

# QuEChERS-气相色谱串联质谱法同时测定 茶叶中 6 种农药残留

Simultaneous determination of 6 pesticide residues in tea by  
QuEChERS-GS-MS/MS

吴汉彬

WU Han-bin

(泉州市产品质量检验所, 福建 泉州 362000)

(Quality Inspection Institute of Quanzhou, Quanzhou, Fujian 362000, China)

**摘要:**目的:建立基于 QuEChERS-气相色谱串联质谱法(GC-MS/MS)同时检测茶叶中烯虫乙酯、烯虫炔酯、格螨酯、氟除草醚、环螨酯、草枯醚 6 种农药残留的分析方法。方法:样品经 QuEChERS 前处理后,采用气相色谱分离、多反应监测(MRM)模式进行检测,外标法定量。结果:6 种农药在 0.025~2.000 mg/kg 的质量浓度范围内线性良好,相关系数均  $> 0.999$ ,检出限为 0.000 6~0.007 2 mg/kg。在 0.002 5, 0.05, 1.0 mg/kg 3 个水平的加标回收试验中,回收率为 84.3%~116.3%,相对标准偏差(RSD)为 1.07%~6.15%。结论:该方法快速、简便、准确,适用于茶叶中 6 种农药残留检测。

**关键词:** QuEChERS; 气相色谱—三重四极杆质谱联用仪; 茶叶; 农药残留

**Abstract: Objective:** This study aimed to establish a method by using QuEChERS-gas chromatography tandem mass spectrometry (GC-MS/MS), to determine six pesticide residues in tea, including: hydroprene, kinoprene, genite, fluronitrofen, cycloprate, and chlornitrofen. **Methods:** The samples were pretreated by QuEChERS method. They were separated by gas chromatographic, detected by multiple reaction monitoring (MRM) mode and quantified by the external method. **Results:** All the pesticide residues showed good linearity with correlation coefficients above 0.999 when the concentration falls in the range 0.025~2.000 mg/kg, and the limits of quantitation were in the range of 0.000 6~0.007 2 mg/kg. In the recovery experiment of 0.002 5 mg/kg, 0.05 mg/kg, and 0.5 mg/kg at three concentrations, the average recoveries were 84.3%~116.3%, and the relative standard deviations (RSDs) were 1.07%~

6.05%. **Conclusion:** The method is rapid, simple, and accurate, which is suitable for the detection of these six pesticide residues in tea.

**Keywords:** QuEChERS; gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometer; tea; pesticide residue

茶叶作为天然的健康饮品,深受世界各地人们喜爱。农药残留检测是茶叶质量安全的重要指标,但茶叶中含有大量的色素、有机酸、生物碱、甾醇、多酚类、脂类、糖类<sup>[1]</sup>干扰物质,难以同时去除,增加了农药残留检测难度。GB 2763—2021 中明确规定了烯虫乙酯、烯虫炔酯、格螨酯、氟除草醚、环螨酯、草枯醚的农药残留限量标准,但并未规定检测方法,且关于这几项农药残留检测的资料较少。目前,茶叶农药残留检测的前处理净化方法主要有固相微萃取(SPME)<sup>[2]</sup>、固相萃取(SPE)<sup>[3]</sup>、凝胶渗透色谱(GPC)<sup>[4]</sup>、超临界流体萃取(SFE)<sup>[5]</sup>、基质固相分散萃取(MSPD)<sup>[6]</sup>等。这些方法存在处理样品量少、使用范围有限,无法满足多种农药同时检测并达到较高分析质量的要求。

QuEChERS 作为近年来发展起来的一种用于农产品检测的快速前处理技术,利用吸附剂填料与基质中的杂质相互作用,吸附杂质从而达到除杂净化的目的<sup>[7]</sup>,特别适用于不同种类农药的同时检测,具有操作便捷、回收率高、使用成本低等优势<sup>[8]</sup>。目前 QuEChERS 方法用于茶叶的净化剂主要有石墨化碳、C<sub>18</sub>、N-丙基乙二胺(PSA)、无水 MgSO<sub>4</sub>、无水 NaAc 等。无水 MgSO<sub>4</sub> 可以去除水分,保证其他净化材料的净化效果;无水 NaAc 除了去除水分,还可以作为分析保护剂,减少农药在提取剂作用下的降解,提高回收率<sup>[9]</sup>;PSA 的主要功能官能团为乙二胺-N-丙基,具有极性吸附作用,能有效去除茶叶中碳水化合物、有机酸、极性色素、多酚类和糖类杂质<sup>[10]</sup>;C<sub>18</sub> 主

**作者简介:** 吴汉彬(1990—),男,泉州市产品质量检验所助理工程师。E-mail: whb855@qq.com

**收稿日期:** 2022-02-28 **改回日期:** 2023-06-06

要功能官能团为十八烷基十八烷基,能有效去除茶叶中的非极性物质和脂类;石墨化碳是一种非极性吸附剂,可以去除基质中的色素、甾醇和固醇等,同时对苯环官能团这类平面结构的农药也有较强吸附作用<sup>[11]</sup>。研究拟建立一种基于 QuEChERS 前处理技术结合 GC-MS/MS,同时分析检测茶叶中 6 种农药残留的方法,以期对茶叶质量安全评估提供依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与仪器

#### 1.1.1 材料与试剂

烯虫乙酯、烯虫炔酯、格螨酯、氟除草醚、环螨酯、草枯醚标准溶液:北京曼哈格生物科技有限公司;

乙腈、丙酮、甲醇:色谱纯,美国(TEDIA)天地有限公司;

无水  $MgSO_4$ 、无水醋酸钠( $NaAc$ )、*N*-丙基乙二胺(PSA)、 $C_{18}$ 吸附剂、石墨化碳:艾杰尔科技有限公司。

#### 1.1.2 仪器与设备

气相色谱—三重四级杆质谱联用仪(GC-MS/MS):Agilent 7890A/7000B 型,美国安捷伦科技;

色谱柱: TG-5SILMS 型, 0.25 mm × 30 mm, 0.25  $\mu m$ , 美国赛默飞世尔科技;

电子分析天平:FA1104A 型,上海精天电子仪器有限公司;

恒温震荡器:ZD-85 型,常州市国立实验设备研究所;

离心机:TDL-50B 型,上海安亭科学仪器厂;

粉碎机:JFSD-100-II 型,上海嘉定粮油仪器有限公司。

### 1.2 方法

1.2.1 样品前处理 取混匀茶叶样品,粉碎过 40 目筛,准确称取 3.000 g 置于 100 mL 具塞锥形瓶中,加入 15.0 mL 乙腈,45  $^{\circ}C$  恒温震荡 45 min。待样品冷却至室温,加入 6 g 无水  $MgSO_4$  和 1.5 g 无水  $NaAc$ ,振荡 10 min。取 2 mL 上层清液放入装有 150 mg 无水  $MgSO_4$ 、50 mg PSA、50 mg  $C_{18}$  和 25 mg 石墨化碳的净化管中,震荡混匀 10 min,3 500 r/min 离心 5 min,取上清液过 0.22  $\mu m$  有机滤膜,滤液待测。

1.2.2 前处理净化方式的选择 选用无水  $MgSO_4$ 、无水  $NaAc$  作为提取剂,固定 3 种净化剂添加量(150 mg 无水  $MgSO_4$ 、50 mg PSA、50 mg  $C_{18}$ ),考察石墨化碳添加量(60,25,15 mg)对回收率的影响。

1.2.3 基质溶液制备 选择有机铁观音茶叶样品(经检测不含任一目标农药残留),按 1.2.1 的方法制备空白茶叶基质溶液,0~4  $^{\circ}C$  贮藏备用。

1.2.4 基质标准溶液的配制 用空白茶叶基质溶液将 6 种农药标液配制成质量浓度分别为 10.0,1.0 mg/L 的  $A_1$ 、 $A_2$  两组混合标准储备液。分别移取一定体积  $A_2$  混合

标准储备液于 10 mL 容量瓶中,用空白茶叶基质溶液定容,配制成不同浓度的基质混合标准工作溶液。

1.2.5 色谱条件 进样口温度 260  $^{\circ}C$ ,载气为 He (99.999%),脉冲不分流进样,进样体积 1.0  $\mu L$ ,恒流 1.0 mL/min。色谱柱程序升温:50  $^{\circ}C$  保持 1.0 min,以 25  $^{\circ}C/min$  升至 175  $^{\circ}C$ ,以 10.0  $^{\circ}C/min$  升至 290  $^{\circ}C$ ,以 20.0  $^{\circ}C/min$  升至 300  $^{\circ}C$ ,保持 5.0 min。

1.2.6 质谱条件 离子源类型为电子轰击源(EI),70 eV;离子源温度 230  $^{\circ}C$ ;四极杆温度  $Q_1$  150  $^{\circ}C$ , $Q_2$  150  $^{\circ}C$ ;溶剂延迟 3.7 min;传输线温度 280  $^{\circ}C$ 。

1.2.7 数据处理 通过 MassHunter 工作站的质量定性分析(Qualitative Analysis)和定量分析(Quantitative Analysis)进行数据分析,用 Excel 软件进行数据处理、Origin 软件进行图形绘制。

## 2 结果与讨论

### 2.1 前处理净化方式

由图 1 可知,当石墨化碳添加量为 25 mg 时,能较好地去除茶叶中的色素等干扰物质,回收率能更好满足定量和同时测定 6 种农药的需求,因此选用 150 mg 无水  $MgSO_4$ 、50 mg PSA、50 mg  $C_{18}$ 、25 mg 石墨化碳作为前处理净化剂。

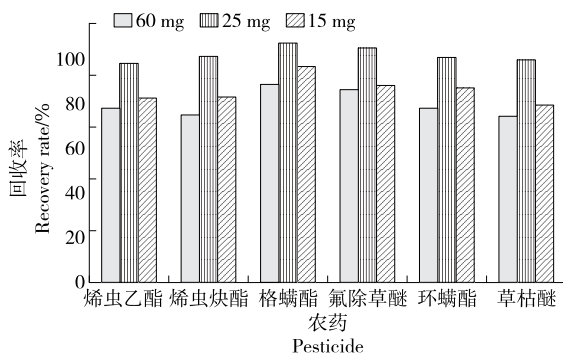


图 1 石墨化碳添加量对 6 种农药残留的回收率比较

Figure 1 Comparison of recovery rates of six pesticide residues by graphite carbon addition

### 2.2 基质效应的校准

基质效应随不同农药、不同基质类型以及基质浓度的变化而变化。除一些热稳定性强或进样口吸附作用小的农药外,其他农药均易受基质效应影响。6 种农药中环螨酯、烯虫乙酯受基质影响较大,用纯溶剂标准溶液校准会导致测定浓度产生较大的偏差。目前补偿基质效应最有效的方法是加入分析保护剂校准或用基质配制标准溶液校准,而配制基质配制标准溶液方法简单有效,欧盟也推荐利用基质匹配标准溶液校准法<sup>[12]</sup>,因此,采用空白茶叶基质配制标准溶液校准来补偿基质效应。在回收率试验中,目标农药回收率为 84.3%~116.3%,基质校准效果

较好。

### 2.3 质谱参数的优化

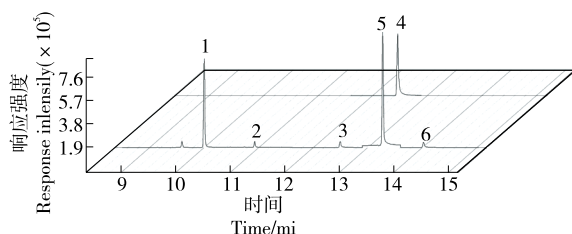
将各标准溶液分别用全离子扫描(SCAN)的质量范围为  $m/z$  50~400, 获得总离子流图, 将各离子图谱参照 NIST 谱库中各对应农药的化合物离子图, 以验证试验的可靠性。采用多反应离子监测(MRM)选择相应丰度相

对较高、分子质量数较大的离子作为母离子。将所选择的母离子编辑子离子扫描方法, 通过茶叶基质, 排除易受基质干扰的离子碎片, 确定定量离子对和定性离子对。6 种农药在质量浓度为 0.4 mg/L 时的总离子流图见图 2, 同时优化得到每个离子对最佳碰撞电压<sup>[13]</sup>。6 种农药主要质谱检测参数见表 1。

表 1 GC-MS/MS 上 6 种农药的主要检测参数

Table 1 GC-MS/MS parameters of six pesticides

农药	保留时间/min	定量离子对( $m/z$ )	碰撞电压/V	定性离子对( $m/z$ )	碰撞电压/V
烯虫乙酯	10.005	266.0→111.0	20	221.0→95.0	15
烯虫炔酯	10.924	149.0→77.0	5	149.0→91.0	15
格螨酯	12.458	141.0→76.9	5	141.0→51.0	35
氟除草醚	12.489	301.0→271.0	10	300.9→180.1	30
环螨酯	13.274	87.0→69.0	10	69.0→41.1	10
草枯醚	14.018	235.9→172.9	30	316.6→286.6	10



1. 烯虫乙酯 2. 烯虫炔酯 3. 氟除草醚 4. 格螨酯 5. 环螨酯  
6. 草枯醚 3号峰与4号峰的保留时间相近, 因此提取质谱参数分开绘图表示

图 2 6 种农药的总离子流色谱图

Figure 2 Total ion current chromatogram of six pesticides

### 2.4 线性方程、相关系数、线性范围与检出限

按 1.2.4 的方法配制 6 种农药的基质混合标准工作溶液, 其质量浓度分别为 0.4, 0.2, 0.1, 0.05, 0.02, 0.005 mg/L。以定量离子对色谱图峰面积为纵坐标, 以质量浓度为横坐标绘制标准工作曲线, 6 种农药的线性方程、相关系数、线性范围及检出限见表 2。由表 2 可知, 各

农药化合物在 0.025~2.000 mg/kg 的质量浓度范围内线性关系良好, 相关系数均  $>0.999$ 。以 0.002 5 mg/kg 对应组分的信噪比计算 3 倍基线噪音的浓度值, 6 种农药化合物检出限为 0.000 6~0.007 2 mg/kg, 满足农药残留限量的指标要求。

### 2.5 方法的准确性与精密度

在有机铁观音茶叶样品中, 分别添加 0.025, 0.1, 1.0 mg/kg 3 个浓度的 6 种农药进行加标回收试验, 按 1.2.1 的方法进行提取净化。由表 3 可知, 不同浓度目标农药的平均回收率为 84.3%~116.3%, 相对标准偏差为 1.07%~6.15%, 表明该方法具有良好的准确性与精密度。

## 3 结论

研究开发了一种 QuEChERS 气相色谱串联质谱法相结合同时检测茶叶中环螨酯、格螨酯、烯虫炔酯、烯虫乙酯、草枯醚、氟除草醚 6 种农药残留的分析方法, 实现了 15 min 内同时对 6 种农药的定性和定量检测。该方法操作便捷, 定性定量准确, 在目标农药上获得了良好的线

表 2 6 种农药的线性方程、相关系数、线性范围与检出限

Table 2 Regression equation, correlation coefficient, linear ranges and detection limit of three pesticides

农药名称	线性方程	相关系数	线性范围/( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	检出限/( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )
烯虫乙酯	$Y=45\ 765.885X-13.875$	0.999 6	0.025~2.000	0.002 9
烯虫炔酯	$Y=77\ 987.127X-20.526$	0.999 8	0.025~2.000	0.007 2
格螨酯	$Y=3\ 448\ 824.186X-1\ 093.571$	0.999 9	0.025~2.000	0.000 6
氟除草醚	$Y=291\ 318.778X-187.033$	0.999 9	0.025~2.000	0.001 2
环螨酯	$Y=188\ 564.692X-179.712$	0.999 9	0.025~2.000	0.001 9
草枯醚	$Y=156\ 783.203X-234.812$	0.999 8	0.025~2.000	0.000 7

表 3 方法的平均回收率与相对标准偏差

Table 3 Average recovery and relative standard deviation of quantitative method (n=6)

农药	添加浓度/ (mg · kg <sup>-1</sup> )	检出浓度/ (mg · kg <sup>-1</sup> )	平均回收 率/%	RSD/ %
烯虫乙酯	0.025	0.024 3	97.30	2.34
	0.100	0.088 6	88.60	4.25
	1.000	0.878 9	87.89	2.38
烯虫炔酯	0.025	0.023 9	95.60	6.15
	0.100	0.084 8	84.80	2.98
	1.000	0.895 2	89.52	2.49
格螨酯	0.025	0.026 4	105.60	1.58
	0.100	0.094 4	94.40	1.36
	1.000	0.916 8	91.68	1.07
氟除草醚	0.025	0.025 7	102.60	2.53
	0.100	0.084 3	84.30	3.14
	1.000	0.893 4	89.34	1.25
环螨酯	0.025	0.028 2	112.60	1.26
	0.100	0.089 1	89.10	1.92
	1.000	0.858 3	85.83	1.73
草枯醚	0.025	0.029 1	116.30	1.54
	0.100	0.091 0	91.00	2.21
	1.000	0.873 9	87.39	1.12

性关系、满意的回收率与精密度,且能够满足 GB 2763—2021 对茶叶中这些农药残留限量的指标要求,可作为茶叶质量安全评估的手段之一。后续研究将选用合适的保护剂,尝试不同保护剂组合,选出校准效果较好的分析保剂。

参考文献

[1] 韦友欢, 黄秋婵, 陆维坤. 解读茶叶与人体健康[J]. 广东茶业, 2008(1): 24-27.  
WEI Y H, HUANG Q C, LU W K. Tea and Human health[J]. Guangdong Tea, 2008(1): 24-27.

[2] 张翠华, 张亚楠. 固相微萃取在农药残留检测中的应用研究[J]. 沧州师范学院学报, 2017, 33(2): 29-34.  
ZHANG C H, ZHANG Y N. On the application of solid-phase microextraction in detecting pesticide residue [J]. Journal of Cangzhou Normal University, 2017, 33(2): 29-34.

[3] 胡贝贞, 宋伟华, 谢丽萍, 等. 加速溶剂萃取/凝胶渗透色谱—固相萃取净化/气相色谱—质谱法测定茶叶中残留的 33 种农药[J]. 色谱, 2008(1): 22-28.  
HU B Z, SONG W H, XIE L P, et al. Determination of 33 pesticides

in tea by accelerated solvent extraction-gelperm eation and solid-phase extraction purification-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatograph, 2008 (1): 22-28.

[4] 段兵, 何太喜, 范媛媛, 等. 凝胶渗透色谱—超高效液相色谱—串联质谱测定茶叶中吡虫啉和啉虫脒[J]. 食品科学, 2016, 37(4): 238-241.  
DUAN B, HE T X, FAN Y Y, et al. Detemination of imidacloprid and acetamiprid in tea by gel permeation chromatography-ultra performance liquid chmmatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Science, 2016, 37(4): 238-241.

[5] 曹春霞, 黄大野, 吴琼, 等. 茶叶农药残留检测分析方法研究进展[J]. 湖北农业科学, 2019, 58(17): 5-8, 12.  
CAO C X, HUANG D Y, WU Q, et al. Research progress of determination methods of pesticide residues in tea [J]. Hubei Agricultural Sciences, 2019, 58(17): 5-8, 12.

[6] 刘妍慧, 于常红, 刘岩, 等. 基质固相分散萃取—高效液相色谱串联质谱法(HPLC-MS-MS)同时测定茶叶中 11 种农药的残留量[J]. 茶叶科学, 2014, 34(3): 271-278.  
LIUY H, YU C H, LIU Y et al. Simultaneous determination of 11 kinds of pesticide residues in tea by HPLC-MS-MS[J]. Journal of Tea Science, 2014, 34(3): 271-278.

[7] 官金艳, 董军, 韩艳云. 茶叶中农药多残留测定的样品前处理方法综述[J]. 湖北农业科学, 2020, 59(S1): 20-27.  
GUAN J Y, DONG J, HAN Y Y, et al. Summary of sample pretreatment for determination of pesticide residues in tea[J]. Hubei Agricultural Sciences, 2020, 59(S1): 20-27.

[8] 刘满满, 康澍, 姚成. QuEChERS 方法在农药多残留检测中的应用研究进展[J]. 农药学学报, 2013, 15(1): 8-22.  
LIU M M, KANG S, YAO C. Research progress of QuEChERS method in pesticide mult-residue analysis[J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2013, 15(1): 8-22.

[9] 张媛媛, 张卓, 陈忠正, 等. QuEChERS 方法在茶叶农药残留检测中的应用研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(9): 2 711-2 716.  
ZHANG Y Y, ZHANG Z, CHEN Z Z, et al. QuEChERS methodology and its application in pesticide residues determination in tea[J]. Journal of Food safety and Quality, 2014, 5(9): 2 711-2 716.

[10] 高阳, 徐应明, 孙扬, 等. QuEChERS 提取法在农产品农药残留检测中的应用进展[J]. 农业资源与环境学报, 2014, 31(2): 110-117.  
GAO Y, XU Y M, SUN Y, et al. Research progress of QuEChERS extraction method in pesticide residues determination in agricultural products [J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2014, 31(2): 110-117.

(下转第 111 页)

- [8] 吴明清. 基于机器视觉红枣体积测量及分级方法研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2020: 38-59.  
WU M Q. Research on volume measurement and grading method of red jujube based on machine vision [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2020: 38-59.
- [9] 张铮, 王艳萍, 薛桂香. 数字图像处理与机器视觉[M]. 北京: 人民邮电出版社, 2010: 101-232.  
ZHANG Y, WANG Y P, XUE G X. Digital image processing and machine vision [M]. Beijing: The People's Post and Telecommunications Press, 2010: 101-232.
- [10] 王福斌, 陈波, 沈小伟. 基于 Halcon 的单目相机标定案例实现[J]. 实验技术与管理, 2021, 38(10): 87-93.  
WANG F B, CHEN B, SHEN X W. Realization of monocular camera calibration case based on Halcon [J]. Experimental Technology and Management, 2021, 38(10): 87-93.
- [11] 应捷, 陈文, 杨海马, 等. 基于仿射变换与模板匹配的车位识别与计数算法研究[J]. 计算机应用研究, 2022, 39(3): 919-924.  
YING J, CHEN W, YANG H M, et al. Research on parking spaces recognition and counting algorithm based on affine transformation and template matching [J]. Application Research of Computers, 2022, 39(3): 919-924.
- [12] CANNY J. A computational approach to edge detection[J]. IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 1986, 8(6): 679-698.
- [13] 薛岚燕, 刘杜鹃, 陈艺慧. 基于 Canny 边缘检测和外观特征的微血管瘤检测方法[J]. 现代电子技术, 2017, 40(6): 103-108.  
XUE L Y, LIU D J, CHEN Y H. Microaneurysm detection method based on Canny edge detection and appearance feature[J]. Modern Electronics Technique, 2017, 40(6): 103-108.
- [14] 段军, 高翔. 基于统计滤波的自适应双阈值改进 canny 算子边缘检测算法[J]. 激光杂志, 2015, 36(1): 10-12.  
DUAN J, GAO X. Adaptive statistical filtering double thresholds based on improved Canny operator edge detection algorithm[J]. Laser Journal, 2015, 36(1): 10-12.
- [15] 李一波, 刘佰仑. 基于改进 Canny 算子的图像边缘检测算法[J]. 科学技术创新, 2022(2): 93-96.  
LI Y B, LIU B L. Improved edge detection algorithm for Canny operator[J]. Science and Technology Innovation, 2022(2): 93-96.
- [16] 申嘉锡, 齐华, 王晨. Canny 算子对图像边缘检测的一种改进[J]. 现代计算机, 2022, 28(3): 46-49.  
SHEN J X, QI H, WANG C. Canny operator's improvement of image edge detection[J]. Modern Computer, 2022, 28(3): 46-49.
- [17] LIN Y J, LIU K L, WEI B R, et al. Edge detection of foreign matter suspension image of high voltage transmission line based on improved canny operator[J]. Journal of Physics Conference Series, 2021, 2087(1): 012091.
- [18] 李伟, 胡艳侠, 吕岑. 基于 HSV 空间的玉米果穗性状的检测[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2017, 43(1): 112-116.  
LI W, HU Y X, LU C. Traits detection of corn ear based on HSV color space[J]. Journal of Hunan Agricultural University (Natural Sciences), 2017, 43(1): 112-116.
- [19] 石坤泉, 魏文国. 基于快速响应分解与颜色空间转换的光学彩色图像无损加密算法[J]. 光学技术, 2018, 44(5): 576-585.  
SHI K Q, WEI W G. An optical color image lossless encryption algorithm based on quick response decomposition and color space conversion[J]. Optical Technique, 2018, 44(5): 576-585.
- [20] 张建敏, 于冬雪. 柑橘叶面病害监测颜色空间改进算法研究[J]. 农机化研究, 2019, 41(6): 38-42, 47.  
ZHANG J M, YU D X. Improved algorithm of color space for citrus leaf disease monitoring [J]. Journal of Agricultural Mechanization Research, 2019, 41(6): 38-42, 47.
- [21] HERNG O W, NASIR A S A, CHIN O B, et al. Harumanis mango leaves image segmentation on RGB and HSV colour spaces using fast K-means clustering[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2021, 2107(1): 012068.
- [22] LAITH E H, SYED A R A H. Automated leaf alignment and partial shape feature extraction for plant leaf classification [J]. ELCVIA: Electronic Letters on Computer Vision and Image Analysis, 2019, 18(1): 37-51.
- [23] 廉龙颖, 王希斌, 赵艳芹. WinForm 程序设计与实践[M]. 北京: 清华大学出版社, 2019: 108-276.  
LIAN L Y, WANG X B, ZHAO Y Q. WinForm program design and practice [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2019: 108-276.

(上接第 58 页)

- [11] 刘华文, 苏海雁, 陆小康, 等. QuEChERS/超高效液相色谱—串联质谱法测定茶叶中 28 种农药残留[J]. 食品工业科技, 2021, 42(2): 223-236.  
LIU H W, SU H Y, LU X K, et al. Determination of 28 kinds of pesticide residues in tea by QuEChERS /Ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(2): 223-236.
- [12] 贺利民, 刘祥国, 曾振灵. 气相色谱分析农药残留的基质效应及其解决方法[J]. 色谱, 2008(1): 98-104.  
HE L M, LIU X G, ZENG Z L. Solutions to matrix-induced response enhancement in pesticide residue analysis by gas chromatography[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2008(1): 98-104.
- [13] 满红平, 吕生, 毛静春. 气相色谱—串联质谱法测定普洱晒青毛茶中 192 种农药残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(9): 2702-2722.  
MAN H P, LU S, MAO J C, et al. Determination of 192 kinds of pesticide residues in Pu'er tea by gas chromatography tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food safety and Quality, 2019, 10(9): 2702-2722.