

PRiME HLB 固相萃取柱结合气相色谱-串联质谱法快速测定茶叶中 200 种农药残留

武 源, 覃慧丽*, 黄婷焱, 韦 维

(柳州市质量检验检测研究中心, 柳州 545000)

摘 要: 目的 建立 PRiME HLB 固相萃取柱结合气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)快速测定茶叶中 200 种农药残留量的分析方法。**方法** 样品用乙腈提取, 经 PRiME HLB 通过式固相萃取柱净化, 残留量采用气相色谱-串联质谱法进行检测。**结果** 200 种农药在各自质量浓度范围内均呈现良好线性关系, 相关系数(r^2)均大于等于 0.995, 方法定量限在 0.01~0.05 mg/kg 之间。在阴性茶叶中加入低、中、高 3 个添加水平, 平均加标回收率及相对标准偏差分别为 70.0%~129.2%、1.0%~23.7%。

结论 该方法操作便捷、快速、准确性强, 适合于茶叶中农药多残留高通量的筛查。

关键词: QuEChERS; PRiME HLB; 气相色谱-串联质谱法; 茶叶; 农药残留; 高通量筛查

Rapid determination of 200 kinds of pesticide residues in tea by PRiME HLB solid phase extraction column combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry

WU Yuan, QIN Hui-Li*, HUANG Xing-Yan, WEI Wei

(Liuzhou Quality Inspection and Testing Research Center, Liuzhou 545000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the rapid determination of 200 kinds of pesticide residues in tea by PRiME HLB solid phase extraction column combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). **Methods** The sample was extracted with acetonitrile, purified by PRiME HLB solid phase extraction column, and the residues were detected by gas chromatography-tandem mass spectrometry. **Results** Two hundred kinds of pesticides showed good linear relationships in their respective mass concentration range, the correlation coefficients (r^2) were greater than or equal to 0.995, and the limits of quantification of the method were 0.01–0.05 mg/kg. Adding low, medium and high addition levels to negative tea, The average recoveries and relative standard deviations were 70.0%–129.2% and 1.0%–23.7% respectively. **Conclusion** This method is easy to operate, rapid and has strong accuracy, which is suitable for high-throughput screening of pesticide multi-residues in tea.

KEY WORDS: QuEChERS; PRiME HLB; gas chromatography-tandem mass spectrometry; tea; pesticide residues; high-throughput screening

*通信作者: 覃慧丽, 硕士, 工程师, 主要研究方向为农药残留与分析检测。E-mail: 844395912@qq.com

*Corresponding author: QIN Hui-Li, Master, Engineer, Liuzhou Quality Inspection and Testing Research Center, Yanghe Industrial New District, Liuzhou 545000, China. E-mail: 844395912@qq.com

0 引言

中国是茶叶种植大国,茶文化源远流长,茶叶出口量位居世界前列。茶叶食品安全一直是各国关注的热点,日本、欧盟以及国际食品法典委员会等都出台相应法律法规及政策严格管控进口茶叶中的农药残留限量^[1-4]。农药残留限值标准已成为国际茶叶贸易中最高级别的技术性贸易措施^[5]。我国 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中对茶叶中106种农药规定了最大残留限量,主要为有机磷类、拟除虫菊酯类和氨基甲酸酯类农药。

茶叶富含多种营养物质,由于基质复杂,对样品农药残留检测前处理有较高要求。净化是前处理的关键环节,在保证对农药有较高萃取率的前提下,尽可能去除更多的杂质,对仪器分析环节的定性和定量有重要意义。茶叶净化方式以固相萃取为主,根据目标物的性质,固相萃取柱的填料选择也会有差异。GB 23200.13—2016《茶叶中448种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-质谱法》、GB/T 23204—2008《茶叶中519种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法》检测茶叶中400~500种农药残留,均采用复合柱来净化,复合型净化柱吸附茶叶色素、嘌呤碱、多酚类等物质,极大地降低了背景干扰,净化方式较彻底,但净化处理耗时长。分散固相萃取是一种新的净化方式,文献报道很多^[6-8],我国 GB 23200.113—2018《植物源性食品中208种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法》首次将分散固相萃取作为植物源性食品净化方式,该方法操作简单,尤其适合大批量样品快速处理^[9-10],但该方法没有传统固相萃取净化效果显著。通过型净化柱 PRiME HLB 常见于动物源性食品基质的净化^[11-14],其水可浸润性的特点可以省去该柱活化、平衡的步骤。样品经溶剂提取后直接上样,操作简便,克服了固相萃取耗时长的缺点,该净化柱在茶叶基质中农药残留的应用还鲜见报道。

相比传统的检测方法—气相色谱法(gas chromatography, GC)^[15-18],气相色谱/液相色谱-串联质谱法^[19-21]以其特有的选择性和抗干扰能力在农药残留检测领域的应用愈加广泛。因此本研究采用 PRiME HLB 净化模式,结合气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)对茶叶中200种农药残留进行快速测定,以期对茶叶风险评估和监管部门日常监督提供技术参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

PRiME HLB 固相萃取柱(美国 Waters 公司);提取试剂包(6 g 无水硫酸镁、1.5 g 醋酸钠)、乙腈、丙酮、正己烷、乙酸乙酯(色谱纯)、200种农药混合标准品套装(100 μg/mL, 7支×1 mL)(上海安谱实验科技股份有限公司);乙酸(分析

纯,成都科隆化学品有限公司);环氧七氯标准品(纯度98.70%,德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司)。

1.2 仪器与设备

TSQ9000 三重四极杆气质联用仪[赛默飞世尔科技(中国)有限公司];XP26 微量天平(0~22 g,瑞士梅特勒-托利多公司);VORTEX 4 basic 涡旋振荡器[艾卡(广州)仪器设备有限公司];TTL-DC II型氮吹仪(北京同泰联科技发展有限公司);3-30K 高速冷冻离心机(德国 Sigma 公司);Milli-Q 超纯水装置(美国默克公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液配制

200种农药混合标准储备液(10 μg/mL):精密吸取7支混合标准品套装各1.00 mL至同一个10 mL容量瓶中,乙酸乙酯稀释至刻度,于4℃冰箱避光保存。

200种农药混合标准溶液(1 μg/mL):准确吸取1.00 mL 200种农药混合标准储备液,置于10 mL容量瓶,用乙酸乙酯定容至刻度。

内标溶液(5 μg/mL):准确称取适量环氧七氯标准品于10 mL的容量瓶中,乙酸乙酯溶解并稀释至刻度,于4℃冰箱避光保存,使用前用乙酸乙酯进一步稀释配制成5 μg/mL的内标溶液。

基质混合标准工作溶液:用氮吹仪将阴性基质溶液吹至近干,加入20 μL内标溶液和1 mL相应质量浓度的混合标准溶液复溶,配制成不同质量浓度的系列基质混合标准工作溶液,0.22 μm 微孔滤膜过滤,临用新配。

1.3.2 样品前处理

(1)提取

茶叶样品粉碎后混匀,称取约2 g(精确至0.01 g)于50 mL离心管中,加10 mL水,充分涡旋混匀,静置30 min。加入15 mL 甲酸-乙腈溶液(1:100, V/V),涡旋振荡30 s,然后加入6 g 无水硫酸镁、1.5 g 醋酸钠(提取试剂包)及1颗陶瓷均质子,立即剧烈振荡1 min。4000 r/min 离心5 min后待净化。

(2)净化

取3 mL 乙腈提取液转移至 PRiME HLB 固相萃取柱净化,取2 mL 滤液于氮吹管中,40℃氮吹至近干,加入内标溶液20 μL、乙酸乙酯1 mL后充分涡旋,0.22 μm 滤膜过滤后上机分析。

1.3.3 色谱条件

色谱柱:Agilent VF-1701 (30 m×0.25 mm, 0.25 μm);进样口温度:270℃,进样量1 μL,不分流进样;升温程序:40℃保持1.5 min,以25℃/min升至90℃保持1.5 min,以25℃/min升至180℃,以5℃/min升至280℃,以10℃/min升至300℃保持5 min;恒流模式,柱流速1.2 mL/min。

1.3.4 质谱条件

采用电子电离源(electron impact, EI);辅助温度280℃;离子源温度300℃;多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式扫描;碰撞气为氦气。

1.4 数据处理

通过 Thermo Scientific™ Chromeleon7 色谱数据系统进行数据定性及定量分析。

2 结果与分析

2.1 样品前处理条件优化

2.1.1 提取溶剂的选择

由于茶叶为干性基质,直接加入有机溶剂提取效率不佳。在提取前加入 10 mL 水充分浸泡,可以促使目标物质从固相中释放出来,随后加入乙腈把目标物质转移至有机相,萃取效率显著提高。乙腈由于对各类农药目标物有较好溶解性,且对基质中干扰物溶解性小等特点,已成为国内外广泛采用的提取溶剂。由于茶叶中含有咖啡碱、可可碱、茶叶碱等多种生物碱类物质,提取过程对三氯杀螨醇等碱不稳定农药有分解作用,弱酸性提取环境可提高该类农药的稳定性。本研究考查了酸化乙腈(0.2%甲酸乙腈、1%甲酸乙腈、5%甲酸乙腈)对茶叶中农药残留的提取效率,最终确定 1%甲酸乙腈溶液作为提取溶剂,200 种目标分析物均获得了满意的提取效果(70.0%~129.2%)。

2.1.2 净化材料的确定

色素是茶叶基质样品中最突出的干扰物质,分散固相萃取中石墨化炭黑(graphitized carbon black, GCB)能有效去除茶叶中的色素,GCB 用量过少色素去除不彻底,但用量过多对蝇毒磷、啉菌环胺、六氯苯等平面结构化合物有吸附作用,导致回收率低。本研究采用 PRiME HLB 柱净化,在茶叶样品中添加低、中、高 3 个水平(0.05、0.50、1.00 mg/kg),平面结构化合物蝇毒磷回收率为 70.5%~97.4%,啉菌环胺

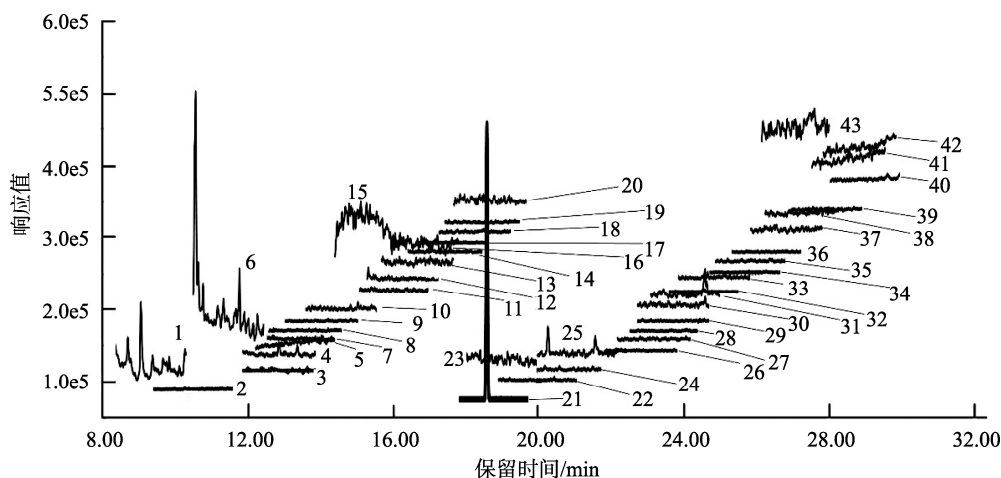
回收率为 73.6%~85.4%,六氯苯回收率为 70.1%~76.3%,均在可接受范围内。此外,PRiME HLB 柱对酸性、碱性、中性农药均有较高的回收率,对茶叶干扰物去除较为彻底(图 1、2),故确定 PRiME HLB 柱作为本研究的净化材料。

2.1.3 复溶溶剂的选择

样品净化后氮吹近干,实验考察了丙酮、正己烷、乙酸乙酯 3 种溶剂复溶样品分析物的响应值差异情况。丙酮和乙酸乙酯几乎可以溶解全部目标分析物,大部分化合物的响应值无显著差异,但丙酮复溶的样品溶液颜色明显深于乙酸乙酯,丙酮溶解分析物的同时也溶解了更多的非目标物质;正己烷复溶的样品溶液中,有机磷类(比如敌敌畏、甲胺磷、速灭磷、乙酰甲胺磷、百治磷、敌稈)、氨基甲酸酯类(比如残杀威、抗蚜威)杀虫剂的响应值明显低于其余两种溶剂复溶的样品溶液。根据“相似相溶”原理,正己烷对中弱极性和弱极性的农药有较好的溶解能力,有机磷类、氨基甲酸酯类杀虫剂均是极性稍强的农药,在正己烷中溶解性不佳导致化合物响应低。综上所述,最终确定乙酸乙酯作为复溶溶剂。

2.2 基质效应

基质效应是指样品基质中除目标分析物以外的物质,相比溶剂标准溶液对检测信号抑制或增加的影响。茶叶基质中含有色素、茶多酚、咖啡碱、氨基酸、矿物质等多类物质,为避免内源性物质对痕量农药分析物准确定量的影响,本研究用茶叶匹配标准曲线补偿基质效应带来的影响^[22-23],用基质标准曲线与溶剂标准曲线斜率之比来确定基质效应。由于仪器浮动的影响,当斜率比值为 0.9~1.1,基质效应忽略不计;当斜率比值>1.1,为基质增强效应;当斜率比值<0.9,为基质抑制效应^[24]。



注: 1. 敌敌畏; 2. 敌草腈; 3. 禾草敌; 4. 六氯苯; 5. 灭线磷; 6. 乙丁氟灵; 7. 治螟磷; 8. 氯苯胺灵; 9. α -六六六; 10. 异噁草酮; 11. 氯硝胺; 12. 五氯苯胺; 13. 乐果; 14. 皮蝇磷; 15. 甲草胺; 16. 甲霜灵; 17. 异丙净; 18. 倍硫磷; 19. 杀螟硫磷; 20. 乙氧呋草黄; 21. 环氧七氯 B(内标); 22. 三唑酮; 23. 戊菌唑; 24. 脱叶磷; 25. 三唑醇; 26. 除草醚; 27. 乙硫磷; 28. 三氟硝草醚; 29. 烯啶醇; 30. 腈菌唑; 31. 增效醚; 32. 禾草灵; 33. 三唑磷; 34. 吡蚜胺; 35. 噁霜灵; 36. 戊唑醇; 37. 溴苯腈; 38. 苯硫磷; 39. 咪唑菌酮; 40. 莎稈磷; 41. 伏杀硫磷; 42. 苯噻酰草胺; 43. 氯苯嘧啶醇。下同。

图 1 空白基质的部分色谱图

Fig.1 Partial spectrograms of blank matrixs

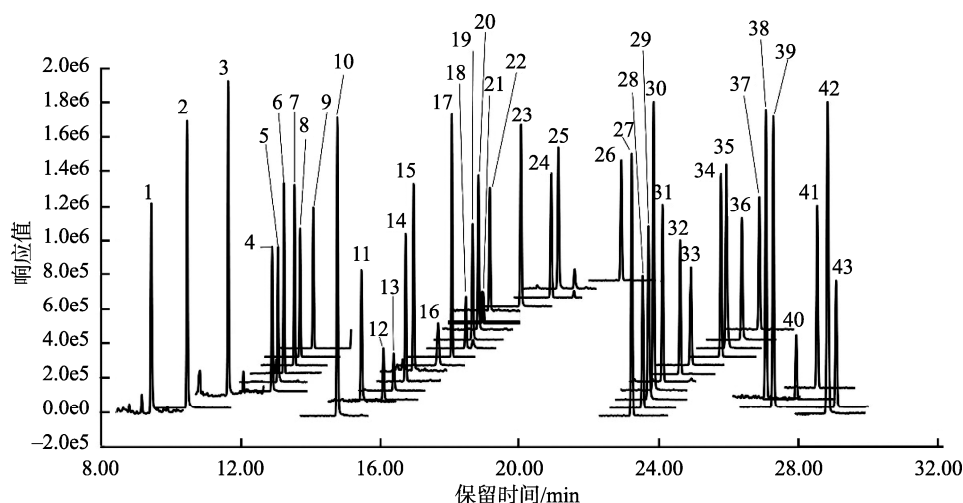


图2 加标样品的部分色谱图

Fig.2 Partial spectrograms of added standard samples

结果表明, 200 种农药中 92% 农药为基质增强效应, 4% 农药组分基质效应不显著, 只有 4% 组分为基质抑制效应。基质诱导增强效应较为明显的主要是有机磷农药, 比如敌敌畏、二嗪磷、甲胺磷、百治磷、氧乐果、倍硫磷、甲拌磷等, 这与分析物的化学结构(氢键特性和热不稳定性)有一定关系。

2.3 方法学验证

2.3.1 线性关系与定量限

实验采用内标-茶叶基质标准曲线定量, 以各分析物定量离子峰面积与内标定量离子峰面积比值为纵坐标、各分析物的质量浓度与内标的质量浓度比值为横坐标, 绘制标准曲线; 以定量离子 10 倍信噪比计算方法定量限(limits of quantifications, LOQs)。实验表明, 200 种农药基质在各自质量浓度范围内均呈现良好线性关系, 相关系数(r^2)均大于等于 0.995, 线性关系良好; 96% 以上农药实际 LOQs \leq 0.01 mg/kg, 满足农药残留检测要求(表 1)。

2.3.2 回收率与精密度

在茶叶样品中分别加入低、中、高 3 个不同浓度水平的混合标准溶液, 每个添加水平(0.05、0.50、1.00 mg/kg)平行处理 4 份样品, 上机测试并计算加标样品回收率及 RSDs。结果表明, 3 个浓度水平的加标样品平均回收率在 70.0%~129.2% 之间, 加标样品测定结果的相对标准偏差在 1.0%~23.7% 之间(表 1), 加标回收率和精密度基本符合 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》的要求。

2.4 实际样品的测定

从市面上购买 33 批茶叶样品, 每份茶叶取 200 g, 粉

碎后充分混匀, 称取制备好的茶叶样品 2 g, 按照 1.3.2 样品前处理进行检测, 结果见表 2。

克百威检出率及不合格率在所有检出成分里面均为最高; 联苯菊酯和高效氯氟氰菊酯的检出率次之, 但均没有不合格情况(表 2)。33 批次样品中, 共检出 14 种农药成分, 其中, 10 批次样品仅检出 1 种成分, 21 批次检出 2 种或 2 种以上农药, 单批次样品最多检出 9 种农药成分, 2 批次样品均未检出农药残留。

此外, 值得关注的是异丙威、硫草敌、烯虫酯、禾草敌、对氧磷、敌噁磷等在 GB 2763—2021 中还未有具体限值, 而部分茶叶中检出烯虫酯和异丙威的残留量均处于较高水平。通过本研究建立的高通量检测方法, 对收集到的茶叶样品中农药残留数据进行分析, 为茶叶中农药残留检测方法和限量制定提供数据支持, 以进一步规范茶农种植, 减少安全风险。

3 结论

本研究采用通过型固相萃取柱净化, 联用 GC-MS/MS 技术对茶叶中农药残留量进行测定。在优化的条件下实现了 200 种不同种类农药残留量的快速检测。经方法学验证, 该方法回收率为 70.0%~129.2%, 相对标准偏差为 1.0%~23.7%, 相关系数(r^2)均大于等于 0.995, 200 种目标物的定量限在 0.01~0.05 mg/kg 范围内, 回收率、精密度及定量限均满足农药残留检测方法确认的要求。将该方法应用于实际茶叶测定, 结果良好。该方法前处理简单、净化效果佳、定性精准、定量结果重复性好、灵敏度高, 为大批量茶叶中农药多残留的高通量快速筛查提供了新的技术方案。

表1 200种农药的相关系数(r^2)、平均回收率、相对标准偏差、定量限及基质效应($n=4$)
Table 1 Correlation coefficients (r^2), average recoveries, relative standard deviations and matrix effects of 200 kinds of pesticides ($n=4$)

农药用途	化学结构	农药组分	相关系数 (r^2)			添加水平1			添加水平2			添加水平3			定量限 (mg/kg)	基质 效应
			平均回收率/%	RSDs/%	(r^2)	平均回收率/%	RSDs/%	(r^2)	平均回收率/%	RSDs/%	(r^2)	平均回收率/%	RSDs/%	(r^2)		
杀虫剂 (115种)	有机磷类 (60种)	敌敌畏、二溴磷、甲胺磷、速灭磷、乙酞甲胺磷、虫线磷、灭线磷、治螟磷、甲拌磷、氧乐果、二嗪磷、百治磷、丁基密啶磷、敌噁磷、氯唑磷、除线磷、乐果、甲基毒死蜱、皮蝇磷、甲基密啶磷、毒死蜱、甲基对硫磷、安硫磷、密啶磷、马拉硫磷、倍硫磷、溴硫磷、杀螟硫磷、对氧磷、氧异柳磷、对硫磷、甲基异柳磷、异柳磷、乙基溴硫磷、水胺硫磷、啉硫磷、甲拌磷亚砷、丙硫磷、脱叶磷、特丁硫磷、甲拌磷磷、溴苯磷、杀扑磷、丙溴磷、硫环磷、地胺磷、三唑磷、乙硫磷、特丁硫磷、三硫磷、丰泰磷、倍硫磷亚砷、三唑磷、倍硫磷、伐灭磷、啉硫磷、亚胺硫磷、伏杀硫磷、益棉磷、蝇毒磷	70.0~121.9	3.7~23.7	0.995~1.000	73.9~113.0	1.7~20.3	83.4~116.6	2.1~22.2	0.01~0.05	0.5~77.0					
		六氯苯、 α -六六六、 γ -六六六、 β -六六六、 δ -六六六、2,4'-滴滴伊、反式-氧丹、4,4'-滴滴伊、腐毒利、2,4'-滴滴滴、2,4'-滴滴滴、三氯杀螨醇、4,4'-滴滴滴、4,4'-滴滴滴、氟虫腈、甲氧滴滴涕、三氯杀螨醇	71.0~95.0	3.9~19.2	0.996~1.000	70.1~91.1	2.0~10.1	73.4~100.0	1.8~10.8	0.01	1.4~28.1					
		联苯菊酯、胺菊酯、氟丙菊酯、甲氧菊酯、高效氟氯菊酯、氯菊酯、氟氯菊酯、氯菊酯、氟丙菊酯、氟丙菊酯、氟丙菊酯、溴氧菊酯	80.0~99.0	6.1~14.4	0.995~0.999	82.0~96.2	3.1~8.0	93.4~107.1	2.4~8.6	0.01~0.02	1.1~2.4					
氨基甲酸酯类 (6种)	其他 (20种)	克百威、异丙威、仲丁威、残杀威、抗剪威、苯硫威	78.9~106.5	4.4~18.2	0.996~1.000	80.3~108.8	2.5~13.5	88.5~103.3	2.7~8.1	0.01	0.3~9.4					
		联苯、虫螨畏、地虫硫磷、胺丙畏、艾氏剂、毒蟥磷、棉虫酯、毒虫畏、杀虫畏、狄氏剂、异狄氏剂、杀螨酯、乙酯杀螨醇、吡蚜胺、溴磷酯、乙磷酯、吡丙醚、溴苯磷、苯硫磷、吡蚜胺	70.1~121.1	3.5~18.5	0.995~1.000	74.5~103.8	1.4~17.6	86.7~97.5	2.5~5.2	0.01~0.05	1.0~4.8					
杀菌剂 (43种)	/	土菌灵、四氯硝基苯、二苯胺、五氯硝基苯、密霉胺、氯硝胺、异稻瘟净、甲基立枯磷、乙炔基核利、甲霜灵、啉菌环胺、三唑酮、戊唑醇、四氯唑啉、密菌胺、三唑醇、醚菌酯、抑霉唑、灭菌磷、己唑醇、稻瘟灵、环氟菌胺、乙嘧啶磺胺、氟酰胺、啉唑啉、啉唑啉、氟唑啉、腈菌酯、肟菌酯、丙环唑、咯菌腈、啉菌灵、戊唑醇、咪唑菌酮、吡菌酯、氟唑啉、氟唑啉、啉菌胺、苯醚甲环唑	72.8~114.5	4.3~18.4	0.995~1.000	72.7~113.4	1.4~12.2	84.0~113.0	1.8~13.6	0.01~0.05	0.2~6.7					
		硫草敌、敌草腈、禾草敌、环草敌、乙丁烯氟灵、乙丁烯氟灵、环丙氟灵、异噁草酮、野麦畏、快苯酰草胺、乙草胺、甲草胺、扑草净、秀灭净、特丁净、禾草丹、异丙净、异丙净、乙氧吡草黄、二甲戊灵、敌稗、丁草胺、除草定、氟丁酰草胺、丙草胺、敌草胺、啉草酮、抑草磷、吡氟禾草灵、乙氧氟草胺、除草醚、三氟硝草醚、苯草醚、禾草灵、派草磷、环噻酮、甲胺除草醚、莎稗磷、苯噻酮	71.2~127.2	3.3~23.5	0.995~1.000	75.6~129.2	2.2~21.8	70.0~127.8	1.3~22.0	0.01~0.02	0.8~55.2					
植物生长调节剂(2种)	/	氯苯胺灵、多效唑	79.9~86.3	5.8~10.0	0.995~0.997	84.1~88.8	1.0~5.4	92.7~101.7	2.4~3.1	0.01	2.8~3.4					
		增效唑	73.0	10.0	0.999	105.0	20.4	90.6	8.2	0.01	10.9					

表2 茶叶中农药残留检出情况
Table 2 Detection situations of pesticide residues in tea

序号	农药	检出批次	检出率/%	检出范围/(mg/kg)	不合格批次	不合格率/%	限值/(mg/kg)
1	克百威	21	63.64	0.01~0.34	18	54.55	0.05
2	联苯菊酯	15	45.45	0.05~1.68	0	0	5
3	高效氯氟氰菊酯	10	30.30	0.01~1.00	0	0	15
4	异丙威	7	21.21	0.02~0.68	/	/	/
5	硫草敌	5	15.15	0.05~0.11	/	/	/
6	烯虫酯	3	9.09	0.33~1.34	/	/	/
7	禾草敌	2	6.06	0.04~0.05	/	/	/
8	灭线磷	2	6.06	0.07~0.08	2	6.06	0.05
9	对氧磷	2	6.06	0.04~0.15	/	/	/
10	甲胺磷	1	3.03	0.53	1	3.03	0.05
11	敌噁磷	1	3.03	0.07	/	/	/
12	毒死蜱	1	3.03	0.39	0	0	2
13	哒螨灵	1	3.03	0.11	0	0	5
14	氯氰菊酯	1	3.03	0.30	0	0	20

注: /表示未检出。

参考文献

- [1] WANG B, QIU J, TANG XS. Analysis of the impact of EU pesticide residue limit barriers on Chinese tea export [C]. Proceedings of the 2018 2nd International Conference on Management, Education and Social Science, 2018.
- [2] 刘洋. 茶叶农残限量-欧盟 400 多项 VS 中国 28 项[J]. 食品安全导刊, 2016, (33): 86-88.
LIU Y. Limit of pesticide residues in tea-more than 400 in EU vs 28 in China [J]. Chin Food Saf Magaz, 2016, (33): 86-88.
- [3] 贺楨妮. 农药最大残留限量标准严格度差对中国茶叶出口贸易影响分析[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.
HE ZN. Analysis on the impact of the different strictness of the MRLs standard on China's tea export trade [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020.
- [4] 丁亦男, 童小麟, 赖国银, 等. 国内外茶叶农药残留限量标准与出口茶叶安全研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(23): 8140-8145.
DING YN, TONG XL, LAI GY, *et al.* Study on the limit standard of pesticide residue of tea and the safety of exported tea at home and abroad [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(23): 8140-8145.
- [5] 蒋雄武, 珠娜, 李欢, 等. 我国与国际食品法典委员会(CAC)及欧盟茶叶农药残留限量标准的比较分析[C]. 第十五届中国标准化论坛论文集, 2018.
JIANG XW, ZHU N, LI H, *et al.* Comparative analysis of pesticide residue limits in tea between China, Codex Alimentarius Commission (CAC) and EU [C]. Proceedings of the 15th China Standardization Forum, 2018.
- [6] 鲍慶天, 裴少芬, 唐杏燕, 等. QuEChERS 结合高效液相色谱串联质谱快速检测速溶茶粉中八种农药残留[J]. 食品与发酵工业, 2018, 44(5): 232-236.
BAO AOT, PEI SF, TANG XY, *et al.* Rapid determination of 8 kinds of pesticide residues in instant tea power by QuEChERS-HPLC-MS/MS [J]. Food Ferment Ind, 2018, 44(5): 232-236.
- [7] 徐娟, 陈捷, 叶弘毅, 等. QuEChERS 提取与高效液相色谱-电喷雾电离串联质谱联用法检测茶叶中的 19 种农药残留[J]. 分析测试学报, 2011, 30(9): 990-995.
XU J, CHEN J, YE HY, *et al.* Determination of 19 pesticide residues in tea using QuEChERS extraction and high-performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2011, 30(9): 990-995.
- [8] PARK E, LEE J, LEE J, *et al.* Method for the simultaneous analysis of 300 pesticide residues in hair by LC-MS/MS and GC-MS/MS, and its application to biomonitoring of agricultural workers [J]. Chemosphere, 2021. DOI:10.1016/j.chemosphere.2021.130215
- [9] ANASTASSIADES M, LEHOTAY SJ, 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]. JAOAC Int, 2003, 86(2): 412-431.
- [10] 孙晓冬, 郝杰, 毛婷, 等. 超高效液相色谱-串联四极杆质谱快速筛查豆芽中 51 种抗生素类药物的残留[J]. 食品科学, 2017, 38(20): 327-333.
SUN XD, HAO J, MAO T, *et al.* Rapid screening of 51 kinds of antibiotic residues in bean sprouts by UPLC-MS/MS [J]. Food Sci, 2017, 38(20): 327-333.
- [11] 尹伶灵, 杨修镇, 李有志, 等. 基于 PRIME HLB 快速前处理技术的鸡蛋中 38 种药物残留快速检测方法研究及其在风险监测中的应用[J]. 中国兽药杂志, 2019, 53(5): 17-25.

- YIN LL, YANG XZ, LI YZ, *et al.* Rapid detection of 38 kinds of drug residues in eggs based on PRiME HLB and its application in risk monitoring [J]. *Chin J Vet Drug*, 2019, 53(5): 17–25.
- [12] LI YH, ZHOU P, XU QH, *et al.* Simultaneous determination of seven high risk pesticide residues in royal jelly by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2018, 36(2): 136–142.
- [13] 蒋定之, 辛丽娜, 谭喜梅, 等. PRiME HLB 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法同时快速测定鸡蛋中 48 种兽药残留[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(22): 259–266.
- JIANG DZ, XIN LN, TAN XM, *et al.* PRiME HLB solid-phase extraction procedure combined with high liquid chromatography-tandem mass spectrometry for multi-residue determination of 48 kinds of veterinary drugs in eggs [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2019, 40(22): 259–266.
- [14] HAKME E, LOZANO A, UCLES S, *et al.* High-throughput gas chromatography-mass spectrometry analysis of pesticide residues in spices by using the enhanced matrix removal-lipid and the sample dilution approach [J]. *J Chromatogr A*, 2018, 1573: 28–41.
- [15] 黄芬, 夏文斌, 李雄伟, 等. 蔬菜中多种有机磷农药残留的固相萃取-气相色谱测定方法研究[J]. *实用预防医学*, 2017, 24(5): 627–629.
- HUANG F, XIA WB, LI XW, *et al.* Simultaneous determination of organophosphorus pesticide residues in vegetables by solid phase extraction coupled with gas chromatography [J]. *Pract Prev Med*, 2017, 24(5): 627–629.
- [16] 邓小娟, 李文斌, 晋立川, 等. QuEChERS-气相色谱法测定牛奶中 24 种有机氯及菊酯类农药残留[J]. *食品科学*, 2016, 37(18): 141–145.
- DENG XJ, LI WB, JIN LC, *et al.* Determination of 24 organochlorine and pyrethroid pesticide residues in milk by modified QuEChERS method and gas chromatography [J]. *Food Sci*, 2016, 37(18): 141–145.
- [17] 蔡和杰. 气相色谱法测定大白菜中对硫磷等农残量的前处理方法比较研究[J]. *南方农业*, 2020, 14(35): 140–142.
- CAI HJ. Comparative study on pretreatment methods for determination of parathion and other agricultural residues in Chinese cabbage by gas chromatography [J]. *South Chin Agric*, 2020, 14(35): 140–142.
- [18] 盛佳联, 石巧巧, 陈俐, 等. 绿叶蔬菜上 9 种农药的检测及残留去除方法[J]. *食品工业*, 2020, 41(7): 302–305.
- SHENG JL, SHI QQ, CHEN L, *et al.* Detection and residue removal methods of 9 pesticides on green leafy vegetables [J]. *Food Ind*, 2020, 41(7): 302–305.
- [19] LIU HC, LIN TL, QI W. Development and validation of multiclass chiral pesticide residues analysis method in tea by QuEChERS combined liquid chromatography quadruple-linear ion trap mass spectrometry [J]. *J AOAC Int*, 2020, 103(3): 865–871.
- [20] 邱伟芬, 张昌娟, 文良, 等. 气相色谱-质谱联用结合 QuEChERS 法快速筛查大米中多种农药残留[J]. *食品科学*, 2015, 36(12): 221–225.
- QIU WF, ZHANG CJ, WEN L, *et al.* Rapid determination of pesticide multi-residues in rice by QuEChERS and GC-MS [J]. *Food Sci*, 2015, 36(12): 221–225.
- [21] 粟有志, 冯峰, 刘翠平, 等. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法测定植物源食品中氟噻草胺和乙酰甲草胺残留[J]. *分析试验室*, 2017, 36(1): 81–86.
- SU YZ, FENG F, LIU CP, *et al.* Determination of flufenacet and diethyl-ethyl in vegetative foods by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Lab*, 2017, 36(1): 81–86.
- [22] 徐炎炎, 李森, 张芹, 等. 气质联用和液质联用中基质效应的分析和总结[J]. *农药*, 2017, 56(3): 162–167.
- XU YY, LI S, ZHANG Q, *et al.* Analysis and summary of matrix effects in GC-MS and LC-MS [J]. *Agrochemicals*, 2017, 56(3): 162–167.
- [23] ANA M, KARINA V, JULIAN C, *et al.* Assessment of two extraction methods to determine pesticides in soils, sediments and sludges. application to the Túrria river basin [J]. *J Chromatogr A*, 2015, 1378: 19–31.
- [24] MAGDA C, NATALIA M, PIOTR S, *et al.* Matrix effects and recovery calculations in analyses of pharmaceuticals based on the determination of β -blockers and β -agonists in environmental samples [J]. *J Chromatogr A*, 2012, 1258: 117.

(责任编辑: 于梦娇 郑 丽)

作者简介



武 源, 硕士, 主管药师, 主要研究方向为食品安全分析检测。
E-mail: 910219256@qq.com



覃慧丽, 硕士, 工程师, 主要研究方向为农药残留与分析检测。
E-mail: 844395912@qq.com