

羟基化多壁碳纳米管分散固相萃取-气相色谱-质谱法 测定茶叶中 21 种有机磷农药

荣杰峰*, 韦 航, 李亦军, 黄伙水, 许美珠

(泉州出入境检验检疫局, 福建 泉州 362000)

摘要:建立了用羟基化多壁碳纳米管(MWCNTs-OH)、*N*-丙基乙二胺键合固相吸附剂(PSA)和 MgSO_4 作为吸附剂的改进 QuEChERS-气相色谱-质谱快速检测茶叶中 21 种有机磷农药的方法。茶叶中残留的农药经正己烷-丙酮(2:1, v/v)混合溶剂提取,以 MWCNTs-OH、PSA 和 MgSO_4 去除杂质,离心、过滤后经气相色谱-电子轰击源质谱测定,外标法定量。结果表明,目标化合物在 0.01~0.50 mg/kg 范围内的线性关系良好。空白茶叶样品在低、中、高 3 个添加水平下的平均回收率为 81.5%~109.4%,相对标准偏差($n=5$)为 2.3%~10.6%,定量限为 0.001~0.040 mg/kg。该方法操作简单、快速、灵敏、成本低,能满足茶叶中常见有机磷农药残留的检测要求。

关键词:羟基化多壁碳纳米管;分散固相萃取;气相色谱-质谱;有机磷农药;茶叶

中图分类号:O658

文献标识码:A

文章编号:1000-8713(2016)02-0194-08

Determination of 21 organophosphorus pesticides in tea by gas chromatography-mass spectrometry coupled with hydroxylated multi-walled carbon nanotubes based on dispersive solid-phase extraction

RONG Jiefeng*, WEI Hang, LI Yijun, HUANG Huoshui, XU Meizhu

(Quanzhou Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, Quanzhou 362000, China)

Abstract: A rapid determination method of 21 organophosphorus pesticides in tea was developed by QuEChERS method using modified multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs-OH), primary-secondary amine (PSA) and MgSO_4 coupled with gas chromatography-mass spectrometry. The pesticide residues in tea were extracted with a hexane-acetone (2:1, v/v) mixture, and cleaned up by dispersive solid-phase extraction using MWCNTs-OH and primary-secondary amine (PSA) as the sorbents. After centrifugation and filtration, the target compounds were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry and quantified by the external standard method. Under the optimized conditions, good linearities were obtained in the range of 0.01–0.50 mg/kg. The average recoveries were in the range of 81.5%–109.4% at three spiked levels, with relative standard deviations (RSDs, $n=5$) of 2.3%–10.6%. The limits of quantification were 0.001–0.040 mg/kg. This method is simple, fast, sensitive, cheap, and can meet the requirements of the rapid detection of organophosphorus pesticides in tea.

Key words: hydroxylated multi-walled carbon nanotubes; dispersive solid-phase extraction (DSPE); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); organophosphorus pesticides; tea

收稿日期:2015-07-21

* 通讯联系人. Tel: (0595) 68292691, E-mail: jfrong2010@163.com.

基金项目: 福建检验检疫局科技计划项目(FK2013-26); 国家质检总局项目(2015IK035); 安溪科技计划项目(N[2015]0065).

Foundation item: Science and Technology Planning Project of Fujian Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau (Grant No. FK2013-26); Project of General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine (Grant No. 2015IK035); Science and Technology Planning Project of Anxi County (Grant No. N[2015]0065).

茶叶是我国出口创汇的传统经济作物之一。近年来随着生活水平的不断提高及绿色食品概念的广泛传播,茶叶的品质和安全性问题逐渐引起人们的关注。随着国际贸易竞争的不断加剧以及各国对食品安全要求的提高,以日本和欧盟为代表的茶叶进口国家和地区对茶叶制定了更为严格的农药残留限量标准,农药残留检测项目也不断增多,茶叶的农药残留问题成为我国茶叶出口的瓶颈。

茶叶样品基质复杂,含有大量的色素、生物碱、多酚类化合物等干扰物质,而所要检测的目标化合物的含量往往很低,因此样品的有效净化前处理是实现准确分析检测的前提,同时也能保护分析仪器免受不必要的污染和损害。固相萃取是茶叶分析检测前处理中常用的方法,但其操作时间较长,消耗试剂和耗材量大。2003年,Anastassiades等^[1]提出了QuEChERS方法,原始QuEChERS方法采用N-丙基乙二胺键合固相吸附剂(PSA)对样品提取液进行分散固相萃取净化,改良QuEChERS方法混合使用PSA、石墨化碳(GCB)和C18等固相吸附剂以去除基质样品中的共提取物杂质^[2-4]。QuEChERS方法准确、快速、简便、高效、成本低廉,已成为欧洲标准委员会认可的农药残留检测前处理的常用方法,在动植物源食品农药残留、兽药残留的检测中得到了广泛的应用^[5-7]。碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)是碳六元环构成的类石墨平面卷曲而成的纳米级中空管,因其与GCB、PSA和C18相比具有更大的比表面积,因此吸附容量更大,吸附能力更强。目前在水样^[8,9]和农产品^[10-19]中环境污染物、农药残留和兽药残留的快速检测中已有较多应用。虽然已有少量文献将碳纳米管材料用于茶叶中农药残留检测的前处理净化^[18,19],但是这些方法均采用普及率较低的液相色谱-串联质谱作为检测仪器,方法的推广使用难度较大。本文采用吸附性能好、净化效率高的改性多壁碳纳米管(羟基化多壁碳纳米管, MWCNTs-OH)作为QuEChERS方法的吸附剂,并结合气相色谱-质谱建立了快速检测茶叶中21种有机磷农药的分析方法。该方法操作简单、快速、准确、成本低,能满足茶叶中常见有机磷农药残留的检测要求,适合在小型实验室和企业中推广使用,对于保证茶叶质量有积极的意义。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水硫酸镁(MgSO₄,分析纯,使用前于650℃下灼烧4h,备用)和氯化钠购于国药集团化学试剂

有限公司;乙腈、丙酮、正己烷、甲苯和乙酸乙酯均为色谱纯,购于美国TEDIA公司;MWCNTs-OH(直径大于50 nm;长度为10~20 μm,纯度为98%,比表面积为40 m²/g),购于北京德科岛金科技有限公司;PSA、C18和GCB购于安捷伦公司;农药标准品敌敌畏、灭线磷、甲拌磷、乐果、乙拌磷、异稻瘟净、甲基毒死蜱、皮蝇磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、倍硫磷、毒死蜱、水胺硫磷、啶硫磷、杀扑磷、丙溴磷、乙硫磷、三唑磷、亚胺硫磷、苯硫磷和伏杀硫磷的浓度均为100 mg/L,购于农业部环境保护科学监测所。茶叶样品来自茶叶企业送检样品,包括乌龙茶、红茶、绿茶和白茶。气相色谱-质谱联用仪(美国Thermo TRACE1300-ISQ)、涡旋混合器(美国Talboys公司)、离心机(无锡市瑞江分析仪器有限公司)、氮气吹干仪(杭州奥盛仪器有限公司)、粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液的配制

混合标准储备液:将1 mL 100 mg/L的各标准溶液转移至50 mL容量瓶中,用正己烷稀释成质量浓度均为2 mg/L的混合标准储备液,置于4℃冰箱中保存。

混合标准工作液:各取一定体积的上述混合标准储备液于25 mL容量瓶中,用正己烷稀释,配制质量浓度范围为0.01~0.50 mg/L的系列混合标准工作液。

基质匹配标准工作液:取0.5 g空白茶叶样品,经过提取、净化和氮气吹干后,分别加入1 mL不同质量浓度的混合标准工作液,振荡摇匀后过0.22 μm有机滤膜,得到相应质量浓度的基质匹配标准工作液。

1.2.2 QuEChERS净化管的填装

在1.5 mL离心管中加入50 mg MWCNTs-OH/25 mg PSA/75 mg MgSO₄作为QuEChERS净化吸附剂。

1.2.3 样品提取

将茶叶样品用粉碎机粉碎,过20目筛,混匀,标记样品。称取0.5 g样品于50 mL离心管中,加入1 mL饱和氯化钠溶液振荡混合,加入10 mL正己烷-丙酮(2:1, v/v)。用涡旋混合器涡旋振荡提取10 min,以3 000 r/min离心3 min后取上清液至玻璃试管中,经氮气吹干浓缩至0.5 mL左右,加入0.8 mL乙腈-甲苯(3:1, v/v),继续用氮气吹干浓缩至0.5 mL左右,然后用乙腈-甲苯(3:1, v/v)定容至1 mL,待净化。

1.2.4 样品净化

从上述 1 mL 提取液中准确移取 0.9 mL 转移至填装好的 QuEChERS 净化管中,涡旋振荡 1 min,以 6 000 r/min 离心 1 min,取上清液过 0.22 μm 有机滤膜后供气相色谱-质谱测定。

1.2.5 气相色谱-质谱条件

DB-5MS 石英毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm);进样口温度:290 ℃;传输线温度:280 ℃;载气:高纯氦气,流速:1 mL/min。色谱柱升温程序:

初始温度 60 ℃,保持 1 min,以 20 ℃/min 升温到 160 ℃;再以 10 ℃/min 升温到 280 ℃,保持 1 min。不分流进样,进样量为 1.0 μL。电子轰击离子源,电离电压为 70 eV;离子源温度为 300 ℃;四极杆温度为 150 ℃。每种农药分别选择 1 个定量离子,2 个定性离子,按照出峰顺序分时段分别检测。各农药在色谱图中的保留时间、定量离子和定性离子如表 1 所示。图 1 为在上述气相色谱-质谱条件下 21 种有机磷农药混合标准工作液的气相色谱-质谱图。

表 1 21 种有机磷农药的保留时间、定量离子、定性离子、回归方程、相关系数、线性范围和定量限

Table 1 Retention times, quantitative ions, qualitative ions, regression equations, correlation coefficients (r), linear ranges, limits of quantification (LOQs) of the 21 organophosphorus pesticide residues								
No.	Pesticide	Retention time/min	Quantitative ion (m/z)	Qualitative ions (m/z)	Regression equation	r	Linear range/(mg/kg)	LOQ/(mg/kg)
1	dichlorvos(敌敌畏)	6.04	109	185, 220	$Y=5412350X-3344.45$	0.9991	0.01-0.50	0.007
2	ethopropho(灭线磷)	9.21	158	200, 242	$Y=2386151X+3428.27$	0.9971	0.01-0.50	0.005
3	phorate(甲拌磷)	9.77	620	121, 231	$Y=427761X+2017.15$	0.9978	0.01-0.50	0.004
4	dimethoate(乐果)	10.12	125	143, 229	$Y=1019550X-5553.80$	0.9998	0.04-0.50	0.040
5	disulfoton(乙拌磷)	10.83	88	274, 186	$Y=6648090X+24176.9$	0.9964	0.01-0.50	0.003
6	iprobenfos(异稻瘟净)	11.13	204	246, 288	$Y=6084430X-4431.54$	0.9977	0.01-0.50	0.001
7	chlorpyrifos-methyl(甲基毒死蜱)	11.62	286	288, 197	$Y=4690580X+19053.1$	0.9951	0.01-0.50	0.001
8	ronnel(皮蝇磷)	11.89	285	287, 125	$Y=2842840X+25858.8$	0.9952	0.01-0.50	0.001
9	fenitrothion(杀螟硫磷)	12.11	260	277, 125	$Y=866343X-6917.31$	0.9985	0.01-0.50	0.006
10	malathion(马拉硫磷)	12.27	173	158, 143	$Y=2440330X-21285.0$	0.9986	0.01-0.50	0.010
11	fenthion(倍硫磷)	12.46	278	169, 153	$Y=3156610X+7293.82$	0.9989	0.01-0.50	0.002
12	chlorpyrifos(毒死蜱)	12.49	314	258, 286	$Y=877995X-1867.21$	0.9969	0.01-0.50	0.002
13	isocarbofos(水胺硫磷)	12.63	136	230, 289	$Y=367232X+2156.23$	0.9981	0.01-0.50	0.010
14	quinalphos(喹硫磷)	13.31	146	298, 157	$Y=3664110X-10769.1$	0.9975	0.01-0.50	0.004
15	methidathion(杀扑磷)	13.58	145	157, 302	$Y=11347400X-105354$	0.9983	0.01-0.50	0.006
16	profenofos(丙溴磷)	14.14	339	374, 297	$Y=564799X-1304.89$	0.9969	0.04-0.50	0.038
17	ethion(乙硫磷)	15.03	231	384, 199	$Y=4495240X+19549.0$	0.9972	0.01-0.50	0.005
18	triazophos(三唑磷)	15.27	161	172, 257	$Y=2940320X-25890.0$	0.9986	0.02-0.50	0.020
19	phosmet(亚胺硫磷)	16.52	160	161, 317	$Y=4567180X-12625.7$	0.9955	0.01-0.50	0.008
20	Phosphonothioic acid (EPN, 苯硫磷)	16.57	157	169, 323	$Y=3343000X+12831.7$	0.9979	0.01-0.50	0.010
21	phosalone(伏杀硫磷)	17.21	182	367, 154	$Y=2483800X-8541.53$	0.9995	0.01-0.50	0.009

Y: peak area; X: mass concentration (μg/L).

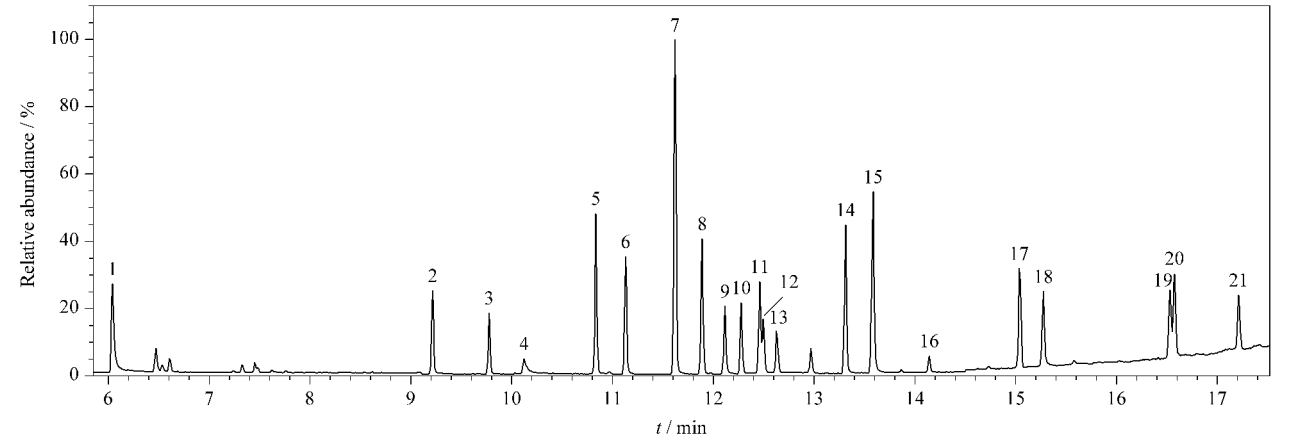


图 1 21 种有机磷农药混合标准溶液的气相色谱-质谱图
Fig. 1 GC-MS chromatogram of the mixture of the 21 standard organophosphorous pesticides
For peak identifications, see Table 1.

2 结果与讨论

2.1 前处理条件的优化

2.1.1 溶剂置换和基质匹配标准工作曲线的制作

称取 0.5 g 空白茶叶样品(乌龙茶),添加 0.2 mg/L 混合标准工作液 0.5 mL,用 10 mL 正己烷-丙酮(2:1, v/v)提取并浓缩至 1 mL,移取浓缩液 0.9 mL 至 QuEChERS 净化管(组成为 50 mg MWCNTs-OH/25 mg PSA/75 mg MgSO₄),净化后上机测定。以标准工作曲线进行校正,发现有机磷农药的回收率均很低(10%~40%)。将提取溶剂更换成乙腈或乙酸乙酯,回收率并没有提高。说明 MWCNTs-OH 在去除色素和平面结构杂质等干扰物质的同时对有机磷农药产生了明显的吸附。为解决该问题,在浓缩过程中采用乙腈-甲苯(3:1, v/v)混合溶剂对提取液正己烷-丙酮(2:1, v/v)混合溶剂进行溶剂置换后再进行净化。结果表明:有机磷农药的回收率为 60%~90%,均明显提高,基本解决了 MWCNTs-OH 对有机磷农药的吸附问题。由于不同种类茶叶的基质不同,且不同农药具有的基质效应也不同,为满足不同种类茶叶的分析要求,消除基质效应带来的影响,使用基质匹配标准溶液制作基质匹配标准工作曲线进行定量分析。

2.1.2 提取溶剂的选择

茶叶中农药残留检测常用的提取溶剂有乙腈、正己烷-丙酮混合溶剂、乙酸乙酯等,不同溶剂对农药残留的提取效率有一定的区别,有机磷农药一般极性较强,在乙腈、丙酮、正己烷-丙酮中的溶解度较高。本试验将添加了 0.5 mL 0.2 mg/L 混合标准工作液的空白茶叶样品(乌龙茶)分别使用乙腈、正己烷-丙酮(9:1, v/v)、正己烷-丙酮(2:1, v/v)、正己烷-丙酮(1:1, v/v)和乙酸乙酯作为提取溶剂进行提取。净化操作按照 1.2.4 节中净化步骤进行,QuEChERS 净化管组成为 50 mg MWCNTs-OH/25 mg PSA/75 mg MgSO₄。以基质匹配标准工作曲线进行校正,得到了不同提取溶剂与目标物回收率的关系图(如图 2 所示)。结果表明:乙腈、乙酸乙酯及不同比例正己烷-丙酮混合溶液均可以得到较好的回收率,提取效率相差不大,但从后续的净化效果看,乙酸乙酯作为提取溶剂时的净化效果最差,净化后的溶液颜色最深。正己烷-丙酮混合溶液作为提取溶剂时,回收率随着丙酮比例的增加略有提高,但由于丙酮极性较强,增加丙酮的比例也会提高杂质的提取量,给净化带来一定困难。乙腈作为提取溶剂时效果与正己烷-丙酮(2:1, v/v)相当,但乙腈和乙酸乙酯浓缩耗时比较长。所以综合考虑回收率、浓缩速度和净化效果等因素,最终选择正己烷-丙酮(2:1, v/v)作为提取溶剂。

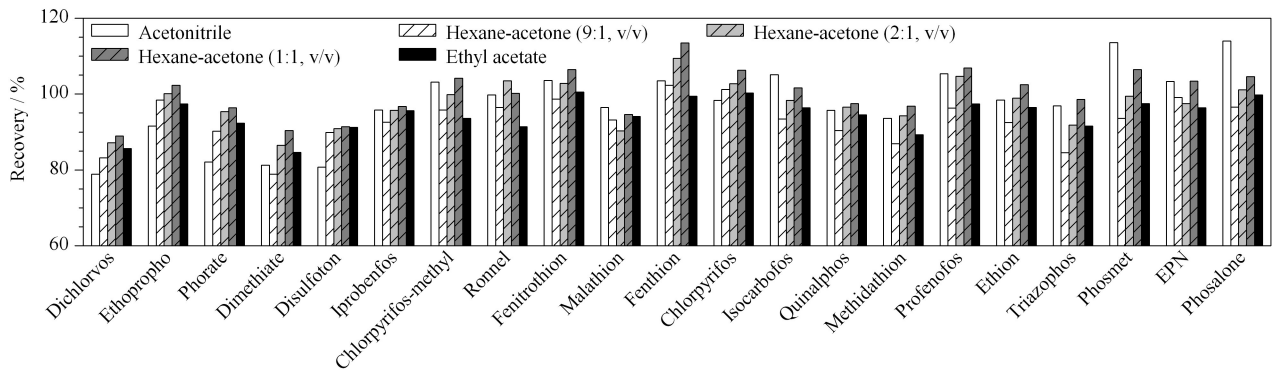


图 2 不同提取溶剂对加标空白样品的提取回收率的影响
Fig. 2 Effect of the different extraction solvents on the extraction recoveries of pesticides spiked in the blank tea

2.1.3 PSA、MWCNTs-OH、C18 和 GCB 净化效果的比较

PSA 是弱阴离子交换吸附剂,可以有效去除样品中的有机酸、极性色素、脂肪酸、糖类以及其他能形成氢键的成分,但其吸附色素的能力有限。试验考察了单独使用 PSA 对茶叶提取液的净化效果,随着 PSA 用量从 25 mg 增加至 75 mg,净化液的颜色仍较深且变化不大。说明 PSA 对色素的吸附能力

较弱,净化效果不理想,得到的样液杂质过多,上机分析不利于仪器设备的保护。因此需要与其他吸附剂组合净化提取液。

碳纳米管对多种有机化合物具有良好的吸附性;其直径为纳米级,比表面积大,扩散距离短,只需使用少量的吸附剂即可在较短的平衡时间内实现萃取分离。但是碳纳米管表面含有丰富的 π 电子,疏水性较强,易团聚,大大限制了其应用范围。

MWCNTs-OH 表面含有丰富的亲水基团(羟基),极性和亲水性强,能分散于多种有机溶剂中。为有效去除茶叶中色素和有机酸等杂质,本试验采用 MWCNTs-OH 和 PSA 混合使用的方式,取得了较好的净化效果。

无水硫酸镁可用于除去样品中的水分,因此 QuEChERS 净化管中添加无水硫酸镁。

比较了 MWCNTs-OH、C18 和 GCB 3 种碳材料的净化效果。固定 QuEChERS 净化管中 PSA (25 mg) 和无水硫酸镁 (75 mg) 的用量,分别加入 50 mg MWCNTs-OH、C18 和 GCB,得到 3 组吸附剂组合。称取 0.5 g 空白茶叶样品(乌龙茶)并添加 0.2 mg/L 混合标准工作液 0.5 mL,按照 1.2.3 节中所

述方法进行提取。提取液分别用以上 3 组吸附剂组合进行净化。从净化后提取溶液的颜色来看, MWCNTs-OH/PSA/MgSO₄ 组合净化后的提取液颜色最浅,净化效果最好;其次为 GCB/PSA/MgSO₄ 组合净化后的提取液颜色;C18/PSA/MgSO₄ 组合净化后的提取液颜色最深,净化效果最差。使用基质匹配标准工作液制备工作曲线进行校正,得到不同吸附剂对样品进行处理后的加标回收率,如图 3 所示, MWCNTs-OH/PSA/MgSO₄ 组合的回收率与 GCB/PSA/MgSO₄ 组合的回收率相差不大,明显优于 C18 组合的回收率。综合不同类型吸附剂组合的净化效果和加标回收率,最终选择 MWCNTs-OH/PSA/MgSO₄ 作为净化吸附剂。

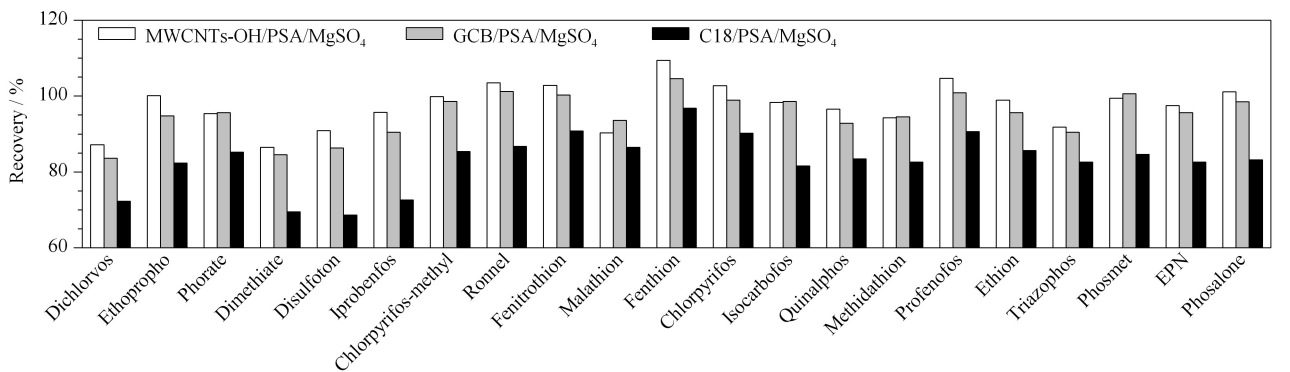


图 3 不同吸附剂对加标空白样品的提取回收率的影响
Fig. 3 Effect of the different sorbents on the extraction recoveries of pesticides spiked in the blank tea

2.1.4 MWCNTs-OH 用量的选择

将添加 0.5 mL 0.2 mg/L 混合标准工作液的空白茶叶样品(乌龙茶),按照 1.2.3 节中所述方法进行提取得到待净化的提取液 1 mL。固定 QuEChERS 净化管中 PSA(25 mg) 和 MgSO₄(75 mg) 的用量,分别加入 25、50 和 75 mg MWCNTs-OH。取空白茶叶加标样品的提取液 0.9 mL 加入到不同 MWCNTs-OH 含量的 QuEChERS 净化管中,以基质

匹配标准工作曲线进行校正,比较不同用量的 MWCNTs-OH 对茶叶提取液的净化效果及回收率的影响。实验结果(见图 4)表明:随着 MWCNTs-OH 用量的增加,溶液颜色逐渐变浅,回收率呈现略微下降的趋势。当 MWCNTs-OH 用量为 50 mg 时,溶液的颜色较浅,且各农药组分的回收率均较好,回收率范围在 81.5%~109.4%之间。综合考虑回收率和茶叶样品的净化效果,最终选择

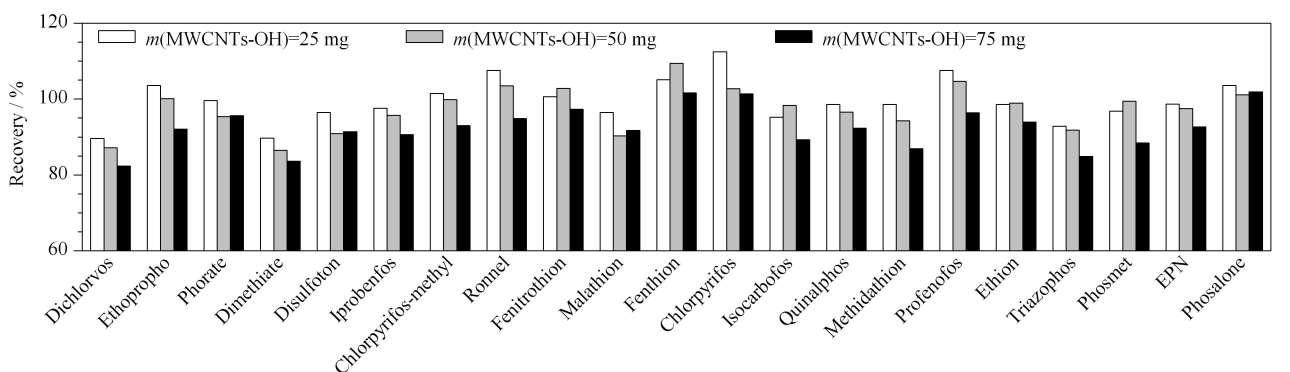


图 4 MWCNTs-OH 的用量对空白茶叶样品中有机磷农药加标回收率的影响
Fig. 4 Effect of the amount of MWCNTs-OH on the recoveries of organophosphorous pesticides spiked in the blank tea

MWCNTs-OH 的用量为 50 mg。

综上,确定最优的实验条件为:以正己烷-丙酮(2:1, v/v)作为提取溶剂,以 50 mg MWCNTs-OH/25 mg PSA/75 mg MgSO₄ 作为 QuEChERS 净化吸附剂。

2.2 线性范围、定量限和回收率

在最优实验条件下,对基质匹配混合标准溶液进行了气相色谱-质谱测定,以 21 种有机磷农药的质量浓度(μg/L)对相应的峰面积绘制基质匹配标准工作曲线,得到线性方程及相关系数。在不含目标组分的空白样品(乌龙茶)中添加适量的标准工作液后上机测定,以 S/N=10 确定定量限(LOQ),

相关数据详见表 1。

2.3 准确度与精密度

在最优实验条件下,制备不同茶类(乌龙茶、红茶、绿茶、白茶)的基质匹配标准工作曲线,对 21 种农药在不同空白茶叶样品中的加标回收率进行考察。在低、中、高 3 个加标浓度水平下,每个浓度水平重复测定 5 次。结果显示:该方法对不同种类茶叶的检测均适用,其中白茶的基质相对乌龙茶更简单,检测效果更好。21 种农药的平均回收率为 81.5%~109.4%,相对标准偏差(RSD)为 2.3%~10.6%(见表 2)。回收率和精密度数据均符合农药残留检测要求。

表 2 21 种农药在茶叶基质中的加标回收率和相对标准偏差(n=5)
Table 2 Recoveries and relative standard deviations (RSDs) for the 21 pesticides spiked in tea (n=5)

No.	Pesticide	Spiked/ (mg/kg)	Oolong tea		Black tea		Green tea		White tea	
			Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%
1	dichlorvos (敌敌畏)	0.01	89.5	8.9	92.6	8.7	92.5	6.4	95.6	7.6
		0.1	87.2	6.5	91.6	7.3	92.6	5.9	94.5	5.9
		0.5	93.6	5.3	96.8	6.4	95.8	5.6	98.5	4.5
2	ethopropho (灭线磷)	0.01	103.5	5.6	104.5	5.9	103.2	5.6	102.5	4.9
		0.1	100.1	3.4	102.6	4.6	101.3	5.1	102.3	3.8
		0.5	102.5	3.6	103.5	4.6	103.5	4.8	102.5	3.9
3	phorate (甲拌磷)	0.01	96.8	5.6	93.6	6.4	92.5	5.9	96.5	5.4
		0.1	95.4	4.2	93.6	5.2	95.6	4.6	94.6	4.2
		0.5	94.5	4.3	91.6	5.9	96.8	4.6	93.6	4.8
4	dimethoate (乐果)	0.04	83.5	10.6	86.9	9.9	87.8	8.5	88.9	8.4
		0.1	81.5	8.4	86.4	7.9	93.2	8.1	91.5	7.9
		0.5	88.9	7.8	87.6	7.6	95.4	7.2	93.6	6.2
5	disulfoton (乙拌磷)	0.01	87.5	6.9	89.6	6.7	92.5	6.5	92.6	6.7
		0.1	90.9	6.4	91.2	5.4	94.5	4.9	96.5	6.1
		0.5	92.6	5.6	93.2	4.5	91.6	4.5	95.6	4.4
6	iprobenfos (异稻瘟净)	0.01	96.8	5.4	92.5	5.3	93.6	4.7	92.5	4.8
		0.1	95.7	4.6	91.5	5.1	96.5	5.1	94.3	4.1
		0.5	93.6	4.1	92.5	3.9	93.5	4.5	95.1	3.6
7	chlorpyrifos-methyl (甲基毒死蜱)	0.01	95.6	4.8	91.6	4.7	93.5	4.6	91.8	4.3
		0.1	99.9	4.9	94.6	4.9	96.3	3.5	95.3	4.1
		0.5	98.2	4.5	93.5	4.5	98.7	4.2	93.5	4.2
8	ronnel (皮蝇磷)	0.01	101.2	3.5	104.5	3.9	99.8	3.5	100.5	3.9
		0.1	103.5	4.9	97.8	4.1	100.2	3.6	95.6	2.3
		0.5	102.1	3.5	100.2	3.6	100.8	3.4	96.3	2.4
9	fenitrothion (杀螟硫磷)	0.01	96.8	4.6	97.5	5.6	98.4	5.4	94.5	5.6
		0.1	102.8	5.6	100.3	6.4	98.6	5.3	96.3	5.4
		0.5	100.5	4.3	98.6	5.2	95.6	4.6	95.5	5.2
10	malathion (马拉硫磷)	0.01	87.9	7.3	91.5	5.8	91.2	5.4	94.5	4.5
		0.1	90.3	6.9	87.6	6.4	91.5	4.9	93.6	4.2
		0.5	88.9	6.8	85.6	6.7	87.9	5.2	96.3	3.9
11	fenthion (倍硫磷)	0.01	103.5	3.9	102.5	4.6	96.8	4.2	95.8	3.6
		0.1	109.4	3.6	99.6	4.5	101.2	3.9	102.3	3.8
		0.5	102.6	3.9	100.5	5.4	102.5	3.1	101.5	3.5
12	chlorpyrifos (毒死蜱)	0.01	96.8	6.5	93.6	5.6	96.8	4.5	98.7	4.1
		0.1	102.7	5.4	100.3	5.9	101.6	4.3	98.9	4.1
		0.5	101.5	4.6	98.5	4.5	100.6	4.1	95.6	3.9

表 2 (续)
Table 2 (Continued)

No.	Pesticide	Spiked/ (mg/kg)	Oolong tea		Black tea		Green tea		White tea	
			Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%
13	isocarbofos (水胺硫磷)	0.01	95.5	6.3	95.6	7.4	96.3	8.4	99.8	4.8
		0.1	98.3	6.4	94.6	7.2	92.6	5.3	96.3	5.1
		0.5	96.5	6.3	92.5	6.5	90.8	4.5	98.6	4.3
14	quinalphos (喹硫磷)	0.01	95.6	5.6	96.5	4.9	92.5	5.6	95.6	4.3
		0.1	96.6	4.6	97.5	3.9	96.5	3.5	96.5	4.2
		0.5	95.6	4.2	96.3	3.6	92.5	3.6	95.5	4.1
15	methidathion (杀扑磷)	0.01	89.7	6.8	92.5	5.6	92.1	5.2	91.5	4.9
		0.1	94.3	5.8	98.4	5.4	97.4	5.1	96.6	4.9
		0.5	95.5	4.8	96.5	5.6	98.9	4.3	95.6	4.2
16	profenofos (丙溴磷)	0.04	105.5	5.8	99.8	6.5	103.5	6.4	102.5	5.2
		0.1	104.7	4.9	101.6	4.2	106.3	5.1	102.3	3.5
		0.5	102.5	4.2	100.4	3.6	102.5	4.5	105.3	3.5
17	ethion (乙硫磷)	0.01	92.6	5.6	93.6	6.9	98.7	5.3	98.5	6.4
		0.1	98.9	5.4	94.6	5.4	93.1	4.8	95.6	6.3
		0.5	96.3	4.6	98.6	5.6	96.3	4.8	96.3	6.5
18	triazophos (三唑磷)	0.02	86.3	4.6	86.4	5.2	88.9	4.8	86.9	3.9
		0.1	91.8	4.3	92.6	5.3	91.6	5.1	91.2	3.3
		0.5	92.5	4.3	93.6	4.2	95.6	5.3	96.5	3.6
19	phosmet (亚胺硫磷)	0.01	99.6	4.1	94.5	3.9	92.5	5.6	91.5	5.6
		0.1	99.4	3.9	97.8	3.6	93.6	4.8	93.5	4.6
		0.5	98.9	3.5	98.6	4.1	96.3	4.6	96.5	4.2
20	EPN (苯硫磷)	0.01	97.8	4.9	93.5	5.2	92.5	4.6	93.6	5.7
		0.1	97.5	3.7	94.5	4.3	91.2	3.9	92.4	5.1
		0.5	98.6	3.9	98.4	3.9	95.4	3.6	96.8	4.2
21	phosalone (伏杀硫磷)	0.01	99.8	5.9	96.8	6.1	98.5	4.9	93.9	3.5
		0.1	101.1	4.1	99.6	3.9	96.3	3.9	94.6	3.5
		0.5	99.6	4.3	100.2	4.3	96.8	3.9	95.8	3.6

2.4 实际样品检测

用本方法对 100 个茶叶样品(包括乌龙茶、红茶、绿茶、白茶)进行了检测,其中共有 2 个样品检测出水胺硫磷,1 个样品检测出马拉硫磷,1 个样品

检测出毒死蜱,1 个样品检测出杀螟硫磷,其余样品均未检出。使用传统固相萃取方法对以上阳性样品进行检测,检测结果如表 3 所示,表明本方法的检测结果与传统方法^[20]较为接近。

表 3 实际样品的检测结果
Table 3 Detection results of the practical samples

Sample	Pesticide	Detection value by this method/(mg/kg)	Detection value by traditional method ^[20] /(mg/kg)
Oolong tea	isocarbofos	0.142	0.129
Black tea	isocarbofos	0.035	0.029
Green tea	chlorpyrifos	0.026	0.021
Oolong tea	malathion	0.046	0.041
Oolong tea	fenitrothion	0.058	0.055

3 结论

建立了以 MWCNTs-OH、PSA 和 MgSO₄ 作为吸附剂的 QuEChERS-气相色谱-质谱联用检测茶叶中 21 种有机磷农药残留的方法。与传统固相萃取提取方法相比,该方法操作简单,能满足茶叶中常见有机磷农药残留的检测要求,适合在小型实验室和企业推广使用。

参考文献:

[1] Anastassiades M, Lehotay S J, Stajnbaher D, et al. J AOAC Int, 2003, 86(2): 412
[2] Ding L P, Cai C P, Wang D H. Chinese Journal of Chromatography, 2014, 32(8): 849
丁立平,蔡春平,王丹红. 色谱, 2014, 32(8): 849
[3] Lin T, Shao J L, Liu X Y, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2015, 33(3): 235
林涛,邵金良,刘兴勇,等. 色谱, 2015, 33(3): 235

[4] Wang L Z, Huang X Y, Wang D F, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2015, 33(5): 501
王连珠, 黄小燕, 王登飞, 等. 色谱, 2015, 33(5): 501

[5] Zhu C Y, Wei J, Dong X F, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2014, 32(4): 419
朱程云, 魏杰, 董雪芳, 等. 色谱, 2014, 32(4): 419

[6] Huang H H, Zhang J, Xu D M, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2014, 32(7): 707
黄何何, 张缙, 徐敦明, 等. 色谱, 2014, 32(7): 707

[7] Li N, Zhang Y T, Liu L, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2014, 32(12): 1313
李娜, 张玉婷, 刘磊, 等. 色谱, 2014, 32(12): 1313

[8] Fu S L, Ding L, Dai H, et al. Journal of Instrumental Analysis, 2011, 30(8): 847
付善良, 丁利, 戴华, 等. 分析测试学报, 2011, 30(8): 847

[9] Yao W X, Ying J B, Zhang S L, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2015, 33(4): 342
姚伟宣, 应剑波, 张素玲, 等. 色谱, 2015, 33(4): 342

[10] Zhao H X, Liu H P, Yan Z Y. Chinese Journal of Chromatography, 2014, 32(3): 294
赵海香, 刘海萍, 闫婴婴. 色谱, 2014, 32(3): 294

[11] Zhao P Y, Fan S F, Yu C S, et al. J Sep Sci, 2013, 36(20): 3379

[12] Zhao P Y, Wang L, Luo J H, et al. J Sep Sci, 2012, 35(1): 153

[13] Li Y M, Yang M, Tan W, et al. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(19): 316
李杨梅, 杨敏, 谭伟, 等. 食品工业科技, 2014, 35(19): 316

[14] Zhou Q X, Xiao J P, Wang W D. J Chromatogr A, 2006, 1125: 152

[15] Zhou Q X, Xiao J P, Wang W D, et al. Talanta, 2006, 68: 1309

[16] Zhou Q X, Wang W D, Xiao J P. Anal Chim Acta, 2006, 559(2): 200

[17] Zhao H X, Sun Y H, Ding M Y, et al. Journal of Instrumental Analysis, 2011, 30(6): 635
赵海香, 孙艳红, 丁明玉, 等. 分析测试学报, 2011, 30(6): 635

[18] Zhao P Y, Wang L, Jiang Y P, et al. J Agric Food Chem, 2012, 60(16): 4026

[19] Feng Y C, Ma L L, Jia L, et al. Journal of Food Safety & Quality, 2014, 5(4): 1147
冯月超, 马立利, 贾丽, 等. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(4): 1147

[20] GB/T 23204-2008