

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20241021005

引用格式: 李春霞, 邓春丽, 叶彩婷, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定柚花中 317 种农药残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(1): 22–27.

LI CX, DENG CL, YE CT, *et al.* Simultaneous determination of 317 kinds of pesticide residues in pomelo flowers by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with QuEChERS [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(1): 22–27. (in Chinese with English abstract).

# QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时 测定柚花中 317 种农药残留量

李春霞, 邓春丽, 叶彩婷, 李亦文, 李诗瑶, 洪海, 陈素文, 李志, 梁辉, 梁旭霞\*  
(广东省生物制品与药物研究所, 广州 510440)

**摘要: 目的** 建立 QuEChERS 前处理法结合超高效液相色谱-串联质谱 (ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS) 同时测定柚花中 317 种农药残留量的方法。**方法** 柚花样品采用乙腈作为提取剂, 经萃取盐析处理, 采用乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶 (ethylenediamine-N-propylsilane silica gel, PSA) 和石墨化炭黑 (graphitized carbon black, GCB) 作为净化剂, 选用 ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱, 采用梯度洗脱方式在 30 min 完成 317 种目标物质的分析。电喷雾源正离子和负离子同时扫描, 采用多重反应监测 (multiple reaction monitoring, MRM) 模式、基质匹配标准曲线外标法定量。**结果** 317 种农药在该条件下在 2.0~200.0  $\mu\text{g/L}$  质量浓度范围内均线性良好, 相关系数  $r > 0.995$ , 方法定量限为 0.002~0.010 mg/kg, 在低、中、高 3 个添加水平下的平均回收率为 74.3%~120.3%, 相对标准偏差在 0.36%~10.00%。**结论** 该方法具有简单、快速、准确、灵敏等特点, 为柚花中多种农药残留的测定和柚花研制的食品安全地方标准提供了可靠的技术支持。

**关键词:** QuEChERS; 超高效液相色谱-串联质谱法; 柚花; 农药残留

## Simultaneous determination of 317 kinds of pesticide residues in pomelo flowers by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with QuEChERS

LI Chun-Xia, DENG Chun-Li, YE Cai-Ting, LI Yi-Wen, LI Shi-Yao, HONG Hai,  
CHEN Su-Wen, LI Zhi, LIANG Hui, LIANG Xu-Xia\*

(Guangdong Provincial Institute of Biological Products and Materia Medica, Guangzhou 510440, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for simultaneous determination of 317 kinds of pesticide residues in pomelo flowers by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) coupled with QuEChERS extraction. **Methods** Pomelo flowers samples were extracted with acetonitrile and salted with extraction salt pack, cleaned up by ethylenediamine-N-propylsilane silica gel (PSA) and graphitized carbon blank

收稿日期: 2024-10-21

基金项目: 广东省医学科学技术研究基金项目(C2022016); 梅州市科技计划项目(2023C0301001)

第一作者: 李春霞(1985—), 女, 硕士, 主管技师, 主要研究方向为水及涉水产品、食品理化检验。E-mail: 279714842@qq.com

\*通信作者: 梁旭霞(1972—), 女, 博士, 主任技师, 主要研究方向为食品药品质量标准。E-mail: liangxuxia@126.com

(GCB), the analytes were separated on an ACQUITY UPLC HSS T3 column to achieve the separation within 30 min. The 317 kinds of pesticides were detected in electron spray ionization with positive ion mode and electron spray ionization with negative ion mode with multiple reaction monitoring (MRM) mode and quantified by matrix matching curve external standard method. **Results** The 317 kinds of pesticides in pomelo flowers showed good linearity with correlation coefficients ( $r$ ) greater than 0.995 within the range of 2.0–200.0  $\mu\text{g/L}$ , and the limits of quantification were 0.002–0.010 mg/kg, the average recoveries at 3 spiked levels were 74.3%–120.3%, and the relative standard deviations were 0.36%–10.00%. **Conclusion** The method is simple, rapid, accurate and sensitive, can meet the rapid detection requirements of 317 kinds of pesticides in pomelo flowers and provide reliable data support for further standardizing for edible safety evaluation of pomelo flowers.

**KEY WORDS:** QuEChERS; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; pomelo flowers; pesticide residues

## 0 引言

柚子是我国南方地区农业农村经济发展的重要支柱产业之一。近代医学研究证明, 柚子对防治冠心病等心血管病有一定的疗效, 柚花的药用价值也不容忽视, 其不仅有柚子的保健药理功效, 还有生发、润燥、美容的作用。《本草纲目》<sup>[1]</sup>《民间常用草药汇编》<sup>[2]</sup>《广西中药志》<sup>[3]</sup>等文献记载: 柚花具有行气、除痰、镇痛作用, 治胃脘胸膈间痛。人们还将柚花作为菜肴食用, 例如《肠胃病中医辩证有效食疗》<sup>[4]</sup>记载治虚寒性胃痛, 采用猪肚和柚花一起煮汤, 饮汤食猪肚。柚花的芳香气味及功效成分的研究, 使其营养价值和保健功效近年来备受关注, 食用柚花成为花类的一个重要应用方向, 在食品领域有较高的开发潜能。因此, 南方省份在积极制定柚花相关的食品安全地方标准<sup>[5-6]</sup>。

在柚花期, 病虫害的发生可导致柚子的成花率低、座果率下降, 目前主要防控措施是喷洒化学农药, 因此, 有效监控柚花中农药残留量对柚花的食用推广、保障人民健康有着极其重要的意义。目前国内对农药残留的测定, 多采用气相色谱法<sup>[7-8]</sup>、气相色谱-质谱法<sup>[9-11]</sup>、气相色谱-串联质谱法<sup>[12-16]</sup>、高效液相色谱法<sup>[17-18]</sup>、高效液相色谱-串联质谱法<sup>[19]</sup>。超高效液相色谱-串联质谱(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)<sup>[20-25]</sup>特别适用于热不稳定、难挥发的农药组分如克百威、吡虫啉等农药的定性定量分析, 尤其适合多农药残留分析, 本研究依据 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》、GB 23200.121—2021《食品安全国家标准 植物源性食品中 331 种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱联用法》和相关文献报道<sup>[26-28]</sup>, 针对冻干柚花中含有大量挥发性芳香成分、较高蛋白质含量、丰富膳食纤维和低脂肪的特点, 本研究优化 QuEChERS 前处理方法, 建立了 UPLC-MS/MS 同时测定柚花中 317 种农药残留量的方法。为柚花中多农药残留的测定和柚花研制食品安全地方标准提供可靠的技术支持, 对促进柚花产业的高质量发展有着非常重要的意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器、试剂与材料

Waters TQ-S Micro 超高效液相色谱-串联质谱仪、Waters ACQUITY HSS T3 色谱柱(2.1 mm $\times$ 100 mm, 1.8  $\mu\text{m}$ )(美国 Waters 公司); IKA V3 S025 涡旋振荡器[艾卡(广州)仪器设备有限公司]; Thermo Sorvall ST8R 高速离心机(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); METTLER AE 240 电子天平(感量 0.1 mg, 梅特勒-托利多仪器上海有限公司)。

甲醇(色谱纯)、甲酸(质谱纯)、乙酸(质谱纯)、甲酸铵(质谱纯)(美国 Fisher Chemical 公司); 无水硫酸镁( $\text{MgSO}_4$ )、氯化钠( $\text{NaCl}$ )、柠檬酸钠二水合物、柠檬酸氢二钠(分析纯, 广州化学试剂厂); 乙腈(色谱纯)、乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(ethylenediamine-N-propylsilane silica gel, PSA)、石墨化炭黑(graphitized carbon black, GCB)(粒径 40–60  $\mu\text{m}$ , 批号 DX22440)(上海安谱实验科技股份有限公司); 0.22  $\mu\text{m}$  微孔滤膜(天津市津腾实验设备公司); Genin PURIST 超纯水(上海乐枫生物科技有限公司); 317 种农药标准品(质量浓度 100  $\mu\text{g/mL}$ , 纯度  $\geq$  99%)(天津阿尔塔标准物质研究院有限公司)。

柚花样品来源: 我国南方若干沙田柚种植点, 采摘柚树盛花期不同位置柚花, 每份样品取不少于 2 kg 新鲜柚花, 冷冻干燥后打成粉, 密封冷冻保存。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 标准物质和标准溶液配制

混合标准中间工作溶液: 分别移取适量体积各组农药标准溶液, 用乙腈溶解定容配制制成 1.0  $\mu\text{g/mL}$  的标准中间工作溶液,  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  冰箱中保存, 可使用 1 个月。移取适量混合标准中间工作溶液用空白柚花基质溶液配成 1.00 mL 不同质量浓度(2.0–200.0  $\mu\text{g/L}$ )的基质混合标准工作溶液, 用于做基质标准工作曲线。

#### 1.2.2 样品的制备与净化

称取 1.0 g(精确到 0.1 mg)试样于 50.0 mL 塑料离心管

中,加 9.00 mL 水涡旋混匀,静置 30 min。加入 10.00 mL 乙腈及 1 颗陶瓷均质子,剧烈振荡 1 min,加入萃取盐(4 g MgSO<sub>4</sub>、1 g NaCl、1 g 柠檬酸钠二水合物、0.5 g 柠檬酸氢二钠),剧烈振荡 1 min 后 8000 r/min 离心 5 min。定量吸取 6.00 mL 上清液至内含除水剂和净化材料的固相萃取净化管中(900 mg MgSO<sub>4</sub>、150 mg PSA、15 mg GCB),涡旋混匀 1 min,8000 r/min 离心 5 min,吸取上清液过 0.22 μm 有机相微孔滤膜,供 UPLC-MS/MS 测定。

### 1.2.3 色谱、质谱条件

#### (1) 色谱条件:

色谱柱为 ACQUITY HSS T3 (2.1 mm×100 mm, 1.8 μm),柱温 40 °C,流速 0.3 mL/min,进样量 2 μL,流动相梯度见表 1。

表 1 UPLC 流动相及参考分离条件

Table 1 Mobile phases and recommend separation conditions of UPLC

时间/min	流速/(mL/min)	水(含 2 mmol/L 甲酸铵和 0.01%甲酸)/%	甲醇(含 2 mmol/L 甲酸铵和 0.01%甲酸)/%
0.0	0.3	97	3
1.0	0.3	97	3
1.5	0.3	85	15
2.5	0.3	50	50
18.0	0.3	30	70
23.0	0.3	2	98
27.0	0.3	2	98
27.1	0.3	97	3
30.0	0.3	97	3

#### (2) 质谱条件:

电离方式:电喷雾源正离子模式(electron spray ionization with positive ion mode, ESI<sup>+</sup>)和负离子模式(electron spray ionization with negative ion mode, ESI<sup>-</sup>)同时扫描;毛细管电压:ESI<sup>+</sup> 0.5 kV, ESI<sup>-</sup> 2.5 kV;脱溶剂气温度:550 °C;脱溶剂气流量:1000 L/hr;雾化气、干燥气:氮气,碰撞气:氩气;检测方式:多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)。部分代表性农药的监测离子对、相关电压参数、扫描离子模式等参数见表 2。

## 1.3 数据处理

采用 Waters MassLynx 软件进行原始数据处理,Microsoft 2010 系列软件制表、制图,样品做 6 次平行实验,并且利用 OriginPro 8 进行统计学数据处理分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 提取、净化条件优化

由于柚花富含芳香类物质,冻干柚花蛋白质含量达到 16%以上,膳食纤维含量超过 38%,矿物质含量为 6.5%左右,脂肪含量在 1%~2%,因此,需要针对这些特质,考虑合适的提取溶剂与净化条件。

表 2 部分代表性农药的质谱参数、保留时间

Table 2 Mass spectrogram parameters, and retention time datas of typical pesticides

类别	中文名称	电离模式	母离子	子离子	锥孔电压/V	碰撞能/eV	保留时间/min
有机磷类	乙酰甲胺磷	ESI <sup>+</sup>	184.0	143.0*/125.0	18	8/20	3.11
杀虫剂	啉虫脲	ESI <sup>+</sup>	223.1	126.0*/56.1	34	20/20	4.07
除草剂	莠灭净	ESI <sup>+</sup>	228.1	186.1*/68.1	38	18/36	9.45
杀菌剂	啉菌酯	ESI <sup>+</sup>	404.1	372.0*/329.0	28	15/30	10.35
杀螨剂	苯螨特	ESI <sup>+</sup>	364.1	199.1*/105.0	20	18/20	18.28
生物农药	除虫菊素 I	ESI <sup>+</sup>	329.1	161.1*/133.1	25	10/15	22.39
植物生长调节剂	多效唑	ESI <sup>+</sup>	294.1	70.2*/125.1	20	15/40	11.32/11.60
杀虫剂	氟虫脲	ESI <sup>-</sup>	434.9	330.0*/250.0	24	15/30	15.51

注: \*为定量离子。

#### 2.1.1 试样与提取试剂料液比的确定

本研究中柚花为冻干粉状干燥试样,试样与提取试剂的料液比会影响到目标农药残留化合物的回收率。选取空白柚花样品,分别称取 1 g 试样 4 份,加 9 mL 水涡旋混匀,静置 30 min,分别加入 10 μg/kg 的农药混标溶液,然后再分别加入乙腈 3.0、5.0、7.5 和 10.0 mL,考察料液比(g:mL)为 1:3、1:5、1:7.5 和 1:10 时对农药残留物质回收率的影响。当料液比为 1:3 和 1:5 时,有机磷类等极性较强的化合物回收率小于 50%;当料液比为 1:7.5 时,基质样品中约 84%农药物质的回收率为 70%~120%;当料液比为 1:10 时,基质样品中农药物质回收率均在 74.3%~120.3%范围内;因此,确定本研究中柚花试样与提取试剂料液比为 1:10 (g:mL)。

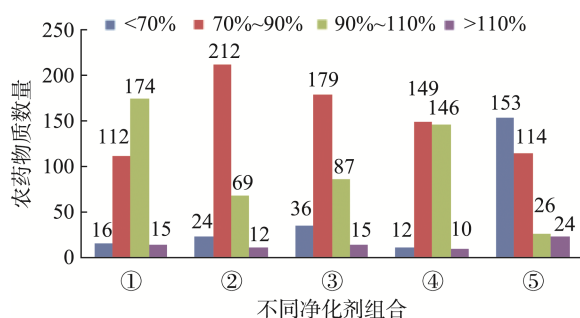
#### 2.1.2 提取溶剂的选择

因柚花粉中蛋白质含量较高,选择提取溶剂需考虑其对大多数农药有良好溶解性外,还需考虑其沉淀蛋白的性能,以减少上机干扰。乙腈作为强极性溶剂,对样品基质的渗透力较强,且乙腈在沉淀水溶性蛋白和高等级蛋白成分方面较甲醇等其他有机溶剂更完全,考虑到乙腈不能溶解膳食纤维,柚花粉中高含量的膳食纤维可通过高速离心除去。考察了用乙腈、甲醇、丙酮、乙酸乙酯、0.1%乙酸-乙腈做为提取溶剂对同一柚花样品进行前处理,发现样品提取液的颜色甲醇最深,呈棕黄色;其次是丙酮和乙酸乙酯,呈黄绿色;乙腈和 0.1%乙酸-乙腈颜色最浅,呈浅绿色,说明乙腈提取的上清液中色素类共提物较少,基质干扰相对较少,且采用乙腈提取时回收率在 70%~110%的化合物数量最多。综上,选取乙腈作为提取剂进行后续实验。

#### 2.1.3 净化剂的种类和用量的确定

实验选取 QuEChERS 方法的常用净化剂对基质样品进行

净化除杂, 从而降低干扰物对目标分析物的干扰, 提高检测的灵敏度和准确性<sup>[29-30]</sup>。柚花中糖类、有机酸和黄酮类物质含量丰富, 净化剂首先考虑使用 PSA 去除极性干扰物。另外, 干柚花中色素含量虽然不高, 但黄酮类物质柚皮苷含量超过 8.5%<sup>[28]</sup>, 本研究的样本含量更是高达 14%。柚皮苷和柚皮素都是具有平面芳香环结构以及具有六元环结构的分子, GCB 对其具有很好的选择性, 所以在净化剂中加入 GCB 可以较好地吸附它们。由于柚花粉中的脂肪含量很低, 仅有 1% 左右, 为防止某些脂溶性的农药被吸附损失, 故不考虑使用 C<sub>18</sub> 或 C<sub>8</sub> 吸附剂。



注: ①~⑤分别为 150 mg PSA、150 mg PSA+150 mg C<sub>18</sub>、150 mg PSA+150 mg C<sub>18</sub>+15 mg GCB、150 mg PSA+15 mg GCB、300 mg PSA+300 mg C<sub>18</sub>+150 mg GCB。

图1 不同净化剂体系对添加质量浓度为 20 μg/L 农药物质的加标回收率分布

Fig.1 Recovery rate distribution of different purification systems for pesticides added at a concentration of 20 μg/L

本研究考察了不同净化剂的种类和用量对农药残留目标分析物加标回收率的影响, 分别采 150 mg PSA、150 mg PSA+150 mg C<sub>18</sub>、150 mg PSA+150 mg C<sub>18</sub>+15 mg GCB、150 mg PSA+15 mg GCB、300 mg PSA+300 mg C<sub>18</sub>+150 mg GCB 5 种方案对乙腈提取液进行净化除杂处理, 考察同一添加质量浓度(20 μg/L)下 317 种农药的回收率差异。各净化体系对于柚花样品提取液的脱色效果明显, 增加净化剂用量可提高目标物的净化效果, 但从图 1 中 317 种农药物质的加标回收率分布情况来看, 净化剂用量增加后, 甲胺磷、乙酰甲胺磷等有机磷农药、除虫菊酯类等农药化合物的回收率降低了。实验表明, 针对柚花特性进行的净化剂选择分析是合理的, 选择 150 mg PSA+15 mg GCB 净化除杂可以获得更多目标分析物更佳回收率。

## 2.2 色谱、质谱条件的优化

### 2.2.1 液相色谱柱和流动相体系的选择

比较 317 种农药混合标准溶液在 ZORBAX RRHD SB-C<sub>18</sub> (2.1 mm×150 mm, 1.8 μm) 和 ACQUITY UPLC HSS T3 (2.1 mm×100 mm, 1.8 μm) 色谱柱上的分离效果, 通过实验表明, 2 种型号的色谱柱均可以实现 317 种农药物质的有效分离, 但 ACQUITY UPLC HSS T3 柱具有较尖锐的色

谱峰和更高的响应灵敏度, 更适合农药多残留分析。其原因可能是 ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱先进的 T3 键合技术提高了柱效、改善了峰形和稳定性, 独特的封尾技术确保了对极性化合物有很好地保留, 与纯水相流动相兼容, 平衡极性与非极性化合物的保留和分离具有更佳的表现。

流动相通常有甲醇和乙腈两种体系, 但它们对目标化合物响应值与峰形的影响是不同的, 本研究中选用甲醇比选用乙腈更能提高加氢峰母离子化合物或加铵峰母离子化合物的响应值。在正离子扫描模式下, 加入少量甲酸铵和甲酸可提升目标化合物的离子化程度, 从而增强其质谱峰响应值<sup>[22]</sup>。本研究通过实验, 选择水(含 2 mmol/L 甲酸铵和 0.01% 甲酸)和甲醇(含 2 mmol/L 甲酸铵和 0.01% 甲酸)作为流动相, 采用梯度洗脱方式(见表 1), 30 min 可完成 317 种目标物质的分析。

### 2.2.2 质谱条件的优化

配制质量浓度为 50 μg/L 的 317 种农药混合标准溶液, 在 MS1 Scan 模式下分别对农药进行一级质谱分析, 通过优化锥孔电压获得每种农药具有最高响应信号的母离子。在 Daughter Scan 模式下对母离子进行二级质谱分析, 优化碰撞能量, 选择响应信号最强的两个子离子分别作为定量离子和定性离子。部分代表性农药的保留时间和质谱参数见表 2。

## 2.3 方法学考察

### 2.3.1 基质效应

基质效应通常在样品离子化过程中出现, 会影响分析结果的准确性和可靠性, 主要表现为基质抑制或基质增强。不同的农药种类、不同的样品基质的基质效应不相同, 基质效应的相对强度=(基质标准溶液的峰面积/溶剂标准溶液的峰面积)×100%。

柚花样品基质较为复杂, 本研究通过分别配制质量浓度为 2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 和 200.0 μg/L 的 317 种农药混合标准的试剂空白和空白柚花基质系列标准溶液, 上机测定, 考察基质效应的影响。结果显示, 317 种农药物质的相关系数  $r$  均大于 0.995, 表明在 2.0~200.0 μg/L 范围内溶剂曲线和柚花基质曲线均具有良好的线性关系, 其中柚花基质中有 240 种物质存在弱基质效应(小于 20%)、37 种存在中等基质效应(20%~50%)、40 种存在强基质效应影响(大于 50%)。为避免基质干扰, 采用基质标准曲线法来消除基质效应带来的影响。

### 2.3.2 定量限、回收率和相对标准偏差

各物质在空白柚花基质加标 0.002 mg/kg 的浓度下进行测定, 以信噪比(S/N)为 3 和 10 时分别计算检出限和定量限; 除了吡唑啉菌胺、禾草灵、苯醚甲环唑、吡氟酰草胺、氟苯虫酰胺、甲胺磷、丙炔噁草酮的定量监测离子对在此浓度下的信噪比小于 10 但大于 3, 其余各物质在该浓度定量监测离子对的信噪比均远远大于 10, 得出各物质的定量限为 0.002~

0.010 mg/kg, 均符合国内外法规关于农药残留限量的要求。

为考察方法适用性, 分别将低(0.01 mg/kg)、中(0.05 mg/kg)、高(0.08 mg/kg) 3 个不同浓度水平的农药混合标准溶液添加到空白柚花样品中进行加标回收实验研究, 各浓度水平做 6 次平行, 结果表明, 柚花基质中 317 种农药物质在上述加标水平下的回收率在 74.3%~120.3%范围内, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)在 0.36%~10.00%, 表明该方法的准确性和精密度满足农药多残留的分析要求。

## 2.4 实际样品检测

对南方沙田柚种植区域选择了 36 个种植园, 采集了 36 个柚花样品进行检测分析, 部分样品检出农药, 检出频次较多的农药主要有噻虫胺、乙螨唑、多菌灵、多效唑、苯醚甲环唑等, 都是低毒和微毒农药, 与走访和调查了解到的柚树花期及生长期经常使用的杀虫药、防病杀菌药、植物生长调节剂用药基本一致<sup>[26-28]</sup>。六六六和滴滴涕被列为持久性有机污染物, 是制定食品安全地方标准时必须检的项目, 它们在本研究 36 份样品中均未检出。

## 3 结论

本研究利用 QuEChERS 前处理方法结合 UPLC-MS/MS, 建立了柚花中 317 种农药残留的快速测定方法。317 种农药化合物在 2.0~200.0 μg/L 质量浓度范围内线性良好, 相关系数  $r > 0.995$ , 定量限为 0.002~0.010 mg/kg, 在低、中、高 3 个浓度水平的加标回收率范围为 74.3%~120.3%, RSD 在 0.36%~10.00%, 说明本方法前处理简单, 灵敏度高、抗基质干扰能力强, 结果准确, 能满足柚花样品多农药残留检测需求, 可以为制定柚花食品安全地方标准提供可靠的技术支持。

## 参考文献

- [1] 李时珍. 本草纲目[M]. 北京: 北京人民卫生出版社, 1999.  
LI SZ. Compendium of materia medica [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1999.
- [2] 成都市卫生局. 民间常用草药汇编[M]. 成都: 四川人民出版社, 1965.  
Health Bureau of Chengdu Compiled. Compilation of commonly used folk herbs [M]. Chengdu: Sichuan People's Publishing House, 1965.
- [3] 广西僮族自治区卫生厅. 广西中药志[J]. 南宁: 广西壮族自治区人民出版社, 1959.  
Guangxi Zhuang Autonomous Region Health Department Compiled. Annals of traditional Chinese medicine in Guangxi [J]. Nanning: Guangxi Zhuang Autonomous Region People's Publishing House, 1959.
- [4] 袁克尔. 肠胃病中医辩证有效食疗[M]. 广州: 广州出版社, 2002.  
YUAN KER. Enteric disease Chinese medicine dialectical effective diet therapy [M]. Guangzhou: Guangzhou Press, 2002.
- [5] 福建省卫生健康委员会. 《食品安全地方标准 柚子花》DBS35/010-2024(闽卫监督〔2024〕22号)[EB/OL]. (2024-04-11) [2024-12-14]. <http://down.foodmate.net/info/sort/2/28295.html>

- Fujian Provincial Health Commission. Food safety local standard pomelo flower DBS35/010-2024 (Fujian Health Supervision Notice No.22 of 2024) [EB/OL]. (2024-04-11) [2024-12-14]. <http://down.foodmate.net/info/sort/2/28295.html>
- [6] 宣恩伍家台贡茶产业协会. 《宣恩柚子花茶》T/XWJTXH 003-2021[EB/OL]. (2021-06-25) [2024-12-14]. <http://down.foodmate.net/info/sort/2/14848.html>
- Xuan'en Gong Tea Industry Association. Xuan'en pomelo flower tea T/XWJTXH 003-2021 [EB/OL]. (2021-06-25) [2024-12-14]. <http://down.foodmate.net/info/sort/2/14848.html>
- [7] 马妍, 李薇, 程家丽, 等. 气相色谱法测定蔬菜中敌百虫及其降解产物敌敌畏农药残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2018, 28(14): 1676-1679.  
MA Y, LI W, CHENG JL, et al. Determination of trichlorfon pesticide residues in vegetables and its degradation product (dichlorvos) by gas chromatography method [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2018, 28(14): 1676-1679.
- [8] 钟志凌, 唐吉旺. 基于 QuEChERS 净化-气相色谱法同时测定蔬菜中 6 种有机磷类农药残留[J]. 分析测试技术与仪器, 2019, 25(1): 26-31.  
ZHONG ZL, TANG JW. Determination of six organophosphorus pesticide residues in vegetables using QuEChERS purification coupled with gas chromatography [J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2019, 25(1): 26-31.
- [9] 钟韵梅, 丛梅梅, 牟善婷, 等. QuEChERS-气相色谱-质谱联用法快速检测植物源性食品中 24 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(10): 3132-3137.  
ZHONG YM, CONG MM, MOU ST, et al. Determination of 24 kinds of pesticide residues in plant-derived foods by QuEChERS-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2019, 10(10): 3132-3137.
- [10] 谭亚军. 柑橘类水果中双甲脒及其代谢物的 QuEChERS-GC/MS 测定法[J]. 职业与健康, 2022, 38(17): 2328-2332.  
TAN YJ. Determination of amitraz and its metabolites in citrus fruits by QuEChERS-GC/MS [J]. Occupation and Health, 2022, 38(17): 2328-2332.
- [11] 袁东婕. GC/MS 法测定茶叶中双甲脒及其代谢物残留量[J]. 食品安全导刊, 2024(15): 68-71.  
YUAN DJ. Determination of residual levels of amitraz and its metabolites in tea by GC/MS method [J]. China Food Safety Magazine, 2024(15): 68-71.
- [12] 陈丽娟, 杨方, 李捷, 等. 二步净化-气相色谱-串联质谱测定茶叶中 22 种农药残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(5): 1354-1363.  
CHEN LJ, YANG F, LI J, et al. Determination of multi-pesticide residues in tea by two-step clean-up and gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(5): 1354-1363.
- [13] 景赞, 刘超, 胡丹, 等. QuEChERS-三重四级杆气质法测定香菇酱中农药残留[J]. 中国调味品, 2019, 44(7): 141-143.  
JING Z, LIU C, HU D, et al. Determination of pesticide residues in Lentinus edodes paste by QuEChERS-triple quadrupole gas chromatography-mass spectrometry [J]. China Condiment, 2019, 44(7): 141-143.
- [14] 戚文华, 李莺, 王毅红, 等. 气相色谱-串联质谱法测定鲜香菇中 25 种有机磷类农药残留[J]. 中国瓜菜, 2019, 32(2): 18-22.  
QI WH, LI Y, WANG YH, et al. Determination of 25 organophosphorus pesticide residues in shiitake by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. China Cucurbits and Vegetables, 2019, 32(2): 18-22.
- [15] 赵世红, 樊亚光, 李琦, 等. GC-MS/MS 法检测水果中双甲脒及其水解产物的 2,4-二甲基苯胺残留量[J]. 食品安全导刊, 2024(19): 73-75.  
ZHAO SH, FAN YG, LI Q, et al. Determination of 2,4-dimethylaniline

- residue in fruit by GC-MS/MS [J]. *China Food Safety Magazine*, 2024(19): 73–75.
- [16] 孙瑞卿, 秦曙, 曹俊丽, 等. QuEChERS 结合 GC-MS/MS 及 UPLC-MS/MS 测定黄花菜中 6 种农药及其代谢物残留量[J]. *农药*, 2023, 62(10): 746–752.
- SUN RQ, QIN S, CAO JL, *et al.* Residue determination of 6 pesticides and their metabolites in daylily using QuEChERS combined with GC-MS/MS or UPLC-MS/MS [J]. *Agrochemicals*, 2023, 62(10): 746–752.
- [17] 王建芳, 李斌, 赵彤, 等. QuEChERS-高效液相色谱法同时检测茶鲜叶和乌龙茶中 4 种农药残留[J]. *食品科技*, 2017, 42(8): 306–313.
- WANG JF, LI B, ZHAO T, *et al.* Residue analysis of four pesticides in oolong tea and fresh tea leaves using QuEChERS method coupled with high performance liquid chromatography [J]. *Food Science and Technology*, 2017, 42(8): 306–313.
- [18] 谭璟慧, 谢宏斌, 李贵荣, 等. 超高效液相色谱法同时测定蜂蜜中双甲脒及其代谢物残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(12): 4091–4096.
- TAN JH, XIE HB, LI GR, *et al.* Simultaneous determination of amitraz and its metabolite (2,4-dimethylaniline) residues in honey by ultra performance liquid chromatography [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2020, 11(12): 4091–4096.
- [19] 王妙, 王秀丽, 邹鹏, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定草莓中 4 种苯甲酰胺类农药残留[J]. *现代食品*, 2023, 29(19): 169–172.
- WANG M, WANG XL, KUAI P, *et al.* Determination of four kinds of benzoylurea pesticide residues in strawberry by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Modern Food*, 2023, 29(19): 169–172.
- [20] 张丽姬, 邱小元, 黄鑫, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定动物源性食品中 8 种糖皮质激素残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(22): 211–219.
- ZHANG LJ, QIU XY, HUANG X, *et al.* Determination of 8 kinds of glucocorticoids residues in food of animal origin by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2024, 15(22): 211–219.
- [21] 杨昊, 公丕学, 王骏, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定果蔬中 4 种乙撑二硫代氨基甲酸酯农药残留[J]. *中国食品卫生杂志*, 2023, 35(1): 79–85.
- YANG H, GONG PX, WANG J, *et al.* Determination of four ethylenebis dithiocarbamates in vegetables and fruits by UPLC-MS/MS [J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2023, 35(1): 79–85.
- [22] 严晓贤, 仝凯旋, 朱浙辉, 等. 改进 QuEChERS 方法结合超高效液相色谱-串联质谱法快速测定藏茶中 88 种农药残留[J]. *分析测试学报*, 2024, 43(4): 590–599.
- YAN XX, TONG KX, ZHU ZH, *et al.* Rapid Determination of 88 pesticide residues in tibetan tea by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with improved QuEChERS method [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2024, 43(4): 590–599.
- [23] 章豪, 杨挺, 吴银良, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定柚花中 15 种吡咯里西啶生物碱毒素[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(21): 41–49.
- ZHANG H, YANG T, WU YL, *et al.* Determination of fifteen pyrrolizidine alkaloids in chrysanthemums by solid phase extraction-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2024, 15(21): 41–49.
- [24] 苏漪玲, 吴延灿, 戚传勇, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定葡萄中 100 种农药及其代谢物[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(16): 6528–6536.
- SU YL, WU YC, QI CY, *et al.* Determination of 100 kinds of pesticides and their metabolites in grapes by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2021, 12(16): 6528–6536.
- [25] 刘炜, 刘行, 杨晓风, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定柑橘中呋虫胺和螺虫乙酯残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(6): 1902–1908.
- LIU W, LIU X, YANG XF, *et al.* Determination of dinotefuran and spirotetramat residue in citrus by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2020, 11(6): 1902–1908.
- [26] 范斌, 秦晓胶, 黄胜先, 等. 思州柚花期主要虫害动态及防治效果调查[J]. *现代农业科技*, 2019(18): 80–81.
- FAN B, QIN XJ, HUANG SX, *et al.* Investigation on the dynamic of main pests and the control effects during the blooming period of *Citrus grandis* in Sizhou [J]. *Modern Agricultural Technology*, 2019(18): 80–81.
- [27] 黄德平, 房志芬, 赖月连, 等. 梅县金柚农药使用监测调查与分析[J]. *中国植保导刊*, 2021, 41(4): 93–96.
- HUANG DP, FANG ZF, LAI YL, *et al.* Investigation and analysis of pesticide use in Meixian golden pomelo [J]. *China Plant Protection*, 2021, 41(4): 93–96.
- [28] 李蕊瑞, 谢静华, 尹欢欢, 等. 柚花的食用安全性评价[J]. *现代预防医学*, 2022, 49(6): 1027–1031.
- LI RR, XIE JH, YIN HH, *et al.* Food safety assessment of pomelo flower [J]. *Modern Preventive Medicine*, 2022, 49(6): 1027–1031.
- [29] 高尧华, 刘梦琳, 李林杰, 等. 气相色谱-三重四极杆质谱法测定绿茶中 35 种农药残留[J]. *分析测试学报*, 2023, 42(10): 1327–1334.
- GAO YH, LIU ML, LI LJ, *et al.* Determination of 35 pesticide residues in green tea by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2023, 42(10): 1327–1334.
- [30] 方俊兰, 张丹阳, 伊岳星, 等. 基于超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱筛查茶叶中 166 种农药残留方法研究[J]. *分析测试学报*, 2023, 42(12): 1537–1546.
- FANG JL, ZHANG DY, YI YX, *et al.* Screening of 166 pesticide residues in tea based on ultra high performance liquid chromatography- quadrupole/ electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2023, 42(12): 1537–1546.

(责任编辑: 安香玉 韩晓红)