

多壁碳纳米管 QuEChERS-液相色谱-串联质谱法 快速检测茶叶中氯虫苯甲酰胺残留量

张 聪, 游菁菁, 陈 亮, 王秀云, 刘亿婕, 高海荣, 陈 硕*

(福建省食品药品质量检验研究院, 福州 350000)

摘 要: **目的** 建立多壁碳纳米管 QuEChERS-液相色谱-串联质谱法快速测定茶叶中氯虫苯甲酰胺残留量的分析方法。**方法** 样品经乙腈提取, 多壁碳纳米管 QuEChERS 方法净化, 经 Agilent Eclipse Pluse C₁₈ 色谱柱 (2.1 mm×50 mm, 1.8 μm) 分离, 以 0.1% 甲酸水溶液(A)-乙腈(B)为流动相进行梯度洗脱, 并在串联质谱正离子多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式下进行测定, 空白基质外标法定量。**结果** 5 种茶叶中氯虫苯甲酰胺在 0.1~50.0 ng/mL 范围内线性良好($r>0.995$), 检出限为 0.5 μg/kg, 定量限为 1.2 μg/kg, 在 0.5、5.0、50.0 μg/kg 添加水平下, 平均加标回收率在 84.4%~103.9%之间, 相对标准偏差为 0.8%~8.3% ($n=6$)。**结论** 该方法具有较高的灵敏度, 操作简便、准确可靠, 适用于茶叶中氯虫苯甲酰胺农药残留量的检测。

关键词: 液相色谱-串联质谱法; 茶叶; 氯虫苯甲酰胺; QuEChERS; 多壁碳纳米管

Rapid determination of chlorantraniliprole in tea by multi-walled carbon nanotubes QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry

ZHANG Cong, YOU Jing-Jing, CHEN Liang, WANG Xiu-Yun, LIU Yi-Jie, GAO Hai-Rong, CHEN Shuo*

(Fujian Institute for Food and Drug Quality Control, Fuzhou 350000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the rapid determination of chlorantraniliprole in tea by multi-walled carbon nanotubes QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** The samples were extracted by acetonitrile solution, purified by multi-walled carbon nanotubes QuEChERS method, separated by Agilent Eclipse Pluse C₁₈ column (2.1 mm×50 mm, 1.8 μm) by gradient elution using 0.1% formic acid solution (A)-acetonitrile (B) as mobile phase, detected on a triple quadrupole tandem mass spectrometry with electrospray ionization source operating in positive ion mode under multiple reaction monitoring (MRM) mode, and quantified by matrix external standard method. **Results** The linearities of chlorantraniliprole in 5 kinds of tea were good in the range of 0.1-50.0 ng/mL ($r>0.995$), the limits of detection were 0.5 μg/kg, the limits of quantitation were 1.2 μg/kg, the average recoveries at 0.5, 5.0, 50.0 μg/kg addition levels were ranged from 84.4% to 103.9%, and the relative standard derivations were within 0.8%~8.3% ($n=6$). **Conclusion** The method is sensitive, easy to operate, accurate and reliable, which is suitable for the determination of chlorantraniliprole residues in tea.

KEY WORDS: liquid chromatography-tandem mass spectrometry; tea; chlorantraniliprole; QuEChERS;

基金项目: 福建省科技厅计划项目(2019Y0064)

Fund: Supported by the Science and Technology Planning Project of Fujian Province (2019Y0064)

*通信作者: 陈硕, 硕士, 副主任药师, 主要研究方向为保健食品质量检测。E-mail: 56166867@qq.com

*Corresponding author: CHEN Shuo, Master, Associate Chief Pharmacist, Fujian Institute for Food and Drug Quality Control, Fujian Fuzhou 350000, China. E-mail: 56166867@qq.com

multi-walled carbon nanotubes

0 引言

氯虫苯甲酰胺是具有邻甲酰氨基苯甲酰胺类化学结构的新型广谱性杀虫剂,因其高效、低毒,以及对环境友好等优点而被广泛应用于农作物虫害的防治^[1]。目前,我国已批准氯虫苯甲酰胺用于蔬菜、水果和粮食作物种植过程中的虫害防治,而在茶叶种植过程中的使用并未获得登记^[2]。随着一些高毒性的农药被禁止用于茶叶种植过程,低毒农药的长时间使用致使一些害虫产生耐药性^[3],为了保障茶叶的产量和品质,低毒高效的氯虫苯甲酰胺便成为合适替代品,氯虫苯甲酰胺可用于茶叶种植过程中的茶尺蠖和茶细蛾的防治^[4]。但是,我国目前尚未对茶叶中氯虫苯甲酰胺的限量做出相应的规定,而欧盟早在 2015 年就修订了氯虫苯甲酰胺的限量值,2019 年,又将茶叶中氯虫苯甲酰胺的限量值降低至 0.02 mg/kg^[5],国际食品法典委员会、美国及日本也规定了茶叶中氯虫苯甲酰胺的限量值为 50 mg/kg^[6],因此建立适合于茶叶中氯虫苯甲酰胺残留量检测的方法,对于保障我国出口茶叶质量,并保证茶叶的顺利出口十分重要的。

常用于农药残留量检测的前处理技术主要有固相萃取^[7]、液液萃取^[8]及基质固相分散萃取技术(QuEChERS)^[9]等。QuEChERS 方法因其快速、简单、有机溶剂用量少等优点^[10]而被广泛应用于农药残留检测,但是与传统的固相萃取和液液萃取相比,QuEChERS 方法也存在净化能力弱的缺点。为了改善其净化能力,一些新型吸附材料常被用来替代传统的石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)、N-丙基乙二胺吸附剂(primary secondary amine, PSA)、十八烷基硅烷键合硅胶(ostade-cylsilane, C₁₈)等,比如金属有机骨架(metal organic framework, MOFs)^[11]、共价有机骨架(covalent organic framework, COFs)^[12]、多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)^[13]等。与其他新材料相比, MWCNTs 比表面积大、化学稳定性好、机械强度高,同时还有易制备、价格低廉的优点,已被应用于农药残留量的检测中^[14]。

目前,液相色谱法是检测氯虫苯甲酰胺的主要方法^[15],但是其在定性方面仍存在一定的缺陷,而质谱法的高灵敏和高选择性可以弥补液相色谱法的缺点,故而近年来关于液质联用技术检测氯虫苯甲酰胺的报道越来越多^[16-17],但研究主要集中于我国已批准使用的水果、蔬菜等,对于茶叶中氯虫苯甲酰胺检测的研究较少。林毅楠等^[18]采用 HLB 固相萃取柱净化,液相色谱-串联质谱法检测了茶叶中的氯虫苯甲酰胺残留量;杨松等^[19]采用 QuEChERS 方法净化,气相色谱-串联质谱法分析了鲜茶叶中 6 种农药残留量及

消解动态;黄季维等^[20]采用 QuEChERS 方法净化,液相色谱-串联质谱法检测了茶叶中的氯虫苯甲酰胺残留量。其中固相萃取法净化效果最佳,但其有机试剂用量大且耗时;QuEChERS 方法净化结合气相色谱-串联质谱法在净化后需替换提取溶剂乙腈,步骤烦琐,且传统的 QuEChERS 方法净化效果不佳,上机液颜色较深,存在污染检测仪器的风险。基于此,本研究采用乙腈提取, MWCNTs 改进的 QuEChERS 方法净化,液相色谱-串联质谱法测定茶叶中的氯虫苯甲酰胺残留,并通过该方法检测 186 批不同产地和类型的茶叶样品中氯虫苯甲酰胺的残留量,以期为保障我国茶叶的出口提供检测方法,也为我国国内茶叶中氯虫苯甲酰胺残留量的安全风险评估提供技术和理论支持。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1290 Infinity 安捷伦高效液相色谱仪(美国安捷伦公司); AB 5500 Qtrap 三重四极杆质谱仪(美国 AB 公司); CR21N 离心机(日本日立公司); MS3 型涡旋混合器(德国 IKA 公司); XSE204 型电子天平(0.1 mg, 瑞士梅特勒-托利多公司); HM100 刀式研磨仪(北京格瑞德曼公司); 实验用超纯水由 Milli-Q 超纯水器(美国 Milipore 公司)。

乙腈(色谱纯,德国默克公司); MWCNTs (外径 3~5 nm, 外径 8~15 nm, 长度 50 μ m)、甲酸(色谱纯)(上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 无水硫酸镁、柠檬酸钠、柠檬酸二钠盐(分析纯,国药集团化学试剂有限公司); PSA、C₁₈、陶瓷均质子[2 cm(长) $\times$ 1 cm(外径)](苏州纳谱分析技术有限公司); 氯虫苯甲酰胺标准物(100 μ g/mL, 天津农业部环境质量监督检验测试中心)。

茶叶样品购自当地市场或超市,空白基质样品来自购买样品初筛后确定无氯虫苯甲酰胺残留的样品。

1.2 试验方法

1.2.1 样品前处理

取不少于 200 g 的茶叶样品,经刀式研磨器粉碎后,过 80 目的筛后封装于塑料瓶中,于 0~4 $^{\circ}$ C 保存。准确称取茶叶粉末 2.0 g(精确至 0.01 g)于 50 mL 的离心管内,加入 5 mL 的水涡旋混匀后,静止浸泡 30 min,准确加入 10 mL 乙腈并混匀,盖上盖子后置于冰箱-18 $^{\circ}$ C 冷却 30 min,再加入 4 g 无水硫酸镁、1 g 柠檬酸钠、0.5 g 柠檬酸二钠和陶瓷均质子后,剧烈涡旋振荡 2 min,以 9500 r/min 的转速离心 5 min,取上清液 5 mL 于内有 500 mg 无水硫酸镁、50 mg MWCNTs、100 mg C₁₈、100 mg PSA 的 15 mL 的离心管内,涡旋振荡 2 min 后,以 9500 r/min 的转速离心

5 min, 取上清液过 0.22 μm 的有机滤膜, 待上机测定。

1.2.2 标准溶液的配制

准确吸取氯虫苯甲酰胺标准物质 1 mL 于 10 mL 容量瓶中, 加入乙腈定容得质量浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$ 的标准中间液, -18 $^{\circ}\text{C}$ 保存; 根据实验需求, 按照 1.2.1 的样品前处理步骤处理空白茶叶样品制得空白样品基质, 用空白基质溶液配制质量浓度为 0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、20.0、50.0 ng/mL 的标准工作溶液。

1.2.3 液相色谱-质谱条件

色谱柱 Agilent Eclipse Pluse C_{18} (2.1 $\text{mm} \times 50 \text{ mm}$, 1.8 μm)。流动相 A: 0.1% 甲酸水; 流动相 B: 乙腈; 柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$; 流速: 0.30 mL/min ; 进样量: 2.0 μL ; 液相梯度洗脱: 0~1.0 min, 70% A; 1.0~5.0 min, 70%~10% A; 5.0~8.0 min, 10% A; 8.0~9.0 min, 10%~70% A; 9.0~11.0 min, 70% A。

离子源: 电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI)正离子模式; 扫描模式: 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式; 离子源温度: 450 $^{\circ}\text{C}$; 电喷雾电压: 4500 V; 气帘气压: 20 psi; 雾化气压: 50.0 psi; 辅助气压: 50.0 psi; 碰撞室入口电压: 9.0 V; 碰撞室出口电压: 15.0 V; 在此条件下定性离子对为(m/z) 484.1>453.0 及 484.1>286.0, 定量离子对为(m/z) 484.1>453.0。

1.3 数据处理

实验数据采用 Analyst 及 MultiQuantTM 软件进行分

析, 采用 Origin 8.0 软件作图。

2 结果与分析

2.1 仪器条件的优化

氯虫苯甲酰胺是一种具有酰胺结构的化合物, 其在酸性条件下易质子化, 故本研究选择在 ESI 正离子模式下进行测定。将 50 ng/mL 的标准溶液用针泵直接注入离子源内, 先确定其稳定的准分子离子为 m/z 484.1, 然后施加一定的碰撞能, 得到相应的二级离子碎片, 选取相应较高且干扰小的 2 个碎片作为定性离子和定量离子, 最后对 MRM 参数进行优化。得到最佳的条件定性离子对为(m/z) 484.1>453.0 和 484.1>286.0, 定量离子对为(m/z) 484.1>453.0, 碰撞能分别为 25 eV 和 19 eV。

本研究比较了甲醇-水和乙腈-水流动相体系对氯虫苯甲酰胺峰型及保留时间的影响, 结果显示, 2 个体系所出峰型均对称, 但在乙腈-水体系中氯虫苯甲酰胺的响应值要高于甲醇-水体系, 故本研究选择乙腈-水体系作为流动相。在正离子模式下, 为了提高目标化合物的离子化效率, 通常会在流动相内加入微量的甲酸。本研究考察了在水相中加入 0.05%、0.10% 及 0.20% 甲酸后, 氯虫苯甲酰胺的响应值变化, 结果显示, 在加入 0.1% 甲酸时, 其响应值最高, 故最后选择了 0.1% 甲酸水-乙腈作为流动相, 在此条件下, 氯虫苯甲酰胺的 MRM 色谱图见图 1。

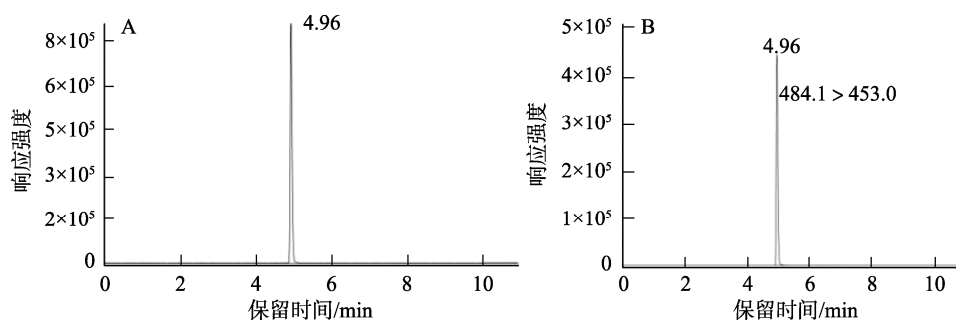


图 1 氯虫苯甲酰胺的总离子流图(A)及定量离子流图(B) (10 ng/mL)

Fig.1 Total ion chromatograms (A) and MRM chromatogram (B) of quantitative ion pairs of chlorantraniliprole (10 ng/mL)

2.2 提取溶剂的选择

氯虫苯甲酰胺易溶于大部分有机溶剂, 在农药残留量检测提取过程中, 常用到的有机溶剂有乙腈、甲醇、丙酮、乙酸乙酯等, 故本研究比较了上述 4 种有机溶剂对氯虫苯甲酰胺的提取效率。结果如图 2 所示, 4 种提取剂的提取回收率相差不大, 由于茶叶的基质比较复杂, 甲醇、丙酮和乙酸乙酯作为提取剂时, 得到的提取液颜色较深, 不利于后续的净化, 而乙腈作为提取剂时其提取出的咖啡因、色素等杂质相对较少, 且能同时沉淀蛋白等, 故本研

究选择乙腈作为最终的提取剂。

2.3 净化方法的优化

茶叶中含有大量的色素、茶多酚、咖啡因和有机酸等物质, 虽然在提取过程中选择了最优的乙腈作为提取剂, 但乙腈也会从茶叶中提取到一定量的杂质, 为了避免杂质对后续液相色谱系统及质谱系统的污染, 并确保方法的准确度和灵敏度, 提取液必须进行净化。本研究选择 PSA、MWCNTs、 C_{18} 作为吸附剂, 其中 PSA 常用于去除基质中的有机酸、糖类和少量色素等物质^[21], MWCNTs 可有效去

除色素、固醇类以及其他具有刚性平面结构的杂质^[22], C₁₈能去除脂类等非极性物质^[23]。结合茶叶基质中的杂质类型, 选择这 3 种净化材料进行前处理优化, 采用正交实验 L₉(3⁴) 来确定最优的净化材料用量, 正交实验表详见表 1。本实验以回收率来确定各净化剂的最佳用量, 并对净化后回收率进行统计分析, 实验选择空白样品加入标准溶液 50 μg/kg, 按照 2.2.1 步骤得到上机液, 上机测得回收率, 每组实验平行测定 6 次, 结果见表 1。由正交试验结果可以看出, 各组实验的回收率在 62.1%~85.1%之间, C₁₈ 对回收率的影响最大, PSA 次之, MWCNTs 的影响最小, PSA、C₁₈ 和 MWCNTs 的最佳用量水平分别为 100、100、50 mg。

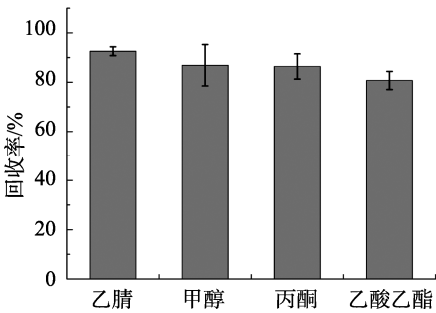


图 2 不同提取剂对氯虫苯甲酰胺回收率的影响(n=6)
Fig.2 Effects of different solvent combination on the recovery rates of chlorantraniliprole (n=6)

表 1 正交试验设计及结果 Table 1 Results of orthogonal experiments				
试验号	PSA/mg	C ₁₈ /mg	MWCNTs/mg	平均回收率/%
1	50	50	10	62.1
2	50	100	50	79.2
3	50	200	100	78.6
4	100	50	50	73.1
5	100	100	100	83.9
6	100	200	10	84.0
7	200	50	100	69.1
8	200	100	10	84.9
9	200	200	50	85.1
K ₁	219.9	204.3	231.0	
K ₂	241.0	248.0	237.4	
K ₃	239.1	247.7	231.6	
极差 R	7.0	14.6	2.1	

2.4 基质效应

基质效应(matrix effect, ME)普遍存在于质谱检测过程中, 其会影响方法的灵敏度、精密度和准确度。本研究

采用相对响应值的方法^[24]来评价氯虫苯甲酰胺的基质效应: ME (%)=(1-A/B)×100%, 其中 A 为基质匹配标准溶液的响应值, B 为乙腈溶剂标准溶液的响应值。通常认为当 ME 的绝对值大于 20%时, 存在较大的基质干扰, 当 ME 为正值是为基质增强, 为负值时为基质抑制, 由表 2 可知, 5 种茶叶中氯虫苯甲酰胺的 ME 均为负值, 且绝对值均大于 20%, 说明在液质检测过程中存在明显的基质抑制效应, 可能是因为茶叶中的杂质在检测过程中随目标物共同流出, 其在质谱离子化过程中抑制了目标化合物的离子化。为了提高方法的准确度和灵敏度, 本研究采用空白基质提取液来配制标准溶液, 进行外标法定量。

2.5 方法的线性范围、回归方程、检出限

将 1.2.2 中配制的标准工作溶液上机测试, 以氯虫苯甲酰胺的质量浓度为(X)横坐标, 响应峰面积(Y)为纵坐标, 建立线性拟合方程, 见表 2。5 种茶叶的氯虫苯甲酰胺在 0.1~50.0 ng/mL 的范围内线性良好, 相关系数 r 均大于 0.995。采用空白基质样品加标的实验来确定方法的检出限, 以定量离子对和定性离子对的 3 倍信噪比(S/N)来确定方法的检出限, 以 10 倍的信噪比来确定方法的定量限结果显示, 5 种茶叶中氯虫苯甲酰胺的检出限为 0.50 μg/kg, 定量限为 1.2 μg/kg。检出限和定量限远低于欧盟规定的限量值, 说明本方法可用于实际检测。

表 2 5 种茶叶中氯虫苯甲酰胺的线性方程和基质效应 Table 2 Regression equations and matrix effects of chlorantraniliprole in 5 kinds of tea		
基质	线性方程	基质效应/%
绿茶	Y=1.618×10 ⁵ X+2.431×10 ³	-25.6
红茶	Y=1.592×10 ⁵ X+1.095×10 ³	-31.1
黑茶	Y=1.489×10 ⁵ X+9.653×10 ³	-30.5
青茶	Y=1.437×10 ⁵ X+8.785×10 ³	-36.4
白茶	Y=1.837×10 ⁵ X+1.085×10 ³	-21.1

2.6 准确度与精密度

本实验选取绿茶、红茶、黑茶、青茶、白茶这 5 种常见的茶叶进行加标回收实验, 以加标回收率来评价方法的准确度, 以加标回收率的相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)来评价方法的精密度。先选取不含氯虫苯甲酰胺的阴性样品, 分别向其中加入 0.5、5.0、50.0 μg/kg 的氯虫苯甲酰胺, 按照 1.2.1 处理样品后上机测定, 每个添加水平的实验平行测定 6 次, 然后计算平均回收率及 RSDs, 结果详见表 3。结果表明, 5 种茶叶中氯虫苯甲酰胺的回收率在 84.4%~103.9%之间, RSDs 在 0.8%~8.3%之间, 说明本方法灵敏度和准确度良好, 可以用于实际样品的检测。

表 3 5 种茶叶中氯虫苯甲酰胺的平均加标回收率和精密度(n=6)
Table 3 Recoveries and the RSDs of chlorantraniliprole in 5 kinds of tea (n=6)

基质	0.5 µg/kg		5.0 µg/kg		50.0 µg/kg	
	平均回收率/%	RSDs/%	平均回收率/%	RSDs/%	平均回收率/%	RSDs/%
绿茶	90.6	7.8	94.2	5.8	89.6	1.6
红茶	89.5	2.3	84.4	1.0	103.9	8.3
黑茶	87.8	4.9	91.7	5.7	90.1	2.9
青茶	93.6	5.2	95.8	3.9	88.8	2.2
白茶	87.1	2.9	86.2	0.8	91.0	1.7

2.7 实际样品的测定

以建立的方法对市售 186 批茶叶(绿茶 69 批、红茶 26 批、黑茶 11 批、青茶 65 批、白茶 15 批)进行检测,其中有 3 批绿茶、8 批红茶、7 批青茶、1 批黑茶、2 批白茶中有检出氯虫苯甲酰胺,测定值在 0.78~28.2 µg/kg 之间。与已有文献报道^[18-20]的未检出结果相比较,说明近 2 年的茶叶种植过程中已有部分茶农在茶叶中过程中使用了氯虫苯甲酰胺。

3 结论与讨论

本研究采用 MWCNTs 分散固相萃取前处理与液相色谱-质谱法相结合,建立了茶叶中氯虫苯甲酰胺检测方法。经方法学验证,本研究建立的方法准确度和灵敏度均符合农药残留量检测的要求,可用于实际样品中氯虫苯甲酰胺的检测,为保障我国茶叶的顺利出口及出口茶叶质量,提供一种有效的分析方法。

研究中发现,与传统的 QuEChERS 方法相比较,MWCNTs 改良后的 QuEChERS 方法净化所得上机液颜色要浅很多,说明 MWCNTs 在除色素方面要明显高于 GCB;而 MWCNTs 由于比重较小,在净化过程中容易浮在净化液上方,本研究解决该问题的方法为加大离心机转速,但是这对离心机性能要求较高,不利于本方法的推广应用,下一步实验将从如何在降低 MWCNTs 的比表面积的同时增加其比重,或者挑选具有 MWCNTs 高比表面且比重较重的材料作为净化剂,以此来提高方法的适用性。

参考文献

[1] 陆昕豪,高赞,陈晓莉,等. 氯虫苯甲酰胺的合成研究[J]. 山东化工, 2019, 48(17): 63-64.
LU XH, GAO Z, CHEN XL, *et al.* Synthesis of chlorantraniliprole [J]. Shandong Chem Ind, 2019, 48(17): 63-64
[2] 佚名. 氯虫苯甲酰胺国内登记情况概述[J]. 南方农药, 2018, 22(3): 18-19.
ANON. Overview of domestic registration of chlorantraniliprole [J]. South Pest, 2018, 22(3): 18-19.
[3] 孟秀红. 农药使用存在的问题及科学用药技术[J]. 现代农业科技, 2021, 16(16): 140-141.

MENG XH. Problems in the use of pesticides and scientific medication technology [J]. Mod Agric Sci Technol, 2021, 16(16): 140-141.
[4] 彭萍,王晓庆,邓敏,等. 20%氯虫苯甲酰胺防治茶尺蠖药效试验[J]. 植物医生, 2010, 23(3): 23-24.
PENG P, WANG XQ, DENG M, *et al.* Control effect of 20% chlorantraniliprole against ectopis oblique prout [J]. Plant Doct, 2010, 23(3): 23-24.
[5] 赵丽,陈瑞,岑铭松,等. 我国出口欧盟茶叶农药残留状况与控制对策[J]. 中国植保导刊, 2021, 41(5): 69-74.
ZHAO L, CHEN R, CEN MS, *et al.* Status of pesticide residues in tea exported to EU from China and control measures [J]. China Plant Protect, 2021, 41(5): 69-74.
[6] 杨梅,罗逢健,周利,等. 国内外茶叶农药最大残留限量标准比较分析与建议[J]. 浙江农业学报, 2020, 32(1): 168-175.
YANG M, LUO FJ, ZHOU L. *et al.* International comparative analysis of current pesticide residues standards in tea and responding suggestion [J]. Acta Agric Zhejiang, 2021, 41(5): 69-74.
[7] 池连学, 刘蕾, 张禧庆, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定食品中呋虫胺及 2 种代谢物残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(9): 3642-3651.
CHI LX, LENG L, ZHANG XQ, *et al.* Determination of dinotefuran and 2 kinds of metabolites residues in food by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(9): 3642-3651.
[8] 徐耐力, 李吉龙, 马铭扬, 等. 固相净化-涡旋辅助-温控相变-离子液体液液微萃取高效液相色谱法同时测定大豆蛋白饮品中三嗪和苯腈类除草剂[J]. 分析化学, 2020, 48(8): 1075-1083.
XU WL, LI JL, MA MY, *et al.* Solid phase clean-up, vortex-assisted and temperature controlled ionic liquid-based liquid-liquid microextraction for simultaneous determination of six pesticide residues in soy protein drinks [J]. Chin J Anal Chem, 2020, 48(8): 1075-1083.
[9] 曾小娟, 林涛, 王莉丽, 等. 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[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(1): 602-608.
ZENG XJ, LIN T, WANG LL, *et al.* Determination of 3 kinds of chiral pesticides in tea by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(1): 602-608.
[10] 陈思敏, 林腾奕, 李星星, 等. QuEChERS 结合液相色谱-串联质谱法检测茶叶中 34 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(2): 507-515.
CHEN SM, LIN TY, LI XX, *et al.* Determination of 34 kinds of pesticide residues in tea by QuEChERS combined with liquid chromatography

- tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(2): 507–515.
- [11] 张文敏, 冯遵梅, 黄川辉, 等. 原位溶剂热聚合法制备金属有机骨架/碳化氮纳米片涂覆的固相微萃取纤维用于红茶中农药残留的高灵敏检测[J]. *色谱*, 2020, 38(3): 332–340.
- ZHANG WM, FENG ZM, HUANG CH, *et al.* In-situ solvothermal polymerization of metal-organic framework/carbon-nitrogen nanosheet-coated solid-phase microextraction fiber for highly sensitive detection of pesticide residues in black tea [J]. *Chin J Chromatogr*, 2020, 38(3): 332–340.
- [12] 黄斯敏, 胡玉斐, 陈彦龙, 等. 磁性共价有机骨架固相萃取-高效液相色谱测定柑橘中农药残留[J]. *分析化学*, 2020, 48(10): 1392–1399.
- HUANG SM, HU YF, CHEN YL, *et al.* Magnetic solid-phase extraction coupled with high-performance liquid chromatography for pesticide residues analysis in citrus sample [J]. *Chin J Anal Chem*, 2020, 48(10): 1392–1399.
- [13] 翟争光, 贾楠, 李昆奇, 等. 多壁碳纳米管固相萃取/超高效液相色谱-串联质谱测定烤烟中粉唑醇残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(20): 7275–7279.
- ZHAI ZG, JIA N, LI KQ, *et al.* Determination of flutriafol residue in flue-cured tobacco by multi-wall carbon nanotubes solid phase extraction/ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(20): 7275–7279.
- [14] 张帆, 张莹, 黄志强, 等. 多壁碳纳米管固相萃取/超高效液相色谱-串联质谱测定茶油中 12 种氨基甲酸酯类农药[J]. *分析测试学报*, 2019, 38(4): 411–416.
- ZHANG F, ZHANG Y, HUANG ZQ, *et al.* Determination of 12 carbamate pesticide residues in camellia oil by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with multi-walled carbon nanotubes solid-phase extraction [J]. *J Instrum Anal*, 2019, 38(4): 411–416.
- [15] 刘腾飞, 杨代凤, 邓金花, 等. 氯虫苯甲酰胺的残留降解与检测分析研究进展[J]. *中国农学通报*, 2015, 31(3): 221–228.
- LIU TF, YANG DF, DENG JH, *et al.* Detection of chlorantraniliprole and development on its residue detection and analysis [J]. *Chin Agric Sci Bull*, 2015, 31(3): 221–228.
- [16] 李桂红, 李二虎, 张武, 等. 超高效液相色谱串联质谱测定果蔬中氯虫苯甲酰胺残留[J]. *世界农药*, 2018, 40(3): 58–64.
- LI GH, LI ERH, ZHANG W, *et al.* Determination of chlorantraniliprole in green stuff and fruit by LC-ESI-MS/MS [J]. *World Pest*, 2018, 40(3): 58–64.
- [17] 司文师, 张颖, 张其才, 等. 植物源性食品中氟吡菌胺、烯肟菌胺、氯虫苯甲酰胺残留的 LC-MS/MS 检测方法研究[J]. *上海农业学报*, 2019, 35(1): 76–79.
- SI WS, ZHJANG Y, ZHANG QC, *et al.* Determination method of fluopicolide, fenaminstrobin and chlorantraniliprole residues in plant foods by UPLC-MS/MS [J]. *Acta Agric Shanghai*, 2019, 35(1): 76–79.
- [18] 林毅楠, 黄美玲, 王海鸣, 等. 液相色谱串联质谱法测定茶叶中氯虫苯甲酰胺残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(20): 7024–7030.
- LIN YN, HUANG ML, WANG HM, *et al.* Determination of chlorantraniliprole residue in tea by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(20): 7024–7030.
- [19] 杨松, 王瑶, 禾丽菲, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法分析鲜茶叶中 6 种杀虫剂的残留及消解动态[J]. *分析实验室*, 2019, 38(12): 1459–1464.
- YANG S, WANG Y, HE LF, *et al.* Residue and dissipation dynamics of six insecticides in fresh tea by QuEChERS-gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Lab*, 2019, 38(12): 1459–1464.
- [20] 黄季维, 樊文明, 梅玉琴, 等. 分散固相萃取-液相色谱质谱/质谱检测茶叶中吡虫啉、啉虫脒、啉虫威和氯虫苯甲酰胺农药残留[J]. *中国卫生检验杂志*, 2019, 29(7): 778–781.
- HUANG DW, FAN WM, MEI YQ, *et al.* Determination of imidaclopridacetamiprid, indoxacarb and chlorantraniliprole residues in tea by dispersive solid phase extraction-liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2019, 29(7): 778–781.
- [21] 王连珠, 王瑞龙, 王登飞, 等. QuEChERS-LC-MS/MS 测定果蔬中氟吡啶酮方法优化及基质效应的消除[J]. *现代食品科技*, 2020, (8): 347–353.
- WANG LZ, WANG RL, WANG DF, *et al.* Optimization of QuEChERS-LC-MS/MS for determination of flupyradifurone in fruits and vegetables and elimination of matrix effects [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2020, (8): 347–353.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 高海荣. 二氧化锆 QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱测定动物源性食品中硝基咪唑类兽药残留[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(4): 266–270.
- GAO HR. Determination of nitromidazoles in animal origin products by QuEChERS extraction with ZrO₂ coupled to high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2019, 40(4): 266–270.

(责任编辑: 郑 丽 于梦娇)

作者简介



张 聪, 硕士, 工程师, 主要研究方向为农药残留检测。

E-mail: zhang263cong@163.com



陈 硕, 硕士, 副主任药师, 主要研究方向为保健食品质量检测。

E-mail: 56166867@qq.com