

茶叶中农药残留分析技术研究进展

杨森, 何志华, 杨留勇 (毕节职业技术学院, 贵州毕节 551700)

摘要 综述了当前茶叶中农药残留的前处理技术和检测技术, 并对其优缺点进行了分析, 旨在找出茶叶中农药残留检测的最佳切入点。在茶叶农药残留检测上寻找规律并提出意见建议, 对茶叶农药残留分析的发展趋势进行了讨论, 以期今后茶叶中农药残留的分析研究提供探索的途径。

关键词 茶叶; 农药残留; 分析技术

中图分类号 TS 207.5⁺3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2018)20-0020-03

Research Progress of Pesticide Residues Analysis Techniques in Tea

YANG Sen, HE Zhi-hua, YANG Liu-yong (Bijie Vocational and Technical College, Bijie, Guizhou 551700)

Abstract The pretreatment and detection techniques of pesticide residues in tea were reviewed and the advantages and disadvantages of pesticide residues were analyzed, so as to find out the best pointcut for detection of pesticide residues in tea. The rule of pesticide residue detection in tea was found and suggestions were put forward, the development trend of pesticide residue analysis in tea was discussed, so as to provide an approach for the analysis of pesticide residues in tea in the future.

Key words Tea; Pesticide residues; Analysis techniques

近年来, 茶叶中农药残留超标已成为中国茶叶出口最主要的技术性贸易壁垒。欧盟连续 5 年颁布了 5 条指令用于规定茶叶中农药残留标准^[1], 这对我国出口贸易造成了极大影响。茶叶中农药残留已报道的达到 300 余种^[2-3]。目前, 虽然对茶叶农药残留检测的研究报道越来越多, 但对于茶叶方面的政策研究和综述分析却相对较少。鉴于此, 笔者简要分析了当前茶叶农药残留的现状, 笔者根据多年从事农药残留检测工作经验, 总结了茶叶中农药残留的前处理和检测技术, 分析了不同检测方法的缺陷和优越性, 为茶叶产品农药残留分析工作者提供依据线索。

1 茶叶前处理技术分析

茶叶的前处理包括提取和净化 2 个部分。由于茶叶中基质较多, 且有颜色干扰, 在检测茶叶农药残留量时前处理过程最耗时、工作量大, 且直接关系到分析结果的准确度和精密度^[4]。

1.1 超声提取法 超声提取是利用超声波的作用使固相中的目标检测物充分溶解在提取液中。冯洁等^[5]发现, 与索氏提取法相比, 该方法大大缩减了实验时间。但由于整个超声容器的超声波场分布不均匀, 超声提取法的部分样本提取率重复性较差。

1.2 均质提取 均质提取技术的优点是简单、快捷, 目标损耗低, 回收率高, 稳定性好, 环境污染小, 操作人员安全, 操作简单, 无须良好的训练和高技能, 装置简单, 成本低, 易于推广, 单一样品提取仅几分钟, 快速有效, 溶剂消耗量和废液量小。但该方法适用范围较窄, 只能用于脂肪低和含水量高的样品分析, 提取出的目标化合物纯度不高, 提取效率低、劳动强度大、净化方法分散。如用该方法提取茶叶中农药残留则需辅助质谱法进行后续试验^[6]。

1.3 索氏提取^[7] 索氏提取法又名连续提取法, 是从固体

物质中萃取化合物的一种方法。索氏提取法需茶叶样品通过连续循环回流萃取, 具有较高的回收率, 为一种经典萃取方法, 其萃取效果好。但该方法时间较长、消耗有机溶剂较多、操作繁琐、不能同时进行多个样品处理, 因此在茶叶样品的检测中很少应用。在建立新方法时, 常用这种萃取方法作为对照方法。

1.4 QuEChERS 法 2003 年, 西方研究人员提出了 QuEChERS 样品前处理技术, QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged, safe) 方法是近年来国际上最新发展起来的一种快速样品前处理技术, 因其具有快速(quick)、简单(easy)、便宜(cheap)、有效(effective)、可靠(rugged)、安全(safe)的特点而得名 QuEChERS^[8]。该方法特点为回收率较高、稳定性好、精密度和准确度高, 可测定含水量较高的样品, 有减少色素含量、油脂等过多的功能, 样品制备装置过程简单, 较少有机溶剂与人接触的机会。徐娟等^[9]用 QuEChERS 提取了茶叶中维菌素、啉虫脒、萎锈灵、涕灭威、腈菌唑、甲萘威、克百威、西玛津、除虫脲、啞螨酯、茚虫威、烯酰吗啉、吡虫啉、甲霜灵、灭多威、丙环唑、咪酰胺、鱼藤酮、戊唑醇共 19 种农药残留, 实现了多种农药在茶叶中同时被提取的复杂操作, 满足了茶叶中多种农药残留同时进行定性和定量的检测要求。

1.5 固相微萃取 固相微萃取 (SPME) 的概念最早由加拿大 Waterloo 大学的 Pawliszyn 等^[10]提出, 是在固相萃取 SPE 技术基础上发展起来的集采样、萃取、浓缩、进样于一体的前处理技术。SPME 有 2 种操作方法: 直接固相微提取法 (D-SPME) 和顶空固相微提取法 (HS-SPME)^[11]。该方法适用于比较干净的样品中挥发性有机物的分析, 在分析茶叶中农药残留时必须先将目标物从机体中提取出来, 目前人们利用微波辅助萃取可以快速有效分离待测成分的优势, 将两项技术联用能更好地实现了茶叶样品的处理^[12]。CAI 等^[13]用微波辅助萃取·固相微萃取联用技术对茶叶中的有机氯农药进行气相色谱法残留分析, 结果显示线性关系良好, 最低检出限小于 0.081 μg/mL, 相对标准偏差小于 16%。

作者简介 杨森(1984—), 男, 贵州毕节人, 讲师, 硕士, 从事农药残留分析和化学研究工作。

收稿日期 2018-04-02; **修回日期** 2018-04-10

1.6 加速溶剂萃取 加速溶剂萃取是一种全新的处理固体和样品的的方法,在温度 50~200 °C 和压力条件(10.3~20.6 MPa)下用有机溶剂萃取。刘忠^[14]利用加速溶剂萃取实现了从茶叶中提取出三氯杀螨醇和多种除虫菊类农药残留的新方法。该方法回收率高、溶剂用量少、重现性好、所需时间短,有减少有机溶剂对环境的污染、能实现自动化控制的优点,被美国环保局(EPA)选定为推荐的标准方法^[15]。

1.7 凝胶渗透色谱 凝胶渗透色谱(GPC)是基于体积排阻的机理,通过具有分子筛性质的固定相进行分离的技术。凝胶渗透色谱技术能够充分净化一些大分子样品^[16],由于茶叶中茶多酚、儿茶碱等含量多,且属于大分子样品,用该方法分析农药残留物时可以很好将其除去,以免色素和基质干扰过重。2008年杨鑫等^[17]应用离线 GPC 技术同时检测了茶叶中 118 种农药,检测结果准确度高,结果令人满意。而且凝胶渗透色谱技术在对样品进行进化后能及时回收,大大提高了样品的回收率,在茶叶中农药残留物质分析前处理中成为了主要的净化方法。

上述几种前处理技术都有各自的优缺点,总体来说都有快速、净化效果好、选择性强、溶剂用量少以及能实现自动化等优点。在茶叶提取和净化过程中,ASE 适用于处理含水量较少的固体和半固体样品,在处理茶叶等含有一定水量的样品时应添加适量的吸水剂。SPME 是一种高效、新型的处理技术,主要用于吸附样品中挥发性或者半挥发性有机物污染,但要求仪器进样口要有相应的配置。GPC 适用于茶叶中色素、蛋白质等大分子杂质的干扰分离净化,但被提取的目标化合物可能会与小分子的干扰物一起流走。QuEChERS 适用于茶叶中多种农药残留的分析处理,且稳定性好、准确度和精密度高,但需结合价格昂贵的色谱—质谱联用进行检测。

2 茶叶农药残留检测技术分析

2.1 高效液相色谱法 最适合应用高效液相色谱(HPLC)技术的化合物有 2 个特点:一是受热不易被分解;二是不容易被气化^[18]。HPLC 具有分离效率高、速度快、流动相选择范围广等特点^[19-20]。在茶叶样品的分离分析中,HPLC 的流动相一般采用甲醇—水、乙腈—水 2 大体系。乙腈洗脱能力强,但价格较高、毒性大,甲醇则低毒环保、经济适用,但系统压力高、洗脱能力较差^[21]。检测器上主要运用紫外检测器(UV)、二极管阵列检测器(PAD)和荧光检测器(FL)。目前很多 HPLC 方法已经被开发运用到成品茶(干茶)和茶制品中的农残定量分析,Wen 等^[22]建立了柱后光化学反应荧光检测高效液相色谱法测定茶叶中拟除虫菊酯类农残的方法。

2.2 气相色谱法 气相色谱法是一种利用气体作为流动相的色谱法,将处理好的样品上机检测,通过进样器进样、色谱柱分离,再经检测器转变为电信号,最终记录仪采集数据形成色谱峰^[23]。检测器上主要 ECD、FPD、NPD 以及 FID 等。汤富彬等^[24]采用 Envi—Carb 同相小柱萃取、GC—FPD 建立了同时检测茶叶中 22 种农药残留量的方法,提高了分析速度,简化了操作步骤,完全适用于茶叶中多种有机磷农药的

残留检测。

2.3 液相色谱串联质谱联用法 HPLC-MS/MS 是结合 HPLC 与 MS/MS 高灵敏度和高选择性为一体的分离分析方法。由于该方法对高沸点、难挥发和热不稳定的农药分离和鉴定具有独特优势,现已成为测定茶叶中多种农药残留重要分析方法之一。陆小磊^[25]运用超高效液相色谱—串联质谱测定了茶叶中氯噻啉残留量,该方法灵敏度高、定量准确。陈磊等^[26]利用 QuEChERS 前处理方法结合高效液相色谱—串联质谱同时测定茶叶中吡虫啉等 7 种农药,能够满足国内外茶叶农药残留最低残留限量的检测要求。

2.4 气相色谱串联质谱联用法 GC-MS/MS 可通过对离子对的选择,诱导母离子产生二次电离,最大程度降低本底干扰,提高信噪比。GC-MS/MS 方法不仅能提供保留时间,而且还能提供质谱图、分子离子峰的准确质量、碎片离子峰强比等,杨广等^[27]比较 GC.FID、GC/MS 和 GC/MS/MS 对茶叶样品中拟除虫菊酯类农药残留的检测结果,其中采用 GC/MS 对茶叶中的农药残留进行检测可提供被检测物质的化学结构信息,从而排除假阳性现象。

除上述几种检测方法以外,在茶叶中农药残留检测方面还有胶束毛细管电泳^[28]、光谱检测技术(红外光谱技术、荧光光谱技术、高光谱图像技术拉曼光谱技术等)^[29]、核磁共振技术^[30]、生物检测技术^[31]。

在高效液相色谱法中,FL 最小检出量可达 1×10^{-13} g,主要用来检测茶叶中能够产生荧光或者衍生化后能产生荧光的如氨基甲酸酯类农药,UV 主要用于茶叶中有紫外吸收能力的农药,但对环境温度、流动相组成变化和流速波动不太敏感,可同时用于等度洗脱和梯度洗脱,PAD 能够一次进样分析获得样品组分的色谱峰和光谱信息,但灵敏度较 UV 低;在气相色谱法上可以适用于分子量小、易气化的农药在茶叶上的残留检测,采用传统的 FID 和 ECD 等,只能限定测量某一类型农药,不能满足多组分的残留分析,且在用保留时间作为唯一的定性判断依据时,经常会出现假阳性情况。在液相色谱串联质谱联用法主要运用在残叶中多成分残留检测上,具有气相色谱串联质谱联用法不具备的优点。在气相色谱串联质谱联用法测定茶叶中农药残留时,可提供被测物质的化学信息,排除假阳性现象。

3 小结

近年来,国内外对食品安全的重视不断提高,茶叶中的农药残留一直是人们关注的重点问题,由此导致的食物安全也时有发生,由于相关部门在农药检测上的重视程度不够,加上存在各层次不齐的检测方法存在差异,最终导致了农药残留超标的严重后果,茶叶作为一种大众消费品和重要出口商品,迫切需要一种快速、准确、成本低廉的检测方法。因此,笔者对于当前茶叶中的农药残留现状作了分析,列举比较了目前茶叶中农药残留在前处理和分析检测方法上的优缺点,能较好地指导和帮助茶叶监管和检测部门确保茶叶安全提供依据,由于前处理是茶叶农药残留检测中的关键部分,并且未来的发展方向是样品和试剂微量、简单化,在检

测分析技术上要求准确度和精密度高,将茶叶检测上的适用对象和优缺点分析对比,从中找出在检测茶叶农药残留上寻找规律和提出意见建议,尽力满足当前茶叶农药残留检测的工作要求。

参考文献

- [1] 刘小文,吴国星,高熹.几种新技术在茶叶农药残留分析样品前处理中的应用[J].云南大学学报(自然科学版),2008,30(S1):210-214.
- [2] KANRAR B,MANDAL S,BHATTACHARYA A.Validation and uncertainty analysis of a multiresidue method for 42 pesticides in made tea,tea infusion and spent leaves using ethyl acetate extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J].J Chromatogr,2010,1217(12):1926-1933.
- [3] WANG N,BUDDE W L.Determination of carbamate,urea and thiourea pesticides and herbicides in water [J].Anal Chem,2001,73(5):997-1006.
- [4] 黄锦殷.茶叶农药残留检测的前处理新技术进展[J].现代食品,2016,7(13):41-42.
- [5] 冯浩,汤桦,陈大舟,等.茶叶中9种有机氯和拟除虫菊酯农药残留的前处理方法研究[J].分析测试学报,2010,29(10):1041-1047.
- [6] 王彦阳,何燕妮.茶叶中农药残留检测方法及其样品前处理方法优缺点分析[J].种子科技,2017(12):47,50.
- [7] 卓黎阳.茶叶中农药残留分析方法概况[J].质量技术监督研究,2009(2):36-39.
- [8] 张媛媛,张卓,陈忠正,等.QuEChERS方法在茶叶农药残留检测中的应用研究进展[J].食品安全质量检测学报,2014,5(9):2712-2716.
- [9] 徐娟,陈捷,叶弘毅,等.QuEChERS提取与高效液相色谱-电喷雾电离串联质谱联用法检测茶叶中的19种农药残留[J].分析测试学报,2011,30(9):990-995.
- [10] ARTHUR C L,PAWLISZYN J.Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers[J].Anal Chem,1990,62(19):2145-2148.
- [11] RODRIGUES M V N,REYES F G R,REHDER V L G,et al.An SPME-GC-MS method for determination of organochlorine pesticide residues in medicinal plant infusions[J].Chromatographia,2005,61(5/6):291-297.
- [12] 冯浩,汤桦,陈大舟,等.茶叶中农药残留的分析方法研究[J].现代仪器,2010,16(4):4-7.
- [13] CAI L H,XING J,DONG L,et al.Application of polyphenylmethylsiloxane coated fiber for solid-phase microextraction combined with microwave-assisted extraction for the determination of organochlorine pesticides in Chinese teas[J].J Chromatogr A,2003,1015:11-21.
- [14] 刘忠.加速溶剂萃取-气相色谱法测定茶叶中多种农药残留[J].中国食品卫生杂志,2010,22(6):516-518.
- [15] 张荷丽,舒友琴.茶叶中农药多残留检测方法概述[J].湖北农业科学,2010,49(2):476-478.
- [16] 刘子艳,李嘉林.茶叶中农药残留物质的测定方法分析[J].福建茶业,2016,38(3):13-14.
- [17] YANG X,XU D C, QIU J W,et al.Simultaneous determination of 118 pesticide residues in Chinese teas by gas chromatography-mass spectrometry [J].Chemical papers,2009,63(1):39-46.
- [18] 刘绘景.检验茶叶中农药残留的技术分析[J].福建茶叶,2017,39(1):22.
- [19] 黄国宏.高效液相色谱技术在食品分析中的应用[J].食品工程,2006(4):47-51.
- [20] 刘先德.高效液相色谱在食品质量检测中的应用[J].中国高新技术企业,2015(12):50-51,52.
- [21] 葛晓鸣,湛嘉,杨亮,等.动物源性食品中小分子有机污染物的多类别多残留分析技术的研究进展[J].理化检验(化学分册),2015,51(3):409-415.
- [22] WEN Y Y,GONG Z B,YAO J M.Determination of pyrethroid pesticides in Chinese tea by high performance liquid chromatography with fluorescence detection of a post-elution photoradiation system[J].Chin J Anal Chem,2005,33(3):301-304.
- [23] 从双志.气相色谱法在环境保护和环境监测中的应用进展[J].内蒙古民族大学学报(自然科学版),2009,24(3):284-286.
- [24] 汤富彬,陈宗懋,罗逢健,等.固相萃取-气相色谱法检测茶叶中的有机磷农药残留量[J].分析实验室,2007,26(2):43-47.
- [25] 陆小磊,叶美君,周卫龙.超高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶中氯噻啉的残留量[J].农药,2014,53(11):825-828.
- [26] 陈磊,上官良敏,付富富.QuEChERS预处理结合HPLC-MS/MS同时检测茶叶中7种农药残留[J].中国科学:化学,2016,46(3):302-308.
- [27] 杨广,程章平,刘新,等.茶叶中拟除虫菊酯类农药残留的检测[J].福建农林大学学报(自然科学版),2004,33(3):339-342.
- [28] TERABE S,OTSUKA K, ICHIKAWA K,et al.Electrokinetic separations with micellar solutions and open-tubular capillaries[J].Anal Chem,1984,56(1):111-113.
- [29] 熊俊飞.茶叶中农药残留的光谱快速检测研究[D].南昌:江西农业大学,2016:216-289.
- [30] 杨晓云,费志平,徐汉虹.核磁共振技术及其在农药残留分析中的应用[J].农药,2009,48(3):163-166.
- [31] 王兆守,刘雨花,邵宗泽,等.农药残留检测新方法研究进展[J].化工进展,2008,27(9):1370-1374.

名词解释

扩展总被引频次:指该期刊自创刊以来所登载的全部论文在统计当年被引用的总次数。这是一个非常客观实际的评价指标,可以显示该期刊被使用和受重视的程度,以及在科学交流中的作用和地位。

扩展影响因子:这是一个国际上通行的期刊评价指标,是E·加菲尔德于1972年提出的。由于它是一个相对统计量,所以可公平地评价和处理各类期刊。通常,期刊影响因子越大,它的学术影响力和作用也越大。具体算法为:

$$\text{扩展影响因子} = \frac{\text{该刊前两年发表论文在统计当年被引用的总次数}}{\text{该刊前两年发表论文总数}}$$

扩展即年指标:这是一个表征期刊即时反应速率的指标,主要描述期刊当年发表的论文在当年被引用的情况。具体算法为:

$$\text{扩展即年指标} = \frac{\text{该期刊当年发表论文在统计当年被引用的总次数}}{\text{该期刊当年发表论文总数}}$$

扩展他引率:指该期刊全部被引次数中,被其他刊引用次数所占的比例。具体算法为:

$$\text{扩展他引率} = \frac{\text{被其他刊引用的次数}}{\text{期刊被引用的总次数}}$$

扩展引用刊数:引用被评价期刊的期刊数,反映被评价期刊被使用的范围。

扩展学科扩散指标:指在统计源期刊范围内,引用该刊的期刊数量与其所在学科全部期刊数量之比。

$$\text{扩展学科扩散指标} = \frac{\text{引用刊数}}{\text{所在学科期刊数}}$$

扩展学科扩散指标:指期刊所在学科内,引用该刊的期刊数占全部期刊数量的比例。