

茶叶中草甘膦及其代谢物氨基甲基磷酸的绿色检测分析

Green analysis of glyphosate and its metabolite amino methyl phosphoric acid in tea

李贝贝^{1,2,3} 汪 薇^{1,2,3} 江 丰^{1,2,3} 王会霞^{1,2,3} 陈 锂^{1,2,3}

LI Beibei^{1,2,3} WANG Wei^{1,2,3} JIANG Feng^{1,2,3} WANG Huixia^{1,2,3} CHEN Li^{1,2,3}

(1. 湖北省食品质量与安全监督检验研究院, 湖北 武汉 430075; 2. 国家市场监管重点实验室[动物源性食品中重点化学危害物检测技术], 湖北 武汉 430075; 3. 湖北省食品质量安全检测工程技术研究中心, 湖北 武汉 430075)

(1. Hubei Provincial Institute for Food Supervision and Test, Wuhan, Hubei 430075, China;

2. Key Laboratory of Detection Technology of Focus Chemical Hazards in Animal-derived Food for State Market Regulation, Wuhan, Hubei 430075, China; 3. Hubei Provincial Engineering and

Technology Research Center for Food Quality and Safety Test, Wuhan, Hubei 430075, China)

摘要:目的: 建立一种绿色、无需衍生化的离子色谱串联质谱(IC-MS/MS)测定茶叶中草甘膦及其代谢产物氨基甲基磷酸残留量的方法。方法: 茶叶样品经 20 mmol/L NaOH 水溶液超声提取后, 以分散固相萃取法(150 mg 乙二胺-N-丙基硅烷、15 mg C₁₈、15 mg 石墨化炭黑)对样品进行净化。采用 IC-MS/MS 测定草甘膦及氨基甲基磷酸残留, 以 35 mmol/L 氢氧化钠水溶液为流动相, 在离子色谱柱 AS11-HC-4 μ m (2 mm $\times$ 250 mm) 上进行分离, 串联质谱多反应监测模式进行分析, 并采用稳定同位素内标法进行定量。结果: 草甘膦和氨基甲基磷酸在 5~200 ng/mL 质量浓度范围内线性良好, 其相关系数分别为 0.999 8 和 0.998 2。茶叶中草甘膦和氨基甲基磷酸的检出限均为 0.05 mg/kg, 定量限均为 0.10 mg/kg。草甘膦和氨基甲基磷酸的平均加标回收率分别为 61.2%~104.9%, 61.5%~83.2%, RSDs 均 $\leq$ 20%。结论: 该方法符合绿色分析化学要求, 可用于茶叶中草甘膦和氨基甲基磷酸残留量的测定。

关键词: 离子色谱串联质谱法; 草甘膦; 氨基甲基磷酸; 茶叶; 绿色分析化学

Abstract: Objective: This study aimed to develop an ion

基金项目: 国家重点研发计划(编号: 2018YFC1602303)

作者简介: 李贝贝, 女, 湖北省食品质量与安全监督检验研究院助理工程师, 硕士。

通信作者: 汪薇(1989—), 女, 湖北省食品质量与安全监督检验研究院高级工程师, 博士。

E-mail: wangwei_hbqt@163.com

收稿日期: 2022-07-15 **改回日期:** 2023-11-13

chromatography-tandem mass spectrometry (IC-MS/MS) for the analysis of glyphosate and its metabolite amino methyl phosphoric acid (AMPA) residues in tea without derivatization. **Methods:** Tea samples were ultrasonically extracted with 20 mmol/L NaOH aqueous solution and cleaned up by dispersive solid-phase extraction (150 mg primary-secondary amine (PSA), 15 mg C₁₈, 15 mg graphitized carbon black (GCB)). The samples were separated on an ion chromatographic column AS11-HC-4 μ m (2 mm $\times$ 250 mm) by using an isometric elution procedure of 35 mmol/L aqueous solution of sodium hydroxide as mobile phase. A multiple reactions monitoring (MRM) model was used to obtain the sensitivity of the method, and the isotopically labeled internal standards were applied in the calibration process. Good linearities and recoveries were obtained in the validation process. **Results:** The correlation coefficients R^2 were 0.999 8 and 0.998 2, respectively. The detection limits of glyphosate and AMPA in tea were both 0.05 mg/kg, and the quantification limits were both 0.10 mg/kg. The average recoveries of glyphosate and AMPA were 61.2%~104.9% and 61.5%~83.2%, respectively with RSDs less than 20%. **Conclusion:** This method meets the requirements of green analytical chemistry and can be used for routine detection of glyphosate and aminomethylphosphoric acid residues in tea.

Keywords: IC-MS/MS; glyphosate; amino methyl phosphoric acid; tea; green analytical chemistry

草甘膦(glyphosate, Gly)是一种广谱、灭生性、氨基酸类除草剂,对多年生杂草非常有效,是目前使用量最大

的除草剂之一^[1-2],被广泛用于茶园、果园等。若不按照规范使用会造成草甘膦残留,长期食用含草甘膦的茶叶会增加患非霍奇金淋巴瘤癌症的风险^[3]。研究^[4]表明,植物会代谢草甘膦产生氨甲基磷酸(amino methyl phosphoric acid, AMPA),作为草甘膦的代谢标志物,AMPA 对水生生物和哺乳动物具有长期的毒性作用,且具有蓄积性。GB 2763—2021 规定草甘膦在茶叶中的最大残留限量为 1 mg/kg,茶叶中的草甘膦不符合食品安全国家标准的情况时有发生^[5],影响了中国茶叶产业的发展。

草甘膦为极性离子型农药,溶于水而不溶于有机溶剂^[6],与茶叶中的有机物具有很强的结合能力,对其残留量分析的难度较大^[7]。常用的检测方法有免疫法、毛细管电泳法、高效液相色谱法、气相色谱—氮磷检测法、气相/液相色谱—质谱联用法^[7-9]和高效液相色谱—高分辨质谱法^[10-11]等。采用气相/液相色谱—质谱联用法检测均需衍生化,操作复杂、时间长^[1,12],且由于结构中存在氨基和磷酸基团,草甘膦与 AMPA 在流动相中容易形成内盐,导致在普通反相色谱柱中的保留能力差。亲水作用色谱柱(hydrophilic interaction chromatography, HILIC)虽然可以改进保留能力,但需要平衡的时间长,重复性也较差,且均需要使用大量的有机溶剂,易造成环境污染。绿色分析检测技术是以无污染或少污染理念为核心内容,弥补了传统食品检验技术有机溶剂消耗大等的不足,可最大限度减少或消除分析过程中有害物的产生,将环境污染降到最低^[13]。同时,草甘膦与 AMPA 在水溶液中易形成离子化合物,因此可以利用离子交换柱分离草甘膦残留,经抑制器转换成电导值高的离子型化合物^[14-15],不需要衍生,对于这类亲水性农药残留的测定有特殊的优势^[16]。离子色谱的流动相多为 NaOH、KOH 水溶液,有机试剂使用量小,且抑制反应产物为水^[17-18],符合绿色分析化学要求^[17-19]。

目前,离子色谱法主要应用于食品中离子型化合物的检测,如测定现煮咖啡中氯酸盐^[20]以及水果和蔬菜中高极性阴离子农药的多残留等^[16,21],且多以水质等基质干扰相对较小的样品分析为主^[22-24],主要是由于基质复杂,干扰因素较多,以致在离子色谱检测器端杂峰较多,检出限难以得到保证^[25],而茶叶的基质效应更是仪器分析的难点^[26-27]。茶叶中大量的色素、氨基酸等物质必然会严重干扰离子色谱测定草甘膦和 AMPA 的信号,限制离子色谱在茶叶分析中的应用。将离子色谱与串联质谱联用(ion chromatography tandem mass spectrometry, IC-MS/MS)可提高对于茶叶等复杂基质分析的抗干扰能力和灵敏度,但还需要针对茶叶样品基质特征和草甘膦等的理化性质,优化与 IC-MS/MS 分析配套的前处理方法,探究 IC-MS/MS 在茶叶中草甘膦及 AMPA 检测的适

用性。QuEChERS 是一种基质固相分散的快速样品处理技术,通过吸附剂与样品中的杂质相互作用,如各种糖类、有机酸、色素等,从而使基质复杂的样品能实现快速、高效和经济的分离提取,可针对茶叶基质干扰严重的特点进行改进优化。

研究拟利用 QuEChERS 前处理技术,结合 IC-MS/MS 法同时检测茶叶中草甘膦及其代谢物氨甲基磷酸,通过优化仪器参数、改进前处理方法,建立无需衍生化的茶叶中草甘膦和 AMPA 检测方法,以期提高检测效率。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

草甘膦、氨甲基磷酸标准品:纯度 99.0%,上海安谱实验科技股份有限公司;

内标¹³C₂,¹⁵N-草甘膦:纯度 97.1%,上海安谱实验科技股份有限公司;

氢氧化钠:优级纯,国药集团化学试剂有限公司;

试验用水为超纯水;

乙二醇-N-丙基硅烷(PSA)、十八烷基键合硅胶吸附剂(C₁₈)、石墨化炭黑(GCB):美国 Supelco 公司;

茶叶:市售。

1.2 仪器与设备

三重四极杆质谱仪:TSQ Altis 型,美国赛默飞世尔科技公司;

高压离子色谱仪:Thermo ICS-5000 型,配 EGC 淋洗液发生器、辅助泵、AS-AP 自动进样器、ASRS300 2 mm 阴离子抑制器、电导检测器,美国赛默飞世尔科技公司;

离子色谱柱:IonPac AS11-HC 型,4 μm×2 mm×250 mm,美国赛默飞世尔科技公司;

离心机:Centrifuge 5810 型,艾本德中国有限公司;

涡旋仪:IKA MS3 digital 型,德国 IKA 公司;

电子天平:ME 204 型,梅特勒—托利多仪器上海有限公司;

去离子水发生器:Milli-Q 型,美国 Millipore 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 前处理方法

(1) 标准溶液配制:分别取草甘膦、氨甲基磷酸和内标¹³C₂,¹⁵N-草甘膦标准品,用超纯水溶解并配制成质量浓度为 1 μg/mL 的标准储备液。用超纯水梯度稀释成质量浓度为 5,10,20,50,100,150,200 ng/mL 的标准溶液工作曲线。

(2) 样品处理:将茶叶样品粉碎过网筛,称取 5 g 样品,加入同位素内标工作液,用 20 mmol/L NaOH 水溶液定容,涡旋 1 min,超声提取 20 min,4 000 r/min 离心 5 min。取 2 mL 上清液加入净化剂(150 mg PSA、15 mg C₁₈、15 mg GCB),涡旋 1 min,过 0.22 μm 水相滤膜,IC-

MS/MS 检测。

1.3.2 离子色谱条件 采用 AS11-HC-4 μm (2 mm $\times$ 250 mm) 离子色谱柱;淋洗液浓度为 35 mmol/L NaOH 溶液,等度淋洗,流速为 0.35 mL/min;AERS 2 mm 抑制电导检测器,抑制电流为 70 mA,抑制器再生水流速 1 mL/min。柱温 25 $^{\circ}\text{C}$,进样量 600 μL ;初始 30 s 后,通过六通阀将流量注入离子源^[16]。

1.3.3 质谱条件 离子源为加热 ESI 源,质谱扫描方式为负离子多反应监测模式(MRM),喷雾电压 2 500 V,离子传输管温度 350 $^{\circ}\text{C}$,雾化器温度 450 $^{\circ}\text{C}$,其他质谱参数见表 1。

表 1 MRM 参数[†]

Table 1 The MRM parameters

分析物	监测离子对(m/z)	锥孔电压/V	碰撞能量/V
草甘膦	167.84/149.96 ^a	40	10
草甘膦	167.84/62.92	40	24
氨甲基磷酸	109.89/78.92 ^a	35	29
氨甲基磷酸	109.89/62.85	35	20
¹³ C ₂ , ¹⁵ N-草甘膦	170.84/152.97	40	10

[†] a 为定量离子。

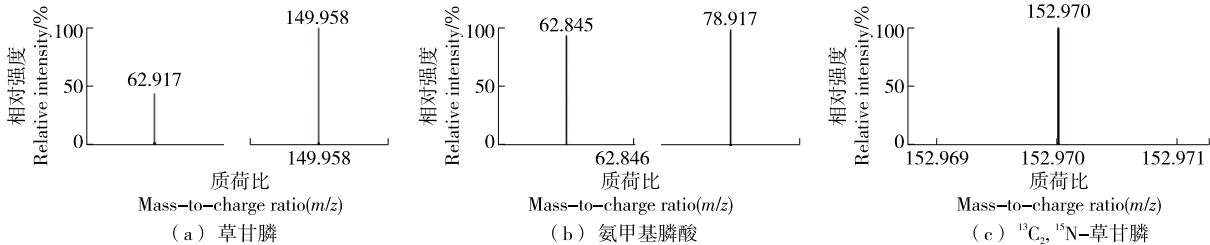


图 1 草甘膦和氨甲基磷酸的质谱特征碎片离子

Figure 1 Characteristic fragment ions of glyphosate and amino methyl phosphonic acid by mass spectrometry

2.2 离子色谱条件优化

比较两种阴离子分析柱 IonPac AS16-9 μm (4 mm $\times$ 250 mm) 和 AS11-HC-4 μm (2 mm $\times$ 250 mm) 对草甘膦和氨甲基磷酸的分离效果。结果表明,草甘膦在两种阴离子柱中均呈良好的峰型,氨甲基磷酸在 IonPac AS16 中峰展宽,有明显的拖尾,在 AS11-HC 中具有较好的保留,峰型良好。从草甘膦和氨甲基磷酸的结构来看,草甘膦中额外存在的羧酸基团使其在离子色谱柱上的保留能力比氨甲基磷酸的大。因此,选择阴离子柱 AS11-HC-4 μm (2 mm $\times$ 250 mm)。

离子色谱的流动相影响着离子交换平衡,对于离子在色谱柱上的分离与保留具有重要的作用^[29]。在抑制型离子色谱中,抑制型离子色谱对淋洗液离子是有一定要求的,要求其通过抑制器后生成的化合物具有低电导的特点^[30-31]。NaOH、Na₂CO₃/NaHCO₃ 是应用比较多的淋洗液之一,OH⁻ 与 CO₃²⁻/HCO₃⁻ 相比淋洗能力相对较

1.4 方法学考察

用峰面积对浓度进行线性回归,得到线性回归方程和相关系数^[28]。将阴性茶叶基质提取液逐级稀释获得草甘膦和氨甲基磷酸的检出限(LOD, $S/N \geq 3$)和定量限(LOQ, $S/N \geq 10$)。取茶叶样品阴性基质,分别添加 1, 2, 10 倍 LOQ 的草甘膦和氨甲基磷酸标准品溶液,每个加标水平平行 6 次,计算平均加标回收率和相对标准偏差(RSD)。

1.5 数据采集和分析

所有试验重复 3 次,分别通过 Xcalibur、Tracefinder 进行质谱数据的采集和草甘膦及氨甲基磷酸的定性定量分析。应用 SAS 9.0、GraphPad Prism 5 和 Design-Expert 11 软件进行数据统计和绘图。

2 结果与分析

2.1 质谱条件的选择

草甘膦和氨甲基磷酸在负离子模式下的质谱信号响应值高于正离子模式,因此选择负离子模式进行分析。分别对两种化合物及其稳定同位素内标的质谱条件包括锥孔电压、碰撞能量等进行优化,优化后的质谱参数见表 1。草甘膦和氨甲基磷酸的质谱特征碎片离子见图 1。

弱,但在抑制反应中,OH⁻ 淋洗液的产物是水,水的背景电导很低,还具有可大体积进样、基线平稳、水负峰小等优点^[30],这对于方法的灵敏度及信噪比的提高均具有优势。考虑到流动相的 pH 值应高于草甘膦($\text{pK}_{\text{a}3}$ 为 10.9)和 AMPA($\text{pK}_{\text{a}3}$ 为 10.5)的解离常数两个单位才能保证化合物完全离子化,因此选择 35 mmol/L NaOH 溶液(pH 11.4)作为淋洗液,采用等度洗脱的方式。化合物标准溶液的典型 MRM 色谱图如图 2 所示。

2.3 提取条件的选择

草甘膦水溶性极强,不溶于有机溶剂。目前用于草甘膦提取的溶剂主要有水、碱溶液、酸溶液等^[1],SN/T 1923—2007 等现行标准中多采用超纯水作为提取溶剂。但由于离子色谱对样品提取液的离子强度较为敏感,进而影响后续检测结果的准确度,因此需要探索适合 IC-MS/MS 茶叶中草甘膦和 AMPA 的提取方法。分别选择超纯水、NaOH 水溶液(10, 20, 30 mmol/L)作为提取溶

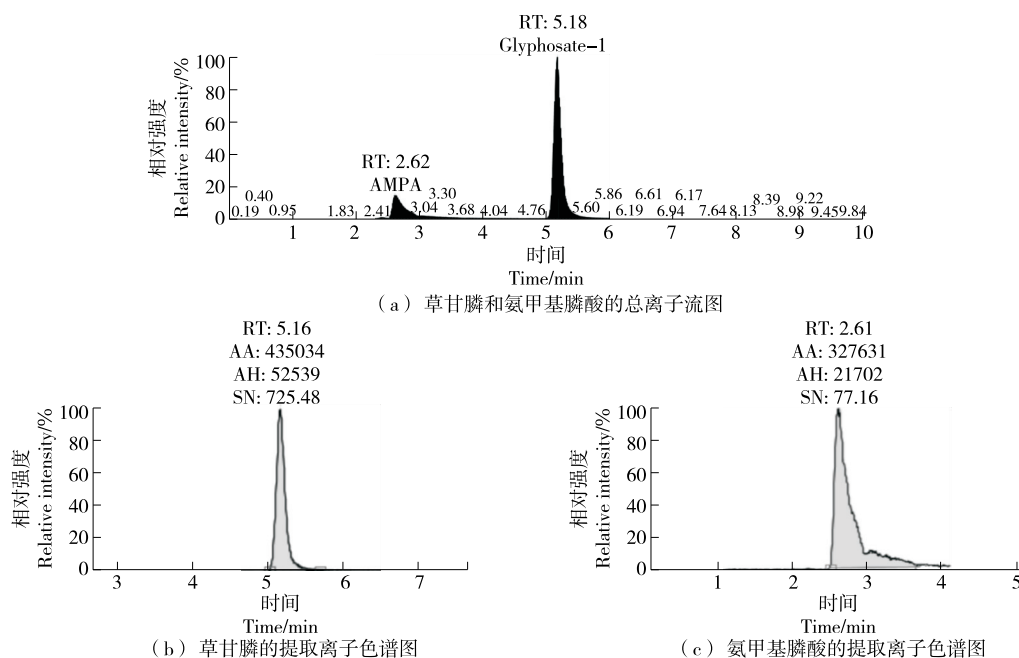


图 2 草甘膦和氨基甲基磷酸的总离子流图和提取离子色谱图

Figure 2 Total ion chromatography and extracted ion chromatogram of glyphosate and amino methyl phosphonic acid

剂,同时比较振荡提取和超声波辅助提取两种方式,考察不同提取溶剂和提取方式对草甘膦和 AMPA 提取效率的影响,结果见图 3。采用碱性溶液作为提取溶剂,有利于将被茶叶有机质结合的草甘膦和 AMPA 变成离子形态,提高回收率。随着 NaOH 浓度的提高,草甘膦和 AMPA 的回收率随之提高,当采用 20 mmol/L 的 NaOH 溶液提取时,二者的回收率达最大值,继续增大 NaOH 浓度,草甘膦的回收率趋于平稳,AMPA 的回收率有所降低。与振荡提取相比,超声辅助提取下茶叶中草甘膦和 AMPA 的回收率升高,可能与草甘膦为内吸性农药有关^[1]。因此,采用 20 mmol/L 的 NaOH 水溶液超声辅助提取的方法。

2.4 净化方式的选择

茶叶中丰富的色素、多糖、茶多酚等内源性物质对草

甘膦和氨基甲基磷酸 IC-MS/MS 检测结果影响较大,茶叶基质的有效净化是排除假阳性结果的关键^[9]。目前对于草甘膦、氨基甲基磷酸净化多使用固相萃取柱,SN/T 1923—2007 等前处理均采用阳离子交换柱(CAX)净化,使用 CAX 小柱时不能采用真空泵抽气,必须采用常压过柱方式,不得使小柱干涸,需要多次调节样品提取液的 pH 值,且固相萃取柱价格较高^[9]。试验采用吸附剂(PSA、C₁₈和 GCB)对茶叶提取液进行净化,在前期单因素分析基础上^[7],根据 Box-Behnken 中心组合设计原理,以目标物回收率为响应值设计响应面试验,对净化剂用量进行优化,考察不同净化剂对茶叶基质净化效果的影响,结果如图 4 所示。

由图 4 可知,PSA 和 GCB 用量的等高线为椭圆形,

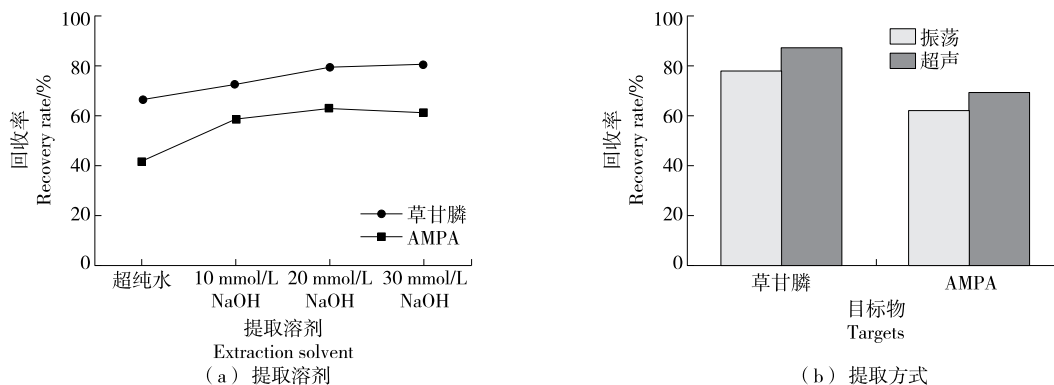


图 3 提取条件对茶叶基质中草甘膦和氨基甲基磷酸回收率的影响

Figure 3 Effects of extraction conditions on recovery of glyphosate and amino methyl phosphate in tea matrix

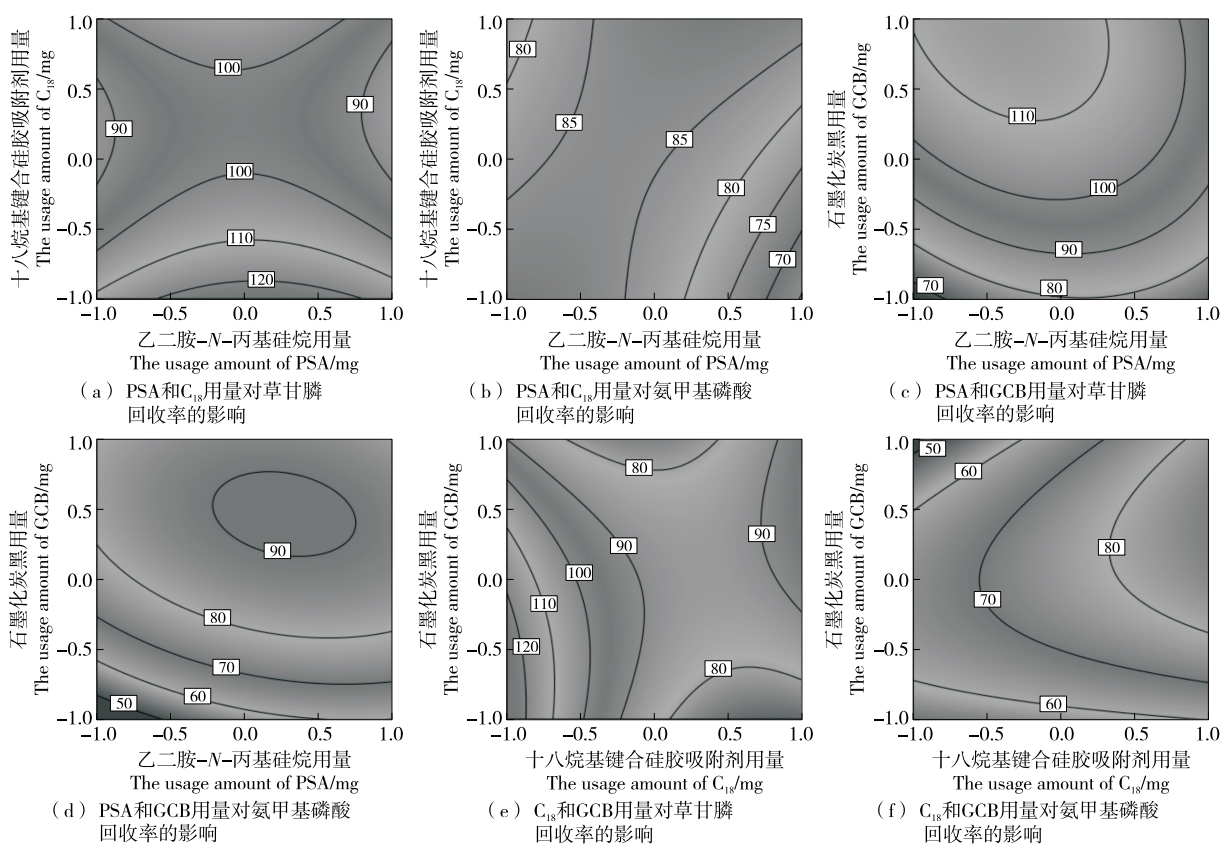


图4 吸附剂净化对茶叶基质中草甘膦和氨甲基磷酸回收率的影响

Figure 4 Effects of sorbent purification on recovery of glyphosate and amino methyl phosphonic acid in tea matrix

交互作用显著, C_{18} 用量与二者的交互作用均不明显。PSA 可有效去除样品中的糖、有机酸、脂肪酸等极性化合物, 而草甘膦和氨甲基磷酸也属于强极性化合物, 过多的 PSA 会对二者产生吸附; C_{18} 可吸附脂肪等非极性物质; GCB 可吸附色素、甾醇等^[7]。综合样品的净化效果及目标化合物的回收率, 最终确定加入 150 mg PSA、15 mg GCB 和 15 mg C_{18} 对茶叶基质进行净化。

2.5 基质效应评价

采用茶叶基质标准曲线斜率与溶剂标准曲线斜率比值评价基质效应 (ME)^[32], $ME > 0$ 为基质增强效应, $ME < 0$ 为基质抑制效应, $0 \leq |ME| \leq 20\%$ 为基质对待测物的信号干扰程度较低, $|ME| \geq 50\%$ 为基质效应干扰强烈^[26, 32]。如图 5 所示, 未净化时茶叶基质中草甘膦和氨甲基磷酸表现为强基质抑制效应, 尤其是氨甲基磷酸, 可能是由于茶叶中氨基酸、色素或类似结构的干扰所致^[8]。净化后基质效应显著降低, 说明净化是必要且有效的, 茶叶中草甘膦的 $ME < 15\%$, 基质干扰较低, 氨甲基磷酸的 ME 为 $24\% \sim 29\%$, 存在中等程度的基质效应, 可采用矩阵匹配曲线来减少茶叶样品中复杂成分对定量过程的不利影响。

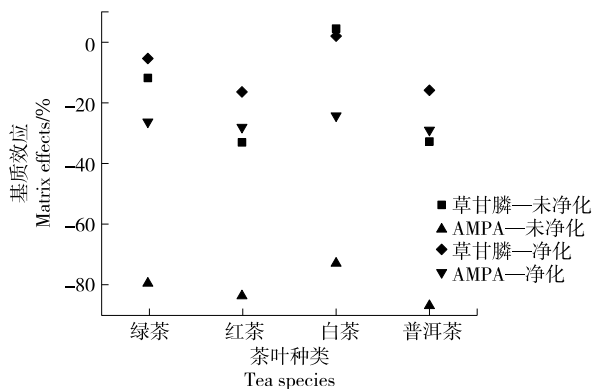


图5 草甘膦及氨甲基磷酸在4种茶叶中的基质效应

Figure 5 Matrix effects of glyphosate and amino methyl phosphonic acid in four kinds of tea

2.6 方法学评价

2.6.1 线性范围、检出限与定量限 由表 2 可知, 草甘膦和 AMPA 在 $5 \sim 200$ ng/mL 质量浓度范围内有良好的线性关系, 其相关系数均 > 0.998 。草甘膦和 AMPA 的检出限均为 0.05 mg/kg, 定量限为 0.10 mg/kg。茶叶中草甘膦的最大残留限量为 1 mg/kg, 试验方法灵敏度可以满足 GB 2763—2021 的要求。

表 2 草甘膦和氨甲基膦酸的线性范围、相关系数、检出限和定量限

Table 2 Linear range, correlation coefficient, LODs and LOQs of glyphosate and AMPA

化合物	线性方程	相关系数	线性范围/ (ng · mL ⁻¹)	LODs/ (mg · kg ⁻¹)	LOQs/ (mg · kg ⁻¹)
草甘膦	$y = 1.939e^{-3}x - 1.924e^{-3}$	0.999 8	5~200	0.05	0.10
氨甲基膦酸	$y = 6.473e^{-4}x - 7.078e^{-4}$	0.998 2	5~200	0.05	0.10

2.6.2 特异性 如图 6 所示,茶叶基质成分未对草甘膦及氨甲基膦酸检测造成干扰,无杂峰干扰,方法的特异性良好。

2.6.3 回收率与精密度 为考察试验方法在不同茶叶类型中的适用性,按制茶工艺选取空白绿茶、红茶、白茶和普洱茶样本,进行 3 个水平的加标回收试验,方法的回收率及精密度见表 3。由表 3 可知,草甘膦和氨甲基膦酸的平均加标回收率分别为 61.2%~104.9%,61.5%~83.2%,RSDs 均 < 20%,符合 GB/T 27404—2008 的要求。

2.7 实际样品分析

采用试验方法对市售绿茶(23 份)、红茶(3 份)、白茶

(2 份)、普洱茶(2 份)共 30 批次茶叶样本进行测定,其中 1 批次绿茶样品中检出草甘膦残留,其含量为 0.074 mg/kg。试验方法操作简便易行,无需衍生化,可以用于实际样品的检测。

3 结论

研究建立一种离子色谱串联质谱(IC-MS/MS)测定茶叶中草甘膦及其代谢物氨甲基磷酸的方法。该方法前处理简单,样品经简单水提取和稀释后基于 IC-MS/MS 进行分析,无需衍生化或预浓缩。针对茶叶基质干扰问题,利用分散萃取净化代替固相萃取小柱,优化净化剂配比,同时结合同位素内标及基质标曲对数据进行校准后,将茶叶基质效应降低至可接受范围,各项方法学指标令

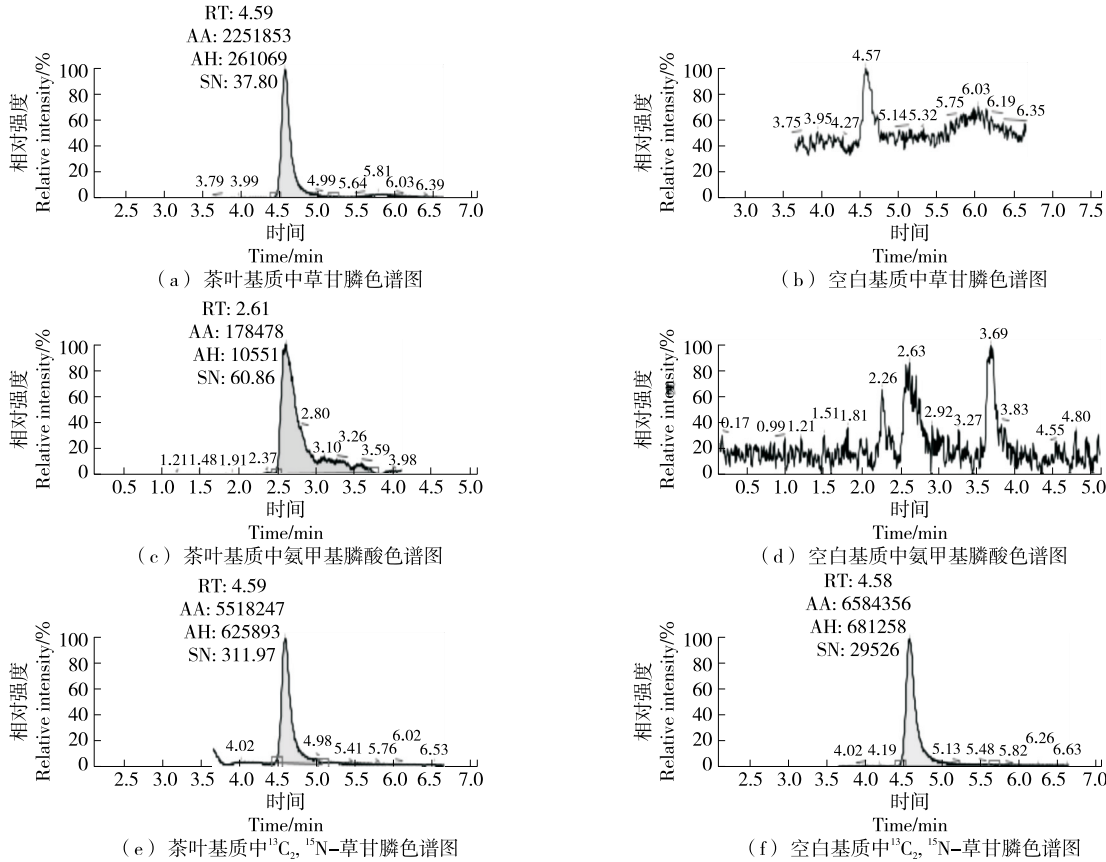


图 6 方法的特异性

Figure 6 Specificity of the method

表 3 不同茶叶基质中草甘膦和氨甲基磷酸的回收率和精密度

Table 3 Recovery and precision of glyphosate and AMPA in different tea matrices ($n=6$)

样品	加标水平/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	草甘膦		氨甲基磷酸	
		回收 率/%	变异系 数/%	回收 率/%	变异系 数/%
绿茶	0.1	88.857	0.978	69.200	2.921
	0.2	87.878	0.213	63.052	3.483
	1.0	104.961	0.703	68.803	5.450
红茶	0.1	61.179	2.148	65.173	9.500
	0.2	82.020	0.469	61.555	6.949
	1.0	93.685	3.592	66.364	6.142
白茶	0.1	80.447	6.853	71.720	16.250
	0.2	78.611	7.999	83.247	6.157
	1.0	88.657	6.811	86.913	5.972
普洱茶	0.1	68.235	3.389	69.370	14.189
	0.2	81.856	6.774	68.416	9.093
	1.0	89.298	1.684	69.657	9.230

人满意。试验方法有机溶剂使用量小,无需衍生,符合绿色化学的理念,结果稳定准确,可操作性强,且方法学评价结果满足茶叶中草甘膦及其代谢物的日常检测要求,具有实际应用价值。后续可利用毛细管离子色谱技术对试验方法进行持续改进。

参考文献

[1] 张文, 朱仁愿, 陈婷, 等. 强极性农药残留检测方法的研究进展[J]. 食品工业科技, 2021, 42(11): 356-364.
ZHANG W, ZHU R Y, CHEN T, et al. Advances in the detection methods of strong polar pesticide residues [J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(11): 356-364.

[2] SABZEVARI S, HOFMAN J. A worldwide review of currently used pesticides' monitoring in agricultural soils[J]. Science of the Total Environment, 2021, 812: 152344.

[3] GANDHI K, KHAN S, PATRIKAR M, et al. Exposure risk and environmental impacts of glyphosate: Highlights on the toxicity of herbicide co-formulants [J]. Environmental Challenges, 2021, 4: 100149.

[4] 郭永春, 陈金发, 赵峰, 等. 草甘膦及其代谢物氨甲基磷酸在茶树体中的分布研究[J]. 茶叶科学, 2020, 40(4): 510-518.
GUO Y C, CHEN J F, ZHAO F, et al. Study on the distribution of glyphosate and its metabolite aminomethylphosphonic acid in *Camellia Sinensis*[J]. Journal of Tea Science, 2020, 40(4): 510-518.

[5] 唐杏燕, 邵增琅, 杨路成, 等. 茶园中草甘膦在靶标杂草和非靶标茶树中的吸收、转运、分布和代谢[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(18): 4 900-4 905.

TANG X Y, SHAO Z L, YANG L C, et al. Uptake, translocation, distribution and metabolism of glyphosate in target weeds and non-target tea trees in tea garden[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2018, 9(18): 4 900-4 905.

[6] XU J, SMITH S, SMITH G, et al. Glyphosate contamination in grains and foods: An overview[J]. Food Control, 2019, 106: 106710.

[7] 罗彤, 付文雯, 郭卢云, 等. QuEChERS-气相色谱—三重四级杆串联质谱法测定茶叶中草甘膦和氨甲基磷酸残留[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(14): 153-158.
LUO T, FU W W, GUO L Y, et al. Determination of glyphosate and amino methyl phosphonic acid residues in tea by QuEChERS and gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. Food Research and Development, 2018, 39(14): 153-158.

[8] 杨梅, 孙思, 刘文锋, 等. 超高效液相色谱—串联质谱法测定茶叶中草甘膦和草铵膦的残留量[J]. 食品科学, 2019, 40(10): 377-343.
YANG M, SUN S, LIU W F, et al. Determination of glyphosate and glufosinate-ammonium residues in tea by UPLC-MS/MS[J]. Food Science, 2019, 40(10): 337-343.

[9] 叶美君, 陆小磊, 刘相真, 等. 柱前衍生—超高效液相色谱—串联质谱测定茶叶中草甘膦、草铵膦及主要代谢物氨甲基磷酸残留[J]. 色谱, 2018, 36(9): 873-879.
YE M J, LU X L, LIU X Z, et al. Determination of glyphosate, glufosinate and main metabolite aminomethylphosphonic acid residues in dry tea using ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2018, 36(9): 873-879.

[10] 王如坤, 方爱琴, 赵海英, 等. 超高效液相色谱—四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法快速检测茶叶中草甘膦、草铵膦及其代谢物残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(10): 3 954-3 959.
WANG R K, FANG A Q, ZHAO H Y, et al. Rapid determination of glyphosate, glufosinate-ammonium and their metabolite residues in tea by ultra performance liquid chromatography-quadrupole electrostatic field orbital trap high resolution mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2021, 12(10): 3 954-3 959.

[11] 王军, 郑妙楷, 李晓婷, 等. 超高效液相色谱—高分辨质谱测定茶叶中的草甘膦和草铵膦[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(1): 253-260.
WANG J, ZHENG M K, LI X T, et al. Determination of glyphosate and glufosinate in tea by ultrahigh performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry[J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48 (1): 253-260.

[12] ARKAN T, MOLN R-PERL I. The role of derivatization techniques in the analysis of glyphosate and aminomethylphosphonic acid by chromatography [J]. Microchemical Journal, 2015, 121: 99-106.

[13] 张秋菊, 曹林波, 王硕. 绿色分析化学在检验检测机构中的应用[J]. 中国卫生检验杂志, 2019, 29(21): 2 682-2 685.

- ZHANG Q J, CAO L B, WANG S. Application of green analytical chemistry in inspection and testing institutions[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2019, 29(21): 2 682-2 685.
- [14] RIVIELLO J M. Water, electricity and ion exchange; how Hamish Small sustained the evolution of ion chromatography[J]. Heliyon, 2021, 7(7): e07495.
- [15] MUHAMMAD N, ZIA-UL-HAQ M, ALI A, et al. Ion chromatography coupled with fluorescence/UV detector: A comprehensive review of its applications in pesticides and pharmaceutical drug analysis[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2021, 14(3): 102972.
- [16] MELTON L M, TAYLOR M J, FLYNN E E. The utilisation of ion chromatography and tandem mass spectrometry (IC-MS/MS) for the multi-residue simultaneous determination of highly polar anionic pesticides in fruit and vegetables[J]. Food Chemistry, 2019, 298: 125028.
- [17] MICHALSKI R, PECYNA-UTYLSKA P, KERNERT J. Determination of ammonium and biogenic amines by ion chromatography. A review[J]. Journal of Chromatography A, 2021, 1 651: 462319.
- [18] WEI Y, YANG Y, CHEN B, et al. Green detection of trace cyanuric acid and free chlorine together via ion chromatography [J]. Chemosphere, 2022, 292: 133378.
- [19] D'AMORE T, DI TARANTO A, BERARDI G, et al. Going green in food analysis: A rapid and accurate method for the determination of sorbic acid and benzoic acid in foods by capillary ion chromatography with conductivity detection [J]. LWT, 2021, 141: 110841.
- [20] ZHANG H, HUO Z, LIU H, et al. A novel ion chromatography tandem mass spectrometry (IC-MS/MS) method for the determination of chlorate and prechlorate in freshly brewed coffee [J]. Microchemical Journal, 2021, 165: 106167.
- [21] RUMACHIK N, TIAN T, HOU Y, et al. Towards a more complete glycome: Advances in ion chromatography-mass spectrometry (IC-MS) for improved separation and analysis of carbohydrates [J]. Journal of Chromatography B, 2021, 1 175: 122719.
- [22] DOVIDAUSKAS S, OKADA I A, DOS SANTOS F R. Validation of a simple ion chromatography method for simultaneous determination of glyphosate, aminomethylphosphonic acid and ions of Public Health concern in water intended for human consumption [J]. Journal of Chromatography A, 2020, 1 632: 461603.
- [23] GEERDINK R B, HASSING M, AYARZA N, et al. Analysis of glyphosate, AMPA, Glufosinate and MPPA with Ion chromatography tandem mass spectrometry using a membrane suppressor in the ammonium form application to surface water of low to moderate salinity[J]. Analytica Chimica Acta, 2020, 1 133: 66-76.
- [24] GUIRONNET A, SANCHEZ-CID C, VOGEL T M, et al. Aminoglycosides analysis optimization using ion pairing liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry and application on wastewater samples[J]. Journal of Chromatography A, 2021, 1 651: 462133.
- [25] 丁敏, 方燕, 陆军, 等. 固相萃取—离子色谱法测定鲜笋中的草甘膦含量[J]. 浙江林业科技, 2021, 41(6): 64-68.
- DING M, FANG Y, LU J, et al. Determination of glyphosate in fresh bamboo shoot by solid phase extraction-ion chromatography [J]. Journal of Zhejiang Forestry Science and Technology, 2021, 41 (6): 64-68.
- [26] PANG G F, FAN C L, CHANG Q Y, et al. Matrix effect for determination of pesticide residues in tea [M]// Analysis of pesticide in tea: Chromatography-mass spectrometry methodology. Netherlands: Elsevier, 2018: 535-595.
- [27] ZHANG H, LIU X, HUO Z, et al. An ion chromatography tandem mass spectrometry (IC-MS/MS) method for glyphosate and amino methyl phosphoric acid in serum of occupational workers [J]. Microchemical Journal, 2021, 170: 106614.
- [28] 汪薇, 余婷婷, 刘迪, 等. 超高效液相色谱—串联质谱法测定粮谷中的九种麦角碱及污染状况分析 [J]. 现代食品科技, 2020, 36(5): 277-287.
- WANG W, YU T T, LIU D, et al. Ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) analysis of nine ergot alkaloids in cereals and their contamination analysis[J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(5): 277-287.
- [29] ZATIRAKHA A V, SMOLENKOV A D, SHPIGUN O A. Preparation and chromatographic performance of polymer-based anion exchangers for ion chromatography: A review[J]. Analytica Chimica Acta, 2016, 904: 33-50.
- [30] EOM J, LEE G, LEE D S. Assuring precision and calibration linearity in ultrasensitive suppressed ion chromatography by using deliberately contaminated hydroxide eluent [J]. Journal of Chromatography A, 2018, 1 557: 90-98.
- [31] DIMITRAKOPOULOS I K, THOMAIDIS N S, MEGOULAS N C, et al. Effect of suppressor current intensity on the determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid by suppressed conductivity ion chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1 217(22): 3 619-3 627.
- [32] 杨亚琴, 李圆圆, 曹秀, 等. 气相色谱—质谱法测定黑木耳中草甘膦和氨基甲基膦酸残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(22): 8 674-8 680.
- YANG Y Q, LI Y Y, CAO X, et al. Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid residue in *Auricularia auricula* by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2021, 12(22): 8 674-8 680.