

基于多壁碳纳米管改进 QuEChERS 法结合气相色谱-串联质谱检测茶叶中 10 种拟除虫菊酯类农药残留

许芮菡^{1,2}, 谢倩文^{1,2}, 李旭军², 赵红丽³, 刘学彬³, 魏远隆^{2,3,4,5*}, 邱爱东^{1*}

(1. 成都大学食品与生物工程学院, 四川 成都 610106; 2. 四川省中安检测有限公司, 四川 成都 610100;

3. 四川茂华食品有限公司博士后创新实践基地, 四川 眉山 620038; 4. 四川大学轻工科学与工程学院, 四川 成都 610065; 5. 榆林学院化学与化工学院, 陕西 榆林 719000)

摘要:利用多壁碳纳米管(MWCNTs)QuEChERS法提取茶叶中拟除虫菊酯类残留农药,采用气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)分析测定,建立了一种灵敏度高、可靠性强的茶叶中农药残留检测方法。比较了单壁碳纳米管(SWCNTs)、MWCNTs、氨基化多壁碳纳米管和石墨烯4种碳纳米材料和其不同用量下的净化效果;采用正交试验设计对前处理最佳实验条件进行筛选,并对实验影响因素进行方差分析。结果表明:提取溶剂、碳纳米材料种类对10种拟除虫菊酯类农药回收率的影响具有极显著统计学差异($p < 0.001$),提取时间对回收率的影响有统计学差异($p < 0.05$),碳纳米材料用量对回收率影响不显著($p > 0.05$);最佳样品前处理条件为以乙腈为提取溶剂,超声提取35 min,净化剂为60 mg MWCNTs、200 mg PSA和200 mg C18。方法学考察表明,10种拟除虫菊酯类农药在0.01~2 mg/L范围内线性良好;检出限(LOD)为0.001~0.01 mg/kg,定量限(LOQ)为0.005~0.04 mg/kg;绿茶样品空白基质加标试验中,10种农药的回收率为91.4%~109.7%,相对标准偏差为0.12%~9.80% ($n=6$)。对花茶、绿茶、红茶3种茶叶基质进行基质效应(ME)评价,结果发现净化剂中加入MWCNTs在绿茶和红茶基质中能有效降低ME。利用该方法检测了市售120份茶叶中拟除虫菊酯类农药的残留,多个样品中检出目标物,但均未超标。该方法检测灵敏度高,可靠性好,具有良好的回收率和稳定性,能满足茶叶中农药残留快速定量分析的要求。

关键词:多壁碳纳米管;气相色谱-串联质谱;拟除虫菊酯类农药;茶叶;基质效应

中图分类号:O658 文献标识码:A 文章编号:1000-8713(2022)05-0469-08

Modified QuEChERS method based on multi-walled carbon nanotubes coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry for the detection of 10 pyrethroid pesticide residues in tea

XU Ruihan^{1,2}, XIE Qianwen^{1,2}, LI Xujun², ZHAO Hongli³, LIU Xuebin³,
WEI Yuanlong^{2,3,4,5*}, QIU Aidong^{1*}

(1. College of Food and Biological Engineering, Chengdu University, Chengdu 610106, China;

2. Sichuan Safety Testing Center Co. Ltd., Chengdu 610100, China;

3. Postdoctoral Research & Development Base, Sichuan Maohua Food Co. Ltd., Meishan 620038, China;

4. College of Biomass Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

5. School of Chemistry and Chemical Engineering, Yulin University, Yulin 719000, China)

Abstract: A modified QuEChERS method, based on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs), was established for the detection of 10 pyrethroid pesticides (cyfluthrin, flucythrinate, fenpropathrin, bifenthrin, cyhalothrin, permethrin, cypermethrin, etofenprox, fenvalerate, deltamethrin) in tea, in combination with gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). The purification effects and dosages of four carbon nanomaterials, viz. single-walled carbon nanotubes (SWCNTs), MWCNTs, amino-modified MWCNTs, and graphene, were

compared. An orthogonal experimental design was used to determine the optimal experimental conditions for sample pretreatment. The experimental factors governing the process were analyzed using variance. The results showed that the optimized sample pretreatment parameters were as follows. Acetonitrile was used as the extraction solvent with ultrasonic extraction for 35 min, while 60 mg MWCNTs, 200 mg PSA, and 200 mg C18, were used as purifiers. The effects of the extraction solvent and the carbon nanomaterials used on the recoveries of the 10 pyrethroid pesticides were significantly different ($p < 0.001$), and the effect of extraction time on the recoveries was statistically different ($p < 0.05$). The dosage of carbon nanomaterials had no significant effect on the recoveries ($p > 0.05$). Good linearities were observed for the 10 pyrethroid pesticides in the concentration range of 0.01–2 mg/L. The limits of detection (LODs) and limits of quantification (LOQs) were in the ranges of 0.001–0.01 mg/kg and 0.005–0.04 mg/kg, respectively. The average recoveries of the pyrethroid pesticides spiked into blank samples of green tea were 91.4%–109.7%, and the relative standard deviations were 0.12%–9.80% ($n=6$). Furthermore, the matrix effects (MEs) of scented green tea, green tea, and black tea were evaluated. It was found that the addition of MWCNTs to the purifier can effectively reduce the matrix effect in green tea and black tea matrices. The developed method and the national standard method were used to detect the residues of the 10 pyrethroid pesticides in 120 tea samples available in the market. The results showed that cyfluthrin, deltamethrin, fenvalerate, permethrin, fenpropathrin, cypermethrin, bifenthrin and cyhalothrin were detected, and the contents obtained with the two methods were similar. Although pyrethroids were detected in most tea samples, the contents of all pesticide residues were below the maximum residue limits (MRLs). Therefore, the developed method is suitable for the rapid quantitative analysis of pesticide residues in tea.

Key words: multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs); gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS); pyrethroid pesticides; tea; matrix effect (ME)

茶叶最早起源于中国,是我国重要的经济作物之一,拥有可观的市场价值^[1]。茶叶中含有茶多酚、茶多糖、生物碱等物质,具有抗氧化、降血糖、抗癌和抗炎等保健功效^[2,3],也因其特殊的风味和口感,成为世界上消费最多的饮料之一^[4,5]。茶树多生长在湿热环境中,利于害虫的繁殖,为防病治病,茶农多喷洒相关农药^[4],拟除虫菊酯类农药就是广泛使用的茶叶农药之一^[6]。随着人们生活水平的不断提高,健康意识的不断增强,茶叶中农药残留的潜在危害引起人们的高度关注。由于茶叶中色素等物质含量较高,检测时容易产生基质效应(ME),给目标物测定带来严重干扰^[7]。为减少ME对检测的

干扰,目前常用的方法有:基质多重净化法、基质匹配校准方法、进样技术优化、内标校正法和同位素内标校正法以及分析保护剂加入法等。为确保检测方法能获得更准确的结果,需要对ME进行评价^[8,9]。

近些年来,碳纳米材料因其独特的结构和优良的吸附性能^[10,11],在食品安全检测领域受到广泛关注,应用于检测前的样品处理净化过程。吴静娜等^[11]利用MWCNTs磁性固相萃取-气相色谱-质谱法测定茶叶中8种农药残留,LOD为0.004~0.010 mg/kg;崔丽丽等^[12]利用MWCNTs改进QuEChERS-气相色谱-质谱法检测黄芪中16种农药,在0.01~5.0 mg/L范围内,呈现出良好的线性关系;

引用本文:许芮茜,谢倩文,李旭军,赵红丽,刘学彬,魏远隆,邱爱东. 基于多壁碳纳米管改进 QuEChERS 法结合气相色谱-串联质谱检测茶叶中 10 种拟除虫菊酯类农药残留. 色谱, 2022, 40(5): 469–476.

XU Ruihan, XIE Qianwen, LI Xujun, ZHAO Hongli, LIU Xuebin, WEI Yuanlong, QIU Aidong. Modified QuEChERS method based on multi-walled carbon nanotubes coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry for the detection of 10 pyrethroid pesticide residues in tea. Chinese Journal of Chromatography, 2022, 40(5): 469–476.

陈彬等^[13]也采用该方法对韭菜中 32 种农药残留进行检测,在 0.01 ~ 2 mg/L 内线性良好,LOD 为 0.003~0.02 mg/kg;陈啟荣等^[14]采用 MWCNTs 固相萃取净化-气相色谱-质谱联用测定茶叶中 26 种农药,在 0.04~1.6 mg/L 内具有良好线性,LOD 为 0.005~0.05 mg/kg。石墨烯作为碳纳米材料中的一员,比表面积大、电导率高,多用于电极材料、传感器等^[15],因其片层结构间易团聚,运用其作为吸附材料的研究较少,多用氧化状态的石墨烯作净化材料,如侯秀丹等^[16]采用氧化石墨烯气凝胶固相萃取柱检测苹果中的有机磷农药,线性拟合良好,LOD 为 0.0002~0.0005 mg/L,获得了较好的检测效果。

国家标准 GB 2763-2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》对茶叶中 10 种拟除虫菊酯类农药明确规定了最大残留限量(MRLs)。针对越来越严苛的茶叶中农药 MRLs,为解决茶叶检测中基质干扰的难题,本研究将单壁碳纳米管(SWCNTs)、MWCNTs、石墨烯等碳纳米材料作为优化 QuEChERS 前处理法中的净化剂,用于茶叶样品的基质净化过程,探讨茶叶检测中 ME 的影响,以期建立一种灵敏度高、可靠性强的茶叶农药残留检测方法,并将新建的方法应用于市售茶叶中拟除虫菊酯类农药残留的检测。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

Agilent 7890B GC system-7000D GC/TQ 气相色谱-串联质谱仪(带反吹装置);HP-5MS UI (15 m×0.25 mm×0.25 μm) 色谱柱(美国 Agilent 公司);XW-80A 涡旋仪(海门市其林贝尔仪器制造有限公司);UPR-II-10T 超纯水器(四川优普超纯科技有限公司);TD-5M 低速离心机(四川省蜀科仪器有限公司);电子天平(瑞士 Mettler Toledo);BJ-300 多功能粉碎机(德清拜杰电器有限公司);KQ-500DE 数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);MTN-5800 水浴手动圆形氮吹仪(天津奥特赛恩斯仪器有限公司)。

10 种拟除虫菊酯类农药标准物质:氟氯氰菊酯(cyfluthrin)、氯菊酯(permethrin)、氰戊菊酯(fenvalerate) 购自 Laboratory of the Government Chemist;甲氰菊酯(fenpropathrin)、氯氟氰菊酯(cyhalothrin) 购自 CATO Research Chemicals Inc.;氯氰菊酯(cypermethrin)、联苯菊酯

(bifenthrin) 购自坛墨质检科技股份有限公司;氟氰戊菊酯(flucythrinate) 购自 Chem Service Inc.;溴氰菊酯(deltamethrin) 购自中国计量科学研究院;100 mg/L 醚菊酯(etofenprox) 标准溶液购自北京曼哈格生物科技有限公司。

乙腈、丙酮、乙酸乙酯、甲醇、正己烷(色谱纯) 购自美国 MORELLK 公司;甲苯(色谱纯) 购自成都市科隆化学品有限公司;氯化钠(分析纯) 购自天津市科密欧化学试剂有限公司;*N*-丙基乙二胺(PSA)、十八烷基键合硅胶(C18) 购自青云实验耗材有限公司;SWCNTs、MWCNTs、石墨烯(中国科学院成都有机化学有限公司);氨基化多壁碳纳米管(南京先丰纳米科技有限公司);0.22 μm 有机滤膜(天津市津腾实验设备有限公司)。

1.2 标准溶液的配制

单一标准溶液:分别准确称取氟氯氰菊酯、氟氰戊菊酯、氯氰菊酯、甲氰菊酯、联苯菊酯、氯氟氰菊酯、氯菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯标准品,用乙腈溶解,配制成质量浓度为 1 000 mg/L 的标准储备液。-18 ℃ 冻存,有效期约为 6 个月。

混合标准储备液:分别准确量取氟氯氰菊酯、氟氰戊菊酯、氯氰菊酯、甲氰菊酯、联苯菊酯、氯氟氰菊酯、氯菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯标准储备液和醚菊酯标准溶液,用乙腈溶解,配制成质量浓度为 10 mg/L 的混合标准储备液,-18 ℃ 冻存,有效期约为 1 个月。

混合标准工作液:取一定量的混合标准储备液,乙腈稀释,现配现用。

1.3 实验条件

1.3.1 加标方法

称取不含目标农药的空白绿茶,加入 1.2 节中配制的混合拟除虫菊酯类农药标准溶液后作为空白加标样品,空白加标样过夜,方法优化的单因素实验及正交试验设计所采用的加标样中农药的含量为 0.1 mg/kg。

1.3.2 样品提取

称取茶叶 2.0 g(±0.01 g) 于 50 mL 具塞离心管中,加入 12 mL 乙腈提取,涡旋混匀 1 min,超声 35 min;加入 6 g NaCl,涡旋 1 min;放入 -18 ℃ 冷冻 30 min,4 000 g 离心 5 min;取上清液,氮吹浓缩至 2 mL,转移至含有 60 mg MWCNTs、200 mg PSA 和 200 mg C18 净化剂的 15 mL 离心管中,涡旋 1 min,4 000 g 离心 3 min,取 1 mL 过 0.22 μm 有机滤膜,

进小瓶,于-18 ℃保存备用。

1.3.3 GC-MS/MS 分析

色谱条件 2 支 Agilent HP-5MS UI 色谱柱(15 m×0.25 mm×0.25 μm)串联;进样量:1 μL;载气:氮气,纯度≥99.999%;进样方式:不分流模式;色谱柱 1 流量:1.2 mL/min,色谱柱 2 流量:1.4 mL/min;进样口温度:250 ℃。柱温:初始温度 100 ℃,保持 1 min;以 30 ℃/min 升到 130 ℃,不保持;再以 20 ℃/min 升到 250 ℃,不保持;最后以 10 ℃/min 升到 300 ℃,保持 4 min;后运行 2 min。

质谱条件 电子轰击(EI)离子源;离子源温度 280 ℃;电离能量 70 eV;碰撞辅助气为氦气;溶剂延迟 4 min;采集模式为多反应监测(MRM)模式。具体参数见表 1。

表 1 10 种拟除虫菊酯类农药的 GC-MS/MS 分析参数

Table 1 Experimental parameters for GC-MS/MS analysis of 10 pyrethroid pesticides

Compound	Quantitative ion pair (m/z)	CE/eV	Qualitative ion pairs (m/z)	CEs/eV
Cyfluthrin	198.9>170.1	25	162.9>127.0; 162.9>90.9	5; 15
Flucythrinate	156.9>107.1	15	156.9>77.0; 198.9>157.0	35; 10
Fenpropathrin	181.1>152.1	25	264.9>210.0; 207.9>181.0	10; 5
Bifenthrin	181.2>165.2	25	181.2>166.2; 166.2>165.2	10; 20
Cyhalothrin	197.0>141.0	10	208.0>181.0; 197.0>161.0	5; 5
Permethrin	183.0>77.1	35	184.0>169.1; 183.1>168.0	15; 20
Cypermethrin	163.0>91.0	10	163.0>127.0; 164.9>91.0	5; 10
Etofenprox	163.0>107.1	20	183.1>168.0; 376.0>163.1	5; 25
Fenvalerate	167.0>125.1	5	224.9>119.0; 208.9>141.1	15; 15
Deltamethrin	252.9>93.0	15	252.9>174.0; 250.7>172.0	5; 5

CE: collision energy.

1.4 基质效应评价

$ME = (A_M - A_S) / A_S \times 100\%$ [17,18], 其中 A_M 为待测物在样品基质中的峰面积; A_S 为待测物在纯溶剂

中的峰面积。评价标准 [19,20]: a. $ME > 0$, 基质增强; $ME < 0$, 基质抑制; b. ME 绝对值在 0~25% 之间时, 基质效应不显著; c. ME 绝对值在 25%~50% 之间时, 基质效应略显著; d. ME 绝对值大于 50% 时, 基质效应显著。

2 结果与讨论

2.1 不同提取溶剂对回收率的影响

分别在 0.1 mg/kg 的空白加标绿茶样品中加入乙腈、正己烷、丙酮、甲醇、乙酸乙酯 5 种有机溶剂进行提取效率比较, 各目标农药的回收率结果见图 1。结果表明 10 种拟除虫菊酯类农药在甲醇、正己烷、丙酮、乙酸乙酯、乙腈中提取的回收率范围分别为 75.4%~133.8%、56.0%~132.3%、89.9%~134.6%、100.3%~150.1%、89.0%~104.8%。其中, 正己烷提取的氯氟氰菊酯和氰戊菊酯回收率较低, 甲醇提取某些菊酯类回收率偏低且目标农药间回收率差异较大。故本研究最后选择丙酮、乙酸乙酯、乙腈 3 种溶剂进行正交试验。

2.2 不同提取时间对回收率的影响

分别在 0.1 mg/kg 的空白加标绿茶样品中加入 12 mL 乙腈, 涡旋 1 min, 40 kHz 超声辅助提取 5、20、35、50、65 min。各目标农药的回收率结果见图 2。结果表明, 10 种拟除虫菊酯超声提取 5、20、35、50、65 min 时平均回收率分别为 54.9%、76.4%、87.1%、87.3%、86.3%。提取时间 5~35 min 时, 各目标物的回收率随不同提取时间的增长而呈上升趋势, 在 35~65 min 时, 各回收率趋于平稳。综合考虑 10 种拟除虫菊酯类农药总体的回收率情况, 选择超声提取时间 20、35、50 min 进行正交试验。

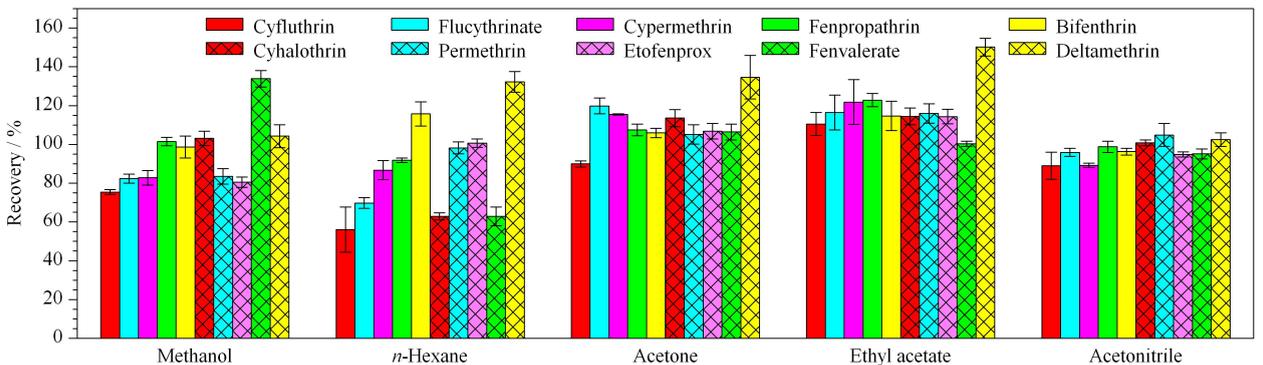


图 1 提取溶剂对各目标农药回收率的影响 (n=3)

Fig. 1 Effect of extraction solvent on the recoveries of target pesticides (n=3)

Ultrasonic extraction was performed for 35 min (40 kHz), using 30 mg MWCNTs, 200 mg PSA, and 200 mg C18 as purifiers.

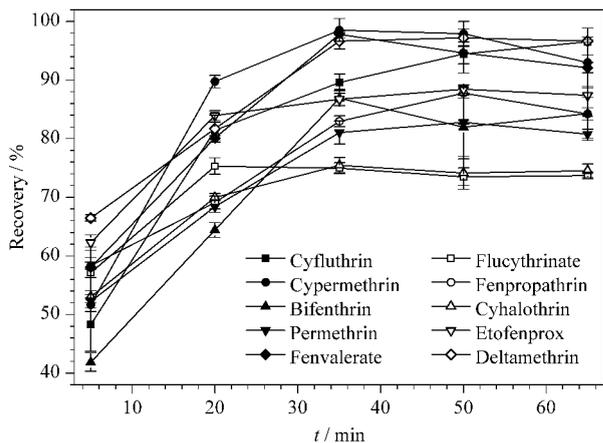


图 2 超声提取时间对各目标农药回收率的影响 (n=3)

Fig. 2 Effect of ultrasonic extraction time on the recoveries of target pesticides (n=3)

The extraction solvent was acetonitrile, while 30 mg MWCNTs, 200 mg PSA, and 200 mg C18 were used as purifiers.

2.3 不同碳纳米材料及其用量对回收率的影响

在基础净化剂 200 mg PSA 和 200 mg C18 的基础上,分别加入 0、30、60、90、120 mg 4 种不同的碳纳米材料,考察其净化效果,目标农药的回收率结果见图 3。

在用量分别为 30、60、90、120 mg 时,SWCNTs 净化组平均回收率分别为 79.2%、87.7%、78.0%、64.2%; MWCNTs 净化组分别为 88.9%、101.7%、99.3%、86.4%; 氨基化多壁碳纳米管净化组分别为 87.0%、88.1%、90.9%、83.4%; 石墨烯净化组分别为 78.7%、79.9%、84.5%、80.6%。对 4 种碳纳米材料净化后各目标农药回收率进行比较,回收率较好的依次是 MWCNTs、氨基化多壁碳纳米管、石墨烯、SWCNTs(见图 3)。可见,在 SWCNTs 的用量为 60 mg 时回收率 87.7% 为最佳;石墨烯用量为 90 mg

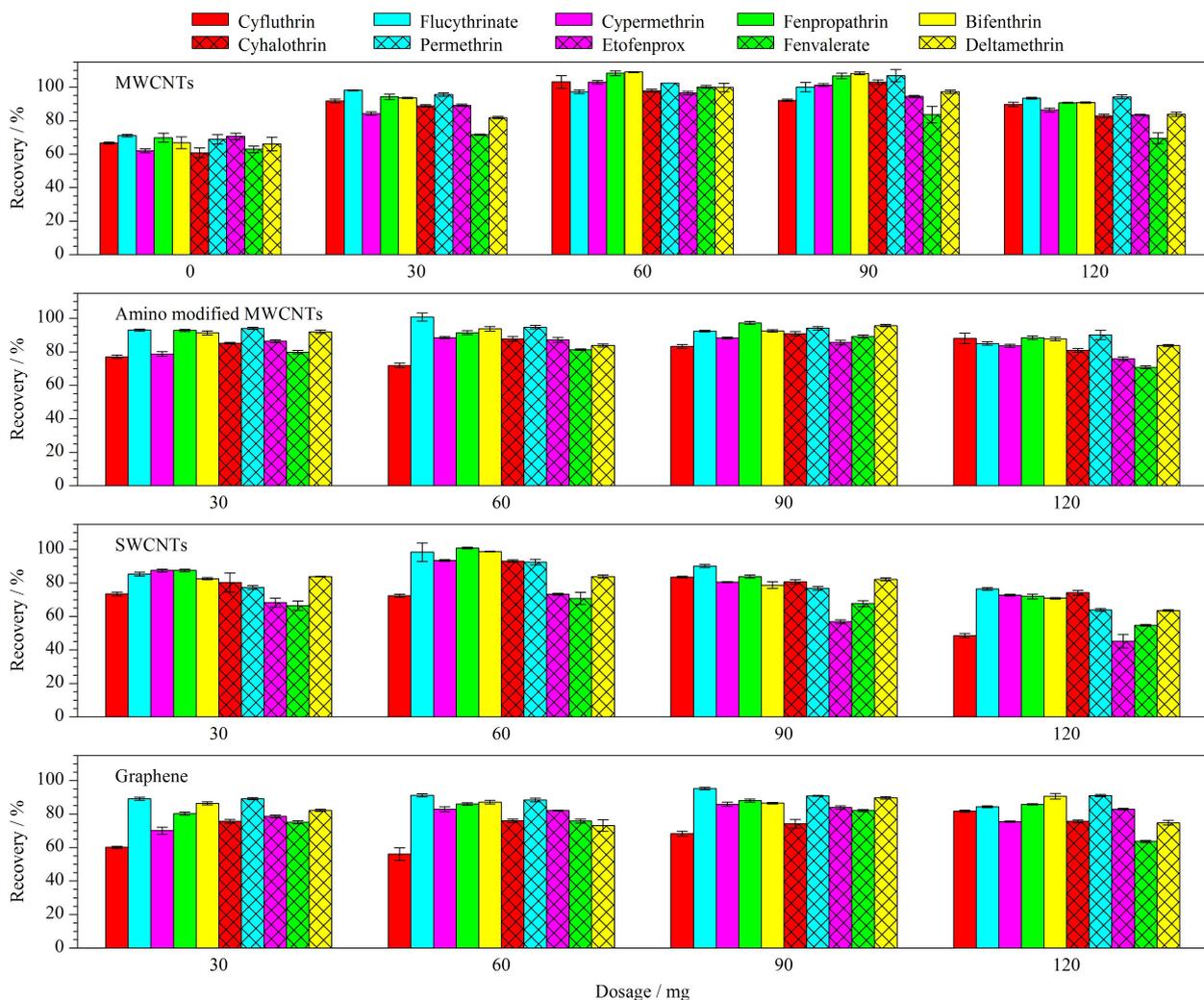


图 3 4 种碳纳米材料及其用量对各目标农药回收率的影响 (n=3)

Fig. 3 Effects of four kinds of carbon nanomaterials and their dosages on the recoveries of target pesticides (n=3)

The extraction solvent used was acetonitrile and ultrasonic extraction was performed for 35 min (40 kHz).

时回收率 84.5% 为最佳,因石墨烯片层间易团聚使吸附净化效果受到影响而需要增加其用量,同时,因质量轻在实验中石墨烯的称量较难操作。综合考虑后,选择 SWCNTs、MWCNTs、氨基化多壁碳纳米管 3 种碳纳米材料作为净化剂,同时选择碳纳米材料用量为 30、60、90 mg 进行正交试验。

2.4 正交试验设计及方差分析

在 QuEChERS 法采用 200 mg PSA 和 200 mg C18 基础净化剂的基础上,根据单因素实验结果,采用空白绿茶样品进行 $L_9(3^4)$ 正交试验设计,并采用绿茶基质标准曲线定量。正交试验因素水平见表 2,实验结果及极差分析见表 3,方差分析见表 4。

结果表明,QuEChERS 法影响因素依次为 A (提取溶剂)、C(碳纳米材料)、B(提取时间)和 D (碳纳米材料用量)(见表 3); A(提取溶剂)在 1 水平较其他 2 个水平回收率高,B(提取时间)在 2 水平上较其他 2 个水平的回收率高,C(不同碳纳米材料)在 2 水平上较其他 2 个水平的回收率高,D(碳纳米材料用量)在 2 水平上较其他 2 个水平回收率高(见表 3);方差分析结果可以看出,A(提取溶剂)、C(碳纳米材料)对回收率的影响具有极显著统计学差异($p < 0.001$),B(提取时间)对回收率的影响有统计学差异($p < 0.05$),D(碳纳米材料用量)对回收率影响不显著($p > 0.05$)(见表 4)。

依正交试验结果,筛选出最佳试验条件为:乙腈为提取溶剂;超声提取时间 35 min; 60 mg MWCNTs、200 mg PSA 和 200 mg C18 为净化剂。

2.5 基质效应评价

选取绿茶、红茶、花茶 3 种茶叶基质,对 10 种拟除虫菊酯农药在不同茶叶中的 ME 进行评价,结果见图 4。

在 0.05 mg/kg 水平下,各目标农药的 ME 绝对值在绿茶、红茶、花茶中分别为 2.37%~20.85%、0.61%~45.10%、27.64%~102.18%;在 0.1 mg/kg 水平下,绿茶、红茶、花茶中分别为 0.19%~84.88%、0.65%~65.91%、24.99%~172.20%;在 0.5 mg/kg 水平下,在绿茶、红茶、花茶中分别为 0.47%~13.43%、0.66%~34.88%、16.43%~50.77%。即,各目标农药在绿茶中 ME 绝对值范围为 0.19%~84.88%,在红茶中为 0.61%~65.91%,在花茶中为 16.43%~172.20%。可见,本方法下 10 种拟除虫菊酯类农药在红茶中受 ME 干扰较小,在绿茶中次之,在花茶中受 ME 干扰较大。

表 2 QuEChERS 法正交试验设计因素水平表
Table 2 Orthogonally optimized experimental parameters at different levels of the QuEChERS method

Level	Factors			
	A (solvent)	B (ultrasonic time/min)	C (carbon nanomaterials)	D (dosage of carbon nanomaterials/mg)
1	acetonitrile	20	SWCNTs	30
2	acetone	35	MWCNTs	60
3	ethyl acetate	50	amino modified MWCNTs	90

表 3 QuEChERS 法 $L_9(3^4)$ 正交试验设计实验结果及极差分析结果
Table 3 Results of $L_9(3^4)$ orthogonal optimization experiments and range analysis of the QuEChERS method

No.	Columns				Average recovery/%
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	89.5
2	1	2	2	2	99.0
3	1	3	3	3	89.0
4	2	1	2	3	85.3
5	2	2	3	1	81.4
6	2	3	1	2	80.9
7	3	1	3	2	84.3
8	3	2	1	3	84.7
9	3	3	2	1	85.6
K_1	277.5	259.1	255.1	256.5	
K_2	247.6	265.1	269.9	264.2	
K_3	254.5	255.5	254.6	259.0	
k_1	92.5	86.4	85.0	85.5	
k_2	82.5	88.4	90.0	88.1	
k_3	84.8	85.2	84.9	86.3	
R	10.0	3.2	5.1	2.6	
Order	A>C>B>D				
Optimal level	A ₁	B ₂	C ₂	D ₂	

表 4 QuEChERS 法多因素方差分析结果
Table 4 Results of multi-factor analysis of variance of the QuEChERS method

Source	Type III sum of squares	df	Mean square	F	Sig.
A	491.53	2	245.76	49.30	0.000 ***
B	46.79	2	23.40	4.69	0.023 *
C	150.03	2	75.02	15.05	0.000 ***
D	31.26	2	15.63	3.14	0.068
Error	89.73	18	4.99		
Total	809.35	26			

* : $p < 0.05$ implies a statistical difference.

*** : $p < 0.001$ implies a very significant statistical difference.

2.6 方法学考察

用空白绿茶样品基质配制一系列质量浓度为 0.005、0.01、0.02、0.05、0.2、0.5、1、2 mg/L 的混合标准溶液,对线性关系和相关系数(r^2)进行考察。以 3 倍信噪比($S/N \geq 3$)对应的含量作为 LOD,以 $S/N \geq 10$ 对应的含量作为 LOQ^[21],结果见表 5。

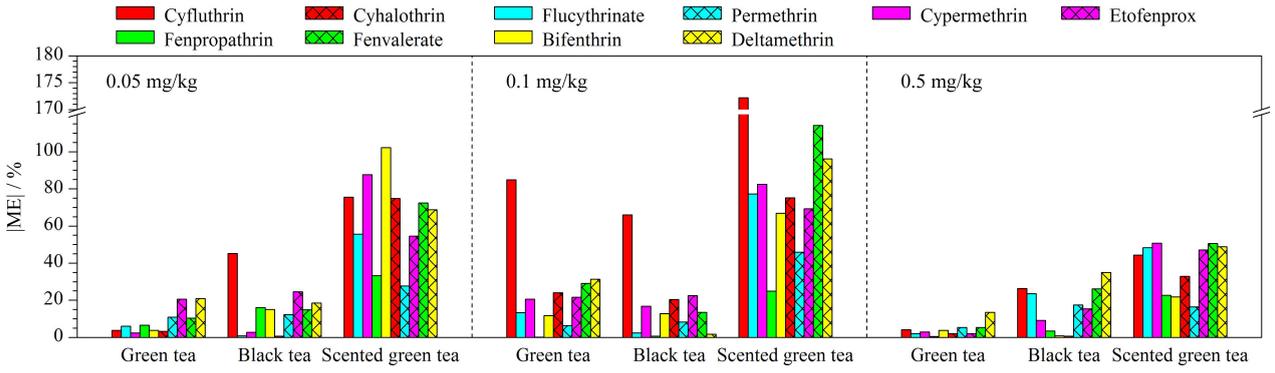


图 4 不同含量的目标农药在绿茶、红茶、花茶 3 种茶叶基质中的基质效应

Fig. 4 Matrix effects of the target pesticides at different contents in green tea, black tea, and scented green tea matrices

用空白绿茶样品进行 3 水平 6 平行的加标回收试验,并计算方法的相对标准偏差 (RSD), 结果见表 6。

实验结果表明,基质混合标准曲线在 0.01 ~ 2 mg/L 范围内, r^2 为 0.998 9 ~ 0.999 9, 线性良好。本方法中目标菊酯类农药的 LOD 为 0.001 ~ 0.01 mg/kg, LOQ 在 0.005 ~ 0.04 mg/kg 之间, 在 GB

23200.113-2018 中相应菊酯类农药的 LOQ 范围为 0.01 ~ 0.05 mg/kg (见表 5)。此外,其他文献采用 MWCNTs 净化茶叶基质的方法中 LOD 为 0.004 ~ 0.01 mg/kg^[11] 和 0.005 ~ 0.05 mg/kg^[14], 综合比较发现,本方法检测灵敏度较高。

10 种拟除虫菊酯类农药在 3 个加标水平的回收率范围为 91.4% ~ 109.7%, RSD 为 0.12% ~

表 5 绿茶中各目标农药的线性范围、相关系数、检出限和定量限

Table 5 Linear ranges, correlation coefficients (r^2), LODs, and LOQs for the target pesticides in green tea

Compound	Linear equation	r^2	Linear range/ (mg/L)	LOD/ (mg/kg)	LOQ/ (mg/kg)	GB 23200.113-2018 LOQ/(mg/kg) ^[22]
Cyfluthrin	$y = 2.9838 \times 10^5 x - 6.3133 \times 10^2$	0.9998	0.01-2	0.01	0.03	0.05
Flucythrinate	$y = 1.5012 \times 10^6 x - 2.2586 \times 10^4$	0.9997	0.01-2	0.005	0.01	0.05
Fenpropathrin	$y = 3.0136 \times 10^5 x + 2.1241 \times 10^3$	0.9994	0.01-2	0.002	0.005	0.05
Bifenthrin	$y = 2.7954 \times 10^6 x + 1.4523 \times 10^4$	0.9994	0.01-2	0.001	0.005	0.05
Cyhalothrin	$y = 2.9891 \times 10^6 x - 1.5338 \times 10^4$	0.9998	0.01-2	0.002	0.005	0.05
Permethrin	$y = 7.6320 \times 10^5 x + 2.7869 \times 10^4$	0.9989	0.01-2	0.005	0.01	0.05
Cypermethrin	$y = 2.5306 \times 10^5 x - 1.1162 \times 10^3$	0.9999	0.01-2	0.01	0.03	0.05
Etofenprox	$y = 3.0639 \times 10^6 x - 2.1589 \times 10^4$	0.9999	0.01-2	0.005	0.01	-
Fenvalerate	$y = 1.2430 \times 10^6 x + 3.7634 \times 10^3$	0.9996	0.01-2	0.005	0.01	0.01
Deltamethrin	$y = 1.9471 \times 10^5 x - 3.9377 \times 10^3$	0.9994	0.01-2	0.01	0.04	0.05

y : peak area; x : mass concentration, mg/L; -: not given.

表 6 绿茶中各目标农药在 3 个加标水平下的平均回收率和相对标准偏差 ($n=6$)

Table 6 Average recoveries and RSDs of the target pesticides in green tea at three spiked levels ($n=6$)

Compound	LOQ*		2LOQ		10LOQ	
	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%
Cyfluthrin	108.5	1.72	106.9	5.63	106.4	2.32
Flucythrinate	107.0	0.76	101.5	0.80	102.3	7.10
Fenpropathrin	98.5	9.80	108.7	5.11	109.2	1.09
Bifenthrin	102.0	2.53	100.7	6.30	100.3	6.66
Cyhalothrin	97.5	1.14	109.2	1.25	105.2	4.23
Permethrin	106.0	6.85	102.3	3.10	106.4	9.77
Cypermethrin	107.0	8.80	99.5	3.04	102.3	6.29
Etofenprox	104.7	6.82	107.3	8.07	100.8	4.21
Fenvalerate	102.6	0.12	109.7	6.21	109.3	3.69
Deltamethrin	105.8	6.03	106.4	6.73	91.4	5.54

* The LOQ for deltamethrin is 0.04 mg/kg, the LOQ for cyfluthrin and cypermethrin is 0.03 mg/kg, the LOQ for flucythrinate, permethrin, etofenprox and fenvalerate is 0.01 mg/kg, and the LOQ for the remaining three compounds is 0.005 mg/kg.

9.80% (见表 6), 说明该方法具有良好的准确性和精密度, 可以满足茶叶中拟除虫菊酯类农药的快速定量分析。

2.7 实际样品检测

分别采用本方法和国家标准方法 GB 23200.113-2018 中 QuEChERS 方法^[22] 对样品进行检测。对 120 份市售茶叶样品, 分别采用相应的红茶、绿茶、花茶 3 个基质标准曲线进行定量分析。

结果表明, 120 份市售茶叶中氟氰戊菊酯和醚菊酯经 2 种方法检测均无检出, 氟氯氰菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯、氯菊酯、甲氰菊酯、氯氰菊酯、联苯菊酯、氯氟氰菊酯经国标方法检测的检出率分别为 1.67%、1.67%、3.33%、5.83%、26.67%、32.50%、55.00%、60.83%; 经本方法检测的检出率分别为 1.67%、4.17%、5.00%、6.67%、31.67%、44.17%、60.83%、65.00%, 两种方法检测结果相近。虽然目标农药有检出, 但所有样品的农药残留量均未超标, 残留量均低于 GB 2763-2021 中规定的 MRLs 值。本方法所用的净化材料 MWCNTs 净化效果较好, 降低了检测干扰。

3 结论

本文通过对 SWCNTs、MWCNTs、氨基化多壁碳纳米管和石墨烯 4 种碳纳米材料进行前处理方法的筛选优化, 建立了一种基于 MWCNTs 优化的 QuEChERS 法结合 GC-MS/MS 检测技术, 用于茶叶中拟除虫菊酯类农药残留的检测。该方法能够满足茶叶中农药残留安全检测等相关要求。茶叶空白基质加标试验表明其回收率和精密度均满足 SN/T 5326.2-2020 和 GB/T 27404-2008 的要求。相较于传统的 QuEChERS 方法, 本方法灵敏度高, 可靠性好, 可作为茶叶中农药残留快速定量分析的一种新方法。

参考文献:

[1] Ministry of Commerce of the People's Republic of China. China Export Monthly Statistics Report-Tea. [2021-08-12]. <http://wms.mofcom.gov.cn/aarticle/Nocategory/200609/20060903268973.html>
中华人民共和国商务部对外贸易司. 中国出口月度统计报告-茶叶. [2021-08-12]. <http://wms.mofcom.gov.cn/aarticle/Nocategory/200609/20060903268973.html>

[2] Han L, Zeng R M, Chen Y Q, et al. *Liquor-Making Science & Technology*, 2014(6): 98

韩琳, 曾荣妹, 谌永前, 等. *酿酒科技*, 2014(6): 98

[3] de Mejia E G, Ramirezmares M V, Puangphaphant S. *Brain Behav Immun*, 2009, 23(6): 721

[4] Zha S Y, Wu Y, Zhang L. *Journal of Food Safety & Quality*, 2020, 11(13): 4298
查是昱, 吴悠, 张梁. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(13): 4298

[5] Wang Y, Li C H. *China Tea Processing*, 2016(3): 33
王云, 李春华. *中国茶叶加工*, 2016(3): 33

[6] Li X. *Agrochemicals*, 2016, 55(9): 625
李新. *农药*, 2016, 55(9): 625

[7] Sun C. *Modern Agricultural Science and Technology*, 2020(3): 117
孙聪. *现代农村科技*, 2020(3): 117

[8] Zhang M. *Metallurgy and Materials*, 2018, 38(3): 36
章明. *冶金与材料*, 2018, 38(3): 36

[9] Ye X M. [MS Dissertation]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2020
叶学敏. [硕士学位论文]. 杭州: 浙江工业大学, 2020

[10] Zhao X S, Li Q, Yang M H. *China Journal of Chinese Materia Medica*, 2019, 44(23): 5031
赵祥升, 李倩, 杨美华. *中国中药杂志*, 2019, 44(23): 5031

[11] Wu J N, Yang X J, Li Q K, et al. *Food Science and Technology*, 2021, 46(3): 318
吴静娜, 杨秀娟, 李乾坤, 等. *食品科技*, 2021, 46(3): 318

[12] Cui L L, Piao X M, Feng Z W, et al. *Journal of Instrumental Analysis*, 2020, 39(8): 1034
崔丽丽, 朴向民, 冯志伟, 等. *分析测试学报*. 2020, 39(8): 1034

[13] Chen B, Yang J, Jiang L H, et al. *The Food Industry*, 2021, 42(6): 463
陈彬, 杨俊, 蒋林惠, 等. *食品工业*, 2021, 42(6): 463

[14] Chen Q R, Yang M, Liang Y, et al. *Journal of Food Safety & Quality*, 2016, 7(4): 1677
陈啟荣, 杨明, 梁颖, 等. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(4): 1677

[15] Xu X J, Qin J G, Li Z. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(12): 2559
徐秀娟, 秦金贵, 李振. *化学进展*, 2009, 21(12): 2559

[16] Hou X D, Yu H, Zhu F, et al. *Chinese Journal of Chromatography*, 2022, 40(1): 10
侯秀丹, 于辉, 朱风, 等. *色谱*, 2022, 40(1): 10

[17] Yang Y F, Yuan X L. *Journal of Food Safety & Quality*, 2020, 11(20): 7482
杨延锋, 袁晓丽. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(20): 7482

[18] Huang S, Song A H, Chen S, et al. *Journal of Food Safety & Quality*, 2019, 10(12): 3863
黄松, 宋安华, 陈穗, 等. *食品质量安全检测学报*, 2019, 10(12): 3863

[19] Chen H P, Pan M L, Liu X, et al. *Food Chem*, 2017, 216: 1

[20] Zhu B Q, Xu X Y, Luo J W, et al. *Food Chem*, 2018, 276: 202

[21] SN/T 5326.2-2020

[22] GB 23200.113-2018