

QuEChERS-气相色谱-三重四级杆串联质谱法测定 茶叶中的12种有机氯农药残留

李福敏*, 邵林

(大理州食品检验检测院, 大理 671000)

摘要: **目的** 建立 QuEChERS 前处理结合气相色谱-三重四级杆串联质谱法(gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry, GC-QqQ-MS/MS)用于茶叶中12种有机氯农药(α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、五氯硝基苯、艾氏剂、狄氏剂、七氯、硫丹-I、硫丹-II、顺式-氯丹、反式-氯丹)残留的同时检测分析方法。**方法** 样品经乙腈提取, 醋酸钠、无水硫酸镁盐析, QuEChERS 方法净化, 浓缩后, 经气相色谱-三重四级杆串联质谱仪采用多反应离子监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式进行分析测定, 外标法定量。**结果** 12种有机氯农药在0.005~0.1 $\mu\text{g/mL}$ 范围内线性关系良好, 线性相关系数(r^2)不小于0.9990; 在0.01、0.04和0.1 $\mu\text{g/mL}$ 3个添加水平下, 平均加标回收率为69.30%~97.02%; 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为0.56%~9.27%($n=6$)。12种有机氯农药的检出限均小于1 $\mu\text{g/kg}$ 。**结论** 该法样品处理快速简单, 灵敏度高, 适用于茶叶中有机氯农药检测工作。

关键词: QuEChERS; 气相色谱-三重四级杆串联质谱法; 有机氯农药; 茶叶

Simultaneous determination of 12 kinds of organochlorine pesticide residues in tea by QuEChERS pretreatment method with gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry

LI Fu-Min*, SHAO Lin

(Dali Institute for Food Control, Dali 671000, China)

ABSTRACT: Objective To establish an analytic method for the simultaneous determination of 12 kinds of organochlorine pesticide residues (α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC, pentachloronitrobenzene, aldrin, dieldrin, heptachlor, endosulfan-I, endosulfan-II, *trans*-chlordane and *cis*-chlordane) in tea by QuEChERS pretreatment combined with gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry (GC-QqQ-MS/MS). **Methods** The samples were extracted with acetonitrile, followed by salting-out with sodium acetate and anhydrous magnesium sulfate, cleaned up with the method of QuEChERS and concentrated. Then they were analyzed in the mode of multiple reaction monitoring (MRM) by GC-QqQ-MS/MS and quantified by the external standard method. **Results** Totally 12 kinds of organochlorine pesticides had good linear relationships in the range of 0.005-0.1 $\mu\text{g/mL}$, and the linear correlation coefficients (r^2) were all not less than 0.9990. The average recoveries of all the organochlorine pesticides were 69.30%-97.02% at the three spiked levels of 0.01, 0.04 and 0.1 $\mu\text{g/mL}$, and the relative standard deviations (RSDs, $n=6$) were in the range of 0.56% to 9.27%. The limits of detection (LODs) of all the pesticides

*通讯作者: 李福敏, 助理工程师, 主要研究方向为农药、兽药残留及食品添加剂检测。E-mail: 810944654@qq.com.

*Corresponding author: LI Fu-Min, Assistant Engineer, Dali Institute for Food Control, Dali 671000, China. E-mail: 810944654@qq.com.

were below 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$. **Conclusion** This method is rapid and simple and has high sensitivity, which is suitable for the determination of organochlorine pesticide residues in tea.

KEY WORDS: QuEChERS; gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry; organochlorine pesticides; tea

1 引言

有机氯农药(organochlorine pesticides, OCPs)是典型的持久性有机污染物,具有难降解、毒性大、易在生物体内富集等特性^[1,2]。虽已被禁用多年,但因其极高的稳定性,在环境中仍广泛存在,导致茶叶中有机氯农残超标的现象时有发生^[3]。茶叶不仅是我国的主要经济作物之一,也是我国的主要出口农产品之一。近年来,日本及欧盟等发达国家对进口茶叶农药残留检测项目不断增加,对限量标准的要求也日趋严格^[4]。

茶叶中农药残留检测的常用前处理技术是固相萃取,但其耗时长、成本高、试剂耗材用量多,因此,研究人员不断寻找简便、快捷、成本低廉的前处理方法。在茶叶农残分析中,相对于传统的固相萃取净化法,QuEChERS法^[5](quick, easy, cheap, effective, rugged, safe)具有快速、简单、便宜、有效、可靠和安全的优点,其已在世界多个国家和地区得到验证和推广^[6,7]。起初 QuEChERS 法用乙二胺-N 丙基硅烷吸附剂(primary secondary amine, PSA)对样品的提取液进行净化,而改良的 QuEChERS 法将石墨化碳黑、 C_{18} 、PSA 等混合使用除去样品基质中的共提物。目前,QuEChERS 法已被发展出多个版本,其中 2 个官方方法是 EN 15662 法^[8]和 AOAC 2007.01 法^[9]。

茶叶中含有蛋白质、多酚类化合物、生物碱、糖类、色素等成分,基质比较复杂。目前,国内外对茶叶中 OCPs 残留的检测方法主要采用气相色谱法(gas chromatography, GC)^[10-12]、气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[13,14]、气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)^[15-17]等。气相色谱法检测农药的技术相对落后,存在选择性差、特异性差和易产生假阳性等缺点;气相色谱-质谱法中的碎片离子有时会对目标化合物的分析造成干扰,存在检出限高、定性不足等缺点;气相色谱-串联质谱法可弥补 GC、GC-MS 法在确证方面的不足,特别是气相色谱-三重四级杆串联质谱(gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry, GC-QqQ-MS/MS)具有选择性好、特异性好、灵敏度高、抗干扰能力强和定量准确等优点,使得该项技术在基质复杂的背景下仍能达到对目标化合物准确鉴定的目的。多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式下的串联质谱仪在食品安全检测工作中具有极广泛的应用。本研究建立了 QuEChERS 前处理结合 GC-QqQ-MS/MS

法对茶叶中的 12 种有机氯农药残留进行同时检测,以期对茶叶中的 OCPs 残留检测提供新途径。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

7890B/7000C 气相色谱-三重四级杆串联质谱仪(配备自动进样器和电子轰击电离源,美国 Agilent 公司); Hp-5ms 毛细管色谱柱(30 m $\times$ 250 μm , 0.25 μm , 美国 Agilent 公司); XSE205 电子天平(感量 0.01 mg, 瑞士 Mettler Toledo 公司); QUINTIX-1CN 电子天平(感量 0.1 mg, 德国 Sartorius 公司); LT-ET 氮吹仪(北京莱伯泰科仪器股份有限公司); Mixer B-400 均质仪(瑞士 BUCHI 公司); HC-3018R 高速冷冻离心机(安徽中科中佳科学仪器有限公司); IKA VORTEX 2 混匀器(德国 IKA 公司); UPH-IV-20T 超纯水机(四川优普超纯科技有限公司)。

正己烷、乙腈(色谱纯,德国 Merck 公司);醋酸钠(优级纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);冰醋酸、无水硫酸镁(分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司);实验用水为超纯水。

ODS C_{18} 填料(50 μm , 60 $\text{\AA}$)、石墨化碳黑填料(120~400 目)、PSA 填料(40~63 μm , 60 $\text{\AA}$)均购自天津博纳艾杰尔公司。

α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、五氯硝基苯、七氯、艾氏剂、狄氏剂、硫丹-I、硫丹-II、顺式-氯丹和反式-氯丹 12 种有机氯农药标准物质均购自于农业部环境保护科研监测所,其质量浓度均为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

2.2 实验方法

2.2.1 标准储备液配制

分别吸取 1.0 mL 上述 12 种农药标准物质,加入到 10 mL 容量瓶中,使用正己烷将各自定容至 10 mL,配制成质量浓度均为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准储备液,避光冷藏($-18\text{ }^{\circ}\text{C}$)保存。依据需要,再用正己烷梯度稀释成系列浓度标准工作液。

2.2.2 样品 QuEChERS 前处理方法

准确称取已制好的 5.0 g 茶叶粉末于 50 mL 塑料具塞离心管中,加入 15 mL 0.1%乙酸-乙腈,用混匀器振荡 30 s,再加入 1.5 g NaAc、6.0 g 无水 MgSO_4 ,用混匀器振荡 30 s,常温下,用离心机以 8000 r/min 离心 5 min,取 10 mL 上清液于另一 15 mL 塑料具塞离心管中,加入 150 mg ODS C_{18}

粉、150 mg PSA 粉和 150 mg 石墨化炭黑粉, 用混匀器涡旋 1 min, 以离心机 8000 r/min 离心 5 min, 取 5 mL 上清液于 LT-ET 氮吹仪氮吹瓶中, 40 ℃氮吹浓缩至近干, 用正己烷定容至 1 mL, 经 0.2 μm 有机系滤头过滤, 供 GC-QqQ-MS/MS 检测。

2.2.3 气相色谱-串联质谱条件

(1) 气相色谱条件

色谱柱: Hp-5 ms 毛细管色谱柱(30 m×250 μm, 0.25 μm); 进样口温度: 280 ℃; 载气: 高纯 He(纯度 ≥99.999%), 流速: 1.0 mL/min; 进样方式: 不分流进样; 溶剂延迟时间: 8.0 min; 进样量: 1 μL; 色谱柱温度程序: 50 ℃(保持 1 min), 以 30 ℃/min 升温到 130 ℃, 再以 5 ℃/min 升温到 250 ℃, 再以 20 ℃/min 升温到 300 ℃, 保持 2 min。

(2) 质谱条件

载气: 高纯氦气(纯度 ≥99.999%); 碰撞气: 高纯氮气(纯度 ≥99.999%); 传输线温度: 280 ℃; 离子源: 电子轰击源(EI), 电子能量: 70 eV; 离子源温度: 300 ℃; 扫描方式: 多反应离子监测模式 MRM, MRM 条件见表 1。在正离子模式下, 采用扫描范围从 50(*m/z*)至 430(*m/z*)的全扫描(MS1 scan)方式。工作站: Masshunter。

2.3 数据处理方法

将采集到的数据, 用 Masshunter 定性分析软件对数据进行定性分析处理, 使用色谱图解卷积工具查找目标化合物, 并结合谱库检索工具与单一农药标准工作液的色谱图, 达到对目标化合物进行准确定性的目的。将经优化的

MRM 参数采集到数据, 使用 Masshunter 定量分析软件对数据进行定量分析。

3 结果与分析

3.1 质谱条件的优化

在正离子模式下, 采用扫描范围从 50(*m/z*)至 430(*m/z*)的全扫描(MS1 scan)方式得到 12 种有机氯农药标准物质的总离子流图(total ion chromatogram, TIC)(见图 1), 确定各目标化合物的母离子和保留时间。然后用子离子扫描方式得到产物离子, 优化碰撞能量获得响应最高的子离子, 最后利用 MRM 模式选择丰度较强、干扰较小的两对特征离子分别作为定性定量离子。为获得最佳的质谱条件确保各目标化合物定性和定量分析的准确性, 对目标化合物的母离子、产物离子、碰撞能量等质谱参数进行优化。经优化可以获得较理想的质谱条件及其分离效果。12 种有机氯农药标准物质经优化后的质谱参数见表 1。

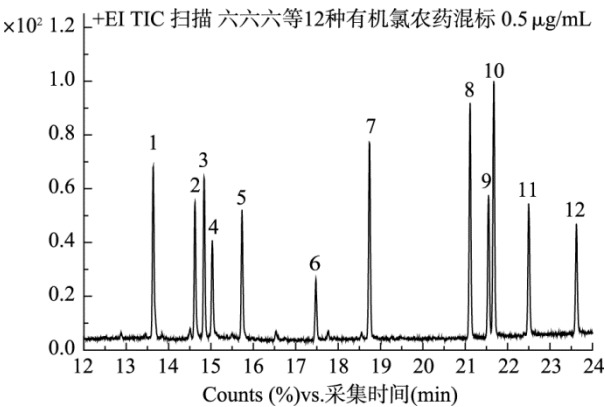
3.2 基质混合标准曲线

为减少基质效应对定量分析的影响, 提高样品分析的准确度, 将浓度为 10 ug/mL 的混合标准溶液加入到茶叶样品空白基质提取液中, 混匀, 配成基质混合标准工作溶液, 再用正己烷将其稀释成浓度分别为 0.005、0.01、0.02、0.04、0.08、0.1 μg/mL 的基质混合标准工作液, 上机测定, 建立基质混合标准曲线。

以质量浓度为 *X* 轴, 定量离子对峰面积为 *Y* 轴获得线性回归方程。实验结果表明: 12 种有机氯混合农药的质量

表 1 12 种有机氯农药的质谱参数
Table 1 MS parameters of 12 kinds of organochlorine pesticides

序号	名称	保留时间(min)	定量		定性	
			离子对(<i>m/z</i>)	碰撞能量(eV)	离子对(<i>m/z</i>)	碰撞能量(eV)
1	α-六六六	13.636	218.71>182.9	5	218.71>108.8	40
2	β-六六六	14.620	218.71>182.9	8	218.71>109	40
3	γ-六六六	14.838	218.69>182.9	5	218.69>108.9	40
4	五氯硝基苯	15.039	264.59>193.9	25	264.59>236.8	10
5	δ-六六六	15.739	218.7>183	8	218.7>108.9	40
6	七氯	17.480	271.6>236.7	15	271.6>234.9	15
7	艾氏剂	18.746	262.62>192.9	40	262.62>190.9	40
8	反式-氯丹	21.121	372.6>265.9	30	372.6>263.8	30
9	硫丹-I	21.554	194.74>125	30	194.74>122.9	35
10	顺式-氯丹	21.676	372.6>265.9	30	372.6>263.9	22
11	狄氏剂	22.503	262.59>193	40	262.59>191	40
12	硫丹-II	23.629	194.67>124.9	30	194.67>123.1	30



注: 1~12 分别代表 α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、五氯硝基苯、 δ -六六六、七氯、艾氏剂、反式-氯丹、硫丹-I、顺式-氯丹、狄氏剂、硫丹-II

图 1 12 种有机氯农药的总离子流色谱图
Fig. 1 TIC of 12 kinds of organochlorine pesticides

浓度与其相应的峰面积有良好的线性关系, 12 种有机氯农药的相关系数(r^2)范围介于 0.9990~0.9999。12 种有机氯农药的基质混合校准曲线、线性相关系数(r^2)见表 2。

3.3 添加回收率、精密度和方法检出限

在茶叶空白基质中添加 12 种有机氯农药标准物质进行回收率实验, 添加水平分别为 0.01、0.04、0.1 $\mu\text{g/mL}$, 同一分析条件下, 每个添加水平重复测定 6 次, 计算各添加水平下的平均回收率及其相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。实验结果表明: 12 种有机氯农药的平均回收率为 69.30%~97.02%, RSD 为 0.56%~9.27%, 本法的加标

回收率和 RSD 能满足农药多残留检测的准确度和精密度要求。茶叶基质 3 个添加水平的平均回收率及 RSD 见表 3。

以信噪比 $S/N \geq 3$ 时对应的添加浓度定为本法的检出限, 实验结果表明: 12 种有机氯农药成分的检出限均小于 1 $\mu\text{g/kg}$, 具体见表 3。

3.4 实际样品检测

采取此法对 20 份茶叶样品(大栗树茶 2 份、普洱茶 5 份、绿茶 5 份、红茶 5 份、沱茶 3 份)进行测定分析, 均未检出上述的有机氯农药成分。

4 结论与讨论

本研究利用 Agilent 7890B/7000C 气质联用仪, 运用 QuEChERS 前处理技术, 建立了茶叶中 12 种有机氯农药残留同时检测的方法, 该法在保证重现性和准确性的同时, 提高了效率, 适合于检测部门实际工作中对大批量茶叶样品的检测。

QuEChERS 前处理方法用于蔬菜和水果中农残含量的检测已十分成熟, 但由于茶叶基质复杂, 许多复杂的化合物成分一起被提取出, 会对农药分析造成干扰, 同时也会严重影响检出限。为保证实验数据的准确性和精度, 进行空白实验及加标回收实验。空白实验显示无干扰, 表明分析过程无污染。在 3 个添加水平下, 茶叶基质中农药平均加标回收率为 69.30%~97.02%; RSD 均不超过 9.27%。国家标准 GB/T 27404-2008^[18]规定加标回收率范围为 60%~120%, RSD 不超过 43%。本研究建立的 QuEChERS 前处理方法用于茶叶中多农药残留的检测具有可行性。

表 2 12 种有机氯农药的基质混合校准曲线、线性相关系数
Table 2 Matrix-matched calibration curves and linear correlation coefficients (r^2) of 12 kinds of organochlorine pesticides

序号	名称	线性范围($\mu\text{g/mL}$)	校准曲线	线性相关系数 r^2
1	α -六六六	0.005~0.1	$Y=159.639114X-347.535089$	0.99942
2	β -六六六	0.005~0.1	$Y=81.294044X-270.124819$	0.99951
3	γ -六六六	0.005~0.1	$Y=100.898453X-321.694174$	0.99911
4	五氯硝基苯	0.005~0.1	$Y=38.285709X-100.870838$	0.99919
5	δ -六六六	0.005~0.1	$Y=82.934366X-272.237752$	0.99970
6	七氯	0.005~0.1	$Y=58.366672X-245.877618$	0.99937
7	艾氏剂	0.005~0.1	$Y=52.572080X-73.389063$	0.99951
8	反式-氯丹	0.005~0.1	$Y=33.509328X-65.662638$	0.99973
9	硫丹-I	0.005~0.1	$Y=13.501265X-16.018439$	0.99993
10	顺式-氯丹	0.005~0.1	$Y=33.075135X-73.864587$	0.99967
11	狄氏剂	0.005~0.1	$Y=21.472215X-31.524012$	0.99957
12	硫丹-II	0.005~0.1	$Y=11.449764X-21.357824$	0.99906

表 3 12 种有机氯农药茶叶基质中加标回收率、相对标准偏差和检出限(n=6)
Table 3 Recoveries, relative standard deviations and limits of detection for 12 kinds of organochlorine pesticides in tea (n=6)

序号	名称	0.01 µg/mL		0.04 µg/mL		0.1 µg/mL		检出限 (µg/kg)
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	
1	α-六六六	91.55	3.25	96.76	0.56	87.39	1.62	0.1
2	β-六六六	93.38	5.62	93.39	2.94	88.79	1.18	0.1
3	γ-六六六	93.82	1.99	94.69	0.88	88.33	1.63	0.1
4	五氯硝基苯	75.87	8.38	78.07	9.27	69.30	6.05	0.2
5	δ-六六六	91.56	5.26	90.89	4.12	88.43	2.31	0.1
6	七氯	97.02	3.16	91.56	1.47	88.39	1.90	0.2
7	艾氏剂	84.67	2.44	89.68	1.50	78.57	2.21	0.2
8	反式-氯丹	89.80	3.04	92.13	0.76	82.61	1.67	0.6
9	硫丹-I	83.13	5.84	92.05	3.15	83.07	2.26	1
10	顺式-氯丹	92.18	2.88	93.38	1.75	84.99	2.63	0.6
11	狄氏剂	83.58	5.24	89.77	1.31	79.62	2.46	0.6
12	硫丹-II	89.35	5.10	91.17	2.97	82.95	1.96	1

本研究前处理过程中,为除去样品中的大量色素而添加石墨化炭,由于上述农药结构式中含有平面结构,而石墨化炭会对具有平面结构的农药有一定的吸附作用,未添加少量甲苯致使农药不能很好地解析下来,导致有些农药的加标回收率较低。比如:五氯硝基苯在 3 个添加水平的加标回收率只有 75.87%、78.07%和 69.30%。但依据国标 GB/T 27404-2008 的规定,能满足检测要求。

参考文献

[1] Barriada-Pereira M, Serodio P, Gonzalez-Castro MJ, *et al.* Determination of organochlorine pesticides in vegetable matrices by stir bar sorptive extraction with liquid desorption and large volume injection-gas chromatography-mass spectrometry towards compliance with European Union directives [J]. *J Chromatogr A*, 2010, 1217(1): 119–126.

[2] 刘一军, 房超, 刘青, 等. 微柱固相萃取结合气相色谱-质谱法分析茶叶中有机氯农药[J]. *食品科技*, 2011, 36(4): 296–298.

[3] 赵琼晖, 靳保辉, 谢丽琪, 等. 气相色谱-质谱法测定茶叶中的 25 种有机氯农药残留[J]. *色谱*, 2006, 24(6): 629–632.

[4] 王吉祥, 牛之瑞, 冯雷, 等. SPE-GC-MS/MS 法测定茶叶中 49 种农药残留[J]. *食品研究与开发*, 2017, 38(13): 173–178.

[5] Anastassiades M, Lehotay SJ, Stajnbaher D. Quick, easy, cheap, effective, rugged and safe (QuEChERS) approach for the determination of pesticide residues [C]. *The 18th Annual Waste Testing and Quality Assurance Symposium Proceedings*, 2002: 231–241.

[6] Surma MK, Sadowska-Rociek AB, Cieřlik EJ. Evaluation of the QuEChERS method with GC-MS detection for the determination of organochlorine pesticides in food of animal origin [J]. *Food Anal Method*, 2014, 7(2): 366–376.

[7] 马杰, 李青, 白梅, 等. QuEChERS 前处理技术与在线凝胶渗透色谱-气相色谱质谱联用法测定蔬菜水果中 20 种农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(1): 20–26.

[8] EN 15662: 2008. Foods of plant origin-Determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE-QuEChERS-method [S].

[9] Lehotay SJ. Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate: collaborative study [J]. *J AOAC Int*, 2007, 90(2): 485–520.

[10] 蒋定国, 方从容, 杨大进, 等. 测定茶叶中 27 种有机氯和拟除虫菊酯农药多组分残留气相色谱法[J]. *中国食品卫生杂志*, 2005, 17(5): 385–389.

[11] Liu D, Min S. Rapid analysis of organochlorine and pyrethroid pesticides in tea samples by directly suspended droplet microextraction using a gas chromatography-electron capture detector [J]. *J Chromatogr A*, 2012,

- 1235: 166–173.
- [12] Ji J, Deng C, Zhang H, *et al.* Microwave-assisted steam distillation for the determination of organochlorine pesticides and pyrethroids in Chinese teas [J]. *Talanta*, 2007, 71(3): 1068–1074.
- [13] Li Y, Chen X, Fan C, *et al.* Compensation for matrix effects in the gas chromatography–mass spectrometry analysis of 186 pesticides in tea matrices using analyte protectants [J]. *J Chromatogr A*, 2012, 1266: 131–142.
- [14] 荣杰峰, 韦航, 黄伙水, 等. 羟基化多壁碳纳米管分散固相萃取/气相色谱-质谱测定茶叶中有机氯农药和拟除虫菊酯类农药残留[J]. *分析测试学报*, 2016, (1): 8–15.
- Rong JF, Wei H, Huang HS, *et al.* Determination of organochlorine and pyrethroid pesticides in tea by gas chromatography-mass spectrometry using hydroxylated multi-walled carbon nanotubes as dispersive solid-phase extraction sorbent [J]. *J Instrum Anal*, 2016, (1): 8–15.
- [15] Hou X, Lei S R, Guo L A, *et al.* Optimization of a multi-residue method for 101 pesticides in green tea leaves using gas chromatography–tandem mass spectrometry [J]. *Rev Bras Farmacogn*, 2016, 26(4): 401–407.
- [16] Cajka T, Sandy C, Bachanova V, *et al.* Streamlining sample preparation and gas chromatography–tandem mass spectrometry analysis of multiple pesticide residues in tea [J]. *Anal Chim Acta*, 2012, 743: 51–60.
- [17] Zhu P, Miao H, Du J, *et al.* Organochlorine pesticides and pyrethroids in Chinese tea by screening and confirmatory detection using GC-NCI-MS and GC-MS/MS [J]. *J Agric Food Chem*, 2014, 62(29): 7092–7100.
- [18] GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范 食品理化检测[S].
GB/T 27404-2008 Criterion on quality control of laboratories-Chemical testing of food [S].

(责任编辑: 姜 珊)

作者简介



李福敏, 助理工程师, 主要研究方向为农药、兽药残留及食品添加剂检测。
E-mail: 810944654@qq.com