

惰性衬管对气相色谱-串联质谱法检测韭菜中 26种农药基质效应的影响

刘国平*, 黄 诚, 卢丽明, 刘 烨, 黄莹偲

(中山市疾病预防控制中心, 中山 528403)

摘要: **目的** 建立气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)测定韭菜中26种农药残留的方法基础上, 研究惰性衬管对韭菜基质效应的消除作用。**方法** 韭菜样品经过乙腈均质提取1.5 min, 经凝胶渗透色谱法(gel permeation chromatography, GPC)净化后, 进样口分别选用普通脱活衬管与超高惰性衬管, 上GC-MS/MS检测。**结果** 采用超高惰性衬管能将甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧乐果、水胺硫磷等强极性农药的基质效应由1.58~2.51减少至1.09~1.43, 拟除虫菊酯类农药基质效应由0.96~1.12减少至0.95~1.04, 对26种农药在普通衬管与超高惰性衬管中响应值比值作Wilcoxon符号秩和检验, 得到 $Z=-2.237$, $P=0.025$, 按 $\alpha=0.05$ 水准, 有统计学差异。**结论** 与普通脱活衬管相比, 超高惰性衬管能更有效地消除韭菜中26种农残的基质效应, 尤其显著降低甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧乐果、水胺硫磷等强极性农药的基质效应。

关键词: 惰性衬管; 凝胶渗透色谱法; 气相色谱-串联质谱法; 基质效应; 农药多残留分析

Influence of inert liner on the matrix effect of 26 kinds of pesticides in leek by gas chromatography-tandem mass spectrometry

LIU Guo-Ping*, HUANG Cheng, LU Li-Ming, LIU Ye, HUANG Ying-Si

(Zhongshan Center for Disease Control and Prevention, Zhongshan 528403, China)

ABSTRACT: Objective To explore the effect of inert liner on the matrix effect based on the establishment of the method for the determination of 26 kinds of pesticide residues in leek by gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). **Methods** The leek sample was homogenized with acetonitrile for 1.5 min, and purified by gel permeation chromatography (GPC). The injection port was selected with ordinary deactivated liner and ultra-inert liner, and detected by GC-MS/MS. **Results** The ultra-high inert liner could reduce the matrix effect of strong polar pesticides such as methamidophos, acephate, omethoate, and hydrocarbophos from 1.58–2.51 to 1.09–1.43, and the matrix effect of pyrethroid pesticides was reduced from 0.96–1.12 to 0.95–1.04. The results of Wilcoxon signed rank test which performed on the ratio of the response values of 26 kinds of pesticides between ordinary deactivated liner and the ultra-high inert liner showed that $Z=-2.237$, $P=0.025$, which indicated that there was a statistical difference according to the level of $\alpha=0.05$. **Conclusion** Compared with the ordinary deactivated liner, the ultra-high inert liner can more effectively eliminate the matrix effect of the 26 kinds of pesticide residues in

基金项目: 中山市社会公益科研项目(2017B1060)

Fund: Supported by the Zhongshan Social Public Welfare Research Projects (2017B1060)

*通信作者: 刘国平, 副主任技师, 主要研究方向为理化检验。E-mail: 451490822@qq.com

*Corresponding author: LIU Guo-Ping, Associate Chief Technician, Zhongshan Center for Disease Control and Prevention, No.70, Changjiang Road, Eastern District, Zhongshan 528403, China. E-mail: 451490822@qq.com

leak, especially significantly reduce matrix effect of strong polar pesticides such as methamidophos, acephate, omethoate, hydrocarbophos.

KEY WORDS: inert liner; gel permeation chromatography; gas chromatography-tandem mass spectrometry; matrix effect; pesticide multi-residue analysis

0 引言

食品中农药残留检测一直是我国食品安全风险监测的重要项目。由于食品样品基质通常含有淀粉、蛋白质、脂肪、色素以及有机酸等, 导致农残检测过程中普遍存在基质效应^[1]。目前国内外大多农残检测标准没有对农残基质效应的影响和消除作出统一的规定和要求, 而样品基质的多样性、成分复杂性会对农药在检测仪器的信号响应值造成较大的干扰, 所以在日常样品的农药残留检测中, 如何消除或减少样品基质效应的影响, 得到更为准确的检测数据成为行业内广大研究者关注的热点^[2-7]。ERNEY 等^[2]首先系统地提出了基质效应影响检测分析的现象。国内外不少研究人员在相关方面做了大量研究^[8-13], 表明不同样品基质对不同农药检测信号响应存在或增强、或减弱的效应^[14-19]。

由于基质效应形成机制暂时没有一个统一的结论, 研究人员目前更加关注的是研究消除或减少基质效应的方法。当前研究中常采用的方法主要有基质曲线校正^[12,15]、优化前处理方法^[14-16]、加入保护剂^[5]、同位素内标法等, 如李新梅^[6]在 6 种蔬菜基质对 12 种农残检测影响的研究中建议用蔬菜基质曲线的方法来校正基质效应, 效果良好, 但由于实际检测中样品基质种类较多, 基质成分也差别较大, 基质校正曲线法应用于多种类样品的食品安全监测, 时间和试剂成本均会增加; 优化前处理方法, 可以减少样品基质进入检测仪器从而减少基质效应的影响, 但一定程度上也降低某些农残目标物的回收率; 加入保护剂的方法, 容易受到农药目标物本身的性质、有机溶剂的极性、蔬菜样品本身基质的性质影响, 要找到较为通用适合多种农残分析的保护剂, 需要优化的条件更为复杂。本研究尝试选取基质较为复杂的韭菜作为研究样本, 通过比较气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)的普通衬管和超高惰性衬管对基质效应的影响, 考察超高惰性衬管对韭菜中 26 种常见农药的基质效应的消除作用或增强作用, 尝试找到一种较为简单而适合多种农残检测的基质效应改进方法。

1 材料与amp;方法

1.1 实验仪器

Trace Ultra-TSQ-Quantum XLS 气相色谱-串联质谱仪、弱极性毛细管柱 TR-PESTICIDE II (30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司); Auto Clean 凝

胶渗透色谱净化系统(美国 Lab Tech 公司); N-EVAP 氮吹浓缩仪(美国 Organomation 公司); 3K15 高速冷冻离心机(德国 Sigma 公司); T25 均质器(德国 IKA 公司)、BL22-600B 超声清洗器(上海比朗仪器制造有限公司); UX620H 电子天平(日本岛津公司); Vortex Genie2 漩涡混合器(美国 Scientific Industries 公司)。

1.2 试剂与材料

有机磷、拟除虫菊酯类农药标准物: 甲胺磷、敌敌畏、乙酰甲胺磷、氧化乐果、甲拌磷、乐果、甲基毒死蜱、甲基对硫磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、毒死蜱、对硫磷、水胺硫磷、三唑磷、联苯菊酯、甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、氯菊酯、氯氰菊酯、高氰戊菊酯、溴氰菊酯(100.0 μ g/mL, 农业部环境保护科研监测所); 丙酮(色谱纯, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司); 乙腈(色谱纯, 美国 Supelco 公司); 环己烷、乙酸乙酯(分析纯, 广州化学试剂厂); 氯化钠、无水硫酸钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

普通脱活衬管 45322044 PTV、超高惰性衬管 453T2120 PTV (2 mm \times 2.75 mm \times 120 mm, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司)。

实验样品: 韭菜 250 g, 购买于有机蔬菜超市。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

准确称取韭菜样品 10 g (精确至 0.001 g)至 50 mL 的离心管中, 加入 25 mL 乙腈, 15000 r/min 均质提取 1.5 min, 滤纸过滤至装有 6 g 氯化钠的 50 mL 比色管, 漩涡混匀静置 30 min 待分层, 吸取上清液 10 mL 至 GPC 进样瓶, 40 $^{\circ}$ C 水浴下氮吹浓缩至近干, 环己烷:乙酸乙酯=1:1 (V:V)混合溶剂溶解, 过 0.45 μ m 滤膜, 定容至 10 mL, 待凝胶渗透色谱法(gel permeation chromatography, GPC)净化。加标样处理同上。

1.3.2 GPC 净化

选用净化柱(Bio-Beads SX3: 20 mm \times 400 mm, 美国 Lab Tech 公司), 进样量 5 mL, 流动相: 环己烷:乙酸乙酯=1:1 (V:V)混合溶剂, 配制后超声除气 15 min, 流动相速度: 3 mL/min, 收集馏分时间: 26~44 min。馏分收集后 40 $^{\circ}$ C 水浴下氮吹浓缩近干, 用丙酮定容至 5 mL, 上机检测。

1.3.3 气相色谱条件

色谱柱: 弱极性毛细管柱 TR-PESTICIDE II (30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m); 载气: 高纯氮气; 流量: 恒流 1.5 mL/min; 升温程序: 80 $^{\circ}$ C 保持 2 min, 20 $^{\circ}$ C/min 升至

140 °C保持 2 min, 10 °C/min 升至 175 °C保持 1 min, 5 °C/min 至 235 °C保持 1 min, 10 °C/min 升至 280 °C保持 8 min; 接口温度: 250 °C。进样量: 2.0 μL。

1.3.4 串联质谱条件

离子源: 封闭式 EI 源; 离子源温度: 250 °C; 发射电

流: 50 μA; 扫描模式: 选择反应检测扫描(selective reaction monitoring, SRM); Q1 半峰宽: 0.7 Da; Q3 半峰宽: 0.7 Da; 扫描周期: 0.2 s; 碰撞气 Ar; 气压力: 1.5 mTorr; 色谱过滤峰宽: 2 s。各目标物定量离子对选择及碰撞能选择见表 1。

表 1 14 种有机磷和 12 种拟除虫菊酯类农药的 SRM 扫描参数
Table 1 SRM scanning parameters of 14 kinds of organophosphorus and 12 kinds of pyrethroid pesticides

序号	中文名	保留时间/min	母离子(<i>m/z</i>)	子离子(<i>m/z</i>)	碰撞能/eV
1	甲胺磷	6.70	141	95*	10
			141	126	5
2	敌敌畏	6.86	185	93*	17
			185	127	12
3	乙酰甲胺磷	9.35	136	94*	15
			136	112	10
4	氧化乐果	11.63	156	110*	10
			158	114	10
5	甲拌磷	13.37	121	65*	10
			121	93	6
6	乐果	13.88	125	79*	15
			229	173	5
7	甲基毒死蜱	16.63	286	93*	20
			286	273	25
8	甲基对硫磷	16.81	263	109*	15
			263	127	15
9	杀螟硫磷	17.71	277	260*	10
			277	109	8
10	马拉硫磷	18.07	127	99*	10
			173	99	10
11	毒死蜱	18.32	197	169*	15
			199	171	15
12	对硫磷	18.56	109	81*	10
			125	97	8
13	水胺硫磷	18.70	136	108*	15
			230	212	10
14	三唑磷	23.95	161	134*	10
			161	105	13
15	联苯菊酯	26.63	181	166*	15
			181	141	22
16	甲氰菊酯	26.89	181	152*	23
			265	210	15
17	氯氟氰菊酯	28.17	181	152*	23
			197	141	15

表 1(续)

序号	中文名	保留时间/min	母离子(<i>m/z</i>)	子离子(<i>m/z</i>)	碰撞能/eV
18	氯菊酯-I	29.24	183	168*	15
			183	165	15
19	氯菊酯-II	29.43	183	168*	15
			183	165	15
20	氯氰菊酯-I	30.58	181	152*	23
			197	141	13
21	氯氰菊酯-II	30.76	181	152*	23
			197	141	13
22	氯氰菊酯-III	30.85	181	152*	23
			197	141	13
23	氯氰菊酯-IV	30.93	181	152*	23
			197	141	13
24	高氰戊菊酯-I	32.24	167	125*	10
			225	119	10
25	高氰戊菊酯-II	32.68	167	125*	10
			225	119	10
26	溴氰菊酯	33.96	253	93*	18
			181	152	20

注: *为定量离子。

1.3.5 基质效应评估方法

基质效应值=基质配制的农残峰面积÷丙酮溶剂配制的农残峰面积^[6]。

基质效应值大于 1 为基质增强效应, 数值越大基质效应越强, 基质效应值小于 1 为基质抑制效应, 数值越小基质效应越强。

惰性衬管基质效应消除效果值=(普通衬管基质效应值-惰性衬管基质效应值)÷1×100%。分析结果为正值表明惰性衬管对相关农药有基质效应有消除作用, 分析结果为负值表明惰性衬管对相关农药基质效应有增强作用, 数值越大表明惰性衬管的消除或增强作用。

1.3.6 统计学方法

采用 IBM SPSS Statistics 21 软件 Wilcoxon 符号秩和检验方法分析相关实验数据。

2 结果与分析

2.1 实验图谱

样品经过前处理后, 上 GC-MS/MS 检测, SRM 扫描后总离子流图(total ion chromatography, TIC)如图 1, 在本研究分析条件下能很好地分离, 而且没有杂质干扰峰。

GC-MS/MS 法检测 26 种农残的加标回收率为 78.6%~108.3%, 加标实验、重复性实验具体参数见刘国平等^[20]已经发表的文献。

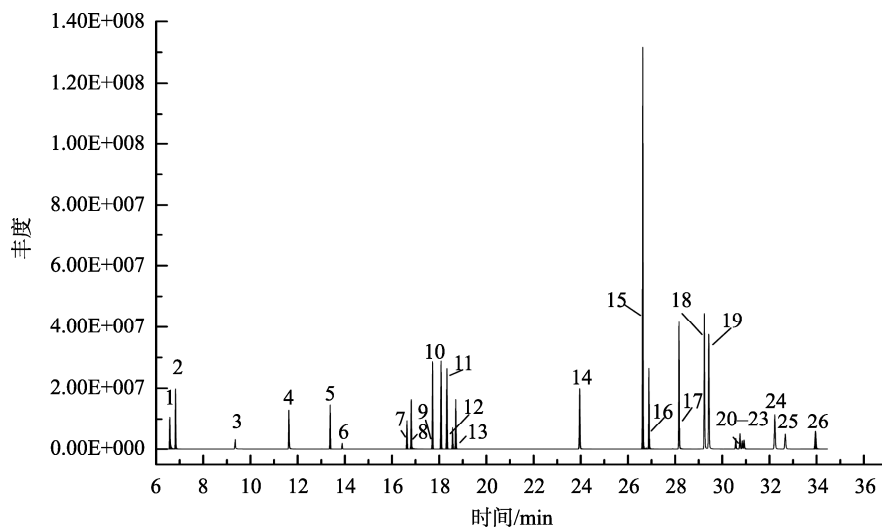
2.2 惰性衬管对样品基质效应的影响

为考察不同衬管对样品基质效应控制的效果, 按照 1.3.1 和 1.3.2 前处理方法处理韭菜样品, 得到的样品处理液, 用来配制农药混标, 编为 A 组, 各组份质量浓度为 0.200 mg/L, 另一组则用丙酮溶剂配制农药混标, 编为 B 组, 每组各 6 个平行样, 各组份质量浓度均为 0.200 mg/L, 分别用普通脱活不分流衬管和超高惰性不分流衬管检测 A、B 两组混标, 得到农药混标的两组信号峰面积均值, 基质标峰面积与试剂标峰面积比值就是基质效应值^[6], 用 A/B 表示, 结果见表 2。

从表 2 可发现: (1)采用普通脱活玻璃衬管时, 14 种有机磷农药 A/B 值范围为 0.91~2.51, 其中甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧化乐果、水胺硫磷的 A/B 值尤为高于其他有机磷农药, 分别为 1.93、2.51、2.05、1.58; 12 种拟除虫菊酯类农药的 A/B 值相对较为接近, 范围为 0.96~1.12。由此可见, 韭菜样品基质对强极性有机磷农药响应增强效果比较明显, 而对拟除虫菊酯类影响较弱。(2)对比普通脱活

玻璃衬管,采用超高惰性衬管检测时,14种有机磷农药的A/B值范围为0.92~1.43,其中甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧化乐果、水胺硫磷的A/B值已经有明显降低,分别为1.26、1.43、1.21、1.09,基质效应有明显降低。按1.3.5计

算,超高惰性衬管对14种有机磷的基质效应消除效果为-11%~108%;12种拟除虫菊酯类农药A/B值范围为0.95~1.04,惰性衬管对12种拟除虫菊酯类农药的基质效应消除效果为-7%~8%。



注:1 甲胺磷;2 敌敌畏;3 乙酰甲胺磷;4 氧化乐果;5 甲拌磷;6 乐果;7 甲基毒死蜱;8 甲基对硫磷;9 杀螟硫磷;10 马拉硫磷;11 毒死蜱;12 对硫磷;13 水胺硫磷;14 三唑磷;15 联苯菊酯;16 甲氰菊酯;17 氯氟氰菊酯;18 氯菊酯-I;19 氯菊酯-II;20 氯氟菊酯-I;21 氯氟菊酯-II;22 氯氟菊酯-III;23 氯氟菊酯-IV;24 高氰戊菊酯-I;25 高氰戊菊酯-II;26 溴氰菊酯。

图1 韭菜基质加标样中14种有机磷和12种拟除虫菊酯类农药SRM扫描总离子流图

Fig.1 TIC images by SRM scanning of 14 kinds of organophosphorus and 12 kinds of pyrethroid pesticides in leek matrix spiked sample

表2 丙酮溶剂及韭菜基质配制农药混标的检测信号结果(n=6)

Table 2 Detection signal results of pesticide mixed standard prepared with acetone solvent and leek matrix (n=6)

序号	农药名称	普通脱活衬管检测峰面积			超高惰性衬管检测峰面积		
		A组	B组	A/B值	A组	B组	A/B值
1	甲胺磷	935933	484939	1.93	975392	774121	1.26
2	敌敌畏	2468713	2128201	1.16	6812691	6614263	1.03
3	乙酰甲胺磷	193843	77228	2.51	267072	186764	1.43
4	氧化乐果	1726543	842216	2.05	1740363	1438317	1.21
5	甲拌磷	1843852	1982637	0.93	1886793	1814224	1.04
6	乐果	2558941	2414095	1.06	776226	732289	1.06
7	甲基毒死蜱	1276892	1302951	0.98	1213460	1201446	1.01
8	甲基对硫磷	1992494	2189554	0.91	1894040	1972958	0.96
9	杀螟硫磷	3383397	3561471	0.95	3228854	3509624	0.92
10	马拉硫磷	3194589	2930816	1.09	3291529	3076195	1.07
11	毒死蜱	2789314	2631428	1.06	2821892	2662162	1.06
12	对硫磷	968174	820486	1.18	1013716	956336	1.06
13	水胺硫磷	1876712	1187792	1.58	1927332	1768194	1.09
14	三唑磷	2185364	2121713	1.03	2078614	1872625	1.11

表 2(续)

序号	农药名称	普通脱活衬管检测峰面积			超高惰性衬管检测峰面积		
		A 组	B 组	A/B 值	A 组	B 组	A/B 值
15	联苯菊酯	13810137	13407900	1.03	128268304	125753239	1.02
16	甲氰菊酯	3104087	3135441	0.99	3118506	3027676	1.03
17	氯氟氰菊酯	4211429	4128852	1.02	4182624	4402762	0.95
18	氯菊酯-I	4687693	4340456	1.08	4683095	4636728	1.01
19	氯菊酯-II	5137103	4586699	1.12	4968160	4777077	1.04
20	氯氰菊酯-I	560247	538699	1.04	5691175	5579583	1.02
21	氯氰菊酯-II	55324	52192	1.06	583814	595729	0.98
22	氯氰菊酯-III	443761	430836	1.03	434171	425658	1.02
23	氯氰菊酯-IV	374631	370922	1.01	387895	384054	1.01
24	高氰戊菊酯-I	1352934	1288509	1.05	1202776	1167744	1.03
25	高氰戊菊酯-II	629363	582744	1.08	613178	638727	0.96
26	溴氰菊酯	913768	951842	0.96	938417	911084	1.03

注: A 组为样品处理液配制的农药混标; B 组为丙酮溶剂配制的农药混标; A/B 表示两组信号峰面积比值。

通过将普通脱活衬管与超高惰性衬管处理的 A/B 值作配对设计差值的 Wilcoxon 符号秩和检验分析, 得到 $Z=-2.237$, $P=0.025$, 按 $\alpha=0.05$ 水平, $P < \alpha$, 拒绝零假设 H_0 , 认为普通脱活衬管与超高惰性衬管对基质效应的影响有统计学差异, 结合基质消除效果计算结果分析, 说明超高惰性衬管用于韭菜中 26 种农药残留检测能减少韭菜基质效应影响。

3 结论与讨论

实验中采用 GPC 前处理、GC-MS/MS 检测韭菜中 26 种农药, 比对普通脱活衬管与超高惰性衬管对农残基质效应的影响, 发现超高惰性衬管技术能减少韭菜中 26 种农残检测的基质效应, 惰性衬管有效消除基质效应的效果值为-11%~108%, 其中甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧乐果、水胺硫磷等极性较强农药的基质效应明显减少, 基质效应分别减少 67%、108%、84%、49%, 而惰性衬管对甲拌磷、三唑磷、溴氰菊酯、甲氰菊酯农药的基质效应呈增强作用, 分别增加 11%、8%、4%、7%。根据有关研究^[3-7]指出, 有机磷农药通常含有 P=O 或 P=S 功能团, 该类功能团极性较强, 容易在进样口衬管上吸附, 而韭菜基质富含色素等极性物质, 气化时韭菜基质已经抢占普通脱活玻璃衬管上的活性点, 从而致使粘附在衬管上活性点的农药减少, 增加了农药的响应, 故韭菜基质对极性较强的农药的响应影响非常明显; 而超高惰性衬管通过大量减少衬管的活性点, 从而减少基质和农药的粘附, 纯溶剂中农药和样品基质中农药进入色谱柱的含量差别缩小, 因而基质效应有效减少。由

实验研究数据可以知道, 超高惰性衬管能有效减少该极性较强的农药的基质效应影响, 而且该处理方法相对简单, 实际应用中较容易实现。

另外, 在农残检测的基质效应研究实验中还发现, 不同蔬菜基质(如: 韭菜、菜心、白菜、西红柿、黄瓜等)因基质成分不同(水分含量、色素含量、含糖量等)对不同的农药的基质效应影响差别较大; 而采用不同的有机溶剂(如: 丙酮、乙腈、二氯甲烷、正己烷等)提取, 也因为有机溶剂本身的极性差异对各种农药的响应影响也较大; 基质保护剂(如: 山梨醇、L-古洛糖酸- γ -内酯、3-乙氧基-1, 2-丙二醇)由于本身的特性对不同农药的基质效应补偿作用有较大差异, 因而影响农残检测基质效应的因素较多, 与同行的相关研究结果基本一致^[3-15]。通过前期大量的各种基质效应影响因素基础数据研究, 将农药按照基质效应相关因素影响分类, 实际分析时采用合适的处理方法, 能否得到较好的实验结果尚需进一步研究。目前针对惰性衬管对韭菜基质中 26 种农药检测的基质效应影响研究, 提供了一种实验研究思路和方法, 但如何解决多种样品基质多种农药同时分析的基质效应影响是一个值得继续探讨研究的问题。

参考文献

- [1] 李红艳. 基质效应对气相色谱仪在农残检测中的影响[J]. 现代农业科技, 2020, (16): 16-19.
LI HY. Effect of matrix effect on gas chromatograph in pesticide residue detection [J]. Mod Agric Sci Technol, 2020, (16): 16-19.
- [2] ERNEY DR, GILLESPIE AM, GILVYDIS DM, et al. Explanation of the matrix-induced chromatographic response enhancement of organo-

- phosphorus pesticides during open tubular column gas chromatography with splitless or hot on-column injection and flame photometric detection [J]. *J Chromatogr A*, 1993, (638): 57–63.
- [3] 易盛国, 侯雪, 韩梅, 等. 气相色谱-串联质谱法检测蔬菜农药残留基质效应与基质分类的研究[J]. *西南农业学报*, 2012, 25(2): 537–543.
YI SG, HOU X, HAN M, *et al.* Study on matrix effects and matrix classification of pesticide residues in vegetable by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Southwest China J Agric Sci*, 2012, 25(2): 537–543.
- [4] 侯雪, 易盛国, 韩梅, 等. 串联质谱法检测洋葱中 36 种例行监测农药及其基质效应的探讨[J]. *现代科学仪器*, 2012, (4): 115–118.
HOU X, YI SG, HAN M, *et al.* Study on detection and matrix effects of 36 routine monitoring pesticides in onion by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Mod Sci Instrum*, 2012, (4): 115–118.
- [5] 林晓燕, 曹赵云, 牟仁祥, 等. 两种基质改进剂在蔬菜样品农药残留基质效应中的补偿作用[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(12): 2439–2448.
LIN XY, CAO ZY, MOU RX, *et al.* Compensation of two matrix modifiers for matrix effect in determination of pesticide residues in vegetable samples [J]. *J Agro Environ Sci*, 2015, 34(12): 2439–2448.
- [6] 李新梅. 气相色谱法测定蔬菜中有机磷农药残留的基质效应研究[J]. *安徽农学通报*, 2021, 27(2): 128–130.
LI XM. Matrix effects on determination of organophosphorus pesticide residues in vegetables by gas chromatography [J]. *Anhui Agric Sci Bull*, 2021, 27(2): 128–130.
- [7] 张伟彪, 顾亚萍, 曾定玲, 等. 三种常用溶剂对 98 种农残检测结果稳定性的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46(16): 236–242.
ZHANG WB, GU YP, ZENG DL, *et al.* Study on the stability of 98 pesticide standards in three com-mon solvents [J]. *Food Ferment Ind*, 2020, 46(16): 236–242.
- [8] 刘欣红, 王艳辉, 吴迪, 等. 蔬菜中 13 种有机磷农药基质效应研究[J]. *农药科学与管理*, 2019, 40(7): 28–35.
LIU XH, WANG YH, WU D, *et al.* Study on the matrix effect of 13 organophosphorus pesticides on vegetables [J]. *Pest Sci Admin*, 2019, 40(7): 28–35.
- [9] TRIPATHY V, SHARMA K, YADAV R, *et al.* Development, validation of QuEChERS-based method for simultaneous determination of multiclass pesticide residue in milk, and evaluation of the matrix effect [J]. *J Environ Sci Health B*, 2019, 54: 394–406.
- [10] MILHOME MAL, VIEIRA SKV, REGES BM, *et al.* Multiresidue analysis and evaluation of the matrix effect on 20 pesticides in *Brazilian maize* (L.) flour [J]. *J Environ Sci Health B*, 2019, 54: 892–897.
- [11] KIM YAH, ELATY AM, RAHMAN MD, *et al.* Method development, matrix effect, and risk assessment of 49 multiclass pesticides in kiwifruit using liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr B*, 2018, 1076: 130–138.
- [12] 鲍忠赞, 邓昭浦. 气相色谱法检测果蔬中 30 种有机磷农药残留的基质效应[J]. *湖北农业科学*, 2019, 58(20): 152–156.
BAO ZZ, DENG ZP. Matrix effects on GC determination of 30 organophosphorus pesticides residues in fruits and vegetables [J]. *Hubei Agric Sci*, 2019, 58(20): 152–156.
- [13] 刘欣红, 王艳辉, 吴迪, 等. 蔬菜 13 种有机磷农药基质效应研究[J]. *农药科学与管理*, 2019, 7: 28–35.
- LIU XH, WANG YH, WU D, *et al.* Study on the matrix effect of 13 organophosphorus pesticides on vegetables [J]. *Pestic Sci Admin*, 2019, 7: 28–35
- [14] 刘佳铭, 李雯婷, 潘惠勤, 等. 多种样品前处理方法在高分辨质谱法检测农药残留中的应用[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(2): 433–442.
LIU JM, LI WT, PAN HQ, *et al.* Application of various sample pretreatment methods in the detection of pesticide residues by high resolution mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(2): 433–442.
- [15] 任金萍. QuEChERS-气相色谱串联质谱法测定蔬菜中农药残留的基质效应研究 [J]. *农业与技术*, 2021, 41(4): 37–40.
REN JP. Study on the matrix effect of QuEChERS-gas chromatography tandem mass spectrometry in the determination of pesticide residues in vegetables [J]. *Agric Technol*, 2021, 41(4): 37–40.
- [16] 陈丹丹, 简龙海, 茹歌, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定食品中 5 种罂粟壳生物碱基质效应[J]. *中国食品卫生杂志*, 2019, 31(2): 111–115.
CHEN DD, JIAN LH, RU G, *et al.* Matrix effects in the analysis of five poppy husk alkaloids in food by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Food Hyg*, 2019, 31(2): 111–115.
- [17] 孟晓萌, 潘少香, 谭梦楠, 等. 气相色谱-三重四级杆质谱法同时测定草莓中多种农残及其衍生物残留[J]. *食品科技*, 2020, 45(8): 276–281.
MENG XM, PAN SX, TAN MN, *et al.* Determination of pesticide residues in strawberry by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Food Sci Technol*, 2020, 45(8): 276–281.
- [18] 陈鹏. 气质联用和液质联用中基质效应研究进展[J]. *天津药学*, 2020, 32(4): 67–72.
CHEN P. Study on matrix effect in GC-MS and LC-MS [J]. *Tianjin Pharm*, 2020, 32(4): 67–72.
- [19] 刘桂宁, 尤兰花, 陈伟洁, 等. 分析保护剂对中药材桂皮中有机氯农药残留检测基质效应的补偿作用研究[J]. *分析仪器*, 2018, (3): 119–123.
LIU GN, YOU LH, CHEN WJ, *et al.* Study on the compensation effect of analyzing the effect of protective agent on the detection of organochlorine pesticide residues in Chinese medicinal material cinnamon [J]. *Anal Instrum*, 2018, (3): 119–123.
- [20] 刘国平, 黄诚, 薛荣旋, 等. 凝胶渗透色谱净化系统与气相色谱-串联质谱法检测 5 种食品 14 种有机磷和 7 种拟除虫菊酯类农药残留[J]. *中国食品卫生杂志*, 2014, 26(4): 366–372.
LIU GP, HUANG C, XUE RX, *et al.* Determination of 14 organophosphorus pesticides and 7 pyrethroids pesticides in five kinds of food by GPC and GC-MS/MS [J]. *Chin J Food Hyg*, 2014, 26(4): 366–372.

(责任编辑: 郑丽 王欣)

作者简介



刘国平, 副主任技师, 主要研究方向为理化检验。

E-mail: 451490822@qq.com