

离子色谱法测定茶叶中草甘膦的残留

黄嘉乐, 李秀英, 林森煜, 郭新东*

(广州质量监督检测研究院, 广州 511447)

摘要: **目的** 建立一种简单、快捷测定茶叶中草甘膦残留量的离子色谱分析方法。**方法** 样品经水提取后使用乙腈沉淀阴离子杂质, 离心后取上清液依次过 Dionex OnGuard II RP 柱和 Dionex OnGuard II Ag/H 柱, 经 IonPac AS11-HC 离子色谱柱(含 AG11-HC 保护柱)分离, 用 KOH 淋洗液自动发生器(EG)进行梯度淋洗, 抑制器采用外加水模式, 电导检测器检测。**结果** 草甘膦在 0.006~12.5 mg/L 范围内线性关系良好(相关系数为 0.9998), 方法的检出限为 0.19 mg/kg, 定量限为 0.64 mg/kg, 回收率为 80.7%~98.1%, 日内精密度($n=6$)为 1.8%~3.4%, 日间精密度($n=5$)小于 5%。**结论** 该方法具有净化效果好、定量准确、灵敏快速的特点, 适用于茶叶中草甘膦残留的检测确证, 能达到 GB 2763-2014 的检测要求。

关键词: 离子色谱法; 电导检测; 草甘膦; 茶叶; 固相萃取净化

Determination of glyphosate residues in tea by ion chromatography

HUANG Jia-Le, LI Xiu-Ying, LIN Sen-Yu, GUO Xin-Dong*

(Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, Guangzhou 511447, China)

ABSTRACT: Objective To establish a rapid and simple analytical method for the determination of glyphosate residues in tea by ion chromatography. **Method** The anionic impurities in the extraction solution were precipitated with acetonitrile. The large molecules and Cl⁻ in the supernatant were removed by the Dionex OnGuard II RP column and the Dionex OnGuard II Ag/H column, respectively. The filtrate was separated on an IonPac AS-11 column with KOH solution as eluent. A suppressor with external water mode and a conductivity detector were used for the detection. **Results** Under the experimental conditions, the calibration curve of glyphosate was linear in the range of 0.006~12.5 mg/L, with a correlation coefficient of 0.9998. The limits of detection (LODs) and the limits of quantitation of the method (LOQs) were 0.19 mg/kg and 0.64 mg/kg, respectively. The mean recoveries of glyphosate in spiked tea ranged from 80.7% to 98.1% with the intra-day precisions ($n=6$) in the range of 1.8%~3.4% and inter-day precisions ($n=5$) less than 5%. **Conclusion** This method can meet the requirement of GB 2763-2014 and be suitable for the identification and quantification of glyphosate in tea due to its simplicity and accuracy.

KEY WORDS: ion chromatography; conductivity detection; glyphosate; tea; solid phase extraction

1 引言

草甘膦(glyphosate)是一种高效、低毒、广谱灭生性除草剂, 主要通过抑制植物体内合成酶, 从而使蛋白质的合

成受到干扰导致植物死亡, 若摄入人体内, 对人体也会产生一定损害^[1,2]。近年来随着草甘膦在茶园中的使用频率不断上升, 其残留问题越来越受到关注。2014年欧盟在茶叶农残标准^[3]中规定, 草甘膦最高残留限量(MRL) 值为 2.0

*通讯作者: 郭新东, 教授级高级工程师, 主要研究方向为食品及相关产品安全检测技术。E-mail: gdone@21cn.com

*Corresponding author: GUO Xin-Dong, Professor Level Senior Engineer, Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, No.1-2, Zhujiang Road, Chaotian District, Guangzhou 511447, China. E-mail: gdone@21cn.com

mg/kg; 我国国家标准^[4]中对茶叶中草甘膦最大残留限量值限定为 1.0 mg/kg。为防止草甘膦的滥用, 保证消费者的安全健康, 研究茶叶中草甘膦的残留非常必要。

目前国内外常用的草甘膦的检测方法主要有酶联免疫分析方法^[5,6]、气相色谱法^[7]、气相色谱-质谱法^[8]、高效液相色谱法^[9-11]、分光光度法^[12]、离子色谱法^[13-16]、毛细管电泳法^[17,18]、液相色谱-质谱法^[19-25]等。由于茶叶基质复杂, 用于测定茶叶中草甘膦含量的方法主要为液相色谱-质谱法^[19-25]。草甘膦沸点较高, 极性较大, 且具有离子性、低挥发性、小分子量的特点, 无论使用气相色谱法、高效液相色谱法还是气质法、液质法进行检测, 都需要对草甘膦进行衍生化, 将其转化为低极性、含有特征官能团的化合物, 以便检测。衍生化过程比较繁琐, 测定步骤复杂, 同时容易受到茶叶样品中一些共存化合物和离子的干扰, 从而影响结果的准确性。因此上述方法在茶叶中草甘膦残留量的测定中都有一定的局限性。

本文针对草甘膦易溶于水, 在水中解离呈阴离子状态的特点, 使用离子色谱对茶叶中草甘膦的含量进行测定, 建立一种茶叶中草甘膦残留量的离子色谱测定方法。该方法无需借助衍生化处理, 色谱分离也避免了共存物的干扰, 样品处理简便快捷, 结果重现性好, 准确度高, 能较好地满足茶叶的检测需求, 具有很好的应用前景。

2 材料与方

2.1 仪器与试剂

Dionex ICS-3000 双系统离子色谱仪, 包括 EG 淋洗液自动发生器、AS 自动进样器、DP 四元梯度泵、DC 控制单元、Chromleon 6.80 色谱工作站(美国 Thermo Fisher 公司); KDC-400 低速离心机(科大创新公司); Milli-Q 去离子水发生器(美国 Millipore 公司); MS3 basic 漩涡混合器(德国 IKA 公司); KQ-250DV 型数控超声波清洗仪(昆山市超声仪器有限公司); BrandTransferpette 移液枪(100~1000 μ L, 0.5~5 mL, 德国普兰德公司); 固相萃取装置(美国 Waters 公司); 一次性 5 mL 注射器(常州金龙医用塑料器械有限公司), 有机相针式滤器(13 mm \times 0.22 μ m, 上海安谱科学仪器有限公司), Dionex OnGuard II 过滤柱(RP 柱、Ag/H 柱, 均为 1.0 mL; 美国 Thermo Fisher 公司), 50 mL 高速离心管(美国 BD 公司)。

乙腈(色谱纯, 德国 Merck 公司); 草甘膦标准品(粉剂, 纯度 97%, 德国 Dr. Ehrenstorfer 公司); 去离子水(18.2 M Ω , 实验室自制)。

草甘膦标准品用去离子水溶解, 配成标准储备液, 临用时用去离子水稀释成所需浓度的工作液。

分析样品: 绿茶和红茶样品均购于本地不同市场。

2.2 样品的提取与净化

提取: 取约 50 g 样品, 放入粉碎机均质, 充分混匀。

称取均质好的试样 2.5 g(精确至 0.01 g)置于 50 mL 具塞聚乙烯离心管中, 加入超纯水 15 mL, 充分振荡 3 min, 超声提取 30 min, 以 4500 r/min 速率离心 5 min, 取其全部上清液至 10 mL 玻璃比色管中并定容至 10 mL, 振荡、混匀。

净化: 用移液枪准确移取 1 mL 样品定溶液至 10 mL 玻璃比色管中, 加入 1 mL 乙腈沉淀杂质, 用去离子水定容至 5 mL, 振荡 1 min 混匀后, 取上清液分别过经活化的 Dionex OnGuard II RP 柱(依次用 5 mL 甲醇、10 mL 去离子水活化)和 Dionex OnGuard II Ag/H 柱(用 10 mL 去离子水活化)及有机相针式滤器, 弃去前面 4 mL 流出液后开始收集滤液, 供离子色谱分析。

加标样品的制备: 准确称取 2.5 g(精确至 0.001 g)茶叶试样于 50 mL 具塞聚乙烯离心管中, 加入适量草甘膦标准溶液, 室温放置, 待样品吸收标液至干后, 按上述步骤进行前处理。

2.3 仪器条件

Dionex IonPac AS-11 阴离子分析柱(250 mm \times 4 mm)及 IonPac AG-11 保护柱(50 mm \times 4 mm); Dionex AERS-500 4 mm 阴离子抑制器, 抑制电流 124 mA, 外加水模式; 自动进样, 流速 1 mL/min, 定量环 100 μ L; 柱箱温度 30 $^{\circ}$ C; 电导检测; 梯度淋洗, 淋洗程序见表 1。

表 1 茶叶中草甘膦分离的 KOH 梯度淋洗程序
Table 1 Gradient of KOH eluent for separation of glyphosate in tea

时间/min	氢氧化钾浓度/(mmol/L)
0~10	6.0
10~12	6.0~20.0
12~27	20.0
27~30	20.0~50.0
30~34	50.0
34~36	50.0~6.0
36~38	6.0

3 结果与讨论

3.1 离子色谱条件的确定

茶叶中的农药残留通常采用有机溶剂或有机溶剂和水的混合溶液作为提取剂, 但是草甘膦易溶于水, 不溶于有机物质, 且在纯水中以阴离子状态存在, 有利于使用离子色谱检测。草甘膦在阴离子交换柱(AS11-HC)上是强保留离子, 难以洗脱, 为了使草甘膦和其他离子能够完全分离, 采用 KOH 淋洗液梯度淋洗分离, 梯度淋洗条件见表 1。在上述色谱条件下, 草甘膦出峰时间为 25 min(图 1), 峰形良好。

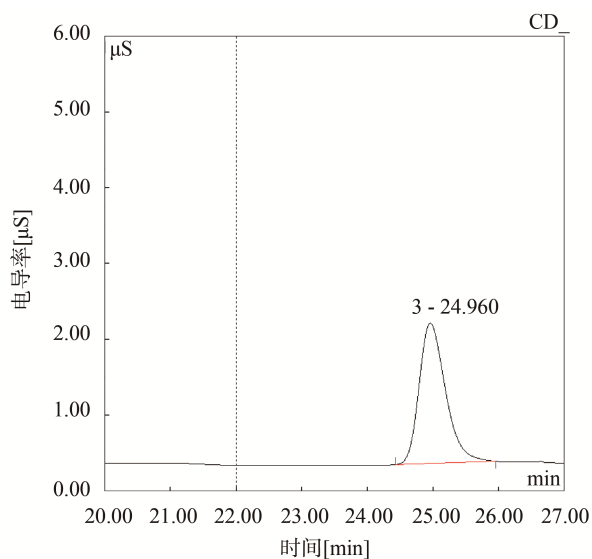


图 1 草甘膦标准溶液(2.0 mg/L)的离子色谱图

Fig. 1 Ion chromatogram of glyphosate standard solution (2.0 mg/L)

3.2 提取条件的选择

基于草甘膦亲水性强的特点, 实验比较了去离子水、50%乙腈水溶液、50%甲醇水溶液、3%甲酸水溶液、5% KOH 水溶液对添加了 2 mg/kg 草甘膦的茶进行提取, 比较提取回收率, 实验结果见图 2。结果表明: 用酸溶液和碱溶液提取时, 草甘膦回收率均低于 5.0%, 由于茶叶基质较为复杂, 在酸或碱溶液中会使原本为分子状态的物质转变成离子状态, 并对离子色谱上草甘膦的出峰造成严重干扰, 无法对草甘膦的进行定量。用 50%乙腈水溶液或 50%甲醇水溶液提取时, 草甘膦回收率不理想, 分别是 11.0 % 和 28.0 %, 原因可能是草甘膦易溶于水, 不溶于有机溶剂。而采用去离子水提取, 草甘膦回收率为 91.0 %, 因此采用去离子水作为提取溶剂。

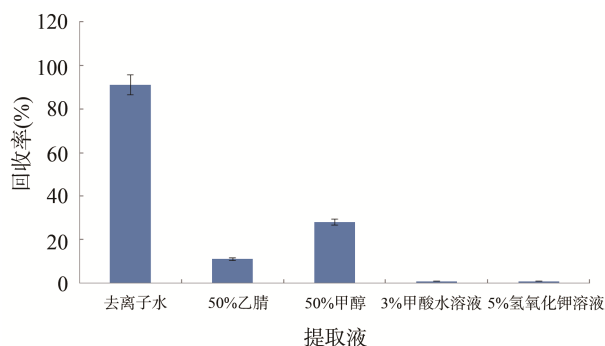


图 2 5 种提取液对茶叶中草甘膦回收率的影响(n=6)

Fig. 2 Effect of 5 kinds of extracts on the recoveries of glyphosate in tea (n=6)

3.3 净化条件的优化

茶叶中含有丰富的蛋白质、氨基酸、生物碱、茶多酚、糖类、有机酸、芳香物质、水溶性矿物质和水溶性维生素^[22]等大量可溶于水的有机物和无机物, 其中大部分以离子的状态存在。采用去离子水提取时, 会导致提取液成分复杂, 对目标化合物的出峰造成严重干扰。因此, 为了准确测定草甘膦的残留量, 必须对茶叶提取液进行净化。根据相关文献报道^[12-15]及离子色谱的特点, 选用乙腈沉淀法去除蛋白质、茶多酚等杂质(图 3)。

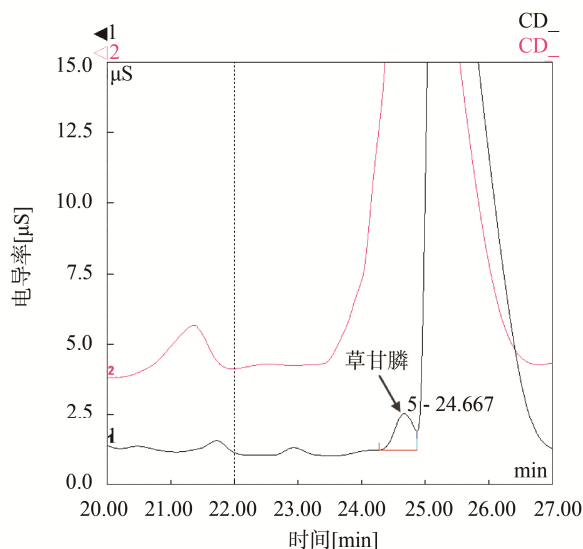


图 3 不同净化条件下添加 2 mg/kg 草甘膦茶叶样品的离子色谱图

(1: 乙腈沉淀杂质前的提取液色谱图; 2: 乙腈沉淀杂质后的提取液色谱图)

Fig. 3 Ion chromatogram of the spiked tea samples of 2 mg/kg glyphosate under different purification conditions

(1: Chromatogram of the extraction liquid before the impurity precipitation by acetonitrile; 2: Chromatogram of the extraction liquid after the impurity precipitation by acetonitrile)

从图 3 的对比可以看出, 使用乙腈去除杂质后, 被包裹的草甘膦就能在离子色谱上分离出来。造成该结果原因可能是: 乙腈打破了原有茶叶提取液中的电解质平衡, 在离子效应、电解质作用和共沉效应等共同作用下, 茶多酚、氨基酸、糖类凝结成大分子物质沉淀出来^[22,23], 提高了净化效果。

为了进一步去除提取液中的干扰杂质, 提高分离度, 本实验采用固相萃取进行净化。分别对以下几种固相萃取柱对茶叶杂质的净化效果进行研究, 其对草甘膦的回收率影响见图 4。

NH₂ 柱是弱阴离子交换柱, 可以除去茶叶中的有机酸、脂肪酸和极性色素等大部分阴离子类杂质, 但是草甘膦在水溶液中也呈阴离子状态, NH₂ 柱对其也有吸附作用, 因此草甘膦的回收率低。HLB 柱的特点是亲水-亲脂平衡

反相吸附,通过特殊的极性捕获基团来增加对极性物质的保留,去除茶叶提取液中的大量极性物质,但是作为极性物质的草甘膦也会被吸附,造成回收率低。GCB 柱吸附色素作用良好,净化效果良好。Dionex OnGuard II RP 柱和 C₁₈ 柱都能通过疏水作用萃取大多数有机物,能去除茶叶提取液中的脂类、糖类亲脂型杂质,对亲水性的草甘膦几乎没保留,因此草甘膦的回收率较好,从实验结果看,RP 柱的除杂效果明显,洗脱溶液较透明干净,且其回收率达到 87%,回收效果理想。

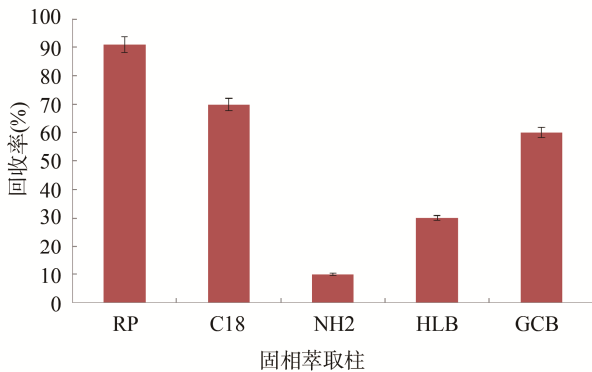


图 4 5 种类型固相萃取柱对茶叶中草甘膦回收率的影响($n=6$)
Fig. 4 Effect of 5 types of solid phase extraction columns on the recoveries of glyphosate in tea($n=6$)

此外,茶叶中含有大量的 Cl⁻,会对草甘膦峰形以及定性、定量产生影响,因此需对茶叶提取液进行除 Cl⁻处理。可使用 Dionex OnGuard II Ag/H 柱除去提取液中的 Cl⁻及微量重金属,使提取液中草甘膦的测定结果更精确。茶叶提取液中还存在一些细微颗粒物质,如果不能完全去除,颗粒进入色谱系统,将造成色谱管道或色谱柱堵塞。因此,在固相萃取柱后再使用 0.22 μm 的有机针式过滤膜进行过滤,去除提取液中固体悬浮颗粒,降低样品分析对色谱系统的损害。

综上所述,最终选择将茶叶提取液分别过经活化的 Dionex OnGuard II RP 柱和 Dionex OnGuard II Ag/H 柱及有机相针式过滤器的方式进行净化,净化后的加标茶叶样品的离子色谱图见图 5,实验结果理想。

3.4 线性范围与检出限

在优化条件下,对质量浓度分别为 0.006、0.01、0.1、1.00、2.00、6.25、12.5 mg/L 的草甘膦标准溶液进行分析,以草甘膦的质量浓度 X (mg/L) 对峰面积 Y 建立标准工作曲线,得到草甘膦线性方程为 $Y=0.2233X + 0.0077$,相关系数 $r^2=0.9998$ 。

以空白茶叶样品制成含草甘膦 40.0 mg/kg 的加标样品,再对加标样品进行前处理得相应色谱图(见图 5)。从图 5 计算得到,草甘膦信号响应峰高为 0.7016 μS,噪声响应峰

高平均值为 0.0011 μS。根据仪器的检出限(LOD, $S/N = 3$)及定量下限(LOQ, $S/N = 10$),结合样品的前处理过程(样品稀释 20 倍),计算得到方法检出限和方法定量限分别为 0.19 mg/kg 和 0.63 mg/kg,表明方法具有较高的灵敏度,能达到 GB 2763-2014 的检测要求。

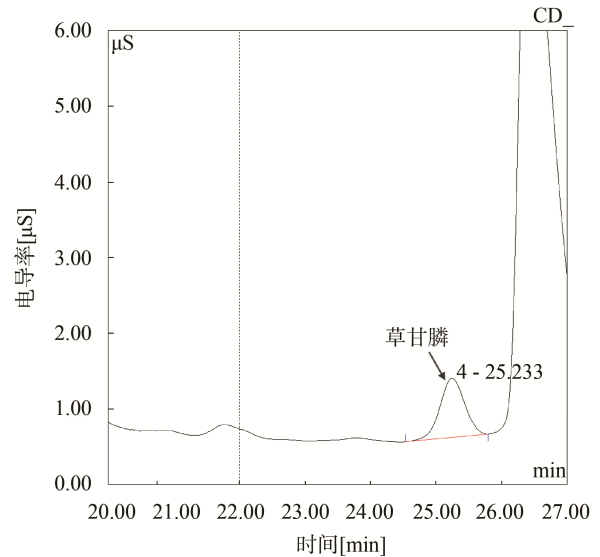


图 5 经固相萃取柱净化后草甘膦加标 40.0 mg/kg 的茶叶样品离子色谱图

Fig. 5 Ion chromatogram of the spiked tea samples of 40.0 mg/kg glyphosate after purification by solid phase extraction column

3.5 方法回收率与精密度

为验证方法的准确度,按本实验方法对空白茶叶样品(分别为红茶和绿茶)和去离子水进行了 10.0、20.0、40.0 mg/kg 3 个水平的加标回收实验($n=6$);采用中间添加水平的样品连续测定 5 天,考察方法的日间精密度。实验结果见表 2,茶叶基质中草甘膦的平均回收率为 80.7%~98.1%,日内相对标准偏差(RSD, $n=6$)在 1.8%~3.4%之间,日间精密度在 1.8%~2.5%之间。去离子水的平均回收率为 98.3%~98.9%,日内相对标准偏差(RSD, $n=6$)在 0.7%~1.2%之间,日间精密度为 0.8%。方法显示了良好的准确性和重现性,且前处理过程对草甘膦含量几乎没有损失。

3.6 实际样品的测定

采用本方法对从市场购买的 20 种不同的红茶、绿茶样品进行分析,其中 5 个茶叶样品检出草甘膦,含量在 0.9~2.0 mg/kg 之间,该含量在国家规定的草甘膦在茶叶中的最大残留量(1.0 mg/kg)附近,由此可见,使用离子色谱法测定茶叶中草甘膦的残留,能满足 GB 2763-2014 对茶叶中草甘膦限量 1.0 mg/kg 的检测要求。图 6 为一阳性茶叶样品的离子色谱图。

表 2 空白茶叶样品和去离子水中草甘膦的加标回收率及精密度
Table 2 Recoveries and precisions for glyphosate in tea and deionized water

样品	分析物	日内 RSD (% , n=6)				日间 RSD (% , n=5)			
		10.0 mg/kg		20.0 mg/kg		40.00 mg/kg		20.0 mg/kg	
		回收率 R/%	RSD _{S_t} /%	回收率 R/%	RSD _{S_t} /%	回收率 R/%	RSD _{S_t} /%	回收率 R/%	RSD _{S_t} /%
红茶		82.4	2.5	85.6	2.4	98.1	1.8	84.0	1.8
绿茶	草甘膦	80.7	3.4	84.3	3.1	89.8	2.4	82.2	2.5
去离子水		98.3	1.1	98.8	0.7	99.1	1.2	98.9	0.8

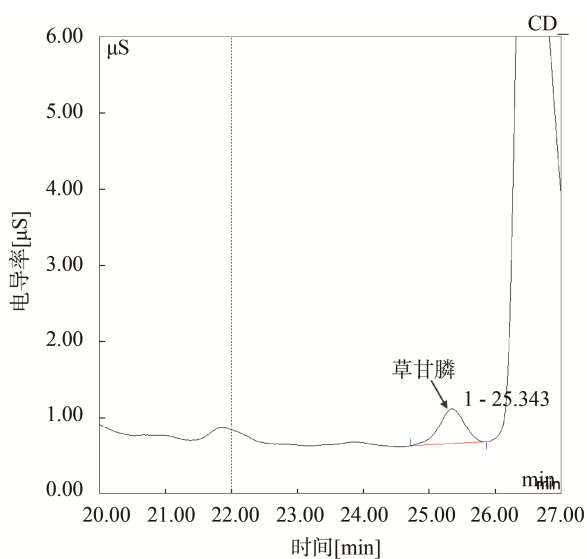


图 6 茶叶阳性样品的离子色谱图

Fig. 6 Ion chromatogram of a positive tea sample

4 结 论

本研究建立了一种简单、快捷测定茶叶中草甘膦残留量的离子色谱分析方法。样品经去离子水提取后使用乙腈沉淀杂质,离心后取上清液依次过 Dionex OnGuard II RP 柱和 Dionex OnGuard II Ag/H 柱净化,以离子色谱法测定,样品经 IonPac AS11-HC 离子色谱柱(含 AG11-HC 保护柱)分离,电导检测器检测。实际样品分析表明本方法具有净化效果好、定量准确、简单、快捷的特点,适用于茶叶中草甘膦残留的快速确认和准确定量分析。

参考文献

- Coupe RH, Kalkhoff SJ, Capel PD, *et al.* Fate and transport of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters of agricultural basins [J]. *Pest Manag Sci*, 2011, 68(1): 16–30.
- 张东. 误服草甘膦后洗胃致胃穿孔死亡 1 例[J]. *法医学杂志*, 2011, 27(3): 234–235.
Zhang D. After ingestion of glyphosate induced gastric perforation and 1 cases died of gastric lavage [J]. *J Forensic Med*, 2011, 27(3): 234–235.
- 2014 欧盟最新茶叶农残标准[S].
EU pesticide residues and maximum residue levels, 2014 [S].
- GB 2763-2014 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S].
GB 2763-2014 National food safety standard-Maximum residue limits for pesticides in food [S].
- Selvi AA, Sreenivasa MA, Manonmani HK. Enzyme-linked immunoassay for the detection of glyphosate in food samples using avian antibodies [J]. *Food Agric Immun*, 2011, 22(3): 217–228.
- Mortl M, Nemeth G, Juracsek J, *et al.* Determination of glyphosate residues in Hungarian water samples by immunoassay [J]. *Microchem J*, 2013, 107: 143–151.
- 王天玉, 武秀停, 赵静, 等. 固相萃取-气相色谱法测定薏苡仁、白茯苓和山药中的草甘膦残留[J]. *分析科学学报*, 2014, 30(1): 63–66.
Wang TY, Wu XT, Zhao J, *et al.* Determination of glyphosate residue in semen coicis, poria cocos and rhizoma dioscoreae by solid phase extraction-gas chromatography [J]. *J Anal Sci*, 2014, 30(1): 63–66.
- Takeshi S, Naoya M, Akira N, *et al.* Mixed-mode C-C₁₈ monolithic spin-column extraction and GC-MS for simultaneous assay of organophosphorus compounds, glyphosate, and glufosinate in human serum and urine[J]. *Foren Toxic*, 2012, 30(1): 1–10.
- Qian K, He S, Tang T, *et al.* A rapid liquid chromatography method for determination of glufosinate residue in maize after derivatisation [J]. *Food Chem*, 2011, 127: 722–726.
- 邵小燕, 夷增宝, 蔡剑, 等. 高效液相色谱柱后衍生法直接进样测定水中草甘膦[J]. *资源节约与环保*, 2015, (5): 57–57.
Shao XY, Yi ZB, Cai J, *et al.* Determination of glyphosate in water by high performance liquid chromatography with post column derivatization [J]. *Res Econ Environ*, 2015, (5): 57–57.
- Islas G, Rodrigue JA, Mendoza-H LH, *et al.* Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in soils by HPLC with pre-column derivatization using 1,2-naphthoquinone-4-sulfonate[J]. *J Liq Chromatogr Technol*, 2014, 37(9): 1298–1309.
- 汪海萍, 邵燕, 王志良, 等. 分光光度法测定废水中草甘膦的探讨[J]. *环境监测管理与技术*, 2012, 24(3): 56–59.
Wang HP, Shao Y, Wang ZL, *et al.* Discussion on determination of glyphosate in wastewater by spectrophotometry[J]. *Admin Technol Environ Monit*, 2012, 24(3): 56–59.
- 王勇, 吴波, 连厚彬, 等. 离子色谱法检验尸体心血中草甘膦[J]. *色谱*, 2012, 30(4): 419–422.
Wang Y, Wu B, Lian HB, *et al.* Determination of glyphosate in heart blood of corpse by ion chromatography [J]. *Chin J Chromatogr*, 2012, 30(4): 419–422.

- 419–422.
- [14] 刘晓玉, 肖珊珊, 李军, 等. 食品和水质中草甘膦检测方法及研究进展[J]. 食品安全质量检测学报 2015, 6(6): 2241–2247.
Liu XY, Xiao SS, Li J, *et al.* Progress on glyphosate detection in food and water quality [J]. *J Food Saf Qual*, 2015, 6(6): 2241–2247.
- [15] 宣宇, 傅得锋, 徐晟捷, 等. 血液和尿液中草甘膦的净化富集及检测[J]. 中国法医学杂志, 2014, 29(6): 566–569.
Xuan Y, Fu DF, Xu SJ, *et al.* Exploration of the glyphosate analysis in the urine and plasma [J]. *Chin J Forensic Med*. 2014, 29(6): 566–569.
- [16] 胡忠阳, 叶立明, 潘广文, 等. 离子色谱-抑制电导检测法同时测定草甘膦母液中的含磷副产物及无机阴离子钾乃飞[J]. 色谱, 2012, 30(4): 391–394.
Hu ZY, Ye ML, Pan GW, *et al.* Simultaneous determination of phosphorous by-products and inorganic anions in glyphosate mother liquor by ion chromatography with suppressed-conductivity detection [J]. *Chin J Chromatogr*, 2012, 30(4): 391–394.
- [17] 邱慧敏, 耿金菊, 韩超, 等. 串联毛细管离子色谱法测定水中亚磷酸根、磷酸根、草甘膦和氨基膦酸[J]. 分析化学, 2013, 12: 1910–1914.
Qiu HM, Di JJ, Han C, *et al.* Determination of phosphite, phosphate, glyphosate and aminomethylphosphonic acid by two-dimensional ion chromatography system coupled with capillary ion chromatography [J]. *Chin J Anal Chem*, 2013, 12: 1910–1914.
- [18] Amelin VG, Bol'shakov DS, Tretiakov AV. Identification and determination of synthetic pyrethroids, chlorpyrifos, and neonicotinoids in water by gas and liquid chromatography [J]. *J Anal Chem*, 2012, 67(4): 386–391.
- [19] Yoshioka N, Asano M, Kuse A, *et al.* Rapid determination of glyphosate, glufosinate, bialaphos, and their major metabolites in serum by liquid chromatography-tandem mass spectrometry using hydrophilic interaction chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218: 3675–3680.
- [20] Hao CY, Morse D, Morra F, *et al.* Direct aqueous determination of glyphosate and related compounds by liquid chromatography tandem mass spectrometry using reversed-phase and weak anion-exchange mixed-mode column [J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218: 5638–5643.
- [21] Zhang KW, Jon W. Protocol for an electrospray ionization tandem mass spectral product ion library: development and application for identification of 240 pesticides in foods [J]. *J Anal Chem*, 2012, 84(13): 5677–5684.
- [22] Chen MX, Cao ZY, Jiang Y, *et al.* Direct determination of glyphosate and its major metabolite, aminomethylphosphonic acid, in fruits and vegetables by mixed-mode hydrophilic interaction/weak anion-exchange liquid chromatography coupled with electrospray tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1272: 90–99.
- [23] 郭玉华, 郁有祝. 高效液相色谱法测定茶叶中五种水溶性维生素[J]. 食品研究与开发, 2012, 33(8): 138–140.
Guo YH, Yu YZ. Determination of five water-soluble vitamins in tea by high performance liquid chromatography [J]. *Food Res Dev*, 2012, 33(8): 138–140.
- [24] 诸力, 陈红平, 周苏娟, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定不同茶叶中草甘膦、氨基膦酸及草铵膦的残留[J]. 分析化学研究报告, 2012, 43(2): 271–276
Zhu L, Chen HP, Zhou SJ, *et al.* Determination of glyphosate, aminomethyl phosphonic acid and glufosinate in different teas by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2012, 43(2): 271–276.
- [25] 马梦君, 罗理勇, 曾亮. 绿茶饮料沉淀机制及澄清技术[J]. 食品安全质量检测学报, 2012, 33(8): 138–140.
Ma M J, Luo L Y, Zeng L. Progress of precipitation mechanism and clarifying technology of green tea beverage [J]. *J Food Saf Qual*, 2012, 33(8): 138–140.

(责任编辑: 金延秋)

作者简介



黄嘉乐, 工程师, 主要研究方向为食品营养分析检测技术。

E-mail: hjiale@foxmail.com



郭新东, 教授级高级工程师, 主要研究方向为食品及相关产品安全检测技术。

E-mail: gdone@21cn.com