

多壁碳纳米管结合气相色谱-电子捕获检测法同时测定茶叶中18种有机氯类农药残留

邵林¹, 刘晓云², 李福敏¹, 杨丽芬¹, 赵海云¹, 李涛¹, 李淑开¹,
李晓翔¹, 杨子秋¹, 谭文高^{3*}

(1. 大理州食品检验检测院, 大理 671000; 2. 云南中检检验检测技术有限公司, 昆明 650223;
3. 大理农林职业技术学院, 大理 671000)

摘要: 目的 建立多壁碳纳米管(multi walled carbon nanotubes, MWCNTs)结合气相色谱-电子捕获检测法(gas chromatography-electron capture detection, GC-ECD)同时测定茶叶中18种有机氯农药残留的分析方法。

方法 样品经丙酮提取, 基于MWCNTs改良QuEChERS方法净化, Rtx-5色谱柱分离, 电子捕获检测器检测, 基质外标法定量。**结果** 18种有机氯农药在0.01~0.10 µg/mL范围内具有良好的线性关系, 相关系数(r)均大于0.99; 3个添加水平下的平均回收率为85.2%~119.9%, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为0.61%~6.77% ($n=6$)。方法检出限为10~18 µg/kg, 定量限为15~23 µg/kg。**结论** 该方法操作简单、准确度和精密度好, 为茶叶中有机氯类多农药残留快速分析提供了新方法。

关键词: 有机氯农药; 多壁碳纳米管; 气相色谱法; 电子捕获检测器; 茶叶; QuEChERS

Simultaneous determination of 18 kinds of organochlorine pesticide residues in tea by multi walled carbon nanotubes combined with gas chromatograph-electron capture detection

SHAO Lin¹, LIU Xiao-Yun², LI Fu-Min¹, YANG Li-Fen¹, ZHAO Hai-Yun¹, LI Tao¹, LI Shu-Kai¹,
LI Xiao-Xiang¹, YANG Zi-QIU¹, TAN Wen-Gao^{3*}

(1. Dali Institute for Food Control, Dali 671000, China; 2. Yunnan Zhongjian Inspection and Testing Technology Co., Ltd., Kunming 650223, China; 3. Dali Vocational and Technical College of Agriculture and Forestry, Dali 671000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the simultaneous determination of 18 kinds of organochlorine pesticide residues in tea by multi walled carbon nanotubes (MWCNTs) combined with gas chromatograph-electron capture detector (GC-ECD). **Methods** The samples of tea were extracted with acetone, cleaned up with the improved QuEChERS based on MWCNTs, separated by the Rtx-5 column, detected by electron capture detector, and quantified by the matrix external standard method. **Results** Under the optimal experimental conditions, good linear relationships were observed for all pesticides in the range of 0.01 to 0.10 µg/mL, the correlation coefficients (r) of the calibration curves were greater than 0.99, the average recoveries of all pesticides ranged from 85.2% to 119.9% at 3 spiked levels, and the relative standard deviations (RSDs) ($n=6$) were 0.61%~6.77%. The limits of detection and the limits of quantification were 10~18 µg/kg and 15~23 µg/kg, respectively. **Conclusion** The method has the

*通信作者: 谭文高, 高级讲师, 主要研究方向为食品工程。E-mail: wdsp728@126.com

*Corresponding author: TAN Wen-Gao, Senior Lecturer, Dali Vocational and Technical College of Agriculture and Forestry, Dali 671000, China. E-mail: wdsp728@126.com

advantages of simple operation, good accuracy and precision, and it provides a new method for the rapid analysis of organochlorine pesticide residues in tea.

KEY WORDS: organochlorine pesticide; multi walled carbon nanotubes; gas chromatography; electron capture detector; tea; QuEChERS

0 引 言

茶叶因富含茶多酚、生物碱(如咖啡因)等生物活性成分,具有抗癌、抗病毒、抗氧化、抗肥胖等作用,且有助于降低患心血管疾病、糖尿病和骨质疏松的风险,对人体健康益处颇多,非常受大家欢迎^[1-2]。然而,茶叶中主要的化学污染物—农药残留,会危害消费者的健康,因此茶叶的质量安全问题越来越受到人们的重视。

由于茶叶基质相对复杂,茶叶中农药残留含量往往较低,因此对茶叶样品进行准确快速分析时,样品的前处理是一个关键环节^[3]。目前,国内外对农药残留分析的前处理方法主要有固相萃取法^[4-5]、分散固相萃取法^[6]、基质分散固相萃取法^[7]、液液萃取法^[8]、凝胶渗透色谱法^[9]和 QuEChERS 法^[10-12]。QuEChERS 净化法作为近年来新发展起来的一种主要用于农药残留分析的前处理方法,选择性地运用净化剂组合形式能高效除去样品中的多种杂质,因其具有简单、快速、高效、绿色等优点而广泛用于食品中农药残留的分析^[13]。茶叶中农药残留分析 QuEChERS 净化法一般采用乙腈为提取溶剂,乙二胺-N-丙基硅烷(primary secondary amine, PSA)、石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)和十八烷基硅胶键合相(C₁₈)为净化剂。

鉴于上述方法存在前处理较为烦琐、人力物力成本较高等弊端,例如在提取溶剂选择方面,传统 QuEChERS 法采用乙腈为提取溶剂,进行气相色谱分析时需要溶剂置换以免损坏色谱柱,从而降低了工作效率,因此急需开发一种高效的前处理方法。新材料多壁碳纳米管(multi walled carbon nanotubes, MWCNTs)是由 3 层及以上的石墨片卷曲成同轴嵌套的中空的准一维管状纳米碳材料,在净化剂使用方面因其良好的净化效果与回收率越来越受到科研工作者的青睐^[14],目前已用于果蔬、淡水产品中农药残留以及动物组织中兽药残留的检测^[14-15],但茶叶中有机氯农残分析使用 MWCNTs 作为净化剂的报道不多。在分析仪器选择方面,电子捕获检测器(electron capture detector, ECD)价格低廉,更易在多数实验室推广使用。基于此,本研究以茶叶为研究对象,丙酮为提取溶剂,运用基于新兴净化剂 MWCNTs 的 QuEChERS 法净化,结合气相色谱-电子捕获检测法(gas chromatograph-electron capture detector, GC-ECD),建立了茶叶中 18 种有机氯农药多残留同时检测的分析方法,以期对茶叶中有机氯农药多残留的快速、准确检测提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

GC 2030 气相色谱仪(日本 shimadzu 公司); QUINTIX-1CN 分析天平(德国 sartorius 公司); SB-800DTD 超声波清洗机(宁波新芝有限公司); IKA VORTEX 2 混匀器(德国 IKA 公司); TGL 1650 高速冷冻离心机(湖南沪康离心机有限公司); 0.22 μm 有机相微孔滤膜(天津博纳艾杰尔科技有限公司)。

艾氏剂、狄氏剂、五氯苯胺、 α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、五氯硝基苯、七氯、氯硝胺和甲氧滴滴涕农药标准品(100 μg/mL,农业部环境保护科研监测所); 顺-氯丹、反-氯丹、p,p'-滴滴涕(p,p'-DDD)、p,p'-滴滴涕伊(p,p'-DDE)、p,p'-滴滴涕(p,p'-DDT)、o,p'-滴滴涕(o,p'-DDT)、硫丹硫酸酯农药标准品(100 μg/mL,坛墨质检-国家标准物质中心)。

MWCNTs 吸附剂(10~20 nm)、GCB 吸附剂(120~400 目)(天津博纳艾杰尔公司); PSA 吸附剂、C₁₈ 吸附剂(60 μm, 美国 Agilent 公司); 丙酮(色谱纯,德国 Merck 公司); NaCl、无水 MgSO₄(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

茶叶:市购。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液配制

混合标准储备液:分别移取 0.1 mL 100 μg/mL 各标准品溶液,置于 10 mL 棕色容量瓶中,丙酮定容至刻度,配成质量浓度均为 1.0 μg/mL 混合标准储备液,4 °C 避光保存。

丙酮溶剂混合标准工作液:移取适量混合标准储备液,用丙酮溶剂配成质量浓度依次为 0.01、0.02、0.04、0.06、0.08、0.10 μg/mL 的丙酮溶剂混合标准工作液,现用现配。

空白基质混合标准工作液:移取适量混合标准储备液,用空白基质溶液配成质量浓度依次为 0.01、0.02、0.04、0.06、0.08、0.10 μg/mL 的空白基质混合标准工作液,现用现配。

1.2.2 样品前处理

称取 2.0 g(精确到 0.0001 g)粉末状茶叶样品置于 50 mL 塑料离心管中,加入 1.0 g 无水 MgSO₄、0.5 g NaCl、10 mL 丙酮,充分混匀后涡旋 0.5 min,超声浸取 5 min,以 8000 r/min 离心 5 min。移取 1.0 mL 上清液于 2 mL 塑料离心管(装有 60 mg MWCNTs、80 mg PSA、40 mg C₁₈、150 mg 无水 MgSO₄)中,充分混匀后涡旋 0.5 min,以 8000 r/min 离心 3 min;净化液经 0.22 μm 有机系微孔滤膜过滤,上机分析。

1.2.3 色谱条件

色谱柱: Rtx-5 毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 载气: N₂(纯度≥99.999%); 流速: 1 mL/min; 柱温: 初始温度 100 °C (保持 1 min), 以 40 °C/min 升到 160 °C, 再以 5 °C/min 升到 220 °C (保持 8 min), 继而以 4 °C/min 升到 240 °C(保持 2 min), 最后以 40 °C/min 升到 280 °C(保持 2 min)。进样方式: 分流进样, 分流比 10:1 (V/V); 进样口温度: 250 °C; 检测器温度: 300 °C; 进样体积: 1 μL。

2 结果与分析

2.1 提取溶剂选择

农药残留分析中, 前处理过程常用的提取溶剂有正己烷、乙酸乙酯、丙酮和乙腈等^[14-18]。QuEChERS 法一般用乙腈为提取溶剂, 但不能直接进样, 否则会对毛细柱造成较大的损伤, 因此乙腈提取需借助氮吹浓缩、旋转蒸发等方式换相后方可上机分析。而丙酮对样品进行提取时, 不仅避免了农药在浓缩、换相过程中的损失, 而且简化了流程, 提高了实验效率, 因此本研究的提取溶剂选择丙酮。

2.2 净化剂种类与用量选择

茶叶富含色素、茶多酚、生物碱和脂肪酸等物质, 水分含量极低。提取时无需用大量无水 MgSO₄ 除水, 净化时每毫升提取液用 150 mg 无水 MgSO₄ 除水, 以避免进样液中可能存在的水分损伤仪器和毛细柱, 降低柱效。本研究对比了 GCB、MWCNTs 的净化能力, 并以 MWCNTs、PSA、C₁₈ 对样品净化, 采取单因素实验, 在 250 μg/kg 添加水平下, 通过分析回收率方式确定净化剂的最佳用量。

2.2.1 GCB、MWCNTs 净化能力比较

GCB 对色素的吸附能力强大, 但因其多环平面结构对具有平面结构的有机氯农药的吸附作用易导致此类农药回收率降低。相比于 GCB, MWCNTs 对色素的吸附能力更强, 但其空心柱状结构对农药吸附作用很小易获得较好的回收率。在 250 μg/kg 添加水平下, 比较了等量(60 mg) GCB、MWCNTs 的净化能力。结果表明, 经 MWCNTs 净化后农药平均回收率为 83%, 而 GCB 净化的为 71%, 且 MWCNTs 净化的样品液体颜色接近于无色, 因此本研究以 MWCNTs 为净化剂。

2.2.2 MWCNTs 用量的选择

为考察 MWCNTs 用量对回收率的影响, 分别加入 20、40、60、80 mg MWCNTs。结果表明, 随着 MWCNTs 用量增加, 多数农药回收率变化不大, 均超过 80%, 而五氯苯胺回收率先增大后减小, 当 MWCNTs 用量为 60 mg 时, 五氯苯胺回收率最大, 达到 87%。同时考虑 MWCNTs 对色素的净化效果, 本研究确定 MWCNTs 用量为 60 mg。

2.2.3 PSA 用量的选择

PSA 对色素、糖类、有机酸和脂肪酸等极性物质的吸附能力较强。为考察 PSA 用量对回收率的影响, 分别加入

20、40、80、120 mg PSA。结果表明, 各农药回收率在 64%~112%之间, 当 PSA 用量为 80 mg 时, 各农药回收率均超过 70%, α-六六六、五氯硝基苯、七氯、p,p'-DDD、o,p'-DDT、p,p'-DDT、硫丹硫酸酯和甲氧滴滴涕 8 种农药回收率甚至接近 100%。因此, 本研究中 PSA 用量为 80 mg。

2.2.4 C₁₈ 用量的选择

C₁₈ 对非极性物质的净化能力较好。为考察 C₁₈ 用量对回收率的影响, 分别加入 10、40、70、100 mg C₁₈。结果表明, 随着 C₁₈ 用量增加, 多数农药的回收率虽与 C₁₈ 用量关联性不明显, 但均超过 85%, 而七氯和狄氏剂的回收率先增大后减小, 当 C₁₈ 用量为 40 mg 时达到最大值, 分别为 81%和 100%。考虑到有机氯农药属于非极性较强的化合物, C₁₈ 用量过多可能吸附目标化合物, 因此本研究 C₁₈ 用量确定为 40 mg。

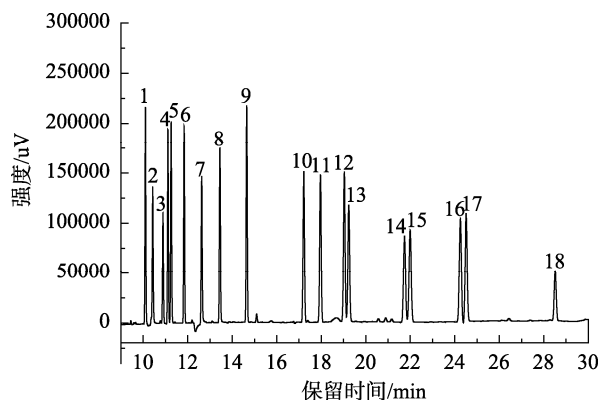
2.3 基质效应

农药残留分析中, 基质效应(matrix effect, ME)普遍存在。为考察基质效应的影响, 按公式 $ME = [(\text{基质匹配校准曲线斜率} / \text{溶剂校准曲线斜率}) - 1] \times 100\%$ ^[19-21]进行计算。由表 1 知, 多数农药呈现基质增强效应(ME>0), 个别农药呈现基质抑制效应(ME<0), 狄氏剂基质抑制效应最大。为提高方法的可靠性, 采用基质校准曲线进行定量分析以补偿或消除基质效应。

2.4 方法学考察

2.4.1 线性关系、检出限和定量限

按照 1.2.1 方法配制 0.01~0.10 μg/mL 的空白基质混标工作液, 以各农药的质量浓度(X, μg/mL)为横坐标, 峰面积(Y)为纵坐标, 考察 18 种有机氯农药的线性关系。结果显示, 在相应线性范围内, 各农药分离效果较好(见图 1)且线性关系良好, 相关系数 r 为 0.9932~0.9996, 均大于 0.99。以信噪比 S/N≥3 和 S/N≥10 计算检出限(limits of detection, LODs)和定量限(limits of quantification, LOQs), 分别为 10~18 μg/kg 和 15~23 μg/kg(见表 1), 满足检测的要求。



注: 1~18 分别与表 1 中的农药对照一致。

图 1 18 种有机氯类农药混合标准色谱图(0.10 μg/mL)

Fig.1 Mixed standard chromatogram of 18 kinds of organochlorine pesticides (0.10 μg/mL)

表 1 18 种农药保留时间、线性方程、相关系数、平均回收率、相对标准偏差和基质效应(n=6)
Table 1 Retention times, linear equations, correlation coefficients (r), average recoveries, relative standard deviations (RSDs) and matrix effects of 18 kinds of organochlorine pesticides (n=6)

序号	农药	保留时间/ min	线性方程	相关 系数(r)	50.0 μg/kg		200.0 μg/kg		500.0 μg/kg		基质效应 /%
					平均 回收率/%	RSDs /%	平均 回收率/%	RSDs /%	平均 回收率/%	RSDs /%	
1	α-六六六	10.101	$Y=6.40632\times10^6X+25836.9$	0.9974	93.2	1.07	99.3	0.87	105.7	1.21	6.30
2	氯硝胺	10.428	$Y=4.42195\times10^6X+35150.5$	0.9981	94.3	0.93	116.8	1.11	112.9	2.14	-5.80
3	β-六六六	10.890	$Y=3.37442\times10^6X+20644.7$	0.9971	98.9	1.05	106.4	0.87	104.8	1.13	0.44
4	γ-六六六	11.113	$Y=5.82351\times10^6X+30001.9$	0.9968	99.2	1.30	100.9	0.91	115.3	0.76	3.00
5	五氯硝基苯	11.256	$Y=6.41111\times10^6X+53964.5$	0.9932	96.6	0.79	109.6	5.34	119.9	0.97	-1.40
6	δ-六六六	11.841	$Y=6.16642\times10^6X+27298.6$	0.9976	85.2	0.91	94.9	3.43	114.1	1.36	5.80
7	五氯苯胺	12.630	$Y=5.00940\times10^6X+25387.4$	0.9987	101.9	1.36	104.7	0.86	114.6	1.37	-7.90
8	七氯	13.447	$Y=6.02413\times10^6X+43161.9$	0.9968	97.3	1.21	102.2	5.57	109.9	0.98	1.80
9	艾氏剂	14.653	$Y=7.81271\times10^6X+29660.6$	0.9964	99.4	0.81	101.7	6.77	117.6	1.42	3.20
10	反-氯丹	17.212	$Y=7.00599\times10^6X+25035.6$	0.9986	96.6	0.83	101.9	5.06	115.7	1.13	2.20
11	顺-氯丹	17.962	$Y=7.41629\times10^6X+28349.5$	0.9985	96.0	0.68	111.5	6.34	114.4	0.99	3.60
12	p,p'-DDE	19.029	$Y=8.01177\times10^6X+22556.9$	0.9996	99.8	2.26	102.3	4.98	119.6	1.16	1.40
13	狄氏剂	19.233	$Y=5.62043\times10^6X+132519.0$	0.9990	110.0	3.51	117.7	1.32	112.1	2.46	-150
14	p,p'-DDD	21.739	$Y=5.84100\times10^6X+15017.4$	0.9989	97.6	0.61	99.7	2.71	111.7	1.12	7.40
15	o,p'-DDT	21.993	$Y=6.56247\times10^6X+25344.4$	0.9986	96.2	0.91	101.9	3.69	112.4	0.93	3.90
16	硫丹硫酸酯	24.246	$Y=6.86222\times10^6X+52466.9$	0.9978	98.8	2.36	101.4	3.38	109.8	1.08	1.60
17	p,p'-DDT	24.505	$Y=6.94327\times10^6X+44384.4$	0.9982	109.2	1.49	111.7	1.76	111.1	0.82	-0.24
18	甲氧滴滴涕	28.505	$Y=3.42062\times10^6X+2441.28$	0.9960	97.1	1.13	104.8	2.51	109.6	1.89	9.20

2.4.2 回收率

选取空白茶叶样品, 做 3 个添加水平(50.0、200.0 和 500.0 μg/kg)的回收实验, 考察回收率和精密度, 每一添加水平 6 个平行, 结果见表 1。结果显示, 3 个不同添加水平下, 各农药的平均回收率为 85.2%~119.9%, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)分别为 0.61%~6.77%, 表明本方法的准确度和精密度较好, 能满足茶叶中有机氯农药残留的分析要求。

2.5 实际样品检测

利用建立的方法, 对市售的 20 份茶叶样品(碧螺春 5 份、普洱茶 5 份、铁观音 5 份、黄山毛峰 2 份、龙井茶 3 份)进行分析, 均未检出上述有机氯类农药成分。

3 结论与讨论

本研究建立了基于多壁碳纳米管 QuEChERS 前处理技术结合 GC-ECD 检测茶叶中 18 种有机氯农药多残

留的分析方法。样品处理时因使用丙酮为提取溶剂, 无需氮吹处理, 大幅缩短了前处理时间。在优化的实验条件下, 色谱峰和分离度较好, 回收率满意。该方法具有操作简单、快速廉价、准确高效等特点, 适用于茶叶中有机氯农药残留的定量分析, 可以为茶叶中有机氯农药的检测提供依据。

参考文献

[1] HU SP, ZHAO M, MAO QQ, *et al.* Rapid one-step cleanup method to minimize matrix effects for residue analysis of alkaline pesticides in tea using liquid chromatography-high resolution mass spectrometry [J]. Food Chem, 2019, 299: 125146.
[2] LY TK, HO TD, BEHRA P, *et al.* Determination of 400 kinds of pesticide residues in green tea leaves by UPLC-MS/MS and GC-MS/MS combined with QuEChERS extraction and mixed-mode SPE clean-up method [J]. Food Chem, 2020, 326: 126928.
[3] 黄云霞, 孟志娟, 赵丽敏, 等. 快速滤过型净化结合气相色谱-串联质谱法同时检测茶叶中 10 种拟除虫菊酯农药残留[J]. 色谱, 2020, 38(7):

- 798–804.
- HUANG YX, MENG ZJ, ZHAO LM, *et al.* Determination of 10 kinds of pyrethroid pesticide residues in tea by gas chromatography-tandem mass spectrometry coupled with multi-plug filtration cleanup [J]. *Chin J Chromatogr*, 2020, 38(7): 798–804.
- [4] 曾艳, 郎红, 杨巧慧, 等. 固相萃取-GC/LC-MS/MS 测定茶叶中 79 种农药残留[J]. *茶叶科学*, 2019, 39(5): 576–586.
- ZENG Y, LANG H, YANG QH, *et al.* Determination of 79 kinds of pesticide residues in tea by solid phase extraction with GC/LC-MS/MS [J]. *J Tea Sci*, 2019, 39(5): 576–586.
- [5] XIE W, HAN C, QIAN Y, *et al.* Determination of neonicotinoid pesticides residues in agricultural samples by solid-phase extraction combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218(28): 4426–4433.
- [6] ZHANG J, ZHANG RR, SHI XZ, *et al.* A novel sample-preparation method for the generic and rapid determination of pesticides and mycotoxins in tea by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2021, 1636: 461794.
- [7] CAO YL, TANG H, CHEN DZ, *et al.* A novel method based on MSPD for simultaneous determination of 16 kinds of pesticide residues in tea by LC-MS/MS [J]. *J Chromatogr B*, 2015, 998-999: 72–79.
- [8] FANG Y, TIAN W, PEI F, *et al.* Simultaneous determination of pesticide residues and antioxidants in blended oil using a liquid-liquid extraction combined with dispersive solid phase extraction method [J]. *Food Chem*, 2017, 229: 347–353.
- [9] ZHU BQ, XU XY, LUO JW, *et al.* Simultaneous determination of 131 kinds of pesticides in tea by on-line GPC-GC-MS/MS using graphitized multi-walled carbon nanotubes as dispersive solid phase extraction sorbent [J]. *Food Chem*, 2019, 276: 202–208.
- [10] 李福敏, 邵林. QuEChERS 方法-气相色谱-三重四级杆串联质谱测定茶叶中 12 种有机氯农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(6): 1377–1382.
- LI FM, SHAO L. Simultaneous determination of 12 kinds of organochlorine pesticide residues in tea by QuEChERS pretreatment method with gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(6): 1377–1382.
- [11] CHEN HP, WANG XL, LIU PX, *et al.* Determination of three typical metabolites of pyrethroid pesticides in tea using a modified QuEChERS sample preparation by ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Foods*, 2021, 10(1): 189–200.
- [12] YU CC, HAO DY, CHU Q, *et al.* A one adsorbent QuEChERS method coupled with LC-MS/MS for simultaneous determination of 10 kinds of organophosphorus pesticide residues in tea [J]. *Food Chem*, 2020, 321: 126657.
- [13] ANASTASSIADES M, LEHOTAY SJ, STAJNBAHER D. Quick, easy, cheap, effective, rugged and safe (QuEChERS) approach for the determination of pesticide residues [C]. *The 18th Annual Waste Testing and Quality Assurance Symposium Proceedings*, 2002.
- [14] 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 TT, TANG H, DONG XQ, *et al.* Determination of 23 kinds of organophosphorus pesticide residues in tea by QuEChERS extraction with multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) coupled to gas chromatography [J]. *Food Sci*, 2018, 39(6): 315–321.
- [15] MA S, WANG M, YOU TY, *et al.* Using magnetic multiwalled carbon nanotubes as modified QuEChERS adsorbent for simultaneous determination of multiple mycotoxins in grains by UPLC-MS/MS [J]. *J Agric Food Chem*, 2019, 68(28): 8035–8044.
- [16] 曹琦, 张亚珍, 朱正伟, 等. 气相色谱-四极杆/飞行时间质谱筛查确证辣椒中 244 种农药残留及其代谢物[J]. *色谱*, 2021, 39(5): 494–509.
- CAO Q, ZHANG YZ, ZHU ZW, *et al.* Screening and confirmation of 244 kinds of pesticide residues in chilli by gas chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2021, 39(5): 494–509.
- [17] CHEN HP, YIN P, WANG QH, *et al.* A modified QuEChERS sample preparation method for the analysis of 70 kinds of pesticide residues in tea using gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Anal Methods*, 2014, 7(8): 1577–1587.
- [18] LIU C, JI YH, JIANG X, *et al.* The determination of pesticides in tea samples followed by magnetic multiwalled carbon nanotube-based magnetic solid-phase extraction and ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *New J Chem*, 2019, 43(14): 5395–5403.
- [19] LI S, YU PP, CENG Z, *et al.* Analysis of pesticide residues in commercially available chenpi using a modified QuEChERS method and GC-MS/MS determination [J]. *J Pharm Anal*, 2020, 10(1): 60–69.
- [20] 张云青, 孟祥龙, 范广宇, 等. 加速溶剂萃取-气相色谱-串联质谱法同时测定贝类中 64 种农药残留[J]. *色谱*, 2020, 38(6): 687–694.
- ZHANG YQ, MENG XL, FAN GY, *et al.* Simultaneous determination of 64 kinds of pesticide residues in shellfish by accelerated solvent extraction coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2020, 38(6): 687–694.
- [21] 杨志敏, 张文, 吴福祥, 等. 气相色谱-三重四级杆质谱动态多反应监测模式测定枸杞干果中 118 种农药残留[J]. *色谱*, 2021, 39(6): 659–669.
- YANG ZM, ZHANG W, WU FX, *et al.* Determination of 118 pesticide residues in dried wolfberry by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry in dynamic multiple reaction monitoring mode [J]. *Chin J Chromatogr*, 2021, 39(6): 659–669.

(责任编辑: 于梦娇 张晓寒)

作者简介



邵林, 工程师, 主要研究方向为农药、兽药残留分析。

E-mail: shaolin0713@126.com



谭文高, 高级讲师, 主要研究方向为食品工程。

E-mail: wds728@126.com