

doi:10.3969/j.issn.2095-6002.2019.05.014

文章编号:2095-6002(2019)05-0103-08

引用格式:滕晓宇,李建勋,胡雪艳,等.分散固相萃取结合气相色谱-四极杆-飞行时间质谱测定茶叶中13种三唑类农药残留[J].食品科学技术学报,2019,37(5):103-110.



TENG Xiaoyu, LI Jianxun, HU Xueyan, et al. Determination of 13 triazole pesticide residues in tea by dispersive solid phase extraction combined with gas chromatography-quadrupole-time of flight mass spectrometry[J]. Journal of Food Science and Technology, 2019,37(5):103-110.

分散固相萃取结合气相色谱-四极杆-飞行时间质谱测定茶叶中13种三唑类农药残留

滕晓宇^{1,2}, 李建勋^{1,2}, 胡雪艳², 庞国芳^{1,2}, 范春林^{2,*}

(1. 北京工商大学 食品与健康学院, 北京 100048; 2. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100176)

摘要:建立同时测定茶叶中13种三唑类农药残留的气相色谱-四极杆-飞行时间质谱检测方法。样品采用体积分数1%醋酸乙腈为提取液,均质提取,提取液在含有多壁碳纳米、N-丙基乙二胺和石墨化炭黑3种净化填料的离心管中涡旋净化,正己烷定容,经VF-1701 ms毛细管柱分离,在全扫描模式下采集,外标法定量。检测结果表明:实验方法检出限为1~50 μg/kg,13种农药在10、50、100 μg/kg的添加水平下,回收率在72%~110%,相对标准偏差≤18% (n=5),相关系数均大于0.995。建立的实验方法准确、灵敏,且节省溶剂、方便快捷,可满足茶叶中13种三唑类农药残留的定性定量检测要求。

关键词:茶叶;分散固相萃取;气相色谱-四极杆-飞行时间质谱;三唑类;农药残留

中图分类号: TS207.3; O657.7+1; S571.1

文献标志码: A

三唑类农药应用广泛,大多数属于中低毒性农药,但其广谱程度高、持效期长、内吸性强^[1],有引起慢性中毒的风险^[2]。

茶叶的生产和使用在我国具有悠久的历史,其食用方式多为直接冲泡,缺少一般食物烹饪的持续高温等步骤,这样也会造成茶叶中农药残留无法有效挥发或降解失活^[3]。欧盟和日本针对农药残留的限量标准最为严苛^[4],文章所涉及的13种三唑类农药在欧盟MRL(最高残留量)标准中均有其在茶叶中的严格规定。建立准确、灵敏的检测方法不仅可以为国民身体健康提供技术保障,也有利于突破国际贸易壁垒。在农药残留的前处理技术中,主要有液液萃取、固相萃取和加速溶剂萃取等方法^[4-5],

其中固相萃取由于具有优异的去杂质的效果和良好的重复性得到了广泛的应用,如我国现行标准GB/T 23204—2008^[5]中使用了Cleanert TPT固相萃取柱进行净化。该方法具有净化效果好、准确度高的优点,但有机溶剂用量较大。因此,文章旨在建立一种达到欧盟MRL标准检测要求的茶叶中13种三唑类农药的分散固相前处理和检测方法^[6-9],为将来开发更灵敏、环保的农药残留检测技术提供实验依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

茶叶样品,宏德远利市场。糠菌唑、环丙唑醇、

收稿日期:2019-01-15

基金项目:科技部基础性工作专项项目(2015FY111200)。

第一作者:滕晓宇,女,硕士研究生,研究方向为农产品农药残留检测。

*通信作者:范春林,男,研究员,主要从事食品安全方面的研究。

烯唑醇、氟硅唑、粉唑醇、己唑醇、叶菌唑、多效唑、戊菌唑、戊唑醇、四氟醚唑、三唑酮、三环唑标准品,纯度均大于 95%,德国 Dr. Ehrenstorfer 公司;N-丙基乙二胺(PSA)吸附剂(40 ~ 60 μm)、石墨化炭黑(GCB)吸附剂(120 ~ 400 mesh)、多壁碳纳米(Cleaner NANO-carb)(10 ~ 20 nm),天津 Bonna-Agela 公司;乙腈、正己烷,色谱纯,美国 Thermo 公司;醋酸,分析纯,北京化学试剂公司;尼龙 66 滤膜,天津津腾实验设备有限公司。

1.2 仪器与设备

7890A-7200 型气相色谱-四极杆-飞行时间质谱仪,美国安捷伦科技公司;SR-2DS 型水平振荡器,日本 Taitec 公司;X-30R 型落地式冷冻离心机,贝克曼库尔特商贸(中国)有限公司;N-EVAPI12 型氮吹仪,美国 OA-SYS 公司;R-215 型旋转蒸发仪,瑞士 Buchi 公司;TM-1FN 型涡旋混匀器,日本 Asone 公司。

1.3 实验方法

1.3.1 农药标准溶液的配制

准确称取 10 mg(精确至 0.01 mg)农药标准品分别于 10 mL 容量瓶,用甲醇溶解定容至刻度配制成质量浓度为 1000 mg/L 的标准工作溶液,静置过夜后于 25 mL 容量瓶配制成质量浓度为 10 mg/L 的混合标准工作溶液。

1.3.2 样品前处理

茶叶样品粉碎后过 16 目筛取得粉末。称取

5.0 g 粉末于 50 mL 带盖聚丙烯离心管中,加入 10.0 mL 体积分数 1% 醋酸乙腈均质提取 1 min,以 1 × 10⁴ r/min 离心 5 min,取 5 mL 上清液于另一个装有 45 mg NANO-carb、75 mg PSA、25 mg GCB 吸附剂的 15 mL 离心管中,以约 2 200 r/min 涡旋 1 min 混匀,以 1 × 10⁴ r/min 离心 3 min。移取 4 mL 上清液至 80 mL 鸡心瓶中,在 40 ℃ 旋蒸至约 0.5 mL,氮吹至近干,0.5 mL 正己烷定容,过膜用于气相色谱-四极杆-飞行时间质谱仪分析。

1.3.3 色谱条件

色谱柱:VF-1701 ms 毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);程序升温条件:初始柱温为 80 ℃,以 40 ℃/min 升温至 220 ℃,再以 8 ℃/min 升温至 280 ℃,保持 2 min;载气:氮气,纯度 ≥ 99.999%,流速 1.2 mL/min;进样口温度:270 ℃;传输线温度:280 ℃;进样量:1 μL;进样方式:不分流进样。

1.3.4 质谱条件

电子轰击(EI)离子源。电子能量为 70 eV,灯丝电流为 50 μA,离子源温度为 230 ℃,扫描模式为全扫描,质量扫描范围(*m/z*)为 50 ~ 600 u,采集速率为 2 spec/s,溶剂延迟时间为 6 min。

1.3.5 精确质量数数据库的建立

在全扫描模式下采集,建立 13 种农药的个人化合物数据库及谱库(personal compound database and library,PCDL),定性、定量离子具体信息见表 1。

表 1 13 种农药的名称、CAS 号、化学式及质谱参数

Tab.1 Compound names, CAS numbers, formula and mass references of 13 pesticides							
化合物名称	数字识别 号码	化学式	定量离子 (<i>m/z</i>)	定性离子 1 (<i>m/z</i>)	定性离子 2 (<i>m/z</i>)	定性离子 3 (<i>m/z</i>)	保留时间/ min
三唑酮	43121-43-3	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O ₂	57.069 9	208.026 7	128.001 0	181.016 3	7.20
四氟醚唑	112281-77-3	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₂ F ₄ N ₃ O	336.052 1	338.049 2	170.976 3	158.976 3	7.59
戊菌唑	66246-88-6	C ₁₃ H ₁₅ Cl ₂ N ₃	158.9763	248.094 9	160.973 3	250.092 3	7.64
己唑醇	79983-71-4	C ₁₄ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O	83.047 8	213.993 3	82.039 9	215.990 4	8.44
多效唑	76738-62-0	C ₁₅ H ₂₀ ClN ₃ O	236.058 5	125.013 4	167.024 0	238.056 2	8.57
粉唑醇	76674-21-0	C ₁₆ H ₁₃ F ₂ N ₃ O	123.024 1	164.063 0	219.061 6	95.029 2	8.65
氟硅唑	85509-19-9	C ₁₆ H ₁₅ F ₂ N ₃ Si	233.059 3	206.054 4	234.062 6	165.069 9	8.97
烯唑醇	83657-24-3	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O	268.003 9	270.001 9	70.039 9	232.027 2	9.45
环丙唑醇	94361-06-5	C ₁₅ H ₁₈ ClN ₃ O	222.042 9	138.994 5	125.015 3	82.041 3	9.58
三环唑	41814-78-2	C ₉ H ₇ N ₃ S	189.035 5	162.024 6	161.016 8	135.013 7	10.08
戊唑醇	107534-96-3	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃ O	125.013 4	250.074 2	70.039 9	83.049 1	10.86
糠菌唑	116255-48-2	C ₁₃ H ₁₂ BrCl ₂ N ₃ O	172.955 6	174.951 9	294.908 8	292.911 7	11.15
叶菌唑	125116-23-6	C ₁₇ H ₂₂ ClN ₃ O	125.013 4	70.039 9	83.049 1	82.039 9	11.97

1.4 数据处理

使用仪器自带软件 Mass Hunter B.07 进行数据处理。

2 结果与分析

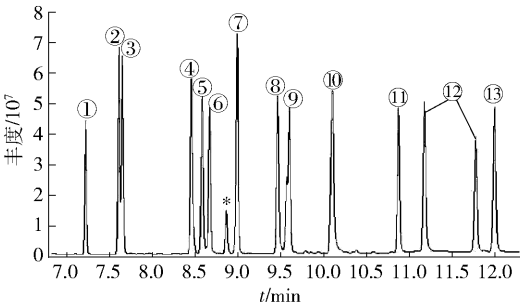
2.1 色谱质谱条件优化

为了提高分离效率,缩短检测时间,对气相色谱升温程序进行优化,使 13 种农药的出峰时间介于 7.1 ~ 12.2 min。

13 种农药的总离子流色谱见图 1,与 PCDL 库对比定性,按照序号从小到大依次为三唑酮、四氟醚唑、戊菌唑、己唑醇、多效唑、粉唑醇、氟硅唑、烯唑醇、环丙唑醇、三环唑、戊唑醇、糠菌唑、叶菌唑。其中 12 号的糠菌唑经质谱图镜像对比确证为双峰。

2.2 提取方式优化

参考综述文献中所用的提取方法^[3],采取涡旋、振荡、均质、超声 4 种方式进行提取。但在本实验中涡旋方式无法使茶叶中残留农药获得有效的回收率,这可能是茶叶粉末质地紧密、细致,提取能量不足以使提取液充分渗透溶解基质中的农



* 表示干扰离子。

图 1 13 种农药的总离子流色谱

Fig.1 Total ion chromatogram of 13 pesticides

药残留导致的,故弃去涡旋提取的方法,其余提取方法具体为:1)均质提取,以 1.4×10^4 r/min 提取 1 min,每个样品均质后分别用水和乙腈 3 次清洗刀头。2)超声提取,室温下样品置于超声清洗机中水浴,分别提取 1、3、5 min。3)震荡提取,室温下样品置于水平震荡机,震荡速度 150 r/min,分别提取 5、10、30 min。

所有提取方式的回收率均在 71% ~ 102%,农药回收率的相对标准偏差(RSD)除震荡 30 min 提取的三唑酮以外,其余提取方式均小于 20%(见表 2)。

表 2 不同提取条件下 13 种农药的回收率

Tab.2 Recoveries of 13 pesticides under different extract conditions

名称	回收率						
	均质 1 min	震荡 5 min	震荡 10 min	震荡 30 min	超声 1 min	超声 3 min	超声 5 min
三唑酮	76.3 ± 12.7	77.2 ± 5.5	90.3 ± 3.4	96.6 ± 21.9	79.3 ± 10.9	92.2 ± 7.3	89.3 ± 5.3
四氟醚唑	90.4 ± 7.1	84.4 ± 1.2	86.6 ± 10.3	89.4 ± 2.9	85.2 ± 4.5	89.0 ± 4.3	93.1 ± 8.3
戊菌唑	92.3 ± 8.4	84.2 ± 0.8	90.2 ± 3.2	90.5 ± 3.7	87.3 ± 5.4	89.1 ± 5.6	96.0 ± 2.9
己唑醇	97.2 ± 11.0	90.3 ± 6.5	98.2 ± 1.5	100.7 ± 2.9	97.4 ± 6.2	95.9 ± 6.0	93.6 ± 7.7
多效唑	87.3 ± 5.4	81.9 ± 2.2	84.1 ± 10.2	88.3 ± 3.9	81.2 ± 4.3	93.1 ± 2.4	91.8 ± 3.3
粉唑醇	79.2 ± 6.3	80.4 ± 2.0	84.3 ± 4.5	82.1 ± 3.9	75.4 ± 4.6	80.6 ± 3.2	87.2 ± 1.4
氟硅唑	91.0 ± 8.3	85.7 ± 2.2	87.8 ± 10.0	92.4 ± 7.2	87.5 ± 5.2	91.1 ± 4.5	97.1 ± 7.5
烯唑醇	79.7 ± 7.6	71.4 ± 2.5	78.5 ± 1.3	77.2 ± 6.9	73.1 ± 4.9	77.2 ± 5.6	83.5 ± 3.7
环丙唑醇	86.3 ± 6.4	80.9 ± 1.6	88.3 ± 1.5	85.6 ± 7.7	79.2 ± 6.4	84.6 ± 4.7	87.1 ± 5.6
三环唑	101.3 ± 1.4	76.6 ± 12.2	95.0 ± 1.7	95.3 ± 9.8	78.4 ± 5.1	82.4 ± 6.6	87.2 ± 2.4
戊唑醇	86.4 ± 7.4	80.8 ± 1.9	85.0 ± 2.3	84.5 ± 4.7	81.1 ± 6.8	93.0 ± 4.2	92.3 ± 3.3
糠菌唑	82.4 ± 8.2	81.8 ± 11.0	79.2 ± 11.3	79.1 ± 2.7	76.3 ± 6.0	82.5 ± 4.1	91.5 ± 2.4
叶菌唑	85.4 ± 7.7	82.3 ± 9.6	84.1 ± 5.4	84.8 ± 1.3	79.7 ± 9.8	84.2 ± 9.0	82.7 ± 4.2
AVE	87.3 ± 7.5	81.4 ± 4.6	87.0 ± 5.1	88.2 ± 5.3	81.6 ± 6.2	87.3 ± 5.2	90.1 ± 4.5

n = 5。

超声 5 min 提取效果最好,平均回收率为 90.1%;均质 1 min,震荡 10、30 min、超声 3 min 的提取效果比较接近,效果也比较好,平均回收率在 87%~88% 左右;其余 2 种略差为 81% 左右。综合考量提取效果、时间、操作简便程度等方面,最终选取均质 1 min 作为前处理提取方法。

2.3 净化填料的配比选择

Hayward 等^[10]进行了含戊唑醇在内的 227 种农药在红、绿、白、乌龙茶中的添加回收验证,使用加入不同比例的 PSA 与 GCB 的 ECPSA 固相萃取柱和 TPT 固相萃取柱以及加入了 PSA 与 carbon X Plus 的 COA 固相萃取柱进行净化,经气相色谱-串联质谱检测,对比统计结果显示:3 种固相萃取柱中,含有 500 mg PSA 和 500 mg GCB 的 TPT 固相萃取柱较其余 2 种表现出更好的净化回收效果。Hou 等^[11]在分散固相萃取的过程中,使用 NANO-carb 和 PSA 等净化材料,建立了茶叶中含三唑酮在内的 78 种农药残留的气相色谱-三重四级杆联用质谱分析方法,研究中通过对 NANO-carb 和 PSA 的配比优化,提高了共提物的净化作用,获得了良好的线性范围和检出限。王学翠等^[12]利用高效液相色谱法对牛奶中 6 种四环素进行检测,结果显示:多壁碳纳米管基质固相分散萃取牛奶中四环素的回收率优于 C_{18} ,可推广应用到食品等复杂样品中其他农兽药的残留分析。

本实验的基础净化填料使用了常用去除有机酸、金属离子、酚类、蜡质和色素的 PSA 和 GCB^[13-14] 填料,还使用了近十年来使用频率越来越高的新型净化材料—多壁碳纳米管^[15-17],这种纳米材料的多层平行网状结构,具有优质的吸附性和稳定性^[18]。参考上述文献中的净化方法和用量,在均质提取方法下,将得到的提取液分别采用 3 种净化填料 (NANO-carb、PSA、GCB) 的 6 种配比方案进行净化 (精确到 0.5 mg)。具体净化填料方案为:1) 75 mg NANO-carb、125 mg PSA、25 mg GCB; 2) 75 mg NANO-carb、125 mg PSA; 3) 45 mg NANO-carb、75 mg PSA、25 mg GCB; 4) 45 mg NANO-carb、75 mg PSA; 5) 100 mg NANO-carb、150 mg PSA、25 mg GCB; 6) 100 mg NANO-carb、150 mg PSA。

6 种不同配比的净化填料方案对于 13 种农药

的回收率见图 2,各方案 RSD 均在 20% 以内。从图 2 中可以看出,在方案 3 的净化条件下,13 种农药的回收率均在 80%~105%,波动较小,总体回收率情况较为优异。此外,在方案 4 条件下大多数农药的回收率效果也较好,而且没有使用 GCB,节省了填料;但是在实验过程中发现,该方案净化后的提取溶液较方案 3 显示出较深的橘黄色,容易造成离子源的污染。综上,选择方案 3 作为优化的净化填料配比。

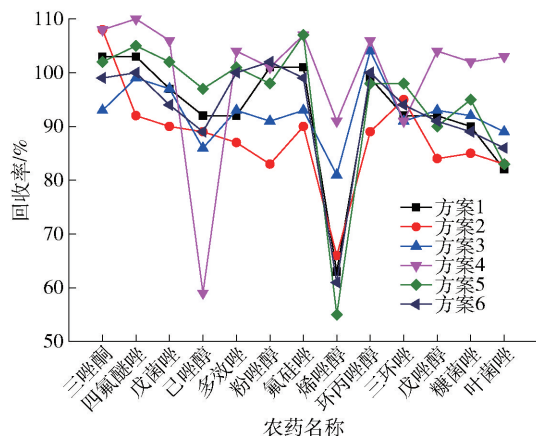


图 2 不同净化填料配比下 13 种农药的回收率

Fig. 2 Recoveries of 13 pesticides on different conditions of purification fillers

2.4 检出限、定量限和线性范围分析

使用空白样品的绿茶和普洱茶(熟)可以代表未发酵茶和发酵茶。将标准储备溶液稀释配制成 9 个质量浓度梯度的系列混合标准溶液,进行添加验证。线性范围、相关系数、方法检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ) 见表 3 和表 4。在 2~1 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的线性范围内,绿茶和普洱茶基质中标准曲线的线性关系良好,2 种基质的相关系数 (R^2) 均在 0.995 以上。

测定 5 份平行样品,以信噪比 (R_{SN}) 不低于 3 计算检出限, R_{SN} 不低于 10 计算定量限。在 2 种基质中,13 种农药的检出限在 1~20 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限在 2~50 $\mu\text{g}/\text{kg}$,各自均满足欧盟 MRL 要求^[19]。

2.5 添加回收验证分析

进行添加验证的质量浓度为 10、50、100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。经检测和计算,回收率在 72%~110%, R^2 均大于 0.995。2 种茶叶中 13 种农药的添加回收验证结果见表 5 和表 6。

表 3 绿茶基质方法学验证结果

Tab.3 Matrix methodology results of green tea

名称	$\mu\text{g/kg}$				
	EU MRL	LOD	LOQ	线性范围	R^2
三唑酮	50	20	50	50 ~ 1 000	0.998 4
四氟醚唑	20	2	5	5 ~ 1 000	0.999 9
戊菌唑	100	1	5	5 ~ 1 000	0.999 6
己唑醇	50	20	50	50 ~ 1 000	0.999 8
多效唑	20	2	5	5 ~ 1 000	0.999 9
粉唑醇	50	2	5	5 ~ 1 000	0.999 9
氟硅唑	50	1	2	2 ~ 1 000	0.999 8
烯唑醇	50	5	10	10 ~ 1 000	0.999 9
环丙唑醇	50	5	10	10 ~ 1 000	0.998 7
三环唑	50	20	50	50 ~ 1 000	0.998 3
戊唑醇	50	1	5	5 ~ 1 000	0.998 5
糠菌唑	50	5	10	10 ~ 1 000	0.998 8
叶菌唑	100	20	50	50 ~ 1 000	0.997 4

表 4 普洱茶基质方法学验证结果

Tab.4 Matrix methodology results of Puer tea

名称	$\mu\text{g/kg}$				
	EU MRL	LOD	LOQ	线性范围	R^2
三唑酮	50	20	50	50 ~ 1 000	0.998 4
四氟醚唑	20	1	5	5 ~ 1 000	0.999 7
戊菌唑	100	1	2	2 ~ 1 000	0.999 7
己唑醇	50	20	50	50 ~ 1 000	0.996 0
多效唑	20	5	10	10 ~ 1 000	0.999 8
粉唑醇	50	5	10	10 ~ 1 000	0.999 8
氟硅唑	50	2	5	5 ~ 1 000	0.999 8
烯唑醇	50	2	5	5 ~ 1 000	0.999 9
环丙唑醇	50	5	10	10 ~ 1 000	0.999 9
三环唑	50	20	50	50 ~ 1 000	0.999 3
戊唑醇	50	5	10	10 ~ 1 000	0.999 9
糠菌唑	50	5	10	10 ~ 1 000	0.999 5
叶菌唑	100	20	50	50 ~ 1 000	0.999 8

表 5 绿茶基质添加回收验证结果

Tab.5 Recovery experiment results of green tea matrix

名称	加标量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	回收率/%	名称	加标量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	回收率/%
三唑酮	10	72.3 $\pm$ 7.7	烯唑醇	10	74.0 $\pm$ 3.3
	50	75.3 $\pm$ 6.2		50	83.3 $\pm$ 7.5
	100	109.5 $\pm$ 17.2		100	85.5 $\pm$ 3.3
四氟醚唑	10	78.0 $\pm$ 5.3	环丙唑醇	10	76.0 $\pm$ 6.3
	50	92.3 $\pm$ 6.4		50	93.4 $\pm$ 8.3
	100	96.3 $\pm$ 1.7		100	88.8 $\pm$ 6.5
戊菌唑	10	74.9 $\pm$ 3.8	三环唑	10	82.8 $\pm$ 4.6
	50	88.1 $\pm$ 6.7		50	96.4 $\pm$ 10.2
	100	86.3 $\pm$ 3.2		100	93.1 $\pm$ 5.4
己唑醇	10	72.3 $\pm$ 7.9	戊唑醇	10	90.0 $\pm$ 7.9
	50	95.5 $\pm$ 13.1		50	93.4 $\pm$ 6.2
	100	92.5 $\pm$ 7.3		100	88.4 $\pm$ 4.2
多效唑	10	74.8 $\pm$ 1.5	糠菌唑	10	74.2 $\pm$ 9.8
	50	83.3 $\pm$ 7.5		50	90.0 $\pm$ 7.9
	100	91.3 $\pm$ 6.6		100	79.0 $\pm$ 7.4
粉唑醇	10	72.0 $\pm$ 1.8	叶菌唑	10	71.4 $\pm$ 5.7
	50	72.4 $\pm$ 5.6		50	81.3 $\pm$ 4.4
	100	83.3 $\pm$ 4.5		100	81.4 $\pm$ 8.9
氟硅唑	10	77.0 $\pm$ 2.3			
	50	96.4 $\pm$ 8.3			
	100	88.3 $\pm$ 7.5			

$n = 5$ 。

2.6 基质效应的评价

基质效应评价方法为检测 100 $\mu\text{g/kg}$ 农药添加量在茶叶与溶剂中的响应值,两者差值与后者的比值乘以 100% 作为评价指标,结果见图 3。数值为正数表示基质增强作用,负数表示减弱作用, $\pm 20\%$ 以内表示弱基质效应,反之为强基质效应。从图 3 中

表 6 普洱茶基质添加回收验证结果

Tab. 6 Recovery experiment results of Puer tea matrix					
名称	加标量/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	回收率/%	名称	加标量/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	回收率/%
三唑酮	10	71.9 $\pm$ 9.3	烯唑醇	10	89.5 $\pm$ 4.4
	50	80.0 $\pm$ 5.3		50	77.8 $\pm$ 3.9
	100	96.0 $\pm$ 11.1		100	85.4 $\pm$ 6.2
四氟醚唑	10	90.4 $\pm$ 8.2	环丙唑醇	10	98.1 $\pm$ 8.2
	50	95.5 $\pm$ 5.1		50	95.7 $\pm$ 3.8
	100	90.8 $\pm$ 6.3		100	93.6 $\pm$ 6.3
戊菌唑	10	92.2 $\pm$ 7.6	三环唑	10	80.1 $\pm$ 7.4
	50	96.5 $\pm$ 4.2		50	95.2 $\pm$ 5.0
	100	86.6 $\pm$ 6.5		100	96.0 $\pm$ 4.9
己唑醇	10	73.4 $\pm$ 8.3	戊唑醇	10	96.5 $\pm$ 11.4
	50	99.0 $\pm$ 4.9		50	92.7 $\pm$ 5.3
	100	90.8 $\pm$ 8.1		100	94.3 $\pm$ 5.6
多效唑	10	92.7 $\pm$ 5.9	糠菌唑	10	89.3 $\pm$ 6.7
	50	96.5 $\pm$ 6.4		50	92.5 $\pm$ 5.5
	100	92.2 $\pm$ 4.2		100	89.6 $\pm$ 7.4
粉唑醇	10	93.4 $\pm$ 2.3	叶菌唑	10	79.8 $\pm$ 6.7
	50	94.7 $\pm$ 5.2		50	93.2 $\pm$ 4.3
	100	97.3 $\pm$ 1.8		100	91.4 $\pm$ 3.4
氟硅唑	10	99.1 $\pm$ 6.6			
	50	97.2 $\pm$ 4.2			
	100	93.9 $\pm$ 8.8			

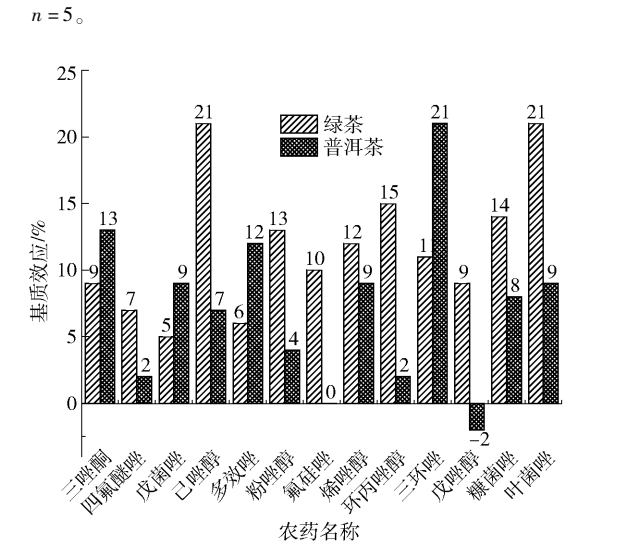


图 3 绿茶和普洱茶的基质效应
Fig. 3 Matrix effect of green tea and Puer tea

可以看出绝大多数农药在 2 种茶叶中呈现基质增强作用,这可能是由于茶叶中的一些成分与检测系统的活性位点结合弥补了农药与之结合的损失^[20]。绿茶中己唑醇、叶菌唑和普洱茶中三环唑呈现较强的基质效应。而大多数农药在绿茶中的基质效应较普洱茶稍高,这可能是由于绿茶是未发酵茶,其中的

活性成分如色素等造成的干扰更强。

2.7 实际样品的检测

使用优化后的前处理方法检测 16 例市售绿茶样品和 15 例市售普洱茶样品中 13 种三唑类农药含量。2 类茶叶中各有 1 例多效唑检出;绿茶样品中检出的 1 例含量为 31.47 $\mu\text{g}/\text{kg}$,普洱茶中检测出的 1 例含量为 15.88 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

多效唑在欧盟 MRL 标准中限量为 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$,则 31 例样品中有 1 例绿茶超标;在日本标准中,依据肯定列表制度——一律标准限量为 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$,则绿茶和普洱茶各有 1 例超标。而在国内现行的 GB 2763—2016^[21]中对于这种主要用作植物生长调节剂的农药只有其在谷物、油料油脂、蔬菜水果中的最大允许残留限量,缺少其在茶叶中的限定标准,故无法评价。

3 结 论

研究建立了茶叶中 13 种三唑类农药的定性定量检测方法。样品采用分散固相萃取净化,对提取方式和填料配比方案进行对比,使提取效率和净化

效果得到了优化。使用气相色谱-四极杆-飞行时间质谱进行检测,对色谱升温条件进行了优化,缩短了检测时间。在建立的检测条件下,节省了有机溶剂使用量,方法的回收率良好,检出限符合欧盟标准的 MRL 限值,适用于茶叶中的 13 种三唑类农药的定性定量分析。

参考文献:

- [1] VIEIRA A C, SANTOS M G, FIGUEIREDO E C. Solid-phase extraction of triazole fungicides from water samples using disks impregnated with carbon nanotubes followed by GC-MS analysis[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2017, 97(1): 29-41.
- [2] CHACHIBAIA T, HOSKERI J H, PERRY G. Predictive toxicity of conventional triazole pesticides by simulating inhibitory effect on human aromatase CYP19 enzyme[J]. International Journal of Knowledge Discovery in Bioinformatics, 2016, 6(2): 44-56.
- [3] 刘腾飞, 杨代凤, 张丽, 等. 茶叶中农药残留分析技术研究进展[J]. 食品科学技术学报, 2017, 35(4): 80-94.
LIU T F, YANG D F, ZHANG L, et al. Review on analytical methods of pesticide residues in tea[J]. Journal of Food Science and Technology, 2017, 35(4): 80-94.
- [4] 黄田田, 汤桦, 董晓倩, 等. 多壁碳纳米管 QuEChERS-气相色谱法测定茶叶中 23 种有机磷农药残留量[J]. 食品科学, 2018, 39(6): 315-321.
HUANG T T, TANG H, DONG X Q, et al. Determination of 23 organophosphorus pesticide residues in tea by QuEChERS extraction with multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) coupled to gas chromatography[J]. Food Science, 2018, 39(6): 315-321.
- [5] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 茶叶中 519 种农药及相关化学药品残留量的测定 气相色谱-质谱法: GB/T 23204-2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [6] YANG R Z, WANG J H, WANG M L, et al. Dispersive solid-phase extraction cleanup combined with accelerated solvent extraction for the determination of carbamate pesticide residues in radix glycyrrhizae samples by UPLC-MS-MS[J]. Journal of Chromatographic Science, 2011, 49(9): 702-708.
- [7] SALLES TREVISAN M T, OWEN R W, BREUER A, et al. Pesticide analysis in coffee leaves using a quick, easy, cheap, effective, rugged and safe approach and liquid chromatography tandem mass spectrometry: optimization of the clean-up step[J]. Journal of Chromatography A, 2017, 1512: 98-106.
- [8] SHABEER T, GIRAME R, UTTURE S, et al. Optimization of multi-residue method for targeted screening and quantitation of 243 pesticide residues in cardamom (*Elettaria cardamomum*) by gas chromatography tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) analysis[J]. Chemosphere, 2018, 193: 447-453.
- [9] WU C C. Multiresidue method for the determination of pesticides in Oolong tea using QuEChERS by gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2017, 229: 580-587.
- [10] HAYWARD D G, WONG J W, PARK H Y. Determinations for pesticides on black, green, Oolong, and white teas by gas chromatography triple-quadrupole mass spectrometry [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2015, 63(37): 8116-8124.
- [11] HOU X, LEI S, QIU S, et al. A multi-residue method for the determination of pesticides in tea using multi-walled carbon nanotubes as a dispersive solid phase extraction absorbent[J]. Food Chemistry, 2014, 153: 121-129.
- [12] 王学翠, 刘冰, 张璐鑫, 等. 多壁碳纳米管基质固相分散-高效液相色谱测定牛奶中 6 种四环素[J]. 食品科学, 2011, 32(14): 206-209.
WANG X C, LIU B, ZHANG L X, et al. Determination of 6 tetracycline antibiotics in milk by matrix solid-phase dispersion extraction using multiwalled carbon nanotubes coupled with HPLC[J]. Food Science, 2011, 32(14): 206-209.
- [13] GONZÁLEZ-CURBELO M Á, SOCAS-RODRÍGUEZ B, HERRERA-HERRERA A V, et al. Evolution and applications of the QuEChERS method [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2015, 71: 169-185.
- [14] CHEN H P, YIN P, WANG Q H, et al. A modified QuEChERS sample preparation method for the analysis of 70 pesticide residues in tea using gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Analytical Methods, 2014, 7(8): 1577-1587.
- [15] DENG X, GUO Q, CHEN X, et al. Rapid and effective sample clean-up based on magnetic multiwalled carbon nanotubes for the determination of pesticide residues in tea by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2014, 145: 853-858.
- [16] MAHPISHANIAN S, SERESHTI H, BAGHDADI M. Super paramagnetic core-shells anchored onto graphene oxide grafted with phenylethyl amine as a nano-adsorbent

- for extraction and enrichment of organophosphorus pesticides from fruit, vegetable and water samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1406: 48–58.
- [17] BERLIOZ-BARBIER A, BAUDOT R, WIEST L, et al. Micro QuEChERS-nano liquid chromatography-nanospray-tandem mass spectrometry for the detection and quantification of trace pharmaceuticals in benthic invertebrates[J]. *Talanta*, 2015, 132: 796–802.
- [18] YU F, CHEN L, AI D, et al. Simultaneous determination of 114 pesticide residues in tobacco by multi-walled carbon nanotube-based dispersive solid phase extraction and LC-MS/MS[J]. *Tobacco Science and Technology*, 2015, 48(5): 47–56.
- [19] EU. EU-Pesticides database [EB/OL]. [2019-01-07]. <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database>.
- [20] 贺利民,刘祥国,曾振灵. 气相色谱分析农药残留的基质效应及其解决方法[J]. *色谱*, 2008, 26(1): 98–104.
- HE L M, LIU X G, ZENG Z L. Solutions to matrix-induced response enhancement in pesticide residue analysis by gas chromatography[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2008, 26(1): 98–104.
- [21] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 中华人民共和国农业部, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量: GB 2763—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.

Determination of 13 Triazole Pesticide Residues in Tea by Dispersive Solid Phase Extraction Combined with Gas Chromatography-Quadrupole-Time of Flight Mass Spectrometry

TENG Xiaoyu^{1,2}, LI Jianxun^{1,2}, HU Xueyan², PANG Guofang^{1,2}, FAN Chunlin^{2,*}

(1. School of Food and Chemical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;

2. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China)

Abstract: A method for simultaneous determination of 13 triazole pesticide residues in tea by gas chromatography-quadrupole-time of flight mass spectrometry was established. Samples were extracted homogeneously with 1% (volume fraction) acetonitrile acetate. The extracts were purified in a centrifugal tube containing three kinds of purification fillers: multi-walled carbon nano, N-propyl ethylenediamine, and graphitized carbon black. Capillary column VF-1701 ms was used to collect the samples under the fullscan mode. Thirteen kinds of tea samples were quantified by the external standard method. The results showed that the detection limit of the experimental method was 1–50 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The recovery of 13 pesticides was 72%–110% at the levels of 10, 50, and 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The relative standard deviation was less than 18% ($n=5$), and the correlation coefficient was greater than 0.995. The established method is accurate, sensitive, solvent-saving, convenient, and rapid, and can meet the qualitative and quantitative detection requirements of 13 triazole pesticide residues in tea.

Keywords: tea; dispersive solid phase extraction; gas chromatography-quadrupole-time of flight mass spectrometry; triazole; pesticide residues

(责任编辑:张逸群)