

GC-MS/MS 结合 QuEChERS 方法测定茶叶中多农药残留

GCMSMS-005

摘要：建立了三重四极杆气质联用仪 GC-MS/MS 同时检测茶叶中 61 种农药多残留的分析方法。在 2~200 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，各农药的相关系数均在 0.999 以上。对 50 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液连续 6 针进样，峰面积的 RSD% 均小于 3.2%。当样品称样量为 5 g 时，绝大多数农药的最低检出限 (LOD) 在 5.0 $\mu\text{g/kg}$ 以下。在 0.01 mg/kg 和 0.1 mg/kg 的加标浓度下，大部分农药的加标回收率在 70.0~110.0% 之间，完全满足日常检测对茶叶中农药残留分析的要求。

关键词：GC-MS/MS QuEChERS 农药残留 茶叶

茶叶在种植过程中会使用一些杀虫剂农药以防治和减少茶树病虫害的危害，导致茶叶中残留农药而危害人体健康。欧盟、日本等国家或地区对茶叶中农药残留做了严格要求，并制定了最大残留限量 (MRL)。我国于 2002 年颁布的《中华人民共和国农业部公告》第 199 号，明确规定三氯杀螨醇、氰戊菊酯、甲基对硫磷、久效磷等 39 中农药不得在茶园中使用，同时还规定了茶叶中农药最大残留限量值。

GB/T 23204-2008 提供了茶叶中 519 种农药及相关化学品的 GCMS 检测方法，该方法几乎涵盖了国内外茶叶中所有规定的农药，满足茶叶中农药残留检测要求，由于茶叶基质复杂，即使经过两级 SPE 柱净化，基质组分仍会干扰农药的检测。本文通过改进的 QuEChERS 前处理方法结合 GC-MS/MS 技术分析茶叶中 61 种农药残留，既简化了样品的前处理，又克服了 GCMS 测定易受到茶叶基质干扰的缺点，提高了方法的灵敏度。

实验部分

1. 仪器

三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8030
(岛津公司)

1.2 分析条件

GC-MS/MS 条件

色谱柱：Rxi-5 ms, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_(25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)_150 $^{\circ}\text{C}$ _(10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)_300 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)

恒线速度方式：47.6 cm/sec

进样方式：不分流进样 不分流时间：1 min

高压进样：250 kPa (1 min)

离子源：200 $^{\circ}\text{C}$

MRM 采集条件见表 1

1.3 样品制备

样品前处理见下图 1 所示

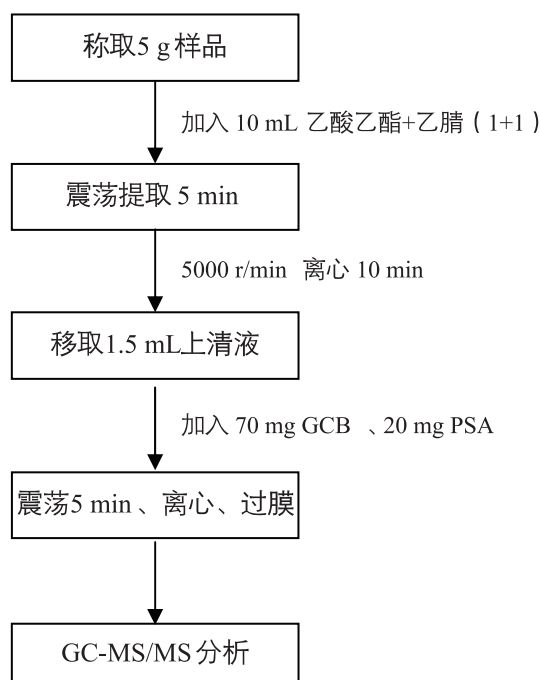


图 1 样品前处理流程图

表1. 农药组分保留时间及MRM参数

编号	保留时间	农药中英文名	定量离子 (CE)	定性离子 (CE)
1	5.230	硫代硫酸酯 (O,O,O-triethylphosphorothioate)	198>114 (15)	198>121 (15)
2	5.995	敌敌畏 (Dichlorvos)	185>93 (14)	185>109 (14)
3	7.800	速灭磷 (Mevinphos)	192>164 (4)	192>127 (12)
4	9.025	异丙威 (Isoprocab)	136>121 (10)	136>103 (22)
5	9.305	六乙四磷 (TEPP)	179>99 (16)	179>81 (30)
6	9.750	硫磷嗪 (Thionazine)	143>79 (15)	143>52 (25)
7	9.785	仲丁威 (Fenobucarb)	150>121 (10)	150>103 (24)
8	10.105	灭线磷 (Ethoprophos)	200>158 (6)	200>114 (14)
9	10.490	治螟磷 (Sulfotep)	322>294 (4)	322>202 (10)
10	10.570	久效磷 (Monocrotophos)	127>109 (12)	127>95 (16)
11	10.730	甲拌磷 (Phorate)	260>75 (8)	260>231 (4)
12	10.855	a-666 (Alpha-HCH)	219>183 (8)	219>145 (18)
13	11.080	内吸磷 (Demton S)	142>112 (6)	142>79 (14)
14	11.195	克百威 (Carbofuran)	164>149 (8)	164>131 (18)
15	11.240	西玛津 (Simazine)	201>173 (6)	201>186 (6)
16	11.335	阿特拉津 (Atrazine)	215>58 (14)	215>200 (6)
17	11.370	b-666 (Beta-HCH)	219>183 (8)	219>147 (20)
18	11.410	扑灭津 (Propazine)	229>187 (14)	229>58 (14)
19	11.540	g-666 (Gamma-HCH)	219>183 (8)	219>147 (20)
20	11.725	二嗪磷 (Diazinon)	304>179 (10)	304>162 (8)
21	11.865	百菌清 (Chlorothalonil)	266>231 (14)	266>168 (22)
22	11.950	乙拌磷 (Disulfoton)	186>97 (16)	186>153 (6)
23	12.095	d-666 (Delta-HCH)	219>183 (10)	219>145 (22)
24	12.810	甲基对硫磷 (Methyl parathion)	263>109 (14)	263>136 (8)
25	12.940	甲萘威 (Carbaryl)	144>116 (12)	144>89 (38)
26	13.005	七氯 (Heptachlor)	272>237 (20)	272>117 (32)
27	13.035	皮蝇磷 (Fenchlorphos)	285>270 (16)	285>93 (24)
28	13.465	马拉硫磷 (Malathion)	173>127 (6)	173>99 (14)
29	13.615	毒死蜱 (Chlorpyrifos)	314>258 (14)	314>286 (8)
30	13.690	倍硫磷 (Fenthion)	278>109 (20)	278>125 (20)
31	13.715	艾氏剂 (Aldrin)	263>193 (28)	263>203 (26)
32	13.760	对硫磷 (Parathion)	291>109 (14)	291>137 (6)
33	13.920	三氯杀螨醇 (Dicofol)	251>216 (8)	251>139 (16)
34	14.465	环氧七氯 (Heptachlor-exoepoxide)	353>263 (14)	353>282 (12)
35	14.920	反-氯丹 (Trans-Chlordane)	373>337 (10)	373>143 (26)

36	14.975	杀虫畏 (Tetrachlorvinphos)	329>109 (20)	329>314 (18)
37	15.175	顺-氯丹 (Cis-Chlordane)	373>266 (22)	373>337 (6)
38	15.405	丙硫磷 (Prothiofos)	339>160 (18)	339>267 (4)
39	15.575	p,p'-DDE	246>176 (28)	246>211 (22)
40	15.695	狄氏剂 (Dieldrin)	277>206 (15)	277>241 (15)
41	16.095	异狄氏剂 (Endrin)	263>191 (30)	263>193 (28)
42	16.210	线虫磷 (Fensulfothion)	293>153 (8)	293>125 (14)
43	16.290	b-硫丹 (Beta-Endosulfan)	339>160 (18)	339>267 (4)
44	16.370	p,p'-DDD	235>165 (24)	235>199 (14)
45	16.495	异狄氏醛 (Endrin aldehydel)	281>209 (30)	281>246 (20)
46	16.645	甲丙硫磷 (Sulprofos)	322>156 (8)	322>97 (24)
47	16.755	伐灭磷 (Famphur)	218>109 (16)	218>79 (24)
48	17.010	硫丹硫酸酯 (Endosulfan sulfate)	387>289 (10)	387>253 (16)
49	17.070	p,p'-DDT	235>165 (22)	235>199 (14)
50	17.895	异狄氏酮 (Endrin ketone)	317>101 (20)	317>147 (15)
51	17.925	联苯菊酯 (Bifenthrin)	181>166 (12)	181>153 (15)
52	17.965	苯硫磷 (EPN)	169>141 (8)	169>77 (22)
53	18.080	甲氧滴滴涕 (Methoxychlor)	227>169 (24)	227>212 (14)
54	18.115	甲氰菊酯 (Fenpropathrin)	265>210 (12)	265>172 (14)
55	18.665	保棉磷 (Azinphos-methyl)	160>132 (6)	160>77 (20)
56	18.725	氯氟氰菊酯-1 (Cyhalothrin-1)	197>161 (8)	197>141 (12)
57	18.895	氯氟氰菊酯-2 (Cyhalothrin-2)	197>161 (8)	197>141 (12)
58	19.840	蝇毒磷 (Coumaphos)	362>109 (14)	362>226 (12)
59	20.245	氟氯氰菊酯-1 (Cyflurthrin-1)	226>206 (14)	226>199 (6)
60	20.335	氟氯氰菊酯-2 (Cyflurthrin-2)	226>206 (14)	226>199 (6)
61	20.395	氟氯氰菊酯-3 (Cyflurthrin-3)	226>206 (14)	226>199 (6)
62	20.440	氟氯氰菊酯-4 (Cyflurthrin-4)	226>206 (14)	226>199 (6)
63	20.570	氯氰菊酯-1 (Cypermethrin-1)	181>152 (22)	181>127 (22)
64	20.660	氯氰菊酯-2 (Cypermethrin-2)	181>152 (22)	181>127 (22)
65	20.725	氯氰菊酯-3 (Cypermethrin-3)	181>152 (22)	181>127 (22)
66	20.765	氯氰菊酯-4 (Cypermethrin-4)	181>152 (22)	181>127 (22)
67	21.455	氰戊菊酯-1 (Fenvalerate-1)	419>225 (6)	419>167 (12)
68	21.660	氰戊菊酯-2 (Fenvalerate-2)	419>225 (6)	419>167 (12)
69	22.020	溴氰菊酯-1 (Deltamethrin-1)	253>93 (18)	253>172 (4)
70	22.250	溴氰菊酯-2 (Deltamethrin-2)	253>93 (20)	253>172 (8)

结果

2.1 标准样品谱图

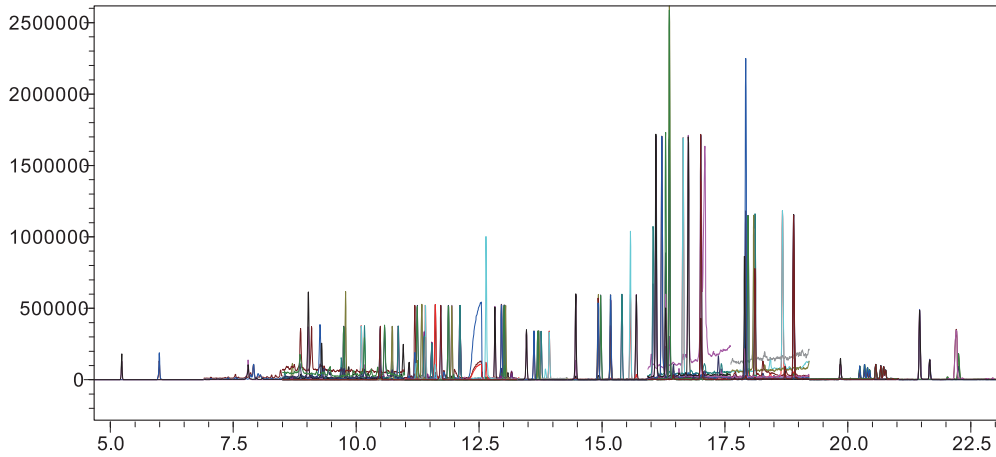
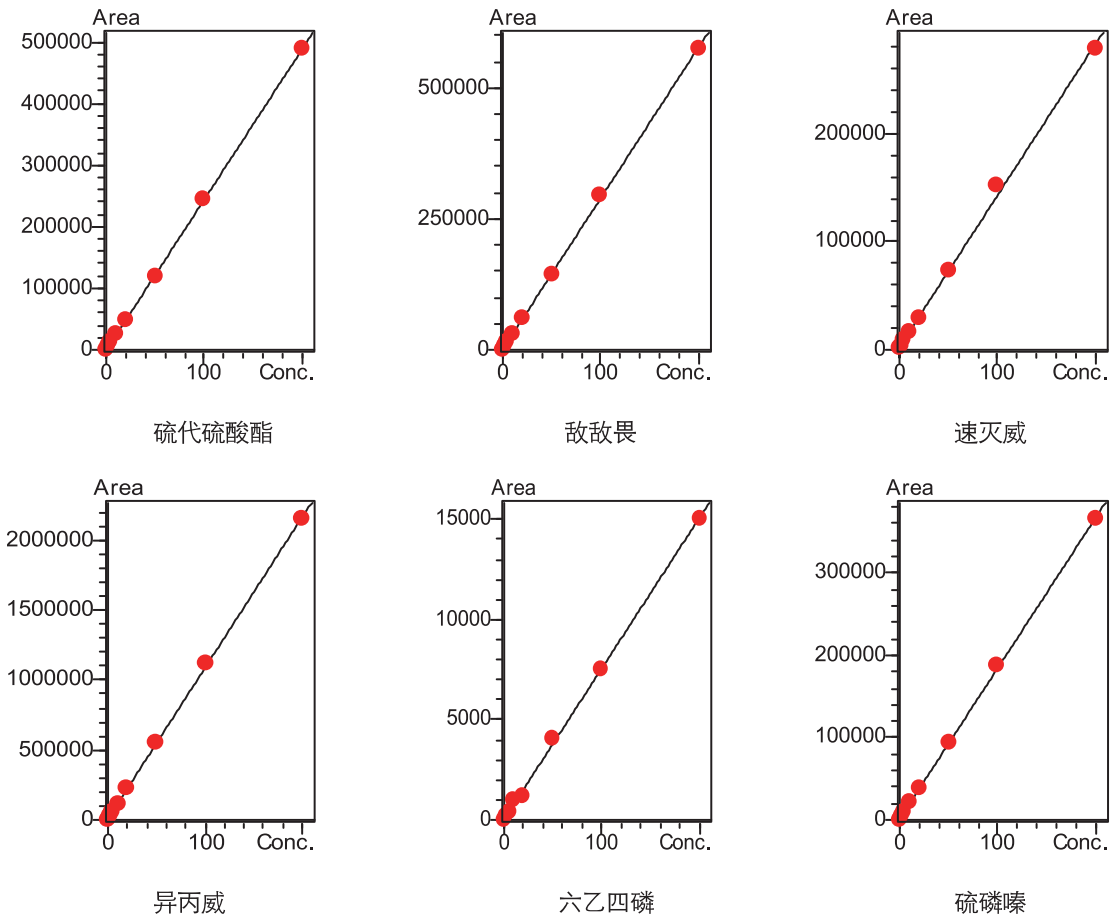
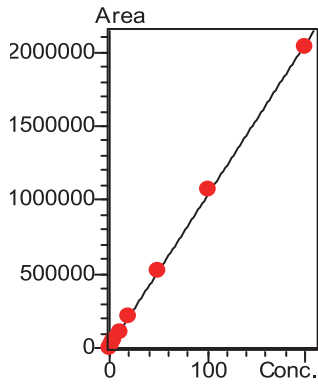


图 2 100 µg/L 标样的 MRM 图

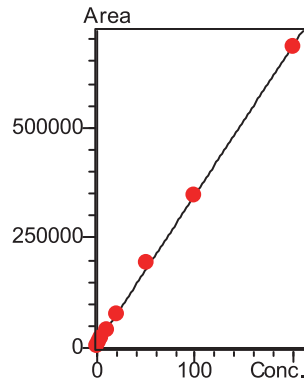
2.2 标准曲线

使用茶叶基质溶液分别配制浓度为 2、5、10、20、50、100、200 µg/L 的混合农药标准溶液。以浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，绘制标准曲线如下图所示，检出限按照 3 倍的峰峰比计算，峰面积的重复性以 50 µg/L 的标准样品连续进样 6 次，计算其相对标准偏差 (RSD)。标准曲线的相关系数、最低检出限 (LOD) 及峰面积的 RSD 见表 2。

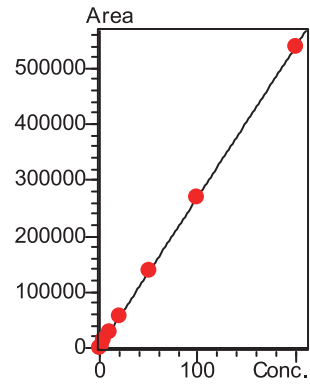




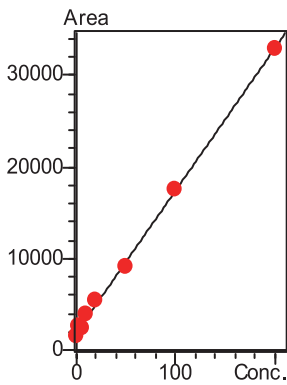
仲丁威



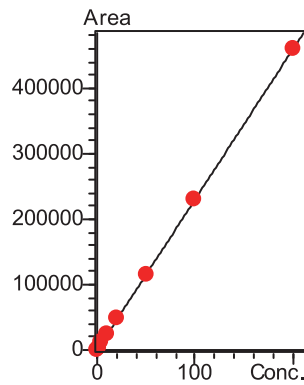
灭线磷



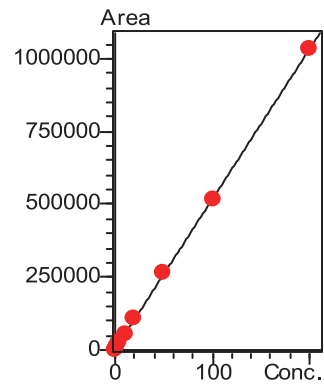
治螟磷



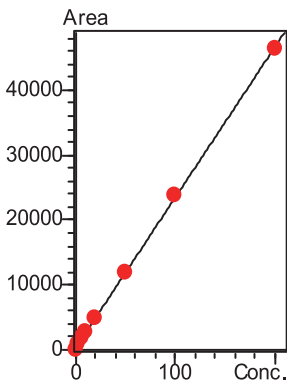
久效磷



甲拌磷



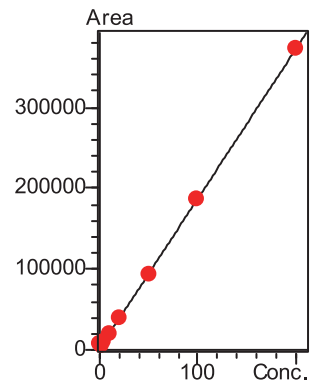
α-666



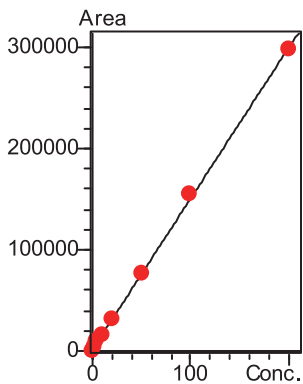
内吸磷



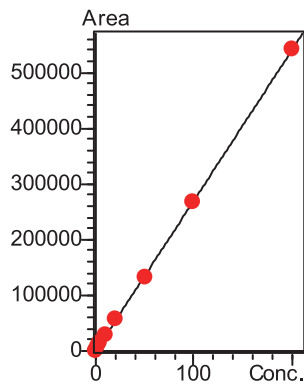
克百威



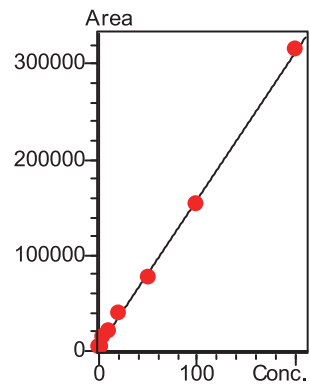
西玛津



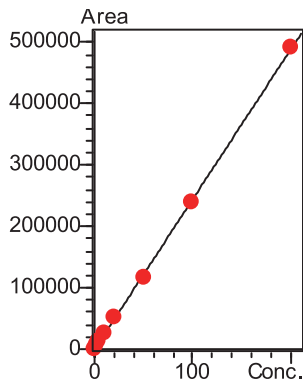
阿特拉津



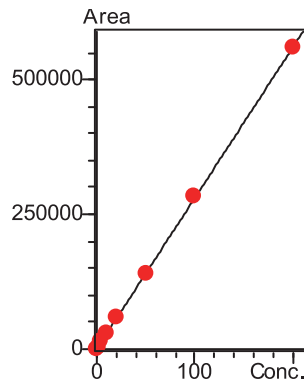
β-666



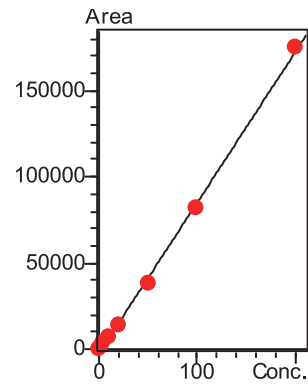
扑灭津



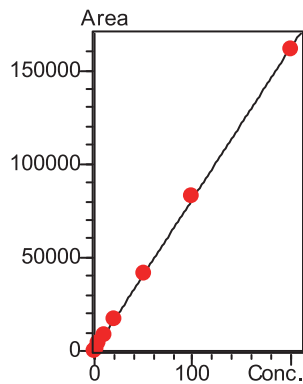
δ -666



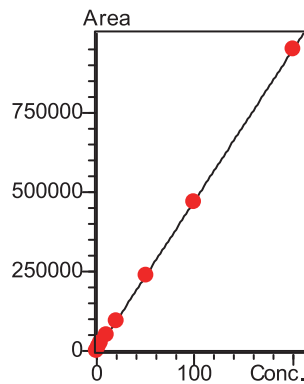
二嗪磷



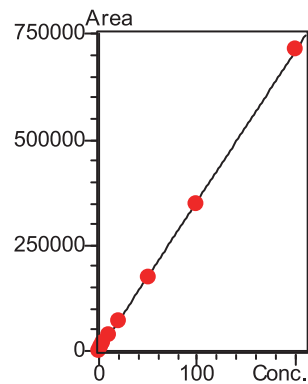
百菌清



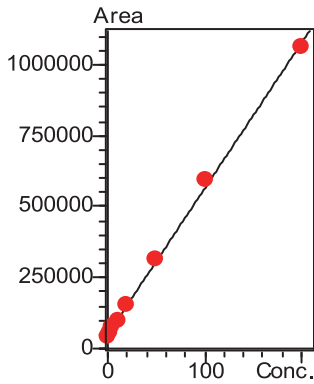
乙拌磷



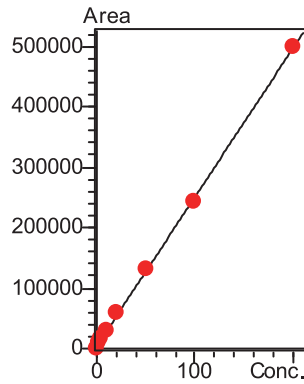
γ -666



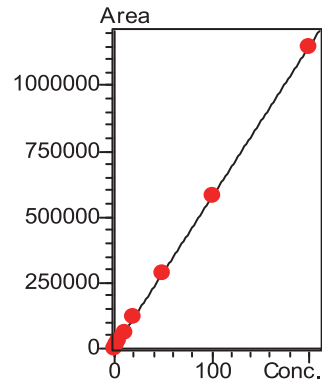
甲基对硫磷



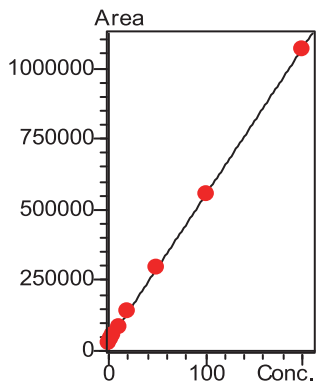
甲萘威



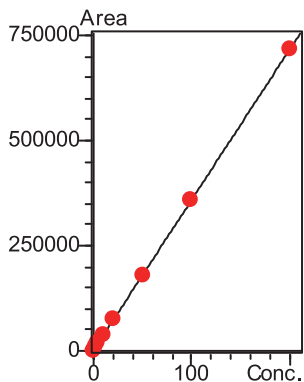
七氯



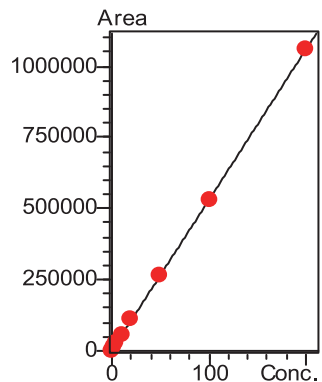
皮蝇磷



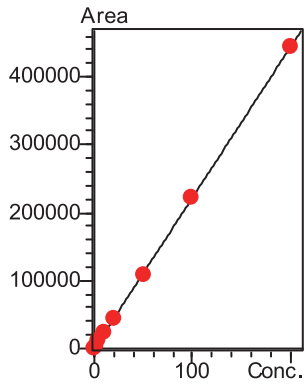
马拉硫磷



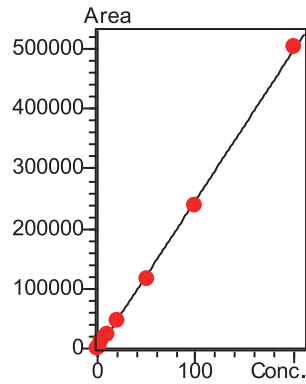
毒死蜱



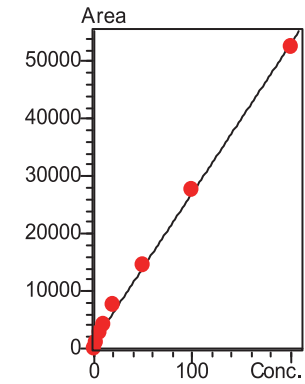
倍硫磷



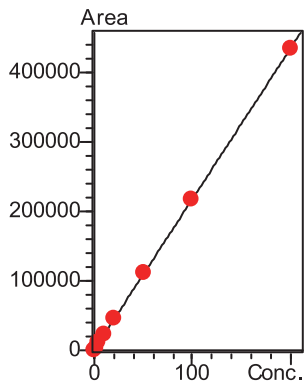
艾氏剂



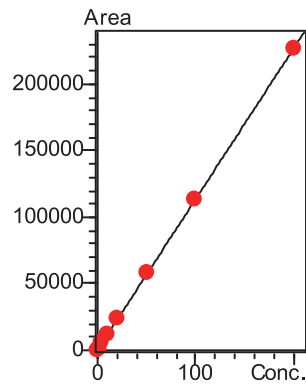
对硫磷



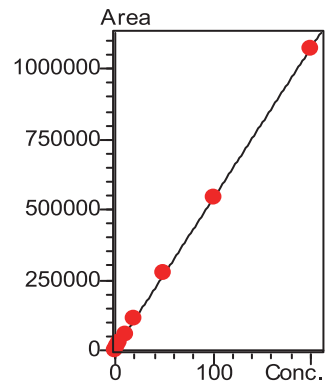
三氯杀螨醇



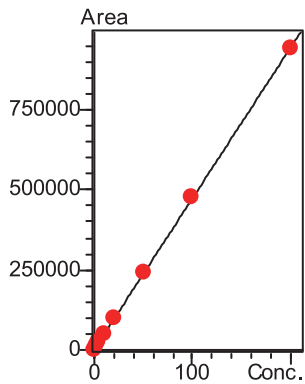
环氧七氯



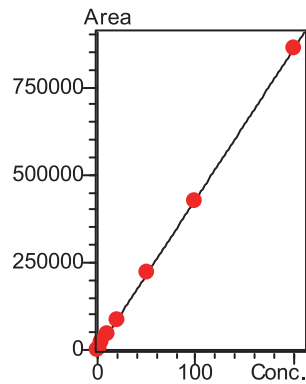
反-氯丹



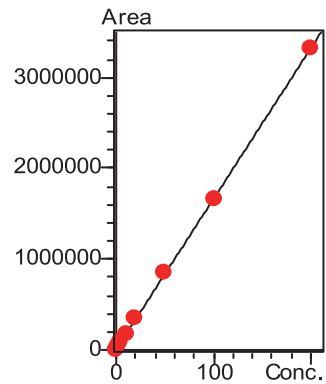
杀虫畏



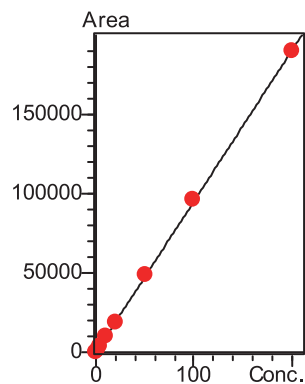
顺-氯丹



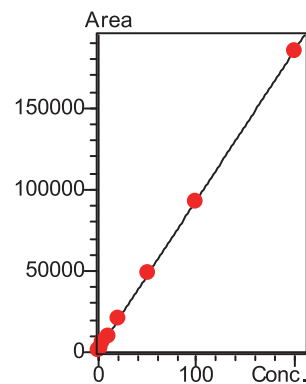
丙硫磷



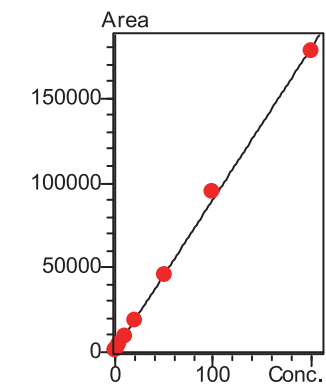
p,p'-DDE



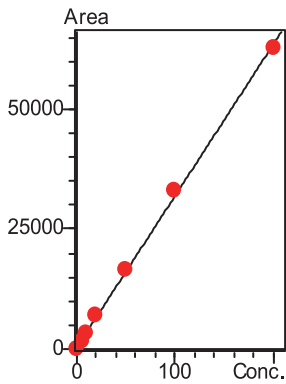
狄氏剂



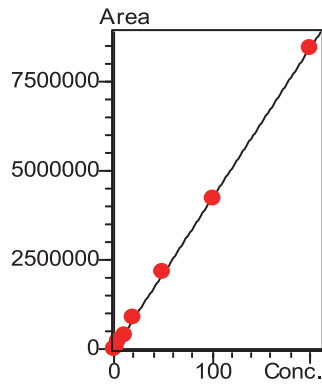
异狄氏剂



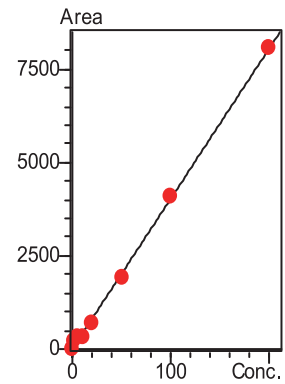
线虫磷



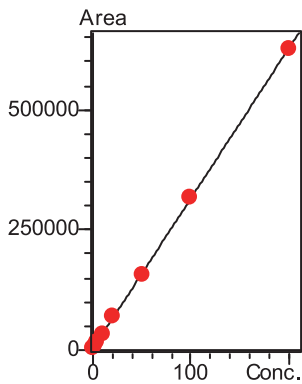
β -硫丹



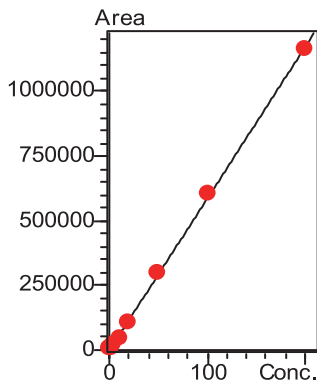
p,p'-DDD



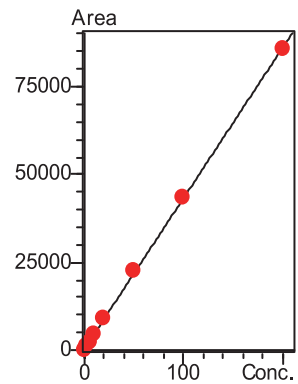
异狄氏醛



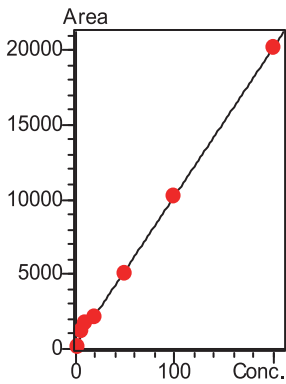
甲丙硫磷



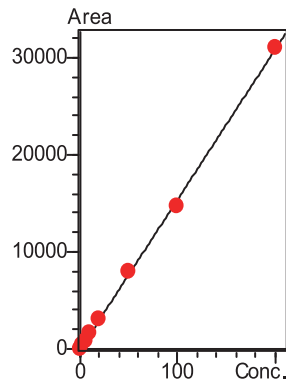
伐灭磷



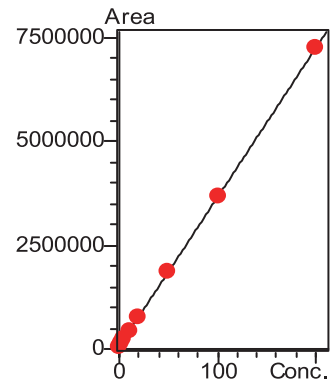
硫丹硫酸酯



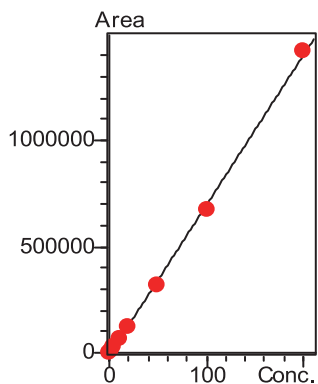
p,p'-DDT



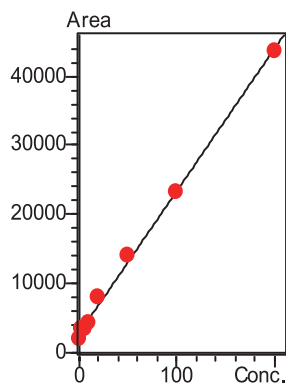
异狄氏酮



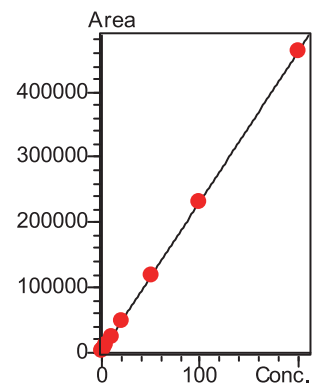
联苯菊酯



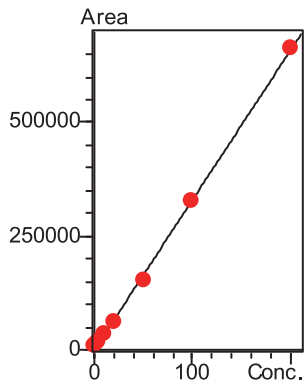
苯硫磷



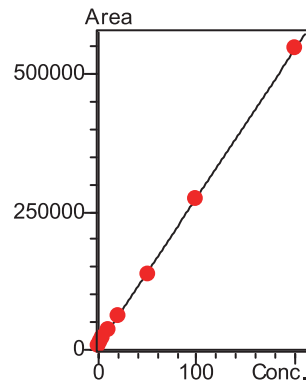
甲氧滴滴涕



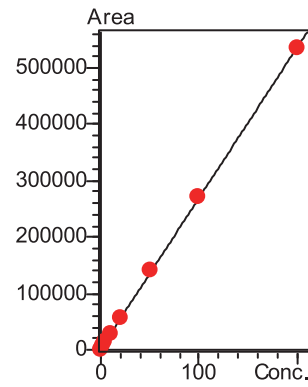
甲氧菊酯



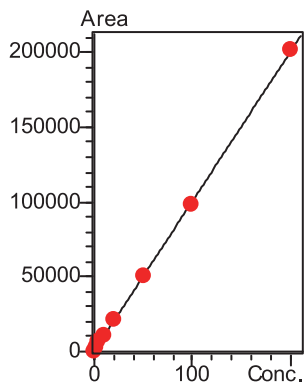
保棉磷



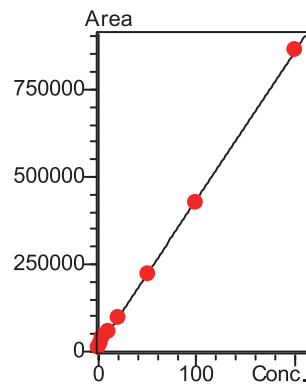
氯氟氰菊酯



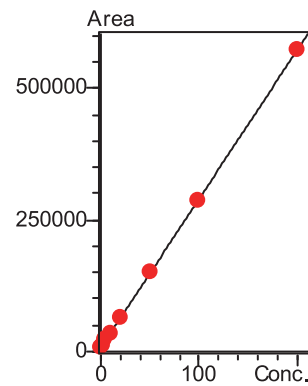
蝇毒磷



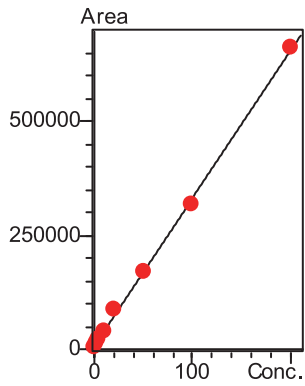
氟氯氰菊酯



氯氰菊酯



氰戊菊酯



溴氰菊酯

表 2 各农药标准曲线相关系数、最低检出限 (LOD) 及峰面积的 RSD(%)

编号	化合物名称	相关系数 r	LOD ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD% (n=6)	编号	化合物名称	相关系数 r	LOD ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD% (n=6)
1	硫代硫酸酯	0.9999	0.04	1.08	32	对硫磷	0.9997	0.37	1.37
2	敌敌畏	0.9999	0.08	1.98	33	三氯杀螨醇	0.9992	0.18	2.66
3	速灭磷	0.9992	2.78	2.6	34	环氧七氯	0.9999	0.04	1.94
4	异丙威	0.9998	2.32	1.17	35	反-氯丹	0.9999	0.07	1.28
5	六乙四磷	0.9994	4.29	2.28	36	杀虫畏	0.9999	0.02	1.01
6	硫磷嗪	0.9999	0.41	1.57	37	顺-氯丹	0.9999	0.04	1.09
7	仲丁威	0.9998	1.29	0.98	38	丙硫磷	0.9999	0.06	1.2
8	灭线磷	0.9997	1.7	1.52	39	p,p'-DDE	0.9999	0.03	0.71
9	治螟磷	0.9999	0.04	1.62	40	狄氏剂	0.9999	0.84	1.19
10	久效磷	0.9993	12.77	3.14	41	异狄氏剂	0.9999	1.72	2.5
11	甲拌磷	0.9999	0.05	0.83	42	线虫磷	0.9996	2.62	2.26
12	α -666	0.9999	0.02	1.46	43	b-硫丹	0.9996	1.91	2.56
13	内吸磷	0.9999	2.52	2.26	44	p,p'-DDD	0.9999	0.03	2.1
14	克百威	0.9997	0.97	2.22	45	异狄氏醛	0.9994	11.49	1.69
15	西玛津	0.9998	3.01	2.28	46	甲丙硫磷	0.9999	0.45	2.03
16	阿特拉津	0.9998	0.69	1.46	47	伐灭磷	0.9997	2.23	2.05
17	β -666	0.9999	0.07	2.02	48	硫丹硫酸酯	0.9999	0.24	2.68
18	扑灭津	0.9995	1.47	2.42	49	p,p'-DDT	0.999	3.20	2.69
19	δ -666	0.9998	0.06	1.75	50	异狄氏酮	0.9996	0.57	1.37
20	二嗪磷	0.9999	0.04	1.76	51	联苯菊酯	0.9999	0.15	2.36
21	百菌清	0.9992	0.18	2.21	52	苯硫磷	0.9994	0.78	2.17
22	乙拌磷	0.9999	0.42	2.30	53	甲氧滴滴涕	0.999	1.95	1.58
23	γ -666	0.9999	0.04	1.95	54	甲氰菊酯	0.9999	0.35	1.04
24	甲基对硫磷	0.9999	0.62	2.20	55	保棉磷	0.9996	3.72	2.59
25	甲萘威	0.9993	0.50	1.46	56	氯氟氰菊酯	0.9999	0.73	1.64
26	七氯	0.9997	0.06	3.18	57	蝇毒磷	0.9999	0.51	1.65
27	皮蝇磷	0.9999	0.14	0.97	58	氟氯氰菊酯	0.9999	3.16	2.55
28	马拉硫磷	0.9999	0.11	0.98	59	氯氰菊酯	0.9999	2.97	0.98
29	毒死蜱	0.9999	0.05	0.63	60	氰戊菊酯	0.9999	0.30	1.35
30	倍硫磷	0.9999	0.16	1.00	61	溴氰菊酯	0.9993	2.61	1.30
31	艾氏剂	0.9999	0.29	0.61					

2.3 回收率测试

在茶叶基质中加入农药混标, 添加浓度为 0.01 mg/kg 和 0.1 mg/kg, 分别平行处理 5 份, 茶叶基质的加标回收率 (5 次平行样平均回收率及 RSD%) 结果见表 3。

表 3 茶叶加标回收率

编号	化合物名称	加标量 0.01 mg/kg		加标量 0.1 mg/kg	
		平均回收率 (%)	RSD (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	硫代硫酸酯	106.06	2.75	92.37	2.68
2	敌敌畏	84.94	5.63	88.52	4.00
3	速灭磷	94.62	7.56	86.81	3.51
4	异丙威	116.87	8.23	91.08	2.20
5	六乙四磷	54.23	9.14	79.85	4.78
6	硫磷嗪	100.35	7.18	88.09	2.16
7	仲丁威	107.60	8.25	88.62	1.36
8	灭线磷	78.72	6.45	91.32	5.47
9	治螟磷	89.28	6.13	89.21	1.82
10	久效磷	58.34	8.46	75.43	6.12
11	甲拌磷	105.53	5.89	88.35	1.47
12	α -666	100.16	8.63	87.98	4.94
13	内吸磷	97.95	8.03	86.01	3.54
14	克百威	110.23	8.91	84.33	7.41
15	西玛津	77.22	8.75	84.18	2.24
16	阿特拉津	94.14	9.62	85.97	1.46
17	β -666	76.21	6.15	86.80	4.12
18	扑灭津	69.05	8.26	83.04	1.47
19	δ -666	78.23	4.12	80.58	3.11
20	二嗪磷	102.40	5.82	88.13	1.77
21	百菌清	83.24	6.36	85.64	3.60
22	乙拌磷	100.87	8.10	88.49	2.28
23	γ -666	105.50	7.15	88.25	2.32
24	甲基对硫磷	88.15	6.75	88.51	1.84
25	甲萘威	59.74	9.18	81.82	2.68
26	七氯	81.24	7.98	89.23	4.98
27	皮蝇磷	103.14	4.77	86.89	1.70
28	马拉硫磷	125.32	9.27	88.70	3.94
29	毒死蜱	104.94	6.76	87.59	1.68
30	倍硫磷	101.70	6.72	87.80	1.85
31	艾氏剂	102.49	6.76	88.81	1.90
32	对硫磷	100.86	6.96	88.96	2.38
33	三氯杀螨醇	73.12	7.26	86.44	4.17
34	环氧七氯	97.40	8.95	87.92	2.26
35	反-氯丹	104.40	6.04	91.72	3.42
36	杀虫畏	105.06	6.83	91.42	3.76
37	顺-氯丹	87.20	8.23	91.26	6.60
38	丙硫磷	86.92	8.29	89.70	4.01
39	p,p'-DDE	84.57	9.18	90.22	4.74
40	狄氏剂	83.28	7.13	90.01	3.85

41	异狄氏剂	74.89	8.96	84.47	4.90
42	线虫磷	87.23	7.16	80.75	2.38
43	b-硫丹	72.38	6.28	83.25	3.90
44	p,p'-DDD	82.34	5.78	86.60	3.08
45	异狄氏醛	68.43	8.26	89.12	3.49
46	甲丙硫磷	88.13	7.24	86.78	2.19
47	伐灭磷	122.04	8.93	90.62	2.86
48	硫丹硫酸酯	71.59	8.34	83.43	5.01
49	p,p'-DDT	70.98	7.82	81.95	4.32
50	异狄氏酮	74.23	9.75	87.24	7.21
51	联苯菊酯	95.36	9.88	87.28	1.62
52	苯硫磷	103.56	7.76	88.22	2.55
53	甲氧滴滴涕	72.57	6.93	86.80	2.47
54	甲氰菊酯	84.96	8.17	88.45	2.10
55	保棉磷	70.14	8.97	100.38	7.24
56	氯氟氰菊酯	86.12	7.34	90.23	6.96
57	蝇毒磷	108.65	9.27	87.12	2.24
58	氟氯氰菊酯	107.63	7.28	86.73	2.74
59	氯氰菊酯	108.76	8.15	91.52	4.77
60	氰戊菊酯	102.66	7.28	88.52	2.96
61	溴氰菊酯	81.52	9.36	91.57	3.76

结论

使用岛津公司 GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪结合 QuEChERS 前处理方法对茶叶中 61 种农药残留进行定性定量分析。该方法前处理操作简单，重复性好，灵敏度高，在 0.01 mg/kg 和 0.1 mg/kg 的加标浓度下，大部分农药的回收率在 70.0% ~ 110.0% 之间，完全满足日常的农药残留痕量分析工作。实验表明，串联质谱的检测方法能够避免杂质的干扰，尤其是分析茶叶等复杂样品时，能有效地消除基质干扰，减少假阳性的检出率，同时能提高分析的选择性和检测灵敏度，简化样品前处理过程，降低分析成本。