

实验技术与方法

超高效液相色谱—串联质谱法同时测定茶饮料中15种有机磷酸酯和氨基甲酸酯农药残留

姚凯¹,高子寒²,张晶¹,戚燕¹,钟楠楠³,邵兵¹

(1.北京市疾病预防控制中心,食物中毒诊断溯源技术北京市重点实验室,北京 100013;2.首都医科大学,燕京医学院,北京 101300;3.贵阳康养职业大学,医学技术系,贵州 贵阳 550081)

摘要:目的 建立茶饮料中的10种有机磷酸酯类农药和5种氨基甲酸酯类农药的超高效液相色谱-串联质谱分析方法。方法 提取液经150 mg MgSO₄、25 mg 乙二胺-N-丙基硅烷和2.5 mg 石墨化碳黑净化后,4℃下14 000 r/min离心10 min后取上层清液,用等体积的超纯水进行稀释。选用Waters ACQUITY BEH C18(2.1 mm×100 mm,1.7 μm)色谱柱,以0.1%甲酸乙腈和0.1%甲酸水溶液作为流动相,梯度洗脱,多反应监测进行检测。结果 方法在5~160 μg/L范围内线性良好($R^2>0.99$),检出限和定量限分别为0.05~5 μg/L和0.15~15 μg/L。15种农药的平均回收率范围为71.2%~103.2%,日内相对标准偏差($n=6$)为0.1%~13.8%,日间相对标准偏差($n=3$)为0.4%~12.2%。基质效应为84.1%~114.3%,可被认为无基质效应。43份市售茶饮料中2份有乙酰甲胺磷检出,提示我们茶饮料中农药残留可能会造成人们健康风险上升。结论 该方法操作简单、快速、准确,适用于不同茶饮料中15种农药的测定。

关键词:茶饮料;有机磷酸酯;氨基甲酸酯;农药;串联质谱

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2024)12-1349-10

DOI:10.13590/j.cjfh.2024.12.007

Simultaneous determination of 15 kinds of organophosphate esters and carbamate pesticide residues in tea drinks by ultra-high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry

YAO Kai¹, GAO Zihan², ZHANG Jing¹, QI Yan¹, ZHONG Nannan³, SHAO Bing¹

(1. Beijing Key Laboratory of Diagnostic and Traceability Technologies for Food Poisoning, Beijing Center for Disease Prevention and Control, Beijing 100013, China; 2. Yanjing Medical College, Capital Medical University, Beijing 101300, China; 3. Department of Medical Science and Technology, Guiyang Healthcare Vocational University, Guizhou Guiyang 550081, China)

Abstract: Objective A QuEChERS ultra-high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry analytical method for the determination of 10 kinds of organophosphate esters pesticides and 5 kinds of carbamate pesticides in tea drinks was established. **Methods** The extraction solution was purified with 150 mg MgSO₄, 25 mg Primary-secondary comine and 2.5 mg graphitized carbon black. After centrifugation at 14 000 r/min at 4℃ for 10 min and the supernatant was transferred, diluted with an equal volume of ultra-pure water. The pesticides were separated on a Waters ACQUITY BEH C18 (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm) chromatographic column with gradient elution using 0.1% formate-acetonitrile and 0.1% formic acid aqueous solution. Pesticides were detected *via* multiple reaction monitoring mode. **Results** The method showed a good linear range of 5-160 μg/L ($R^2>0.99$). The limits of detection and limits of quantification were 0.05-5 μg/L and 0.15-15 μg/L, respectively. Mean recoveries of 15 kinds of pesticides were 71.2%-103.2%. Intraday ($n=6$) and interday ($n=3$) relative standard deviations were 0.1%-13.8% and 0.4%-12.2%, respectively. Matrix effects were 84.1%-114.3%, and could be considered to have no matrix effect. Acephate was detected in 2 out of 43 commercial tea drinks, it suggests that pesticide residues in tea drinks may cause increased health risks for people. **Conclusion** The method was simple to operate, rapid, accurate, and suitable to detect fifteen kinds of pesticides in different tea drinks.

收稿日期:2024-05-30

基金项目:首都卫生发展科研专项项目(CFH 2022-1G-3013);高层次公共卫生技术人才培养计划(学科骨干-01-033)

作者简介:姚凯 男 助理研究员 研究方向为食品中危害因子检测分析 E-mail:yaokaizz@163.com

通信作者:邵兵 男 研究员 研究方向为食品和环境危害物的前沿分析和健康效应研究 E-mail:shaobingch@sina.com

Key words: Tea drinks; organophosphate esters; carbamate; pesticides; tandem mass spectrometry

随着我国人民生活水平的提高,消费者的健康消费观念及消费质量要求也不断提高,对饮料需求的侧重点也从口感和包装向养生和保健功效等方面转变。茶叶因含有多种有益成分,并具有降低胆固醇和血压、降低心脑血管发病、降低糖尿病患者风险和免疫力等保健功效^[1],从古至今一直是人们喜欢的饮品之一^[2]。相比传统的饮茶方式,无须热水洗茶、冲泡等环节的即饮茶饮料因品质风味佳和口味各异更受到人们的青睐。茶饮料具有茶叶的独特风味,保留了茶叶有效成分,兼有营养、保健功效,是清凉解渴的多功能饮料^[3]。茶叶是茶饮料的重要原料,茶树在自然环境中生长下很容易受到病虫害的侵害,茶农会使用农药来预防和处理病虫害。由于经济利益的驱使、安全意识的缺乏和对农药合理使用知识的欠缺,一些茶农会超量使用农药,茶叶的农药残留严重,人们饮用残留超标的茶及其饮料后会严重危害身体健康。

有机磷酸酯类农药是使用最为广泛的杀虫剂种类之一,能与人体中的乙酰胆碱酶结合并转化为磷酸化乙酰胆碱酶,导致机体中乙酰胆碱无法有效降解,大量聚集进而引发急性有机磷中毒;此类农药的代表之一敌敌畏已被世界卫生组织国际癌症研究机构列为2B类致癌物^[4]。氨基甲酸酯类农药是一类广谱性杀虫剂,因杀虫效果好、降解速度快、适用范围广等优点被用于防治病虫害。氨基甲酸酯类农药的毒性机理与有机磷酸酯类农药相似,由于胆碱酯酶活性被抑制,造成组织内乙酰胆碱的蓄积而中毒。长期食用含有氨基甲酸酯类农药残留的农作物或其制品,会诱发毒蕈碱样、烟碱样和以中枢神经系统症状为主的全身性疾病,严重时甚至威胁生命^[5]。在出口市场,欧盟近年来频繁修订茶叶农药残留限量标准,造成我国茶叶出口形势愈发严峻^[6]。虽然我国关于茶叶农药残留检测方面的标准和相关研究报道较多,但并无针对茶饮料中农药残留检测的相关标准,同时检测多种有机磷酸酯类和氨基甲酸酯类农药的报道更是少见。当前亟须建立一种针对性强、前处理简便、灵敏度高和净化效果好的检测技术,用于同时测定茶饮料中的有机磷酸酯类和氨基甲酸酯类农药。

近年来报道的检测技术难以满足日趋严格的残留限量要求。目前农药残留检测方法有气相色谱法(Gas chromatography, GC)^[7]、高效液相色谱法(High performance liquid chromatography, HPLC)^[8]、GC-质谱法(Mass spectrometry, MS)、GC-串联质谱法

(Tandem mass spectrometry, MS/MS)^[9-10]和 HPLC-MS/MS^[11]。GC对于挥发性差、极性高、热不稳定的农药常需要烦琐的衍生化过程;HPLC的平均进样时间长,灵敏度低,难以达到农残检测要求的检出限;GC和HPLC的特异性差,只能通过保留时间实现对待测物的定性,基质中组分的干扰可能会导致假阳性误判,甚至需要MS或MS/MS进一步确证。超高效液相色谱(Ultra-high-performance liquid chromatography, UHPLC)能明显缩短进样分析时间,结合MS/MS优异的灵敏度和特异性,成为本研究首选的检测技术。

UHPLC-MS/MS法对前处理技术的要求较高,样品净化在样品前处理过程中扮演着重要的角色。净化效果不理想会造成严重的基质效应,不但影响测定的准确性,同时也会污染离子源。现行的茶叶或茶饮料中农药残留检测的净化技术有固相萃取(Solid phase extraction, SPE)^[12]、固相微萃取(Solid phase micro-extraction, SPME)^[13]、液-液萃取(Liquid-liquid extraction, LLE)^[14]、液-液微萃取(Liquid-liquid microextraction, LLME)^[15]和基质固相分散技术(Matrix solid-phase dispersion, MSPD)^[16-17]等。SPE需要经过上样、洗涤和洗脱等流程,前处理时间较长,且净化效果不理想;LLE需消耗大量有机溶剂,净化效果差,氮气流干耗时长,易挥发的有机溶剂对操作人员的身体健康容易造成伤害;LLME和SPME有效降低了有机溶剂使用量,更符合“绿色化学”的要求,但萃取重现性差是其无法避免的痛点;MSPD近些年得到了广泛应用,其中QuEChERS是最经典的MSPE应用方式之一^[15],样品经少量有机溶剂提取后,通过乙二胺-N-丙基硅烷(Primary-secondary amine, PSA)、石墨化碳黑(Graphitized carbon black, GCB)和C18等吸附剂与基质中的绝大多数干扰物(有机酸、碳水化合物和色素等)结合,再经离心分层,从而取得理想的净化效果^[18-20],正如QuEChERS名称一样,该项技术拥有快速、简单、便宜、有效、稳定和安

全的特点,对环境污染小,对实验人员风险也小。综上所述,本研究拟建立一项同时检测多种茶饮料中15种农药的QuEChERS-UHPLC-MS/MS精准分析技术,用于茶饮料中有机磷酸酯和氨基甲酸酯残留的筛查与监测,保护消费者和从业人员的健康安全。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

Nexera X2超高效液相色谱仪(日本岛津公司),

配有 8060 三重四级杆质谱仪(日本岛津公司); Milli-Q® IQ 7005 超纯水系统(德国默克密理博公司); Centrifuge 5418 R 离心机(德国艾本德公司); MS 3 basic 振荡器(德国艾卡公司)。Waters ACQUITY BEH C18(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm)色谱柱、Waters ACQUITY BEH Shield RP18(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm)色谱柱、Waters ACQUITY HSS C18(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm)色谱柱和 Waters ACQUITY HSS T3(2.1 mm×50 mm, 1.8 μm)色谱柱均购自美国沃特世公司。

丙酮中甲拌磷、丙酮中敌敌畏、乙腈中毒死蜱、丙酮中三唑磷、丙酮中乐果、丙酮中氧乐果、乙腈中敌百虫、丙酮中乙酰甲胺磷、丙酮中水胺硫磷、甲醇中灭多威、甲醇中异丙威、甲醇中克百威、甲醇中仲丁威、丙酮中丁硫克百威等标准品溶液(100 μg/mL)

和乙腈中杀螟硫磷标准品溶液(1 000 μg/mL),纯度均≥99.0%,购自天津阿尔塔科技有限公司;分析级甲酸(纯度≥99.5%)购自国药集团化学试剂有限公司;MS 级乙腈(Acetonitrile, ACN)购自德国默克公司;试验用水由 Milli-Q® IQ 7005 超纯水系统制备。MgSO₄、PSA 和 GCB 均购自美国色谱科公司。

分别准确移取 500 μL 各农药标准品于 10 mL 容量瓶,用乙腈(Acetonitrile, ACN)加至刻度线,配制成浓度为 5 μg/mL(杀螟硫磷浓度为 50 μg/mL)的农药混合标准储备液,-20 °C 保存备用,保存期 6 个月;取 2 mL 农药混合标准储备液于 10 mL 容量瓶,用 ACN 加至刻度线,配制成浓度为 1 μg/mL(杀螟硫磷浓度为 10 μg/mL)的农药混合标准工作液,4 °C 保存备用。

表1 15种农药的化学信息

Table 1 Chemical information of 15 kinds of pesticides

农药分类	英文名称(中文名称)	分子式	分子量	Log P	CAS号
有机磷酸酯	Isocarbophos(水胺硫磷)	C ₁₁ H ₁₆ NO ₄ PS	289.29	1.66	24353-61-5
有机磷酸酯	Fenitrothion(杀螟硫磷)	C ₉ H ₁₂ NO ₅ PS	277.23	3.24	122-14-5
有机磷酸酯	Phorate(甲拌磷)	C ₇ H ₁₇ O ₂ PS ₃	260.38	3.67	298-02-2
有机磷酸酯	Dichlorvos(敌敌畏)	C ₄ H ₇ Cl ₂ O ₄ P	220.98	0.71	62-73-7
有机磷酸酯	Chlorpyrifos(毒死蜱)	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS	350.59	4.77	2921-88-2
有机磷酸酯	Triazophos(三唑磷)	C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₃ PS	313.31	3.99	24017-47-8
有机磷酸酯	Dimethoate(乐果)	C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	229.26	1.32	60-51-5
有机磷酸酯	Omethoate(氧乐果)	C ₅ H ₁₂ NO ₄ PS	213.19	0.06	1113-02-6
有机磷酸酯	Trichlorphon(敌百虫)	C ₄ H ₈ Cl ₃ O ₄ P	257.44	0.48	52-68-6
有机磷酸酯	Acephate(乙酰甲胺磷)	C ₄ H ₁₀ NO ₃ PS	183.17	-0.85	30560-19-1
氨基甲酸酯	Methomyl(灭多威)	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	162.21	0.60	16752-77-5
氨基甲酸酯	Isoprocarb(异丙威)	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂	193.24	2.51	2631-40-5
氨基甲酸酯	Fenobucarb(仲丁威)	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂	207.27	3.04	3766-81-2
氨基甲酸酯	Carbosulfan(丁硫克百威)	C ₂₀ H ₃₂ N ₂ O ₃ S	380.54	6.05	55285-14-8
氨基甲酸酯	Carbofuran(克百威)	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	221.25	1.76	1563-66-2

1.2 试验方法

1.2.1 样品前处理

移取茶饮料样品 500 μL 于 2 mL 离心管中,加入 500 μL ACN,涡旋振荡 30 s 后,将混合液转入装有 150 mg MgSO₄、25 mg PSA 和 2.5 mg GCB 的 2 mL 离心管中,涡旋振荡 45 s 后,4 °C 下 14 000 r/min 离心 10 min,取上层溶液 400 μL 于 2 mL 玻璃进样小瓶中,向小瓶中加入 400 μL 超纯水后混匀,UHPLC-MS/MS 进行分析。

1.2.2 UHPLC-MS/MS 条件

色谱柱:Waters ACQUITY BEH C18 流动相 A 为 0.1% 甲酸水溶液,流动相 B 为 0.1% 甲酸 ACN;柱温:40 °C;流速:0.3 mL/min;进样体积:5 μL;梯度洗脱程序见表 2。

离子化模式:电喷雾电离,正离子模式;扫描模式:多反应监测(Multiple-reaction monitoring,MRM);雾化气流量:3.0 L/min;干燥气流量:10.0 L/min;加热气流量:10.0 L/min;接口温度:300 °C;脱溶剂

表2 梯度洗脱程序

Table 2 Gradient elution program

时间/min	A/%	B/%
0.0	97	3
0.1	97	3
7.0	10	90
10.0	10	90
10.1	97	3
12	97	3

温度:526 °C;DL 温度:250 °C;加热块温度:400 °C;15 种农药的质谱参数见表 3。

2 结果

2.1 质谱条件优化

为了使 UHPLC-MS/MS 对 15 种农药的选择性和灵敏度达到最佳,本研究首先通过查阅文献尽可能多地获得每一种农药的母离子和子离子,用 ACN 对每种标准品的原液进行稀释,配制浓度为 200 μg/L 的单种农药标准溶液,使用 LabSolutions 仪器操作软件“LCMS-System Administrator”下“数据

表3 15种农药的质谱参数

Table 3 MS parameters for fifteen pesticides

中文名称	母离子	子离子	Q1 预杆	碰撞	Q3 预杆
	/(<i>m/z</i>)	/(<i>m/z</i>)	电压/V	电压/V	电压/V
水胺硫磷	273.1	231.0*	-13	-10	-11
	273.1	121.0	-14	-26	-12
杀螟硫磷	278.1	125.1*	-21	-21	-28
	278.1	246.1	-17	-16	-18
甲拌磷	260.9	75.1*	-20	-10	-14
	260.8	199.1	-13	-9	-14
敌敌畏	222.1	109.0*	-17	-25	-21
	222.1	79.1	-26	-35	-29
毒死蜱	351.9	96.9*	-24	-20	-21
	351.9	79.1	-17	-44	-16
	351.9	197.8	-13	-33	-10
三唑磷	314.0	162.1*	-12	-17	-17
	314.0	286.0	-12	-12	-14
乐果	230.1	199.0*	-12	-9	-21
	230.1	171.1	-12	-13	-18
	230.1	125.0	-16	-21	-13
氧乐果	214.1	125.1*	-11	-21	-24
	214.1	183.0	-11	-12	-19
敌百虫	259.0	109.2*	-10	-17	-18
	257.2	109.0	-12	-17	-22
乙酰甲胺磷	184.0	143.1*	-14	-10	-15
	184.0	95.1	-22	-23	-10
灭多威	163.1	88.1*	-19	-9	-16
	163.1	42.1	-30	-20	-17
	163.1	47.0	-13	-22	-18
	163.1	58.1	-24	-24	-20
	163.1	106.1	-19	-12	-11
异丙威	194.1	95.1*	-23	-15	-10
	194.1	137.1	-22	-11	-15
仲丁威	208.1	95.2*	-25	-16	-10
	208.1	151.4	-11	-10	-16
丁硫克百威	380.9	118.1*	-18	-45	-12
	381.6	160.9	-19	-27	-11
克百威	222.1	123.1*	-12	-12	-17
	222.1	165.2	-12	-21	-21

注:*为定量离子

处理”模块的“优化方法”功能,进样体积 5 μL ,分别对单种农药的每一对母离子和子离子的 *m/z*、Q1 预杆电压、碰撞电压和 Q3 预杆电压进行自动优化和调整,根据优化结果手动剔除响应差、信噪比低的离子对,优选出最佳质谱参数,每种化合物的离子对数量不低于 2 对。如表 3 所示,优化后毒死蜱、乐果的离子对数量为 3,灭多威的离子对数量甚至达到 5,这 3 种农药的离子对数量均多于其他报道^[21]。离子对数量越多,结合离子对的响应强度和对样品基质的耐受性,可供选择的定量和定性离子对就更多,同时对于母离子相同的化合物来说,选用多个离子对可以明显提升对待测物的定性能力,为茶饮料中痕量农药的定量和定性检测奠定了良好的仪器基础。

2.2 色谱条件优化

2.2.1 流动相组成的优化

色谱柱采用 Waters ACQUITY BEH C18,研究

甲醇-超纯水、ACN-超纯水、ACN-5 mmol/L 乙酸铵水溶液、ACN-0.1% 甲酸水溶液和 0.1% 甲酸 ACN-0.1% 甲酸水溶液等不同流动相组成对 15 种农药的保留时间、色谱峰型和响应值的影响。由于有机相中 ACN 在反相色谱柱上的洗脱能力要优于甲醇,所以对于含 ACN 的流动相,15 种农药的出峰时间要早于甲醇,而且峰型较好。流动相水相中含有 0.1% 甲酸和乙酸铵时,峰型要优于超纯水,但 0.1% 甲酸的响应值要高于乙酸铵。可能是由于甲酸提供的 H^+ 使得 MS/MS 在正离子模式下更容易形成分子离子峰 $[\text{M}+\text{H}]^+$ ^[22]。此外,氨基甲酸酯类农药结构中含有氨基,甲酸的存在还可以增加其离子化效率^[23]。本研究采用的梯度洗脱程序,水相的比例随运行时间的改变而发生较大变化,仅水相中含有 0.1% 甲酸无法保证整个流动相系统中 H^+ 浓度的恒定。因此,流动相最终选择 0.1% 甲酸 ACN 作为有机相,0.1% 甲酸水溶液作为水相。

2.2.2 色谱柱的优化

对 Waters ACQUITY BEH C18、Waters ACQUITY BEH Shield RP18、Waters ACQUITY HSS C18 和 Waters ACQUITY HSS T3 等色谱柱进行优化,试验结果显示:对 15 种农药的保留能力由强到弱依次为 HSS T3、HSS C18、Shield RP18 和 BEH C18,保留时间也依次缩短,与其他文献中报道的色谱保留能力相一致^[24]。化合物在不同色谱柱的条件下峰型相差不大,综合考虑响应值和信噪比,色谱柱优选为 Waters ACQUITY BEH C18。

2.3 前处理条件优化

2.3.1 净化剂组成和用量的优化

QuEChERS 法中常用的净化剂包括 MgSO_4 、PSA、GCB 和 C18。 MgSO_4 可通过盐析作用降低农药在水相中的溶解度,从而增加农药在有机相中的分配量,同时可促进水相和有机相的分层,并减少有机相中水的含量。PSA 作为一种极性吸附剂,能够去除茶饮料中的糖类、脂肪酸和有机酸等极性基团成分,但对酸性化合物有吸附作用。GCB 可有效去除色素,但对含苯环的农药有吸附。C18 对非极性或极性弱的脂类和糖类有较强的吸附,但过量的 C18 也会吸附亲脂性强的农药^[25]。合理的净化剂组成和用量对于实现饮料中 15 种农药的高效净化至关重要。对 7 种不同的净化剂组成和用量进行优化: C1(MgSO_4 : 150 mg, C18: 50 mg)、C2(MgSO_4 : 150 mg, PSA: 25 mg, GCB: 2.5 mg)、C3(MgSO_4 : 150 mg, PSA: 50 mg)、C4(MgSO_4 : 150 mg, PSA: 50 mg, C18: 50 mg)、C5(MgSO_4 : 150 mg, PSA: 25 mg, GCB: 7 mg, C18: 25 mg)、C6(MgSO_4 : 150 mg, PSA: 25 mg, C18: 25 mg) 和 C7

(MgSO_4 : 150 mg, PSA: 25 mg)。如图 1 所示,净化剂为 C1 时,毒死蜱、氧乐果和丁硫克百威的平均回收率为 38.9%~56.7%,可能是 C18 过量导致亲脂性农药被吸附;净化剂为 C3 时,氧乐果的平均回收率为 56.6%,可能是 PSA 过量,对极性较强的氧乐果 ($\text{Log P } 0.06$) 产生吸附;净化剂为 C4 时,丁硫克百威的平均回收率为 47.8%,可能由于 C18 过量,吸附了亲脂性强的丁硫克百威;净化剂为 C5 时,杀螟硫磷、毒死蜱、三唑磷和丁硫克百威的平均回收率为 22.7%~56.4%,4 种农药的 Log P 依次为 3.24、4.77、3.99 和 6.05,亲脂性均较强,回收率低可能是由于此净化剂组成下 GCB 和 C18 用量较大,对这 4 种含苯环结构且亲脂性较强的农药产生吸附;净化剂为 C6 时,丁硫克百威平均回收率为 55.4%,可能与 C18 过量有关;净化剂为 C7 时,氧乐果的平均回收率为 61.7%,可能与 PSA 吸附相关;只有净化剂为 C2 时,所有农药的平均回收率均大于 71.5%,说明此净化剂中各组分用量合适,在有效去除样品杂质成分的同时,避免了对目标农药的大量吸附。因此,为了取得更高的回收率,选择净化剂 C2 用于后续试验。

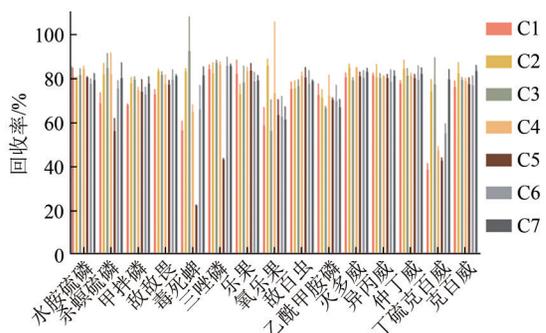


图 1 不同净化剂组成和用量下 15 种农药的回收率

Figure 1 Recoveries of fifteen pesticide in different composition and dosage of cleaning agent

2.3.2 净化剂组成和用量的优化

茶饮料样品与 ACN 的混合液转入 2 mL 装有分散固相萃取剂的离心管后,通过涡旋振荡(Vortex)、单手上、下翻转摇动(Shake)和超声(Ultrasound)等方式进行提取,持续时间均为 30 s。40 ng/mL 的加标水平下 3 种提取方式的平均回收率如图 2 所示,涡旋下 15 种农药的平均回收率高于超声和摇动,超声高于摇动。摇动的方式由于是人工操作,翻转速度和作用强度较为有限,能达到的有效振荡次数较少;超声的作用强度高于摇动,超声提取利用超声波的空化效应和热效应等,可增强样品与分散固相萃取基质之间的分子运动,提升提取效率,但由于超声时间较短,样品与分散固相萃取剂的相互作用不够

充分;涡旋振荡可达 3 000 r/min,高强度的振荡可以让混合液在与固相萃取管中的分散固相萃取基质充分作用,使 15 种农药可能更多地分配至分层后的乙腈层中,导致平均回收率也最高。因此,本研究采用涡旋振荡的提取方式,与其他报道一致^[26]。

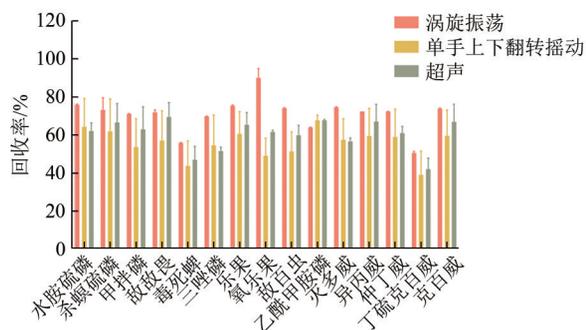


图 2 不同提取方式下 15 种农药的回收率

Figure 2 Recoveries of fifteen pesticide in different extraction methods

2.3.3 涡旋条件优化

涡旋时间对 QuEChERS 各组分与杂质的相互作用有明显影响,40 ng/mL 加标水平下各农药的平均回收率如图 3 所示,随着涡旋时间的增加到 45 s,平均回收率逐渐增加,直至时间为 60 s,回收率又有所下降。可能是涡旋时间过长导致吸附剂与目标化合物发生结合,如 PSA 可通过氨基的弱离子交换作用与极性农药形成氢键,GCB 对非极性和具有平面结构的农药也有一定的吸附作用^[27]。因此,选择涡旋时间为 45 s。

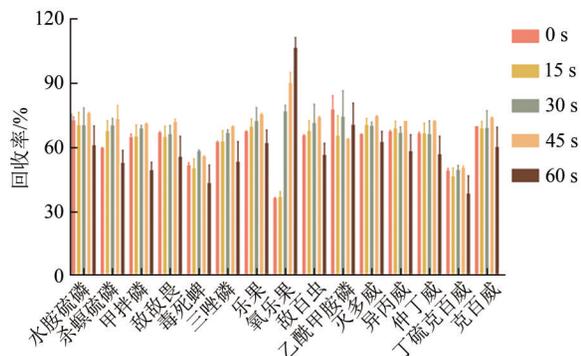


图 3 不同涡旋时间(s)下 15 种农药的回收率

Figure 3 Recoveries of fifteen pesticide in different vortex time (s)

2.3.4 离心温度的优化

QuEChERS 中的各组分与饮料样品中的杂质结合后,通过高速离心使体系中的乙腈和水进行分层,移取部分乙腈用于后续分析。体系达到平衡后,农药和杂质由于在不同溶剂中溶解度存在差别^[28],分别主要分布于有机相和水相中,离心温度直接影响农药在有机相和水相之间的扩散和分配,尤其是对于极性强的农药影响更为明显。本研究

对比了常温(25 °C)和4 °C下离心后15种农药的回收率,结果如图4所示,除氧乐果、乙酰甲胺磷和敌百虫在4 °C下平均回收率明显更高外,其他农药在两种温度下的回收率相差不大(4 °C下略高)。这可能农药本身的极性有关,乙酰甲胺磷、氧乐果和敌百虫在15种农药中的极性位列前3,Log P值依次为-0.85、0.06和0.48,根据相似相溶原理,这3种极性较大的农药在水相中的分配程度依然要远高于其他农药,造成农药在有机相中的分配减少,因此在常温下回收率偏低更加明显。当离心温度由常温降至4 °C时,乙酰甲胺磷、氧乐果和敌百虫在水相中的溶解度降低,分配在有机相中的农药绝对量相对增加,回收率则明显上升。

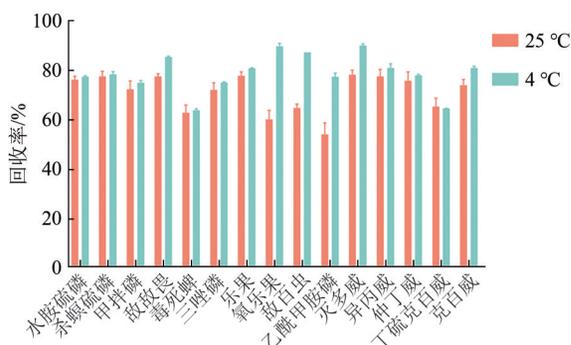


图4 不同离心温度下15种农药的回收率

Figure 4 Recoveries of fifteen pesticide in different centrifugal temperature

2.3.5 离心后上清液稀释体积的优化

基质中的成分会随着待测物经离子源气化后进入质谱进行分析检测,进样后的液滴经气化后在离子源处发生电离。基质的存在阻止气相离子生成,喷雾液滴中较高浓度的基质成分改变了液滴的表面张力和黏度,导致雾滴的挥发性受到影响,基质成分还会与目标物相竞争电荷,造成待测物的离子化效率增强或者降低,也就是基质增强或抑制效应。基质效应通常是通过将某一浓度下基质匹配标准品(基质匹配标准曲线)与纯溶剂标准品(纯溶剂标准曲线)的峰面积(斜率)作比值来进行评价。由于峰面积作比值的农药在多种工作条件下均需要对应建立多条标准曲线,工作量较大且耗时,因此此处采用第一种方法评价基质效应。当基质效应为80%~120%时,可认为基质效应可以忽略^[29];当大于120%时,为基质增强效应;当小于80%时,为基质抑制效应。基质效应对分析方法测定的准确性影响重大,本研究尝试采用稀释的方法降低基质效应。取离心后的上清液400 μL,分别加入0、100、200、400、800和1 200 μL的超纯水对上清液进行稀释,稀释倍数依次增加,15种农药的基质效

应见图5。如图5所示,在稀释体积为0~400 μL时,基本所有的农药基质效应均在80%~120%。随着稀释体积的增加,会降低分析方法的检测灵敏度,因此稀释体积不宜过大。但待稀释的上清液中主要的溶剂为ACN,当稀释体积过小时,稀释后液体中ACN比例过高时,在进入反相液相系统时,会导致溶剂效应,严重影响农药的色谱峰型。综合两者进行考虑,本研究发现稀释体积为400 μL可有效解决溶剂效应导致的峰型差的问题。因此,选择稀释体积为400 μL。

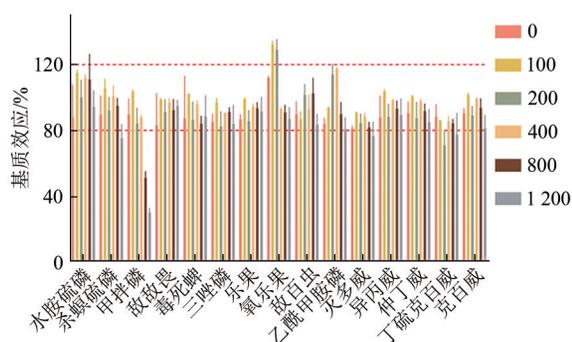


图5 不同稀释液体积下(μL)15种农药的基质效应

Figure 5 Matrix effects of fifteen pesticide in different volume (μL) of dilute solution

2.4 线性范围和基质效应

取3种茶饮料空白样品(分别标注为T1、T2和T3)进行样品前处理,将用400 μL超纯水稀释后的上清液作为溶剂,配制7份不同浓度的基质标准溶液。同时,用50%ACN水溶液作为溶剂,配制7份不同浓度的溶剂标准溶液。每份标准溶液进样3次,以浓度为横坐标,定量离子的峰面积为纵坐标,分别建立溶剂标准曲线和基质标准曲线。比较两条标准曲线的斜率,评估基质效应。基质匹配标准曲线的斜率记作 k_1 ,溶剂标准曲线的斜率记作 k_2 ,以两种标准曲线和斜率之比($k_1/k_2 \times 100\%$)来评价基质效应^[30],结果如表4所示,在浓度为5~160 μg/L的范围内,标准曲线的相关系数均>0.99,线性良好;基质效应为84.1%~114.3%,可被认为无基质效应。表明本研究建立的QuEChERS-UHPLC-MS/MS方法可直接用溶剂标准曲线对茶饮料样品进行定量,无须费时费力配制基质匹配标准曲线,也无需使用稳定同位素内标校正基质效应。

2.5 检出限、定量限、准确度和精密度

在3种茶饮料空白样品中加入低浓度水平的15种农药,经样品前处理后采用UHPLC-MS/MS分析,将3倍信噪比和10倍信噪比定义为方法的检出限(Limit of detection, LOD)和定量限(Limit of quantification, LOQ)。如表5所示,15种农药的LOD

表4 15种农药的线性范围、标准曲线和基质效应

Table 4 Linearity ranges, standard curves and matrix effects of fifteen pesticides

中文名称	线性范围/($\mu\text{g/L}$)	溶剂标准曲线和相关系数	基质效应/%		
			T1	T2	T3
水胺硫磷	5~160	$y=32\ 266x+53\ 726\ R^2=0.998\ 7$	88.9	104.5	94.9
杀螟硫磷	50~1600	$y=868.56x-608.73\ R^2=0.998\ 1$	91.7	94.8	95.3
甲拌磷	5~160	$y=35\ 478x+17\ 259\ R^2=0.998\ 3$	93.1	93.8	111.2
敌敌畏	5~160	$y=8\ 592.8x+29\ 938\ R^2=0.998\ 4$	93.1	108.2	99.9
毒死蜱	5~160	$y=42\ 237x+68\ 658\ R^2=0.997\ 1$	98.9	105.3	91.4
三唑磷	5~160	$y=1\text{E}+06x+2\text{E}+06\ R^2=0.992\ 5$	101.7	108.2	100.2
乐果	5~160	$y=786\ 425x+2\text{E}+06\ R^2=0.999\ 3$	93.4	99.3	111.8
氧乐果	5~160	$y=362\ 697x+3\text{E}+06\ R^2=0.996\ 5$	107.2	114.3	98.8
敌百虫	5~160	$y=3\text{E}+06x+4\text{E}+06\ R^2=0.990\ 2$	86.7	89.6	89.1
乙酰甲胺磷	5~160	$y=533\ 592x+2\text{E}+06\ R^2=0.999\ 6$	84.6	96.3	105.4
灭多威	5~160	$y=242\ 860x+517\ 532\ R^2=0.999\ 1$	90.5	86.9	84.1
异丙威	5~160	$y=137\ 753x+332\ 388\ R^2=0.998\ 3$	100.6	98.0	92.1
仲丁威	5~160	$y=155\ 412x+439\ 732\ R^2=0.998\ 3$	103.9	98.3	94.9
丁硫克百威	5~160	$y=118\ 548x+262\ 055\ R^2=0.999\ 3$	94.4	88.0	96.6
克百威	5~160	$y=1\text{E}+06x+3\text{E}+06\ R^2=0.997\ 8$	100.0	101.8	105.0

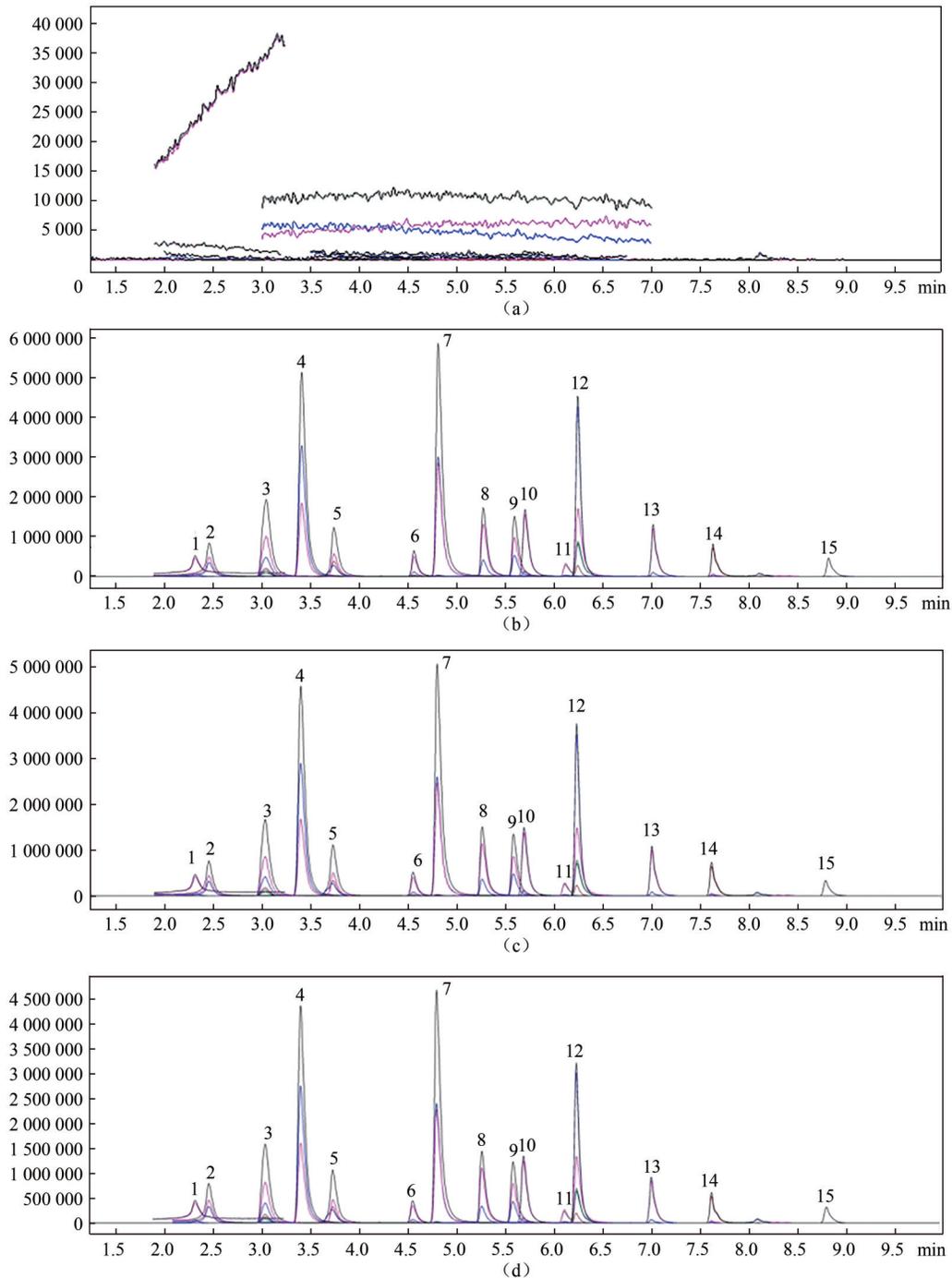
表5 15种农药的保留时间、检出限、定量限、平均回收率($n=6$)、日内RSDs($n=6$)和日间RSDs($n=3$)Table 5 Retention time, LODs, LOQs, mean recoveries ($n=6$), intraday RSDs ($n=6$) and interday RSDs ($n=3$) of fifteen pesticides

中文名称	保留时间 /min	LOD/ ($\mu\text{g/L}$)	LOQ/ ($\mu\text{g/L}$)	加标水平/ ($\mu\text{g/L}$)	T1			T2			T3		
					平均	日内	日间	平均	日内	日间	平均	日内	日间
					回收率/%	RSD/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	RSD/%
水胺硫磷	5.599	0.05	0.15	低 ^a	90.1	5.4	0.7	93.7	1.7	2.0	89.2	10.8	3.0
				中 ^b	85.8	3.7	2.3	89.0	0.1	2.1	93.7	2.5	1.4
				高 ^c	83.2	1.3	6.4	85.1	2.1	4.5	77.9	3.4	7.9
杀螟硫磷	6.252	5.00	15.00	低	82.6	8.5	9.4	88.2	6.2	5.3	88.1	12.4	5.0
				中	84.4	2.1	4.8	83.6	5.2	4.2	88.2	0.4	2.3
				高	80.8	1.2	4.3	79.8	2.0	4.8	78.5	2.4	2.2
甲拌磷	7.021	0.25	1.00	低	85.7	12.7	4.0	95.2	6.7	1.1	90.1	13.6	2.9
				中	87.4	0.2	7.4	81.8	1.9	1.6	90.0	1.4	1.5
				高	84.9	4.9	4.1	78.0	0.5	2.4	78.0	2.4	4.3
敌敌畏	4.573	1.25	4.70	低	71.2	11.0	4.6	78.3	10.6	12.2	76.6	1.1	3.7
				中	82.2	5.8	4.2	90.4	8.1	7.0	81.7	4.1	10.5
				高	99.3	1.8	2.3	82.1	0.2	6.2	78.6	4.1	5.5
毒死蜱	7.635	0.38	1.24	低	77.2	11.8	8.3	83.5	7.2	4.5	81.1	4.2	2.5
				中	73.7	5.6	3.9	74.9	2.3	3.2	74.9	0.1	1.5
				高	76.3	2.6	11.6	74.1	10.2	3.6	80.0	12.1	5.6
三唑磷	6.249	0.10	0.40	低 ^a	97.6	1.5	7.3	87.1	9.4	3.4	87.7	10.4	4.2
				中 ^b	83.0	1.3	8.3	80.1	4.0	1.4	79.9	4.3	2.5
				高 ^c	71.9	2.4	4.2	78.2	7.1	4.0	71.8	7.2	6.6
乐果	3.749	0.15	0.50	低	87.5	8.2	4.9	97.2	3.0	5.5	88.7	4.0	2.8
				中	85.4	4.2	2.5	84.1	3.0	1.2	87.4	0.7	1.5
				高	83.6	2.7	3.3	81.6	2.7	1.7	84.8	1.2	10.4
氧乐果	2.470	1.25	3.6	低	89.0	2.1	8.6	80.4	0.2	5.6	76.5	6.9	6.1
				中	71.5	1.9	5.5	78.6	1.2	4.8	85.4	1.0	4.1
				高	74.1	2.2	4.8	74.4	3.0	3.2	74.2	3.4	5.4
敌百虫	3.420	0.50	1.50	低	86.4	9.7	7.0	88.6	3.9	1.7	89.4	13.8	1.7
				中	89.0	0.1	3.2	74.4	4.6	0.7	88.1	0.5	0.6
				高	81.4	0.2	3.6	71.8	0.2	2.8	78.5	1.0	1.9
乙酰甲胺磷	2.327	1.50	5.00	低	88.1	5.6	8.7	98.0	6.0	6.3	93.2	1.8	3.5
				中	82.0	2.7	5.1	83.0	0.3	6.4	95.1	4.7	9.2
				高	81.6	7.3	10.4	87.6	2.6	4.9	83.4	5.5	7.3
灭多威	3.054	0.40	1.00	低 ^a	88.7	4.4	8.6	85.7	4.2	3.8	92.8	10.3	4.2
				中 ^b	83.5	5.0	2.5	80.4	5.7	2.3	85.8	4.1	1.6
				高 ^c	76.5	2.6	1.9	76.9	1.5	1.6	77.6	1.6	1.3
异丙威	5.282	0.20	0.75	低	89.8	10.4	8.8	87.5	9.5	2.2	90.0	5.6	2.9
				中	87.8	4.6	7.8	85.3	0.8	1.4	89.1	0.2	3.8
				高	83.9	2.6	5.3	77.5	5.1	4.0	83.6	1.1	7.3
仲丁威	5.707	0.15	0.50	低	90.6	4.2	5.6	95.1	8.1	2.5	88.0	12.0	1.7
				中	81.5	4.2	1.6	86.3	3.4	2.9	87.6	3.1	1.3
				高	79.9	0.9	4.3	80.3	0.3	0.4	76.3	2.3	6.3

续表

中文名称	保留时间 /min	LOD/ ($\mu\text{g/L}$)	LOQ/ ($\mu\text{g/L}$)	加标水平/ ($\mu\text{g/L}$)	T1			T2			T3		
					平均 回收率/%	日内 RSD/%	日间 RSD/%	平均 回收率/%	日内 RSD/%	日间 RSD/%	平均 回收率/%	日内 RSD/%	日间 RSD/%
丁硫克百威	8.820	0.15	0.50	低	97.9	7.4	9.1	103.2	10.3	2.8	88.4	5.0	4.8
				中	85.4	9.6	5.0	94.0	7.5	4.8	75.0	6.9	7.0
				高	82.9	1.9	9.0	99.6	1.4	7.8	78.2	3.8	10.3
克百威	4.817	0.20	0.65	低	99.3	6.1	7.3	84.2	9.7	2.7	97.9	5.0	2.6
				中	98.7	0.8	3.1	81.6	1.4	3.7	95.5	0.2	1.6
				高	84.0	2.3	2.5	75.9	3.9	2.0	85.4	0.7	2.4

注:^a低添加水平;LOQ;^b中添加水平:5 LOQ;^c高添加水平:10 LOQ



注:a:空白茶饮料样品;b:溶剂混合标准溶液(浓度为10 LOQ);c:茶饮料基质匹配混合标准溶液(浓度为10 LOQ);d:茶饮料添加混合标准溶液(浓度为10 LOQ)。1.乙酰胺磷;2.氧乐果;3.灭多威;4.敌百虫;5.乐果;6.敌敌畏;7.丁百威;8.异丙威;9.水胺硫磷;10.仲丁威;11.杀螟硫磷;12.三唑磷;13.甲拌磷;14.毒死蜱;15.丁硫克百威

图6 15种农药的总离子流图

Figure 6 Total ion chromatograms of fifteen pesticides

最低为 0.05 $\mu\text{g/L}$, 最高为 5.00 $\mu\text{g/L}$; LOQ 最低为 0.15 $\mu\text{g/L}$, 最高为 15.00 $\mu\text{g/L}$ 。

在空白茶饮料样品中加入低、中、高 3 个加标水平 (LOQ、5 LOQ、10 LOQ), 按照 QuEChERS-UHPLC-MS/MS 法分析样品, 每个加标水平设置 6 个重复, 连续 3 天重复样品前处理和测定加标回收率, 分别计算日内和日间相对标准偏差 (Relative standard deviations, RSDs), 以评估准确度和精密度。如表 5 所示, 3 种茶饮料中 15 种农药的平均回收率为 71.2%~103.2%, 日内 RSD 为 0.1%~13.8%, 日间 RSD 为 0.4%~12.2%。以上结果表明方法的准确度高和精密度良好, 适用于茶饮料中有机磷酸酯类和氨基甲酸酯类农药的检测。

2.6 实际样品的检测

从北京市东城区超市购买包括茶汤饮料、复合茶饮料、果汁/果味茶饮料 3 大类共 43 份茶饮料进行检测, 其中 2 份分别以茉莉花茶和红茶为基底的果味茶饮料中检出乙酰甲胺磷, 根据 1 L 茶饮料重量为 1 kg 进行折算, 样品检出浓度 mg/L 替换为 mg/kg, 浓度分别为 0.005 48 mg/kg 和 0.005 55 mg/kg, 说明本研究建立的 QuEChERS-UHPLC-MS/MS 方法适用于茶饮料中 15 种农药的残留检测。我国 GB 2763—2021 中乙酰甲胺磷在茶叶中的最大残留限量为 0.05 mg/kg, 但由于并未规定其在茶饮料中的最大残留限量, 故本研究采集的市售样品虽有乙酰甲胺磷检出, 含量明显低于 0.05 mg/kg, 但无法判断其是否超标。提示我们茶饮料中农药残留可能会造成人们健康风险上升。

3 结论

本研究采用 QuEChERS 技术进行样品前处理, 建立了茶饮料中 15 种农药的 UHPLC-MS/MS 的检测方法。该方法操作简单, 灵敏度高。净化效果、准确度和精密度好, 为科研工作者和相关部门对茶饮料中农药残留的检测和监测工作提供有力的技术支持。

参考文献

- [1] 任春风. 茶叶中农药残留的检测及分析[J]. 广州化工, 2022, 50(21): 158-164.
REN C F. Study on detection of pesticides residue and metal pollutant in tea[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2022, 50(21): 158-164.
- [2] FU Z P, CHEN L Y, ZHOU S J, et al. Analysis of differences in the accumulation of tea compounds under various processing techniques, geographical origins, and harvesting seasons[J]. Food Chemistry, 2024, 430: 137000.
- [3] 李苏童, 李安生, 孙彬妹, 等. 即饮茶香气品质研究进展[J]. 中国茶叶, 2023, 45(9): 19-27.
LI S T, LI A S, SUN B M, et al. Research progress on aroma quality of ready-to-drink tea[J]. China Tea, 2023, 45(9): 19-27.
- [4] 李娜, 吴志鹏, 桑柳波, 等. GC-MS/MS 快速测定水质中 32 种有机磷农药残留[J]. 化学工程师, 2023, 37(8): 19-24+52.
LI N, WU Z P, SANG L B, et al. Rapid determination of 32 organophosphorus pesticide residue in water by GC-MS/MS[J]. Chemical Engineer, 2023, 37(8): 19-24+52.
- [5] 王妙, 周宏霞, 丁世杰, 等. 可食用农产品中氨基甲酸酯类农药残留检测方法的研究进展[J]. 食品安全导刊, 2023(22): 174-176.
WANG M, ZHOU H X, DING S J, et al. Carbamate pesticide residues in edible agricultural products[J]. China Food Safety, 2023(22): 174-176.
- [6] 黄萍, 钟慈平, 杨诗嘉, 等. GC-MS 测定茶叶中二硫代氨基甲酸酯类农药残留[J]. 安徽农业科学, 2023, 51(17): 162-165.
HUANG P, ZHONG C P, YANG S J, et al. Determination of dithiocarbamate pesticide residues in tea by GC-MS[J]. Journal of Anhui Agricultural Science, 2023, 51(17): 162-165.
- [7] ABBASALIZADEH A, GHALKHANI M, KHOSROSHAHI E M, et al. Determination of selected pesticides by GC-FID after CNO/MOF nanocomposites-based dispersive solid phase extraction coupled with liquid microextraction[J]. Diamond & Related Materials, 2023, 137: 110087.
- [8] PETROVIĆ S, ARSIĆ B, ZLATANOVIĆ I, et al. In silico investigation of selected pesticides and their determination in agricultural products using QuEChERS methodology and HPLC-DAD[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2023, 24(9): 8003.
- [9] KONDO H, AMAKAWA E, SATO H, et al. Multiresidue analysis of pesticides in agricultural products by GC/MS, GC-ECD and GC-FTD using acetonitrile extraction and clean-up with mini-columns[J]. Journal of the Food Hygienic Society of Japan, 2003, 44(3): 161-167.
- [10] PALLAVI M S, NNIK R H, PAVANKUMAR K, et al. Determination of 73 multi-class pesticides in okra (*Abelmoschus esculentus* L.) fruits using LC-MS/MS and GC-MS/MS and estimation of analytical uncertainty of measurement[J]. Food Chemistry X, 2023, 19: 100814.
- [11] HUSSAN H N M, LIU X G, DONG F S. Simultaneous determination of six insecticides in okra (*Abelmoschus esculentus* L. Moench) by UHPLC-MS/MS[J]. Journal of Chromatography Separation Techniques, 2017, 8(3): 1-6.
- [12] GAO L, LIU L H, SUN Y M, et al. Fabrication of a novel azamacrocyclic-based adsorbent for solid-phase extraction of organophosphorus pesticides in tea drinks[J]. Microchemical Journal, 2020, 153: 104364.
- [13] AYDIN N, TEKIN Z, TURAN N, et al. Development of a vortex-assisted dispersive micro-solid-phase extraction using reduced graphene oxide/Fe₃O₄ nanocomposites for the determination of chlorfenson pesticide in green tea samples by high-performance

- liquid chromatography-ultraviolet detection [J]. *Chemical Papers*, 2023, 77, 2141-2149.
- [14] KASPERKIEWICZ A, DALMIA A, DILLION T, et al. Analysis of near 400 pesticides in tea via LC-MS/MS: Simple sample preparation and APCI to improve analyte coverage [J]. *North America*, 2022, 40(9):432-438.
- [15] PEKKAYA S, YILDIZ E, CABUK H. New di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid-based supramolecular solvent (DEHPA-SUPRAS) microextraction coupled to high performance liquid chromatography (HPLC) for the determination of organophosphorus pesticides in tea drinks [J]. *Analytical Letters*, 2023, 56(14): 2329-2345.
- [16] TRIPATHY V, SHARMA K K, GUPTA R, et al. Simultaneous monitoring and dietary risk assessment of 386 pesticides in market samples of black tea [J]. *Food Chemistry*, 2023, 420: 136103.
- [17] BAI B, WU N, YANG H F, et al. Development of a zeolite H-ZSM-5-based D- μ SPE method for the determination of organophosphorus pesticides in tea beverages [J]. *Processes*, 2023, 11(4): 1027.
- [18] SU Y Z, LU J J, LIU J, et al. Optimization of a QuEChERS-LC-MS/MS method for 51 pesticide residues followed by determination of the residue levels and dietary intake risk assessment in foodstuffs [J]. *Food Chemistry*, 2024, 434: 137467.
- [19] ANASTASSIADES M, LEHOTAY S J, 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]. *Journal of AOAC International*, 2003, 86: 412-431.
- [20] GUAN W B, LI C S, LIU X, et al. Graphene as dispersive solid phase extraction materials for pesticides LC-MS/MS multi-residue analysis in leek, onion and garlic [J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2014, 31, 250-261.
- [21] DING C, REN P C, QI Y L, et al. Development of a zeolite H-ZSM-5-based D- μ SPE method for the determination of organophosphorus pesticides in tea beverages [J]. *Molecules*, 2023, 28(18): 6575.
- [22] 吴国利, 陈树东, 李秀英, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定槟榔中10种农药残留 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(6):1308-1313.
- WU G L, CHEN S D, LI X Y, et al. Simultaneous determination of 10 kinds of pesticides residues in areca catechu by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2018, 9(6):1308-1313.
- [23] 徐春梅, 徐冬梅. 蔬菜中12种氨基甲酸酯类农药残留同时检测方法的研究 [J]. *黑龙江医药*, 2010, 23(5):693-695.
- XU C M, XU D M. Study on test methods for 12 kinds of typical carbamate pesticides in vegetables [J]. *Heilongjiang Medicine Journal*, 2010, 23(5):693-695.
- [24] NEW L S, CHAN E C Y. Evaluation of BEH C18, BEH HILIC, and HSS T3 (C18) column chemistries for the UPLC-MS-MS analysis of glutathione, glutathione disulfide, and ophthalmic acid in mouse liver and human plasma [J]. *Journal of Chromatographic Science*, 2008, 46: 209-214.
- [25] 方向丽. 超高效液相色谱-串联质谱法检测茶叶中15种农药残留 [J]. *现代农业科技*, 2022, 20: 166-169.
- FANG X L. Determination of 15 pesticide residues in tea by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method [J]. *Modern Agricultural Science and Technology*, 2022, 20: 166-169.
- [26] LOU H B, WANG F J, ZHAO H C, et al. Development and validation of an improved QuEChERS method for the extraction of semi-volatile organic compounds (SVOCs) from complex soils [J]. *Analytical Methods*, 2023, 15(36): 4767-4776.
- [27] ONE. 中药农残分析之“QuEChERS”(中):原理应用 [EB/OL]. (2021-07-12) [2024-05-13]. <https://www.instrument.com.cn/news/20230418/585222.shtml>.
- One. "QuEChERS" in the analysis of agricultural residues of traditional Chinese medicine (middle): Principle and application [EB/OL]. (2021-07-12) [2024-05-13]. <https://www.instrument.com.cn/news/20230418/585222.shtml>.
- [28] 环凯微生物. 蔬菜中农药残留的前处理提取方法汇总及注意事项 [EB/OL]. (2022-12-26) [2024-05-13]. https://www.sohu.com/a/621230592_121200759.
- Huan Kai Microbial. Summary of pre-treatment extraction methods and precautions for pesticide residues in vegetables. [EB/OL]. (2022-12-26) [2024-05-13]. https://www.sohu.com/a/621230592_121200759.
- [29] 龚蕾, 韩智, 刘杰, 等. 超高效液相色谱串联质谱法同时测定饮料中 γ -羟基丁酸及其前体物质 [J]. *食品与发酵工业*, 2018, 44(9): 262-269.
- GONG L, HAN Z, LIU J, et al. Simultaneous determination of γ -hydroxybutyrate and its precursor in beverages by ultimate performance liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2018, 44(9): 262-269.
- [30] YAO K, ZHANG J, NIU Y M, et al. Multi-immunoaffinity column for the simultaneous analysis of bisphenol A and its analogues in Chinese foods by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Food Chemistry*, 2023, 422: 136295.