DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20260605002
引用格式: 李莲, 赵琪钟, 周娅, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定滇黄精中 6 种农药残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(14): 166–175.
Li Lian, Zhao Qizhong, Zhou Ya, et al. Determination of 6 kinds of pesticide residues in *Polygonatum kingianum* Coll. et Hemsl. by QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(14): 166–175. (in Chinese with English abstract).

QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定滇黄精中 6 种农药残留量

李 莲, 赵琪钟*, 周 娅, 高 媛, 王润润, 王晓妃, 赵婉婷, 周晓玲, 王丽芳
(普洱市检验检测院, 普洱 665000)

摘 要: 目的 建立 QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法同时测定滇黄精中 6 种农药残留量的分析方法。**方法** 滇黄精样品粉碎后经乙酸乙腈溶液(1:99, *V*:*V*)均质提取, 采用无水硫酸镁、乙二胺-N-丙基硅烷和十八烷基键合硅胶吸附剂净化, 经高效液相色谱-串联质谱仪在正离子模式下扫描分析滇黄精中 6 种农药残留量, 采用空白基质匹配外标法定量。**结果** 6 种农药在 2~100 ng/mL 的质量浓度范围内线性关系良好, 决定系数均大于 0.995; 检出限为 0.07~0.46 μg/kg, 定量限为 0.14~0.91 μg/kg。在 3 个加标水平下, 6 种农药整体平均回收率为 90.4%~100.7%; 相对标准偏差(*n*=6)为 0.8%~2.3%, 均小于 15%。**结论** 本方法快速、高效、准确, 精密度和灵敏度高, 能满足滇黄精中 6 种农药残留定量分析要求, 可为监测滇黄精食用质量安全与药用质量均一性提供基础技术支撑。

关键词: QuEChERS; 高效液相色谱-串联质谱法; 滇黄精; 农药残留
中图分类号: TS207.3 **文献识别码:** A **文章编号:** 2095–0381(2026)14–0166–10

Determination of 6 kinds of pesticide residues in *Polygonatum kingianum* Coll. et Hemsl. by QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

LI Lian, ZHAO Qi-Zhong*, ZHOU Ya, GAO Yuan, WANG Run-Run, WANG Xiao-Fei, ZHAO Wan-Ting, ZHOU Xiao-Ling, WANG Li-Fang
(*Pu'er Inspection and Testing Institute*, *Pu'er* 665000, *China*)

ABSTRACT: Objective To establish a method for simultaneous determination of 6 kinds of pesticide residues in *Polygonatum kingianum* Coll. et Hemsl. by QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** The pulverized *Polygonatum kingianum* Coll. et Hemsl. samples were homogeneously

收稿日期: 2026-06-05
基金项目: 普洱市科技计划项目(KJXM202410260357)
第一作者: 李莲(1986—), 女, 主管药师, 主要研究方向为食品与药品质量安全分析与检测技术。E-mail: 595307155@qq.com
***通信作者:** 赵琪钟(1979—), 男, 副主任药师, 主要研究方向为食品、药品质量与安全研究。E-mail: 310352319@qq.com

extracted with ethyl acetate-acetonitrile solution (1:99, *V*:*V*). Magnesium sulfate anhydrous, primary secondary amine and octadecylsilane bonded silica gel sorbents were used for purification. The 6 kinds of pesticide residues in *Polygonatum kingianum* Coll. et Hemsl. were analyzed by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry under positive electrospray ionization mode, and quantified via matrix-matched external standard method. **Results** The 6 kinds of pesticides exhibited good linear relationships within the mass concentration range of 2–100 ng/mL, with all coefficients of determination greater than 0.995. The limits of detection were 0.07–0.46 μg/kg, and the limits of quantitation were 0.14–0.91 μg/kg. At 3 spiked concentration levels, the overall average recoveries of the 6 kinds of pesticides ranged from 90.4% to 100.7%, and the relative standard deviations (n=6) were 0.8%–2.3% (all less than 15%). **Conclusion** This method is rapid, efficient, accurate with favorable precision and sensitivity. It can meet the requirements for quantitative analysis of the 6 kinds of pesticide residues in *Polygonatum kingianum* Coll. et Hemsl., and provides fundamental technical support for monitoring the edible quality safety and medicinal quality consistency of *Polygonatum kingianum* Coll. et Hemsl.

KEY WORDS: QuEChERS; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; *Polygonatum kingianum* Coll. et Hemsl.; pesticide residues

0　引　言

滇黄精(*Polygonatum kingianum* Coll. et Hemsl.), 习称大黄精, 有节节高、马尾根、仙人余粮等别名, 其为百合科(Liliaceae)黄精属(*Polygonatum*), 其干燥根茎作为传统中药材黄精被收录于《中华人民共和国药典》(简称《中国药典》), 具有补气养阴、健脾、润肺、益肾的传统功效[1]。现代药理学研究表明, 滇黄精提取物具有抗炎、抗氧化、保肝和调节机体代谢等生理活性[2–5]。滇黄精入选我国首批药食同源中药材目录[6], 伴随药食同源政策的落地与大健康产业的蓬勃发展, 滇黄精被广泛应用于茶饮、保健品及即食零食等领域的产品开发[7–8], 作为食用原料需求量远大于药用端[9]。近年来滇黄精市场需求稳步攀升, 已被列为云南省地方重点培育特色经济作物, 在普洱、红河、楚雄等地已实现规模化人工种植[10]。滇黄精喜温暖潮湿气候的特性[11], 使其易在人工栽培过程中引发病虫害, 据报道, 主要的病害有叶斑病、根腐病等[12–13], 主要的虫害有红蜘蛛、蓟马和蚜虫等[14–16]。病虫害对滇黄精的生长、产量以及质量品质产生很大程度的负面影响, 因此生产中种植户采用各类农药浸种、田间药剂喷淋、土壤消毒等化学手段进行防控。然而农药的不规范、过量及盲目使用, 极易造成滇黄精农药残留超标, 直接威胁滇黄精食用安全与药用品质稳定性。鉴于此, 建立快捷、准确、高效的农药残留定量分析方法, 对滇黄精农药残留常态化风险监测具有重要现实意义。

近年来, 众多学者围绕黄精属植物的农药残留检测技术开展了大量探索与优化工作, 已形成多种成熟的检测体系。现有黄精农药残留检测研究已形成多技术路径互补、方法学持续递进的研究格局, 为黄精质量安全管控提供了多元技术支撑。气相色谱类技术是黄精农残广谱筛查的主流手段: 马杰等[17]采用 QuEChERS 结合气相色谱-串联质谱技术, 实现了黄精中有机氯、有机磷、拟除虫菊酯类共 74 种农药残留的广谱筛查, 奠定了多类别农残同步检测的方法基础; 李思梦等[18]依托气相色谱-质谱技术, 建立了多花黄精农药残留定量分析方法, 细化了特定基原品种的检测体系; 徐雨生等[19]采用气相色谱法, 实现了黄精中 11 种有机氯农药残留的精准检测, 进一步补充了单类别农药的高适配性检测方案。除传统色谱技术外, Li 等[20]构建荧光探针检测方法, 为黄精中草甘膦残留快速筛查提供了新型技术思路, 拓展了现场快速检测的技术路径。随着对检测灵敏度与定量准确性要求的提升, 高效液相色谱-串联质谱技术凭借高通量、高灵敏度的优势, 在黄精农残检测中得到深化应用: 何华军等[21]结合 QuEChERS 快速前处理与液相色谱-质谱联用技术, 建立了黄精中氧乐果、多菌灵、噻虫嗪等 23 种农药的残留分析方法, 验证了 QuEChERS-液相色谱-质谱体系在黄精基质中的适用性; 韩婕等[22]基于 QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱体系, 建立黄精中肟菌酯、嘧菌酯等杀菌剂的高效残留检测方法, 聚焦杀菌剂类别实现了方法学的精细化优化; 林新文等[23]整合气相色谱-质谱技术、高效液相色谱-串联质谱技术, 完成了黄精药材及种植土壤中 33 种禁用农药的残留特征分析, 将研究维度从药材本身延伸至种植环境。整体来看, 现有研究已覆盖多类检测技术与农药品种, 但针对滇黄精基质特性的专属农残检测方法仍较为缺乏。

目前同类研究中的 QuEChERS 技术常用净化吸附剂主要包括石墨化炭黑(graphitized carbon black, GCB)、乙二胺-N-丙基硅烷、十八烷基键合硅胶吸附剂(octadecyl bonded silica gel, C_{18})及磁性纳米材料等[24]; 该方法最早应用于果蔬中农药残留检测, 凭借快速、简便、经济、高效、安全的优势逐步拓展适用基质, 目前已在中药材、茶叶、

动物组织等复杂基质中得到推广并形成相关国家标准[25]。《中华人民共和国药典》(2025 年版四部 通则 2341)[26]亦明确将“QuEChERS-液相色谱-串联质谱技术”列为中药材农药残留检测的通用主流技术。然而, 相较于普通黄精及常规药食同源植物, 滇黄精根茎富含多糖、皂苷、黄酮、多酚等大量内源活性物质[27–29], 极易产生强烈基质干扰效应。现有通用型 QuEChERS-高效液相色谱-质串联谱检测体系在色谱洗脱程序、质谱离子对参数匹配、前处理净化工艺等方面难以完全适配滇黄精专属基质特征, 存在净化效果不佳、基质效应突出、方法重现性及稳定性不佳等问题, 针对滇黄精的农药残留检测方法优化研究仍较为匮乏。

基于上述研究现状, 本研究选取滇黄精种植过程中高频施用的 2 种杀虫剂(吡虫啉、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐)与 4 种杀菌剂(吡唑醚菌酯、咪鲜胺、戊唑醇、三唑酮)为目标分析物, 从质谱特征离子参数、液相流动相体系及 QuEChERS 前处理净化体系开展条件优化, 建立适配滇黄精高多糖复杂基质的 QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱检测方法, 以期完善滇黄精农残专项检测技术体系, 为本地区滇黄精规范化种植、全链条质量风险管控提供技术参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

方法优化的滇黄精来源于云南省普洱市景谷县滇黄精种植户, 采用露天种植, 种植年限为 3 年, 种植过程中未施用本研究中的 6 种目标农药。实际检测的 20 批滇黄精来源于普洱产区。滇黄精经采集、去杂、洗净、切片、晾晒干, 用粉碎机进行粉碎, 过三号筛, 置干燥器中保存待分析。

吡虫啉、吡唑醚菌酯、咪鲜胺、戊唑醇、三唑酮、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐标准品(质量浓度 100 μg/mL, 天津阿尔塔科技有限公司); 甲酸、甲酸铵(色谱纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 乙腈、甲醇(色谱纯, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司); 冰乙酸(色谱纯, 广州市西陇化工有限公司); 柠檬酸钠二水合物、柠檬酸二钠盐倍半水合物、氯化钠、无水硫酸镁、硅胶(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); GCB、C_{18}、乙二胺-N-丙基硅烷(primary secondary amine sorbent, PSA)(美国安捷伦科技公司); 0.22 μm 有机膜针式过滤器(天津津腾实验设备有限公司); 实验室用水为 GB/T 6682—2008《分析实验室用水规格和试验方法》规定的三级水。

1.2 仪器与设备

AB SCIEX 3200 三重四极杆液质联用仪(美国 AB SCIEX 公司); 1260 高效液相色谱仪(美国安捷伦科技公司); CPA225D 电子天平(精度 0.01 mg, 德国赛多利斯股份公司); 3K15 台式高速冷冻离心机(德国 SIGMA Laborzentrifugen GmbH 公司); N-EVAP 112 氮吹仪(美国 Organomation 公司); MILLI-Q Adwantage A10 型超纯水仪(美国 MILLIPORE 公司); AS20500ADT 超声波清洗器(天津兴特赛恩斯仪器有限公司); T10 高速均质器、IKA 涡旋混匀器、D-082 涡旋振荡器(德国 IKA-Werke GmbH & Co. KG 公司); 400Y 粉碎机(铂欧五金厂); DKM610C 电热恒温干燥箱(重庆雅马拓科技有限公司); XA-I高速粉碎机(江苏姜堰市银河实验仪器厂); Phenomenex Luna Omega Polar C_{18} (100 mm×2.1 mm, 1.8 μm)(美国 Phenomenex 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 水分的测定

待分析样品水分测定参照《中国药典》(2025 年版 四部 通则 0832 水分测定法 第二法 烘干法), 样品置于 105 ℃干燥, 至连续两次称重的差异不超过 5 mg 为止。样品含水量(%), 按以下公式(1)进行计算:

$$W=\frac{m_1-m_2}{m_1-m_3}\times 100 \tag{1}$$

式中: W 为样品中水分的含量, %; m_1 为称量瓶和样品的总质量, g; m_2 为称量瓶和样品干燥后的总质量, g; m_3 为称量瓶的质量, g; 100 为单位换算系数。

1.3.2 样品处理

称取粉碎成粉末(过三号筛)3 g(精确至 0.01 g)滇黄精样品, 置于 50 mL 聚苯乙烯离心管中, 加 10 mL 水浸泡 30 min, 加入 15 mL 乙酸乙腈溶液(1:99, *V*:*V*), 均质 1 min, 加入 1 颗陶瓷均质子、4 g 无水硫酸镁、1 g 氯化钠、1 g 柠檬酸钠二水合物、0.5 g 柠檬酸二钠盐倍半水合物, 剧烈振摇 2 min, 迅速置于冰水浴中冷却 10 min, 于离心机中 4000 r/min 离心 3 min。取 8 mL 离心上清液至内含净化剂(250 mg PSA、150 mg C_{18} 和 900 mg 无水硫酸镁)的 15 mL 离心管中, 涡旋混匀 1 min, 于离心机中 4000 r/min 离心 5 min, 准确移取 1 mL 离心上清液置玻璃试管中, 置于 50 ℃水浴氮吹仪中氮气缓缓浓缩至近干, 定量加入 1 mL 溶液[流动相 A-流动相 B (*V*:*V*, 1:9)], 超声溶解, 涡旋混匀, 用 0.22 μm 有机膜针式过滤器过滤, 取续滤液装于棕色进样瓶中, 待上机测定。

计算结果以干燥品计, 每个指标重复测定 3 次, 以减小随机误差并提高数据的精确度与重现性, 结果以平均值表示, 用于后续分析与比较。

1.3.3 色谱-质谱条件

(1)色谱条件

流动相: A 相为 2 mmol/L 甲酸铵–0.01%甲酸甲醇溶液(称取 0.1261 g 甲酸铵, 用 0.01%甲酸甲醇溶液溶解并稀释至 1000 mL), B 相为 2 mmol/L 甲酸铵–0.01%甲酸水溶液(称取 0.1261 g 甲酸铵, 用 0.01%甲酸水溶液溶解并稀释至 1000 mL); 色谱柱: Phenomenex Luna Omega Polar C_{18} (100 mm×2.1 mm, 1.8 μm); 柱温: 35 ℃; 进样量: 10 μL; 流速: 0.4 mL/min; 梯度洗脱。

(2)质谱条件

电离源模式: 电喷雾离子化(正离子模式); 雾化气: 氮气; 雾化气压力: 45 psi; 助加热气压力: 50 psi; 电喷雾电压: 5500 V; 离子源温度: 550 ℃。

1.3.4　标准溶液配制及标准曲线的绘制

混合标准储备液配制: 精密量取 1 mL 各农药单一标准溶液, 置于 10 mL 容量瓶中, 用乙腈稀释, 并定容至刻度线, 摇匀, 配制质量浓度为 10 μg/mL 的混合标准储备液, 将该溶液转移至棕色试剂瓶中, 密封, 放置在 4 ℃以下, 避光保存, 有效期为一个月。

混合标准使用液配制: 精密量取 1 mL 混合标准储备液, 置于 10 mL 容量瓶中, 用乙腈稀释, 并定容至刻度线, 摇匀, 配制质量浓度为 1 μg/mL 的混合标准使用液, 临用现配。

基质混合标准工作溶液配制: 参照 1.3.2 样品前处理方法, 处理滇黄精基质空白 6 个, 分别向已处理好的基质空白中, 依次加入 2、5、10、20、50、100 μL 混合标准使用液, 在常温下, 用氮气缓缓吹至近干, 精密加入 1 mL 定溶液[流动相 A-流动相 B (1:9, *V*:*V*)], 超声使溶解, 旋涡混匀, 用 0.22 μm 有机膜针式过滤器过滤, 置于棕色进样瓶中, 配制质量浓度为 2、5、10、20、50、100 ng/mL 系列基质混合标准工作溶液。

按 1.3.3 条件, 重复测定 5 次。采用空白基质匹配外标法定量, 以每种待测农药的质量浓度为横坐标(*X*, ng/mL), 对应的峰面积为纵坐标(*Y*)绘制标准曲线。

1.4　数据处理

本研究先采用 Analyst® 1.6.2 软件采集原始数据, 借助 SCIEX OS 1.3 软件完成目标物峰积分与定量计算; 采用 Excel 2007 软件开展数理整理和描述性统计分析, 再通过 Origin 2021 软件进行专业数据处理并生成可视化科研图表。

2　结果与分析

2.1　质谱检测条件优化

采用 50%乙腈水溶液分别稀释 6 种农药单一标准品, 配制质量浓度为 0.1 μg/mL 的单一标准溶液, 通过质谱外置注射泵分别将 0.1 μg/mL 的 6 种农药单一标准溶液注入质谱仪, 依次进行一级质谱全扫描(MS Scan)和二级碎裂参数优化, 确定各目标化合物的母离子、特征子离子、锥孔电压、碰撞电压等质谱参数, 从中选取响应强度高、特异性强的子离子对作为分析离子对[30]。以吡虫啉为例: 首先在 MS Scan 模式下对 50%乙腈水溶液稀释的 0.1 μg/mL 吡虫啉标准溶液进行一级全扫描, 通过全扫描得到母离子为 *m*/*z* 256.1, 依据吡虫啉的相对分子质量是 255.66, 判断吡虫啉属于$[M+H]^+$峰; 进一步对离子进行碎裂扫描, 选择两个相对丰度响应优异的特征碎片离子作为 *m*/*z* 175.1 定量离子和 *m*/*z* 209.1 定性离子。在多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式下, 对其锥孔电压和碰撞电压进行优化, 选择离子相对丰度最大值时的电压作为最佳锥孔电压及碰撞电压。参照以上步骤, 对其余 5 个农药的定量离子、定性离子及碰撞电压进行优化, 6 种目标物的保留时间、MRM 离子对和碰撞电压等质谱优化参数见表 1。

2.2　液相色谱条件优化

流动相组分及配比对目标化合物色谱峰形、保留行为、离子化效率与质谱检测灵敏度均存在显著影响[31]。本研究开展流动相组分中甲酸铵(0、2、5 mmol/L)和甲酸(0%、0.01%、0.10%)配比对 6 种农药检测效果影响的考察。结果表明, 流动相中加入甲酸铵(2 mmol/L)及甲酸(0.01%)时, 6 种待测农药离子化效果最优, 质谱响应与检测灵敏度最高; 继续提高甲酸铵、甲酸浓度, 待测物响应不再明显提升。同时高酸度、高缓冲盐体系会加剧色谱柱损耗, 持续降低柱分离性能, 缩短色谱柱使用寿命, 提高检测成本, 故无需选用更高助剂浓度。

初始、最终梯度洗脱程序如表 2、3 所示, 初始梯度洗脱程序下各目标色谱峰分离较差, 如图 1(A)所示, 达不到定量检测要求。通过调整有机相初始比例、梯度变化速率与终点洗脱维持时间优化洗脱程序, 优化后 6 种农药的分离度全部满足定量分析标准, 各组分实现有效分离, 如图 1(B)所示。综合质谱响应、色谱分离效果及色谱柱保护需求, 最终确定最优流动相: 有机相为 2 mmol/L 甲酸铵–0.01%甲酸甲醇溶液, 水相为 2 mmol/L 甲酸铵–0.01%甲酸水溶液。

表 1　6 种目标农药的仪器参数

Table 1　Instrument parameters of 6 kinds of target pesticides

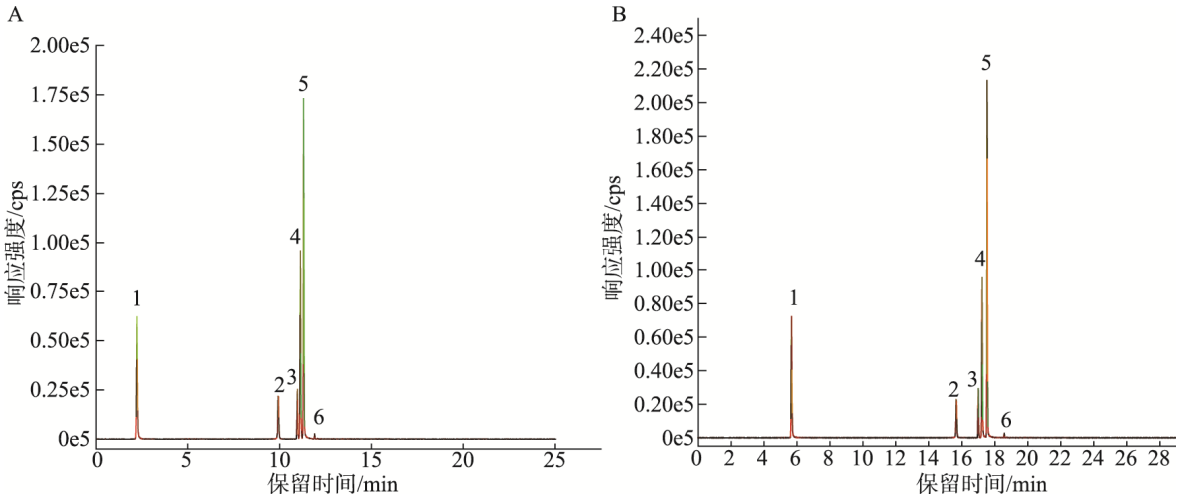
序号	化合物名称	CAS 号	保留时间/min	定量离子对(*m*/*z*)	定性离子对(*m*/*z*)	碰撞电压/V	锥孔电压/V
1	吡虫啉	138261-41-3	5.64	256.1>175.1	256.1>209.1	27, 22	45
2	吡唑醚菌酯	175013-18-0	17.45	388.1>194.1	388.1>163.1	18, 36	50
3	咪鲜胺	67747-09-5	17.14	376.2>308.0	376.2>266.0	20, 20	20
4	戊唑醇	107534-96-3	16.91	308.2>70.0	308.2>125.0	49, 47	95
5	三唑酮	43121-43-3	15.52	294.1>197.1	294.1>225.1	21, 17	70
6	甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	155569-91-8	18.50	886.5>82.1	886.5>158.1	110, 41	50

表 2 初始梯度洗脱程序
Table 2 Initial gradient elution protocol

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	5	95
3	35	65
6	45	55
9	65	35
13	95	5
25	5	95

表 3 优化后梯度洗脱程序
Table 2 Optimized gradient elution protocol

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	1	99
3	30	70
6	40	60
9	60	40
19	99	1
28	1	99



注: A. 对应表 2 梯度洗脱程序; B. 对应表 3 梯度洗脱程序。1. 吡虫啉; 2. 三唑酮; 3. 戊唑醇; 4. 咪鲜胺; 5. 吡唑醚菌酯; 6. 甲氨基阿维菌素苯甲酸盐。图 4 同。

图 1 6 种农药混合标准溶液总离子流色谱图

Fig.1 Total ion chromatogram of the mixed standard solution containing 6 kinds of pesticides

2.3 前处理净化方法的优化

本研究采用 QuEChERS 前处理方法对滇黄精样品进行提取净化。滇黄精基质组成复杂, 富含多糖、蛋白质等内源性干扰物, 对农药残留检测存在显著基质效应。因此本研究以 0.05 mg/kg 加标水平的空白基质样品为供试品, 按 1.3.2 和 1.3.3 章节完成前处理与测定; 参照《中国药典》(2025 年版 四部 2341)推荐的净化剂组合, 设置 4 组不同配比的净化剂组合, 详见表 4。系统考察各组合对滇黄精的基质净化效果及目标物回收率, 6 种目标农药在 4 组净化组合中的回收率范围为 81.3%~100.6%, 均满足农药残留定量分析的准确度要求, 结果见图 2。

结合目标物结构与基质特性进一步分析: 本研究待测的吡唑醚菌酯、咪鲜胺、戊唑醇、三唑酮、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐、吡虫啉 6 种农药均含有平面芳香苯环结构, 而 GCB 对平面芳香结构类化合物具有强吸附作用[32], 易造成目标物吸附损失, 降低方法回收率; 同时滇黄精生品色素含量低、基质颜色浅, 无需额外添加 GCB 进行脱色处理。此外, 滇黄精中多糖、极性蛋白等极性杂质占比高, PSA 可有效去除极性干扰物, C_{18} 可吸附非极性脂类杂质, 二者联用可适配滇黄精复杂基质的净化需求; 而硅胶对吡虫啉存在较强特异性吸附[33], 易导致该目标物回收率偏低, 因此本研究组合不采用硅胶作为净化剂。

综合净化效果、回收率稳定性及基质适配性, 最终优选 250 mg PSA、150 mg C_{18} 和 900 mg 无水硫酸镁作为滇黄精前处理的净化组合。该组合既可有效去除基质干扰, 又能最大程度减少目标物损耗, 保障检测结果准确可靠。

表 4 4 组净化剂组分
Table 4 Components of 4 groups of purifying agent

组名	净化剂组分				
	PSA/mg	C_{18}/mg	GCB/mg	硅胶/mg	无水硫酸镁酸镁/mg
组合一	300	300	90	300	900
组合二	300	300	/	/	900
组合三	250	300	/	/	900
组合四	250	150	/	/	900

注: /表示未使用该组分。

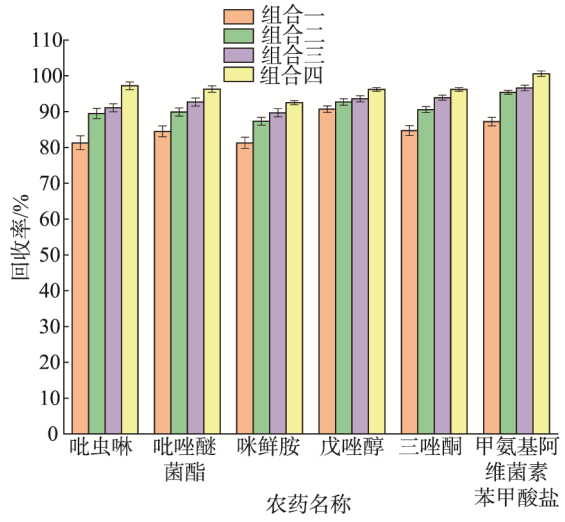


图 2　6 种农药在不同净化剂组合中的平均回收率(n=6)

Fig.2　Average recovery rates for 6 kinds of pesticides in different combinations of purification agents (n=6)

2.4　基质效应

基质效应是指样品基质背景对目标分析物的检测响应产生增强或抑制的干扰现象[34]。由于基质效应的存在会直接影响定量分析的准确性。因此定量分析中基质效应的评价、补偿和消除方法已成为各类分析检测领域重要的研究课题。本研究采用峰面积比较法来评价滇黄精不同组织中 6 种农药的基质效应。滇黄精基质效应, 按以下公式(2)进行计算:

$$基质效应=(A_{matrix}/A_{pure})\times 100 \quad (2)$$

式中: A_{matrix} 为基质匹配标准品的响应峰面积; A_{pure} 为纯溶剂标准品的响应峰面积。

当基质效应大于 100%时, 表现为基质增强效应; 当基质效应小于 100%时, 表现为基质抑制效应。滇黄精中 6 种农药的基质效应结果如图 3 所示, 可见 6 种农药在滇黄精中的基质效应值在 19%~43%范围内, 呈较强的基质抑制效应, 会削弱目标粒子的响应强度。因此, 本研究采用滇黄精空白基质提取液配制基质匹配梯度标准溶液并绘制校正曲线, 实现样品中 6 种农药残留精准定量。通过基质匹配校正模式抵消滇黄精基质干扰, 显著降低基质效应对检测结果的偏差, 提升定量数据的真实性与可靠性

2.5　方法学验证

本研究参照《中国药典》(2025 年版 四部 9101)和 GB 5009.295—2023 检测规范, 对建立的滇黄精多农药残留 HPLC-MS/MS 检测方法开展系统方法学验证, 主要包括线性关系、检出限、定量限、准确度与精密度等关键技术指标。《中国药典》2025 年版尚未明确中药材微量农药残留分析的回收率判定范围, 且滇黄精根茎富含多糖、蛋白质等复杂组分, 基质效应显著、离子抑制较强, 对微量残留定量干扰明显。因此, 本研究结合《中国药典》(2020 年版 四部 9101)与 GB 5009.295—2023 微量农残分析判定标准, 统一设定本方法合格评价依据: 回收率范围为 70%~120%、决定系数(r^2)>0.995、RSDs<15%, 且回收率 95%置信区间需完全处于 70%~120%合格区间内。

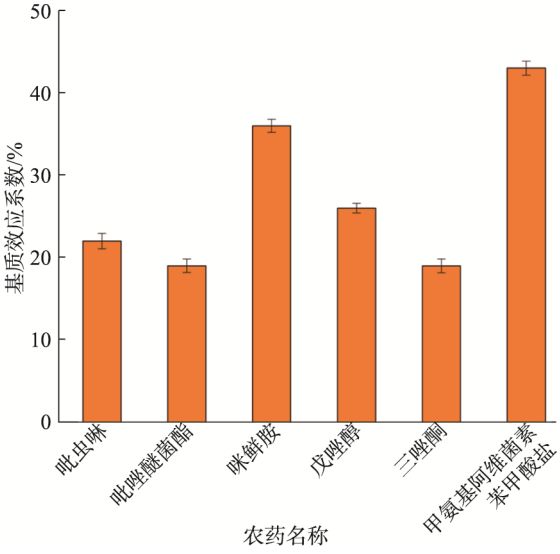


图 3　6 种农药在滇黄精中的基质效应(n=6)

Fig.3　Matrix effects of 6 kinds of pesticides in *Polygonatum kingianum* Coll. et Hemsl. (n=6)

检出限(limit of detection, LOD)与定量限(limit of quantitation, LOQ)依据《中国药典》(2025 年版 四部 2341)要求进行确定。结合 6 种目标农药理论检出水平(0.005~0.010 mg/kg), 配制接近限量水平的滇黄精空白基质加标样品, 按照 1.3.2 前处理方法制备待测液, 采用空白基质提取液逐级稀释后上机采集 MRM 色谱数据。以信噪比 $S/N\geqslant 3$ 判定方法 LOD, $S/N\geqslant 10$ 确定方法 LOQ, LOD 为 0.07~0.46 μg/kg, LOQ 为 0.14~0.91 μg/kg。各目标物 LOD、LOQ 结果如表 5 所示。同时, 在定量限浓度水平平行制备 6 组基质加标样品进行回收率验证, 完整覆盖样品前处理、基质吸附、萃取净化及仪器检测全过程误差, 保证低浓度定量数据真实可靠。

准确度与精密度试验依据 GB 2763—2026《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》规定的药用植物及同类食品最大残留限量(maximum residue limits, MRL), 其中吡虫啉 0.2 mg/kg、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐 0.02 mg/kg、吡唑醚菌酯 0.15 mg/kg、咪鲜胺 0.05 mg/kg、戊唑醇 0.2 mg/kg、三唑酮 0.1 mg/kg, 分别设置 0.5 倍、1.0 倍、1.5 倍限量 3 个梯度加标水平。每个加标水平设置 6 组平行空白基质加标, 按 1.3.2 和 1.3.3 完成前处理与仪器测定。方法学结果显示如表 5: 6 种目标农药在 2~100 ng/mL 质量浓度范围内线性关系良好, r^2 为 0.99670%~0.99968%; 平均加标回收率

为 90.4%~100.7%, RSDs 为 0.8%~2.3%, 回收率 95%置信区间为 88.72%~103.11%。所有验证指标均满足药典及国家标准允许范围, 方法准确度高、重复性好、系统误差小。

综合线性、灵敏度、准确度与精密度验证结果, 本研究建立的检测方法完全符合《中国药典》指导原则及 GB 5009.295—2023 技术规范, 能够有效克服滇黄精复杂基质带来的干扰, 可同时适用于药用、食用双重应用场景下滇黄精样品中 6 种目标农药残留的精准定量检测

2.6 本方法与参考文献方法对比分析

选取 3 篇文献中基于电喷雾正离子、MRM 扫描模式的黄精属农药残留检测方法与本研究方法进行对比分析。流动相体系方面, 本研究采用甲醇替代常规乙腈有机相。乙腈毒性较高, 易对人体肝肾功能及神经系统造成损害, 废液难降解、环境危害大且试剂成本更高; 甲醇安全性好、易降解、经济实惠, 可显著降低实验职业风险与检测成本。样品净化方面, 文献[23]未进行样品净化, 抗基质干扰能力弱; 文献[22]仅采用单一 C_{18} 净化, 更适用于杂质含量较低的滇黄精鲜品。本研究与文献[21]均针对滇黄精干燥生品开展检测, 基质复杂、干扰严重, 需通过吸附净化降低基质效应。相较于已有报道, 本方法净化剂种类更少、用量更低, 在保证净化效果的同时进一步简化操作、节约检测成本。方法学参数对比结果表明, 本研究方法的线性相关性、回收率及 RSD 整体优于已报道方法, 具有更高的准确度与精密度, 检测结果更为稳定可靠。综合安全性、经济性、操作简便性及方法学性能, 本方法更适用于滇黄精生品中 6 种目标农药残留的定量分析, 各方法对比参数详见表 6。

表 5 6 种农药在滇黄精中的方法验证参数(n=6)

Table 5 Method validation parameters for 6 kinds of pesticides in *Polygonatum kingianum* Coll. et Hemsl. (n=6)

序号	中文名称	线性方程	r^2	LODs/(μg/kg)	LOQs/(μg/kg)	加标量/(mg/kg)	平均回收率/%	RSDs/%	95%置信区间/%
1	戊唑醇	Y=687.70650X+1135.97732	0.99910	0.09	0.18	0.1	94.5	1.7	92.72~96.28
						0.2	96.7	0.9	95.86~97.54
						0.3	95.0	1.6	94.06~95.94
2	吡虫啉	Y=1048.85981X+5189.55899	0.99670	0.14	0.27	0.1	94.4	1.3	93.35~95.45
						0.2	96.3	1.5	95.25~97.35
						0.3	94.4	1.4	93.35~95.45
3	三唑酮	Y=581.62579X+1155.67812	0.99682	0.46	0.91	0.05	92.5	2.0	91.24~93.76
						0.10	93.5	1.0	92.14~94.86
						0.15	92.0	1.0	90.53~93.47
4	吡唑醚菌酯	Y=3623.43379X+9279.69476	0.99968	0.07	0.14	0.075	93.4	1.2	91.93~94.87
						0.150	93.9	1.0	92.33~95.47
						0.225	94.5	0.8	92.82~96.18
5	咪鲜胺	Y=2562.60094X+6436.76369	0.99743	0.10	0.20	0.025	90.4	1.7	88.72~92.08
						0.050	92.2	1.6	90.42~93.98
						0.075	92.1	1.4	90.11~94.09
6	甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	Y=40.99842X+81.35149	0.99843	0.40	0.81	0.01	98.4	1.9	96.30~100.50
						0.02	96.3	2.3	94.20~98.40
						0.03	100.7	2.0	98.29~103.11

表 6 本研究新建方法与参考文献方法的比较参数

Table 6 Comparison parameters between the newly established method in this study and the reference method

参数		文献[21]方法	文献[22]方法	文献[23]方法	本方法
实验样品取样量/g		3.0(干燥生品)	5.0(鲜品)	5.0(鲜品)	3.0(干燥生品)
流动相	有机相	乙腈-0.1%甲酸溶液	乙腈	乙腈-0.1%甲酸溶液(含 5 mmol/L 甲酸铵)=95:5 (V:V)	2 mmol/L 甲酸铵-0.01%甲酸甲醇溶液
	水相	0.1%甲酸溶液(含 5 mmol/L 甲酸铵)	0.1%甲酸的 0.75 mmol/L 乙酸铵溶液	0.1%甲酸溶液(含 5 mmol/L 甲酸铵)	2 mmol/L 甲酸铵-0.01%甲酸水溶液
无水硫酸镁/mg		900	/	/	900
SPA/mg		300	/	/	250

表 6(续)

参数	文献[21]方法	文献[22]方法	文献[23]方法	本方法
C_{18}/mg	300	50	/	150
GCB/mg	/	/	/	/
硅胶/mg	100	/	/	/
净化剂考察回收率/%	77.49~107.11	/	/	81.3~100.6
线性关系	r>0.9955	r>0.99	r>0.99	r^2 为 0.99670~0.99968
LOQs	0.04~3.29 μg/kg	0.010~0.016 mg/kg	0.000~0.052 mg/kg	0.14~0.91 μg/kg
LODs	0.01~0.99 μg/kg	0.003~0.005 mg/kg	0.000~0.015 mg/kg	0.07~0.46 μg/kg
方法验证加标回收率/%	75.61~114.52	82.5~98.3	84.5~105.9	90.4~100.7
RSDs/%	0.61~9.99	2.4~4.2	1.6~9.4	0.8~2.3

注: /表示从文章中未能获取到相应参数。

2.7　滇黄精实际样品中农药残留检测

采用本研究建立的 QuEChERS-HPLC-MS/MS 检测方法, 对普洱产区 20 批滇黄精样品中 6 种目标农药残留进行批量检测, 同步选取空白基质滇黄精进行 0.05、0.10、0.15 mg/kg 3 个浓度水平 6 种目标农药混合标准溶液加标, 与实际样品同步按 1.3.2 和 1.3.3 完成前处理与仪器测定, 基质匹配加标试验回收率为 90.7%~100.2%, 0.05 mg/kg 浓度 6 种目标农药混合标准溶液加标总离子流色谱图见图 4。本次 20 批滇黄精样品中 18 批次未检出待测农药, 占总样品 90%; 2 批次样品可检出目标物特征离子峰, 但残留浓度低于方法定量限, 无法准确定量, 实际样品中 6 种目标农药总离子流色谱图见图 5。

同步开展的基质匹配加标回收率满足农药残留检测方法学要求, 证实前处理及仪器检测体系稳定可靠, 检测结果可客观反映样品真实残留水平。“未检出”可能原因: (1)大部分样品来源于规模化种植户, 在种植环节未喷施目标农药; (2)目标农药自然降解完全, 施药间隔久、雨水冲刷、光照分解、作物代谢降解, 采收时残留低于仪器检出限; (3)样品经清洗及晾晒加工降低目标农药残留, 低于方法检出限; (4)种植环节施药剂量极低, 残留本底低于检出限微量残留存在。绝大多数样品无目标农药残留, 说明种植环节农药管控整体规范; 2 批次微量检测到信号除了主动喷施, 还有可能是田间药剂漂移、土壤基底微量吸收等非主动施药因素造成, 其残留水平远低于《中国药典》(2025 年版)中药材农药残留限量规定及 GB 2763—2026 限量要求, 不存在食用安全风险。

本次仅采集 20 批、来源覆盖范围有限, 仅少量样品检出微量目标物, 暂无法全面反映不同产区、不同种植模式下该农药残留整体分布特征。后续可扩大样品采集批次, 增加不同种植基地、不同采收时段、不同栽培管理模式来源样品持续开展长期监测, 积累多区域、大样本量残留数据, 系统厘清微量痕量检出样品的地域分布规律与污染诱因, 完善原料安全风险监测, 为产区规范化农药使用管控提供更充分的数据支撑

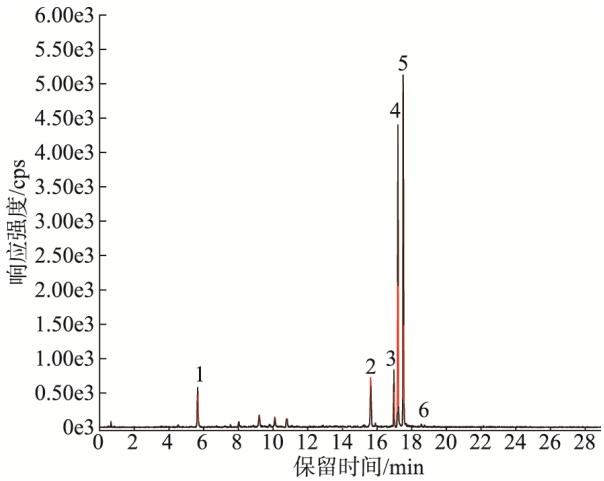


图 4　样品加标后的总离子流色谱图

Fig.4　Total ion chromatogram of sample with standard addition

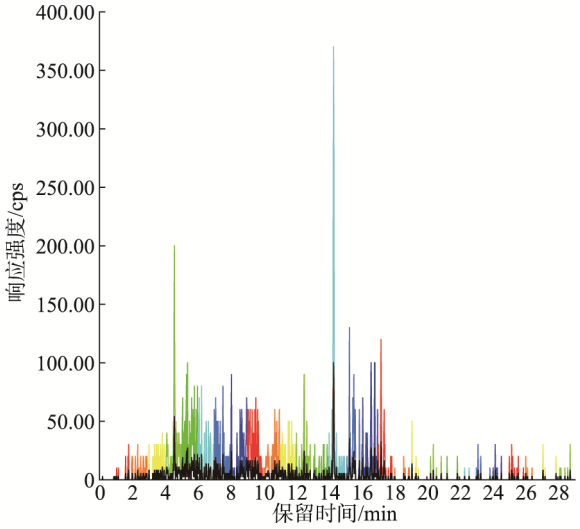


图 5　滇黄精实际样品中 6 种目标农药总离子流色谱图

Fig.5　Total ion chromatogram for the 6 kinds of targeted pesticides in actual samples of *Polygonatum kingianum* Coll. et Hemsl. Samples

3 结 论

本研究建立了基于 QuEChERS 净化结合液相色谱-串联质谱法，同时测定滇黄精中 2 种杀虫剂(吡虫啉、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐)及 4 种杀菌剂(吡唑醚菌酯、咪鲜胺、戊唑醇、三唑酮)残留的定量检测方法。方法学验证结果表明，6 种目标农药线性关系良好，平均回收率为 90.4%~100.7%，相对标准偏差为 0.8%~2.3%，且所有指标 95%置信区间均处于 70%~120%合理范围内，可满足滇黄精药食同源基质中上述农药残留的精准定量检测需求。

相较于传统检测手段，本研究优化的 QuEChERS 前处理体系有效削弱了滇黄精高多糖、高黏性复杂基质带来的干扰效应，前处理步骤简便、检测周期短、检测通量高，更适配大批量样品筛查与常态化监测工作。但本研究仍存在一定局限性，研究对象仅覆盖滇黄精种植中高频使用的 6 种农药组分，暂未涵盖植物生长调节剂、除草剂及其他新型低毒农药，且样品基质主要取自普洱市林下种植滇黄精，不同产区、不同栽培模式药材的基质差异对方法适用性的影响仍有待进一步验证与拓展。

总体而言，本方法技术成熟、可控性强、落地成本低，具备良好的行业推广前景。该检测体系可直接应用于滇黄精产地源头风险筛查、企业原料入厂质控及监管部门例行抽检，能够有效完善滇黄精专属农残精准检测技术体系，为云南省滇黄精农药残留常态化、规范化、全覆盖监测提供标准化技术依据。通过长期依托本方法开展监测数据积累，可系统明确产区农药残留污染特征与风险规律，反向指导林下规范化绿色种植与科学用药，对持续保障滇黄精药食安全、完善云药质量安全监管体系、推动滇黄精产业高质量可持续发展具有重要的理论价值与现实指导意义。

参考文献

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 一部. 北京: 中国医药科技出版社, 2025: 328–329.
National Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China [M]. Part 1. Beijing: China Medical Science and Technology Press, 2025: 328–329.

[2] 陶梦婷, 李丽霞, 王怀莹, 等. 黄精、多花黄精、滇黄精的多糖组分及其抗炎、 抗氧化作用比较[J]. 中成药, 2023, 45(4): 1367–1372.
Tao Mengting, Li Lixia, Wang Huaiying, et al. Comparison of polysaccharide components and their anti-inflammatory and antioxidant effects in *Polygonatum sibiricum* Red. , *Polygonatum cyrtonema* Hua, and *Polygonatum kingianum* Coll. et Hemsl. [J]. Chinese Traditional Patent Medicine, 2023, 45(4): 1367–1372.

[3] 周兰荠, 刘天启, 吕佳瑶, 等. 食药同源滇黄精水提物保护酒精性肝损伤的机制[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2024, 52(5): 82–96.
Zhou Lanqi, Liu Tianqi, Lu Jiayao, et al. Mechanism of water-extracted *Polygonatum kingianum* Coll. et Hemsl. extract from the same source as food and drug in protecting against alcoholic liver injury [J]. Journal of Shaanxi Normal University (Natural Science Edition), 2024, 52(5): 82–96.

[4] Yang Jingjing, Zhao Liansheng, Ma Guangyu, et al. *Polygonatum kingianum* polysaccharides delay aging through UPRmt-mediated regulation of mitochondrial function and intestinal homeostasis [J]. Food Bioscience, 2026, 80: 108854.

[5] 刘晓兰, 段俊华, 徐翔, 等. 滇黄精调节糖尿病难愈创面肠道微生态与促愈相关性研究[J]. 中药药理与临床, 2025, 41(6): 75–79, 5.
Liu Xiaolan, Duan Junhua, Xu Xiang, et al. Study on the correlation between *Polygonatum kingianum* Coll. et Hemsl. superbus regulating intestinal microecology and promoting healing in refractory diabetic wounds [J]. Pharmacology and Clinics of Chinese Materia Medica, 2025, 41(6): 75–79, 5.

[6] 卫生部通知. 卫生部关于进一步规范保健食品原料管理的通知[EB/OL]. (卫法监发 [2002]51 号). (2002-03-11) [2026-03-26]. https: //www. nhc. gov. cn/wjw/gfxwj/200203/2abc2d4088e94f129e73f74d48caa1a3. shtml
Notice from the Ministry of Health. Notice of the Ministry of Health on Further Standardizing the Management of Health Food Ingredients [EB/OL]. (Health Law Supervision [2002] No.51). (2002-03-11) [2026-03-26]. https: //www.nhc.gov.cn/wjw/gfxwj/200203/2abc2d4088e94f129e73f74d48caa1a3. shtml

[7] 杨迎, 侯婷婷, 王成, 等. 黄精茶饮的制备工艺及其免疫调节作用研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(21): 7083–7093.
Yang Ying, Hou Tingting, Wang Cheng, et al. Preparation method of Polygonatum tea drink and research on its immunomodulatory effects [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2022, 13(21): 7083–7093.

[8] 龚四丽, 管彦辉, 杨国琴, 等. 滇黄精风味果脯的制备及工艺优化[J]. 食品研究与开发, 2026, 47(4): 101–107.
Gong Sili, Guan Yanhui, Yang Guoqin, et al. Preparation and process optimization of *Polygonatum kingianum* Coll. et Hemsl. flavored fruit freserves [J]. Food Research and Development, 2026, 47(4): 101–107.

[9] 云南省林业和草原局. 云南省"十四五"林下中药材产业规划[Z]. 昆明: 云南省林业和草原局, 2022.
Yunnan Provincial Forestry and Grassland Bureau. Yunnan Province's "14th Five-Year Plan" for the understory medicinal plant industry [Z]. Kunming: Yunnan Provincial Forestry and Grassland Bureau: 2022.

[10] 宁晨晨, 刘强丽, 丁子航, 等. 云南省不同地区滇黄精的分子生物学鉴定[J]. 湖南农业科学, 2023(9): 8–13.
Ning Chenchen, Liu Qiangli, Ding Zihang, et al. Molecular biological identification of *Polygonatum kingianum* Coll. et Hemsl. from different regions in yunnan province [J]. Hunan Agricultural Sciences, 2023(9): 8–13.

[11] 杜浩, 朱响, 王树明, 等. 滇黄精研究进展[J]. 热带农业科技, 2024, 47(2): 50–56.
Du Hao, Zhu Xiang, Wang Shuming, et al. Research progress on *Polygonatum kingianum* Coll. et Hemsl. [J]. Tropical Agricultural Science & Technology, 2024, 47(2): 50–56.

[12] 李燕. 普洱市滇黄精叶斑病病原菌 *Boeremia exigua* 的鉴定及药剂防治研究[D]. 昆明: 云南农业大学, 2023: 25-30.
LI Yan. Identification and chemical control study of *Boeremia exigua*, the pathogen causing leaf spot disease in *Polygonatum kingianum* Coll. et Hemsl. leaves in Pu'er city [D]. Kunming: Yunnan Agricultural University, 2023: 25-30.

[13] 商瑞, 毛佳, 顺琴, 等. 西双版纳滇黄精根腐病病原菌分离与鉴定[J]. 热带农业科技, 2025, 48(3): 53–57.
Shang Rui, Mao Jia, Shun Qin, et al. Isolation and identification of pathogenic fungi causing root rot disease in *Polygonatum kingianum* Coll. et Hemsl. from Xishuangbanna [J]. Tropical Agricultural Science & Technology, 2025, 48(3): 53–57.

[14] Liu Rong, Chen Yurui, Wu Wang, et al. Identification of root rot pathogens, biological control, and the mechanism analysis underlying *Polygonatum kingianum* response to pathogen stress [J]. Plant Disease,

2026. DOI: 10.1094/PDIS-07-25-1436-RE

[15] 张文莉. 滇黄精林下种植技术及效益的相关探讨[J]. 农村实用技术, 2021(4): 79–80.
Zhang Wenli. Discussion on planting techniques and benefits of *Polygonatum kingianum* Coll. et Hemsl. under forest canopy [J]. Nongcun Shiyong Jishu, 2021(4): 79–80.

[16] 孙淦琳, 蔡浩升, 肖关丽, 等. 光伏板下滇黄精节肢动物多样性及主要害虫的种群动态[J]. 河南农业科学, 2024, 53(11): 93–100.
Sun Ganlin, Cai Haosheng, Xiao Guanli, et al. Biodiversity of arthropods and population dynamics of major pests under photovoltaic panels in *Polygonatum kingianum* Coll. et Hemsl. [J]. Journal of Henan Agricultural Sciences, 2024, 53(11): 93–100.

[17] 马杰, 丁野, 孙辉, 等. 基于 QuEChERS-GC-MS/MS 法同时测定湘产黄精中的 74 种农药残留[J]. 中南药学, 2021, 19(12): 2648–2654.
Ma Jie, Ding Ye, Sun Hui, et al. Simultaneous determination of 74 pesticide residues in *Polygonatum kingianum* Coll. et Hemsl. produced in Hunan province using the QuEChERS-GC-MS/MS method [J]. Central South Pharmacy, 2021, 19(12): 2648–2654.

[18] 李思梦, 陈光宇, 谢梦洲, 等. 不同产地多花黄精中农残、重金属含量及砷测定方法改进研究[J]. 亚太传统医药, 2024, 20(7): 67–71.
Li Simeng, Chen Guangyu, Xie Mengzhou, et al. Research on improvements in the determination methods for pesticide residues, heavy metals, and arsenic in *Polygonatum cyrtonema* Hua from different regions [J]. Asia Pacific Journal of traditional Chinese Medicine, 2024, 20(7): 67–71.

[19] 徐雨生, 申科, 魏颖, 等. 中国不同地区中药材黄精有机氯农药残留的检测及其安全性评价[J]. 湖北农业科学, 2022, 61(20): 153–157, 194.
Xu Yusheng, Shen Ke, Wei Ying, et al. Detection and safety evaluation of organochlorine pesticide residues in polygonatum chinense from different regions of china [J]. Hubei Agricultural Sciences, 2022, 61(20): 153–157, 194.

[20] Li H, Zhang Y, Huang J, et al. Polygonatum cyrtonema Hua residue carbon quantum dots as fluorescent probes for detecting organophosphorus pesticide residues [J]. Industrial Crops & Products, 2025, 235: 121761.

[21] 何华军, 张辉, 夏丽敏, 等. 改进 QuEChERS-液质联用法测定黄精中 23 种农药残留[J]. 浙江农业科学, 2024, 65(2): 420–426.
He Huajun, Zhang Hui, Xia Limin, et al. Improving the QuEChERS-LC-MS method for determining 23 pesticide residues in *Polygonatum kingianum* Coll. et Hemsl. [J]. Journal of Zhejiang Agricultural Sciences, 2024, 65(2): 420–426.

[22] 韩婕, 王清海, 郑雨菲, 等. 黄精典型病害高效防治药剂筛选及残留特征分析[J]. 河南农业科学, 2026, 55(1): 101–109.
Han Jie, Wang Qinghai, Zheng Yufei, et al. Screening of efficient pesticides for the control of typical diseases in Polygonatum and analysis of their residue characteristics [J]. Journal of Henan Agricultural Sciences, 2026, 55(1): 101–109.

[23] 林新文, 李颖, 宋太发, 等. 湖南道地药材黄精及其种植土壤禁用农药残留风险评价[J]. 湖南中医杂志, 2025, 41(5): 128–135, 175.
Lin Xinwen, Li Ying, Song Taifa, et al. Risk assessment of pesticide residues in *Polygonatum sibiricum* Red. a traditional chinese medicinal plant from Hunan province, and Its growing soils [J]. Hunan Zhongyi Zazhi, 2025, 41(5): 128–135, 175.

[24] 黄田田, 汤桦, 董晓倩, 等. 多壁碳纳米管 QuEChERS-气相色谱法测定茶叶中 23 种有机磷农药残留量[J]. 食品科学, 2018, 39(6): 315–321.
Huang Tiantian, Tang Hua, Dong Xiaoqian, et al. Quantitative determination of 23 organophosphorus pesticide residues in tea leaves using QuEChERS-gas chromatography for multi-walled carbon nanotube [J]. Journal of Food Science, 2018, 39(6): 315–321.

[25] 胡西洲, 杨欣悦, 胡锦奇, 等. QuEChERS 法在多残留分析领域中的研究进展和优化策略[J]. 分析科学学报, 2026, 42(2): 237–242.
Hu Xihou, Yang Xinyue, Hu Jinqi, et al. Research progress and optimization strategies of QuEChERS method in multi-residue analysis [J]. Journal of Analytical Science, 2026, 42(2): 237–242.

[26] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 四部. 北京: 中国医药科技出版社, 2025: 676–682.
National Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China [M]. Part 4. Beijing: China Medical Science and Technology Press, 2025: 676–682.

[27] 张铮洋, 鲍泥满, 李艳娟, 等. 液相色谱-质谱法分析结合对照品对照鉴定滇黄精 20 种化学成分[J/OL]. 辽宁中医杂志, 1-9. [2026-06-03]. https: //link. cnki. net/urlid/21. 1128. R. 20250312. 1859. 026.
Zhang Zhengyang, Bao Niman, Li Yanjuan, et al. Analysis of 20 chemical components in Polygonatum odoratum using liquid chromatography-mass spectrometry combined with reference standards [J/OL]. Liaoning Journal of Traditional Chinese Medicine, 1-9. [2026-06-03]. https: //link.cnki.net/urlid/21.1128.R.20250312.1859.026.

[28] 李安琳, 李文竞, 吴望, 等. 不同黄精根茎中黄酮、氨基酸和酚酸类物质成分的系统比较[J]. 应用与环境生物学报, 2024, 30(2): 353–359.
Li Anlin, Li Wenjing, Wu Wang, et al. Systematic comparison of flavonoids, amino acids, and phenolic acids in different *Polygonatum rhizomes* [J]. Chinese Journal of Applied & Environmental Biology, 2024, 30(2): 353–359.

[29] Li Q, Li K, Yang J, et al. Rapid identification of chemical components in *Polygonatum kingianum* Collett & Hemsl. based on UHPLC-Q-exactive orbitrap MS coupled with molecular networking [J]. Journal of Chromatography B, 2026, 1272: 124943.

[30] 毛静春, 李莲, 曾侣斌, 等. 液相色谱-四极杆/线性离子阱质谱法同时测定焙炒咖啡中 154 种农药及其代谢物残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(9): 233–243.
Mao Jingchun, Li Lian, Zeng Lubin, et al. Simultaneous determination of 154 kinds of pesticides and their metabolites in roasted coffee by liquidchromatography-quadrupole/linear ion trap mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(9): 233–243.

[31] 全红娜, 金松子, 雷勇胜, 等. 反相高效液相色谱中流动相选择与优化的研究进展[J]. 现代药物与临床, 2014, 29(10): 1190–1194.
Quan Hongna, Jin Songzi, Lei Yongsheng, et al. Research advances in the selection and optimization of mobile phases in reversed-phase high performance liquid phromatography [J]. Modern Drug and Clinical Research, 2014, 29(10): 1190–1194.

[32] 周逸凡, 陈艳芳, 张丽莎, 等. 中药材中乙烯利残留量检测方法的研究[J]. 分析测试学报, 2024, 43(11): 1829–1834.
Zhou Yufang, Chen Yanfang, Zhang Lisha, et al. Research on detection methods for ethrin residues in traditional chinese medicinal materials [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2024, 43(11): 1829–1834.

[33] Chen Jingyu, Huang Xin, Wang Li, et al. Dummy template surface molecularly imprinted polymers based on silica gel for removing imidacloprid and acetamiprid in tea polyphenols [J]. Journal of Separation Science, 2020, 43(9): 1742-1751.

[34] 尤明慧, 杨宁霞, 张长秋, 等. 食用菌中农药残留检测的基质效应及其补偿[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(16): 156–167.
You Minghui, Yang Ningxia, Zhang Changqiu, et al. Matrix effect and its compensation in pesticide residue detection in edible fungi [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(16): 156–167.

(责任编辑: 韩晓红　蔡世佳)