色谱-串联质谱仪对其进行检测, 大大缩短检测时间。

3.3 质谱分析参数

离子源: ESI(electron spray ionization)电离源, 正/负离子监测模式, 喷雾电压 500 V, 离子源温度 350 $^{\circ}$ C, 雾化压力 4.5×10^5 Pa, 选择母离子相应较高的模式, 再进行子离子扫描, 每个化合物选择 2 对响应值较高的特征离子作为定性离子及定量离子, 并对其去簇电压、碰撞能量进行优化, 优化的质谱参数见表 1。

3.4 样品前处理优化

3.4.1 不同提取溶剂对前处理的影响

本研究以回收率为指标, 比对 3 种有机溶剂对于样品前处理的影响, 以吡虫啉、啶虫脒、多菌灵、噻虫嗪为例, 回收率见图 1。

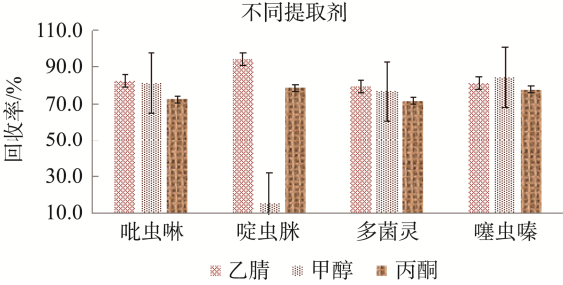


图 1 前处理不同提取溶剂对农残回收率的影响(n=3)
Fig.1 Effect of different extraction solvents on the recovery of pesticide residues(n=3)

从图中看出, 乙腈提取的回收率比较好, 其中甲醇对很多物质的溶解力较好, 在提取农产品过程中, 提取液比较浑浊, 杂质较多, 对部分农残有影响, 丙酮作为提取剂, 回收率不错, 但因溶剂效应, 对标准品峰型和分离度有一定的影响, 故选择乙腈为提取溶剂。

3.4.2 不同净化方式对前处理的影响

本研究以回收率为指标, 比较 5 种不同净化方式对于样品农残回收率的影响, 以吡虫啉、啶虫脒、多菌灵、噻虫嗪为例, 回收率见图 2。

从图中看出, 各种预处理小柱对农残存在一定的选择性, 净化时, 部分农残的回收率较低。而 PSA 与硫酸镁配合使用的净化方法, 回收率比较好, 因为 PSA 为正相吸附剂^[5], 要求含水量越少效果越好, 而硫酸镁吸水能力佳、粒度更小, 两者配合使用效果显著, 通过实验比对, PSA 300 mg+MgSO₄ 700 mg 提取对农残损失最小, 回收率明显高于其它方法。

表 1 测定 47 种农药的质谱参数条件
Table 1 Determination of mass spectrometry parameters for 47 kinds of pesticides

序号	名称	保留时间/min	母离子(m/z)	子离子(m/z)	碰撞能 E/eV
1	苯醚甲环唑	4.609	406	250.9,265.0	15,25
2	吡虫啉	1.689	256	209,175	13,18
3	氯噻啉	5.047	262	181,122.1	15,30
4	除虫脒	8.428	311	158,141	25,30
5	哒螨灵	1.474	365	309,147	15,25
6	丁醚脒	1.196	385	329,278	20,35
7	多菌灵	3.215	192	160,132	20,35
8	氟氯氰菊酯和高效氟氯氰菊酯	3.687	467	225,141	20,35
9	甲氰菊酯	6.782	350	129,97	10,13
10	硫丹	8.125	407	97, 338	32/15
11	灭多威	6.489	163	88,103	30,38
12	噻虫嗪	5.125	292	211,181	10,22
13	噻嗪酮	4.017	306	116,106	15,35
14	杀螟丹	10.669	150	110,71	13,69
15	氯菊酯	6.128	391	169,147	22,35

续表 1

序号	名称	保留时间/min	母离子(m/z)	子离子(m/z)	碰撞能 E/eV
16	溴氰菊酯	6.284	523	281,181	20,30
17	氯氰菊酯和高效氯氰菊酯	6.378	433	162,192	15,25
18	杀螟硫磷	3.485	278	125,143	20,30
19	乙酰甲胺磷	3.468	184	143,95	25,35
20	啶螨醚	12.642	307	162,57	35,25
21	噻螨酮	11.218	353	228,168	15,25
22	三氯杀螨醇	4.669	391	169,147	25,30
23	甲胺磷	5.012	142	94,112	25,35
24	吡蚜酮	1.321	208	105,79	21,47
25	敌百虫	2.865	257	221,109	7,20
26	啶虫脒	2.102	223	126,56	16,80
27	甲拌磷	4.189	261	97,75	30,5
28	甲基对硫磷	8.158	264	232,125	20,28
29	克百威	2.025	222	165,123	20,28
30	硫环磷	6.567	256	228,140	10,25
31	灭线磷	3.669	256	228,140	10,25
32	氰戊菊酯和 S-氰戊菊酯	7.514	437	207,154	15,22
33	水胺硫磷	10.487	288	228,214	15,23
34	特丁硫磷	9.623	289	57,103	35,30
35	辛硫磷	5.889	299	129,97	10,20
36	氧乐果	7.741	214	183,125	8,22
37	茚虫威	2.384	528	247,218	10,20
38	氯唑磷	4.842	314	162,120	20,30
39	内吸磷	7.665	259	89,61	8,47
40	虫螨腈	7.479	471	81,321	30,10
41	3-羟基克百威	4.078	238	220,163	5,10
42	甲拌磷亚砷	5.084	310	143,97	20,40
43	甲拌磷砷	5.128	277	143,97	20,40
44	甲基硫环磷	5.684	228	109,168	8,30
45	氯氟氰菊酯和高效氯氟氰菊酯	6.157	177	233,192	40,50
46	氟氰戊菊酯	10.124	472	233,192	40,47
47	联苯菊酯	4.415	424	91,355	40,20

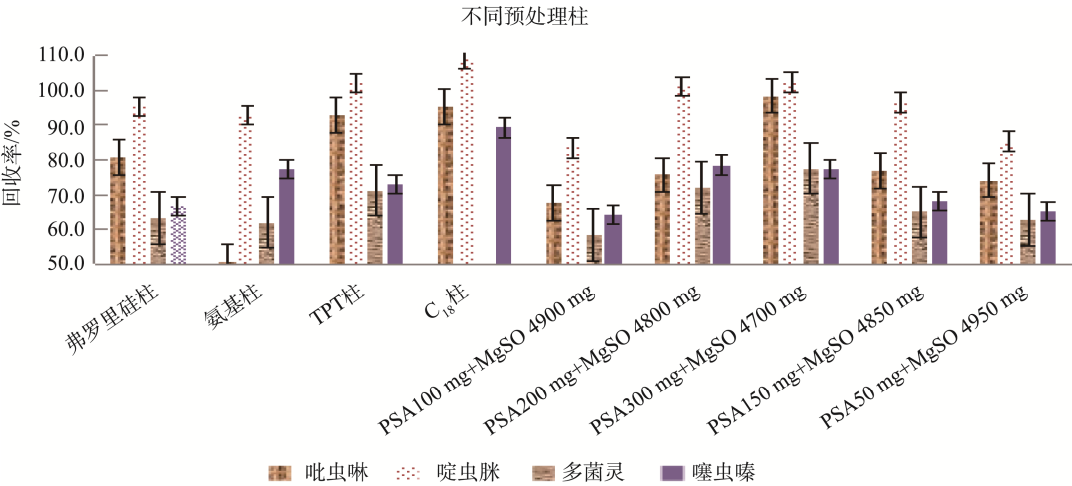


图 2 不同净化方式对农残回收率的影响(n=3)

Fig.2 Effect of different purification mode on the recovery of pesticide residues (n=3)

3.5 标准曲线、回收率及精密度

配制 47 种农药相应浓度的标准溶液, 用多反应检测 (multiple reaction monitoring, MRM) 的模式进行检测, 绘制标准曲线, 结果发现, 各种农药质量浓度在 1.0~50 µg/L 范围内具有较好的线性关系, 其相关系数均大于 0.995。线性方程及线性相关系数见表 2。

对绿茶阴性样品进行加标回收实验, 加标的水平分别为 5、10、20 µg/kg, 制备 6 份, 按上述方法提取、净化样品, 上机测试, 计算平均回收率和精密度。结果表明分

析物的平均回收率在 70%~120%之间, 精密度均小于 10%。加标实验的回收率、相对标准偏差见表 2。

3.6 3 种茶叶样品加标回收率分析

对任意 3 种茶叶进行 47 种农残加标实验, 取 3 种茶叶的阴性样品, 制备均匀, 加标的水平为 10 µg/kg, 采用本方法提取、净化, 上机测试。结果表明 3 种茶叶中 47 种农药的平均回收率在 61.7%~113.1%之间, 本方法可用于茶叶中 47 种农药残留的检测。加标实验的回收率见表 3。

表 2 47 种农药线性回归方程、相关系数及 3 个加标水平下的农药回收率及精密度(n=6)
Table 2 47 kinds of pesticides regression equation, a linear correlation coefficient, the detection limit, the recovery and accuracy (n=6)

序号	名称	线性方程	相关系数 r	5 µg/kg		10 µg/kg		20 µg/kg	
				回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
1	苯醚甲环唑	Y=1826.190178X	0.998	83.2	4.8	85.8	6.3	80.6	6.8
2	吡虫啉	Y=1782.201650X	0.998	80.8	3.1	81.2	4	86.8	4.5
3	氯噻啉	Y=3131.423820X	0.996	75.6	3.7	76.2	4.5	64.2	3.1
4	除虫脲	Y=1243.291873X	0.999	89.2	5.5	85.1	5	82.3	5.9
5	哒螨灵	Y=2825.205689X	0.997	88.4	3.6	75.3	4.2	79.6	6.6
6	丁醚脲	Y=11876.724769X	0.998	88.1	2.2	105.0	1.2	90.4	2.3
7	多菌灵	Y=13569.547821X	0.998	85.6	5.6	107.2	5.4	93.2	4.5
8	氟氯氰菊酯和高效氟氯 氰菊酯	Y=36043.828312X	0.999	81.2	8.9	77.3	7.8	82.5	8.7
9	甲氰菊酯	Y=33412.185254X	0.998	76.8	5.6	98.3	2.6	77.9	5.1
10	硫丹	Y=4159.2541336X	0.998	80.8	5.4	76.4	3.6	82.3	2.5
11	灭多威	Y=3940.248423X	0.999	81.2	3.2	81.4	2.8	90.4	3.6
12	噻虫嗪	Y=1123.412363X	0.999	81.4	2.5	81.4	2.1	84.6	2.6
13	噻嗪酮	Y=12810.164246X	0.999	87.7	5.3	75.7	5.6	80.1	4.3
14	杀螟丹	Y=40214.215510X	0.997	80.7	6.2	83.1	5.6	83.2	4.5
15	氯菊酯	Y=3255.215843X	0.998	69.8	10.1	77.7	9.2	75.6	8.5
16	溴氰菊酯	Y=3204.1321521X	0.998	72.3	7.4	65.3	7.6	71.3	8.5
17	氯氰菊酯和高效氯氰菊 酯	Y=2842.155123X	0.998	69.6	7.8	75.6	9.6	66.8	6.4
18	杀螟硫磷	Y=2155.441121X	0.998	83.6	6.4	87.2	6.4	85.1	4.5
19	乙酰甲胺磷	Y=2541.155110X	0.998	85.1	5.6	88.4	3.5	87.6	5.6
20	啶螨醚	Y=254.511550X	0.998	70.7	7	80.7	2.6	76.5	7.3
21	噻螨酮	Y=356.514747X	0.998	76.8	4.6	86.6	2.6	77.9	4.5
22	三氯杀螨醇	Y=5525.115510X	0.998	85.1	5.6	85.1	4.6	81.2	5.7
23	甲胺磷	Y=3647.441100X	0.998	74.2	5.9	82.2	6.3	70.2	9.6
24	吡蚜酮	Y=17882.1155121X	0.998	80.3	3.2	77.3	2.1	109.5	5.6
25	敌百虫	Y=87718.2558511X	0.999	92.1	4.6	88.4	1.7	93.4	4.8
26	啶虫脒	Y=63005.115054X	0.998	98.6	2.1	90.5	5.9	82.1	7.2

续表 2

序号	名称	线性方程	相关系数 r	5 $\mu\text{g/kg}$		10 $\mu\text{g/kg}$		20 $\mu\text{g/kg}$	
				回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
27	甲拌磷	$Y=22854.581101X$	0.999	99.4	5.6	92.4	2.6	100.1	4.5
28	甲基对硫磷	$Y=33251.055111X$	0.998	72.5	6.4	72.6	4.6	71.1	5.6
29	克百威	$Y=371201.125107X$	0.999	81.9	5	87.4	4.5	89.3	2.6
30	硫环磷	$Y=7164.251580X$	0.998	71.5	3.2	77.3	3	77	3.1
31	灭线磷	$Y=36471.551741X$	0.998	82.1	6.8	75.6	5.4	80.9	5.7
32	氰戊菊酯和 S-氰戊菊酯	$Y=54158.541148X$	0.998	81.3	3.2	77	2.3	80.2	3.5
33	水胺硫磷	$Y=21620.251201X$	0.998	78.6	4.5	76.6	3.6	77.4	4.6
34	特丁硫磷	$Y=36520.547412X$	0.998	70.6	2.6	73.4	2.8	71.8	2.9
35	辛硫磷	$Y=21882.255417X$	0.998	79.3	2.7	82.1	2.1	80.6	3.6
36	氧乐果	$Y=36502.625541 * X$	0.998	70.4	5.6	69.5	5.4	73.6	5.4
37	茚虫威	$Y=8251.665115X$	0.998	85.6	1	88.5	2	82.6	2.5
38	氯唑磷	$Y=3366.610216X$	0.998	68.2	6.1	64.3	4.5	70.6	5.6
39	内吸磷	$Y=36524.369818X$	0.998	81.3	1.2	78.6	2.3	79.1	2.6
40	虫螨腈	$Y=28423.511410X$	0.998	80.5	7.5	82.6	3.6	77.4	3.7
41	3-羟基克百威	$Y=16842.363841X$	0.999	92.1	3.5	90.4	2.1	90.2	3.9
42	甲拌磷亚砷	$Y=25262.268544X$	0.998	85.3	2.2	88.9	3.2	84.6	3.7
43	甲拌磷砷	$Y=22584.687410X$	0.998	84.6	2.3	85.9	2.3	80.7	4.5
44	甲基硫环磷	$Y=6325.510047X$	0.998	75.1	5.3	66.6	3.9	77	4.9
45	氯氟氰菊酯和高效氯氟 氰菊酯	$Y=7394.418743X$	0.998	80.9	3.88	92.8	3.17	95.3	2.54
46	氟氰戊菊酯	$Y=2641.512125X$	0.998	73.3	4.04	82	4.12	90.5	3.65
47	联苯菊酯	$Y=4712.474111X$	0.998	72.5	7.2	77.4	5.6	81.2	7.3

表 3 3 种茶叶中 47 种农药的回收率
Table 3 Average recovery of 47 pesticides in 3 kinds of tea

序号	名称	绿茶/%	红茶/%	白茶/%
1	苯醚甲环唑	82.4	79.7	98.7
2	吡虫啉	72.5	69.2	89.9
3	氯噻啉	75.4	69.8	72.5
4	除虫脲	98.2	76.6	83.8
5	哒螨灵	82.3	71.8	81.5
6	丁醚脲	82.4	71.2	93.3
7	多菌灵	77.4	83.4	99.1
8	氟氯氰菊酯和高效氟氯氰菊酯	84.3	65.1	91.3
9	甲氰菊酯	81.2	62.2	90.2
10	硫丹	70	61.7	75.4
11	灭多威	69.1	76.7	84.2
12	噻虫嗪	75.3	72.1	88.1
13	噻嗪酮	76.1	71.7	104

续表 3

序号	名称	绿茶/%	红茶/%	白茶/%
14	杀螟丹	99.4	78.4	110.8
15	氯菊酯	78.4	64.7	76.3
16	溴氰菊酯	75.4	70.7	80.4
17	氯氰菊酯和高效氯氰菊酯	72.8	64.9	80.2
18	杀螟硫磷	88.0	70.8	90.0
19	乙酰甲胺磷	96.5	82.9	104.8
20	啶螨醚	80.8	73.4	69.5
21	噻螨酮	81.3	77.2	76.7
22	三氯杀螨醇	91.5	89.4	71.5
23	甲胺磷	77.1	71.8	63.2
24	吡蚜酮	78.7	77.4	61.9
25	敌百虫	86.7	81.5	88.3
26	啉虫脒	88.2	77.4	81.9
27	甲拌磷	85	91.2	77.6
28	甲基对硫磷	78.1	82.3	65.1
29	克百威	81.3	80.6	88.2
30	硫环磷	67.3	67.7	73
31	灭线磷	78.1	75.7	81.3
32	氰戊菊酯和 S-氰戊菊酯	79.8	88.4	84.3
33	水胺硫磷	79.7	76.8	77.7
34	特丁硫磷	75.1	74.1	66.6
35	辛硫磷	68.2	83.7	77.2
36	氧乐果	68.3	71.3	64.2
37	茚虫威	82	84.3	78.5
38	氯唑磷	68.2	65.4	77.4
39	内吸磷	74.9	87.4	68.2
40	虫螨腈	71.3	85.2	75.1
41	3-羟基克百威	88.2	92.8	73.1
42	甲拌磷亚砷	90.3	83.4	89.2
43	甲拌磷砷	75.8	74.3	75.1
44	甲基硫环磷	76.3	80.9	62.8
45	氯氟氰菊酯和高效氯氟氰菊酯	66.4	69.0	82.7
46	氟氰戊菊酯	97.9	71.6	104.2
47	联苯菊酯	84.1	73	113.1

4 结论与讨论

本研究采用改进的 QuEChERS 方法为前处理手段, 用 LC-MS/MS 快速、准确的测定茶叶中 47 种农药残留的含量。47 种农残在 1~50 $\mu\text{g/L}$ 范围内具有较好的线性关系, 相关系数均大于 0.995。加标水平为 5、10、20 $\mu\text{g/kg}$ 时, 47

种农药的回收率在 60%~120%, 相对标准偏差小于 10%。同时对 3 种不同茶叶进行加标回收率分析, 回收率在 60%~120%。实验证明, 此方法定性、定量分析、线性关系、回收率均较满意, 显著缩短了检测时间, 保证检测结果的准确性和再现性。

本方法适用于茶叶中 47 种农药残留的检测, 实现茶

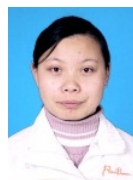
叶这种复杂基质的一次提取, 高效净化, 缩短检测时间, 提高了检测效率。此外本方法降低了部分农药残留的检出限, 为茶叶农药残留检测提供更精确的检测, 保证食品安全。

参考文献

- [1] 焦彦朝, 李志, 徐孟怀, 等. 国内外茶叶农药最大残留限量标准比较分析[J]. 四川理工学院学报(自然科学版), 2019, 32(3): 7-12.
Jiao YC, Li Z, Xu MH, *et al.* Comparison of standards for pesticide maximum residue limits of tea between China and abroad [J]. J Sic U Sci Eng, 2019, 32(3): 7-12.
- [2] 文洋, 谭君, 谭斌, 等. 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, (3): 106-111.
Wen Y, Tan J, Tan B, *et al.* Research progress of determination methods of pesticide residues in tea [J]. J Food Saf Qual, 2017, (3): 106-111.
- [3] 楼国柱, 徐倩, 白晓荣, 等. 不同提取剂对茶叶中多种农药残留检测影响的研究[J]. 食品科学, 2004, 25(12): 165-168.
Lou GZ, Xu Q, Bai XR, *et al.* Study on the influence of different extractants on the detection of pesticide residues in tea [J]. Food Sci, 2004, 25(12): 165-168.
- [4] 冯洁, 汤桦, 陈大舟, 等. 茶叶中 9 种有机氯和拟除虫菊酯农药残留的前处理方法研究[J]. 分析测试学报, 2010, 29(10): 1041-1047.
Feng J, Tang H, Chen DZ, *et al.* Study on pretreatment technique of nine organochlorine and pyrethroid pesticides in tea by GC-MS [J]. J Instrum Anal, 2010, 29(10): 1041-1047.
- [5] GB 2763-2016 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S].
GB 2763-2016 National food safety standard-Maximum residue limits of pesticides in food [S].
- [6] 苏剑锋, 钟茂生, 陈晶, 等. 气相色谱-质谱法与气相色谱法测定茶叶及茶叶加工品中 295 种农药残留[J]. 分析测试报告, 2015, 34(6): 625-638.
Su JF, Zhong MS, Chen J, *et al.* Multi-residue determination of 295 pesticides in tea and its products by gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography [J]. J Instrum Anal, 2015, 34(6): 625-638.
- [7] 陈健航, 叶瑜霏, 张少丰, 等. Carb/PSA 固相萃取净化-气相色谱质谱法测定茶叶中的 34 种农药成分[J]. 现代食品科技, 2012, (8): 1080-1083.
Chen JH, Ye YF, Zhang SF, *et al.* Determination of 34 pesticide residues in tea by GC-MS with Carb/PSA solid-phase extraction [J]. Mod Food Sci Technol, 2012, (8): 1080-1083.
- [8] 楼正云, 汤富彬, 陈宗懋, 等. 高效液相色谱法检测茶叶中噻虫嗪残留量[J]. 分析实验室, 2009, 28(5): 76-78.
Lou ZY, Tang FB, Chen ZM, *et al.* Determination of thiamethoxam residues in tea by HPLC [J]. Chin J Anal Lab, 2009, 28(5): 76-78.
- [9] 刘妍慧, 于常虹, 刘岩, 等. 基质固相分散萃取-高效液相色谱串联质谱法(HPLC-MS-MS)同时测定茶叶中 11 种农药残留量[J]. 茶叶科学, 2014, 34(3): 71-78.
Liu YH, Yu CH, Liu Y, *et al.* Simultaneous determination of 11 kinds of pesticide residues in tea by HPLC-MS-MS [J]. J Tea Sci, 2014, 34(3): 71-78.
- [10] 范会平, 高海军, 符锋, 等. 基质固相分散-气相色谱法测定小麦中 5 种拟除虫菊酯类农药残留[J]. 食品科学, 2011, 32(10): 167-170.
Fan HP, Gao HJ, Fu F, *et al.* Determination of pyrethroid pesticides multi-residues in wheat by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography [J]. Food Sci, 2011, 32(10): 167-170.
- [11] 陈红平, 刘新, 王川丕, 等. 超高压液相色谱-串联质谱测定茶叶中 10 种极性农药残留[J]. 分析实验室, 2011, 30(8): 48-53.
Chen HP, Liu X, Wang CP, *et al.* Determination of 10 polar pesticide residues in tea using ultra performance liquid chromatography and tandem mass [J]. Chin J Anal Lab, 2011, 30(8): 48-53.
- [12] 刘冰, 赵红霞. 超高效液相色谱-串联质谱法快速测定茶叶中 18 种农药残留[J]. 分析实验室, 2013, 32(10): 77-83.
Liu B, Zhao HX. Determination of eighteen pesticide residues in tea by ultra-high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Chin J Anal Lab, 2013, 32(10): 77-83.
- [13] 谢文, 钱艳, 丁慧瑛, 等. 液相色谱-电喷雾电离三级四级杆质谱法测定茶叶中 6 种烟碱类农药残留[J]. 分析化学, 2009, 37(4): 495-499.
Xie W, Qian Y, Ding HY, *et al.* Determination of six neonicotinoid pesticides residues in tea samples using high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2009, 37(4): 495-499.
- [14] 张新忠, 罗逢健, 陈宗懋, 等. 分散固相萃取净化超高效液相色谱串联质谱法研究茶叶与茶汤中茚虫威残留降解规律[J]. 分析测试学报, 2013, 32(1): 1-8.
Zhang XZ, Luo FJ, Chen ZM, *et al.* Study of indoxacarb residue degradation in tea and tea infusion by ultra high performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry after dispersive solid phase extraction cleanup [J]. J Instrum Anal, 2013, 32(1): 1-8.
- [15] 张媛媛, 张卓, 陈忠正, 等. QuEChERS 方法在茶叶农药残留检测中的应用研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, (9): 2711-2716.
Zhang YY, Zhang Z, Chen ZZ, *et al.* QuEChERS methodology and its application in pesticide residues determination in tea [J]. J Food Saf Qual, 2014, (9): 2711-2716.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



胡林林, 硕士, 中级工程师, 主要研究方向为食品检测。

E-mail: hflab@ponytest.com