

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250331009

引用格式: 籍术良, 王芳, 王建国, 等. 多壁碳纳米管结合气相色谱-串联质谱法测定红茶和绿茶中9种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(14): 40-46.

Ji SL, Wang F, Wang JG, et al. Determination of residues of 9 kinds of pesticides in black tea and green tea by multi-walled carbon nanotubes coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(14): 40-46. (in Chinese with English abstract).

多壁碳纳米管结合气相色谱-串联质谱法测定红茶和绿茶中9种农药残留

籍术良, 王芳, 王建国, 毕小艺, 吴云, 雷凯*

(北京市通州区疾病预防控制中心, 北京 101100)

摘要: **目的** 建立基于多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)结合气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)测定红茶和绿茶中9种农药残留的方法。**方法** 通过单因素实验优化关键参数, 包括MWCNTs用量、超声提取时间及提取溶剂, 并评估方法学性能, 涵盖线性范围、检出限、定量限、准确度、精密度。**结果** 本方法线性关系良好, 相关系数均大于0.99, 检出限和定量限分别为0.002~0.004 mg/kg和0.007~0.012 mg/kg, 红茶和绿茶中9种农药的加标回收率为71.52%~118.80%, 相对标准偏差为1.00%~6.92%。**结论** 本研究成功建立了一种基于MWCNTs结合GC-MS/MS的农药残留检测方法, 具有高灵敏度、高回收率、低溶剂消耗等优势, 显著提升了检测效率。实际样本检测表明, 该方法适用于市售茶叶的快速筛查, 为监管部门提供可靠的技术支持。

关键词: 茶叶; 多壁碳纳米管; 气相色谱-串联质谱法; 农药残留

Determination of residues of 9 kinds of pesticides in black tea and green tea by multi-walled carbon nanotubes coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry

Ji Shu-Liang, Wang Fang, Wang Jian-Guo, Bi Xiao-Yi, Wu Yun, Lei Kai*

(Beijing Tongzhou District Center for Disease Control and Prevention, Beijing 101100, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 9 kinds of pesticide residues in black tea and green tea based on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). **Methods** The key parameters were optimized by single factor experiment, including the amount of MWCNTs, ultrasonic extraction time and extraction solvent, and the methodological performance was evaluated, including linear range, detection limit, quantification limit, accuracy and precision. **Results** The linear

收稿日期: 2025-03-31

基金项目: 通州区高层次人才发展支持计划项目(YHLD2019004)

第一作者: 籍术良(1981—), 男, 副主任技师, 主要研究方向为食品安全检测、卫生学检验技术。E-mail: 563318861@qq.com

*通信作者: 雷凯(1980—), 男, 副主任技师, 主要研究方向为食品安全检测、卫生学检验技术。E-mail: leikaicen@126.com

relationship of this method was excellent, with correlation coefficients all greater than 0.99. The limits of detection and limits of quantitation were 0.002–0.004 mg/kg and 0.007–0.012 mg/kg, respectively. The recoveries of 9 kinds of pesticides in black tea and green tea were 71.52%–118.80%, and the relative standard deviation were 1.00%–6.92%.

Conclusion This study successfully establishes a pesticide residue detection method based on MWCNTs combined with GC-MS/MS, which has the advantages of high sensitivity, high recovery rate and low solvent consumption, and significantly improves the detection efficiency. The actual sample detection shows that this method is suitable for the rapid screening of commercially available tea, and provides reliable technical support for the regulatory authorities.

KEY WORDS: tea; multi-walled carbon nanotubes; gas chromatography-tandem mass spectrometry; pesticide residues

0 引言

茶叶作为全球消费量最大的农产品之一,其质量安全受到广泛关注。近年来,农药残留问题因涉及食品安全和国际贸易壁垒,成为国内外研究热点^[1-5]。研究表明,茶叶中农药残留主要来源于种植过程中的病虫害防治^[6],而我国现行农药最大残留限量(maximum residue limits, MRLs)标准与欧盟、美国等存在显著差异^[7-9],例如,欧盟对茶叶毒死蜱的 MRLs 限值为 0.01 mg/kg,而我国标准为 2 mg/kg,这导致我国出口茶叶频繁遭遇技术性贸易壁垒^[10-11]。此外,农药残留的潜在健康风险已引发公共卫生领域的担忧^[12-14]。因此,开发高效、灵敏的农药残留检测方法对保障茶叶安全和提升国际竞争力具有重要意义^[15-17]。

目前,快速、简便、廉价、高效、耐用、安全(QuEChERS)方法^[18-19]是农药残留检测的主流前处理技术^[20],但其在复杂基质(如茶叶)中表现出净化效率不足、溶剂消耗量大等问题^[21-23]。近年来,纳米材料因其独特吸附性能被引入样品前处理领域^[24-26],其中多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)通过 π - π 堆积作用、吸附作用等机制可显著提升净化效率^[27-28]。然而,现有研究多聚焦于单一材料优化,缺乏 MWCNTs 与传统净化剂的协同效应分析,对茶叶基质研究不足^[29-30],且主要集中于吸附剂改性、基质效应抑制、溶剂减量及自动化联用技术等。

本研究旨在建立茶叶中农药残留的检测方法,9种成分均为我国茶叶种植中代表性的常用杀虫剂。此外,这些农药的化学性质适合气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)分析,覆盖有机磷、拟除虫菊酯等主要类别,具有代表性^[31],为茶叶质量控制和安全保障提供了有力支持。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

灭线磷、毒死蜱、水胺硫磷、虫螨腈、联苯菊酯、甲氰菊酯、三氟氯氰菊酯、氟氰戊菊酯、顺式氰戊菊酯(质量浓度 100 μ g/mL,农业部环境保护科研检测所);乙腈(色谱

纯,美国 Fisher 公司);萃取盐包(北京迪马科技有限公司);分散固相萃取管 1 规格[50 mg 乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(ethylenediamine-N-propylsilanesilica gel, PSA), 25 mg MWCNTs, 100 mg 无水硫酸镁(MgSO₄)]、分散固相萃取管 2 规格[50 mg PSA, 50 mg MWCNTs, 100 mg MgSO₄]、分散固相萃取管 3 规格[50 mg PSA, 100 mg MWCNTs, 100 mg MgSO₄](北京纳鸥科技有限公司)。

茶叶均购自于电商平台、线下实体商店和餐饮场所。

1.2 仪器与设备

7890A-7000B 气相色谱-三重四极杆质谱仪、DB-5MS 色谱柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m)(美国 Agilent 科技公司); 3-18k 高速台式冷冻离心机(德国 Sigma 公司); AL204 电子天平(感量 0.1 mg, 美国 Mettler Toledo 公司); FB15067 超声波清洗仪(美国 Fisherbrand 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

茶叶样品粉碎后称取 2.0 g 于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 乙腈提取,涡旋混匀 2 min,超声提取 30 min,加入萃取盐包,涡旋混匀 3 min,离心 5 min (10000 r/min);取上清液,转移至分散固相萃取管中,吸附杂质,涡旋混匀 2 min,离心 5 min (10000 r/min),取 1 mL 过 0.22 μ m 有机滤膜,上机测定。

1.3.2 仪器条件

色谱条件: 色谱柱 DB-5MS 色谱柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m), 流量为 1.0 mL/min; 色谱柱初始温度 65 $^{\circ}$ C, 保持 1 min, 以 30 $^{\circ}$ C/min 升至 170 $^{\circ}$ C, 再以 15 $^{\circ}$ C/min 升至 300 $^{\circ}$ C, 保持 7 min。

质谱条件: 离子源温度设定为 250 $^{\circ}$ C; 质谱接口传输温度为 280 $^{\circ}$ C; 溶剂延迟时间设置为 3.917 min; 四极杆温度为 150 $^{\circ}$ C; 碰撞气选用氮气(N₂); 猝灭气采用氦气(He), 流速为 2.25 mL/min。分析参数如表 1。

1.4 数据处理

本研究中引用的实验图谱由 Agilent Mass Hunter 提供,实验重复 6 次测定,表格由 Microsoft Excel 2021 软件完成。

表 1 9 种农药 GC-MS/MS 分析参数

Table 1 GC-MS/MS analysis parameters of 9 kinds of pesticides

化合物	保留时间 /min	定量 离子对(<i>m/z</i>)	碰撞 电压/eV	定性 离子对(<i>m/z</i>)	碰撞 电压/eV
灭线磷	7.102	157.9/97.0	15	157.9/114.0	5
毒死蜱	9.229	196.9/169.0	15	198.9/171.0	15
水胺硫磷	9.387	120.0/92.0	10	135.9/108.0	15
虫螨腈	10.668	327.8/246.8	15	246.8/226.9	20
联苯菊酯	12.039	181.2/166.2	10	181.2/165.2	25
甲氧菊酯	12.176	181.1/152.1	25	207.9/181.0	5
三氟氯氰菊酯	12.683	181.0/152.0	20	197.0/141.0	10
氟氰戊菊酯	14.005	156.9/107.1	15	198.9/157.0	10
氟氰戊菊酯	14.154	156.9/107.1	15	198.9/157.0	10
顺式氰戊菊酯	14.873	167.0/125.1	10	181.0/152.1	25

2 结果与分析

2.1 前处理条件优化

2.1.1 提取溶剂选择

为筛选适用于茶叶中多类别农药残留的提取溶剂,本研究对比了丙酮、乙酸乙酯、正己烷及乙腈的提取效率,并做了平行测定。结果如图 1~2: 高极性溶剂(丙酮、乙酸乙酯)在红茶与绿茶中均呈现高回收率(100.6%~147.4%),显著超出理论范围(70%~120%),分析其高极性与茶叶中多酚、色素等极性干扰物的共萃取行为有关,导致基质干扰加剧,影响定量准确性。非极性溶剂(正己烷)回收率波动大(红茶: 46.5%~123.9%; 绿茶: 41.3%~121.3%),尤其对极性农药(如水胺硫磷)提取效率低,与其溶解能力不足相关,表明其不适用于多类别农药的同步提取。乙腈回收率稳定(红茶: 85.4%~108.9%; 绿茶: 87.9%~108.3%),且 90%目标物回收率在 85%~110%范围内,乙腈作为中等极性溶剂,可通过疏水作用有效提取有机磷及拟除虫菊酯类农药,同时减少糖类与色素共萃取,与后续 MWCNTs 净化步骤协同降低基质干扰。

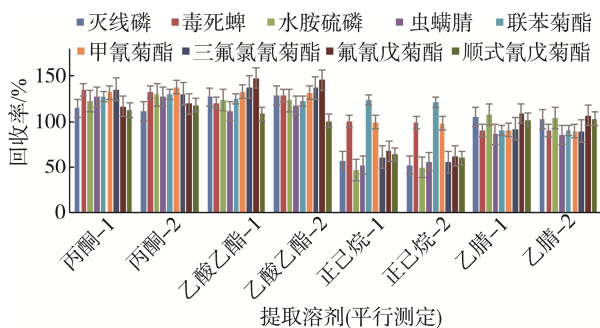


图 1 红茶不同提取溶剂

Fig.1 Different extraction solvents for black tea

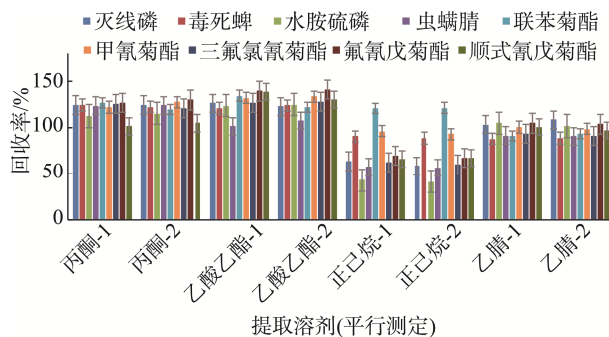


图 2 绿茶不同提取溶剂

Fig.2 Different extraction solvents for green tea

乙腈在提取效率与抗干扰能力间达到最佳平衡,符合 QuEChERS 方法对溶剂选择的要求,故选定乙腈为最优提取溶剂。

2.1.2 超声时间优化

为平衡提取效率与操作成本,本研究系统考察了超声时间(10~40 min)对农药回收率的影响。结果表明:短时间提取(10~20 min): 红茶中回收率范围(54.9%~92.2%),绿茶中(53.9%~90.5%),部分农药(如联苯菊酯)回收率低于 70%,表明超声能量不足导致目标物从茶叶中释放不完全。30 min 提取: 红茶与绿茶中回收率趋于稳定(红茶: 83.0%~102.4%; 绿茶: 89.1%~108.5%),90%目标物回收率集中在 80%~110%。此阶段溶剂充分渗透至茶叶基质,目标物扩散达到动态平衡。超时提取(40 min): 回收率无明显提升(红茶: 77.0%~110.6%; 绿茶: 79.0%~108.1%),但联苯菊酯回收率比提取 30 min 下降 12%,分析因长时间超声破坏茶叶脂质结构,释放更多色素及脂肪酸,加剧基质效应。见图 3、图 4。

30 min 超声提取可兼顾效率与稳定性,避免因时间不足导致的提取不完全或时间过长引发的副反应,故选定为最优条件。

2.1.3 MWCNTs 用量优化

本研究系统考察了 MWCNTs 用量对茶叶基质净化的影响。在基础净化剂 50 mg PSA + 100 mg MgSO₄中分别添

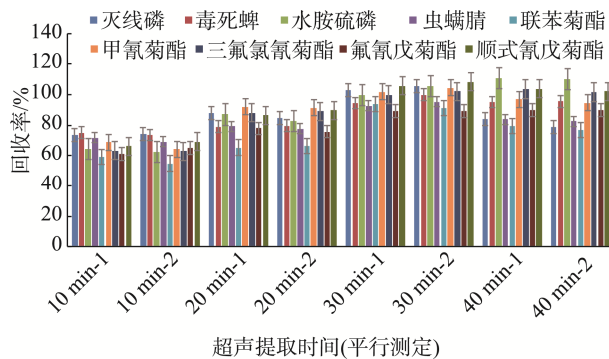


图 3 红茶不同超声提取时间

Fig.3 Different ultrasonic extraction times for black tea

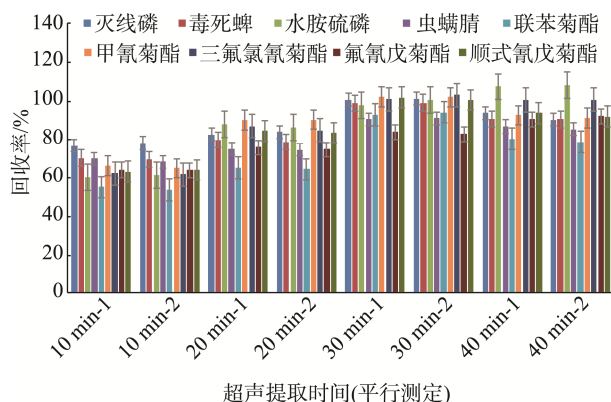


图 4 绿茶不同超声提取时间

Fig.4 Different ultrasonic extraction times for green tea

加 0、25、50、100 mg 的 MWCNTs, 结果显示: 无 MWCNTs 时, 红茶与绿茶中农药回收率显著偏低 (红茶: 61.3%~79.9%; 绿茶: 60.2%~78.3%), 表明传统净化剂无法有效去除茶叶中色素及多酚类干扰物。添加 25 mg MWCNTs: 回收率显著提升 (红茶: 89.8%~110.9%; 绿茶: 89.0%~110.1%), 其作用机制源于 MWCNTs 的 π - π 堆积与疏水吸附特性, 捕获茶叶中脂类、色素及糖类杂质, 同时保留目标农药。过量 MWCNTs (>25 mg): 竞争性吸附增强 (尤其对拟除虫菊酯类农药), 导致回收率下降, 且高用量引发纳米管团聚, 降低分散效率。见图 5、图 6。

25 mg MWCNTs 为最佳用量, 其比表面积与孔径分布适配茶叶基质特性, 既保障净化效率, 又避免目标物损失, 为复杂基质中农药残留分析提供可靠解决方案。

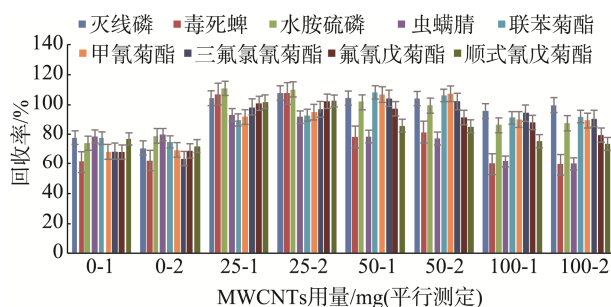


图 5 红茶不同 MWCNTs 用量

Fig.5 Different dosages of MWCNTs in black tea

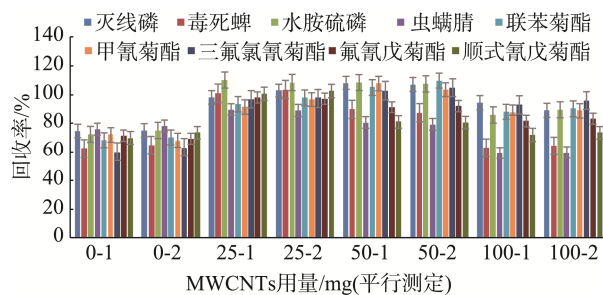


图 6 绿茶不同 MWCNTs 用量

Fig.6 Different dosages of MWCNTs in green tea

2.2 色谱条件优化

优化后升温程序为: 初始温度 65 °C, 保持 1 min, 40 °C/min 升到 170 °C, 再以 10 °C/min 升到 260 °C, 50 °C/min 升到 300 °C, 保持 1 min; 进样口温度为 280 °C; 进样量: 1 μ L; 进样方式: 不分流进样; 柱流量: 1.1 mL/min。该梯度设计基于农药沸点与极性差异, 使 9 种目标物在 15 min 内基线分离, 联苯菊酯与甲氧菊酯分离度提升, 峰对称性显著改善, 基质干扰峰减少, 满足高通量检测需求。见图 7。

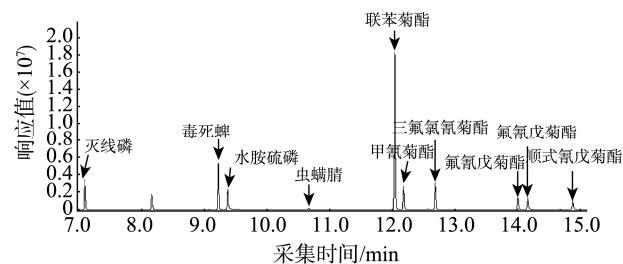


图 7 9 种农药标准溶液的总离子流图

Fig.7 Total ion chromatogram of 9 kinds of pesticide standard solutions

2.3 基质效应分析

基质效应(matrix effect, ME), 是指目标待测物在电离时, 除去目标分析物外, 受到其他物质的影响, 造成定性定量结果偏差, 分为基质增强效应和基质抑制效应。其计算公式为: $ME=B/A$, 其中, B 为空白样基质标准溶液的响应值, A 为纯溶剂标准溶液的响应值, 当 $ME>1.15$ 时, 为基质增强效应, $ME<0.85$ 时, 为基质抑制效应, ME 在 0.85~1.15 范围内时, 可以忽略。本研究在茶叶基质中, 通过引入 MWCNTs 作为净化材料, 9 种农药的 ME 在 0.65~1.35 之间, 除毒死蜱存在轻微基质抑制效应, 其他农药均存在不同程度的基质增强效应。实验表明, 结合 MWCNTs 净化和基质匹配曲线定量, 可提升茶叶复杂基质中农药检测的准确性, 满足实际样本筛查需求。

2.4 方法学验证

2.4.1 线性范围、检出限与定量限

用红茶、绿茶空白基质溶液分别配制混合标准溶液, 配制 7 个不同质量浓度的混合标准液, 分别为 0.005、0.010、0.020、0.200、0.500、1.000、2.000 μ g/mL 的基质混合标准工作溶液, 取 1 mL 上机, 外标法定量。

以 3 倍信噪比测得各化合物的检出限(limit of detection, LOD), 10 倍信噪比测得方法定量限(limit of quantitation, LOQ)。结果表明: 9 种农药在 0.005~2.000 μ g/mL 范围内线性良好, 红茶和绿茶的方法相关系数均大于 0.99, 线性范围覆盖我国茶叶农药 MRLs, 可满足实际样品中低浓度残留和高浓度超标场景的检测需求。LODs 为

0.002~0.004 mg/kg, LOQs 为 0.007~0.012 mg/kg, 较国家标准方法(GB 23200.113—2018《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》)的 LOQs (0.01~0.05 mg/kg)降低, 灵敏度显著提升, 结果见表 2、表 3。该结果验证了基质匹配校准策略有效消除了茶叶复杂基质的干扰, 为痕量农药残留的精确定量提供了可靠保障。

表 2 方法学参数
Table 2 Parameters of methodology

化合物	红茶			绿茶		
	相关系数	LODs/(mg/kg)	LOQs/(mg/kg)	相关系数	LODs/(mg/kg)	LOQs/(mg/kg)
灭线磷	0.9949	0.003	0.010	0.9936	0.004	0.012
毒死蜱	0.9961	0.002	0.007	0.9983	0.002	0.007
水胺硫磷	0.9946	0.003	0.009	0.9952	0.004	0.012
虫螨腈	0.9987	0.003	0.010	0.9980	0.002	0.007
联苯菊酯	0.9956	0.004	0.012	0.9952	0.003	0.010
甲氰菊酯	0.9920	0.003	0.009	0.9934	0.002	0.007
三氟氯氰菊酯	0.9924	0.003	0.010	0.9935	0.003	0.010
氟氰戊菊酯	0.9905	0.004	0.012	0.9911	0.003	0.010
顺式氰戊菊酯	0.9944	0.004	0.012	0.9963	0.003	0.010

应用本方法和 GB 23200.113—2018 及 QuEChERS 法分别对部分样品进行测定对比, 见表 3, 结果表明: 本方法减少了提取溶剂、净化剂的使用量, 减少了溶剂更换步骤, 缩短了检测时间, 提高了灵敏度。

表 3 与国家标准方法对比结果
Table 3 Comparison results with national standard method

项目	优化 GB 23200.113—2018 QuEChERS 法		
	10 mL 乙腈	15 mL 乙腈-醋酸	10 mL 乙腈
提取溶剂及用量	10 mL 乙腈	15 mL 乙腈-醋酸	10 mL 乙腈
是否溶剂交换	否	是	否
净化剂用量	25 mg MWCNTs、50 mg PSA、100 mg MgSO ₄	200 mg 石墨化炭黑 (graphitized carbon black, GCB)、400 mg PSA、400 mg 十八烷基硅烷键合硅胶 C ₁₈ 、1200 mg MgSO ₄	7.5 mg GCB、50 mg PSA、50 mg C ₁₈ 、150 mg MgSO ₄
LOQs/(mg/kg)	0.007~0.012	0.010~0.050	0.015~0.030
检测时间	显著缩短	较长	较短
精密度(n=6)/%	≤6.92	≤15.00	≤12.00

2.4.2 准确度与精密度

在 3 种加标水平下(0.05、2.50、5.00 mg/kg), 覆盖我国茶叶中农药残留限量标准的 10~100 倍, 模拟实际样品

可能的高残留场景, 同时确保方法在低、中、高浓度范围内的适用性。以每个加标水平的样品连续重复 6 次进样, 计算各目标农药对应的精密度。红茶中 9 种农药的回收率范围为 71.52%~118.80%, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSD)为 1.25%~6.92%; 绿茶中 9 种农药的回收率范围为 71.67%~112.80%, RSDs 为 1.00%~6.82%, 这表明方法具有良好的准确性和精密度, 能够满足茶叶中农药残留的快速定量分析需求, 结果见表 4、表 5。

表 4 红茶中 9 种目标农药在 3 种加标水平下的平均回收率和 RSDs

化合物	Table 4 Average recovery rates and RSDs of 9 kinds of target pesticides in black tea at 3 spiked levels (n=6)					
	0.05 mg/kg		2.50 mg/kg		5.00 mg/kg	
	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%
灭线磷	112.98	1.25	95.31	6.18	94.61	1.75
毒死蜱	113.82	3.26	96.03	6.84	96.71	3.06
水胺硫磷	116.75	4.14	104.97	4.70	103.30	4.95
虫螨腈	86.18	6.71	94.67	4.84	98.62	4.64
联苯菊酯	75.90	6.01	86.72	6.08	92.73	6.26
甲氰菊酯	118.80	6.80	85.74	6.92	93.52	6.58
三氟氯氰菊酯	102.60	6.87	85.27	4.24	88.50	6.62
氟氰戊菊酯	109.90	2.60	90.74	6.56	97.01	5.29
顺式氰戊菊酯	101.12	3.29	76.03	3.71	71.52	4.27

表 5 绿茶中 9 种目标农药在 3 种加标水平下的平均回收率和 RSDs

化合物	Table 5 Average recovery rates and RSDs of 9 kinds of target pesticides in green tea at 3 spiked levels					
	0.05 mg/kg		2.5 mg/kg		5.0 mg/kg	
	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%
灭线磷	109.12	1.17	81.74	3.44	88.07	3.28
毒死蜱	106.47	4.46	93.56	5.38	100.43	2.45
水胺硫磷	109.87	4.52	92.21	6.71	98.71	2.00
虫螨腈	77.33	3.49	72.04	6.82	90.11	2.53
联苯菊酯	112.80	5.72	86.54	6.35	83.15	2.33
甲氰菊酯	110.10	1.86	81.10	6.76	83.28	1.89
三氟氯氰菊酯	99.45	1.00	73.17	6.52	73.04	1.92
氟氰戊菊酯	111.20	6.21	77.86	6.68	92.16	1.31
顺式氰戊菊酯	110.80	4.17	72.22	6.64	71.67	2.12

2.5 实际样本检测

应用建立的方法对 10 份市售茶叶(红茶 5 件, 绿茶 5 件)显示, 红茶农药残留检出率为 100% (5/5), 以虫螨腈、联苯菊酯、甲氰菊酯为主, MRLs 为 10、5、5 mg/kg; 绿茶

检出率为 80% (4/5), 以虫螨腈、联苯菊酯、氯氰菊酯为主, 最大残留量为 10、5、10 mg/kg; 灭线磷、水胺硫磷均未检出, 分析这两种农药残留的禁限用情况属于禁止用于茶叶。检测结果表明该方法能够有效应用于实际样品的检测, 为食品安全监管提供了可靠的技术支持。

3 结 论

本研究建立的 MWCNTs-QuEChERS 结合 GC-MS/MS 方法在茶叶农药残留检测中展现出显著优势。前处理效率提升, 通过引入 25 mg MWCNTs, 有效吸附茶叶中色素及多酚类干扰物, 与传统 QuEChERS 相比, 方法回收率稳定, 精密度好, RSD<7%, 优于文献报道的 8%~12%^[32]。检测灵敏度突破, 优化后的色谱升温程序与多反应监测模式联用, 使 9 种农药在 15 min 内基线分离, LOD 低至 0.002 mg/kg, 较国家标准(GB 23200.113—2018)灵敏度提升 2 倍, 可精准识别痕量残留。

实际应用价值, 检测 10 份市售茶叶样本, 其中虫螨腈、联苯菊酯、甲氰菊酯、氯氰菊酯为主要风险因子, 为监管部门锁定高风险品类提供了数据支撑。将 MWCNTs 用于茶叶基质净化, 结合分段升温策略, 实现了多类别农药的高通量筛查, 为复杂食品基质中痕量污染物分析提供了新思路。

参考文献

- [1] MAHDAVI V, ESLAMI Z, GORDAN H, *et al.* Pesticide residues in green-house cucumber, cantaloupe, and melon samples from Iran: A risk assessment by Monte Carlo simulation [J]. *Environmental Research*, 2022, 206: 112563.
- [2] ALMUTAIRI M, ALSALEEM T, ALHERBISH H, *et al.* LC-MS/MS and GC-MS/MS analysis of pesticide residues in Ecuadorian and Filipino cavendish bananas imported into Saudi Arabia [J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2021, 38(8): 1376–1385.
- [3] 胡月, 宁亚婷, 黎洪霞, 等. 茶叶中手性农药残留分析与风险评估研究进展[J]. *茶叶科学*, 2024, 44(3): 363–385.
HU Y, NING YT, LI HX, *et al.* Research progress on the analysis and risk assessment of chiral pesticide residues in tea leaves [J]. *Journal of Tea Science*, 2024, 44(3): 363–385.
- [4] 何榕. 红茶主要贸易国标准对比研究[J]. *热带农业科学*, 2023, 43(11): 134–140.
HE R. Research on the comparative study of standards among major black tea trading countries [J]. *Tropical Agricultural Sciences*, 2023, 43(11): 134–140.
- [5] 郭璐瑶, 董丰收, 李远播, 等. 中药材上农药应用现状及其炮制加工过程对农药残留的影响[J]. *农药学报*, 2021, 23(4): 636–649.
GUO LY, DONG FS, LI YB, *et al.* Current status of pesticide application on traditional Chinese medicinal materials and its impact on pesticide residues during processing [J]. *Journal of Pesticide Science*, 2021, 23(4): 636–649.
- [6] LAMICHHANE JR. Pesticide use and risk reduction in European farming systems with IPM: An introduction to the special issue [J]. *Crop Protection*, 2017, 97: 1–6.
- [7] 杨方, 刘少明. 基于 RASFF 通报分析技术性贸易措施对商品茶出口贸易的影响[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(23): 192–199.
YANG F, LIU SM. The impact of technical trade measures on export trade of tea commodities based on RASFF notification analysis [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2024, 15(23): 192–199.
- [8] 雷玲, 王夏君, 于国光, 等. 国内外西瓜农药残留限量标准对比研究[J]. *中国瓜菜*, 2024, 37(10): 1–8.
LEI L, WANG XJ, YU GG, *et al.* A comparative study of pesticide residue limits for watermelons at home and abroad [J]. *China Melons and Vegetables*, 2024, 37(10): 1–8.
- [9] 李欢, 古志华, 李文莉, 等. 我国茶叶农药登记现状及残留限量标准浅析[J]. *中国茶叶*, 2024, 46(1): 36–40, 47.
LI H, GU ZH, LI WL, *et al.* A brief analysis of the current status of pesticide registration and residue standards for tea in our country [J]. *Chinese Tea*, 2024, 46(1): 36–40, 47.
- [10] 冯英财, 王洪武, 郗存显, 等. GB 2763—2021 食用菌中农药种类和最大残留限量变化及与 CAC 和欧美日韩国家标准比较分析[J]. *农药科学与管理*, 2022, 43(4): 24–38.
FENG YC, WANG HW, XI CX, *et al.* Changes in pesticide types and maximum residue limits in edible fungi according to GB 2763—2021 and comparative analysis with CAC and standards from Europe, America, and Japan [J]. *Pesticide Science and Management*, 2022, 43(4): 24–38.
- [11] USDA. Pesticide MRL database [Z]. <http://www.MrlDatabase.com>. 2020.
- [12] 王亚骞, 张秋瑞, 于南洋, 等. 新污染物[J]. *化学进展*, 2024, 36(11): 1607–1784.
WANG YW, ZHANG QR, YU NY, *et al.* New pollutants [J]. *Chemical Progress*, 2024, 36(11): 1607–1784.
- [13] 贺贞云, 石云娇, 刘星. 纳米抗体在生物毒素及农药残留检测中的应用研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(9): 122–131.
HE ZY, SHI YJ, LIU X. Progress in the application of nanobodies in the detection of biotoxins and pesticide residues [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2024, 15(9): 122–131.
- [14] ZHAO Y, LIU T, GAO J, *et al.* Nanoassemblies based on a cationic perylene diimide derivative and sodium dodecyl sulfate: A simple fluorescent platform for efficient analysis of aflatoxin B₁ [J]. *Analytical Chemistry*, 2023, 95(21): 8250–8257.
- [15] 王晴, 李启跃, 李叶云, 等. 茶叶质量安全检测技术及绿色防控研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(18): 199–208.
WANG Q, LI QY, LI YY, *et al.* Research progress on tea quality safety testing technology and green prevention control [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2024, 15(18): 199–208.
- [16] 史真嵘, 宋红波, 胡晨, 等. 质谱技术在茶叶农残检测中的应用研究[J]. *食品安全导刊*, 2024(32): 19–22.
SHI ZR, SONG HB, HU C, *et al.* Research on the application of mass spectrometry technology in the detection of pesticide residues in tea leaves [J]. *China Food Safety Magazine*, 2024(32): 19–22.
- [17] ZHAO Y, LIU M, ZHOU S, *et al.* Smartphone-assisted ratiometric sensing platform for on-site tetracycline determination based on europium functionalized luminescent Zr-MOF [J]. *Food Chemistry*, 2023, 425: 136449.

- [18] ELISA H, CAROL H, ISABEL C. Pesticide determination in sweet peppers using QuEChERS and LC-MS/MS [J]. *Food Chemistry*, 2018, 249: 77–83.
- [19] FAN S, MA J, CAO M, *et al.* Simultaneous determination of 15 pesticide residues in Chinese cabbage and cucumber by liquid chromatography tandem mass spectrometry utilizing online turbulent flow chromatography [J]. *Food Science and Human Wellness*, 2021, 10(1): 78–86.
- [20] 陈玲, 刘霜霜, 王锡兰, 等. QuEChERS 技术净化材料在果蔬农药残留检测中的应用进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(3): 1–9.
CHEN L, LIU SS, WANG XL, *et al.* Application progress of QuEChERS technique purify agent in pesticide residue detection of fruit and vegetables [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2023, 14(3): 1–9.
- [21] GUO XY, CHEN F, ZHANG WB. Pollution, source and risk assessment of PAHs in Chinese tea [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2022, 167: 113851.
- [22] 贾慧榕, 张斌斌, 潘兴鲁, 等. 农产品中农药残留与膳食风险研究进展[J]. *现代农药*, 2024, 23(6): 1–13.
JIA HR, ZHANG BB, PAN XL, *et al.* Research progress on pesticide residues and dietary risks in agricultural products [J]. *Modern Pesticides*, 2024, 23(6): 1–13.
- [23] HUANG YS, SHI T, LUO X, *et al.* Determination of multi-pesticide residues in green tea with a modified QuEChERS protocol coupled to HPLC-MS/MS [J]. *Food Chemistry*, 2019, 275: 255–264.
- [24] 马艺宁, 赵灵瑜, 何立, 等. 基于磁性 Fe₃O₄ 纳米材料的磁固相萃取技术在食品检测中的研究进展[J]. *食品科学*, 2025, 46(9): 364–390.
MA YN, ZHAO LY, HE L, *et al.* Research progress on magnetic solid phase extraction technology based on magnetic Fe₃O₄ nanomaterials in food detection [J]. *Food Science*, 2025, 46(9): 364–390.
- [25] 徐涛, 曾志豪, 张婷婷, 等. 金属有机框架(MOFs)材料在天然产物研究中的应用[J]. *汕头大学学报(自然科学版)*, 2025, 40(1): 24–34.
XU T, ZENG ZH, ZHANG TT, *et al.* The application of metal-organic frameworks (MOFs) in natural product research [J]. *Journal of Shantou University (Natural Science Edition)*, 2025, 40(1): 24–34.
- [26] 刘松辉, 张猗峥, 安家宜, 等. 聚丙烯酰胺的合成及其改性水泥基材料研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2024, 43(12): 4285–4294.
LIU SH, ZHANG YZ, AN JY, *et al.* Research progress on the synthesis of polyacrylamide and its modified cement-based materials [J]. *Silicate Bulletin*, 2024, 43(12): 4285–4294.
- [27] 王思涛, 刘智敏, 许志刚. 表面印迹微球在水相介质样品前处理中的应用研究进展[J]. *分析测试学报*, 2025, 44(1): 61–72.
WANG ST, LIU ZM, XU ZG. Progress in the application of surface imprint microspheres in the pretreatment of aqueous medium samples [J]. *Journal of Analytical Testing*, 2025, 44(1): 61–72.
- [28] 闫晓维, 姜照, 徐进杰, 等. 食品中多氯联苯检测技术研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(10): 134–143.
YAN XW, JIANG Z, XU JJ, *et al.* Research progress on detection technology of polychlorinated biphenyls in food [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2024, 15(10): 134–143.
- [29] 陆元焯. 农产品中农药残留检测方法应用存在的问题与改进策略[J]. *食品安全导刊*, 2024(30): 152–154.
LU YZ. Problems and improvement strategies in the application of pesticide residue detection methods in agricultural products [J]. *China Food Safety Magazine*, 2024(30): 152–154
- [30] 宣彤, 祝军, 李巧莲, 等. 三重四极杆复合线性离子阱质谱联用技术在农兽药残留检测中的研究进展[J]. *化学通报*, 2023, 86(4): 451–457.
XUAN T, ZHU J, LI QL, *et al.* Research progress of triple quadrupole linear ion trap mass spectrometry in the detection of pesticide and veterinary drug residues [J]. *Chemical Bulletin*, 2023, 86(4): 451–457
- [31] 武源, 覃慧丽, 黄姝焱, 等. 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[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(2): 650–656.
WU Y, QIN HL, HUANG XY, *et al.* Rapid determination of 200 kinds of pesticide residues in tea by PRiME HLB solid phase extraction column combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2022, 13(2): 650–656.
- [32] GARCÍA-REYES JF, MOLINA-DÍAZ A, FERNÁNDEZ-MORENO JL, *et al.* Comprehensive evaluation of QuEChERS performance in tea matrices: Recovery and precision analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 2021, 93(14): 5892–5901.

(责任编辑: 韩晓红 安香玉)