

高效液相色谱-串联质谱法测定中草药中多种新烟碱类农药的残留量

吴洁珊^{1*}, 林俊燕¹, 倪清泉², 梁 宁¹, 任永霞¹, 戴正惠¹, 徐日文¹

(1. 拱北海关, 珠海 519015; 2. 珠海生产力促进中心, 珠海 519015)

摘 要: 目的 建立液相色谱-串联质谱分析法同时测定中草药夏枯草、野菊花、金银花、苏银花中噻虫嗪、氯噻啉、吡虫啉、啉虫脒、噻虫胺、噻虫啉 6 种新烟碱类农药残留量。**方法** 样品中的 6 种新烟碱类杀虫剂经乙腈提取, QuEChERS 方法净化后, 液相色谱-串联质谱法分离和测定, 外标法定量。**结果** 方法检出限为 0.1~4.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 在方法的检测限与 200 ng/mL 测定范围内有良好的线性关系($r > 0.9990$), 在所添加 5 个水平浓度下, 方法的回收率在 70.4%~108.3%, 相对标准偏差在 1.0%~8.8%。**结论** 该方法准确、简单、快速, 适用于中草药中多种新烟碱类农药的同时检测。

关键词: 高效液相色谱-串联质谱法; QuEChERS; 新烟碱类杀虫剂; 中草药

Determination of residues of various neonicotinoid insecticides in Chinese herbal medicine by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

WU Jie-Shan^{1*}, LIN Jun-Yan¹, NI Qing-Quan², LIANG Ning¹, REN Yong-Xia¹,
DAI Zheng-Hui¹, XU Ri-Wen¹

(1. Gongbei Customs, Zhuhai 519015, China, 2. Zhuhai Productivity Promotion Center, Zhuhai 519015, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for simultaneous determination of 6 neonicotinoid insecticides residues (thiamethoxam, imidaclothiz, imidacloprid, acetamiprid, clothianidin and thiacloprid) in Chinese herbal medicine of selfheal, wild chrysanthemum, honeysuckle, and honeysuckle bud by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). **Methods** Totally 6 neonicotinoid insecticides in the sample were extracted by acetonitrile, purified by QuEChERS method, separated and determined by liquid chromatography-tandem mass spectrometry, and quantified by external standard method. **Results** The limits of detection of the method were 0.1-4.8 g/kg , and there were good linear relationships between the limits of detection of the method and the determination range of 200 ng/mL ($r > 0.9990$). The recoveries of the method were 70.4%-108.3% and the relative standard deviations were 1.0%-8.8% at the addition of 5 levels of concentration. **Conclusions** The method is accurate, simple and rapid, which is suitable for simultaneous detection of several neonicotinoid pesticides in Chinese herbal medicine.

KEY WORDS: high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; QuEChERS; neonicotinoid insecticides; Chinese herbal medicine

*通讯作者: 吴洁珊, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为农药残留分析。E-mail: 28923734@qq.com

*Corresponding author: WU Jie-Shan, Master, Senior Engineer, Gongbei Customs, No. 501 Yinhua Road, Xiangzhou District, Zhuhai 519015, China. E-mail: 28923734@qq.com

1 引言

新烟碱类农药以其杀虫广谱、用量低、内吸性好、作用机制新、与其他高毒农药无交互抗性、环境相容性好等特点被广泛用于农业生产,也被用于中药材的病虫害防治,其中吡虫啉和噻虫嗪已被登记在菊花的蚜虫防治^[1]。因此,重视与关注菊花等中药材中新烟碱类农药残留是有现实意义的。近年来,中药材农药安全问题已引起广泛关注^[2,3]。美国、英国、日本等国家对部分植物中药制定相应的农药残留限量,涉及的主要是有机氯、有机磷和拟除虫菊酯类等农药的限量,而我国《中国药典》(2015 年版)也只规定了人参等 6 种中药材的有机氯的限量要求^[4]。大多数被登记在中药种植中使用的农药尚未制定相应的限量要求,但这些被使用过的农药或多或少会在中药材中产生残留,影响中药材的质量安全^[5-10],因此,建立相应的检测方法是十分必要的。

目前,新烟碱类农药的检测方法主要有液相色谱法(liquid chromatography, LC)、液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)和气相色谱-质谱联用(gas chromatography-mass spectrography, GC-MS),而 LC 和 LC-MS/MS 是新烟碱类农药残留检测的主要方法^[11-14]。但这些检测方法主要集中在蜂蜜、蔬菜、水果、食用菌等产品中,对中药材产品的检测研究的比较少。

本研究针对实际生产过程中,部分菊花、金银药等中药材可能使用过新烟碱农药进行病虫害防治,产品存在该类农药残留,影响产品的质量安,结合实际工作,建立一种快速、简单的 LC-MS/MS 的方法,用于中药材夏枯草、野菊花、金银花、苏银花中 6 种新烟碱类农药的残留量测定,以满足日常检验工作。

2 材料与方法

2.1 材料、仪器与试剂

胎菊、野菊花、紫苏叶、金银花、苏银花、夏枯草为市售中药。

API 5500 高效液相色谱串联质谱仪(美国应用生物系统公司); LC-30AD 液相色谱仪(日本岛津公司); TDL-40C 台式离心机(上海安亭科学仪器厂); IKA MS3 漩涡振荡器(德国 IKA 公司); KS 501 摇床(德国 IKA 公司); Turbopap II 氮气浓缩仪(美国 Zymark 公司)。

噻虫嗪、氯噻啉、吡虫啉、啉虫脒、噻虫胺、噻虫啉(纯度大于 99.0%, 德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司); 甲醇、甲酸、乙酸、乙腈(色谱纯, 美国 TEDIA 试剂公司); 其他有机溶剂(分析纯, 广州化学试剂厂); PSA、C₁₈ 填料(美国安捷伦公司); 基质空白提取溶液为不同基质的阴性样

品分别按照样品提取与净化处理后得到的溶液。

标准储备液用甲醇配制,使用时用基质空白提取溶液稀释标准储备液配成浓度为 2、5、10、20、50、100、200 μg/L 的标准工作液。

2.2 样品的制备、提取和净化

将样品切碎后,粉碎加工成粉末状(过三号筛),混匀,分装于洁净的塑料样品袋内,密闭并标明标记。称取 1 g 样品于 50 mL 离心管中,加入乙腈(含 1%乙酸)5 mL,加入氯化钠 2 g,振摇提取 30 min,以 4000 r/min 转速离心 3 min,取上清液 1.0 mL,加入分散固相萃取剂 PSA 100 mg、C₁₈ 100 mg 净化,剧烈振摇 1 min,以 4000 r/min 转速离心 3 min,取上清液用 0.2 μm 滤膜过滤,按仪器工作条件进行测定。

2.3 色谱与质谱条件

2.3.1 液相色谱测定条件

色谱柱: Shim-pack XR-ODS(100 mm×2.1 mm, 3 μm); 流动相为: A 为乙腈, B 为 5 mmol/L 乙酸铵水溶液, 0~3 min, A 为 20%, B 为 80%, 3~6 min, A 由 20~90%, B 由 80~10%, 6~10 min, A 为 20%, B 为 80%; 流速: 0.30 mL/min; 进样量: 2 μL。

2.3.2 质谱条件

电喷雾离子源(ESI), 正离子检测模式。离子源温度: 550 °C, 气帘气: 35 psi, 雾化气: 60 psi, 辅助加热气: 60 psi, 碰撞气: 7 psi, 离子喷雾电压: 5500 V, 入口电压: 10 eV, 监测离子和其他监测参数见表 1。

表 1 多反应离子监测分析参数
Table 1 Monitoring and analysis parameters of multi-reactive ion

农药名称	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞能量 /eV	去簇电压 /eV	出口电压 /eV
噻虫嗪	292.0	211.0*	18	60	15
		181.0	32		15
		181.1*	14		7
氯噻啉	262.0	122.1	18	50	7
		175.0*	26		13
吡虫啉	256.1	209.0	23	60	13
		126.0*	27		11
啉虫脒	223.0	99.0	47	70	11
		132.0*	19		3
噻虫胺	250.2	169.1	26	35	3
		126.1*	27		6
噻虫啉	253.1	186.1	18	52	5

注: *表示定量离子

3 结果与讨论

3.1 色谱条件与质谱条件的优化

根据新烟碱农药的性质和分子结构, 在 ESI 源中选择正离子扫描模式, 将农药标准物质配成浓度为 1 μg/mL 的乙腈-0.1%甲酸溶液(1: 1, V:V), 注入串联质谱中, 进行一级质谱扫描, 得到较高丰度的[M+H]⁺分子离子, 并对其分子离子进行子离子扫描, 得到碎片离子信息, 选取其中 2 对离子为监测离子对, 优化多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)离子对碰撞能和其他质谱参数(见表 1)。

实验对 6 种新烟碱农药的色谱条件进行选择和优化, 结果表明这 6 种农药在 C₁₈ 色谱柱得到很好的保留。以甲醇作为有机相的流动相, 整个液相系统压力较大, 色谱峰型较宽, 而采用乙腈作为有机相的流动相, 液相系统压力合适, 色谱峰尖锐对称。实验中采乙腈+5 mmol/L 乙酸铵水溶液作为流动相, 梯度进行分离, 可以达满意的分离效果, 各农药能与基质杂质现实良好分离, 如图 1。

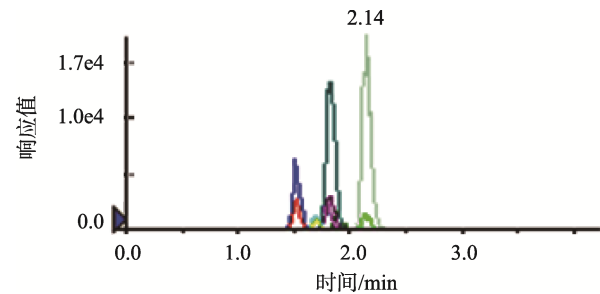


图 1 新烟碱农药混合标准溶液 MRM 色谱图(10 μg/L)
Fig.1 MRM chromatogram of neonicotinoid pesticide mixture standard solution (10 μg/L)

3.2 样品提取与净化

中药材基质复杂, 含有氨基酸、蛋白质、挥发油、生物碱、有机酸、色素等物质, 因此选择合适的提取溶剂尤为重要。新烟碱农药大多数溶于甲醇、乙腈等极性有机溶剂, 结合 QuEChERS 样品处理技术, 实验选用乙腈作为提取有机剂溶液, 新烟碱类杀虫剂在酸性条件下较稳定, 试验以紫苏叶样品基质, 分别比较乙腈和 1%乙酸乙腈作为提取溶剂对新烟碱类杀虫剂的加标回收率的影响。在样品加标浓度为 0.1 mg/kg, 比较乙腈和 1%乙酸乙腈对新烟碱类农药的回收率, 结果表明, 用 1%乙酸乙腈效果更好(见表 2), 因此本实验采用 1%乙酸乙腈作为提取剂。

QuEChERS 方法已被广泛的用于农药残留检测的样品前处理中, 该方法采用的固相分散萃取剂主要为 PSA、C₁₈ 和石墨化碳黑, 可根据样品基质和待测化合物的性质灵活选择。PSA 吸附剂能有效去除样品中的生物碱、有机酸、糖类物质等极性基质杂质, C₁₈ 吸附剂能去除部分非极性脂肪和脂溶性杂质, 石墨化碳黑能去除色素和固醇类杂质。本实验比较了采用 PSA+C₁₈、PSA+石墨化炭黑(graphitized carbon black, GCB)作为分散固相萃取净化方式对新烟碱类杀虫剂回收率的影响, 实验以夏枯草样品为基质, 其他前处理条件不变, 对样品加标量为 0.1、0.25 mg/kg, 比较 2 组净化方式对新烟碱类农药回收率的影响。实验结果表明, 用 PSA+C₁₈ 与 PSA+石墨化炭黑作净化剂对新烟碱类杀虫剂回收率影响不大(见表 2), 考虑对样品的净化效果(见图 2~3), 最终选择用 PSA+C₁₈ 作为净化剂。

表 2 不同提取净化条件的回收率 Table 2 Recovery rates of different extraction and purification conditions							
样品基质	提取/净化	噻虫嗪	氯噻啉	吡虫啉	啉虫脒	噻虫胺	噻虫啉
紫苏叶 (0.1 mg/kg)	乙腈	62.6%	75.2%	77.4%	66.0%	50.2%	44.6%
	1%乙酸乙腈	81.7%	81.8%	86.8%	83.5%	73.5%	78.0%
夏枯草 (0.1 mg/kg)	PSA+C ₁₈	77.6%	106.3%	126.6%	90.5%	101.7%	80.6%
	PSA+GCB	79.5%	110.3%	126.8%	88.3%	100.2%	82.7%
夏枯草 (0.25 mg/kg)	PSA+C ₁₈	87.5%	118.1%	119.0%	87.1%	93.7%	80.0%
	PSA+GCB	86.5%	117.7%	115.1%	84.7%	91.3%	80.0%

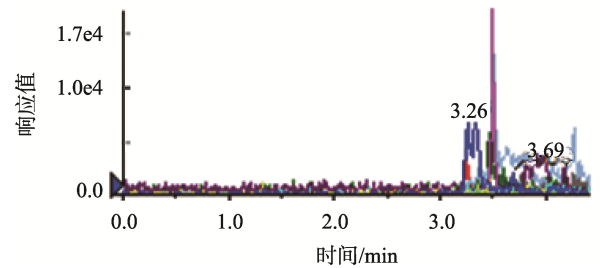


图 2 PSA+C₁₈ 净化的夏枯草空白色谱图
Fig.2 Chromatogram of blank prunellae spica sample purified by PSA+C₁₈

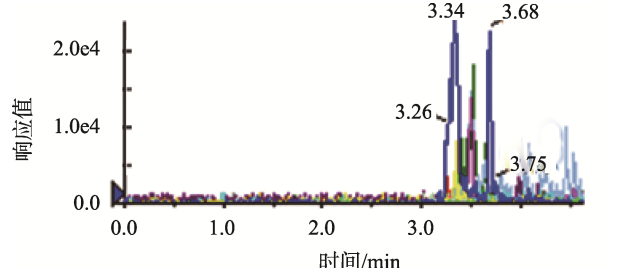


图 3 PSA+GCB 净化的夏枯草空白色谱图
Fig.3 Chromatogram of blank prunellae spica sample purified by PSA+GCB

3.3 基质效应的消除

中药材样品基质复杂, 目标化合物的响应值会受到样品中的共同提取物影响, 因此试验对样品基质效应进行考察, 分别采用纯溶剂和样品基质配制标准曲线, 并对各点基质与溶剂中目标化合物的响应值进行比较, 由公式计算: $\text{Matrix Effect}(\%) = A/B \times 100$, A, B 分别为基质与溶剂中目标物的响应值^[12]。选择浓度为 50 ng/mL 时相应响应值作为比较, 结果见下表 3。当基质效应小于 100%时, 样品基质存在基质抑制效应, 大于 100%时, 基质存在增强效应。试验结果表明不同的样品对不同的目标物的基质效应差异显著。为减少基质对测定结果的影响, 采用基质空白提取液配制标准溶液系列, 使标准溶液系列和样品溶液具有同样的离子化条件, 从而消除样品基质干扰。

3.4 线性范围和相关系数

为减少基质对定量测定的影响, 定量用标准曲线采用基质标准工作溶液绘制的标准工作曲线。按照以上方法, 用基质空白提取液配制浓度为 2、5、10、20、50、100、200 $\mu\text{g/L}$

的标准工作溶液进行测定, 绘制标准曲线, 以分析物峰面积对其浓度作线性回归, 得到各化合物的线性回归方程, 不同基质的线性回归方程见表 3, 各化合物在所分析的含量范围 (2 ~ 200 $\mu\text{g/L}$)内线性关系良好, 相关系数大于 0.9990。

3.4 方法的回收率与精密度

将一定量的新烟碱农药标准溶液添加到夏枯草、野菊花、金银花、苏银花空白样品中, 制得 5 个浓度, 分别为 0.02、0.1、0.2、0.4、1 mg/kg, 进行 7 个平行样分析。测得的方法的回收率 70.4%~108.3%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 1.0%~8.8%(见表 4), 符合农药残留分析的要求^[4,15,16]。

3.5 方法的检出限

方法的检测限, 根据最低测定浓度为 5 $\mu\text{g/L}$, 以 1 g 空白样品实际添加测定进行方法检测限试验, 以 3 倍信噪比 (S/N)计算, 噻虫嗪、氯噻啉、吡虫啉、啉虫脒、噻虫胺、噻虫啉的检出限分别为 4.84、4.00、3.85、0.19、3.53、0.10 $\mu\text{g/kg}$ 。

表 3 不同基质空白提取液配制的标准曲线的回归方程、线性关系和基质效应
Table 3 Linear regression equations, correlation coefficients and matrix effects of neonicotinoid insecticides in different matrixes

农药名称	样品基质	线性方程($Y=aX+b$)	相关系数	基质效应/%
噻虫嗪	夏枯草	$Y=2.19 \times 10^4 X + 1.52 \times 10^4$	0.9990	93.2
	野菊花	$Y=2.19 \times 10^4 X - 6.15 \times 10^3$	0.9996	79.7
	金银花	$Y=4.65 \times 10^4 X + 1.66 \times 10^5$	0.9999	97.2
	苏银花	$Y=3.87 \times 10^4 X + 2.49 \times 10^5$	0.9998	88.1
氯噻啉	夏枯草	$Y=5.52 \times 10^3 X + 3.44 \times 10^4$	0.9994	101.5
	野菊花	$Y=2.88 \times 10^3 X + 1.75 \times 10^4$	0.9990	44.1
	金银花	$Y=1.02 \times 10^4 X + 9.48 \times 10^3$	0.9997	94.0
	苏银花	$Y=8.49 \times 10^3 X + 2.15 \times 10^4$	0.9996	81.0
吡虫啉	夏枯草	$Y=9.07 \times 10^3 X + 1.94 \times 10^4$	0.9995	95.1
	野菊花	$Y=5.89 \times 10^3 X + 1.31 \times 10^4$	0.9990	67.1
	金银花	$Y=1.65 \times 10^4 X + 5.06 \times 10^5$	0.9997	150.6
	苏银花	$Y=1.31 \times 10^4 X + 7.17 \times 10^5$	0.9996	152.9
啉虫脒	夏枯草	$Y=4.69 \times 10^4 X + 2.33 \times 10^4$	1.0000	89.5
	野菊花	$Y=2.30 \times 10^4 X - 2.75 \times 10^4$	0.9993	41.9
	金银花	$Y=1.01 \times 10^5 X + 1.02 \times 10^6$	0.9996	126.5
	苏银花	$Y=8.39 \times 10^4 X + 2.04 \times 10^6$	0.9991	127.6
噻虫胺	夏枯草	$Y=3.98 \times 10^3 X - 1.01 \times 10^3$	0.9998	97.9
	野菊花	$Y=1.84 \times 10^3 X + 2.35 \times 10^3$	0.9995	69.5
	金银花	$Y=9.55 \times 10^3 X + 2.59 \times 10^4$	0.9999	93.3
	苏银花	$Y=8.03 \times 10^3 X + 3.40 \times 10^4$	0.9995	84.0
噻虫啉	夏枯草	$Y=5.22 \times 10^4 X + 9.32 \times 10^4$	0.9997	88.9
	野菊花	$Y=2.62 \times 10^4 X - 3.53 \times 10^4$	0.9993	37.9
	金银花	$Y=6.40 \times 10^4 X + 4.11 \times 10^4$	0.9994	100.4
	苏银花	$Y=5.82 \times 10^4 X - 1.46 \times 10^4$	0.9995	83.8

表 4 方法的回收率与精密度(n=7)
Table 4 Recoveries and precisions of the method (n=7)

农药名称	添加浓度/(mg/kg)	夏枯草		野菊花		金银花		苏银花	
		平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
噻虫嗪	0.02	102.1	5.2	82.6	5.5	81.6	3.8	75.0	6.3
	0.1	94.7	3.8	87.4	6.3	81.8	3.3	80.7	8.1
	0.2	99.1	2.6	87.5	5.4	81.3	3.2	88.0	5.4
	0.4	92.4	1.4	84.5	3.2	78.4	2.1	86.0	6.5
	1	93.2	1.0	88.6	3.0	75.2	3.8	83.3	4.6
氯噻啉	0.02	70.5	4.5	97.9	3.8	70.4	4.4	75.0	6.3
	0.1	96.0	4.6	90.6	5.6	76.6	2.3	80.7	8.1
	0.2	98.3	3.6	90.4	4.8	76.7	2.5	88.0	5.4
	0.4	92.2	2.8	82.1	4.3	72.7	1.5	86.0	6.5
	1	95.6	2.4	91.5	2.7	74.4	3.1	83.3	4.6
吡虫啉	0.02	103.0	5.2	96.5	7.1	71.3	2.1	80.6	4.7
	0.1	92.6	4.4	89.9	5.1	70.9	8.3	93.4	6.3
	0.2	94.3	3.9	94.8	4.3	89.3	3.0	95.0	4.4
	0.4	93.6	3.9	84.0	2.6	82.5	3.5	107.3	1.5
	1	85.4	3.6	89.2	3.6	82.5	2.4	81.2	7.8
啶虫脒	0.02	80.5	5.4	84.1	5.0	72.4	2.5	99.5	5.3
	0.1	83.2	5.7	88.3	6.7	81.6	4.2	100.1	6.0
	0.2	89.6	7.4	89.3	2.9	86.5	1.0	96.0	1.6
	0.4	90.0	6.1	83.0	4.3	80.3	3.9	108.3	4.5
	1	87.6	3.9	92.3	4.8	77.8	2.0	90.1	4.8
噻虫胺	0.02	86.8	4.2	90.0	5.7	76.5	3.3	86.5	3.7
	0.1	90.2	4.8	91.1	5.2	79.4	2.8	88.1	6.9
	0.2	85.8	5.3	92.7	4.9	80.5	3.4	95.0	4.7
	0.4	85.4	4.3	84.5	3.8	77.1	2.4	94.1	4.5
	1	86.8	2.9	90.6	4.2	73.7	1.4	82.9	4.4
噻虫啉	0.02	76.9	8.4	85.1	7.8	77.7	7.2	101.3	3.1
	0.1	81.0	5.8	86.9	6.5	85.6	7.8	99.1	2.2
	0.2	90.3	7.5	90.2	4.8	89.5	8.8	98.5	2.0
	0.4	91.6	4.9	84.2	4.8	86.9	8.0	87.8	1.6
	1	94.3	2.0	96.7	3.7	71.3	2.6	79.4	2.3

3.6 实际样品检测

实际测定本地药店购得的中药饮片胎菊、苏银花、野菊花、紫苏叶 4 个样, 均检出新烟碱农药, 浓度在 1.2~22.5 μg/kg, 其中胎菊所含农药总类最多, 6 种新烟碱农药均检出, 且浓度最高, 结果见下表 5。结果表明有必要对已经被登记在中药材种植使用的农药制定相应的残留限量, 确保这些药材的质量安全。

4 结 论

本方法样品经 QuEChERS 方法提取净化后, 采用液相色谱串联质谱进行分离和测定。该方法简单、快速、灵

敏度高, 并具有良好的精密度与准确度, 能满足中药材中新烟碱农药残留测定的要求。

表 5 实际样品检测结果
Table 5 Test results of actual samples

农药	测定浓度/(μg/kg)			
	胎菊	野菊花	紫苏叶	苏银花
噻虫嗪	12.5			5.8
氯噻啉	16.8		5.7	
吡虫啉	14.4			14.8
啶虫脒	20.5		6.1	11.9
噻虫胺	13.7			10.0
噻虫啉	22.5	1.2	7.0	

参考文献

- [1] 吕朝耕, 王升, 何霞红, 等. 中药材农药使用登记现状、问题及建议[J]. 中国中药杂志, 2018, 43(19): 3984–3988.
- Lyu CG, Wang S, He XH, *et al.* Status and further development of regulation for pesticide registration for chinese medicinal materials [J]. China J Chin Mater Med, 2018, 43(19): 3984–3988.
- [2] 谭和平, 李怀平, 王顾希. 我国中药材卫生质量标准与检测技术研究[J]. 中国测试, 2016, 42(1): 1–6.
- Tan HP, Li HP, Wang GX. Research of hygienic quality standards and detection technology of traditional Chinese medicine [J]. China Measure Test, 2016, 42(1): 1–6.
- [3] 李慧君, 张文生, 吴洁珊, 等. 中药材农药残留研究现状[J]. 中国中药杂志, 2019, 44(1): 48–52.
- Li HJ, Zhang WS, Wu JS, *et al.* Research progress of pesticide residues in traditional chinese medicines [J]. China J Chin Mater Med, 2019, 44(1): 48–52.
- [4] 《中国药典》四部[M]. 北京: 中国医药科技出版社出版, 2015.
- Chinese Pharmacopoeia, volume IV [M]. Beijing: Published by China Medical Science and Technology Press, 2015.
- [5] Lu Z, Fang N, Zhang ZB, *et al.* Simultaneous determination of five neonicotinoid insecticides in edible fungi using ultrahigh-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UHPLC-MS/MS) [J]. Food Anal Methods, 2018, 11(4): 1086–1094.
- [6] 乔琳. 新烟碱类杀虫剂在金银花种植与加工过程中的降解及安全性评价[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2014.
- Qian L. New neonicotinoid insecticides in honeysuckle planting and processing in the process of biodegradation and safety evaluation [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2014.
- [7] 段丽村, 徐芳, 夏清海, 等. QuEChERS-高效液相色谱法测定云南省食用花卉中 4 种烟碱类农药残留[J]. 现代预防医学, 2016, 43(20): 3780–3784.
- Duàn LC, Xu F, Xia QH, *et al.* Determination of 4 neonicotinoid pesticides residues in edible flowers in Yunnan by QuEChERS-HPLC [J]. Mod Prev Med, 2016, 43(20): 3780–3784.
- [8] 黄超群, 黄雪, 吴娟, 等. 多壁碳纳米管分散固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定茶叶中 5 种烟碱类农药的残留量[J]. 理化检验-化学分册, 2018, 54(5): 584–590.
- Huang CQ, Huang X, Wu J, *et al.* Determination of residues of five nicotine pesticides in tea by multiwalled carbon nanotubes dispersive solid phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Phys Test Chem Anal Part B, 2018, 54(5): 584–590.
- [9] Lu Z, Fang N, Zhang ZB, *et al.* Simultaneous determination of five neonicotinoid insecticides in edible fungi using ultrahigh-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UHPLC-MS/MS) [J]. Food Anal Methods, 2018, 11(4): 1086–1094.
- [10] Watanabe E, Iwafune T, Baba K, *et al.* Organic solvent-saving sample preparation for systematic residue analysis of neonicotinoid insecticides in agricultural products using liquid chromatography-diode array detection [J]. Food Anal Methods, 2016, 9(1): 245–254.
- [11] Krueve A, Künnapas A, Herodes K, *et al.* Matrix effects in pesticide multi-residue analysis by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2008, 1187: 58–66.
- [12] 曾广丰, 王志元, 陈文锐, 等. QuEChERS 前处理技术与 LC-Q-TOF-MS 法测定蔬菜中 7 种烟碱类农药残留[J]. 检验检疫学刊, 2015, 15(4): 5–8.
- ZENG GF, Wang ZY, Chen WR, *et al.* Determination of seven kinds of nicotinoid insecticides in vegetables by LC-Q-TOF-MS with QuEChERS [J]. J Inspect Quarant, 2015, 15(4): 5–8.
- [13] 谢文, 钱艳, 侯建波, 等. 棉花中 7 种烟碱类农药残留的液相色谱-串联质谱法测定[J]. 纺织学报, 2014, 35(9): 100–107.
- Xie W, Qian Y, Hou JB, *et al.* Determination of seven neonicotinoid pesticide residues in cotton samples by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. J Text Res, 2014, 35(9): 100–107.
- [14] 吕岱竹, 罗金辉, 王明月, 等. 超高压液相色谱-串联质谱法测定含硫蔬菜中烟碱类农药残留[J]. 农药, 2011, 50(5): 359–361.
- Lu DZ, Luo JH, Wang MY, *et al.* Determination of nicotinoid pesticides residues in vegetable with sulfur matrix by ultra-performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. Agrochemicals, 2011, 50(5): 359–361.
- [15] GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范 食品理化检测[S].
- GB/T 27404-2008 Criterion on quality control of laboratories-Chemical testing of food [S].
- [16] CAC/GL 40-1993 Guidelines on good laboratory practice in pesticide residue analysis [S].

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



吴洁珊, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为农药残留分析。
E-mail: 28923734@qq.com