

doi:10.3969/j.issn.2095-6002.2020.03.015

文章编号:2095-6002(2020)03-0119-08

引用格式:李建勋,王玉珍,卢嘉,等.金银花中有机磷农药残留分析及其冲泡过程迁移模型研究[J].食品科学技术学报,2020,38(3):119-126.

LI Jianxun, WANG Yuzhen, LU Jia, et al. Study on analysis of organophosphorus pesticides residue in honeysuckle and migration model during brewing process[J]. Journal of Food Science and Technology, 2020,38(3):119-126.

金银花中有机磷农药残留分析及其冲泡过程 迁移模型研究

李建勋, 王玉珍, 卢嘉, 徐迪, 单吉浩, 范蓓*

(中国农业科学院农产品加工研究所, 北京 100193)

摘要:为确保消费者饮茶安全,建立了QuEChERS-GC-MS/MS快速测定金银花和其茶汤中6种有机磷农药(对硫磷、倍硫磷、特丁硫磷、治螟磷、丙溴磷、灭线磷)残留的检测方法。金银花和茶汤分别经乙腈和乙酸乙酯提取、盐析离心、混合净化剂(10 mg MWCNTs、15 mg PSA、150 mg 无水硫酸镁)净化、0.22 μm滤膜过滤后,供GC-MS/MS检测。结果表明:金银花和茶汤中,有机磷农药在1~1 000 μg/kg和1~1 000 μg/L呈现良好的线性关系, $R^2 > 0.991$;在4个添加水平下,回收率在67.2%~110.3%,相对标准偏差小于19%(n=6);金银花和茶汤中,有机磷农药定量限分别为1 μg/kg和1 μg/L。在此基础上,深入研究了金银花在冲泡过程中6种有机磷农药的迁移预测模型,表明农药迁移率(TR)与农药的正辛醇-水分配系数(Kow)关联性较大,由此获得预测模型为 $\lg \text{TR} = -0.5362 \lg \text{Kow} + 3.9152 (\lg \text{Kow} > 3)$, $R^2 = 0.914$,拟合度较好;而农药迁移率与水溶解度(Ws)并未表示出关联性。该检测方法和迁移模型的建立将有利于更深层次认知农药化学污染在金银花浸泡过程中的迁移行为,以期为制定金银花中有机磷农药最大残留限量标准提供科学依据和技术支撑。

关键词:金银花;茶汤;有机磷农药;检测;迁移模型**中图分类号:**TS272.7; O657.63**文献标志码:**A

金银花(*Lonicera japonica*)又名忍冬花,是忍冬科多年生植物忍冬的干燥花蕾或带初开的花^[1],药食两用,为常用大宗中药材。金银花中主要化学成分有色素、有机酸类、挥发油类、黄酮类等和微量元素,其性寒、味甘,具有清热解毒、消炎去肿等功效^[2],常用于温病发热,热毒痈疮和肿瘤等症,近年来研究发现其对治疗肺痨也有显著效果^[3-4]。此外,金银花作为一种茶饮料颇受消费者喜爱,除了可以直接泡茶饮用之外,还开发出多种茶饮品,如王老吉、和其正等。

金银花在种植过程中经常遭受病虫害导致产量和品质的下降,茶农会通过喷洒大量农药治理病虫害^[5-7]。有机磷农药具有杀虫效率高、范围广、价格低廉的特点,其消费量居各类农药首位,其中对硫磷、倍硫磷、特丁硫磷、治螟磷、丙溴磷和灭线磷等有机磷农药在金银花种植过程中使用较为频繁,残留现象常常发生^[8-9]。顾炎等^[10]通过对市售金银花样品检测发现,60份金银花样品中有23份样品检出有机磷农药,超标农药达11种;郑双双等^[11]发现金银花样品受到有机磷农药污染严重,不合格率达

收稿日期:2020-04-15

基金项目:农业农村部2019年国家农产品质量安全风险评估项目(GJFP2019015)。

第一作者:李建勋,男,助理研究员,博士,主要从事食品中痕量危害物检测技术方面的研究。

*通信作者:范蓓,女,研究员,博士,主要从事农产品质量安全风险评估及检测方面的研究。

60%, 有机磷农药残留已经成为影响金银花质量安全的严重问题之一。目前,人们已养成用开水冲泡金银花直接饮用茶汤的习惯,而金银花中残留的农药会通过冲泡迁移入茶汤中而被人体直接吸收,Cao 等^[12]研究发现有机磷农药在茶叶冲泡过程中的迁移率从 0.7% (毒死蜱) 到 90.1% (甲胺磷) 不等。不同有机磷农药因具有不同的理化性质,冲泡过程中具有不同的迁移能力,从而对人体健康的影响也不尽相同。因此确定农药从金银花到茶汤中的迁移率并建立迁移预测模型具有重要意义。

研究通过 QuEChERS-GC-MS/MS 快速测定金银花和茶汤中 6 种有机磷农药(对硫磷、倍硫磷、特丁硫磷、治螟磷、丙溴磷和灭线磷)残留,优化了净化剂填料组合,并深入研究金银花在冲泡过程中农药的迁移规律,建立迁移预测模型,旨在为我国制定金银花中有机磷农药最大残留限量标准提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

有机磷农药(对硫磷、倍硫磷、特丁硫磷、治螟磷、丙溴磷和灭线磷)标准品,天津阿尔塔科技有限公司;乙腈、乙酸铵、乙酸乙酯,均为色谱纯,国药集团化学试剂北京有限公司;乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(PSA)、多壁碳纳米管(MWCNTs)(ID:5~10 nm, OD:10~20 nm, Length: 10~30 μm),北京华威锐科化工有限公司;氯化钠、无水硫酸镁,均为分析纯,北京鹏彩精细化工有限公司。实验用水为经 Milli-Q 型净化系统过滤的超纯水。

1.2 仪器与设备

7890A-7000C 型气相色谱-串联质谱仪,美国安捷伦科技有限公司;LYNX6000 型高速冷冻离心机,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;PX2242H 型精密天平,奥豪斯仪器(上海)有限公司;Vortex - Genie 2 型涡旋混合器,美国 Scientific 公司;3K15 型离心机,美国 Sigma 公司;Milli - Q 型纯水仪,美国 Millipore 公司。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液的配制

分别准确称取 10 mg 有机磷农药标准品于 10 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度,得到 1 000 μg/mL 的标准储备液;用储备液配制质量浓度为 10 μg/mL 的混合标准中间液,均于 -18 ℃ 冰箱保存待用。用

空白基质溶液将混合标准中间液逐级稀释成 1 000、500、200、100、50、10、5、1 μg/L 的基质匹配标准工作溶液,现配现用。

1.3.2 金银花污染样品制备

采用室内制备污染金银花样品的方式,取新购置的金银花样品 500 g,均匀平铺,用喷壶将 10 mL 质量浓度为 2 μg/mL 的 6 种有机磷农药混合标准溶液均匀地喷洒在金银花表面,静置 20 min 晾干后,将样品粉碎,置于密封袋混匀,于 4 ℃ 冰箱内冷藏备用。

1.3.3 金银花茶汤制备

取 3.0 g 制备好的金银花放入 250 mL 烧杯中,加入 150 mL 沸水浸泡 10 min,过滤后冷却,得到第一批茶汤样品。然后重复冲泡 2 次,分别获得第二批和第三批茶汤样品,使用 3 批茶汤的农药残留量之和计算农药迁移率(transfer rate, TR)。

1.3.4 样品前处理

金银花样品前处理:参照林涛等^[13]方法,准确称取(2.0 ± 0.1) g 金银花于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 水和 10 mL 乙腈,涡旋振荡 1 min 后,加入 1 g 氯化钠和 4 g 无水硫酸镁,涡旋振荡 1 min,于 5 000 r/min 离心 5 min,取 1 mL 上清液于含有 10 mg MWCNTs、15 mg PSA、150 mg 无水硫酸镁的 2 mL 离心管中,涡旋振荡 2 min,于 12 000 r/min 离心 1 min,取上清液过 0.22 μm 滤膜,进 GC-MS/MS 分析。

茶汤样品前处理:准确量取 10 mL 冲泡制得的茶汤样品直接加入 10 mL 乙酸乙酯进行提取,其余步骤同金银花提取步骤。

1.3.5 仪器条件设定

色谱条件:Rxi-5MS 色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。升温程序:40 ℃ 保持 1 min,以 40 ℃/min 升温至 120 ℃,再以 5 ℃/min 升温至 240 ℃,最后以 12 ℃/min 升温至 300 ℃,保持 6 min。载气:氦气,流速 1.0 mL/min。进样体积:1 μL。

质谱条件:电子轰击离子源(EI),离子源温度 280 ℃,传输线温度 280 ℃,溶剂延迟时间 3 min,采集模式为多反应监测(MRM)模式;每种目标物选择丰度较高的 2 个碎片离子分别作为定量和定性离子,并优化每个目标物的最佳碰撞能(CE),以获得检测的最佳灵敏度。6 种有机磷农药的理化性质(水溶解度(Ws)和正辛醇-水分配系数(Kow))及具体质谱参数见表 1。

表1 6种有机磷农药的理化性质和质谱参数

Tab. 1 Physical and chemical properties and mass spectrometry parameters for 6 organophosphorus pesticides

农药	Ws/ (mg·L ⁻¹)	lg Kow	<i>t</i> (保留)/ min	<i>m/z</i>		CE/ V
				母离子	子离子	
对硫磷	11	3.83	21.02	290.9	109.0 [*]	10
				138.9	109.0	5
倍硫磷	0.001	4.09	20.92	278.0	109.0 [*]	15
				278.0	169.0	15
特丁硫磷	5.07	4.48	16.86	230.9	175.0 [*]	10
				230.9	129.0	20
丙溴磷	28	4.68	24.34	207.9	63.0 [*]	30
				338.8	268.7	15
治螟磷	30	3.99	15.04	201.8	145.9 [*]	10
				237.8	145.9	10
灭线磷	750	3.59	13.98	157.9	97.0 [*]	15
				157.9	114.0	5

*为定量离子。

1.4 数据处理

采用 SPSS 22.0 以及 Excel 软件进行数据处理及分析, Origin 8.6 软件进行图表的绘制。

2 结果与分析

2.1 净化剂填料配比选择

金银花基质复杂,含有色素、生物碱、有机酸等有机成分^[14-18],大大增加了对目标物提取净化和分析检测的难度。PSA 能够清除金银花中的极性亲脂性色素、脂肪酸和糖类等极性成分,而 MWCNTs 比表面积大,具有中空结构,故吸附性能优良,目前广泛应用于各类食品中的农药残留检测^[19-21]。

实验参照 Wang 等^[22]的实验方案并做出一定的改进。使用的净化填料种类为无水硫酸镁、PSA、MWCNTs,对3种填料的4种不同配比进行优化,具体方案为:(1)10 mg MWCNTs、15 mg PSA、150 mg 无水硫酸镁;(2)20 mg MWCNTs、30 mg PSA、150 mg 无水硫酸镁;(3)50 mg MWCNTs、150 mg 无水硫酸镁;(4)30 mg MWCNTs、45 mg PSA、150 mg 无水硫酸镁。尽可能使填料更多地吸附有机杂质而将待检测的目标化合物保留在提取液中,每组进行6次平行实验,结果如图1。采用方案(3)或(4)时,倍硫磷和丙溴磷的回收效果均明显低于方案(1)和(2),且精密度较差;采用方案(1)或(2)时,6种有机磷农药回收率均 $\geq 85\%$,且相对标准偏差(RSD) $\leq 4.96\%$,回收率和精密度均令人满意;综合比较方案

(1)和方案(2),秉承节约资源、降低成本的理念,填料方案(1)为较佳选择。

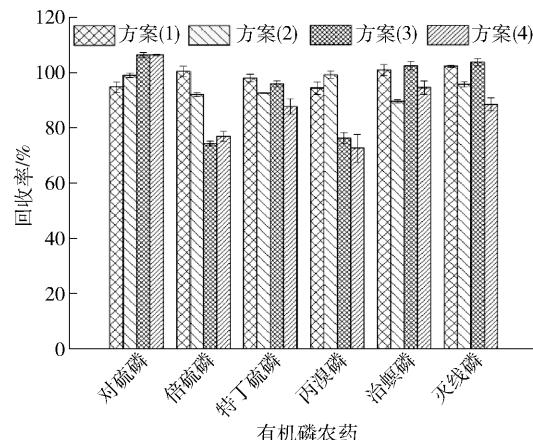


图1 不同净化剂组合下6种有机磷农药的回收率

Fig. 1 Recoveries of 6 organophosphorus pesticides under different combinations of purification fillers

2.2 验证结果分析

2.2.1 线性范围与定量限分析

每种有机磷农药在金银花和茶汤中受到的基质效应根据其在各基质匹配标准溶液和溶剂标准溶液中的响应比值来计算,添加质量浓度为50 μg/L,结果见表2。不同有机磷农药在金银花和茶汤中受到了不同程度的基质效应,均表现为基质增强效应,因此需要采用基质匹配标准曲线对目标物进行准确定量。配制1、5、10、50、100、200、500、1 000 μg/kg 的金银花基质匹配标准工作溶液和1、5、10、50、100、200、500、1 000 μg/L 的茶汤基质匹配标准工作溶液,以信噪比(S/N = 10)为定量限,按1.3.5 中的质谱条件进样分析,绘制标准曲线。6种有机磷农药在金银花与茶汤中的线性范围与定量限见表2。由表2可知,在金银花和茶汤中,倍硫磷、特丁硫磷、丙溴磷、治螟磷和灭线磷分别在1~1 000 μg/kg 和1~1 000 μg/L 均具有良好的线性关系, $R^2 > 0.991$;在茶汤中,对硫磷在10~1 000 μg/L 呈现较好的线性关系,这是由于对硫磷在茶汤中定量限较高,为10 μg/L;而其他农药在茶汤中定量限均为1 μg/L。说明该方法具有较高的灵敏度。

2.2.2 准确度和精密度分析

按照 QuEChERS 方法对金银花和茶汤进行加标回收实验,金银花选取1、10、50、100 μg/kg 四个水平,而茶汤选取1、8、40、80 μg/L 四个水平,分别以回收率和相对标准偏差评价方法的准确度和精

表 2 6 种有机磷农药在金银花和茶汤中的线性方程和基质效应

Tab. 2 Linear regression equations and matrix effects of 6 organophosphorus pesticides in honeysuckle and tea infusion

农药	基质	基质效应/%	定量限	线性范围	线性方程	R^2
对硫磷	金银花	110.1	1 $\mu\text{g}/\text{kg}$	1 ~ 1 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$	$y = 208.55x + 5531.42$	0.998 1
	茶汤	108.6	10 $\mu\text{g}/\text{L}$	10 ~ 1 000 $\mu\text{g}/\text{L}$	$y = 403.04x - 2183.86$	0.993 2
倍硫磷	金银花	123.5	1 $\mu\text{g}/\text{kg}$	1 ~ 1 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$	$y = 680.41x - 2037.54$	0.999 4
	茶汤	114.8	1 $\mu\text{g}/\text{L}$	1 ~ 1 000 $\mu\text{g}/\text{L}$	$y = 2321.47x - 8353.80$	0.992 2
特丁硫磷	金银花	120.1	1 $\mu\text{g}/\text{kg}$	1 ~ 1 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$	$y = 732.84x - 5526.29$	0.998 1
	茶汤	115.9	1 $\mu\text{g}/\text{L}$	1 ~ 1 000 $\mu\text{g}/\text{L}$	$y = 2396.98x + 39930.60$	0.991 4
丙溴磷	金银花	126.1	1 $\mu\text{g}/\text{kg}$	1 ~ 1 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$	$y = 219.03x - 582.49$	0.999 1
	茶汤	107.4	1 $\mu\text{g}/\text{L}$	1 ~ 1 000 $\mu\text{g}/\text{L}$	$y = 471.28x + 10373.13$	0.994 3
治螟磷	金银花	125.6	1 $\mu\text{g}/\text{kg}$	1 ~ 1 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$	$y = 341.89x - 2080.82$	0.998 1
	茶汤	120.1	1 $\mu\text{g}/\text{L}$	1 ~ 1 000 $\mu\text{g}/\text{L}$	$y = 1037.09x + 4011.35$	0.996 4
灭线磷	金银花	130.4	1 $\mu\text{g}/\text{kg}$	1 ~ 1 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$	$y = 480.96x - 3117.09$	0.997 3
	茶汤	110.2	1 $\mu\text{g}/\text{L}$	1 ~ 1 000 $\mu\text{g}/\text{L}$	$y = 1294.37x + 11924.11$	0.995 2

密度,每组平行实验 6 次,结果见表 3。由表 3 可知,6 种有机磷农药在 4 个添加水平的回收率介于 65.6% ~ 110.3%,且 RSD ≤ 18.26%,方法准确度和精密度良好,可以应用于实际样品中目标化合

物检测。图 2 为金银花和茶汤中 6 种有机磷农药的 MRM 色谱,其中金银花中农药添加水平为 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$,茶汤中添加水平为 8 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

表 3 6 种有机磷农药在金银花与茶汤中的回收率

Tab. 3 Recoveries of 6 organophosphorus pesticides in honeysuckle and tea infusion

%

样品	添加水平	对硫磷		倍硫磷		特丁硫磷		丙溴磷		治螟磷		灭线磷	
		回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
金银花	1 $\mu\text{g}/\text{kg}$	71.2	1.14	80.6	2.21	88.7	6.23	78.8	3.38	80.2	1.89	90.2	3.79
	10 $\mu\text{g}/\text{kg}$	78.7	3.65	88.6	9.50	103.4	4.00	92.2	5.56	92.6	6.65	101.8	5.46
	50 $\mu\text{g}/\text{kg}$	94.1	3.46	88.8	5.36	88.0	1.15	85.1	2.42	92.6	6.65	101.9	1.05
	100 $\mu\text{g}/\text{kg}$	92.8	1.79	108.4	1.85	106.0	3.17	102.4	2.19	108.9	1.96	107.3	0.37
茶汤	1 $\mu\text{g}/\text{L}$	—	—	67.9	13.79	83.1	2.23	69.8	11.33	89.8	4.98	100.5	5.09
	8 $\mu\text{g}/\text{L}$	84.1	4.19	65.6	11.83	94.8	3.24	67.2	6.65	106.6	5.03	110.3	1.94
	40 $\mu\text{g}/\text{L}$	78.4	5.54	86.6	18.26	79.6	2.07	77.1	5.76	85.4	3.71	96.2	6.04
	80 $\mu\text{g}/\text{L}$	101.2	10.57	77.7	16.00	81.0	1.32	71.6	4.96	83.9	5.08	76.8	10.87

2.3 金银花浸泡过程农药迁移模型分析

2.3.1 农药迁移率实验结果

实验采用了人们日常饮茶常用的冲泡方式,以 1.3.3 节方法研究 6 种有机磷农药在金银花冲泡过程中的迁移规律。为消除制备污染样品时农药分布不均匀的情况,在喷洒后粉碎混匀。由于农药会挥发,因此需在冲泡实验前测定其原始含量,平行实验 6 次。6 种农药对硫磷、倍硫磷、特丁硫磷、治螟磷、丙溴磷和灭线磷在冲泡过程前的原始含量分别为 95.94、70.34、64.53、129.11、70.34、162.11 $\mu\text{g}/\text{kg}$,冲泡 3 次的迁移率结果见表 4。结果表明,在第一、二、三批冲泡过程中,6 种农

药的迁移率分别介于 14.0% ~ 49.8%、5.7% ~ 21.8% 和 4.7% ~ 21.4%,且随着冲泡次数增加,迁移率逐渐降低。6 种农药经过 3 批冲泡后总迁移率在 25.1% ~ 84.6%,其中对硫磷、倍硫磷、治螟磷和灭线磷的总迁移率都大于 60%;并且在第一批冲泡过程中,对硫磷和灭线磷从金银花向茶汤迁移的比率均较高,在 45% 以上,也就是近一半的农药迁移到茶汤中;特丁硫磷和丙溴磷 3 批次总迁移率均低于 30%。由此可见,在日常金银花冲泡过程中,残留农药会以一定比例迁移至茶汤中,尤其是有机磷这种水溶性较高的农药,迁移率相对较高,对常饮用金银花茶汤的人群的身体健康产生潜在的威胁。

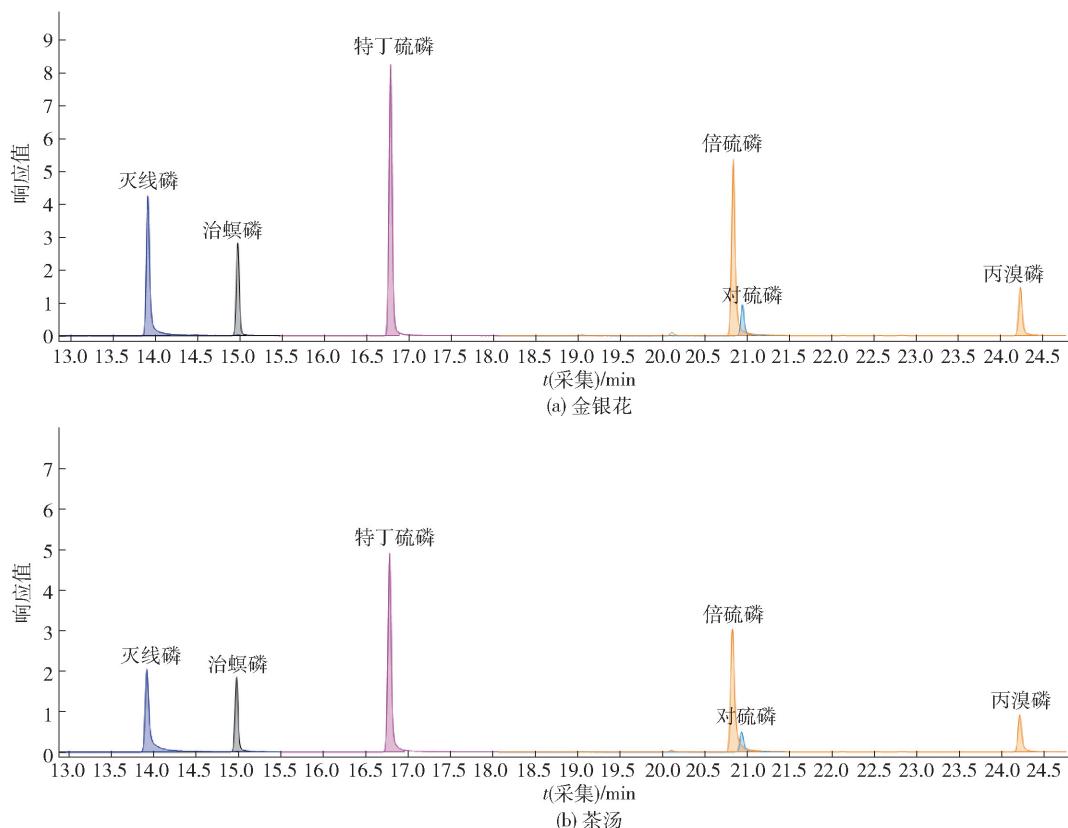


图 2 6 种有机磷农药在金银花和茶汤中的 MRM 色谱

Fig. 2 MRM chromatogram of 6 organophosphorus pesticides in honeysuckle and tea infusion

表 4 6 种有机磷农药在茶汤中的迁移率

Tab. 4 Transfer rates of 6 organophosphorus pesticides in tea infusion %

农药	第一批 迁移率	第二批 迁移率	第三批 迁移率	总迁移率
对硫磷	49.8	10.0	9.0	68.9
倍硫磷	29.8	19.3	15.7	64.7
特丁硫磷	15.8	7.4	4.7	27.8
丙溴磷	14.0	5.7	5.3	25.1
治螟磷	27.1	21.8	21.4	70.3
灭线磷	46.6	21.1	16.9	84.6

2.3.2 农药迁移模型的建立

金银花中农药迁移入茶汤中取决于水溶解度(W_s)^[23]、正辛醇-水分配系数(K_{ow})^[22-28]和金银花的特性^[29],迁移率还与金银花中农药的残留量、冲泡温度、冲泡时间、冲泡次数等有着密切关系。本研究参考 Wang 等^[22]的泡茶方式,使用 100 ℃沸水冲泡金银花粉碎样品 15 min,冲泡 3 次计算其总迁移率。6 种有机磷农药的 W_s 及 K_{ow} 的对数值见表 1,根据表 1 可以看出这 6 种有机磷农药极

性分布广,建立的模型适用性较强。通过分析农药迁移率与 K_{ow} 及 W_s 之间的关系,建立了金银花冲泡过程中有机磷农药的迁移模型,如图 3。通过分析 $\lg K_{ow}$ 、 $\lg W_s$ 与 $\lg TR$ 之间的线性关系,发现 $\lg K_{ow}$ 与 6 种农药迁移率的关联性较显著,且呈负相关,通过 Origin 8.6 拟合出线性方程 $\lg TR = -0.5362 \lg K_{ow} + 3.9152 (\lg K_{ow} > 3)$, $R^2 = 0.914$,见图 3(a);研究也证实了 $\lg W_s$ 与 6 种农药迁移率未表现出明显的关联性,见图 3(b)。但需要指出由于本研究 6 种农药的 $\lg K_{ow}$ 均大于 3,因此本预测模型只适用于 $\lg K_{ow} > 3$ 的有机磷农药,有一定的范围要求。该迁移预测模型可以对有机磷农药的潜在迁移率进行预测,从而更科学地评价金银花的饮用风险。

通过农药迁移模型的建立,还可为日常饮茶者提供一些建议,在保证金银花营养品质和风味的前提下,弃去第一批短时间冲泡的茶汤,再进行第二、三批泡茶饮用,从而显著降低茶汤中的农药残留,达到“洗茶”的目的,有效降低对人类健康的威胁。

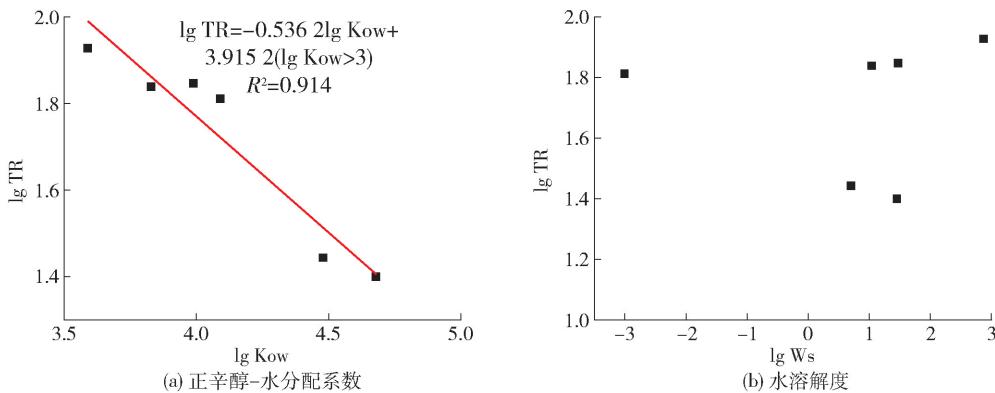


图 3 6 种有机磷农药正辛醇-水分配系数、水溶解度与迁移率的关系

Fig. 3 Relationship between Kow, Ws and transfer rate of 6 organophosphorus pesticides

3 结 论

建立了 QuEChERS-GC-MS/MS 法快速测定金银花和茶汤中 6 种有机磷农药残留的方法。通过优选 MWCNTs、PSA 和无水硫酸镁的填料组合,有效去除了金银花基质中的杂质,具有较好的准确性和精密度。该方法操作简单、灵敏度高,适合金银花中 6 种有机磷农药残留的快速检测。研究了金银花在冲泡过程中 6 种有机磷农药的迁移规律,建立了迁移模型 $\lg TR = -0.536 2\lg Kow + 3.915 2 (\lg Kow > 3)$ 。模型表明农药的迁移率与正辛醇-水分配系数具有显著关联性,与水溶解度无明显关联性。本研究以期为我国制定金银花中有机磷农药残留最大残留限量标准提供理论依据,并为建立其他茶饮料(如咖啡、可可、菊花、玫瑰和香草等)的有机磷农药迁移模型提供一定的参考。

参 考 文 献:

- [1] 李杰, 杨晖, 和素娜, 等. 溶剂热法提取金银花中绿原酸的工艺研究 [J]. 中国食品添加剂, 2015(7): 129–133.
LI J, YANG H, HE S N, et al. Study on solvothermal extraction of chlorogenic acid from flos lonicerae [J]. China Food Additives, 2015(7): 129–133.
- [2] 朱小峰, 朱晓娣, 王金梅. 封丘产金银花不同提取物的体外抗氧化、抗凝血及 α -葡萄糖苷酶抑制活性研究 [J]. 中国药房, 2016, 27(34): 4804–4806.
ZHU X F, ZHU X D, WANG J M. Study on *in vitro* antioxidant, anticoagulant and α -glucosidase inhibitory activities of different extracts of *Lonicera japonicae* from Fengqiu [J]. China Pharmacy, 2016, 27(34): 4804–4806.
- [3] FAN Z L, LI L, BAI X L, et al. Extraction optimization,

antioxidant activity, and tyrosinase inhibitory capacity of polyphenols from *Lonicera japonica* [J]. Food Science & Nutrition, 2019, 7(5): 1786–1794.

- [4] 刘玉峰, 李鲁盼, 马海燕, 等. 金银花化学成分及药理作用的研究进展 [J]. 辽宁大学学报(自然科学版), 2018, 45(3): 255–262.
LIU Y F, LI L P, MA H Y, et al. Research progress on the chemical constituents and pharmacological effects of *Lonicera japonica* Thunb. [J]. Journal of Liaoning University (Natural Sciences Edition), 2018, 45(3): 255–262.
- [5] 田丽. 商南县茶树主要病虫草害调查及绿色防控技术探讨 [J]. 农业开发与装备, 2018(8): 214.
TIAN L. Investigation on main diseases, insect pests and weeds of tea trees in Shangnan county and discussion on green control technology [J]. Agricultural Development and Equipment, 2018(8): 214.
- [6] ZHANG C X, HOU M, BAO H Y, et al. Interrelated progress of acute organophosphorus pesticide poisoning [J]. Journal of Qinghai Normal University (Natural Science Edition), 2012, 28(1): 54–61.
- [7] 戴博, 金红宇, 张华峰, 等. GC-MS 法测定金银花中 12 种有机磷农药的残留量 [J]. 中国药师, 2010, 13(11): 1539–1541.
DAI B, JIN H Y, ZHANG H F, et al. Determination of 12 kinds of phosphate pesticides in honeysuckle by GC-MS [J]. China Pharmacist, 2010, 13(11): 1539–1541.
- [8] 金红宇, 王莹, 兰钧, 等. 气相色谱-质谱联用法测定金银花中 192 种农药多残留 [J]. 中国药学杂志, 2012, 47(8): 613–619.
JIN H Y, WANG Y, LAN J, et al. Determination of 192 pesticides in flos lonicerae by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chinese Pharmaceutical Journal,

- 2012,47(8):613–619.
- [9] 向增旭,赵维佳,郭巧生. 金银花中18种有机磷农药残留量分析方法的研究[J]. 中国中药杂志, 2006(16): 1321–1323.
- XIANG Z X, ZHAO W J, GUO Q S. Determination of 18 organophosphate pesticide residues in flos lonicerae [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2006 (16): 1321 – 1323.
- [10] 顾炎,薛健,金红宇,等. 金银花中有机磷类农药测定方法建立及残留状况调查[J]. 中国现代中药, 2016,18(9):1148–1152.
- GU Y, XUE J, JIN H Y, et al. Method of determination for organophosphorus pesticides and residues investigate in honeysuckle [J]. Modern Chinese Medicine, 2016, 18(9):1148 – 1152.
- [11] 郑双双,高新花,刘珂. 金银花等3种中药材中有机磷农药残留量的测定[J]. 烟台大学学报(自然科学与工程版),2013,26(1):69–73.
- ZHENG S S, GAO X H, LIU K. Determination of organo-phosphorous pesticide residues in *Lonicera japonica* Thunb. and other two kinds of Chinese medicinal materials[J]. Journal of Yantai University (Natural Science and Engineering Edition) ,2013,26(1):69 – 73.
- [12] CAO P, YANG D, ZHU J, et al. Estimated assessment of cumulative dietary exposure to organophosphorus residues from tea infusion in China [J]. Environmental Health & Preventive Medicine, 2018, 23(1):7 – 16.
- [13] 林涛,陈兴连,姚清华,等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速测定金银花中77种农药残留[J]. 分析试验室,2018,37(9):1037–1044.
- LIN T, CHEN X L, YAO Q H, et al. Determination of 77 pesticides residues in flos lonicerae by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2018, 37(9):1037 – 1044.
- [14] 崔鹏,马晶,孙谦. GC-MS/MS结合改进的QuEChERS方法测定茶叶中多农药残留[J]. 环境化学, 2018, 37(5): 1175 – 1178.
- CUI P, MA J, SUN Q. Determination of multi-pesticide residues in tea by GC-MS /MS combined with modified QuEChERS method [J]. Environmental Chemistry, 2018 , 37(5): 1175 – 1178.
- [15] XU X, LONG N, LV J, et al. Functionalized multiwalled carbon nanotube as dispersive solid-phase extraction materials combined with high-performance liquid chromatography for thiabendazole analysis in environmental and food samples [J]. Food Analytical Methods, 2016, 9 (1):30 – 37.
- [16] 刘晓亮,李雪生,刘绍文,等. 中草药中13种代表性农药多残留的分散固相净化与气相色谱-质谱法测定[J]. 分析化学,2013,41(4): 553 – 558.
- LI X L, LI X S, LIU S W, et al. Determination of 13 representative pesticides in Chinese herbal medicine plants by dispersive solid-phase clean up and gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2013,41(4): 553 – 558.
- [17] HOU R Y, HU J, QIAN X, et al. Comparison of the dissipation behaviour of three neonicotinoid insecticides in tea [J]. Food Additives & Contaminants. Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment, 2013, 30(10): 1761 – 1769.
- [18] YASHIN A Y, NEMZER B V, COMBET E, et al. Determination of the chemical composition of tea by chromatographic methods: a review[J]. Journal of Food Research, 2015, 4(3):56 – 87.
- [19] HOU X, LEI S R, QIU S T, 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(15):121 – 129.
- [20] JAKUBUS A, TYMA M, STEPNOWSKI P, et al. Application of passive sampling devices based on multi-walled carbon nanotubes for the isolation of selected pharmaceuticals and phenolic compounds in water samples possibilities and limitations [J]. Talanta, 2016, 164:700 – 707.
- [21] HAN Z, JIANG K Q, FAN Z C, et al. Multi-walled carbon nanotubes-based magnetic solid-phase extraction for the determination of zearalenone and its derivatives in maize by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Control, 2017, 79:177 – 184.
- [22] WANG X R, ZHOU L, ZHANG X Z, et al. Transfer of pesticide residue during tea brewing: understanding the effects of pesticide's physico-chemical parameters on its transfer behavior[J]. Elsevier Ltd, 2019,121:776 – 784.
- [23] DU L P, MA L J, QIAO Y, et al. Determination of phthalate esters in teas and tea infusions by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2016, 197: 1200 – 1206.
- [24] WANG J, CHEUNG W, LEUNG D. Determination of pesticide residue transfer rates (percent) from dried tea leaves to brewed tea [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(4): 966 – 983.

- [25] CHEN H, PAN M, PAN R, et al. Transfer rates of 19 typical pesticides and the relationship with their physico-chemical property [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, 63(2): 723–730.
- [26] TONIETO T A P, DE PIERRI L, TORNISIELO V L, et al. Fate of tebuthiuron and hexazinone in green-cane harvesting system [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016, 64: 3960–3966.
- [27] MANIKANDAN N, SEENIVASAN S, GANAPATHY M N K, et al. Leaching of residues of certain pesticides from black tea to brew [J]. Food Chemistry, 2009, 113: 522–525.
- [28] CHEN L, CHEN J, GUO Y, et al. Study on the simultaneous determination of seven benzoylurea pesticides in Oolong tea and their leaching characteristics during infusing process by HPLC-MS/MS [J]. Food Chemistry, 2014, 143(1): 405–410.
- [29] FRANGOS P, SHEN W, WANG H, et al. Improvement of the degradation of pesticide deethylatrazine by combining UV photolysis with electrochemical generation of hydrogen peroxide [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 291: 215–224.

Study on Analysis of Organophosphorus Pesticide Residues in Honeysuckle and Migration Model During Brewing Process

LI Jianxun, WANG Yuzhen, LU Jia, XU Di, SHAN Jihao, FAN Bei *

(Institute of Agricultural Products Processing, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China)

Abstract: In order to ensure the safety of tea drinking for consumers, a rapid method for the determination of six organophosphorus pesticide (parathion, fenthion, terbufos, sulfotep, profenofos and ethoprophos) residues in honeysuckle and tea infusion was established by QuEChERS-GC-MS/MS. Honeysuckle and tea infusion were extracted by acetonitrile and ethyl acetate respectively, centrifugated after salting out, purified by mixed purification agents (10 mg MWCNTs, 15 mg PSA and 150 mg MgSO₄), filtered through 0.22 μm membrane and then detected by GC-MS/MS. The results showed that in honeysuckle and tea infusion, six organophosphorus pesticides showed a good linear relationship in the concentration range of 1–1 000 μg/kg and 1–1 000 μg/L, respectively. And the correlation coefficients were all above 0.991. Under four addition levels, the recoveries were between 67.2% and 110.3%, and the RSD was less than 19% ($n=6$). The limit of quantitation of honeysuckle and tea infusion was 1 μg/kg and 1 μg/L, respectively. On this basis, the migration model of six organophosphorus pesticides was studied during brewing process of honeysuckle. The results showed that the transfer rate (TR) of organophosphorus pesticides was highly correlated with the octanol-water partition coefficient (K_{ow}). The prediction model was $\lg \text{TR} = -0.5362 \lg \text{K}_{\text{ow}} + 3.9152 (\lg \text{K}_{\text{ow}} > 3)$, and the correlation coefficient was 0.914, which meant a good fitting degree. However, the correlation between pesticide mobility and water solubility (W_s) was not shown. The establishment of the detection method and migration model will be helpful to further understand the migration behavior of chemical pollutants during brewing process of honeysuckle, and provide scientific basis and technical support for establishing the maximum residue limit of organophosphorus pesticides in honeysuckle.

Keywords: honeysuckle; tea infusion; organophosphorus pesticide; detection; migration model

(责任编辑:张逸群)