

非衍生化液相色谱-串联质谱法测定茶叶中 草铵膦残留量

赵佳胤¹, 魏峰¹, 俞秋红¹, 胡贝贞^{2*}

(1. 南京海关纺织工业产品检测中心, 无锡 214101; 2. 绍兴海关综合技术服务中心, 绍兴 312000)

摘要: 目的 建立非衍生化液相色谱-串联质谱法测定茶叶中草铵膦残留的分析方法。**方法** 茶叶样品经超纯水均质提取, HR-X 固相萃取小柱净化, 采用非衍生化液相色谱-串联质谱法直接测定, 电喷雾离子源负离子模式下采用多反应监测模式监测, 同位素内标法定量。**结果** 在优化的条件下, 草铵膦在 5~200 µg/L 范围内呈良好的线性关系, 相关系数为 0.9998, 方法定量限为 0.1 mg/kg。方法平均回收率为 84.2%~104.9%, 相对标准偏差低于 7.6%。**结论** 本方法前处理简单、准确性好、灵敏度高, 可用于绿茶、红茶、乌龙茶、普洱茶等茶叶中草铵膦残留量的测定。

关键词: 茶叶; 草铵膦; 非衍生化; 液相色谱-串联质谱法

Determination of glufosinate ammonium residue in tea by nonderivative liquid chromatography-tandem mass spectrometry

ZHAO Jia-Yin¹, WEI Feng¹, YU Qiu-Hong¹, HU Bei-Zhen^{2*}

(1. Nanjing Customs Industrial Products Testing Center, Wuxi, 214101, China;
2. Comprehensive Technical Service Center of Shaoxing Customs, Shaoxing, 312000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of glufosinate ammonium residue in tea by nonderivative liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** Tea samples were homogenized and extracted by ultra-pure water and purified by HR-X solid phase extraction column. The contents were directly detected by nonderivatization liquid chromatography-tandem mass spectrometry, monitored by multi-reaction monitoring method under the negative ion mode of electrospray ion source, and quantified by isotopic internal standard method. **Results** Under optimized conditions, glufosinate-ammonium showed a good linear relationship in the range of 5–200 µg/L, and the correlation coefficient was 0.9998, and limit of quantification was 0.1 mg/kg. The average recoveries were 84.2%–104.9% and the relative standard deviations were less than 7.6%. **Conclusion** The proposed method is simple, accurate and sensitive, which is suitable for detecting glufosinate-ammonium residue in green tea, black tea, oolong tea and Pu'er tea.

KEY WORDS: tea; glufosinate-ammonium; non derivatization; liquid chromatography-tandem mass spectrometry

*通讯作者: 胡贝贞, 高级工程师, 主要研究方向为食品中残留物的色谱质谱分析。E-mail: hubeizhen_001@163.com

*Corresponding author: HU Bei-Zhen, Senior Engineer, Comprehensive Technical Service Center of Shaoxing Customs, Yanan Road No.301, Yuecheng District, Shaoxing 312000, China. E-mail: hubeizhen_001@163.com

1 引言

草铵膦是德国赫斯特公司于 20 世纪 80 年代开发的新型灭杀性除草剂, 随着全球范围的百草枯、草甘膦禁限用不断扩大, 农药抗性问题的非选择性和多抗转基因作物需求增长, 近年来草铵膦市场发展明显加快, 草铵膦继草甘膦之后, 成长为第二大除草剂^[1]。草铵膦属广谱触杀型除草剂, 内吸作用不强, 与草甘膦杀根不同, 草铵膦先杀叶, 通过植物蒸腾作用可以在植物木质部进行传导, 其速效性在百草枯和草甘膦之间。百草枯因为毒性问题已在 23 个国家被禁限用, 草甘膦、百草枯在我国经过 30 多年的长期频繁使用, 抗性难除杂草越来越多, 导致防效下降, 而草铵膦因作用机制独特, 对一些难治杂草及对草甘膦和百草枯产生抗性的杂草有较好的防除效果^[2], 故近年来使用频率不断上升, 特别是在茶园中的使用日益增加, 其残留问题越来越受到关注。

欧盟和日本分别规定茶叶中草铵膦的残留限量为 0.1、0.3 mg/kg, 我国 GB 2763-2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》^[3]规定了茶叶中草铵膦的残留限量为 0.5 mg/kg。草铵膦的结构与草甘膦类似, 含有膦酸基、羟基和氨基, 为强极性的两性化合物, 难挥发, 紫外光区无吸收, 在常规液相柱上难以保留。林森煜等^[4]报道采用离子色谱法测定, 虽然草铵膦在离子色谱柱上保留较好, 但是离子色谱法仅凭保留时间定性, 在测定茶叶这种基质复杂的样品中容易导致假阳性, 且电导检测器的灵敏度远低于质谱法。已有的草铵膦残留测定的文献报道主要采用柱前衍生化-液相色谱-串联质谱法测定, 主要涉及茶叶^[5-7]、植物源食品^[8-11]、水质和土壤^[12-15]等样品基质, 我国最新颁布的国家标准 GB 23200.108-2018《食品安全国家标准 植物源性食品中草铵膦残留量的测定 液相色谱-质谱联用法》^[16]规定了蔬菜水果、食用菌、茶叶、谷物等植物源食品中草铵膦残留的测定方法, 以上方法均通过茚三酮(9-fluorenylmethyl chloroformate, Fmoc-Cl)在碱性介质中衍生, 衍生产物在 C₁₈ 液相柱上保留较好, 但是衍生化操作复杂耗时, 且过量的衍生试剂进入仪器对液相柱、质谱等部件不利。近年来, 非衍生化液相色谱-串联质谱法测定草铵膦的文献逐渐增多, 主要涉及水果^[17,18]、咖啡^[19]、食用油^[20]、水质^[21]、尿液和血^[22,23]等样品基质, 但鲜少有使用非衍生化液相色谱-串联质谱法测定茶叶中草铵膦的报道。因此本研究建立非衍生化液相色谱-串联质谱法测定茶叶中草铵膦的残留, 以为茶叶品质的监控提供参考。

2 材料与方法

2.1 实验材料

2.1.1 实验仪器

LC30A 超高压液相色谱仪-LCMS8060 三重四级杆质

谱仪(日本 Shimadzu 公司); T18 型高速均质器(德国 IKA 公司); ST16 R 离心机、24 位固相萃取装置(美国 Thermo 公司); Q-POD Element 超纯水系统(美国 Millipore 公司)。

2.1.2 试剂与材料

草铵膦(CAS No.77182-82-8, 纯度 97.5%, 德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司); 草铵膦-d₃ 盐酸盐(CAS No.1323254-05-2, 纯度 98.0%, 同位素纯度 98.9%, 加拿大 Toronto Research Chemicals 公司); 甲醇、甲酸(色谱纯, 美国 Tedia 公司); 实验用水为超纯水(美国 Millipore 公司); HR-X 固相萃取柱(60 mg/3 mL, 德国 Macherey-Nagel 公司); C₁₈ 固相萃取柱(1000 mg/6 mL, 德国 Macherey-Nagel 公司); Atlantis Hilic 柱(100 mm×2.1 mm, 3 μm, 美国 Waters 公司); Shodex Asahipak NH₂P-50 4D 柱(150 mm×4.6 mm, 5 μm, 日本昭和电工公司); Hypercarb 多孔石墨碳色谱柱(100 mm×2.1 mm, 3 μm, 美国 Thermo fisher 公司)。

茶叶样品来自客户委托检测的样品。

2.2 实验方法

2.2.1 标准溶液的配制

称取草铵膦标准品 10 mg(精确至 0.01 mg), 用超纯水溶解并转移至 100 mL 容量瓶中, 用超纯水定容至刻度, 配制成 100 μg/mL 标准储备液; 称取草铵膦-d₃ 标准品 1 mg(精确至 0.01 mg), 用超纯水溶解并转移至 10 mL 容量瓶中, 用超纯水定容至刻度, 配制 100 μg/mL 标准储备液。分别取 100 μg/mL 的草铵膦和草铵膦-d₃ 标准储备液各 1 mL 的, 用超纯水稀释分别定容至 10 mL, 配制成 10 μg/mL 的草铵膦和草铵膦-d₃ 标准工作液。

制作校准曲线用工作溶液制备: 各取 10 μg/mL 的草铵膦溶液 200、100、50、25、10、5 μL, 分别加入 10 μg/mL 的草铵膦-d₃ 溶液 25 μL, 分别用超纯水定容至 10 mL, 配成含草铵膦-d₃ 同位素 25 μg/L 的 200、100、50、25、10、5 μg/L 的系列浓度标准工作溶液, 供 LC-MS-MS 测定后制作标准曲线。

2.2.2 试样制备

取茶叶 200 g 样品放入粉碎机中粉碎, 样品全部过 425 μm 的标准网筛。混匀, 制备好的试样装入洁净的塑料密封袋并做好标记, 阴凉干燥处保存。

2.2.3 提取和净化

取 1.0 g 茶叶样品, 加入 10 μg/mL 的草铵膦-d₃ 溶液 50 μL, 加入 20 mL 水浸泡 30 min, 然后 15000 r/min 高速均质提取 1 min, 9000 r/min 高速离心 5 min, 取上清液待净化。

取 HR-X 小柱依次用 3 mL 甲醇、3 mL 水预活化, 备用。取 0.5 mL 待净化液加到柱子上, 弃去流出液, 再加 0.5 mL 待净化液加到柱子上, 收集流出液于 5 mL 离心管中。收集的洗脱液过 0.22 μm 尼龙滤膜后供 LC-MS-MS 测定。

2.2.4 色谱和质谱测定条件

(1) 色谱条件: Hypercarb 多孔石墨碳色谱柱 (100 mm×2.1 mm, 3 μm); 流动相: 甲醇/0.1%甲酸, 流速为 0.2 mL/min, 洗脱程序为 0~5 min, 10%甲醇→50%甲醇, 5.01~7.00 min, 恢复至 10%甲醇; 柱温: 35 °C; 进样量: 5 μL。

(2) 质谱条件: 电喷雾离子(electron spray ionization, ESI)源: 负离子扫描, 离子源接口电压: 4.0 kV; 雾化气(氮气/空气): 3.0 L/min, 加热气(空气): 10 L/min, 干燥气(氮气): 10 L/min, 碰撞气(氩气): 270 pka; 接口温度: 300 °C, DL 温度: 250 °C, 加热模块温度: 400 °C; 检测器电压: 2.12 kV; 扫描模式: 多反应监测模式(multiple reaction monitoring, MRM), 具体条件见表 1。

3 结果与分析

3.1 质谱条件的优化和选择

各取 0.1 μg/mL 的草铵膦和草铵膦-d₃标准溶液注入直接注入质谱, 在负离子模式下进行母离子、子离子、碰撞能量等条件的自动优化, 选取响应最强的 3 对离子对, 分

别为草铵膦离子对 180.0→85.2、180.0→95.2、180.0→136.2, 草铵膦-d₃离子对 183.1→65.2、183.1→98.2、183.1→139.2。在实际样品测定时发现, 茶叶基质对草铵膦离子对 180.0→85.2 在低浓度时产生严重干扰、离子对 180.0→136.2 基线噪音较大, 而离子对 180.0→95.2 干扰最小, 故选择离子对 180.0→95.2 为定量离子对, 草铵膦-d₃选择 183.1→98.0 为定量离子对。优化后的质谱参数见表 1, 标准溶液 MRM 色谱图见图 1。

3.2 色谱柱的选择和流动相条件的优化

草铵膦极性大, 采用非衍生化法直接测定草铵膦, 关键在于选择合适的色谱柱和流动相, 使其得到有效保留并与杂质有效分离。陈莉等^[18]采用常规 C₁₈ 色谱柱, 但草铵膦在柱子上保留弱, 实际样品检测时未与杂质得到有效基线分离; 张月等^[19]采用常规亲水作用的 Hilic 柱分离, 但草铵膦在柱子上保留极弱, 峰型拖尾; Marilda 等^[20]采用的 Hypercarb 柱分析了食用油中的草甘膦、氨甲基磷酸和草铵膦, 获得了较好的峰型; Tao 等^[22]采用常规 C₁₈ 色谱柱, 但流动相中使用了七氟丁酸, 极易造成质谱污染。

表 1 草铵膦和草铵膦-d₃的多反应监测参数

Table 1 Multiple reaction monitoring conditions of glufosinate-ammonium and glufosinate-ammonium-d₃

物质	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	去簇电压 1/V	碰撞能量/V	去簇电压 3/V
草铵膦	180.0	95.2*	13	16	11
	180.0	136.2	13	16	14
草铵膦-d ₃	183.1	98.0*	13	17	21
	183.1	139.2	21	15	26

注: *为定量离子。

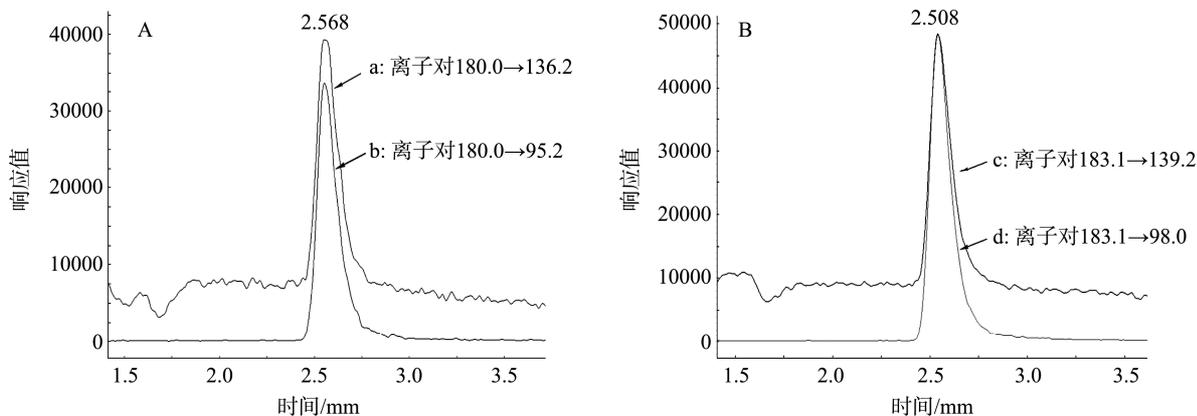


图 1 25 μg/L 的草铵膦(A)和草铵膦-d₃(B)标准溶液的 MRM 谱图

Fig.1 Multiple reaction monitoring chromatograms of 25 μg/L glufosinate-ammonium (A) and glufosinate-ammonium-d₃ (B) standard solution

结合上述主要文献报道结果, 本研究比较了 Atlantis Hilic 柱 (100 mm×2.1 mm, 3 μm)、Shodex Asahipak NH₂P-50 4D 柱 (150 mm×4.6 mm, 5 μm)、Hypercarb 柱 (100 mm×2.1 mm, 3 μm) 3 款色谱柱。结果显示 Atlantis Hilic 柱为亲水作用机制, 对草铵膦保留较弱, 峰拖尾较严重, 影响准确定量。Shodex Asahipak NH₂P-50 4D 是一款氨基柱, 流动相水相需使用经氨水调 pH 至 11.0 的乙酸铵溶液, 虽能获得较好的保留, 但是实际检测中发现, 经过一段时间检测茶叶样品后柱子性能下降较快, 柱流失加剧。Hypercarb 柱采用多孔石墨碳为固定相, 其结构和保留性质与传统的硅胶键合不同, 可保留和分离高极性化合物, 能保留和分离无法通过一般反相色谱柱分离的物质, 由于无需使用缓冲盐体系或高浓度的有机改性剂, 与质谱的兼容性更好, 本研究采用甲醇-0.1%甲酸作流动相梯度洗脱, 草铵膦保留较好, 且能与干扰杂质分离, 柱子的耐用性也较好, 因此选择 Hypercarb 柱作分离。

实验中发现红茶基质中有杂质与草铵膦未有效分离, 影响定量, 经降低流动相流速至 0.2 mL/min 并降低梯度洗脱最终的有机相甲醇的比例至 50%后, 杂质与草铵膦得到有效的基线分离。

3.3 固相萃取小柱的选择

草铵膦文献报道的前处理净化方式主要采用固相萃取^[5,6,8,9]或分散固相萃取^[7,11,16]净化。林永辉等^[5]采用 C₁₈ 小柱净化; 叶美君等^[6]采用阳离子交换柱净化, 净化前样液需加入酸度调节剂, 净化后需加氢氧化钠将洗脱液调回中性, 操作较繁琐; 文献^[8,9]采用聚合物材质的 HLB 小柱对草铵膦衍生化产物进行净化; 文献^[7,11,16]采用多壁碳纳米管粉末对草铵膦进行分散固相萃取净化; 文献^[17-20]样品基质相对简单, 前处理无净化过程。草铵膦为强极性化合物, 本研究利用其在非离子交换固相萃取小柱上不被填料保留直接通过小柱, 但非极性杂质被填料保留去除而达到净化提取液的目的。实验中比较了德国 MACHEREY-NAGEL 公司的 C₁₈ 小柱和聚合物材质的 HR-X 小柱 (60 mg/3 mL, 填料为基于聚苯乙烯二乙烯

基苯的苯磺酸改性树脂), 结果发现两者均能达到净化效果而保证草铵膦有较好的回收率, 但是后者填料是基于聚合物材质的, 填料用量更省, 活化和过柱速度更快, 故选择 HR-X 小柱为净化柱。

3.4 线性关系与定量限

按照 2.2.1 所述配制系列标准溶液进样分析, 采用同位素内标法定量绘制标准曲线, 得曲线方程为 $Y=0.6872X-0.0329$, 相关系数 $r^2=0.9998$ (5~200 μg/L)。取有代表性的阴性绿茶、红茶、乌龙茶、普洱茶在 0.1 mg/kg 处进行加标实验, 样品基质中草铵膦定量离子对的信噪比均大于 10, 满足定量要求, 故本方法将草铵膦的定量限定为 0.1 mg/kg, 满足国内外法规对草铵膦残留量的要求。

3.5 回收率与精密度

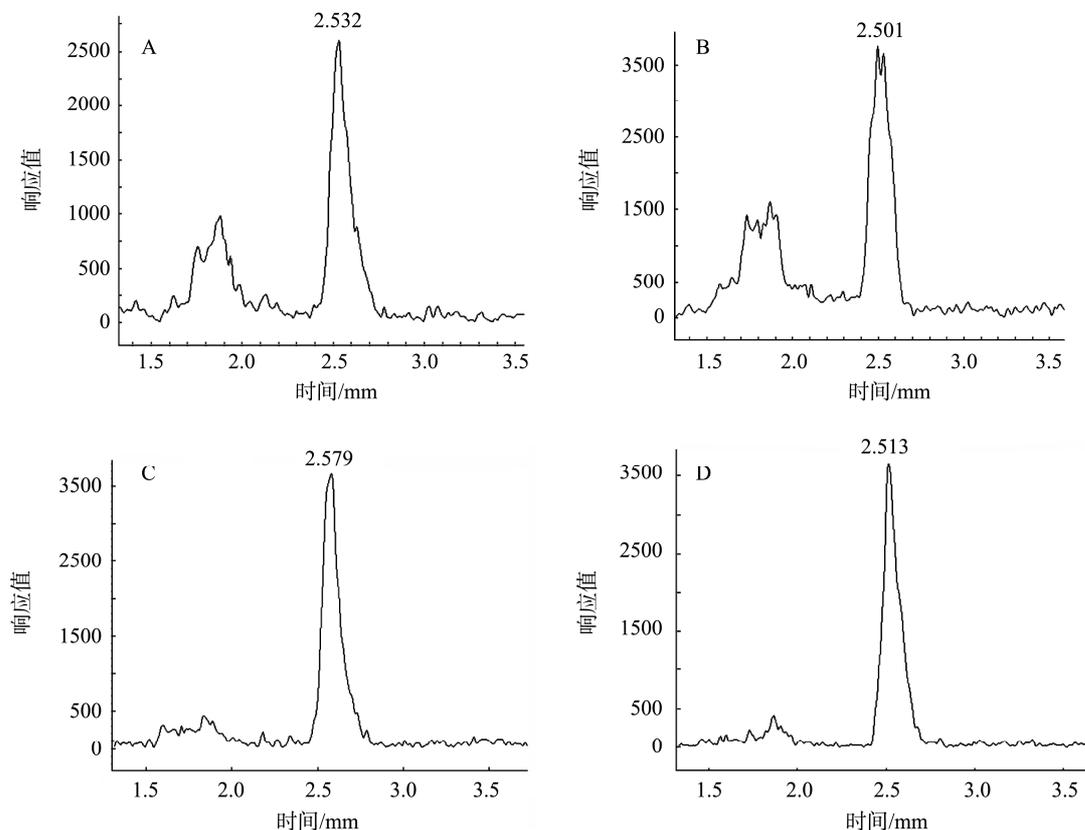
取有代表性的阴性绿茶、红茶、乌龙茶、普洱茶分别在 0.1、0.2 和 0.5 mg/kg 处进行加标实验, 每个浓度做 6 个平行, 平均回收率为 84.2%~104.9%, 相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD) 为 4.3%~7.6%, 满足检测的要求。具体数据见表 2。阴性绿茶、红茶、乌龙茶、普洱茶 0.1 mg/kg 处加标的定量离子对谱图见图 2。

3.6 与其他方法的比较

已有的关于食品中草铵膦残留检测的报道主要为液相色谱-串联质谱法。因草铵膦极性大, 在普通 C₁₈ 柱上保留极弱, 故大部分报道采用衍生化法^[5,6,9,11,16]进行, 但是衍生化法不仅前处理耗时长, 过量的衍生化试剂进入仪器系统极易造成色谱柱和质谱的污染, 导致仪器系统性能下降。近年来非衍生化直接测定法^[17-20]的报道也逐渐增多, 但是大多集中在水果等基质简单的样品, 前处理无净化过程, 鲜见针对茶叶的报道。本研究针对绿茶、红茶、乌龙茶、普洱茶等各种茶叶基质, 采用非衍生化法测定草铵膦残留, 样品采用水提取, 提取液采用聚合物材质的固相萃取小柱净化, 采用草铵膦氘代同位素内标定量, 在 7 min 在完成仪器分析, 整个前处理和测定过程能在 1.5 h 内完成, 方法定量限能满足国内外限量的要求, 所建立的方法适合茶叶中草铵膦残留量的批量快速筛查。本研究主要指标与文献报道方法的比较数据见表 3。

表 2 回收率和精密度数据 (n=6)
Table 2 Results of recoveries and relative standard deviations (n=6)

样品基质 Sample matrix	加标 0.1 mg/kg		加标 0.2 mg/kg		加标 0.5 mg/kg	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
绿茶	87.3	7.6	99.3	5.0	85.2	5.5
红茶	84.2	7.2	104.9	4.8	87.4	5.9
乌龙茶	85.8	6.2	90.9	6.1	94.1	4.3
普洱茶	92.7	6.9	102.4	5.6	92.0	5.8



注: A: 绿茶; B: 红茶; C: 乌龙茶; D: 普洱茶。

图 2 不同基质阴性样品加标 0.1 mg/kg 的定量离子对谱图

Fig.2 Chromatograms of quantitative ion pair of glufosinate-ammonium in different tea matrices spiked at 0.1 mg/kg

表 3 与文献方法对比
Table 3 Comparison with literature methods

样品基质	净化方式	是否衍生化	仪器分析时间/min	回收率/%	定量方法	定量限/(mg/kg)	参考文献序号
茶叶	SPE(HR-X 小柱)	否	7	84.2~104.9	同位素内标法	0.1	本文
茶叶	SPE(C ₁₈ 小柱)	是	10	61.6~81.4	外标法	0.1	[5]
茶叶	SPE(阳离子交换柱)	是	15	78.3~108	内标法	0.05	[6]
植物源食品	液液分配+ SPE(HLB 小柱)	是	10	74~124.4	内标法	0.002 (茶叶)	[9]
植物源食品	dSPE (多壁碳纳米管)	是	10	81~106	外标法	0.01 (茶叶)	[11]
植物源食品	dSPE (多壁碳纳米管)	是	10	/	外标法	0.1 (茶叶)	[16]
香蕉、荔枝	无净化过程	否	5	82.9~98.6	外标法	0.033	[17]
桃	无净化过程	否	5	87.2~110.0	外标法	0.05	[18]
咖啡鲜果	无净化过程	否	5	98~105	外标法	0.05	[19]
食用油	无净化过程	否	10	81.4~119.4	外标法	0.01	[20]

3.7 实际样品测定

对客户委托的 145 批茶叶样品按本方法进行了测定, 其中绿茶 121 个、红茶 11 个、乌龙茶 8 个、普洱茶 5 个, 均未检出草铵膦残留。

4 结 论

本研究建立了非衍生化液相色谱-串联质谱法直接测定茶叶中草铵膦残留量的分析方法。该方法不需要衍生化而对草铵膦进行直接测定, 前处理简便快速, 能在 1.5 h 内完成前处理, 与传统衍生化法^[5-16]相比, 大大节约了时间, 适合大批量样品的快速筛查, 同时也避免了因使用衍生化试剂对仪器系统造成的污染问题。本方法还采用同位素内标法定量, 校正了目标物在前处理过程中的损失, 克服了基质效应带来的影响, 提高了测量结果的稳定性和重复性, 定量准确, 适用于不同类型茶叶中草铵膦残留量的测定。

参考文献

- [1] 杨益军, 张波. 2020 年全球(中国)草铵膦市场状况分析及预测[J]. 世界农药, 2020, 42(3): 20-30.
Yang JY, Zhang B. Analysis and forecast of global (China) market of glufosinate in 2020 [J]. World Pestic, 2020, 42(3): 20-30.
- [2] 杨益军, 张波. 全球非选择性除草剂市场分析及预测(2020 年)(下)[J]. 农药科学与管理, 2020, 41(5): 6-14.
Yang JY, Zhang B. Analysis and forecast of global non-selective herbicide market in 2020 [J]. Pestic Sci Adm, 2020, 41(5): 6-14.
- [3] GB 2763-2019 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S].
GB 2763-2019 National food safety standard-Maximum residue limits for pesticides in food [S].
- [4] 林森煜, 黄嘉乐, 李秀英, 等. 离子色谱法食品中草铵膦、草甘膦和氨基甲酸磷的残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(5): 1887-1893.
Lin SY, Huang JL, Li XY, *et al.* Determination of glyphosate and (aminomethyl) phosphonic acid residues in tea by ion chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(5): 1887-1893.
- [5] 林永辉, 刘正才, 杨方, 等. 柱前衍生化液相色谱-串联质谱法测定茶叶中草铵膦的残留量[J]. 色谱, 2012, 30(12): 1260-1264.
Lin YH, Liu ZC, Yang F. Determination of glufosinate residue in tea by liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with precolumn derivatization [J]. Chin J Chromatogr, 2012, 30(12): 1260-1264.
- [6] 叶美君, 陆小磊, 刘相真, 等. 柱前衍生-超高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶中草甘膦、草铵膦及其主要代谢产物氨基甲酸磷残留[J]. 色谱, 2018, 36(9): 873-879.
Ye MJ, Lu XL, Liu XZ. Determination of glyphosate, glufosinate, and main metabolite aminomethylphosphonic residues in dry tea using ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2018, 36(9): 873-879.
- [7] 冯月超, 马立利, 贾丽, 等. 多壁碳纳米管分散固相萃取-液质联用技术测定茶叶中草甘膦、草铵膦、氨基甲酸磷[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(4): 1147-1154.
Feng YC, Ma LL, Jia L, *et al.* Determination of glyphosate, glufosinate and aminomethylphosphonic acid residues in tea by liquid chromatography-tandem mass spectrometry using multi-walled carbon nanotubes as dispersive solid-phase extraction sorbent [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(4): 1147-1154.
- [8] Thomas ST, Johan PH Renata EL. Determination of glyphosate, AMPA, and glufosinate in honey by online solid-phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Addit Contam Part A, 2019, 36(3): 434-446.
- [9] Dasharath PO, Sandip H, Arnab G, *et al.* Optimization and validation of a residue analysis method for glyphosate, glufosinate, and their metabolites in plant matrixes by liquid chromatography with tandem mass spectrometry [J]. JAOAC Int, 2017, 100(3): 631-639.
- [10] Yang L, Jean MB, Isabelle C, *et al.* Validation and application of analytical method for glyphosate and glufosinate in foods by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2018, 1549: 31-38.
- [11] Han YT, Song L, Zhao PY, *et al.* Residue determination of glufosinate in plant origin foods using modified quick polar pesticides (QuPPE) method and liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. Food Chem, 2016, 197: 760-736.
- [12] Jia GF, Xu J, Long XF, *et al.* Enantioselective degradation and chiral stability of glufosinate in soil and water samples and formation of 3-methylphosphinopropionic acid and N-acetyl-glufosinate metabolites [J]. J Agric Food Chem, 2019, 67: 11312-11321.
- [13] Mauro M, Biagio G, Marco P. Herbicides in river water across the northeastern Italy: occurrence and spatial patterns of glyphosate, aminomethylphosphonic acid, and glufosinate ammonium [J]. Environ Sci Pollut Res, 2018, 25(24): 24368-24378.
- [14] Luisina DD, Nicolás M, Monica G. Determination of glyphosate, AMPA and glufosinate in dairy farm water from Argentina using a simplified UHPLC-MS/MS method [J]. Sci Total Environ, 2018, 645: 34-43.
- [15] Markus K, Michael G. Enrichment and low-level determination of glyphosate, aminomethylphosphonic acid and glufosinate in drinking water after cleanup by cation exchange resin [J]. J Sep Sci, 2010, 33, 1139-1146.
- [16] GB 23200.108-2018 食品安全国家标准 植物源性食品中草铵膦残留量的测定 液相色谱-质谱联用法[S].
GB 23200.108-2018 National food safety standard-Determination of glufosinate-ammonium residue in foods of plant origin-Liquid chromatography tandem mass spectrometry [S].
- [17] 王思威, 曾广丰, 刘艳萍, 等. 基于高效液相色谱-三重四极杆质谱技术测定荔枝和香蕉中的草铵膦及 3 种代谢物[J]. 色谱, 2019, 37(1): 93-99.
Wang SW, Zeng GF, Liu YP, *et al.* Determination of glufosinate-ammonium and its three metabolites in litch and banana by high performance liquid chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2019, 37(1): 93-99.
- [18] 陈莉, 贾春虹, 刘冰洁, 等. 利用 QuEChERS-液相色谱串联质谱法测定桃中草铵膦及其代谢物[J]. 农药, 2020, 59(1): 41-45.
Lin YH, Liu ZC, Yang F. Determination of glufosinate-ammonium and its metabolites residues in peach using QuEChERS-liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Agrochemicals, 2020, 59(1): 41-45.
- [19] 张月, 吕岱竹, 韩丙军, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定咖啡鲜

- 果中草铵膦及其代谢产物残留[J]. 农药学报, 2014, 16(6): 734-739.
- Zhang Y, Lv DZ, Han BJ, *et al.* Determination residues of glufosinate-ammonium and its metabolites in coffee cherries by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2014, 16(6): 734-739.
- [20] Marilda C, María LJM, Jesús MS, *et al.* Fast analysis of glufosinate, glyphosate and its main metabolite, aminomethylphosphonic acid, in edible oils, by liquid chromatography coupled with electrospray tandem mass spectrometry [J]. *Food Addit Contam Part A*, 2019, 36(9): 1376-1384.
- [21] 何书海, 曹小聪, 吴海军, 等. 直接进样超高效液相色谱-三重四极杆质谱法快速测定环境水样中草甘膦、氨基膦酸、草铵膦及乙烯利残留[J]. 色谱, 2019, 37(11): 1179-1184.
- He SH, Cao XC, Wu HJ, *et al.* Rapid determination of glyphosate, aminomethyl phosphonic, glufosinate and ethephon residues in environmental water by direct injection-ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2019, 37(11): 1179-1184.
- [22] Tao YC, Lai YC, Liu HC, *et al.* Simultaneous determination and quantitation of paraquat, diquat, glufosinate and glyphosate in postmortem blood and urine by LC-MS-MS [J]. *J Anal Toxicol*, 2016, 40: 427-436.
- [23] 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(23): 3675-3680.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



赵佳胤, 工程师, 主要研究方向为食品、食品接触材料及消费品的化学检测。
E-mail: zhaojy198166@163.com



胡贝贞, 高级工程师, 主要研究方向为食品中残留物的色谱质谱分析。
E-mail: hubeizhen_001@163.com