DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20260707003
引用格式: 刘娅婷, 张仁正, 高源. 基于羧基化多壁碳纳米管和凹凸棒土改进 QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶中 16 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(17): 36–44.
Liu Yating, Zhang Renzheng, Gao Yuan. Determination of 16 kinds of pesticide residues in tea beasd on modified QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry using carboxylated multi-walled carbon nanotubes and attapulgite [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(17): 36–44. (in Chinese with English abstract).

基于羧基化多壁碳纳米管和凹凸棒土改进 QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶中 16 种农药残留

刘娅婷[1,2], 张仁正[1*], 高　源[1]

(1. 贵州省食品检验检测院, 贵阳　550081; 2. 湖南农业大学食品科学技术学院, 长沙　410128)

摘　要: 目的　建立羧基化多壁碳纳米管(carboxylated multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs-COOH)和凹凸棒土(attapulgite, ATP)改进的 QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)检测茶叶中 16 种农药多残留的方法。**方法**　样品经 1%乙酸乙腈提取, 无水硫酸镁、N-丙基乙二胺、MWCNTs-COOH 和 ATP 净化后, 过膜进行 HPLC-MS/MS 检测, 基质标准曲线外标法定量。**结果**　目标农药在 1~100 μg/L 线性范围内的线性关系良好, 相关系数(r)均大于 0.995。16 种农药的加标回收率为 77.2%~114.7%, 相对标准偏差为 1.2%~9.4%; 方法的定量限 0.16~3.46 μg/kg。**结论**　该方法具有操作简单、准确快速的优点, 可用于茶叶中相关农药残留的检测, 为茶叶农产品质量安全风险监测与农药残留管控提供可靠的技术支撑。

关键词: QuEChERS; 羧基化碳纳米管; 凹凸棒土; 茶叶; 农药残留
中图分类号: TS272.7　　**文献识别码:** A　　**文章编号:** 2095–0381(2026)17–0036–09

Determination of 16 kinds of pesticide residues in tea beasd on modified QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry using carboxylated multi-walled carbon nanotubes and attapulgite

LIU Ya-Ting[1,2], ZHANG Ren-Zheng[1*], GAO Yuan[1]

(1. *Guizhou Provincial Institute of Food Inspection and Testing*, *Guiyang* 550081, *China*; 2. *College of Food Science and Technology*, *Hunan Agricultural University*, *Changsha* 410128, *China*)

ABSTRACT: Objective　To establish a method for determination of 16 kinds of pesticide residues in tea by modified

收稿日期: 2026-07-07
基金项目: 贵州省科技计划项目(黔科合支撑[2024]一般 046, 黔科合成果 DXGA[2025]重点 007)
第一作者: 刘娅婷(1991—), 女, 工程师, 主要研究方向为食品检验检测。E-mail: 229768565@qq.com
***通信作者:** 张仁正(1987—), 男, 工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: 798405480@qq.com

QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) using carboxylated multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs-COOH) and attapulgite (ATP). **Methods** Tea samples were extracted with acetonitrile containing 1% acetic acid. After purification with anhydrous magnesium sulfate, primary secondary amine, MWCNTs-COOH and ATP, the extract was filtered and analyzed by HPLC-MS/MS. Quantification was performed using matrix-matched calibration curves with external standard method. **Results** Satisfactory linear relationships were obtained for target pesticides within the range of 1–100 μg/L, with correlation coefficients (r) all higher than 0.995. The spiked recoveries of 16 kinds of pesticides ranged from 77.2% to 114.7%, with relative standard deviations of 1.2%–9.4%. The limits of quantitation of the method were 0.16–3.46 μg/kg. **Conclusion** This method is simple, accurate and rapid. It can be applied to the detection of relevant pesticide residues in tea, and provides reliable technical support for quality-safety risk monitoring and pesticide residue control of tea agricultural products.

KEY WORDS: QuEChERS; carboxylated carbon nanotube; attapulgite; tea; pesticide residues

0　引　言

茶叶作为全球广泛消费的饮品, 其品质与安全检测一直备受关注。茶叶种植过程中, 为了防治病虫害, 提高产量, 农药的使用不可避免[1]。然而, 农药的过量使用不仅会造成环境污染, 破坏生态平衡, 还可能影响茶叶的质量安全, 危害消费者健康。我国作为最大的茶叶生产国和茶叶消费国, 随着茶叶种植产业不断发展, 茶园病虫害防控需求上升, 农药使用愈加普遍, 导致茶叶中农药残留问题逐渐凸显。为了保障茶叶质量和消费者健康, 对茶叶进行严格的农药残留检测, 确保茶叶的安全性, 是保障消费者健康、维护茶叶产业可持续发展的重要保障[2−4]。

QuEChERS 方法作为一种快速、简便的样品前处理技术, 在农药残留检测中得到了广泛应用[5−9]。多壁碳纳米管(carboxylated carbon nanotubes, MWCNTs)与凹凸棒土(attapulgite, ATP)作为新型吸附材料, 为 QuEChERS 法提供了新的改进方向[10−15]。多壁碳纳米管由于其独特的物理化学性质, 如高比表面积、良好的分散性和稳定性, 使其在吸附和分离领域展现出巨大潜力[16−17]。目前, 多壁碳纳米管在食品检测中已有广泛应用。如林金俗等[18]将羧基化碳纳米管(MWCNTs-COOH)结合 QuEChERS 方法结合三重四极杆质谱仪, 建立了茶叶中 16 种农药残留量的快速分析检测方法。Wang 等[19]将 MWCNTs-COOH 作为 QuEChERS 方法的吸附剂, 与传统的净化吸附剂相比, MWCNTs-COOH 纳米杂化物在去除基质干扰和减少基质效应(matrix effects, ME)方面的净化能力更好, 所建方法的检出限在 0.1~2.6 μg/kg 范围内, 28 种农药的加标回收率在 75.3%~113.6%之间, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)小于 14.3%, 具有良好的灵敏度和准确性。ATP 是一种含水富镁铝硅酸盐天然黏土矿物, 本身具有一维纳米纤维晶体骨架, 内部贯穿大量规则纳米孔道, 表面富含大量硅羟基, 兼具物理孔道吸附与表面极性吸附双重作用机制, 对茶叶基质中叶绿素、茶多酚、多糖、有机酸等强极性色素具有较好的选择性吸附能力, 且储量丰富、成本低廉、绿色无毒, 是极具潜力的食品样品净化无机吸附材料[20]。现有研究已将单一 ATP 应用于果蔬、谷物等基质农药残留前处理净化, 可有效去除样品中色素、有机酸类基质干扰物[21−23]。但单一 ATP 存在明显缺陷: 纯 ATP 纤维易团聚、孔隙易被大分子杂质堵塞, 对茶叶中脂类、蜡质等弱极性基质杂质去除效果较差, 单独使用难以满足茶叶复杂基质的净化需求。现有文献中, 将 ATP 作为净化填料用于茶叶 QuEChERS 前处理体系的报道极少。

MWCNTs-COOH 具有中空管状 sp^2 杂化碳骨架结构, 管壁修饰大量羧基官能团。碳骨架可通过 π-π 堆叠作用、疏水相互作用捕获茶叶中脂类、表皮蜡质等弱极性大分子杂质; 且表面羧基提供极性吸附位点。但 MWCNTs-COOH 自身存在局限: 对叶绿素、类黄酮等极性共轭大分子的吸附容量有限, 且部分极性农药易与多酚类物质竞争碳纳米管表面吸附位点, 引发目标物非特异性吸附损失。与之相比, ATP 一维纳米纤维表面密集分布硅羟基, 可通过氢键作用、极性相互作用选择性结合叶绿素、类黄酮、有机酸等高极性基质干扰物; 其内部纳米孔道能够筛分大分子色素。但 ATP 缺少疏水骨架, 无法有效吸附脂类、蜡质非极性杂质。基于上述微观结构与吸附特性差异, 本研究提出科学假设: MWCNTs-COOH 与 ATP 复配可形成位点互补的协同净化体系。二者联合使用可拓宽杂质吸附谱, 在高效净化茶叶复杂基质的同时, 尽可能减少中等极性目标农药被吸附剂非特异性截留, 兼顾净化效果与目标物回收率。目前鲜少有将 ATP 与 MWCNTs-COOH 复配、协同净化茶叶基质的相关研究报道。

基于此, 本研究以市售 MWCNTs-COOH 和 ATP 为原料, 自行制备 MWCNTs-ATP 复合吸附净化材料, 改进传统 QuEChERS 前处理方法, 结合高效液相色谱-串联质谱技术(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS), 建立可同时检测茶叶中 16 种

农药残留的检测方法, 为茶叶的风险监管提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

茶叶样品来源于贵州省食品检验检测院监督抽检委托送检盲样, 样品包含不同产地市售散装干茶(绿茶); 所有样品剔除枝梗、杂质后粉碎, 过 40 目筛, 4 ℃避光密封保存。

吡虫啉、啶虫脒、毒死蜱等 16 种农药标准品(质量浓度 100 mg/L, 农业部环境保护科研监测所); 羧基化碳纳米管(长度 5~15 μm, 外径 8~15 nm, 内径 3~5 nm, 纯度>98%, 比表面积>250 m^2/g, 深圳市穗衡科技有限公司); ATP(200 目, 河南义翔新材料有限公司); 乙腈、正己烷、乙酸乙酯、丙酮、甲醇(色谱纯, 美国 Tedia 公司); N-丙基乙二胺(N-propyl ethylenediamine, PSA, 纯度≥97%)、硫酸镁($MgSO_4$)、氯化钠(NaCl)、乙酸、甲酸、无水乙醇、甲酸铵(分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。

1.2 仪器与设备

ACQUITY UPLC H-Class/Xevo TQ-S CRONOS 高效液相色谱-串联质谱仪、ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.8 μm) (美国沃特世公司); SU8010 扫描电子显微镜(日本日立公司); PL2002 电子天平[精度 0.01 g, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]; BC-1000 多管涡旋混器(深圳逗点生物技术公司); 3k15 高速离心机(德国西格玛公司); JPS-20A 超声波清洗器(深圳市得康科技有限公司); X700 台式分散机(上海迪德实验设备有限公司); HY-3 多功能振荡器(安徽宁怀仪器有限公司); 超纯水仪(美国 Millipore 公司); PTFE 针式滤膜(0.22 μm, 上海安谱实验科技股份有限公司)。

1.3 MWCNTs-ATP 复合吸附净化材料的制备

称取一定量的 MWCNTs-COOH 与 ATP 置于 30 mL 无水乙醇中, 调试溶液 pH 为 4~5, 之后将溶液超声 30 min, 离心烘干, 最后将烘干的样品放置在紫外灯光(λ=365 nm)下照射 3 min, 得到 MWCNTs-ATP 复合材料。

1.4 样品前处理

准确称取 2.0 g 茶叶试样于 50 mL 聚丙烯离心管中, 加入 5 mL 超纯水, 涡旋混匀后静置 20 min, 之后加入 15 mL 1%乙酸乙腈溶剂、1 g NaCl 和 2 g $MgSO_4$, 涡旋振荡 10 min, 随后于 10000 r/min 离心 3 min。准确吸取 5 mL 上清液于 10 mL 聚丙烯离心管中, 加入 250 mg $MgSO_4$、100 mg PSA、120 mg MWCNTs-ATP (100 mg MWCNTs-COOH+20 mg ATP), 涡旋振荡 1 min, 10000 r/min 离心 3 min, 取定量上清液过 0.22 μm 有机滤膜并注入进样小瓶, 待上机检测。

1.5 标准溶液的配制

标准工作液: 准确称取一定量的 16 种农药标准品于 10 mL 棕色容量瓶中, 用乙腈定容至刻度, 配得 10 mg/L 农药标准储备液, 避光, –18 ℃保存。

基质标准工作液: 称取茶叶空白样品, 按照 1.4 方法进行前处理得到空白基质溶液。氮气吹干基质溶液。之后加入 1 mL 混合标准工作溶液复溶, 逐级稀释为 1、2、5、10、20、50、100 μg/L 系列基质标准工作液, 现配现用。

1.6 色谱与质谱条件

色谱条件: 毛细管色谱柱为 ACQUITY UPLC HSS T3 (2.1 mm×100 mm, 1.8 μm); 流动相: A 相为 2 mmol/L 甲酸铵-0.01%的甲酸水溶液, B 相为甲醇; 流速 0.3 mL/min; 柱温 40 ℃; 进样量 5.0 μL。梯度洗脱程序见表 1。

表 1 HPLC 梯度洗脱程序
Table 1 Gradient elution program of HPLC

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0.00	95.00	5.00
1.00	95.00	5.00
2.00	85.00	15.00
5.00	55.00	45.00
18.00	30.00	70.00
20.00	10.00	90.00
25.00	5.00	90.00
26.00	95.00	5.00

质谱条件: 电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI), 正离子模式(ESI^+); 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式; 离子对驻留时间 30 ms; 气帘气 35 psi; 喷雾气 55 psi; 辅助加热气 55 psi; 离子源温度 550 ℃; 离子化电压 5500 V。

1.7 数据处理

本研究的数据经 Origin 2021 绘图软件分析处理做出相应图谱。

2 结果与分析

2.1 吸附材料的扫描电子显微镜图

扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)图像清晰展示了 3 种材料的微观形貌特征, 如图 1 所示。ATP 呈现出典型的棒状或短纤维状颗粒形貌, 且颗粒间存在明显的团聚现象。MWCNTs-COOH 则表现为典型的三维交织网状结构, 但由于羧基化作用存在局部管束缠结。将 ATP 与 MWCNTs-COOH 复合后(MWCNTs-ATP), 可观察到二者形成了紧密结合的异质结构: MWCNTs-COOH 以

相互连接的网状结构负载于 ATP 表面, 并部分穿插于 ATP 间隙中, 两者界面接触紧密。该形貌特征表明, ATP 表面的硅羟基(Si-OH)与 MWCNTs-COOH 表面的羧基(-COOH)之间通过氢键作用产生较强的界面结合, 同时静电相互作用与物理缠绕也共同促进了复合结构的形成。

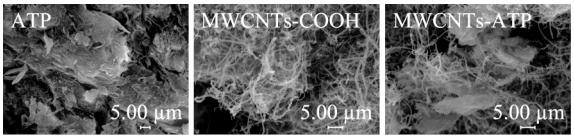


图 1　吸附材料 ATP、MWCNTs-COOH、MWCNTs-ATP 的 SEM 图
Fig.1　SEM images of adsorbents ATP, MWCNTs-COOH and MWCNTs-ATP

2.2　质谱参数优化

对 16 种农药的混合标准溶液内进行全扫描, 使用 NIST 标准库匹配检索, 选择质量数较大并且响应较高的离子作为母离子, 并对母离子进行二级质谱扫描, 每个目标物挑选出 2 对相对丰度较高、出峰稳定的离子碎片作为定量离子与定性离子, 并对 MRM 参数进行优化, 16 种目标农药的定量离子对、定性离子对及碰撞能量见表 2, MRM 图谱如图 2 所示。

2.3　提取溶剂的选择

为确定适用于茶叶样品中多农药残留分析的最佳提取溶剂, 本研究在空白茶叶样品中添加 50 μg/kg 目标混合农药, 系统比较了乙腈、1%乙酸乙腈、丙酮、正己烷与乙酸乙酯 5 种常用溶剂对 16 种目标农药回收率的影响。如图 3 所示, 不同溶剂对农药提取效率具有显著差异。乙腈作为提取溶剂时, 农药回收率范围为 68.8%~129.7%, 其中噻螨酮回收率偏低(68.8%), 三唑磷则偏高 (129.7%)。丙酮提取时回收率分布较宽 (82.1%~176.7%), 毒死蜱、多菌灵、哒螨灵和三唑磷 4 种农药回收率均超过 120%, 表明其选择性较差, 易受基质共提取物干扰。正己烷提取时部分农药如哒螨灵和甲拌磷回收率高于 120%, 整体范围为 76.8%~136.9%, 显示其对非极性农药提取能力较强, 但对极性农药提取不足。乙酸乙酯作为溶剂时, 回收率波动较大(53.7%~132.1%), 其中啶虫脒与哒螨灵回收率低于 70%, 而噻螨酮、甲拌磷和辛硫磷则超过 120%。相比之下, 1%乙酸乙腈表现出优异的提取性能与稳定性, 所有农药回收率均介于 78.3%~118.3%之间。因此, 本研究最终选择 1%乙酸乙腈作为 QuEChERS 前处理中的最优提取溶剂。

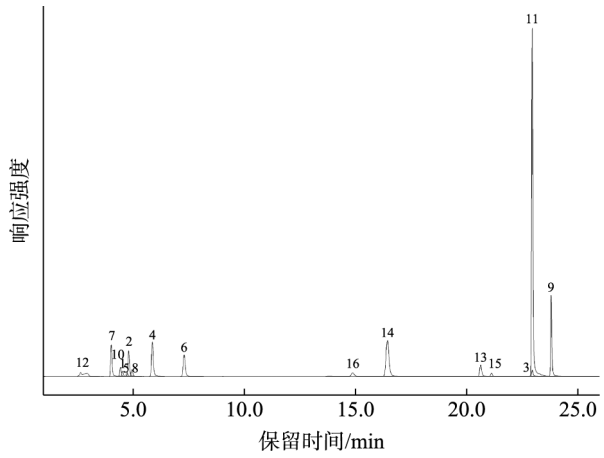
2.4　吸附剂种类的考察

PSA 可与一些酸性基团反应, 能够有效去除极性的有机酸、糖类以及部分脂类杂质, 但对非杂质组分的吸附量很小。本研究通过固定无水 $MgSO_4$ (250 mg)与 PSA (100 mg)用量, 考察了 3 种吸附剂组合: 100 mg MWCNTs-COOH、100 mg ATP 及 100 mg MWCNTs-ATP (50 mg MWCNTs-COOH+50 mg ATP)对 16 种农药残留回收率的影

表 2　16 种农药的定量离子对、定性离子对及碰撞能量
Table 2　Quantitative ion pairs, qualitative ion pairs and collision energies of 16 kinds of pesticides

序号	化合物	扫描方式	母离子(*m*/*z*)	子离子(*m*/*z*)	碰撞能量/V	锥孔电压/V
1	吡虫啉	ESI(+)	256.0	175.1*/209.1	17/14	68
2	啶虫脒	ESI(+)	223.2	126.0*/56.1	22/15	72
3	毒死蜱	ESI(+)	351.9	200.0*/97.0	18/33	55
4	甲萘威	ESI(+)	202.1	145.1*/127.5	9/27	40
5	3-羟基克百威	ESI(+)	238.0	181.2/163.1*	10/14	35
6	克百威	ESI(+)	222.1	165.1*/123.1	11/21	40
7	灭多威	ESI(+)	163.0	106.0/88.0*	10/8	20
8	多菌灵	ESI(+)	192.1	160.1*/132.1	17/30	50
9	哒螨灵	ESI(+)	365.1	309.1*/147.1	12/25	40
10	噻虫胺	ESI(+)	250.0	132.0/169.1*	14/12	65
11	噻螨酮	ESI(+)	353.1	228.0*/168.1	15/25	40
12	甲胺磷	ESI(+)	142.0	94.1*/125.0	15/16	40
13	甲拌磷	ESI(+)	261.0	75.0*/143.0	10/18	50
14	三唑磷	ESI(+)	314.1	119.1/162.1*	35/19	55
15	辛硫磷	ESI(+)	299.0	77.1*/129.1	26/10	40
16	马拉硫磷	ESI(+)	331.0	99.0/127.0*	12/23	60

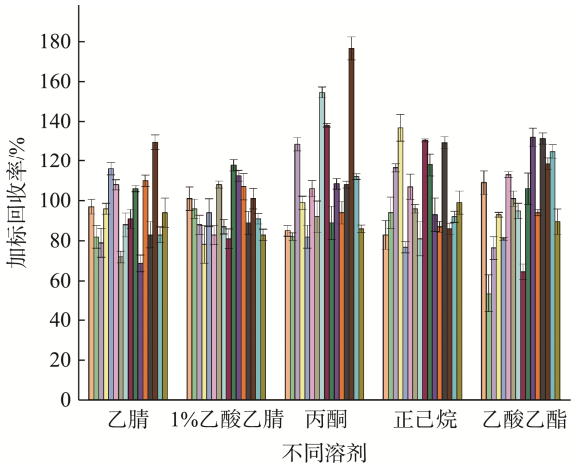
注: *表示定量离子。



注: 图中数字对应表 2 序号。

图 2 16 种农药残留 MRM 模式的图谱

Fig.2 Spectra of 16 kinds of pesticide residues under MRM mode



注: 图中同一溶剂从左到右 16 种农药对应表 2 农药顺序。

图 3 不同溶剂对 16 种农药回收率的影响

Fig.3 Effects of different extraction solvents on recoveries of 16 kinds of pesticides

响。结果显示(图 4), 单独使用 MWCNTs-COOH 时, 农药回收率范围较宽(48.7%~176.3%), 其中哒螨灵与辛硫磷回收率偏低(小于 70%), 噻虫胺和甲拌磷回收率显著偏高(大于 120%), 表明其吸附选择性不均, 可能对部分农药存在较强非特异性吸附。单独使用 ATP 时, 回收率进一步下降(47.4%~158.8%), 有 2 种农药(灭多威、哒螨灵)回收率低于 70%, 说明其吸附作用较强, 可能导致目标物损失。而采用 MWCNTs-ATP 作为复合吸附剂时, 除噻虫胺和甲拌磷外, 其余农药回收率均落在 74.8%~115.7%之间, 整体分布更为集中, 反映出两者协同作用优化了吸附平衡: ATP 在去除基质干扰物的同时, MWCNTs-COOH 可能通过 π-π 作用、氢键等机制选择性保留部分农药, 从而减少目标物损失并改善了部分农药的回收率。基于上述结果, 本研究最终选定 $MgSO_4$+PSA+MWCNTs-ATP 作为 QuEChERS 前处理的净化吸附剂体系, 该组合在保证净化效果的同时, 显著提升了多农药残留分析的准确度与重现性。

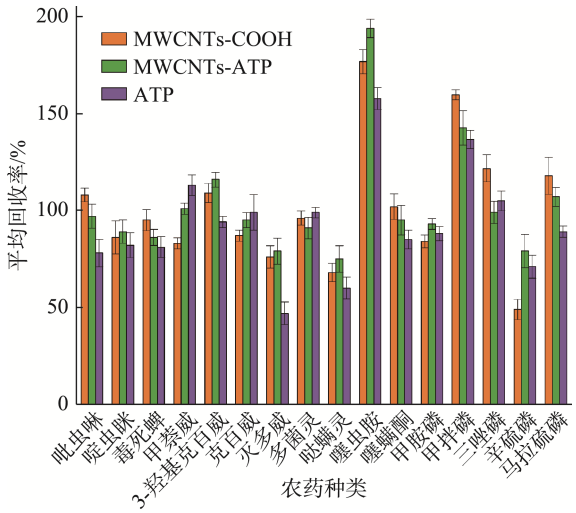


图 4 不同吸附剂组合对 16 种农药回收率的影响

Fig.4 Effects of different adsorbent combinations on recoveries of 16 kinds of pesticides

2.5 前处理正交实验设计与分析

为优化样品前处理的实验条件, 本研究采用 $L_9(3^4)$正交实验设计, 系统考察了静置时间(A)、吸附剂组合(B)、提取方式(C)及提取时间(D)这 4 个因素对 16 种农药平均回收率的影响, 因素与水平设计如表 3 所示。根据表 4 的极差分析结果, 各因素对回收率影响的主次顺序为: $B>C>D>A$, 其中吸附剂组合的极差(R=18.0)最大, 表明其对农药回收率的波动具有最主要的影响。进一步分析表明, 最佳条件为 $A_2B_3C_1D_3$, 即静置时间 20 min、吸附剂组合为 MWCNTs-COOH 100 mg+ATP 20 mg、提取方式为振荡提取、提取时间 10 min。该条件下, 各因素水平均对应较高的 K 值, 尤其是 B_3 (MWCNTs-COOH 100 mg+ATP 20 mg)显著提高了整体回收率, 说明适当增加 MWCNTs-COOH 的比例有利于增强对农药的保留能力, 同时 ATP 的辅助净化作用可抑制共提取杂质的干扰。

2.6 基质效应的考察

在质谱分析中, 由于茶叶中的茶多酚、咖啡碱、色素等物质组分可能与目标农药发生相互作用, 导致目标农药的信号增强或减弱, 从而影响分析的准确性和可靠性, 这称为

表 3 正交实验设计因素表

Table 3 Experimental design factors table

水平	因素			
	静置时间/min	吸附剂组合/mg	提取方式	提取时间/min
1	10	MWCNTs-ATP (MWCNTs-COOH+ATP: 80+40)	振荡提取	3
2	20	MWCNTs-ATP (MWCNTs-COOH+ATP: 90+30)	超声提取	6
3	30	MWCNTs-ATP (MWCNTs-COOH+ATP: 100+20)	匀浆提取	10

表 4　正交实验设计和极差分析结果

Table 4　Results of orthogonal experimental design and range analysis

序号	因素				平均回收率/%
	A	*B*	*C*	*D*	
1	1	1	1	1	87.3
2	1	2	2	2	81.2
3	1	3	3	3	90.5
4	2	1	2	3	85.9
5	2	2	3	1	80.6
6	2	3	1	2	93.4
7	3	1	3	2	78.6
8	3	2	1	3	86.8
9	3	3	2	1	82.7
K_1	259.0	251.8	267.5	250.6	
K_2	259.9	248.6	249.8	253.2	
K_3	248.1	266.6	249.7	263.2	
R	10.9	18.0	17.7	12.6	
排序	*B*>*C*>*D*>*A*				
最佳水平	A_2	B_3	C_1	D_3	

ME[24–27]。根据相关文献表明[28–30]: ME>0%说明基质增强了农药的信号, ME<0%说明基质抑制了农药的信号。此外, 当|ME|≤20%时, 为弱 ME; 当 20%<|ME|<50%时, 为中等 ME; 当|ME|≥50%时, 为强 ME。本研究对茶叶 ME 的 16 种农药的 ME 具体结果见图 5。从图 5 可知, 啶虫脒、3-羟基克百威、克百威呈弱 ME; 吡虫啉、毒死蜱、多菌灵、辛硫磷呈中等 ME; 其余农药呈强 ME。16 种农药中有 9 种农药为强 ME, 表明茶叶基质对多数农药的定量分析存在显著干扰。为有效校正 ME 带来的定量偏差, 本研究采用茶叶基质匹配标准曲线法进行校准, 以更真实地反映目标物在样品中的响应行为, 从而提高方法在实际样品分析中的准确性与可靠性。

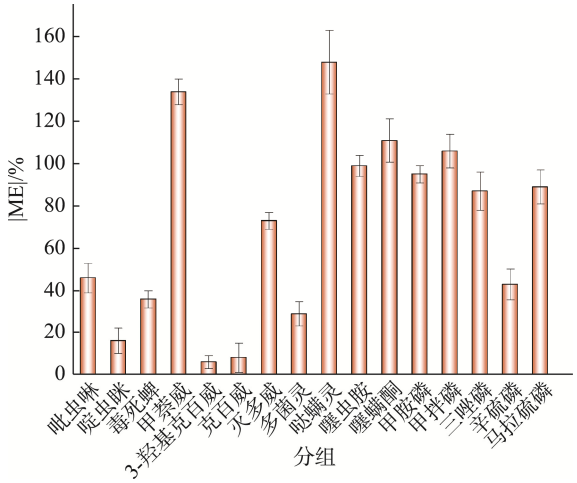


图 5　16 种农药在茶叶中的 MEs

Fig.5　MEs of 16 kinds of pesticides in tea

2.7　方法学评价

2.7.1　线性回归方程、检出限及定量限

按照研究建立的方法用空白茶叶样品基质配制一系列质量浓度为 1、2、5、10、20、50、100 μg/L 的混合标准溶液, 得到标准曲线回归方程, 并对相关系数(*r*)进行考察。以 3 倍信噪比(*S*/*N*≥3)对应的质量浓度作为检出限(limit of detection, LOD), 以 *S*/*N*≥10 对应的质量浓度作为定量限(limit of quantitation, LOQ), 具体相关数据见表 5。结果显示: 在线性范围 1~100 μg/L 内 16 种农药均呈现出良好的线性关系, 线性相关系数(*r*)均大于 0.995, 满足农药残留定量分析的线性要求。本方法中目标农药的 LODs 为 0.05~1.05 μg/kg, LOQs 为 0.16~3.46 μg/kg, 方法灵敏度较高, 能够满足茶叶中农药残留日常监测及国家食品安全限量标准的检测需求。

表 5　16 种农药的线性范围、标准曲线方程、相关系数、LODs、LOQs

Table 5　Linear ranges, standard curve equations, correlation coefficients, LODs and LOQs of 16 kinds of pesticides

序号	化合物	线性范围/(μg/L)	线性方程	相关系数(*r*)	LODs/(μg/kg)	LOQs/(μg/kg)
1	吡虫啉	1~100	*Y*=7438.69*X*+927.33	0.9968	0.17	0.55
2	啶虫脒	1~100	*Y*=24291.23*X*+9839.48	0.9952	0.13	0.44
3	毒死蜱	1~100	*Y*=4435.12*X*+374.31	0.9977	0.25	0.83
4	甲萘威	1~100	*Y*=37672.65*X*+1995.25	0.9982	0.37	1.21
5	3-羟基克百威	1~100	*Y*=9445.82*X*+3381.94	0.9964	0.08	0.27
6	克百威	1~100	*Y*=44628.16*X*+17225.67	0.9987	0.12	0.39
7	灭多威	1~100	*Y*=7133.86*X*+1228.76	0.9972	0.22	0.72
8	多菌灵	1~100	*Y*=9116.47*X*–428.92	0.9985	0.15	0.49
9	哒螨灵	1~100	*Y*=13629.83*X*+3941.13	0.9994	0.05	0.16
10	噻虫胺	1~100	*Y*=1752.17*X*+2126.39	0.9953	0.19	0.64
11	噻螨酮	1~100	*Y*=18894.62*X*+4384.05	0.9974	0.10	0.33
12	甲胺磷	1~100	*Y*=8854.77*X*+955.16	0.9981	0.42	1.38
13	甲拌磷	1~100	*Y*=2471.38*X*–637.11	0.9956	1.05	3.46
14	三唑磷	1~100	*Y*=5422.64*X*+2583.33	0.9963	0.14	0.47
15	辛硫磷	1~100	*Y*=11429.49*X*+2854.52	0.9991	0.66	2.18
16	马拉硫磷	1~100	*Y*=6842.52*X*+1542.39	0.9975	0.58	1.93

2.7.2 准确度和精密度

选取不含上述 16 种农药的空白茶叶样品进行 3 个不同质量浓度(10、30、60 μg/kg)的加标回收实验, 每个浓度水平重复 6 次, 并按本研究建立的方法进行测定。16 种农药在茶叶基质中的加标回收率和精密度见表 6。结果表明: 在 10 μg/kg 加标水平下, 各农药的平均回收率为 77.2%~113.8%, RSDs 为 1.7%~9.1%; 在 30 μg/kg 加标水平下, 各农药的平均回收率为 77.6%~116.7%, RSD 为 1.9%~7.5%; 在 60 μg/kg 加标水平下, 各农药的平均回收率为 80.4%~114.2%, RSD 为 1.2%~9.4%。参照 GB/T 27404—2026《实验室质量控制规范 食品理化检测》要求, 农药残留检测回收率适宜范围为 70%~120%, RSD≤20%。本方法所有目标物回收率均处于合理区间, RSD 整体小于 10%, 说明该方法准确度良好、重复性佳, 能够满足茶叶基质中 16 种农药残留定量检测的技术要求。

2.8 方法对比

本研究建立的 QuEChERS 方法综合性能如表 7 所示。可以看出, 部分已报道方法在吸附剂总用量、前处理时长或回收率上限等单一维度表现突出, 但往往伴随明显局限性。例如文献[16]吸附剂用量仅 600 mg 可检测 47 种农药, 但其回收率下限低至 61.0 %, 部分目标物回收率超出残留分析允许范围, 净化手段难以适配茶叶高色素、高多酚的复杂基质; 部分前处理时间更短的方案, 可检测农药种类偏少, 对极性、难净化农药的适配能力不足; 多数对比体系需要投入大剂量 GCB 填料, 不仅提升实验成本, GCB 对部分平面结构极性农药还存在不可逆吸附风险。本研究方法采用 ATP 与 MWCNTs 协同复配净化体系, 吸附剂总用量 950 mg, 前处理耗时 37 min, 在不使用高剂量 GCB 的条件下实现 16 种不同理化性质农药的同时检测, 全部目标物回收率处于 77.2%~114.7 %, 完全满足茶叶农残检测 70%~120%的回收率要求。该体系兼顾净化效率、分析通量与检测成本, 在吸附剂消耗、处理速度、多类别农药均衡回收能力之间实现较好的综合平衡, 适合茶叶样品中多农药残留的快速筛查与准确定量分析。

2.9 实际样品检测

表 6 16 种农药在 3 个加标水平下的平均回收率和 RSDs (*n*=6)

Table 6 Average recoveries and RSDs of 16 kinds of pesticides at 3 spiked levels (*n*=6)

序号	化合物	10 μg/kg		30 μg/kg		60 μg/kg	
		回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%
1	吡虫啉	86.3	6.7	90.6	7.1	87.3	2.3
2	啶虫脒	82.1	5.4	83.5	6.6	82.7	1.3
3	毒死蜱	80.6	5.7	78.1	4.8	81.7	7.2
4	甲萘威	77.2	3.6	98.2	7.5	80.4	9.4
5	3-羟基克百威	89.2	4.3	83.5	1.9	92.2	5.4
6	克百威	85.8	4.8	86.7	2.6	88.1	6.5
7	灭多威	109.5	7.5	116.7	4.4	114.2	2.9
8	多菌灵	80.9	8.6	78.6	5.3	85.4	6.1
9	哒螨灵	96.7	1.7	104.2	7.1	96.4	7.6
10	噻虫胺	108.6	9.1	114.7	6.1	105.8	4.7
11	噻螨酮	96.7	3.3	88.6	5.8	94.9	3.8
12	甲胺磷	113.8	2.9	97.4	6.8	101.7	2.4
13	甲拌磷	93.5	5.2	107.6	7.3	96.1	3.6
14	三唑磷	94.1	4.5	89.3	6.7	88.2	3.2
15	辛硫磷	88.7	6.6	87.3	3.4	91.3	6.6
16	马拉硫磷	79.4	2.7	77.6	3.4	81.6	1.2

表 7 建立的方法与其他 QuEChERS 检测茶叶农药残留方法的比较

Table 7 Comparison of the established method with other QuEChERS methods for the detection of pesticide residues in tea

提取溶剂	吸附剂种类	吸附剂总添加量/mg	前处理时间/min	检测农药数量/个	回收率/%	参考文献
水、乙腈	MWCNTs、PSA	600	38	47	61.0~112.0	[16]
NaCl 水溶液、乙酸乙酯	MWCNTs-COOH、PSA、$MgSO_4$	1875	39	16	71.2~128.2	[18]
水、乙腈	GCB、PSA、$MgSO_4$	3960	46	11	70.3~114.5	[5]
水、1%乙酸乙腈	C_{18}、GCB、PSA、$MgSO_4$	2250	25	10	80.6~118.8	[7]
乙腈	C_{18}、GCB、PSA、$MgSO_4$	688	70	6	84.3~116.3	[2]

表 7(续)

提取溶剂	吸附剂种类	吸附剂总添加量/mg	前处理时间/min	检测农药数量/个	回收率/%	参考文献
水、1%乙酸乙腈	C_{18}、GCB、PSA、$MgSO_4$	3000	44	4	72.7~104.1	[8]
水、乙腈	Nano-ZrO_2、SBA-15-C_{18}、MWCNTs、$MgSO_4$	800	36	10	72.0~111.0	[24]
水、乙腈	C_{18}、GCB、PSA、$MgSO_4$	2750	43	12	80.6~106.6	[9]
水、乙腈	C_{18}、GCB、PSA、$MgSO_4$	3437	55	7	86.6~116.7	[25]
水、1%乙酸乙腈	ATP、MWCNTs、PSA、$MgSO_4$	950	37	16	77.2~114.7	本研究

注: 吸附剂含量以每克茶叶所需量计。

采用本研究所建立的方法, 对 30 批市售茶叶样品进行农药残留检测分析。结果表明, 共有 3 种农药在部分样品中被检出: 其中吡虫啉在 4 批样品中检出, 含量范围为 0.08~0.21 mg/kg; 哒螨灵在 3 批样品中检出, 含量范围为 0.06~0.43 mg/kg; 甲萘威在 1 批样品中检出, 含量为 0.28 mg/kg。参照 GB 2763—2026《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》要求, 所有检出样品中农药残留量均低于标准规定的限值。因此, 30 批茶叶样品的农药残留检测结果均为合格, 表明所检样品符合我国现行食品安全国家标准要求。

3　结　论

本研究通过 MWCNTs-COOH 和 ATP 改进了 QuEChERS 前处理技术, 建立了茶叶中吡虫啉等 16 种农药的液相色谱-串联质谱法同时测定的方法。通过正交实验系统优化了前处理条件。在最佳条件下, 所建立方法的 LOQs 为 0.16~3.46 μg/kg。16 种农药的加标回收率在 77.2%~114.7%之间, RSDs 为 1.2%~9.4%。结果表明, 该方法操作简便, 具有良好的准确度与灵敏度。相较于传统 QuEChERS 净化填料, MWCNTs-COOH/ATP 复合净化体系对茶叶中色素、茶多酚等干扰基质具备优异的净化效果, 试剂消耗量低、成本可控, 前处理流程易于标准化, 具备较强的推广潜力, 能够满足基层检测机构大批量茶叶样品中多农药残留快速筛查与定量需求, 可为茶叶质量安全风险监测提供技术支撑。但本研究仍存在一定局限: 仅针对干茶叶基质开展方法验证, 尚未拓展至鲜叶、茶汤等不同茶叶样品形态; 目标农药覆盖范围有限。后续研究可进一步扩充待测农药种类, 优化复合吸附材料配比, 尝试将该净化体系与便携式快速检测设备联用, 推动方法现场化、即时检测应用。

参考文献

[1] Sun Rui, Yang Weiqing, Li Yongxin, et al. Multi-residue analytical methods for pesticides in teas: a review [J]. European Food Research and Technology, 2021, 247(8): 1839–1858.

[2] 吴汉彬. QuEChERS-气相色谱串联质谱法同时测定茶叶中 6 种农药残留[J]. 食品与机械, 2023, 39(6): 55–58, 111.
Wu Hanbin. Simultaneous determination of 6 pesticide residues in tea by QuEChERS-GS-MS/MS [J]. Food & Machinery, 2023, 39(6): 55–58, 111.

[3] 黄微, 马玉凤, 孟怡璠, 等. QuEChERS/气相色谱-串联质谱-内标前置法测定茶叶中 37 种农药残留[J]. 分析测试学报, 2022, 41(8): 1221–1228.
Huang Wei, Ma Yufeng, Meng Yifan, et al. Determination of 37 pesticide residues in tea by gas chromatography-tandem mass spectrometry combined with QuEChERS and prepositive internal standard [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2022, 41(8): 1221–1228.

[4] 王家磊, 曾海英, 李思思, 等. 三重四极杆气相色谱质谱联用法测定茶叶中 31 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(7): 2582–2590.
Wang Jialei, Zeng Haiying, Li Sisi, et al. Determination of 31 kinds of pesticide residues in tea by triple quadrupole gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(7): 2582–2590.

[5] 徐小培, 熊文, 吴晨, 等. 液相色谱-质谱联用仪测定茶叶中 11 种农药残留[J]. 食品安全导刊, 2024(29): 65–69.
Xu Xiaopei, Xiong Wen, Wu Chen, et al. Determination of 11 pesticide residues in tea by liquid chromatography mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety Guide, 2024(29): 65–69.

[6] 刘华文, 邓美晴, 陈北燕. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶中 47 种农药残留[J]. 食品工业科技, 2024, 45(9): 255–264.
Liu Huawen, Deng Meiqing, Chen Beiyan. Determination of 47 pesticide residues in tea by QuEChERS method combined with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(9): 255–264.

[7] 陈璐, 赵爱平, 吴微, 等. QuEChERS-气相色谱串联质谱法同时测定茶叶中 10 种农药残留[J]. 分析试验室, 2025, 44(9): 1377–1382.
Chen Lu, Zhao Aiping, Wu Wei, et al. Simultaneous determination of ten pesticide residues in tea by QuEChERS combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2025, 44(9): 1377–1382.

[8] 郑坤明, 林瑶, 吴晓萍, 等. 超高效液相色谱-质谱法测定茶叶中 4 种农药残留[J]. 农药, 2022, 61(10): 743–746.
Zheng Kunming, Lin Yao, Wu Xiaoping, et al. Determination of 4 pesticides in tea by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Agrochemicals, 2022, 61(10): 743–746.

[9] 武源, 覃慧丽. 茶叶中 12 种农药残留量的 QuEChERS-液相色谱-串联质谱法测定[J]. 农药, 2020, 59(6): 430–436.
Wu Yuan, Qin Huili. Determination of 12 pesticide residues in tea by QuEChERS coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Agrochemicals, 2020, 59(6): 430–436.

[10] 蒋幸幸. 加速溶剂萃取-多壁碳纳米管净化联合 UPLC-MS/MS 检测橘类水果栽培土壤中六种农药残留[J]. 化学研究与应用, 2024, 36(11): 2490–2496.
Jiang Xingxing. Accelerated solvent extraction-multi wall carbon nanotube purification combined with UPLC-MS/MS to detect residues of pesticide in orange fruit cultivation soil [J]. Chemical Research and

Application, 2024, 36(11): 2490–2496.

[11] Sun Xinqi, Luo Jiaoyang, Lu Qian, et al. Application of hydroxylated multi-walled carbon nanotubes as depigmentation agent in the determination of multiple pesticide residues in *Lonicerae japonicae* flower buds [J]. Microchemical Journal, 2022, 177: 107280.

[12] 关文碧, 张添浩, 叶芷晴. MWCNTs 改进 QuEChERS 结合 HPLC-MS/MS 检测柑橘类水果中 16 种农药残留[J]. 中国食品添加剂, 2024, 35(8): 34–43.
Guan Wenbi, Zhang Tianhao, Ye Zhiqing. MWCNTs improved QuEChERS combined with HPLC-MS/MS for the determination of 16 pesticide residues in *Citrus* fruits [J]. China Food Additives, 2024, 35(8): 34–43.

[13] 杨志敏, 常巧英, 李坚, 等. 羟基多壁碳纳米管分散固相萃取/气相色谱-串联质谱法测定党参中 75 种农药残留[J]. 分析测试学报, 2022, 41(6): 827–834.
Yang Zhimin, Chang Qiaoying, Li Jian, et al. Determination of 75 pesticide residues in *Codonopsis Radix* by gas chromatography-tandem mass spectrometry with dispersive solid phase extraction based on hydroxylated multi-walled carbon nanotubes [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2022, 41(6): 827–834.

[14] 吴静娜, 杨秀娟, 李乾坤, 等. 多壁碳纳米管磁性固相萃取气相色谱质谱法测定茶叶中的 8 种农药残留[J]. 食品科技, 2021, 46(3): 318–324.
Wu Jingna, Yang Xiujuan, Li Qiankun, et al. Determination of 8 pesticide residues in tea by gas chromatography-mass spectrometry with magnetic multi-walled carbon nanotubes solid phase extraction [J]. Food Science and Technology, 2021, 46(3): 318–324.

[15] He Guangyun, Hou Xue, Han Mei, et al. Determination of multiclass contaminants in chilli powder based on magnetic multiwalled carbon nanotubes and UPLC-QTOF/MS [J]. Food Research International, 2023, 173: 113263.

[16] Li Jianxun, Sun Mengyuan, Chang Qiaoying, et al. Determination of pesticide residues in teas *via* QuEChERS combined with dispersive liquid–liquid microextraction followed by gas chromatography–tandem mass spectrometry [J]. Chromatographia, 2017, 80(9): 1447–1458.

[17] 黄田田, 汤桦, 董晓倩, 等. 多壁碳纳米管 QuEChERS-气相色谱法测定茶叶中 23 种有机磷农药残留量[J]. 食品科学, 2018, 39(6): 315–321.
Huang Tiantian, Tang Hua, Dong Xiaoqian, et al. Determination of 23 organophosphorus pesticide residues in tea by QuEChERS extraction with multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) coupled to gas chromatography [J]. Food Science, 2018, 39(6): 315–321.

[18] 林金俗, 荣杰峰, 张松艳, 等. 羧基化多壁碳纳米管分散固相萃取-三重四极杆气质联用法测定茶叶中 16 种农药残留量[J]. 中国茶叶, 2023, 45(1): 50–57.
Lin Jinsu, Rong Jiefeng, Zhang Songyan, et al. Determination of 16 pesticides in tea by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry using carboxylated multi-walled carbon nanotubes as dispersive solid-phase extraction sorbent [J]. China Tea, 2023, 45(1): 50–57.

[19] Wang Sheng, Li Ming, Li Xiuqin, et al. A functionalized carbon nanotube nanohybrids-based QuEChERS method for detection of pesticide residues in vegetables and fruits [J]. Journal of Chromatography A, 2020, 1631: 461526.

[20] 陈茂, 张鑫, 谢伟, 等. 生物炭/凹凸棒土的制备及对磺胺嘧啶的吸附[J]. 化工进展, 2022, 41(5): 2623–2635.
Chen Mao, Zhang Xin, Xie Wei, et al. Preparation of biocarbon/attapulgite and sulfadiazine adsorption [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(5): 2623–2635.

[21] 万勇斌, 舒适, 叶展, 等. 菜籽油废白土预脱色—凹凸棒土复脱色的工艺研究[J]. 粮食与油脂, 2018, 31(7): 43–48.
Wan Yongbin, Shu Shi, Ye Zhan, et al. Study on the pre-decolorization of spent clay: decolorization of attapulgite clay with rape oil [J]. Cereals & Oils, 2018, 31(7): 43–48.

[22] Zhao Yan, Wang Yaping, Wang Fei, et al. *In-situ* preparation of palygorskite-montmorillonite materials from palygorskite mineral *via* hydrothermal process for high-efficient adsorption of aflatoxin B_1 [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 280: 119960.

[23] 韩凤禄, 陈恩鹏, 蒋先程, 等. 新型抗菌物质凹凸棒土对凡纳滨对虾生长、抗氧化能力和肠道菌群的影响[J]. 水产学报, 2023, 47(7): 121–135.
Han Fenglu, Chen Enpeng, Jiang Xiancheng, et al. Effects of new antibacterial substance palygorskite on the growth, antioxidant capacity and intestinal microbiota of *Litopenaeus vannamei* [J]. Journal of Fisheries of China, 2023, 47(7): 121–135.

[24] 杨松, 刘尚可, 张俊杰, 等. 新型介孔材料-QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法检测茶叶中 10 种农药残留[J]. 分析化学, 2021, 49(5): 830–838.
Yang Song, Liu Shangke, Zhang Junjie, et al. Detection of 10 kinds of pesticide residues in tea based on novel mesoporous materials-QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2021, 49(5): 830–838.

[25] 陈璐, 赵爱平, 邹燕, 等. 液相色谱-串联质谱法同时测定茶叶中灭草松及其代谢物、特乐酚等 7 种农药残留[J]. 农药, 2025, 64(9): 662–666.
Chen Lu, Zhao Aiping, Zou Yan, et al. Simultaneous determination of 7 pesticide residues including bentazone, its metabolites and dinoterb in tea by LC-MS/MS [J]. Agrochemicals, 2025, 64(9): 662–666.

[26] 许炳雯, 孙程鹏, 葛祥武, 等. 气相色谱-串联质谱法测定 30 种果蔬中 61 种农药的基质效应及其克服方式[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(15): 6068–6076.
Xu Bingwen, Sun Chengpeng, Ge Xiangwu, et al. Matrix effects and their countermeasures of 61 kinds of pesticides in 30 kinds of fruits and vegetables by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(15): 6068–6076.

[27] 黄力群. 基于碳纳米材料改进QuEChERS结合GC-MS/MS检测茶叶中31种农药残留[J]. 茶叶学报, 2024, 65(3): 74–85.
Huang Liqun. Improved QuEChERS method with carbon nanomaterials combined with GC-MS/MS for the detection of 31 pesticide residues in tea leaves [J]. Acta Tea Sinica, 2024, 65(3): 74–85.

[28] 乐渊, 刘春华, 吴南村, 等. 多壁碳纳米管净化-液相色谱串联质谱法测定瓜菜中双酰胺类杀虫剂[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(10): 2961–2966.
Le Yuan, Liu Chunhua, Wu Nancun, et al. Determination of diamide insecticide residues in melons and vegetables using multiwalled carbon nanotubes purification coupled with ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2019, 10(10): 2961–2966.

[29] 曾羲, 罗志锋, 王乔山, 等. 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法快速测定牛乳及乳粉中的褪黑素[J]. 食品与发酵工业, 2026, 52(12): 392–398.
Zeng Xi, Luo Zhifeng, Wang Qiaoshan, et al. Rapid determination of melatonin in milk and formula with solid phase extraction-high performance liquid chromatography tandemmass spectrometry [J]. Food and Fermentation Industries, 2026, 52(12): 392–398.

[30] 樊紫朝, 刘通, 何剑, 等. 通过式固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法快速检测发酵乳中 6 种生物胺[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(11): 120–128.
Fan Zichao, Liu Tong, He Jian, et al. Rapid determination of 6 kinds of biogenic amines in fermented dairy products by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with pass-through solid-phase extraction [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(11): 120–128.

(责任编辑: 蔡世佳 曹岱琳)