

高效液相色谱-串联质谱法检测茶青中 124种农药残留

祝愿, 李俊, 蔡滔*, 庞宏宇, 王艺蓉, 杨亚, 周雪丽, 刘凯, 罗华兰, 王震, 杜楠
(贵州省农产品质量安全监督检验测试中心, 农业部农产品质量安全风险评估实验室(贵阳), 贵阳 550004)

摘要: **目的** 建立一种灵敏度高、准确性好、分析速度快, 可测定茶青中124种农药成分的高效液相色谱-串联质谱(high performance liquid chromatography-mass spectrometry, HPLC-MS)检测分析方法。**方法** 10 g茶青鲜叶粉末经20 mL 1%醋酸乙腈溶液提取后加入NaCl, 过氨基柱固相萃取净化。采用0.1%甲酸乙酸氨水(A), 0.1%乙酸胺甲醇(B)作为流动相进行梯度洗脱, 选择性离子多反应监测模式扫描(selective reaction monitoring, SRM), 检测器的数据采集为分段时间窗口采集。**结果** 本方法在10 min内完成124种目标化合物的分离分析。124种目标化合物的0.05、0.2 mg/kg添加水平的回收率为75.3%~93.6%, 相对标准偏差小于8.5%($n=6$), 方法定量限为0.3 mg/kg。**结论** 该方法快速、准确、灵敏, 适合测定茶青中124种药物残留。
关键词: 茶青; 液相色谱-串联质谱法; 农药残留

Determination of 124 pesticide residues in tea green by high performance liquid chromatography-mass spectrometry

ZHU Yuan, LI Jun, CAI Tao*, PANG Hong-Yu, WANG Yi-Rong, YANG Ya, ZHOU Xue-Li, LIU Kai, LUO Hua-Lan, WANG Zhen, DU Nan

(Guizhou Provincial Supervision and Testing Center for Agricultural Product Quality, Supervision and Safety Risk Evaluation Laboratory for Agricultural Product Quality, Ministry of Agriculture (Guiyang), Guiyang 550004, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 124 pesticides in tea green with high sensitivity, good accuracy and fast analysis speed by high performance liquid chromatography-mass spectrometry (HPLC-MS). **Methods** The 10 g fresh tea leaf powder was extracted by 20 mL 1% acetonitrile acetate solution, then added NaCl and purified by solid phase extraction with amino column. Gradient elution was carried out using 0.1% formic acid ammonia acetate (A) and 0.1% acetamidomethanol (B) as mobile phases, and selective reaction monitoring mode (SRM) was used. The data of the detector was collected by time windows. **Results** This method could complete the separation and analysis of 124 target compounds within 10 min. The recoveries at 2 spiked levels (0.05 and 0.2 mg/kg) of 124 target compounds were ranged from 75.3% to 93.6%, with the relative standard deviations (RSDs) less than 8.5% ($n=6$), and the limits of quantitation (LOQ) for the 124 pesticides were 0.3 mg/kg. **Conclusion** The proposed method is fast, accurate and sensitive, which is suitable for detecting 124 pesticides in tea green.

KEY WORDS: tea green; high performance liquid chromatography-mass spectrometry; pesticide residues

基金项目: 国家农产品风险评估项目(GJFP2018005)

Fund: Supported by the National Agriculture Product Risk Assessment Project (GJFP2018005)

*通讯作者: 蔡滔, 高级农艺师, 主要研究方向为农产品安全监管工作。E-mail: ct88win@163.com

*Corresponding author: CAI Tao, Senior Agronomist, Guizhou Provincial Supervision and Testing Center for Agricultural Product Quality, Ministry of Agriculture (Guiyang), Guiyang 550004, China. E-mail: ct88win@163.com

1 引言

作为贵州省“五张名片”之一,贵州省近年来大力发展茶产业。茶叶质量安全已成为保障茶叶产业可持续发展的重要基础^[1,2]。原食品药品监管总局关于进一步加强茶叶质量安全监管工作的通知[食药监食监〔2017〕29号],指出严把原料进厂安全关以提高茶叶的安全性,保障人民的生命安全。

茶青是生产茶叶的原材料,也是贵州省主要农产品之一。但对茶青农残未有明确检测方法,这给农业质检部门提出了亟待解决的质量安全监管问题^[3-5]。当前对茶青质量安全分析多依赖于茶青中农药残留的快检技术,但这一技术存在检测结果未有判定标准依据的尴尬处境。茶青的质量安全是监管茶叶安全的第一道防线,应加强茶青农残检测保障茶叶产业健康发展^[6,7]。目前中国茶叶中农药残留的检测方法中色谱法、色谱-质谱联用等技术应用最为广泛^[8-10]。高效液相色谱-串联质谱(high performance liquid chromatography-mass spectrometry, HPLC-MS)兼具色谱与质谱的优势,即在高通量与灵敏度下可检测多组分多类别的农药。诸多学者建立了以液相色谱-串联质谱联用,结合基质固相分散(matrix solid-phase dispersion, MSPD)、QuEChERS等新前处理技术的检测方法,能够定量分析茶叶中有机磷、拟除虫菊酯等农药,方法简单快速,但只能分析20种以下的农药,不能满足对茶叶中多种农药残留同时检测的要求^[11-13]。茶青农残检测方法的空白显著增加了成品茶中的农残检出的风险程度^[14-16]。

本实验建立一种HPLC-MS检测茶青中124种农药残留的方法,一次性同时快速定性、准确定量分析茶青中124种农药成分,解决了茶青中的124种农药残留检测液相色谱-质谱法的空白。有利于茶青农药残留检测的合法性、准确性,可为茶青中农药最大残留量制定提供大量的基础数据,逐步完善我国对茶叶质量安全风险监测依据,填补国内茶青的快速定性定量、准确定性定量检测液质方法的空白,以期茶叶原材料质量安全保障提供参考。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

LC-MS/MS 联用仪(LC-20AD XR-AB 4000 QTRAP, 美国ABI公司)。

乙腈、甲醇(色谱纯,美国天地公司);甲酸、乙酸铵、乙酸(色谱纯,美国Sigma公司);氨基(NH₂)固相萃取柱(500 mg/6 mL,美国安捷伦公司);124种农药标样:三唑啉、克百威、乙酰甲胺磷、吡虫啉、乙草胺、涕灭威、涕灭威亚风、涕灭威亚风、莠灭净、莠去津、阿维菌素、谷硫磷、密菌酯、苯霜灵、卞氨基嘌呤、苄嘧磺隆、联苯菊酯、联

苯三唑啉、噻嗪酮、甲萘威、多菌灵、克百威、丁硫克百威、氯虫苯甲酰胺、灭幼脲、氟啶脲、氯苯胺灵、毒死蜱、甲基毒死蜱、绿黄隆、噻虫胺、蝇毒磷、啉菌环胺、灭蝇胺、内吸磷、丁醚脲、二嗪磷、敌敌畏、苯醚甲环唑、除虫脲、乐果、烯酰玛琳、烯啶醇、二苯胺、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐、氟环唑、氰戊菊酯、灭线磷、乙螨唑、苯线磷、氯苯嘧啶醇、啶螨醚、腈苯唑、杀螟硫磷、仲丁威、啉啉酯、倍硫磷、氟虫脲、氟硅唑、己唑醇、噻嗪酮、啉虫脲、蝇虫威、氯唑磷、水胺硫磷、异丙威、稻温灵、伊维菌素、丁草胺、马拉硫磷、甲硫威、甲霜磷、甲胺磷、杀扑磷、灭多威、速灭威、甲黄隆、腈菌唑、烯啶虫胺、氧乐果、多效唑、对硫磷、戊菌唑、稻丰散、甲拌磷、亚胺硫磷、硫环磷、甲基环磷、伏杀硫磷、辛硫磷、甲拌磷风、甲拌磷亚风、抗蚜威、丙草胺、咪鲜胺、丙溴磷、扑草净、霜霉威、克螨特、丙环唑、乙丙草胺、残杀威、吡啶酮、吡啶密菌酯、啉啉灵、啉啉胺、啉啉磺隆、西玛津、治螟磷、氟胺氰菊酯、戊唑醇、特丁硫磷、噻菌灵、噻虫啉、噻虫嗪、甲基硫菌灵、啉虫酰胺、三唑啉、三唑醇、野麦畏、三唑磷、敌百虫、三环唑、苯酰菌胺(1 g/L,农业部环境监督检验测试中心(天津))。

2.2 样品前处理

提取:称取10 g茶青鲜叶粉末于离心管中,加入20 mL 1%醋酸乙腈溶液,高速匀浆提取后加入NaCl,充分震荡混匀后,离心分层,取上层清液备用;

净化:在氨基柱中加入约2 cm高无水硫酸钠,加样前先用5 mL 乙腈-甲苯(3:1, V:V)溶液预洗柱,当液面到达硫酸钠的顶部时,迅速吸取前述样品提取液4 mL转移至净化柱上,再用25 mL 乙腈-甲苯(3:1, V:V)溶液洗脱农药,所有滤液收集于100 mL梨形瓶中,在45 °C水浴中旋转浓缩至约0.5 mL,于35 °C下氮气吹干,2 mL 乙腈-水溶液溶解残渣,经0.2 μm微孔滤膜过滤后,供液相色谱-串联质谱测定。

2.3 液相色谱-串联质谱条件

色谱柱:Phenomenex Luna C₁₈(2) 100A(150 mm × 2 mm, 3 μm);流动相及梯度洗脱条件见表1;柱温:40 °C;进样量:2 μL;电离源模式:电喷雾电离(electrospray ionization, ESI+);雾化气:氮气;雾化气压力:60 psi;辅助气:50 psi;气帘气:25 psi;离子喷雾电压:5500 V;干燥气温度:650 °C;干燥气流速:10 L/min;监测离子对、碰撞气能量和源内碎裂电压参见表1。选择性离子多反应监测模式扫描(selective reaction monitor, SRM)。选用分段时间窗口采集检测器数据。

2.4 标准贮存液配置与标准曲线绘制

2.4.1 标准贮存液配制

甲醇配制质量浓度为100 mg/L的乙酰甲胺磷、吡虫啉等124种农药标准物质单标贮存液。分组配置10 mg/L标准

物质混合标贮存液。储存条件与时间: -18 ℃避光, 3 个月。

表 1 流动相及梯度洗脱 Table 1 Mobile phase and gradient elution		
总时间/min	A 0.1%甲酸乙酸氨水	B 0.1%乙酸胺甲醇
0.0	90	10
0.2	90	10
7.0	0	10
7.5	0	10
7.8	90	10
10.0	90	10

表 2 124 种农药保留时间及质谱参数 Table 2 Retention time and MS parameters of 124 kinds of pesticides									
序号	名称	英文名称	保留时间	母离子 (Q1)	子离子 (Q3)	碰撞能量 (CE)	正离子模式 优化去簇 电压 DP	射入 电压 EP	碰撞室射出 电压 CXP
1	三羟基克百威	3-hydroxycarbofuran	5.25	238.1	181.2	15	56	10	9
				238.1	163.2	19	56	10	8
2	乙酰甲胺磷	acephate	2.85	184.1	125	23	41	10	7
				184.1	142.9	13	41	10	7
3	吡虫啉	acetamiprid	5.27	223.2	126.1	29	56	10	4
				223.2	99.1	47	56	10	4
4	乙草胺	aectochlor	7.79	270.1	224.2	14.71	80.65	10	12.64
				270.1	148.3	27.3	80.65	10	7.04
5	涕灭威	aldicarb	6.01	208.3	88.9	21	13	10	8
				208.3	115.9	11	13	10	5
6	涕灭威风	aldicarbsulfone	3.74	223.3	147.9	11	60	10	3
				223.3	86.1	18	60	10	6
7	涕灭威亚风	aldicarb-sulfoxide	3.43	207.3	88.8	19	46	10	7
				207.3	132.2	8	46	10	11
8	莠灭净	ametryn	7.41	228.2	186.2	17.67	62.48	10	4.92
				228.2	138.2	30.27	62.48	10	6.37
9	莠去津	atrazine	7.03	216.1	174.1	19	71	10	4
				216.1	104	39	71	10	4
10	阿维菌素	avermectin	8.8	890.5	567.1	16	65	10	7
				890.5	305	28	65	10	3
11	谷硫磷	azinphos-methyl	7.17	318.1	261.1	10.13	58.33	10	13.16
				318.1	160.2	11.06	58.33	10	14.19
12	密菌酯	azoxystrobin	7.18	404.3	344.1	35	51	10	8
				404.3	372.1	21	51	10	8
13	苯霜灵	benalaxyl	7.94	326.3	294.1	15.18	65.94	10	16.86
				326.3	148.2	28.28	65.94	10	7
14	卞氨基嘌呤	benayl aminopurine	6.19	226	148.1	25.14	75	10	7.16
				226	91	33.83	75	10	8.01
15	苄嘧磺隆	bensulfuron methyl	7.13	411.2	182.2	25.99	72.97	10	3
				411.2	149.2	29.98	72.97	10	3

2.4.2 基质混合标准工作溶液配制
空白基质溶液与混合标贮存液配成多个系列(0.02、0.05、0.10、0.20、0.50 mg/L)的基质混合标准溶液。现配现用。

3 结果与分析

3.1 质谱条件选择

124 种农药的质谱条件及保留时间见表 2, 标样色谱图如图 1 所示。母离子选择依据为特性、丰度、质量数、对称性、重现性的一级碎片离子, 采用 SRM 模式当离子强度最大, 且母离子/子离子为 25%时, 为最优能量。

续表 2

序号	名称	英文名称	保留时间	母离子 (Q1)	子离子 (Q3)	碰撞能量 (CE)	正离子模式 优化去簇 电压 DP	射入 电压 EP	碰撞室射出 电压 CXP
16	联苯菊酯	bifenthrin	9.06	440.3	166.2	56	40	10	4
				440.3	181.1	17	40	10	4
17	联苯三唑醇	bitertanol	8.02	338	70	25	36	10	4
				338	269	15	36	10	4
18	噻嗪酮	buprofezin	8.42	306.3	116.1	21	31	10	5
				306.3	201.2	17	31	10	10
19	甲柰威	carbaryl	6.62	202.1	127.1	40	33	10	6
				202.1	145.1	12	33	10	7
20	多菌灵	carbendazim	5.16	192.3	132.1	41	41	10	6
				192.3	160.3	27	41	10	8
21	克百威	carbofuran	6.45	222.2	122.8	31	46	10	4
				222.2	165.2	17	46	10	8
22	丁硫克百威	carbosulfan	8.99	381.1	159.9	21	61	10	4
				381.1	118.1	29	61	10	4
23	氯虫苯甲酰胺	chlorantraniliprole	7.11	484	453.1	20.89	62.15	10	10.16
				484	286.1	17.73	62.15	10	16.84
24	灭幼脲	chlorbenzuron	7.9	309.2	139	42	50	10	6
				309.2	156	24	50	10	8
25	氟啶脲	chlorfluazuron	8.59	540	158.3	21	81	10	7
				540	383	25	81	10	8
26	氯苯胺灵	chlorpropham	7.57	214.1	185.9	7.44	55.07	10	9.95
				214.1	171.9	13.07	55.07	10	8.99
27	毒死蜱	chlorpyrifos	8.55	350	97.1	43	46	10	4
				350	198	23	46	10	10
28	甲基毒死蜱	chlorpyrifos-methyl	8.2	324	125.1	25	56	10	11.03
				322	125.1	25	56	10	5.88
29	绿黄隆	chlorsulfuron	6.19	358.3	167.3	25.97	61.32	10	8.03
				358.3	141.3	26.11	61.32	10	6
30	噻虫胺	clothianidin	5.02	250.2	132	25	35	10	10
				250.2	169.1	20	35	10	10
31	蝇毒磷	coumaphos	7.96	363.1	307.1	19	63	10	2
				363.1	227.2	34	63	10	2
32	啉菌环胺	cyprodinil	8	226.2	93.1	49.16	76	10	3.15
				226.2	108.1	38.65	76	10	4.02
33	灭蝇胺	cyromazine	2.1	167.3	68.2	45	61	10	4
				167.3	85.1	27	61	10	4
34	内吸磷	demeton(σ +s)	7.27	259.1	61	35	60	10	3
				259.1	89.2	8.25	16	10	11.07
35	丁醚脲	diafenthuiuron	8.61	385.2	286.8	37	96	10	4
				385.2	328.8	31	96	10	4
36	二嗪磷	diazinon	8.02	305.3	153.1	32	60	10	8
				305.3	169.1	31	60	10	8

续表 2

序号	名称	英文名称	保留时间	母离子 (Q1)	子离子 (Q3)	碰撞能量 (CE)	正离子模式 优化去簇 电压 DP	射入 电压 EP	碰撞室射出 电压 CXP
37	敌敌畏	dichlorvos	6.41	221.1	127.1	17	55	10	14.24
				221.1	109	25	55	10	4
38	苯醚甲环唑	difenoconazole	8.1	406.1	337.3	25	90	10	7
				406.1	251	36	90	10	11
39	除虫脲	diflubenzuron	7.84	311.2	158.1	37	51	10	7
				311.2	141.2	49	51	10	6
40	乐果	dimethoate	5.34	230.2	198.8	13	41	10	6
				230.2	125	31	41	10	6
41	烯酰玛琳	dimethomorph	7.41	388.2	165	47	76	10	8
				388.2	301.3	29	76	10	6
42	烯唑醇	diniconazole	8.16	326	159	39	71	10	4
				326	70	45	71	10	4
43	二苯胺	diphenylamine	7.67	170.1	152.1	35.15	36.57	10	6.96
				170.1	93.1	35.86	36.57	10	3.36
44	甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	emamectin benzoate	8.25	886.6	158.3	55	75	10	7
				886.6	126	72	75	10	5
45	氟环唑	epoxiconazol	7.69	330	141.2	26.9	82.97	10	12.21
				330	123.3	28.89	82.97	10	11.21
46	氰戊菊酯	esfenvalerate	8.68	437.3	208.3	19.72	48.59	10	10.98
				437.3	167.3	24.68	48.59	10	8.08
47	灭线磷	ethoprophos	7.75	243.1	97	46	33	10	3
				243.1	131	27	33	10	3
48	乙螨唑	etoxazole	8.54	360.2	304.2	25.21	90.5	10	17.29
				360.2	141.1	28.53	90.5	10	6.37
49	苯线磷	fenamiphos	7.77	304.2	217.1	31.13	72.33	10	11.8
				304.2	276.1	19.93	72.33	10	15.17
50	氯苯嘧啶醇	fenarimol	7.68	331.2	259.1	34.93	84.02	10	13.95
				331.2	268.3	31.13	84.02	10	11.97
51	啞螨醚	fenazaquin	8.9	307.2	147.1	29	37	10	2
				307.2	161.2	24	37	10	2
52	腈苯唑	fenbuconazole	7.71	337.2	70.1	55.2	85.96	10	12.04
				337.2	125.1	45.01	85.96	10	5.29
53	杀螟硫磷	fenitrothion	6.84	278.1	125	30	45	10	2.3
				278.1	143	30	45	10	1.5
54	仲丁威	fenobucarb	7.32	208.3	152.2	10.93	48.21	10	10
				208.3	95.1	14.28	48.21	10	10
55	啞螨酯	fenpyroximate	8.64	422.2	366.4	26.31	95.54	10	21.77
				422.2	135	35	95.54	10	21.77
56	倍硫磷	fenthion	7.96	279.1	169.1	25	58	10	12
				279.1	247.1	18	58	10	5
57	氟虫脲	flufenoxuron	8.45	489.2	141.2	6	81	10	4
				489.2	158.2	25	81	10	4
58	氟硅唑	flusilazole	7.75	316.2	165.2	37.12	32	10	7.85
				316.2	247.2	27.12	32	10	13.99
59	己唑醇	hexaconazole	8.04	314	159	37	46	10	4
				314	70	39	56	10	4
60	啞螨酮	hexytjiazox	8.53	353.1	168.1	35	50	10	1.8
				353.1	228.1	21	50	10	2.5

续表 2

序号	名称	英文名称	保留时间	母离子 (Q1)	子离子 (Q3)	碰撞能量 (CE)	正离子模式 优化去簇 电压 DP	射入 电压 EP	碰撞室射出 电压 CXP
61	啉虫脒	imidacloprid	4.9	256.1	209.3	21	41	10	11
				256.1	175.2	25	41	10	9
62	蝇虫威	indoxacarb	8.04	528	56	55	96	10	4
				528	203	51	96	10	4
63	氯唑磷	isazofos	7.57	314	120	40	70	10	9
				314	162	22	70	10	9
64	水胺硫磷	isocarbophos-h2o	7.87	273.1	121	40	67	10	11
				273.1	230.8	15	67	11	12
65	异丙威	isoprocarb	6.95	194.2	137.2	13	51	10	4
				194.2	95.1	20	51	10	4
66	稻温灵	isoprothiolance	7.48	291.1	157	20	80	10	3
				291.1	189.1	10	80	10	3
67	伊维菌素	Ivermectin	8.31	892.5	569.4	35	85	10	9
				892.5	307.3	35	85	10	9
68	丁草胺	machette	8.49	312.4	162.3	12.83	30.72	10	8.04
				312.4	238.2	12.83	30.72	10	12.78
69	马拉硫磷	malathion	7.49	331.2	285.1	12	44	10	6
				331.2	127.1	19	44	10	5
70	甲硫威	mercaptodimethur	7.41	225.9	121.1	27.73	77.3	10	10.08
				225.9	169	14.19	77.3	10	11.42
71	甲霜磷	metalaxyl	7	280.2	220.2	17	51	10	4
				280.2	192.3	21	51	10	4
72	甲胺磷	methamidophos	2.25	142.1	93.8	19	46	10	8
				142.1	125	19	46	10	4
73	杀扑磷	methidathion	7.16	303	85.2	29	41	10	4
				303	145.1	15	41	10	4
74	灭多威	methomyl	4.17	163.2	105.9	16	26	10	5
				163.2	87.8	13	26	10	9
75	速灭威	metolcarb	6.21	166.2	109.2	28.87	69.46	10	2.1
				166.2	97.1	50	69.46	10	2.1
76	甲黄隆	metsurfuron mehhyl	6.4	382.4	167.3	22.35	62.99	10	8.05
				382.4	199.2	33.87	62.99	10	10
77	腈菌唑	myclobutanil	7.54	289	125	41	51	10	4
				289	70	33	51	10	4
78	烯啶虫胺	nitenpyram	3.9	271.2	237.2	21	51	10	4
				271.2	126.1	41	51	10	4
79	氧乐果	omethoate	3.2	214.3	125	31	31	10	8
				214.3	183.1	17	31	10	9
80	多效唑	paclobutrazol	7.48	294.2	70.2	43	75.8	10	2.1
				294.2	125.3	50.2	75.8	10	11.09
81	对硫磷	parathion	7.87	292.2	264.1	15	60	10	5
				292.2	236	20	60	10	12
82	戊菌唑	penconazole	7.93	284	159	39	61	10	4
				284	70	29	61	10	4
83	稻丰散	phenthoste	7.85	321	275.2	10.04	58.17	10	15.47
				321	247.2	15.05	58.17	10	13.46
84	甲拌磷	phorate	8.17	261.2	199.2	12	29	10	10
				261.2	75.1	21	29	10	3

续表 2

序号	名称	英文名称	保留时间	母离子 (Q1)	子离子 (Q3)	碰撞能量 (CE)	正离子模式 优化去簇 电压 DP	射入 电压 EP	碰撞室射出 电压 CXP
85	亚胺硫磷	phosalone	8.05	368.1	322.1	13	61	10	7
				368.1	182.1	20	61	10	9
86	硫环磷	phosflan	5.85	256.2	168.1	24.5	83.88	10	8.86
				256.2	140.1	32.14	83.88	10	6.48
87	甲基环磷	phosflan methyl	4.51	228.3	168.1	21.37	56.49	10	5
				228.3	108.9	39.5	56.49	10	5.31
88	伏杀硫磷	phosphamidon	6.03	300.2	127.1	26.13	76.05	10	3
				300.2	227.1	19.47	76.05	10	11.97
89	辛硫磷	phoxim	8	299.1	77	43	56	10	12
				299.1	129.1	15	56	10	6
90	甲拌磷风	phroate foxide	6.9	277	171	20.94	52.88	10	8.44
				277	199	15.07	52.88	10	10.65
91	甲拌磷亚风	phroate sulfone	6.98	293	143.1	24	31	10	4
				293	171	14	31	10	4
92	抗蚜威	pirimicarb	6.8	239.3	195.3	15.84	90.97	10	1.79
				239.3	182	16.3	90.97	10	30
93	丙草胺	pretilachlor	8.25	312.3	176.3	40.09	58.06	10	9.09
				312.3	252.2	21.85	58.06	10	6
94	咪鲜胺	prochloraz	8.04	376.2	70.1	43	36	10	12
				376.2	308.1	16	36	10	7
95	丙溴磷	profenofos	8.33	373	345	18	60	10	4
				373	302.9	25	60	10	12
96	扑草净	prometryn	7.73	242.9	200	27.02	59.04	10	10.41
				242.9	158.1	34.02	59.04	10	5.05
97	霜霉威	propamocarb	3.24	189.2	73.9	35	51	10	4
				189.2	102.2	24	51	10	4
98	克螨特	propargite	8.54	368	175	21	26	10	4
				368	231	17	26	10	4
99	丙环唑	propiconazole	7.99	342.1	69.1	33	66	10	4
				342.1	159.1	43	66	10	4
100	乙丙草胺	propisochlor	7.8	284	176.2	36.59	82.07	10	11.09
				284	252.3	20.95	82.07	10	13.36
101	残杀威	propoxur	5.42	210.1	111.2	19	50.11	10	5
				210.1	168.2	11	50.11	10	8
102	吡啶酮	pymetrozaine	3.82	218.2	79.1	54.85	60	10	13.25
				218.2	105.1	27.35	60	10	8.88
103	吡啶密菌酯	pyraclostrobine	7.97	388.3	194.2	13.05	50.62	10	1.68
				388.3	164.2	24.81	50.62	10	8.27
104	哒螨灵	pyridaben	8.79	365.3	309.3	17	36	10	6
				365.3	147.1	39	36	10	7
105	嘧霉胺	pyrimethanil	7.46	200.2	82	26	56	10	3
				200.2	107.1	34	56	10	4
106	喹硫磷	quinalphos	7.91	299.2	163.2	32.46	70.66	10	14.99
				299.2	243.1	23.76	70.66	10	13.23
107	砒啶磺隆	rimsulfuron	6.43	432.1	325.2	20.32	80.12	10	18.07
				432.1	182.2	28.95	80.12	10	10
108	西玛津	simazine	6.51	202.1	124.3	25	66	10	4
				202.1	132.1	25	66	10	4
109	治螟磷	sulfotep	7.91	323	171.1	20	25	10	2
				323	115	41	25	10	2

续表 2

序号	名称	英文名称	保留时间	母离子 (Q1)	子离子 (Q3)	碰撞能量 (CE)	正离子模式 优化去簇 电压 DP	射入 电压 EP	碰撞室射出 电压 CXP
110	氟胺氰聚酯	tau-fluvalinate	8.72	503.1	181.3	33.99	77.43	10	9.22
				503.4	208.3	19.29	77.43	10	11.11
111	戊唑醇	tebuconazole	7.98	308	125	47	41	10	4
				308	70	39	41	10	4
112	特丁硫磷	terbufos	8.43	289	187	19	20	10	2
				289	103.1	14	20	10	4
113	噻菌灵	thiabendazole	5.84	202.1	175.1	30.67	78.03	10	7
				202.1	131.1	45.02	78.03	10	6
114	噻虫啉	thiacloprid	5.59	253.1	186.1	10	61	10	3
				253.1	126.1	20	61	10	3
115	噻虫嗪	thiamethoxam	4.32	292	181.3	33	51	10	8
				292	210.9	17	51	10	11
116	甲基硫菌灵	thiophanate-methyl	6.34	343.2	151.2	25.77	75	10	8.06
				343	151	25	46	10	4
117	唑虫酰胺	tofenpyrad	8.4	384	302	34	45	10	7
				384	197	40	45	10	10
118	三唑酮	triadimefon	7.55	294.3	224.9	17	81	10	12
				294.3	197.1	21	81	10	10
119	三唑醇	triadimenol	7.53	296.1	70.1	19	31	10	4
				296.1	227.2	15	31	10	4
120	野麦畏	triallate	7.77	304.1	262.2	21.51	66.23	10	5.17
				304.1	143	37.92	66.23	10	6.85
121	三唑磷	triazophos	7.57	314.1	119	53	60	10	5
				314.1	162.1	25	60	10	8
122	敌百虫	trichlorfon	5.33	274	220.9	22	32	10	4
				274	109	25	32	10	4
123	三环唑	tricyclazole	5.8	190	136	37	66	10	4
				190	163	31	66	10	4
124	苯酰菌胺	zoxamide	8.03	336.1	204.1	24.4	86.47	10	10.42
				336.1	187	31.95	86.47	10	9.26

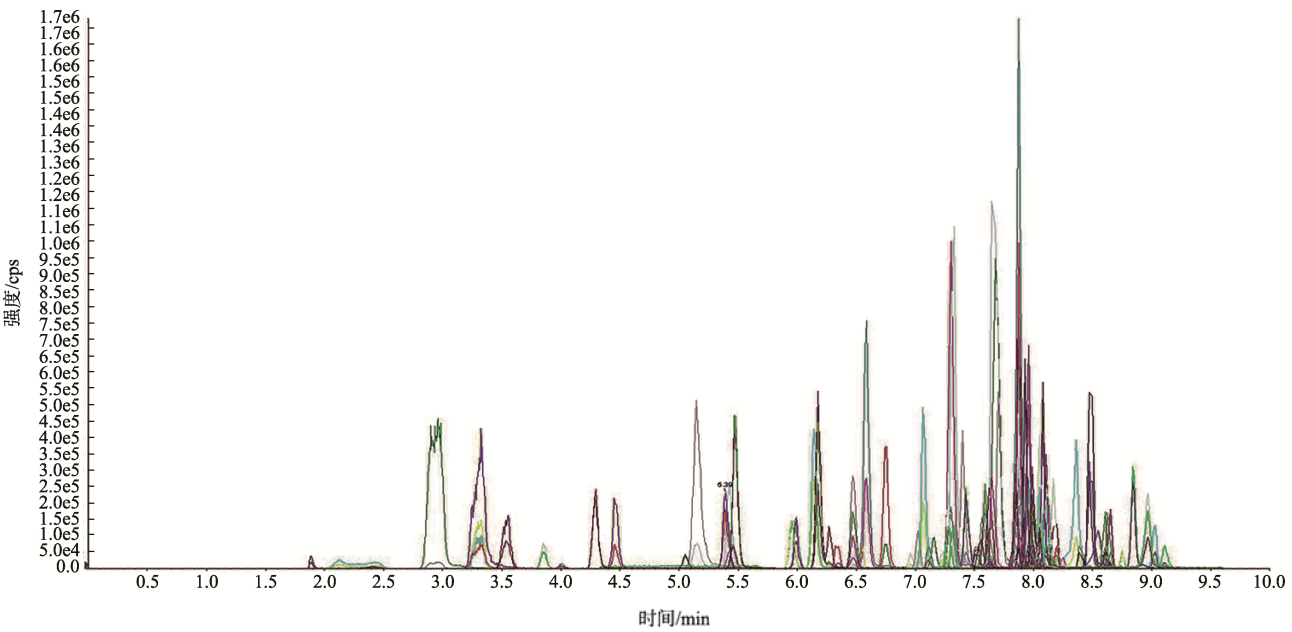


图1 标样(0.1 µg/mL) SRM 质谱图
Fig.1 SRM mass spectrogram of standard (0.1 µg/mL)

3.2 方法线性的测定

以定量离子峰面积(Y)为纵坐标, 质量浓度(X)为横坐标绘制标定量工作曲线, 并计算得到 124 种农药相关系数 r^2 (见表 3)。结果表明 124 种农药相关系数 $r^2>0.983$, 质量浓度在 0.02~0.50 $\mu\text{g/mL}$ 范围内具有良好线性关系, 同时质谱表现出较好的灵敏度。

3.3 重复性及回收率测定

称取 10 g 茶青样品, 添加 2 浓度水平(0.10、0.50 mg/kg), 每个浓度水平重复 6 次平行, 利用上述方法进行添加回收率试验, 平均回收率和精密度见表 3。从表 3 中可以看出, 方法达到了严格的定量准确性, 精密度和重复性。依据特征离子色谱峰的信噪比(S/N)=3 测算检出限(limit of detection, LOD), (S/N)=10 测算定量限(limit of quantitation, LOQ), 结果见表 3。从表 3 中可以看出, 124 种目标化合物的 0.05、0.2 mg/kg 添加水平的回收率为 75.3%~93.6%, 相对标准偏差小于 8.5%($n=6$), 方法定量限为 0.3 mg/kg。方法达到了严格的

定量准确性, 精密度和重复性。

3.4 质谱定性定量

在相同的条件下进行样品测定, 如果检出的色谱峰的保留时间与标准品相一致, 并且在扣除背景后的样品质谱图中, 所选择的离子均出现, 而且所选的离子丰度比与标准品的离子丰度比满足: 相对丰度 $> 50\%$, 允许 $\pm 20\%$ 偏差; 相对丰度 $> 20\% \sim 50\%$, 允许 $\pm 25\%$ 偏差; 相对丰度 $> 10\% \sim 20\%$, 允许 $\pm 30\%$ 偏差; 相对丰度 $\leq 10\%$, 允许 $\pm 50\%$ 偏差, 则可判断样品中存在这种农药。采用峰面积质量浓度标准曲线外标法定量分析。

3.5 样品的测定

利用本研究对采集的 5 个茶青样本进行农药残留检测, 每份样品平行重复检测 3 次, 对检出值计算相对标准偏差(RSD, $n=3$), 结果见表 4。结果说明实际样品检测相对标准偏差(RSD, $n=3$)为 3.2%~5.2%, 方法适用茶青样品中 124 种农药残留分析检测。

表 3 方法相关系数(r^2)、定量限、精密度和回收率($n=6$)
Table 3 Correlation coefficient (r^2), LOQ, precision and recovery of the method ($n=6$)

序号	名字	定量限	相关系数	平均回收率/%		精密度/%	
		LOQ/($\mu\text{g/kg}$)	r^2	0.05 mg/kg	0.2 mg/kg	0.05 mg/kg	0.2 mg/kg
1	3-羟基克百威	2.7	0.9941	81.9	89.1	2.5	2.5
2	乙酰甲胺磷	3.1	0.9962	78.2	87.1	3.8	3.4
3	吡虫啉	3.6	0.9935	92.5	84.2	6.4	3.6
4	乙草胺	3.1	0.9931	87.5	81.9	3.2	2.5
5	涕灭威	0.4	0.9920	86.2	81.9	6.3	4.0
6	涕灭威风	4.6	0.9921	81.6	88.6	6.4	4.1
7	涕灭威亚风	0.6	0.9935	87.8	75.3	6.2	5.0
8	莠灭净	1.9	0.9914	89.5	82.7	2.6	2.3
9	莠去津	3.1	0.9936	87.9	80.8	5.6	4.0
11	丙草胺	1.0	0.9926	86.3	82.5	5.9	5.6
12	阿维菌素	15.1	0.9968	81.4	90.2	5.6	3.6
13	谷硫磷	2.2	0.9915	88.6	85.5	7.5	4.9
14	噻菌酯	0.3	0.9912	84.5	82.7	3.6	2.6
15	苯霜灵	23.6	0.9881	80.9	85.9	2.6	2.4
16	苄嘧隆磺	2.5	0.9963	83.9	87.2	8.5	5.5
16	联苯菊酯	4.3	0.9930	87.8	89.6	6.5	5.5
17	联苯三唑醇	7.9	0.9948	85.6	88.9	8.5	6.7
18	噻嗪酮	0.5	0.9932	92.5	84.9	2.9	3.3
19	甲萘威	1.3	0.9956	85.6	87.5	4.6	4.2
20	多菌灵	0.9	0.9949	79.5	92.1	5.6	3.8
21	克百威	0.8	0.9925	85.6	91.0	7.6	5.9
22	丁硫克百威	2.8	0.9956	84.6	85.1	4.8	3.8
23	氯虫苯甲酰胺	2.6	0.9931	82.5	78.3	4.7	3.0
24	灭幼脲	1.0	0.9928	82.3	88.4	2.9	2.9
25	氟啶脲	16.0	0.9915	81.2	90.7	6.3	4.5

续表 3

序号	名字	定量限	相关系数	平均回收率/%		精密度/%	
		LOQ/(μg/kg)	r^2	0.05 mg/kg	0.2 mg/kg	0.05 mg/kg	0.2 mg/kg
26	氯苯胺灵	25.0	0.9908	83.6	89.3	3.6	5.1
27	毒死蜱	2.5	0.9936	88.9	87.0	5.4	4.7
28	甲基毒死蜱	14.9	0.9926	89.6	83.6	2.4	2.8
29	绿黄隆	6.6	0.9866	78.2	88.7	4.2	3.7
30	噻虫胺	50.1	0.9887	86.3	84.5	5.6	4.1
31	蝇毒磷	1.2	0.9934	86.3	84.9	5.9	4.4
32	啉菌环胺	3.6	0.9962	79.8	85.8	4.1	4.4
33	灭蝇胺	5.0	0.9936	86.5	82.1	5.4	3.1
34	内吸磷	4.8	0.9936	87.8	82.3	5.2	3.5
35	丁醚脲	3.0	0.9971	89.8	89.3	6.8	4.0
36	二嗪磷	4.5	0.9902	89.5	86.0	5.6	3.9
37	敌敌畏	10.8	0.9963	87.8	81.9	5.6	3.4
38	苯醚甲环唑	2.1	0.9936	95.5	89.6	5.7	4.3
39	除虫脲	2.9	0.9928	81.6	87.4	4.1	4.0
40	乐果	4.1	0.9893	87.9	92.6	5.9	3.6
41	烯酰玛琳	4.5	0.9900	87.8	82.4	2.4	2.3
42	烯唑醇	3.9	0.9921	80.2	85.6	3.5	2.1
43	二苯胺	9.2	0.9963	88.9	84.1	4.6	2.7
44	甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	0.6	0.9924	79.5	86.9	4.8	4.0
45	氟环唑	5.1	0.9864	81.2	87.1	4.8	4.3
46	氰戊菊酯	37.9	0.9863	86.3	85.6	5.2	4.3
47	灭线磷	3.2	0.9921	86.3	83.8	2.9	3.2
48	乙螨唑	5.1	0.9923	82.9	84.4	4.6	3.6
49	苯线磷	2.2	0.9932	89.2	80.9	2.8	2.8
50	氯苯嘧啶醇	9.4	0.9940	84.8	81.6	6.7	4.8
51	喹螨醚	7.8	0.9950	87.8	85.1	5.4	4.2
52	腈苯唑	1.7	0.9912	87.2	90.9	5.2	4.3
53	杀螟硫磷	9.2	0.9956	82.6	84.0	4.2	3.6
54	仲丁威	3.5	0.9912	86.2	85.7	3.1	2.7
55	唑螨酯	1.8	0.9923	88.5	86.1	5.6	3.9
56	倍硫磷	2.6	0.9925	84.2	84.9	4.7	3.6
57	氟虫脲	2.2	0.9916	83.6	89.8	5.1	4.2
58	氟硅唑	1.0	0.9963	84.5	79.3	6.8	5.4
59	己唑醇	4.2	0.9926	88.6	82.5	3.6	3.9
60	噻螨酮	2.0	0.9919	87.2	89.0	5.8	3.9
61	啉虫脒	0.6	0.9945	89.8	87.4	7.2	4.6
62	茚虫威	27.4	0.9916	80.2	83.6	5.7	4.1
63	氯唑磷	0.3	0.9932	86.3	87.2	1.8	3.0
64	水胺硫磷	16.1	0.9868	82.3	90.7	3.2	3.3
65	异丙威	0.9	0.9935	89.5	78.9	6.5	5.2
66	稻温灵	33.9	0.9928	79.6	83.5	4.8	4.6
67	伊维菌素	23.8	0.9895	83.9	87.4	3.5	2.7
68	丁草胺	0.8	0.9986	80.2	86.2	5.2	3.2
69	马拉硫磷	0.6	0.9925	89.2	86.0	5.7	5.0

续表 3

序号	名字	定量限	相关系数	平均回收率/%		精密度/%	
		LOQ/($\mu\text{g/kg}$)	r^2	0.05 mg/kg	0.2 mg/kg	0.05 mg/kg	0.2 mg/kg
70	甲硫威	0.8	0.9947	81.5	82.5	5.6	4.1
71	甲霜磷	6.3	0.9895	81.2	86.6	3.9	2.8
72	甲胺磷	7.8	0.9854	85.2	88.4	3.9	3.8
73	杀扑磷	1.8	0.9925	81.2	90.0	2.5	2.0
74	灭多威	2.2	0.9952	84.9	82.7	5.8	4.8
75	速灭威	11.9	0.9961	84.5	87.2	3.6	2.2
76	甲黄隆	0.8	0.9906	84.2	87.7	2.3	3.6
77	腈菌唑	5.2	0.9939	87.6	87.5	6.8	5.2
78	烯啶虫胺	5.7	0.9885	84.5	85.6	4.3	3.3
79	氧乐果	5.1	0.9839	87.2	91.7	4.5	4.8
80	多效唑	4.7	0.9914	84.5	80.2	6.5	4.9
81	对硫磷	40.6	0.9879	83.3	91.7	4.6	3.6
82	戊菌唑	8.2	0.9952	86.5	83.5	5.2	4.9
83	稻丰散	0.6	0.9936	93.6	85.8	6.2	4.6
84	甲拌磷	4.1	0.9918	82.3	81.0	6.5	5.2
85	亚胺硫磷	2.0	0.9982	82.6	87.0	7.2	3.7
86	硫环磷	0.6	0.9912	86.1	85.4	4.1	3.4
87	甲基硫环磷	0.6	0.9923	87.9	87.6	6.2	4.0
88	伏杀硫磷	0.6	0.9961	83.6	88.1	3.2	4.4
89	辛硫磷	1.5	0.9938	79.9	86.4	6.5	5.3
90	甲拌磷风	2.5	0.9925	78.8	86.3	4.8	2.8
91	甲拌磷亚风	1.7	0.9917	81.2	82.9	7.2	5.4
92	抗蚜威	1.9	0.9936	86.6	79.9	5.9	5.3
93	丙草胺	2.2	0.9942	78.9	84.2	5.6	4.3
94	咪鲜胺	1.3	0.9935	91.5	87.1	6.8	6.2
95	丙溴磷	6.2	0.9912	82.9	86.0	6.2	5.4
96	扑草净	6.1	0.9931	84.5	89.0	2.9	3.7
97	霜霉威	2.8	0.9915	84.8	87.5	5.6	3.5
98	克螨特	1.1	0.9926	89.5	81.6	4.2	3.9
99	丙环唑	7.9	0.9936	84.5	87.0	6.1	4.9
100	乙丙草胺	4.9	0.9965	84.5	75.3	4.2	3.6
101	残杀威	4.5	0.9912	84.6	85.1	6.4	5.6
102	吡蚜酮	8.1	0.9965	83.7	85.1	6.8	5.7
103	吡啶醚菌酯	0.7	0.9912	81.2	89.2	4.5	4.1
104	哒螨灵	1.0	0.9941	82.5	82.9	6.3	4.7
105	啉霉胺	5.3	0.9964	86.9	81.3	5.3	3.8
106	啉硫磷	1.4	0.9954	80.5	88.5	5.4	4.9
107	砒啉磺隆	0.3	0.9945	82.5	80.9	5.9	3.7
108	西玛津	4.8	0.9945	85.6	86.9	4.5	3.5
109	治螟磷	1.5	0.9968	86.5	91.3	6.5	4.7
110	氟胺氰菊酯	2.7	0.9963	82.6	86.9	3.6	2.8
111	戊唑醇	6.7	0.9881	88.5	92.7	5.2	4.0
112	特丁硫磷	0.9	0.9945	87.9	90.4	3.6	2.9
113	噻菌灵	1.0	0.9924	86.2	90.9	5.6	3.5

续表 3

序号	名字	定量限	相关系数	平均回收率/%		精密度/%	
		LOQ/(μg/kg)	r^2	0.05 mg/kg	0.2 mg/kg	0.05 mg/kg	0.2 mg/kg
114	噻虫啉	11.4	0.9959	89.8	86.1	4.6	4.2
115	噻虫嗪	0.7	0.9939	87.9	85.2	6.4	4.9
116	甲基硫菌磷	3.5	0.9916	81.2	90.8	4.9	2.9
117	啉虫酰胺	2.6	0.9925	79.2	82.5	6.7	5.5
118	三唑酮	0.6	0.9963	79.5	83.8	4.2	3.6
119	三唑醇	13.9	0.9957	81.5	92.1	4.3	4.0
120	野麦畏	1.2	0.9942	75.8	89.7	4.9	3.8
121	三唑磷	0.9	0.9921	82.2	86.8	6.4	3.6
122	敌百虫	15.5	0.9948	75.8	83.9	7.1	6.9
123	三环唑	1.1	0.9914	85.4	87.5	3.2	2.9
124	苯酰菌胺	5.0	0.9914	89.6	80.6	4.5	3.7

表 4 农药样品测定结果
Table 4 Determination results of pesticide samples

检出 农药	样品 1			样品 2			样品 3			样品 4			样品 5		
	检测 含量 /(μg/kg)	平均 含量 /(μg/kg)	标准 偏差/%	检测 含量 /(μg/kg)	平均 含量 /(μg/kg)	标准 偏差/%	检测 含量 /(μg/kg)	平均 含量 /(μg/kg)	标准 偏差/%	检测 含量 /(μg/kg)	平均 含量 /(μg/kg)	标准 偏差/%	检测 含量 /(μg/kg)	平均 含量 /(μg/kg)	标准 偏差/%
联苯 菊酯	1.18						1.23			-			-		
	1.21	1.23	4.64		-	-	1.31	1.27	3.17	-	-	-	-	-	-
	1.29						1.28			-			-		
氰戊 菊酯	-			0.225			-			-			-		
	-	-	-	0.211	0.21	4.23	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-			0.208			-			-			-		
啉虫脒	-			-			0.83			0.173			-		
	-	-	-	-	-		0.91	0.86	4.82	0.156	0.16	5.21	-	-	-
	-			-			0.85			0.163			-		
吡虫啉	-			-						-			0.055		
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			0.05	0.052	4.81
	-			-			-			-			0.052		

注：“-”表示低于检出限。

4 结 论

本文利用质谱检测器具有高灵敏度和高选择性的原理，一次性同时快速定性、准确定量分析茶青中 124 种农药成分，解决了茶青中的 124 种农药残留检测液相色谱-质谱法的空白。

此方法有利于茶青农药残留检测的合法性、准确性，可为茶青中农药最大残留量制定提供大量的基础数据，逐

步完善我国对茶叶质量安全风险监测依据，填补国内茶青的快速定性定量、准确定性定量检测液质方法的空白，适用于茶叶原材料质量安全性保障检测。

参考文献

[1] 李俊, 蔡滔, 周雪丽, 等. 三气相色谱-三重四级杆质谱法同时测定农药中 32 种隐性添加成分[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(13): 3219-3225.
Li J, Cai T, Zhou XL, et al. Simultaneous determination of 32 kinds of

- implicitly added ingredients in pesticides by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(13): 3219–3225.
- [2] 王健, 刘路, 申流柱, 等. 毕节市茶叶农药残留监测与对策分析[J]. *安徽农业科学*, 2018, 46(11): 164–166.
- Wang J, Liu L, Shen LZ, *et al.* Monitoring and countermeasures of pesticide residues in tea in Bijie city [J]. *Anhui Agric Sci*, 2018, 46(11): 164–166.
- [3] 王金鑫. 基于欧盟官网通报不合格茶叶信息分析茶叶农残现状及应对措施[J]. *中国茶叶*, 2018, (1): 37–39.
- Wang JX. Analysis of the present situation of tea pesticide residues and countermeasures based on the information of unqualified tea [J]. *Chin Tea*, 2018, (1): 37–39.
- [4] 钟茂生. 液相色谱-串联质谱法测定茶叶中 24 种农药残留[J]. *福建分析测试*, 2018, (1): 13–18.
- Zhong MS. Determination of 24 pesticide residues in tea by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Fujian Anal Test*, 2018, (1): 13–18.
- [5] 李福敏, 邵林. 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[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(6): 169–174.
- Li FM, Shao L. Simultaneous determination of 12 kinds of organochlorine pesticide residues in tea by QuEChERS pretreatment method with gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(6): 169–174.
- [6] 郑娣, 叶延东, 鲁芳. 气相色谱-三重四级杆串联质谱法测定茶叶中茚虫威、溴虫腈、啉虫脒残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(12): 4919–4924.
- Zheng D, Ye YD, Lu F. Determination of indoxacarb, chlorfenapyr and acetamiprid residues in tea by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(12): 4919–4924.
- [7] 金莉莉, 郝振霞, 高贵威, 等. 超高效液相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱法测定茶叶中 21 种农药残留量[J]. *茶叶科学* 2018, 38(6): 595–605.
- Jin LL, Hao ZX, Gao GW, *et al.* Determination of 21 pesticide residues in tea by ultra performance liquid chromatography orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. *J Tea Sci*, 2018, 38(6): 595–605.
- [8] 李玮, 贾彦博, 林伟杰, 等. 分散固相萃取净化-气相色谱-质谱联用法测定茶叶中 7 种杀螨杀虫类农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(9): 3485–3490.
- Li W, Jia YB, Lin WJ, *et al.* Determination of 7 pesticides residues in tea by gas chromatography-mass spectrometry combined with dispersive solid phase extraction [J]. *J Food Saf Qual*, 2017, 8(9): 3485–3490.
- [9] 张应龙, 张学娜, 杜国辉, 等. 茶叶中农药残留测定综述[J]. *福建茶叶*, 2018, 40(3): 13.
- Zhang YL, Zhang XN, Du GH. *et al.* Review of determination of pesticide residues in tea [J]. *Fujian Tea*, 2018, 40(3): 13.
- [10] 郭红勤, 詹磊. 在线固相萃取-气相色谱质谱法测定茶叶中 11 种农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(5): 1346–1350.
- Guo HQ, Zhan L. Determination of 11 pesticide residues in tea by on-line solid phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(5): 1346–1350.
- [11] Cao YL, Tang H, Chen DZ, *et al.* A novel method based on MSPD for simultaneous determination of 16 pesticide residues in tea by LC-MS/MS [J]. *J Chromatogr B*, 2015, (998–999): 72–79.
- [12] 鲍慶天, 裴少芬, 唐杏燕, 等. QuEChERS 结合高效液相色谱串联质谱快速检测速溶茶粉中八种农药残留[J]. *食品与发酵工业*, 2018, 44(5): 232–236.
- Bao AT, Pei SF, Tang XY, *et al.* Rapid determination of 8 pesticide residues in instant tea power by QuEChERS-HPLC-MS/MS [J]. *Food Ferment Ind*, 2018, 44(5): 232–236.
- [13] 陈磊, 上官良敏, 付凤富. 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.
- Chen L, Shangguan LM, Fu FJ. Simultaneous determination of seven carbamates, neonicotinoids and diafenthionuron pesticide residues in tea by QuEChERS-HPLC-MS/MS [J]. *Sci Sin: Chem*, 2016, 46(3): 302.
- [14] 刘妍慧, 于常红, 刘岩, 等. 基质固相分散萃取-高效液相色谱串联质谱法(HPLC-MS-MS)同时测定茶叶中 11 种农药的残留量[J]. *茶叶科学*, 2014, (3): 271–278.
- Liu YH, Yu CH, Liu Y, *et al.* Simultaneous determination of 11 kinds of pesticide residues in tea by HPLC-MS-MS [J]. *J Tea Sci*, 2014, (3): 271–278.
- [15] Pang GF, Fan CL, Zhang F, *et al.* High-throughput GC/MS and HPLC/MS/MS techniques for the multiclass, multiresidue determination of 653 pesticides and chemical pollutants in tea [J]. *J AOAC Int*, 2011, 94(4): 1253–1296.
- [16] 施杰, 来庆华, 郭思聪, 等. 茶叶农药残留与检测技术[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(5): 1243–1249.
- Shi J, Lai QH, Guo SC, *et al.* Pesticide residue and detection technology of tea [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(5): 1243–1249.

(责任编辑: 武英华)

作者简介

祝 愿, 硕士, 主要研究方向为农产品食品质量。

E-mail: 522620881@qq.com

蔡 滔, 高级农艺师, 主要研究方向为农产品安全监管工作。

E-mail: ct88win@163.com