

气相色谱-三重四极杆质谱法结合 QuEChERS 前处理同时测定茶叶中三氯杀螨醇、溴虫腈、6 种拟除虫菊酯类农药

张云, 李登昆, 刘祥萍, 赵士权

南京市疾病预防控制中心理化检验科, 江苏 南京 210003

DOI 10.13213/j.cnki.jeom.2020.20108

摘要:

[背景] 茶叶中农药残留问题热度一直居高不下, 目前鲜见利用气相色谱-三重四极杆质谱法同时测定茶叶中三氯杀螨醇、溴虫腈、6 种拟除虫菊酯。

[目的] 采用 QuEChERS 法进行样品前处理, 建立气相色谱-三重四极杆质谱法同时测定茶叶中三氯杀螨醇、溴虫腈、6 种拟除虫菊酯残留的方法。

[方法] 准确称取 2.0 g 茶叶试样于离心管, 纯净水浸泡后, 乙腈-乙酸振荡提取, 无水硫酸镁除水, 醋酸钠盐析分层, 上层有机提取液加到内含硫酸镁、N-丙基乙二胺、十八烷基硅胶键合相及石墨化炭黑的分散固相净化管中净化离心, 净化液氮吹浓缩后加内标环氧七氯 B, 乙酸乙酯定容, 经串联双柱 DB-5MS 色谱柱分离, 进入三重四极杆质谱端进行多反应离子监测模式测定, 保留时间及离子对定性, 内标法定量测定。60 份市售茶叶样品按上述步骤处理后, 上机同时测定三氯杀螨醇、溴虫腈、6 种拟除虫菊酯农药含量, 计算方法的线性范围、检出限、定量限、回收率和精密度。

[结果] 在 $10\sim 500\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 质量浓度范围内, 8 种农药工作曲线相关系数均大于 0.998, 方法的检出限 (信号噪音比为 3) 为 $0.51\sim 12.93\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 定量限 (信号噪音比为 10) 为 $1.69\sim 43.10\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在低、中、高 3 个浓度添加水平下 (0.150 、 0.375 、 $1.500\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 方法的回收率在 $74.4\%\sim 110.0\%$, 相对标准偏差范围为 $2.38\%\sim 14.40\%$ ($n=7$), 相对标准偏差均小于 20%。茶叶样品中: 54 份检出混合农药残留, 1 份检出单种农药残留; 氯氟氰菊酯有 1 份茶叶样品超标, 氰戊菊酯有 3 份样品超标。

[结论] 本研究建立的方法操作简单, 快速, 适用于大批量茶叶中 8 种农药残留的快速筛查和定量检测。

关键词: 茶叶; 气相色谱-三重四极杆质谱法; 多反应离子监测; 农药残留; QuEChERS

Determination of dicofol, chlorfenapyr, and six kinds of pyrethroids in tea leaves by gas chromatography tandem mass spectrometry combined with QuEChERS pretreatment ZHANG Yun, LI Deng-kun, LIU Xiang-ping, ZHAO Shi-quan (Physical and Chemical Laboratory, Nanjing Municipal Center for Disease Control and Prevention, Nanjing, Jiangsu 210003, China)

Abstract:

[Background] The pesticide residues in tea leaves are widely concerned. At present it is rarely reported that gas chromatography tandem mass spectrometry is used to simultaneously determine dicofol, chlorfenapyr, and six kinds of pyrethroids.

[Objective] This study aims to establish a method for simultaneous determination of dicofol, chlorfenapyr, and six kinds of pyrethroids in tea leaves by gas chromatography tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) combined with QuEChERS method for pretreatment.

[Methods] First, 20 g tea leaves were accurately weighted into a centrifuge tube, soaked in water, shaken and extracted with acetonitrile-acetic acid, dehydrated with magnesium sulfate, and salted with sodium chloride. Second, the upper organic extracts were purified and centrifuged in a disperse solid phase extraction tube containing magnesium sulfate, N-propyl ethylenediamine, octadecylsilane bonded silica gel, and graphited carbon black, concentrated by nitrogen blowing, and then added with internal standard heptachlor exo-epoxide isomer B and ethyl acetate.

基金项目

南京市卫生健康委重点资助项目 (ZKX17048)

作者简介

张云 (1991—), 女, 学士, 技师;
E-mail: 1250116596@qq.com

通信作者

刘祥萍, E-mail: 820391604@qq.com

利益冲突 无申报

收稿日期 2020-03-16

录用日期 2020-04-22

文章编号 2095-9982(2020)08-0812-06

中图分类号 R115

文献标志码 A

引用

张云, 李登昆, 刘祥萍, 等. 气相色谱-三重四极杆质谱法结合 QuEChERS 前处理同时测定茶叶中三氯杀螨醇、溴虫腈、6 种拟除虫菊酯类农药 [J]. 环境与职业医学, 2020, 37(8): 812-817.

本文链接

www.jeom.org/article/cn/10.13213/j.cnki.jeom.2020.20108

Funding

This study was funded.

Correspondence to

LIU Xiang-ping, E-mail: 820391604@qq.com

Competing interests None declared

Received 2020-03-16

Accepted 2020-04-22

To cite

ZHANG Yun, LI Deng-kun, LIU Xiang-ping, et al. Determination of dicofol, chlorfenapyr, and six kinds of pyrethroids in tea leaves by gas chromatography tandem mass spectrometry combined with QuEChERS pretreatment[J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2020, 37(8): 812-817.

Link to this article

www.jeom.org/article/en/10.13213/j.cnki.jeom.2020.20108

After DB-5MS column separation, the target chemicals were determined by gas chromatography-tandem mass spectrometry with multi-reaction monitoring mode, quantified with retention time and ion pairs, and quantified by internal standard method. Retail tea leaf samples were collected to simultaneously determine dicofol, chlorfenapyr, and six kinds of pyrethroids according to the above established method, then the linear ranges, limits of detection, quantitative limits, recoveries, and precisions were calculated.

[Results] The linear ranges of the selected eight kinds of pesticides were 10-500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, the correlation coefficients were all greater than 0.998, the method limits of detection ($S/N=3$) were 0.51-12.93 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, the quantitative limits ($S/N=10$) were 1.69-43.10 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. At three spiked levels of 0.150, 0.375, and 1.500 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, the recoveries were from 74.4% to 110.0%, and the relative standard deviations were from 2.38% to 14.40% ($n=7$), all less than 20%. Of the collected tea leaf samples, 54 samples were detected positive of mixed pesticide residues, and 1 sample positive of single pesticide residues; 1 samples were unqualified for cyhalothrin, and 3 samples for fenvalerate.

[Conclusion] The method is easy, fast, and suitable for rapid screening and quantification of the eight pesticides in large quantities of tea samples.

Keywords: tea; gas-chromatography tandem mass spectrometry; multi-reaction monitoring; pesticide residues; QuEChERS

茶叶的种植在我国具有几千年的历史,而茶叶种植过程伴随着虫螨灾害,杀虫剂、杀螨剂的使用也就不可避免。杀虫剂、杀螨剂品种繁多,在日常工作中主要使用三氯杀螨醇、溴虫腈、拟除虫菊酯类农药。三氯杀螨醇,对螨虫的生长周期均具有良好的杀伤作用,是一种低毒代表性杀螨剂^[1]。溴虫腈又名虫螨腈,杀螨活性高于三氯杀螨醇,杀虫效果优于氯氰菊酯和氟氯氰菊酯,杀螨杀虫效率高。拟除虫菊酯作为仿生合成的广谱代表性杀虫剂,具有高效、低毒、快降解、低残留的特点^[2]。这三类农药杀虫杀螨原理不同,无交叉性,茶农经常联合使用以提高茶树产量,茶叶中农药残留问题也就随之而来^[3]。

茶叶因含有大量色素、氨茶碱、咖啡因等化学成分,基质复杂,提取液净化的问题关系着后续能否快速分离和准确分析,一直是茶叶样品残留分析的重点和难点。QuEChERS法是2003年Anastassiades和Lehotay等提出的一种样品前处理方法^[4],是一种新型的分散固相萃取方法,而分散固相萃取是基于高效液相与固相萃取发展起来的,原理是利用吸附剂中的填料去除提取液中的干扰物质从而净化提取液,近年来已广泛应用于食品^[1-3, 5-6]、环境水样^[7]和土壤污染物检测^[8]。QuEChERS因其简单、快速、低成本、安全等优势,已被欧盟标准EN15662法^[9]和美国标准AOAC 2007.01法^[10]运用于植物性样品中农药残留的测定。大多数文献报道茶叶中农药残留测定的样品前处理是通过固相萃取手段净化,提取液浓缩后上机测定^[11-13],过程耗时长,操作繁琐,废液废气产生较多,对环境污染大。而QuEChERS样品前处理过程通过向样品提取液中直接加入盐析剂和净化试剂包,能有效去除样品基质干扰,无需专门的提取装置,具有样品测定通量大,节约时

间、溶剂和成本,对实验操作人员身体危害低等优点。

对茶叶中三氯杀螨醇、溴虫腈、拟除虫菊酯单独测定的方法有很多,且大多是气相色谱法^[1, 8]和气相色谱-质谱法^[2-3, 11-13],但鉴于茶农联合使用多种农药,目前仅有少数文献报道同时测定三氯杀螨醇、溴虫腈、菊酯类的检测方法^[13]。对于茶叶这种复杂基质的样品,气相色谱法^[1, 8]仅依靠保留时间确证,易造成假阳性。而气相色谱-质谱法运用单离子监测方式^[12-13]对特征离子进行一次打碎,而三氯杀螨醇、溴虫腈、拟除虫菊酯类具有杂环或醛基等结构^[12],仅一次打碎,甄别其中无差别干扰离子存在困难,抗干扰能力差,选择性不高,定性、定量仍较困难。相比之下,本实验采用气相色谱-三重四极杆质谱联用技术,运用多反应离子监测模式(multiple reaction monitoring, MRM)即目标化合物经电子轰击源离子化后进入一级质谱,选择特定质荷比的前级离子进入碰撞池,在合适的碰撞电压下产生碎片离子,再选择特定的产物离子进入二级质谱进行监测,经2次碰撞、2次打碎,产生相同的碎片离子可能性减小,降低了无差别干扰离子干扰,设多个时间段和扫描通道同时分析待测物,选择性好,根据保留时间、定性定量离子对及丰度比进行定性定量。QuEChERS法能对不同性质的农药同时提取和净化,有机溶剂提取量少,与抗干扰能力强的二级质谱联用,弥补了最终提取液共萃取基质含量高和干扰杂质吸附不彻底的问题,有效地消除基质干扰和减少假阳性的检出率,降低了实验成本,提高了分析结果的准确度和精密度。本实验参照已有的国家标准^[14],用乙腈-乙酸提取茶叶中农药残留,QuEChERS试剂包净化,净化液浓缩后上气相色谱-三重四极杆质谱分析,MRM模式同时测定茶叶中8种农药残留。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

7890B-7000C 气相色谱-三重四级杆质谱联用仪(美国 Agilent), 离心机(美国 Thermo fisher), 氮吹仪(美国 Agilent), 数显型多管式涡旋混合器(苏州铂西瓦尔), 分析天平(瑞士 Mettler-Toledo), 微量可调移液枪(德国 Eppendorf), 1700 型气密性进样针(上海 Anpel), 陶瓷均质子(美国 Agilent), 15 m×0.25 mm×0.25 μm DB-5 MS 超惰性(Ultra Inert) 色谱柱(美国 Agilent), 新型 QuEChERS 提取包(6 g 无水硫酸镁、1.5 g 醋酸钠, 美国 Agilent), 新型 QuEChERS 净化管[1200 mg 硫酸镁、400 mg N-丙基乙二胺(N-propyl ethylenediamine, PSA)、400 mg 十八烷基硅胶键合相(octadecylsilane bonded silica gel, C₁₈)及 200 mg 石墨化炭黑(graphited carbon black, GCB), 美国 Agilent], 乙腈、丙酮、乙腈-乙酸、正己烷、乙酸乙酯(色谱纯, 德国 Merck)。标准品: 三氯杀螨醇 1000 mg·L⁻¹(农业农村部环保所)、溴虫腈 1000 mg·L⁻¹(北京坛墨质检)、6 种拟除虫菊酯 100 mg·L⁻¹(美国 o2si)、内标物外环氧七氯 B 100 mg·L⁻¹(北京坛墨质检)。

1.2 仪器条件

1.2.1 色谱条件 载气为高纯氮气(≥99.999%); 进样口温度 280℃, 进样量 1 μL; 不分流进样, 2.0 min 后开分流阀; 色谱柱: DB-5 MS Ultra Inert+ 电子气路控制(EPC)+DB-5 MS Ultra Inert; 色谱柱 1 流量为 0.9 mL·min⁻¹, 色谱柱 2 流量为 1.1 mL·min⁻¹; 柱箱升温程序: 60℃保持 1.0 min, 以 40℃·min⁻¹升至 170℃, 以 10℃·min⁻¹升至 310℃, 保持 3 min; 后运行柱中反吹条件: 进样口压力为 2 psi (1 psi=6.895 kPa), EPC 压力 50 psi, 柱温 310℃, 运行时间 5 min。

1.2.2 质谱条件 电子电离源: 70 eV; 离子源温度: 280℃; 前四极杆 Q1: 180℃; 后四极杆 Q2: 180℃; 传输线温度: 310℃; 碰撞气: 氮气, 1.5 mL·min⁻¹; 猝灭气: 氦气, 2.25 mL·min⁻¹; 溶剂延迟: 5 min; 检测方式: MRM。

1.3 实验方法

1.3.1 茶叶样品前处理 准确称取 2.0 g 茶叶试样于 50 mL 塑料离心管中, 加入 10 mL 纯净水涡旋混匀, 静置 30 min。再加入 15 mL 乙腈-乙酸(体积比 99:1) 震荡提取, 新型 QuEChERS 提取包及 1 颗陶瓷均质子, 剧烈震荡 1 min 后 4200 r·min⁻¹(离心半径 7.5 cm) 离心 5 min, 吸取 8 mL 上清液加到内含 1200 mg 硫酸镁、

400 mg PSA、400 mg C₁₈ 及 200 mg GCB 的 15 mL 分散固相净化管中, 涡旋混匀 1 min, 4200 r·min⁻¹(离心半径 7.5 cm) 离心 5 min, 准确吸取 2 mL 上清液, 40℃干浴氮吹至近干, 加入 10 μL 的内标储备液, 加入 1 mL 乙酸乙酯复溶, 过微孔滤膜, 用于测定。

1.3.2 标准溶液配制 分别准确吸取 6 种菊酯 500 μL, 三氯杀螨醇、溴虫腈各 50 μL, 至 5.0 mL 容量瓶中, 乙酸乙酯定容至刻度, 配成 10.0 mg·L⁻¹ 混合标准使用液, 临用现配。内标储备液配制: 准确吸取外环氧七氯 B 500 μL, 乙酸乙酯定容至 5 mL, 配成 10.0 mg·L⁻¹ 混合标准使用液, 临用现配。

1.3.3 基质溶液的制备 选用含目标待测物农药较低的茶叶试样作为基质样品(6 份), 按照样品前处理进行萃取净化, 基质溶液氮气吹干, 分别加入 1 mL 乙酸乙酯复溶, 过微孔滤膜至 15 mL 离心管中充分混合, 制得样品基质液。

1.3.4 工作曲线配制 精确吸取一定量混合标准使用液, 用样品基质液逐级稀释成质量浓度(后称浓度) 10、20、50、100、200、500 μg·L⁻¹ 的系列工作溶液, 每 1 mL 加入 10 μL 内标储备液(外环氧七氯 B 浓度 100 μg·L⁻¹)。以农药定量离子峰面积和内标物离子峰面积的比值为纵坐标, 农药标准溶液浓度和内标物浓度的比值为横坐标, 绘制标准曲线。

1.4 样品测定

根据 GB 2763—2019《食品中农药最大残留量》对三氯杀螨醇、溴虫腈、6 种拟除虫菊酯进行判定, 超出农药最大残留量标准判定为超标。本次实验收集了 60 份市售茶叶样品。种类主要包含黑茶(普洱)、绿茶、乌龙茶(青茶)等, 绿茶主要有 9 种类别, 青茶主要有 3 种类别。

2 结果

2.1 样品前处理的优化

2.1.1 提取溶剂的比较 对茶叶中 8 种农药在不同提取溶剂下(添加水平为 0.375 mg·kg⁻¹) 的回收率进行比较试验。本次实验比较了乙腈-乙酸(体积比 99:1)、乙腈和丙酮-正己烷(体积比 1:9) 3 种试剂对茶叶试样的提取效率。乙腈作为通用型提取溶剂, 对绝大多数农药均有很高的提取效率, 但对色素等提取能力弱, 可以有效减少色素杂质等干扰。丙酮-正己烷用于非极性农药提取效果好。实验发现乙腈-乙酸对 8 种农药的提取效率范围为 93.7%~100.4%, 乙腈的提取

效率范围为79.8%~104.3%，丙酮-正己烷提取效率范围为67.5%~132.5%。乙腈-乙酸的提取效率略高于乙腈，丙酮-正己烷的提取效率不太理想，但部分菊酯类农药在酸性条件下较稳定^[15]，综合考虑采用乙腈-乙酸作为提取溶剂。

2.1.2 QuEChERS 试剂包的选择 在QuEChERS试剂包选择时，Agilent公司生产的5982-5158分散试剂盒适用于AOAC方法^[10]，去除极性有机酸、某些糖类、多数酯类和固醇类效果明显，参照现行农药残留标准^[14]及相关文献^[8]，本实验采用了Agilent公司生产的5982-6670分散试剂盒，发现5982-6670在5982-5158的基础上添加了200 mg GCB，对茶叶中色素等杂质可有效去除，基质提取液明显色浅干净，色谱图背景杂质较少，有效地保护了色谱柱以及串联质谱的离子源。

2.1.3 基质效应 临床实验室标准化协会对基质效应的定义为：样品中除了目标化合物以外的其他成分对待测物测定值的影响，也就是指基质对分析方法准确性的干扰^[16]。基质效应可以用基质效应因子(matrix factor, MF)来表示，MF可用目标化合物在纯溶剂中的响应值与同等浓度下空白基质加标标准响应值的比值(百分数)来表示^[17]。MF值大于150%为基质抑制，小于70%为基质增强。不同系列浓度的8种农药的基质效应因子见图1。实验表明8种农药MF值均小于70%，表现为基质增强。由此采用工作曲线来抵消基质效应带来的回收率偏高的影响。

2.2 仪器条件

2.2.1 程序升温 8种目标化合物峰形分离良好，氟氯氰菊酯4个同分异构体、氯氰菊酯4个同分异构体、氰戊菊酯2个同分异构体在20.75 min能够较好分离，峰形良好。8种农药在20.75 min升温程序下，MRM模式总离子流色谱图见图2。

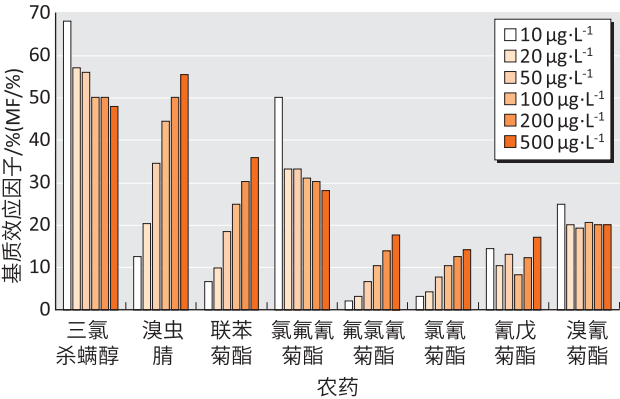
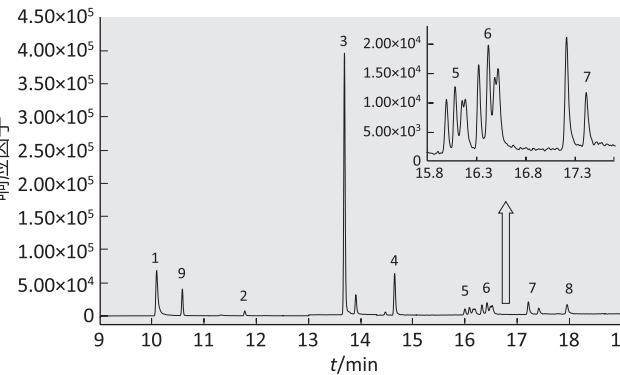


图1 不同系列浓度的8种农药的基质效应因子
Figure 1 Matrix effect factors for 8 pesticides at different concentrations



[注] 1：三氯杀螨醇；2：溴虫腈；3：联苯菊酯；4：氯氟氰菊酯；5：氟氯氰菊酯（4个峰）；6：氯氰菊酯（4个峰）；7：氰戊菊酯（2个峰）；8：溴氰菊酯；9：环氧七氯B（内标）。

图2 8种农药MRM模式总离子流色谱图
Figure 2 Chromatography of total ion flow in MRM mode of 8 pesticides

2.2.2 质谱参数 本法采用G9250AA-Agilent农药和环境污染MRM数据库推荐的待测化合物3对离子对，其中1对离子对用于定量分析，另外1~2对离子对用于定性分析。根据实验色谱质谱条件，确定每种化合物的保留时间、离子对、最优碰撞能量、相对离子丰度比。本法MRM模式下的8种农药的保留时间、离子对、相对离子丰度比及碰撞电压见表1。

表 1 8种农药的保留时间、相对离子丰度比以及碰撞能量							
Table 1 Retention time, ion pair abundance ratio, and collision energy of 8 pesticides							
农药	保留时间/min	离子对 1		离子对 2		离子对 3	
		碰撞能量/eV	相对离子丰度比/%	碰撞能量/eV	相对离子丰度比/%	碰撞能量/eV	相对离子丰度比/%
三氯杀螨醇	10.087	139.0>110.59 (15) *	100.0	250.0>138.9 (15)	13.0	—	—
溴虫腈	11.775	136.9>102.0 (15) *	100.0	246.9>227.0 (15)	61.5	327.8>246.8 (15)	51.0
联苯菊酯	13.690	181.2>165.2 (25) *	100.0	181.2>166.2 (10)	77.4	166.2>165.2 (20)	43.3
氯氟氰菊酯	14.668	208.0>181.0 (5)	71.7	197.0>141.0 (10)	74.4	181.1>152.0 (25) *	100.0
氟氯氰菊酯	15.98~16.25	162.9>90.09 (15) *	100.0	162.9>127.0 (5)	76.4	198.9>170.1 (25)	36.5
氯氰菊酯	16.26~16.58	163.0>91.00 (10) *	100.0	163.0>127.0 (5)	90.1	164.9>91.0 (10)	58.2
氰戊菊酯	17.14~17.46	167.0>125.1 (5) *	100.0	208.9>141.1 (15)	25.9	181.0>152.1 (20)	98.5
溴氰菊酯	17.937	252.9>93.00 (15) *	100.0	250.7>172.0 (5)	42.3	181.0>152.1 (25)	14.5
环氧七氯B (内标)	10.589	352.8>262.9 (15) *	100.0	354.8>264.9 (15)	77.0	262.9>193.0	62.7

[注] *：定量离子。

2.3 工作曲线线性方程、检出限和定量限

在本次实验条件下8种农药组分线性方程、相关系数、检出限、定量限见表2。线性浓度范围10~500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，相关系数均大于0.998。以3倍信号噪音比对应浓度作为定性检出限，以10倍信号噪音比对应浓度作为定量检出限。

表2 8种农药线性方程、相关系数及检出限、定量限

Table 2 Linear range, linear equation, correlation coefficient, and detection limit of 8 pesticides

农药	线性方程	相关系数	检出限 / ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	定量限 / ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
三氯杀螨醇	$Y=3.63\rho-0.07$	0.999	3.29	10.97
溴虫腈	$Y=0.449\rho+0.114$	0.999	3.31	11.03
联苯菊酯	$Y=26.51\rho+16.11$	0.999	0.51	1.69
氯氟氰菊酯	$Y=3.50\rho-0.110$	0.999	3.26	10.87
氟氯氰菊酯	$Y=2.12\rho+1.13$	0.998	12.93	43.10
氯氰菊酯	$Y=1.43\rho+0.48$	0.999	8.65	28.83
氰戊菊酯	$Y=3.25\rho+3.59$	0.999	7.50	25.00
溴氰菊酯	$Y=2.21\rho+0.04$	0.999	8.72	29.07

2.4 回收率、精密度

称取2.00 g茶叶低检出试样(精确至0.01 g)于50 mL离心管中,1份作为本底,21份作为加标试验,往试样中分别添加0.150、0.375、1.500 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的混合标准使用液,每组7份平行。方法的回收率在74.4%~110.0%,相对标准偏差范围为2.38%~14.40% ($n=7$),相对标准偏差均小于20%。回收率和精密度结果见表3。

表3 8种农药组分的回收率及精密度 ($n=7$)

Table 3 Accuracy and precision of 8 pesticides ($n=7$)

农药	本底值 / ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	低浓度添加 0.150 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$		中浓度添加 0.375 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$		高浓度添加 1.500 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	
		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 / %
三氯杀螨醇	ND	93.7	7.30	93.7	7.42	89.0	14.40
溴虫腈	ND	79.7	8.68	97.6	7.65	93.2	7.38
联苯菊酯	ND	74.4	6.34	80.2	6.78	81.6	9.24
氯氟氰菊酯	0.052	104.5	7.19	97.2	4.16	110.0	8.93
氟氯氰菊酯	ND	102.9	8.08	95.6	12.30	94.8	9.87
氯氰菊酯	ND	106.8	10.60	97.4	5.12	105.0	9.81
氰戊菊酯	ND	109.0	12.50	97.4	5.12	95.5	6.05
溴氰菊酯	ND	105.8	8.21	100.4	2.38	102.0	7.91

[注] ND: 未检出。

2.5 样品测定

60份茶叶样品中,54份检出混合农药残留,1份检出单种农药残留。茶叶中三氯杀螨醇、溴虫腈、6种拟除虫菊酯类农药残留情况见表4。

表4 60份茶叶中三氯杀螨醇、溴虫腈、6种拟除虫菊酯类农药残留情况

Table 4 Pesticide residues of dicofol, chlofenapyr, and 6 pyrethroids in selected commercial tea samples

农药	检出			超标	
	检出份数	检出浓度 / ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	检出率 / %	超标份数	超标率 / %
三氯杀螨醇	3	0.002~0.006	5.00	0	0.00
溴虫腈	30	0.031~3.059	50.00	0	0.00
联苯菊酯	53	0.016~1.080	88.30	0	0.00
氯氟氰菊酯	44	0.019~7.690	73.30	1	1.67
氟氯氰菊酯	2	0.282~0.428	3.33	0	0.00
氯氰菊酯	36	0.029~1.160	60.00	0	0.00
氰戊菊酯	24	0.026~1.023	40.00	3	5.00
溴氰菊酯	1	1.935	1.67	0	0.00

3 讨论

本实验按照GB 23200.113—2018中茶叶的前处理方法采用QuEChERS方法对样品进行前处理^[14],将国标中的30 $\text{m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ 色谱柱换成了柱中反吹串联两根DB-5MS 15 $\text{m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ 色谱柱,当样品从第一根色谱柱流出进入第二根色谱柱后,柱中反吹开始,剩下残留大分子物质用反吹直接从进样口端吹走,减少了大分子化合物对色谱柱的污染,延长了色谱柱使用寿命,降低了维护成本。本实验给出了检出限和定量限,且定量限低于GB 23200.113—2018对应8种农药的定量限,本实验有完整的回收率和精密度的结果,而GB 23200.113—2018中无回收率和精密度的结果。

本实验建立的QuEChERS方法的回收率范围为74.4%~110.0%,相对标准偏差为2.38%~14.40%。而固相萃取^[13]对茶叶样品前处理方法回收率72%~114%、相对标准偏差为7.8%~16.7% ($n=6$),两种前处理方法回收率、精密度结果无较大的差别,均可达到日常农药残留痕量检测的要求。数据对比相当条件下,QuEChERS更快捷、简单、安全,降低分析成本,提高实验效率的优越性就体现出来,相关文献^[5-6]就前处理方法QuEChERS法与固相萃取法比对的结果与本实验的观点一致。

样本测定过程中,被测试样中目标农药色谱峰的保留时间与相应标准色谱峰的保留时间相比较,相对误差应在 $\pm 2.5\%$ 之内。离子丰度比参照现行农药残留标准^[14]:相对离子丰度 $>50\%$,允许相对偏差 $\pm 20\%$;相对离子丰度比 $>20\%\sim 50\%$,允许相对偏差 $\pm 25\%$;相对离子丰度比 $>10\%\sim 20\%$,允许相对偏差 $\pm 30\%$;相对离子丰度比 $\leq 10\%$,允许相对偏差 $\pm 50\%$,本研究中保留时间和离子丰度比均符合判定标准,则认为样品中

含有目标农药。本次实验市售茶叶中检出55份有农药残留,检出率91.67%;其中40份绿茶检出37份有农药残留,检出率92.50%;除1份龙井检出1种农残(氯氟氰菊酯),其余54份都检出2种及2种以上农残,检出率90.00%,超标率6.67%,其中3份氰戊菊酯超标,1份氯氟氰菊酯超标。市售茶叶仅5份未检出相关农药,仅1份绿茶检出1种农残。市售茶叶中8种农药均有检出,8种农残中以联苯菊酯、氯氟氰菊酯、氰戊菊酯检出偏高,氯氟氰菊酯、三氯杀螨醇和溴氰菊酯检出率低。研究发现茶叶中杀虫剂、杀螨剂农药残留检出较高,有部分茶叶有超标的现象,食品安全以及健康隐患问题依旧存在,对污染物风险监测尤为重要,而大批量污染物监测费时费力,对仪器进样口、色谱柱以及离子源污染程度很高,仪器后期维护成本很高。本研究采用气相色谱-三重四级杆质谱联用仪,结合QuEChERS法,简便快速,成本低,省时省力,运用MRM,8种农药线性相关良好,定性、定量结果准确,灵敏度高,准确度和精密度好,适用于大批量污染物风险监测。

参考文献

- [1] 朱梦翔,王勇. 大口径毛细管气相色谱柱测定茶叶中三氯杀螨醇的残留量[J]. 色谱, 2000, 18(1): 64-66.
- [2] 王娇. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定茶叶中的多种拟除虫菊酯农药[J]. 现代食品, 2018(15): 121-125.
- [3] 许欣欣,王冰,陈慧玲,等. 气相色谱-质谱联用法测定茶叶中溴虫腈、啉虫脒和茚虫威[J]. 预防医学情报杂志, 2017, 33(9): 901-904.
- [4] ANASTASSIADES M, LEHOTAY S J, ŠTAJNBAHER D, et al. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce[J]. J AOAC Int, 2003, 86(2): 412-431.
- [5] 卢森华,梁爽,黎强,等. QuEChERS法与传统固相萃取法对比检测茶叶中25种农药残留[J]. 湖北农业科学, 2019, 58(23): 176-181, 188.
- [6] 李萍萍,张月,吴小芳,等. 固相萃取法与QuEChERS法对比检测无核荔枝中19种农药残留[J]. 热带作物学报, 2017, 38(8): 1565-1571.
- [7] 闫晖敏,顾海东,许文雅,等. 分散固相萃取-气相色谱-质谱法测定地表水中的异味物质[J]. 理化检验-化学分册, 2015, 51(1): 82-85.
- [8] 张芬,张新忠,罗逢健,等. QuEChERS净化GC/ECD测定茶叶与土壤中噻虫嗪、虫螨腈及高效氯氟氰菊酯残留[J]. 分析测试学报, 2013, 32(4): 393-400.
- [9] Foods of plant origin-Multimethod for the determination of pesticide residues using GC- and LC-based analysis following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE-Modular QuEChERS-method: BS EN 15662: 2018 [EB/OL]. [2020-03-01]. <https://shop.bsigroup.com/ProductDetail/?pid=000000000030341724>.
- [10] AOAC Official Method 2007.01. Pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate: Gas chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography/tandem mass spectrometry [EB/OL]. [2020-03-01]. http://www.aocofficialmethod.org/index.php?main_page=product_info&cPath=1&products_id=2155.
- [11] 郑娣,叶延东,鲁芳. 气相色谱-三重四级杆串联质谱法测定茶叶中茚虫威、溴虫腈、啉虫脒残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(12): 4919-4924.
- [12] 郭红勤,詹磊. 固相萃取-气相色谱质谱法测定茶叶中11种农药残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(5): 1346-1350.
- [13] 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.
- [14] 食品安全国家标准 植物源性食品中208种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法: GB 23200.113—2018 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [15] MAŠTOVSKÁ K, LEHOTAY S J. Evaluation of common organic solvents for gas chromatographic analysis and stability of multiclass pesticide residues[J]. J Chromatogr A, 2004, 1040(2): 259-272.
- [16] Clinical and Laboratory Standards Institute. Evaluation of matrix effects. Approved Guideline-Second Edition. CLSI. EP 14-A2 [EB/OL]. [2020-03-01]. <https://webstore.ansi.org/Standards/CLSI/EP14A2?source=preview>.
- [17] 杨欣,李鹏,苗红,等. 凝胶渗透色谱-高效液相色谱-线性离子阱质谱法测定膳食样品中的氨基甲酸酯类农药残留[J]. 色谱, 2014, 32(5): 499-505.

(英文编辑:汪源;责任编辑:王晓宇)