

GPC-GCMS 测定绿茶中的 39 种农残

GCMS-121

摘要: 本文建立了 GPC-GCMS 测定绿茶中的 39 种农药残留的方法。样品经处理后用 GPC-GCMS 进行定性定量分析。样品添加回收率为 69.2~123%，各组分检出限均小于 0.01 mg/kg。能满足茶叶中农药残留的测定。

关键词: 绿茶 农药残留 GPC-GCMS

当前，茶叶中农药残留超限量已成为我国茶叶出口欧盟、北美和日本等发达地区和国家的主要技术性贸易壁垒。绿茶属于不发酵茶，较多的保留了鲜叶中的嘌呤类生物碱、糖类、色素、维生素和矿物质，基质复杂，对痕量的农药残留检测有严重干扰。本文采用 QuEChERS 方法提取净化，采用 GPC-GCMS 法测定绿茶中 39 种农药。

实验部分

1.1 仪器与试剂

SHIMADZU GPC-GCMS 凝胶色谱 - 气质联用仪

1.2 分析条件

GPC 条件: Shodex CLNpak EV-200
(2.0 mm × 150 mm)

流动相: 丙酮环己烷混合溶液 (3+7,V+V)

流速 0.1 mL/min; 柱温: 40°C

进样量: 10 μL

GCMS 条件:

色谱柱: 惰性石英管 5 m × 0.53 mm

预柱: DB-5MS 5 m × 0.25 mm × 0.25 μm

分析柱: DB-5MS 25 m × 0.25 mm × 0.25 μm

PTV 进样模式,

进样口温度程序: 120°C (4.5 min)_(80°C /min)_
250°C (30.37 min)

柱温程序: 82°C (5 min)_(8°C /min)_300°C
(4.25 min)

载气: He

电子轰击源 (EI);

离子源温度: 200°C;

接口温度: 300°C;

溶剂切除时间: 9.5 min

采集时间: 10~35 min

采集方式: SIM 模式; 选择离子见表 1

表 1 目标物的选择离子

化合物名称	定量离子	参比离子
辛硫磷	103	130
甲胺磷	94	95、141
速灭磷	127	192、164
残杀威	110	152
α-666	181	183、219
乐果	229	143、87
克百威	164	221、122
氧化乐果	156	110
β-六六六	181	219、183
γ-六六六	181	183、219
二嗪磷	179	304
乙噻硫磷	292	277
δ-六六六	219	181、83
百菌清	266	264、268
抗蚜威	166	72、238
甲基对硫磷	263	246
甲萘威	144	115、116
甲基嘧啶磷	290	305、276
杀螟硫磷	277	260
马拉硫磷	173	158
倍硫磷	278	279
毒死蜱	314	197
对硫磷	291	139
三唑酮	208	57
水胺硫磷	136	121
稻丰散	274	246
喹硫磷	146	298
克线磷	303	288、260
噻嗪酮	172	305
乙硫磷	153	384
联苯菊酯	181	165

1.3 样品前处理过程

参考 QuEChERS 方法, 称取 5.00 g 干茶叶粉末, 于 50 mL 离心管中加入 10 mL 乙酸乙酯 - 正己烷 (V:V = 1:1) 提取液, 涡旋振荡 6 min 后手动振荡 2 min, 于 5000 r/min 离心 5 min。取一 10 mL 聚丙烯离心管, 加入 70 mg GCB、20 mg PSA 吸附剂, 转入上述上清提取液 1.5 mL, 涡旋混合 3 min, 于 12000 r/min 离心 6 min, 取出上清液过 0.45 μm 尼龙滤膜后, 待 GPC-GCMS 分析。

结果与讨论

2.1 标准样品色谱图

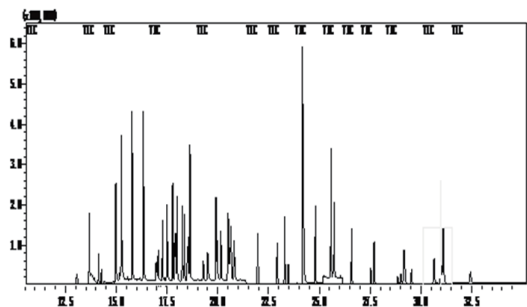


图 1 标准品 (100 $\mu\text{g/L}$) TIC 谱图

2.2 标准曲线

配置 10、40、100 $\mu\text{g/L}$ 三点校正。

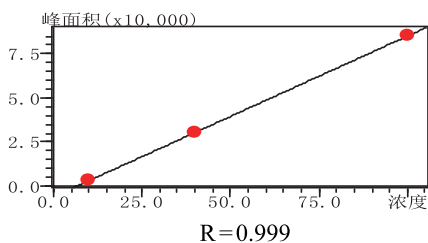


图 2 辛硫磷标准曲线

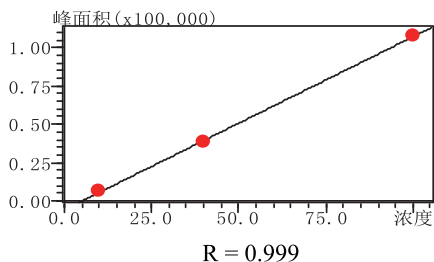


图 3 甲胺磷标准曲线

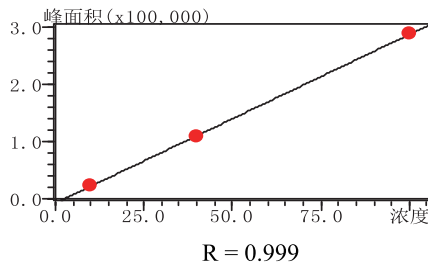


图 4 速灭磷标准曲线

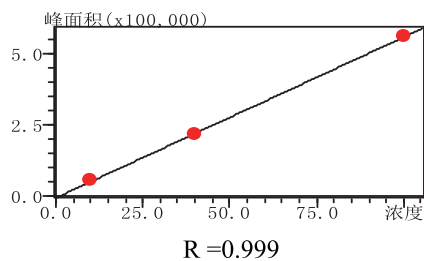


图 5 残杀威标准曲线

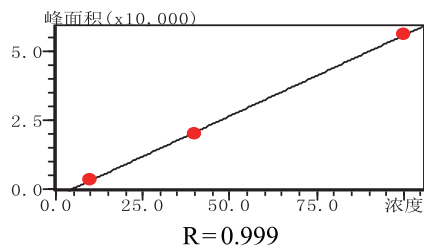


图 6 α 六六六标准曲线

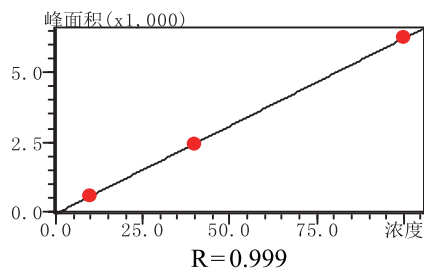


图 7 乐果标准曲线

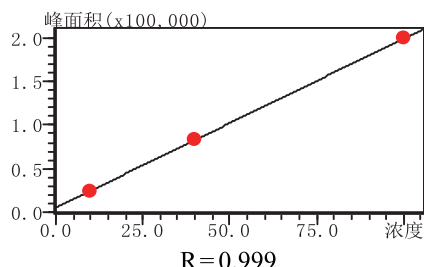


图 8 克百威标准曲线

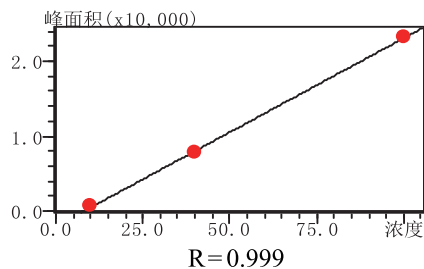


图 9 氧化乐果标准曲线

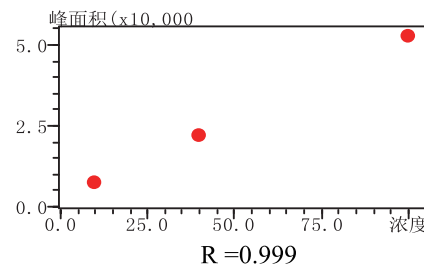


图 10 β -六六六标准曲线

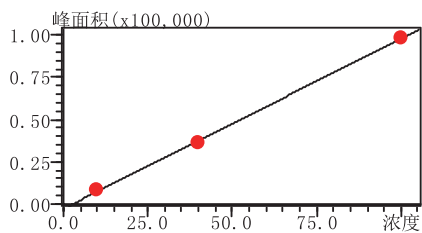

 $R = 0.999$

图 15 百菌清标准曲线

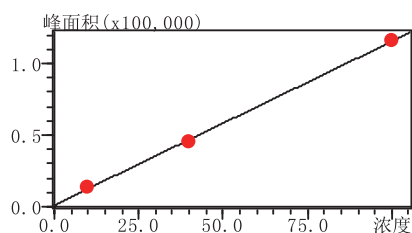

 $R = 0.999$

图 21 马拉硫磷标准曲线

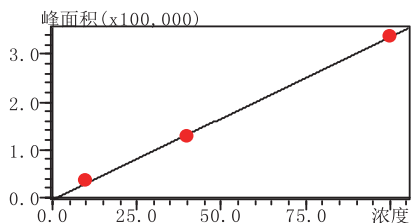

 $R = 0.999$

图 16 抗蚜威标准曲线

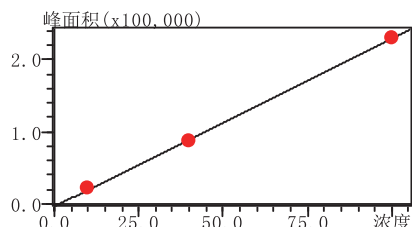

 $R = 0.999$

图 22 倍硫磷标准曲线

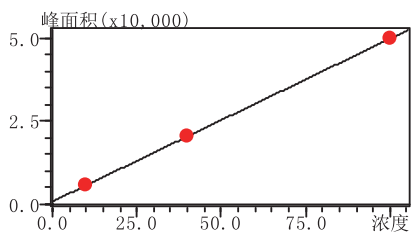

 $R = 0.999$

图 17 甲基对硫磷标准曲线

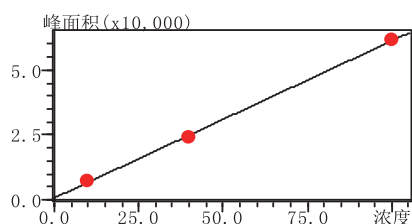

 $R = 0.999$

图 23 毒死蜱标准曲线

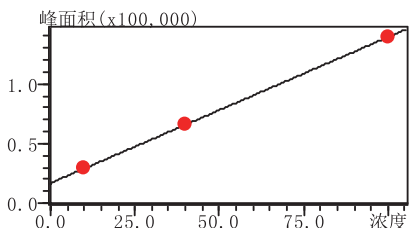

 $R = 0.999$

图 18 甲奈威标准曲线

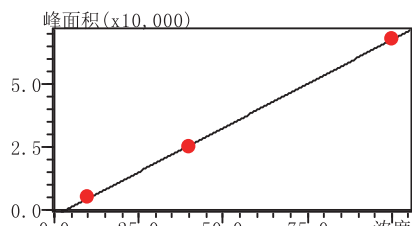

 $R = 0.999$

图 24 对硫磷标准曲线

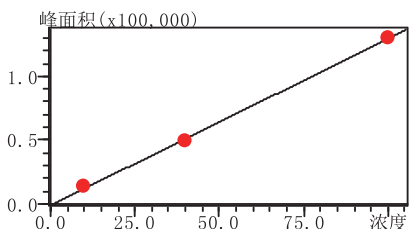

 $R = 0.999$

图 19 甲基嘧啶磷标准曲线

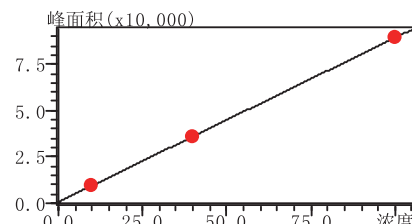

 $R = 1.0$

图 25 三唑酮标准曲线

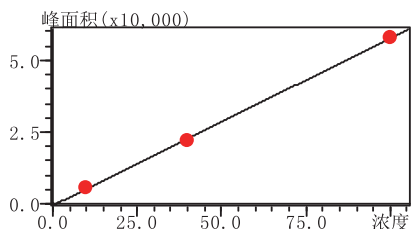

 $R = 0.999$

图 20 杀螟硫磷标准曲线

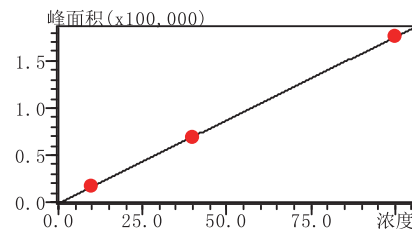

 $R = 0.999$

图 26 水胺硫磷标准曲线

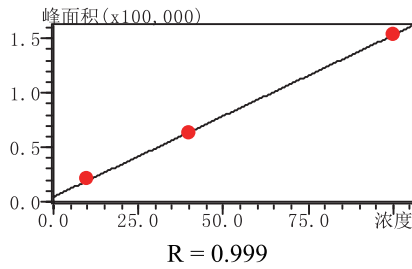


图 35 三氟氯氰菊酯标准曲线

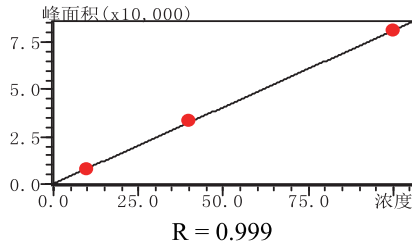


图 36 氯菊酯标准曲线

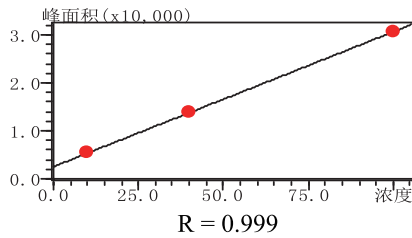


图 37 氯氰菊酯标准曲线

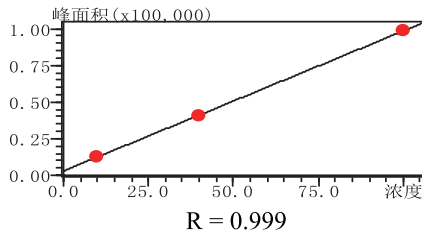


图 38 氟氰戊菊酯标准曲线

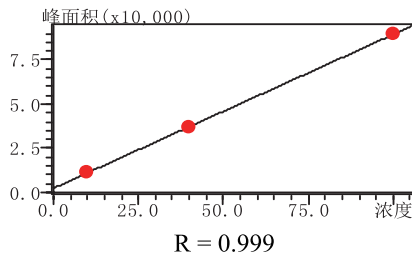


图 39 氟戊菊酯标准曲线

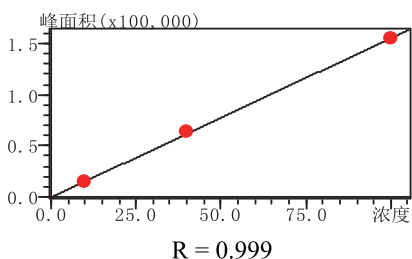


图 40 氟胺氰菊酯标准曲线

2.3 检出限与定量限

以 $S/N=3$ 计算最低检出限 (LOD)，以信噪比 $S/N=10$ 计算定量限 (LOQ)，结果见表 3。

表 3 39 种组分的检出限及定量限

组分	LOD ($\mu\text{g/g}$)	LOQ ($\mu\text{g/g}$)
辛硫磷	0.8	2.8
甲胺磷	0.7	2.3
速灭磷	0.9	3.1
残杀威	0.4	1.4
α -六六六	0.3	1.1
乐果	0.7	2.3
克百威	0.4	1.3
氧化乐果	0.3	0.9
β -六六六	0.8	2.8
γ -六六六	0.8	2.6
二嗪磷	0.2	0.8
乙嘧硫磷	0.4	1.4
δ -六六六	0.4	1.4
百菌清	0.4	1.4
抗蚜威	0.4	1.2
甲基对硫磷	0.3	0.9
甲萘威	0.6	2.1
甲基嘧啶磷	0.8	2.6
杀螟硫磷	0.7	2.2
马拉硫磷	0.5	1.7
倍硫磷	0.8	2.6
毒死蜱	0.6	2.0
对硫磷	1.0	3.2
三唑酮	0.4	1.3
水胺硫磷	0.9	3.1
稻丰散	0.4	1.4
啶硫磷	0.3	1.1
克线磷	0.7	2.3
噻嗪酮	0.4	1.3
乙硫磷	0.3	0.9
联苯菊酯	0.8	2.8
亚胺硫磷	0.8	2.6
甲氰菊酯	0.2	0.8
三氟氯氰菊酯	0.4	1.3
氯菊酯	0.9	3.1

氯氰菊酯	0.4	1.4
氟氰戊菊酯	0.3	1.1
氰戊菊酯	0.7	2.3
氟胺氰菊酯	0.4	1.3

2.4 回收率测试

以 40 $\mu\text{g/L}$ 浓度进行回收率实验，回收率测试结果见表 4。

表 4 39 种组分的回收率测试结果

组 分	回收率 (%)
辛硫磷	80.4
甲胺磷	69.2
速灭磷	79.9
残杀威	79.4
α -六六六	89.4
乐果	90.2
克百威	91.8
氧化乐果	89.0
β -六六六	89.2
γ -六六六	99.4
二嗪磷	99.5
乙嘧硫磷	99.4
δ -六六六	98.8
百菌清	100.7
抗蚜威	98.8
甲基对硫磷	102.2
甲萘威	103.9
甲基嘧啶磷	99.3
杀螟硫磷	100.8
马拉硫磷	100.1
倍硫磷	99.4
毒死蜱	99.2
对硫磷	99.8
三唑酮	90.1
水胺硫磷	88.3
稻丰散	90.5
啶硫磷	92.5
克线磷	71.8

噻嗪酮	72.8
乙硫磷	81.1
联苯菊酯	123.0
亚胺硫磷	78.8
甲氰菊酯	101.8
三氟氯氰菊酯	100.6
氯菊酯	103.9
氯氰菊酯	103.3
氟氰戊菊酯	104.9
氰戊菊酯	104.7
氟胺氰菊酯	106.0

■ 结论

本文采用 GPC-GCMS 凝胶色谱 - 气质联用仪对绿茶中 39 种农药残留进行了测定，方法灵敏度高、线性相关系数均在 0.999 以上，对茶叶中农残的检测具有较强的实用作用。