

气相色谱-串联质谱动态多反应监测模式测定 陈皮中88种农药残留

闫君*, 陈婷, 张文, 张婕, 苗茜

(兰州市食品药品检验所, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 该文采用改进的 QuEChERS 结合气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)建立了陈皮中88种农药残留的动态多反应检测(dMRM)模式下的检测方法。对样品提取方式进行筛选优化,采用乙腈为提取剂,加入无水硫酸镁4.0 g、无水乙酸钠1.0 g、陶瓷均质子提取,以PSA 200 mg、C₁₈ 100 mg、GCB 30 mg净化,通过基质匹配外标法校正,减弱了陈皮中基质效应对目标化合物定量准确性的影响。结果表明,88种农药在一定浓度范围内的线性关系良好,相关系数(r^2)均不低于0.996 3,以3倍信噪比($S/N=3$)计算得方法检出限(LOD)为0.001 0~0.050 0 mg/kg,以 $S/N=10$ 计算得定量下限(LOQ)为0.002~0.100 0 mg/kg;在低、中、高3个加标浓度下的平均回收率为60.1%~118%,相对标准偏差(RSD)为0.30%~13% ($n=6$)。方法快速高效、灵敏可靠,适用于陈皮中农药残留的快速筛查及日常检测。

关键词: 陈皮; QuEChERS; 快速筛查; 陶瓷均质子

中图分类号: O657.7 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2020)05-0632-08

Determination of 88 Pesticide Residues in *Pericarpium citri reticulatae* by Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry in Dynamic Multiple Reaction Monitoring Mode

YAN Jun*, CHEN Ting, ZHANG Wen, ZHANG Jie, MIAO Qian

(Lanzhou Institutes for Food and Drug Control, Lanzhou 730050, China)

Abstract: An analytical method was established for the determination of 88 pesticide residues in *Pericarpium citri reticulatae* by improved QuEChERS pretreatment combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) in dynamic multi-reaction monitoring mode. Screening and optimizing of sample extraction methods, acetonitrile as extraction solvent, then added with 4.0 g anhydrous magnesium sulfate and 1.0 g anhydrous sodium acetate, followed by ceramic proton extraction, 200 mg PSA, 100 mg C₁₈ and 30 mg GCB purification, and finally corrected by matrix matching external standard method. Influences of matrix effect on the quantification accuracy for target compounds in *Pericarpium citri reticulatae* were significantly weakened. The calibration curves for 88 pesticides exhibited good linearity in a certain concentration range, with their correlation coefficients (r^2) not less than 0.996 3. The limits of detection ($S/N=3$) and the limits of quantification ($S/N=10$) were 0.001 0-0.050 0 mg/kg and 0.002-0.100 0 mg/kg, respectively. Moreover, the average recoveries at low, medium and high spiked levels ranged from 60.1% to 118% with the relative standard deviations (RSDs, $n=6$) ranged from 0.30% to 13%. The method was fast, efficient, sensitive and reliable, and was suitable for the rapid screening and routine detection of pesticide residues in *Pericarpium citri reticulatae*.

Key words: *Pericarpium citri reticulatae*; QuEChERS; rapid screening; ceramic homoproton

陈皮为芸香科植物橘(*Citrus reticulata* Blanco)及其栽培变种的干燥成熟果皮^[1],药用历史悠久,始载于《神农本草经》,其气香,味辛、苦,性温,主要含挥发油、黄酮类、生物碱、肌醇等成分^[2],具有理气健脾,燥湿化痰之功效。陈皮是国际国内市场需求量大的常用药材,若其原料柑橘在种植过

程中盲目施用大量农药会导致农残超标^[3]，且多集中于果实表皮，严重影响陈皮的质量安全及开发应用。因此，建立陈皮中农药残留快速检测方法对促进其产业发展的现代化、国际化进程具有重要意义。

目前，农残检测技术主要有气相色谱法^[4]、高效液相色谱法、气相色谱-质谱法^[5-6]和液相色谱-质谱法^[7]等，其中气相色谱-质谱法和液相色谱-质谱法因具有灵敏度高、选择性好，已成为主要分析方法。陈皮中农残的前处理方法主要为固相萃取法^[8]，但其试剂消耗大，操作步骤繁琐，费时费力；QuEChERS方法通过液-液微萃取，可快速、简便、低成本的去除了干扰物质^[9]，广泛用于水果、蔬菜等中的农残检测^[10-11]，其前处理辅助材料陶瓷均质子因可节约萃取时间、防止盐类结块、提高萃取效率等优点已被应用于《GB 23200.133-2018》^[12]，鲜有报道将其用于中药材中农残检测。基于此，本文结合日常柑橘类水果检测结果、文献报道^[13]及药典规定的农药种类，建立了陈皮中88种农药的QuEChERS/气相色谱-质谱分析方法，方法操作简单、耗时短、灵敏度高、选择性和重现性好，可满足陈皮中农药残留的分析要求。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

7890B-7000D 气相色谱-串联质谱联用仪(美国 Agilent 公司)；移液枪、Centrifuge 5810R 高速离心机(德国 Eppendorf 公司)；ME204/02 万分之一电子天平、MS205DU 十万分之一电子天平(瑞士梅特勒公司)；EVA50A 氮吹仪(中国北京普立泰科仪器有限公司)；KS501 摇床(德国 IKA 公司)；VORTEX-5 涡旋混匀器(中国其林贝尔仪器制造有限公司)；0.22 μm 有机滤膜(中国天津博纳艾杰尔科技有限公司)；西贝乐料理机(中国上海帅佳电子科技有限公司)，SiO-6512 QuEChERS 全自动样品制备系统(配涡流振动离心机，12 位均质离心转子，均质分离工作站，北京 Ability 公司)，2 cm(长)×1 cm(外径)两侧为斜切面的陶瓷均质子(美国 Agilent 公司)。

88 种农药标准品(纯度≥95%，德国 Dr Ehrenstorfer 公司)；乙腈、正己烷(色谱纯，德国 Merck 公司)；丙酮(色谱纯，天津科密欧公司)；无水硫酸镁、氯化钠、碳酸氢钠、柠檬酸钠、柠檬酸二钠盐(分析纯，国药集团化学试剂有限公司)；N-丙基乙二胺吸附剂(PSA)、十八烷基键合硅胶吸附剂(C₁₈)、石墨化炭黑(GCB)(中国天津博纳艾杰尔科技有限公司)；实验用水为 Milli-Q 超纯水(德国默克化工(技术)上海有限公司)。

1.2 标准溶液的配制

1.2.1 标准储备溶液的配制 精密称取 10 mg(精确至 0.01 mg)各农药标准品分别于 10 mL 容量瓶中，根据需要分别选择丙酮或正己烷稀释并定容至刻度，配成质量浓度为 1 mg/mL 左右的农药单标储备液，于 -18 ℃避光保存，待用。

1.2.2 混合标准工作溶液的配制 分别准确移取一定体积的农药单标储备液于 25 mL 容量瓶中，加入正己烷稀释并定容至刻度，配成质量浓度为 8 mg/L 左右的混合农药标准溶液，于 -18 ℃避光保存，用于质谱离子对确认和出峰时间的确定。

1.3 样品前处理

1.3.1 样品制备 陈皮购自兰州市药材市场，粉碎研成末后过 3 号筛，混匀，按四分法留样 200 g，避光保存，备用。

1.3.2 陈皮样品前处理 提取：取 2 g(精确至 0.01 g)陈皮样品于 50 mL 离心管中，加入一颗陶瓷均质子，再加入 10.0 mL 1% 冰醋酸溶液涡旋 30 s 后，静置 30 min，待样品充分浸润后加入 10.0 mL 乙腈，振荡 10 min，加入 5.0 g QuEChERS 盐包(含 4.0 g 无水硫酸镁、1.0 g 无水乙酸钠)，涡旋混合均匀 1 min，在室温下静置 5 min 后以 3 900 r/min 离心 5 min，取上清液，待净化。

净化：取 5.0 mL 上清液转入 QuEChERS 净化管(含 200 mg PSA、100 mg C₁₈和 30 mg GCB)中，混匀，涡旋 1 min，以 3 900 r/min 离心 5 min，取 2.00 mL 上清液于 7 mL 离心管中，于 40 ℃水浴中氮吹至近干，加入 2.00 mL 正己烷，涡旋溶解，过 0.22 μm 有机滤膜，待气相色谱-质谱测定。

1.4 分析条件

气相色谱条件：HP-5MS UI 气相色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)，程序升温：初始温度 60

℃, 保持1 min, 以40 ℃/min 升至170 ℃, 再以10 ℃/min 升至310 ℃, 保持3 min; 载气为氦气, 流速1.2 mL/min; 进样量1.0 μL; 不分流进样。

质谱条件: 电子轰击(EI)离子源; 电子能量70 eV; 离子源温度250 ℃; 传输线温度280 ℃; 动态多反应扫描模式(dMRM); 溶剂延迟3.5 min; Agilent MassHunter 工作软件, 其他质谱参数见表1。

表1 88种农药的CAS号、保留时间、离子对及碰撞电压
Table 1 Retention time and mass spectrometry parameters of 88 pesticides

No.	Compound	CAS	Retention time (min)	Ion pair (<i>m/z</i>)	Collision energy (eV)
1	Dichlorvos(敌敌畏)	62-73-7	4.57	184.9→93.0*, 108.9→79.0	15, 10
2	2-Phenylphenol(邻苯基苯酚)	90-43-7	6.13	169.0→115.1*, 169.0→141.1	25, 15
3	Molinate(禾草敌)	2212-67-1	6.26	126.2→55.1*, 126.2→83.1	10, 5
4	Tecnazene(四氯硝基苯)	117-18-0	6.76	258.9→201.0*, 214.9→179.0	10, 10
5	Diphenylamine(二苯胺)	122-39-4	6.84	169.0→168.2*, 168.0→167.2	15, 15
6	Ethoprophos(灭线磷)	13194-48-4	6.89	157.9→97.0*, 138.9→97.0	15, 5
7	Chlorpropham(氯苯胺灵)	101-21-3	7.03	127.0→65.1*, 171.0→127.1	25, 5
8	Chlordimeform(杀虫脒)	6164-98-3	7.10	117.0→89.0*, 117.0→90.0	30, 20
9	Trifluralin(氟乐灵)	1582-09-8	7.13	305.9→264.0*, 264.0→160.1	5, 15
10	Sulfotep(治螟磷)	3689-24-5	7.25	201.8→145.9*, 321.8→145.8	10, 25
11	Cadusafos(硫线磷)	95465-99-9	7.29	158.8→97.0*, 126.9→98.9	15, 5
12	Phorate(甲拌磷)	298-02-2	7.37	121.0→65.0*, 121.0→47.0	10, 30
13	Hexachlorobenzene(六氯苯)	118-74-1	7.58	283.8→213.9*, 283.8→248.8	30, 15
14	Dicloran(氯硝铵)	99-30-9	7.61	160.1→124.1*, 124.1→73.0	10, 10
15	Carbofuran(克百威)	1563-66-2	7.65	164.2→149.1*, 149.1→121.1	10, 5
16	Terbufos(特丁硫磷)	13071-79-9	8.06	230.9→129.0*, 230.9→175.0	20, 10
17	Quintozene(五氯硝基苯)	82-68-8	8.12	248.8→213.8*, 295.0→236.8	15, 20
18	Diazinon(二嗪磷)	333-41-5	8.18	137.1→84.0*, 137.1→54.0	10, 20
19	δ-BHC(δ-六六六)	319-86-8	8.41	181.0→145.0*, 181.0→109.0	15, 30
20	Pirimicarb(抗蚜威)	23103-98-2	8.59	238.0→166.2*, 166.0→55.1	10, 20
21	Phosphamidon(磷胺)	13171-21-6	8.81	127.0→109.0*, 127.0→95.0	10, 15
22	Vinclozolin(乙烯菌核利)	50471-44-8	8.97	187.0→124.0*, 197.9→145.0	20, 15
23	Parathion-methyl(甲基对硫磷)	298-00-0	9.00	109.0→79.0*, 262.9→109.0	5, 30
24	Chlorpyrifos-methyl(甲基毒死蜱)	5598-13-0	9.00	285.9→92.9*, 287.9→92.9	20, 20
25	Tolclofos-methyl(甲基立枯磷)	57018-04-9	9.08	265.0→250.0*, 265.0→93.0	15, 25
26	Metalaxyl(甲霜灵)	57837-19-1	9.18	192.0→160.1*, 160.0→145.1	5, 10
27	Heptachlor(七氯)	76-44-8	9.18	271.7→236.9*, 273.7→238.9	25, 25
28	Fenitrothion(杀螟硫磷)	122-14-5	9.44	125.1→47.0*, 277.0→260.1	15, 5
29	Pirimiphos-methyl(甲基嘧啶磷)	29232-93-7	9.44	290.0→125.0*, 304.9→180.0	20, 5
30	Malathion(马拉硫磷)	121-75-5	9.58	172.9→99.0*, 126.9→99.0	15, 5
31	Fenthion(倍硫磷)	55-38-9	9.76	278.0→109.0*, 124.9→47.0	15, 10
32	Aldrin(艾氏剂)	309-00-2	9.77	262.9→192.9*, 262.9→190.9	35, 35
33	Chlorpyrifos(毒死蜱)	2921-88-2	9.79	314.0→258.0*, 314.0→286.0	15, 20
34	Parathion(对硫磷)	56-38-2	9.81	290.9→109.0*, 138.9→109.0	10, 5
35	Triadimefon(三唑酮)	43121-43-3	9.84	208.0→181.1*, 208.0→111.0	5, 20
36	Isocarbophos(水胺硫磷)	24353-61-5	9.92	135.9→108.0*, 120.0→92.0	15, 10
37	Cyprodinil(啮菌环胺)	121552-61-2	10.23	225.2→224.3*, 224.2→208.2	10, 20
38	Isofenphos-methyl(甲基异柳磷)	99675-03-3	10.24	199.0→121.0*, 241.0→121.0	15, 15
39	Pendimethalin(二甲戊灵)	40487-42-1	10.36	251.8→162.2*, 251.8→161.1	10, 15
40	Tolylfluanid(甲苯氟磺胺)	731-27-1	10.47	136.9→91.1*, 237.9→137.0	25, 25
41	Fipronil(氟虫腴)	120068-37-3	10.49	350.7→254.9*, 254.8→228.0	15, 15
42	Heptachlor-epoxide(环氧七氯)	1024-57-3	10.52	182.9→154.9*, 182.9→118.9	15, 25
43	Triadimenol(三唑醇)	55219-65-3	10.63	168.0→70.0*, 128.0→65.0	10, 25
44	Procymidone(腐霉利)	32809-16-8	10.67	282.8→96.0*, 282.8→68.1	10, 15
45	Triflumizole(氟菌唑)	99387-89-0	10.69	206.0→179.0*, 206.0→186.0	15, 10
46	Methidathion(杀扑磷)	950-37-8	10.83	144.9→85.0*, 144.9→58.1	5, 15
47	Chlordane(氯丹)	57-74-9	10.86	271.9→236.9*, 372.9→265.9	15, 20
48	Fenoxaprop-P-ethyl(精噁唑禾草灵)	62850-32-2	10.88	160.1→72.1*, 72.0→56.0	10, 10
49	Flumetralin(氟节胺)	62924-70-3	11.03	143.0→107.1*, 143.0→117.0	20, 20
50	Endosulfan(硫丹)	115-29-7	11.08	194.9→159.0*, 194.9→125.0	10, 20
51	Fenamiphos(苯线磷)	22224-92-6	11.17	154.0→139.0*, 217.0→202.1	10, 10

(续表 1)

No.	Compound	CAS	Retention time (min)	Ion pair (m/z)	Collision energy (eV)
52	Hexaconazole(己唑醇)	79983-71-4	11.27	231.0→175.0*, 256.0→159.0	10, 15
53	Isoprothiolane(稻瘟灵)	50512-35-1	11.32	162.1→85.0*, 162.1→134.0	20, 5
54	Profenofos(丙溴磷)	41198-08-7	11.37	338.8→268.7*, 207.9→63.0	15, 30
55	Pretilachlor(丙草胺)	51218-49-6	11.41	162.1→132.2*, 162.1→147.2	20, 10
56	Diieldrin(狄氏剂)	60-57-1	11.54	262.9→193.0*, 277.0→241.0	35, 5
57	Myclobutanil(腈菌唑)	88671-89-0	11.57	179.0→125.1*, 150.0→123.0	10, 15
58	Flusilazole(氟硅唑)	85509-19-9	11.61	233.0→165.1*, 314.7→232.9	15, 10
59	Chlorfenapyr(虫螨腈)	122453-73-0	11.87	136.9→102.0*, 246.9→227.0	15, 15
60	Endrin(异狄氏剂)	72-20-8	12.09	262.8→193.0*, 244.8→173.0	35, 30
61	Triazophos(三唑磷)	24017-47-8	12.47	161.2→134.2*, 161.2→106.1	5, 10
62	Edifenphos(敌瘟灵)	17109-49-8	12.75	172.9→109.0*, 108.9→65.1	5, 15
63	<i>p, p'</i> -DDT(<i>p, p'</i> -滴滴涕)	50-29-3	12.85	235.0→165.1*, 235.0→199.1	20, 15
64	Tebuconazole(戊唑醇)	107534-96-3	13.08	250.0→125.0*, 125.0→89.0	20, 15
65	Propargite(炔螨特)	2312-35-8	13.12	135.0→107.1*, 135.0→77.1	10, 30
66	Pieronyl butoxide(增效醚)	15-03-6	13.20	176.1→131.1*, 176.1→103.1	15, 25
67	Bioresmethrin(生物苄呋菊酯)	28434-01-7	13.24	171.0→128.1*, 123.0→81.1	15, 5
68	Iprodione(异菌脲)	36734-19-7	13.53	313.8→55.9*, 313.8→244.9	20, 10
69	Phosmet(亚胺硫磷)	732-11-6	13.72	160.0→77.1*, 160.0→133.1	20, 10
70	Bromopropylate(溴螨酯)	18181-80-1	13.74	183.0→155.0*, 185.0→157.0	15, 15
71	Bifenthrin(联苯菊酯)	82657-04-3	13.74	181.1→165.1*, 166.0→165.1	20, 25
72	Fenpropathrin(甲氧菊酯)	64257-84-7	13.87	208.0→181.1*, 181.1→152.1	15, 20
73	Phosalone(伏杀硫磷)	2310-17-0	14.40	182.0→111.0*, 182.0→75.1	15, 30
74	Cyhalothrin(氯氟氰菊酯)	68085-85-8	14.64	207.9→181.1*, 196.9→141.1	20, 20
75	Mirex(灭蚁灵)	2385-85-5	14.67	271.8→236.8*, 273.8→238.8	15, 15
76	Bitertanol(联苯三唑醇)	55179-31-2	15.46	170.1→115.0*, 170.1→141.1	40, 20
77	Permethrin(氯菊酯)	52645-53-1	15.55	162.9→91.1*, 162.9→127.1	20, 10
78	Pyridaben(吡螨灵)	96489-71-3	15.59	147.2→117.1*, 147.2→132.2	20, 10
79	Coumaphos(蝇毒磷)	56-72-4	15.68	361.9→109.0*, 210.0→182.0	15, 10
80	Prochloraz(咪鲜胺)	67747-09-5	15.73	180.0→138.0*, 310.0→69.8	10, 15
81	Cyfluthrin(氟氯氰菊酯)	68359-37-5	16.11	162.9→90.9*, 162.9→127.0	15, 5
82	Cypermethrin(氯氰菊酯)	71697-59-1	16.51	163.0→91.0*, 163.0→127.0	15, 10
83	Etofenprox(醚菊酯)	80844-07-1	16.60	163.0→107.1*, 163.0→135.1	20, 10
84	Flucythrinate(氟氰戊菊酯)	70124-77-5	16.65	199.1→107.1*, 199.1→157.0	20, 20
85	Fenvalerate(氰戊菊酯)	51630-58-1	17.38	167.0→125.2*, 181.0→151.8	5, 20
86	Tau-fluvalinate(氟胺氰菊酯)	102851-06-9	17.46	249.9→55.1*, 249.9→200.2	20, 20
87	Difenoconazole(苯醚甲环唑)	119446-68-3	17.72	322.9→265.0*, 264.9→201.9	15, 20
88	Deltamethrin(溴氰菊酯)	52820-00-5	17.93	181.0→152.1*, 252.8→172.0	25, 20

2 结果与讨论

2.1 动态多反应监测(dMRM)方法的建立

取 88 种农药的混合标准溶液在 m/z 50~500 范围内进行全扫描, 使用 NIST 标准库匹配检索, 确证目标物的保留时间和特征离子碎片, 优化碰撞能量。结果显示, 与多反应监测模式(MRM)相比, dMRM 是对每个组分的保留时间窗口进行动态分配, 检测多种化合物也无需分时间段, 可简化分析流程、改善峰形、提高分析效率和灵敏度, 适合一针分析多种化合物。88 种农药的定量离子、定性离子及碰撞能量结果见表 1, 在动态多反应监测模式扫描下的总离子流图见图 1。

2.2 前处理条件优化

2.2.1 提取条件优化 利用药典四部通则 2341 气相色谱-质谱方法进行提取后, 发现有部分无水硫酸镁和无水乙酸钠遇水结块, 为避免无水硫酸镁结块影响除水效果和消除因结块包裹目标物造成回收率下降, 需在提取环节中加入陶瓷均质子。陶瓷均质子 2 cm(长)×1 cm(外径)两侧为斜切面的圆柱体陶瓷, 可在振荡过程中通过剪切力将样品和结块的无水硫酸镁进一步切碎混匀, 增大陈皮与提取液比表面积, 还可使陈皮中的内吸性农药进一步被释放提取, 从而提高农药的回收率。在提取环节比较了加入一颗和加入两颗陶瓷均质子的回收率, 发现加入两颗陶瓷均质子与一颗陶瓷均质子的回收率基本

一致,表明加入一颗陶瓷均质子即可满足提取需要。为确保提取过程有充足振荡空间,在药典提取方法的基础上按比例缩减提取试剂,最终提取方法为:称取 2 g 样品,加入一颗陶瓷均质子和 10.0 mL 1% 冰醋酸溶液,再加入 10.0 mL 乙腈提取。

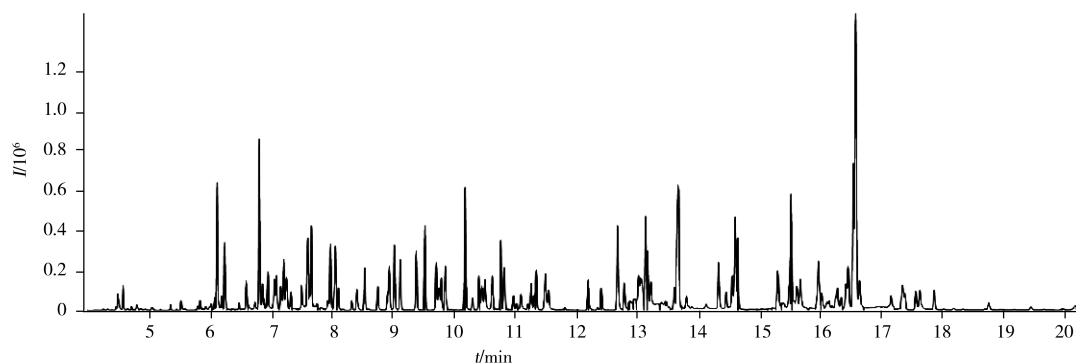


图 1 陈皮中 88 种农药在动态多反应监测模式扫描下的总离子流图(0.1 mg/kg)

Fig. 1 Total ion chromatograms of 88 pesticides(0.1 mg/kg) using dMRM mode in *Pericarpium citri reticulatae*

2.2.2 净化条件优化 QuEChERS 净化管通过分散吸附剂吸附样品中的杂质进而达到净化的目的,常用于基质复杂样品^[14],常用的吸附剂有 C_{18} 、石墨化炭黑(GCB)和 PSA。其中 C_{18} 可去除脂类等疏水性杂质;GCB 用于去除色素类物质;PSA 作为一种弱阴离子交换剂用于去除脂肪酸等物质^[15]。本研究参考 2015 版药典四部通则 2341 方法第四法^[16]并结合陈皮中的主要成分,在空白陈皮样品添加 0.1 mg/kg 混合农药标准溶液,并设计 PSA(100、200、300 mg)、 C_{18} (100、200、300 mg)和 GCB(15、30、45 mg)用量的 3 因素 3 水平正交试验,以待测物的平均回收率验证其净化效果。结果显示,3 个因素的主次关系为 GCB > C_{18} > PSA,且根据 88 种农药的平均回收率及回收率在 80% ~ 120% 的农药数量,确定最佳 PSA、 C_{18} 和 GCB 的用量分别为 200、100、30 mg。

2.3 基质效应

基质效应(ME)是由基质引起的检测信号增强或减弱,在气相色谱分析中普遍存在,且多表现为基质增强效应,对定量准确性和重复性具有一定影响^[17-18]。由于陈皮基质成分复杂,因此需对其基质效应进行评价,本研究采用提取后加入法和绝对基质效应法评价基质效应^[19-20]: $ME(\%) = 100\% \times (A - B)/B$,式中 A 为农药在基质匹配标准溶液中的响应值, B 为农药在纯溶剂中的响应值,当 ME% 低于 -20% 为基质抑制效应,在 -20% ~ 20% 之间时为弱基质效应;大于 20% 为基质增强效应。结果显示:88 种农药的 ME(%) 均为正值,且其中 11 种(邻苯基苯酚、二苯胺、氟乐灵、甲基毒死蜱、环氧七氯、六氯苯、甲霜灵、艾氏剂、腐霉利、氯丹、狄氏剂)农药表现为弱基质效应,其余 77 种农药为基质增强效应(ME(%) 为 21.5% ~ 145%)。因此实验采用基质匹配标准曲线校正,以减弱基质效应对目标化合物定量结果的影响。

2.4 方法学考察

2.4.1 线性范围 取空白陈皮样品,按“1.3.2”方法处理后,添加 88 种农药混合标准溶液配成质量浓度为 9.0 ~ 220 ng/mL 的基质匹配标准工作液,在优化条件下测定,以各农药的定量离子峰峰面积响应值(y)对其质量浓度(x)绘制标准曲线。结果显示,88 种农药在各自的浓度范围内线性良好,相关系数(r^2)均不低于 0.996 3。

2.4.2 检出限与定量下限 取阴性陈皮空白样品,按“1.3.2”方法制得空白基质溶液,向其中添加一定量农药混合标准溶液,配成质量浓度为 9.0 ~ 220 ng/mL 的混合农药标准工作液,在优化条件下测定,分别以 3 倍信噪比($S/N = 3$)和 $S/N = 10$ 计算方法的检出限(LOD)和定量下限(LOQ)。结果表明:88 种农药的 LOD 为 0.001 0 ~ 0.050 0 mg/kg, LOQ 为 0.002 0 ~ 0.100 0 mg/kg(表 2)。

2.4.3 回收率与相对标准偏差 准确称取 2.0 g 空白陈皮样品进行加标回收率实验,添加水平为 0.045 ~ 0.55 mg/kg,每个浓度平行 6 个。结果显示,88 种农药的平均回收率为 60.1% ~ 118%,相对标准偏差(RSD)为 0.30% ~ 13%(表 2)。表明方法具有较高的准确度和良好的精密度。

表2 88种农药的线性范围、相关系数、回收率、相对标准偏差($n=6$)、检出限及定量下限
Table 2 Linear ranges, correlation coefficient(r^2), recoveries, RSDs($n=6$), LODs and LOQs of 88 pesticides

Compound	Linear range (ng/mL)	r^2	Added (mg/kg)	Recovery (%)	RSD (%)	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
Dichlorvos	10.1~161.0	0.999 8	0.051, 0.10, 0.40	83.2, 78.7, 78.7	6.8, 3.4, 4.2	0.001 0	0.002 5
2-Phenylphenol	11.9~190.7	0.999 8	0.059, 0.12, 0.48	84.1, 71.0, 82.6	4.5, 6.8, 6.0	0.002 0	0.005 0
Molinate	10.7~171.0	0.999 9	0.050, 0.11, 0.43	92.5, 81.5, 87.1	8.6, 1.0, 2.1	0.005 0	0.020 0
Tecnazene	10.0~160.2	0.999 7	0.050, 0.10, 0.40	85.3, 102, 85.6	4.0, 4.0, 1.6	0.005 0	0.010 0
Diphenylamine	10.5~167.4	0.999 8	0.053, 0.11, 0.42	91.2, 92.3, 88.1	1.9, 5.2, 5.6	0.002 5	0.005 0
Ethoprophos	10.6~169.7	0.999 8	0.053, 0.11, 0.42	95.0, 102, 89.0	1.5, 2.7, 3.3	0.005 0	0.010 0
Chlorpropham	9.6~153.3	0.999 6	0.048, 0.10, 0.38	91.5, 89.7, 88.5	1.6, 4.8, 4.0	0.002 5	0.005 0
Chlordimeform	10.9~173.8	0.999 6	0.055, 0.11, 0.44	95.7, 108, 86.7	4.2, 1.6, 5.5	0.010 0	0.050 0
Trifluralin	11.6~185.6	0.998 1	0.058, 0.12, 0.46	102, 112, 89.5	4.1, 2.2, 4.7	0.002 5	0.005 0
Sulfotep	10.0~160.0	0.999 7	0.050, 0.10, 0.40	106, 114, 94.6	2.6, 2.5, 2.1	0.005 0	0.010 0
Cadusafos	10.0~160.0	0.999 6	0.050, 0.10, 0.40	90.3, 99.2, 91.0	7.2, 2.8, 3.0	0.002 5	0.005 0
Phorate	10.8~172.8	0.999 8	0.054, 0.11, 0.43	96.7, 97.8, 92.4	1.8, 1.8, 1.8	0.010 0	0.025 0
Hexachlorobenzene	12.7~203.5	0.999 9	0.063, 0.13, 0.51	71.4, 79.3, 71.9	1.4, 3.5, 0.6	0.001 0	0.002 0
Dicloran	11.8~189.0	0.999 7	0.059, 0.12, 0.47	75.2, 76.0, 76.8	6.1, 5.1, 3.7	0.002 5	0.005 0
Carbofuran	10.0~160.0	0.999 4	0.050, 0.10, 0.40	93.0, 91.5, 89.8	5.1, 6.5, 7.2	0.020 0	0.050 0
Terbufos	10.0~160.0	0.999 7	0.050, 0.10, 0.40	95.1, 97.1, 92.1	2.8, 2.4, 2.3	0.001 0	0.002 5
Quintozene	12.6~201.9	0.999 4	0.063, 0.13, 0.50	90.7, 98.9, 84.0	2.3, 2.2, 3.0	0.002 5	0.005 0
Diazinon	10.4~165.9	0.999 7	0.052, 0.10, 0.42	94.4, 97.2, 92.3	3.9, 2.1, 1.8	0.001 0	0.002 5
δ -BHC	11.9~189.9	0.999 9	0.059, 0.12, 0.48	82.8, 79.5, 78.8	6.5, 4.7, 9.7	0.002 0	0.005 0
Pirimicarb	10.1~161.1	0.999 9	0.051, 0.10, 0.40	93.0, 94.2, 88.4	2.4, 4.9, 9.8	0.010 0	0.025 0
Phosphamidon	10.7~171.8	0.999 8	0.053, 0.11, 0.43	76.6, 60.1, 78.1	4.6, 3.4, 1.8	0.002 0	0.005 0
Vinclozolin	11.0~175.2	0.999 9	0.055, 0.11, 0.44	89.7, 93.7, 84.2	2.0, 4.0, 6.7	0.001 0	0.002 5
Parathion-methyl	10.2~160.7	0.999 4	0.051, 0.10, 0.41	99.0, 97.5, 92.5	1.5, 8.4, 2.7	0.005 0	0.010 0
Chlorpyrifos-methyl	10.4~166.1	0.999 9	0.052, 0.10, 0.42	92.8, 96.2, 88.3	7.3, 1.8, 5.4	0.001 0	0.002 5
Tolclofos-methyl	9.5~152.0	0.999 9	0.047, 0.09, 0.38	92.8, 95.1, 88.2	6.3, 3.8, 4.3	0.001 0	0.002 5
Metaxalyl	12.2~195.0	0.999 6	0.061, 0.12, 0.49	77.2, 76.3, 84.8	8.7, 9.5, 5.8	0.002 0	0.005 0
Heptachlor	10.0~160.0	0.999 8	0.050, 0.10, 0.40	89.2, 103, 87.6	7.4, 1.8, 1.5	0.001 0	0.002 5
Fenitrothion	10.0~159.2	0.999 3	0.050, 0.10, 0.40	95.1, 102, 85.2	8.1, 5.1, 11	0.002 0	0.005 0
Pirimiphos-methyl	10.4~165.8	0.999 9	0.052, 0.10, 0.42	94.9, 99.0, 90.7	5.9, 1.1, 4.2	0.001 0	0.002 5
Malathion	11.3~180.8	0.999 5	0.057, 0.11, 0.45	96.7, 103, 94.0	8.5, 4.3, 10	0.001 0	0.002 5
Fenthion	10.2~162.4	0.999 5	0.051, 0.10, 0.41	95.0, 95.5, 87.3	5.4, 1.6, 6.6	0.005 0	0.010 0
Aldrin	10.0~160.0	0.999 2	0.050, 0.10, 0.40	85.5, 93.9, 82.4	6.6, 0.50, 2.7	0.010 0	0.020 0
Chlorpyrifos	12.8~204.6	0.999 8	0.064, 0.13, 0.51	98.1, 102, 98.0	5.3, 2.2, 3.7	0.001 0	0.002 5
Parathion	10.0~160.0	0.997 0	0.050, 0.10, 0.40	103, 115, 87.3	3.3, 4.1, 12	0.005 0	0.010 0
Triadimefon	12.3~196.5	0.999 9	0.061, 0.12, 0.49	86.1, 90.0, 86.6	5.6, 6.7, 5.8	0.001 0	0.002 5
Isocarbophos	10.0~160.6	0.999 7	0.050, 0.10, 0.40	85.9, 69.8, 85.8	6.9, 0.50, 5.3	0.005 0	0.015 0
Cyprodinil	11.3~181.4	0.999 8	0.057, 0.11, 0.45	85.5, 93.5, 80.8	6.0, 3.1, 4.9	0.002 0	0.005 0
Isafenphos-methyl	10.2~163.0	0.999 7	0.051, 0.10, 0.41	96.8, 103, 90.0	4.5, 3.1, 5.2	0.002 0	0.005 0
Pendimethalin	11.4~183.0	0.999 6	0.057, 0.11, 0.46	98.0, 84.2, 88.1	4.9, 5.4, 5.8	0.002 0	0.005 0
Tolyfluanid	10.2~163.0	0.999 1	0.051, 0.10, 0.41	73.0, 70.0, 66.1	4.9, 5.4, 5.8	0.002 0	0.005 0
Fipronil	13.2~211.8	0.998 4	0.066, 0.13, 0.53	65.2, 62.0, 64.6	8.0, 5.2, 4.5	0.010 0	0.025 0
Heptachlor-epoxide	9.0~143.5	0.999 8	0.045, 0.09, 0.36	89.5, 93.2, 89.5	3.7, 3.5, 7.7	0.010 0	0.020 0
Triadimenol	11.1~178.1	0.999 9	0.055, 0.11, 0.44	77.5, 73.0, 72.9	4.2, 10, 2.2	0.010 0	0.025 0
Procymidone	10.3~164.3	0.999 9	0.051, 0.10, 0.41	88.8, 89.7, 91.6	3.0, 5.2, 1.9	0.002 0	0.005 0
Triflumizole	10.2~162.9	0.999 9	0.051, 0.10, 0.41	88.5, 95.5, 92.0	2.4, 6.5, 1.9	0.010 0	0.020 0
Methidathion	10.1~161.3	0.999 5	0.051, 0.10, 0.40	94.7, 97.2, 91.9	7.7, 9.4, 3.5	0.001 0	0.002 5
Chlordane	10.8~172.5	0.999 3	0.054, 0.11, 0.43	87.1, 101, 80.7	3.5, 11, 5.0	0.010 0	0.020 0
Fenoxaprop-P-ethyl	11.3~180.0	0.999 8	0.057, 0.11, 0.45	99.8, 104, 90.7	2.4, 3.8, 4.9	0.001 0	0.002 5
Flumetralin	10.7~171.2	0.999 8	0.053, 0.11, 0.43	106, 114, 96.0	6.5, 2.5, 7.3	0.002 0	0.005 0
Endosulfan	10.0~160.0	0.999 9	0.050, 0.10, 0.40	94.6, 102, 86.6	3.9, 3.0, 0.30	0.010 0	0.020 0
Fenamiphos	11.0~176.5	0.999 9	0.055, 0.11, 0.44	84.5, 97.4, 86.4	4.4, 6.2, 1.7	0.010 0	0.020 0
Hexaconazole	10.3~165.4	0.999 6	0.051, 0.10, 0.41	78.0, 78.8, 82.2	6.0, 10, 4.1	0.010 0	0.015 0
Isoprothiolane	10.0~160.0	0.999 7	0.050, 0.10, 0.40	90.4, 95.3, 92.4	2.5, 4.9, 1.3	0.001 0	0.002 5
Profenofos	10.2~163.4	0.999 8	0.051, 0.10, 0.41	99.3, 114, 91.3	4.0, 2.9, 1.7	0.002 0	0.005 0
Pretilachlor	9.4~150.4	0.999 9	0.047, 0.09, 0.38	92.8, 104, 89.6	6.4, 1.2, 5.3	0.002 5	0.005 0
Dieldrin	10.0~160.0	0.999 9	0.050, 0.10, 0.40	91.9, 97.1, 90.8	1.7, 3.6, 9.3	0.050 0	0.100 0
Myclobutanil	10.8~172.2	0.999 9	0.054, 0.11, 0.43	63.6, 65.0, 68.6	3.0, 1.8, 2.5	0.002 5	0.007 5
Flusilazole	10.9~175.0	0.999 8	0.055, 0.11, 0.44	84.4, 68.3, 83.8	7.2, 11, 1.6	0.005 0	0.010 0

(续表2)

Compound	Linear range (ng/mL)	r^2	Added (mg/kg)	Recovery (%)	RSD (%)	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
Chlorfenapyr	10.1 ~ 161.3	0.999 9	0.051, 0.10, 0.40	106, 98.2, 95.1	5.2, 4.7, 1.7	0.005 0	0.010 0
Endrin	10.0 ~ 160.0	0.999 8	0.050, 0.10, 0.40	92.5, 102, 87.2	7.3, 4.8, 8.8	0.050 0	0.100 0
Triazophos	13.7 ~ 218.9	0.999 8	0.069, 0.14, 0.55	90.7, 86.9, 88.6	4.1, 5.5, 1.7	0.002 0	0.005 0
Edifenphos	12.0 ~ 191.7	0.999 8	0.060, 0.12, 0.48	93.3, 95.0, 90.2	3.0, 6.9, 2.3	0.001 0	0.002 5
<i>p, p'</i> -DDT	10.7 ~ 170.9	0.999 5	0.053, 0.11, 0.43	88.4, 111, 88.4	5.1, 2.0, 0.60	0.002 0	0.005 0
Tebuconazole	12.1 ~ 193.1	0.999 7	0.061, 0.12, 0.48	76.6, 65.2, 76.1	7.3, 10, 1.3	0.002 0	0.005 0
Propargite	10.2 ~ 163.2	0.997 8	0.051, 0.10, 0.41	106, 110, 101	1.1, 1.2, 6.4	0.050 0	0.100 0
Pieronyl butoxide	10.6 ~ 170.2	0.999 9	0.053, 0.11, 0.42	95.3, 107, 92.4	5.8, 1.0, 3.6	0.005 0	0.010 0
Bioresmethrin	13.7 ~ 219.8	0.999 9	0.069, 0.14, 0.55	88.4, 106, 87.6	5.4, 1.9, 2.2	0.001 0	0.002 5
Iprodione	10.7 ~ 171.2	0.998 9	0.053, 0.11, 0.43	80.8, 68.4, 81.5	0.80, 13, 10	0.005 0	0.010 0
Phosmet	11.8 ~ 188.9	0.999 2	0.059, 0.12, 0.47	87.4, 71.1, 82.9	1.2, 5.4, 2.0	0.005 0	0.010 0
Bromopropylate	10.4 ~ 166.2	0.999 8	0.052, 0.10, 0.42	91.0, 108, 90.4	4.5, 4.0, 8.0	0.002 0	0.005 0
Bifenthrin	11.0 ~ 175.4	0.999 9	0.055, 0.10, 0.44	89.2, 104, 90.6	5.4, 2.3, 6.3	0.002 0	0.005 0
Fenpropathrin	10.8 ~ 172.3	0.999 7	0.054, 0.11, 0.43	100, 107, 93.8	0.90, 2.0, 3.6	0.010 0	0.025 0
Phosalone	9.5 ~ 151.4	0.999 6	0.048, 0.09, 0.38	92.6, 92.1, 92.8	3.9, 9.3, 2.6	0.005 0	0.010 0
Cyhalothrin	10.0 ~ 160.2	0.999 3	0.050, 0.10, 0.40	97.5, 109, 95.9	2.4, 1.3, 6.4	0.005 0	0.010 0
Mirex	10.0 ~ 160.0	0.999 9	0.050, 0.10, 0.40	76.9, 94.4, 72.9	2.1, 1.8, 3.1	0.001 0	0.002 5
Bitertanol	10.0 ~ 160.0	0.999 5	0.050, 0.10, 0.40	63.8, 65.9, 67.7	3.4, 3.1, 0.8	0.010 0	0.020 0
Permethrin	9.9 ~ 157.8	0.999 9	0.049, 0.10, 0.40	96.7, 101, 85.4	3.8, 2.8, 2.8	0.050 0	0.100 0
Pyridaben	10.9 ~ 174.2	0.999 8	0.055, 0.11, 0.44	96.6, 110, 91.7	3.7, 5.0, 4.3	0.005 0	0.015 0
Coumaphos	10.7 ~ 170.6	0.997 3	0.053, 0.11, 0.43	84.7, 82.4, 86.6	3.0, 8.6, 2.4	0.002 0	0.005 0
Prochloraz	12.6 ~ 200.8	0.996 3	0.063, 0.13, 0.50	92.8, 94.5, 98.3	4.9, 5.9, 3.0	0.002 0	0.005 0
Cyfluthrin	13.0 ~ 208.3	0.999 5	0.065, 0.13, 0.52	98.2, 108, 92.0	9.8, 2.7, 5.3	0.050 0	0.100 0
Cypermethrin	10.8 ~ 171.8	0.999 6	0.054, 0.11, 0.43	101, 113, 87.1	2.4, 5.6, 8.2	0.050 0	0.100 0
Etofenprox	13.3 ~ 212.6	0.998 1	0.067, 0.13, 0.53	109, 105, 114	8.3, 3.3, 8.7	0.001 0	0.002 5
Flucythrinate	9.3 ~ 148.5	0.999 4	0.047, 0.09, 0.37	90.8, 102, 88.5	6.1, 8.3, 5.8	0.005 0	0.010 0
Fenvalerate	10.0 ~ 160.2	0.999 5	0.050, 0.10, 0.40	97.3, 118, 92.9	8.0, 4.0, 2.0	0.050 0	0.100 0
Tau-fluvalinate	10.5 ~ 168.6	0.998 6	0.053, 0.11, 0.42	101, 110, 91.5	3.1, 5.3, 1.2	0.001 0	0.002 5
Difenoconazole	10.6 ~ 168.7	0.998 1	0.053, 0.11, 0.42	77.9, 62.8, 74.2	1.5, 9.8, 7.1	0.005 0	0.010 0
Deltamethrin	11.6 ~ 184.9	0.998 1	0.058, 0.12, 0.46	103, 108, 91.9	9.2, 7.5, 2.9	0.050 0	0.100 0

2.5 实际样品检测

采用本方法在优化条件下对市售陈皮进行检测(表3),结果显示,26批次陈皮中农药检出率为100%,88种农药中共检出25种,最少的样品检出2种农药,最多的检出14种(图2),其中杀扑磷的检出率最高,咪鲜胺的残留量最高。虽然陈皮中农药检出率高,但其整体残留量较低,这可能与其制作过程需长时间晾晒有关。

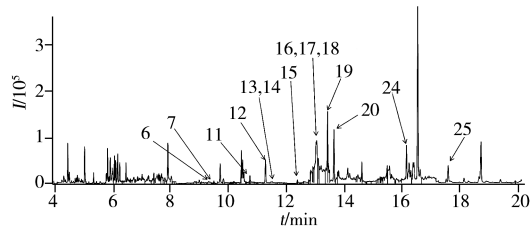


图2 检出14种农药的陈皮样品的总离子流图
Fig. 2 Total ion chromatograms of *Pericarpium citri reticulatae* samples with 14 pesticides detected
the number 1-25 were the same as those in Table 3

表3 陈皮中农药的检出结果

Table 3 Detected results of pesticide residues in *Pericarpium citri reticulatae*

No.	Compound	Detection rate (%)	Content (mg/kg)	No.	Compound	Detection rate (%)	Content (mg/kg)
1	Dichlorvos	3.85	0.235	14	Flusilazole	42.31	0.023 ~ 0.131
2	2-Phenylphenol	26.92	0.007 ~ 0.010	15	Triazophos	42.31	0.023 ~ 0.051
3	Chlordimeform	3.85	0.052	16	Pieronyl butoxide	7.69	0.015 ~ 0.022
4	Trifluralin	3.85	0.082	17	Tebuconazole	76.92	0.018 ~ 0.135
5	Hexachlorobenzene	11.54	0.003 ~ 0.004	18	Propargite	61.54	0.053 ~ 0.528
6	Malathion	69.23	0.021 ~ 0.044	19	Bifenthrin	57.69	0.006 ~ 0.078
7	Chlorpyrifos	38.46	0.003 ~ 0.246	20	Fenpropathrin	38.46	0.016 ~ 0.125
8	Triadimefon	30.77	0.020 ~ 0.033	21	Cyhalothrin	34.62	0.068 ~ 0.077
9	Isocarbophos	3.85	0.039	22	Pyridaben	3.85	0.057
10	Procymidone	3.85	0.01	23	Prochloraz	15.38	0.674 ~ 5.221

(续表3)

No.	Compound	Detection rate (%)	Content (mg/kg)	No.	Compound	Detection rate (%)	Content (mg/kg)
11	Methidathion	84.62	0.005~0.055	24	Cypermethrin	3.85	0.132
12	Profenofos	61.54	0.013~0.277	25	Difenoconazole	80.77	0.011~0.101
13	Myclobutanil	15.38	0.013~0.021				

3 结论

优化了 QuEChERS 前处理方法, 利用 GC-MS/MS 动态多反应监测 (dMRM) 模式检测技术, 建立了陈皮中 88 种农药的检测方法。方法在提取环节加入陶瓷均质子可以最大限度地减少人员之间的误差, 提高了结果的一致性及重现性, 并提高了农药残留回收率, 同时也为药典农残检验方法的完善提供了参考依据。通过样品实测证明本方法操作简单、检测分析时间短、灵敏度高, 可用于陈皮中多种农药残留的快速筛查, 具有实际应用价值。

参考文献:

- [1] Pharmacopoeia of the People's Republic of China: Part I. National Committee of Chinese Pharmacopoeia (中华人民共和国药典: 一部. 中国药典国家药典委员会).
- [2] Ou L J, Liu Q D. *J. China Pharm.* (欧立娟, 刘启德. 中国药房), **2006**, 17(10): 787-788.
- [3] Chen A H, Wang C Q, Jiao B N. *China Fruit News* (陈爱华, 王成秋, 焦必宁. 中国果业信息), **2011**, 28(11): 23-29.
- [4] Peng X J, Liang W H, Peng M, Liang Y Z. *J. Instrum. Anal.* (彭晓俊, 梁伟华, 彭梅, 梁优珍. 分析测试学报), **2016**, 35(10): 1267-1272.
- [5] Cui L L, Yan M X, Piao X M, Pang S F, Wang Y P. *Chin. J. Chromatogr.* (崔丽丽, 闫梅霞, 朴向民, 逢世峰, 王英平. 色谱), **2018**, 36(11): 1173-1180.
- [6] Ahammed S T P, Girame R, Utture S, Oulkar D, Banerjee K, Ajay D, Arimboor R, Menon K R K. *J. Chemosphere*, **2018**, 193: 447-453.
- [7] Stachniuk A, Szmagara A, Czczeko R, Fornal E. *J. Environ. Sci. Health B*, **2017**, 52(7): 446-457.
- [8] Lyu P, Zhang F, Hou J J, Fei Y Q, Nie J, Huang Z J. *Chin. J. Exp. Tradit. Med. Form.* (吕盼, 张飞, 侯俊杰, 费毅琴, 聂晶, 黄志军. 中国实验方剂学杂志), **2018**, 24(16): 34-42.
- [9] Peng X J, Zeng L Z, Wu C C, Liang W H. *J. Instrum. Anal.* (彭晓俊, 曾丽珠, 伍长春, 梁伟华. 分析测试学报), **2017**, 36(6): 738-743.
- [10] Xu G F, Nie J L, Li H F, Yan Z, Li J. *J. Instrum. Anal.* (徐国锋, 聂继云, 李海飞, 闫震, 李静. 分析测试学报), **2016**, 35(8): 1021-1025.
- [11] Zhang J Y, Deng H F, Li Y M, Lin S, Yue Z F, Wu W D. *J. Instrum. Anal.* (张建莹, 邓慧芬, 李月梅, 林珊, 岳振峰, 吴卫东. 分析测试学报), **2017**, 36(7): 849-857.
- [12] GB 23200.113-2018. Determination of 208 Pesticides and Metabolites Residues in Foods of Plant Origin - Gas Chromatography - Tandem Mass Spectrometry Method. National Standards of the Peoples Republic of China (植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定 - 气相色谱 - 质谱联用法. 中华人民共和国国家标准).
- [13] Zhang X L, Zhang Y H, Jiao B N. *Food Sci.* (张雪莲, 张耀海, 焦必宁. 食品科学), **2013**, 34(6): 152-155.
- [14] Cao X Y, Chen S G, Zeng C Y, Li X J, Wang L. *J. Instrum. Anal.* (曹小云, 陈树干, 曾楚莹, 黎秀娟, 王露. 分析测试学报), **2019**, 38(8): 920-930.
- [15] Li F Q, Shi L H, Wang F, Sun C Y, Kang D, Zhang Y P, Chen L Z, Hu D Y. *Chin. J. Chromatogr.* (李福琴, 石丽红, 王飞, 孙财远, 康頔, 张钰萍, 陈冷竹, 胡德禹. 色谱), **2017**, 35(6): 620-626.
- [16] Pharmacopoeia of the People's Republic of China: Volume IV. National Committee of Chinese Pharmacopoeia. (中华人民共和国药典: 四部. 中国药典国家药典委员会).
- [17] Wang D, Hou C J, Zhao E C, Jia C H. *Chin. J. Chromatogr.* (王东, 侯传金, 赵尔成, 贾春虹. 色谱), **2015**, 33(1): 40-45.
- [18] Ma Z L, Zhao W, Li L Y, Zeng S N, Lin H, Zhang Y G, Gao Q Z, Liu S. *Chin. J. Chromatogr.* (马智玲, 赵文, 李凌云, 郑姝宁, 林桓, 张延国, 高青珍, 刘肃. 色谱), **2013**, 31(3): 228-239.
- [19] Matuszewski B K, Constanzer M L, Chavez-Eng C M. *Anal. Chem.*, **2003**, 75(13): 3019.
- [20] Wang P, Jiang X H, Wang L. *Chin. New Drugs J.* (王鹏, 蒋学华, 王凌. 中国新药杂志), **2011**, 20(20): 1953-1956.

(责任编辑: 周启动)