

## 气相色谱-四极杆/飞行时间质谱法非靶向快速筛查凉茶中的农药残留

曾广丰, 谢建军\*, 王志元, 叶远志, 李菊, 侯颖焯, 王璐  
(广州海关技术中心 广州 510623)

**摘要** 为建立 QuEChERS 法净化,结合气相色谱-四极杆-飞行时间质谱法(QuEChERS/GC-Q-TOF/MS)非靶向快速筛查凉茶中农药残留的方法,将样品经乙酸乙酯提取,石墨化炭黑(GCB)和氨丙基粉(NH<sub>2</sub>)分散固相萃取净化,GC-Q-TOF/MS 测定。利用 20 种质控化合物建立的筛查方法检出限范围为 2.00~50.0 μg/kg,定量限范围 5.00~150 μg/kg。3 个不同加标水平(25, 50, 125 μg/kg)下的平均回收率为 73.47%~106.3%,相对标准偏差为 0.91%~9.11%(n=6)。在该定量方法基础上利用目标化合物特征离子的精确质量数、二级碎片丰度比、主要离子碎片的同位素丰度比等信息进行精确质量数据库筛查与确证,以数据库检索匹配得分≥80 的最低浓度作为方法的筛查限,无标准品情况下实现了非靶向筛查凉茶中 751 种农药残留。方法快速、准确、分析通量高,可为凉茶中农药残留的非靶向快速筛查和质量控制提供重要依据。

**关键词** 气相色谱-四极杆/飞行时间质谱; 非靶向筛查; 凉茶; 农药残留

**文章编号** 1009-7848(2022)05-0338-10 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2022.05.036

凉茶由于具有清热解毒、清肺润燥解暑、提高免疫功能等功效<sup>[1]</sup>以及购买方便、易于获取等因素,因此逐渐成为一种大众饮品,各式各样的凉茶种类多达 500 余种。凉茶的配方与功效是立足于传统中医理论的,常与中医中的“上火症”相关。因此,制作凉茶经常用到多种药食同源的中药材,如蒲公英、甘草、金银花、菊花、白茅根、鸡蛋花、槐花、木棉花、葛根等<sup>[2]</sup>。凉茶中的原药材不仅种类多,使用量也非常大。现在的中草药绝大部分都是人工种植,商家在人工种植过程中不可避免地使用农药来防治病虫害和调节中草药生长,最终将农药带入凉茶成品中。在凉茶的原材料种植过程中使用农药的情况已有文献报道<sup>[3-5]</sup>。对凉茶原料,如甘草、菊花、葛根、金银花中农药残留的测定方法<sup>[6-9]</sup>已有较多文献报道,然而对凉茶成品中农药残留的测定方法报道较少,只有气相色谱法<sup>[10]</sup>、气相色谱-质谱法<sup>[11-12]</sup>、液相色谱-串联质谱法<sup>[13-15]</sup>。上述色谱和色谱-质谱联用技术受到分辨率、扫描速率及分析模式的限制,只能针对某一类的数种农药残留进行测定,无法实现高通量非靶向快速筛查分析。四极杆-飞行质谱(Q-TOF/MS)具有分析

速度快、分辨率高、精确质量数全谱采集、数据库检索方便等优点,越来越多地应用于多农药残留分析<sup>[16-22]</sup>。本文使用 QuEChERS 技术提取净化,同时结合气相色谱-四级杆/飞行时间质谱的强大定性、定量功能,建立 751 种农药筛查数据库,以实现凉茶中多农残的非靶向快速筛查,为凉茶中农药残留的检测提供可靠依据。

### 1 材料与方法

#### 1.1 试剂与仪器

凉茶样品分别购于广州市内凉茶铺,包括口腔茶、咽喉茶、感冒茶、止咳茶、清热降火茶等。

20 种农药标准品:γ-六六六、二嗪磷、异稻瘟净、水胺硫磷、溴硫磷、稻丰散、杀扑磷、4,4'-滴滴伊、4,4'-滴滴涕、2,4-滴滴涕、杀螟硫磷、甲基对硫磷、甲拌磷、速灭磷、4,4'-滴滴涕、α-六六六、δ-六六六、甲氰菊酯、高效氟氯氰菊酯、联苯菊酯(德国 Dr. E 标准品,纯度≥98%),购自安谱公司。用乙酸乙酯将 20 种标准品配制成质量浓度为 100 mg/L 的标准溶液,再将 20 种标准溶液混合,配制成质量浓度为 5 mg/L 的混合标准液,在 4℃ 下避光保存。

乙酸乙酯(色谱纯级),美国赛默飞公司;氯化钠、无水硫酸镁(分析纯级),广州分析化学试剂厂;氨丙基粉(NH<sub>2</sub>)、石墨化炭黑(GCB)、柠檬酸钠、柠檬酸氢二钠(分析纯级),上海安谱科技有限

收稿日期: 2021-05-17

基金项目: 广州海关科技计划项目(2018GDK13);广州市科技计划项目(202002030214)

作者简介: 曾广丰(1988—),男,学士,工程师

通信作者: 谢建军 E-mail: jianjunxj@126.com

公司。

7890B-7200B 气相色谱-四级杆/飞行时间质谱仪, 美国安捷伦科技公司; Milli-Q Advantage A10 超纯水系统, 法国默克密理博公司; Heidolph multi Reax 多管涡旋振荡器, 德国海道夫集团; 3k-15/3k-14 离心机, 德国西格玛公司。

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 仪器条件

1.2.1.1 气相色谱条件 色谱柱为 DB-5 ms (30 m×250 μm×0.25 μm); 进样口温度 280 °C; 不分流进样; 进样量 1 μL; 载气流速 1.5 mL/min; 传输线温度 300 °C; 程序升温: 80 °C, 保持 2 min; 以 5 °C/min 速度升到 180 °C, 保持 6 min; 以 10 °C/min 速度升到 260 °C, 保持 3 min; 以 20 °C/min 速度升到 300 °C, 保持 8 min。

1.2.1.2 质谱条件 电子轰击电离(EI)源; 四级杆温度 150 °C; 离子源温度 230 °C; 溶剂延迟 5 min; 扫描范围 70~500 amu.; 扫描速率 5 张谱图/s, 高分辨率模式。

1.2.2 样品前处理 精确称取 5.0 g 凉茶样品至 50 mL 聚丙烯塑料离心管中, 加入乙酸乙酯 10.0 mL, 再加入 3.0 g 无水硫酸镁, 0.5 g 氯化钠, 0.5 g 柠檬酸钠, 0.5 g 柠檬酸氢二钠, 摇匀后, 涡旋震荡提取 10 min, 于 10 000 r/min 离心 5 min, 吸取上清

液 1.00 mL 于装有 50 mg NH<sub>2</sub> 与 100 mg GCB 的 1.5 mL 离心管中, 涡旋震荡 2 min, 于 12 000 r/min 离心 5 min, 取上清液过 0.22 μm 有机滤膜, 滤液供 GC-Q-TOF/MS 测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 非靶向快速筛查非法添加物的质控方法

为保证样品前处理过程、整个色谱保留时间和高分辨质量数的精确度和准确度, 实现筛查结果的准确性, 挑选 20 种农药进行质控试验, 进行定量分析。选择的农药包括有机磷、有机氯、拟除虫菊酯等极性跨度大和出峰时间分散的化合物, 能够有效监控非靶向筛查过程中整体试验条件的稳定性, 确保筛查结果稳定可靠。2.2~2.6 节为优化前处理过程, 本研究挑选其中 10 个代表性化合物分别在 2.2 节条件下进行试验, 优化前处理和仪器检测条件。

### 2.2 净化剂种类的选择

QuEChERS 方法中常见的净化剂有 NH<sub>2</sub>、GCB、硅胶键合碳十八 (C18)、N-丙基乙二胺 (PSA)、硅胶 (Silica)、碱性氧化铝 (Al-B)、中性氧化铝 (Al-N) 以及目前新型的碳纳米净化粉 (NANO)。本试验考察了这 8 种净化剂在相同剂量下的净化效果, 结果见图 1。

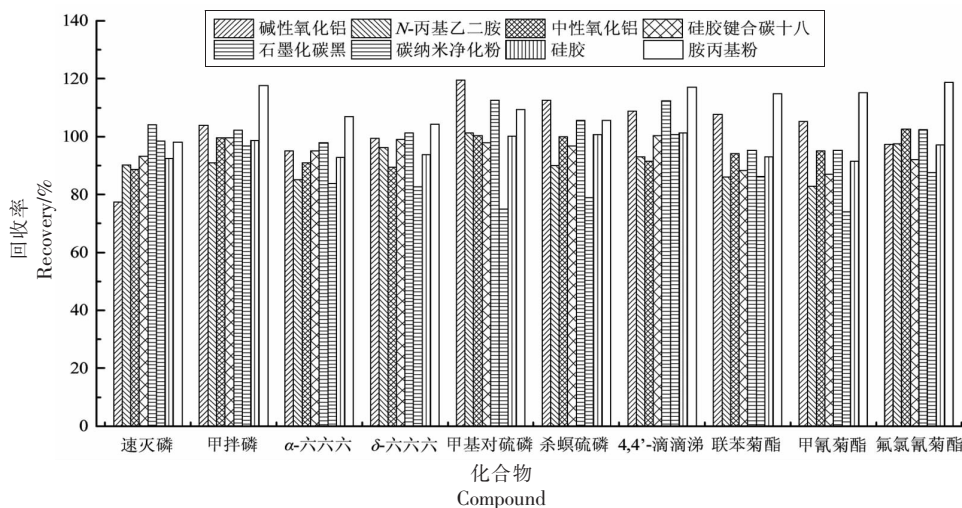


图 1 8 种净化剂处理后 10 种质控农药的回收率

Fig.1 Recovery of 10 quality control pesticides cleaned by 8 kinds of adsorbents

净化剂用量均为 100 mg, 标准溶液的添加量为 100 μg/kg。使用 Al-B 作为净化剂时, 各质控化

合物回收率在 77.4%~119.4% 之间; PSA 能有效除去基质中的有机酸、色素和糖类物质, 使用 PSA 作

为净化剂时,各质控化合物回收率在82.9%~101.2%之间;使用AL-N作为净化剂时,各质控化合物回收率为88.8%~102.7%;C18对非极性组分有吸附作用,使用C18作为净化剂时,各质控化合物回收率为87.0%~100.3%;GCB主要吸附一些平面结构的物质,如植物色素,使用GCB作为净化剂时,各质控化合物回收率为95.3%~112.6%;使用NANO作为净化剂时,各质控化合物回收率在74.0%~100.7%之间;使用硅胶作为净化剂时,各质控化合物回收率介于91.5~101.3%;使用NH<sub>2</sub>作为净化剂时,各质控化合物回收率为98.2%~118.7%。经过数据分析对比,并综合考虑各种净化

剂的净化效果及对多类别、多种农药的吸附,因此最后选用NH<sub>2</sub>和GCB作为净化剂。

### 2.3 净化剂用量的选择

经2.2节试验数据分析确定了合适的净化剂种类为GCB和NH<sub>2</sub>。为了进一步研究净化剂的最佳用量,分别考察净化剂GCB和NH<sub>2</sub>在30,50,70,90,110 mg 5个用量水平上的净化效果,通过回收率确定最佳用量,试验结果见图2。试验结果表明,GCB用量在90 mg和110 mg之间回收率达到最佳;以50 mg NH<sub>2</sub>作为净化剂时,各质控化合物回收率总体效果较好,故决定选用50 mg NH<sub>2</sub>与100 mg GCB作为本试验的净化剂组合。

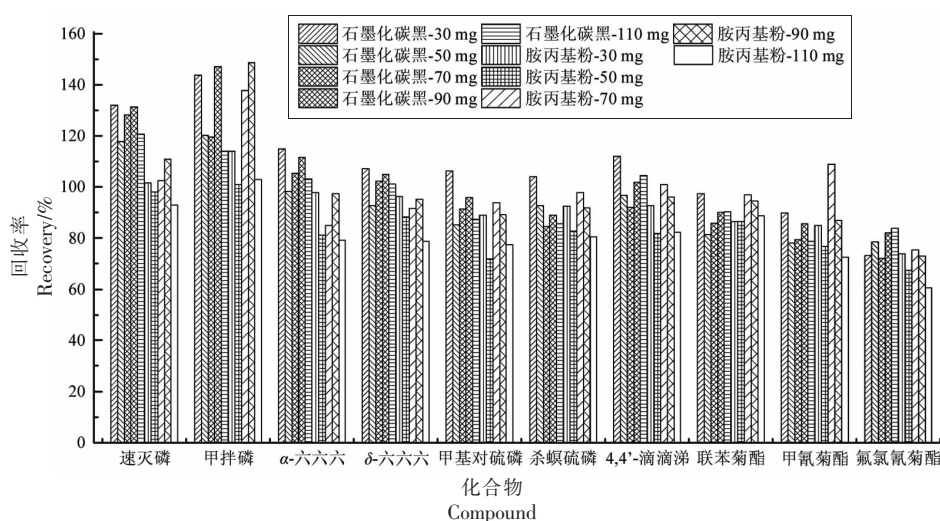


图2 GCB和NH<sub>2</sub>用量对10种质控农药回收率的影响

Fig.2 Effects of dosage of GCB and NH<sub>2</sub> on recovery of 10 quality control pesticides

### 2.4 提取溶剂的选择

本试验考察了乙酸乙酯、正己烷、乙腈、二氯甲烷、三氯甲烷5种溶剂的提取效果,结果见图3。使用乙酸乙酯作为提取溶剂时,各质控化合物回收率为84.4%~111.6%,总体回收率较好;使用乙腈作为提取溶剂时,各质控化合物回收率为20.5%~65.7%,各质控化合物回收率均较差,且部分质控化合物回收率显著偏低,故乙腈不宜作为本试验的提取溶剂;使用正己烷作为提取溶剂时,各质控化合物回收率为30.0%~136.1%,各质控化合物回收率波动较大,部分化合物回收率太低;使用二氯甲烷作为提取溶剂时,回收率在96.6%~261.6%之间,部分质控化合物回收率偏高;使用三氯甲烷作为提取溶剂时,各质控化合物回收率介

于86.9%~157.1%之间,部分化合物回收率偏高。兼顾10种质控化合物的回收率,决定选用乙酸乙酯作为本试验的提取溶剂。

### 2.5 提取方式和时间的选择

本试验对涡旋、超声、摇床3种提取方式提取效果进行了考察,使用10种质控农药标准添加量(100 μg/kg)进行回收率试验,结果见图4。采用摇床提取方式时,各质控化合物回收率为86.3%~123.1%;采用超声提取法时,各质控化合物回收率介于81.9%~159.6%;采用涡旋提取时,各质控化合物回收率为88.0%~108.0%。兼顾各质控化合物的回收率,采用涡旋提取法时,回收率更集中,故采用涡旋提取法作为提取方式。同时探究了涡旋提取5,10,15,20,25 min的提取效果。结果表明:



提取时间为 10 min 时回收率介于 92.0%~100.7% 之间,10 种质控农药是总体回收率都较好,可以

满足方法学的要求,故决定采用 10 min 作为本试验的提取时间。

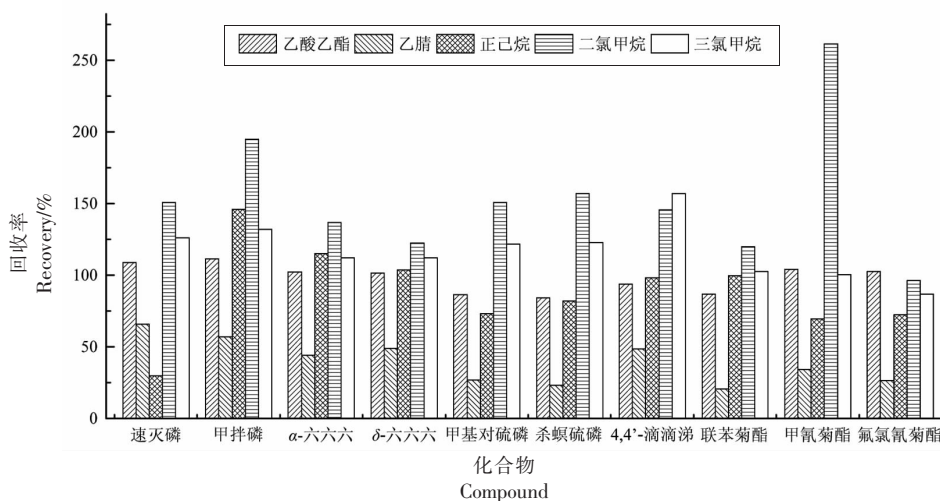


图 3 提取溶剂对 10 种质控农药回收率的影响

Fig.3 Effects of extracted solvents on recovery of 10 quality control pesticides

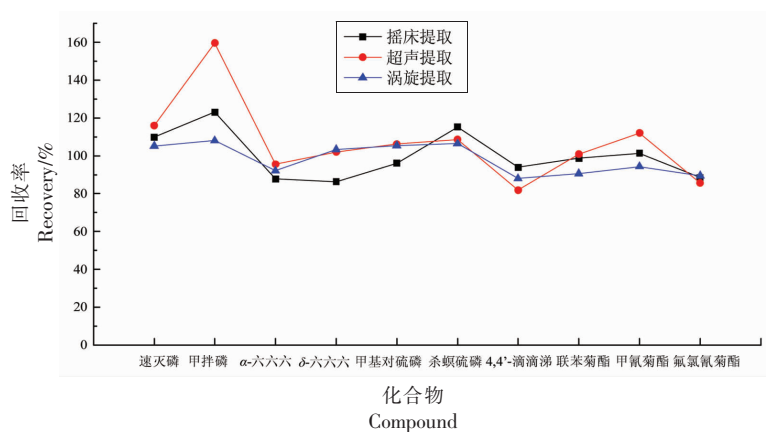


图 4 不同提取方式对 10 种质控农药回收率的影响

Fig.4 Effects of different extracted methods on recovery of 10 quality control pesticides

## 2.6 基质效应考察

基质常常显著干扰仪器分析时的分析过程,并影响分析结果的准确性,这些影响和干扰即为基质效应。本试验分别用乙酸乙酯和空白凉茶样品提取的基质溶液配制标准曲线,对添加标准含量为 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的样品分别进行定量分析并计算回收率,结果如图 5 所示。结果发现:乙酸乙酯配制的标准曲线定量分析 10 种质控农药中甲氰菊酯的定量明显偏低,只有 14.88%;甲拌磷的定量明显偏高达到 136.89%;高效氟氯菊酯和 4,4'-DDT 出现抑制效应回收率分别是 72.15%,83.89%;

空白凉茶样品提取的基质溶液配制标准曲线定量凉茶提取液配制的 10 种质控农药的回收率都介于 85.0%~102% 之间。因此,本试验采用空白凉茶提取液配制标准曲线,达到消除基质效应的目的。

## 2.7 方法定性定量、回收率与精密度

按照优化后的前处理条件处理空白凉茶基质,得到相应基质的空白基质液,将配得的基质曲线(5.0,10.0,20.0,50.0,100.0,200.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ )在 1.2.1 节的色谱-质谱条件进行分析,20 种农药的总离子流色谱图见图 6。以定量离子的峰面积  $y$  对进样质量浓度  $x$  ( $\mu\text{g}/\text{L}$ ) 进行线性回归,20 种质控农药

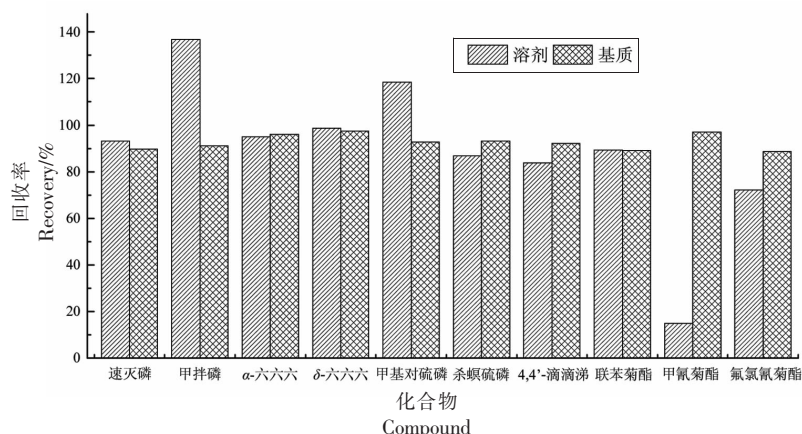
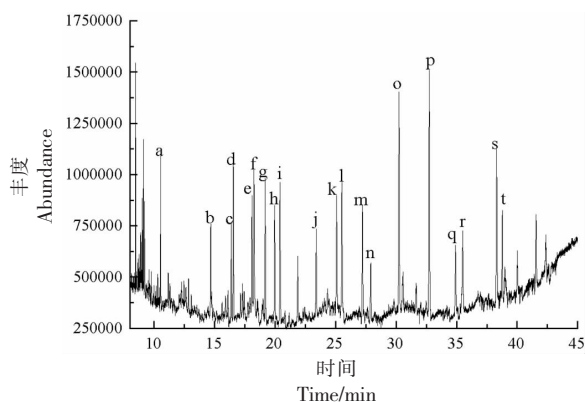


图5 10种质控农药的基质效应

Fig.5 Matrix effects of 10 quality control pesticides



注:a.速灭磷;b.甲拌磷;c.α-六六六;d.γ-六六六;e.二嗪磷;  
f.δ-六六六;g.异稻瘟净;h.甲基对硫磷;i.杀螟硫磷;j.水胺硫磷;  
k.溴硫磷;l.稻丰散;m.杀扑磷;n.4,4'-滴滴涕;o.4,4'-滴滴涕;  
p.2,4-滴滴涕;q.4,4'-滴滴涕;r.联苯菊酯;s.甲氰菊酯;t.高效氟氯氰菊酯。

图6 20种质控化合物的总离子流色谱图

Fig.6 Total ions chromatogram of 20 controlled compounds

的定性定量离子、保留时间、线性方程和相关系数见表1。结果表明,20种化合物的响应值与其质量浓度呈良好线性关系,相关系数均大于0.9907。

方法的回收率与精密度试验采用空白基质加标25,50,125 μg/kg 3个水平,同时测定6组平行试验,结果见表2。结果显示,在上述试验条件下,20种质控化合物农药回收率介于73.47%~106.3%之间,相对标准偏差RSD为0.91%~9.11%,回收率和精密度均满足GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》要求。分别按3倍信噪比(S/N=3)和10倍信噪比(S/N=10)计算检出限(LOD)和定量限(LOQ),20种化合物的LOD为2.00~50.0 μg/kg,LOQ为5.00~150 μg/kg,表明方法具有较高的灵敏度。

表1 20种化合物的定性、定量信息

Table 1 Qualitative and quantitative information of 20 compounds

化合物	线性方程	相关系数( $R^2$ )	定量离子( $m/z$ )	定性离子( $m/z$ )	保留时间/min
速灭磷	$y=2788.28x-725.57$	0.9998	127.01636	109.00391,165.01252	10.539
甲拌磷	$y=1559.58x-1828.32$	0.9997	75.02630	96.95076,121.04129	14.647
α-六六六	$y=1207.68x-700.70$	0.9997	180.93732	218.91043,108.96063	16.377
γ-六六六	$y=1165.33x-2101.41$	0.9987	180.93732	218.91071,112.00743	16.543
二嗪磷	$y=1011.44x-3196.95$	0.9953	137.07094	179.11789,199.06310	18.088
δ-六六六	$y=895.45x-1713.30$	0.9992	180.93732	218.91057,112.00743	18.251
异稻瘟净	$y=2178.91x-4761.19$	0.9984	91.05423	204.00046,65.03857	19.178
甲基对硫磷	$y=900.82x-2122.50$	0.9986	109.00491	124.98206,263.00119	19.952
杀螟硫磷	$y=770.21x-2593.41$	0.9985	109.00491	124.98206,277.01738	20.401

(续表 1)

化合物	线性方程	相关系数( $R^2$ )	定量离子( $m/z$ )	定性离子( $m/z$ )	保留时间/min
水胺硫磷	$y=1679.42x-1763.87$	0.9987	135.99774	120.02058, 92.02567	23.401
溴硫磷	$y=1924.35x-1499.76$	0.9951	330.87717	124.98206, 78.99434	25.079
稻丰散	$y=1250.17x-1127.19$	0.9999	121.01065	273.98816, 91.05423	25.521
杀扑磷	$y=1863.66x-2224.93$	0.9999	145.00662	85.03964, 59.96644	27.219
4,4'-滴滴伊	$y=1668.64x+10686.97$	0.9972	245.99976	317.93393, 176.06206	27.903
4,4'-滴滴滴	$y=4330.83x-42299.57$	0.9997	235.00758	165.06987, 212.03873	30.224
2,4'-滴滴涕	$y=4065.57x-23201.98$	0.9907	235.00758	165.06987, 199.03090	34.917
4,4'-滴滴涕	$y=955.85x-3865.02$	0.9966	235.00758	165.06987, 212.03873	32.737
联苯菊酯	$y=4147.89x-19362.21$	0.9963	280.12918	238.08223, 264.13428	35.498
甲氰菊酯	$y=847.11x-3123.63$	0.9991	181.06479	198.06754, 141.06987	38.299
高效氟氯氟菊酯	$y=778.66x-4055.71$	0.9950	216.05811	77.03857, 163.00758	38.768

表 2 20 种化合物的加标回收率及精密度 ( $n=6$ )Table 2 The recovery and precisions of 20 compounds ( $n=6$ )

化合物	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	平均回收率/%	相对标准偏差/%	检出限/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	定量限/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
速灭磷	25, 50, 125	73.47, 84.87, 89.17	8.39, 2.13, 2.49	3.00	10.0
甲拌磷	25, 50, 125	87.35, 92.47, 91.22	5.74, 5.93, 2.82	10.0	30.0
$\alpha$ -六六六	25, 50, 125	82.40, 90.42, 90.97	8.30, 4.09, 2.56	5.00	20.0
$\gamma$ -六六六	25, 50, 125	80.63, 89.97, 90.25	9.11, 3.57, 1.77	5.00	20.0
二嗪磷	25, 50, 125	79.50, 85.70, 91.17	5.75, 4.54, 2.93	5.00	15.0
$\delta$ -六六六	25, 50, 125	87.56, 89.73, 87.93	7.70, 4.44, 2.21	10.0	30.0
异稻瘟净	25, 50, 125	87.10, 91.27, 88.77	7.10, 6.88, 4.24	50.0	150
甲基对硫磷	25, 50, 125	79.57, 83.65, 90.20	3.05, 3.27, 5.88	2.00	5.00
杀螟硫磷	25, 50, 125	83.70, 84.92, 90.38	7.10, 4.39, 3.70	50.0	150
水胺硫磷	25, 50, 125	83.22, 84.98, 83.33	4.73, 3.87, 2.46	5.00	15.0
溴硫磷	25, 50, 125	83.73, 84.63, 86.92	4.71, 5.02, 2.87	2.00	5.00
稻丰散	25, 50, 125	91.40, 93.40, 89.58	8.21, 3.49, 4.28	10.0	30.0
杀扑磷	25, 50, 125	82.90, 85.52, 82.83	4.19, 0.91, 2.77	2.00	5.00
4,4'-滴滴伊	25, 50, 125	81.20, 86.65, 91.45	3.98, 4.73, 3.28	5.00	15.0
4,4'-滴滴滴	25, 50, 125	84.05, 96.72, 93.98	4.36, 2.29, 3.23	10.0	30.0
2,4'-滴滴涕	25, 50, 125	91.15, 106.3, 92.50	6.48, 4.53, 4.24	5.00	15.0
4,4'-滴滴涕	25, 50, 125	83.30, 87.08, 85.67	6.01, 3.38, 5.09	5.00	15.0
联苯菊酯	25, 50, 125	85.08, 89.13, 85.62	4.99, 3.00, 3.58	10.0	30.0
甲氰菊酯	25, 50, 125	89.08, 99.10, 86.37	8.28, 6.13, 3.35	10.0	30.0
高效氟氯氟菊酯	25, 50, 125	83.20, 86.95, 84.40	2.89, 3.22, 3.93	10.0	30.0

## 2.8 非靶向筛查方法建立

基于 2.7 节的方法验证结果可知, 本方法的准确度与精密度好, 可扩展到凉茶中多农残的非靶向筛查。样品经前处理后供 GC-Q-TOF 测定采集高分辨质谱信息。高分辨数据库是实现非靶向筛查的基础, 本试验应用安捷伦的 Mass Hunter

Qualitative Analysis B07.00 软件进行化合物信息数据存储以及归类, 将 751 种农药的谱图信息导入软件构成凉茶中 751 种农药的高分辨筛查数据。筛查流程如图 7 所示, 以  $\alpha$ -HCH 为例阐述凉茶中多农残的非靶向筛查方法如下: 先进行一级全扫描, 采集结果提取一级精确质量与已建立的

一级精确质量数据库进行匹配分析。对一级精确质量相匹配的目标峰进行碎片丰度比匹配,丰度前三的二级碎片丰度比偏差小于20%可判定为检出。检索条件设置如下:精确质量数提取误差 $\pm 10 \times 10^{-6}$ ,定性软件根据目标农药的精确质量、相对丰度比等要素与数据库进行精确匹配,对检索得分 $\geq 80$ ,为疑似阳性检出。同时为避免假阳性结

果,筛查出的疑似农药还需进行二级子离子信息确证。本方法对二级碎片的基峰同位素分布和精确质量数等信息进行匹配。如碎片精确质量数偏差在 $\pm 10 \times 10^{-6}$ 以内,碎片基峰同位素丰度比偏差小于20%可判定为检出。本文所建立凉茶中的非法添加物非靶向筛查技术完全满足方法学要求。

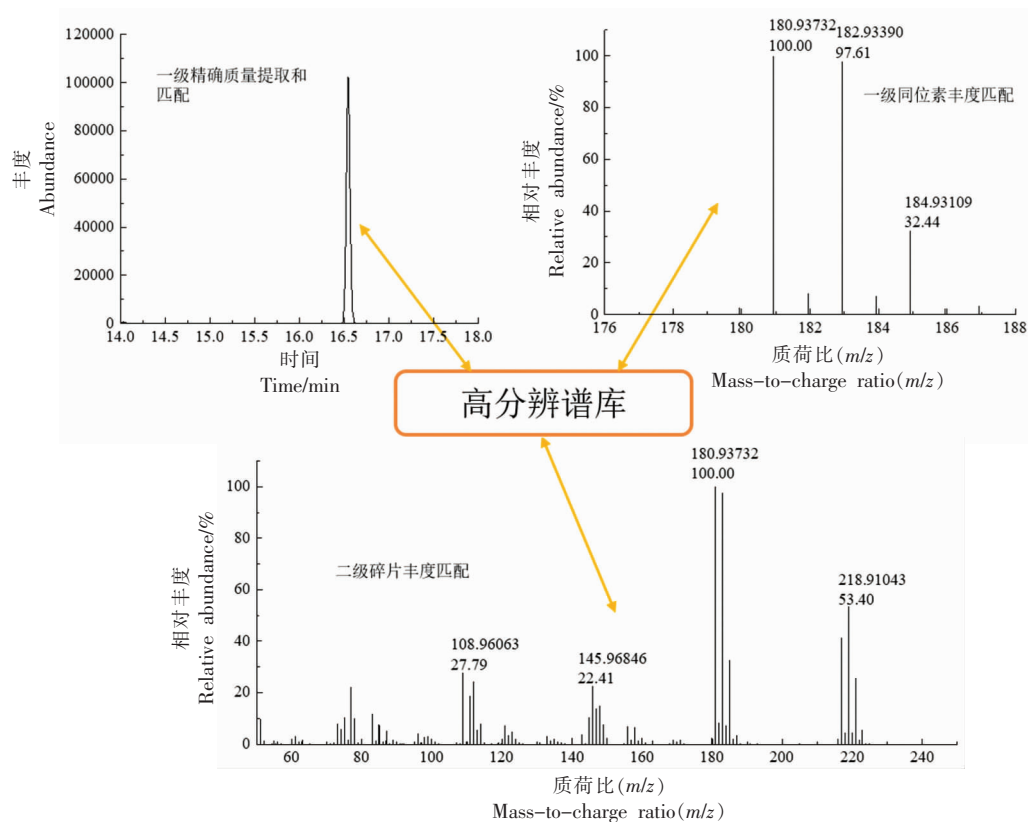


图7 非靶向筛查图示( $\alpha$ -六六六)

Fig.7 Diagram of non-target screening ( $\alpha$ -HCH)

## 2.9 实际样品分析

采取1.2节建立的筛查方法对购自广州市多间凉茶铺的36份散装凉茶样品进行751种农药残留的筛查测定。共有3个样品检测出吡草黄,含量范围为124~633  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。1个样品检出联苯菊酯,含量为367  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

## 3 结论

本研究通过优化QuEChERS方法,结合高分辨质谱建立了凉茶中751种农药残留非靶向筛查方法。本方法操作简单,可以显著降低基质干扰,提高净化效率,具有较好的灵敏度、准确度和精密

度,可筛查物质谱广,可对市售凉茶中的农药残留进行非靶向快速筛查。由于凉茶配方众多,熬制凉茶的原料来源渠道参差不齐,而消费者一次服用量比较大,对凉茶的农残风险检测是必不可少的。本方法的建立为凉茶中多农残筛查提供了一个新的思路,可保证凉茶饮料的质量安全,助力我国凉茶行业的健康有序发展。

## 参 考 文 献

- [1] 王兰, 张晓文, 赵广才, 等. 中草药茶饮料饮品凉茶的功效及安全性研究评述[J]. 中医学报, 2010,

- 25(5): 914-916.
- WANG L, ZHANG X W, ZHAO G C, et al. Overview for effect and safety study of the herbal tea[J]. Study of Chinese Pharmacy, 2010, 25(5): 914-916.
- [2] 李亚英, 李燕, 付新梅, 等. 系统药理学法研究“上火”与氧化应激之间的关系[J]. 分子科学学报, 2015, 31(2): 108-114.
- LI Y Y, LI Y, FU X M, et al. Systems pharmacology uncovers the relation of 'body fire' and oxidative stress[J]. Journal of Molecular Science, 2015, 31(2): 108-114.
- [3] 黄靖雯, 南铁贵, 袁媛, 等. 中药材质量基本数据探索研究——农药残留分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(24): 56-61.
- HUANG J W, NAN T G, YUAN Y, et al. Basic data investigation for quality of traditional Chinese medicine analysis of pesticide residues[J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2017, 23(24): 56-61.
- [4] 杨婉珍, 康传志, 纪瑞锋, 等. 中药材残留农药情况分析及其标准研制的思考[J]. 中国中药杂志, 2017, 42(12): 2284-2290.
- YANG W Z, KANG C Z, JI R F, et al. Situation analysis and standard formulation of pesticide residues in traditional Chinese medicines[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2017, 42(12): 2284-2290.
- [5] 廖海金. 饮片质量需从药材源头抓[N]. 中国中医药报, 2018-02-08(5).
- LIAO H J. Slices quality should be grasped from the source of medicinal materials[N]. China Traditional Chinese Medicine News, 2018-02-08(5).
- [6] 赵志高, 付延伟, 秦家安, 等. QuEChERS前处理法联合气相色谱串联质谱检测法快速定量分析甘草中34种农药残留[J]. 中国中药杂志, 2019, 44(23): 5094-5101.
- ZHAO Z G, FU Y W, QIN J A, et al. QuEChERS pretreatment coupled to gas chromatography and tandem mass spectrometry to fast determination of 34 pesticide residues in Glycyrrhizae Radix et Rhizoma[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2019, 44(23): 5094-5101.
- [7] 韩梅, 侯雪, 邱世婷, 等. 加速溶剂萃取-气相色谱-串联质谱法测定菊花中多种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(10): 3065-3077.
- HAN M, HOU X, QIU S T, et al. Determination of multi-pesticides in chrysanthemum by accelerated solvent extraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2019, 10(10): 3065-3077.
- [8] 郭丽丽, 赵悠悠, 花锦, 等. SinChERS-液质联用分析远志与葛根药材中的农药残留[J]. 中药材, 2019, 42(4): 747-753.
- GUO L L, ZHAO Y Y, HUA J, et al. Analysis of pesticide residues in *Polygala tenuifolia* and *Pueraria lobata* by the technology of SinChERS combined with LC-MS[J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2019, 42(4): 747-753.
- [9] 林涛, 陈兴连, 姚清华, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速测定金银花中77种农药残留[J]. 分析试验室, 2018, 37(9): 1037-1044.
- LIN T, CHEN X L, YAO Q H, et al. Determination of 77 pesticides residues in Flos Lonicerae by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2018, 37(9): 1037-1044.
- [10] 江锐曙, 王丙涛. 凉茶中有机氯农药残留的气相色谱检测方法研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(7): 1463-1465, 1486.
- JIANG R S, WANG B T. Gas chromatographic determination of organo-chlorine pesticide in Chinese herbal tea[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2009, 19(7): 1463-1465, 1486.
- [11] 邓洁薇, 李娜, 杨运云. 加速溶剂萃取/气相色谱-负化学电离质谱法对广东凉茶冲剂中有机氯杀虫剂残留的测定[J]. 分析测试学报, 2011, 30(9): 1001-1005.
- DENG J W, LI N, YANG Y Y. Determination of organochlorine pesticide residues in Chinese herbal tea granule by accelerated solvent extraction combined with gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2011, 30(9): 1001-1005.
- [12] FARAJZADEH M A, ABBASPOUR M, KAZEMIAN R, et al. Preparation of a new three-component deep eutectic solvent and its use as an extraction solvent in dispersive liquid-liquid microextraction of pesticides in green tea and herbal distillates[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2020, 100(5): 1904-1912.
- [13] 伍志航, 梁钰莹, 何海彤. 超高效液相色谱-串联质



- 谱法测定凉茶中20种农药残留的含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(6): 1338-1343.
- WU Z H, LIANG Y Y, HE H T. Determination of 20 kinds of pesticide residues in herbal tea by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2018, 9(6): 1338-1343.
- [14] 蓝梦哲, 林绪, 刘雅琼, 等. 液相色谱-串联质谱法同时测定8种花草茶中77种农药残留[J]. 色谱, 2018, 36(9): 938-945.
- LAN M Z, LIN X, LIU Y Q, et al. Simultaneous determination of 77 pesticide residues in eight kinds of herbal tea by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2018, 36(9): 938-945.
- [15] ZHANG R, TAN Z C, HUANG K C, et al. A vortex-assisted dispersive liquid-liquid microextraction followed by UPLC-MS/MS for simultaneous determination of pesticides and aflatoxins in herbal tea[J]. Molecules, 2019, 24(6): 1029.
- [16] 孟志娟, 黄云霞, 邸鹏月, 等. 快速滤过型净化法结合气相色谱-四极杆-飞行时间质谱同时筛查果蔬中234种农药残留[J]. 食品科学, 2020, 41(16): 272-285.
- MENG Z J, HUANG Y X, DI P Y, et al. Rapid screening of 234 pesticide residues in vegetables and fruits by multi-plug filtration cleanup method combined with gas chromatography-quadrupole time of flight mass spectrometry[J]. Food Science, 2020, 41(16): 272-285.
- [17] 朱峰, 于洁, 霍宗利, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱法检测青菜中214种农药残留[J]. 中国食品卫生杂志, 2020, 32(1): 25-31.
- ZHU F, YU J, HUO Z L, et al. Determination of 214 pesticide residues in green vegetables using QuEChERS-ultra high performance liquid chromatography coupled with quadrupole time of flight mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2020, 32(1): 25-31.
- [18] LI J X, LI X Y, CHANG Q Y, et al. Screening of 439 pesticide residues in fruits and vegetables by gas chromatography-quadrupole-time-of-flight mass spectrometry based on TOF accurate mass database and Q-TOF spectrum library[J]. Journal of AOAC International, 2018, 101(5): 1631-1638.
- [19] 高帅, 陈辉, 胡雪艳, 等. 改进的QuEChERS方法结合液相色谱-四极杆-飞行时间质谱快速筛查与确证调味茶中52种农药残留[J]. 色谱, 2019, 37(9): 955-962.
- GAO S, CHEN H, HU X Y, et al. Rapid screening and identification of 52 pesticide residues in flavored tea by improved QuEChERS combined with liquid chromatography-quadrupole-time of-flight mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2019, 37(9): 955-962.
- [20] 崔春艳, 张红医, 吴兴强, 等. 固相萃取-液相色谱-飞行时间质谱法快速筛查与确证谷物和果蔬中25种杀菌剂残留[J]. 分析化学, 2017, 45(8): 1195-1202.
- CUI C Y, ZHANG H Y, WU X Q, et al. Rapid determination of 25 kinds of fungicides in cereals fruits and vegetables by solid phase extraction and liquid chromatography coupled with quadrupole-time of flight mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2017, 45(8): 1195-1202.
- [21] LUIGI L, ROBERTO P, NICOLA C, et al. QqQ and Q-TOF liquid chromatography mass spectrometry direct aqueous analysis of herbicides and their metabolites in water[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2015, 392: 16-22.
- [22] BONG M S, YANG S Y, LEE S H, et al. Simultaneous analysis of conazole fungicides in garlic by Q-TOF mass spectrometer. coupled with a modified QuEChERS method[J]. Korean Journal of Environmental Agriculture, 2011, 30(3): 323-329.

### Non-target Screening of Pesticide Residues in Herbal Tea by Gas Chromatography-Quadrupole-Time of Flight Mass Spectrometry

Zeng Guangfeng, Xie Jianjun\*, Wang Zhiyuan, Ye Yuanzhi, Li Ju, Hou Yingye, Wang Lu  
(Guangzhou Customs Technology Center, Guangzhou 510623)

**Abstract** A method for rapid screening of pesticide residues in herbal tea by gas chromatography coupled with

quadrupole time-of-flight mass spectrometry (GC-Q-TOF/MS) was developed. The target compounds in samples were extracted by ethyl acetate, cleaned by GCB and NH<sub>2</sub> sorbent and determined by GC-Q-TOF/MS. The detection limits of 20 controlled pesticides were within 2.00–50.0 μg/kg and the limits of quantitation were 5.0–150 μg/kg. The average recovery of the sample ranged from 73.47%–106.3% at three different spiked levels (25, 50, 125 μg/kg), with RSDs (*n*=6) of 0.91%–9.11%. Moreover, the acquired data was compared with the library using the accurate mass of characteristic ion, ratio of product ion and isotopic distribution of characteristic ion to screen pesticide residues in herbal tea. Screening and confirmation was achieved by library search, and the minimum concentration with a score ( $\geq 80$ ) was used as the screening limit of the method without reference standards. This method is high efficiency, sensitive and accuracy, and can meet the requirement for non-target rapid screening of pesticide residues in herbal tea.

**Keywords** gas chromatography–quadrupole–time of flight mass spectrometry; non–target screening; herbal tea; pesticide residues