

引用:袁农,杜鹃,龙慧玲,文计福,张彬,李跃辉,冉黎灵. 基于 GC-MS 测定中药材茯苓中的禁用农药残留[J]. 湖南中医杂志,2023,39(6):205-209.

基于 GC-MS 测定中药材茯苓中的禁用农药残留

袁 农¹,杜 鹃¹,龙慧玲¹,文计福¹,张 彬²,李跃辉²,冉黎灵³

(1. 湖南省药品审评与不良反应监测中心,湖南 长沙,410013;

2. 湖南省中医药研究院,湖南 长沙,410006;

3. 湖南航天天麓新材料检测有限公司,湖南 长沙,410023)

[摘要] 目的:采用气相色谱-串联质谱法(GC-MS)分析技术建立定性和定量检测中药材茯苓中 25 种禁用农药残留的方法。方法:以乙腈为提取溶剂,对干燥茯苓样品进行提取、净化、浓缩等预处理后,经气相色谱-三重四极杆串联质谱分析测定,并用内标法定量。结果:茯苓中 25 种禁用农药在 1~100 ng/ml 范围内具有良好的线性关系,相关系数均在 0.9900 以上;检出限在 0.00040~0.0100 mg/kg;定量限在 0.000667~0.0333 mg/kg;以上检测均符合农药残留的检测要求。加标回收实验的平均加标率为 70.1%~123.3%,加标率和加标样品的重复性验证结果也均符合标准要求。18 批茯苓样品均未检出 25 种农药残留。结论:该方法简便快速、灵敏度高、重现性好,适用于多种中药材中禁用农药残留的检测。

[关键词] 气相色谱-串联质谱法;禁用农药;中药材;茯苓

[中图分类号]R284 **[文献标识码]**A DOI:10.16808/j.cnki.issn1003-7705.2023.06.040

Determination of forbidden pesticide residue in Chinese medicinal material

Poria cocos based on gas chromatography-mass spectroscopy

YUAN Nong¹, DU Juan¹, LONG Huiling¹, WEN Jifu¹, ZHANG Bin², LI Yuehui², RAN Liling³

(1. Hunan Center for Drug Evaluation and ADR Monitoring, Changsha 410013, Hunan, China;

2. Hunan Academy of Chinese Medicine, Changsha 410006, Hunan, China;

3. Hunan Aerospace Tianlu Advanced Material Testing Co., Ltd., Changsha 410023, Hunan, China)

[Abstract] Objective: To establish a method for qualitative and quantitative determination of the residue of 25 forbidden pesticides in the Chinese medicinal material *Poria cocos* using gas chromatography-mass spectroscopy. Methods: With acetonitrile as the extraction solvent, dried *Poria cocos* samples were pretreated by extraction, purification, and concentration, and then gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry was used for analysis and determination, with the internal standard method for quantification. Results: The 25 forbidden pesticides in *Poria cocos* showed a good linear relationship within the range of 1-100 ng/mL, with a correlation coefficient of >0.9900. The limit of detection had a range of 0.00040-0.0100 mg/kg, and the limit of quantification had a range of 0.000667-0.0333 mg/kg. All the results above met the requirements for pesticide residue. The mean recovery rate was 70.1%-123.3%, and the results of recovery rate and repeatability also met the standard requirements. The residue of 25 pesticides was not detected in 18 batches of *Poria cocos* samples. Conclusion: This method is simple and rapid with high sensitivity and good repeatability and can be used for determining the residue

基金项目:湖南省自然科学基金科药联合基金项目(2021JJ80047)

第一作者:袁农,男,药师,研究方向:中药学

通信作者:冉黎灵,男,博士,副主任药师,研究方向:药物分析及质量评价,E-mail:cqrl@163.com

of various forbidden pesticides in Chinese medicinal materials.

[**Keywords**] gas chromatography – mass spectroscopy; forbidden pesticide; Chinese medicinal material; *Poria cocos*

茯苓,又名松苓、松腴^[1],为多孔菌科真菌茯苓 *Poria cocos*(Schw.) Wolf 的干燥菌核^[2-3],具有利水渗湿、宁心健脾等功效^[1,4]。其含有多糖类(茯苓聚糖、茯苓次聚糖等)和三萜类(茯苓酸、16 α -齿孔酸)等活性物质,具有抗炎、抗癌、抗肿瘤、免疫抑制等药理作用^[1]。在茯苓的生产种植过程中,大部分中药材种植户会使用各类农药减少虫害。常见的农药按照化学结构可划分为有机氯类、有机磷类以及拟除虫菊酯类,其中有机氯类因其具有持久的毒性,故造成的污染最为严重^[5-6]。在诸多使用的农药中,部分农药因具有致癌、致畸、高毒、长效高残留、污染环境等高风险性危害,而被列为禁用农药。中药材中禁用农药的残留不仅会影响中药材的质量,还存在安全性问题,损害人体健康。市面上流通的茯苓中含有的农药种类各异,农药残留属于痕量级,且基质复杂,很难通过单一的分析方法对禁用农药进行检测^[5]。随着质谱技术的发展,气相色谱-串联质谱法^[5,7]和液相色谱-串联质谱法^[8-10]常用于多农药残留的检测。气相色谱-串联质谱法因其具有超高灵敏度测定的高效离子光学系统,可进行微量(10⁻⁹~10⁻¹² g)物质的定量检测,同时通过质谱分析进行物质定性分析,实现一次检测多种物质,获得了更多研究者的青睐。

本研究对干燥茯苓进行提取、净化、浓缩等预处理后,按照《中华人民共和国药典》四部通则 2341 农药残留量测定法中的气相色谱-串联质谱法测定茯苓中所含的 25 种禁用农药残留,通过方法学验证其是否符合农药残留标准的要求。

1 仪器与试剂

1.1 仪器 气相色谱串联质谱仪(Aglient, 8890-7000D, 电子轰击源); 色谱柱(Agilent, DB-17MS, 30 mm×0.25 mm×0.25 μ m); 电子天平(Sartorius, QUINTIX22, 感量为 0.0001 g); 中药材制样机(泰斯特, FW177, 转速: 24000 r/min); 离心机(湘仪, TDZ5-WS, 4000 r/min); 振荡器(LabTech, QHS-66); 涡旋仪(天翎, XH-B); 氮吹浓缩仪(北京优晟联合, UGC-24C); 旋转蒸发仪(IKA, RV8V)。

1.2 试剂 样品: 干燥茯苓(产地: 湖北省罗田县

九资河)。标准品: 35 种混标 Pesticide Mix 35 CDAA-M-490408-JA-1 ml(ANPEL), 三苯基磷酸酯(Triphenylphosphate CDAA-S-412134-JD-1ML), 内标(ANPEL), 具体见表 1。试剂: 乙腈(C₂H₃N, 色谱纯); 氯化钠(NaCl, 分析纯); 甲酸(HCOOH, 色谱纯); 超纯水(18.2 M Ω /cm, Millipore, USA); 微孔滤膜(0.22 μ m, 有机系)。

表 1 各标准品的实际浓度和产品编号

序号	标准品	实际浓度/ μ g · ml ⁻¹	CAS 号
1	内吸磷(O+S)	100	8065-48-3
2	灭线磷	100	13194-48-4
3	杀虫脒	100	6164-98-3
4	治螟磷	100	3689-24-5
5	甲拌磷	100	298-02-2
6	α -BHC	100	319-84-6
7	特丁硫磷	100	13071-79-9
8	γ -BHC	100	58-89-9
9	久效磷	100	6923-22-4
10	氟甲腈	100	205650-65-3
11	β -BHC	100	319-85-7
12	δ -BHC	100	319-86-8
13	艾氏剂	100	309-00-2
14	甲基对硫磷	100	298-00-0
15	三氯杀螨醇(o,p'-p,p')	100	115-32-2
16	氟虫腈亚砷	100	120067-83-6
17	氟虫腈	100	120068-37-3
18	对硫磷	100	56-38-2
19	甲基异柳磷	100	99675-03-3
20	水胺硫磷	100	24353-61-5
21	α -硫丹	100	959-98-8
22	氟虫腈砷	100	120068-36-2
23	狄氏剂	100	60-57-1
24	p,p'-DDE	100	72-55-9
25	苯线磷	100	22224-92-6
26	甲基硫环磷	100	5120-23-0
27	除草醚	100	1836-75-5
28	o,p'-DDT	100	789-02-6
29	p,p'-DDD	100	72-54-8
30	β -硫丹	100	33213-65-9
31	p,p'-DDT	100	50-29-3
32	硫丹硫酸酯	100	1031-07-8
33	蝇毒磷	100	56-72-4
34	磷酸三苯酯	1001	115-86-6

2 实验方法

2.1 供试品溶液的制备 取茯苓粉末(过三号筛)5 g,精密称定,加氯化钠1 g,立即摇散,再加入乙腈50 ml,匀浆处理2 min(转速 ≥ 12000 r/min),离心(4000 r/min),分取上清液,沉淀再加乙腈50 ml,匀浆处理1 min,离心,合并2次提取的上清液,减压浓缩至约3~5 ml,放冷,用乙腈稀释至10.0 ml,摇匀,即得。

2.2 混合对照品溶液的制备 量取禁用农药混合对照品溶液10 μ l(100 μ g/ml),用乙腈定容至1 ml,配制成浓度为1 μ g/ml的中间液。再从中取50 μ l,用乙腈定容至1 ml,配制成浓度为50 ng/ml的中间液。

2.3 空白基质溶液的制备 取空白基质样品,同茯苓的制备方法处理制成空白基质溶液。

2.4 基质混合对照溶液的制备 分别精密量取空白基质溶液1.0 ml(6份),置氮吹仪上,40℃水浴浓缩至约0.6 ml,从50 ng/ml的中间液中分别取20、100 μ l,再从1 μ g/ml的中间液中分别取10、20、50、100 μ l,用乙腈定容至1 ml,配制成浓度分为1、5、10、20、50、100 ng/ml的标准系列,涡旋混匀,即得。

2.5 浓度测定 分别精密吸取上述的基质混合对照溶液和供试品溶液各1 ml,精密加入磷酸三苯酯(100 ng/ml)内标0.3 ml,混匀,滤过,取续滤液。分别精密吸取上述两种溶液各1 μ l,注入气相色谱串联质谱仪,按内标标准曲线法计算,即得。

2.6 结果计算 农药多残留含量按 $w = \frac{c \times v \times 10^{-3}}{m}$

计算,测定结果保留3位有效数字。其中w为农药含量,单位为mg/kg;c为实际测得农药的浓度,单位为ng/ml;v为样品最终定容体积,单位为ml;m为试样的质量,单位为g。

2.7 仪器条件

2.7.1 色谱条件 气相色谱串联质谱仪:Aglient 8890-7000D Q/HTL-S-0032,电子轰击源(EI);色谱柱:DB-17MS(30 mm $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m);进样口温度:250℃;进样方式:不分流进样,恒压模式;柱前压:146 kPa;离子源温度:250℃;传输线温度:250℃;质谱检测模式:多反应监测模式(dMRM);进样量:1 μ l;载气:高纯氮($\geq 99.999\%$);碰撞气:高

纯氮($\geq 99.999\%$);程序升温:初始温度60℃,保持1 min,以30℃/min的速率升至120℃,再以10℃/min的速率升至160℃,再以2℃/min的速率升温至230℃,最后以15℃/min的速率升温至300℃,保持6 min。

2.7.2 质谱条件 电子轰击源(EI),以三重四极杆串联质谱仪检测。各农药化合物监测离子对和碰撞电压(CE)参照《中华人民共和国药典》2341 农药残留量测定法项下第四法:农药多残留测定方法(质谱法)。(见表2)

3 实验结果

3.1 溶剂的选择 中药材茯苓中通常含有多种痕量农药残留,基质也复杂多样。在分析此类含有复杂基质中药材的农药残留时需要考虑基质效应的消除。为避免实验出现假阳性或假阴性^[11],所选的提取溶剂要满足2个基本条件:1)对农药具有足够的溶解度;2)对农药有一定的选择性。司露露等^[12]采用QuEChERS-气相色谱-串联质谱法和高效液相色谱-串联质谱法快速检测蔬菜中267种香港规例中的农药残留量的实验中发现,乙腈对农药化合物的提取效率较好,且容易通过盐析作用与水相完全分离,有利于萃取和净化。程志等^[11]选用乙腈、丙酮、乙腈-丙酮(1:1,v/v)、乙酸乙酯、正己烷、正己烷-丙酮(4:1,v/v)共6种弱极性溶剂为提取溶剂,以提取液的颜色和样品加标回收率为指标,对包括 γ -六六六、 δ -六六六、特丁硫磷等在内的禁用农药进行加标回收实验。结果表明,乙腈提取中药材中的杂质明显少于其他溶剂。因此,本实验选用乙腈作为提取溶剂。

3.2 方法学验证

3.2.1 标准曲线、线性范围、检出限和定量限 配制一定浓度标准工作溶液进行上机测试,以标准系列工作液的浓度为横坐标,定量离子对的峰面积为纵坐标绘制标准曲线。检出限以3倍信噪比(S/N=3)表示,定量限以10倍信噪比(S/N=10)计算。结果如表2所示,25种禁用农药的相关系数(r^2)均在0.9900以上;线性范围均在1~100 ng/ml;检出限在0.40~10.00 ng/kg(0.00040~0.01000 mg/kg);定量限在0.000667~0.0333 mg/kg,均符合农药残留检测要求。

表 2 25 种禁用农药各化合物的标准曲线、
线性范围、检出限和定量限

分析物	标准曲线	相关系数/ r^2	线性范围/ $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$	检出限/ $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$	定量限/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
α -六六六	$y=0.833928x+0.001482$	0.9994	1-100	1.00	0.00333
特丁硫磷	$y=1.444608x-0.013729$	0.9996	1-100	1.00	0.00333
γ -六六六	$y=0.619671x-0.002110$	0.9998	1-100	0.40	0.00133
氟甲腈	$y=0.767633x+0.007459$	0.9997	1-100	1.00	0.00333
β -六六六	$y=0.593826x-0.012860$	0.9990	1-100	1.00	0.00333
艾氏剂	$y=0.488598x-0.009753$	0.9993	1-100	1.00	0.00333
δ -六六六	$y=0.612919x+0.004045$	0.9996	1-100	1.00	0.00333
甲基对硫磷	$y=0.446593x-0.006291$	0.9996	1-100	10.00	0.03330
氟虫腈亚砷	$y=1.410777x-0.013028$	0.9993	1-100	1.00	0.00333
对硫磷	$y=0.307430x-0.012495$	0.9991	1-100	10.00	0.03330
氟虫腈	$y=0.428501x+0.045106$	0.9999	1-100	1.00	0.00333
o,p' -三氯杀螨醇	$y=2.143307x-0.050254$	0.9995	1-100	2.00	0.00667
p,p' -三氯杀螨醇	$y=2.125911x-0.010793$	0.9998	1-100	1.00	0.00333
水胺硫磷	$y=0.926249x-0.001833$	0.9996	1-100	1.00	0.00333
α -硫丹	$y=0.150991x-0.002487$	0.9995	1-100	4.00	0.01330
氟虫腈砷	$y=0.732827x-0.012999$	0.9996	1-100	1.00	0.00333
狄氏剂	$y=0.252167x-0.001831$	0.9995	1-100	2.00	0.00667
4,4'-滴滴伊	$y=2.752958x-0.054623$	0.9995	1-100	0.20	0.00067
甲基硫环磷	$y=0.492361x+0.008030$	0.9999	1-100	2.00	0.00667
2,4'-滴滴涕	$y=1.832754x-0.033989$	0.9994	1-100	1.00	0.00333
除草醚	$y=0.211547x-0.007007$	0.9999	1-100	2.00	0.00667
4,4'-滴滴涕	$y=4.430717x-0.020385$	0.9997	1-100	0.40	0.00133
β -硫丹	$y=0.111756x+0.001913$	0.9990	1-100	4.00	0.01330
4,4'-滴滴涕	$y=1.030281x-0.012742$	0.9994	1-100	0.40	0.00133
硫丹硫酸酯	$y=0.377939x+0.008636$	0.9996	1-100	1.00	0.00333

3.2.2 加标回收率和精密度 称取茯苓粉末样品 18 份,每个梯度 6 份,加标量分别为 0.02、0.04、0.08 mg/kg。再按照直接法处理,同时做空白对照,上机测试,计算加标回收率和精密度($n=6$,结果用峰面积的相对标准偏差表示),并进行重复性验证实验。实验结果表明:25 种禁用农药的本底值(mg/kg)均为 ND,平均加标率在 70.1%~123.3%,RSD 在 1.04%~7.01%,符合《中华人民共和国药典》四部通则 2341 第五法的要求(加样回收率应在 70%~120%,在满足重复性要求的情况下,部分农药回收率可放宽至 60%~130%);精密度(峰面积的 RSD)在 1.16%~7.75%,重复性验证符合标准要求。(见表 3、4)

3.3 样品检测结果 18 批茯苓样品上述禁用农药残留均未检出,符合《中华人民共和国药典》四部通则 2341 农药残留量测定法项下相关农药残留检出限规定。

表 3 25 种禁用农药的加标回收结果

分析物	加标量 0.02/mg·kg ⁻¹		加标量 0.04/mg·kg ⁻¹		加标量 0.08/mg·kg ⁻¹	
	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
α -六六六	88.1	4.87	102.5	2.86	87.6	5.23
特丁硫磷	85.4	3.04	102.9	2.37	84.2	2.46
γ -六六六	87.3	3.20	100.9	3.52	86.4	1.59
氟甲腈	88.5	4.13	104.5	3.13	92.8	1.86
β -六六六	88.5	4.13	99.3	4.06	80.8	1.95
艾氏剂	87.3	5.56	96.0	2.32	83.8	3.83
δ -六六六	90.6	5.26	101.7	3.34	95.3	3.36
甲基对硫磷	89.2	3.81	107.9	1.73	95.9	4.37
氟虫腈亚砷	93.7	3.71	107.4	5.72	93.7	7.69
对硫磷	98.4	6.18	107.9	1.13	96.8	2.90
氟虫腈	70.1	6.03	109.3	3.49	81.9	2.39
o,p' -三氯杀螨醇	83.8	4.67	99.8	3.52	84.5	2.91
p,p' -三氯杀螨醇	83.6	3.83	98.0	2.86	82.9	1.89
水胺硫磷	103.1	6.22	120.6	2.80	102.4	2.37
α -硫丹	85.6	5.27	93.6	2.81	84.8	2.48
氟虫腈砷	103.1	3.31	118.4	1.89	107.7	2.48
狄氏剂	85.2	6.75	93.7	3.02	83.8	3.94
DDE- p,p'	81.8	2.84	93.2	2.46	79.2	2.34
甲基硫环磷	77.2	4.58	114.5	2.91	91.7	5.89
DDT- o,p'	96.4	3.73	115.9	2.34	92.2	3.06
除草醚	105.2	6.98	116.5	2.10	116.0	2.88
DDD- p,p'	84.2	6.42	95.5	2.49	92.2	2.06
β -硫丹	82.4	7.01	90.8	4.46	87.6	4.77
DDT- p,p'	121.2	3.42	123.3	1.04	109.8	3.89
硫丹硫酸酯	104.2	4.20	96.7	4.47	99.4	4.46

注:加标量为 0.02 mg/kg, RSD ≤ 14%;加标量为 0.04 mg/kg, RSD ≤ 13%;加标量为 0.08 mg/kg, RSD ≤ 12%。

4 结 论

本研究以乙腈为提取溶剂,采用气相色谱-串联质谱法测定了干燥状态的茯苓中 25 种禁用农药残留,18 批样品中均未检出禁用农药残留,检测结果均符合农药残留标准要求,初步表明茯苓中农药残留带来的药用风险较小,为进一步研究茯苓用药安全提供了科学依据。通过方法学验证,证实 GC-MS 联用测定农药残留的方法简单、快速、高效、灵敏,适用于药材、饮片及中药制剂中禁用农药多残留的测定,为其他中药材及其制剂农药检测提供了一定的参考与借鉴价值,有利于进一步提高中药材风险监测能力。

表 4 25 种禁用农药各化合物的精密度

分析物	平均值/ mg · kg ⁻¹	RSD/ %	分析物	平均值/ mg · kg ⁻¹	RSD/ %
α-六六六	0.0172	4.25	水胺硫磷	0.0203	3.19
	0.0403	1.96		0.0462	1.57
	0.0675	2.74		0.0820	2.69
特丁硫磷	0.0171	1.19	α-硫丹	0.0177	5.57
	0.0395	3.03		0.0382	4.31
	0.0660	1.78		0.0665	1.51
γ-六六六	0.0180	3.93	氟虫腈砒	0.0211	5.04
	0.0393	2.85		0.0437	2.01
	0.0676	1.91		0.0859	3.08
氟甲腈	0.0175	1.38	狄氏剂	0.0171	6.58
	0.0402	2.98		0.0374	1.64
	0.0739	1.83		0.0647	2.95
β-六六六	0.0173	2.37	DDE-p,p′	0.0167	1.74
	0.0383	3.50		0.0368	2.79
	0.0642	1.78		0.0623	1.16
艾氏剂	0.0176	2.67	甲基硫环磷	0.0163	7.75
	0.0378	2.02		0.0523	1.60
	0.0668	2.41		0.0685	5.03
δ-六六六	0.0181	2.73	DDT-o,p′	0.0192	3.38
	0.0390	2.80		0.0428	3.07
	0.0724	1.55		0.0695	2.21
甲基对硫磷	0.0184	4.01	除草醚	0.0215	7.42
	0.0402	2.60		0.0394	1.91
	0.0746	4.27		0.0872	3.58
氟虫腈亚砒	0.0193	4.19	DDD-p,p′	0.0174	2.23
	0.0414	2.48		0.0381	2.06
	0.0753	2.43		0.0736	2.68
对硫磷	0.0191	6.57	β-硫丹	0.0171	6.98
	0.0420	3.25		0.0353	3.17
	0.0754	3.78		0.0646	3.84
氟虫腈	0.0140	2.10	DDT-p,p′	0.0234	2.26
	0.0389	1.79		0.0517	3.58
	0.0664	4.64		0.0810	4.37
o,p′-三氯杀螨醇	0.0174	5.06	硫丹硫酸酯	0.0193	5.15
	0.0386	1.58		0.0362	3.94
	0.0648	1.79		0.0741	4.14
p,p′-三氯杀螨醇	0.0158	4.47			
	0.0373	2.39			
	0.0629	3.13			

注:重复性标准要求参照《中华人民共和国药典》四部通则 9101 分析方法验证指导原则中的数据计算公式,重复性 $RSD_r = C^{-0.15}$, 其中 C 为待测物含量(g/g)。

参考文献

[1] 董晓旭, 刘艺, 蔡梦如, 等. 经典名方中茯苓的本草考证[J]. 中国实验方剂学杂志, 2021, 27(12): 176-181.

[2] 李慧君, 王天合, 尤朋涛, 等. 不同产地茯苓对肾虚下焦水肿大鼠的利尿渗湿作用研究[J]. 中药新药与临床药理, 2021, 32(5): 632-638.

[3] 潘馨, 董芳妮, 陈艺涵, 等. 茯苓中 6 个活性成分含量的 TOP-SIS 综合分析法考察[J]. 时珍国医国药, 2021, 32(3): 559-561.

[4] 张年, 李兆星, 李娟, 等. 茯苓的化学成分与生物活性研究进展[J]. 世界科学技术—中医药现代化, 2019, 21(2): 220-233.

[5] 田绍琼, 毛秀红, 苗水, 等. 气相色谱-串联质谱法测定人参和黄芪中 7 种毒杀芬残留量[J]. 色谱, 2012, 30(1): 14-20.

[6] QIAN G, RIMAO H, FENG T, et al. A multiresidue method for 20 pesticides in Radix paeoniae Alba of Chinese herb by gas chromatography with electron-capture detection[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2010, 84(6): 779-783.

[7] 陈敏, 刘茜, 杨晓凤. 气相色谱-串联质谱法测定干辣椒中 50 种农药残留[J]. 农药学报, 2021, 23(4): 771-780.

[8] 朱琳, 张蕊, 张冰, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速测定大米中 14 种农药残留[J]. 中国粮油学报, 2021, 36(5): 149-153.

[9] 杨坤, 张建场, 周斌. QuEChERS 前处理结合超高压液相色谱-串联质谱法测定高硫蔬菜中 16 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 理化检验: 化学分册, 2021, 57(1): 45-51.

[10] 杨飞, 纪元, 刘珊珊, 等. 通过式固相萃取与液相色谱串联质谱和气相色谱串联质谱结合测定加热卷烟中多种农药残留[J]. 中国烟草学报, 2021, 27(3): 1-10.

[11] 程志, 张蓉, 刘韦华, 等. 气相色谱-串联质谱法快速筛查测定中药材中 144 种农药残留[J]. 色谱, 2014, 32(1): 57-68.

[12] 司露露, 梁杨琳, 吕春秋, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法和高效液相色谱-串联质谱法快速检测蔬菜中 267 种香港规例中的农药残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(1): 122-136.

(收稿日期: 2022-10-15)

[编辑: 韩晗]

声 明

为适应我国信息化建设, 扩大本刊及作者知识信息交流渠道, 本刊已许可多家网络媒体和数据库以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊全文, 其作者文章著作权使用费已采取版面费适当折减与赠送样刊两种形式给付。作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意我社上述声明; 如作者不同意文章被收录, 请在来稿时向本刊声明, 本刊将作适当处理。