

# 红茶中 56 种农药残留的 GC-MS/MS 定时 SRM 测定方法

陈立伟, 王斌, 刘春生, 罗东辉, 陈意光, 韩婉清

(广州市质量监督检测研究院, 国家加工食品质量监督检验中心(广州), 广州市食品安全检测技术重点实验室, 广州市食品安全风险动态监测与预警研究中心, 广东广州 510110)

**摘要:** 建立了红茶中甲胺磷等 56 种农药残留的气相色谱-三重四级杆串联质谱(GC-MS/MS)测定方法。实验考察了不同提取剂的提取效果, 比较了 Cleanert TPT 固相萃取柱和 QuEChERS 的净化效果, 优选出以正己烷:丙酮=(7:3, V/V)提取, Cleanert TPT 固相萃取柱净化的实验条件; 采用优化的 GC-MS/MS “定时 SRM” 模式进行测定, 有效解决色谱保留时间出现偏移的问题。结果表明: 与 QuEChERS 净化相比, 经 TPT 柱净化后, 54 种农药信噪比提高了 2 倍以上; 56 种农药的检出限为 1~18  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。在 3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~600  $\mu\text{g}/\text{kg}$  范围内, 进行 3 个浓度水平的加标回收实验, 除甲胺磷外, 其余 55 种农药的平均回收率为 73~126%, 相对标准偏差(RSD,  $n=6$ ) 小于 18%。本方法提取、净化效果良好, 检测准确、灵敏、高效, 适合红茶中 56 种农药残留的测定。

**关键词:** 红茶; 农药残留; 固相萃取; 气相色谱-三重四级杆串联质谱; 定时 SRM

文章编号: 1673-9078(2013)5-1136-1143

## Determination of 56 Pesticides in Black Tea by GC-MS/MS with Timed SRM

CHEN Li-wei, WANG Bin, LIU Chun-sheng, LUO Dong-hui, CHEN Yi-guang, HAN Wan-qing

(Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, National Centre for Quality Supervision and Testing of Processed Food (Guangzhou), Guangzhou Key Laboratory of Testing Technology for Food Safety, Guangzhou Research Center for Food Safety Risk Monitoring and Rapid Alert, Guangzhou, Guangdong, 510110, China)

**Abstract:** A novel method was developed for simultaneous determination of methamidophos and other 55 pesticides in black tea using gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (GC-MS/MS). The extraction effects of different extraction reagents were compared and the purifying effects of Cleanert TPT Solid phase extraction column and QuEChERS were also investigated. The optimum pretreatment conditions for the tea samples were determined as follows: extracting the tea samples by n-hexane: acetone (7:3, V/V) followed by Cleanert TPT column purification. After purified by Cleanert TPT solid-phase extraction tube, the signal-noise ratios of 54 pesticides were improved by two times. The purified samples were then analyzed by GC-MS/MS with “timed SRM” mode, and quantified by internal standard method. Timed SRM can solve the data shortage and quantitative accuracy problem caused by traditional MRM method. The limits of detection were in the range of 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  to 18  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . At the spiked levels of 3  $\mu\text{g}/\text{kg}$  to 600  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , the recoveries of 55 pesticides (except methamidophos) ranged from 73% to 126% with the relative standard deviation less than 18% ( $n=6$ ). The results demonstrated that this method was accurate and effective, suitable for the determination of 56 pesticides residues in black tea.

**Key words:** black tea; pesticides; solid phase extraction; GC-MS/MS; timed SRM

茶叶是我国传统的经济作物和出口商品, 近年来世界各国对我国出口红茶农药残留的检测项目不断增加。截止至 2013 年 1 月 21 日, 欧盟对茶叶的监测项目达到了 382 项。最大残留限量大幅降低, 其中的残留限量值均为  $\mu\text{g}/\text{kg}$  级<sup>[1]</sup>, 随着限量标准的日趋严格, 收稿日期: 2013-03-25

基金项目: 广州市科技计划项目([2011]233-34), 质检总局科技计划项目(No. 2011QK326)

作者简介: 陈立伟(1964-), 男, 高级工程师, 主要从事食品安全方面的研究

建立茶叶中多农药残留快速、准确的检测方法显得尤为重要。茶叶的多农药残留分析是对复杂基质中痕量组分分析, 气相色谱-质谱法(GC-MS)因其既具有气相色谱高分离效能, 又具有质谱准确鉴定化合物结构的特点而被广泛采用<sup>[2-3]</sup>。但是 GC-MS 技术在分析较高沸点或低相对分子质量的农药时, 易受基质成分和柱流失物等因素影响而导致灵敏度较低或发生干扰现象<sup>[4-5]</sup>。本文采用气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)技术检测红茶中常需检测的 56 种农药, 降低了背景的干扰, 采用 2 对定性离子, 满足欧盟对于农药

残留的分析要求。

分散固相萃取方法 QuEChERS 是一种快速、简便、价格低廉、适用面广的样品前处理方法<sup>[6-7]</sup>，被广泛使用，但是该法分析部分对 pH 敏感的农药时无法保证高的回收率<sup>[7-8]</sup>。本文采用 Cleanert TPT 固相萃取柱，能有效去除红茶中的色素、挥发性有机酸、茶多酚等其他杂质而同时不会吸附目标农药，与 QuEChERS 净化相比，经 TPT 柱净化后，96%的农药残留（54 种）信噪比提高 2 倍以上，并能保证样品的净化效果和目标物的回收率。实验结果表明，本实验方法高效、简便，能有效应用到红茶中农药残留的日常筛查和检测中。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与材料

TSQ-Quantum GC™ 气相色谱-三重四极杆串联质谱，美国 Thermo Scientific 公司；Minishaker MS1，型漩涡混合器，德国 IKA 公司；KS501 数显型圆周振荡器，德国 IKA 公司；中佳 KDC-40 低速离心机，安徽中科公司；MTN-2800W 氮吹仪，天津奥特塞恩斯公司；天平，感量 0.01 g 和 0.01 mg，瑞士 METTLER TOLEDO 公司；超纯水仪（美国 Millipore 公司）。

56 种农药标准品均购自 Dr. Ehrenstorfer 公司，纯度>95%。甲醇、正己烷、丙酮、乙腈为色谱纯，德国默克公司；甲苯为农残级，德国默克公司；纯水由 PureLab PLUS1+FLEX 超纯水系统制备，英国 ELGA 公司；无水硫酸钠（分析纯），广州化学试剂厂，300 °C 下烘干；QuEChERS 分散固相萃取试剂盒（含无水

MgSO<sub>4</sub> 150 mg、PSA 50 mg 和石墨化碳 50 mg），安捷伦公司；Cleanert TPT 柱，2000 mg/12 mL，Agle 公司。红茶样品购自广州超市。

#### 1.2 单标储备液、混标中间液、工作液和内标溶液

分别称取适量的标准品于 10 mL 容量瓶中，用甲醇溶解并定容，配制 56 种化合物的单标储备液。分别吸取一定量 56 种单标储备液溶液于同一 10 mL 容量瓶中，用甲醇配制成一定浓度的混标中间液。临用前，用空白基质提取液（1.5）配制成所需浓度的标准工作液。

称取 0.1 mg 环氧七氯 B 于 100 mL 容量瓶中，用甲苯溶解并定容，溶液浓度为 1 mg/L。

#### 1.3 仪器参数

##### 1.3.1 色谱条件

色谱柱：弹性石英毛细管柱 DB-35 ms (30 m×0.25 mm×0.25 μm, Agilent J&W Scientific)；流速：1.3 mL/min；进样口温度：250 °C；进样量：2 μL。柱温升温程序：50 °C 保持 1 min，以 30 °C/min 程序升温至 150 °C，再以 6 °C/min 升温至 300 °C，最后以 30 °C/min 升温至 320 °C，保持 5 min。溶剂延迟时间：4 min。传输线温度：280 °C。

##### 1.3.2 质谱条件

电子轰击源 (EI) 能量：70 eV，离子源温度：250 °C；发射电流：50 μA，碰撞气：Ar 气，碰撞池压力：1.2 mTorr。采用多反应监测（定时 SRM）模式，各化合物的母离子、子离子、碰撞能和保留时间见表 1。

表 1 56 种农药的保留时间、特征离子、碰撞能、线性范围、相关系数、检出限和定量限

Table 1 Retention time, parent ion and daughter ion, collision energy, linear range, correlation coefficient, limits of detection (LOD) and limits of quantization (LOQ) of 56 pesticides

No.	Name	tR /min	Parent ion /(m/z)	Daughter ion/(m/z)	Collision Energy/v	Linear range/(μg/kg)	Correlation coefficient	LOD /(μg/kg)	LOQ /(μg/kg)
	外环氧七氯 B 内标 [Heptachlor-exo-epoxide (cis-, isomer B)]	17.03	353 355	263 265*	15 10	-	-	-	-
1	甲胺磷 (Methamidophos)	6.46	141 141	80 95*	10 10	60~600	0.9999	18.0	60.0
2	速灭威 (Metolcarb)	8.42	108 108	79 107*	10 10	4~100	0.9926	1.0	4.0
3	氟胺氰菊酯 (Fluvalinate)	8.96	250.1 252.1	200.1 200.1*	20 20	4~100	0.9967	1.0	4.0
4	禾草敌 (Molinate)	9.16	126.1 126.1	55 98.1	10 5	4~100	0.9986	1.0	4.0
5	治螟磷 (Sulfotep)	10.97	322 322	146* 202	25 15	4~80	0.9995	1.0	4.0

转下页

接上页

6	甲拌磷 (Phorate)	11.25	121 121	65* 93	10 6	10~200	0.9982	3.0	10.0
7	$\alpha$ -六六六 ( $\alpha$ -HCH)	11.80	216.9 218.9	180.9* 182.9	8 8	4~100	0.9994	1.0	4.0
8	胺丙畏 (Propetamphos)	12.51	236 236	166* 194	15 5	4~100	0.9942	1.0	4.0
9	五氯硝基苯 (PCNB)	12.73	248.9 213.9	294.8 236.9	10 20	4~80	0.9963	1.0	4.0
10	$\gamma$ -六六六 ( $\gamma$ -HCH)	13.05	216.9 218.9	180.9 182.9	8 8	4~100	0.9997	1.0	4.0
11	$\beta$ -六六六 ( $\beta$ -HCH)	14.05	216.9 218.9	180.9* 182.9	8 8	4~100	0.9997	1.0	4.0
12	七氯 (Heptachlor)	14.16	336.8 336.8	301.9 265.9*	12 15	4~100	0.9992	1.0	4.0
13	抗蚜威 (Pirimicarb)	14.33	166.1 238.1	71 166.1*	25 12	14~280	0.9993	4.0	14.0
14	甲草胺 (Alachlor)	14.54	188.1 188.1	131.1 160.1*	18 10	4~100	0.9983	1.3	4.0
15	甲基毒死蜱 (Chlorpyrifos-methyl)	14.75	285.9 287.9	270.9* 272.9	25 25	5~100	0.9987	1.0	5.0
16	$\delta$ -六六六 ( $\delta$ -HCH)	14.89	216.9 218.9	180.9* 182.9	8 8	10~200	0.9988	3.2	10.0
17	艾氏剂 (Aldrin)	15.13	292.9 292.9	185.9* 257.9	25 25	8~200	0.9998	2.5	8.0
18	甲基立枯磷 (Tolclofos-methyl)	15.16	265 267	250* 252	15 15	5~100	0.9988	1.0	5.0
19	噻草酮 (Metribuzin)	15.43	198.1 198.1	89* 110.1	16 20	14~280	0.9984	4.5	14.0
20	异丙甲草胺 (Metolachlor)	15.66	162.1 238.1	133.1* 62.1	15 15	5~100	0.9984	1.0	5.0
21	仲丁灵 (Butralin)	15.84	266.1 266.1	190.1 220.1*	5 15	5~100	0.9963	1.0	5.0
22	乙霉威 (Diethofencarb)	16.15	267.2 267.2	168 225*	8 8	10~200	0.9995	3.0	10.0
23	利谷隆 (Linuron)	16.05	248.1 250.1	61 61	15 15	30~500	0.9962	10.0	30.0
24	毒死蜱 (Chlorpyrifos-ethyl)	15.99	197 199	169* 171	15 15	5~100	0.9989	1.3	5.0
25	马拉硫磷 (Malathion)	16.02	173 173	99* 127	10 10	4~100	0.9987	1.0	4.0
26	乙氧呋草黄 (Ethofumesate)	16.13	207.1 286.1	161.1* 207.1	10 12	5~100	0.9959	1.2	5.0
27	甲萘威 (Carbary)	16.26	144 144	115* 116	20 20	10~200	0.9951	3.0	10.0
28	杀螟硫磷 (Fenitrothion)	16.16	277 277	109 260*	20 10	8~200	0.9919	2.5	8.0
29	乙基对硫磷 (Parathion-ethyl)	16.64	291 291	109* 137	8 8	4~100	0.9981	1.0	4.0

转下页

接上页

30	二甲戊灵 (Pendimethalin)	17.15	252.1 252.1	162.1* 191.1	12 12	4~100	0.9987	1.0	4.0
31	腐霉利 (Procymidone)	17.90	283 283	96 255*	15 10	5~100	0.9936	1.0	5.0
32	乙基溴硫磷 (Bromophos -ethyl)	17.70	303 359	284.8 330.7	15 10	5~100	0.9923	1.0	5.0
33	氯丹( I + II ) [ Chlordan( I + II )]	17.88/18. 18	372.8 374.8	265.9* 267.9	18 15	5~100	0.9981	1.0	5.0
34	2'4-dde (o'p-DDE)	17.98	246 318	246 318	20 15	3~80	0.9953	1.0	3.0
35	喹硫磷 (Quinalphos)	17.98	146 157	118* 129	15 13	5~100	0.9990	1.0	5.0
36	硫丹( $\alpha + \beta$ ) [ Endosulfan( $\alpha + \beta$ )]	18.24/20. 88	240.9 271.9	205.9* 236.9	15 15	20~300	0.9950	7.0	20.0
37	多效唑 (Paclobutrazole)	18.36	236.1 238.1	125.1* 127.1	15 15	4~100	0.9996	1.0	4.0
38	4'4 - dde (p'p-DDE)	18.99	246 317.9	176* 246	25 20	3~80	0.9956	1.0	3.0
39	克线磷 (Fenamiphos)	19.17	288.1 288.1	243.1 260.01*	10 10	30~600	0.9963	10.0	30.0
40	2'4 - ddd (o'p-DDD)	19.61	235 237	165* 165	20 20	4~100	0.9923	1.0	4.0
41	乙滴涕 (Perthane)	19.85	223 223	165* 179	20 20	5~100	0.9958	1.5	5.0
42	丙溴磷 (Profenofos)	19.21	337 372	295* 337	10 6	30~500	0.9957	9.0	30.0
43	噻螨酮 (Hexythiazox)	19.97	184.1 227.1	149* 149	10 10	50~500	0.9995	15.0	50.0
44	稻瘟灵 (Isoprothiolane)	20.20	290.1 290.1	118* 204.1	15 15	4~100	0.9994	1.0	4.0
45	氟菌胺 (Fenoxanil)	20.27	189 293.1	125 155*	20 20	30~400	0.9994	10.0	30.0
46	4'4 - ddd (p'p-DDD)	20.85	235 237	165* 165	20 20	5~100	0.9974	1.3	5.0
47	噁唑禾草灵 (Fenoxaprop-p)	21.59	288 361	260* 288	10 10	10~200	0.9973	3.0	10.0
48	2'4 - ddt (o'p-DDT)	20.47	235 235	165* 199	20 15	4~100	0.9983	1.0	4.0
49	克螨特 (Propargite)	21.84	350 350	173* 201	15 5	10~200	0.9990	3.0	10.0
50	恶霜灵 (Oxadixyl)	22.30	233.1 146.1	163.1 132.1*	10 10	10~200	0.9962	3.0	10.0
51	4'4 - ddt (p'p-DDT)	21.72	235 235	165* 199	20 15	5~100	0.9973	1.2	5.0
52	敌瘟磷 (Edifenphos)	22.56	173 310	109* 173	15 10	5~100	0.9998	1.3	5.0
53	哒嗪硫磷 (Pyridaphenthion)	24.03	340.1 340.1	199* 203	10 25	4~100	0.9992	1.0	4.0

转下页

接上页

54	莎稗磷 (Anilofos)	24.55	226	157*	15	10~200	0.9939	3.0	10.0
			226	184	15				
55	速螨酮 (Pyridaben)	26.65	309.1	147.1*	15	5~100	0.9995	1.2	5.0
			364.1	309.1	5				
56	茚虫威 (Indoxacarb)	30.28	203	106	20	4~100	0.9944	1.0	4.0
			203	134*	20				

注：带“\*”离子为定量离子。

## 1.4 样品处理

### 1.4.1 提取

称取红茶样品 2.0 g 于 50 mL 具塞聚四氟乙烯离心管中,加入正己烷:丙酮=7:3(V/V)20 mL, 3000 r/min 圆周振荡 30 min, 4000 r/min 离心 2 min, 上层清液转移至洁净 50 mL 试管中,残渣中重复用 10 mL 正己烷:丙酮=7:3 (V/V) 提取 1 次, 合并两次提取液, 置于 40 °C 水浴中氮吹浓缩至约 0.5 mL, 待净化。

### 1.4.2 净化

在 Cleanert TPT 柱中加入约 2 cm 高无水硫酸钠, 用 15 mL 乙腈: 甲苯=3:1 (V/V) 活化。将待净化液倾入已活化的 TPT 柱中, 用 2 mL 乙腈:甲苯=3:1 (V/V) 洗涤样液试管, 并将洗涤液转移入柱中, 再用 25 mL 乙腈:甲苯=3:1 (V/V) 淋洗小柱, 收集流出液于试管中, 于 40 °C 水浴中氮吹浓缩至约 1.5 mL, 加入 20 μL 内标溶液, 混匀, 定容至 2.0 mL, 过 0.22 μm 微孔滤膜后, 供气相色谱-三重四级杆串联质谱测定。

### 1.5 空白基质提取液制备

准确称取 2.0 g 阴性试样, 按 1.4.1~1.4.2 操作, 制备空白试样基质液。

## 2 结果与讨论

### 2.1 提取溶剂的选择

常用的茶叶中多农药残留的提取溶剂为正己烷、丙酮、乙酸乙酯。茶叶中含有大量色素、蜡质以及茶多酚等成分, 干扰农药的分析, 为了兼顾多种农药的极性同时降低共萃取杂质的干扰, 常采用混合溶剂进行提取, 本文考察了丙酮: 乙酸乙酯=1:1 (V/V) (1 号提取剂), 正己烷:丙酮=7:3 (V/V) (2 号提取剂) 两种混合提取溶剂对红茶样品 (添加水平为检出限的 4 倍) 的提取效果。提取回收率结果如图 1 所示, 经整理的回收率对比结果如表 2 所示。表 2 表明, 2 号提取剂比 1 号提取剂的整体提取效果稍好, 回收率在 75~120% 之间的农药占总数的 93.0%, 高于 1 号提取剂 (87.5%)。此外, 两种提取剂提取后得到的提取液的颜色差异明显, 1 号提取液颜色较深, 存在一定的干扰。因此, 本文采用 2 号提取剂 (正己烷:丙酮=7:3,

V/V) 进行提取。

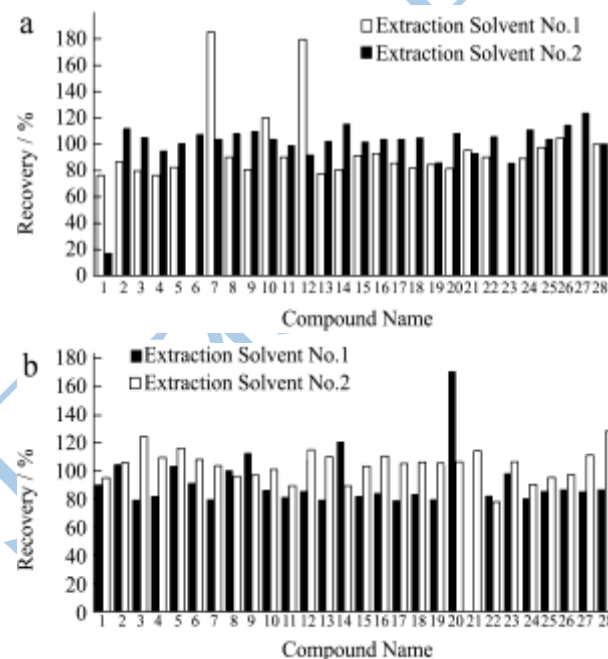


图 1 红茶中 56 种农药经 1 号和 2 号提取剂提取后的回收率

Fig.1 Recoveries of 56 pesticides extracted by Solvent No.1 and Solvent No.2 in black tea

注: 图 a 中: 1: Methamidophos, 2: Metolcarb, 3: Fluvalinate, 4: Molinate, 5: Sulfotep; 6: Phorate; 7: alpha-HCH; 8: Propetamphos; 9: PCNB; 10: gamma-HCH; 11: beta-HCH; 12: Heptachlor; 13: Pirimicarb; 14: Alachlor; 15: Chlorpyrifos-methyl; 16: delta-HCH; 17: Aldrin; 18: Tolclofos-methyl; 19: Metribuzin; 20: Metolachlor; 21: Butralin; 22: Diethofencarb; 23: Linuron; 24: Chlorpyrifos-ethyl; 25: Malathion; 26: Ethofumesate; 27: Carbar; 28: Fenitrothion. 图 b 中: 1: Parathion-ethyl; 2: Pendimethalin; 3: Procymidone; 4: Bromophos-ethyl; 5: Chlordan (I+II); 6: o'p-DDE; 7: Quinalphos; 8: Endosulfan (alpha+beta); 9: Paclbutrazole; 10: p'p-DDE; 11: Fenamiphos; 12: o'p-DDD; 13: Perthane; 14: Profenofos; 15: Hexythazox; 16: Isoprothiolane; 17: Fenoxanil; 18: p'p-DDD; 19: Fenoxaprop-p; 20: o'p-DDT; 21: Propargite; 22: Oxadixyl; 23: p'p-DDT; 24: Edifenphos; 25: Pyridaphenthion; 26: Anilofos; 27: Pyridaben; 28: Indoxacarb.



表 2 2 种提取方法对红茶中添加 56 种农药回收率的统计分析

**Table 2 Recoveries of spiked 56 pesticides in black tea with 2 extract methods**

Recovery /%	Extraction Solvent No.1	Extraction Solvent No.2
	Acetone:ethyl acetate=1:1 (V/V)	n-hexane:acetone=7:3 (V/V)
R<75	0	1
75≤R≤120	49	52
R>125	3	3
Not detected	4	0

2.2 净化条件的选择

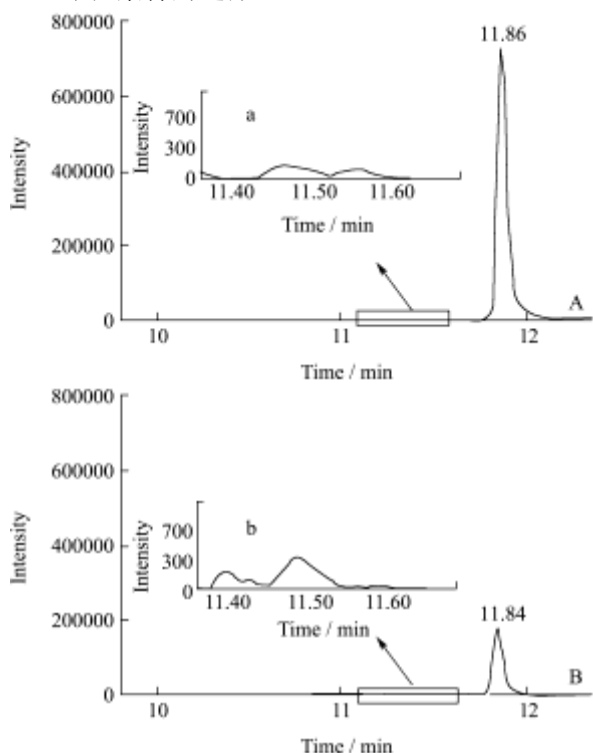


图 2 2 种净化处理的 α-六六六的提取离子色谱图

**Fig.2 Ion chromatograms of α-HCH in the purified extracts of black tea**

注：A: Cleanert TPT; B: QuEChERS。

多农药残留的常用净化方法有体积排阻法、液液萃取法和固相萃取法等。凝胶渗透色谱法是常见的体积排阻净化方法，但该方法需要消耗极大量的洗脱溶剂和洗脱时间。液液萃取由于无法兼顾多种极性农药的回收率，限制了它的应用发展<sup>[7]</sup>。固相萃取法提供良好的回收率和除杂能力<sup>[8-10]</sup>，本文考察了固相萃取与分散固相萃取的净化效果。固相萃取采用 Cleanert TPT 红茶农残分析柱，分散固相萃取采用安捷伦公司的 QuEChERS 试剂盒。红茶样品添加了 4 倍于检出限含量的农药后经正己烷:丙酮=7:3 (V/V) 提取，分别用 QuEChERS 分散固相萃取粉末和 Cleanert TPT 柱净化，GC-MS/MS 测定。通过仪器采集的谱图对比，

发现经 TPT 柱净化后的待测物响应提高，本底噪音也有明显下降，有 96% 的农药 (54 种) 的信噪比提高 2 倍以上，其中敌瘟磷的信噪比提高 10 倍，其余 2 种农药 (甲拌磷和 2,4-DDE) 的信噪比与 QuEChERS 净化处理的相近。以 α-六六六和稻瘟灵为例，经 2 种净化处理后的样液中这两种农药的提取离子色谱图如图 2 和图 3 所示。因此，本实验采用 Cleanert TPT 柱净化。

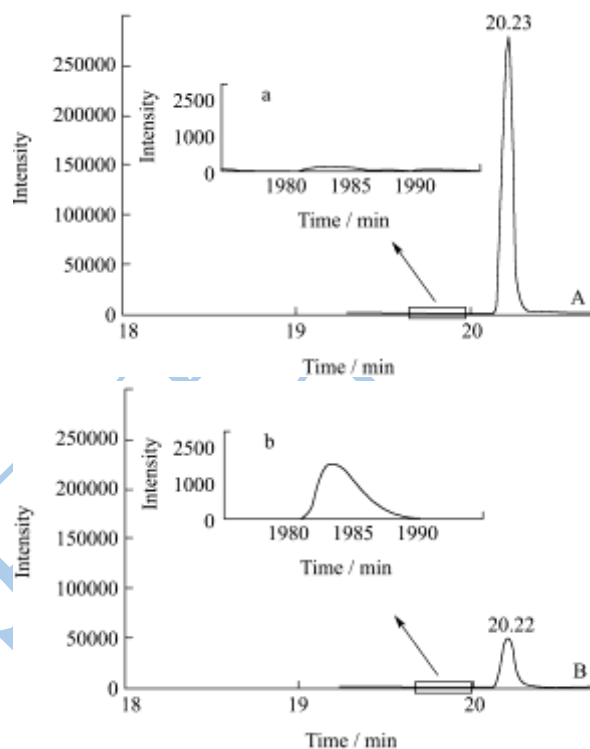


图 3 2 种净化处理的稻瘟灵的提取离子色谱图

**Fig.3 Ion chromatograms of Isoprothiolane in purified extracts of black tea**

注：A: Cleanert TPT; B: QuEChERS。

2.3 色谱条件的选择

本文所分析的 56 种农残，包括有机氯、有机磷、有机硫和氨基甲酸酯，化合物极性范围广，为了兼顾各种极性农药的分析，采用常用的中等极性分析柱 DB-35 ms 色谱柱，该柱的键合相为 35%-苯基-甲基聚硅氧烷，具有极低的柱流失，最高使用温度可达 350 °C。本实验通过程序化的升温，使 80% 的目标物出峰时间集中在 10 min~25 min 之间，避开 25 min 后由于高温引起柱流失而导致基线噪音增加的区域，提高定量的准确性。在本文优化的色谱条件下，各目标分析物的峰型尖锐、对称，定量准确。

2.4 质谱条件的选择

由图 4 和图 5 可看出，在定时 SRM 模式下，治螟磷在一个色谱时间内能获得 25 个数据点，远远大于准确定量所需的 15 个数据点，并且峰型对称尖锐。而在传统“时间段”模式下，由于扫描循环数受限，只

能得到 12 个数据点, 虽然满足定性要求, 但是色谱峰数据点分布不均, 峰型不对称, 定量无法保证准确。

### 2.5 线性关系和方法检出限

用阴性样品基质溶液与混合农药标准溶液配制浓度分别为 3~600  $\mu\text{g/L}$  的农药基质标准溶液, 用峰面积对浓度作图, 得到线性范围和线性相关系数, 以每种农药信噪比  $S/N \geq 3$  时的添加浓度确定为检出限 (LOD), 以  $S/N \geq 10$  时的添加浓度确定为定量限 (LOQ)。结果表明 (见表 1), 在相应的质量浓度范围内, 56 种农药的响应值与其质量浓度均呈良好的线性关系, 相关系数在 0.9919~0.9999 之间, 方法的 LOD 范围为 1.0~18.0  $\mu\text{g/kg}$ , LOQ 的范围为 3.0~60.0  $\mu\text{g/kg}$ 。

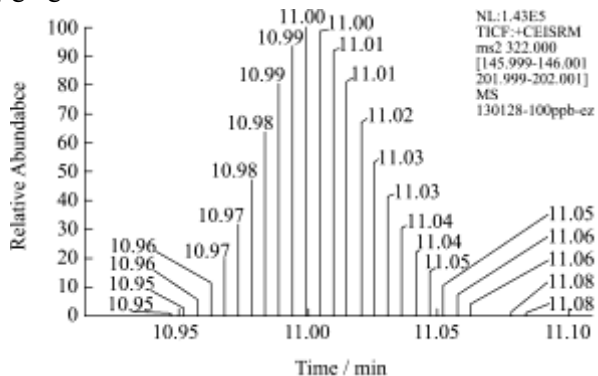


图 4 定时 SRM 模式下治螟磷的提取离子色谱图

Fig.4 Ion chromatograms of sulfotep in the black tea detected with Timed SRM mode

### 2.6 回收率和精密度

采用本实验方法, 对红茶样品进行 3 个水平 (浓度范围为 3  $\mu\text{g/kg}$ ~600  $\mu\text{g/kg}$ ) 的加标实验, 平行测定 6 次, 实验结果见表 2, 结果显示, 除甲胺磷的平均回收率为 28~36% 外, 其余 55 种农药的平均回收率为 73~126%, RSD 值为 2.9~17.9%, 方法整体能够满足农药残留检测的要求。

在 2010 年公布的欧盟农药残留分析质量控制程序<sup>[1]</sup>中规定, 为了保证分析的确信度, 在采用串联质谱检测的情况下, 需保证子离子的数目大于或等于 2。本方法采用 2 对离子对定性, 满足确证要求。

传统的质谱的设定方法, 是根据化合物保留时间的差异, 将化合物划入不同的“时间段”, 这种“时间段”的方式在分析较少目标物 (10~20 种) 时不仅能兼顾扫描点数, 也能提高扫描的精度, 在这种扫描方式下, 同一时间段内的每一个离子对都享有相同的扫描效率。但随着一次进样分析的目标化合物数目的增多, 该方法无法保证每个化合物的扫描点数。同时, 伴随仪器每一次维护 (如更换新的色谱柱、切割柱头) 所导致的化合物色谱时间偏移, 方法中的“时间段”

都必须重新调整, 为检测带来不便。本文采用最新的定时 SRM 技术<sup>[12]</sup>, 针对每一个目标化合物设定分析开始和结束时间, 在可预见的保留时间偏移范围内对目标化合物进行扫描, 并且针对每一个化合物, 选择最优的碰撞能。在这种扫描方式下, 每一个目标化合物的离子对均能获得最大的扫描效率和最多的扫描循环数, 以保证能采集到足够的数据点, 从而保证定量的准确性。当目标化合物保留时间有所偏移时, 只需对特定化合物的分析开始时间和结束时间进行微调即可。图 4 和图 5 为定时 SRM 模式和传统“时间段”模式下的治螟磷提取离子色谱图。

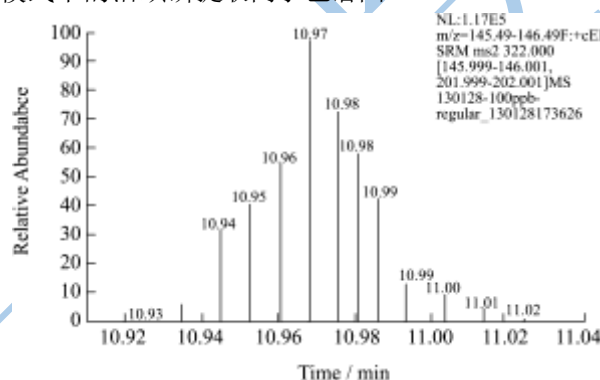


图 5 “时间段”模式下治螟磷的提取离子色谱图

Fig.5 Ion chromatograms of sulfotep in black tea detected with Regular method

表 3 红茶中添加 5 个水平农药的平均回收率和相对标准偏差

Table 3 Recoveries and RSDs (n=6) of 56 pesticides in black tea

No.	Name	Spiked /( $\mu\text{g/kg}$ )	Recoveries /%	RSD(n=6) /%
1	Methamidophos	60, 120, 600	28, 30, 36	7.6, 10.6, 11.3
2	Metolcarb	4, 8, 40	95, 103, 105	7.6, 6.5, 13.6
3	Fluvalinate	4, 8, 40	103, 92, 110	10.5, 9.2, 10.3
4	Molinat	4, 8, 40	93, 98, 92	9.1, 10.6, 4.3
5	Sulfotep	4, 8, 40	93, 82, 101	5.4, 10.6, 7.9
6	Phorate	10, 20, 100	98, 107, 116	5.7, 6.3, 5.9
7	alpha-HCH	4, 8, 40	102, 99, 110	9.4, 10.3, 11.6
8	Propetamphos	4, 8, 40	95, 94, 98	8.7, 8.6, 7.0
9	PCNB	4, 8, 40	88, 97, 104	11.3, 10.3, 10.5
10	gamma-HCH	4, 8, 40	97, 89, 106	6.1, 5.8, 7.6
11	beta-HCH	4, 8, 40	94, 89, 96	7.4, 4.9, 7.9
12	Heptachlor	4, 8, 40	89, 87, 99	7.9, 5.4, 8.9
13	Pirimicarb	14, 28, 140	97, 89, 107	8.9, 10.6, 13.6
14	Alachlor	4, 8, 40	97, 95, 106	8.6, 9.4, 5.6
15	Chlorpyrifos-methyl	5, 10, 50	89, 96, 108	8.6, 7.9, 4.9
16	delta-HCH	10, 20, 100	103, 96, 108	7.3, 6.9, 8.1
17	Aldrin	8, 16, 80	98, 106, 110	10.9, 13.5, 9.6

转下页

接上页

18	Tolclofos-methyl	5, 10, 50	99, 91, 107	9.4, 10.9, 12.4
19	Metribuzin	14, 28, 140	83, 84, 93	9.4, 8.7, 8.9
20	Metolachlor	5, 10, 50	103, 107, 111	11.5, 13.4, 10.5
21	Butralin	5, 10, 50	98, 94, 91	11.6, 10.9, 6.8
22	Diethofencarb	10, 20, 100	85, 97, 101	9.4, 8.3, 7.6
23	linuron	30, 60, 300	76, 92, 93	11.5, 5.4, 6.4
24	Chlorpyrifos-ethyl	5, 10, 50	93, 99, 106	10.2, 11.5, 9.4
25	Malathion	4, 8, 40	93, 96, 94	12.5, 10.3, 6.5
26	Ethofumesate	5, 10, 50	87, 96, 102	10.2, 11.3, 9.3
27	Carbary	10, 20, 100	126, 107, 109	5.9, 6.7, 4.8
28	Fenitrothion	8, 16, 80	96, 91, 106	8.8, 9.4, 8.6
29	Parathion-ethyl	4, 8, 40	92, 99, 94	9.4, 10.6, 15.6
30	Pendimethalin	4, 8, 40	95, 93, 102	8.9, 10.6, 11.2
31	Procymidone	5, 10, 50	93, 107, 113	11.1, 5.9, 13.1
32	Bromophos -ethyl	5, 10, 50	83, 92, 104	2.9, 10.9, 7.9
33	Chlordan ( I + II )	5, 10, 50	108, 96, 106	14.6, 8.9, 5.7
34	o'p-DDE	3, 6, 30	95, 93, 112	10.5, 9.4, 10.4
35	Quinalphos	5, 10, 50	95, 91, 105	3.4, 10.5, 11.6
36	Endosulfan (a+β)	20, 40, 200	92, 89, 96	10.7, 11.2, 6.7
37	Paclobutrazole	4, 8, 40	98, 92, 103	11.6, 12.3, 5.9
38	p'p-DDE	3, 6, 30	96, 99, 105	11.6, 10.4, 9.9
39	Fenamiphos	30, 60, 300	87, 79, 93	14.5, 9.8, 8.3
40	o'p-DDD	4, 8, 40	89, 92, 93	10.6, 9.6, 15.6
41	Perthane	5, 10, 50	109, 103, 108	9.4, 15.6, 11.8
42	Profenofos	30, 60, 300	89, 82, 81	13.5, 6.7, 15.3
43	Hexythazox	50, 100, 500	96, 92, 109	12.5, 14.2, 17.9
44	Isoprothiolane	4, 8, 40	93, 106, 103	5.6, 7.9, 8.4
45	Fenoxanil	30, 60, 300	93, 98, 96	8.4, 8.3, 10.6
46	p'p-DDD	5, 10, 50	93, 91, 98	10.6, 15.4, 12.7
47	Fenoxaprop-p	10, 20, 100	93, 105, 97	9.5, 10.6, 4.9
48	o'p-DDT	4, 8, 40	107, 109, 99	10.9, 9.6, 7.9
49	Propargite	10, 20, 100	102, 109, 114	8.1, 10.6, 11.9
50	Oxadixyl	10, 20, 100	73, 78, 81	7.6, 7.8, 10.6
51	p'p-DDT	5, 10, 50	96, 92, 106	8.1, 9.6, 7.7
52	Edifenphos	5, 10, 50	94, 93, 99	8.7, 8.9, 10.4
53	Pyridaphenthion	10, 20, 100	97, 99, 93	10.4, 12.5, 9.4
54	Anilofos	10, 20, 100	88, 91, 97	6.4, 8.6, 10.5
55	Pyridaben	5, 10, 50	102, 113, 118	13.1, 9.5, 14.2
56	Indoxacarb	4, 8, 40	99, 105, 115	8.5, 9.4, 10.6

### 2.7 实际样品的检测

应用本方法检测 15 份红茶样品, 其中一个样品检出含有 2,4-DDT 和 4,4-DDT, 总含量为 2.3 mg/kg, 其余样品均未检出 56 种待测物。

### 3 结论

经优化对比试验, 本文建立了固相萃取-气相色谱-三重四极杆串联质谱测定红茶中 56 种农药残留的方法。方法快速、高效、灵敏、准确, 在 3~600 μg/kg 的添加水平时, 除甲胺磷的加标回收率较低外, 其余 55 种农药的平均回收率为 73~126%, RSD 值低于 18%, 适合红茶中 56 种农药残留的批量检测。

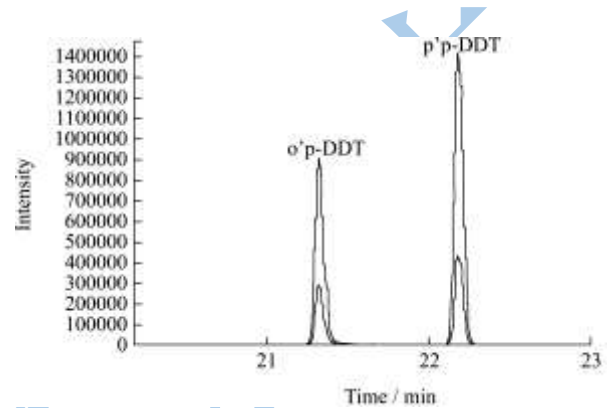


图 6 红茶样品中 DDT 的提取离子色谱图

Fig.6 Ion chromatograms of DDT in black tea

### 参考文献

- [1] EU pesticides database. [http://ec.europa.eu/sanco\\_pesticides/public/index.cfm#](http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm#) (accessed 20.03.12)
- [2] Zhiqiang Huang, Yongjun Li, Bo Chen, et al. Simultaneous determination of 102 pesticide residues in Chinese teas by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography B, 2007, 853: 154-162
- [3] BD Real, MC Ortiz, LA Sarabia. Develop of a multiway chemometric-based analytical method fulfilling regulatory identification criteria: Application to GC-MS pesticide residue analysis [J]. Journal of Chromatography B, 2012, 910: 122-137
- [4] Kateina Matovsk á, Steven J. Lehotay, Michelangelo Anastassiades. Combination of analyte protectants to overcome matrix effects in routine GC analysis of pesticide residues in food matrixes [J]. Anal. Chem. 2005, 77 (24): 8129-8137
- [5] Yan Li, Xi Chen, Chunlin Fan, et al. Compensation for matrix effects in the gas chromatography-mass spectrometry analysis of 186 pesticides in tea matrixes using analyte protectants[J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1266: 131-142



现代食品科技