

绿茶中联苯菊酯和氯氟氰菊酯残留检测质量控制基体标准物质的研制

Preparation of matrix reference materials of bifenthrin and cyhalothrin pesticide residues in green tea

方海仙^{1,2} 陈兴连^{1,2} 李昕昀^{1,2}

FANG Haixian^{1,2} CHEN Xinglian^{1,2} LI Xinyun^{1,2}

李俊³ 普娅丽³ 刘宏程^{1,2}

LI Jun³ PU Yali³ LIU Hongcheng^{1,2}

(1. 云南省农业科学院质量标准与检测技术研究所, 云南 昆明 650205; 2. 农业农村部农产品质量监督检验测试中心(昆明), 云南 昆明 650205; 3. 元江县农产品质量安全检测站, 云南 元江 653300)

(1. *Quality Standardizing and Testing Technology Institute, Yunnan Academy of Agricultural Sciences, Kunming, Yunnan 650205, China*; 2. *Supervision & Testing Center for Farm Products Quality Ministry of Agriculture and Rural Affairs (Kunming Section), Kunming, Yunnan 650205, China*; 3. *Agricultural Products Quality and Safety Inspection of Yuanjiang, Yuanjiang, Yunnan 653300, China*)

摘要:目的:制备一批绿茶中联苯菊酯和氯氟氰菊酯基体标准物质。方法:以绿茶为研究对象,通过喷洒联苯菊酯和氯氟氰菊酯,样品经粉碎、过筛、均质、装瓶,通过均匀性、稳定性检验后,由3家实验室联合定值确定量值,并进行不确定度评估。结果:绿茶中联苯菊酯和氯氟氰菊酯的量值分别为 (0.185 ± 0.0197) 、 (0.207 ± 0.0466) mg/kg, $k=2$,置信区间为95%。结论:研制出的绿茶中联苯菊酯和氯氟氰菊酯基体标准物质足够均匀,足够稳定,定值结果可靠。

关键词:绿茶;联苯菊酯;氯氟氰菊酯;基体标准物质;制备方法

Abstract: **Objective:** The preparation method of matrix reference materials of bifenthrin and cyhalothrin pesticide residues in green tea was established. **Methods:** Green tea samples were sprayed with biphenylthrin and cyhalothrin. The samples were crushed, screened, homogenized and bottled. After the homogeneity and stability tests, the quantity value was determined by three

laboratories, and the uncertainty was evaluated. **Results:** The amount values of bifenthrin and cyhalothrin in green tea were (0.185 ± 0.0197) and (0.207 ± 0.0466) mg/kg with $k=2$, and the confidence interval was 95%. **Conclusion:** The developed matrix reference materials of bifenthrin and cyhalothrin in green tea are homogeneous and stable enough, and the calibration results are reliable.

Keywords: green tea; bifenthrin; cyhalothrin; matrix reference materials; preparation method

茶产业是云南特色优势产业,位于八大农业重点产业之首^[1]。茶叶生长喜湿热环境,容易滋生各种虫害,如茶小绿叶蝉^[2]。为防治虫害,联苯菊酯和氯氟氰菊酯因具有成本低、杀虫谱广、杀虫活性高等特点而被广泛使用,造成残留与富集,成为高频次检出农药^[3-4]。目前,这两种农药检测常采用的方法有气相色谱法^[5]、液相色谱法^[6]、气相色谱—串联质谱法^[7]、液相色谱—串联质谱法^[8]等。在色谱进样时,除了目标分析物以外的其他成分会减少色谱系统活性位点与目标分析物作用,从而产生基质效应^[9]。为了准确定量,减小基质效应是必须考虑的问题,常用方法有加入分析保护剂^[10]、基质匹配曲线法^[11]、基质净化去除法^[12]、同位素内标法^[13]、稀释标准添加法^[14],其中基质匹配曲线法是目前应用广泛且可靠的方法,但该方法不能补偿过程损失。基体标准物

基金项目:云南省重点研发计划项目(编号:202102AE090021); 云南省庞国芳院士工作站(编号:202305AF150015)

作者简介:方海仙,女,云南省农业科学院质量标准与检测技术研究所助理研究员,硕士。

通信作者:刘宏程(1975—),男,云南省农业科学院质量标准与检测技术研究所研究员,博士。E-mail:liuorg@163.com

收稿日期:2023-07-25 **改回日期:**2024-03-11

质^[15-16]为目标化合物和基体相结合的标准物质,与真实检测样品更一致,可以更好地保证测量结果的准确性和质量控制的有效性。茶叶基质较为复杂,采用纯品标准物质校准,不能避免基质效应等对检测结果的影响,且绿茶基体标准物质与实际绿茶更一致,可以更好地满足实际检测要求。课题组^[17]前期研制出绿茶中毒死蜱和啉虫酰胺基体标准物质;马维等^[18]制备了茶叶中啉虫醚基体标准样品,但有关绿茶中联苯菊酯和氯氟氰菊酯基体标准物质的研究尚未见报道。

研究拟在 GB 23200.113—2018 和 GB/T 23204—2008 检测方法的基础上进行优化及验证,制备绿茶中联苯菊酯和氯氟氰菊酯基体标准物质,对制备的基体标准物质进行均匀性、稳定性检验后进行实验室联合协作定值,并进行不确定性评定,以期为残留分析校准使用提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

有机绿茶:产自云南普洱;

联苯菊酯、氯氟氰菊酯:1 000 $\mu\text{g/mL}$,农业农村部环境质量监督检验测试中心(天津);

水:GB/T 6682—2008 规定的一级水;

Cleanert MAS-Q 净化管:15 mL, MgSO_4 1 200 mg、PSA 400 mg、 C_{18} 400 mg、PC 200 mg,天津博纳艾杰科技有限公司;

Cleanert TPT 固相萃取柱:6 mL, 1 g, 天津博纳艾杰科技有限公司;

微孔滤膜:13 mm $\times$ 0.22 μm ,迪马科技有限公司;

乙腈、正己烷、丙酮:色谱纯,美国 J T Baker 公司;

氯化钠:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器和设备

气相色谱—串联质谱仪:8890-7000D 型,美国安捷伦公司;

气相色谱仪:GC-7890B-ECD 型,美国安捷伦公司;

万能高速粉碎机:FLBP-200 型,上海菲力博食品机械有限公司;

电磁感应铝箔封口机:500-B 型,温州市剑圣包装机械有限公司;

低速大容量离心机:TDL-40B 型,上海安亭科学仪器厂;

数显回旋式振荡器:HY-5A 型,金坛市科析仪器有限公司;

旋转蒸发仪:Hei-VAP 型,德国海道尔夫公司;

涡旋振荡器:QL-861 型,美国 Thermo Scientific 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 样品制备 采用自然污染制备方式,在一间独立

的通风实验室进行。取有机绿茶 2.5 kg,摊开面积 4 m²,摊开厚度约为 0.5 cm,环境温度 20 $^{\circ}\text{C}$,相对湿度 48%。将联苯菊酯标准品溶液用 500 mL 水稀释配成质量浓度为 2 $\mu\text{g/mL}$ 的工作液,用手动喷雾器分 2 轮每轮各 250 mL 喷洒在摊开的茶叶上。喷洒时通过控制喷雾器流量使药液以细小雾状均匀喷洒到茶叶上,边喷边翻,表面全部喷洒一遍后,聚拢,拌匀后再次摊开,如此反复 5 次,24 h 后进行第 2 轮喷药(氯氟氰菊酯喷药过程同联苯菊酯)。喷药完成后,将茶叶摊开置于通风处晾晒,每隔 24 h 定时翻动搅拌茶叶,晾晒 5 d,测定水分。将全部干绿茶用多功能粉碎机粉碎,搅拌均匀,过 80 目筛,人工多次搅拌均匀。将混匀后的样品分装于不透光的聚四氟乙烯瓶中,每瓶(10 $\pm$ 0.05) g,共 250 瓶,分装后用电磁感应铝箔封口机封口,室温保存,考察样品的均匀性和稳定性,并进行联合定值。

1.3.2 联苯菊酯、氯氟氰菊酯残留分析优化 参照 GB/T 232204—2008 和 GB 23200.113—2018 并修改。

(1) 样品前处理:准确称取茶叶样品 2 g(精确至 0.01 g)于 50 mL 聚四氟乙烯离心管中,加入 10 mL 水,涡旋 1 min,静置 30 min,加入 10 mL 乙腈,涡旋提取 2 min,加入 4 g 氯化钠,涡旋 3 min,5 000 r/min 离心 5 min。吸取全部上清液至 Cleanert MAS-Q 净化管,涡旋混匀 1 min,5 000 r/min 离心 5 min,得到上清液。用 10 mL 乙腈预洗 Cleanert TPT 固相萃取柱,弃去流出液,取 4.0 mL 上清液至 Cleanert TPT 固相萃取柱中,用 20 mL 乙腈洗涤小柱,收集所有流出液于磨口三角瓶中,40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中旋转浓缩至近干,准确加入 2.0 mL 丙酮复溶,供测定。

(2) 气相色谱—串联质谱仪条件:色谱柱为 HP-5ms 石英毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm);载气为高纯氦气(纯度 $\geq$ 99.999%),恒流模式,柱流速 1.18 mL/min;不分流进样,进样量 1.00 μL ,进样口温度 280 $^{\circ}\text{C}$;柱温:初始温度 40 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,以 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 120 $^{\circ}\text{C}$,以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 240 $^{\circ}\text{C}$,以 12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 300 $^{\circ}\text{C}$,保持 6 min。

(3) 质谱条件:EI 源;离子源温度 280 $^{\circ}\text{C}$;质谱传输线温度 280 $^{\circ}\text{C}$;电离能量 70 eV;碰撞气为高纯氦气(纯度 $\geq$ 99.999%);选择离子扫描(SIM)。联苯菊酯、氯氟氰菊酯质谱参数见表 1。

(4) 气相色谱仪条件:色谱柱为 DB-17 石英毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm);载气为高纯氦气(纯度 $\geq$ 99.999%),恒流模式,柱流速 1.00 mL/min;进样量 1.00 μL ,不分流进样,进样口温度 200 $^{\circ}\text{C}$;检测器温度 320 $^{\circ}\text{C}$;柱温:初始温度 150 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,以 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 270 $^{\circ}\text{C}$,保持 23 min。

表 1 联苯菊酯、氯氟氰菊酯的主要质谱参数[†]

Table 1 MS/MS parameters of bifenthrin and cyhalothrin

目标化合物	母离子(<i>m/z</i>)	子离子(<i>m/z</i>)	碰撞能量/eV
联苯菊酯	181.2	165.2*	25
	182.2	167.2	10
	181.2	166.2	10
	166.2	165.2	20
氯氟氰菊酯	181.1	152.0*	25
	208.0	181.0	5
	197.0	161.0	5
	197.0	141.0	10

[†] * 为定量离子。

1.3.3 方法确证

(1) 标准曲线绘制:分别准确吸取联苯菊酯和氯氟氰菊酯混合标准溶液,配制 0.01,0.05,0.10,0.25,0.50,0.75,1.00 μg/mL 溶剂标准工作曲线和基质标准工作曲线,溶剂标准工作曲线采用纯溶剂进行配制,基质标准工作曲线采用阴性绿茶基质按前处理方法制备好的上机试液进行配制,以质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。

(2) 方法的准确度和精密度:通过添加 1,2,10 LOQ 3 个含量水平的联苯菊酯和氯氟氰菊酯测定其加标回收率。

1.3.4 样品水分测定 根据 GB 5009.3—2016。

1.3.5 样品均匀性检验 根据 JJF 1343—2022。为保证抽取的样品均匀分布于整批中,按编号顺序从该批次制备的基体标准物质中分层随机抽取 30 个包装单元,每个单元取 1 个样品,分别采用气相色谱—串联质谱仪和气相色谱仪进行测定。采用单因素方差分析法进行数据统计分析,确定样品是否均匀。

1.3.6 样品稳定性检验 根据 JJF 1343—2022。考察样品于-18,40 ℃下贮藏 1,3,5,7,9 d 的短期稳定性;按照先密后疏原则考察样品于室温下贮藏 1,3,6,12 个月的长期稳定性。每次随机取 2 个包装单元,采用气相色谱—串联质谱仪进行测定,每个样品平行测定 3 次取平均值,采用 *t* 检验法确定样品是否稳定。

1.3.7 样品定值 根据 JJF 1343—2022,采用实验室联合协作定值的方式。由 3 家通过资质认定的实验室,每个实验室随机发放一个样品,测定 3 个平行,制定统一的作业指导书,在试验过程中进行严格的质量控制,按 1.3.2 确定的检测方法进行样品测定。所有数据经狄克逊法与科克伦检验后,取所有数据的总平均值作为基体标准物质的量值。

1.3.8 不确定度评估 不确定度由 3 部分组成:均匀性评估引入的不确定度 u_{bb} ,短期稳定性和长期稳定性评估

引入的不确定度 u_{sts} 和 u_{its} ,以及定值过程引入的不确定度 u_{char} ^[19-21]。

(1) 均匀性评估引入的不确定度:按式(1)计算。

$$u_{bb}=s_{bb}=\sqrt{\frac{s_1^2-s_2^2}{n}}, \tag{1}$$

式中:

s_{bb} ——瓶间标准偏差;

s_1^2 ——组间方差;

s_2^2 ——组内方差;

n ——组内测量次数。

(2) 稳定性评估引入的不确定度:短期稳定性和长期稳定性评估引入的不确定度分别为 u_{sts} 和 u_{its} ,按式(2)计算。

$$u_s=s(\beta_1)\cdot t, \tag{2}$$

式中:

u_s ——稳定性引入的不确定度;

$s(\beta_1)$ —— β_1 的标准偏差;

t ——测定周期。

(3) 定值评估引入的不确定度:按式(3)计算。

$$u_{char}=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n(x_i-x)^2}{n\times(n-1)}}, \tag{3}$$

式中:

x_i ——各实验室定值平均值;

x ——各实验室定值结果总平均值;

n ——参与定值实验室数量。

(4) 合成扩展不确定度:将各不确定度分量合成标准不确定度 u_{CRM} ,乘以包含因子 k (取 2,对应置信概率为 95.00%),即为扩展不确定度 U_{CRM} 。

$$U_{CRM}=k\times u_{CRM}=k\times\sqrt{u_{bb}^2+u_{its}^2+u_{sts}^2+u_{char}^2}。 \tag{4}$$

2 结果与讨论

2.1 线性方程和基质效应

由表 2 可知,联苯菊酯和氯氟氰菊酯的相关系数 R^2 均>0.999,线性关系良好,采用气相色谱仪和气相色谱—串联质谱仪测定基质效应均>50%,为强基质效应。因此,基体标准物质的研制很有必要。

2.2 方法精密度和准确度

由表 3 可知,联苯菊酯和氯氟氰菊酯的平均回收率为 95.2%~108.5%,且相对标准偏差<7.14%,满足定值要求。

2.3 绿茶水分测定

称取 1 g 绿茶进行水分测定,平行 5 次,测得绿茶中水分含量为 4.76%,相对标准偏差为 0.274%。

2.4 均匀性分析

根据 JJF 1343—2022 中对标准物质样品均匀性评估的要求,记总体单元数为 N ,当 $200<N\leq 500$ 时,不少于

表 2 联苯菊酯和氯氟氰菊酯基质效应、线性方程、相关系数、线性范围[†]

Table 2 The matrix effect, linear equations and correlation coefficients (r) of bifenthrin and cyhalothrin in different instruments

仪器	目标农药	基质	基质效应	线性方程	相关系数	线性范围/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)
GC	联苯菊酯	溶剂	—	$Y=2.30 \times 10^4 x + 35.7$	0.999 90	0.01~1.0
		绿茶基质	70.5	$Y=1.62 \times 10^4 x + 281.8$	0.999 73	
	氯氟氰菊酯	溶剂	—	$Y=7.32 \times 10^4 x - 489.2$	0.999 72	
		绿茶基质	51.8	$Y=3.80 \times 10^4 x - 223.2$	0.999 85	
GC-MS-MS	联苯菊酯	溶剂	—	$Y=7.73 \times 10^6 x - 76\ 329.5$	0.999 40	0.01~1.0
		绿茶基质	120.5	$Y=9.32 \times 10^6 x + 241\ 727.6$	0.999 88	
	氯氟氰菊酯	溶剂	—	$Y=1.27 \times 10^6 x - 15\ 158.8$	0.999 88	
		绿茶基质	130.6	$Y=1.66 \times 10^6 x + 1\ 519.8$	0.999 22	

[†] “—”为无基质效应。

表 3 联苯菊酯和氯氟氰菊酯回收率、精密度、定量限

Table 3 Recoveries and limits of quantification and precisions of bifenthrin and cyhalothrin in different instruments ($n=6$)

仪器	目标农药	加标量/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	回收率/%	相对标准偏差/%	定量限 LOQ/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
GC	联苯菊酯	0.05	99.3	7.14	0.05
		0.10	99.4	3.05	
		0.50	95.2	2.32	
	氯氟氰菊酯	0.05	108.5	4.81	0.05
		0.10	108.0	3.92	
		0.50	103.6	3.04	
GC-MS-MS	联苯菊酯	0.05	105.2	5.83	0.05
		0.10	97.8	4.69	
		0.50	98.4	2.68	
	氯氟氰菊酯	0.05	98.7	3.05	0.05
		0.10	102.9	3.57	
		0.50	104.8	2.68	

15 个抽样单元,试验共研制 250 个单元,采用分层随机抽样方式按编号顺序抽取 30 个包装单元,以保证均匀性评估的单元近似均匀地分布于整批样品中,每个单元独立测定 1 次,采用单因素方差分析法(F 检验法)对检测数据进行统计分析,结果见表 4。

由表 4 可知,组间自由度为 9,组内自由度为 20,查 $F_{0.05}(9, 20) = 2.393$,采用气相色谱测定联苯菊酯 $F = 1.28$,氯氟氰菊酯 $F = 1.93$,采用气相色谱—串联质谱测定联苯菊酯 $F = 0.417$,氯氟氰菊酯 $F = 0.935$,联苯菊酯和氯氟氰菊酯的 F 检验值均小于临界值,不存在显著性差异,即绿茶中联苯菊酯和氯氟氰菊酯含量足够均匀。

2.5 稳定性评估

2.5.1 运输稳定性评估 由表 5 可知,采用 t 检验法评估稳定性,自由度为 3,置信水平 $0.95, t_{(0.05, 3)} = 3.18$ 。联

苯菊酯在 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的 $t = 0.002\ 52$, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的 $t = 0.001\ 83$,氯氟氰菊酯在 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的 $t = 0.004\ 32$, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的 $t = 0.004\ 29$,均小于临界值,表明基体标准物质在 $-18, 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下贮藏 9 d 是稳定的,能满足运输要求。

2.5.2 长期稳定性评估 由表 6 可知,自由度为 3,置信水平 $0.95, t_{(0.05, 3)} = 3.18$,联苯菊酯 $t = 0.007\ 89$,稳定,氯氟氰菊酯 $t = 0.003\ 53$,稳定。说明样品在 12 个月内是稳定的且可采用常温运输。

2.6 定值

由表 7 可知,狄克逊法检验表明,联苯菊酯和氯氟氰菊酯 r_1 及 r_n 均 $< f(0.05, 3)$,组内离群检验无外值,科克伦法检验表明,联苯菊酯和氯氟氰菊酯 $C < C(0.05, 3)$,组间数据等精度,符合定值要求,均可保留。

表 4 均匀性统计结果

Table 4 Statistical analysis results of homogeneity testing mg/kg				
序号	联苯菊酯		氯氟氰菊酯	
	GC	GC-MS-MS	GC	GC-MS-MS
1	0.151	0.174	0.237	0.251
2	0.156	0.175	0.234	0.241
3	0.142	0.192	0.212	0.228
4	0.165	0.164	0.244	0.228
5	0.109	0.163	0.169	0.251
6	0.168	0.177	0.249	0.232
7	0.162	0.188	0.239	0.240
8	0.164	0.216	0.236	0.256
9	0.164	0.184	0.235	0.260
10	0.170	0.188	0.238	0.228
11	0.179	0.214	0.248	0.248
12	0.166	0.190	0.234	0.218
13	0.166	0.194	0.226	0.250
14	0.169	0.200	0.235	0.265
15	0.164	0.181	0.222	0.236
16	0.172	0.204	0.232	0.221
17	0.156	0.149	0.212	0.218
18	0.169	0.185	0.236	0.246
19	0.160	0.192	0.223	0.259
20	0.172	0.196	0.233	0.241
21	0.158	0.134	0.221	0.251
22	0.163	0.204	0.224	0.249
23	0.161	0.176	0.220	0.265
24	0.168	0.158	0.231	0.236
25	0.158	0.199	0.218	0.229
26	0.167	0.155	0.233	0.210
27	0.138	0.184	0.198	0.249
28	0.169	0.165	0.231	0.198
29	0.166	0.146	0.228	0.220
30	0.157	0.204	0.213	0.171
总平均值	0.161	0.182	0.227	0.236
组间差方和	0.001 816	0.001 868	0.003 336	0.003 694
组内差方和	0.003 141	0.009 944	0.003 839	0.008 778
组间方差	0.000 202	0.000 208	0.000 371	0.000 410
组内方差	0.000 157	0.000 497	0.000 192	0.000 439
F	1.280	0.417	1.930	0.935

2.7 基体标准物质不确定性评定

(1) 联苯菊酯定值不确定度:均匀性评估的不确定度 $u_{\text{bl}}=0.003\ 10\ \text{mg/kg}$,运输条件引入的不确定度 $u_{\text{sts}}=0.002\ 52\ \text{mg/kg}$,长期稳定性引入的不确定度 $u_{\text{its}}=$

表 5 短期稳定性统计结果

Table 5 Statistical analysis results of short-term stability testing (n=6) mg/kg				
监测时间/d	联苯菊酯		氯氟氰菊酯	
	-18 ℃	40 ℃	-18 ℃	40 ℃
0	0.180	0.180	0.240	0.240
1	0.174	0.184	0.229	0.236
3	0.189	0.192	0.252	0.257
5	0.183	0.176	0.252	0.241
7	0.172	0.177	0.230	0.241
9	0.174	0.175	0.233	0.217
平均值	0.177	0.181	0.239	0.238
β_1	-0.000 850	-0.001 650	-0.000 700	-0.002 700
β_0	0.181	0.185	0.241	0.247
s	0.007 840	0.005 710	0.013 400	0.013 300
$s(\beta_1)$	0.000 791	0.000 577	0.001 360	0.001 350
$t_{0.05,3}$	3.18	3.18	3.18	3.18
$t^*s(\beta_1)$	0.002 52	0.001 83	0.004 32	0.004 29

表 6 长期稳定性统计结果

Table 6 Statistical analysis results of long-term stability testing (n=6) mg/kg		
监测时间/月	联苯菊酯	氯氟氰菊酯
1	0.168	0.230
3	0.210	0.229
6	0.189	0.221
12	0.195	0.225
总平均值	0.190	0.226
β_1	-0.003 75	-0.001 00
β_0	0.185	0.229
s	0.011 00	0.004 90
$s(\beta_1)$	0.002 48	0.001 11
$t_{0.95,n-2}$	3.18	3.18
$t \times s(\beta_1)$	0.007 89	0.003 53

表 7 联合定值狄克逊法和科克伦法检验

Table 7 Statistical analysis of characterization		
实验室	联苯菊酯	氯氟氰菊酯
1	0.184	0.190
2	0.178	0.213
3	0.193	0.219
总平均值	0.185	0.207
r_1	0.400	0.793
r_n	0.600	0.207
$f(0.05,3)$	0.970	0.970
C	0.561	0.616
$C(0.05,3,3)$	0.798	0.798

0.007 89 mg/kg, 定值不确定度 $u_{\text{char}} = 0.004\ 36$, $u_{\text{CRM}} =$

$$\sqrt{u_{\text{bb}}^2 + u_{\text{its}}^2 + u_{\text{sts}}^2 + u_{\text{char}}^2} =$$

$$\sqrt{0.003\ 10^2 + 0.002\ 52^2 + 0.007\ 89^2 + 0.004\ 36^2} =$$

 0.009 86 mg/kg, $U_{\text{CRM}} = k \times u_{\text{CRM}} = 2 \times 0.009\ 86\ \text{mg/kg} =$
 0.019 7 mg/kg。

由不确定度评估结果可知, 对联苯菊酯不确定度贡献较大的因素主要为长期稳定性引入的不确定度, 表明尽管标准物质的长期稳定性已检验合格, 但仍有必要在标准物质长期稳定性方面进一步开展研究^[22]。

(2) 氯氟氰菊酯定值不确定度: 均匀性评估的不确定度 $u_{\text{bb}} = 0.000\ 983\ \text{mg/kg}$, 运输条件引入的不确定度 $u_{\text{sts}} = 0.004\ 32\ \text{mg/kg}$, 长期稳定性引入的不确定度 $u_{\text{its}} = 0.003\ 53\ \text{mg/kg}$, 定值不确定度为 $u_{\text{char}} = 0.022\ 6\ \text{mg/kg}$,

$$u_{\text{CRM}} = \sqrt{u_{\text{bb}}^2 + u_{\text{its}}^2 + u_{\text{sts}}^2 + u_{\text{char}}^2} =$$

$$\sqrt{0.000\ 983^2 + 0.004\ 32^2 + 0.003\ 53^2 + 0.022\ 6^2} =$$

 0.023 3 mg/kg, $U_{\text{CRM}} = k \times u_{\text{CRM}} = 2 \times 0.023\ 3\ \text{mg/kg} =$
 0.046 6 mg/kg。

由不确定度评估结果可知, 对氯氟氰菊酯的不确定度贡献较大的因素主要为联合定值的不确定度, 表明在联合定值过程中, 联合定值的实验室应制定统一的作业指导书, 采用同一批次的标准溶液进行校准, 并通过添加试验进行质量控制, 减少因联合定值而引入的不确定度, 提升基体标准物质品质。

3 结论

研究采用人工污染方式建立了一种绿茶中基体标准物质制备方法, 采用该方法制备了一批绿茶中联苯菊酯和氯氟氰菊酯残留基体标准物质足够均匀, 足够稳定, 定值结果可靠。研制的基体标准物质可用于实验室质量控制, 在完善中国茶叶检出频次较高的联苯菊酯和氯氟氰菊酯残留检测工作方面具有很大的实用价值。研究的不足之处参与定值的实验室数量偏少, 后期将扩展参与定值的实验室, 进一步保证定值结果的可靠性。

参考文献

- [1] 伏成秀, 张文云, 张庆, 等. 我国西南茶叶主产省发展现状与竞争力比较分析[J/OL]. 中国食物与营养. (2022-11-15) [2023-07-15]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3716.TS.20221115.0837.002.html>.
- [2] 金立, 李文, 葛琳. 联苯菊酯噻虫啉对茶小绿叶蝉的防治效果[J]. 中国植保导刊, 2021, 12(41): 78-79.

- JIN L, LI W, GE L. Control efficacy of bifenthrin and thiacloprid against *Empoasca onukii*[J]. China Plant Protection, 2021, 12(41): 78-79.
- [3] 伊璠, 杨明, 聂懿, 等. 市售茶叶中 30 种农药残留与风险评估[J]. 现代食品科技, 2019, 35(4): 250-257.
- YI J, YANG M, NIE Y, et al. Monitoring and risk assessment of 30 kinds pesticide residues in tea samples[J]. Modern Food Science and Technology, 2019, 35(4): 250-257.
- [4] 聂懿, 黄文源, 张盈, 等. 贵州省茶叶中 3 种拟除虫菊酯类农药残留及膳食风险评估[J]. 农药, 2023, 62(4): 272-276.
- NIE M, HUANG W Y, ZHANG Y, et al. Residues and dietary assessment of 3 pyrethroid pesticides in tea in Guizhou province[J]. Agrochemicals, 2023, 62(4): 272-276.
- [5] 刘瑜, 何卫中, 卢健, 等. 不同施药因素和采摘标准对茶叶中联苯菊酯残留量的影响[J]. 茶叶通讯, 2022, 49(1): 73-79.
- LIU Y, HE W Z, LU J, et al. Effects of different pesticide application methods and picking standards on the residue of bifenthrin in tea leaves[J]. Journal of Tea Communication, 2022, 49(1): 73-79.
- [6] 王玲玲, 王静, 杜丽佳, 等. 离子液体—分散液液微萃取结合高效液相色谱法快速分析茯苓中氰戊菊酯和联苯菊酯农药残留[J]. 广东化工, 2023, 50(6): 161-163.
- WANG L L, WANG J, DU L J, et al. Rapid determination of fenvalerate and bifenthrin abased ionic-liquid dispersive liquid-liquid microextraction coupled with HPLC in poria cocos [J]. Guangdong Chemical, 2023, 50(6): 161-163.
- [7] 张乐, 于生兰, 秦枫, 等. GC-MS/MS 法快速测定党参等中药中 3 种拟除虫菊酯类农药残留的方法学研究[J]. 扬州大学学报(农业与生命科学版), 2023, 44(1): 132-138.
- ZHANG L, YU S L, QIN F, et al. Determination of 3 pyrethroid residues in 5 kinds of traditional Chinese medicines including codonopsis by GC-MS/MS [J]. Journal of Yangzhou University (Agriculture and Life Science Edition), 2023, 44(1): 132-138.
- [8] CCANCCAPA-CARTAGENA A, MASÍ A, PICÓ Y. Simultaneous determination of pyrethroids and pyrethrins by dispersive liquid-liquid microextraction and liquid chromatography triple quadrupole mass spectrometry in environmental samples [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2017, 409(20): 4 787-4 799.
- [9] DAMALE R D, DUTTA A, SHAIKH N, et al. Multiresidue analysis of pesticides in four different pomegranate cultivars: Investigating matrix effect variability by GC-MS/MS and LC-MS/MS[J]. Food Chemistry, 2023, 407: 1-10.
- [10] RUTKOWSKA E, LOZOWICKA B, KACZYNSKI P. Three approaches to minimize matrix effects in residue analysis of multiclass pesticides in dried complex matrices using gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2019, 279(1): 20-29.
- [11] 余巍, 桂英爱, 毛希琴, 等. 气相色谱—串联质谱法测定葡萄中 78 种农药残留的定量校准方法评估[J]. 农药学报, 2022,

- 24(1): 189-196.
- YU W, GUI Y A, MAO X Q, et al. Evaluation of the calibration method on quantification of 78 pesticides in grape by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2022, 24(1): 189-196.
- [12] SCHENCK F J, LEHOTAY S J. Does further clean-up reduce the matrix enhancement effect in gas chromatographic analysis of pesticide residues in food? [J]. Journal of Chromatography A, 2000, 868(1): 51-61.
- [13] TSUCHIYAMA T, KATSUHARA M, NAKAJIMA M. Compensation of matrix effects in gas chromatography-mass spectrometry analysis of pesticides using a combination of matrix matching and multiple isotopically labeled internal standards[J]. Journal of Chromatography A, 2017, 1 524: 233-245.
- [14] 胡西洲, 彭西甜, 张仙, 等. QuEChERS-稀释标准添加校准法测定黄瓜中 19 种农药残留[J]. 分析试验室, 2022, 41(10): 1 174-1 179.
- HU X Z, PENG X T, ZHANG X, et al. Determination of 19 pesticide residues in cucumber by QuEChERS combined with dilution standard addition calibration method[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2022, 41(10): 1 174-1 179.
- [15] 刘素丽, 王宏伟, 赵梅, 等. 食品中基体标准物质研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(1): 8-13.
- LIU S L, WANG H W, ZHAO M, et al. Research progress of matrix reference material for food[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2019, 10(1): 8-13.
- [16] 郭玲玲, 徐慧, 匡华. 食品安全检测基体标准物质研究进展[J]. 食品与生物技术学报, 2022, 41(7): 71-82.
- GUO L L, XU H, KUANG H. Research progress IN matrix reference material for food safety detection[J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2022, 41(7): 71-82.
- [17] 林涛, 李梦霞, 郭瑾, 等. 绿茶中中毒死蜱和啮虫酰胺基体标准物质制备[J]. 化学分析计量, 2022, 31(9): 1-5.
- LIN T, LI M X, GUO J, et al. Preparation of matrix standard material of chlorpyrifos and tolfenpyrad in green tea[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2022, 31(9): 1-5.
- [18] 马维, 刘树兴, 陈琦, 等. 茶叶中啮虫腈残留基体标准样品的制备及测定[J]. 食品科学, 2016, 37(2): 182-186.
- MA W, LIU S X, CHEN Q, et al. Preparation and characterization of matrix reference material for the determination of acetamiprid residues in tea[J]. Food Science, 2016, 37(2): 182-186.
- [19] 余星, 常薇, 王咏麟, 等. 液相色谱-柱后衍生法测定苹果中 5 种氨基甲酸酯类农药残留量的不确定性评定[J]. 食品与机械, 2022, 38(9): 72-76.
- YU X, CHANG W, WANG Y L, et al. Evaluation of uncertainty in determination of five kinds of carbamate pesticide residues in apple by liquid chromatography-post-column derivatization [J]. Food & Machinery, 2022, 38(9): 72-76.
- [20] 袁圆, 曾辉, 肖艳, 等. 高效液相色谱法测定橙汁中酸性大红 GR 的不确定度评定[J]. 食品与机械, 2022, 38(6): 88-92.
- YUAN Y, ZENG H, XIAO Y, et al. Evaluation of uncertainty in determination of acid scarlet GR in orange juice by high performance liquid chromatography[J]. Food & Machinery, 2022, 38(6): 88-92.
- [21] 霍思宇, 耿旭浩, 余丽波, 等. 山药粉中甲萘威残留分析基体标准物质研制[J]. 食品与机械, 2023, 39(10): 49-55.
- HUO S Y, GENG X H, YU L B, et al. Preparation of matrix reference material for carbaryl residues in Chinese yam flour[J]. Food & Machinery, 2023, 39(10): 49-55.
- [22] 王新新, 封腾望, 王慧姣, 等. 草鱼粉中 4 种磺胺类药物残留基体标准物质的研制[J]. 淡水渔业, 2022, 52(5): 96-103.
- WANG X X, FENG T W, WANG H J, et al. Preparation of matrix reference materials for four sulfonamide residues in grass carp power[J]. Freshwater Fisheries, 2022, 52(5): 96-103.

(上接第 6 页)

- [25] LILLE M, NURMELA A, NORDLUND E, et al. Applicability of protein and fiber-rich food materials in extrusion-based 3D printing[J]. Journal of Food Engineering, 2018, 220: 20-27.
- [26] LIU Z B, BHANDARI B, PRAKASH S, et al. Linking rheology and printability of a multicomponent gel system of carrageenan-xanthan-starch in extrusion based additive manufacturing[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 87: 413-424.
- [27] LIU Y, SUN Q X, WEI S, et al. Insight into the correlations among rheological behaviour, protein molecular structure and 3D printability during the processing of surimi from golden pompano (*Trachinotus ovatus*) [J]. Food Chemistry, 2022, 371: 131046.
- [28] GABRIELE D, CINDIO B D, D'ANTONA P. A weak gel model for foods[J]. Rheologica Acta, 2001, 40: 120-127.
- [29] DU L H, BETTI M. Identification and evaluation of cryoprotective peptides from chicken collagen: Ice-growth inhibition activity compared to that of type I antifreeze proteins in sucrose model systems[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016, 64 (25): 5 232-5 240.
- [30] MA X S, YI S M, YU Y M, et al. Changes in gel properties and water properties of *Nemipterus virgatus* surimi gel induced by high-pressure processing[J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 61(2): 377-384.
- [31] WU J H, RONG Y Z, WANG Z W, et al. Isolation and characterisation of sericin antifreeze peptides and molecular dynamics modelling of their ice-binding interaction [J]. Food Chemistry, 2015, 174: 621-629.
- [32] TAHERGORABI R, JACZYNSKI J. Physicochemical changes in surimi with salt substitute [J]. Food Chemistry, 2012, 132 (3): 1 281-1 286.