

超高效液相色谱-串联质谱法同时测定茶叶中 11 种植物生长调节剂及吡虫啉、啉虫脒的残留

诸 力 王 晨 陈红平 张颖彬 周苏娟 王国庆 刘 新*

(中国农业科学院茶叶研究所 农业部茶叶产品质量安全风险评估实验室(杭州), 杭州 310008)

摘 要 建立了超高效液相色谱-串联质谱法同时快速测定茶叶中 11 种植物生长调节剂(PGRs)及吡虫啉、啉虫脒的方法。样品经乙腈-甲酸溶液(99:1, V/V)均质提取,采用 C₁₈、强阴离子交换剂(SAX)、N-丙基乙二胺(PSA)和无水 MgSO₄ 混合吸附剂分散萃取处理,以 HSS T3 色谱柱分离,采用电喷雾(ESI)正负离子同时扫描和可编程多反应监测模式(SMRM)检测,基质匹配溶液外标法定量。6-苄氨基嘌呤、多效唑、烯效唑、氯吡脒、甲哌啶、吡虫啉、啉虫脒在 1~200 μg/L 和 2,4-二氯苯氧乙酸、对氯苯氧乙酸、赤霉素、吡唑乙酸、萘乙酸、吡唑丁酸在 5~1000 μg/L 范围内线性良好($R^2>0.99$)。13 种化合物加标回收率在 73.1%~108.9% 之间, RSD ($n=6$) 值在 0.6%~8.0% 之间,方法检出限(LOD, $S/N=3$)和定量限(LOQ, $S/N=10$)分别为 0.18~9.68 μg/kg 和 0.61~32.26 μg/kg。本方法简便、稳定、灵敏,能够满足实际检测需求。

关键词 茶叶; 植物生长调节剂; 吡虫啉; 啉虫脒; 超高效液相色谱-串联质谱; 分散固相萃取

1 引言

植物生长调节剂(Plant growth regulators, PGRs)是一类与植物激素具有相似生理和生物学效应的农药(来源包括人工合成及生物中提取),自 20 世纪 30 年代以来,因其效用高、用量小、残毒少等特点,广泛应用于果蔬、茶叶等农业生产领域,如赤霉素^[1]、吡唑丁酸^[2]、萘乙酸^[3]等可通过改变茶树体内的生物合成、运转和分布,调节新梢生理过程,并促进茶树早发、多发,提高产量及品质。吡虫啉和啉虫脒属于烟碱类新型广谱杀虫剂,在茶园中应用也十分普遍^[4,5]。然而随着植物生长调节剂和烟碱类农药用量增多及使用范围日益扩大,其安全性也备受关注。研究表明,赤霉素可能增加肿瘤形成风险^[6],吡唑乙酸可影响心肌功能^[7],2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)具有生殖毒性^[8],多效唑存在致畸作用^[9]。因此,欧盟、日本、中国等建立了 PGRs 和烟碱类农药相关限量标准,如欧盟规定 2,4-D 在蓝莓、茶叶中的最高残留限量值(MRL)为 0.1 mg/kg;日本规定赤霉素在柠檬等果蔬中的 MRL 为 0.2 mg/kg;我国 GB2763-2014 中规定氯吡脒在葡萄中的 MRL 为 0.05 mg/kg,吡虫啉在茶叶中的 MRL 为 0.5 mg/kg^[10]等。

目前,植物生长调节剂和烟碱类农药主要检测方法包括色谱法^[11~13]、色谱-质谱法^[14~19]等,但绝大部分方法都需要经过传统固相萃取、浓缩、衍生等前处理步骤,存在操作程序繁琐、污染严重、抗干扰差等缺点。前处理作为关键技术,会直接影响方法灵敏度和精密度。茶叶具有典型基质效应,一般方法很难直接适用,迄今尚未发现同时测定茶叶中多 PGRs 及烟碱类农药残留相关研究报道。本研究采用分散固相萃取前处理方法,省去浓缩、固相小柱萃取等步骤,建立了超高效液相色谱-串联质谱法同时快速测定茶叶中 11 种植物生长调节剂及吡虫啉、啉虫脒的方法,本法灵敏、简便、高效,可满足茶叶质量监测需求。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

ABSciex TQ 5500 型串联三重四极杆质谱仪(美国 Sciex 公司);LC-30A 超高效液相色谱仪(日本岛津公司);Mill-Q 去离子水发生器(美国 Millipore 公司);T10 高速均质仪(德国 IKA 公司);高速冷冻离心机(上海卢湘仪离心机仪器有限公司)。

2016-11-04 收稿;2017-02-20 接受

本文系国家茶叶质量安全风险评估重大专项(No. GJFP2016005)、国家茶叶产业技术体系(No. CARS-23)资助

* E-mail: liuxin@tricaas.com

11 种 PGRs 及 2 种烟碱类农药标准样品: 6-苄氨基嘌呤(6-Benzylaminopurine,6-BA)、多效唑(Paclobutrazol)、烯效唑(Uniconazole)、氯吡脞(Forchlorfenuron)、甲哌啶(Mepiquat chloride)、吡虫啉(Imidacloprid)、啉虫脒(Acetamiprid)、2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-Dichlorophenoxyacetic acid,2,4-D)、对氯苯氧乙酸(4-Chlorophenoxyacetic acid,4-CPA)、赤霉素(Gibberellic acid,GA3)、吲哚乙酸(Indole-3-acetic acid, IAA)、萘乙酸(1-Naphthaleneacetic acid,1-NAA)、吲哚丁酸(Indole-3-butyric acid,IBA)(纯度 $\geq 95.0\%$, 德国 Dr. Ehrenstorfer 公司)。

甲醇、乙腈(色谱纯, TEDIA 公司); 甲酸铵(99.9%)、甲酸(95%)(德国 Sigma 公司); *N*-丙基乙二胺(PSA)、强阴离子交换剂(SAX)、强阳离子交换剂(SCX, 美国安捷伦科技有限公司); C₁₈、石墨化碳黑(GCB)、无水 MgSO₄、弗罗里硅土(天津博纳艾尔杰公司)。

茶叶样品购于浙江省各大茶叶市场。

2.2 色谱和质谱条件

WatersHSS T3 色谱柱(100 mm × 2.1 mm,1.7 μm); 流动相 A: 1 mmol/L 甲酸铵水溶液, 流动相 B: 1 mmol/L 甲酸铵甲醇溶液; 梯度洗脱程序: 0 ~ 1 min, 10% B; 1 ~ 2 min, 10% ~ 70% B; 2 ~ 6 min, 70% ~ 98% B; 6 ~ 8 min, 98% B; 8 ~ 8.1 min, 98% ~ 10% B; 8.1 ~ 12 min, 10% B。流速: 0.25 mL/min; 进样量: 1.0 μL; 柱温: 40℃; 运行时间: 12 min。

离子源: 电喷雾离子源(ESI), 温度 500℃, 电压 5500 V(ESI⁺)/−4500 V(ESI[−]); 雾化气(GS1) 压力: 334.7 kPa; 辅助气(GS2) 压力: 334.7 kPa; 气帘气(Curtian Gas) 压力: 241.3 kPa。定性定量离子对、去簇电压(DP)、碰撞能量(CE) 等参数见表 1。

表 1 11 种 PGRs 及吡虫啉、啉虫脒的质谱条件参数

Table 1 Mass spectrometric conditions for imidacloprid, acetamiprid and 11 kinds of plant growth regulators (PGRs)

化合物 Compound	CAS 号 CAS number	ESI 模式 ESI mode	离子对 Ion pair (<i>m/z</i>)	去簇电压 Declustering potential (V)	碰撞能量 Collision energy (eV)	保留时间 Retention time (min)
6-苄氨基嘌呤, 6-BA 6-Benzylaminopurine	1214-39-7	+	226/91 * 226/147.9	130 130	30 24	5.1
多效唑 Paclobutrazol	76738-62-0	+	294.2/70 * 294.2/125	120 120	24 50	5.9
烯效唑 Uniconazole	83657-22-1	+	292.1/70.1 * 292.1/125.1	130 130	28 38	6.3
氯吡脞 Forchlorfenuron	68157-60-8	+	248/129 * 248/155.1	100 100	24 20	5.6
甲哌啶 Mepiquat chloride	24307-26-4	+	114.5/98.2 * 114.5/58	130 130	34 32	1.4
吡虫啉 Imidacloprid	138261-41-3	+	256.1/209.1 * 256.1/175.1	100 100	23 21	4.7
啉虫脒 Acetamiprid	135410-20-7	+	233.1/126.1 * 233.1/56.1	100 100	27 19	4.8
2,4-二氯苯氧乙酸, 2,4-D 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid	94-75-7	−	219/161 * 219/125	−60 −60	−19 −36	4.8
对氯苯氧乙酸, 4-CPA 4-Chlorophenoxyacetic acid	122-88-3	−	184.9/126.9 * 184.9/35	−50 −50	−19 −60	4.6
赤霉素, GA3 Gibberellic acid	77-06-5	−	345/142.9 * 345/238.9	−60 −60	−32 −20	4.4
吲哚乙酸, IAA Indole-3-acetic acid	87-51-4	−	173.9/130 * 173.9/128	−60 −60	−13 −26	4.2
萘乙酸, 1-NAA 1-Naphthaleneacetic acid	86-87-3	−	185/141 *	−60	−15	4.7
吲哚丁酸, IBA Indole-3-butyric acid	133-32-4	−	202/115.8 * 202/158	−60 −60	−21 −19	4.7

* 定量离子(Quantification ions) ; ESI, electrospray ionization。

2.3 样品制备

茶叶样品粉碎后过 200 μm 筛,称取 2.0 g(精确至 0.01 g)试样于 50 mL 离心管中,加入乙腈-甲酸溶液(99:1, V/V)10 mL,涡旋振荡 1 min,18000 r/min 均质提取 2 min,10000 r/min 低温离心 10 min (5℃),取上清液 1 mL 至装有 100 mg C₁₈, 50 mg SAX, 25 mg PSA 和 50 mg 无水 MgSO₄ 吸附剂的 2 mL 离心管中,涡旋 1 min,10000 r/min 离心 5 min,上清液过 0.22 μm 滤膜,待液相色谱-串联质谱分析。

2.4 标准曲线制作

分别称取 13 种化合物标准品各 0.05 g,用甲醇溶解并定容至 50 mL,分别配制成 1000 mg/L 标准溶液,4℃ 保存,待用。

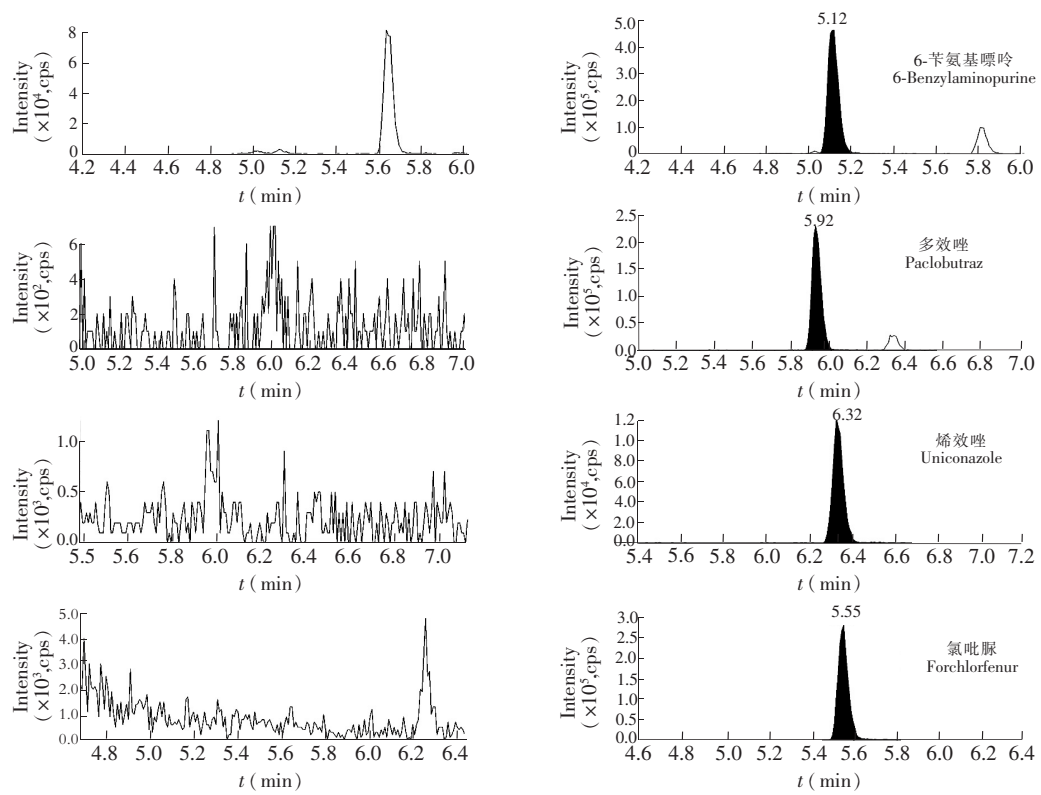
标准曲线的配制:茶叶空白样品按 2.3 节处理后,得到空白提取液,分别配制 8 个不同浓度(ESI⁺: 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 和 200 μg/L,ESI⁻: 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500 和 1000 μg/L)混合基质标准溶液,现配现用。

3 结果与讨论

3.1 质谱和色谱条件优化

分别配制 0.5 mg/L 浓度 13 种化合物溶剂标样进行质谱条件优化。采用 ESI⁺ 和 ESI⁻ 扫描模式,分别选择各准分子离子[M+H]⁺和[M-H]⁻为母离子,进行二级质谱优化,参数包括碰撞能量(CE)、去簇电压(DP)、电离温度等,优化结果详见表 1。采用可编程多反应监测(Scheduled multiple reaction monitoring, SMRM),可以在不同时间段同时进行多种农药残留检测,较传统 MRM 相比,极大提高了单位检测通量,可有效改善峰型,提高精密度和重现性^[20]。

使用 HSS T3、BEH C₁₈ 和 BEH C₈ 色谱柱进行色谱条件优化,发现 GA3、IAA 等有机酸在 HSS T3 柱上保留色谱峰型及分离度更佳。考察了包括甲醇-水、乙腈-水、甲醇-水(0.1% 甲酸和 1 mmol/L 甲酸铵)、甲醇-水(1 mmol/L 甲酸铵)在内的流动相。结果表明,采用甲醇-水(0.1% 甲酸和 1 mmol/L 甲酸铵)作为流动相,虽然可提高[M+H]⁺化合物离子化效率,但甲酸中 H⁺会降低[M-H]⁻化合物灵敏度。缓冲体系可进一步增加系统稳定性,从而使 13 种化合物分离度和灵敏度达到最佳,故流动相采用甲醇-水(1 mmol/L 甲酸铵)。图1为空白茶样和加标茶样中13种化合物二级质谱总离子流色谱图,可见其



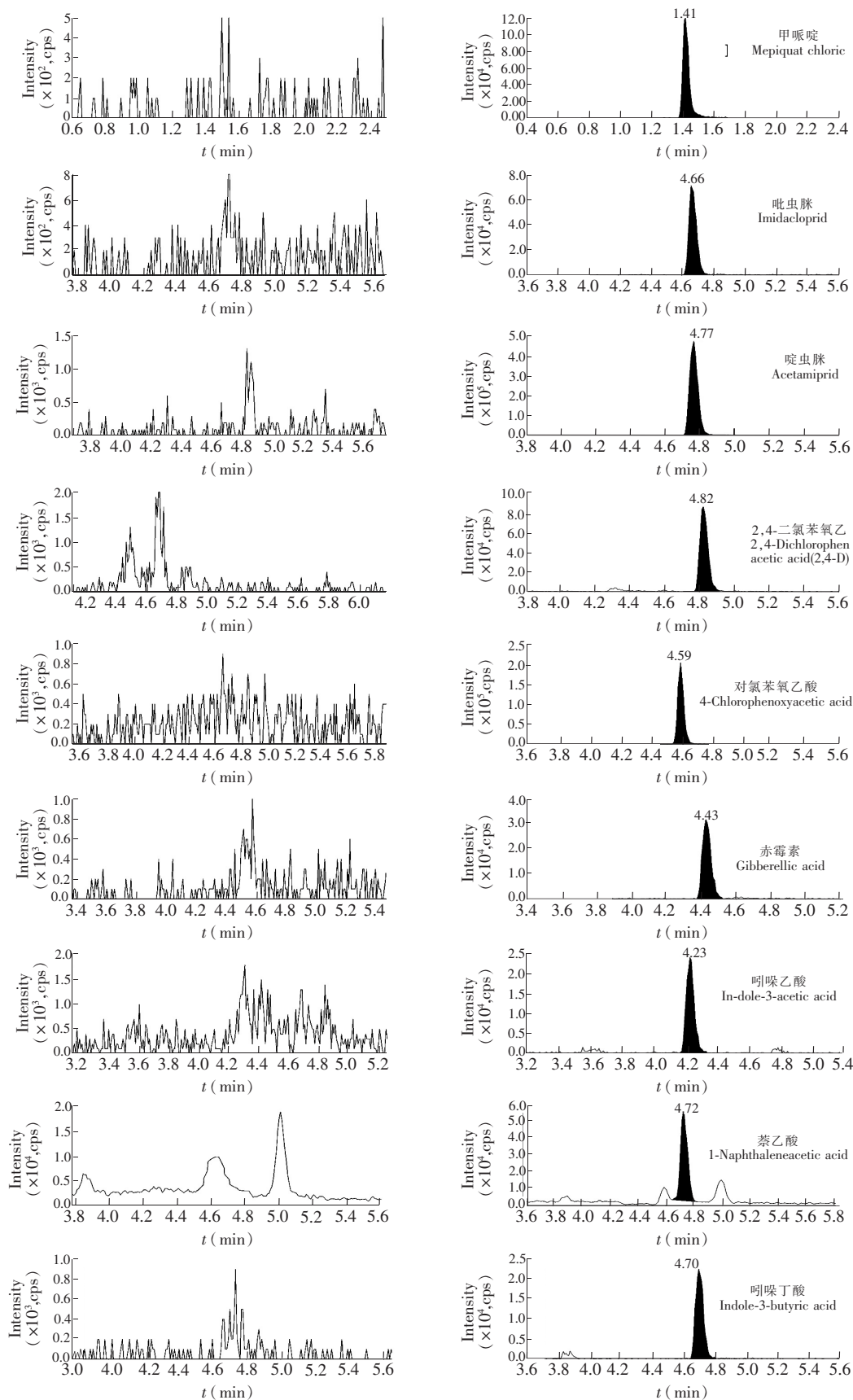


图1 空白茶叶样品(左)和加标茶叶样品(右)的二级质谱总离子流图

Fig.1 Tandem mass spectrometric (MS/MS) total ion chromatograms of blank (left) and spiked (right) tea

分离效果良好,目标化合物出峰段杂质干扰较小。

3.2 前处理条件优化

由于植物生长调节剂种类繁多,化合物结构特性差异较大,通常采用乙腈、甲醇或其含甲酸^[13,14,22](乙酸)溶液等进行提取。本研究考察了纯乙腈、乙腈-水(80:20, V/V)、乙腈-甲酸溶液(99:1, V/V)、乙腈/水/甲酸溶液(80:19:1, V/V)的提取效率。结果表明,采用乙腈-水-甲酸溶液(80:19:1, V/V)提取时,部分化合物回收率略优于乙腈-甲酸溶液(99:1, V/V),但同时会对绝大部分化合物,尤其是 GA3 和 4-CPA,产生较强基质效应(Matrix effect, Me),导致质谱信号严重降低,信噪比减小,影响其检出限。原因可能是使用含水的乙腈溶剂提取时,茶叶中强极性杂质共溶出,导致各化合物结构改变或离子化效率降低。在提取过程中添加适量甲酸可增加 2,4-D、4-CPA 等含羧基酸性 PGRs 提取效率,并且有效降低净化过程中此类化合物被吸附率^[21],同时可防止 GA3 等在碱性环境中降解。因此本研究选择乙腈-甲酸溶液(99:1, V/V)作为提取剂。

对于净化吸附剂选择,分别称取 25、50、100 和 200 mg 的 7 种吸附剂(PSA、SAX、SCX、C₁₈、GCB、无水 MgSO₄、弗罗里硅土),各加入 1 mL 浓度为 80 μg/L (ESI⁺)、400 (ESI⁻) μg/L 基质混合标准溶液。净化效果用 R 值表示, $R = \frac{S}{S_0} \times 100\%$, 其中 S₀ 为净化前基质标样峰面积, S 为净化后基质标样峰面积。R 值越高,表示经净化后化合物信号越强,被吸附率越低,净化效果越理想。实验结果表明,C₁₈ 和无水 MgSO₄ 吸附作用不明显,其它 5 种吸附剂对目标化合物吸附作用随用量增加而增强。其中 SCX、GCB 和弗罗里硅土对多种化合物有较强吸附作用,如 25 mg SCX 吸附后,6-BA 和氯吡脞 R 值分别为 0.7% 和 2.6%; 50 mg GCB 吸附后 6-BA 和 4-CPA 的 R 值分别为 18.6% 和 56.4% 等。如图 2 所示,PSA 和 SAX 在低用量时 R 值较高,随用量增加 R 值下降,25 mg PSA 和 50 mg SAX 吸附后各化合物 R 值范围分别为 82.3% ~ 171.2% 和 93.5% ~ 194.8%,净化效果良好。

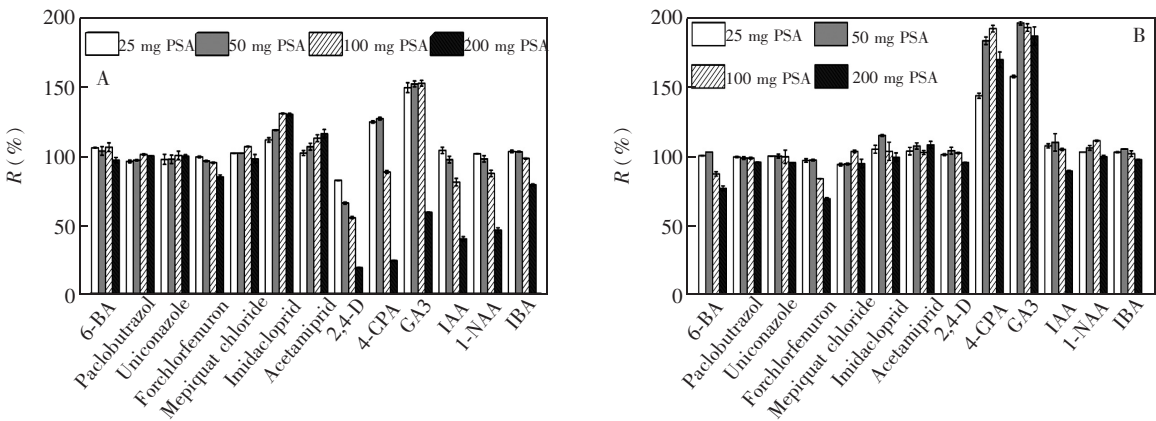


图 2 不同用量 PSA(A)和 SAX(B)对各化合物吸附效果比较
Fig.2 Adsorption ability of different amount of primary secondary (PSA) (A) and strong anion exchanger (SAX) (B)

SAX 是一种以高纯球形硅胶键合季胺基团的吸附剂,常用于去除强阴离子杂质(如有机酸,无机离子等),PSA(N-丙基乙二胺)为弱阴离子交换剂,可有效去除茶叶中色素、脂肪酸等杂质,但当两者用量提高时,对目标化合物吸附作用明显,如 200 mg PSA 吸附后,2,4-D 的 R 值仅为 23.8%,与文献[22]的结果相符。C₁₈具有强疏水特性,对脂肪酸等弱极性化合物具有较强吸附作用。综合比较,本研究选择 100 mg C₁₈、50 mg SAX、25 mg PSA 和 50 mg 无水 MgSO₄ 作为吸附剂,净化效果最佳。

3.3 方法的线性范围、检出限和定量限

采用 2.4 节制备的各浓度基质混合标准溶液,按优化后参数测定,以各定量离子对峰面积对应浓度做标准曲线,得到 13 种化合物线性方程及其相关系数,如表 2 所示。6-BA、多效唑、烯效唑、氯吡脞、甲哌啶、吡虫啉、啉虫脒在 1 ~ 200 μg/L 和 2,4-D、4-CPA、GA3、IAA、1-NAA、IBA 在 5 ~ 1000 μg/L 范围内

线性关系良好 ($R^2 > 0.99$)。方法检出限 (LOD, $S/N = 3$) 和定量限 (LOQ, $S/N = 10$) 分别为 0.18 ~ 9.68 $\mu\text{g/kg}$ 和 0.61 ~ 32.26 $\mu\text{g/kg}$ 。

表 2 13 种化合物线性方程、相关系数、方法检出限和定量限

Table 2 Linear equations, correlation coefficients, limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ)

化合物 Compound	线性范围 Linearity ($\mu\text{g/L}$)	回归方程 Linear equations	相关系数 Correlation coefficients (R^2)	方法检出限 LOD ($\mu\text{g/kg}$)	方法定量限 LOQ ($\mu\text{g/kg}$)
6-苄氨基嘌呤 6-BA	1 ~ 200	$y = 5196.6x + 34788$	0.9969	0.18	0.61
多效唑 Paclobutrazol		$y = 9900.9x + 17269$	0.9997	0.25	0.84
烯效唑 Uniconazole		$y = 37141x + 48179$	0.9999	0.31	1.02
氯吡脞 Forchlorfenuron		$y = 15107x + 7881.1$	1	0.50	1.65
甲哌啶 Mepiquat chloride		$y = 51715x + 7268.4$	0.9991	0.76	2.53
吡虫啉 Imidacloprid		$y = 36239x + 109857$	0.9990	0.67	2.22
啶虫脒 Acetamiprid	5 ~ 1000	$y = 63972x + 158941$	0.9978	0.18	0.61
2,4-二氯苯氧乙酸 2,4-D		$y = 8586.4x + 46256$	0.9999	3.06	10.20
对氯苯氧乙酸 4-CPA		$y = 12515x + 194931$	0.9986	1.52	5.05
赤霉素 GA3		$y = 4932.8x + 27407$	1	6.25	20.83
吲哚乙酸 IAA		$y = 2874.7x + 8447.1$	0.9998	6.38	21.28
萘乙酸 1-NAA		$y = 1698.2x - 10736$	0.9997	9.68	32.26
吲哚丁酸 IBA		$y = 2107.4x + 1791$	1	5.00	16.67

3.4 基质效应

根据相应浓度甲醇溶剂标准样品进行基质效应评价^[23], 计算公式为 $Me = \frac{k_{\text{methanol}} - k_{\text{matrix}}}{k_{\text{methanol}}} \times 100\%$ (k 为标准曲线斜率)。结果表明, 13 种化合物基质效应范围在 -49.5% ~ 56.2% 之间。为消除基质效应干扰, 实验采用相应基质匹配标样进行校准。

3.5 回收率和精密度

称取茶叶 2.0 g, 分别添加 0.02, 0.08 和 0.2 mg/kg (ESI^+) 和 0.1, 0.4 和 1.0 mg/kg (ESI^-) 度的混合标准溶液, 按照前述方法处理, 平行测定 6 次, 回收率和精密度数据见表 3。由表 3 可见, 13 种化合物加标回收率范围在 73.1% ~ 108.9% 之间, $\text{RSD} (n = 6)$ 在 0.6% ~ 8.0% 之间, 表明本方法重复性良好。

表 3 13 种化合物平均回收率与精密度 ($n = 6$)

Table 3 Average recoveries, relative standard deviation (RSD) of 13 kinds of compounds ($n = 6$)

化合物 Compound	添加混合标样 Spiked level (mg/kg)					
	0.02 (+)/0.1 (-)		0.08 (+)/0.4 (-)		0.2 (+)/1 (-)	
	回收率 Recovery (%)	相对标准偏差 RSD (%)	回收率 Recovery (%)	相对标准偏差 RSD (%)	回收率 Recovery (%)	相对标准偏差 RSD (%)
6-苄氨基嘌呤 6-BA	75.9	3.3	74.3	3.6	80.7	1.3
多效唑 Paclobutrazol	84.7	3.3	89.5	1.5	101.7	0.6
烯效唑 Uniconazole	82.8	5.6	90.3	2.0	103.2	1.7
氯吡脞 Forchlorfenuron	86.5	3.4	92.0	2.6	108.9	2.0
甲哌啶 Mepiquat chloride	90.2	6.0	100.5	2.7	102.5	2.0
吡虫啉 Imidacloprid	73.1	3.5	79.6	1.8	81.0	2.2
啶虫脒 Acetamiprid	78.3	2.3	81.0	1.8	80.1	0.8%
2,4-二氯苯氧乙酸 2,4-D	73.8	3.1	75.8	2.7	83.1	1.8%
对氯苯氧乙酸 4-CPA	88.8	3.8	92.4	3.5	96.6	3.1
赤霉素 GA3	81.2	2.6	80.8	4.1	76.3	1.9
吲哚乙酸 IAA	85.4	8.0	91.4	4.6	92.3	3.6
萘乙酸 1-NAA	88.1	7.5	96.0	5.2	106.2	2.8
吲哚丁酸 IBA	95.2	3.3	92.6	2.9	93.6	3.6%

虚线上方化合物添标浓度由 (+) 表示; 虚线下方化合物添标浓度由 (-) 表示 (Spiked level of compounds above the dotted line represent with (+) and the others represent with (-))。

3.6 实际样品分析

采用本方法分析了市售69份茶叶样品,所有茶样均未检出PGRs,其中11份检出吡虫啉(0.023~0.612 mg/kg,1份超过GB2763最大残留限量0.5 mg/kg),13份检出啉虫脒(0.014~0.831 mg/kg)。原因可能是测试茶样多为夏秋季采收,其经济价值较低,且病虫害严重,因此为降低成本,PGRs用量减少,而杀虫剂用量增加。

4 结论

本研究建立了适用于茶叶中11种PGRs及吡虫啉、啉虫脒测定的超高效液相色谱-串联质谱检测方法。本方法简便快捷,灵敏度高,重现性好,可满足欧盟、日本等国对茶叶中PGRs等农药的限量要求,为我国茶叶行业制定相关检测标准提供了理论依据。

References

1 Chen H P, Liu X, Yang D, Yin P. *Food Chem.*, **2013**, 138(2): 976-981

2 Paul A, Lal L, Ahuja P S, Kumar S. *Mol. Bio. Rep.*, **2012**, 39(11): 3485-3490

3 Jala A, Hankamolsiri W. *Acta Hort.*, **2014**, 1023: 233-240

4 Zhang Y Y, Lu H Y, Wang B, Zhang Z, Lin X R, Chen Z Z, Li B. *Int. J. Food Sci. Tech.*, **2015**, 50(6): 1397-1404

5 Hou R Y, Jiao W T, Qian X S, Wang X H, Xiao Y, Wan X C. *J. Agr. Food Chem.*, **2013**, 61(51): 12565-12571

6 Erin N, Afacan B, Ersoy Y. *Toxicology*, **2008**, 254(1-2): 75-81

7 Tuluze Y, Celik I. *Asian J. Chem.*, **2006**, 18(1): 528-532

8 Lee K J, Johnson V, Blakley B. *Toxicology*, **2001**, 165(1): 39-49

9 Wang K S, Lu C Y, Chang S H. *J. Hazard. Mater.*, **2011**, 190: 520-528

10 GB 2763-2014, *National Food Safety Standard-Maximum Residue Limits for Pesticides in Food*. National Standards of the People's Republic of China
食品中国家安全标准-食品中农药最大残留限量. 中华人民共和国国家标准. GB 2763-2014

11 Vogel A. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **1998**, 60(3): 371-378

12 Wang M Y, Chang X C, Wu X Y, Yan H Y, Qiao F X. *J. Chromatogr. A*, **2016**, 1458: 9-17

13 Li G L, Liu S C, Sun Z W, Xia L, Chen G, You J M. *Food Chem.*, **2015**, 170: 123-130

14 WU Ping-Gu, TAN Ying, ZHANG Jing, WANG Li-Yuan, TANG Yun, JIANG Wei, PAN Xiao-Dong, MA Bing-Jie, NI Zhu-Nan, WANG Tian-Jiao. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2014**, 42(6): 866-871
吴平谷, 谭莹, 张晶, 王立媛, 汤鋈, 姜维, 潘晓东, 马冰洁, 倪竹南, 王天娇. 分析化学, **2014**, 42(6): 866-871

15 LIU Jing-Jing, GONG Ping, ZHANG Xiao-Mei, WANG Jian-Hua, WANG Jing-Tang. *Chinese Journal of Chromatography*, **2012**, 30(10): 1012-1016
刘靖靖, 宫萍, 张晓梅, 王建华, 王境堂. 色谱, **2012**, 30(10): 1012-1016

16 MOU Yan-Li, GUO De-Hua, DING Zhuo-Ping, YI Xiong-Hai. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2013**, 41(11): 1640-1646
牟艳莉, 郭德华, 丁卓平, 伊雄海. 分析化学, **2013**, 41(11): 1640-1646

17 Hau J, Riediker S, Varga N, Stadler R H. *J. Chromatogr. A*, **2000**, 878(1): 77-86

18 CAI Yi-Ping, SUN Zhi-Wei, WANG Xiao-Yan, SUO You-Rui, YOU Jin-Mao. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2015**, 43(3): 419-423
蔡轶平, 孙志伟, 王小艳, 索有瑞, 尤进茂. 分析化学, **2015**, 43(3): 419-423

19 Kim K G, Park D W, Kang G R, Kim T S, Yang Y S, Moon S J, Choi E A, Ha D R, Kim E S, Cho B S. *Food Chem.*, **2016**, 208: 239-244

20 Hang K, Wong J W, Yang P, Hayward D G, Sakuma T, Zou Y Y, Schreiber A, Borton C, Nguyen T V, Kaushik B, Oulkar D. *Anal. Chem.*, **2012**, 84(13): 5677-5684

21 Wiest L, Bulete A, Giroud B, Fratta C, Amic S, Lambert O, Pouliquen H, Arnaudguilhem C. *J. Chromatogr. A*, **2011**, 1218(34): 5743-5756

22 JIANG Zhen-Hui, ZHA Wu-La, YING Tie-Jin. *J. Chin. Inst. Food Sci. Tech.*, **2015**, 15(11): 192-198
蒋振晖, 扎乌拉, 应铁进. 中国食品学报, **2015**, 15(11): 192-198

23 Kittlaus S, Schimanke J, Kempe G, Speer K. *J. Chromatogr. A*, **2011**, 1218(46): 8399 ~ 8410

Simultaneous Determination of Plant Growth Regulators and Imidacloprid, Acetamiprid in Tea by Ultra Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

ZHU Li, WANG Chen, CHEN Hong-Ping, ZHANG Ying-Bin, ZHOU Su-Juan, WANG Guo-Qing, LIU Xin*

(Laboratory of Quality and Safety Risk Assessment for Tea Ministry of Agriculture,
Tea Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310008, China)

Abstract An efficient method for the analysis of multiclass plant growth regulators and pesticide (imidacloprid, acetamiprid) residues in tea was developed based on ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). The samples were extracted with acetonitrile/formic acid (99:1, V/V) solution, cleaned up with four sorbents including C₁₈, strong anion exchanger (SAX), primary secondary amine (PSA) and anhydrous MgSO₄. The compounds were separated on a HSS T3 column under positive/negative electrospray ionization mode, detected by scheduled multiple reaction monitoring (SMRM), and quantified by matrix-matched external standard curves. All pesticide residues showed good linearity in the concentration range of 1 – 200 µg/L (6-benzylaminopurine, paclobutrazol, uniconazole, forchlorfenuron, mepiquat chloride, imidacloprid, acetamiprid) or 5 – 1000 µg/L (2, 4-dichlor-o-phenoxyacetic acid, 4-chlorophenoxyacetic acid, indole-3-acetic acid, gibberellic acid, 1-naphthaleneacetic acid, indole-3-butyric acid), with correlation coefficient ($R^2 \geq 0.99$). Limits of detection (LOD, $S/N = 3$) and limits of quantitation (LOQ, $S/N = 10$) were 0.18–9.68 µg/kg and 0.61–32.26 µg/kg, respectively. In addition, the spiked recoveries of tea samples were 73.1%–108.9%, and RSDs were 0.6%–8.0%. This method was applied to commercial samples, and all the detections were confirmed by acquiring transitions for each pesticide in the samples.

Keywords Tea; Plant growth regulator; Imidacloprid; Acetamiprid; Ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; Dispersive solid phase extraction

(Received 4 November 2016; accepted 20 February 2017)