

高效液相色谱-串联质谱法测定陈皮中 7种新烟碱类农药残留

吴洁珊^{1*}, 倪清泉², 徐日文¹, 任永霞¹, 梁宁¹, 翁福良¹, 冯家望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 建立高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)测定陈皮中噻虫嗪、噻虫胺、噻虫啉、呋虫胺、氯噻啉、吡虫啉、啉虫脒7种新烟碱类农药的分析方法。**方法** 陈皮中的7种新烟碱类农药经乙腈提取, 乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(primary secondary amine, PSA)吸附剂净化后, 经色谱柱 Shim-pack XR-ODS (100 mm×2.0 mm, 3 μm)分离, 采用高效液相色谱-串联质谱法测定, 外标法定量。**结果** 方法的检出限为0.1~2 μg/kg, 在0.5~50 μg/L测定范围内有良好的线性关系($r^2 > 0.9995$), 在所添加3个水平浓度下, 方法的回收率在71.0%~117.0%, 相对标准偏差为1.8%~11.2%。**结论** 该方法准确、简单快速, 能满足农药残留检测方法的要求。

关键词: 陈皮; 新烟碱类农药; 高效液相色谱-串联质谱法

Determination of 7 kinds of neonicotinoid pesticide residues in pericarpium citri reticulatae by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

WU Jie-Shan^{1*}, NI Qing-Quan², XU Ri-Wen¹, REN Yong-Xia¹, LIANG Ning¹,
WENG Fu-Liang¹, FENG Jia-Wang¹

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

ABSTRACT: Objective To establish a method for simultaneous determination of 7 kinds of neonicotinoid pesticides (thiamethoxam, clothianidin, thiacloprid, dinotefuran, imidacloprid, imidacloprid and acetamiprid) in pericarpium citri reticulatae by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). **Methods** Seven neonicotinoid insecticides in pericarpium citri reticulatae were extracted by acetonitrile and cleaned up by primary secondary amine (PSA), respectively. The samples were separated by chromatographic column Shim-pack XR-ODS (100 mm×2.0 mm, 3 μm), and determined by HPLC-MS/MS with external standard method. **Results** The limits of detection for all pesticides were between 0.1–2 μg/kg. The calibration curves had good linear relationship in range of 0.5–50 μg/L with the correlation coefficients more than 0.9995. The recoveries were 71.0%–117.0% at 3 spiked levels with relative standard deviations of 1.8%–11.2%. **Conclusion** This method is simple, accurate, and well reproducible, which can meet requirements of pesticide residues detection.

基金项目: 海关总署科技项目(2019HK115)

Fund: Supported by the General Administration of Customs Science and Technology Projects (2019HK115)

*通信作者: 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 Yinhu Road, Xiangzhou District, Zhuhai 519015, China. E-mail: 28923734@qq.com

KEY WORDS: pericarpium citri reticulatae; neonicotinoid pesticides; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

0 引言

陈皮为芸香科植物橘及其栽培变种的干燥成熟果皮^[1], 具有理气健脾、燥湿化痰等功效, 有很高药用和食用价值, 备受人们喜爱^[2]。由于柑橘为常绿果树, 生长期长, 病虫害种类多, 易发生疮痂病、炭疽病、潜叶蛾、蚜类、蚧类、卷叶蛾等病虫害, 全年喷药次数多, 易造成农药残留。因此, 陈皮中的农药残留问题备受人们的关注。新烟碱类农药是继拟除虫菊酯类杀虫剂之后第四代杀虫剂^[3], 是防治鳞翅目和鞘翅目等害虫最有效杀虫剂, 被广泛用于农业生产中, 也被登记使用于柑橘的病虫害防治^[4-5]。因此, 重视与关注陈皮中新烟碱类农药的残留是有现实意义的。目前, 已有报道的新烟碱类农药残留检测方法有气相色谱-质谱联用法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)、高效液相色谱法^[6]和高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)^[7-10], 而 HPLC-MS/MS 方法因其灵敏度高, 是新烟碱类农药残留日常检测的主要方法。已有的新烟碱类农药残留检测方法主要是针对蔬菜、水果、茶叶和食用菌等食品^[11-12], 而报道的关于陈皮中农药残留的检测方法未包含新烟碱类农药的检测^[14-15]。虽然国家药典(2020 版)有药材中农药残留的相关检测方法, 但药典的检测方法只是一种指导性的检测方法, 对实际样品的检测需要进行详细的验证。在实际的工作中发现, 由于中药材成分复杂, 其基质对检测的结果影响较大, 可能存在影响检测的干扰物。因此, 在已有研究基础上, 本研究采用高效液相色谱-串联质谱法测定陈皮中 7 种新烟碱类农药的残留量, 结合 QuEChERS 的样品处理技术, 并对其进行改进优化, 以期陈皮中新烟碱类农药残留的日常检测提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

AB 5500 串联质谱仪(配有 ESI 和 APCI 源, 美国应用生物系统公司); 岛津 LC-30AD 液相色谱仪(日本岛津公司); IKA KS501 漩涡振荡器(德国 IKA 公司); Turbopak 氮气浓缩仪(美国 Zymark 公司); TD1-40C 离心机(上海安亭科学仪器厂); C₁₈、NH₂、PSA 吸附剂(天津博纳艾杰尔公司);

样品基质液为空白陈皮按照样品提取净化处理后所

得到的溶液。

噻虫嗪、噻虫胺、噻虫啉、呋虫胺、氯噻啉、吡虫啉、啉虫脒农药标准物质(纯度大于 99.0%, 德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司); 乙腈、甲醇、甲酸(色谱纯, 美国 TEDIA 试剂公司); 乙酸铵(优级纯, 福晨天津化学试剂有限公司); 实验用水为超纯水。

准确称取适量农药标准物质, 用甲醇溶解, 配制成质量浓度为 50 mg/L 标准溶液, 临用时用样品基质液稀释成质量浓度为 0.5、1、2、5、10、20、50 μg/L 的系列混合标准溶液。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理

用粉碎机将陈皮样品捣碎加工成粉末状, 混匀, 过三号筛, 采用洁净的塑料样品封口袋分装, 并标记标识。用电子天平称取样品 1 g 于 50 mL 离心管中, 加入 1 mL 水和 10 mL 乙腈, 在振荡器上振摇提取 30 min, 以 4000 r/min 转速离心 3 min, 取 1.0 mL 上清液, 加入 PSA 吸附剂 100 mg, 剧烈振摇 1 min, 再以 4000 r/min 转速离心 3 min, 取出上清液, 用 0.2 μm 滤膜过滤, 并按仪器工作条件进行测定。

1.2.2 仪器条件

(1)液相色谱测定条件

Shim-pack XR-ODS 色谱柱(100 mm×2.0 mm, 3 μm); 流动相: A 为 5 mmol/L 乙酸铵水溶液, B 为乙腈; 0~0.2 min, A 为 68%, B 为 32%; 0.2~1 min, A 由 68%~58%, B 由 32%~42%; 1~3 min, A 为 58%, B 为 42%; 3~7 min, A 为 95%, B 为 5%; 流速: 0.3 mL/min; 进样量: 2 μL。

(2)质谱条件

电喷雾离子源(electron spray ionization, ESI); 扫描方式: 正离子扫描; 检测方式: 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM); 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 V; 监测离子和其他监测参数见表 1。

2 结果与分析

2.1 仪器参数的优化

根据新烟碱类农药化合物的化学结构与性质, 采用电喷雾正离子扫描模式对 7 种新烟碱农药进行一级和二级质谱扫描, 选择信号值较强的 2 对离子作为监测离子对, 并优化各离子对测定参数, 实验时所用的仪器参数见表 1。

表 1 7 种新烟碱类农药的质谱参数
Table 1 Mass spectrometric parameters of 7 kinds of neonicotinoids

农药名称	母离子(m/z)	子离子(m/z)	去簇电压/V	碰撞能量/V	出口电压/V
噻虫嗪	292.0	211.0*	60	18	15
		181.0		32	15
噻虫胺	250.2	132.0*	35	19	3
		169.1		26	3
噻虫啉	253.1	126.1*	52	27	6
		186.1		18	5
呋虫胺	203.1	129.1*	80	16	17
		113.1		15	16
氯噻啉	262.0	181.0*	47	20	12
		122.1		41	11
吡虫啉	256.1	175.0	60	26	13
		209.0*		23	13
啶虫脒	223.0	126.0*	70	27	11
		99.0		47	11

注：“*”为定量离子。

实验比较了 Poroshell 120 EC-C₁₈ (100 mm×2.1 mm, 2.7 μm)和 Shim-pack XR-ODS (100 mm×2.0 mm, 3 μm) 2 种型号的色谱柱对 7 种新烟碱类农药的分离效果, 结果表明这 7 种新烟碱类农药在这 2 种型号的色谱柱上有相似的分 离效果。呋虫胺在色谱柱的保留较其他新烟碱类农药弱, 保留时间最短, 且峰型受样品的溶剂与流动相的有机相的 初始比例影响较大, 当样品溶剂为纯乙腈时, 流动相的有 机溶剂比例在 30%以下时, 进样量大于 1 μL 时, 呋虫胺的 色谱峰会发生前延扩展, 色谱峰型较宽, 且不对称。采用 等度洗脱时, 各农药色谱峰型较宽, 结合以上情况, 流动 相初始有机相乙腈比例设为 32%, 末尾采用较小比例的乙 腈(5%)进行色谱柱平衡, 有利于色谱柱分离, 使得各农药 的色谱峰尖锐对称, 可达满意的测定结果, 加标样品的色 谱图见下图 1。

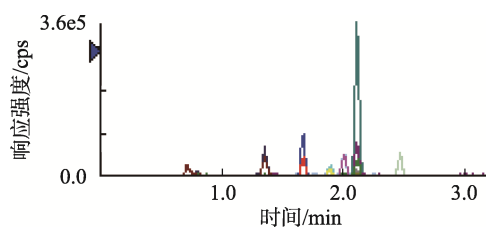


图 1 加标样品的色谱图(50 μg/kg)

Fig.1 Chromatogram of spiked sample (50 μg/kg)

2.2 样品提取、净化的优化

陈皮中含有挥发油、生物碱、黄酮、多糖等主要成分, 因此选择能有效地提取样品中的残留农药, 又能避开基质 杂质成分的提取溶剂尤为重要。甲醇、乙腈、乙酸乙酯、 丙酮等有机溶剂是农药残留检测常用的提取溶剂, 采用乙 酸乙酯和丙酮作为提取溶剂时, 样品中挥发油容易被共提 取, 不益于进一步的净化, 而采用甲醇作为提取溶剂, 样 品基质中生物碱、黄酮、多糖可被共提出, 也不益于进一 步的净化。因此, 实验选用乙腈作为提取溶液, 分别采用 5、10 mL 乙腈一次直接提取 1 mL 样品溶液进行净化; 或 采用 10 mL 乙腈 1 次提取后, 取 5 mL 样品溶液浓缩后再 净化, 比较 3 种方法的提取与净化效果。采用 5 mL 乙腈 1 次提取, 各农药的回收率都达到 60%以上。

实验选用 PSA、NH₂、C₁₈ 吸附剂对其净化效果进行 实验, C₁₈ 对样品的净化效果较差, 特别是对目标化合物氯 噻啉的测定, 样品基质存在离子 262.0/181.0 干扰物, 不能 起到净化作用, 见图 2。PSA 和 NH₂ 性质相似, 净化效果 差异不大, 都能较好的去除样品基质杂质, 见图 3~4。实验 采用 PSA 作为净化剂, 其使用量与溶液中所含样品量成正 比, 结合 3 种处理方式和仪器灵敏度, 本研究选用 10 mL 乙腈一次提取后, 直接取 1 mL 样品溶液净化测定。

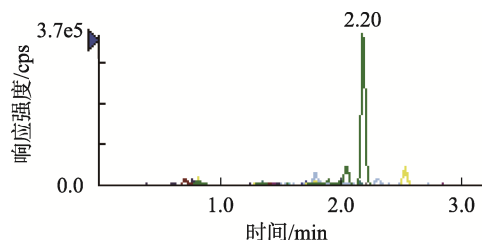


图 2 空白样品采用 C₁₈ 吸附剂净化的 MRM 色谱图
Fig.2 Chromatogram of blank sample cleaned up by C₁₈

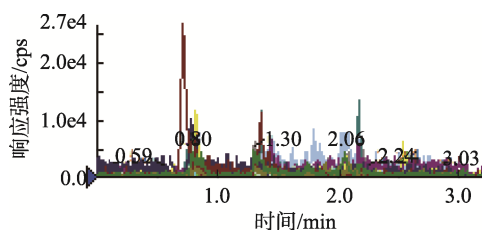


图 3 空白样品采用 PSA 吸附剂净化的 MRM 色谱图
Fig.3 Chromatogram of blank sample cleaned up by PSA

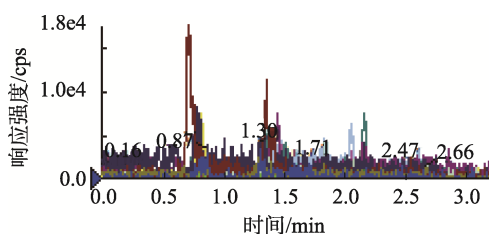


图 4 空白样品采用 NH₂ 净化的色谱图
Fig.4 Chromatogram of blank sample cleaned up by NH₂

2.3 基质效应的消除

质谱定量测定时, 测定化合物的响应值会受到样品基质的影响, 可对测定化合物的响应值产生增强或抑制效应, 了解样品基质对测定化合物基质效应对方法的准确定

量较为关键, 实验分别采用纯乙腈和样品基质配制的系列浓度的标准溶液进行测定, 并对基质溶剂和乙腈中各浓度化合物的测定响应值和标准曲线的斜率进行比较^[16-18], 采用 *t* 检验对所获得的标准曲线进行显著性差异比较, 2 组曲线存在明显的差异, 并由公式 $ME(\%)=A/B \times 100$ (*A*、*B* 分别为基质提取液与纯溶剂中目标物的响应值) 计算各点浓度的基质效应, 浓度为 10 μg/L 的样品基质效应见表 2。结果表明陈皮样品基质对化合物的响应值存在不同程度的抑制效应。为减少基质对测定结果的影响, 测定时采用空白样品基质标准曲线进行定量。

2.4 线性关系

样品定量测定时, 按照以上方法, 用基质空白提取液配制质量浓度为 0.5、1、2、5、10、20、50 μg/L 的标准工作溶液进行测定, 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, 见表 2, 各化合物在 0.5~50 μg/L 含量范围内线性关系良好, 相关系数大于 0.9995。

2.5 回收率与精密度

方法的准确度、精密度分别以空白样品添加回收率和变异系数衡量, 我国农药残留限量标准 GB 2763—2019 《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中只规定初级农产品柑橘中各新烟碱类农药的残留限量, 对陈皮未有限量要求, 中国药典在陈皮项下也没有相关的农药限量的要求。本研究以较严要求设置了 0.01、0.05、0.1 mg/kg 3 个浓度, 进行空白样品添加回收率的测定, 每个水平浓度进行 6 个平行样测定。测得的方法的回收率为 71.0%~117.0%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 1.8%~11.2%(见表 3), 符合标准 GB/T 32465—2015 《化学分析方法验证确认和内部质量控制要求》和农药残留分析的相关要求^[1]。

表 2 7 种新烟碱类农药的标准曲线的回归方程、线性关系、检出限和基质效应

Table 2 Calibration curves, linear relationships, limits of detection and matrix effects of 7 kinds of neonicotinoid pesticides

农药名称	乙腈溶液		陈皮基质		检出限/(μg/kg)	基质效应/%
	线性方程	相关系数	线性方程	相关系数		
噻虫嗪	$Y=6.97 \times 10^4 X + 8.35 \times 10^3$	0.9999	$Y=4.45 \times 10^4 X + 1.03 \times 10^3$	0.9999	0.2	67.1
噻虫胺	$Y=1.53 \times 10^4 X - 1.76 \times 10^3$	0.9999	$Y=1.07 \times 10^4 X + 3.47 \times 10^3$	0.9999	1	70.0
噻虫啉	$Y=2.40 \times 10^5 X + 8.15 \times 10^4$	0.9997	$Y=2.46 \times 10^4 X - 9.68 \times 10^3$	0.9998	0.5	9.6
呋虫胺	$Y=7.54 \times 10^4 X - 1.14 \times 10^4$	0.9999	$Y=3.07 \times 10^4 X + 1.64 \times 10^4$	0.9999	2	43.6
氯噻啉	$Y=2.35 \times 10^4 X + 4.80 \times 10^3$	0.9999	$Y=1.80 \times 10^4 X + 1.24 \times 10^4$	0.9999	1	80.7
吡虫啉	$Y=2.90 \times 10^4 X - 4.41 \times 10^3$	0.9999	$Y=2.24 \times 10^4 X + 6.90 \times 10^3$	0.9999	0.5	88.7
啶虫脒	$Y=2.15 \times 10^5 X + 8.05 \times 10^4$	0.9995	$Y=1.45 \times 10^5 X + 3.76 \times 10^4$	0.9999	0.1	69.4

表 3 回收率的实验结果($n=6$)
Table 3 Results of recovery experiments ($n=6$)

添加浓度	0.01 mg/kg		0.05 mg/kg		0.1 mg/kg	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
噻虫嗪	75.3~99.2	9.7	76.6~89.4	6.6	77.1~100.0	9.5
噻虫胺	88.8~115.0	10.6	84.2~96.0	5.4	76.9~93.3	7.1
噻虫啉	88.3~117.0	11.0	74.6~97.2	9.9	83.7~88.8	2.2
呋虫胺	71.0~95.9	10.5	78.0~90.0	6.0	77.0~94.9	9.5
氯噻啉	79.8~98.8	8.0	76.6~94.4	8.9	71.0~94.2	9.6
吡虫啉	74.2~99.9	11.1	81.6~94.6	7.1	71.0~97.0	9.9
啶虫脒	73.9~95.7	11.2	86.0~89.6	1.8	73.7~94.2	8.5

2.6 检出限

根据最低测定浓度为 0.5 $\mu\text{g/L}$, 结合样品前处理方法, 以 1 g 样品实际添加量进行方法检出限测定, 以 3 倍信噪比(S/N)计算各化合物的检出限, 各新烟碱类农药的检出限见表 2。方法的检出限为 0.1~2 $\mu\text{g/kg}$, 满足检测要求。

2.7 实际样品测定

采用本研究所建立的方法, 测定市售的 2 个产地不同年份(2013—2020 年)的 13 个陈皮样品, 有 7 个样被检出含有新烟碱类农药, 分别为噻虫嗪、吡虫啉、啶虫脒、噻虫胺这 4 种农药的 1 种或多种, 具体情况见表 4。

表 4 市售样品检测结果
Table 4 Test results of commercial samples

样品	农药浓度/ $(\mu\text{g/kg})$			
	噻虫嗪	吡虫啉	啶虫脒	噻虫胺
C2016	3.8	1.0	31.7	18.3
C2017	4.2	2.7	/	13.1
C2018	2.2	/	/	6.6
C2019	/	139	4.4	/
S2015	/	/	3.4	/
S2016	/	/	10.5	/
S2020	/	103	/	6.4

3 结论与讨论

陈皮样品经乙腈提取, PSA 吸附剂净化后, 采用高效液相色谱串联质谱法进行分离和测定。结果发现在 0.5~50 $\mu\text{g/L}$ 测定范围内有良好的线性关系, 方法的回收率在 71.0%~117.0%, 相对标准偏差在 1.8%~11.2%。该方法快速、简单、灵敏度好、准确性高, 方法的各项技术参数能

满足农药残留测定的要求, 适合陈皮中 7 种新烟碱类农药的残留测定。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中国药典[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020. Chinese Pharmacopoeia Commission. Chinese pharmacopoeia [M]. Beijing: Chinese Medical Science and Technology Press, 2020.
- [2] 宋叶, 张斌, 梅全喜, 等. 陈皮、广陈皮、新会陈皮的考证[J]. 中药材, 2019, 42(2): 453-458. SONG Y, ZHANG B, MEI QX, *et al.* Textual research on Chenpi, guangchenpi and Xinhui Chenpi [J]. Chin Herb Med, 2019, 42(2): 453-458.
- [3] 罗雪婷, 吴迪, 尹硕. 新烟碱类农药发展概述[J]. 农药市场信息, 2020, (15): 26-27. LUO XT, WU D, YIN S. Overview of the development of neonicotinoid pesticides [J]. Pest Market Inf, 2020, (15): 26-27.
- [4] 谭丽超, 程燕, 卜元卿, 等. 新烟碱类农药在我国的登记现状及对蜜蜂的初级风险评估[J]. 生态毒理学报, 2019, 14(6): 292-303. TAN LC, CHENG Y, BU YQ, *et al.* Registration status review and primary risk assessment to bees of neonicotinoid pesticides [J]. Asian J Ecotoxicol, 2019, 14(6): 292-303.
- [5] 王吉锋, 刘喆, 陶磊, 等. 13 种常用农药对柑橘木虱田间种群防治效果室内评价[J]. 植物保护, 2019, 45(3): 249-253. WANG JF, LIU Z, TAO L, *et al.* Laboratory evaluation of the effects of 13 common pesticide on the field population of Asian citrus psyllid *Diaphorina citri* Kuwayama [J]. Plant Protect, 2019, 45(3): 249-253.
- [6] WATANABE E, IWAHUNE 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 Method, 2016, 9(1): 245-254.
- [7] TOMŠIČ R, HEATH D, HEATH E, *et al.* Determination of neonicotinoid pesticides in propolis with liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry [J]. Molecules, 2020, 25: 5870.
- [8] 赵妍, 杨军, 辛少鲲, 等. 超高效液相色谱-高分辨质谱法测定牛奶中新烟碱类农药残留[J]. 中国食品卫生杂志, 2020, 32(2): 139-145. ZHAO Y, YANG J, XIN SK, *et al.* Determination of neonicotinoid residues in milk by ultra-high performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry [J]. Chin J Food Hyg, 2020, 32(2): 139-145.

- [9] MA LF, WANG YF, LI HP, *et al.* Development of QuEChERS-DLLME method for determination of neonicotinoid pesticide residues in grains by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2020, 331: 127190.
- [10] 吴洁珊, 林俊燕, 倪清泉, 等. 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[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(12): 4003-4008.
- WU JS, LIN JY, NI QQ, *et al.* Determination of residues of various neonicotinoid insecticides in Chinese herbal medicine by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(12): 4003-4008.
- [11] 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*, 2018, 54(5): 584-590.
- HUANG CQ, HUANG X, WU J, *et al.* LC-MS/MS determination of residual amounts of 5 neonicotinoid pesticides in tea with dispersive solid phase extraction using multiwalled carbon nanotubes as adsorbent [J]. *Phy Test Chem Anal*, 2018, 54(5): 584-590.
- [12] LU Z, FANG N, ZHANG ZB, *et al.* Simultaneous determination of five neonicotinoid insecticides in edible fungi using ultra high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UHPLC-MS/MS) [J]. *Food Anal Method*, 2018, 11(4): 1086-1094.
- [13] 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]. *检验检疫学报*, 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.
- [14] 闫君, 陈婷, 张文, 等. 气相色谱-串联质谱动态多反应监测模式测定陈皮中 88 种农药残留[J]. *分析测试学报*, 2020, 39(5): 632-639.
- YAN J, CHEN T, ZHANG W, *et al.* Determination of 88 pesticide residue in pericarpium citri reticulata by gas chromatography-tandem mass spectrometry in dynamic multiple reaction monitoring mode [J]. *J Instrum Anal*, 2020, 39(5): 632-639.
- [15] 彭晓俊, 曾丽珠, 伍长春, 等. 基于 QuEChERS 法提取液相色谱-串联质谱法测定新会陈皮中的 9 种真菌毒素和农药残留[J]. *分析测试学报*, 2017, 36(6): 738-743.
- PENG XJ, ZENG LZ, WU CC, *et al.* Determination of nine mycotoxins and pesticide residue in Xinhui dried orange peel by liquid chromatography-tandem mass spectrometry with QuEChERS clean-up [J]. *J Instrum Anal*, 2017, 36(6): 738-743.
- [16] FLAVIANE ADS, ANNA IGC, MARIA E LRDQ, *et al.* Evaluation of matrix effect on the GC response of eleven pesticides by PCA [J]. *Food Chem*, 2012, (135): 179-185.
- [17] KRUVÉ 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.
- [18] LIKAS DT, TSIROPOULOS NG, MILIADIS GE. Rapid gas chromatographic method for the determination of famoxadone, trifloxystrobin and fenhexamid residues in tomato, grape and wine sample [J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1150: 208-214.
- [19] 李捷, 张峰, 黄菁菁, 等. 纳米四氧化三铁在茶叶农药残留检测中的应用及方法优化[J]. *福建农业学报*, 2021, 36(1): 65-70.
- LI J, ZHANG F, HUANG JJ, *et al.* Application and method optimization of nano ferric oxide in the determination of pesticide residues in tea [J]. *Fujian Agric J*, 2021, 36(1): 65-70.
- [20] LIANG P, CAO Y, DONG Q, *et al.* A balsam pear-shaped CuO SERS substrate with highly chemical enhancement for pesticide residue detection [J]. *Microchim Acta*, 2020, 187(6): DOI: 10.1007/s00604-020-04303-w.

(责任编辑: 于梦娇)

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