

超高效液相色谱-串联质谱法测定 不同茶叶中草甘膦、氨甲基膦酸及草铵膦的残留

诸 力 陈红平 周苏娟 王川丕* 刘 新*

(中国农业科学院茶叶研究所 农业部茶叶产品质量安全风险评估实验室(杭州), 杭州 310008)

摘 要 建立了超高效液相色谱-串联质谱同时快速测定不同茶叶中草甘膦、氨甲基膦酸及草铵膦的方法。样品用 0.05 mol/L NaOH 提取,并以 HCl 调节 pH 值, Oasis HLB 小柱净化除杂, 氯甲酸-9-苄基甲酯(FMOC-Cl) 柱前衍生反应后,超高效液相色谱-串联质谱法测定。本方法在 5 ~ 1000 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内,不同茶叶基质中草甘膦、氨甲基膦酸、草铵膦线性关系良好($R^2 > 0.99$)。在 0.1, 0.4 和 4 mg/kg 添加水平下,不同茶叶(绿茶、红茶、乌龙茶、普洱茶) 中 3 种化合物回收率均介于 72.1% ~ 109.9% 之间,相对标准偏差 RSD 在 0.5% ~ 9.8% 之间($n=6$),方法定量限(LOQ) 在 0.03 ~ 0.08 mg/kg 之间($S/N=10$)。本方法稳定,简便,灵敏,能够满足检测需求。

关键词 茶叶; 草甘膦; 氨甲基膦酸; 草铵膦; 超高效液相色谱-串联质谱

1 引 言

草甘膦(Glyphosate) 作为无选择类除草剂,以其高效、低毒、廉价等特性被广泛运用于全球各个农业和非农业领域^[1]。草铵膦(Glufosinate) 可以有效去除绝大部分耐草甘膦杂草,且具有环保易降解等特点而受到各界青睐。随着草甘膦、草铵膦使用频率不断上升,特别是在茶园中的运用日益剧增,其残留问题越来越受到关注,在 2013 欧盟农残标准-茶叶中规定,草甘膦和草铵膦最高残留限量(MRL) 值分别为 2.0 和 0.1 mg/kg。草甘膦及其主要降解产物氨甲基膦酸(Aminomethyl phosphonic acid, AMPA) 和草铵膦之间化学结构相似,都具有易溶于水,难溶于一般有机溶剂,难挥发,缺少发色和荧光基团等特性,因此运用常规方法进行检测比较困难。

目前,草甘膦检测方法有色谱法(GC^[2]、LC^[3,4]、IC^[5,6])、分光光度法^[7]、质谱法(GC-MS^[8]、LC-MS-MS^[9-11]) 及电感耦合等离子光谱法(ICP)^[12] 等,但大部分方法存在灵敏度低、操作程序繁琐、有机试剂污染严重等缺点,也难以直接运用于茶叶农残检测领域。

茶叶作为有典型基质效应的经济作物,其草甘膦和草铵膦检测文献报道甚少。食品安全国家标准-食品中农药最大残留限量 GB2763-2014 规定,茶叶中草甘膦指定检测方法 SN/T 1923-2007 最低定量限为 0.1mg/kg,而草铵膦并未指定相应检测标准。本实验通过“碱提酸沉”pH 值调控及 Oasis HLB 小柱净化后 FMOC-Cl 衍生前处理,采用可编程多反应监测(Scheduled MRM),建立了一种超高效液相色谱-串联质谱测定不同茶叶(绿茶、红茶、乌龙茶、普洱茶) 中草甘膦、氨甲基膦酸及草铵膦的方法。本方法稳定、简便、灵敏,可满足各类茶叶检测需求。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

API 3200 型串联三重四极杆质谱(美国 AB 公司); Waters ACQUITY 超高效液相色谱仪(Waters 公司); Mill-Q 去离子水发生器(美国 Millipore 公司); Sigma 3-16L 离心机(德国 Sigma 公司); Oasis HLB 固相萃取柱(3 mL/60 mg, Waters 公司)。

草甘膦、草铵膦、氨甲基膦酸标准样品(纯度 $\geq 98.0\%$, 德国 Dr. Ehrenstorfer 公司); 氯甲酸-9-苄基

2014-08-19 收稿; 2014-11-11 接受

本文系国家茶叶产业技术体系项目(No. CARS-23)

* E-mail: liuxin@tricaas.com; wangchuanpi@tricaas.co

甲酯(FMOC-Cl, 不低于 98.0%, 百灵威公司); 甲醇、乙腈(色谱纯, 百灵威公司); 甲酸铵(99.9%, 德国 Sigma 公司); 甲酸(95%, 德国 Sigma 公司); KOH(分析纯, 杭州萧山化学试剂厂); HCl(36%~38%, 优级纯, 江苏永华精细化学品有限公司); 硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 99.5%, 太仓美达试剂有限公司); 5% (V/V) 硼酸盐缓冲溶液(pH=9)。

茶叶样品来源于浙江省各茶叶市场及各大超市。

2.2 色谱和质谱条件

色谱柱: Waters ACQUITY HSS T3 (100 mm $\times$ 2.1 mm, 1.8 μm); 流动相: 含 0.1% 甲酸-4 mmol/L 甲酸铵溶液(流动相 A) 和 甲醇溶液(流动相 B); 梯度洗脱程序: 0~1 min, 10% B; 1~6 min, 10%~100% B; 6~6.1 min, 100%~10% B; 6.1~7.0 min, 10% B。流速: 0.3 mL/min; 进样量: 10.0 μL ; 柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$; 运行时间: 7 min。

离子源: 电喷雾离子源(ESI), 温度 500 $^{\circ}\text{C}$, 电压 5500 V; 扫描方式: 正离子模式; 雾化气 GS1 压力: 50 psi; 雾化气 GS2 压力: 50 psi; 定性与定量离子对、去簇电压(DP)、碰撞能量(CE) 等参数见表 1。

表 1 草甘膦、草铵膦及氨基膦酸衍生物质谱条件参数

Table 1 MS conditions for derivatizations of glyphosate, glufosinate and aminomethyl phosphonic acid (AMPA)

化合物 Compound	保留时间 Retention time (min)	离子对 Ion pair (m/z)	去簇电压 Declustering potential (V)	碰撞能量 Collision energy (eV)
草甘膦衍生物 Glyphosate-FMOC	5.3	392/87.9 [*] , 392/214.1	27, 27	28, 14
氨基膦酸衍生物 AMPA-FMOC	5.5	334/179.1 [*] , 334/112.1	22, 30	24, 19
草铵膦衍生物 Glufosinate-FMOC	5.6	404/136.1 [*] , 404/208.2	30, 27	29, 16

FMOC: 9-Fluorenylmethyl chloroformate; *: 定量离子对 (Quantitative ion pair)。

2.3 样品制备

提取: 称取 2.0 g 茶叶试样于 50 mL 离心管, 加入 0.05 mol/L KOH 溶液 15 mL, 摇匀静置 20 min。经 5000 r/min 离心 10 min, 过滤, 取滤液 2 mL 至 5 mL 离心管, 加入 5 mol/L HCl 溶液 20 μL , 振荡均匀后经 5000 r/min 离心 10 min, 得到上清液。

净化: 取 1 mL 上清液至 Oasis HLB(3 mL/60 mg) 小柱(小柱活化: 先加 2 mL 甲醇淋洗, 再加 2 mL 水活化), 经过柱后, 用 5 mL 离心管接取净化流出液。

衍生: 净化液中加入 0.2 mL 硼酸钠缓冲溶液, 摇匀后再加入 0.1 mL 10 g/L FMOC-Cl 衍生试剂, 振荡均匀后静置 2 h。将衍生后液体试样 10000 r/min 离心 10 min, 经 0.22 μm 水系滤膜, 供液相色谱-串联质谱分析。

2.4 标准曲线制作

分别称取 3 种标准品各 0.05 g, 用水溶解并定容至 50 mL 塑料容量瓶, 分别配制成 1000 mg/L 标准溶液, 4 $^{\circ}\text{C}$ 下保存待用。

标准曲线的配制: 采用空白茶叶(绿茶、红茶、乌龙茶、普洱茶), 经 2.3 节提取净化, 分别配制成 6 个不同浓度(5~1000 $\mu\text{g/L}$) 的基质标样, 现配现用。

2.5 标准加入回收实验

称取不同茶叶空白样 2 g, 分别添加当量为 0.1、0.4 和 4.0 mg/kg 混合标准溶液, 每个浓度水平重复 6 次, 经 2.3 节提取净化处理, 采用各茶叶基质标准曲线进行外标法定量, 计算回收率、相对标准偏差和定量限。

3 结果与讨论

3.1 质谱和色谱条件优化

分别取草甘膦、草铵膦及氨基膦酸浓度为 8 mg/L 标样进行衍生, 用于衍生化合物质谱条件优化。本研究采用 ESI⁺ 模式, 选择各准分子离子 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 作为母离子, 进行二级质谱优化, 参数包括电喷雾电压、碰撞电压(CE)、去簇电压(DP)、电离温度等, 优化结果见表 1。采用可编程多反应监测(Sched-

uled MRM, SMRM), 该模式可以不分时间段同时进行多种残留农药检测, 极大提高了 MRM 检测通量, 有效改善峰形, 提高重现性^[13]。

研究表明, 3 种衍生化合物在 HSS T3 柱中的保留强度优于普通 C_{18} 柱, 故予以采用。流动相优化包括甲醇-水、乙腈-水、甲醇-水(0.1% 甲酸和 1 mmol/L 甲酸铵)、乙腈-水(0.1% 甲酸和 1 mmol/L 甲酸铵)。结果表明, 采用甲醇-水(0.1% 甲酸和 1 mmol/L 甲酸铵) 作为流动相可提高目标化合物离子化效率, 缓冲体系进一步增加系统稳定性, 3 种化合物分离度和灵敏度都达到最佳。采用 2.2 节梯度程序洗脱, 不断增加流动相中甲醇的比例, 有助于降低基质对目标化合物检测干扰, 同时可有效减少杂质对色谱柱的污染^[14]。图 1 为 0.04 mol/L 绿茶基质标准溶液(A)、空白绿茶样品溶液(B)、加标 0.4 mg/kg 绿茶样品溶液(C) 中 3 种衍生化合物的二级质谱总离子流色谱图。由图 1 可见, 分离效果良好, 目标化合物出峰段杂质干扰较小。

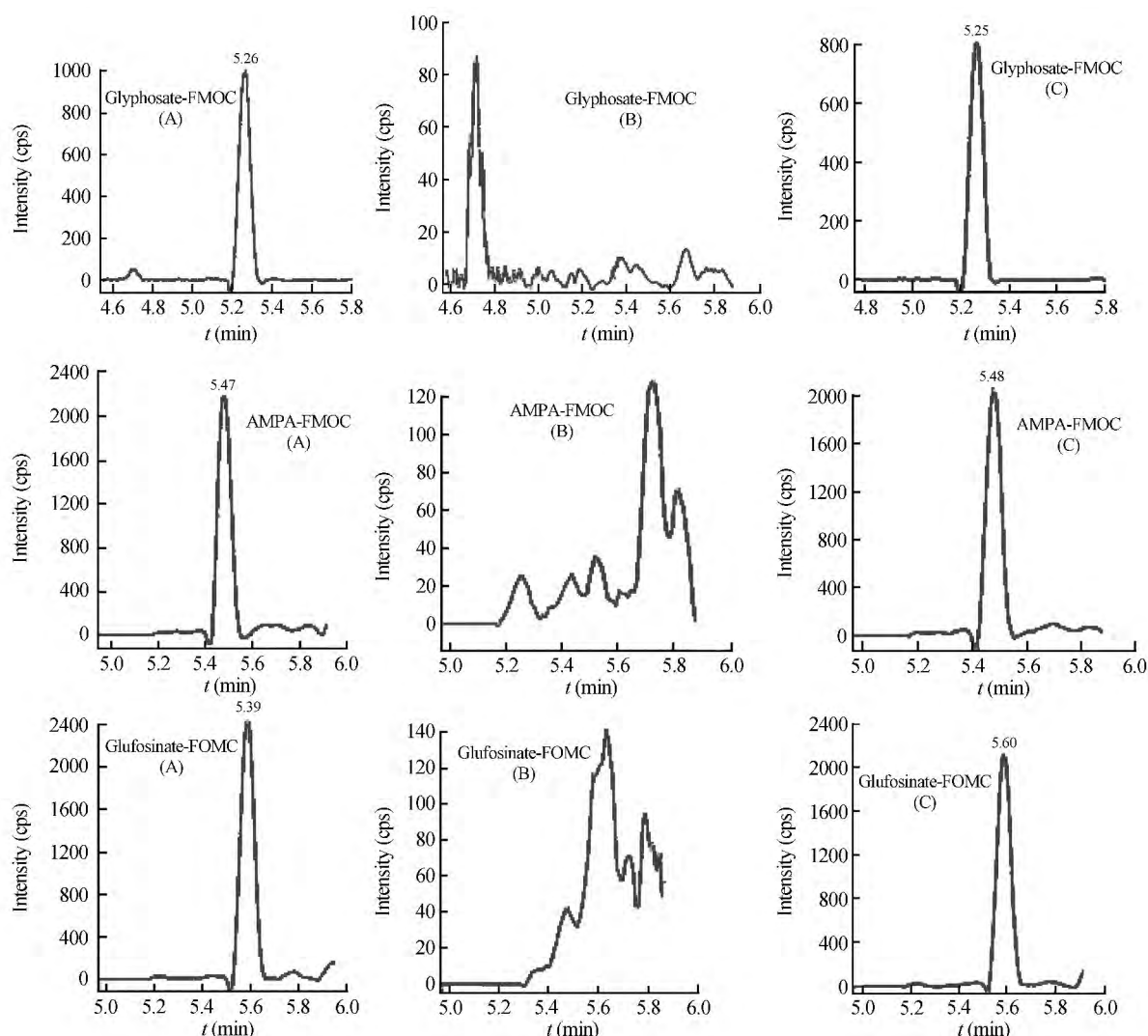


图 1 0.04 mol/L 绿茶基质标准溶液(A)、空白绿茶样品溶液(B)、添标 0.4 mg/kg 绿茶样品溶液(C) 中 3 种衍生化合物的二级质谱总离子流图

Fig. 1 MS/MS total ion chromatograms of derived compounds in matrix standard solution (A), blank solution (B) and 0.4 mg/kg spiked concentration levels (C) of green tea

3.2 前处理条件优化

草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸都属于强极性化合物, 通常采用纯水或水/二氯甲烷混合作为提取溶剂^[15]。由于茶叶富含色素、糖、氨基酸、多酚类等大量水溶性杂质, 采用纯水提取时, 会导致提取液成分复杂, 目标化合物离子化效率过低^[16], 方法定量限难以满足检测要求。本实验经比较后选择强碱溶液,

主要原因是:在碱性环境下,弱酸性草甘膦等会反应生成相应盐,可提高其溶解率,而且茶多酚更易氧化生成沉淀,达到初步净化目的。

在提取率研究方面,本研究将预先筛选的阳性绿茶样品 A(含草甘膦和氨甲基膦酸)和 B(含草铵膦)作为提取实验试样。以下各分析均设定以最理想条件下所测定值(Relative detection value)为 1 作为衡量标准。对样品 A 和 B 分别进行 0 ~ 10 mol/L 不同浓度 KOH 溶液进行提取,并且添加相应浓度 HCl 溶液,用以调节 pH 值至中性而不影响衍生效率。如图 2 所示,采用纯水作为提取溶液,效果不理想,A 和 B 样品中 3 种化合物草甘膦、草铵膦、氨甲基膦酸测定结果仅为 0.31, 0.42, 0.38; 0.05 mol/L KOH 提取效果最优。

利用 HCl 调节 pH 值,按照 2.3 节提取,离心后取上清液 2 mL,分别添加 0 ~ 5 mol/L HCl 溶液 0.1 mL,调至中性。如图 2 所示,在 HCl 浓度为 1 mol/L 时,实测值最高,而未添加 HCl 溶液组测定结果为 0.56, 0.65, 0.63。造成该结果原因可能是: HCl 打破了原有茶汤中的电解质平衡,在离子效应、电解质作用和共沉效应等共同作用下,茶多酚、氨基酸、糖类 etc 聚合成大分子物质形成络合物而沉淀^[17],净化效果提高。

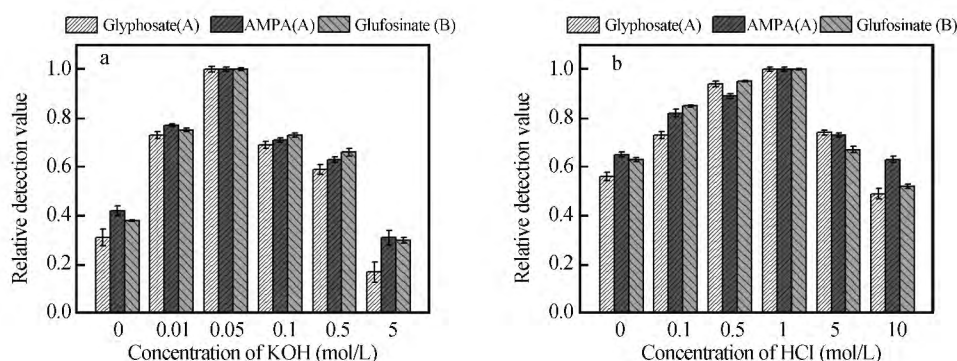


图 2 不同浓度 KOH 提取(a) 和不同浓度 HCl 调控(b) 对 3 种化合物相对测定值的影响

Fig. 2 Detectable results of three compounds (a) extracted by different concentrations of KOH and (b) regulated by different concentrations of HCl

本研究选择 Oasis HLB(3 mL/60 mg) 小柱,其填料为亲水亲脂的反相吸附剂,由 *N*-乙炔吡咯烷酮和亲脂性二乙烯基苯聚合而成,已在抗生素^[18]、激素^[19]等检测领域广泛运用。分别将 50 和 500 $\mu\text{g/L}$ 的 3 种化合物溶剂标样通过 HLB 小柱净化,测得回收率在 92.3% ~ 106.9% 之间,说明该小柱并未对 3 种化合物产生吸附,因此本方法直接接取净化流出液进行衍生^[8],省去传统洗脱、浓缩等步骤,缩短操作流程。通过测定过柱前后茶叶提取液发现,该过程中去除了 95.6% 茶多酚、90.4% 咖啡碱及 53.2% 氨基酸,证明净化效果良好。

Fmoc-Cl 衍生机制^[11,20]是在碱性环境($\text{pH} = 9$) 下通过 FOMC-基团取代目标化合物氮原子上的氢,从而生成较稳定的化合物 FOMC-R。在不同茶叶基质中添加过量衍生试剂条件下,对衍生反应时间、温度及 pH 值进行优化,结果表明,反应 2 h 后,测得衍生化合物无明显增加,改变温度对衍生率影响不大, $\text{pH} = 9$ 时衍生率最佳。

3.3 线性范围、相关系数和基质效应评价

采用 2.4 节中制备的各基质混合标准溶液,按优化后检测条件进样,以各定量离子对峰面积对应浓度做标准曲线,得到 3 种化合物线性方程及其相关系数。由表 2 可见,3 种化合物在 5 ~ 1000 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好($R^2 > 0.99$)。草甘膦和草铵膦衍生物在不同基质中基质效应(Matrix effect, Me) 不明显,范围在 89.7% ~ 103.3% 之间。氨甲基膦酸衍生物在绿茶中无明显基质效应,但在乌龙茶和普洱茶中 Me 分别为 73.8% 和 76.4%,其中基质抑制最强为红茶,Me 达 60.2%,原因可能是茶叶经不同程度发酵产生的色素等会对目标化合物测定产生影响。为消除基质效应干扰,本研究采用相应基质匹配标样进行校准。

表 2 不同茶叶基质中 3 种化合物的线性方程、相关系数及添标回收率、精密度和方法定量限($n = 6$)
 Table 2 Linear equations, correlation coefficients, average recoveries, relative standard deviation(RSD) , and limit of quantifi-
 cation(LOQ) of three compound in different matrix($n = 6$)

基质 Matrix	化合物 Compound	回归方程 Linear equations	相关系数 correlation coefficients (R^2)	添标水平 Spiked level						方法 定量限 LOQ (mg/kg)
				0.1 mg/kg		0.4 mg/kg		4 mg/kg		
				回收率 Recovery (%)	RSD (% , $n = 6$)	回收率 Recovery (%)	RSD (% , $n = 6$)	回收率 Recovery (%)	RSD (% , $n = 6$)	
绿茶 Green tea	草甘膦 Glyphosate	$y = 74054x + 121.83$	0.9984	72.1	4.2	81.3	3.4	82.8	4.9	0.08
	氨基苯膦酸 AMPA	$y = 333375x - 1558.9$	0.9999	85.0	9.8	79.6	6.5	82.1	4.3	0.05
	草铵膦 Glufosinate	$y = 242487x - 1039.4$	0.9997	83.8	6.4	82.3	2.6	86.2	1.3	0.08
红茶 Black tea	草甘膦 Glyphosate	$y = 58729x + 1768.8$	0.9998	93.8	5.1	103.0	3.5	99.9	4.1	0.05
	氨基苯膦酸 AMPA	$y = 311577x - 9196.2$	0.9991	104.9	1.3	85.8	0.7	92.3	0.5	0.03
	草铵膦 Glufosinate	$y = 105527x - 1869.6$	0.9989	109.9	7.0	89.3	4.8	96.3	2.2	0.05
乌龙茶 Oolong tea	草甘膦 Glyphosate	$y = 162604x + 21.20$	0.9996	108.9	5.3	95.7	2.5	100.2	1.5	0.03
	氨基苯膦酸 AMPA	$y = 624731x - 2292.5$	0.9990	105.9	2.6	85.9	1.1	92.3	0.8	0.03
	草铵膦 Glufosinate	$y = 226980x + 10.66$	0.9998	102.6	2.8	92.8	1.6	96.1	1.5	0.03
普洱茶 Puer tea	草甘膦 Glyphosate	$y = 74186x - 2374.3$	0.9997	107.3	2.5	96.5	1.1	100.1	1.3	0.05
	氨基苯膦酸 AMPA	$y = 243708x - 4780.7$	1.0	93.1	1.5	91.5	3.7	92.0	2.4	0.03
	草铵膦 Glufosinate	$y = 124276x - 2144.1$	0.9997	102.9	7.5	92.7	5.2	96.1	1.7	0.05

3.4 回收率、精密度和方法定量限

取不同茶叶 2 g,分别添加 0.1,0.4 和 4 mg/kg 混合标样,按照前述方法处理平行测定 6 次,回收率和精密度见表 2。不同茶叶基质中 3 种化合物添标回收率范围在 72.1% ~ 109.9% 之间,RSD($n = 6$) 在 0.5% ~ 9.8% 之间,表明所建方法重复性良好。以 10 倍信噪比(S/N) 计算方法定量限(LOQ) 在 0.03 ~ 0.08 mg/kg 之间。

3.5 实际样品分析

运用此方法对市场 247 份样品进行测试,其中绿茶 146 份、红茶 44 份、乌龙茶 42 份、普洱茶 15 份。测试结果,草甘膦和草铵膦检出样品分别为 46 份和 4 份,目标物含量范围为 0.105 ~ 3.223 mg/kg 和 0.124 ~ 1.351 mg/kg(统一检出限为 0.1 mg/kg)。本方法可满足欧盟对茶叶制定农药最高残留限量 (MRLs) 要求,为茶叶行业中制定相关检测标准提供了理论依据。

References

- SU Shao-Quan. *Chinese J. Pest.* , **2005**, 44(4) : 145 – 149
苏少泉. *农药*, **2005**, 44(4) : 145 – 149
- Hu J Y, Chen C L, Li J Z. *J. Anal. Chem.* , **2008**, 63(4) : 371 – 375
- ZHI Jian-Liang, MOU Ren-Xiang, CHEN Ming-Xue, ZHU Zhi-Wei. *Chinese J. Anal. Lab.* , **2008**, 27: 170 – 172
支建梁, 牟仁祥, 陈铭学, 朱智伟. *分析试验室*, **2008**, 27: 170 – 172
- FANG Fang, XU Hui, WEI Rong-Qing, LIU Xiao-Ning, XU Rong, LI Shou-Chun, LIU Bao-Kun. *Journal of Instrumental Analysis*, **2011**, 30(6) : 683 – 686
方 芳, 徐 会, 魏荣卿, 刘晓宁, 徐 蓉, 李寿椿, 刘宝崑. *分析测试学报*, **2011**, 30(6) : 683 – 686
- YE Li-Min, HU Zhong-Yang, PAN Guang-Wen. *Chinese J. Anal. Chem.* , **2011**, 39(11) : 1762 – 1765
叶立民, 胡忠阳, 潘广文. *分析化学*, **2011**, 39(11) : 1762 – 1765
- QIU Hui-Min, GENG Jin-Jü, HAN Chao, REN Hong-Qiang. *Chinese J. Anal. Chem.* , **2013**, 41(12) : 1910 – 1914
邱慧敏, 耿金菊, 韩 超, 任洪强. *分析化学*, **2013**, 41(12) : 1910 – 1914
- DONG Wen-Geng, CHEN Xue-Cheng, LANG Zhi-Min, HE Sen, YING Jian-Qun. *Chinese J. Anal. Chem.* , **1997**, 25(10) : 1210 – 1212
董文庚, 陈学诚, 朗志敏, 何 森, 英建群. *分析化学*, **1997**, 25(10) : 1210 – 1212
- Anastassiades M, Lehotay S J, Tajnbaher D, Schenck F J. *J. AOAC Int.* , **2003**, 86: 412 – 431
- Yoshioka N, Asano M, Kuse A, Mitsuhashi T, Nagasaki Y, Ueno Y. *J. Chromatogr. A*, **2011**, 1218(23) : 3675 – 3680
- Ibanez M, Pozo O J, Sancho J V, Lopez F J, Hernandez F. *J. Chromatogr. A*, **2005**, 1081(2) : 145 – 155

- 11 Botero-Coy A M, Ibanez M, Sancho J V, Hernandez F. *J. Chromatogr. A*, **2013**, 1292 : 132 – 141
- 12 Guo Z X, Cai Q T, Yang Z G. *J. Chromatogr. A*, **2005**, 1100: 160 – 169
- 13 Zhang K, Wong J W, Yang P, Hayward D G, Sakuma T, Zou Y Y, Schreiber A, Borton C, Nguyen T V, Kaushik B, Oulkar D. *J. Anal. Chem.*, **2012**, 84(13) : 5677 – 5684
- 14 ZHANG Xin-Zhong, LUO Feng-Jian, LIU Guang-Ming, LOU Zheng-Yun, CHEN Zong-Mao. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2011**, 39(9) : 1329 – 1335
张新忠, 罗逢健, 刘光明, 楼正云, 陈宗懋. *分析化学*, **2011**, 39(9) : 1329 – 1335
- 15 Chen M X, Cao Z Y, Jiang Y, Zhu Z W. *J. Chromatogr. A*, **2013**, 1272: 90 – 99
- 16 Kittlaus S, Schimanke J, Kempe G, Speer K. *J. Chromatogr. A*, **2011**, 1218(46) : 8399 – 8410
- 17 HUANG Hui-Hua, WANG Shao-Bin, WANG Zhi, LIANG Han-Hua. *Food Sci.*, **2002**, 23(1) : 26 – 30
黄惠华, 王少斌, 王志, 梁汉华. *食品科学*, **2002**, 23(1) : 26 – 30
- 18 ZHOU Ai-Xia, SU Xiao-Si, GAO Song, ZHANG Yu-Ling, LIN Xue-Jue, ZHANG Lan-Ying, An Yong-Lei. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2014**, 42(3) : 397 – 402
周爱霞, 苏小四, 高松, 张玉玲, 林学珏, 张兰英, 安永磊. *分析化学*, **2014**, 42(3) : 397 – 402
- 19 LAI Shi-Yun, TAO Bao-Hua, FU Shi-Shan, HE Guang-Hua, WEI Ying, ZHANG Shun-Jing, REN Yi-Ping. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2012**, 40(1) : 135 – 139
赖世云, 陶保华, 傅士珊, 何光华, 魏莹, 张京顺, 任一平. *分析化学*, **2012**, 40(1) : 135 – 139
- 20 Ghanem A, Bados P, Kerhoas L, Dubroca J, Einhorn J. *J. Anal. Chem.*, **2007**, 79(10) : 3794 – 3801

Determination of Glyphosate, Aminomethyl Phosphonic Acid and Glufosinate in Different Teas by Ultra Performance Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry

ZHU Li, CHEN Hong-Ping, ZHOU Su-Juan, WANG Chuan-Pi*, LIU Xin*

(Laboratory of Quality and Safety Risk Assessment for Tea ministry of Agriculture,
Tea Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310008, China)

Abstract An efficient technique for the determination of multiclass pesticide residues (glyphosate, aminomethyl phosphonic acid (AMPA) and glufosinate) in four kinds of tea (green tea, black tea, Oolong tea and Puer tea) was developed based on ultra performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) . Samples were extracted with 0.05 mol/L NaOH solution, regulated pH value with HCl, followed by purification by Oasis HLB column, and then precolumn-derived with 9-fluorenylmethyl chloroformate (FMOC-CL) in borate buffer. All pesticide residues studied showed good linearity with correlation coefficient (R^2) greater than 0.99 in the concentration range of 5 – 1000 $\mu\text{g/L}$. Limits of quantitation (LOQs) of three pesticide compounds ranged from 0.03 to 0.08 mg/kg ($S/N = 10$) . Tea samples spiked with 0.1, 0.4 and 4 mg/kg showed the recovery ranging from 72.1% to 109.9% , and RSDs from 0.5% to 9.8% ($n = 6$) . In addition, the validated method was applied to commercial samples, and all the detections were confirmed by acquiring transitions for each pesticide in samples.

Keywords Tea; Glyphosate; Aminomethyl phosphonic acid; Glufosinate; Ultra performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry

(Received 19 August 2014; accepted 11 November 2014)