

晒青毛茶中 37 种除草剂农药残留气相色谱-串联质谱测定

毛静春*, 满红平, 谭文涵, 吕生, 罗正刚

(普洱市质量技术监督综合检测中心, 普洱 665000)

摘要: **目的** 采用气相色谱-串联质谱建立晒青毛茶中 37 种除草剂残留量的检测方法。**方法** 茶叶样品经乙腈过夜浸泡、常温常压振摇提取后, 采用商品化固相萃取柱(solid phase extraction column, SPE)小柱净化、浓缩, 以环氧七氯为内标、正己烷定容, 气相色谱-串联质谱(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)在多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式下对 37 种除草剂进行定性、定量分析。通过检出限、定量限、加标回收率、线性范围验证方法的可行性。**结果** 37 种农药在 0.025~0.8 mg/L 范围内均呈现良好的线性关系, 相关系数 r^2 均大于 0.995; 方法的检出限和定量限范围分别为 0.0007~0.05 mg/kg 和 0.002~0.09 mg/kg; 在 0.025、0.05、0.1 mg/kg 3 个加标水平下, 其加标回收率为 72.4%~109.8%, 相对标准偏差均小于 8%。**结论** 该方法检出限、定量性、精密性、准确性和回收率均满足茶叶中除草剂农药残留测定的要求。

关键词: 茶叶; 除草剂残留; 气相色谱串联质谱

Determination of 37 herbicide residues in sun dried green tea using gas chromatography-tandem mass

MAO Jing-Chun*, MAN Hong-Ping, TAN Wen-Han, LV Sheng, LUO Zheng-Gang

(Pu'er Comprehensive Technical Testing Center, Pu'er 665000, China)

ABSTRACT: Objective A gas chromatography-tandem mass spectrometric (GC-MS/MS) method has been developed for simultaneous determination of 37 herbicide residues in sun dried green tea. **Methods** The target analyses were extracted with acetonitrile by shaking under room pressure and temperature, purified by commercialized SPE pillar followed concentration, dissolved by epoxy heptachlor as internal standard and determined using n-hexane. The qualitative and quantitative analysis of the 37 herbicide residues were detected by GC-MS/MS with multi-reaction-monitor (MRM) mode. The method was validated according to the limit of detection, limit of quantitative, the percentage of recovery and linearity range. **Results** All the 37 pesticides showed good linear relationship in the range of 0.025~0.8 mg/L, and the correlation coefficient r^2 was greater than 0.995. The detection limit and quantitative limit were 0.0007~0.05 mg/kg and 0.002~0.09 mg/kg, respectively. At the standard addition levels of 0.025, 0.05 and 0.1 mg/kg, the standard addition recovery was 72.4%~109.8%, and the relative standard deviation was less than 8%. **Conclusion** The detection limit, quantification, precision, accuracy and recovery all meet the requirements of determination of herbicide pesticide residues in tea.

*通讯作者: 毛静春, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 1028526736@qq.com

*Corresponding author: MAO Jing-Chun, Master, Engineer, Pu'er Comprehensive Technical Testing Center, Pu'er 665000, China. E-mail: 1028526736@qq.com

KEY WORDS: tea, herbicide residue, gas chromatography-tandem mass

1 引言

中国是茶的发源地,是世界上最早发现并利用茶的国家,作为世界的产茶大国,发展茶叶种植、提升质量与产量,对改善民生、促进国民经济发展具有深远意义。我国茶叶种植主要分布在华南、西南、江南、江北 4 大茶区,地跨中热带、边缘热带、南亚热带、中亚热带和暖温带等 5 个气候区,其生长环境降雨量充沛、空气湿度大,有利于杂草大量生长,据统计目前茶园杂草种类已多达 241 种^[1]。茶园杂草与茶树竞争有限空间内的水、肥,遮蔽阳光,助长病虫害的滋生蔓延,进而干扰茶树的生长影响茶叶的品质和产量。化学除草剂的使用是目前防治茶园杂草、保障茶叶产量的有效手段之一,可有效克服人工除杂草费用高的问题。但除草剂对茶园杂草实施杀灭的同时,也有部分被茶树根系吸收进入茶树各部位积累,目前虽有除草剂安全剂的协同作用促进除草剂在目标作物中的代谢,但有关其在茶树中代谢的研究数据鲜有报道^[2],对于除草剂在茶树组织中的迁移累积数据也较少^[3,4]。因此,为保证茶叶终产品的安全性、科学指导茶叶生产质量控制,建立茶叶中除草剂残留分析方法亟待解决。目前茶园除草剂常用的检测方法主要有色谱法^[5,6]和色谱质谱联用法^[7,8],有关单一化学结构类别的除草剂报道较为常见,如苯氧乙酸类除草剂^[9]、酰胺类除草剂^[10]等,而多种结构类别的除草剂同时检测的报道不多。随着除草剂在茶园中大量盲目的使用,必然导致杂草抗药性的产生^[11,12],为解决杂草抗性,选择两种具有不同作用机制的除草剂进行混用或制成混剂已被证明是一个治理杂草抗性行之有效而又切合实际的治理策略^[13],与此同时也对多结构、多类型除草剂高通量检测提出新的挑战。为此,本文以晒青毛茶为基质,建立了三嗪类、酰胺类、取代脲类等 37 种多类除草剂的气相色谱串联质谱分析方法,以期为茶叶中除草剂多农药残留监测和防控提供有效技术手段。

2 材料与方法

2.1 仪器、试剂及材料

7000B 三重串联四级杆气相色谱质谱仪(配电子轰击离子源(EI),美国 Agilent 公司); SC-3612 低速离心机(安徽中科中佳科学仪器有限公司); N-EVAP 112 氮吹仪(美国 Organomation 公司); 涡旋搅拌混匀器(英国 Grant 公司); BSA2243 分析天平(德国 sartorius 公司); IKA HS 501 振荡器(德国 IKA 仪器设备有限公司); 微量可调移液枪(100~1000 μL , 德国 Eppendorf 公司); Clearnet TPT 固相萃取柱(500 mg, 6 mL, 杭州赛析科技有限公司)。

乙腈、甲苯、丙酮、甲醇(色谱纯,美国 J.T.BAKER 公司); 37 种农药标准品和环氧七氯(纯度 99%以上,天津农业部环境保护科研监测所)。

茶叶空白基质样品为云南普洱晒青毛茶。

2.2 茶叶样品处理

准确称取 2.0 g(精确到 0.01 g)茶叶粉末样品,置于 50 mL 塑料离心管中,加入 25 mL 乙腈浸泡过夜,次日在振荡器上以 300 r/min 的速率振荡 30min,以 4500 r/min 的速率离心 5 min,准确移取 10 mL 于 50 $^{\circ}\text{C}$ 水浴条件下用平缓氮气流浓缩至 2 mL 待净化。

先用 5 mL 的乙腈:甲苯(3:1, V:V)预淋洗 Clearnet TPT 固相萃取柱,将上述所得的浓缩液过萃取柱,以 15 mL 的乙腈:甲苯(3:1, V:V)混合溶液洗脱目标物,收集流出液于 50 $^{\circ}\text{C}$ 水浴条件下用平缓氮气流吹至净干,用 0.9 mL 正己烷,0.1 mL 内标液定容并过 0.45 μm 有机滤膜,制成样品溶液,气相色谱-串联质谱(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)测定。

2.3 标准液的配置

单标储备液:准确移取 100 μg 的各标准溶液至 10 mL 容量瓶中,用色谱纯甲醇、乙腈或丙酮溶解定容至刻度(根据溶解性选择定容液),得 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的单标储备液。内标液环氧七氯浓度为 4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。各单标液置于 -5 $^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中保存。

混合农药标准储备液:根据各农药在仪器上的响应值配置混合标准储备液,于 -5 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中备用。

基质匹配标准工作液:取适量的混合标准溶液,利用茶叶空白样品经 1.2 节处理得到的基质匹配标准工作液,配制系列基质匹配工作液浓度为 0.025、0.05、0.1、0.2、0.5、0.8 mg/L,其中内标溶液的浓度均为 0.4 mg/L。

2.4 色谱、质谱条件

色谱条件:DB-17MS 色谱柱(37 m \times 250 μm , 0.25 μm); 柱温升温程序:柱温在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下保持 1 min,以 37 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 160 $^{\circ}\text{C}$ 保持 0 min,再以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 295 $^{\circ}\text{C}$ 保持 10 min; 进样口温度 280 $^{\circ}\text{C}$; 载气为纯度 99.999 % 的高纯氮,流速为 1.2 mL/min; 进样器温度 280 $^{\circ}\text{C}$; 进样模式:不分流进样,进样量 1 μL 。

质谱条件:离子化模式 EI, 电子能量 70 eV; 离子源温度 280 $^{\circ}\text{C}$; 气相色谱质谱接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$; 扫描方式多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM); 溶剂延迟时间 5 min。

3 结果与讨论

3.1 前处理方法的选择

茶叶基质复杂,同时检测 37 种除草剂残留,所涉及

的农药极性差异较大, 在选择提取溶剂时在保证目标组分彻底提取的前提下需尽量避免茶叶基质中干扰组分被提取, 增加净化的负担, 因此本实验采用乙腈作为提取溶剂。为减少色谱系统维护频次, 该方法选择商品化茶叶专用柱 Clearnet TPT 作为提取液净化柱, 经小柱净化后, 淋洗液流出液呈清澈透明, 浓缩, 净干, 后再次用正己烷定容溶解目标物待分析时, 体系溶液清澈透明, 目标分析体系中色素去除效果明显。

3.2 农药仪器测定参数优化

在选定的实验条件下, 首先对质量浓度为 0.1 mg/L 的各单标农药标准品在 50~450 质量范围内分别进行一级质谱扫描, 得到各农药的准分子离子峰和碎片离子峰, 各化合物分别选择选取丰度较强的至少 3 对离子对, 初步建立质谱扫描方法。配置 0.1 mg/L 的 37 种除草剂基质混合标准溶液进行质谱扫描, 从基质混合标准溶液扫描谱图中选择干扰较小的一组定量离子和至少一组定性离子建立最终的质谱扫描方法。同时优化得到使每个离子对强度达到最

大的碰撞能量。各农药的质谱参数见表 1。

3.3 检出限、定量限、标准曲线及线性范围的测定

由于茶叶中含有大量色素、茶叶碱、咖啡碱等有机物, 在分析过程中会产生较明显的基质效应而影响分析结果的准确性^[14]。故本实验除去分析离子对的初筛用纯标品, 最终检测方法确定、检出限、定量限、标准曲线均用基质匹配标准工作液。

将基质匹配标准工作液稀释成 0.025~0.8 mg/L 质量浓度的系列标准工作液, 以相对峰面积 $Y(A_{\text{目标农药}}/A_{\text{环氧七氟}})$ 对应的相对质量浓度 $X(C_{\text{目标农药}}/C_{\text{环氧七氟}})$ 绘制标准曲线。把每种农药信噪比大于等于 3 的添加浓度确定为该方法的最低检出限(Limit of detection, LOD), 信噪比大于等于 10 的添加浓度定为本方法的最低定量限(limit of quantification, LQQ)。该方法中 37 种除草剂的线性范围、线性相关系数、LOD、LOQ 和日本与欧盟对茶叶中农药最大残留限量值(maximum residue limit, MRL)^[15,16]列于表 2。

表 1 37 种除草剂的 GC-MS/MS 分析参数及保留时间
Table 1 GC-MS/MS parameters and retention times for 37 herbicides

编号	农药中文名称	农药英文名称	保留时间/min	定量离子对 (m/z)	碰撞电压/V	定性离子对 (m/z)	碰撞电压/V
1	氟乐灵	trifluralin	8.577	306/160	25	306/264, 306/206	5/15
2	乙丁氟灵	benfluralin	8.688	292/160	25	292/265, 292/207	5/15
3	氯苯胺灵	chlorpropham	10.147	127/92	20	153/90	25
4	氟草隆	fluometuron	10.252	232/72	10	232/73, 232/71	5/5
5	炔苯酰草胺	propyzamide	11.934	173/146	10	173/109, 173/110	20/30
6	野麦畏	tri-allate	12.511	268/184	10	268/227, 268/110	20/30
7	绿谷隆	monolinuron	12.567	126/99	15	125/90, 155/110	10/10
8	特丁津	terbutylazine	12.679	214/71	20	214/132, 214/110	10/15
9	异噁草松	clomazone	12.721	125/89	15	127/89, 204/110	15/20
10	西玛津	simazine	12.866	201/173	5	201/187, 201/110	5/10
11	乙草胺	acetochlor	14.188	222.9/132.2	20	222/142, 174/146	5/10
12	二甲吩草胺	dimethenamid	14.361	232/154	10	154/121, 154/112	20/20
13	甲草胺	alachlor	14.632	188/132	15	188/130	40
14	二甲草胺	dimethachlor	14.633	197/148	10	209.9/134.1	10
15	敌稗	propanil	15.228	161/99	30	217/161, 219/162	10/10
16	异丙甲草胺	metolachlor	15.816	237/162	10	237/133, 240/162	30/10
17	氟噻草胺	flufenacet	15.847	151/136	10	151/95, 123/95	30/20
18	噻草酮	metribuzin	15.965	198/82	20	182/47, 182/115	25/10
19	氯酞酸甲酯	chlorthal-dimethyl	16.061	301/223	25	301/273, 301/167	15/40
20	禾草丹	thiobencarb	16.429	259/100	5	257/72, 257/100	20/5
21	二甲戊灵	pendimethalin	17.195	252/162	5	252/209, 252/192	5/5
22	氟咯草酮	flurochloridone	17.348	311/174	15	311/187, 311/103	25/15
23	噁草酮	oxadiazon	19.004	175/112	15	175/148, 175/76	5/40

续表 1

编号	农药中文名称	农药英文名称	保留时间/min	定量离子对 (m/z)	碰撞电压/V	定性离子对 (m/z)	碰撞电压/V
24	敌草胺	napropamide	20.084	128/72	5	271/100, 271/72	15/15
25	除草醚	nitrofen	21.396	202/139	20	283/203, 283/162	15/20
26	唑草酮	carfentrazone-ethyl	22.041	312/113	20	312/264, 312/151	15/15
27	吡氟酰草胺	diflufenican	22.789	266/247	15	266/246, 266/237	15/15
28	吡草醚	pyraflufen-ethyl	22.98	412/350	15	412/340, 349/307	15/15
29	苯草醚	aclonifen	22.977	264/183	25	264/212, 264/195	10/15
30	炔草酯	clodinafop-propargyl	23.348	266/91	15	237/130, 349/267	15/10
31	禾草灵	diclofop-methyl	23.725	253/162	20	253/226, 253/190	10/10
32	氟吡酰草胺	picolinafen	24.375	237/146	25	237/211, 237/95	15/35
33	环草啶	lenacil	25.189	153/136	15	153/110, 153/81	15/20
34	乳氟禾草灵	lactofen	26.225	344/223	15	344/301, 344/179	5/35
35	三甲苯草酮	tralkoxydim	27.869	137/57	10	283/57, 283/227	35/5
36	喹禾灵	quizalofop free acid	31.004	299/193	35	299/256, 299/91	15/35
37	丙炔氟草胺	flumioxazin	35.893	354/327	15	354/204, 354/176	10/5

表 2 37 种除草剂的线性回归方程、相关系数、线性范围、检出限、定量限和 MRL 值

Table 2 Regression equations, correlation coefficients, LOD, LOQ and MRL values of 37 herbicides

编号	农药中文名称	农药英文名称	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)	线性方程	相关系数 r^2	MRL/(mg/kg) (欧盟/日本)
1	氟乐灵	trifluralin	0.004	0.01	$Y=8.154167X+0.047860$	0.9993	0.05/0.05
2	乙丁氟灵	benfluralin	0.002	0.006	$Y=19.907028X+0.145592$	0.9994	0.1/
3	氯苯胺灵	chlorpropham	0.003	0.009	$Y=49.258049X-0.201050$	0.9992	0.05/
4	氟草隆	fluometuron	0.01	0.04	$Y=23.796205X+0.218416$	0.9997	0.02/0.02
5	炔苯酰草胺	propyzamide	0.0009	0.003	$Y=244.376335X-1.783728$	0.9995	0.05/0.05
6	野麦畏	tri-allate	0.007	0.02	$Y=15.092291X+0.228055$	0.9992	0.1/
7	绿谷隆	monolinuron	0.008	0.02	$Y=51.724152X-0.180661$	0.9993	0.05/0.05
8	特丁津	terbuthylazine	0.007	0.02	$Y=48.247074X-0.272118$	0.9995	0.05/
9	异噁草松	clomazone	0.001	0.004	$Y=301.284972X+0.344371$	0.9991	0.05/0.02
10	西玛津	simazine	0.004	0.01	$Y=49.449442X+0.757444$	0.9998	0.05/
11	乙草胺	acetochlor	0.003	0.01	$Y=52.724831X-0.034787$	0.9998	0.05/
12	二甲吩草胺	dimethenamid	0.0009	0.003	$Y=110.104885X-0.651494$	0.9997	0.05/
13	甲草胺	alachlor	0.006	0.02	$Y=62.298651X-0.249975$	0.9998	0.05/
14	二甲草胺	dimethachlor	0.002	0.006	$Y=118.694415X-0.007248$	0.9996	0.05/
15	敌稗	propanil	0.004	0.01	$Y=151.555334X+0.354526$	0.9996	0.05/
16	异丙甲草胺	metolachlor	0.001	0.005	$Y=207.054024X-0.803719$	0.9997	0.05/
17	氟噻草胺	flufenacet	0.002	0.006	$Y=171.895443X-0.036236$	0.9997	0.05/
18	噻草酮	metribuzin	0.003	0.01	$Y=121.394872X+0.028690$	0.9988	0.1/0.1
19	氯酞酸甲酯	chlorthal-dimethyl	0.002	0.005	$Y=125.729149X+0.037267$	0.9998	0.05/
20	禾草丹	thiobencarb	0.004	0.01	$Y=41.509015X-0.123010$	0.9998	0.05/
21	二甲戊灵	pendimethalin	0.007	0.02	$Y=41.791192X-0.685976$	0.9993	0.05/
22	氟咯草酮	flurochloridone	0.01	0.03	$Y=33.460373X-0.169047$	0.9996	0.1/

续表 2

编号	农药中文名称	农药英文名称	检出限 (mg/kg)	定量限 (mg/kg)	线性方程	相关系数 r^2	MRL/(mg/kg) (欧盟/日本)
23	噁草酮	oxadiazon	0.004	0.01	$Y=137.861718X-0.379245$	0.9997	0.05/
24	敌草胺	napropamide	0.007	0.02	$Y=153.750770X-0.812951$	0.9997	0.05/
25	除草醚	nitrofen	0.01	0.03	$Y=48.689412X-1.474892$	0.9996	0.02/
26	唑草酮	carfentrazone-ethyl	0.05	0.01	$Y=5.035195X-0.010107$	0.9996	0.02/0.1
27	吡氟酰草胺	diflufenican	0.0007	0.002	$Y=84.932911X+0.011443$	0.9997	0.05/0.002
28	吡草醚	pyraflufen-ethyl	0.007	0.05	$Y=3.883948X+0.001732$	0.9996	0.1/
29	苯草醚	aclonifen	0.01	0.04	$Y=37.324925X-1.264048$	0.9997	0.05/
30	炔草酯	clodinafop-propargyl	0.007	0.02	$Y=48.497760X-1.471245$	0.9993	/0.02
31	禾草灵	diclofop-methyl	0.002	0.008	$Y=156.981683 X-0.260680$	0.9998	0.05/
32	氟吡酰草胺	picolinafen	0.006	0.02	$Y=86.647584X-0.515522$	0.9996	0.05/
33	环草啶	lenacil	0.002	0.008	$Y=287.752454X-0.547669$	0.9995	0.1/
34	乳氟禾草灵	lactofen	0.02	0.08	$Y=11.232546X-0.644741$	0.9922	0.05/
35	三甲苯草酮	tralkoxydim	0.002	0.007	$Y=120.007459X-0.898041$	0.9998	0.05/
36	喹禾灵	quizalofop free acid	0.01	0.04	$Y=30.03078X-0.180364$	0.9999	0.05/
37	丙炔氟草胺	flumioxazin	0.03	0.09	$Y=7.926325X-0.187773$	0.9993	0.1/

从表 2 数据可以看出, 在 0.025~0.8 mg/L 质量浓度范围内, 各目标分析物与内标物相对峰面积 $Y(A_{\text{目标农药}}/A_{\text{环氧七氟}})$ 对应的相对质量浓度 $X(C_{\text{目标农药}}/C_{\text{环氧七氟}})$ 均呈良好的线性关系, 相关系数均大于 0.995, 方法最小检出限范围为 0.0007~0.05 mg/kg, 最低定量限范围为 0.002~0.09 mg/kg。目前国内对于茶叶中农药残留的限量只有 50 项指标, 不包含以上 37 种农药, 但欧盟和日本对以上 37 种农药在茶叶中的残留有明确的限量要求, 将方法中各农药的检出限、定量限与日本、欧盟对茶叶中该项指标的最大残留限量值进行对比, 表明该方法检出限和定量限均能满足日本和欧盟对茶叶中该 37 中农药最大残留限量的检测要求。

3.4 方法的精密度和回收率

在 2.0 g 已知空白基质晒青毛茶中分别加入 0.025、0.05、0.1 mg/kg 3 个水平的混合标准品, 静置 30 min, 使茶叶充分吸收标准品, 然后按 2.2 中的方法提取、净化并检测。每个添加水平进行 6 次平行实验, 计算各农药的平均回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD), 以考察方法的准确度和精密度, 具体结果见表 3。

从表 3 回收率和相对标准偏差数据可以看出, 在 0.025、0.05、0.1 mg/kg 3 个添加水平下平均回收率范围为 72.4%~109.8%, 相对标准偏差在 0.8%~8% 范围内, 回收率和精密度数据均满足 GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》对检测方法确认回收率范围和精密度的要求, 表明该方法具有良好的准确度和精密度, 能够完全满足晒青毛茶中 37 种除草剂残留分析检测的实际要求。

4 结 论

本研究建立了气相色谱串联质谱同时检测晒青毛茶中 37 种除草剂农药残留的方法, 该方法前处理与 GB/T 23204-2008、GB 23200.13-2016 和 GB/T 23376-2009 操作简单, 显著减少了前处理工作量和降低成本, 且回收率和精密度数据均满足 GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》对检测方法确认回收率范围和精密度的要求, 检出限和定量限均能满足日本和欧盟对茶叶中该 37 中农药最大残留限量的检测要求, 因此可用作批量茶叶中 37 种除草剂残留快速筛选及精确定量的检测方法。

表 3 三个添加水平下茶叶中 37 种除草剂的加标回收率及其相对标准偏差($n=6$)
Table 3 Average recovery and relative standard deviation of 37 herbicides at three spiked levels in tea ($n=6$)

编号	农药中文名称	农药英文名称	加标水平					
			0.025 mg/kg		0.05 mg/kg		0.1 mg/kg	
			平均值/%	RSD/%	平均值/%	RSD/%	平均值/%	RSD/%
1	氟乐灵	trifluralin	90.8	5.3	77	1.9	86	2.3
2	乙丁氟灵	benfluralin	87.1	2.9	72.8	5.3	84	3.1
3	氯苯胺灵	chlorpropham	101.8	2.2	90.8	3.7	96.1	1.7
4	氟草隆	fluometuron	72.4	4.2	80.6	2.5	84.6	1.6
5	炔苯酰草胺	propyzamide	100.8	1	99.8	1.5	95.3	0.9
6	野麦畏	tri-allate	96.6	4.4	82.1	4.2	87.4	2.4
7	绿谷隆	monolinuron	106.2	2.6	98.5	3.1	92.8	1.5
8	特丁津	terbuthylazine	86	5.3	98.9	2.6	95	1.3
9	异噁草松	clomazone	100.2	2.1	88.5	1.3	97	0.8
10	西玛津	simazine	97.5	8	97.4	3.6	94	3.1
11	乙草胺	acetochlor	98.5	1.4	95.8	3.0	91.2	2.1
12	二甲吩草胺	dimethenamid	101.5	3.4	91.1	2.5	94	2.7
13	甲草胺	alachlor	92.8	2.3	97.6	1.9	95.9	1.9
14	二甲草胺	dimethachlor	93.5	2.6	95.6	1.2	93	1.1
15	敌稗	propanil	108	7.7	106.1	2.4	102.5	2.1
16	异丙甲草胺	metolachlor	102.2	1.6	99.4	1.2	95.3	1.8
17	氟噻草胺	flufenacet	100.5	3.3	104.9	1.8	99	2.6
18	噻草酮	metribuzin	93.2	3.1	103.1	1.2	94.5	2.9
19	氯酞酸甲酯	chlorthal-dimethyl	97.8	3.8	93.9	3.6	91	1.7
20	禾草丹	thiobencarb	102.5	1.5	98.8	3.7	95.7	1.8
21	二甲戊灵	pendimethalin	109.8	1.3	109.1	6.7	106.7	1.4
22	氟咯草酮	flurochloridone	104.8	2.5	104.2	1.2	100.9	1
23	噁草酮	oxadiazon	98.5	6.4	97.9	5.6	95.9	3.5
24	敌草胺	napropamide	108.5	5.2	98.8	3.2	97.4	2.7
25	除草醚	nitrofen	97.9	3.2	99.2	2.3	96	1.2
26	唑草酮	carfentrazone-ethyl	103.6	4.2	100.5	4.8	99.8	2.9
27	吡氟酰草胺	diflufenican	99.2	5.6	94.5	3.8	96.2	2.9
28	吡草醚	pyraflufen-ethyl	102.8	2.2	99.2	3.8	95.8	1.4
29	苯草醚	aclonifen	92.3	3.4	96.9	4.1	94.8	3.2
30	炔草酯	clodinafop-propargyl	87.9	3	96.7	1.3	95.8	1.9
31	禾草灵	diclofop-methyl	95.5	4.3	97.4	2.3	94.6	4.4
32	氟吡酰草胺	picolinafen	100	3.6	91.6	1.4	94.1	1.8
33	环草啶	lenacil	98.5	3.2	98.1	1.9	95.4	1.2
34	乳氟禾草灵	lactofen	93.4	2.8	95.4	5.7	97.3	2.6
35	三甲苯草酮	tralkoxydim	89.4	2.2	85.6	1.1	90.7	1.4
36	喹禾灵	quizalofop free acid	93.9	4.7	90.4	1.4	97	1.3
37	丙炔氟草胺	flumioxazin	88.5	5.9	89.2	3.5	90.1	2.2

参考文献

- [1] 齐蒙, 吴慧平, 李叶云, 等. 中国茶园杂草有效名录[J]. 中国茶叶, 2019, 41(3): 29-35.
Qi M, Wu HP, Li YY, *et al.* The legitimate name of tea garden weeds in China [J]. *Chin Tea*, 2019, 41(3): 29-35.
- [2] Rosinger C. Herbicide safeners: An overview [J]. *Julius-Kühn-Archiv*, 2014, (443): 516-525.
- [3] 郭家刚, 侯如燕. 茶园除草剂作用机理及残留检测研究进展[J]. 中国茶叶加工, 2015, (1): 24-30.
Guo JG, Hou RY. Research advances on the action mechanism and residues determination of herbicide in tea plantation [J]. *Chin Tea Process*, 2015, (1): 24-30.
- [4] Biswas PK, Hemphill DD. Role of growth regulators in the uptake and metabolism of s-triazine herbicide by tea leaves [J]. *Nature*, 1965, 207(4993): 215-216.
- [5] 肖亮, 王园朝, 成美容. 基质固相分散-反相高效液相色谱测定茶叶中苯胺类除草剂残留[J]. 茶叶科学, 2010, 30(1): 52-56.
Xiao L, Wang YC, Cheng MR. Determination of phenylureas herbicide residues in tea with matrix solid-phase dispersion-RP-HPLC [J]. *J Tea Sci*, 2010, 30(1): 52-56.
- [6] 白沙沙, 李芝, 臧晓欢, 等. 磁性石墨烯固相萃取-分散液液微萃取-气相色谱法测定水和绿茶中酰胺类除草剂残留[J]. 分析化学, 2013, 41(8): 1177-1182.
Bai SS, Li Z, Zang XH, *et al.* Graphene-based magnetic solid phase extraction-dispersive liquid liquid microextraction combined with gas chromatographic method for determination of five acetanilide herbicides in water and green tea samples [J]. *Chin J Anal Chem*, 2013, 41(8): 1177-1182.
- [7] 颜鸿飞, 黄志强, 张莹, 等. 气相色谱-质谱法测定茶叶中29种酸性除草剂的残留量[J]. 色谱, 2009, 27(3): 288-293.
Yan HF, Huang ZQ, Zhang Y, *et al.* Determination of 29 acidic herbicide residues in tea by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2009, 27(3): 288-293.
- [8] Huang Y, Shi T, Luo X, *et al.* Determination of multi-pesticide residues in green tea with a modified QuEChERS protocol coupled to HPLC-MS/MS [J]. *Food Chem*, 2019, 275: 255-264.
- [9] 徐东峰, 赵岩, 李文川, 等. 检测苯氧羧酸类除草剂的样品前处理方法研究进展[J]. 化学分析计量, 2018, (6): 121-124.
Xu DF, Zhao Y, Li WC, *et al.* Advances in sample pretreatment methods for detection of phenoxy carboxylic herbicides [J]. *Chem Anal Meterage*, 2018, (6): 121-124.
- [10] 李建勋, 孙梦园, 胡雪艳, 等. 顶空固相微萃取结合气相色谱-三重四极杆质谱法快速测定茶叶中11种酰胺类除草剂残留[J]. 分析测试学报, 2017, (11): 65-71.
Li JX, Sun MY, Hu XY, *et al.* Rapid Determination of 11 amide herbicides in tea by headspace solid-phase micro-extraction combined with gas chromatography-Triple quadrupole mass spectrometry [J]. *J Inst Anal*, 2017, (11): 65-71.
- [11] 李健, 李美, 高兴祥, 等. 杂草抗药性及其机理研究进展[J]. 山东农业科学, 2016, 48(12): 165-170
Li J, Li M, Gao XX, *et al.* Herbicide resistance and its mechanism of weed [J]. *Shandong Agric Sci*, 2016, 48(12): 165-170
- [12] Chodová D, Mikulka J, Kočová M, *et al.* Origin, mechanism and molecular basis of weed resistance to herbicides [J]. *Plant Protection Sci*, 2018, 40(4): 151-168.
- [13] 张朝贤, 黄红娟, 崔海兰, 等. 抗药性杂草与治理[J]. 植物保护, 2013, 39(5): 99-102.
Zhang CX, Huang HJ, Cui HL, *et al.* Herbicide-resistant weeds and their management [J]. *Plant Prot*, 2013, 39(5): 99-102.
- [14] Li Y, Wang Z, Gao F, *et al.* Selection of representative matrices for the multiresidue analysis of pesticides in tea by GC-MS/MS [J]. *Anal Methods*, 2018, (10): 855-866.
- [15] EU pesticides database. pesticides EU-MRLs [EB/OL]. <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides-es/eu-cu-Pesticidesdatabase/public/?event=pesticide.residue.selection&language=EN>.
- [16] The Japan Food Chemical Research Foundation. Residue limits agricultural chemicals [EB/OL]. <https://www.ffcr.or.jp/en/zanryu/mrls-of-agricultural-chemicals-feed-additives-and-veterinary-drugs-in-food-revision-of-mrls-of-agricultural-chemicals-feed-additives-and-veterinary-drugs-in-foods-september-1.html>.

(责任编辑: 王欣)

作者简介



毛静春, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品检测。

E-mail: 1028526736@qq.com