

气相色谱-质谱法测定茶叶中 29 种酸性除草剂的残留量

颜鸿飞, 黄志强*, 张莹, 李拥军, 王美玲

(湖南出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 湖南 长沙 410004)

摘要 建立了茶叶中 29 种酸性除草剂残留量的气相色谱-质谱测定与确证方法。采用乙腈超声振荡提取试样中 29 种酸性除草剂, 石墨化炭黑固相萃取柱净化, 三甲基硅烷化重氮甲烷衍生化, 再经弗罗里硅土固相萃取柱净化, 用气相色谱-质谱法选择离子监测方式测定, 外标法定量, 根据离子丰度比确证。在加标水平为 0.01, 0.05, 0.1 mg/kg 时, 29 种目标物的加标回收率为 57.1% ~ 120.4%, 相对标准偏差 (RSD) 为 4.3% ~ 20.9%; 方法的检出限在 0.002 ~ 0.005 mg/kg 之间。该方法准确、灵敏、快速, 可满足国际上对茶叶中 29 种酸性除草剂残留的检测需要。

关键词 气相色谱-质谱法 衍生化 固相萃取 除草剂 茶叶

中图分类号 O658 文献标识码 A 文章编号 1000-8713(2009)03-0288-06 栏目类别 研究论文

Determination of 29 acidic herbicide residues in tea by gas chromatography-mass spectrometry

YAN Hongfei, HUANG Zhiqiang*, ZHANG Ying, LI Yongjun, WANG Meiling

(Technology Center, Hunan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau,
Changsha 410004, China)

Abstract : A method was developed for the determination of 29 herbicide residues in tea. The target analytes were extracted with acetonitrile. The extract was cleaned up with an ENVI-Carb solid phase extraction column and derivatized with trimethylsilyldiazmethan, then cleaned up through a Florisil solid phase extraction column. The derivatives were determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) with selected ion monitoring (SIM) mode. The separation and quantification were achieved using an HP-5MS silica capillary column (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) with a column temperature gradient from 50 °C (held for 1 min) to 160 °C at a rate of 4 °C/min, held for 3 min and then increased to 300 °C for 5 min at a rate of 10 °C/min. The average recoveries of these herbicides at three spiked levels (0.01, 0.05 and 0.1 mg/kg) ranged from 57.1% to 120.4% with the relative standard deviations (RSDs) ranged from 4.3% to 20.9%. The detection limits were from 0.002 mg/kg to 0.005 mg/kg. The method is easy, fast, and more sensitive. It also indicated that this method can meet the requirements for simultaneous determination of 29 herbicides in tea.

Key words : gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); derivatization; solid phase extraction (SPE); herbicides; tea

酸性除草剂作为目前常用的一类除草剂, 在农业生产中已被广泛使用。许多酸性除草剂本身具有中等毒性, 可以引起人类软组织恶性肿瘤, 对动物体也表现出胎盘毒性。同时, 酸性除草剂及其代谢产物能长时间存在于被喷洒杀死的杂草和有害植物中, 并且其固有毒性没有改变, 可对人类和动物造成毒性危害。鉴于此类除草剂的潜在危害性, 许多国家制定了该类除草剂在食品中的最大允许残留限量

(MRLs)^[1-3]。许多发达国家对茶叶中酸性除草剂的限制非常严格, 例如日本肯定列表中规定 2,4,5-涕不允许检出; 对氯苯氧乙酸、苯达松的 MRL 为 0.02 mg/kg; 麦草畏为 0.05 mg/kg; 2,4-滴、2-甲-4-氯丙酸、2,4,5-涕丙酸等农药在茶叶中的 MRL 均采用“一律标准”(0.01 mg/kg)。欧盟也有类似的法规。国内外已发表的文献中, 主要有采用气相色谱法^[4,5]、气相色谱-质谱法 (GC-MS)^[6-12]、高效液相色谱

* 通讯联系人: 黄志强, 研究员。Tel: (0731) 5627801, E-mail: huangzq@hnciq.gov.cn.
基金项目: 国家“十一五”食品安全科技支撑计划项目 (2006BAK02A08, 2006BAK02A12)。
收稿日期: 2008-09-04

法^[13,14]、高效液相色谱-质谱法^[15,16]测定地表水、蔬菜、粮谷和土壤中酸性除草剂残留量的研究,但关于茶叶中酸性除草剂的多残留检测方法尚未见报道。本文运用固相萃取净化和三甲基硅烷化重氮甲烷衍生化技术,建立了茶叶中多种酸性除草剂残留量测定与确证的 GC-MS 方法。该方法准确、灵敏、快速,能满足国际上对茶叶中酸性除草剂残留量的测定要求,对促进我国茶叶的国际贸易具有重要意义。

1 实验部分

1.1 仪器与设备

Agilent 6890N/5975B 气相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦公司),配电子轰击离子源(EI);LA-BROTA 4000 旋转蒸发仪(德国 Heidolph 公司);HR2860 谷物磨碎机(飞利浦公司);WH-866 旋转振荡器(太仓科教器材厂);B5200S-DT 超声波振荡器(上海必能信超声有限公司);固相萃取装置(美国 Supelco 公司)。

1.2 试剂和材料

二氯皮考啉酸、调果酸、对氯苯氧乙酸、麦草畏、2-甲-4-氯乙酸、2,4-滴丙酸、溴苯腈、2,4-滴、三氯吡氧乙酸、1-萘乙酸、5-氯苯酚、2,4,5-滴丙酸、草灭平、2-甲-4-氯丁酸、2,4,5-涕、氟草烟、2,4-滴丁酸、苯达松、碘苯腈、毒莠定、二氯喹啉酸、吡氟禾草灵、吡氟氯禾灵、麦草氟、三氟羧草醚、嘧草硫醚、环酰菌胺、喹禾灵、双草醚等除草剂标准品均由德国 Dr. Ehrenstorfer 公司提供,纯度大于 95.0%。三甲基硅烷化重氮甲烷正己烷溶液(2.0 mol/L)购自 Sigma 公司;丙酮、乙酸乙酯、甲苯、苯、甲醇、正己烷为色谱纯;其他试剂均为分析纯;水为二次重蒸水。Supelco ENVI-Carb 石墨化炭黑固相萃取柱(1.0 g, 12 mL);Waters Sep-Pak Plus 弗罗里硅土固相萃取柱(500 mg, 3 mL)。乌龙茶、绿茶、红茶和花茶试样均自当地市场购得。

1.3 样品预处理

1.3.1 提取

称取粉碎均匀的茶叶试样 2.5 g(精确至 0.01 g)于 50 mL 具塞离心试管中,加入 20 mL 乙腈后超声提取 30 min,再加入无水硫酸钠 2 g,然后置于旋转振荡器上旋转振荡提取 5 min,离心(5 000 r/min)3 min,吸取上层清液于 100 mL 鸡心瓶中;残渣再用 20 mL 乙腈提取一次。合并全部提取液,在 40 ℃ 水浴下旋转浓缩至约 1 mL,待净化。

1.3.2 石墨化炭黑固相萃取柱净化

在石墨化炭黑固相萃取柱中加入 1 cm 高的无水硫酸钠,加样前用 10 mL 乙腈-甲苯-乙酸溶液(体

积比为 75:25:1)预淋洗该柱,弃去淋洗液,当液面到达无水硫酸钠顶部时,迅速将“1.3.1”节中得到的试样提取浓缩液转入该柱中;用 2 mL 上述乙腈-甲苯-乙酸溶液洗涤鸡心瓶 3 次,将全部洗涤液转入石墨化炭黑固相萃取柱中,待液面到达无水硫酸钠顶部时用 25 mL 上述乙腈-甲苯-乙酸溶液洗脱,收集所有流出液于另一鸡心瓶中。

1.3.3 衍生化

将“1.3.2”节收集的洗脱液在 40 ℃ 水浴中旋转浓缩至约 1 mL,用平缓氮气流吹至近干,用 2 mL 苯-甲醇(体积比为 8:2)溶液溶解,加入 0.2 mL 三甲基硅烷化重氮甲烷正己烷溶液,盖塞混匀,在 30 ℃ 水浴中放置 30 min;再用平缓氮气流吹至近干,用 5 mL 正己烷溶解。

1.3.4 弗罗里硅土固相萃取柱净化

先用 3 mL 丙酮、6 mL 正己烷预淋洗 Florisil 固相萃取小柱,弃去淋洗液,将“1.3.3”节的试样提取液过该固相萃取柱,弃去流出液;然后用 6 mL 丙酮-正己烷(体积比为 2:8)洗脱,收集全部洗脱液于 10 mL 具塞试管中,在 30 ℃ 水浴中用氮气流吹至近干,用丙酮溶解并定容至 0.50 mL,供 GC-MS 分析。

1.4 色谱-质谱条件

1.4.1 色谱条件

色谱柱:HP-5MS 石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);进样口温度 250 ℃;载气:氮气,纯度 99.999%,流速 1.0 mL/min;不分流进样,0.75 min 后分流阀打开;进样量 2 μL;升温程序:起始温度 50 ℃(保持 1 min),以 4 ℃/min 升至 160 ℃(保持 3 min),再以 10 ℃/min 升至 300 ℃(保持 5 min)。

1.4.2 质谱条件

EI 离子源温度 230 ℃;电子能量 70 eV;选择离子监测模式(SIM)。

1.5 测定

1.5.1 定性测定

按照“1.4”节的色谱-质谱条件,对样液和标准工作液分别进行 GC-MS 分析。如果检出的色谱峰的保留时间与酸性除草剂标准样品相一致,并且在扣除背景后的质谱图中所选择的离子均出现,而且所选择的离子丰度比与标准样品的离子丰度比相一致(若相对丰度 > 50% 时,允许偏差为 ± 10%;相对丰度为 20% ~ 50% 时,允许偏差为 ± 15%;相对丰度为 10% ~ 20% 时,允许偏差 ± 20%;相对丰度 ≤ 10% 时,允许偏差为 ± 50%),则可判断样品中存在这种除草剂农药;否则,相应农药未检出。在“1.4”节色谱-质谱分析条件下,各除草剂农药的保留时间、定量离子、定性离子及丰度比参见表 1。

表 1 29 种除草剂的保留时间、定量离子、定性离子及相对丰度比¹⁾

Table 1 Retention times (t_{R}), quantitative ions, qualitative ions, and relative abundance ratios ¹⁾ of 29 herbicides								
No.	Herbicide	$t_{\text{R}}^{2)}$ /min	Quantitative ion		Qualitative ions			
			m/z	ratio/%	m/z	ratio/%	m/z	ratio/%
1	clopyralid (二氯皮考啉酸)	20.42	147	100	149	57	146	65
2	cloprop (调果酸)	20.61	155	100	157	32	214	37
3	4-CPA (对氯苯氧乙酸)	21.28	200	100	141	96	111	60
4	dicamba (麦草畏)	21.97	203	100	205	64	234	25
5	MCPA (2-甲-4-氯乙酸)	23.15	214	100	141	94	155	65
6	dichlorprop (2,4-滴丙酸)	24.34	162	100	189	54	248	45
7	bromoxynil (溴苯腈)	24.67	291	100	276	51	289	53
8	2,4-D (2,4-滴)	25.01	199	100	234	62	175	37
9	triclopyr (三氯吡氧乙酸)	26.92	210	100	269	31	212	45
10	NAA (1-萘乙酸)	26.92	141	100	200	40	210	18
11	pentachlorophenol (5-氯苯酚)	27.37	265	100	280	95	237	90
12	fenoprop (2,4,5-滴丙酸)	28.28	196	100	198	97	223	38
13	chloramben (草灭平)	28.44	188	100	219	76	160	40
14	MCPB (2-甲-4-氯丁酸)	28.85	101	100	101	100	59	68
15	2,4,5-T (2,4,5-涕)	28.89	233	100	235	66	268	50
16	fluroxypyr (氟草烟)	30.02	209	100	211	65	268	48
17	2,4-DB (2,4-滴丁酸)	30.05	101	100	59	60	162	23
18	bentazone (苯达松)	30.58	212	100	105	65	254	27
19	OH-ioxynil (碘苯腈)	30.65	385	100	370	35	243	38
20	picloram (毒莠定)	31.43	196	100	197	80	198	95
21	quinclorac (二氯喹啉酸)	31.89	224	100	226	65	197	51
22	fluazifop (吡氟禾草灵)	32.36	341	100	282	97	254	90
23	haloxyfop (吡氟氯禾灵)	33.50	266	100	288	94	375	81
24	flamprop acid (麦草氟)	34.38	105	100	106	90	77	36
25	acifluorfen (三氟羧草醚)	34.76	166	100	344	55	223	44
26	pyrithiobac sodium (嘧草硫醚)	35.25	272	100	283	38	282	15
27	fenhexamid (环酰菌胺)	36.62	97	100	55	38	191	27
28	quizalofop-ethyl (喹禾灵)	39.64	263	100	243	87	163	35
29	bispyribac sodium (双草醚)	40.30	385	100	384	30	386	22

1) Abundance ratio of the ion to the base peak ;2) For t_{R} of the peak, see Fig. 1.

1.5.2 定量测定

如果“ 1.5.1 ”节确证含有残留酸性除草剂,则根据样液中酸性除草剂的浓度,选定与残留酸性除草剂浓度相近的标准工作溶液,用此标准工作溶液和样液分别交替进行气相色谱-质谱分析。以目标组分的定量离子峰面积(y)对相应的质量浓度(x , mg/L)进行线性回归。标准工作溶液和样液中农药的响应值均应在仪器检测的线性范围内。

2 结果与讨论

2.1 提取溶剂的选择

比较了在实际应用中最常用的一些提取剂乙腈、甲醇、丙酮、二氯甲烷、正己烷和乙酸乙酯的提取效果,发现丙酮和甲醇极性较强,可对大多数农药充分提取,但也能提取出茶叶中大量的油脂和色素杂质,从而给下一步净化带来困难。乙酸乙酯、二氯甲烷和正己烷提取的色素和油脂较少,但不能完全提

取茶叶植物组织中的残留农药,提取效率低。乙腈对大多数农药化合物都能有效提取,对油脂和色素提取较少,易于净化,所以本实验最终选择乙腈作为提取溶剂。

2.2 固相萃取净化条件的优化

固相萃取(SPE)净化技术具有溶剂用量少、便捷、安全、高效等特点,比传统的液-液分配技术优越,已经在农药残留分析中得到了越来越广泛的应用。通过比较弗罗里硅土、酸性/中性氧化铝、硅胶、C18、石墨化炭黑等常用固相萃取柱的净化效果,发现石墨化炭黑固相萃取柱对色素杂质的吸附最强,净化效果最好。进一步考察了目标物在石墨化炭黑固相萃取柱上的洗脱回收率,以乙腈-甲苯-乙酸溶液(体积比为 75:25:1)为洗脱液,淋洗负载了 5.0 mg/kg 的混合农药标准溶液的固相萃取柱,结果表明用 25 mL 洗脱液可将所检测目标物完全洗脱下来(见表 2)。

表 2 29 种除草剂在石墨化炭黑固相萃取柱上采用不同洗脱体积的洗脱收率
Table 2 Recoveries of 29 herbicides on an ENVI-Carb eluted with different volumes of eluent

Herbicide	Recoveries/%					Herbicide	Recoveries/%				
	5 mL	10 mL	15 mL	20 mL	25 mL		5 mL	10 mL	15 mL	20 mL	25 mL
Clopyralid	80.5	85.4	89.8	90.8	92.8	Fluroxypyr	60.3	89.2	92.5	93.1	93.5
Cloprop	90.2	92.4	97.0	99.3	99.5	2,4-DB	81.2	90.3	91.5	92.1	92.8
4-CPA	80.2	93.1	97.0	99.3	99.5	Bentazone	90.5	95.3	96.6	96.8	97.1
Dicamba	93.1	97.0	99.3	100.5	102.2	OH-Ioxynil	30.2	75.3	85.2	89.5	92.0
MCPA	70.5	80.2	83.4	88.2	89.8	Picloram	10.5	56.5	78.2	80.2	88.5
Dichlorprop	80.1	85.4	89.8	90.1	90.8	Quinclorac	5.5	45.2	68.2	80.2	86.3
Bromoxynil	60.5	65.3	78.3	85.6	86.2	Fluazifop	90.5	92.2	93.0	93.5	94.0
2,4-D	74.1	81.2	91.3	92.8	93.5	Haloxifyop	89.3	95.6	96.2	96.8	97.5
Triclopyr	55.4	78.9	85.6	88.2	89.2	Flamprop acid	85.3	91.6	93.1	93.5	94.2
NAA	89.6	92.6	94.0	95.2	96.0	Acifluorfen	80.2	90.1	91.3	91.8	92.0
Pentachlorophenol	56.3	63.8	67.8	78.2	85.6	Pyriithiobac sodium	70.5	89.3	91.7	92.3	94.6
Fenoprop	61.2	78.3	82.3	85.6	88.3	Fenhexamid	65.2	83.2	85.3	89.1	92.0
Chloramben	81.5	90.2	91.2	92.0	93.1	Quizalofop-ethyl	5.6	40.7	60.5	82.5	86.2
MCPB	75.3	86.3	88.0	89.3	91.2	Bispyribac sodium	70.2	76.0	80.1	88.9	90.4
2,4,5-T	80.2	82.3	87.9	88.2	88.7						

2.3 衍生化试剂的选择

酸性除草剂挥发性低和极性大,因而不能直接用气相色谱仪进行分析,需要先进行衍生化反应。已报道的衍生化方法有醇酯化法、卤代烃烷基化法、芳香胺酰胺化法、重氮甲烷甲基化法和季铵盐烃基化法等^[17-21],其中三甲基硅烷化重氮甲烷的衍生化

速度最快、反应最完全,衍生化干扰物质少。所以本实验选择商品化衍生剂——三甲基硅烷重氮甲烷正己烷溶液,在室温下静置 30 min,即可完成甲酯化反应,操作快速、简单、安全。

在“1.3”和“1.4”节条件下得到的 29 种农药混合标准溶液及加标绿茶的总离子流色谱图见图 1。

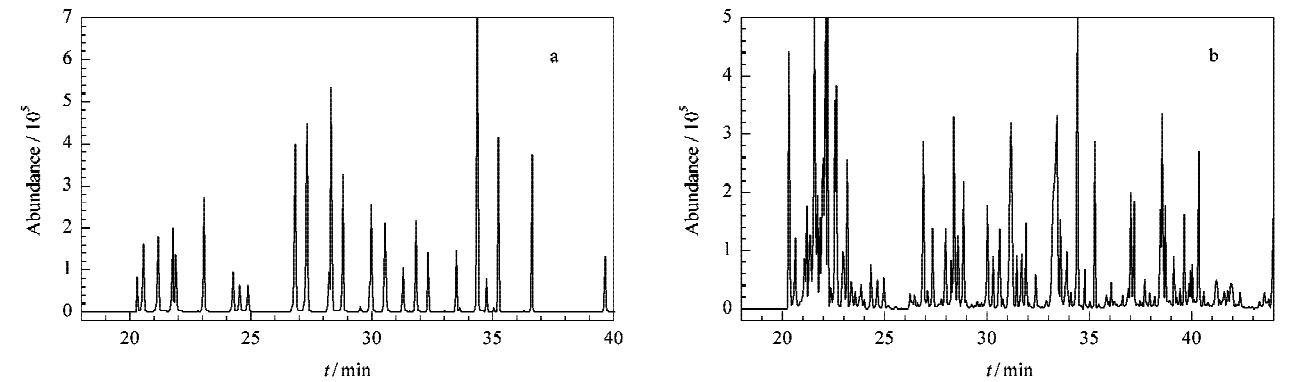


图 1 (a) 29 种除草剂农药混合标准品(0.5 mg/L)及(b)添加混合标准品(0.1 mg/kg)的绿茶样品的总离子流色谱图(TIC)
Fig. 1 Total ion current chromatograms (TIC) of (a) a mixture of 29 herbicide standards (0.5 mg/L), and (b) a green tea sample spiked with a mixture of herbicide standards (0.1 mg/kg)
For peak identifications, see Table 1.

2.4 线性范围

用丙酮配制各目标除草剂 0.01 ~ 5.0 mg/L 的系列混合标准溶液,进行线性回归分析,其线性方程和相关系数(r^2)见表 3。结果表明,各除草剂的定量离子峰面积与目标除草剂的质量浓度在 0.01 ~ 5.0 mg/L 范围内具有较好的线性关系,相关系数均大于 0.99,满足多农药残留分析的要求。

2.5 回收率、精密度和测定低限

在茶叶空白试样中添加酸性除草剂混合标准溶液,按前述的操作步骤进行 3 个浓度水平(0.01, 0.05, 0.1 mg/kg)的添加回收试验,每个水平的试

样重复测定 6 次,数据结果见表 4。试验结果表明本方法的回收率范围为 57.1% ~ 120.4%,精密度为 4.3% ~ 20.9%。本方法的测定低限是根据仪器的灵敏度和回收率的数据来确定的,方法的检出限为 0.002 ~ 0.005 mg/kg,定量限为 0.01 mg/kg。可见,方法的回收率、精密度、测定低限符合多农残检测分析的要求,满足国际上对茶叶中酸性除草剂的限量要求。

2.6 方法的验证

本方法经过 8 家实验室对 2 个添加浓度(0.01 mg/kg, 0.1 mg/kg)的茶叶样品进行比对实验,

表 3 29 种除草剂的线性回归方程和相关系数(r^2)

Table 3 Linear regression equations and correlation coefficients (r^2) of 29 herbicides

Herbicide	Regression equation *	r^2	Herbicide	Regression equation *	r^2
Clopyralid	$y = 23161x + 227.39$	0.9996	Fluroxypyr	$y = 147958x + 13469$	0.9988
Cloprop	$y = 121360x + 5690.6$	0.9960	2,4-DB	$y = 176568x + 12527$	0.9990
4-CPA	$y = 248121x + 23746$	0.9985	Bentazone	$y = 316074x + 17579$	0.9991
Dicamba	$y = 145351x - 9122$	0.9998	OH-Ioxynil	$y = 261270x + 31214$	0.9984
MCPA	$y = 261936x + 6683.4$	0.9993	Picloram	$y = 326630x + 15192$	0.9993
Dichlorprop	$y = 209412x + 27077$	0.9982	Quinclorac	$y = 160637x + 7977.3$	0.9993
Bromoxynil	$y = 138259x + 7391.6$	0.9992	Fluazifop	$y = 248065x + 19853$	0.9989
2,4-D	$y = 191443x + 18634$	0.9987	Haloxifyfop	$y = 179464x + 14608$	0.9990
Triclopyr	$y = 140707x + 11522$	0.9988	Flamprop acid	$y = 174649x + 13972$	0.9989
NAA	$y = 136534x + 3861.4$	0.9994	Acifluorfen	$y = 27039x$	0.9982
Pentachlorphenol	$y = 137958x + 13469$	0.9986	Pyriithiobac sodium	$y = 687537x + 64633$	0.9986
Fenoprop	$y = 639427x + 60949$	0.9986	Fenhexamid	$y = 269444x + 27514$	0.9989
Chloramben	$y = 158926x + 18418$	0.9983	Quizalofop-ethyl	$y = 121530x + 8745.2$	0.9993
MCPB	$y = 306501x + 23521$	0.9989	Bispyribac sodium	$y = 23161x + 227.39$	0.9996
2,4,5-T	$y = 137402x + 10603$	0.9989			

* y : peak area of the quantitative ion ; x : mass concentration of the analyte, mg/L. Linear range :0.01 – 5.0 mg/L.

表 4 29 种除草剂在绿茶中的添加回收率和精密度 ($n = 6$)

Table 4 Spiked recoveries and precisions of 29 herbicides in a green tea sample ($n = 6$)

Herbicide	Spiked/(mg/kg)	Recovery range/%	RSD/%	Herbicide	Spiked/(mg/kg)	Recovery range/%	RSD/%
Clopyralid	0.10	62.5 – 80.6	6.1	Fluroxypyr	0.10	63.7 – 78.5	5.5
	0.05	68.5 – 86.6	6.6		0.05	67.0 – 75.6	4.3
	0.01	74.8 – 88.6	5.9		0.01	60.1 – 77.6	7.1
Cloprop	0.10	83.0 – 97.5	5.6	2,4-DB	0.10	83.7 – 93.8	4.5
	0.05	84.0 – 96.0	4.5		0.05	81.6 – 97.8	4.9
	0.01	93.0 – 104.6	4.1		0.01	87.2 – 98.2	5.8
4-CPA	0.10	87.4 – 100.5	5.0	Bentazone	0.10	92.4 – 102.4	5.5
	0.05	80.8 – 96.0	5.8		0.05	91.7 – 104.3	2.5
	0.01	79.4 – 92.8	5.5		0.01	86.1 – 110.8	4.4
Dicamba	0.10	71.6 – 86.9	7.3	OH-Ioxynil	0.10	80.0 – 95.1	5.2
	0.05	79.0 – 93.4	5.9		0.05	84.2 – 94.6	7.2
	0.01	69.8 – 82.5	6.6		0.01	87.4 – 95.7	2.6
MCPA	0.10	80.6 – 88.9	3.5	Picloram	0.10	85.4 – 97.3	6.0
	0.05	74.0 – 89.4	6.7		0.05	86.4 – 98.2	5.4
	0.01	77.7 – 92.4	7.5		0.01	84.7 – 102.0	4.3
Dichlorprop	0.10	82.4 – 92.7	4.8	Quinclorac	0.10	87.4 – 100.4	5.7
	0.05	75.4 – 86.6	6.8		0.05	93.5 – 111.2	5.3
	0.01	64.2 – 78.8	8.5		0.01	92.9 – 105.1	3.9
Bromoxynil	0.10	75.6 – 88.4	6.6	Fluazifop	0.10	90.7 – 105.8	4.0
	0.05	74.6 – 88.8	6.8		0.05	92.4 – 105.2	5.0
	0.01	72.4 – 86.8	7.3		0.01	84.2 – 97.0	2.1
2,4-D	0.10	80.6 – 88.9	3.5	Haloxifyfop	0.10	67.5 – 80.4	7.4
	0.05	74.0 – 89.4	6.7		0.05	76.0 – 81.4	4.7
	0.01	77.7 – 92.3	7.5		0.01	63.3 – 75.6	4.6
Triclopyr	0.10	65.6 – 75.6	6.6	Flamprop acid	0.10	86.4 – 94.7	3.2
	0.05	70.2 – 80.0	5.4		0.05	89.2 – 100.2	4.0
	0.01	68.7 – 85.2	5.6		0.01	85.8 – 101.1	6.0
NAA	0.10	80.9 – 94.3	5.1	Acifluorfen	0.10	76.3 – 86.6	5.4
	0.05	98.2 – 103.0	2.0		0.05	83.8 – 95.8	4.9
	0.01	78.3 – 90.6	5.9		0.01	82.6 – 94.3	5.7
Pentachlorphenol	0.10	80.3 – 91.6	5.2	Pyriithiobac sodium	0.10	71.4 – 88.9	4.1
	0.05	81.0 – 94.6	5.6		0.05	65.0 – 82.4	4.9
	0.01	78.3 – 90.6	8.0		0.01	85.8 – 95.0	5.2
Fenoprop	0.10	80.6 – 90.2	5.0	Fenhexamid	0.10	82.4 – 92.4	4.6
	0.05	79.8 – 92.2	6.4		0.05	83.2 – 97.2	3.7
	0.01	77.8 – 93.2	4.4		0.01	81.9 – 91.9	4.1

表 4 (续)
Table 4 (Continued)

Herbicide	Spiked/(mg/kg)	Recovery range/%	RSD/%	Herbicide	Spiked/(mg/kg)	Recovery range/%	RSD/%
Chloramben	0.10	86.0 – 102.4	3.4	Quizalofop-ethyl	0.10	83.0 – 97.9	5.9
	0.05	72.5 – 89.8	4.0		0.05	82.6 – 97.8	6.6
	0.01	81.0 – 95.1	5.4		0.01	87.1 – 103.4	4.0
MCPB	0.10	85.3 – 92.2	4.9	Bispyribac sodium	0.10	91.8 – 110.2	5.3
	0.05	75.8 – 89.7	2.5		0.05	85.0 – 98.0	5.2
	0.01	83.4 – 94.1	3.6		0.01	80.7 – 95.3	4.0
2,4,5-T	0.10	87.6 – 100.2	2.7				
	0.05	80.8 – 91.6	4.8				
	0.01	82.1 – 91.5	4.6				

每个试样均平行测定 2 次,所得室间回收率范围为 55.8% ~ 120.3%,相对标准偏差为 3.1% ~ 20.3%;以 95% 的可信度计算得到 添加浓度为 0.01 mg/kg 时的重复性限 (r) 为 0.000 4 ~ 0.002 3,再现性限 (R) 为 0.000 9 ~ 0.004 4 ;添加浓度为 0.1 mg/kg 时的 r 为 0.007 6 ~ 0.002 3, R 为 0.007 8 ~ 0.034 6,表明方法的重现性良好^[22,23]。

2.7 方法的应用

应用该方法对我省出口的 20 份茶叶样品包括绿茶、红茶、乌龙茶、花茶进行上述 29 种目标农药的筛查检测,检出一份乌龙茶样品中含有苯达松 0.021 mg/kg,其他农药组分均未检出。

3 结论

本文采用固相萃取和衍生化样品前处理技术、气相色谱-质谱技术研究建立了茶叶中 29 种酸性除草剂残留量的测定与确证方法,获得了满意的分离效果和检测灵敏度,方法的准确度、精密度、线性关系和测定低限满足残留分析的要求,也满足国际上对茶叶中除草剂多残留检测的要求 ;经对比验证和实际样品检测,效果良好。

参考文献：

[1] Japan Ministry of Health, Labour and Welfare. The Japanese positive list system for agricultural chemical residues in foods. (2005-09-29). [http://www.mhlw.go.jp/english/topics/foodsafety/positive list 060228/index.html](http://www.mhlw.go.jp/english/topics/foodsafety/positive%20list%20060228/index.html)

[2] European Parliament and of the Council. Regulation (EC) No. 396/2005 of the European Parliament and of the Council of 23 February 2005 on maximum residue levels of pesticides in or on food and feed of plant and animal origin and amending Council Directive 91/414/EEC. (2005-02-23). http://ec.europa.eu/food/plant/protection/pesticides/legislation_en.htm

[3] European Parliament and of the Council. Commission Regulation (EC) No. 149/2008 of 29 January 2008 amending Regulation (EC) No. 396/2005 of the European Parliament and of the Council by establishing Annexes II, III and IV set-

ting maximum residue levels for products covered by Annex I thereto. (2008-01-29). http://ec.europa.eu/food/plant/protection/pesticides/legislation_en.htm

[4] Zhang Y, Huang Z Q, Chen X H, et al. Chinese Journal of Chromatography (张莹,黄志强,陈焕新,等. 色谱), 2004, 22(1):95

[5] Xin G B, Tan J Y, Yao L J, et al. Chinese Journal of Chromatography (辛国斌,谭家镒,姚丽娟,等. 色谱), 2008, 26(1):116

[6] Huang Z Q, Li Y J, Chen B, et al. J Chromatogr B, 2007, 853:154

[7] Motohashi N, Nagashima H, Parkanyi C, et al. J Chromatogr A, 1996, 754:333

[8] Ding W H, Liu C H, Yeh S P. J Chromatogr A, 2000, 896:111

[9] Henriksen T, Svensmark B, Lindhardt B, et al. Chemosphere, 2001, 44:1531

[10] Duncan A R, Paul D J, Richard H B, et al. J Chromatogr A, 1996, 755:245

[11] Zhao S C, Dong Z L, Wei F, et al. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society (赵守成,董振霖,卫锋,等. 质谱学报), 2005, 26(4):206

[12] Kuang H, Hou Y X, Chu X G, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry (匡华,侯玉霞,储晓刚,等. 分析化学), 2006, 34(12):1733

[13] Moy T A, William C B. J Chromatogr Sci, 2003, 41:343

[14] Qi Y, Zhan C R, Zhang X Z, et al. Chinese Journal of Chromatography (祁彦,占春瑞,张新忠,等. 色谱), 2004, 22(6):634

[15] Chu X G, Yong W, Ling Y, et al. Chinese Journal of Chromatography (储晓刚,雍炜,凌云,等. 色谱), 2007, 25(6):907

[16] Steen R J C A, Hogenboom A C, Leonards P E G, et al. J Chromatogr A, 1999, 857:157

[17] Hong M K, Kim M C, Smith A E. J AOAC Int, 1996, 79(4):998

[18] Lee A S, Hong M K, Smith A E. J AOAC Int, 1995, 78(6):1459

[19] Scheyer A, Briand O, Morville S, et al. Anal Bioanal Chem, 2007, 387(1):359

[20] Salem A A. J Chromatogr Sci, 2007, 45(3):131

[21] Hughes D L, Ritter D J, Wilson R D. J Environ Sci Health B, 2001, 36(6):755

[22] GB/T 6379.1-2004/ISO 5725-1:1994

[23] GB/T 6379.2-2004/ISO 5725-2:1994