

固相萃取净化 - 气相色谱串联质谱法测定茶叶中多农药残留

GCMSMS-045

摘要：建立了三重四极杆气质联用仪 GC-MS/MS 结合固相萃取净化同时检测茶叶中 51 种农药残留的分析方法。在 5.0~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，各农药组分相关系数均在 0.998 以上。在普洱茶、乌龙茶、红茶等样品中加入 51 种农药混合标液，进行加标试验，加标浓度为 7.5 $\mu\text{g/kg}$ ，51 种农药的加标回收率在 71~105 % 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 茶叶 农药残留

茶叶是我国人民的生活必需品之一，也是我国出口商品率很高的农产品，在农业生产和农业经济发展中具有重要地位。近来欧盟等发达国家以质量安全为由，设置了越来越严格的“技术壁垒”，导致我国茶叶出口受阻严重。

我国于 2002 年规定了甲基对硫磷、氰戊菊酯等 39 种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。

由于茶叶样品的复杂性使得提取液中可能含有大量干扰物质，影响了后续的分析。因此，需要对提取液进行净化处理。

本实验以乙腈匀浆提取，固相萃取（SPE）净化，气相色谱 - 三重四极杆质谱分离检测，使用基质校正曲线和多反应监测（MRM）模式，建立了同时测定茶叶中 51 种农药残留的方法。该方法减小了基质效应及背景干扰，提高了分析灵敏度。

■ 实验部分

1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8030

1.2 分析条件

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

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$ (1min) _ (25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) _ 150 $^{\circ}\text{C}$ _
(10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) _ 300 $^{\circ}\text{C}$ (7 min)

恒线速度方式：47.2 cm/sec

进样方式：不分流进样 (1 min)

进样量：1 μL

高压进样：250Kpa (1 min)

离子源：230 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

MRM 采集条件见表 1。

■ 样品制备

茶叶样品粉碎，过 20 目筛，按以下步骤处理茶叶样品。

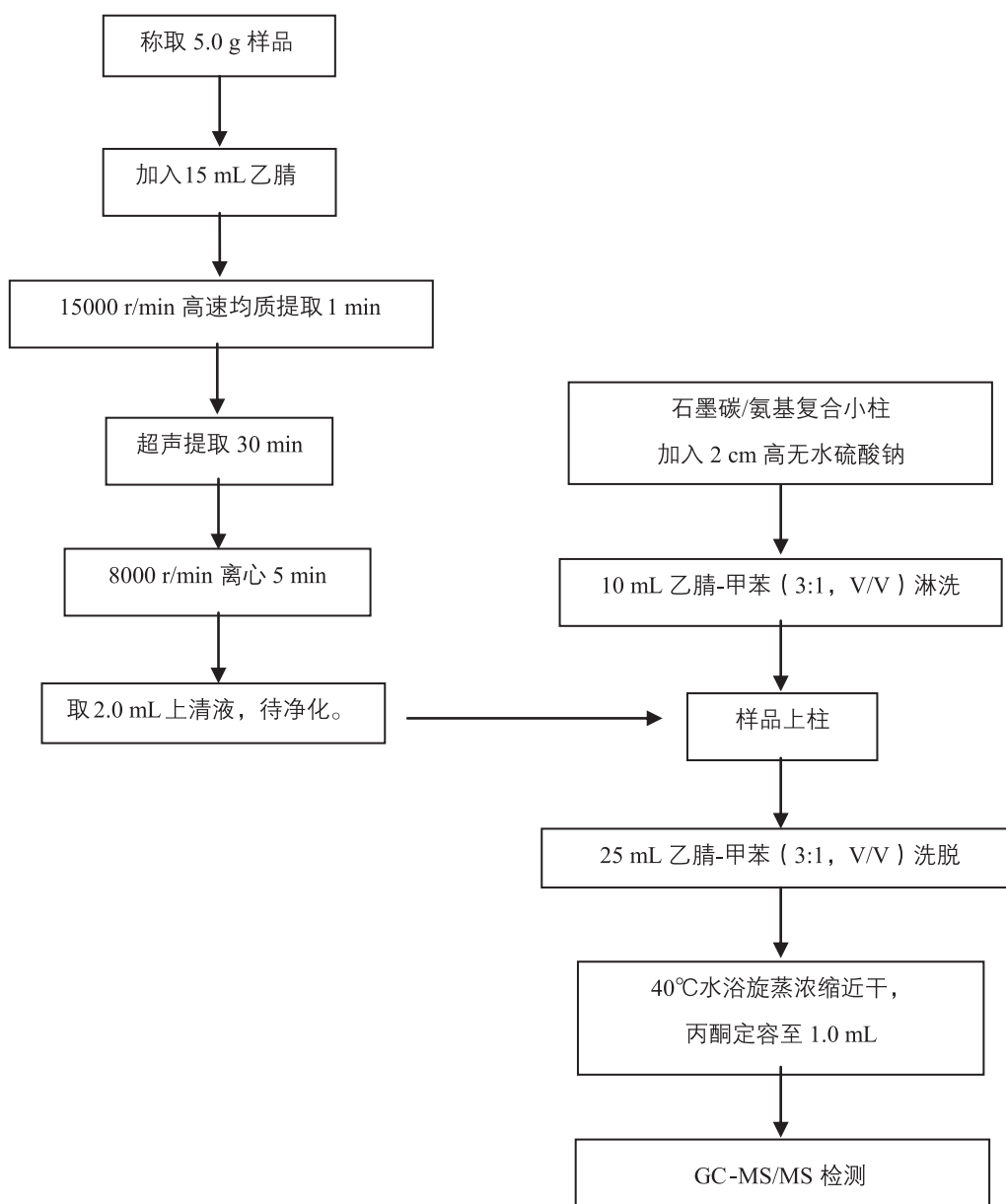


图 1 样品前处理流程图

表 1 农药组分保留时间及 MRM 参数

No.	中文名称	CAS号	英文名称	保留时间 (min)	定量离子对	CE	定性离子对	CE
1	敌敌畏	62-73-7	Dichlorvos	6.130	185>93	14	185>109	14
2	灭线磷	13194-48-4	Ethoprophos	10.183	200>158	6	200>114	14
3	治螟磷	3689-24-5	Sulfotep	10.717	322>202	10	322>294	4
4	甲拌磷	298-02-2	Phorate	10.838	260>75	8	260>231	4
5	alpha-六六六	319-84-6	alpha-HCH	10.976	219>183	8	219>145	20
6	beta-六六六	319-85-7	beta-HCH	11.541	219>183	8	219>145	20

7	gamma-六六六	58-89-9	gamma-HCH	11.654	219>183	8	219>145	20
8	特丁硫磷	13071-79-9	Terbufos	11.700	231>175	14	231>129	26
9	五氯硝基苯	82-68-8	Quintozene	11.750	295>237	16	295>265	12
10	地虫磷	944-22-9	Fonofos	11.799	246>109	18	246>137	6
11	二嗪农	33341-5	Diazinon	11.924	304>179	10	304>162	8
12	磷胺-1	13171-21-6	Phosphamidon-1	11.991	264>127	14	264>193	8
13	delta-六六六	319-86-8	delta-HCH	12.151	219>183	10	219>145	20
14	百菌清	1897-45-6	chlorothalonil	12.242	266>231	14	266>168	22
15	磷胺-2	13171-21-6	Phosphamidon-2	12.726	264>127	14	264>193	8
16	乙烯菌核利	50471-44-8	Vinclozolin	12.898	285>212	12	285>178	14
17	甲基对硫磷	29800-0	Parathion-methyl	12.924	263>109	14	263>136	8
18	杀螟硫磷	122-14-5	Fenitrothion	13.458	277>260	6	277>109	14
19	马拉硫磷	121-75-5	Malathion	13.630	173>99	14	173>127	6
20	倍硫磷	55-38-9	Fenthion	13.826	278>109	20	278>125	20
21	毒死蜱	2921-88-2	Chlorpyrifos	13.855	314>258	14	314>286	8
22	对硫磷	56-38-2	Parathion	13.879	291>109	14	291>137	6
23	三唑酮	43121-43-3	Triadimefon	13.921	208>181	10	208>127	14
24	水胺硫磷	24353-61-5	Isocarbophos	14.004	289>136	14	289>113	6
25	甲基异柳磷	83733-82-8	Isofenphos-methyl	14.351	199>121	14	241>121	22
26	氟虫腈	120068-37-3	Fipronil	14.659	367>213	30	367>255	22
27	喹硫磷	13593-03-8	Quinalphos	14.716	157>129	14	157>93	10
28	稻丰散	259703-7	Phenthoate	14.717	274>125	20	274>246	6
29	腐霉利	32809-16-8	Procymidone	14.845	283>96	10	283>255	12
30	杀扑磷	950-37-8	Methidathion	15.013	145>85	8	145>58	14
31	alpha-硫丹	959-98-8	alpha-Endosulfan	15.249	339>160	18	339>267	8
32	丙溴磷	41198-08-7	Profenofos	15.584	337>267	14	337>309	6
33	p,p'-滴滴伊	72-55-9	p,p'-DDE	15.667	246>176	30	246>211	22
34	beta-硫丹	3321365-9	beta-Endosulfan	16.340	339>160	18	339>267	8
35	p,p'-滴滴滴	72-54-8	p,p'-DDD	16.459	235>165	24	235>199	14
36	o,p'-滴滴涕	789-02-6	o,p'-DDT	16.525	235>165	24	235>199	14
37	三唑磷	24017-47-8	Triazophos	16.768	257>162	8	257>134	22
38	p,p'-滴滴涕	50-29-3	p,p'-DDT	17.147	235>165	24	235>199	16
39	异菌脲	36734-19-7	Iprodione	17.868	314>245	12	314>56	22
40	联苯菊酯	82657-04-3	Bifenthrin	18.041	181>166	12	181>153	8
41	益灭松	732-11-6	Phosmet	18.062	160>133	14	160>77	24
42	甲氰菊酯	39515-41-8	Fenpropathrin	18.182	265>210	12	265>172	14

43	伏杀磷	2310-17-0	Phosalone	18.737	182>111	14	182>138	8
44	氯菊酯-1	52645-53-1	Permethrin-1	19.775	183>168	14	183>165	14
45	氯菊酯-2	52645-53-1	Permethrin-2	19.897	183>168	14	183>165	14
46	吡蚜灵	96489-71-3	Pyridaben	19.927	147>117	22	147>132	14
47	蝇毒磷	56-72-4	Coumaphos	20.042	362>109	16	362>226	14
48	氟氯氰菊酯-1	68359-3-5	Cyfluthrin-1	20.346	226>206	14	226>199	6
49	氟氯氰菊酯-2	68359-3-5	Cyfluthrin-2	20.437	226>206	14	226>199	6
50	氟氯氰菊酯-3,4	68359-3-5	Cyfluthrin-3,4	20.518	226>206	14	226>199	6
51	氯氰菊酯-1	52315-07-8	Cypermethrin-1	20.662	163>127	6	163>91	14
52	氯氰菊酯-2	52315-07-8	Cypermethrin-2	20.756	163>127	6	163>91	14
53	氯氰菊酯-3,4	52315-07-8	Cypermethrin-3,4	20.864	163>127	6	163>91	14
54	氟氰菊酯-1	70124-77-5	Flucythrinate-1	20.862	199>157	10	199>107	22
55	氟氰菊酯-2	70124-77-5	Flucythrinate-2	21.050	199>157	10	199>107	22
56	氰戊菊酯-1	51630-58-1	Fenvalerate-1	21.580	419>225	6	419>167	12
57	氰戊菊酯-2	51630-58-1	Fenvalerate-2	21.779	419>225	6	419>167	12
58	氟胺氰菊酯-1	69409-94-5	Fluvalinate-1	21.738	250>55	20	250>200	20
59	氟胺氰菊酯-2	69409-94-5	Fluvalinate-2	21.796	250>55	20	250>200	20
60	苯醚甲环唑-1	119446-68-3	Difenoconazole-1	22.037	323>265	14	323>202	28
61	苯醚甲环唑-2	119446-68-3	Difenoconazole-2	22.111	323>265	14	323>202	28
62	溴氰菊酯-1	52918-63-5	Deltamethrin-1	22.123	253>93	20	253>172	8
63	溴氰菊酯-2	52918-63-5	Deltamethrin-2	22.365	253>93	20	253>172	8

结果讨论

3.1 农药混合标准溶液色谱图

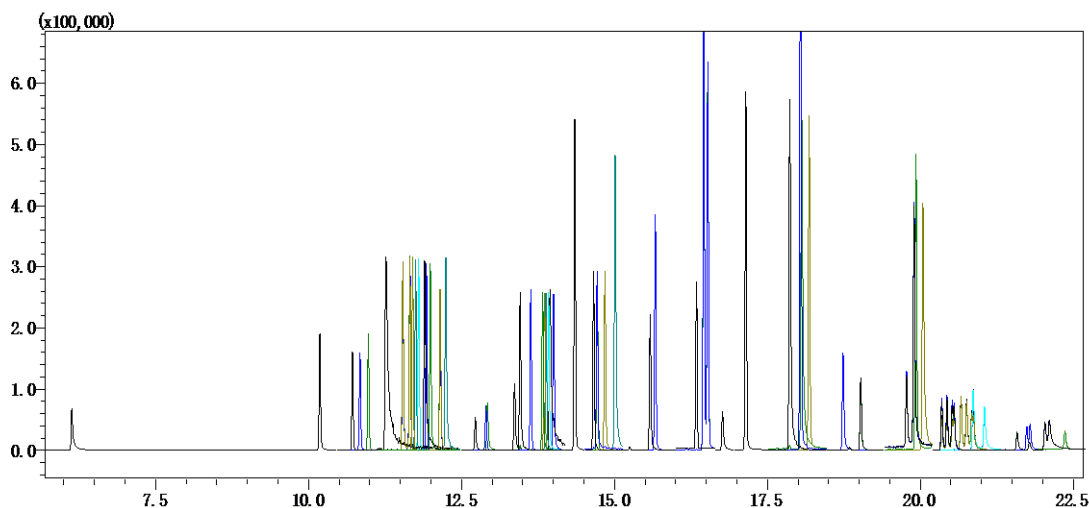


图2 农药混合标样的MRM图 (50 µg/L)

3.2 标准曲线

用茶叶空白基质溶液分别配制浓度为 2.0、5.0、10、20、50、100 $\mu\text{g/L}$ 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，部分农药标准曲线和MRM 质量色谱图如图 3 所示。检出限按照 3 倍的峰峰比计算。标准曲线的相关系数、最低检出限 (LOD) 见表 2。

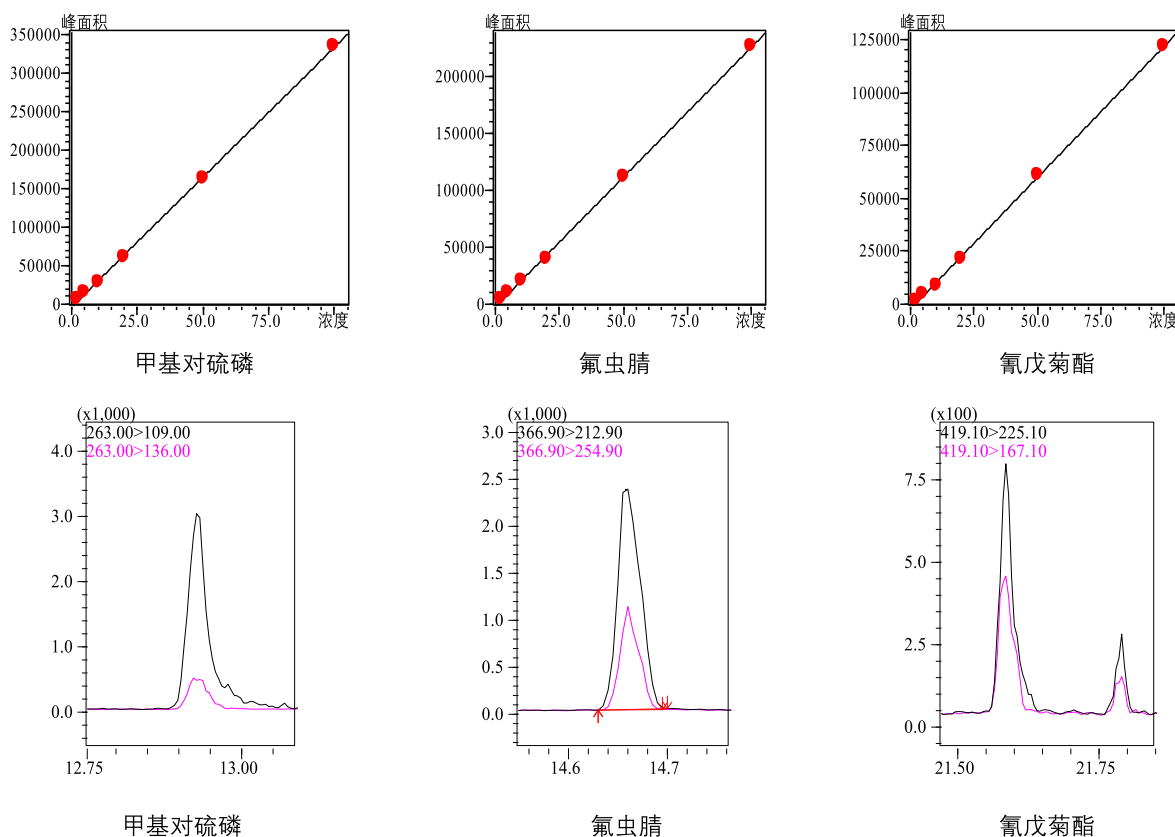


图 3 部分农药组分标准曲线及质量色谱图 (2.0 $\mu\text{g/L}$)

表 2 各农药组分标准曲线相关系数、最低检出限 (LOD) 及加标回收率结果

化合物名称	相关系数 r	LOD ($\mu\text{g/L}$)	普洱茶样品		乌龙茶样品		红茶样品	
			平均回收率(%)	RSD(%)	平均回收率(%)	RSD(%)	平均回收率(%)	RSD(%)
1 敌敌畏	0.9998	0.15	71.4	5.7	73.0	1.4	71.2	2.2
2 灭克磷	0.9998	0.06	73.6	3.7	79.8	3.2	77.0	5.8
3 治螟磷	0.9998	0.03	79.2	7.2	87.2	3.7	85.4	7.4
4 甲拌磷	0.9998	0.05	78.4	5.5	85.4	3.3	87.2	6.9
5 α -六六六	0.9995	0.02	76.4	4.1	78.8	5.6	79.4	6.9
6 β -六六六	0.9999	0.10	77.6	4.8	82.4	6.2	83.6	6.4
7 γ -六六六	0.9997	0.03	82.1	5.4	87.2	8.5	87.4	6.1
8 特丁硫磷	0.9998	0.10	85.4	6.9	93.4	4.0	91.6	6.1
9 五氯硝基苯	0.9998	0.10	76.4	2.5	76.8	5.6	78.5	8.3
10 地虫磷	0.9999	0.02	83.4	2.0	92.6	1.6	90.6	5.6
11 二嗪农	0.9999	0.04	84.4	1.7	90.8	2.2	90.4	3.4

12	磷胺	0.9998	0.12	84.4	2.1	90.0	3.3	92.6	3.4
13	delta-六六六	0.9998	0.04	82.0	7.9	79.4	4.2	81.0	7.7
14	百菌清	0.9997	0.06	89.2	8.7	96.4	0.3	92.4	7.5
15	乙烯菌核利	0.9995	0.04	79.0	8.1	83.4	5.3	78.6	6.0
16	甲基对硫磷	0.9998	0.20	87.4	8.2	88.0	2.3	90.0	5.3
17	杀螟硫磷	0.9995	0.05	89.4	4.7	94.0	3.8	92.4	5.5
18	马拉硫磷	0.9998	0.03	88.4	5.0	95.8	3.5	95.2	2.9
19	倍硫磷	0.9998	0.03	84.8	4.7	89.2	2.9	90.0	5.0
20	毒死蜱	0.9999	0.03	85.2	7.2	90.6	3.9	92.0	5.4
21	对硫磷	0.9996	0.10	95.4	7.3	98.8	5.8	97.6	3.6
22	三唑酮	0.9999	0.20	84.4	7.7	89.4	7.4	89.6	8.3
23	水胺硫磷	0.9996	0.10	84.0	7.6	94.8	6.0	88.0	2.1
24	甲基异柳磷	0.9999	0.04	85.2	4.6	92.4	3.2	91.8	5.6
25	氟虫腈	0.9998	0.05	91.0	3.1	93.6	3.6	93.4	4.1
26	啶硫磷	0.9998	0.55	87.2	6.9	89.0	2.3	90.4	8.7
27	稻丰散	0.9994	0.04	104.6	7.7	99.0	3.9	93.8	5.3
28	腐霉利	0.9997	0.02	87.4	4.7	90.4	2.6	91.4	4.7
29	杀扑磷	0.9994	0.01	95.5	5.7	98.4	2.5	96.4	3.4
30	硫丹	0.9998	0.60	76.0	3.3	81.2	6.7	78.5	7.8
31	丙溴磷	0.9997	0.04	87.2	7.0	89.0	5.4	87.0	5.5
32	p,p'-DDE	0.9996	0.02	81.8	6.0	84.2	5.2	84.2	5.2
33	p,p'-DDD	0.9999	0.03	83.8	6.9	87.6	4.7	85.2	6.6
34	o,p'-DDT	0.9999	0.03	83.8	2.7	88.2	6.0	88.0	5.9
35	三唑磷	0.9995	0.14	98.8	6.8	105.0	4.0	105.8	3.2
36	p,p'-DDT	0.9999	0.04	84.0	6.9	86.4	5.2	86.4	5.5
37	异菌脲	0.9999	0.20	78.2	7.0	79.8	4.7	76.2	6.4
38	联苯菊酯	0.9999	0.07	79.6	7.7	79.2	5.7	78.0	6.9
39	益灭松	0.9989	0.20	99.6	4.2	105.0	1.2	101.0	6.7
40	甲氰菊酯	0.9998	0.10	79.2	7.6	79.8	3.9	80.8	6.6
41	伏杀磷	0.9997	0.14	91.2	5.6	94.8	5.7	95.8	4.2
42	氯菊酯	0.9998	3.10	72.8	7.8	79.3	3.4	75.4	8.4
43	哒螨灵	0.9998	1.00	82.4	4.7	83.4	5.0	83.4	4.0
44	蝇毒磷	0.9994	0.10	93.8	8.2	95.0	4.4	89.0	1.0
45	氟氯氰菊酯	0.9998	3.10	81.6	4.1	88.4	7.3	84.2	7.2
46	氯氰菊酯	0.9999	3.60	77.6	4.7	73.2	6.1	76.8	6.2
47	氟氰菊酯	0.9998	1.00	84.4	4.1	92.6	8.0	89.2	4.7
48	氰戊菊酯	0.9997	2.90	84.0	5.7	93.8	4.0	94.0	7.2
49	氟胺氰菊酯	0.9998	0.90	85.2	2.1	87.0	5.8	91.8	4.6
50	苯醚甲环唑	0.9996	1.10	76.5	6.3	87.2	4.1	81.2	7.1
51	溴氰菊酯	0.9997	2.50	94.0	3.8	93.4	3.8	82.7	7.8

3.3 回收率测试

在普洱茶、乌龙茶、红茶空白基质样品中加入农药混合标准溶液，加标浓度为 7.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，按照前述前处理，分别平行处理 3 份，三个样品加标回收率结果见表 2。

3.4 样品测试

对市售的乌龙茶、红茶等茶叶样品进行检测，其中某乌龙茶样品检测出联苯菊酯，含量为 0.67 mg/kg 。该样品色谱图见图 4。

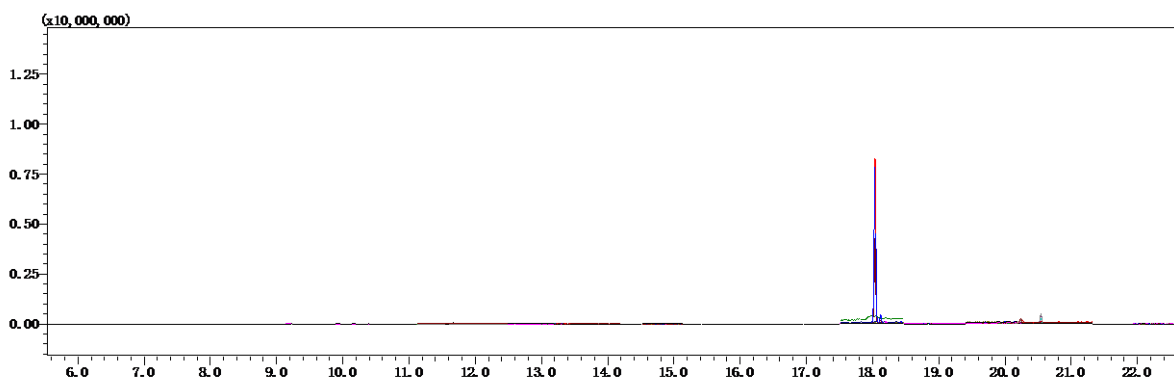


图 4 茶叶样品 MRM 色谱图

■ 结论

使用岛津公司 GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪结合固相萃取净化，对茶叶中 51 种农药残留进行分析。该方法重复性好，灵敏度高，51 种农药组分加标回收率在 71~105% 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。