

茶叶中毒菌酚、戊硝酚、消螨酚的测定

李艳梅 段加权 张顺巧 李芹超 张慧*

云南华测检测认证有限公司

DOI:10.12238/as.v8i1.2692

[摘要] 本研究利用液相色谱质谱仪建立了一种同时测定茶叶中毒菌酚、戊硝酚和消螨酚3种农药残留的检测方法。茶叶样品用乙腈提取,提取液经分散固相萃取净化,液相色谱-质谱联用仪检测,外标法定量。3种农药的方法定量限(LOQ)均为0.01mg/kg,在2 μg/L~200 μg/L浓度范围线性良好,相关系数 R^2 均大于0.99,在三个添加浓度水平(0.01mg/kg、0.1mg/kg、0.5mg/kg)下3种农药的平均回收率为79.3%~104.8%,相对标准偏差RSD为1.3%~9.5%。该方法灵敏、准确、高效、便捷,可用于茶叶中毒菌酚、戊硝酚和消螨酚3种农药残留的检测。

[关键词] 茶叶; 农药残留; 高效液相色谱质谱法

中图分类号: S571.1 **文献标识码:** A

Determination of Hexachlorophene, Dinosam and Dinex in tea

Yanmei Li Jiaquan Duan Shunqiao Zhang Qincao Li Hui Zhang*

Centre Testing International (Yunnan) Co.,Ltd.

[Abstract] This study established a detection method using liquid chromatography mass spectrometry for the simultaneous determination of three pesticide in tea: Hexachlorophene, Dinosam, and Dinex. Tea samples were extracted with acetonitrile, and the extract was purified by dispersed solid-phase extraction. The samples were detected by liquid chromatography-mass spectrometry and quantified by external standard method. The method limits of quantification (LOQ) for the three pesticides were all 0.01mg/kg, with good linearity in the concentration range of 2 μg/L to 200 μg/L. The correlation coefficients R^2 were all greater than 0.99. The average recovery rates of the three pesticides at three concentration levels (0.01mg/kg, 0.1mg/kg, 0.5mg/kg) were 79.3% to 104.8%, and the relative standard deviation RSD was 1.3% to 9.5%. This method is sensitive, accurate, efficient, and convenient, and can be used for the detection of three pesticide residues in tea: mycophenolate, pentinitol, and acaricide.

[Key words] tea; pesticide residues; high performance liquid chromatography-mass spectrometry

引言

我国是茶叶生产、出口和消费大国^[1]。在茶树种植生长过程中,出于虫害防治等原因,需要往茶树喷洒农药,当用药时期不恰当或休药期不够时,就会导致农药残留甚至有超标风险。在茶叶质量安全的监管方面,我国近10年出台了GB2763-2014^[2]、GB2763-2016^[3]、GB2763.1-2018^[4]、GB 2763-2019^[5]、GB2763-2021^[6]、GB2763.1-2022^[7]等国家强制性标准,茶叶中最大农药残留限量也从GB2763-2014^[2]的28项,增加到了GB2763-2021^[6]、GB2763.1-2022^[7]中的110项农药残留,国内对茶叶的质量安全监管日趋严格。

我国于2021年9月3日起正式实施的《食品安全国家标准食品中农药最大残留量》GB 2763-2021^[6]标准中规定了茶叶最大农药残留限量的农药共106项,18项农残未规定检测方法,其中毒菌

酚、戊硝酚、消螨酚等共12项农药残留,截至目前,国内暂没有茶叶相关的检测标准。因此,亟需建立相关的同步检测方法,填补茶叶中这部分农药残留同步检测的技术空白,为茶叶中毒菌酚、戊硝酚、消螨酚等13项农药残留检测提供有力的技术支撑手段。

近几年各技术机构及技术人员都有相关文献的发表,有2022年09月郑坤明研究报道,超高效液相色谱-质谱法测定茶叶中4种农药残留^[8];有2023年陈月龙研究报道,UPLC-MS/MS测定茶叶中茅草枯、草芽畏、戊消酚、消螨酚和毒菌酚5种农药残留等^[9]。也有福建省质量检验协会团体标准的征求意见稿T/FQIA 005—2022《茶叶中毒菌酚、戊硝酚、消螨酚的测定液相色谱-串联质谱法》的出台^[10]。这些文献、标准中基本都是利用乙腈提取,提取液经分散固相萃取净化,液相色谱-质谱联用仪检测,外标法定量,差异在于提取试剂的量、净化材料的种类及比例等会有不同。

国标《食品安全国家标准 植物源性食品中331种农药及其代谢物残留量的测定液相色谱-质谱联用法》GB23200.121-2021^[11]也是相同的检测原理,在GB2763-2021^[6]、GB2763.1-2022^[7]中规定了茶叶最大残留限量的110项农药残留中,至少近50余项可用GB23200.121-2021^[11]来进行检测。基于日常检测的便利及成本的考量,参考GB23200.121-2021^[11]来进行毒菌酚、戊硝酚、消螨酚等农药残留量的检测,若方法可行,与检测机构的日常检测工作更为实用。不用增加额外的检测流程造成检测工作量及成本的增加,是一种经济实惠、灵敏、准确、高效、便捷的检测方法。

1 实验部分

1.1 仪器设备与试剂耗材

TSQQuantisPlus液相色谱质谱联用仪(美国Thermo);电子天平(瑞士梅特勒);涡旋混合器(上海振荣);瓶口分配器(德国Brand);振荡器(东京理化);离心机(湖南沪康);移液器(德国Brand)。

毒菌酚(浓度1000mg/L, firststandard)、戊硝酚(浓度1000mg/L, firststandard)、消螨酚(浓度1000mg/L, firststandard)。

乙腈(色谱纯,上海安谱);甲醇(色谱纯,上海安谱);甲酸铵(分析纯,西亚);甲酸(色谱纯,上海安谱);无水硫酸镁(分析纯,天津大茂);乙酸钠(优级纯,天津科密欧);C18粉(美正);PSA粉(美正);GCB(山东青云);水为GB/T6682规定的一级水。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液的配制。混合标准溶液:分别精确吸取1000mg/L的3种农药标准品溶液各1mL于10mL容量瓶中,配置成100mg/L的混合标准溶液,再精确吸取100mg/L的混合标准溶液1mL于10mL容量瓶中配置成10mg/L的混合标准溶液。

基质匹配标准工作曲线:取空白样品进行前处理后得到空白基质溶液,精确吸取一定量的混合标准溶液,逐级用空白基质溶液稀释成质量浓度为0.002mg/L、0.005mg/L、0.01mg/L、0.02mg/L、0.05mg/L、0.1mg/L和0.2mg/L的基质匹配标准工作溶液。

1.2.2 样品前处理。称取2g试样(精确至0.01g)于50mL塑料离心管中,加入10mL水涡旋混匀,静置30min。加入15mL乙腈乙酸(99+1,体积比)和1颗陶瓷均质子,剧烈振荡1min,加入6g无水硫酸镁、1.5g乙酸钠,剧烈振荡1min后离心5min。定量吸取上清液5mL至内含除水剂和净化材料的塑料离心管中(每毫升提取液使用150mg无水硫酸镁、50mgC18,50mgPSA和25mgGCB),涡旋混匀1min。离心5min,吸取上清液过0.22 μm微孔滤膜,待测定。

1.2.3 仪器条件。色谱条件: XbridgeBEHC18色谱柱(2.5 μm, 2.1×100mm);流动相A为甲酸铵-甲酸水溶液(2mmol/L),流动相B为甲酸铵-甲酸甲醇溶液(2mmol/L),流动相梯度见表1;流速0.3mL/min;柱温40℃;进样量2 μL。

质谱条件:电喷雾负离子扫描模式;负模式喷雾电压2000V;鞘气流速35Arb;离子传输管温度300℃;雾化温度350℃;碰撞气2mtorr;每种农药保留时间、离子对质谱参数见表2。

2 结果与分析

2.1 线性范围和定量限

表1 流动相及其梯度条件

时间(min)	流速(mL/min)	A(%)	B(%)
0	0.3	97	3
0.3	0.3	97	3
0.5	0.3	85	15
1.0	0.3	50	50
6.0	0.3	30	70
7.6	0.3	2	98
9.0	0.3	2	98
9.1	0.3	97	3
13	0.3	97	3

空白基质溶液配置工作曲线,外标法定量。戊硝酚、消螨酚、毒菌酚3种农药在2 μg/L~200 μg/L浓度范围内线性相关系数R²均>0.99,具有良好的线性关系。标准曲线信息见表3。

表2 每种农药保留时间、离子对质谱参数

农药中文名称	农药英文名称	保留时间(min)	透镜电压(V)	离子对	碰撞能(V)
戊硝酚	Dinosam	8.44	106	253.08/193.87	27
戊硝酚	Dinosam	8.44	106	253.08/162.90	36
消螨酚	Dinex	8.57	113	265.07/189.93	36
消螨酚	Dinex	8.57	113	265.07/176.95	43
毒菌酚	Hexachlorophene	9.44	102	402.70/194.70	28
毒菌酚	Hexachlorophene	9.44	102	402.70/366.60	28

表3 标准曲线信息表

项目	线性回归方程	相关系数
戊硝酚	Y=329.4315*X+74.3735	0.9997
消螨酚	Y=175.4487*X+67.9201	0.9998
毒菌酚	Y=80.5479*X+9.6762	0.9999

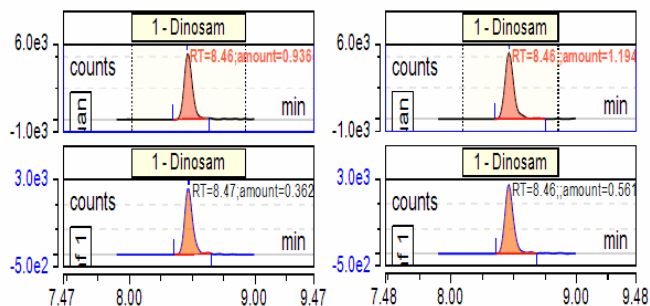


图1 从左到右分别为戊硝酚在绿茶和红茶中定量限水平添加回收谱图

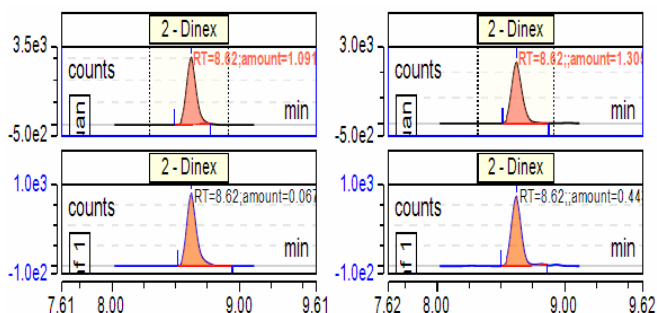


图2 从左到右分别为消螨酚在绿茶和红茶中定量限水平添加回收谱图

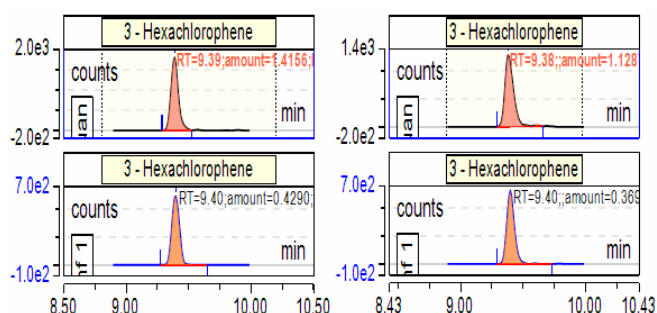


图3 从左到右分别为毒菌酚在绿茶和红茶中定量限水平添加回收谱图

3种农药定量限均为0.01mg/kg,在定量限水平做添加回收,样品中目标峰信噪比大于10。GB2763-2021中戊硝酚、消螨酚、毒菌酚3种农药的临时限量均为0.01mg/kg^[6],本研究方法灵敏度满足检测需求。绿茶和红茶中3种农药定量限水平添加回收谱图见图1~图3。

表4 绿茶和红茶的加标回收率和精密度

项目	添加浓度 mg/kg	红茶		绿茶	
		平均回收率%	RSD%	平均回收率%	RSD%
戊硝酚	0.01	92.3	3.8	85.2	9.5
	0.1	90.3	3.7	98.5	2.1
	0.5	92.4	2.1	102.1	3.6
消螨酚	0.01	103.4	4.1	79.3	4.7
	0.1	99.2	2.2	98.7	1.7
	0.5	97.7	1.7	104.8	1.8
毒菌酚	0.01	91.8	7.6	103.5	6.1
	0.1	88.2	1.6	98.5	1.5
	0.5	88.6	1.3	99.5	1.8

2.2 加标回收率和精密度

以绿茶和红茶作为测试样,在阴性样品中分别做0.01mg/kg、0.1mg/kg和0.5mg/kg三个水平的添加实验,每个水平做6平行,测定回收率及RSD,数据见表4。数据结果显示,戊硝酚、消螨酚、毒菌酚3种农药在三个浓度水平的添加回收实验中,回收率在79.3%~104.8%之间,相对标准偏差RSD在1.3%~9.5%之间,本研究

方法有较好的准确度及精密度。

3 结论

本研究参考标准《食品安全国家标准植物源性食品中331种农药及其代谢物残留量的测定液相色谱-质谱联用法》GB23200.121-2021^[11]中前处理方法,进行茶叶中毒菌酚、戊硝酚、消螨酚3种农药残留量的提取净化,优化质谱条件,建立的茶叶中毒菌酚、戊硝酚、消螨酚等农药残留量的检测方法,线性范围、方法定量限、加标回收率及精密度等几个方面的技术参数验证数据均满足检测需求,是茶叶中毒菌酚、戊硝酚、消螨酚3种农药残留量检测的有效方法。

[参考文献]

- [1]王刻铭.中国茶叶产业国际竞争力提升路径研究[D].长沙:湖南农业大学,2020.
- [2]中华人民共和国国家卫生健康委员会.GB2763-2014.食品安全国家标准食品中农药最大残留限量[S].北京:中国标准出版社,2014.
- [3]中华人民共和国国家卫生健康委员会.GB2763-2016.食品安全国家标准食品中农药最大残留限量[S].北京:中国标准出版社,2017.
- [4]中华人民共和国国家卫生健康委员会.GB2763.1-2018.食品安全国家标准食品中农药最大残留限量[S].北京:中国标准出版社,2019.
- [5]中华人民共和国国家卫生健康委员会.GB2763-2019.食品安全国家标准食品中农药最大残留限量[S].北京:中国标准出版社,2019.
- [6]中华人民共和国国家卫生健康委员会.GB2763-2021.食品安全国家标准食品中农药最大残留限量[S].北京:中国标准出版社,2021.
- [7]中华人民共和国国家卫生健康委员会.GB2763.1-2022.食品安全国家标准食品中农药最大残留限量[S].北京:中国标准出版社,2023.
- [8]郑坤明,林瑶,吴晓萍,等.超高效液相色谱-质谱法测定茶叶中4种农药残留[J].农药,2022,61(10):743-746.
- [9]陈月龙.UPLC-MS/MS测定茶叶中茅草枯、草芽畏、戊硝酚、消螨酚和毒菌酚5种农药残留[J].福建分析测试,2023,32(2):44-49.
- [10]福建省质量检验协会.T/FQIA005-2022.茶叶中毒菌酚、戊硝酚、消螨酚残留量的测定液相色谱-串联质谱法[S].
- [11]中华人民共和国国家卫生健康委员会.GB23200.121-2021.食品安全国家标准植物源性食品中331种农药及其代谢物残留量的测定液相色谱-质谱联用法[S].北京:中国标准出版社,2021.

作者简介:

李艳梅(1986--),女,汉族,云南大理人,本科,研究方向:食品检验。

*通讯作者:

张慧(1988--),女,汉族,湖北襄阳人,专科,研究方向:食品检验。