

GC-MS 同时测定霍山石斛 及霍山产铁皮石斛中拟除虫菊酯 和氨基甲酸酯类 16 种农药残留的检测方法

郝经文^{1,2}, 徐文冬², 石敏珠², 陈乃富^{1,2,*}, 陈乃东^{2,*}

(1. 安徽中医药大学, 安徽合肥 230031;

2. 皖西学院, 安徽六安 237012)

摘要:建立了气相色谱-质谱(GC-MS)联用法同时测定霍山石斛及霍山产铁皮石斛中 16 种农药残留的分析方法。石斛样品经乙腈提取, 减压浓缩后, 采用 SPE 固相萃取法和 QuEChERS 法净化, GC-MS 采用选择离子测试(SIM)模式进行检测。结果表明, 16 种农药在 5.0~80.0 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内呈现良好的线性关系, 使用 SPE 固相萃取法在 500 $\mu\text{g/L}$ 加标水平下各农药的加标回收率为 84.87%~95.96%, 相对标准偏差(RSD)为 4.08%~7.66%, 当使用 QuEChERS 法在 500 $\mu\text{g/L}$ 加标水平下各农药的加标回收率为 94.90%~104.91%, 相对标准偏差(RSD)为 2.23%~4.67%, 且 QuEChERS 法加样回收率和相对标准偏差略优于 SPE 固相萃取法。16 种农药残留定量限为 0.0003~0.2331 $\mu\text{g/mL}$, 精密度(RSD)为 1.02%~2.58%, 稳定性(RSD)为 1.82%~2.97%。该方法快速、灵敏、准确, 可应用于霍山石斛及霍山产铁皮石斛中多种农药残留的测定。

关键词:气相色谱-质谱联用, 霍山石斛, 铁皮石斛, 拟除虫菊酯, 氨基甲酸酯类, 农药残留

Simultaneous Determination of 16 Kinds of Pyrethroid and Carbamate Pesticide Residues in *Dendrobium huoshanense* and *Dendrobium officinale* from Huoshan by GC-MS

HAO Jing-wen^{1,2}, XU Wen-dong², SHI Min-zhu², CHEN Nai-fu^{1,2,*}, CHEN Nai-dong^{2,*}

(1. Anhui University of Chinese Medicine, Hefei 230031, China;

2. West Anhui University, Liuan 237012, China)

Abstract: Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method for the simultaneous determination of 16 pyrethroid and carbamate pesticide residues in *Dendrobium huoshanense* and *Dendrobium officinale* from Huoshan was developed. The samples were extracted with acetonitrile. After being vacuum concentrated, the extract was purified by using SPE and QuEChERS pretreatments. GC-MS was tested by selective ion mode (SIM). The results showed that the working curves for 16 pesticides were linear in the range of 5.0~80.0 $\mu\text{g/mL}$. The SPE pretreatment recoveries of 16 pesticides at spiked level of 500 $\mu\text{g/L}$ were 84.87%~95.96%, and relative standard deviations (RSD) were 4.08%~7.66%. The QuEChERS pretreatment recoveries of 16 pesticides at spiked level of 500 $\mu\text{g/L}$ were 94.90%~104.91%, and relative standard deviations (RSD) were 2.23%~4.67%. The QuEChERS methods was slightly better than SPE about recoveries and relative standard deviations. The limits of quantitation were 0.0003~0.2331 $\mu\text{g/mL}$, the precision and stability were 1.02%~2.58% and 1.82%~2.97%, respectively. This method was rapid, sensitive and accurate and it could meet the demands for the determination of multi-pesticides in *D. huoshanense* and *D. officinale* samples from Huoshan.

Key words: gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); *Dendrobium huoshanense*; *Dendrobium officinale*; pyrethroid; carbamate; pesticide residues

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2019)09-0230-05

收稿日期: 2018-06-26

作者简介: 郝经文(1991-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 中药资源开发与利用, E-mail: haojingwen2018@163.com。

* 通讯作者: 陈乃富(1962-), 男, 本科, 教授, 主要从事中药资源开发利用方面的研究, E-mail: naifuchen1962@163.com。

陈乃东(1972-), 男, 博士, 教授, 主要从事天然药物化学及中药质量控制方面的研究, E-mail: 2004cnd@163.com。

基金项目: 国家自然科学基金(81573536, 81274021); 中国博士基金特别资助(第9批)(2016T90559); 中国博士后研究面上项目(2014M551791); 安徽省自然科学基金面上项目(1608085MH221); 安徽省教育厅自然科学研究重点项目(KJ2016A886, KJ2015A361); 国家级大学生创新创业项目(006040217104, 006040217105)。

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2019.09.040

引文格式:郝经文,徐文冬,石敏珠,等.GC-MS同时测定霍山石斛及霍山产铁皮石斛中拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类16种农药残留的检测方法[J].食品工业科技,2019,40(9):230-234.

霍山石斛(*Dendrobium huoshanense* C.Z.Tang et S.J.Cheng)与铁皮石斛(*Dendrobium officinale* Kimura et Migo)均为兰科石斛属(*Dendrobium*)多年生草本植物,分布于大别山区的安徽霍山、金寨、岳西、舒城、湖北英山等县,具有益胃生津、滋阴清热等作用,有很高的药用价值和保健功效^[1]。近年来,过度采挖及生长环境的破坏导致野生霍山石斛资源濒临灭绝,霍山石斛已被国家列为重点保护的药用植物之一^[2]。霍山石斛的野生资源匮乏,市场上多为霍山石斛和铁皮石斛的栽培品^[3]。且中药材在种植过程中常用农药来防治各种害虫,但农药的大量使用,不但污染环境,而且易导致药材中农药残留量超标,危及用药安全,引起人体多种急慢性中毒^[4]。因此,为了保障霍山石斛和霍山产铁皮石斛的用药安全,建立其多种农药残留的同时测定方法具有重要意义。

拟除虫菊酯类农药(Pyrethroid pesticide)和氨基甲酸酯类农药(Carbamate insecticides)是广谱型杀虫剂,具有药效快、杀虫谱广、易代谢、选择性强等优势,在农作物种植与中药材栽培中被广泛使用^[5-6]。同时对上述2类农药残留的检测方法研究也日益受到人们重视。目前,国内外有关农药残留的检测方法主要为气相色谱法、液相色谱法、薄层色谱法、酶联免疫吸附法、活体生物测定法、原子吸收光谱法、气相色谱-质谱联用(GC-MS)等分析方法^[7-14]。其中检测农药残留的GC-MS分析方法因具有准确、灵敏、快速、可同时测定多种农药残留等优点而被广泛采用^[15-17]。通过文献调研,钟冬莲^[18]使用气相色谱分析方法对铁皮石斛中的16种有机磷农药残留进行了研究,王吉祥等^[19]使用GC-MS/MS分析方法对铁皮石斛中的19种农药残留进行了研究分析,在对皖西地区中药材种植的调查中发现,在石斛栽培过程中拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药被广泛使用,但对霍山石斛中该种类的农药残留检测研究相对较少。

本试验采用气相色谱-质谱联用法(GC-MS),在多选择离子测试(SIM)模式下对霍山石斛及霍山产铁皮石斛中16种农药残留量进行测定,使用SPE固相萃取法和QuEChERS法净化处理,排除复杂基体的测定干扰,建立霍山石斛和铁皮石斛的农药残留检测方法,为霍山石斛及霍山产铁皮石斛的质量安全提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

石斛样品 于2017年9月购自霍山太平猴,品种经皖西学院陈乃东教授鉴定为霍山石斛(*Dendrobium huoshanense* C.Z.Tang et S.J.Cheng)和铁皮石斛(*Dendrobium officinale* Kimura et Migo);正己烷、乙腈 纯度>95%,美国Tedia试剂公司;二氯甲

烷、丙酮 分析纯,西陇化工股份有限公司;冰醋酸 分析纯,江苏强盛功能化学股份有限公司;NaCl 西陇化工股份有限公司;无水MgSO₄ 天津博迪化工股份有限公司;无水Na₂SO₄ 上海安谱实验科技股份有限公司;佛罗里硅土(Florisil) SPE小柱、N-丙基乙二胺(PSA)、C₁₈粉、石墨化碳黑(GCB)及农药标准品:联苯菊酯、甲氰菊酯、苯醚菊酯、胺菊酯、苜呋菊酯、杀虫丹、猛杀威、速灭威、异丙威、灭虫威、灭多威、抗蚜威、西维因、仲丁威、霜霉威、残杀威 均购自中国上海安谱实验科技股份有限公司。

Trace1300型气相色谱仪-ISQ单四级杆质谱仪 美国Thermo Fisher公司;色谱柱:CP-Sil 19 CB(0.32 mm×50 m×0.2 μm) 美国Agilent公司;氮吹浓缩装置MTN-5800(220 V/50 Hz) 天津奥特赛恩斯仪器有限公司;立式高速冷冻离心机HR-T20MM 中国湖南赫西仪器装备有限公司;VORTEX-5涡旋振荡器 海门市其林贝尔仪器制造有限公司;S2-93自动双重纯水蒸馏器 上海亚荣生化仪器;FA1204B电子天平 上海越平科学仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品处理方法 石斛鲜条筛选干净,取其茎,在40℃恒温干燥箱中烘干至恒重,粉碎(过65目筛),备用,另取其茎,将其切碎并混匀,放入保鲜袋中于-20~16℃条件下保存。

1.2.1.1 SPE固相萃取法 准确称取25 g(精确至0.01 g)石斛茎鲜品,切至成约0.2 cm小段,置100 mL离心管中,加入50 mL乙腈,5000 r/min匀浆提取2 min后,滤纸过滤,转移滤液至100 mL容量瓶中,加入6 g NaCl,剧烈振荡1 min,静置30 min,移取上清液,10 mL于具塞试管中,于80℃下水浴,氮气吹至近干,2 mL正己烷溶解定容,待净化。

将提取液加入(Florisil) SPE固相萃取柱(预先用5.0 mL丙酮-正己烷(v/v=1:9),5.0 mL正己烷淋洗),10.0 mL丙酮-正己烷(v/v=1:9)洗涤,收集洗脱液于20 mL试管中,取5 mL洗脱液于试管中,50℃水浴,氮气吹干,加正己烷溶解,定容至1 mL,得正己烷溶解液待用,另取5 mL于洗脱液于试管中,50℃下水浴,氮气吹干,用1 mL二氯甲烷复溶,与上述正己烷溶解液混合均匀,用正己烷定容至2 mL,过滤检测^[20]。

1.2.1.2 QuEChERS法 准确称取2 g(精确至0.01 g)石斛干粉样品(过65目筛),置100 mL离心管中,加入10 mL双蒸水,剧烈振荡1 min,混匀,静置10 min,加入10 mL(0.1%)醋酸-乙腈溶液,涡旋1 min,称取1 g NaCl,6 g无水Mg₂SO₄,依次加入,涡旋1 min,以3500 r/min离心8 min,离心后取全部上清液,于-18℃环境下保存3 h,待净化。

准确量取提取液3 mL,准确称量0.45 g无水Mg₂SO₄、0.15 g PSA、0.15 g C₁₈、0.15 g GCB依次加入,

以 3500 r/min 离心 8 min,取 1 mL 上清液于试管中,50 ℃ 水浴,氮气吹干,加正己烷溶解,定容至 1 mL,得正己烷溶解液待用,另取 1 mL 上清液于试管中,50 ℃ 下水浴,氮气吹干,用 1 mL 二氯甲烷复溶,与上述正己烷溶解液混合均匀,用正己烷定容至 2 mL,过滤检测^[21-22]。

1.2.2 GC-MS 检测方法 色谱条件:柱温:110 ℃,保持 1 min,以 1.5 ℃/min 升温至 120 ℃;再以 10 ℃/min 升温至 150 ℃,以 5 ℃/min 升温至 170 ℃,以 0.1 ℃/min 升温至 175 ℃,并以 20 ℃/min 升温至 228 ℃,以 1.5 ℃/min 升温至 254 ℃,以 10 ℃/min 升温至 277 ℃,以 1 ℃/min 升温至 278 ℃,以 2 ℃/min 升温至 295 ℃,保持 4 min。载气与流速:高纯氮气(纯度:99.99%),1.00 mL/min;进样量:1 μL;分流比:不分流进样。

质谱条件:进样口温度 200 ℃;电子轰击离子化(EI)电离能量:70 eV;离子源温度:300 ℃;传输线温度:270 ℃;分析模式:选择离子测试模式(SIM)。定量方式:总离子流(TIC)外标法定量,且 16 种农药化合物的保留时间、定量离子和定性离子,见表 1。

表 1 16 种农药的保留时间和定性定量离子

Table 1 Retention times, quantitative and qualitative ion for the 16 pesticides

编号	农药名称	保留时间 (min)	定性离子 (m/z)	定量离子 (m/z)
1	灭多威	5.22	58,88,105	58
2	残杀威	11.77	110,152	110
3	猛杀威	13.66	135,150	135
4	霜霉威	14.05	58	58
5	杀虫丹	15.59	77,107,168	107
6	速灭威	17.61	77,107,108	108
7	异丙威	19.01	121,136	121
8	西维因	19.26	115,116,144	144
9	灭虫威	20.83	109,153,168	168
10	仲丁威	21.63	121,150	121
11	抗蚜威	22.47	72,166,238	166
12	苄呋菊酯	24.45	123,128,143,81,171	123
13	联苯菊酯	24.92	165,166,181	181
14	苯醚菊酯	28.69	81,123,183	123
15	胺菊酯	29.07	81,123,164	164
16	甲氰菊酯	30.02	55,97,181	97

1.2.3 标准曲线的绘制 分别称取一定量的农药对照品,拟除虫菊酯类用正己烷溶解,氨基甲酸酯类用二氯甲烷溶解,定容至 25 mL,配成浓度为 1000 μg/mL 的对照储备液,4 ℃ 下保存备用。根据试验需要,精密量取标准储备液混合,得到混合标准溶液。

将 16 种农药标准品储备液,稀释配制成含量分别为 5.0、10.0、20.0、40.0、80.0 μg/mL 的标准溶液,在“1.2.2”项 GC-MS 条件下进行测定,以 16 种农药质谱特征离子峰为定性依据,运用 Trace1300-ISQ 气-质联用仪配置的定量分析软件,测得总离子流峰面积为纵坐标(Y),标准品浓度为横坐标(X),绘制标

准曲线。

1.2.4 方法学考察

1.2.4.1 精密度实验 取单一农药对照品溶液浓度为 40.0 μg/mL,按“1.2.2”项下色谱条件连续进样 6 次,测定 16 种农药的进样精密度。

1.2.4.2 稳定性实验 取单一农药对照品溶液浓度为 40.0 μg/mL,按“1.2.2”项下色谱条件分别于 0、2、4、6、8、10 d 进样,测定峰面积,计算 RSD,考察 16 种农药对照品稳定性。

1.2.4.3 加样回收实验 精密称取已测农药含量的石斛样品 12 份,各 5 g,分别置 10 mL 离心管中,加入“1.2.3”项下混合对照品储备液,按“1.2.1”项下方法制备检测溶液,按“1.2.2”项下检测条件测定峰面积,计算回收率和 RSD。并比较“1.2.1.1 项及 1.2.1.2 项”两种样品制备和处理方法,各农药的平均回收率和相对标准偏差。

1.3 数据处理

使用统计分析软件 SPSS 23.0 和 Trace1300-ISQ 气-质联用仪配置的定量分析软件 Thermo Xcalibur 2.2 对实验样品农残检测的结果进行分析。

2 结果与分析

2.1 色谱和质谱方法条件的选择与优化结果

本方法对 16 种农药具有良好的分离效果,可在 40 min 内完成一次分离。实现了 16 种农药的快速分离,满足样品中农药残留的定性和定量分析要求。获得 16 种农药混合标准溶液总离子流色谱图(图 1)。

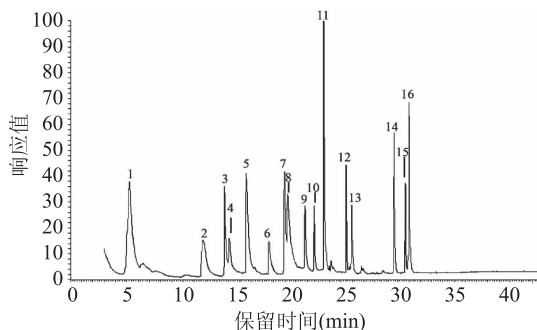


图 1 11 种氨基甲酸酯类及 5 种拟除虫菊酯类农药混合标准溶液的总离子流色谱图

Fig.1 Total ion flow chromatogram of 11 kinds of carbamate and 5 kinds of pyrethroid pesticide mixed standard solution

注:1.灭多威;2.残杀威;3.猛杀威;4.霜霉威;

5.杀虫丹;6.速灭威;7.异丙威;8.西维因;

9.灭虫威;10.仲丁威;11.抗蚜威;12.苄呋菊酯;

13.联苯菊酯;14.苯醚菊酯;15.胺菊酯;16.甲氰菊酯。

2.2 标准曲线及方法学考察

2.2.1 标准曲线 准确配制不同浓度的农药对照品溶液,在“1.2.1 项下”检测各农药的峰面积,计算各农药的浓度与峰面积的回归方程及相关系数,结果见表 2。由表 2 所示,16 种农药在 5.0~80.0 μg/mL 范围内均具有良好的线性关系($R^2 > 0.99$),满足试验要求,在不含农药的石斛鲜条中添加混合标准溶液,按“1.2.1”方法对样品进行处理,上机检测。该方法的检出限(LOD)为 0.0001~0.0699 μg/mL,定量限

表2 16种农药单标的色谱相关系数、检出限与定量限
Table 2 Correlation coefficients (R^2), LODs and LOQs for 16 pesticides

编号	农药名称	标准曲线	决定系数 (R^2)	LOD ($\mu\text{g/mL}$)	LOQ ($\mu\text{g/mL}$)
1	灭多威	$Y = 197521X - 4.38767 \times 10^7$	0.9941	0.0001	0.0003
2	残杀威	$Y = 2.13639 \times 10^6 X - 7.6494 \times 10^6$	0.9989	0.0001	0.0003
3	猛杀威	$Y = 3.89922 \times 10^6 X - 1.25602 \times 10^7$	0.9945	0.0001	0.0003
4	霜霉威	$Y = 4.24829 \times 10^6 X - 2.94761 \times 10^7$	0.9952	0.0001	0.0003
5	杀虫丹	$Y = 2.22374 \times 10^6 X - 2.10583 \times 10^6$	0.9983	0.0001	0.0004
6	速灭威	$Y = 1.86013 \times 10^6 X - 6.75716 \times 10^6$	0.9957	0.0001	0.0003
7	异丙威	$Y = 6.4453 \times 10^6 X - 2.92496 \times 10^6$	0.9983	0.0001	0.0003
8	西维因	$Y = 4.57956 \times 10^6 X - 6.03632 \times 10^6$	0.9979	0.0001	0.0003
9	灭虫威	$Y = 4.72189 \times 10^6 X - 1.6734 \times 10^7$	0.9952	0.0001	0.0004
10	仲丁威	$Y = 1.09322 \times 10^6 X - 2.78101 \times 10^6$	0.9996	0.0001	0.0003
11	抗蚜威	$Y = 1.52986 \times 10^7 X - 2.34017 \times 10^7$	0.9995	0.0041	0.0137
12	苄呋菊酯	$Y = 3.89906 \times 10^7 X - 1.71591 \times 10^7$	0.9982	0.0292	0.0974
13	联苯菊酯	$Y = 2.16859 \times 10^7 X - 3.73749 \times 10^6$	0.9970	0.0051	0.0067
14	苯醚菊酯	$Y = 1.15794 \times 10^6 X - 4.84383 \times 10^6$	0.9927	0.0699	0.2331
15	胺菊酯	$Y = 4.27869 \times 10^7 X - 1.37345 \times 10^7$	0.9952	0.0258	0.0861
16	甲氰菊脂	$Y = 4.30888 \times 10^6 X - 2.08472 \times 10^7$	0.9936	0.0176	0.0588

(LOQ)为0.0003~0.2331 $\mu\text{g/mL}$ (见表2)。

2.2.2 精密度试验 16种农药测得峰面积的RSD均小于2.58%(见表3),说明仪器精密度良好。

2.2.3 稳定性试验 结果8 d内16种农药对照品峰面积的RSD均达1.82%~2.97%(见表3),说明供试品衍生化溶液在8 d内稳定。

2.2.4 加样回收率试验 比较“1.2.2.1项及1.2.2.2项”两种样品制备和处理方法,各农药的平均回收率和相对标准偏差,结果表明“1.2.2.1”项使用SPE固相萃取法进行处理样品的回收率为84.87%~95.96%,相对标准偏差(RSD, $n = 6$)为4.08%~7.66%(见表3),且“1.2.2.2项”使用QuEChERS法进行处理样品的回收率为94.9%~104.91%(见表3),相对标准偏差(RSD, $n = 6$)为2.23%~4.67%(见表3),且两种方法稳定可靠,能满足农药残留定量分析方法的技术要求。

2.3 样品检测结果

2.3.1 SPE法和QuEChERS法的测定结果 本试验使用SPE固相萃取法和使用QuEChERS法对样品进行富集纯化,通过农残特征离子峰扫描得到结果,且

表3 16种农药的精密度、稳定性与加标回收率
Table 3 Precision, stability and the recoveries of actual samples

编号	农药名称	精密度 RSD (%)	稳定性 RSD (%)	SPE 法		QuEChERS 法	
				加标回收率 (%)	RSD (%)	加标回收率 (%)	RSD (%)
1	灭多威	2.07	2.26	88.27	5.65	98.79	3.6
2	残杀威	1.3	2.51	85.31	5.2	94.9	2.59
3	猛杀威	1.55	2.57	89.26	4.83	100.65	3.27
4	霜霉威	1.52	2.63	87.3	4.96	101.57	3.64
5	杀虫丹	2.58	2.49	92.16	5.37	104.43	2.23
6	速灭威	1.27	2.64	84.87	4.08	102.51	4.06
7	异丙威	1.21	1.82	85.02	5.8	100.78	4.12
8	西维因	2.14	2.5	86.89	6.92	103.72	4.57
9	灭虫威	1.37	2.38	89.66	6.88	100.95	3.69
10	仲丁威	1.85	2.32	92.18	6.97	98.86	3.47
11	抗蚜威	1.19	2.37	95.96	5.54	103.58	3.22
12	苄呋菊酯	1.54	2.8	94.17	6.28	99.68	3.52
13	联苯菊酯	1.61	2.97	90.22	7.66	104.91	3.55
14	苯醚菊酯	1.02	1.96	94.61	6.89	104.87	4.67
15	胺菊酯	1.66	2.08	87.9	4.38	102.52	2.84
16	甲氰菊脂	1.84	2.55	94.53	5.31	101.43	2.68

反复验证结果均相同,得出本试验所购霍山石斛及霍山产铁皮石斛不含 16 种拟除虫菊酯类和氨基甲酸酯类农药。

由试验结果可得:其中 SPE 固相萃取法是根据国家标准 NY/T-761-2008《蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定》,回收率为 84.87%~95.96%,相对标准偏差为 4.08%~7.66%,当使用 QuEChERS 法进行样品处理时,回收率为 94.90%~104.91%,相对标准偏差为 2.23%~4.67%,且两种方法均稳定可靠,都能满足中药材农药残留定量分析的技术要求,但从试验时间和成本考虑,SPE 法处理样品成本较高,且耗费的有机溶剂较多,操作相对繁琐,因此当大量处理样品时,为了节省人力物力,提高工作效率,可以选用 QuEChERS 法作为前处理方式。

3 结论

本试验构建了气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术测定霍山石斛及霍山产铁皮石斛中 16 种拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药残留量的方法。石斛样品以乙腈提取,使用 SPE 固相萃取法和 QuEChERS 法两种方法分别净化处理,该方法检测 16 种农药残留时,检出限和定量限分别为:0.0001~0.0699 和 0.0003~0.2331 $\mu\text{g/mL}$,精密度为:1.02%~2.58%,8 d 内其稳定性为:1.82%~2.97%,加样回收率接近 100%,故该方法灵敏度高,选择性好,抗干扰性强,能够很好的应用于霍山石斛及霍山产铁皮石斛中多种农药残留的分析,可为霍山石斛及霍山产铁皮石斛的质量控制提供依据,也为石斛类中药材的农药残留量检测方法提供参考。

参考文献

[1] 陈乃东,李俊,金晖,等. HPLC-UV-CL 联用研究霍山石斛生物碱清除自由基活性[J]. 食品工业科技, 2015, 36(7): 276-280.

[2] 陈乃东,陈乃富,王陶陶,等. 组培霍山石斛、野生霍山石斛及河南石斛多糖及乙醇溶出物动态积累规律研究[J]. 天然产物研究与开发, 2015(12): 2090-2094.

[3] 饶宝蓉,陈泳和,江文清,等. 铁皮石斛不同外植体组培快繁技术比较[J]. 安徽农业科学, 2017, 45(4): 138-141.

[4] 杨婉珍,康传志,纪瑞锋,等. 中药材残留农药情况分析及其标准研制的思考[J]. 中国中药杂志, 2017, 42(12): 2284-2290.

[5] 杨立强,徐光军,闫晓阳,等. 拟除虫菊酯类杀虫剂在烟叶烘烤过程中的消解动态与最终残留[J]. 农药学学报, 2013, 15(5): 534-540.

[6] 邵金良,黎其万,刘宏程,等. 高效液相色谱法测定蔬菜中 8 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 现代食品科技, 2011, 27(7): 856-860.

[7] 林林,刘广楨,徐丽华,等. 瓜蒌药材农药残留情况的调查与分析[J]. 中国药理学杂志, 2018, 53(5): 393-396.

[8] 郑培,王儒,周敏,等. UPLC-MS/MS 同时测定 5 种南药中药材中 10 种农药残留[J]. 海南医学, 2017(20): 3352-3356.

[9] 樊玮,汤锋,岳永德. 高效薄层色谱法分析茶叶中高效氯氟菊酯和联苯菊酯农药残留[J]. 分析仪器, 2010(2): 36-39.

[10] 孙宁浩,周引怡,王翠翠,等. 直接竞争酶联免疫吸附分析法测定小白菜中溴氰菊酯的残留量[J]. 农药学学报, 2016, 18(2): 219-226.

[11] 于丽娜,汪东风,苏琳. 食品中有机磷农药残留的快速检测方法[J]. 粮油食品科技, 2005, 13(2): 32-34.

[12] 黄晓华,饶凤琴. 原子吸收分光光度法测定农药中锰含量[J]. 农药科学与管理, 2013, 34(3): 34-36.

[13] 李妮娜,王举涛. GC-MS 在检测食品及中药材中农药残留的应用[J]. 广州化工, 2013, 41(20): 9-11.

[14] 梁金良. Carb/NH-SPE-GC-MS 法快速监测飞龙掌血中 4 大类农药残留[J]. 中国药理学杂志, 2015, 50(5): 435-441.

[15] 刘东静. 枸杞药材中 100 种农药多残留 GC-MSn 测定方法研究及三种芳香类药材质量研究[D]. 北京: 中国协和医科大学, 2010.

[16] 刘志风,徐靖,李建森,等. GC-MS 与 GC-MS/MS 在灵芝农药残留分析中的应用[J]. 现代中药研究与实践, 2015(5): 20-23.

[17] 周吴萍,岑菲菲,甄汉深. 气相色谱-质谱联用法测定不同产地苦玄参中有机磷农药残留[J]. 时珍国医国药, 2008, 19(4): 786-787.

[18] 钟冬莲. 铁皮石斛中农药多残留检测技术及应用研究[D]. 浙江工业大学, 2017.

[19] 王吉祥,王亚琴,牛之瑞,等. GC-MS/MS 法测定铁皮石斛中 19 种农药残留[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(14): 131-135.

[20] NY/T-761-2008 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定[S].

[21] Bernardi G, Kemmerich M, Ribeiro L C, et al. An effective method for pesticide residues determination in tobacco by GC-MS/MS and UHPLC-MS/MS employing acetonitrile extraction with low-temperature precipitation and d-SPE clean-up[J]. Talanta, 2016, 161: 40-47.

[22] 侯雪,韩梅,骆正联,等. 改进的 QuEChERS-串联质谱法测定莴苣中的 124 种农药残留[J]. 分析试验室, 2012, 31(8): 59-65.

权威·核心·领先·实用·全面