

## 安全监测

## 超高效液相色谱-串联质谱检测蔗糖中 47 种农药残留量的方法\*

谭菊英<sup>1</sup>, 蒋洁<sup>1</sup>, 刘庄蔚<sup>1</sup>, 何虹<sup>1</sup>, 杨欣智<sup>1</sup>, 朱健萍<sup>1</sup>,  
邓鸣<sup>1</sup>, 徐光辉<sup>2</sup>, 王健<sup>2,3</sup>, 赵庄<sup>1\*\*</sup>, 卢日刚<sup>1\*\*</sup>

(1. 广西壮族自治区药品检验研究院, 南宁 530021; 2. 中粮崇左糖业有限公司/广西壮族自治区甘蔗产业链延伸工程研究中心, 崇左 532200; 3. 中粮营养健康研究院有限公司/营养健康与食品安全北京市重点实验室, 北京 102209)

**摘要 目的:** 建立超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)同时测定蔗糖中 47 种农药残留量的方法。**方法:** 蔗糖样品经酸性乙腈提取, 氮气吹干浓缩, 采用 LC-MS/MS 进行分析检测, 在多反应检测模式(MRM)下, 用空白基质标准曲线-内标法进行定量。**结果:** 各待测物质在一定浓度范围内线性良好( $r > 0.995$ ), 检测限为  $0.01 \sim 2.00 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。分别在蔗糖样品中添加 47 种农药标准溶液  $10, 25, 50 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 进行标准添加回收试验, 方法回收率为  $71.0\% \sim 106.0\%$ , 重复性 RSD 为  $0.90\% \sim 8.5\%$ 。15 批蔗糖样品中 2 批检出噻虫嗪、噻虫胺, 其余均未检出。**结论:** 该方法具有前处理简单快捷、灵敏、准确等优点, 符合农药残留检测要求, 满足蔗糖中农药残留检测需要, 可用于蔗糖的质量控制。**关键词:** 蔗糖; 农药残留; 液相色谱-质谱; 多反应监测模式; 基质效应; 内标法

中图分类号: R 917      文献标识码: A      文章编号: 0254-1793(2024)06-0979-11  
doi: 10.16155/j.0254-1793.2024.06.08

## Determination of 47 pesticide residues in sucrose by UPLC-MS/MS\*

TAN Ju-ying<sup>1</sup>, JIANG Jie<sup>1</sup>, LIU Zhuang-wei<sup>1</sup>, HE Hong<sup>1</sup>,  
YANG Xin-zhi<sup>1</sup>, ZHU Jian-ping<sup>1</sup>, DENG Ming<sup>1</sup>, XU Guang-hui<sup>2</sup>,  
WANG Jian<sup>2,3</sup>, ZHAO Zhuang<sup>1\*\*</sup>, LU Ri-gang<sup>1\*\*</sup>

(1. Guangxi Institute for Drug Control, Nanning 530021, China; 2. COFCO Chongzuo Sugar Co., Ltd., /Guangxi Engineering Research Center of Sugarcane Industry Chain, Chongzuo, Congzuo 532200, China; 3. COFCO Nutrition and Health Research Institute Co., Ltd., /Beijing Key Laboratory of Nutrition & Health and Food Safety, Beijing 102209, China)

**Abstract Objective:** To establish a UPLC-MS/MS method for the simultaneous determination of 47 pesticide residues in Sucrose. **Methods:** The residues in the sample were extracted by acidic acetonitrile, concentrated by blow dry with nitrogen gas and then analyzed by using LC-MS/MS with multiple reaction monitoring (MRM). Blank matrix standard curve with internal standard method was used to determine the residue contents. **Results:** Each substance to be tested had good linearity relationship within certain concentration ( $r > 0.995$ ). The limits of quantification (LOQ) were  $0.01 \sim 2.00 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ . The recoveries of 47 pesticide residues at three

\* 广西重点研发计划项目: 药用辅料蔗糖质量控制关键技术开发及产业化(桂科 AB22035032); 广西科技重大专项计划项目: 医药用高端蔗糖产品生产应用关键技术开发与产业化示范(桂科 AA22117005)

\*\* 通信作者 赵庄 Tel: (0771) 5827898; E-mail: 549858047@qq.com

卢日刚 Tel: (0771) 5828428; E-mail: 634088891@qq.com

第一作者 Tel: (0771) 5828448; E-mail: tjy800224@sina.com

levels of 10, 25 and 50  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  were from 71.0% to 106.0% with the RSD of 0.90%–8.5% in sucrose. 2 batches in 15 batches of sucrose samples were detected thiamethoxam and thiamethoxam, while the rest were not detected. **Conclusion:** The method is simple, rapid and characterized with acceptable sensitivity and accuracy to meet the requirements of the determination of analysis, and this developed procedure is suitable for the determination of pesticide residues in Sucrose, can be used for quality control of sucrose.

**Keywords:** sucrose; pesticide residues; liquid chromatography – mass spectrometry; multi reaction monitoring mode (MRM); matrix effect; internal standard method

蔗糖是我国的重要战略物质,在国民生产中有着重要的地位,在食品、药品等作用广泛<sup>[1]</sup>。我国的蔗糖主要来源于甘蔗,在甘蔗种植生长的过程中,为了提高产量及防治病虫害,不可避免地使用到除草剂、杀虫剂、植物生长调节剂等各类农药。根据中华人民共和国国家标准《GB 2763 – 2021 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》<sup>[2]</sup>、中华人民共和国农业行业标准《NY/T 2254 – 2012 甘蔗生产良好规范》<sup>[3]</sup>,前期与种植户及生产企业走访调研,共统计出甘蔗种植过程中涉及的农药有 80 种。蔗糖作为药用辅料的质量标准收载于 2020 年版《中华人民共和国药典》四部<sup>[4]</sup>。目前我国蔗糖虽然在医药行业使用广泛,但其主要应用于口服溶液剂,更高级别的应用如注射剂用糖、疫苗用糖的产品较少。为了提升产品质量,增加产品的附加值,提高产品的竞争力,发展高端蔗糖产业,需要对蔗糖产品进行更为严格的质量控制<sup>[5]</sup>。由于蔗糖主要来源于甘蔗,甘蔗种植中残留地农药可能在蔗糖中残留,为更好的考察和控制蔗糖的质量,需建立蔗糖中农药残留的检测方法。本文参考相关文献<sup>[6–20]</sup>,建立了超高效液相色谱 – 串联质谱检测蔗糖中 47 种农药残留量的方法,后续还将继续建立方法测定其余的农药。此次所建立的方法前处理简单,方法灵敏、准确,可作为蔗糖质量控制的有效手段。

## 1 仪器与试剂

LC – MS – 8050 – 超高效液相色谱 – 三重四极杆串联质谱仪(岛津公司)、XS205 型电子分析天平(Mettler Toledo 公司,精度 0.01 mg)、UNIVERSAL320 R 离心机(Hettich 科技有限公司)。

甲醇为色谱纯(ThermoFisher 公司),其他试剂为色谱纯。水为娃哈哈蒸馏水。47 种农药单个标准物质来源于天津阿尔塔科技有限公司,浓度均为 100  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ; 氘代莠去津、氘代倍硫磷混合内标来源于上海安

谱实验科技股份有限公司,浓度均为 50  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

## 2 方法与结果

### 2.1 分析条件

岛津 GIST – AQ UPLC  $C_{18}$  色谱柱(150 mm  $\times$  2.1 mm, 3.0  $\mu\text{m}$ ),流动相 A 为 0.05% 甲酸水溶液(含 10 mmol  $\cdot \text{L}^{-1}$  甲酸铵),流动相 B 为 0.05% 甲酸甲醇溶液(含 10 mmol  $\cdot \text{L}^{-1}$  甲酸铵),梯度洗脱(0 ~ 1 min, 70% A  $\rightarrow$  60% A; 1 ~ 10 min, 60% A  $\rightarrow$  20% A; 10 ~ 11 min, 20% A  $\rightarrow$  5% A; 11 ~ 13 min, 5% A; 13 ~ 13.5 min, 5% A  $\rightarrow$  0% A; 13.5 ~ 15 min, 0% A; 15 ~ 15.2 min, 0% A  $\rightarrow$  70% A; 15.2 ~ 18 min, 70% A),流速为 0.35 mL  $\cdot \text{min}^{-1}$ ,柱温为 40  $^{\circ}\text{C}$ ,进样量为 5  $\mu\text{L}$ 。电喷雾离子源(ESI),正负离子同时监测模式(硝磺草酮、甲磺草胺、氟苯虫酰胺为负离子模式,其余物质为正离子模式),监测模式为分时间段(每一物质采集保留时间前后 1 min)的多反应监测(MRM)模式,雾化气流量为 3 L  $\cdot \text{min}^{-1}$ ,加热气流量为 10 L  $\cdot \text{min}^{-1}$ ,接口温度为 300  $^{\circ}\text{C}$ ,脱溶剂温度为 526  $^{\circ}\text{C}$ ,DL 管温度为 250  $^{\circ}\text{C}$ ,加热块温度为 400  $^{\circ}\text{C}$ ,干燥气流量为 10 L  $\cdot \text{min}^{-1}$ ,各化合物参考监测离子对,碰撞能量等参数见表 1,总离子流图见图 1。

### 2.2 溶液制备

**2.2.1 混合标准储备液** 精密量取各农药标准溶液各 0.1 mL,置于同一 10 mL 量瓶,加入丙酮 0.2 mL,混匀,用乙腈稀释至刻度,摇匀,即得(1  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )。

**2.2.2 内标溶液** 精密量取氘代莠去津、氘代倍硫磷的混合内标溶液 0.5 mL,置于 5 mL 量瓶中,用乙腈稀释至刻度,摇匀,即得(5  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )。

**2.2.3 供试品溶液** 取各批蔗糖样品,经粉碎机粉碎研磨成粉末,取约 2 g,精密称定,置于 50 mL 离心管中,分别精密加入内标溶液 20  $\mu\text{L}$ 、1% 乙酸乙腈溶液 10 mL,涡旋 5 min,静置,取上清液经 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜滤过,弃去初滤液约 3.5 mL,精密量取续滤液

表 1 47 种农药的保留时间和质谱参数  
 Tab.1 Retention time and MS parameters of 47 pesticides

序号 (No.)	农药 (pesticide)	$t_R$ / min	前体离子 (precursor ion) $m/z$	产物离子 (product ion) $m/z$	Q1/V	CE	Q3/V
1	乙草胺(acetochlor)	10.777	270.10	148.20	-13.0	-19.0	-16.0
			270.10	133.20	-14.0	-33.0	-14.0
2	甲草胺(alachlor)	12.637	270.20	238.15	-13.0	-9.0	-12.0
			270.20	162.25	-13.0	-20.0	-18.0
3	莠灭净(ametryn)	9.431	228.20	186.10	-11.0	-18.0	-20.0
			228.20	96.20	-11.0	-24.0	-11.0
4	阿特拉津(atrazine)	8.318	216.30	174.20	-11.0	-17.0	-19.0
			216.30	104.10	-11.0	-27.0	-12.0
5	氘代莠去津(atrazine-d5)	8.261	221.15	179.20	-11.0	-18.0	-19.0
			221.15	101.20	-11.0	-25.0	-11.0
6	保棉磷(azinphos-methyl)	9.229	318.20	132.20	-12.0	-12.0	-14.0
			318.20	160.20	-12.0	-6.0	-19.0
7	丁草胺(butachlor)	12.619	312.20	238.20	-15.0	-12.0	-27.0
			312.20	162.20	-16.0	-21.0	-18.0
8	硫线磷(cadusafos)	12.038	271.10	159.10	-13.0	-13.0	-17.0
			271.10	97.10	-14.0	-36.0	-11.0
9	多菌灵(carbendazim)	3.947	192.10	160.10	-10.0	-18.0	-17.0
			192.10	132.20	-10.0	-29.0	-17.0
10	克百威(carbofuran)	6.610	222.30	123.20	-11.0	-19.0	-14.0
			222.30	165.20	-11.0	-12.0	-18.0
11	氯虫苯甲酰胺(chlorantraniliprole)	9.000	484.00	453.00	-14.0	-16.0	-24.0
			484.00	286.00	-14.0	-13.0	-15.0
12	异噁草酮(clomazone)	9.083	240.10	125.10	-12.0	-19.0	-14.0
			240.10	99.00	-12.0	-45.0	-11.0
13	噻虫胺(clothianidin)	3.633	250.20	169.10	-12.0	-13.0	-19.0
			250.20	132.10	-12.0	-18.0	-14.0
14	氰草津(cyanazine)	6.139	241.10	214.10	-12.0	-16.0	-11.0
			241.10	214.20	-12.0	-17.0	-24.0
15	二嗪磷(diazinon)	11.792	305.30	169.20	-15.0	-20.0	-19.0
			305.00	277.10	-15.0	-14.0	-20.0
16	乐果(dimethoate)	4.105	230.20	199.00	-11.0	-8.0	-22.0
			230.20	125.10	-11.0	-19.0	-14.0
17	呋虫胺(dinotefuran)	2.150	203.30	129.20	-10.0	-12.0	-14.0
			203.30	157.20	-10.0	-8.0	-17.0
18	敌草隆(diuron)	8.470	233.10	72.10	-12.0	-21.0	-14.0
			233.10	160.00	-11.0	-22.0	-18.0
19	灭线磷(ethoprophos)	10.644	243.10	131.05	-12.0	-20.0	-14.0
			243.10	173.05	-12.0	-14.0	-19.0
20	吡氟禾草灵(fluzifop)	12.368	384.00	282.20	-19.0	-20.0	-21.0
			384.00	328.10	-19.0	-17.0	-17.0
21	地虫硫磷(fonofos)	11.761	247.20	109.20	-12.0	-19.0	-12.0
			247.20	137.05	-12.0	-11.0	-15.0
22	噻唑膦(fosthiazate)	7.553	284.10	104.20	-14.0	-20.0	-22.0

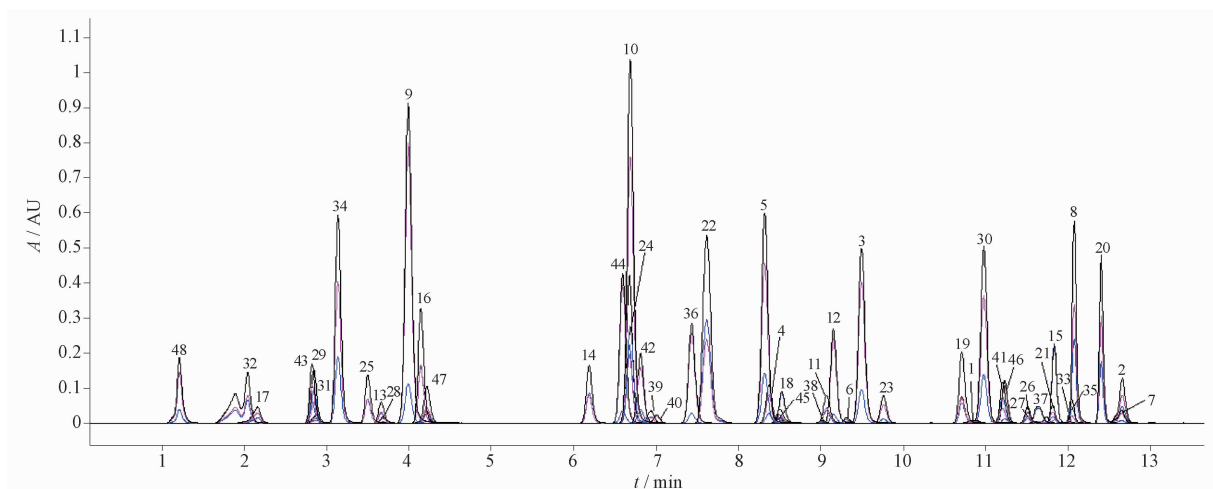
表 1(续)

序号 (No.)	农药 (pesticide)	$t_R$ / min	前体离子 (precursor ion) $m/z$	产物离子 (product ion) $m/z$	Q1/V	CE	Q3/V
			284.10	228.10	-14.0	-10.0	-17.0
23	氯吡嘧磺隆(halosulfuron - methyl)	9.707	435.10	182.15	-13.0	-18.0	-20.0
			435.10	83.15	-13.0	-53.0	-17.0
24	环嗪酮(hexazinone)	6.638	253.20	171.20	-13.0	-15.0	-19.0
			253.20	71.10	-13.0	-32.0	-14.0
25	吡虫啉(imidacloprid)	3.480	256.10	209.10	-13.0	-17.0	-23.0
			256.10	175.20	-13.0	-20.0	-20.0
26	水胺硫磷(isocarbophos)	11.438	273.10	231.10	-13.0	-10.0	-25.0
			273.10	121.10	-10.0	-26.0	-13.0
27	甲基异硫磷(isofenphos - methyl)	11.443	332.10	231.10	-10.0	-15.0	-25.0
			332.10	273.10	-16.0	-6.0	-14.0
28	硝磺草酮(mesotrione)	3.674	338.20	291.30	12.0	12.0	13.0
			338.20	212.30	17.0	29.0	13.0
29	灭多威(methomyl)	2.822	163.10	88.20	-12.0	-9.0	-20.0
			163.10	106.20	-12.0	-11.0	-12.0
30	异丙甲草胺(metolachlor)	10.907	284.30	252.20	-14.0	-15.0	-13.0
			284.00	176.20	-14.0	-24.0	-19.0
31	久效磷(monocrotophos)	2.866	224.10	127.10	-11.0	-15.0	-14.0
			224.10	193.10	-11.0	-8.0	-21.0
32	氧乐果(omethoate)	2.040	213.90	183.10	-11.0	-10.0	-20.0
			213.90	155.10	-11.0	-15.0	-17.0
33	甲拌磷(phorate)	11.961	261.20	75.10	-10.0	-8.0	-16.0
			261.20	47.20	-10.0	-39.0	-19.0
34	甲基硫环磷(phosfolan - methyl)	3.113	228.00	168.10	-11.0	-15.0	-18.0
			228.00	109.10	-11.0	-26.0	-12.0
35	辛硫磷(phoxim)	11.996	299.10	129.20	-15.0	-10.0	-14.0
			299.10	153.20	-15.0	-8.0	-17.0
36	抗蚜威(pirimicarb)	7.368	239.20	182.20	-12.0	-15.0	-20.0
			239.00	137.20	-12.0	-22.0	-15.0
37	丙环唑(propiconazole)	11.577	342.10	159.10	-10.0	-26.0	-17.0
			342.10	205.00	-17.0	-17.0	-15.0
38	苯嘧磺草胺(saflufenacil)	8.929	501.10	349.10	-26.0	-26.0	-18.0
			501.10	459.00	-24.0	-14.0	-24.0
39	西玛津(simazine)	6.878	202.10	104.20	-10.0	-24.0	-12.0
			202.10	132.20	-10.0	-19.0	-14.0
40	甲磺草胺(sulfentrazone)	6.933	385.20	307.20	11.0	25.0	20.0
			385.20	199.20	11.0	35.0	23.0
41	虫酰肼(tebufenozide)	11.146	353.10	133.20	-18.0	-18.0	-14.0
			353.10	297.30	-18.0	-8.0	-15.0
42	丁噻隆(tebuthiuron)	6.758	229.00	116.10	-12.0	-26.0	-13.0
			229.00	157.10	-12.0	-26.0	-17.0
43	噻虫嗪(thiamethoxam)	2.813	292.20	211.20	-11.0	-12.0	-11.0
			292.20	181.20	-11.0	-21.0	-20.0
44	甲基托布津(thiophanate - methyl)	6.520	343.10	151.10	-10.0	-19.0	-17.0

表 1(续)

序号 (No.)	农药 (pesticide)	$t_R$ / min	前体离子 (precursor ion) $m/z$	产物离子 (product ion) $m/z$	Q1/V	CE	Q3/V
			343.10	268.10	-10.0	-10.0	-14.0
45	抗倒酯(trinexapac-ethyl)	8.445	253.00	207.10	-13.0	-11.0	-11.0
			253.00	185.20	-13.0	-10.0	-21.0
46	氟苯虫酰胺(flubendiamide)	11.167	681.20	254.30	13.0	27.0	11.0
			681.30	274.30	13.0	17.0	11.0
47	甲咪唑烟酸(imazapic)	4.184	276.20	163.20	-14.0	-25.0	-18.0
			276.20	86.20	-14.0	-25.0	-10.0
48	杀螟丹(cartap hydrochloride)	1.209	237.95	73.20	-12.0	-26.0	-15.0
			238.15	150.10	-12.0	-14.0	-16.0

注(note):每一物质的第一行离子对为定量离子对,第二行为定性离子对(the first row of ion pairs for each substance is a quantitative ion pair, and the second row is a qualitative ion pair)



1~46. 同表 1(same as Tab. 1)

图 1 总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram

5 mL 置于 15 mL 离心管中,氮气吹至近干,用 0.1% 乙酸乙腈-水(50:50)混合溶液定容至 1 mL,涡旋 3 min 使溶解,以 6 000 r · min<sup>-1</sup> 离心 5 min,取上清液,即可。

**2.2.4 混合标准溶液** 精密量取标准储备液 20、50 μL 及 0.1、0.25、0.5、0.75、1.0 mL,分别置于 10 mL 量瓶中,精密加入内标储备液 0.1 mL,用 0.1% 乙酸乙腈-水(50:50)混合溶液稀释至刻度,摇匀,作为标准曲线溶液 1~7,质量浓度分别为 2、5、10、25、50、75、100 ng · mL<sup>-1</sup> (内标质量浓度 50 ng · mL<sup>-1</sup>)。

**2.2.5 基质匹配混合标准溶液** 取空白基质样品按照供试品溶液项下操作至“氮气吹至近干”,精密

加入“2.2.4”项下各标准曲线溶液各 1 mL,涡旋 3 min 使溶解,6 000 r · min<sup>-1</sup> 离心 5 min,取上清液,作为基质匹配标准曲线溶液 1~7,质量浓度分别为 2、5、10、25、50、75、100 ng · mL<sup>-1</sup> (内标质量浓度 50 ng · mL<sup>-1</sup>)。

### 2.3 样品测定

取“2.2”项下供试品溶液、基质匹配混合标准溶液各 5 μL,注入 LC-MS/MS 仪,测定,采用基质匹配内标标准曲线法计算含量(以氘代莠去津为内标)。

### 2.4 方法学验证

**2.4.1 专属性** 取 0.1% 乙酸乙腈-水(50:50)混

合溶液、空白基质溶液,按“2.1”项的测定条件测定,结果表明,溶剂及基质空白样品对各待测物质无干扰,专属性良好。

**2.4.2 仪器精密度** 取“2.2.5”项下基质匹配混合标准曲线溶液3、5,按“2.1”项下的测定条件连续测定6次,结果各物质定量、定性离子与内标峰面积比值的RSD在0.29%~8.0%,精密度结果良好。

**2.4.3 灵敏度** 精密量取“2.2.4”项下标准曲线溶液2(浓度 $5\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ )0.1、0.2、0.5、1.0 mL,分别置于10 mL量瓶中,用0.1%乙酸乙腈-水(50:50)混合溶液定容至刻度,摇匀,作为检测限用标准溶液,备用。按“2.2.5”项下方法制备基质匹配检测限溶液,按“2.1”项下的测定条件测定。以信噪比不低于3:1时的浓度作为检测限,以信噪比不低于10:1

时的浓度作为定量限,根据供试品溶液制备方法换算为 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,具体结果见表2。

**2.4.4 线性及基质效应考察** 取“2.2.4”项下混合标准溶液、“2.2.5”项下各基质匹配混合标准溶液,按“2.1”项下的测定条件注入仪器,以各成分的质量浓度 $X$ 为横坐标、各成分峰面积与内标峰面积的比值 $Y$ 为纵坐标,绘制标准曲线,并计算基质效应[(基质匹配混合标准溶液标准曲线的斜率与无基质匹配混合标准溶液曲线斜率的比值-1) $\times$ 100%]<sup>[15]</sup>。结果表明,部分待测物质存在基质效应,故为排除基质效应的影响,本文使用基质匹配混合标准溶液,47种农药基质匹配内标标准曲线均呈良好的线性关系,相关系数0.9956~0.9996。具体结果见表2。

表2 47种农药的线性方程、相关系数、检测限、定量限、基质效应结果

Tab.2 Linear equation, correlation coefficient, limit of detection, limit of quantitation, matrix effect of 47 pesticides

序号 (No.)	农药 (pesticide)	线性范围 (linear range)/ ( $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	线性方程 (linear quation)	$r$	LOD/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	LOQ/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	基质效应 (matrix effect)/ %
1	乙草胺(acetochlor)	5~100	$Y=0.04831X-0.00169$	0.9993	1.5	5	-18.5
2	甲草胺(alachlor)	2~100	$Y=0.4498X-0.01351$	0.9991	0.5	1.67	-25.4
3	莠灭净(amectryn)	2~100	$Y=2.326X-0.07378$	0.9991	0.25	0.83	3.1
4	阿特拉津(atrazine)	2~100	$Y=0.4142X-0.00634$	0.9996	0.05	0.17	-9.3
5	氘代莠去津(atrazine-d5)	/	/	/	/	/	/
6	保棉磷(azinphos-methyl)	2~100	$Y=0.0581X-0.00145$	0.999	0.25	0.83	-3.4
7	丁草胺(butachlor)	5~100	$Y=0.1823X-0.00491$	0.9991	2	6.67	-24.3
8	硫线磷(cadusafos)	2~100	$Y=1.29456X-0.04606$	0.999	0.05	0.17	-23.4
9	多菌灵(carbendazim)	2~75	$Y=3.95462X+0.04374$	0.9961	0.02	0.05	17.4
10	克百威(carbofuran)	2~100	$Y=1.131X-0.01396$	0.9994	0.02	0.05	1.8
11	氯虫苯甲酰胺(chlorantraniliprole)	2~100	$Y=0.2623X-0.00665$	0.9991	0.1	0.33	-25.7
12	异噁草酮(clomazone)	2~100	$Y=1.341X-0.04864$	0.9989	0.1	0.33	-2.3
13	噻虫胺(clothianidin)	2~100	$Y=0.1699X-0.00525$	0.9992	0.1	0.33	3.0
14	氰草津(cyanazine)	2~100	$Y=0.4532X-0.01397$	0.9992	0.02	0.05	-4.4
15	二嗪磷(diazinon)	2~100	$Y=0.959X-0.03406$	0.9991	0.5	1.67	-4.0
16	乐果(dimethoate)	2~100	$Y=0.8123X-0.0176$	0.9993	0.05	0.17	2.5
17	呋虫胺(dinotefuran)	2~100	$Y=0.2073X-0.00555$	0.9983	0.07	0.23	0.6
18	敌草隆(diuron)	2~100	$Y=0.4194X-0.00574$	0.9996	0.5	1.67	-11.5
19	灭线磷(ethoprophos)	2~100	$Y=0.3658X-0.01169$	0.9993	0.5	1.67	-36.6
20	吡氟禾草灵(fluzifop)	2~100	$Y=1.0825X-0.04063$	0.999	0.05	0.17	-2.2
21	地虫硫磷(fonofos)	2~100	$Y=0.1461X-0.0048$	0.9992	0.5	1.67	4.7
22	噻唑膦(fosthiazate)	2~100	$Y=2.03901X-0.06546$	0.9991	0.05	0.17	2.6
23	氯吡嘧磺隆(halosulfuron-methyl)	2~100	$Y=0.2974X-0.00832$	0.9992	0.5	1.67	-1.2
24	环嗪酮(hexazinone)	2~75	$Y=3.728X+0.02042$	0.9995	0.02	0.05	16.8
25	吡虫啉(imidacloprid)	2~100	$Y=0.336X-0.00849$	0.9994	0.05	0.17	3.3

表 2(续)

序号 (No.)	农药 (pesticide)	线性范围 (linear range)/ (ng · mL <sup>-1</sup> )	线性方程 (linear equation)	<i>r</i>	LOD/ (μg · kg <sup>-1</sup> )	LOQ/ (μg · kg <sup>-1</sup> )	基质效应 (matrix effect)/ %
26	水胺硫磷(isocarbophos)	2~100	$Y=0.1352X-0.00156$	0.9994	0.5	1.67	-5.0
27	甲基异硫磷(isofenphos-methyl)	2~100	$Y=0.1365X+0.00075$	0.9956	0.25	0.83	-10.2
28	硝磺草酮(mesotrione)	2~100	$Y=0.06171X+0.00261$	0.9968	0.25	0.83	22.9
29	灭多威(methomyl)	2~100	$Y=0.44145X-0.00334$	0.9993	0.05	0.17	3.1
30	异丙甲草胺(metolachlor)	2~100	$Y=2.057X-0.06894$	0.9992	0.1	0.33	-13.2
31	久效磷(monocrotophos)	2~100	$Y=0.07685X-0.00055$	0.9992	0.25	0.83	7.7
32	氧乐果(omethoate)	2~100	$Y=0.8083X-0.01085$	0.9993	0.1	0.33	-3.6
33	甲拌磷(phorate)	2~100	$Y=0.01632X-0.0044$	0.9973	0.5	1.67	-16.5
34	甲基硫环磷(phosfolan-methyl)	2~100	$Y=2.052X-0.05607$	0.9993	0.05	0.17	4.3
35	辛硫磷(phoxim)	2~100	$Y=0.1931X-0.00451$	0.9995	0.5	1.67	-45.4
36	抗蚜威(pirimicarb)	2~100	$Y=1.4957X-0.04122$	0.9992	0.5	1.67	2.9
37	丙环唑(propiconazole)	5~100	$Y=0.3072X-0.0087$	0.9992	2	6.67	-7.0
38	苯嘧磺草胺(saflufenacil)	5~100	$Y=0.02666X-0.0009$	0.9992	0.6	2	-6.2
39	西玛津(simazine)	2~100	$Y=0.1038X-0.00131$	0.9994	0.25	0.83	2.6
40	甲磺草胺(sulfentrazone)	2~100	$Y=0.09468X+0.00089$	0.9996	0.05	0.17	25.3
41	虫酰肼(tebufenozide)	2~100	$Y=0.37865X-0.00968$	0.9986	0.25	0.83	-34.7
42	丁噻隆(tebuthiuron)	2~100	$Y=0.8379X-0.01558$	0.9994	0.1	0.33	0.1
43	噻虫嗪(thiamethoxam)	2~100	$Y=0.4355X+0.00964$	0.9985	0.01	0.02	2.0
44	甲基托布津(thiophanate-methyl)	2~100	$Y=2.172X-0.06973$	0.9992	0.1	0.33	-0.8
45	抗倒酯(trinexapac-ethyl)	5~100	$Y=0.1305X-0.00173$	0.9994	2	6.67	-7.3
46	氟苯虫酰胺(flubendiamide)	2~100	$Y=0.5663X-0.02058$	0.9986	0.02	0.05	18.8
47	甲咪唑烟酸(imazapic)	2~100	$Y=0.2271X-0.00343$	0.9986	0.1	0.33	-2.8
48	杀螟丹(cartap hydrochloride)	2~100	$Y=0.701X-0.01628$	0.9992	0.05	0.17	-35.4

**2.4.5 回收率和重复性** 取不含各待测物质的空白基质蔗糖样品约 2 g, 共 18 份, 分别置于 50 mL 离心管中, 分别精密加入“2.2.1”项下混合标准储备液 20、50、100 μL (每一体积各加 6 份)、“2.2.2”项下内标溶液 20 μL, 再分别精密加入 1% 乙酸乙腈 10 mL, 按照“2.2.3”项制备回收率供试液。待测物质的质量浓度分别为 10、25、50 ng · mL<sup>-1</sup>, 相当于含量 10、25、50 μg · kg<sup>-1</sup>。结果各物质的回收率在 71.0% ~ 106.0%, 重复性 RSD 在 0.90% ~ 8.5%, 回收率及重复性均能符合农药残留测定的要求, 结果见表 3。

**2.4.6 溶液稳定性** 取“2.4.5”项浓度为 10 μg · kg<sup>-1</sup> 的 1 份供试品溶液, 分别于 0、3、4、6、8、10、12 小时测定, 计算回收率及精密度, 结果各时间峰面积的 RSD 在 0.59% ~ 5.8%, 说明溶液 12 h 内稳定。

## 2.5 样品测定结果

取 15 批蔗糖样品测定, 结果 2 批次检出噻虫嗪、噻虫胺, 其余均未检出。样品信息及测定结果见表 4。

## 3 讨论

### 3.1 提取溶剂及稀释溶剂的选择

查阅文献<sup>[7-11]</sup>, 各文献基本使用在农药残留检测中应用广泛的乙腈提取, 且由于蔗糖易溶于水, 不溶于乙腈, 选用乙腈提取可以最大限度地防止蔗糖带入供试液给后续测定及仪器带来干扰。部分农药对 pH 较为敏感, 文献[7]使用 0.1% 乙酸乙腈直接提取后测定, 文献[9]使用乙腈提取, 30% 乙腈水作为稀释溶剂; 经实验比较待测物质在 0.1% 乙酸乙腈和乙腈中的响应, 部分物质如杀螟丹在酸性乙腈中的响应远优于乙腈; 由于流动相梯度从大比例水相开始洗脱, 使用 0.1% 乙酸乙腈作为稀释溶剂时部分物质存在峰前延现象, 峰形欠佳; 溶剂更换为

表3 回收率和重复性测定结果(%)

Tab.3 Recovery and repeatability results of 47 pesticides

序号 (No.)	农药 (pesticide)	10 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$		25 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$		50 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	
		回收率 (recovery)	重复性 (repeatability)(RSD)	回收率 (recovery)	重复性 (repeatability)(RSD)	回收率 (recovery)	重复性 (repeatability)(RSD)
1	乙草胺(acetochlor)	95.7	5.0	88.1	2.3	87.8	3.5
2	甲草胺(alachlor)	92.9	3.1	84.5	2.9	85.4	2.9
3	莠灭净(ametryn)	101.8	4.1	94.2	2.2	90.2	1.4
4	阿特拉津(atrazine)	97.5	3.7	89.6	1.2	89.7	2.7
5	氘代莠去津(atrazine-d5)	/	/	/	/	/	/
6	保棉磷(azinphos-methyl)	100.5	5.0	88.6	3.2	88.0	1.5
7	丁草胺(butachlor)	98.0	2.8	85.6	1.4	86.5	2.8
8	硫线磷(cadusafos)	99.0	3.6	86.9	1.6	85.6	2.8
9	多菌灵(carbendazim)	100.9	5.1	98.7	2.3	103.2	1.4
10	克百威(carbofuran)	101.3	4.3	91.3	2.2	92.1	1.5
11	氯虫苯甲酰胺(chlorantraniliprole)	96.5	4.4	83.2	1.0	84.4	3.1
12	异噁草酮(clomazone)	102.9	4.0	89.8	1.9	89.9	2.0
13	噻虫胺 clothianidin)	105.8	4.1	91.8	1.8	93.1	1.5
14	氰草津(cyanazine)	101.6	3.7	91.2	1.7	91.6	1.7
15	二嗪磷(diazinon)	96.8	4.0	82.9	1.5	87.9	2.4
16	乐果(dimethoate)	97.8	3.9	84.5	3.6	86.1	4.7
17	呋虫胺(dinotefuran)	104.4	6.5	91.0	2.6	91.2	1.7
18	敌草隆(diuron)	101.3	3.8	91.9	1.6	92.4	2.7
19	灭线磷(ethoprophos)	96.4	5.2	83.3	5.6	89.1	6.5
20	吡氟禾草灵(fluzifop)	102.9	4.0	89.0	2.2	89.3	1.5
21	地虫硫磷(fonofos)	102.3	3.8	89.9	2.3	88.4	3.3
22	噻唑膦(fosthiazate)	103.2	4.2	90.2	2.3	91.6	1.8
23	氯吡嘧磺隆(halosulfuron-methyl)	100.9	4.3	87.3	1.9	88.2	1.7
24	环嗪酮(hexazinone)	99.4	4.9	95.7	2.4	100.1	1.4
25	吡虫啉(imidacloprid)	105.0	4.4	92.1	2.1	92.9	1.7
26	水胺硫磷(isocarbophos)	96.5	4.5	86.9	2.7	88.3	2.0
27	甲基异硫磷(isofenphos-methyl)	92.4	5.7	87.2	2.3	88.4	4.0
28	硝磺草酮(mesotrione)	103.4	7.3	104.6	2.2	102.6	2.4
29	灭多威(methomyl)	100.8	4.1	92.1	2.2	92.4	1.8
30	异丙甲草胺(metolachlor)	99.3	3.1	91.6	1.2	90.1	2.0
31	久效磷(monocrotophos)	98.3	6.1	94.0	1.8	96.7	3.2
32	氧乐果(omethoate)	97.3	3.1	90.0	4.9	91.5	2.1
33	甲拌磷(phorate)	96.8	2.4	89.6	3.1	86.7	2.3
34	甲基硫环磷(phosfolan-methyl)	103.2	4.2	91.7	2.2	92.5	1.6
35	辛硫磷(phoxim)	95.9	4.9	88.4	2.6	89.6	2.2
36	抗蚜威(pirimicarb)	102.1	4.2	90.1	2.6	91.6	2.0
37	丙环唑(propiconazole)	102.3	3.5	88.6	1.9	89.5	0.9
38	苯嘧磺草胺(saflufenacil)	102.3	5.3	92.1	2.9	90.4	2.2
39	西玛津(simazine)	102.3	4.2	91.7	2.1	92.4	1.6
40	甲磺草胺(sulfentrazone)	106.0	5.2	99.3	2.5	97.5	2.3
41	虫酰肼(tebufenozide)	98.8	3.7	89.4	1.9	89.6	2.4

表 3(续)

序号 (No.)	农药 (pesticide)	10 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$		25 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$		50 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	
		回收率 (recovery)	重复性 (repeatability)(RSD)	回收率 (recovery)	重复性 (repeatability)(RSD)	回收率 (recovery)	重复性 (repeatability)(RSD)
42	丁噻隆(tebuthiuron)	101.5	4.3	91.6	1.6	92.1	1.6
43	噻虫嗪(thiamethoxam)	100.4	5.5	95.7	1.9	96.9	2.1
44	甲基托布津(thiophanate-methyl)	94.5	6.8	89.2	2.3	90.8	1.6
45	抗倒酯(trinexapac-ethyl)	99.7	4.1	92.4	2.8	92.9	2.2
46	氟苯虫酰胺(flubendiamide)	101.9	5.0	90.8	3.0	92.8	1.8
47	甲咪唑烟酸(imazapic)	92.5	4.0	80.5	5.1	84.6	6.5
48	杀螟丹(cartap hydrochloride)	73.6	8.5	71.0	4.1	72.2	6.0

0.1% 乙酸乙腈-水(50:50)混合溶液时(pH 3.97)各物质响应及峰形均较好,故选择该混合溶液作为稀释溶剂。同时部分物质如杀螟丹在不同的供试品溶液 pH 中提取效率不同,分别使用 0.1%、1%、2%、

3% 乙酸乙腈作为溶剂提取(供试品溶液 pH 分别为 6.32、4.87、4.55、3.71),部分物质在 0.1% 的回收率远低于 1%,1%、2%、3% 的回收率基本一致,故选择 1% 乙酸乙腈作为提取溶剂。

表 4 样品信息及测定结果( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

Tab. 4 Sample information and measurement results of 47 pesticides

序号 (No.)	生产(提供)企业 [production (provider) enterprise]	品名 (product name)	批号 (batch)	噻虫嗪 (thiamethoxam)	噻虫胺 (clothianidin)
1	企业 1(enterprise 1)	细砂(fine sand)	/	/	/
2	企业 1(enterprise 1)	自产原糖 1(self-produced raw sugar 1)	2022.12.16 0360 0361 09:30 分	0.530	1.155
3	企业 2(enterprise 2)	蔗糖(sucrose)	X16S200515	/	/
4	企业 1(enterprise 1)	自产原糖 2(self-produced raw sugar 2)	2022.12.16 0366 0368 14:00 分	0.589	1.163
5	企业 1(enterprise 1)	中砂(medium sand)	/	/	/
6	企业 1(enterprise 1)	进口原糖(imported raw sugar)	/	/	/
7	企业 3(enterprise 3)	蔗糖(sucrose)	20200221981	/	/
8	企业 3(enterprise 3)	蔗糖(sucrose)	20200220936	/	/
9	企业 3(enterprise 3)	蔗糖(sucrose)	20201215279	/	/
10	企业 4(enterprise 4)	蔗糖(sucrose)	18LG0072	/	/
11	企业 4(enterprise 4)	蔗糖(sucrose)	19LG00481	/	/
12	企业 5(enterprise 5)	蔗糖(sucrose)	4171R1	/	/
13	企业 5(enterprise 5)	蔗糖(sucrose)	19120 06890	/	/
14	企业 6(enterprise 6)	蔗糖(sucrose)	精制 037	/	/
15	企业 7(enterprise 7)	蔗糖(sucrose)	2020.03.09	/	/

### 3.2 提取方式及净化方式的选择

由于蔗糖为颗粒,为了更好地提取,将其粉碎研磨成粉末后能增大样品与有机溶剂的接触面积,从而提高提取率。拟参考文献<sup>[7-11]</sup>使用 PSA、C<sub>18</sub>、无水硫酸镁净化,经试验:在标准溶液中加入一定量的净化试剂,离心,过滤后测定,比较加入净化剂前后待

测物质响应的变化,结果 PSA、C<sub>18</sub> 对部分待测物质有强吸附作用,响应下降,无水硫酸镁则对部分待测物质响应有增强作用。考虑蔗糖成分单一、纯度高、含有的杂质较少,且使用酸性乙腈提取可以最大限度的减少蔗糖的带入,故不再对其进行净化,供试液的处理更为简单、方便、快捷。

### 3.3 基质效应的考察

本研究对蔗糖中 47 种农药的基质效应情况进行了考察。参考文献[15]计算并考察基质效应,从表 2 中可以看出,用 LC-MS/MS 测定蔗糖的 47 种农药中,28 种表现为基质抑制效应,19 种表现为增强效应;23 种基质效应在  $\pm 5\%$  之内,14 种基质效应在  $\pm (5\% \sim 20\%)$ ,表现为弱基质效应,10 种农药表现为中等基质效应。因此,为减少基质效应,提高定量的准确度,故使用基质匹配的标准溶液进行定量。

### 3.4 色谱、质谱条件的优化

分别使用安捷伦 AdvanceBio Peptide C<sub>18</sub> (150 mm × 2.1 mm, 3.0 μm)、岛津 GIST-AQ UPLC C<sub>18</sub> (150 mm × 2.1 mm, 3.0 μm) 色谱柱分离,结果后者分离效能优于前者,通过优化梯度洗脱程序实现 47 种农药的有效分离。在全扫描模式下定性确定 47 种农药的保留时间和特征离子,选择丰度高、质量数大的特征离子作为母离子;再用产物离子搜索进行优化,得到子离子及其相应的 Q1、CE、Q2 等最佳测定参数;根据各物质的保留时间分别设置了每一物质的采集时间段,设置驻留参数等,提高了响应的灵敏度,最终建立了正负离子同时检测的多反应检测模式方法。

### 3.5 检测目标物的选择

由于目前我国法规对蔗糖中农药残留的品种和限度还未有确切的规定,关于蔗糖农残测定何种品种可借鉴的资料及文献较少,故根据文献<sup>[2-3]</sup>及前期调研,共统计出甘蔗种植过程中涉及的农药有 80 种,故暂时将这 80 种农药作为测定目标,本次建立了 47 种农残的测定方法,后续还将继续建立其他农残的测定方法。

## 4 结论

本文建立了蔗糖中农药残留的测定方法,该方法使用酸性乙腈提取,无需净化,前处理方便快捷;使用正负离子同时检测的分时间段多反应检测模式,高效、灵敏;使用基质匹配标准曲线内标法定量,准确度与精密度、重复性等均能满足农药多残留检测要求。本次测定 15 批产品,其中 2 批原糖检出少量的农药,说明在蔗糖生产的过程中农药有一定的残留,有必要对蔗糖产品进行农药残留的测定。使用本文所建立的方法可用于蔗糖的质量控制,有助于发展高端蔗糖产业,提升蔗糖的附加值。

## 参考文献

- [1] 保国裕,常国炜,蓝艳华. 蔗糖的功能性质[J]. 甘蔗糖业, 2023, 52(4):71  
BAO GY, CHANG GW, LAN YH. Functional properties of sucrose [J]. Sugar Canes, 2023, 52(4):71
- [2] GB 2763-2021 食品中农药最大残留限量[S]. 2021  
GB 2763-2021 National Food Safety Standard—Maximum Residue Limits for Pesticides in Food[S]. 2021
- [3] NY/T 2254-2012 甘蔗生产良好农业规范[S]. 2013  
NY/T 2254-2012 Good Agricultural Practice for Sugarcane[S]. 2013
- [4] 中华人民共和国药典 2020 年版. 四部[S]. 2020:823,239  
ChP 2020. Vol IV[S]. 2020: 823,239
- [5] 王刚,刘鲁杰,秦建国,等. 新型分离纯化技术在药用蔗糖制备工艺中的应用[J]. 化学试剂, 2023, 45(7):10  
WANG G, LIU LJ, QIN JG, et al. Application of novel separation and purification technology for the preparation of medicinal sucrose [J]. Chem Reagents, 2023, 45(7):10
- [6] 刘刚. 我国甘蔗用农药登记及最大残留限量标准制定新进展[J]. 甘蔗糖业, 2021, 50(4):42  
LIU G. New progresses in registration and MRL of sugarcane pesticides in China[J]. Sugar Canes, 2021, 50(4):42
- [7] 黄惠明,吴水金,李跃森,等. 超高效液相色谱串联质谱法检测甘蔗中多种农药残留[J]. 福建分析测试, 2017, 26(4):49  
HUANG HM, WU SJ, LI YS, et al. Determination of pesticide residues in sugarcane by ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Fujian Anal Test, 2017, 26(4):49
- [8] 曾秋霞,黄敏兴,郑冰仪,等. 气相色谱-串联三重四极杆质谱法测定甘蔗中苯酰胺类农药残留[J]. 甘蔗糖业, 2022, 51(3):44  
ZENG QX, HUANG MX, ZHENG BY, et al. Determination of benzamide pesticide residues in sugarcane by gas chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry [J]. Sugar Canes, 2022, 51(3):44
- [9] 李长成,黄敏兴,陈其钊,等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱检测甘蔗中 15 种有机磷农药残留量的方法研究[J]. 甘蔗糖业, 2021, 50(6):25  
LI CC, HUANG MX, CHEN QZ, et al. The determination of 15 organic phosphorus pesticide residues in sugarcane by QuEChERS-UPLC-MS/MS[J]. Sugar Canes, 2021, 50(6):25
- [10] 高裕锋,甄振鹏,郭剑雄,等. 高效液相色谱串联质谱测定甘蔗中 12 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 甘蔗糖业, 2013, (1):58  
GAO YF, ZHEN ZP, GUO JX, et al. Determination of 12 carbamate pesticide residues in sugarcane by HPLC-MS/MS[J]. Sugar Canes, 2013, (1):58
- [11] BOZENA L, GULZHAKHAN I, PIOTR K, et al. Multi-residue methods for the determination of over four hundred pesticides in solid and liquid high sucrose content matrices by tandem mass

- spectrometry coupled with gas and liquid chromatograph[J]. *Talanta*, 2016, 151:51
- [12] 刘莞汐, 左甜甜, 王莹, 等. 山楂叶中 127 种农药多残留检测分析[J]. *药物分析杂志*, 2022, 42(9):1586  
LIU YX, ZUO TT, WANG Y, *et al.* Determination and analysis of 127 pesticide residues in hawthorn leaves[J]. *Chin J Pharm Anal*, 2022, 42(9):1586
- [13] 王成龙, 刘佳, 徐振林, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测 6 种样品基质中百草枯农药残留[J]. *药物分析杂志*, 2022, 42(12):2155  
WANG CL, LIU J, XU ZL, *et al.* Determination of paraquat residues in 6 sample matrices by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Pharm Anal*, 2022, 42(12):2155
- [14] 李道霞, 周佳, 姚欢, 等. dMRM 模式下的高效液相色谱串联质谱法同时检测蔬菜中 327 种农药残留[J]. *中国果菜*, 2022, 42(6):36  
LI DX, ZHOU J, YAO H, *et al.* Determination of 327 pesticide residues in vegetables by HPLC-MS/MS with dynamic multi-reaction monitoring [J]. *China Fruit Veget*, 2022, 42(6):36
- [15] 高娜, 乔颖, 刘雪红, 等. Sin-QuEChERS-GC-MS/MS 法快速测定人参中 47 种残留农药[J]. *药物分析杂志*, 2022, 42(12):2145  
GAO N, QIAO Y, LIU XH, *et al.* Rapid determination of 47 kinds of pesticide residues in Ginseng Radix et Rhizoma by Sin-QuEChERS-GC-MS/MS[J]. *Chin J Pharm Anal*, 2022, 42(12):2145
- [16] 闫琪颖, 王晓蕾, 苏建, 等. 基于多元统计学的北沙参主产地农药残留状况分析[J]. *药物分析杂志*, 2023, 43(4):644  
YAN QY, WANG XL, SU J, *et al.* Analysis of pesticide residues in Radix Glehniae from main habitats based on the multivariate statistics analysis[J]. *Chin J Pharm Anal*, 2023, 43(4):644
- [17] GB 23200.8-2016 食品安全国家标准水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留量的测定气相色谱-质谱法[S]. 2017  
GB 23200.8-2016 National Food Safety Standards - Determination of 500 Pesticides and Related Chemicals Residues in Fruits and Vegetables Gas Chromatography - Mass Spectrometry [S]. 2017
- [18] GB 23200.13-2016 食品安全国家标准茶叶中 448 种农药及相关化学品残留量的测定液相色谱-质谱法[S]. 2017  
GB 23200.13-2016 National Food Safety Standards - Determination of 448 Pesticides Residues in Tea Liquid Chromatography - Mass Spectrometry [S]. 2017
- [19] 平文卉, 史玉坤, 杨清华, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定药食同源中药材中 29 种农药残留[J]. *化学分析计量*, 2023, 32(11):47  
PING WH, SHI YK, YANG QH, *et al.* Determination of 29 pesticide residues in medicinal and edible traditional Chinese medicine by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chem Anal Meterag*, 2023, 32(11):47
- [20] 章会琼, 杨琴, 蒲雪, 等. 高效液相色谱串联质谱法快速检测淫羊藿药材中 47 种农药残留[J]. *中国药业*, 2023, 32(22):103  
ZHANG HQ, YANG Q, PU X, *et al.* Rapid detection of 47 pesticide residues in Epimedii Folium by HPLC-MS/MS [J]. *China Pharm*, 2023, 32(22):103

(本文于 2023 年 12 月 29 日收到)