

QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定 茶叶中 3 种杀虫剂手性农药

曾小娟¹, 林 涛², 王莉丽², 王继良¹, 刘宏程^{2*}

(1. 昆明医科大学药学院暨云南省天然药物药理重点实验室, 昆明 650500;

2. 云南省农业科学院质量标准与检测技术研究所, 昆明 650223)

摘 要: **目的** 建立超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)测定普洱茶(晒青毛茶和普洱熟茶)中呋虫胺、水胺硫磷、茚虫威等 3 种手性杀虫剂对映异构体的分析方法。**方法** 采用 1%乙酸的乙腈作为提取溶剂, N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)混合石墨化碳黑(carb)净化, 经 Chiralpak IG 手性柱分离, UPLC-MS/MS 测定, 基质外标法标定量。**结果** 3 种农药的在 0.002~0.2 mg/L 线性良好, 相关系数(r)均大于 0.993, 定量限(limits of quantification, LOQ)为 0.0025~0.25 mg/kg。晒青毛茶和普洱茶中 3 个添加水平(0.025、0.05 和 0.5 mg/kg)的平均回收率为 73.57%~123.7%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD) ($n=6$) 在 2.6%~18.7%之间。**结论** 该方法操作简便、准确度高、成本低, 可以用于测定普洱茶中 3 种手性杀虫剂农药残留。

关键词: QuEChERS; 超高效液相色谱-串联质谱法; 手性杀虫剂; 茶叶

Determination of 3 kinds of chiral pesticides in tea by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

ZENG Xiao-Juan¹, LIN Tao², WANG Li-Li², WANG Ji-Liang¹, LIU Hong-Cheng^{2*}

(1. School of Pharmacy, Kunming Medical University, Kunming 650500, China; 2. Institute of Quality Standard and Testing Technology, Yunnan Academy of Agricultural Sciences, Kunming 650223, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of isomers of 3 kinds of chiral pesticides (dinotefuran, isocarbophos, indoxacarb) of in sun-dried green tea and Pu'er ripe tea by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** 1% acetic acid in acetonitrile was used as the extraction solvent for samples, and the purified process was mixed primary secondary amine with carb purification. The extracts were separated by Chiralpak IG chiral column, detected by UPLC-MS/MS and quantified by matrix external standard method. **Results** Three kinds of pesticides had good linearity from 0.002 to 0.2 mg/L, the correlation coefficient was greater than 0.993, and the limits of quantification were from 0.0025 to 0.25 mg/kg. The average recoveries of 3 kinds of additive levels were 73.57% to 123.7% in dried green hair tea and Pu'er tea, and the relative standard deviation was 2.6% to 18.7% ($n=6$). **Conclusion** This method is simple to operate, high accuracy,

基金项目: 国家自然科学基金项目(31760490)、云南省重点研发计划项目(2018BC005、2019ZG001)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (31760490), and Yunnan Province Science and Technology Major Project (2018BC005, 2019ZG001).

***通信作者:** 刘宏程, 博士, 研究员, 主要研究方向为农产品质量与品质分析检测。E-mail: liuorg@163.com

***Corresponding author:** LIU Hong-Cheng, Ph.D, Professor, Institute of Quality Standard and Testing Technology, Kunming 650223, China. E-mail: liuorg@163.com

and low cost, which can be used to determine the residues of 3 chiral pesticides in sun-dried green tea and Pu'er tea.

KEY WORDS: QuEChERS; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; chiral insecticide; tea

0 引言

普洱茶以云南部分地区特有的大叶种晒青毛茶为原材料,经杀青、揉捻、晒干、蒸压、干燥等工艺制成的后发酵茶。普洱茶中含有茶多酚、咖啡碱、氨基酸、茶多糖等有益于身体健康的化合物,这些化合物具有抗氧化^[1-2]、抗衰老^[3]、抗肿瘤^[4]、增强免疫力^[5]、降血脂^[6]、降血压^[7]等作用。茶叶的种植趋向单一化,遭受虫害严重,导致茶叶产量降低,但产业户为了使茶叶的产量增加,需要采用各种农药来防治虫害,农药的滥用也随之增加,从而就导致大量的农药残留在茶叶中,然而现在大约有40%以上的农药都是手性农药,大部分都以外消旋体售卖^[8]。手性农药除了旋光度的不同,其他的物理化学性质极为相似,其化学结构构型的不同导致毒副作用大相径庭^[9],对于手性的异构体的研究尤其重要。目前茶叶常用的提取方法有加速溶剂萃取法^[10](accelerate solvent extraction, ASE)、微波辅助萃取法^[11](microwave assisted extraction, MAE)、超临界流体萃取法^[12-13](supercritical fluid extraction, SFE)等,净化方法有^[14]凝胶渗透色谱法(gel permeation chromatography, GPC)、液相微萃取法^[15](liquid phase microextraction, LPME)、QuEChERS技术^[16];纳米技术^[17]和固相微萃取技术^[18](solid phase microextraction, SPME)。测定农药残留检测法主要有气相色谱法(gas chromatography, GC)^[19]、液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)、气相色谱-质谱联用法(gas chromatography mass spectrometry, GC-MS/MS)^[20]等,利用液相色谱-串联质谱法具有速度快、抗干扰能力强、灵敏度高优势。QuEChERS(quick、easy、cheap、effective、rugged、safe)技术是 Anastassides 在 2003 年首次提出的,目前被广泛的运用在动植物食品的检测上,该方法简单、快速、成本低、安全、高效。国家标准 GB 2763—2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》^[21]制定了 65 种农药在茶叶中的最大残留量,其主要农药类型是氨基甲酸酯、拟除虫菊酯类和有机磷类。本研究所检测的 3 种农药分别是呋虫胺、水胺硫磷、茚虫威,是普洱茶生产中常见的杀虫剂^[22-23],茚虫威检出值 0.02~6.06 mg/kg,水胺硫磷检出值 0.207 mg/kg,但是手性农药残留的检测未见报道。本研究采用 QuEChERS 方法作为前处理方式,建立了茶叶中 3 种手性农药的超高效液相色谱-串联质谱(ultra

performance liquid chromatography -tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)检测方法,为准确评估普洱茶中手性农药残留安全性提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

KQ-500E 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); TRIPLE QUAD 4500 超高效液相色谱-三重四极杆质谱仪(美国 AB 公司); Chiralpak IG 手性色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm, 日本大赛璐公司); 旋涡混合器(德国 IKA 公司); TGL-15B 高速离心机(上海安亭科学仪器厂); PM4800 电子天平(0.1 mg, 德国 Sartorius 公司); 实验用水为超纯水; MilliQIPLE 超纯水器(美国 Millipore 公司); DFT-200 手提式高速万能粉碎机(浙江温岭市林大机械有限公司)。

乙腈(色谱纯, 德国 Merck 公司); NaCl、无水 MgSO₄、冰乙酸、乙腈(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); N-丙基乙二胺、混合石墨化碳黑(北京迪马科技有限公司); 呋虫胺(10 mg)、水胺硫磷、茚虫威(质量浓度均为 1000 μg/L, 天津农业部环境质量监督检验测试中心)。

普洱熟茶、晒青毛茶均来自于本单位风险评估实验室。

1.2 实验方法

1.2.1 样品提取与净化

茶叶样品粉碎后过 80 目筛,称取粉末 2.00 g (精确至 0.01 g)于 50 mL 离心管,加入 4 mL 水,涡旋 1.0 min,静置 30 min,加入含 1%乙酸的 10 mL 乙腈溶液,涡旋 1.0 min,超声 30 min,然后加入 2.0 g 无水硫酸镁和 4.0 g 氯化钠,涡旋 1.0 min 后,5000 r/min 离心 5.0 min,静置。取 2 mL 上清液加入 20 mg PSA 和 40 mg carb,涡旋 1.0 min,离心 5.0 min 5000 r/min,过 0.22 μm 有机滤膜,待上机检测。

1.2.2 标准液的配制

标准储备液:分别准确吸取质量为 1000 μg/mL 的水胺硫磷和茚虫威标准溶液各 1 mL 于 10 mL 容量瓶中,称取 80.88 mg 呋虫胺于 10 mL 容量瓶中,加入乙腈定容至刻度,分别配制成 40 mg/L 的标准溶液,于-18 °C 低温保存。

标准溶液:吸取一定量上述的标准储备液于 10 mL 容量瓶中,乙腈定容,分别配制成浓度为 0.002、0.005、0.01、0.1、0.2 mg/L 的混合标准溶液。呋虫胺、水胺硫磷和茚虫威的结构式见图 1。

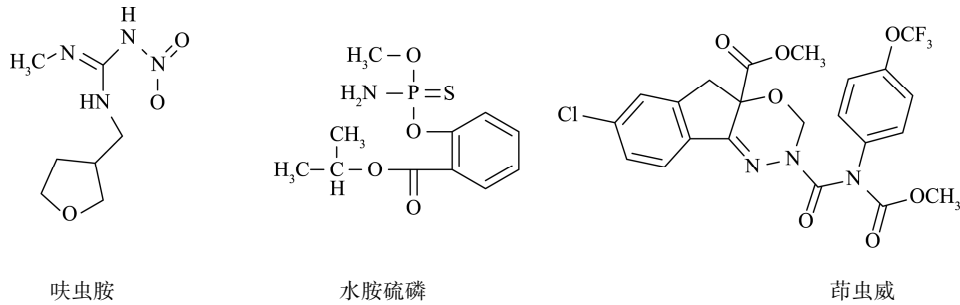


图 1 3 种手性农药的结构
Fig.1 Structure of 3 chiral pesticides

基质标准工作液：空白晒青毛茶样品按照 1.2.1 方法处理后，采用空白基质溶液分别配制浓度为 0.02、0.05、0.01、0.2、0.5 mg/L 的基质标准工作溶液。

1.2.3 色谱-质谱条件

(1)液相色谱条件

色谱柱：CHIRALPAK IG 柱温：35 ℃；流速：0.8 mL/min；进样量：1 μL；流动相 A：0.1%甲酸和 1 mmol 乙酸铵水；流动相 B：乙腈。梯度洗脱程序：0 ~ 5.0 min, 65%B；5.00 ~ 12.00 min, 65% ~ 95%B；12.00 ~ 16.00 min, 95%B；16.00 ~ 17.00 min, 95% ~ 35%B；17.00 ~ 25.00 min, 35%B。

(2)质谱条件

离子源：电喷雾电离[electro spray ionization positive ion, ESI(+)]；扫描检测方式：多反应监测(positive ion multiple reaction monitoring, MRM)模式；气帘气流速为 20 L/h，雾化气流速为 55 L/h，辅助气流速为 55 L/h，辅助加热温度为 650 ℃，喷雾电压为 5500 V，具体的参数见表 1。

表 1 3 种手性农药的质谱参数
Table 1 Mass spectrum parameters of 3 kinds of chiral pesticides

名称	保留时间 /min	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	去簇电压 /V	碰撞能量 /V
呋虫胺	4.47	203.3	129.2*	50	16
	4.71		113.2		
茚虫威	12.41	528.0	203.0*	96	51
	13.41		56.0		55
水胺硫磷	14.77	273.1	231.0*	67	15
	15.50		121.0		32

注：*为定量离子。

2 结果与分析

2.1 样品前处理方法的优化

2.1.1 提取条件的优化

本研究选择以晒青毛茶、普洱熟茶为实验对象，由于

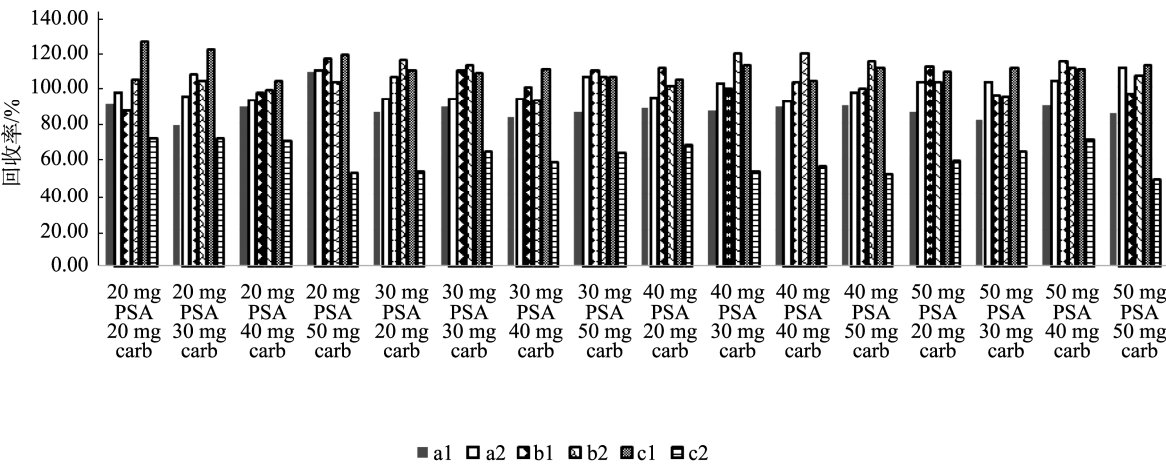
呋虫胺易溶于水、水胺硫磷不溶于水、茚虫威难溶于水，易溶于丙酮、乙腈等有机溶剂，比较丙酮、乙腈有机溶剂对 3 种手性农药提取效果，结果表明回收率相差不大，而采用乙腈溶解茶叶时，乙腈的极性大，样品中亲脂性的物质不易提取从而减少茶叶的干扰组分，因此选择乙腈作提取液。又因呋虫胺在水中溶解度大，茶叶中加入水能提高 3 种农药的回收率，因此选择茶叶里加水。此外在乙腈中加入 1%的乙酸能够使得 3 种手性农药不易发生降解，提高回收率，因此本研究采用茶叶润湿后加入 1%乙酸的乙腈作为提取溶剂。

2.1.2 净化方式的优化

茶叶中的基质复杂，含有大量的色素、咖啡碱、茶多酚等物质，若不采取方法对提取液进行净化，将会污染色谱柱，干扰检测的灵敏度和准确性。本研究中采取了 20 mg PSA 和 40 mg carb 同时也对净化条件进行了优化，选取了基质相对复杂的晒青毛茶为研究对象，在提取液中分别加入 20、30、40、50 mg 的 PSA，其余条件保持不变；提取液加入 20、30、40、50 mg carb，其余条件保持不变，综合 2 个净化材料，回收率如图 2，最终 20 mg PSA 和 40 mg carb 回收率最好为 70.0%~103.2%，当 PSA 达到 30 mg 以后，随着 PSA 的含量增减颜色变化不大，回收率也相差不大，当 carb 的含量为 40 mg 以后颜色变化不明显，综合考虑最终选择了 20 mg PSA 和 40 mg carb 作为净化剂。

2.1.3 色谱条件的优化

选择不同的溶剂作为有机相，手性农药出峰的时间将不一致，本研究选择甲醇和乙腈作为流动相，但是由于甲醇的极性太大，呋虫胺极溶于水，导致呋虫胺不能分离，因此选择乙腈作为有机相，同时也考虑到酸性条件下，增加三种手性杀虫剂的稳定性从而提高其回收率，有较好的峰型，选择 0.1%(V:V)甲酸水溶液(含 1 mmol/L 乙酸铵)作为流动相。此外为了使 3 种手性农药有较好的分离度，流动相的比例也进行了相应的调整，有机相从 10%调整至 65%，总耗时由 20 min 调整到 25 min，最终才能使所有的手性农药分离，根据本研究室先前研究结果，待测的 3 种手性农药的出峰顺序^[24]如图 3 所示。



注: a1=R-(-)-呋虫胺; a2=S-(+)-呋虫胺; b1=R-(-)-茚虫威; b2=S-(+)-茚虫威; c1=R-(-)-水胺硫磷; c2=S-(+)-水胺硫磷。

图 2 3 种手性农药在不同条件下的回收率
Fig.2 Recoveries rates of 3 chiral pesticides under different conditions

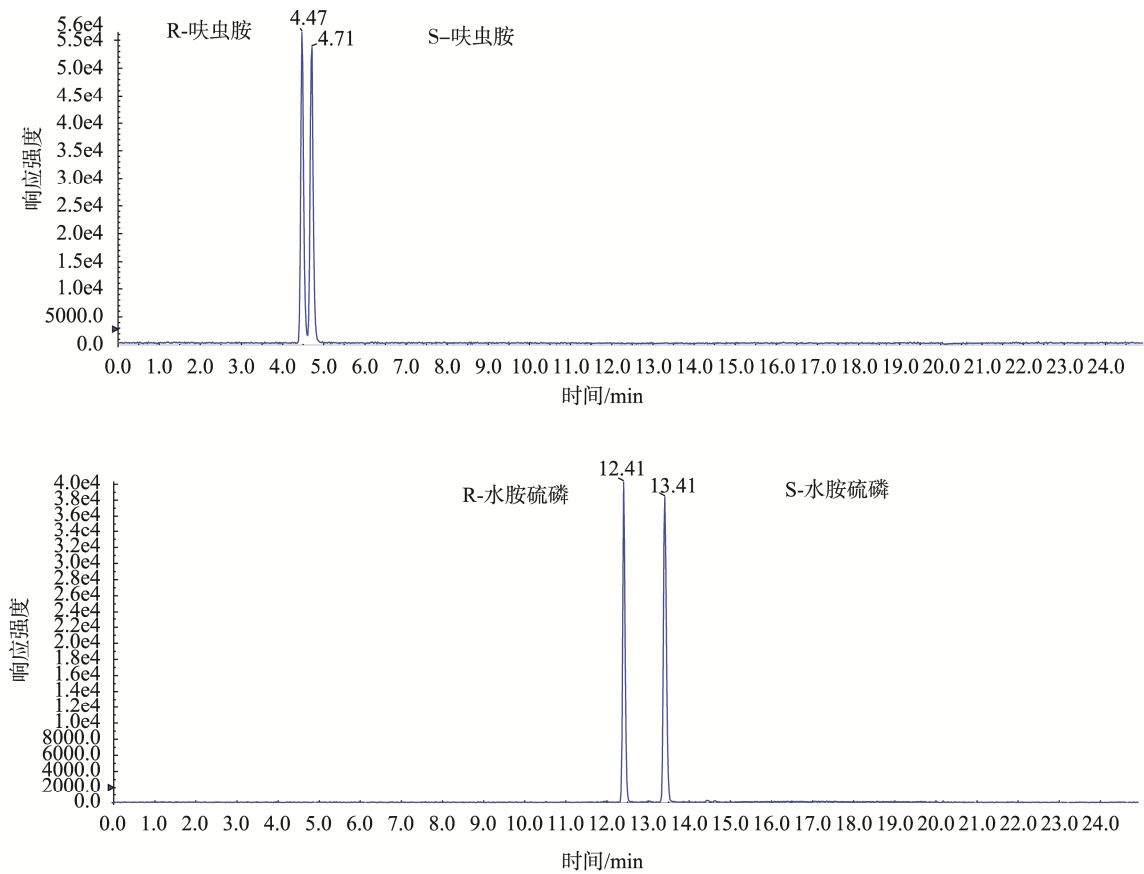


图 3 标准样品色谱图呋虫胺、水胺硫、磷茚虫威
Fig.3 Standard chromatogram of dinotefuran, isocarbophos and indoxacarb

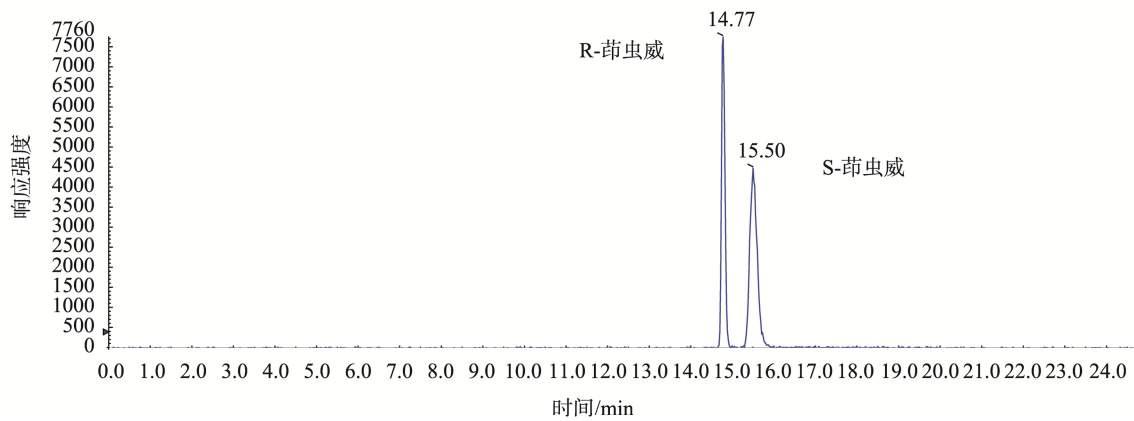


图 3(续) 标准样品色谱图呋虫胺、水胺硫、磷茚虫威

Fig.3 Standard chromatogram of dinotefuran, isocarbophos and indoxacarb

2.2 标准曲线和基质效应

取上述配制不同浓度标准溶液，采用优化的方法对 5 个平行空白晒青毛茶样品进行处理后，进样 1 μL，每个样品进样 3 次，以农药的对映体的浓度为横坐标(X, mg/L)，3 次进样各个提取离子峰面积均值为纵坐标(Y)做标准曲线图，可以得到茶叶基质方程、溶剂标准曲线方程及其相关系数如表 2 所示，用茶叶基质曲线方程的斜率与溶剂标乙腈标准曲线的斜率比值的减少或增加的量评价基质效应。从表 2 中可知茚虫威和呋虫胺在茶叶基质中信号明显增强。因此采用空白基质提取液作为标准液，有利于提高测定的准确性和消除基质干扰。

2.3 回收率、方法定量限、精密度

取 2.00 g 不含有 3 种手性农药空白茶叶样品，分别加入配好的混合标准储备液各 1 mL，静置 1 h，使混合农药被茶叶充分吸收，再按照本研究优化的方法进行提取、净化和检测，采用茶叶空白基质标液校准曲线处理得到相关数据。重复测定上述三水平的浓度样品 5 次，计算各种农药平均回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)，计算结果见表 3，3 种农药的定量限为 0.0025~0.25 mg/kg，平均回收率为 73.57%~123.7%，RSD 在 2.6%~18.7%之间，满足检测的要求。

表 2 3 种手性农药对映体在晒青毛茶、普洱熟茶中的回归方程、相关系数和基质效应

Table 2 Regression equations, correlation coefficients and matrix effects of 3 kinds of chiral pesticide enantiomers in Pu'er raw and ripe tea

化合物	基质	线性范围/(mg/L)	线性方程	相关系数 <i>r</i>	基质效应
R-(-)-呋虫胺	乙腈	0.002~0.2	$Y=5257.9X-5393.3$	0.9994	0.56
	晒青毛茶茶	0.002~0.2	$Y=2302.9X+1634$	0.9993	
S-(+)-呋虫胺	乙腈	0.002~0.2	$Y=3086.1X+796.71$	0.9995	0.41
	晒青毛茶	0.002~0.2	$Y=1795.9X-62.008$	0.9990	
R-(-)-茚虫威	乙腈	0.002~0.2	$Y=749.48X+231.8$	0.9989	0.04
	晒青毛茶	0.002~0.2	$Y=717.86X-190.63$	0.9993	
S-(+)-茚虫威	乙腈	0.002~0.2	$Y=476.57X+713.62$	0.9988	0.03
	晒青毛茶	0.002~0.2	$Y=487.45X+114.28$	0.9994	
R-(-)-水胺硫磷	乙腈	0.002~0.2	$Y=3372.7X-361.93$	0.9982	0.23
	晒青毛茶	0.002~0.2	$Y=2571.1X+1015.7$	0.9991	
S-(+)-水胺硫磷	乙腈	0.002~0.2	$Y=1614.7X+1812$	0.9991	0.62
	晒青毛茶	0.002~0.2	$Y=620.14X+801.03$	0.9940	

表 3 晒青毛茶、普洱熟茶中 3 种手性农药对映体的加标回收率
和相对标准偏差(n=6)

Table 3 Spike recovery rates and relative standard deviations of
3 chiral pesticide enantiomers in sun-dried green tea and Pu'er
ripe tea (n=6)

化合物	晒青毛茶		普洱熟茶	
	平均回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
R(-)-呋虫胺	91.73	7.73	111.47	6.3
	105.00	5.4	123.67	6.5
	77.43	10.02	113.5	4.4
S(+)-呋虫胺	102.27	8.5	122.53	8.6
	114.00	4.75	122.80	4.9
	110.83	4.4	117	5.5
R(-)-茚虫威	110.93	8.0	114.07	18.7
	98.73	7.9	113.43	7.4
	81.5	6.9	103.83	5.4
S(+)-茚虫威	110.07	8.0	101.67	14.2
	100.00	17.9	115.10	11.5
	92.02	5.6	106.27	10.9
R(-)-水胺硫磷	122.60	9.0	120.20	10.8
	107.63	5.2	119.80	3.4
	73.57	2.6	93.17	3.6
S(+)-水胺硫磷	120.03	16	123.7	13.1
	114.80	14.5	112.10	15.9
	87.60	18.4	113.23	9.7

3 结 论

本研究采用 QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定 3 种杀虫剂农药, 采用 1%乙酸的乙腈作为提取溶剂, 不仅提高手性农药在溶液中的稳定性, 还提高了对映体的回收率, 通过综合各种因素考虑, 净化剂最终选用 20 mg PSA 和 40 mg carb, 该方法操作简便、准确度和灵敏度高, 能通过测定手性农药的对映异构体, 为评估茶叶中手性农药残留风险提供科学依据。

参考文献

[1] 屈颖娟, 高乐乐, 姜昇. 茶叶中抗氧化性能评价与测定[J]. 福建茶叶, 2019, 41(3): 15–16.

QUE YJ, GAO LL, JIANG S. Evaluation and determination of antioxidant performance in tea [J]. Tea Fujian, 2019, 41(3): 15–16.

[2] 陈浩. 普洱茶多糖降血糖及抗氧化作用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.

CHEN H. Hypoglycemic effect and antioxidant activity of the isolated polysaccharides from Puerh tea [D]. Hangzhou: Zhejiang University,

2013.

[3] 龚雨顺, 戴申, 黄建安, 等. 茶叶的抗衰老作用[J]. 中国茶叶, 2019, 41(8): 6–11.

GONG YS, DAI S, HUANG JA, *et al.* Anti-aging effects of tea [J]. China Tea, 2019, 41(8): 6–11.

[4] 张肖娟, 朱强强, 黄业伟. 茶叶功能成分对乳腺癌作用的研究进展[J]. 食品界, 2019, (8): 70.

ZHANG XJ, ZHU QQ, HUANG YW. Research progress on the effects of tea functional components on breast cancer [J]. Food Ind, 2019, (8): 70.

[5] 蔡淑娴, 万娟, 刘仲华. 茶叶的调节免疫作用[J]. 中国茶叶, 2020, 42(4): 1–12.

CAI SX, WAN J, LIU ZH. Regulative effects and mechanisms of tea on immune function [J]. China Tea, 2020, 42(4): 1–12.

[6] 李星亚. 茶多糖和茶多酚对糖尿病大鼠血糖血脂及肾脏的保护作用[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013.

LI XY. Protective effect of tea polysaccharides and tea polyphenols on blood glucose, lipids and kidney in diabetic rats [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013.

[7] 彭晓辉. 海南苦丁茶提取物对 2 型糖尿病小鼠降血糖作用及其机制的研究[D]. 武汉: 湖北中医药大学, 2013.

PENG XH. Hypoglycemic effect of extract from Kudin tea C.J. Teseng from Hainan in HFD and STZ-induced diabetic mice and mechanism of action [D]. Wuhan: Hubei University of Chinese Medicine, 2013.

[8] 崔璇, 钟青, 张新忠, 等. 农产品中手性农药对映体残留色谱法分析研究进展[J]. 分析测试学报, 2019, 38(2): 249–262.

CUI X, ZHONG Q, ZHANG XZ, *et al.* Progress on analysis of chiral pesticide enantiomers residues in agricultural products based on chromatographic method [J]. J Instrum Anal, 2019, 38(2): 249–262.

[9] 王达明, 黄曦泽, 曾耿狄. 手性农药对非靶标生物毒性研究进展[J]. 热带农业科学, 2018, 38(11): 63–69.

Wang DM, Huang XZ, Zeng GG. Research advances of chiral pesticides toxicity on non-target organisms [J]. Chin J Trop Agric, 2018, 38(11): 63–69.

[10] 葛旭升, 吴兴强, 孙娜, 等. 加速溶剂萃取技术在植物源食品农药残留分析中的应用进展[J]. 河北师范大学学报(自然科学版), 2013, 37(4): 426–432.

GE XS, WU XQ, SUN N, *et al.* Application advancement of residue analysis of pesticides in plant origin food by accelerated solvent [J]. J Hebei Norm Univ (Nat Sci Ed), 2013, 37(4): 426–432.

[11] 梅成. 微波萃取技术的应用[J]. 中成药, 2002, (2): 58–59.

MEI C. Application of micro-wave extract technology [J]. Chin Tradit Pat Med, 2002, (2): 58–59.

[12] 林郑和. 超临界流体萃取技术在茶叶研究中的应用[J]. 茶叶科学技术, 2007, (2): 4–5.

LI ZH. Application of supercritical fluid extraction technology in tea research [J]. Acta Tea Sinica, 2007, (2): 4–5.

[13] 金竹萍. 超临界流体萃取技术的应用及研究进展[J]. 山西化工, 2007, (2): 42–46.

JING ZP. Study and application development of supercritical fluid on extraction [J]. Shanxi Chem Ind, 2007, (2): 42–46.

[14] 胡贝贞, 宋伟华, 谢丽萍, 等. 加速溶剂萃取/凝胶渗透色谱-固相萃取净化/气相色谱-质谱法测定茶叶中残留的 33 种农药[J]. 色谱, 2008, (1): 22–28.

- HU BZ, SONG WH, XIE LP, *et al.* Determination of 33 pesticides in tea by accelerated solvent extraction-gel permeation and solid-phase extraction purification-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2008, (1): 22–28.
- [15] 孙晓曼. 新型微萃取技术应用于农药残留的分析检测[D]. 武汉: 华中师范大学, 2012.
- SUN XM. New Microextraction technique for the analysis of pesticides residual [D]. Wuhan: Central China Normal University, 2012.
- [16] ANASTASSIADES M, LEHOTAY S, STAJNBAHER D, *et al.* Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and dispersive solid-phase extraction for the determination of pesticide residues in produce [J]. *J AOAC Int*, 2003, 86(2): 412–431.
- [17] 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、氨基膦酸残留量[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 aminomethylphonic 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.
- [18] 刘文民. 新型固相微萃取技术研究[D]. 大连: 中国科学院研究生院(大连化学物理研究所), 2006.
- LIU WM. Study on novel solid-phase microextraction techniques [D]. Dalian: Chinese Academy of Sciences (Dalian Institute of Chemical Physics), 2006.
- [19] 石勤艳, 姚颖辉, 侯义德, 等. 气相色谱法测定保康茶叶中有机氯农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(1): 158–164.
- LIU QY, YAO YH, HOU YD, *et al.* Determination of organochlorine pesticide residues in Baokang tea samples by gas chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(1): 158–164.
- [20] 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[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.
- [21] GB 2763—2019 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S].
- GB 2761—2017 National food safety standards-Maximum residue limits for pesticides in food [S].
- [22] 尹啸冰, 高扬, 田阳光. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法快速测定茶叶中吡虫啉、啉虫脒和啉虫威残留[J]. *中国卫生检验杂志*, 2019, 29(4): 404–407.
- YIN XB, GAO Y, TIAN YG. Rapid determination of imidacloprid, acetamiprid and indoxacarb in tea by QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2019, 29(4): 404–407.
- [23] 叶江雷, 弓振斌, 沈爱斯. 茶叶中 9 种农药残留的毛细管气相色谱法测定[J]. *分析仪器*, 2005, 2: 20–22.
- YE HL, GONG ZB, SHEN AS. Capillary gas chromatographic determination of nine pesticide residues in Chinese tea [J]. *Anal Instrum*, 2005, 2: 20–22.
- [24] LIU HC, LIN T, LI QW. A magnetic multi-walled carbon nanotube preparative method for analyzing asymmetric carbon, phosphorus and sulfur atoms of chiral pesticide residues in Chinese herbals by chiral liquid chromatography-quadrupole/linear ion trap mass spectrometry determination [J]. *Chin J Chromatogr B*, 2020, doi.org/ 10.1016/j.jchromb.2020.122152.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介

曾小娟, 硕士, 主要研究方向为药物合成、分离和分析。
E-mail: 1615488836@qq.com

刘宏程, 博士, 研究员, 主要研究方向为农产品质量与品质分析检测。
E-mail: liuorg@163.com