

超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法快速检测茶叶中草甘膦、草铵膦及其代谢物残留

王如坤^{1,2}, 方爱琴^{1,2}, 赵海英^{1,2}, 钟莺莺^{1,2}, 俞雪钧^{1*}

(1. 宁波海关技术中心, 宁波 315040; 2. 宁波中盛产品检测有限公司, 宁波 315040)

摘要: 目的 建立超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法(ultra performance liquid chromatography-quadrupole electrostatic field orbital trap high resolution mass spectrometry, UPLC-Q-Orbitrap HRMS)测定茶叶中草甘膦、草铵膦及代谢物的快速分析方法。**方法** 称取 1.00 g 茶叶样品, 加入 20 mL 含 1% 甲酸的甲醇-水(1:1, V:V)提取液, 超声提取 5 min, 4500 r/min 离心 5 min, 经 Oasis PRiME HLB 固相萃取柱通过式净化, 并通过超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法对样品进行测定。**结果** 茶叶中草甘膦、草铵膦及代谢物在 5.0~50 ng/mL 的范围内, 线性关系良好($r^2 > 0.999$), 平均回收率在 83.7%~92.2%之间, 相对标准偏差低于 10%, 检出限为 0.02 mg/kg, 定量限为 0.05 mg/kg。**结论** 此方法前处理简便快速, 且准确性好、灵敏度高, 可实现茶叶中草甘膦、草铵膦及其代谢物的快速筛查。

关键词: 茶叶; 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法; 草甘膦; 草铵膦; 代谢物; 通过式固相萃取

Rapid determination of glyphosate, glufosinate-ammonium and their metabolite residues in tea by ultra performance liquid chromatography-quadrupole electrostatic field orbital trap high resolution mass spectrometry

WANG Ru-Kun^{1,2}, FANG Ai-Qin^{1,2}, ZHAO Hai-Ying^{1,2}, ZHONG Ying-Ying^{1,2}, YU Xue-Jun^{1*}

(1. Ningbo Customs Technology Center, Ningbo 315040, China;
2. Ningbo Zhongsheng Product Testing Company, Ningbo 315040, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of glyphosate, glufosinate-ammonium and their metabolite residues in tea by ultra performance liquid chromatography-quadrupole electrostatic field orbital trap high resolution mass spectrometry (UPLC-Q-Orbitrap HRMS). **Methods** 1.00 g tea sample was weighed, 20 mL methanol water (1:1, V:V) extraction solution containing 1% formic acid was added, ultrasonic extraction was performed for 5 min, and centrifugation was performed at 4500 r/min for 5 min. The sample was purified by Oasis

基金项目: 宁波市科技计划项目(2007C10035)

Fund: Supported by the Ningbo Science and Technology Plan Project (2007C10035)

*通信作者: 俞雪钧, 高级工程师, 主要研究方向为食品污染分析。E-mail: 762446702@qq.com

*Corresponding author: YU Xue-Jun, Senior Engineer, Ningbo Customs Technology Center, No.66, Qingyi Road, Gaoxin District, Ningbo 315040, China. E-mail: 762446702@qq.com

PRiME HLB solid phase extraction column, and determined by UPLC-Q-Orbitrap HRMS. **Results** The linear relationship between glyphosate, glufosinate-ammonium and their metabolite residues in tea was good in the range of 5.0–50 ng/mL ($r^2 > 0.999$), the average recoveries were between 83.7%–92.2%, the relative standard deviation (RSD) was less than 10%, the limit of detection (LOD) was 0.02 mg/kg, and the limit of quantitative (LOQ) was 0.05 mg/kg. **Conclusion** This method is simple, rapid, accurate and sensitive, which can realize the rapid screening of glyphosate, glyphosate-ammonium and their metabolite residues in tea.

KEY WORDS: tea; ultra performance liquid chromatography-quadrupole electrostatic field orbital trap high resolution mass spectrometry; glyphosate; glufosinate-ammonium; metabolite residues; pass-through solid phase extraction

0 引言

我国作为茶叶种植大国, 茶制品的生产安全不仅直接关系到民生建设, 而且面对日趋严格的茶叶进出口非关税壁垒, 茶制品生产安全的有效监管也成为开拓外国茶叶市场的一项巨大挑战。在茶叶生产环节, 茶叶中农药残留问题受到越来越多的关注^[1]。草甘膦(glyphosate, GLY)和草铵膦(glufosinate ammonium, GLUF)作为常见的非选择性除草剂, 在茶叶种植业中被广泛应用, 进而导致该类药物在成品茶中大量残留, 危害消费者健康, 甚至诱发癌变^[2-4]。草甘膦和草铵膦分子结构上含有磷酸基和氨基两性基团, 属于亲水性化合物, 且极易发生降解, 氨基甲基磷酸[(aminomethyl)phosphonic acid, AMPA]是草甘膦降解后产生的主要化合物, *N*-乙酰基-草铵膦(*N*-acetyl glufosinate, NAG)和 3-甲基磷基丙酸{3-[methyl(oxido) phosphoryl]propanoate, MPP}主要由草铵膦降解后产生^[5-7]。茶叶基质复杂, 含有大量色素、甾醇和多酚类化合物, 基质干扰严重^[8-9]。目前, 我国现有国家标准 GB 23200.108—2018《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》和行业标准 SN/T 4850—2017《出口食品中草铵膦及其代谢物残留量的测定方法 液相色谱-质谱/质谱法》及文献^[2-4, 10-13]多是采用 9-芴甲基氯甲酸酯等试剂进行衍生化反应, 前处理过程复杂, 操作烦琐。因此针对茶叶基质, 建立一种草甘膦类药物的快速检测方法, 对提高茶叶市场监管效率、保障民生安全具有重要的意义。

目前, 针对草甘膦类化合物已有的非衍生化前处理方法包括: (1)我国现行行业标准 SN/T 4655—2016《出口食品中草甘膦及其代谢物残留量测定方法 液相色谱-质谱/质谱法》利用透析袋结合液相色谱-质谱联用法(liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS)对茶叶中草甘膦及其代谢物进行测定; (2)陈磊等^[14]利用多壁碳纳米管结合 LC-MS 法对黑木耳中草甘膦、草铵膦及代谢物进行测定; (3)国内外文献^[15-20]多采用阳离子交换柱净化法, 前处理过程操作复杂。尚未有采用通过式固相萃取小柱 Oasis

PRiME HLB 结合四极杆静电场轨道阱高分辨质谱法同时测定茶叶中 5 种草甘膦类化合物的报道。与常规净化方法相比, 通过式固相萃取小柱 Oasis PRiME HLB, 可直接将提取液进行上样, 无需活化、淋洗、洗脱等常规步骤, 可有效去除茶叶中大量色素和甾醇类化合物。高分辨质谱仪(m/z 200, 分辨率 70000)通过采集的高准确度质量数, 自动触发产生二级碎片, 大大降低了近似质量数的干扰, 特别适合复杂基质中目标化合物的快速筛查。

本研究采用通过式固相萃取小柱 Oasis PRiME HLB, 同时结合四极杆静电场轨道阱高分辨质谱法, 以期建立一种茶叶中草甘膦、草铵膦类药物残留的快速检测方法, 为植物源性食品中农药残留检测提供新的思路, 对提高茶叶市场监管效率、保障民生安全具有重要的意义。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Ultimate 3000 高压液相色谱仪、Q-Exactive 四极杆静电场轨道阱高分辨质谱仪(配有 H-ESI II 源, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司); Milli-Q 高纯水发生器(美国 Millipore 公司); Oasis PRiME HLB 柱(60 mg/3cc, 美国 Waters 公司)。

5 种标准品: 氨基甲基磷酸、草铵膦、*N*-乙酰基-草铵膦、3-甲基磷基丙酸、草甘膦(纯度 $\geq 98\%$, 德国 Dr. Ehrenstorfer 公司); 甲醇、乙腈(色谱纯, 美国 Sigma-Aldrich 公司); 氨水(分析纯, 国药集团); 实验用水为 Milli-Q 超纯水。

茶叶: 样品来自国家茶叶残留监控抽样和进出口送检企业, 称样前放入食品粉碎机中制成粉末。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理

称取 1.00 g 样品(精确到 0.001 g), 加入 20 mL 含 1% 甲酸的甲醇-水(1:1, V:V)提取液, 摇匀后, 振荡 5 min, 超声提取 5 min, 4500 r/min 离心 5 min, 收集上清液, 待净化。

取 3 mL 上清液通过 Oasis PRiME HLB 柱, 无需活化,

在重力作用下,直接收集滤液,经 0.22 μm 有机微孔滤膜过滤后,待分析。

1.2.2 色谱及质谱条件

(1) 色谱条件

Atlantis Silica HILIC Column (100 mm \times 2.1 mm, 3.0 μm), 柱温 40 $^{\circ}\text{C}$ 。流动相 A: 水溶液(0.1%氨水); 流动相 B: 乙腈溶液(0.1%氨水), 流速 0.3 mL/min, 梯度洗脱: 0~1.0 min, B 相保持 90%; 1.0~10 min, B 相 90%~60%; 10~15 min, B 相 60%~5%; 15.01 min, B 相 5.0%~90%, 平衡 5 min。进样量 10 μL 。

(2) 质谱条件

电喷雾离子源负离子(electron spray ionization, ESI)模式检测, 扫描范围: m/z 50~300 Da, 分辨率: 70000, 离子电喷雾电压: 2700 V, 离子传输管温度: 300 $^{\circ}\text{C}$, 鞘气流速(N_2): 35 L/h, 辅助流速(N_2): 10 L/h, 气化室温度: 350 $^{\circ}\text{C}$; 自动增益控制(automatic gain control, AGC)目标值: 5×10^5 ; 运行前对仪器进行离子校正; 二级采用自动触发模式, 分辨率: 35000, 碰撞能量范围: 25~40 eV。

2 结果与分析

2.1 提取溶剂的选择

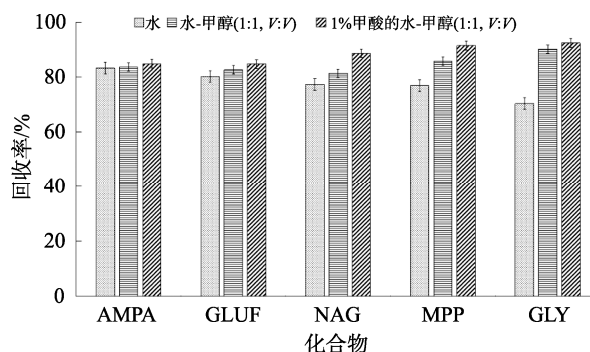
茶叶中含有大量水溶性杂质: 糖、氨基酸、多酚类等, 采用纯水提取时, 本底干扰严重, 基质效应增强, 难以达到方法定量限要求^[13]。甲醇溶解性好、渗透强, 已经成为食品基质中常用的提取溶剂, 考虑到目标化合物的亲水性质, 本研究采用甲醇-水体系进行提取, 并考虑加入适量甲酸使目标化合物呈现分子态, 进而增加在有机溶剂中的溶解性。

在优化提取溶剂时, 比较了水、水-甲醇(1:1, V:V)、含 1%甲酸的水-甲醇(1:1, V:V)的提取效果, 即向茶叶基质中添加上述 5 种目标化合物, 考察上述提取条件对上述化合物添加回收的影响, 其他前处理条件保持一致。结果表明(图 1), 5 种目标化合物在水-甲醇(1:1, V:V)和含 1%甲酸的水-甲醇(1:1, V:V)的提取效果均优于水, 而 NAG、MPP 和 GLY 在含 1%甲酸的水-甲醇(1:1, V:V)的提取效果也优于水-甲醇(1:1, V:V)。因此, 本实验最终选用 1%甲酸的水-甲醇(1:1, V:V)作为提取溶剂。

2.2 净化方法的选择

茶叶样品经过含 1%甲酸的水-甲醇(1:1, V:V)提取后, 会含有大量色素、甾醇和多酚类化合物。已报道的净化方法多是采用 9-苄基氯甲酸酯等试剂进行衍生化反应, 前处理过程复杂, 操作烦琐^[8-11]。另外, 陈磊等^[14]采用多壁碳纳米管(1.0 mL/5 mg)净化提取液, 回收率能够满足实验要求, 但是对其用量要求很严格。现行标准对茶叶中草甘膦类药物残留量测定, 提取液需经透析袋、RP 柱及石墨化炭

黑吸附剂依次处理, 步骤复杂且实验成本较高。



注: AMPA: 氨基甲基膦酸; GLUF: 草铵膦; NAG: N-乙酰基-草铵膦; MPP: 3-甲基膦基丙酸; GLY: 草甘膦, 下同。

图 1 5 种草甘膦类药物在不同提取条件下的加标回收率(n=6)

Fig.1 Recoveries of 5 kinds of glyphosate drugs under different extraction conditions (n=6)

考虑到更好的提高实验效率, 节约时间成本, 本研究采用通过式固相萃取小柱 Oasis PRiME HLB, 直接将提取液进行上样, 无需活化、淋洗、洗脱等常规步骤, 可有效去除茶叶中大量色素和甾醇等杂质。结果表明, 5 种目标化合物经 Oasis PRiME HLB 柱净化处理后, 均可保证较高回收率(83.7%~92.2%), 故最终采用 Oasis PRiME HLB 柱处理茶叶样品。

2.3 仪器条件优化

通过注射泵连续进样, 采用 ESI 模式, 对上述草甘膦、草铵膦及其代谢物的单标溶液进行分析, 得到目标化合物的母离子存在形式, 然后通过增加碰撞能量, 获得主要的二级离子碎裂片段。负离子检测模式下, 流动相中加入适量氨水能增加目标化合物的电离效率, 促进[M-H]⁻离子生成, 并进一步考察氨水添加量对待测化合物的影响, 氨水从 0.05%到 5%, 结果表明, 5 种目标化合物在 0.1%氨水溶液中均获得了最佳的色谱峰形和质谱信号响应。从经济环保的角度出发, 本研究最终采用含有 0.1%氨水-水溶液作为流动相 A, 0.1%氨水-乙腈溶液作为流动相 B, 通过优化流动相梯度洗脱条件实现了目标化合物的有效分离。

另外, 针对两款常用款亲水性色谱柱 Atlantis Silica HILIC 和 Atlantis T3 色谱柱进行了比较, 发现两柱只显示出组分保留时间的差异, 对目标化合物均有很好的保留。另外, 针对色谱柱的不同规格(100 mm \times 2.1 mm, 5.0 μm ; 100 mm \times 2.1 mm, 3.0 μm)进行了比较。结果表明, 在色谱柱最佳的压力条件下, 目标化合物仅是显示出保留时间的微小差异, 均能实现有效分离。考虑到小粒径色谱柱流速低, 很好的节约有机溶剂, 本研究最终选择 Atlantis Silica HILIC Column (100 mm \times 2.1 mm, 3.0 μm)色谱柱, 混合标准物质的提取离子色谱图见图 2。

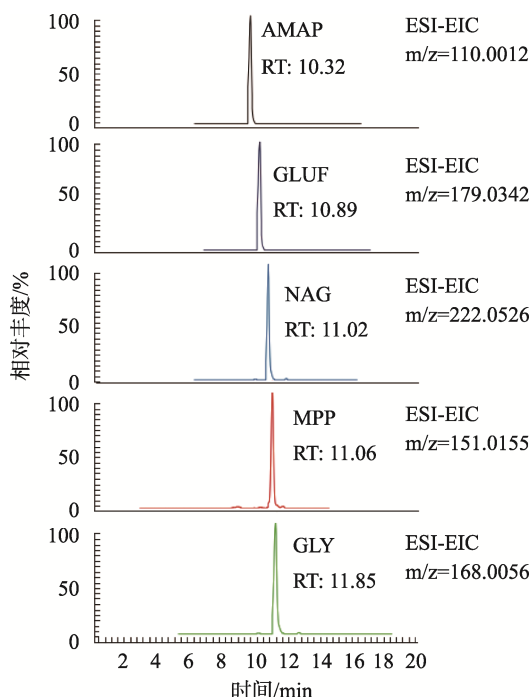


图 2 草甘膦、草铵膦及其代谢物的提取离子色谱图

Fig.2 Extraction ion chromatography of glyphosate, glufosinate-ammonium and metabolite residues

2.4 加标回收率

定性分析: 待测化合物的精确质量误差值低于 5×10^{-6} , 同时比对保留时间、同位素分布、主要二级碎片和二级质谱图相似度, 综合判断, 避免假阳性结果出现。

定量分析: 考虑到茶叶基质中强烈的抑制效应, 进而采用茶叶的空白基质液, 配制基质加标曲线, 以浓度为横坐标, 仪器响应值为纵坐标, 作为样品待测物浓度定量的依据。其中, 高浓度加标样品应稀释至标准曲线范围内进

行定量分析。

结果表明(表 1), 草甘膦、草铵膦及代谢物在 0、5、10、20、50 ng/mL 浓度范围内, 各自呈现良好的线性关系, 相关系数 r^2 均大于 0.999, 满足定量要求。在茶叶的空白基质中, 分别添加 0.05、0.1 和 0.2 mg/kg 3 个水平的标准溶液做回收率实验, 每个添加水平重复测定 6 次, 计算回收率和相对标准偏差, 由表 1 可知: 5 种化合物在 3 个添加水平下的回收率在 83.7%~92.2%之间, 相对标准偏差均低于 10%。通过空白基质提取液添加低水平的标准溶液, 以信噪比作为指标得出每种化合物的定量限(limit of quantitation, LOQ)($S/N \geq 10$)和检出限(limit of detection, LOD)($S/N \geq 3.0$)(表 1)。结果表明, 该方法灵敏度高, 操作简便, 可实现茶叶中草甘膦、草铵膦及其代谢物的快速筛查。

2.5 实际样品检测

采用本方法对市场购买的 30 批次茶叶样品进行检测分析。结果显示, 3 批次样品中检测到草甘膦, 残留量为 0.06~0.11 mg/kg, 说明茶叶中存在违禁添加该类农药的现象, 此方法可以用于茶叶样品中草甘膦类化合物的批量测定, 减少食品安全隐患。

3 结论与讨论

本研究建立了茶叶中草甘膦类药物(草甘膦、草铵膦、氨基甲基膦酸、N-乙酰基-草铵膦和 3-甲基膦基丙酸)的快速筛查方法。待测物经 1%甲酸的甲醇-水(1:1, V:V)溶液提取后, 利用 Oasis PRiME HLB 固相萃取柱通过式净化完成该类化合物的净化过程, 并利用四极杆静电场轨道阱高分辨质谱, 实现了上述药物残留的准确筛查。该法操作简单, 重现性好, 定量限低, 完全满足国标规定的茶叶中草甘膦、草铵膦及其代谢物的测定需求。

表 1 茶叶中草甘膦、草铵膦及代谢物的线性方程、相关系数、检出限、定量限、加标回收率和相对标准偏差($n=6$)
Table 1 Linearity ranges, determination coefficients, limits of detection, limits of quantification, recoveries and relative standard deviations of glyphosate, glufosinate-ammonium and their metabolites in tea ($n=6$)

基质	加标水平/(mg/kg)	氨基甲基膦酸		草铵膦		N-乙酰基-草铵膦		3-甲基膦基丙酸		草甘膦	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
茶叶	0.05	83.7	8.3	84.1	6.1	90.3	6.4	88.8	6.9	90.3	6.9
	0.1	85.1	8.6	84.9	7.8	88.9	8.2	91.1	7.6	91.5	7.3
	0.2	84.3	6.7	86.3	9.2	92.2	5.9	91.8	8.8	92.1	6.9
	线性方程	$Y=6.97e^4X-5.36e^3$		$Y=4.96e^4X-3.33e^3$		$Y=7.11e^4X-6.97e^3$		$Y=6.64e^4X-5.546e^3$		$Y=5.34e^4X-4.21e^3$	
	相关系数 r^2	0.999		0.999		0.999		0.999		0.999	
	定量限/(mg/kg)	0.05		0.05		0.05		0.05		0.05	
	检出限/(mg/kg)	0.02		0.02		0.02		0.02		0.02	

参考文献

- [1] 江慧清. 国内茶叶中农药残留检测技术研究进展[J]. 中国茶叶, 2017, 39(6): 27-31.
WANG HX. Research progress on detection technology of pesticide residues in tea in China [J]. Chin Tea, 2017, 39(6): 27-31.
- [2] 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、氨基甲酸酯、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 acid, 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.
- [3] 叶美君, 陆小磊, 刘相真, 等. 柱前衍生-超高效液相色谱-串联质谱测定茶叶中草甘膦、草铵膦及主要代谢物氨基甲酸酯残留[J]. 色谱, 2018, 36(9): 873-879.
YE MJ, LU XL, LIU XZ, *et al.* Determination of glyphosate, glufosinate, and main metabolite aminomethylphosphonic acid residues in dry tea using ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2018, 36(9): 873-879.
- [4] FRANKE AA, LI X, SHVETSOV YB, *et al.* Pilot study on the urinary excretion of the glyphosate metabolite aminomethylphosphonic acid and breast cancer risk: The multiethnic cohort study [J]. Environ Pollut, 2021, 277(2): 116848.
- [5] 张燕, 舒平, 陆敏, 等. 分散固相萃取/衍生化-高效液相色谱-串联质谱法同时测定水和食品中草甘膦、草铵膦和氨基甲酸酯残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(4): 1422-1428.
ZHAGN Y, SHU P, LU M, *et al.* Simultaneous determination of glyphosate, glufosinate and aminomethyl residues in water and foods by dispersive solid phase extraction/derivatization-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(4): 1422-1428.
- [6] 孙文闪, 周婷婷, 诸骏杰, 等. 超高效液相色谱串联质谱法快速测定生活饮用水中草铵膦、草甘膦及其代谢物氨基甲酸酯残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(6): 1722-1727.
SUN WS, ZHOU TT, ZHU JJ, *et al.* Determination of glufosinate, glyphosate and their metabolites aminomethyl phosphonic acid residues in drinking water by ultra performance liquid chromatography triple quadrupole mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(6): 1722-1727.
- [7] FRANKE AA, LI X, LAI JF. Analysis of glyphosate, aminomethylphosphonic acid, and glufosinate from human urine by HRAM LC-MS [J]. Anal Bioanal Chem, 2020, 412: 8313-8324.
- [8] 孙能惠. 固相萃取及液质联用在茶叶农药残留检测中的应用[J]. 现代食品, 2016, (1): 57-58.
SUN NH. Application of solid phase extraction and liquid chromatography in detection of pesticide residues in tea [J]. Mod Food, 2016, (1): 57-58.
- [9] 孙文闪, 周婷婷, 章虎, 等. 固相萃取净化液质联用测定茶叶中的草铵膦[J]. 食品工业, 2020, 41(7): 286-290.
SUN WS, ZHOU TT, ZHANG H, *et al.* Determination of glufosinate in tea by UPLC-MS/MS using SPE [J]. Food Ind, 2020, 41(7): 286-290.
- [10] 覃晓媚, 朱红霞, 姜振邦, 等. 离子色谱-串联质谱法测定地下水草甘膦、草铵膦和氨基甲酸酯[J]. 分析实验室, 2020, 39(8): 958-961.
QIN XM, ZHU HX, JIANG ZB, *et al.* Determination of glyphosate, glufosinate and aminomethylphosphonic acid in ground water by ion chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Anal Lab, 2020, 39(8): 958-961.
- [11] 宋洲, 罗火焰, 刘田, 等. 柱前衍生高效液相色谱法测定地下水草甘膦[J]. 资源环境与工程, 2020, 34(2): 159-163.
SONG Z, LUO HY, LIU T, *et al.* Determination of glyphosate in ground water by high performance liquid chromatography combined with pre-column derivatization [J]. Res Environ Eng, 2020, 34(2): 159-163.
- [12] 李彩玲. 气相色谱-质谱法测定大米中草甘膦及其代谢物氨基甲酸酯的残留量[J]. 石化技术, 2020, 27(10): 61-62.
LI CL. Determination of glyphosate and its metabolites aminomethylphosphonic acid residue in rice by GC-MS [J]. Petrochem Ind Tech, 2020, 27(10): 61-62.
- [13] 刘文静, 林晶, 傅建炜, 等. 超高效液相-串联质谱法测定茶叶中草甘膦、草铵膦、氨基甲酸酯残留[J]. 中国农学通报, 2020, 36(25): 129-136.
LIU WJ, LIN J, FU JW, *et al.* Determination of glyphosate, ammonium phosphate and ammonia in tea by UHPLC-MS [J]. Chin Agric Sci Bull, 2020, 36(25): 129-136.
- [14] 陈磊, 何香伟, 李晓贝, 等. HPLC-MS/MS 检测黑木耳中草甘膦、草铵膦及代谢物残留 [J/OL]. 分析实验室: 1-9 [2021-03-22]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2017.TF.20201215.1545.010.html>.
CHEN L, HE XW, LI XB, *et al.* Determination of glyphosate, glufosinate-ammonium and metabolite residues in *Auricularia auricular* by HPLC-MS/MS [J/OL]. Chin J Anal Lab: 1-9 [2021-03-22]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2017.TF.20201215.1545.010.html>.
- [15] 徐潇颖, 梁晶晶, 赵超群, 等. 高效液相色谱-线性离子阱串联质谱法测定茶叶中的氟虫腈及其代谢产物[J]. 分析科学学报, 2020, 36(6): 833-838.
XU XY, LIANG JJ, ZHAO CQ, *et al.* Determination of fipronil and its metabolites in tea by high performance liquid chromatography-quadrupole linear ion trap mass spectrometry [J]. Chin J Anal Lab, 2020, 36(6): 833-838.
- [16] YASUSHI N, TOSHIKI Y, MAYUMI Y, *et al.* Simultaneous LC-MS/MS analysis of glyphosate, glufosinate, and their metabolic products in beer, barley tea, and their ingredients [J]. Biosci Biotech Agroch, 2013, 77(11): 2218-2221.
- [17] LEE JS, KIM W, YANG H, *et al.* Analysis of glyphosate and glufosinate in animal feeds using LC-MS/MS [J]. J Korean Chem Soc, 2019, 63(5): 1-5.
- [18] 杨华梅, 杭莉, 刁春霞, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时直接测定草甘膦和草铵膦及其代谢物[J]. 分析科学学报, 2020, 36(4): 606-610.
YANG HM, HANG L, DIAO CX, *et al.* Simultaneous direct

determination of glyphosate and glufosinate and their metabolites in water by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Anal Sci*, 2020, 36(4): 606–610.

- [19] 杜洪森. 超高效液相色谱串联质谱法测定茶叶中的草甘膦及其代谢物[J]. *广东化工*, 2020, 47(12): 197–199.

DU HM. Determination of glyphosate and its metabolites in tea by UPLC-MS/MS [J]. *Guangdong Chem Ind*, 2020, 47(12): 197–199.

- [20] 杨亚琴, 冯书惠, 胡永建, 等. 气相色谱-质谱法测定绿茶中草甘膦和氨基甲酸磷残留量[J]. *茶叶科学*, 2020, 40(1): 125–132.

YANG YQ, FENG SH, HU YJ, *et al.* Determination of glyphosate and aminomethyl phosphonic acid residue in green tea by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Tea Sci*, 2020, 40(1): 125–132.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



王如坤, 助理工程师, 主要研究方向为食品中有毒有害物质检测。

E-mail: w18857496454@163.com



俞雪钧, 高级工程师, 主要研究方向为食品污染分析。

E-mail: 762446702@qq.com