

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240423002

茶叶质量安全检测技术及绿色防控研究进展

王 晴^{1,2}, 李启跃¹, 李叶云¹, 侯如燕^{1,3*}

(1. 茶树生物学与资源利用国家重点实验室/安徽农业大学茶业学院, 合肥 230036;
2. 宿州学院生物与食品工程学院, 宿州 234000; 3. 合肥综合性国家科学中心大健康研究院, 合肥 230031)

摘 要: 茶是世界上最受欢迎的无酒精饮料之一, 其质量安全问题备受消费者关注, 茶叶质量安全关系到茶产业良性发展和消费者健康。有关茶叶质量安全的研究不仅为提高茶叶品质和保障茶叶安全提供科学依据, 也为茶产业可持续发展提供有力支撑, 近一年来在风险物质检测和产地溯源技术等方面取得了一系列研究成果。本文综述了 2023 年以来茶叶质量安全在以上两个方面的相关研究进展, 包括茶叶中农药、重金属、真菌毒素、环境污染物、加工副产物等风险物质检测技术, 以及地理标志名优茶产地溯源技术相关研究, 同时总结了茶园绿色防控研究进展及实施措施, 并指出了未来发展的方向, 以期茶叶质量安全相关研究及茶产业质量安全提升提供理论参考。

关键词: 茶叶; 风险物质; 检测技术; 产地溯源; 绿色防控

Research progress on tea quality and safety detection technology and green prevention and control

WANG Qing^{1,2}, LI Qi-Yue¹, LI Ye-Yun¹, HOU Ru-Yan^{1,3*}

(1. State Key Laboratory of Tea Plant Biology and Utilization/College of Tea Industry, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China; 2. School of Biological and Food Engineering, Suzhou University, Suzhou 234000, China; 3. Institute of Health and Medicine, Hefei Comprehensive National Science Centre, Hefei 230031, China)

ABSTRACT: Tea, one of the world's most popular non-alcoholic beverages, is deeply concerning to consumers regarding its quality and safety. The quality and safety of tea are crucial for the healthy development of the tea industry and consumer health. Research on tea quality and safety not only establishes a scientific foundation for enhancing tea quality and ensuring its safety but also strongly supports the tea industry's sustainable growth. Over the past year, significant research progress has been achieved in detecting risky substances and developing origin traceability technologies. This paper had encapsulated the advancements in research related to tea quality and safety in the above two aspects since 2023. This included the detection of pesticides, heavy metals, mycotoxins, environmental pollutants, processing by-products, and other potential risks in tea, as well as the exploration of traceability technologies associated with the geographic origins of renowned teas. Additionally, the paper collated the

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFD1601101)、安徽省高校优秀科研团队项目(2022AH010055)、安徽省高等学校科学研究重大专项(2022AH040128)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2021YFD1601101), the Anhui Province Excellent Research and Innovation Team (2022AH010055), and the Anhui Province Higher Education Science Research Project (2022AH040128)

***通信作者:** 侯如燕, 博士, 教授, 主要研究方向为茶叶化学安全与绿色防控。E-mail: hry@ahau.edu.cn

***Corresponding author:** HOU Ru-Yan, Ph.D, Professor, State Key Laboratory of Tea Plant Biology and Utilization/College of Tea Industry, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China. E-mail: hry@ahau.edu.cn

findings on green prevention and control measures in tea gardens and their implementation, highlighting the future direction for continued development. This is to provide a solid foundation for research aimed at enhancing the quality and safety of the tea industry, as well as theoretical guidance for improving the overall standards of the tea industry.

KEY WORDS: tea; risk substances; detection technology; traceability of origin; green prevention and control

0 引言

茶是世界上最受欢迎的饮料之一,除了提供愉悦的口感之外,还具有多种保健功能。目前,茶叶消费市场呈现多元化趋势,饮茶人数及消费需求持续增加,茶叶质量安全也逐渐成为消费者关注的核心问题^[1]。茶叶质量安全受茶叶种植、加工、运输、储存和消费过程中风险物质的影响,这些风险物质主要包括农药残留、重金属污染、霉菌毒素、环境污染物等。同时,茶叶具有地域性,不同产区的茶叶具有不同的颜色、香气和滋味,影响消费者偏好和市场价格,许多不法商贩以假冒伪劣产品来牟取暴利^[2-3]。因此,为保障消费者饮茶安全,需监管并尽可能减少上述两种情况发生,茶叶风险物质检测和产地溯源技术起到了重要作用。本文归纳了 2023 年以来茶叶风险物质检测和产地溯源技术的研究进展,并结合当下茶园绿色防控基础研究和实际应用举措展开综述,以期对未来茶叶质量安全研究和茶园绿色防控提供参考,促进茶叶高质量发展。

1 茶叶风险物质检测技术

安徽农业大学 WANG 等^[4]通过整合茶叶质量安全相关研究报道,构建了茶叶风险物质及相关研究关联数据库,其中包含了 9 大类共 955 个主要茶叶风险物质,包括农药、重金属、真菌毒素和环境污染物等,这些风险物质残留是当前影响茶叶质量安全的关键因素,应开展相关风险物质检测技术研究,提升茶叶风险物质检测水平,对实施茶叶风险评估、降低风险物质残留、保障茶叶质量安全具有重要意义。

1.1 农药残留检测技术

农药残留是影响茶叶健康属性和茶产业健康绿色发展的重要负面因素。因此,GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中增加了茶叶农药残留限量的种类,其中对高毒性、高危险的农药残留限量则做出更严格的要求。随着茶叶及其制品种类逐渐增多,茶叶中农药残留的影响范围也越来越大,灵敏可靠的农药残留检测技术是保障茶叶及其制品质量安全的有力手段^[5-6]。

目前茶叶中农药残留检测方法可归纳为色谱法、色谱-质谱联用法、光谱法、免疫法和电化学分析法等。色谱法是农药残留检测的传统方法,常与质谱联用,包括气相色谱法(gas chromatography, GC)、液相色谱法(liquid chromatography, LC)、毛细管电泳法(capillary electrophoresis, CE)、气相色谱-

质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)、液相色谱-质谱法(liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS)等,具有高灵敏度和低检出限等优点^[1],然而茶叶基质的复杂性是茶叶农药残留检测的关键挑战,其中样品制备方法是提高灵敏度、准确性和回收率的关键。

有关茶叶农药残留色谱与色谱-质谱检测法近一年来的主要研究成果如表 1 所示。其中,茶叶样品萃取技术取得的进步提高了该法检测的准确性,例如利用苯基硼酸功能化磁性金属有机骨架纳米粒子固相萃取茶叶中苯甲酰脲类杀虫剂,结合高效液相色谱法建立其定量分析方法,该法线性范围宽(2.5~500 $\mu\text{g/L}$ 或 5~500 $\mu\text{g/L}$),加标回收率为 83.3%~95.1%,检出限为 0.3~1.0 $\mu\text{g/L}$ ^[8]。利用乳液-液微萃取(emulsion-liquid microextraction, ELLME)技术结合超高效液相色谱法(ultra performance liquid chromatography, UPLC)检测茶叶中手性原硫康唑及其代谢物,检出限为 0.003 mg/L ^[11]。高效的萃取技术结合高灵敏度的色谱与色谱-质谱检测法,保障了茶叶中农药残留检测和相关风险评估的开展。例如,利用固相萃取-液相色谱-四极杆飞行时间质谱法(solid phase extraction-liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry, LC-QTOF-MS)对绿茶中 479 种农药进行高通量筛查定量,具有较好的灵敏度,并利用该法对 95 份中国市场上茶叶样品中这 479 种农药进行检测,结果表明唑虫酰胺、噻嗪酮、哒螨灵残留最为突出^[9]。基于固相萃取(solid phase extraction, SPE)的超高效液相色谱-串联质谱法检测茶叶中农药助剂烷基酚乙氧基酯(alkylphenol ethoxylates, APEOs)类 36 种单体,除辛基酚聚氧乙烯醚(octylphenol ethoxylate, OPEO₂₀)和壬基酚聚氧乙烯醚(nonylphenol ethoxylate, NPEO₂₀)外,其余 APEOs 单体的加标回收率为 70.3%~110.7%,相对标准偏差小于 16.9%,OPEOs 和 NPEOs 的定量限分别为 0.024~6.27 $\mu\text{g/kg}$ 和 0.16~5.01 $\mu\text{g/kg}$,在 50 份市售茶叶样品中检测到 OPEOs 和 NPEOs,总浓度分别为 0.057~12.94 $\mu\text{g/kg}$ 和 0.30~215.89 $\mu\text{g/kg}$,NPEOs 的单体检出率和检测范围普遍高于 OPEOs^[15]。虽然色谱法及色谱-质谱联用法是茶叶农药残留检测应用最多的方法,但通常需要由训练有素的人员操作仪器,且消耗过多的化学试剂,成本相对较高,环境友好性差,不适用于现场快速检测。

光谱法、免疫法和电化学法的发展使得茶叶农药残留现场快速检测成为可能,这些检测技术具有响应速度快、重复性好、操作简单等优点,并取得了一系列研究进展(表 2)。

表 1 茶叶农药残留色谱与色谱-质谱检测法
Table 1 Pesticide residues detection in tea by chromatography and chromatography-mass spectrometry methods

序号	检测项目	前处理技术	分析方法	检测结果	参考文献
1	吡虫啉、噻虫啉、啉虫啉	磁性多壁碳纳米管固相萃取	FESS-CE	检出限为 16.7 ng/g, 加标回收率为 (84.5±3.2)%~(99.2±1.6)%, 相对标准偏差小于 5.5%	[7]
2	5 种苯甲酰胺类杀虫剂	苯基硼酸功能化磁性金属有机骨架纳米粒子	HPLC	检出限为 0.3~1.0 µg/L, 加标回收率为 83.3%~95.1%	[8]
3	479 种农药	固相萃取	LC-QTOF-MS	定量限为 5~55 µg/kg, 加标回收率为 70%~120%	[9]
4	16 种有机磷农药和其他类 5 种农药	以 H-ZSM-5 沸石为吸附剂的分散微固相萃取	HPLC-MS/MS	检出限为 0.05~0.1 ng/mL	[10]
5	原硫康唑及其代谢物	乳液-液微萃取	UPLC	检出限为 0.003 mg/L, 加标回收率为 82.4%~101.6%, 相对标准偏差为 0.7%~5.2%	[11]
6	草甘膦及其代谢物氨基甲酸酯	分子印迹固相萃取	LC-MS	草甘膦加标回收率为 98.69%~106.26%, 相对标准偏差为 0.91%~1.18%; 氨基甲酸的加标回收率为 79.95%~83.74%, 相对标准偏差为 6.40%~7.45%	[12]
7	草甘膦、草铵膦、苯达唑酮	Thermo Scientific Dionex On Guard II RP 柱、Thermo Scientific Dionex On Guard II Ag/H 柱和 0.22 µm 水相针式过滤器	IC-MS	检出限为 0.11~0.39 µg/L, 加标回收率为 80.40%~107.00%	[13]
8	苯脲类除草剂	特异性离子液体封装于碳纳米管	HPLC	检出限为 0.02~0.03 µg/L	[14]
9	36 种烷基酚乙氧基酯单体	固相萃取	UPLC-MS/MS	除 OPEO ₂₀ (61.8%)和 NPEO ₂₀ (62.9%)外, 其余单体的加标回收率为 70.3%~110.7%, 相对标准偏差小于 16.9%	[15]

注: 场增强样品堆积毛细管电泳法 (field-enhanced sample stacking-capillary electrophoresis, FESS-CE); 高效液相色谱法 (high-performance liquid chromatography, HPLC); 高效液相色谱-串联质谱法 (high performance liquid chromatography- tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS); 离子色谱-串联质谱法 (ion chromatography-tandem mass spectrometry, IC-MS); 超高效液相色谱-串联质谱法 (ultra performance liquid chromatography- tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)。

光谱学是一种快速检测技术, 其中荧光光谱 (fluorescence spectrum, FS) 和表面增强拉曼光谱 (surface enhanced Raman spectroscopy, SERS) 是茶叶农药残留常用的光谱检测技术。FS 可对茶叶农药残留进行定性和定量分析, 采用钨基金属有机骨架对绿茶和乌龙茶中的氟虫腈进行荧光检测, 低浓度 (0.24 mmol/L) 氟虫腈可显著猝灭其红色荧光, 具有响应时间快 (2 min)、灵敏度和选择性高、检出限低 (4.4 nmol/L)、线性范围宽 (0~0.15 mmol/L) 等优点^[16]。将 Ru(bpy)₃Cl₂ 包封在 UiO-66 内作为参比信号, 在其表面生长 MnO₂ 纳米片, 得到 Ru@UiO-66@MnO₂ NSs, 乙酰胆碱酯酶催化乙酰胆碱分解为还原性硫胆碱, 消耗 MnO₂ NSs, 从而恢复 Ru@UiO-66 荧光, 有机磷类农药的酶抑制反应以及 MnO₂ NSs 与硫胺素之间的氧化还原反应, 使得该探针在其存在时发出蓝色荧光, 对敌敌畏和毒死蜱具有线性响应, 检出限分别为 9.99×10⁻⁶ µg/mL 和 9.99×10⁻⁵ µg/mL^[17]。由此可见, 荧光光谱法具有选择性好、灵敏度高、快速准确

等优点, 但抗干扰能力差限制了其应用。

SERS 是基于分子与粗糙或纳米贵金属表面相互作用来增强局部电场, 其强度是普通拉曼光谱的 10⁴~10⁶ 倍, 极大克服了普通拉曼光谱强度弱、灵敏度低的缺点, 在茶叶农药痕量检测和快速筛查中具有极大潜力。利用八面体 Cu₂O 模板制备 Au-Ag 八面体空心笼, 通过粗糙边缘和中空内部结构改善表面等离子体效应, 增强农药分子的拉曼信号, 应用卷积神经网络、偏最小二乘和极限学习机算法对噻菌灵和吡蚜酮进行定量检测, 卷积神经网络对噻菌灵和吡蚜酮的检测效果最佳, 相关值分别为 0.995 和 0.977, 检出限 (limit of detection, LOD) 分别为 0.286 µg/mL 和 29 µg/mL^[23]。SERS 增强基底的开发是提高其检测灵敏度的关键, 也是未来需研究的重点。

免疫分析法作为一种新型快速检测技术, 能够在含有复杂基质的样品中准确检测出目标分析物, 在农药残留检测中广泛应用。利用羧戊酸单克隆抗体乳胶微球免疫层

表 2 茶叶农药残留快速检测法
Table 2 Rapid detection methods for pesticide residues in tea

序号	检测项目	类型	材料	检出限	参考文献
1	氟虫噻	荧光法	钕基金属有机骨架(Eu-TFPA-MOF)	4.4 nmol/L	[16]
2	有机磷类	荧光法	功能化金属-有机骨架 (Ru@UiO-66@MnO ₂ NSs)	敌敌畏: 9.99×10 ⁻⁶ μg/mL; 毒死 蜱: 9.99×10 ⁻⁵ μg/mL	[17]
3	多菌灵	荧光法	二维铽基金属有机框架(2D Tb-MOF)	17.95 ng/mL	[18]
4	有机磷、氨基甲 酸酯类	荧光法	响应乙酰胆碱酯酶的近红外探针	敌敌畏: 0.0186 μg/L; 呋喃丹: 2.20 μg/L; 毒死蜱: 12.3 μg/L; 甲 胺磷 13.6 μg/L	[19]
5	有机磷类	荧光法	基于二氧化锰纳米片/吡啶钉/乙酰 胆碱酯酶的生物传感器	敌敌畏和毒死蜱在荧光模式下检 测限分别为 1.13×10 ⁻³ ng/mL 和 0.86 ng/mL, 光热模式下检测限分 别为 1.01 ng/mL 和 1.02 ng/mL	[20]
6	甲基对硫磷	拉曼光谱法	基于氧化石墨烯(GO)和 ZrO ₂ 纳米 颗粒(GO/ZrO ₂)	0.12 μmol/L	[21]
7	异碳磷	拉曼光谱法	Cu@rGO@AgNPs	4.51 ng/mL	[22]
8	噻菌灵、吡蚜酮	拉曼光谱法	Au-Ag OHCs	噻菌灵: 0.286 ng/mL; 吡蚜酮: 29 ng/mL	[23]
9	啉虫脒	拉曼光谱法	Ag@ZIF-8@Au	9.027×10 ⁻¹⁰ mol/L	[24]
10	三敌畏	拉曼光谱法	Au@AgNPs/PDMS	0.32 ng/kg	[25]
11	氟虫噻	免疫法	基于绿色荧光纳米颗粒的荧光免疫 检测方法	0.21 μg/L	[26]
12	氰戊菊酯	免疫法	氰戊酸酯单克隆抗体	10.0 ng/mL	[27]
13	百草枯	电化学法	具有 Fe 和 Co 双活性位点的多孔 FeCo-MOF 材料	0.16 nmol/L	[28]
14	啉虫脒	光散射法	经特殊设计的 DNA 适配体保护的 银纳米粒子	1.2 nmol/L	[29]
15	氟虫噻	质谱成像	Au@BN	0.05~0.20 μg/L	[30]

注: 钕基金属有机骨架材料(europium-based metal organic framework, Eu-TFPA-MOF); UiO-66 包覆钉和原位生长的二氧化锰纳米片(university of oslo-66 encapsulate ruthenium and in situ-grown manganese dioxide nanosheets, Ru@UiO-66@MnO₂ NSs); 二维铽基金属有机骨架(two-dimensional terbium-based metal-organic framework, 2D Tb-MOF); 基于氧化石墨烯和量子尺寸的 ZrO₂ 纳米颗粒(based on graphene oxide and quantum-sized ZrO₂ nanoparticles, GO/ZrO₂); 负载铜和还原性氧化石墨烯的银纳米颗粒(cuprum@reduced graphene oxide@ argentum nanoparticles, Cu@rGO@AgNPs); 金银八面体空心笼(aurum and argentum octahedral hollow cages, Au-Ag OHCs); 银@沸石咪唑酯骨架-8@金(argentum@zeolitic Imidazolate framework-8@aurum, Ag@ZIF-8@Au); 金@银/聚二甲基硅氧烷(aurum@argentum/polydimethylsiloxane, Au@AgNPs/PDMS); 铁钴-金属有机骨架材料(ferrum, cobaltum-metal-organic framework, FeCo-Mof); 六方氮化硼纳米片负载金纳米颗粒(hexagonal boron nitride nanosheets-supported gold nanoparticles, Au@BN)。

析试纸条, 建立酶联免疫快速检测黑茶中氰戊菊酯的方法, LOD 为 10.0 ng/mL^[27]。以荧光纳米颗粒为二抗合成一种新型标记抗体, 建立一种检测氟虫脒的荧光免疫分析方法, 检出限为 0.21 μg/L, 灵敏度是酶联免疫吸附法的 3.5 倍^[26]。此外, 电化学法作为一种新型检测方法, 操作简单、检测成本低、检测性能优异, 在农药残留检测中备受关注。通过自组装策略在泡沫镍表面构建了具有 Fe 和 Co 双活性位点的多孔 FeO-MOF 材料, 用于百草枯的电化学检测, 在百草枯浓度范围(1.00~5.00 mmol/L)内具有

超高的检测灵敏度(113.85 μA nmol·L⁻¹·cm⁻²)和痕量检出限(0.16 nmol/L)^[28]。

近年来, 基质辅助激光解吸/电离质谱成像法(matrix assisted laser desorption/ionization mass spectrometry imaging, MALDI-MS)已成为一种检测小分子的有利技术, 同时也能满足高通量检测需求, 可用于茶叶中农药残留的快速检测。然而, 使用传统的有机材料, 可能导致结果偏高, 此外, 商业有机材料产生的干扰谱峰降低了检测灵敏度。为解决这一问题, 无机材料辅助激光解吸电离-质谱成

像法得到发展。金纳米颗粒是激光解吸/电离质谱成像(laser desorption/ionization mass spectrometry imaging, LDI-MS)检测低分子量分析物的一种常用无机材料,采用六方氮化硼纳米片(*h*-BNs)作为载体合成 Au@BN,可用于氟虫腈及其代谢物的 LDI-MS 检测,本底噪声低,灵敏度高,且能够得到其在茶树叶片中的空间分布^[30]。

1.2 重金属残留检测技术

由于近年来工农业快速发展导致的环境污染,使得茶叶品质受到茶园重金属污染。HU 等^[31]通过总结现有研究并调查茶叶和茶园土壤中重金属污染情况发现,茶叶中 6 种重金属砷、镉、铬、铜、汞和铅的平均含量分别为 0.21、0.14、1.17、14.6、0.04 和 1.09 mg/kg,其中重金属含量高的地区主要集中在西南地区、东部部分地区和西北地区的陕西省,茶叶中重金属的非致癌风险均在安全范围内。全国平均危害指数(hazard index, HI)为 0.04,其中西藏 HI 值最高,为 0.18。然而,在陕西省、安徽省和中国西南地区,镉的致癌风险超过了可接受范围,应引起重视。因此,应进一步加

强茶园土壤和茶叶重金属检测,开发灵敏度高的快速低成本检测技术。

目前在茶叶中高频检测的重金属有铅、铜、锰、汞、砷、铬、镉等,常用的检测方法有原子吸收光谱法、紫外可见分光光度法、电感耦合等离子质谱法以及荧光、电化学、表面增强拉曼等快检技术。表 3 中列举了茶叶中重金属检测近一年的研究成果,采用电感耦合等离子体质谱测定茶叶中硒、镉、砷和铅,回收率为 86%~118%,相对标准偏差为 1.2%~8.9%,具有较好的精密度和准确度^[38]。基于 ZIF-67@AMNFs 纳米复合材料的超灵敏电化学传感器可同时测定茶叶中 Cu²⁺、Pb²⁺和 Hg²⁺,该传感器对 Cu²⁺、Pb²⁺和 Hg²⁺吸附能力较好,检出限分别为 0.01、0.042 和 0.031 pmol/L^[39]。用 Au@Ag 纳米颗粒作为增强基底,利用表面增强拉曼光谱测定茶叶中 Cr⁶⁺,卡咪唑包被的 Au@AgNPs 通过与 Cr⁶⁺的氧化还原反应表现出高度选择性,使得 595 cm⁻¹处拉曼峰强度降低,Cr⁶⁺浓度的对数与拉曼特征峰强度呈线性关系,检出限为 0.945 mg/kg^[45]。

表 3 茶叶中重金属检测技术
Table 3 Heavy metal detection technology in tea

序号	检测项目	类型	材料	检出限	参考文献
1	Pb ²⁺	开槽石英管火焰原子吸收光谱法	MnFe ₂ O ₄ 分散固相萃取法(MF-DSPE)	14.2 μg/L	[32]
2	Pb ²⁺	火焰原子吸收光谱法	二氧化锰纳米花分散固相萃取法	6.1 μg/L	[33]
3	Pb ²⁺	荧光法	硫氮共掺杂碳点	9.2×10 ⁻³ μmol/L	[34]
4	Pb ²⁺	开槽石英管火焰原子吸收光谱法	磁吸附剂辅助分散固相萃取	5.3 μg/L	[35]
5	Pb ²⁺	紫外-可见分光光度法	深共熔/双硫脲液液微萃取	1.53 μg/L	[36]
6	Mn ²⁺ 、Pb ²⁺	原子吸收光谱法	NiCo ₂ O ₄ @ZnCo ₂ O ₄ 分散固相微萃取	Mn ²⁺ : 1.7 μg/L; Pb ²⁺ : 4.0 μg/L	[37]
7	Se、Cd、As、Pb	电感耦合等离子体质谱法	气体湍流线和信号延迟装置	Se: 0.5 ng/g; Cd: 0.3 ng/g; As: 0.3 ng/g; Pb: 0.6 ng/g	[38]
8	Cu ²⁺ 、Pb ²⁺ 和 Hg ²⁺	电化学法	ZIF- 67@AMNFs 电化学传感器	Cu ²⁺ : 0.01 pmol/L; Pb ²⁺ : 0.042 pmol/L; Hg ²⁺ : 0.031 pmol/L	[39]
9	Cu ²⁺	原子吸收光谱法	乳液-液微萃取深共晶溶剂	0.9992 μg/kg	[40]
10	Cu ²⁺	火焰原子吸收光谱法	喷雾细液滴液相微萃取	6.0 μg/kg	[41]
11	Hg ²⁺	电化学法	基于 GCE 表面聚合的电化学传感器 (PCro/GCE)	0.033 pmol/L	[42]
12	Cu ²⁺	火焰原子吸收光谱法	双硫脲络合	14.7 ng/mL	[43]
13	Mn ²⁺	火焰原子吸收光谱法	深共晶溶剂基液相微萃取法	1.7 μg/kg	[44]
14	Cr ⁶⁺	表面增强拉曼光谱法	卡咪唑包被 Au@AgNPs	0.945 mg/kg	[45]

注: 基于锰铁氧体的分散固相萃取法(manganese ferrite-based dispersive solid phase extraction, MF-DSPE); 钴酸镍@钴酸锌(nickel cobalt oxide@nickel cobalt oxide, NiCo₂O₄@ZnCo₂O₄); 负载锑的金属有机骨架化合物-67 (zeolitic imidazolate framework-67@antimonene, ZIF-67@AMNFs); 聚藏红花素修饰玻碳电极(poly crocin electropolymerization on the glassy carbon electrode, PCro/GCE); 金银壳核纳米结构(aurum@argentum nanoparticles, Au@AgNPs)。

1.3 其他风险物质检测技术

除农药和重金属外,茶叶在种植及加工过程中还易受其他风险因子的影响,例如真菌毒素、植物毒素、环境污染物及加工副产物等。

安徽省 6 个主要茶产区的 88 种干茶制品中吡咯利西啶生物碱检出率为 76%,总含量为 1.1~90.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[46]。中国 13 个主要茶产区的 747 份茶叶样品中均检测到高氯酸盐,平均浓度为 163 $\mu\text{g}/\text{kg}$,浓度范围为 1.2~3132 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。从空间分布上看,不同地区茶叶中高氯酸盐浓度差异显著,中部地区高氯酸盐平均浓度(409 $\mu\text{g}/\text{kg}$)高于东部地区(90.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和西部地区(140 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。通过饮茶接触高氯酸盐虽在安全阈值以下,然而考虑到其他饮食接触途径,高氯酸盐对高茶消费者的健康风险也需关注^[47]。

京津冀地区销售的 129 份茶叶中多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)的总浓度为 16.6~781.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$,平均值为 211.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$,主要受低分子量 PAHs 污染,与半发酵和未发酵茶相比,全发酵茶的 PAHs 污染风险最高^[48]。

采用茶叶评估模型对黄曲霉毒素和赭曲霉毒素 A 进行全面累积风险评估,该模型包括霉菌毒素转移率,通过收集分析全球范围内的评估数据,结果表明经过 10 次发酵,黄曲霉毒素传递率仅为 2.94%,赭曲霉毒素 A 为 63.65%。除特殊情况外,消费者的危害商数(hazard quotient, HQs)均低于 1.0,无非致癌风险,并验证用食品评价模型评估霉菌毒素对茶叶膳食风险偏高,还应考虑污染物转移率^[49]。

利用液相色谱-高分辨质谱法对中国典型产茶地区的 570 份茶叶样品进行了 4-甲基咪唑污染监测,乌龙茶中 4-甲基咪唑的平均含量(136 $\mu\text{g}/\text{kg}$)显著高于其他茶类,并基于污染水平和中国茶叶消费数据,得到茶叶消费者 4-甲基咪唑的日摄入量(0.04~1.16 $\mu\text{g}/\text{d}$),表明仅通过饮茶摄入 4-甲基咪唑的健康风险相对较低,但其他食品中 4-甲基咪唑的整体摄入水平不容忽视^[50]。

伴随茶叶中新型污染物的屡次检出,对不同产区茶叶进行风险评估是提高茶叶质量安全的必然选择,可靠灵敏的检测技术是开展风险评估和保障茶叶质量安全的基础,近期也取得了一系列研究成果(表 4)。利用横向流动试纸研究基质效应对茶汤中黄曲霉毒素 B₁ 检测的影响,通过茶样预处理,使酸性茶汤变为碱性,可完全消除基质效应,保障茶汤中黄曲霉毒素 B₁ 分析方法的可靠性,检出限低至 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ^[53]。通过在金属-有机骨架表面原位生长共价有机骨架,制备新型 MIL-88-NH₂@COF 复合材料,结合气相色谱-火焰离子化法测定绿茶和红茶中多环芳烃,回收率分别为 51.70%~103.64%和 68.56%~103.64%^[56]。

2 产地溯源研究进展

地理标志茶叶产区因其独特的生态环境和优越的

自然条件,培育出了相应的名优茶,这些茶以其独特的品质和口感享有盛名,成为茶叶市场上的瑰宝。良好的声誉和独特的品质使其能够以较好的价格销售。然而,这也促使一些不法商贩将其产品冒充名优茶,以获取更高的售价。因此,为了保护消费者和原产地,有必要采取相关手段进行产地溯源,以促进茶产业的健康有序发展。建立产地溯源方法,需找到区分不同产区茶叶的特定化学标记,例如稳定同位素组成、矿质元素、代谢物以及其他与茶叶生长所需气候条件、地理位置和栽培方法相关的生化指标,采用色谱、光谱或其他分析手段进行仪器测定,再借助 SPSS、SIMICA、MATLAB、Minitab、Bruker OPUS 等软件,利用主成分分析(principal component analysis, PCA)、层次聚类分析(hierarchical cluster analysis, HCA)、线性判别(linear discriminant analysis, LDA)、支持向量机(support vector machine, SVM)、随机森林(random forest, RF)、偏最小二乘判别分析(partial least squares discriminant analysis, PLS-DA)、K 最近邻算法(K-nearest neighbors algorithm)、前馈神经网络(feedforward neural network, FNN)等化学计量学方法进行数据分析,建立模型最终以实现产地精准判别^[61]。

表 5 列举了茶叶产地溯源相关研究成果,利用稳定同位素组成、矿质元素组成、非挥发性代谢物和挥发性有机化合物组成可实现对祁门红茶的产地溯源。利用表面增强拉曼光谱代谢组学结合化学计量学可确定祁门红茶的产地,对 555、644、731、1240、1321 和 1539 cm^{-1} 处的银纳米粒子增强的干茶萃取液拉曼光谱强度进行化学计量学分析, LDA 的平均判别率为 86.3%,交叉验证率为 84.3%。FNN、RF 和 KNN 3 种机器学习算法对祁门红茶的判别率分别为 93.5%、93.5%和 87.1%,机器学习算法的性能表现为: RF=FNN>KNN, 优于 LDA 算法。表面增强拉曼光谱技术的简单、快速、稳定、现场化等优点有利于实现祁门红茶及时快速鉴别^[62]。此外,利用核磁共振波谱技术对中国(安徽、云南、福建和广东)、印度(大吉岭和阿萨姆邦)和斯里兰卡(康提)7 个主要红茶产区的 219 份红茶样品进行了非靶向代谢组学分析,采用机器学习对红茶产地进行判别,其中 RF (92.7%)和 SVM (91.8%)算法优于 LDA (86.3%)和 KNN (86.3%)算法,并构建了红茶化学指纹图谱,可用于红茶产地识别和质量评估^[66]。

继近红外光谱结合极限学习机模型成功判别太平猴魁产地后,又建立了多技术代谢组学方法,利用核磁共振氢谱(¹H nuclear magnetic resonance, ¹H NMR)和顶空固相微萃取气相色谱-质谱联用技术(headspace solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)、化学指纹图谱、数据融合和化学计量学法追溯太平猴魁的来源,可同时表征其滋味和香气化合物,能够区分来自相似和附近产区的绿茶样品,判别率为 93.33%^[63]。现代仪器的飞速发展对茶叶科技工作者提供了可靠的技术手段,对茶叶原产地溯源起到重要作用^[67]。然

表 4 茶叶中其他风险物质检测技术
Table 4 Detection techniques for other risky substances in tea

序号	检测项目	材料	检测方法	检出限	参考文献
1	黄曲霉毒素 B ₁ 、黄曲霉毒素 G ₁ 和黄曲霉毒素 G ₂	QuEChERS	UPLC-MS/MS	LOQ: 0.5 ng/mL	[51]
2	黄曲霉毒素 B ₁ 、黄曲霉毒素 B ₂ 、黄曲霉毒素 G ₁ 和黄曲霉毒素 G ₂	氨基双金属 Fe/Ni-MIL-53 纳米球、壳聚糖和磁性 Fe ₃ O ₄ 纳米颗粒	HPLC	0.01~0.05 ng/mL	[52]
3	黄曲霉毒素 B ₁	横向流动试纸	比色法	0.05 ng/mL	[53]
4	赈曲霉毒素 A	半自动注射器内凝血辅助液微萃取	UPLC-MS/MS	0.001 ng/g	[54]
5	赈曲霉毒素 A	IS-FaMEx	ESI-MS/MS	0.2 ng/g	[55]
6	多环芳烃	MIL-88-NH ₂ @COF	GC-FID	0.019~0.023 ng/mL	[56]
7	多环芳烃、多氯联苯	PSA、PVPP、GCB	GC-MS/MS	0.2~1.5 µg/kg	[57]
8	多氯联苯	PFC-1	GC-MS	0.030~0.084 ng/L	[58]
9	三乙胺	二维共轭聚合物传感器	荧光光谱法	3.6 nmol/L	[59]
10	亚硝酸盐	绿茶提取物、PABA	分光光度法	0.017 mg/L	[60]
11	4-甲基咪唑	CI-LLE	LC-MS	0.3 µg/kg	[50]

注: 半自动注射器内快速霉菌毒素提取(in-syringe-based fast mycotoxin extraction, IS-FaMEx); 金属有机骨架表面原位生长共价有机骨架(metal-organic framework@covalent organic framework, MIL-88-NH₂@COF); 聚乙烯聚吡咯烷酮(polyvinylpolypyrrolidone, PVPP); 伯仲胺(primary secondary amine, PSA); 石墨化炭黑(graphitized carbon black, GCB); 1,3,6,8-四(4-羧基苯基)苝自组装材料[self-assembled by 1,3,6,8-tetra(4-carboxylphenyl)pyrene, PFC-1]; 对氨基苯甲酸(p-aminobenzoic acid, PABA); 冷诱导液液萃取(cold-induced liquid-liquid extraction, CI-LLE); 气相色谱-火焰离子化检测技术(gas chromatography-flame ionization detection, GC-FID)。

表 5 茶叶产地溯源研究
Table 5 Research on the traceability of tea origins

序号	鉴别对象	指标	模型	判别率/%	参考文献
1	祁门红茶	表面增强拉曼光谱信息	RF、FNN	93.50	[62]
2	太平猴魁	¹ H NMR、HS-SPME-GC-MS	RBF-SVM	93.33	[63]
3	龙井绿茶	花青素、可食用金属离子	PCA-SVM	100.00	[64]
4	福鼎白茶	近红外光谱信息	KNN	97.96	[65]

注: 核磁共振氢谱(¹H nuclear magnetic resonance, ¹H NMR); 顶空固相微萃取与气相色谱-质谱法(headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS); 径向基函数(radial basis function, RBF)。

而在实际现场监测时, 需要一种快速简便、低成本的无损溯源方法, 同时构建可共享的产地溯源云平台, 进而提高数据的可利用性, 促进我国茶产业向安全、健康、有序的方向发展。

3 绿色防控措施

为保障茶叶质量安全、促进茶产业可持续发展, 同时保护生态环境, 应积极推进茶园绿色防控, 提高茶叶产量及品质, 提升茶叶品牌信誉。黄山市作为重点产茶地之一, 在推进茶园绿色防控中做出了重要贡献。自 2020 年以来, 黄山市各地围绕打造全国首个全域茶叶无农残城市的目标, 大力推广“诱虫黄板+生物农药+生态农艺”绿色防控模式, 加强病虫测报预警和农药残留检测, 建立企业联结基地机制, 强化茶园投入品行政执法, 茶园绿色防控工作成效显著^[68]。祁门县作为祁门红茶的产地, 紧紧围绕黄山市创建全国首个全域茶叶无农残城市目标, 牢固树立绿色防控理念, 广泛动员、齐抓共管、多点发力, 推行“三三机制”, 即建立县级、乡镇级和村级的联动机制, 实行“基地村、联网

镇、支撑县”的管理制度, 推动林下种植、庭院经济和家庭农场等三个产业的发展, 形成了较完善的茶园绿色防控体系。祁门县委、县政府将推进全域茶园绿色防控工作作为祁门红茶产业发展重中之重, 突出责任落实, 推行网格管理, 加强制度约束, 实行农药销售实名制, 统一采购快速检测草甘膦、菊酯类农药残留的试纸条, 2023 年上半年, 祁门县 18 个乡镇 111 个行政村所有茶企全部完成风险监测, 共采样 290 组, 发现不合格样本 7 组, 已全部进行风险处置^[69], 在一系列绿色防控措施的保障下, 祁门红茶农药残留问题得以有效解决。

科技创新也为茶园绿色防控措施提供了有力支撑, 近期取得了以下研究成果。通过深度学习与靶向代谢组学、体外喂养实验、酶分析和瞬时遗传转化相结合方式建立基于 TPH-YOLOv5 算法的茶树冠层小目标损伤检测模型, 筛选了一种潜在的防御化合物(-)-表儿茶素-3-O-咖啡酸酯[(-)-epicatechin-3-O-caffeate, EC-CA], 体外酶学结果表明, 羟基肉桂酰转移酶(hydroxycinnamoyl transferase, CsHCTs)重组蛋白可催化 EC-CA 的合成, CsHCTs 在茶叶中瞬时过

量表达,能有效降低茶叶损伤程度,为茶园病虫害有效监测和绿色化学防控物质筛选提供了重要参考价值^[70]。基于 DDMA-YOLO 的无人机遥感技术,可有效监测茶云纹叶枯病,帮助茶农及时采取有效措施进行病害防控,提高茶叶品质^[71]。通过对“安吉白茶”“黄山大叶种”“龙井 43 号”茶园小绿叶蝉和其天敌数量关系研究,得出关系密切的前 3 位天敌为鳞片四甲虫、谷草水蛭和三毛埃布雷希特菌,此外还综合分析了“平阳特早”“乌牛早”“黄山大叶种”“安吉白茶”“龙井 43”“农抗早”茶园蟥科害虫及其天敌的时空关系,提出应根据不同茶园目标害虫发生特点和茶园基本属性具体分析,科学利用害虫天敌进行绿色防控^[72-73]。科技创新不断推动着茶叶绿色防控措施升级和完善,加之政府对茶园绿色防控工作的重视,加大了政策支持和资金投入,推动了茶产业向着更加安全、可持续方向发展。

4 结束语

当前,茶叶质量安全问题仍是大众普遍关注的重要食品安全问题,该领域的相关研究成果对于提升茶叶的高质量发展提供理论支撑。然而,在茶叶风险物质检测技术研究中,还缺乏可以同时分析多种风险物质残留的高通量检测方法,且因茶叶基质的复杂性,对于痕量风险物质残留的分析方法尚不成熟。此外,还应继续结合茶园环境污染情况,探究污染物向茶树中的迁移规律,及其对茶叶制品质量安全的最终影响,对于一些高频检出的风险因子应加大防控力度,制定质量标准,大力推广绿色防控技术手段,例如,采用诱虫板、生物信息素、蜘蛛、寄生虫和微生物等代替传统农药,采用植物健康激活剂及品种选育等手段提高茶树的抗性等。关于茶叶市场上以次充好现象,应针对不同地理标志茶研发适用于现场快速判别技术,为商家和消费者提供一种无损、低成本、绿色的检测手段,保障地理标志茶的市场稳定及维护消费者权益,提高茶叶高质量发展。

参考文献

- [1] MIAO SW, WEI Y, PAN Y, *et al.* Detection methods, migration patterns, and health effects of pesticide residues in tea [J]. *Compr Rev in Food Sci*, 2023, 22(4): 2945-2976.
- [2] SHUAI MY, PENG CY, NIU HL, *et al.* Recent techniques for the authentication of the geographical origin of tea leaves from *camellia sinensis*: A review [J]. *Food Chem*, 2022, 374: 131713.
- [3] 王贞红, 韩沅汐, 张立友, 等. 基于高效液相色谱指纹图谱结合化学计量学及机器学习的黑茶产地识别[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(18): 50-58.
WANG ZH, HAN YX, ZHANG LY, *et al.* Identification of dark tea origin based on high performance liquid chromatography fingerprint combined with chemometrics and machine learning [J]. *J Food Saf Qual*, 2023, 14(18): 50-58.
- [4] WANG YM, WANG P, ZHANG YH, *et al.* TRSRD: A database for research on risky substances in tea using natural language processing and knowledge graph-based techniques [J]. *Data (Oxford)*, 2023, 2023: 31.
- [5] 吴正浩, 郑芹芹, 郝振霞, 等. 酸体系下改良分散固相萃取用于茶叶农残快速检测的前处理技术[J]. *茶叶科学*, 2023, 43(3): 389-398.
WU ZH, ZHENG QQ, HAO ZX, *et al.* Acid-assisted improvement of dispersive solid phase extraction for rapid detection of pesticide residues in tea [J]. *J Tea Sci*, 2023, 43(3): 389-398.
- [6] 赖彩如. 食品安全国家标准 GB 2763—2021 对茶叶的新要求[J]. *食品安全导刊*, 2023, 3: 34-36.
LAI CR. New requirements for tea in national food safety standard GB 2763—2021 [J]. *Chin Food Saf Magaz*, 2023, 3: 34-36.
- [7] DING ZX, ZHANG KH, YANG WJ, *et al.* Magnetic multi-walled carbon nanotubes assisted solid phase extraction and detection of neonicotinoid pesticides in honey and tea samples [J]. *Microchem J*, 2023, 195: 109459.
- [8] CUI XY, WANG YJ, SHI YL, *et al.* Phenylboronic acid-functionalized magnetic metal-organic framework nanoparticles for magnetic solid phase extraction of five benzoylurea insecticides [J]. *J Chromatogr A*, 2023, 1704: 464115.
- [9] WU X, XIE YJ, TONG KX, *et al.* Simultaneous screening and quantification of 479 pesticides in green tea by LC-QTOF-MS [J]. *Foods*, 2023, 12(22): 4177.
- [10] BAI B, WU N, YANG HF, *et al.* Development of a zeolite H-ZSM-5-based d-μSPE method for the determination of organophosphorus pesticides in tea beverages [J]. *Processes*, 2023, 11(4): 1027.
- [11] GUO XL, ZHENG XJ, GUO X, *et al.* Determination of chiral prothioconazole and its chiral metabolite in water, juice, tea, and vinegar using emulsive liquid-liquid microextraction combined with ultra-high performance liquid chromatography [J]. *Food Chem*, 2024, 440: 138314.
- [12] WANG Q, WANG M, JIA MH, *et al.* Development of a specific and sensitive method for the detection of glyphosate pesticide and its metabolite in tea using dummy molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with liquid chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2023, 1705: 464209.
- [13] WANG Y, YU SH, LI R, *et al.* Simultaneous determination of three strong polarity herbicides in tea by ion chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2023, 1709: 464407.
- [14] XU X, GAO JX, RAN M, *et al.* Nanoconfinement of functionalized ionic liquid for enhanced adsorption and rapid sensitive detection of phenylurea herbicides in food and environmental samples [J]. *Food Chem*, 2024, 431: 137149.
- [15] LIN Q, QIN YJ, SUN HZ, *et al.* SPE-UPLC-MS/MS for determination of 36 monomers of alkylphenol ethoxylates in tea [J]. *Molecules*, 2023, 28(7): 3216.
- [16] LIU XF, SONG JY, ZHANG XY, *et al.* A highly selective and sensitive europium-organic framework sensor for the fluorescence detection of fipronil in tea [J]. *Food Chem*, 2023, 413: 135639.
- [17] TONG F, YANG Z, WANG Z, *et al.* Enzyme-mediated Ru@UiO-66@MnO₂ NSs/thiamine-based ratiometric fluorescence sensor for visual detection of organophosphorus pesticide residues [J]. *Food Chem*, 2023, 429: 136945.
- [18] WANG T, ZHANG L, ZHANG JY, *et al.* Highly sensitive fluorescent quantification of carbendazim by two-dimensional Tb-MOF nanosheets for food safety [J]. *Food Chem*, 2023, 416: 135853.
- [19] WU ZH, HAO ZX, CHAI YF, *et al.* Near-infrared-excitable acetylcholinesterase-activated fluorescent probe for sensitive and anti-interference detection of pesticides in colored food [J]. *Biosens Bioelectron*, 2023, 233: 115341.

- [20] JIANG WQ, YANG Z, TONG F, *et al.* Two birds with one stone: An enzyme-regulated ratiometric fluorescent and photothermal dual-mode probe for organophosphorus pesticide detection [J]. *Biosens Bioelectron*, 2023, 224: 115074.
- [21] VARGAS-ZAMARRIPA M, RIVERA AA, SIERRA U, *et al.* Improved charge-transfer resonance in graphene oxide/ZrO₂ substrates for plasmonic-free SERS determination of methyl parathion [J]. *Chemosphere*, 2023, 320: 138081.
- [22] ZHANG D, WU ZQ, CAO MH, *et al.* A facile heat-treatment solid phase microextraction method for SERS detection of isocarbophos in tea using a hand-held Raman spectrometer [J]. *Food Chem*, 2023, 424: 136397.
- [23] LI HH, LUO XF, HARUNA SA, *et al.* Au-Ag OHCs-based SERS sensor coupled with deep learning CNN algorithm to quantify thiram and pymetrozine in tea [J]. *Food Chem*, 2023, 428: 136798.
- [24] ZHANG D, HE MX, QIN CY, *et al.* A highly effective SERS platform formed by the fabrication of Ag@ZIF-8@Au nanoparticles for rapid detection of acetamiprid in environment [J]. *Spectrochim Acta Mol Biomol Spectrosc*, 2024, 308: 123754.
- [25] KE Q, YIN LM, JAYAN H, *et al.* Determination of dicofol in tea using surface-enhanced Raman spectroscopy coupled chemometrics [J]. *Molecules*, 2023, 28(14): 5291.
- [26] SUN XQ, ZHANG J, LU Q, *et al.* Development of a sensitive fluorescent immunoassay based on fluorescent nanoparticles labeling for the quantitation of fipronil in edible flowers [J]. *LWT*, 2023, 184: 115113.
- [27] WEI K, YANG QH, WEI Y, *et al.* Preparation, identification and preliminary application of the fenvalerate monoclonal antibody in six kinds of dark tea [J]. *Foods*, 2023, 12(5): 1091.
- [28] SHU H, LAI TR, WANG SL, *et al.* The interaction between Fe and Co dual active sites for promoting ultra-sensitive detection of trace paraquat [J]. *Chem Eng J*, 2024, 480: 148180.
- [29] SANG XQ, YAN WJ, QIN XF, *et al.* Non-instrumental and ultrasensitive detection of acetamiprid residue based on Tyndall effect of silver nanoparticles [J]. *Chin J Anal Chem*, 2023, 51(5): 100194.
- [30] ZHAO YF, BOUKHERROUB R, XU GJ, *et al.* Au@BN-enhanced laser desorption/ionization mass spectrometry and imaging for determination of fipronil and its metabolites in food and biological samples [J]. *Food Chem*, 2023, 418: 135935.
- [31] HU CL, ZHANG XY, ZHAN N, *et al.* Current status and health risk assessment of heavy metals contamination in tea across China [J]. *Toxics*, 2023, 11(8): 622.
- [32] NUR KD, SERBEST H, BAHÇIVAN A, *et al.* Development of an analytical strategy for the determination of trace lead in hibiscus tea extract by double slotted quartz tube assisted flame atomic absorption spectrometry after manganese ferrite based dispersive solid phase extraction [J]. *Microchem J*, 2023, 195: 109360.
- [33] ÖNER M, DEMİR C, ÇETİN G, *et al.* Development of a rapid and efficient analytical method for trace lead determination: Manganese dioxide nanoflower based dispersive solid-phase extraction [J]. *Measurement*, 2023, 211: 112606.
- [34] ABOOBAKRI E, HEIDARI T, JAHANI M. N,S co-doped fluorescent carbon dots synthesized by microwave irradiation: Sensitive probe for Pb (II) ions detection in food samples [J]. *Carbon Lett*, 2023, 33(6): 1629–1638.
- [35] AYYILDIZ MF, KARAMAN DN, KARTOGLU B, *et al.* A simple microwave-assisted synthesis of cobalt ferrite nanoparticles and its application for the determination of lead ions in rooibos (*Aspalathus linearis*) tea [J]. *Food Chem*, 2023, 429: 136862.
- [36] YAĞMURÖĞLU O. Determination of trace lead(II) in cleavers (*Galium aparine*) tea by UV-vis spectrophotometry after preconcentration with deep eutectic solvent/dtz probe-based liquid-liquid microextraction [J]. *J Food Compos Anal*, 2023, 118: 105164.
- [37] TOKALIOĞLU Ş, HOSSEINI MST, YILMAZ Y, *et al.* NiCo₂O₄@ZnCo₂O₄ nanomaterial for selective and fast dispersive solid phase micro-extraction of manganese and lead in water, tea and cinnamon samples followed by FAAS determination [J]. *Microchem J*, 2023, 195: 109515.
- [38] LAN GY, LI X, YAO JJ, *et al.* Rapid and sensitive determination of Se and heavy metals in foods using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with a novel transportation system [J]. *Front Nutr*, 2023, 10: 1201801.
- [39] ZHANG Y, XU Y, LI N, *et al.* An ultrasensitive electrochemical sensor based on antimonene simultaneously detect multiple heavy metal ions in food samples [J]. *Food Chem*, 2023, 421: 136131.
- [40] KARTOGLU B, BODUR S, ZEYDANLI D, *et al.* Determination of copper in rose tea samples using flame atomic absorption spectrometry after emulsification liquid-liquid microextraction [J]. *Food Chem*, 2024, 439: 138140.
- [41] DIRIDIRI PN, BODUR SE, BAYRAKTAR A, *et al.* Determination of copper ion at trace levels in apple tea samples by simultaneous complexation and spray assisted microextraction method prior to detection by flame atomic absorption spectrophotometry [J]. *Food Chem*, 2024, 441: 138243.
- [42] MIRZAEI KZ, ROUSHANI M. Electrochemical determination of mercury ions in different food samples using glassy carbon electrode modified with poly (crocin) [J]. *Microchem J*, 2023, 195: 109402.
- [43] KILINC Y, ZAMAN BT, BAKIRDERE S, *et al.* Dual techniques for trace copper determination: Des/dithizone based liquid phase microextraction-flame atomic absorption spectrophotometry and digital image based colorimetric probe [J]. *Food Chem*, 2024, 432: 137244.
- [44] BAYRAKTAR A, ERARPAT S, DIRIDIRI PN, *et al.* Simultaneous complexation and extraction of manganese in melissa tea sample by deep eutectic solvent based liquid phase microextraction [J]. *J Food Compos Anal*, 2024, 125: 105775.
- [45] YIN LM, JAYAN H, CAI JR, *et al.* Development of a sensitive SERS method for label-free detection of hexavalent chromium in tea using carbimazole redox reaction [J]. *Foods*, 2023, 12(14): 2673.
- [46] JIAO WT, ZHU L, LI QX, *et al.* Pyrrolizidine alkaloids in tea (*Camellia sinensis* L.) from weeds through weed-soil-tea transfer and risk assessment of tea intake [J]. *J Agric Food Chem*, 2023, 71(48): 19045–19053.
- [47] LI Y, LI SH, REN J, *et al.* Occurrence, spatial distribution, and risk assessment of perchlorate in tea from typical regions in China [J]. *Curr Res Food Sci*, 2023, 7: 100606.
- [48] LIAO ZY, GAO ZB, CAO DL, *et al.* Occurrence and exposure evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons in tea samples consumed in Beijing-Tianjin-Hebei regions of China [J]. *J Food Compos Anal*, 2023, 123: 150606.
- [49] YAN HB, ZHAO WF, PARVEEN A, *et al.* Comprehensive and cumulative risk evaluation of dietary exposure to aflatoxins and ochratoxin A on fermented teas worldwide by a new assessment model [J]. *Food Chem Toxicol*, 2024, 184: 114321.
- [50] LI SH, WANG L, CHEN DW, *et al.* The application of cold-induced liquid-liquid extraction for the determination of 4-methylimidazole in tea

- and associated risk assessment for Chinese tea consumers [J]. *Toxics*, 2023, 11(11): 916.
- [51] CHAU SL, ZHAO AH, JIA W, *et al.* Simultaneous determination of pesticide residues and mycotoxins in storage Pu-erh tea using ultra-high-performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. *Molecules*, 2023, 28(19): 6883.
- [52] GHORBANI M, KESHAVARZI M, PAKSERESHT M, *et al.* Optimization and synthesis of a novel sorbent composite based on magnetic chitosan-amine-functionalized bimetallic MOF for the simultaneous dispersive solid-phase microextraction of four aflatoxins in real water, herbal distillate, and food samples [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2023, 415(23): 5681–5694.
- [53] CHEN W, CAI F, WU Q, *et al.* Prediction, evaluation, confirmation, and elimination of matrix effects for lateral flow test strip based rapid and on-site detection of aflatoxin B₁ in tea soups [J]. *Food Chem*, 2020, 328: 127081.
- [54] PRAKASHAM K, GURRANI S, SHIEA J, *et al.* Ultra-sensitive determination of ochratoxin A in coffee and tea samples using a novel semi-automated in-syringe based coagulant-assisted fast mycotoxin extraction (FaME_x) technique coupled with UHPLC-MS/MS [J]. *Food Chem*, 2023, 417: 135951.
- [55] PRAKASHAM K, GURRANI S, SHIEA J, *et al.* Facile analysis of mycotoxin in coffee and tea samples using a novel semi-automated in-syringe based fast mycotoxin extraction (FaME_x) technique coupled with direct-injection ESI-MS/MS analysis [J]. *J Food Sci Technol*, 2023, 60(7): 1992–2000.
- [56] XU L, HU W, LUO XG, *et al.* Covalent organic framework in situ grown on the metal-organic framework as fiber coating for solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in tea [J]. *Mikrochim Acta*, 2023, 190(9): 344.
- [57] FEI ZX, LIU M, JIANG Q, *et al.* Simultaneous determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in Pu-erh tea by dispersive solid-phase extraction coupled with GC-MS/MS [J]. *J Food Compos Anal*, 2023, 123: 105586.
- [58] HU YL, LI YY, SHI Y, *et al.* A robust and ultra-high-surface hydrogen-bonded organic framework promoting high-efficiency solid phase microextraction of multiple persistent organic pollutants from beverage and tea [J]. *Food Chem*, 2023, 415: 135790.
- [59] LU QY, HU ZC, ZHANG DK, *et al.* 2D polyaniline derivatives as turn-on fluorescent probe for efficient triethylamine detection at room temperature [J]. *Talanta*, 2023, 265: 124868.
- [60] YARDIMCI B. Spectrophotometric and smartphone-based facile green chemistry approach to determine nitrite ions using green tea extract as a natural source [J]. *Sustain Chem Pharm*, 2023, 34: 101175.
- [61] 习佳林, 郭阳, 李安, 等. 基于多元素和稳定同位素技术的桃产地溯源[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(9): 62–68.
- XI JL, GUO Y, LI AN, *et al.* Traceability of the origin of prunus persica based on multi-element and stable isotope techniques [J]. *J Food Saf Qual*, 2024, 15(9): 62–68.
- [62] REN YF, YE ZH, LIU XQ, *et al.* Surface-enhanced Raman spectroscopy-based metabolomics for the discrimination of keemun black teas coupled with chemometrics [J]. *LWT*, 2023, 181: 114742.
- [63] JIN G, ZHU YY, CUI CJ, *et al.* Tracing the origin of Taiping Houkui green tea using ¹H NMR and HS-SPME-GC-MS chemical fingerprints, data fusion and chemometrics [J]. *Food Chem*, 2023, 425: 136538.
- [64] REN ZY, HOU ZW, DENG GJ, *et al.* Cost-effective colorimetric sensor for authentication of protected designation of origin (PDO) Longjing green tea [J]. *Food Chem*, 2023, 427: 136673.
- [65] ZHANG LZ, DAI HM, ZHANG JL, *et al.* A Study on origin traceability of white tea (white peony) based on near-infrared spectroscopy and machine learning algorithms [J]. *Foods*, 2023, 12(3): 499.
- [66] CUI CJ, XU YF, JIN G, *et al.* Machine learning applications for identify the geographical origin, variety and processing of black tea using ¹H NMR chemical fingerprinting [J]. *Food Control*, 2023, 148: 109686.
- [67] 钟妮, 赵熙, 黄浩, 等. 黑茶产地溯源技术研究进展[J]. *茶叶通讯*, 2023, 50(1): 24–31.
- ZHONG N, ZHAO X, HUANG H, *et al.* Advances in origin traceability technology of dark tea [J]. *J Tea Commun*, 2023, 50(1): 24–31.
- [68] 李翠, 李竹. 黄山市黄山区茶产业振兴发展探析[J]. *现代农业科技*, 2023, (6): 211–213, 217.
- LI H, LI Z. Analysis on the revitalization and development of tea industry in Huangshan District of Huangshan City [J]. *Mod Agric Sci Technol*, 2023, (6): 211–213, 217.
- [69] 沙晗. 安徽祁门“三三机制”建设茶园绿色防控体系[N]. *中国食品报*, 2023-2023-06-15(007).
- SHA H. Anhui Qimen “three-three mechanism” to build a green tea plantation prevention and control system [N]. *China Food News*, 2023-2023-06-15(007).
- [70] CHEN YF, WANG ZY, GAO T, *et al.* Deep learning and targeted metabolomics-based monitoring of chewing insects in tea plants and screening defense compounds [J]. *Plant Cell Environ*, 2024, 47(2): 698–713.
- [71] BAO WX, ZHU ZQ, HU GS, *et al.* UAV remote sensing detection of tea leaf blight based on DDMA-YOLO [J]. *Comput Electron Agric*, 2023, 205: 107637.
- [72] CHEN SY, CAI JJ, CHENG HH, *et al.* A comparison of methods for investigating the quantitative relationships between *Empoasca onukii* Matsuda (Hemiptera:Cicadellidae) and its natural enemies [J]. *J Entomol Res Soc*, 2023, 25(1): 167–179.
- [73] CHEN SY, CHENG HH, WU XM, *et al.* The dominant species of natural enemies of Pentatomidae in the peak period [J]. *Entomol Res*, 2023, 53(3): 95–105.

(责任编辑: 于梦娇 韩晓红)

作者简介



王 晴, 硕士, 讲师, 主要研究方向为茶叶质量安全。

E-mail: szxywangqing@163.com



侯如燕, 博士, 教授, 主要研究方向为茶叶化学安全与绿色防控。

E-mail: hry@ahau.edu.cn