

过滤净化结合气相色谱串联质谱法测定藏茶中 9 种除草剂残留

郑云华¹, 蒋文隆¹, 李霞雪², 廖 强¹, 杨巧慧², 曾 艳²

(1. 雅安市质量检验检测院, 四川 雅安 625000; 2. 雅安市农产品质量监测检验中心, 四川 雅安 625000)

摘要: 建立了快速测定雅安藏茶中 9 种除草剂农药残留的检测方法. 样品经 0.5% 乙酸-乙腈振荡提取, 提取液在含有多壁碳纳米管(FeN-MWCNTs)、脂肪和蛋白吸附材料(LPAS)内容物的针筒内过滤净化, 澄清液氮吹至近干后用丙酮复溶, 气相色谱串联质谱法测定, 基质匹配标准曲线, 外标法定量. 结果显示: 9 种除草剂在优化后分离良好, 在 0~200 $\mu\text{g/L}$ 质量浓度范围内, 线性关系良好, 确定系数(R^2)均大于 0.999. 在 5、10、50 $\mu\text{g/kg}$ 3 个加标水平下, 9 种除草剂在空白藏茶中的平均回收率为 80.25%~117.01%, 相对标准偏差为 2.56%~8.91%, 方法定量限为 2~5 $\mu\text{g/kg}$, 基质效应在 5.9%~45.6% 之间. 建立的方法能满足农药残留检测的要求, 适用于雅安藏茶中 9 种除草剂农药残留的快速检测.

关键词: 雅安藏茶; 过滤净化; 气相色谱串联质谱; 除草剂

中图分类号: O657.63

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2025)02-0107-09

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2025.02.004

CSTR: 32263.14.j.1006-3757.2025.02.004

Determination of 9 Herbicide Residues in Tibetan Tea by Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry with Filtration and Purification

ZHENG Yunhua¹, JIANG Wenlong¹, LI Xiaoxue², LIAO Qiang¹, YANG Qiaohui², ZENG Yan²

(1. *Ya'an Quality Inspection and Testing Institute, Ya'an 625000, Sichuan China*; 2. *Ya'an Agricultural Product Quality Monitoring and Inspection Center, Ya'an 625000, Sichuan China*)

Abstract: A rapid detection method for 9 herbicide residues in Ya'an Tibetan tea has been established. The sample was extracted by shaking with 0.5% acetic acid-acetonitrile, and the extraction solution was filtered and purified through a syringe packed with multi-walled carbon nanotubes (FeN-MWCNTs) and lipid and protein adsorbent (LPAS). The supernatant was concentrated to near dryness under a nitrogen stream and reconstituted in acetone. The sample was determined by gas chromatography-tandem mass spectrometry using matrix-matched calibration curves with external standard methodology. The results showed that the 9 herbicides had good separation under optimized conditions. Within the range of 0~200 $\mu\text{g/L}$, 9 herbicides had good linearity, and the determination coefficients (R^2) were all greater than 0.999. At three spiked levels of 5, 10, and 50 $\mu\text{g/kg}$, the average recoveries of 9 herbicides in blank Tibetan tea were

收稿日期: 2025-01-20; 修订日期: 2025-03-28

基金项目: 四川省市场监督管理局科技项目(SCSJS2023009) [Sichuan Market Regulation Administration Science and Technology Project (SCSJS2023009)]

作者简介: 郑云华(1983—), 女, 高级工程师, 主要从事食品中农药残留和兽药残留的检测, E-mail: 504584357@qq.com

通信作者: 曾艳(1983—), 女, 正高级农艺师, 主要从事农产品及产地环境中农、兽药残留的检测与风险评估, E-mail: 276874503@qq.com

80.25%~117.01%, with a relative standard deviation (RSD) of 2.56%~8.91%. The limits of quantification were 2~5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and the matrix effect ranged from 5.9% to 45.6%. The established method can meet the requirements for pesticide residue detection, and is suitable for rapid detection of 9 herbicide residues in Ya'an Tibetan tea.

Key words: Ya'an Tibetan tea; filtration and purification; gas chromatography tandem mass spectrometry; herbicide

雅安藏茶(以下简称“藏茶”)是一种黑茶,原名南路边茶,因其独特的文化优势,成为藏族同胞的生命之茶和民生之茶^[1-3]。藏茶因种植在较为潮湿的环境中,茶园内常生长较多的杂草,因此在种植过程中需要使用除草剂进行除草。较多除草剂具有中等毒性,可能会引起人类软组织恶性肿瘤等,对动物体也表现出胎盘毒性^[4]。同时除草剂及其代谢产物能长时间留存于被除掉杂草和有害植物中,固有毒性会对人类和动物造成危害。因此,藏茶质量是雅安藏茶产业发展和消费者健康的重中之重。鉴于此,我国最新《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量(GB 2763—2021)》^[5]中,明确规定了茶叶中 20 种除草剂农药的最大允许残留量。在标准中没有规定草枯醚、氟除草醚、三氟硝草醚的检测方法,灭草环、抑草蓬、氯酞酸甲酯、茚草酮参考果蔬^[6-7]或粮谷^[8]的检测方法,因此,茶叶中这 7 种除草剂仍没有可参考的国家或行业检测方法。

目前,茶叶中农药残留的前处理方式主要有固相萃取^[9]、QuEChERS(quick、easy、cheap、effective、rugged、safe)^[10-11]、分散液液微萃取^[12]以及磁固相萃取^[13]等。国内外已发表的文献中,主要采用气相色谱法^[14]、液相色谱法^[15]、气相色谱串联质谱法^[16-17]、液相色谱串联质谱法^[18-19]等测定地表水、蔬菜、粮谷和土壤中除草剂的残留量,但关于茶叶中除草剂同时检测的方法鲜有报道。

由于藏茶种植环境、加工工艺等条件与红茶或绿茶存在较大差异,茶褐素等成分明显高于普通茶叶^[20-21],增加了前处理净化难度,对检测结果的准确性造成较大影响。有研究表明,羧基化多壁碳纳米管(FeN-MWCNTs)由于其特殊的分子结构,能较好去除色素、多酚类物质^[22-23],脂肪和蛋白吸附材料(lipid and protein adsorbent, LPAS)能有效去除脂肪和蛋白质^[23]等。以雅安藏茶中草枯醚、氟除草醚、茚草酮、氯酞酸甲酯、灭草环和抑草蓬 6 种无专门茶叶检测方法的农药和 3 种常用除草剂西玛津、莠去津、三氟硝草醚农药为研究对象,采用改良的 QuEChERS 快速针筒过滤净化方法,在常规吸附剂

中引入了 FeN-MWCNTs 和 LPAS 进行快速针筒过滤净化,去除藏茶中植物蛋白和色素干扰,增强了净化效果,结合气相色谱串联质谱仪(GC-MS/MS)进行检测。建立了藏茶中 9 种除草剂残留的 GC-MS/MS 检测方法。该方法已应用于实际样品检测,可为雅安藏茶中除草剂农药残留监测与风险防范提供技术支撑,对提升雅安藏茶产业的健康发展和扩大其贸易范围具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

试验样品主要采购自四川省雅安市,包括康砖茶、金尖茶、条茶、黑茶、散藏茶。

标准品(莠去津、灭草环、氟除草醚、草枯醚、茚草酮):1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$,购自坦墨质检标准物质中心;标准品(抑草蓬、西玛津、氯酞酸甲酯、三氟硝草醚):1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$,购自曼哈格(上海)生物科技有限公司;乙腈、丙酮、乙酸均为色谱纯,购自赛默飞世尔科技(中国)公司;QuEChERS 缓冲萃取盐包(6.0 g 无水硫酸镁、1.5 g 醋酸钠)购自北京科德诺思公司;快速过滤型净化柱 I、II、III,内含物为乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(PSA-N)、石墨化碳黑(GCB)、十八烷基键合硅胶(C_{18})、FeN-MWCNTs、LPAS 和无水硫酸镁(MgSO_4),以上试剂购自北京科德诺思技术有限公司,净化柱具体成分及含量如表 1 所列;0.22 μm 有机系微孔滤膜购自美国 PALL 公司。

7000C 气相色谱-三重四极杆串联质谱仪,配电子轰击源(EI)(美国安捷伦公司);MTN-2088W 氮气吹扫仪(天津奥特赛思公司);AF-04A 倾斜式粉碎仪(温岭奥力公司);ALC-110.4 电子天平(德国赛多利斯股份公司);KN-026S 强力多管涡旋混匀仪(北京科德诺思技术有限公司);MULTIFUGE X3R 高速冷冻离心机(赛默飞世尔科技(中国)有限公司);SCQ-6201 超声波清洗机(上海声彦超声波仪器有限公司);GWB-2T 超纯水器(北京普析通用公司)。

表 1 3 种净化柱成分及含量
Table 1 Components and contents of 3 purification columns

净化柱	MgSO ₄	PSA-N	C ₁₈	LPAS	FeN-MWCNTs/mg
净化柱 I	150	50	50	0	50
净化柱 II	150	50	0	50	50
净化柱 III	150	50	20	0	30

1.2 方法

1.2.1 标准溶液配制

分别准确吸取 1 mL 除草剂单标(1 000 μg/mL)于 10 mL 容量瓶中,用丙酮定容至刻度,混匀,得到质量浓度为 100 μg/mL 混合标准溶液,于-20 ℃ 条件下保存.再准确吸取上述混合标准溶液 0.1 mL 于 10 mL 容量瓶,用丙酮定容至刻度,混匀,配制成质量浓度为 1 mg/L 的中间混合溶液,于 0~4 ℃ 条件下保存.分别吸取相应体积的中间标准溶液,用丙酮稀释成所需梯度浓度,空白基质氮气吹干,分别加入 1 mL 上述各梯度浓度标准溶液复溶,混匀后过 0.22 μm 有机系微孔滤膜,得到 2、5、10、20、

50、100、200 μg/L 的基质标准工作溶液.

1.2.2 样品前处理

准确称取 2 g 藏茶茶叶试样,放入 50 mL 离心管中,加入 10 mL 水,涡旋混匀后加 15 mL 0.5% 乙酸-乙腈混匀,静置 30 min.加入前处理提取盐包(含 6 g 无水硫酸镁,1.5 g 醋酸钠)4 000 r/min 离心 3 min.准确吸取 1.6 mL 茶叶提取液于 2 mL 含 50 mg LPAS、50 mg PSA-N、50 mg FeN-MWCNTs、150 mg MgSO₄ 的快速过滤净化柱中,压出澄清液,氮吹至近干,加入 0.8 mL 丙酮复溶,过 0.22 μm 有机系微孔滤膜,用于测定.

1.2.3 色谱条件

进样口温度: 280 ℃;进样方式: 不分流进样;进样量: 1 μL, 1.0 mL/min 恒流模式;色谱柱: 30 m×0.25 mm×0.25 μm TG-5SILMS 毛细管色谱柱;柱箱升温程序: 80 ℃(保持 0 min), 60 ℃/min 升温至 170 ℃(保持 0 min); 25 ℃/min 升温至 260 ℃(保持 5 min),共 12 min.

1.2.4 质谱条件

电子轰击源: 70 eV;离子源温度: 300 ℃;传输线温度: 280 ℃;多反应监测(MRM)模式,9 种农药的质谱参数如表 2 所列.

表 2 9 种农药的保留时间、定量离子对、定性离子对和碰撞能量
Table 2 Retention times, quantitative ion pairs, qualitative ion pairs, and collision energy for 9 pesticides

序号	农药名称	保留时间/min	定量离子对/(m/z)	碰撞能量/eV	定性离子对/(m/z)	碰撞能量/eV
1	西玛津	5.547	265.9/133.0	40	265.9/230.9	15
2	莠去津	5.561	214.9/58.1	10	214.9/200.2	5
3	灭草环	6.257	187.1/159.1	25	173.1/145.0	40
4	氯酚酸甲酯	6.561	300.9/223.0	25	298.9/221.0	20
5	氟除草醚	7.241	303.0/273.0	15	301.0/271.0	10
6	三氟硝草醚	7.279	190.0/126.1	10	190.0/75.0	20
7	抑草蓬	7.614	171.0/99.0	20	169.0/97.0	20
8	草枯醚	8.311	316.6/286.6	15	235.9/172.9	25
9	茚草酮	9.742	159.1/77.0	25	159.1/103.0	15

2 结果与分析

2.1 质谱条件优化

对每种除草剂的单个溶液进行分析,设定质量数范围,分别对 10.0 mg/L 的 9 种农药标准溶液进行全扫描,选择质量数较大且响应较高的离子进行二级碎裂,同时进行碰撞电压的优化,最后用 MRM

外标法定量检测,9 种农药定量离子对、定性离子对及碰撞能量见表 2,9 种除草剂的总离子流图如图 1 所示.

2.2 前处理优化

2.2.1 提取溶剂的选择

本研究选择了不同极性的常用溶剂^[24-25]: 0.5% 乙酸-乙腈、正己烷-丙酮(体积比为 7 : 3)和乙酸乙

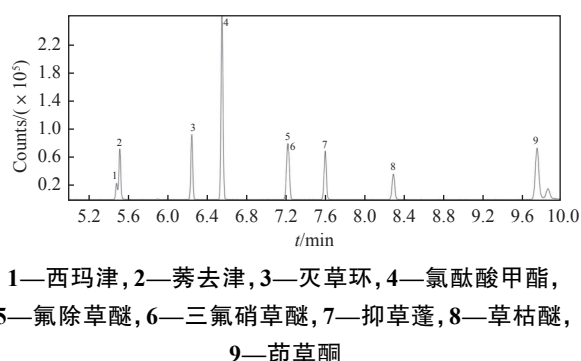


图 1 9 种除草剂总离子流图 (0.2 µg/L)
Fig. 1 Total ion chromatogram of 9 herbicides (0.2 µg/L)

酯作为提取剂, 比较不同提取剂的提取效率, 如图 2 所示. 结果显示, 正己烷-丙酮提取液颜色较深, 大量色素和其他共提物被提取出来, 不利于后续的净化; 乙酸乙酯提取时, 灭草环、抑草蓬等目标物不能被充分提取出来, 回收率较低; 而 0.5% 乙酸-乙腈作为提取剂时, 在弱酸性环境下, 其回收率均较好, 同时色素较浅, 共提物较少. 因此最终选用 0.5% 乙酸-乙腈作为提取溶剂.

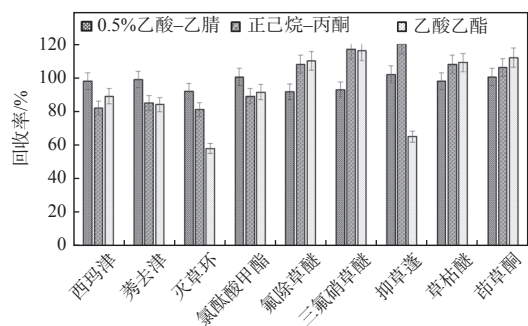


图 2 不同提取剂对藏茶中 9 种除草剂回收率的影响 (添加量为 0.2 mg/kg, $n=3$)

Fig. 2 Effect of different extractants on recoveries of 9 herbicides in Tibetan tea (addition amount 0.2 mg/kg, $n=3$)

2.2.2 提取温度的选择

为了确保藏茶中 9 种除草剂提取过程实现有效分层并保持稳定性, 试验采用 0.5% 乙酸-乙腈溶剂提取并参考 GB 23200.113—2018^[26] 中提取方法, 在涡旋混匀静置后添加了提取盐包, 盐包中氯化钠溶于水, 有助于水相和有机相分层; 柠檬酸钠和柠檬酸二钠缓冲体系可有效阻止酸碱敏感的农药降解; 无水硫酸镁会吸收提取液中的水分, 但同时会导致热量的释放, 这会影响热不稳定农药的回收

率. 因此, 本文探究了提取液在常温加入盐包、-18 °C 冷冻 10 min 及 20 min 后加入盐包条件下的提取效果, 结果如图 3 所示. 由图 3 可知, -18 °C 冷冻后加入盐包, 9 种除草剂回收率明显提高, 冷冻 10 min 和 20 min 后加入盐包, 回收率无明显区别, 因此试验最终选择使用 0.5% 乙酸-乙腈提取后, 在 -18 °C 冷冻 10 min 后加入盐包作为后续试验的前处理提取方式.

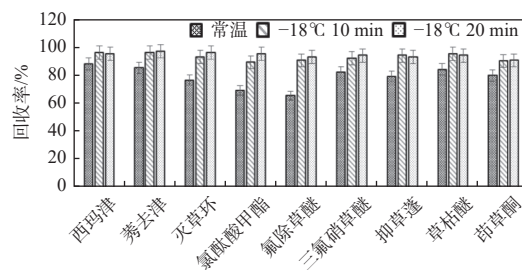


图 3 不同提取温度和提取时间对藏茶中 9 种除草剂回收率的影响

Fig. 3 Effect of different extraction temperatures and times on recoveries of 9 herbicides in Tibetan tea

2.2.3 净化体积优化

试验所用针筒过滤柱为采购的商品柱, 其内容物和净化量为固定值, 为了获得最好的净化效果, 试验考察了不同提取液体积 (1.0、1.2、1.4、1.6、1.8 mL) 过 m-PFC 柱净化后对 9 种除草剂农药回收率的影响, 如图 4 所示. 试验结果表明, 随着净化体积的增加, 9 种除草剂的回收率也在增加. 当净化体积为 1.0 mL 时, 9 种除草剂的回收率均为最低; 当净化体积增加到 1.6 mL 时, 回收率在 90%~104% 之间; 净化体积高于 1.6 mL 时, 部分农药回收率降低 (西玛津、灭草环等), 且净化色素越来越深. 因此, 最终选用净化体积为 1.6 mL 进行后续试验.

2.2.4 净化

采用具有不同内含物的滤过型净化小柱代替常规分散固相萃取 (QuEChERS) 小柱, 减少了常规 QuEChERS 净化时需多次取液、多次离心的操作, 该净化只需取上清液在重力作用下以 1 滴/s 的速度通过小柱即可, 具有速度快, 用时少, 有机试剂用量少等优点.

常规 QuEChERS 净化时, 其内含物主要为 MgSO_4 、PSA、 C_{18} 和 GCB^[25-28], 本试验所选用的过滤式净化柱中添加了两种新型吸附材料 FeN-MWCNTs 和 LPAS, 并使用 LAPS 代替 C_{18} . 藏茶基

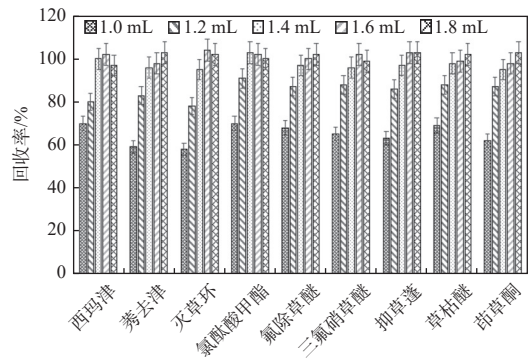


图 4 不同净化体积对藏茶中 9 种除草剂回收率的影响
Fig. 4 Effect of different purification volumes on recoveries of 9 herbicides in Tibetan tea

质复杂,其茶色素、茶多酚、咖啡碱等为检测中的主要干扰物. FeN-MWCNTs 的主要作用是吸附色素, LPAS 和 C₁₈ 的主要作用均是去除脂肪和蛋白,但 C₁₈ 在净化蛋白和脂肪的同时,对非极性农药也有一定的去除能力,导致部分非极性农药的回收率偏低. 有研究表明^[29-30], LPAS 比 C₁₈ 去除蛋白和脂肪效果好,能够更好的净化植物蛋白,而对其他物质的吸附则相对较弱,因此试验在净化时选择 LPAS 代替 C₁₈, 内含物具体含量如表 1 所列, 3 种净化柱对藏茶

中 9 种除草剂的回收效果如图 5 所示. 由图 5 可知, 3 种净化柱中净化柱 II 的回收率明显优于其他两根净化柱. 因此, 最终选择净化柱 II 为本方法的净化柱.

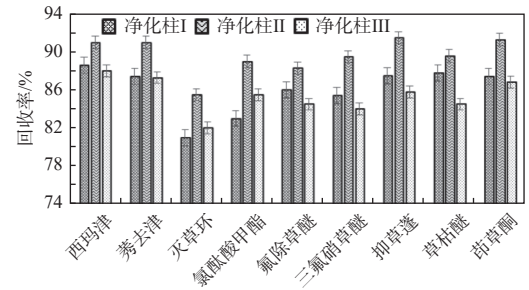


图 5 不同净化柱对藏茶中 9 种除草剂回收率的影响
Fig. 5 Effect of different purification columns on recoveries of 9 herbicides in Tibetan tea

2.3 方法学评价

2.3.1 线性范围和定量限

用储备液配置 0~200 μg/L 藏茶基质混合工作溶液并测定. 结果显示, 9 种农药均表现出良好的线性关系, 确定系数(R^2)均在 0.999 以上, 具体如表 3 所列. 9 种除草剂农药在藏茶中的定量限(LOQ)在 2~5 μg/kg 之间, 符合 GB 2763—2021^[5] 的限量要求.

表 3 9 种农药在藏茶中的线性范围和定量限

Table 3 Linear ranges and limits of quantification for 9 pesticides in Tibetan tea

序号	农药名称	回归方程	R^2	线性范围/(μg/L)	定量限/(μg/kg)
1	西玛津	$y=304.68x+2.18$	0.999 6	0~200	2
2	莠去津	$y=281.51x+10.94$	0.999 6	0~200	2
3	灭草环	$y=210.96x+14.39$	0.999 5	0~200	5
4	氯酞酸甲酯	$y=934.79x+114.31$	0.999 8	0~200	2
5	氟除草醚	$y=493.94x+14.52$	0.999 4	0~200	5
6	三氟硝草醚	$y=224.35x+35.40$	0.999 6	0~200	5
7	抑草蓬	$y=734.34x+76.19$	0.999 7	0~200	5
8	草枯醚	$y=379.73x+107.42$	0.999 5	0~200	5
9	茚草酮	$y=224.02x-75.72$	0.999 3	0~200	5

2.3.2 回收率和精密度

向藏茶中添加低、中、高 3 个浓度水平(5、10、50 μg/kg)的混合标准溶液, 按“1.2.1”项进行前处理, GC-MS/MS 检测, 结果如表 4 所列. 从表中可见, 9 种农药在藏茶基质中的平均回收率为 80.25%~117.01%, 相对标准偏差(RSD)为 2.56%~8.91%, 其

正确度与精密度均符合 GB/T 27417—2017^[31] 中的方法验证要求.

2.3.3 基质效应

ME 值的定义为校准曲线斜率与溶剂标准曲线斜率的比值减 1, 用以表示空白基质的基质效应. 当 |ME| 值低于 20% 时, 基质效应较弱, 可以不予考虑;

表 4 9 种农药在藏茶中 3 水平添加量的正确度与精密度 ($n=3$)Table 4 Accuracy and precision of 9 pesticides at 3 spiked levels in Tibetan tea ($n=3$)

序号	农药名称	5 $\mu\text{g/kg}$		10 $\mu\text{g/kg}$		50 $\mu\text{g/kg}$	
		平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
1	西玛津	81.87	4.80	89.26	5.41	93.31	7.82
2	莠去津	98.66	5.16	105.0	3.75	105.09	3.30
3	灭草环	80.25	8.88	87.13	8.61	91.31	8.91
4	氯酞酸甲酯	94.36	4.73	95.43	5.64	105.56	2.56
5	氟除草醚	84.61	4.82	93.95	6.61	97.80	3.48
6	三氟硝草醚	84.33	4.97	89.33	3.84	93.95	3.13
7	抑草蓬	117.01	7.41	84.22	4.18	85.65	3.55
8	草枯醚	92.28	3.15	83.28	7.26	101.66	4.22
9	茚草酮	89.45	6.29	88.97	6.28	107.36	5.16

|ME| 为 20%~50% 时, 为中等基质效应; 当|ME|值超过 50% 时, 表明样品会显示出强基质效应^[32-33]. 比较了 9 种除草剂在藏茶中的基质效应, 如图 6 所示. 结果表明, 西玛津、莠去津、氯酞酸甲酯、草枯醚在藏茶叶中为弱基质效应; 其余 5 种农药基质效应为中等程度, 尤其是三氟硝草醚、抑草蓬 2 种农药的基质效应在 20%~50% 之间. 有研究指出, 具有极性或者能够形成强烈氢键的酸碱化合物, 特别是包含特定官能团(如 $\text{P}=\text{O}$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 、 $-\text{OH}$ 等)的农药, 对基质效应表现出较高的敏感性^[34-35]. 通过过滤净化后, 9 种除草剂在藏茶中均表现为弱或中等基质效应, 无强基质效应, 回收率较好, 表明净化效果良好, 但净化并不能消除所有基质效应, 为确保测定结果的准确度, 试验采用基质匹配校准曲线, 外标法定量进行样品的检测.

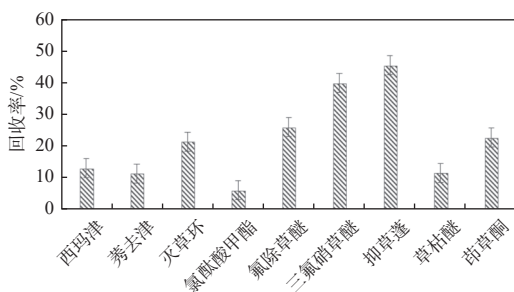


图 6 9 种除草剂在藏茶中的基质效应

Fig. 6 Matrix effect of 9 herbicides in Tibetan tea

2.3.4 实际样品检测

利用建立的方法对 2024 年四川省雅安市范围内随机抽取的 30 份藏茶样品进行检测, 其中检出

西玛津 2 次, 含量分别为 0.005 和 0.010 mg/kg , 检出莠去津 1 次, 含量为 0.006 mg/kg . GB 2763—2021^[5] 中规定茶叶中西玛津限量值为 0.05 mg/kg , 莠去津为 0.1 mg/kg , 所检藏茶中这 2 类除草剂含量远低于限量值, 其他 7 种除草剂均无检出, 30 份样品均为合格样品.

3 结论

本文采用针筒过滤式净化结合 GC-MS/MS 技术, 建立了雅安藏茶中 9 种除草剂残留的快速检测方法. 净化材料中添加的 FeN-MWCNTs 和 LPAS 聚合物有效去除了雅安藏茶的褐色素、脂肪和蛋白等. 针筒过滤式净化, 节约了大量试剂、人力和时间, 降低了样品前处理成本, 并可以在最优条件下对藏茶样品进行检测. 该方法具有较好的灵敏度、高效性以及适用性, 满足雅安藏茶等黑茶类样品中 9 种除草剂农药的检测要求, 为建立相关检测方法提供参考, 为雅安藏茶除草剂农药残留监测和质量安全提供了重要的技术支持.

参考文献:

- [1] 严晓贤, 仝凯旋, 朱浙辉, 等. 改进 QuEChERS 方法结合超高效液相色谱-串联质谱法快速测定藏茶中 88 种农药残留 [J]. 分析测试学报, 2024, 43(4): 590-599. [YAN Xiaoxian, TONG Kaixuan, ZHU Zhehui, et al. Rapid determination of 88 pesticide residues in Tibetan tea by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled

- with improved QuEChERS method[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2024, 43(4): 590-599.]
- [2] 何靖柳, 张恒, 袁野, 等. 雅安藏茶产业现状及发展趋势分析[J]. *食品与发酵科技*, 2020, 56(5): 91-96. [HE Jingliu, ZHANG Heng, YUAN Ye, et al. The status and development trend of Ya'an Tibet tea industry[J]. *Food and Fermentation Sciences & Technology*, 2020, 56(5): 91-96.]
- [3] 胡燕, 齐桂年. 我国不同产地黑茶的 FTIR 指纹图谱分析[J]. *核农学报*, 2014, 28(4): 684-691. [HU Yan, QI Guinian. Study on the FTIR fingerprinting of dark teas from different regions in China[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2014, 28(4): 684-691.]
- [4] 吴春英, 谷风, 白鹭, 等. 超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用仪同时测定水中9种二苯醚类除草剂[J]. *分析试验室*, 2015, 34(9): 1014-1017. [WU Chunying, GU Feng, BAI Lu, et al. Simultaneous determination of 9 diphenyl ether herbicides in water using ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2015, 34(9): 1014-1017.]
- [5] 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量: GB 2763—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [6] 食品安全国家标准 水果和蔬菜中500种农药及相关化学品残留量的测定气相色谱-质谱法: GB 23200.8—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [7] 出口水果和蔬菜中敌敌畏、四氯硝基苯、丙线磷等88种农药残留的筛选检测 QuEChERS-气相色谱-负化学源质谱法: SN/T 4138—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015. [Screening and detection of 88 pesticide residues in exported fruits and vegetables including dichlorvos, tetrachloronitrobenzene, and phoxim by QuEChERS-gas chromatography-negative chemical ionization mass spectrometry: SN/T 4138—2015[S]. Beijing: China Standards Press, 2015.]
- [8] 出口食品中甲草胺、乙草胺、甲基吡恶磷等160种农药残留量的检测方法 气相色谱-质谱法: SN/T 2915—2011[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011. [Determination method of 160 kinds of pesticide residues such as alachlor, acetochlor, and pyroxfenat in export food by gas chromatography-mass spectrometry: SN/T 2915—2011[S]. Beijing: Standards Press of China, 2011.]
- [9] Zhao C L, Ding R Y, Huo L G, et al. Determination of pesticide residues in tea by gas chromatography/triple quadrupole mass spectrometry with solid-phase extraction[J]. *Journal of AOAC International*, 2014, 97(4): 1001-1006.
- [10] 李莹, 韩梅, 邱世婷, 等. QuEChERS/超高效液相色谱-串联质谱法测定土壤中31种磺酰脲类除草剂残留[J]. *分析测试学报*, 2020, 39(3): 343-350. [LI Ying, HAN Mei, QIU Shiting, et al. Determination of 31 sulfonylurea herbicide residues in soil by QuEChERS/ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2020, 39(3): 343-350.]
- [11] 刘迪, 韩莉, 余婷婷, 等. 分散固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定植源性油料油脂中67种除草剂[J]. *中国食品卫生杂志*, 2022, 34(4): 715-723. [LIU Di, HAN Li, YU Tingting, et al. Determination of 67 herbicides in vegetable oil and fat by liquid chromatography tandem mass spectrometry coupled with dispersive solid phase extraction[J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2022, 34(4): 715-723.]
- [12] Li J X, Sun M Y, Chang Q Y, et al. Determination of pesticide residues in teas via QuEChERS combined with dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chromatographia*, 2017, 80(9): 1447-1458.
- [13] Liu H M, Li Y, Xiang Y J Y, et al. Simultaneous determination of trace matrine and oxymatrine pesticide residues in tea by magnetic solid-phase extraction coupled with liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Analysis and Testing*, 2024, 8(2): 245-250.
- [14] Santos-Delgado M J, Crespo-Corral E, Polo-Díez L M. Determination of herbicides in soil samples by gas chromatography: optimization by the simplex method[J]. *Talanta*, 2000, 53(2): 367-377.
- [15] Jia L C, Su M, Wu X Q, et al. Rapid selective accelerated solvent extraction and simultaneous determination of herbicide atrazine and its metabolites in fruit by ultra high performance liquid chromatography[J]. *Journal of Separation Science*, 2016, 39(23): 4512-4519.
- [16] 李建勋, 孙梦园, 胡雪艳, 等. 顶空固相微萃取结合气相色谱-三重四极杆质谱法快速测定茶叶中11种酰胺类除草剂残留[J]. *分析测试学报*, 2017, 36(11): 1339-1345. [LI Jianxun, SUN Mengyuan, HU Xueyan, et al. Rapid determination of 11 amide herbicides in tea by headspace solid-phase microextraction combined with gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2017, 36(11): 1339-1345.]

- [17] 侯雪, 易盛国, 韩梅, 等. 气相色谱-串联质谱法分析茶叶中 11 种除草剂 [J]. 分析试验室, 2013, 32(3): 89-92. [HOU Xue, YI Shengguo, HAN Mei, et al. Study on detection of 11 herbicides in tea by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2013, 32(3): 89-92.]
- [18] 徐潇颖, 刘柱, 朱炳祺, 等. QuEChERS 提取-高效液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 29 种除草剂的残留量 [J]. 理化检验-化学分册, 2019, 55(4): 420-426. [XU Xiaoying, LIU Zhu, ZHU Bingqi, et al. Determination of 29 residual herbicides in vegetables by HPLC-MS/MS with QuEChERS extraction [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B (Chemical Analysis)), 2019, 55(4): 420-426.]
- [19] 林丽敏, 张建莹, 肖锋, 等. 非衍生化/液相色谱-串联质谱法测定果蔬中氨基酸类有机磷除草剂残留 [J]. 分析测试学报, 2022, 41(11): 1702-1706. [LIN Limin, ZHANG Jianying, XIAO Feng, et al. Determination of organophosphorus amino acids herbicides residues in fruits and vegetables by underivatization/liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2022, 41(11): 1702-1706.]
- [20] 邓俊琳, 何扬航, 陈建, 等. 渥堆发酵过程中藏茶化学成分的变化 [J]. 食品与机械, 2023, 39(9): 26-31. [DENG Junlin, HE Yanghang, CHEN Jian, et al. Changes of chemical components of Tibetan tea during pile fermentation process [J]. Food & Machinery, 2023, 39(9): 26-31.]
- [21] 熊元元, 王云, 唐晓波, 等. 雅安藏茶的化学成分及生物活性研究进展 [J]. 安徽农业科学, 2022, 50(13): 14-17, 26. [XIONG Yuanyuan, WANG Yun, TANG Xiaobo, et al. Research progress on chemical composition and biological activity of Ya'an Tibetan tea [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2022, 50(13): 14-17, 26.]
- [22] Xu R H, Xie Q W, Li X J, et al. Modified QuEChERS method based on multi-walled carbon nanotubes coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry for the detection of 10 pyrethroid pesticide residues in tea [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2022, 40(5): 469-476.
- [23] Mao D, Li Q, Fan S F, et al. Gas chromatography-electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry for screening 70 organic pollutants in infant cereal-based supplementary foods [J/OL]. Food Science and Human Wellness, 2024, 1-21 [2025-01-01]. 10.26599/FSHW.2024.9250407.
- [24] 刘进进. QuEChERS-气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定青贮玉米中 20 种农药残留 [J]. 饲料研究, 2023, 46(12): 123-127. [LIU Jinjin. Determination of 20 pesticide residues in silage corn by QuEChERS gas chromatography triple quadrupole mass spectrometry [J]. Feed Research, 2023, 46(12): 123-127.]
- [25] 范兴, 刘华文, 廖璐, 等. 高效液相色谱-质谱串联法测定六堡茶农药残留 [J]. 广西职业技术学院学报, 2023, 16(3): 83-90. [FAN Xing, LIU Huawen, LIAO Lu, et al. Determination of pesticide residues in Liubao tea by high performance liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Guangxi Vocational and Technical College, 2023, 16(3): 83-90.]
- [26] 食品安全国家标准 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: GB 23200.113—2018 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2018. [National food safety standard-Determination of 208 pesticides and metabolites residues in foods of plant origin-gas chromatography-tandem mass spectrometry method: GB 23200.113—2018 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2018.]
- [27] Zhao P Y, Fan S F, Yu C S, et al. Multiplug filtration clean-up with multiwalled carbon nanotubes in the analysis of pesticide residues using LC-ESI-MS/MS [J]. Journal of Separation Science, 2013, 36(20): 3379-3386.
- [28] Golge O, Liman Turan, Kabak B. Determination of more than 500 pesticide residues in hen eggs by liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) and gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC/MS/MS) [J]. Food Science of Animal Resources, 2021, 41(5): 816-825.
- [29] 黄敏兴, 甄振鹏, 高裕锋, 等. QuEChERS-超高效液相色谱串联质谱法测定甜菜中 15 种除草剂 [J]. 农药, 2019, 58(8): 594-597. [HUANG Minxing, ZHEN Zhenpeng, GAO Yufeng, et al. Determination of 15 herbicides in sugarbeet by QuEChERS-UPLC-MS/MS [J]. Agrochemicals, 2019, 58(8): 594-597.]
- [30] Chen J N, Lian Y J, Zhou Y R, et al. Determination of 107 pesticide residues in wolfberry with acetate-buffered salt extraction and sin-QuEChERS nano column purification coupled with ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Molecules, 2019, 24(16): 2918.
- [31] 合格评定 化学分析方法确认和验证指南: GB/T 27417—2017 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.

- [Comformity assessment: Guidance on validation and verification of chemical analytical methods: GB/T 27417—2017[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.]
- [32] 杨志敏, 张文, 吴福祥, 等. 气相色谱-三重四极杆质谱动态多反应监测模式测定枸杞干果中 118 种农药残留 [J]. 色谱, 2021, 39(6): 659-669. [YANG Zhimin, ZHANG Wen, WU Fuxiang, et al. Determination of 118 pesticide residues in dried wolfberry by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry in dynamic multiple reaction monitoring mode[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2021, 39(6): 659-669.]
- [33] He Z Y, Chen S S, Wang L, et al. Multiresidue analysis of 213 pesticides in leek and garlic using QuEChERS-based method and gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2015, 407(9): 2637-2643.
- [34] 许炳雯, 孙程鹏, 葛祥武, 等. 气相色谱-串联质谱法测定 30 种果蔬中 61 种农药的基质效应及其克服方式 [J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(15): 6068-6076. [XU Bingwen, SUN Chengpeng, GE Xiangwu, et al. Matrix effects and their countermeasures of 61 kinds of pesticides in 30 kinds of fruits and vegetables by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(15): 6068-6076.]
- [35] 闫君, 陈婷, 张婕, 等. 农药残留检测的基质效应研究综述 [J]. 食品科技, 2024, 49(6): 335-341. [YAN Jun, CHEN Ting, ZHANG Jie, et al. A review of matrix effects in pesticide residue detection[J]. Food Science and Technology, 2024, 49(6): 335-341.]

请速订阅 2025 年《分析测试技术与仪器》

如果您想

了解当代分析测试领域的新进展和新动向

交流分析测试研究的新理论与新成果

开发分析测试研究工作的新技术与新方法

扩展分析测试仪器的新用途与新功能

研制分析测试的新仪器与新组件

.....

请您订阅向国内外公开发行的《分析测试技术与仪器》杂志, 刊号 $\frac{\text{ISSN } 1006-3757}{\text{CN } 62-1123/\text{O6}}$, 邮发代号: 54-90, 定价: 15 元/册, 全年定价 90 元. 投稿请与《分析测试技术与仪器》编辑部联系, 联系电话: 0931-4968280, E-mail: fxcs@licp.cas.cn, 网址: <http://www.fxcsjs.cn>, 联系人: 魏丽萍, 地址: 甘肃省兰州市天水中路 18 号, 中国科学院兰州化学物理研究所.