研究论文 DOI: 10.3724/SP.J.1123.2024.09009

快速滤过型净化法结合气相色谱-串联质谱法快速筛查代用茶中 125 种农药残留

张 权[1], 吴玉田[1], 彭 蕾[1], 毕 珊[1], 周贻兵[1], 林 野[1], 刘利亚[1], 陈庆园[1*], 周 雪[2*]

(1. 贵州省疾病预防控制中心, 贵州 贵阳 550004; 2. 贵州医科大学药学院, 贵州 贵阳 550025)

摘要:利用快速滤过型净化法结合气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)分析,建立了代用茶基质中 125 种不同极性农药残留的快速筛查方法。目标物经 DB-1701MS 石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)程序升温分离,GC-MS/MS 多反应监测(MRM)模式检测,基质匹配内标法定量。通过 GC-MS/MS 检测方法对代用茶中的 125 种代表性农药进行了方法学验证。结果表明,M-PFC TD-1 型茶叶快速滤过型净化柱对铁皮石斛花提取液净化效果良好,而且能保证较高的农药回收率。方法学考察结果表明:125 种组分在 0.01~1.0 mg/L 范围内呈良好的线性关系(R^2>0.980),方法的检出限(LOD,*S/N*=3)为 0.003~0.02 mg/kg,方法的定量限(LOQ,*S/N*=10)为 0.01~0.05 mg/kg,在低、中、高 3 个不同加标水平下 125 种目标物的回收率范围为 62.6%~107.6%,相对标准偏差(RSD)为 1.0%~13.8%(n=6)。与其他经典的前处理方法相比,本方法无需活化、平衡、洗脱步骤,消耗溶剂较少,且 M-PFC TD-1 柱在净化效果方面表现得更好,可直接吸附代用茶基质中的色素、生物碱等大分子干扰物,操作简单、快速,灵敏度较高,适用于大批量代用茶中农药多残留的快速筛查。采用本研究建立的方法对贵州省食药物质试点生产企业提供的 50 份代用茶样品进行检测,其中在 2 份代用茶样品中各检出至少 1 种农药残留,检出率为 4%。本研究为掌握代用茶产品中的农药残留种类及水平,提高相关的地方标准指标设置或技术要求的科学性和实用性提供了技术支持。

关键词:气相色谱-串联质谱;快速滤过性净化;农药残留;快速筛查;代用茶

中图分类号:O658 **文献标识码**:A

Rapid screening of 125 pesticide residues in tea substitutes by multi-plug filtration cleanup method combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry

ZHANG Quan[1], WU Yutian[1], PENG Lei[1], BI Shan[1], ZHOU Yibing[1], LIN Ye[1], LIU Liya[1], CHEN Qingyuan[1*], ZHOU Xue[2*]

(*1. Guizhou Center for Disease Control and Prevention, Guiyang 550004, China; 2. School of Pharmacy, Guizhou Medical University, Guiyang 550025, China*)

Abstract: A rapid screening method for 125 pesticide residues of different polarities in tea substitutes matrix was developed using rapid screening combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). The targets were separated on DB-1701MS quartz capillary column (30 m×0.25 mm×0.25 μm) with programmed temperature rise, detected by GC-MS/MS in multiple reaction monitoring (MRM) mode, and quantified by matrix-matched solution internal standard method. The methodological validation of 125 representative pesticides in tea substitutes was carried

收稿日期:2024-08-19

* **通讯联系人**.E-mail:393043101@qq.com(周雪);E-mail:jkzxcqy@126.com(陈庆园).

基金项目:国家重点研发计划(2017YFC1601805);贵州省科技支撑计划(黔科合支撑[2017]2972);贵州省卫生健康委科学技术基金项目(gzwkj2024-224);贵州疾控博士工作室(bsgzs2025-01).

Foundation item: National Key Research and Development Program of China (No. 2017YFC1601805); Science and Technology Plan Project of Guizhou Province (the Guizhou Provincial Key Technology R&D Program No. [2017]2972); Science and Technology Fund of Guizhou Health Commission (No. gzwkj2024-224); Guizhou CDC Doctoral Workshop (No. bsgzs2025-01).

out by GC-MS/MS method. The results showed that the tea samples could be extracted most efficiently when using acetonitrile without immersion in water. The M-PFC TD-1 column had a good purification effect on the *Dendrobium officinale* flower extract with a guaranteed high recovery. The results of optimized analysis showed that the 125 components had a good linear correlation in the range of 0.01 mg/L to 1.0 mg/L (R^2>0.980). The LODs and LOQs were 0.003–0.02 mg/kg (*S/N*=3) and 0.01–0.05 mg/kg (*S/N*=10), respectively. The recoveries of the 125 targets at three levels were in the range of 62.6%–107.6% with relative standard deviations (RSDs, *n*=6) of 1.0%–13.8%. Compared with other classical pretreatment methods, this method does not require activation, equilibration and elution steps, consumes less solvent, and the M-PFC TD-1 column shows better purification effect, which can directly adsorb large molecular interferences, such as pigments and alkaloids, in the matrix of the substitute tea, and is easy to operate, rapid, and with high sensitivity, which is suitable for the rapid screening of pesticide multicomponent residues in the bulk substitute tea. The method established in this study was used to monitor 50 samples of tea substitutes provided by the pilot production enterprises in Guizhou Province, in which at least one pesticide residue was detected in two samples of tea substitutes, with a detection rate of 4%. This study aims to enhance the scientific and practical aspects of setting local standard indicators or technical requirements by understanding the types and levels of pesticide residues in substitute tea products.

Key words: gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS); multi-plug filtration cleanup; pesticide residues; rapid screening; tea substitutes

代用茶是指采用除茶树鲜叶之外的食用植物原料，如芽叶、花朵及花蕾、果实、根茎等，经过特定加工制作后，以类似于茶叶冲泡的方式来供人们饮用的产品；依据原料种类的差异，代用茶可分为叶类、花类、果类、根茎类以及混合类等多种类型[1,2]。当前，我省代用茶类产品种类繁多，涵盖天麻、灵芝、石斛等，但产品质量差异显著，且缺乏有效的监管机制。尽管存在供销合作行业标准 GH/T 1091-2014《代用茶》[3]和 2018 年农业农村部行业标准 NY/T 2140-2015《绿色食品 代用茶》[4]作为现行有效标准，同时贵州、吉林、广西等地也已制定食品安全地方标准，然而至今尚未出台统一的国家标准来规范代用茶产品，导致叶类、花类、果(实)类等代用茶原料中农药残留超标问题频发，严重影响了代用茶产品的整体质量保障。样品前处理阶段是农药残留分析中的关键环节，其耗时约占整个分析流程的 2/3[5,6]。尽管当前存在多种基质净化填料，但每种单一填料仅能针对特定成分进行净化，而具备广谱净化能力、能有效处理百余种不同极性农药的混合填料及其优化配比却较为少见。此外，农药筛查工作强调前处理过程的简便性、快速性和易操作性，尤其是在处理大量样品时，采用流水线作业方式尤为重要。同时，必须确保净化效果，以避免因净化不彻底导致的假阳性结果，从而减少重复实验验证的次数[7]。快速滤过型净化(multi-plug filtration cleanup，m-PFC)法是基于 QuEChERS 方法开发的一种新型快速样品前处理净化柱[8]，通过在多壁碳纳米管(MWCNTs)表面键合不同的官能团或配合物，改善其溶解性和分散性，增强干扰化合物的去除效果，从而大大缩短净化时间，大幅提高前处理总体效率，目前已用于人参、果蔬中多种农药残留检测[9-11]。

在针对本省代用茶产品进行农药残留筛查的过程中，我们发现天麻、灵芝、石斛类产品的基质构

引用本文：张权，吴玉田，彭蕾，毕珊，周贻兵，林野，刘利亚，陈庆园，周雪. 快速滤过型净化法结合气相色谱-串联质谱法快速筛查代用茶中125种农药残留. 色谱，2025，43(7)：805-814.

ZHANG Quan, WU Yutian, PENG Lei, BI Shan, ZHOU Yibing, LIN Ye, LIU Liya, CHEN Qingyuan, ZHOU Xue. Rapid screening of 125 pesticide residues in tea substitutes by multi-plug filtration cleanup method combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry. Chinese Journal of Chromatography, 2025, 43(7): 805-814.

成相对复杂，尤其是石斛类产品，即便经过前处理步骤，净化后的溶液颜色依然较深。尽管我们在前期的研究中已经对比了 Sin-QuEChERS Nano 方法与几种经典的样品前处理方法（包括 SPE、dSPE、QuEChERS 法）在净化效果上的差异[12]，但随着新型快速滤过型净化柱的广泛应用，这些净化柱各自展现出不同的产品优势。然而，哪种快速滤过型净化柱更适合用于处理铁皮石斛花这类基质复杂的代用茶产品，目前尚缺乏文献提供明确的数据支持。基于此，本研究对当前常用的前处理方法进行了比较与优化，确定了 M-PFC TD-1 柱在代用茶等复杂基质净化中的优势。进而，我们建立了快速滤过柱结合气相色谱-串联质谱（GC-MS/MS）分析的方法，用于快速筛查代用茶中的 125 种农药残留。这些监测目标涵盖了有机氯类、有机磷类、菊酯类等代表性农药，同时也包括了代用茶原材料种植过程中常用的杀菌剂、杀虫剂等。本研究旨在揭示我省代用茶产品中的农药残留种类及水平，为推动国家相关标准的出台、贯彻与实施提供有力支持，并为今后的标准修订工作提出了科学的参考建议。

1　实验部分

1.1　仪器、试剂与材料

布鲁克 Scion-TQ 气相色谱-三重四极杆质谱联用仪（美国 Bruker 公司）；FW100 型高速万能粉碎机（天津市泰斯特仪器有限公司）；GL-22MS 型高速冷冻离心机（上海卢湘仪离心机仪器有限公司）。

125 种定制混合标准溶液（3 支套标，分别含 43 种、42 种、42 种组分，1.2 mL，溶剂丙酮，各组分质量浓度均为 100 mg/L，上海安谱实验科技股份有限公司）；内标（IS）环氧七氯（10 mg/瓶，纯度＞99.8%，德国 Dr. Ehrenstorfer 公司）。乙腈、丙酮、正己烷（色谱纯，纯度均>99.8%，美国 TEDIA 公司）。M-PFC TD-1 型茶叶快速滤过型净化柱（300 mg，2.5 mL，含 150 mg $MgSO_4$、50 mg PSA、50 mg FeN-MWCNTs 磁性氨基化中空纳米材料和 50 mg C_{18}-3EC，北京科德诺斯技术有限公司）。

代用茶样品由 2022 年贵州省食药物质试点生产企业提供，其中包含铁皮石斛花、苦荞茶、金银花茶、苦丁茶、灵芝茶等。企业所在地分别隶属贵阳市、遵义市、毕节市、黔东南州、铜仁市、黔西南州、黔南州共 7 个行政区域。

1.2　混合标准溶液配制

分别准确移取 3 支标准溶液各 1 mL 混匀，然后用丙酮定容至 10 mL，配制成 1.0 mg/L 混合标准溶液，于−4 ℃保存，临用前用乙酸乙酯逐级释成质量浓度为 0.01~1.0 mg/L 的混合标准工作溶液。空白基质溶液在经氮气吹干后，分别加入 1 mL 上述混合标准溶液进行复溶。随后，再加入 40 μL 质量浓度为 10 mg/L 的环氧七氯内标液（溶剂为丙酮），从而配制成一系列基质匹配的混合标准工作溶液。

1.3　样品前处理

取 250 g 代表性样品，利用大功率涡轮粉碎机粉碎，过二号筛（24 目）后置于自封袋中备用。

准确称取 1.00 g 代用茶试样于 50 mL 离心管中，加入 3 mL 水，静置 30 min，涡旋振荡 3 min，加入 10 mL 1% 乙酸乙腈，涡旋振荡 5 min，加入缓冲盐萃取包，涡旋振荡 5 min，10 000 r/min 离心 5 min，离心后在 50 mL 离心管内吸取 1.2~1.5 mL 上清液至 M-PFC TD-1 柱中，匀速推动推杆将上清液过滤至 2 mL 离心管中，10 000 r/min 离心 5 min，取 1 mL 上清液加入 40 μL 质量浓度为 10 mg/L 的环氧七氯内标液，过 0.22 μm 滤头后待 GC-MS/MS 分析。其他前处理方法如 Sin-QuEChERS Nano 法、MPFC-QuEChERS 法、M-PFC C（复杂基质）法及 d-SPE 法参照文献[12]的前处理步骤进行操作。

空白样品的制备：经 GC-MS/MS 验证无目标物的空白铁皮石斛花基质用于下述实验中。

1.4　色谱-质谱分析条件

1.4.1　色谱条件

色谱柱：Agilent DB-1701MS 石英毛细管色谱柱（30 m×0.25 mm×0.25 μm）；载气：高纯氦气，纯度≥99.999%；碰撞气（CID）：高纯氩气，纯度≥99.999%；分流模式：不分流进样；进样口温度：250 ℃；流速：1 mL/min，进样量：1.0 μL。程序升温条件：起始温度 60 ℃，保持 1 min，以 40 ℃/min 升至 120 ℃，再以 5 ℃/min 升至 280 ℃，保持 9.5 min，共 44.0 min。

1.4.2　质谱条件

电离模式：电子轰击电离（EI）；扫描模式：多反应监测（MRM）；离子源温度和传输线温度分别为 200 ℃和 250 ℃，溶剂延迟时间为 7.0 min。目标物的保留时间及质谱参数见表 1。

表 1 125种目标物及内标的保留时间及质谱参数

Table 1 Retention times and MS parameters of the 125 target compounds and internal standard (IS)

No.	Pesticide	t_R/min	Chemical formula	M_r	CAS No.	Ion pairs (m/z)	CEs/eV
IS	heptachlor epoxide (环氧七氯)	23.080	$C_{10}H_5Cl_7O$	389.3	1024-57-3	353>263*, 353>282	15, 15
1	isoprocarb (异丙威)	7.481+14.510	$C_{11}H_{15}O_2N$	193.2	2631-40-5	121>77*, 136>121	20, 10
2	dichlorvos (敌敌畏)	7.986	$C_4H_7Cl_2O_4P$	221.0	62-73-7	185>109*, 185>63	20, 15
3	fenobucarb (仲丁威)	8.710	$C_{12}H_{17}NO_2$	207.3	3766-81-2	121>77*, 121>104	20, 15
4	methamidophos (甲胺磷)	9.925	$C_2H_8NO_2PS$	141.1	10265-92-6	141>95*, 141>79	10, 15
5	dichlorobenzonitrile(敌草腈)	10.208	$C_7H_3Cl_2N$	172.0	1194-65-6	171>100*, 171>136	25, 15
6	molinate (禾草敌)	12.643	$C_9H_{17}NOS$	187.3	2212-67-1	126>55*, 126>83	10, 5
7	tecnazene (四氯硝基苯)	14.387	$C_{l4}C_6HNO_2$	260.9	117-18-0	259>201*, 259>141	10, 30
8	ethoprophos (灭线磷)	15.308	$C_8H_{19}O_2PS_2$	242.3	13194-48-4	158>97*, 158>81	18, 15
9	diphenylamine (二苯胺)	15.393	$C_{12}H_{11}N$	169.2	122-39-4	169>168*, 169>167	10, 15
10	phorate (甲拌磷)	16.413	$C_7HO_2PS_3$	260.4	298-02-2	260>231*, 260>171	10, 20
11	chlorpropham (氯苯胺灵)	16.668	$C_{10}H_{12}ClNO_2$	213.7	101-21-3	213>127*, 213>171	20, 10
12	sulfotep (治螟磷)	16.700	$C_8H_{20}O_5P_2S_2$	322.3	3689-24-5	322>266*, 322>146	10, 10
13	pentachloronitrobenzene (五氯硝基苯)	17.688	$C_6Cl_5NO_2$	295.3	82-68-8	249>214*, 237>143	15, 20
14	terbufos (特丁硫磷)	17.874	$C_9H_{21}O_2PS_3$	288.4	13071-79-9	231>129*, 231>175	20, 10
15	clomazone (异噁草酮)	18.021	$C_{12}H_{14}ClNO_2$	239.7	81777-89-1	125>89*, 204>107	15, 20
16	triallate (野麦畏)	18.066	$C_{10}H_{16}Cl_3NOS$	304.7	2303-17-5	268>184*, 142.9>83	20, 15
17	diazinon (二嗪磷)	18.159	$C_{12}H_{21}N_2O_3PS$	304.3	333-41-5	304>137*, 304>164	35, 35
18	fonofos (地虫硫膦)	18.312	$C_{10}H_{15}OPS_2$	246.3	944-22-9	246>109*, 246>137	18, 10
19	pyrimethanil (嘧霉胺)	18.355	$C_{12}H_{13}N_3$	199.3	53112-28-0	198>156*, 198>182	25, 18
20	simazine (西玛津)	19.129	C_7HClN_5	201.7	122-34-9	201>138*, 201>172	10, 15
21	dicloran (氯硝胺)	19.175	$C_6H_4Cl_2N_2O_2$	207.0	99-30-9	176>148*, 206>176	10, 10
22	atrazine (莠去津)	19.227	$C_8H_{14}ClN_5$	221.7	1912-24-9	215>200*, 215>172	10, 15
23	terbuthylazine (特丁津)	19.313	$C_9H_{16}ClN_5$	229.7	5915-41-3	214>104*, 214>119	15, 10
24	iprobenfos (异稻瘟净)	19.831	$C_{13}H_{21}O_3PS$	288.3	26087-47-8	204>91*, 201>122	10, 15
25	triazophos (三唑磷)	19.976	$C_{12}H_{16}N_3O_3PS$	313.0	24017-47-8	257>119*, 257>134	25, 20
26	pronamide (炔苯酰草胺)	20.030	$C_{12}H_{11}Cl_2NO$	256.1	23950-58-5	254>226*, 254>191	10, 15
27	pirimicarb (抗蚜威)	20.108	$C_{11}H_{18}N_4O_2$	238.3	23103-98-2	166>96*, 166>83	10, 15
28	dimethoate (乐果)	20.498	$C_5H_{12}NO_3PS_2$	229.3	60-51-5	125>79*, 125>93	10, 40
29	chlorpyrifos-methyl (甲基毒死蜱)	20.499	$C_7H_7Cl_3NO_3PS$	322.5	5598-13-0	286>241*, 286>208	25, 10
30	monocrotophos (久效磷)	20.665	$C_7H_{14}NO_5P$	223.2	6923-22-4	127>109*, 127>95	15, 18
31	phosphamidon (磷胺)	20.665+22.432	$C_{10}H_{19}ClNO_5P$	299.7	13171-21-6	264>193*, 127>109	8,12
32	acetochlor (乙草胺)	20.896	$C_{14}H_{20}ClNO_2$	269.8	34256-82-1	146>131*, 146>130	20, 20
33	alachlor (甲草胺)	21.312+25.131	$C_{14}H_{20}ClNO_2$	269.8	15972-60-8	188>160*, 188>130	10, 40
34	Prometryn (扑草净)	21.374	$C_{10}H_{19}N_5S$	241.4	7287-19-6	242>184*, 242>199	10, 10
35	pirimiphos-methy (甲基嘧啶磷)	21.470	$C_{11}H_{20}N_3O_3PS$	305.3	29232-93-7	290>125*, 290>151	20, 20
36	ametryn (莠灭净)	21.579	$C_9H_{17}N_5S$	227.3	834-12-8	227>58*, 227>170	10, 10
37	vinclozolin (乙烯菌核利)	21.735	$C_{12}H_9Cl_2NO_3$	286.1	50471-44-8	212>172*, 212>145	15, 20
38	thiobencarb (禾草丹)	21.737	$C_{12}H_{16}ClNOS$	257.8	28249-77-6	125>89*,125>99	20, 11
39	metribuzin (嗪草酮)	21.826	$C_7H_{11}N_3O_2$	169.2	21087-64-9	198>82*, 198>55	18, 30
40	metalaxyl (甲霜灵)	21.934	$C_{15}H_{21}NO_4$	279.3	57837-19-1	206>132*, 206>162	20, 10
41	chlorpyrifos (毒死蜱)	22.058	$C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$	350.6	2921-88-2	314>258*, 314>166	15, 35
42	parathion-methyl (甲基对硫磷)	22.332	$C_8H_{10}NO_5PS$	263.2	298-00-0	263>109*, 263>246	15, 5
43	dicofol (三氯杀螨醇)	22.564	$C_{14}H_9Cl_5O$	370.5	115-32-2	251>139*, 251>111	10, 35
44	metolachlor (异丙甲草胺)	22.598	$C_{15}H_{22}ClNO_2$	283.8	51218-45-2	162>133*, 238>162	15, 10

表1（续）
Table 1（Continued）

No.	Pesticide	t_R/min	Chemical formula	M_r	CAS No.	Ion pairs（*m/z*）	CEs/eV
45	methoprene（烯虫酯）	22.807	$C_{19}H_{34}O_3$	310.5	40596-69-8	111>55*, 153>111	15, 5
46	malathion（马拉硫磷）	22.904	$C_{10}H_{19}O_6PS_2$	330.4	121-75-5	173>99*, 173>117	18, 10
47	fenthion（倍硫磷）	22.918	$C_{10}H_{15}O_3PS_2$	278.3	55-38-9	278>109*, 278>125	20, 18
48	cyprodinil（嘧菌环胺）	23.094	CHN_3	225.3	121552-61-2	224>208*, 224>118	18, 40
49	fenitrothion（杀螟硫磷）	23.230	$C_9H_{12}NO_5PS$	277.2	122-14-5	260>125*, 260>109	15, 10
50	ethofumesate（乙氧呋草黄）	23.354	$C_{13}H_{18}O_5S$	286.3	26225-79-6	286>207*, 286>161	10, 20
51	triadimefon（三唑酮）	23.675	$C_{14}H_{16}ClN_3O_2$	293.8	43121-43-3	208>181*, 208>127	10, 15
52	pendimethalin（二甲戊灵）	23.880	$C_{13}H_{19}N_3O_4$	281.3	40487-42-1	251>162*, 252>118	10, 30
53	parathion（对硫磷）	23.909	$CHNO_5PS$	291.3	56-38-2	291>109*, 291>137	15, 10
54	isofenphos-methyl（甲基异柳磷）	24.003	$C_{14}H_{22}NO_4PS$	331.4	99675-03-3	241>199*, 199>121	10, 10
55	quinalphos（喹硫磷）	24.467	$C_{12}H_{15}N_2O_3PS$	298.3	13593-03-8	298>156*, 298>129	10, 30
56	isocarbophos（水胺硫磷）	24.552	$C_{11}H_{16}NO_4PS$	289.3	24353-61-5	230>212*, 230>197	5, 10
57	propanil（敌稗）	24.648	$C_9H_9Cl_2NO$	218.1	709-98-8	161>90*, 161>126	20, 15
58	penconazole（戊菌唑）	24.648	$C_{13}H_{15}Cl_2N_3$	284.2	66246-88-6	248>157*, 248>192	25, 15
59	phorate sulfoxide（甲拌磷亚砜）	25.039	$C_7H_{17}O_3PS_3$	276.4	2588-03-6	199>143*, 97>65	10, 20
60	phorate sulfone（甲拌磷砜）	25.040	$C_7H_{17}O_4PS_3$	292.4	2588-04-7	125>97*, 153>97	5, 10
61	fenothiocarb（苯硫威）	25.063	$C_{13}H_{19}NO_2S$	253.4	62850-32-2	160>72*, 160>106	10, 12
62	fosthiazate（噻唑膦）	25.100	$C_9H_{18}NO_3PS_2$	283.3	98886-44-3	195>103*, 195>139	10, 5
63	tetraconazole（四氟醚唑）	25.127	$C_{13}H_{11}Cl_2F_4N_3O$	372.2	112281-77-3	336>218*, 336>204	15, 40
64	butachlor（丁草胺）	25.135	$C_{17}H_{26}ClNO_2$	311.8	23184-66-9	237>160*, 237>188	5, 10
65	terbufos sulfone（特丁硫磷砜）	25.696	$C_9H_{21}O_4PS_3$	320.4	56070-16-7	153>97*, 199>97	10, 20
66	triadimenol（三唑醇）	25.805	$C_{14}H_{18}ClN_3O_2$	295.8	55219-65-3	168>70*, 128>65	10, 25
67	procymidone（腐霉利）	25.942	$C_{13}H_{11}Cl_2NO_2$	284.1	32809-16-8	283>96*, 283>177	10, 30
68	profenofos（丙溴磷）	26.061	$CHBrClO_3PS$	373.6	41198-08-7	339>269*, 339>251	10, 25
69	methidathion（杀扑磷）	26.101	$C_6H_{11}N_2O_4PS_3$	302.3	950-37-8	145>85*, 145>58	10, 15
70	pretilachlor（丙草胺）	26.150	$C_{17}H_{26}ClNO_2$	311.8	51218-49-6	162>147*,176>134	15, 15
71	napropamide（敌草胺）	26.156	$C_{17}H_{21}NO_2$	271.4	15299-99-7	271>72*, 271>128	10, 5
72	hexaconazole（己唑醇）	26.244	$C_{14}H_{17}Cl_2N_3O$	314.2	79983-71-4	214>152*, 214>124	25, 25
73	oxadiazon（噁草酮）	26.419	$C_{15}H_{18}Cl_2N_2O_3$	345.2	19666-30-9	258>175*,258>112	10, 25
74	fluazifop-butyl（吡氟禾草灵）	26.696	$C_{19}H_{20}F_3NO_4$	383.4	69806-50-4	383>282*, 383>254	10, 30
75	imazalil（抑霉唑）	26.798	$C_{14}H_{14}Cl_2N_2O$	297.2	35554-44-0	215>173*, 215>145	5, 20
76	paclobutrazol（多效唑）	26.800	$C_{15}H_{20}ClN_3O$	293.8	76738-62-0	236>125*, 236>132	10, 5
77	isoprothiolane（稻瘟灵）	26.956	$C_{12}H_{18}O_4S_2$	290.4	50512-35-1	290>118*, 290>204	15, 10
78	phosfolan（硫环磷）	27.076	$C_7H_{14}NO_3PS_2$	255.3	947-02-4	196>140*, 168>140	10, 5
79	bupirimate（乙嘧酚磺酸酯）	27.430	$C_{13}H_{24}O_3N_4S$	316.5	41483-43-6	273>108*, 273>150	18, 10
80	oxyfluorfen（乙氧氟草醚）	27.743	$C_{15}H_{11}ClF_3NO_4$	361.7	42874-03-3	300>223*, 300>167	20, 25
81	flutolanil（氟酰胺）	27.885	$C_{17}H_{16}F_3NO_2$	323.3	66332-96-5	173>145*, 281>173	15, 10
82	ethion（乙硫磷）	28.139	$C_9H_{22}O_4P_2S_4$	384.5	563-12-2	231>129*, 231>175	25, 10
83	quinoxyfen（喹氧灵）	28.255	$C_{15}H_8Cl_2FNO$	308.1	124495-18-7	307>237*, 307>272	20, 10
84	diniconazole（烯唑醇）	28.755	$C_{15}H_{17}Cl_2N_3O$	326.2	83657-24-3	267>232*, 267>232	10, 10
85	piperonyl butoxide（增效醚）	28.765	$C_{19}H_{30}O_5$	338.4	51-03-6	176>131*, 176>117	10, 18
86	trifloxystrobin（肟菌酯）	28.777	$C_{20}H_{19}F_3N_2O_4$	408.4	141517-21-7	222>162*, 222>190	10, 5
87	cyproconazole（环丙唑醇）	28.845	$C_{15}H_{18}ClN_3O$	291.8	94361-06-5	222>125*, 139>111	15, 15
88	myclobutanil（腈菌唑）	28.856	$C_{15}H_{17}ClN_4$	288.8	88671-89-0	179>125*, 179>129	15, 20
89	benalaxyl（苯霜灵）	28.875	$C_{20}H_{23}NO_3$	325.4	71626-11-4	206>132*, 206>162	18, 10

表 1（续）
Table 1（Continued）

No.	Pesticide	t_R/min	Chemical formula	M_r	CAS No.	Ion pairs（*m/z*）	CEs/eV
90	diclofop-methyl（禾草灵）	29.352	$C_{15}H_{12}Cl_2O_4$	327.2	51338-27-3	253>162*, 340>253	15, 10
91	edifenphos（敌瘟磷）	29.416	$C_{14}H_{15}O_2PS_2$	310.4	17109-49-8	173>109*, 310>173	10, 15
92	fipronil（氟虫腈）	29.424	$C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS$	437.1	120068-37-3	367>213*, 367>215	30, 25
93	propiconazole（丙环唑）	29.508	$C_{15}H_{17}Cl_2N_3O_2$	342.2	60207-90-1	259>173*, 259>145	20, 40
94	epoxiconazole（氟环唑）	29.683+31.022	$C_{17}H_{13}ClFN_3O$	329.8	133855-98-8	192>138*, 192>111	10, 25
95	fenthion sulfoxide（倍硫磷亚砜）	29.824	$C_{10}H_{15}O_4PS_2$	294.3	3761-41-9	278>109*, 278>169	15, 15
96	isazofos（氯唑磷）	29.834	$C_9H_{17}ClN_3O_3PS$	313.7	42509-80-8	161>119*, 161>103	10, 15
97	fenthion sulfone（倍硫磷砜）	30.462	$C_{10}H_{15}O_5PS_2$	310.3	3761-42-0	311>105*, 311>137	20, 20
98	bromopropylate（溴螨酯）	30.755	$C_{17}H_{16}Br_2O_3$	428.1	18181-80-1	341>185*, 341>183	15, 15
99	etoxazole（乙螨唑）	30.931	CHF_2NO_2	359.4	153233-91-1	359>187*, 359>340	15, 12
100	iprodione（异菌脲）	30.931	$C_{13}H_{13}Cl_2N_3O_3$	330.2	36734-19-7	314>245*, 314>56	10, 25
101	oxadixyl（噁霜灵）	30.995	$C_{14}H_{18}N_2O_4$	278.3	77732-09-3	163>132*, 163>117	5, 25
102	fludioxonil（咯菌腈）	31.003	$C_{12}H_6F_2N_2O_2$	248.2	131341-86-1	248>182*, 248>154	10, 15
103	fenpropathrin（甲氰菊酯）	31.152	$C_{22}H_{23}NO_3$	349.4	39515-41-8	265>210*, 265>181	10, 20
104	tebuconazole（戊唑醇）	31.272	$C_{16}H_{22}ClN_3O$	307.8	107534-96-3	250>125*, 250>153	15, 10
105	pyriproxyfen（吡丙醚）	31.420	$C_{20}H_{19}NO_3$	321.4	95737-68-1	136>96*, 131>78	15, 20
106	anilofos（莎稗磷）	31.420	$C_{13}H_{19}ClNO_3PS_2$	367.9	64249-01-0	226>157*, 226>157	15, 10
107	fenamidone（咪唑菌酮）	32.206	$C_{17}H_{17}N_3OS$	311.4	161326-34-7	238>237*, 268>180	10, 20
108	pyridaphenthion（哒嗪硫磷）	32.210	$C_{14}H_{17}N_2O_4PS$	340.3	119-12-0	340>199*, 340>109	10, 20
109	phosmet（亚胺硫磷）	32.436	$C_{11}H_{12}NO_4PS_2$	317.3	732-11-6	160>77*, 160>105	25, 18
110	bifenox（甲羧除草醚）	32.642	$C_{14}H_9Cl_2NO_5$	342.1	42576-02-3	341>189*, 341>281	20, 20
111	tetradifon（三氯杀螨砜）	32.655	$C_{12}H6Cl4O2S$	356.1	116-29-0	229>201*, 229>16	15, 20
112	lambda-cyhalothrin（高效氯氟氰菊酯）	33.090+33.461	$C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$	449.9	91465-08-6	181>152*, 181>127	20, 30
113	phosalone（伏杀硫磷）	33.479	$C_{12}H_{15}ClNO_4PS_2$	367.8	2310-17-0	367>182*, 367>111	10, 30
114	permethrin（氯菊酯）	33.765	$C_{21}H_{20}Cl_2O_3$	391.3	52645-53-1	183>168*, 183>152	10, 20
115	mefenacet（苯噻酰草胺）	33.825	$C_{16}H_{14}N_2O_2S$	298.4	73250-68-7	192>136*, 192>109	15, 30
116	fenarimol（氯苯嘧啶醇）	33.849	$C_{17}H_{12}Cl_2N_2O$	331.2	60168-88-9	330>139*, 330>111	10, 30
117	pyridaben（哒螨灵）	34.271	$C_{19}H_{25}ClN_2OS$	364.9	96489-71-3	309>147*, 309>132	12, 25
118	coumaphos（蝇毒磷）	36.824	$C_{14}H_{16}ClO_5PS$	362.8	56-72-4	362>109*, 362>226	15, 15
119	cyfluthrin（氟氯氰菊酯）	37.053	$CHCl_2FNO_3$	434.3	68359-37-5	206>151*, 206>177	15, 20
120	cypermethrin（氯氰菊酯）	37.089	$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$	416.3	52315-07-8	163>91*, 163>127	10, 5
121	flucythrinate（氟氰戊菊酯）	37.930	$C_{26}H_{23}F_2NO_4$	451.5	70124-77-5	225>147*, 225>118	10, 25
122	fenvalerate（氰戊菊酯）	40.018	$CHClNO_3$	419.9	51630-58-1	225>119*, 225>91	18, 25
123	fluvalinate（氟胺氰菊酯）	41.132	$CHClF_3N_2O_3$	502.9	102851-06-9	250>55*, 250>200	20, 20
124	difenoconazole（苯醚甲环唑）	41.782	$C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_3$	406.3	119446-68-3	323>265*, 323>201	15, 30
125	deltamethrin（溴氰菊酯）	42.334	$C_{22}H_{19}Br_2NO_3$	505.2	52918-63-5	253>172*, 253>199	10, 25

* Quantitative ion pair. CEs: collision energies.

2 结果与讨论

2.1 称样质量及提取溶剂的选择

代用茶样品通常含水量较低，基质较为复杂，茶叶中农药残留检测一般取样量均小于 2 g，基于此，本研究为了保证样品均匀性和目标农药的检测灵敏度，分别比较了铁皮石斛花空白样品不同称样质量（0.50、1.00、1.50、2.00 g）对检测结果的影响。结果表明：当取样量为 2.00 g 时，加水后样品膨胀体积较大，提取液不能完全浸没，影响提取效率，同时样品净化液颜色较深，基质干扰严重；当取样量为 0.50 g 时样品均匀性受影响，同时方法的定量限达不到相关要求；当取样量为 1.00、1.50 g 时对结果的影响差别不大，因此，本方法为了取样操作便捷，

同时尽可能减少样品的基质效应，最终称样量确定为 1.00 g。

用于农药提取的有机溶剂有很多，但根据目标组分的极性不同，相关研究中通常使用乙腈、丙酮作为提取溶剂[13]。本研究选取 6 个铁皮石斛花空白样品，每种提取溶剂做 2 个平行样品，分别考察不同提取溶剂（丙酮、乙腈与 1% 乙酸乙腈）的提取效果。结果表明：当用丙酮作为提取溶剂时样品提取液的颜色较深，样品基质中因过多的杂质（如色素）被提取出来而对后续的净化操作带来一定难度，同时，经丙酮提取后的提取液体积明显变少，影响最终的定量结果，而用乙腈或 1% 乙酸乙腈的提取效果优于丙酮。

在以上 6 个铁皮石斛花空白样品中添加 0.5 mL 的 1 mg/L 混合标准溶液后放置过夜，其他均按照 1.3 节操作，分别考察不同提取溶剂（丙酮、乙腈与 1% 乙酸乙腈）对目标物平均提取回收率的影响，不同溶剂提取铁皮石斛花中 125 种农药在不同回收率范围的数量分布图见图 1。

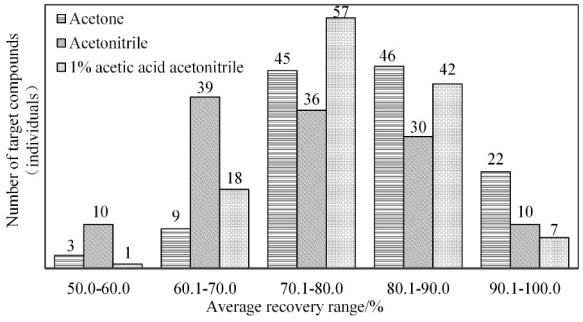


图 1　不同溶剂提取铁皮石斛花中 125 种农药在不同回收率范围的数量分布图

Fig. 1　Quantitative distribution of the 125 pesticides in *Dendrobium officinale* flowers extracted with different solvents in different recovery ranges

3 种提取溶剂（丙酮、乙腈与 1% 乙酸乙腈）提取 125 种农药的平均回收率分别为 80.8%、74.2%、77.7%，以丙酮和 1% 乙酸乙腈作为提取溶剂，目标组分在回收率为 60.0%~100.0% 范围内的数量分别占比 97.6%、99.2%，两种溶剂的提取率相差不大，综合上述实验结果，本研究中提取溶剂最终确定为 1% 乙酸乙腈。

2.2　净化效果比较与优化

代用茶中富含茶多酚、脂肪酸、咖啡因和色素等物质，可以和待测目标物共提取，不仅干扰目标物的分离和测定，而且污染仪器，因而简便有效的净化方式至关重要[14]。目前常用的快速净化工具主要有 Sin-QuEChERS Nano 柱、MPFC-QuEChERS 柱、M-PFC C 柱、M-PFC TD-1 柱和 d-SPE 萃取包及纯化管，其中 Sin-QuEChERS Nano 柱含 900 mg $MgSO_4$、45 mg MWCNTs、90 mg PSA 和 15 mg GCB），MPFC-QuEChERS 柱复杂基质超滤柱（3 mL）含 150 mg $MgSO_4$、25 mg PSA 和 15 mg GCB）、M-PFC C 柱（200 mg，2.5 mL）含 150 mg $MgSO_4$、30 mg PSA 和 20 mg FeN-MWCNT 磁性氨基化中空纳米材料），d-SPE 萃取包内填料为 6.0 g $MgSO_4$ 及 1.5 g NaOAc，纯化管内含 150 mg $MgSO_4$、50 mg PSA、50 mg GCB 和 50 mg C_{18}。本研究选取 6 份铁皮石斛花空白样品，分别根据 1.3 节进行前处理操作，在全扫描模式下（扫描范围：*m/z* 50~500）分别上机测定，以净化效果、总离子流色谱图分别比较未净化、Sin-QuEChERS Nano 柱、MPFC-QuEChERS 柱、M-PFC C 柱、M-PFC TD-1 柱和 d-SPE 法的净化效果，采用 5 种净化方式净化后的溶液见图 2，总离子流色谱图见图 3。

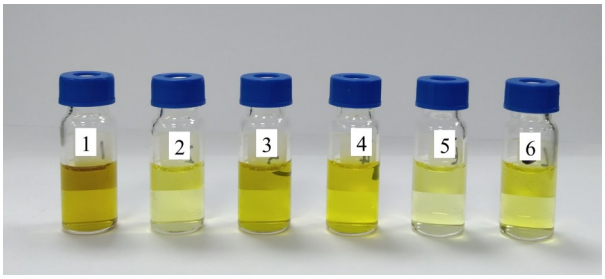


图 2　采用 5 种净化方式净化后的溶液照片

Fig. 2　Photos of solutions after purification using five purification methods

1. unpurified；2. Sin-QuEChERS Nano；3. MPFC-QuEChERS；4. M-PFC C；5. M-PFC TD-1；6. d-SPE.

从图 2 和图 3 可以看出，经 Sin-QuEChERS Nano 柱和 M-PFC TD-1 柱净化后的溶液颜色较浅，都可有效降低杂质干扰，净化效果较好，其中 125 种目标物分别在 10 μg/kg 和 100 μg/kg 水平下经 M-PFC TD-1 柱净化后的基质效应（ME）范围在 100.0~121.0 内的数量最多（见表 2），所以本研究最终确定以 M-PFC TD-1 柱作为代用茶样品的净化柱，铁皮石斛花加标样品的总离子流图见图 4。其次，为了验证该净化柱的适用性，本研究选取了不同基质代用茶（灵芝、天麻、石斛等）进行实验考察，结果表明样品的基质净化效果及加标回收率结果均满足相关要求。

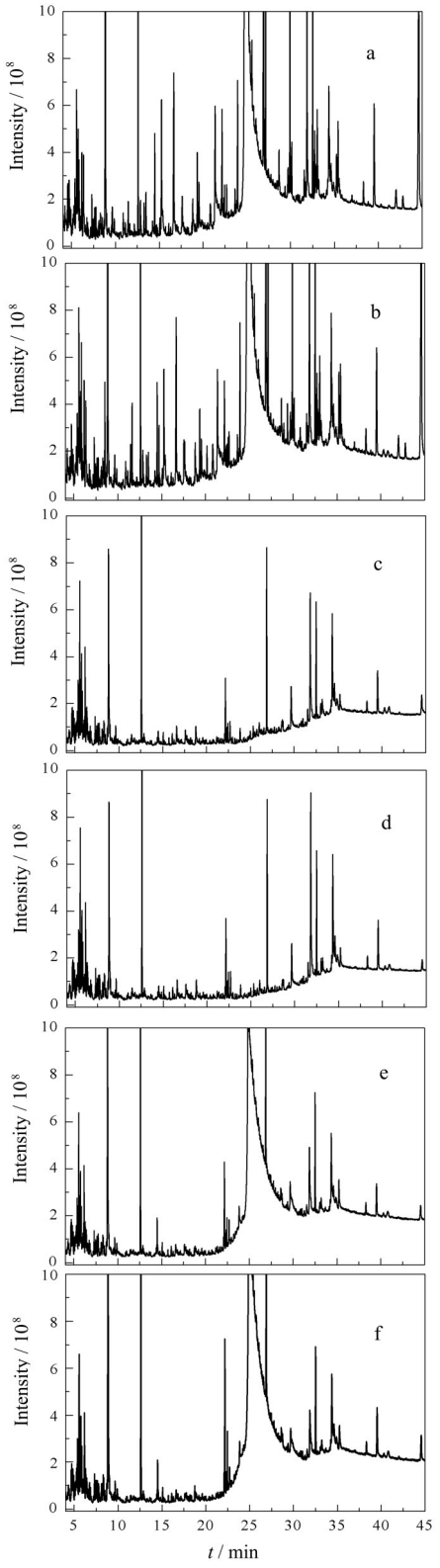


图 3 经不同净化方式处理后的铁皮石斛花提取液在全扫描模式下的总离子流色谱图

Fig. 3 Total ion chromatograms in full scan mode of the *Dendrobium officinale* flower extracts cleaned up by different purification methods

a. unpurified; b. d-SPE; c. Sin-QuEChERS Nano; d. M-PFC TD-1; e. M-PFC C; f. MPFC-QuEChERS.

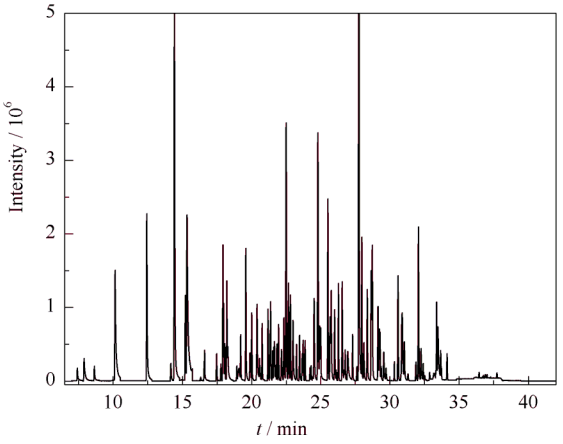


图 4 铁皮石斛花加标样品的总离子流图

Fig. 4 Total ion chromatogram of a spiked *Dendrobium officinale* flower sample

2.3 基质效应

质谱定量检测分析中首要考虑的就是基质效应问题，由于杂质的干扰它会造成增强或抑制目标组分的信号响应，严重影响定量的准确性[15,16]。一般采用相对响应值法评价基质效应，ME=基质标准溶液的峰面积/溶剂标准溶液的峰面积×100%。当 ME 的值为 80%~120% 时，基质效应可忽略不计，当 ME< 80%，表现为基质抑制效应，当 ME>120%，表现为基质增强效应[17,18]。本研究分别取 10 个批次不同生产厂家的 50 g 铁皮石斛花空白样品进行混匀，制备成混合铁皮石斛花样品基质，通过空白铁皮石斛花基质加标（10 μg/kg、100 μg/kg）和溶剂加标 2 种方法，分别按照 1.3 节中的 5 种方式进行操作，每种方式平行测定 5 次，当结果满足 RSD<20% 时取其均值代入公式计算基质效应，经 5 种净化方式下铁皮石斛花中 125 种农药在不同基质效应范围内的数量分布见表 2。

从上述结果看出，铁皮石斛花基质效应干扰比较严重，大多数目标物的基质效应均是以增强为主，如未净化时大部分目标物的基质效应为 151.0%~201.0%，很难准确地进行目标物定量分析。在空白基质添加溶剂标准，在 10 μg/kg 和 100.0 μg/kg 的水平下，5 种净化方式中只有 M-PFC TD-1 柱净化后的基质效应在 100.0%~121.0% 内的目标物数量较多，净化优势相对明显，这表明 M-PFC TD-1 柱中 FeN-MWCNTs 磁性氨基化中空纳米材料可以有效去除杂质，减小基质效应。为了更有效地降低基质效应对定量的影响，后续实验采用基质匹配工作曲线内标法定量。

表 2　5 种净化方式下铁皮石斛花中 125 种农药在两个加标水平下不同基质效应范围内的数量分布

Table 2　Distribution of the 125 pesticides in *Dendrobium officinale* flowers across different matrix effect ranges with five purification methods

Matrix effect/%	100 μg/kg						10 μg/kg					
	Unpurified	Sin-QuEChERS Nano	MPFC-QuEChERS	M-PFC C	M-PFC TD-1	d-SPE	Unpurified	Sin-QuEChERS Nano	MPFC-QuEChERS	M-PFC C	M-PFC TD-1	d-SPE
0–100.0	8	7	10	7	11	9	5	6	8	11	9	10
100.0–121.0	7	5	15	15	38	24	9	18	17	23	35	25
121.0–151.0	14	54	57	65	56	63	24	50	54	55	53	58
151.0–201.0	80	45	35	29	18	26	74	41	43	34	27	31
201.0–300.0	16	14	8	9	2	3	13	10	3	2	1	1

2.4　线性范围、检出限、定量限及加标回收率

取铁皮石斛花空白样品分别加入 6 个不同浓度的混合标准溶液,在 1.4 节 GC-MS/MS 条件下进行测定。以目标物的定量离子峰面积和内标物的定量离子峰面积的比值为纵坐标、目标物标准溶液质量浓度和内标物质量浓度的比值为横坐标,绘制线性曲线。

同时,采用在铁皮石斛花空白样品中添加目标物的方法,以 3 倍和 10 倍信噪比(*S/N*)对应的含量确定检出限(LOD)和定量限(LOQ)。

为评价方法的准确度与精密度,取数份铁皮石斛花空白样品,分别添加 20、50、500 μL 质量浓度为 1.0 mg/L 的混合标准使用液,放置 1 h 后平行测定 6 次。结果表明,125 种目标物的线性关系良好(相关系数 R^2>0.98);采用加标回收的方法确定方法的检出限及定量限分别为 0.003~0.02 mg/kg 和 0.01~0.05 mg/kg;125 种化合物的加标回收率为 62.6%~107.6%,RSD(n=6)为 1.0%~13.8%;相关数据见附表 1(www.chrom-China.com)。说明本方法重复性良好,可满足实际检测的需要。

2.5　实际样品检测

采用本研究建立的方法对贵州省食药物质试点生产企业提供的 50 份代用茶样品进行检测,其中在 2 份铁皮石斛花代用茶样品中各检出至少 1 种农药残留,检出率为 4%,分别是戊唑醇(0.25 mg/kg)、甲基对硫磷(0.015 mg/kg)、高效氯氟氰菊酯(0.18 mg/kg);为验证本方法的准确性,应用国标方法 GB 23200.113-2018 中 7.1.3 章节对阳性样品进行复检,结果为戊唑醇 0.23 mg/kg、甲基对硫磷 0.018 mg/kg、高效氯氟氰菊酯 0.21 mg/kg,检测结果无明显差异,表明本方法准确度较高。阳性样品中各目标物的 MRM 色谱图如图 5 所示。其中杀菌剂戊唑醇、杀虫剂高效氯氟氰菊酯均属于登记农药,检出量均大于 0.1 mg/kg,这可能是在铁皮石斛人工栽培种植及运输过程中为了防止出现炭疽病、白绢病、黑斑病、黑腐病、软腐病和枯萎病等病害,以及蜗牛、蛞蝓、斜纹夜蛾或红蜘蛛虫害等问题时喷洒农药导致残留,与之前文献报道的检测结果相一致[19];按照现有的标准来看,检出农药的残留量均未超过国家标准 GB 2763-2021[20]及地方标准 DBS 52/045-2020 规定的最大残留限量值[21],表明铁皮石斛种植过程相对规范,但同时也提示我们在杀虫剂、杀菌剂的使用中应予以限制和指导,规范合理用药,加强代用茶产品质量安全监管。

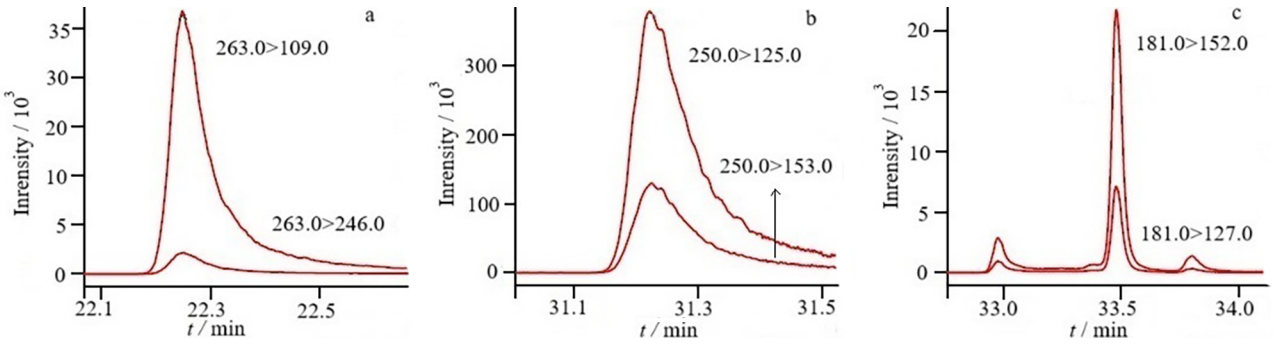


图 5　阳性样品中各目标物的 MRM 色谱图

Fig. 5　MRM chromatograms of targets in positive samples

a. parathion-methyl; b. tebuconazole; c. lambda-cyhalothrin.

3 结论

本研究建立了 M-PFC TD-1 型茶叶快速滤过型净化柱结合 GC-MS/MS 快速筛查铁皮石斛花等复杂基质代用茶中多组分农药残留的方法。该快速滤过型净化柱在净化效果方面表现优于现在主流方法，操作简单快捷，可对代用茶产品中农药残留进行高通量快速筛查，具有实际应用价值。

参考文献：

[1] Yang G, Su F F, Chen M. Modern Chinese Medicine, 2021, 23(11): 1851
杨光, 苏芳芳, 陈敏. 中国现代中药, 2021, 23(11): 1851

[2] Peng X J, Liang Y Z, Liang W H, et al. Journal of Analytical Science, 2017, 33(6): 863
彭晓俊, 梁优珍, 梁伟华, 等. 分析科学学报, 2017, 33(6): 863

[3] GH/T 1091-2014

[4] NY/T 2140-2015

[5] Hou J, Chen D, Tu F Q, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2021, 39(11): 1261
侯靖, 陈丹, 涂凤琴, 等. 色谱, 2021, 39(11): 1261

[6] Wang C M, Zhang Y, Wang D B, et al. Chinese Journal of Pesticide Science, 2021, 23(2): 405
汪春明, 张洋, 王东斌, 等. 农药学学报, 2021, 23(2): 405

[7] Huang H T, Xie S, Tu X T, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2020, 48(3): 423
黄合田, 谢双, 涂祥婷, 等. 分析化学, 2020, 48(3): 423

[8] Wan N, Pan Y B, Liang X H, et al. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(17): 324
万娜, 潘永波, 梁晓涵, 等. 食品工业科技, 2023, 44(17): 324

[9] Huang Y X, Meng Z J, Zhao L M, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2020, 38(7): 798
黄云霞, 孟志娟, 赵丽敏, 等. 色谱, 2020, 38(7): 798

[10] Wang X L, Rao Q X, Zhang Q C, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2023, 41(12): 1095
王献礼, 饶钦雄, 张其才, 等. 色谱, 2023, 41(12): 1095

[11] Liu S N, Tian X, Gao J, et al. Food Science, 2022, 43(4): 284
刘松南, 田旭, 高晶, 等. 食品科学, 2022, 43(4): 284

[12] Zhang Q, Bi S, Wu Y T, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2022, 40(6): 565
张权, 毕珊, 吴玉田, 等. 色谱, 2022, 40(6): 565

[13] Li G R, Ruan Y, Tian X Y, et al. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2024, 60(3): 277
李根容, 阮燕, 田小艳, 等. 理化检验-化学分册, 2024, 60(3): 277

[14] Tang W Y, Huang Z W, Qian G S, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2018, 36(12): 1245
唐维英, 黄泽玮, 钱广生, 等. 色谱, 2018, 36(12): 1245

[15] EU Commission Health and Consumer Protection Directorate-General. SANTE/11312/2021. Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed. [2021-11-22]. https://food.ec.europa.eu/document/download/d4786faf-c574-4222-a5c6-45086b3920b8_en? filename=pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2021-11312.pdf

[16] Zhang Y P, Zhang Q P, Li S H, et al. Food Chem, 2020, 329: 127159

[17] Jiang K L, Hu B, Wu X Q, et al. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(17): 6857
蒋康丽, 扈斌, 吴兴强, 等. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(17): 6857

[18] Liang Y, Lei C N, Wang B, et al. Journal of Instrumental Analysis, 2024, 43(3): 393
梁艳, 雷春妮, 王波, 等. 分析测试学报, 2024, 43(3): 393

[19] Gu M Y. [MS Dissertation]. Beijing: Chinese Academy of Medical Sciences, 2022
顾梦影. [硕士学位论文]. 北京: 中国医学科学院, 2022

[20] GB 2763-2021

[21] DBS 52/045-2020