

液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中烟碱类化合物的基质效应研究

丁葵英*, 许文娟, 郭礼强, 孙 军
(潍坊海关, 潍坊 261041)

摘 要: 目的 建立蔬菜中 6 种烟碱类化合物的 QuEChERS 与液相色谱-串联质谱法 (liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS) 相结合的残留检测方法, 研究洋葱、蒜薹、姜、胡萝卜、黄瓜和白菜 6 种基质对烟碱类化合物的基质效应, 并探讨基质种类、农药种类和基质浓度对基质效应的影响。**方法** 样品经 15 mL 乙腈提取, 50 mg GCB、200 mg C₁₈ 和 150 mg PSA 粉净化, LC-MS/MS 法测定并计算基质效应。**结果** 农药在 0.005~0.2 μg/mL 范围内线性关系良好, 相关系数 0.9910~0.9991, 平均回收率 78.9%~112.7%, 相对标准偏差均小于 10%。吡虫啉、噻虫嗪、噻虫胺在 6 种蔬菜中主要呈现基质抑制效应, 吡虫啉在黄瓜和白菜中部分浓度表现基质增强效应, 其余主要为基质抑制效应; 啶虫脒和烯啶虫胺在蒜薹和姜中呈基质抑制效应, 在其他基质中主要表现明显的基质增强效应。**结论** 该方法在检测蔬菜中的烟碱类化合物时, 存在不同程度的基质效应, 基质种类、农药分子结构和基质浓度均会影响基质效应强度, 所以实际检测中必须考虑基质效应, 建议采用基质加标曲线定量。

关键词: 基质效应; 液相色谱-串联质谱法; 蔬菜; 烟碱类化合物; 农药残留

Matrix effects of neonicotinoid pesticides in vegetables with liquid chromatography-tandem mass spectrometry

DING Kui-Ying*, XU Wen-Juan, GUO Li-Qiang, SUN Jun
(Weifang Custom, Weifang 261041, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of 6 kinds of neonicotinoid pesticides with QuEChERS and liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS), discuss the matrix effects in onion, garlic scape, ginger, carrot, cucumber and cabbage, and discuss the influences of matrix type, matrix concentration and pesticide concentration for the matrix effects. **Methods** The samples were extracted by acetonitrile, cleaned up with GCB (50 mg), C₁₈ (200 mg) and PSA (150 mg), analyzed by LC-MS/MS, and then the matrix effects were calculated. **Results** Six pesticides had good linear relationships in the range of 0.005-0.2 μg/mL, and the correlation coefficients were 0.9910-0.9991. The recoveries were 78.9%-112.7% with the relative standard deviations (RSDs) less than 10%. Dinotefuran, thiamethoxam, clothianidin showed matrix inhibitory effect in 6 vegetables, some concentrations of imidacloprid showed matrix enhancing effect in cucumber and cabbage, the others showed matrix

基金项目: 国家质检总局科技计划项目(2016IK208)、山东出入境检验检疫局项目(SK201704)

Fund: Supported by the Science and Technology Project of General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China (2016IK208), and the Project of Shandong Exit Inspection and Quarantine Bureau (SK201704)

***通讯作者:** 丁葵英, 高级工程师, 主要研究方向为食品中农兽药残留检测。E-mail: dky818@163.com

***Corresponding author:** DING Kui-Ying, Senior Engineer, Weifang Custom, Weifang 261041, China. E-mail: dky818@163.com

inhibitory effect. **Conclusion** When the method is used to detect the nicotine compounds in vegetables, there are different matrix effects, and matrix type, pesticide molecular structure and matrix concentration all affect the matrix effect intensity. Therefore, the matrix effect must be considered in the actual detection, and it is suggested to use the matrix calibration curve for quantitative analysis.

KEY WORDS: matrix effects; liquid chromatography-tandem mass spectrometry; vegetables; neonicotinic compound; pesticides

1 引言

烟碱类农药近几年发展起来的新型杀虫剂^[1,2], 由于该类农药具有低毒、高效、根部内吸等特性而得到广泛应用^[3]。该类农药主要是后突触烟碱乙酰胆碱受体(nAChRs)的激动剂, 阻断昆虫中枢神经系统的正常传导, 从而导致害虫出现麻痹进而死亡^[4]。近年来该类农药的广泛使用, 蔬菜中该类农药的残留量越来越高, 出口蔬菜也时有被国外通报, 2014 年日本对中国产洋葱中噻虫嗪实施严查命令, 该类农药在蔬菜中的限量不得超过 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[5]。蔬菜中一种或者 2 种烟碱类化合物的测定已有报道^[6,7], 但对于蔬菜中三代烟碱类化合物同时测定的研究未见报道, 所以开发蔬菜中该类多种农药残留量同时准确测定方法具有重要的意义。

蔬菜中农药残留量的检测受基质效应影响较大, 基质效应是指样品中被分析物以外的组分对分析物的分析带来的干扰和分析结果准确性的影响^[8]。液相色谱-质谱联用技术虽然具有灵敏度高、检测限低等特点, 但在检测蔬菜中农药残留时 LC-MS/MS 同样需要注意避免基质效应^[9,10]。基质效应可影响检出限(limit of detection, LOD)、定量限(limit of quantitation, LOQ)、线性、准确度和精密度, 对后 3 者的影响在不使用同位素内标时将更明显^[11,12], 因此评估蔬菜中农药残留量测定过程中的基质效应非常重要。蔬菜中农药残留测定过程中的基质效应已有较多研究^[13,14], 但不同化合物和不同蔬菜基质都会造成不同的基质效应, 烟碱类化合物是新型农药, 其在蔬菜中残留量测定过程中的基质效应研究还未见报道。

本文选取具有代表性的 6 种蔬菜基质: 姜、蒜薹、洋葱、黄瓜、胡萝卜和白菜, 开发了 6 种蔬菜基质中三代烟碱类化合物残留量同时测定的液相色谱-串联质谱方法, 重点研究了测定过程中的基质效应, 以期对蔬菜中该类农药的残留量快速、准确的定量提供依据。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

Agilent 6430 液相色谱-串联质谱仪(配电喷雾离子源, 美国 Agilent); GM 200 碾磨仪(德国 RETSCH 公司); AE 163 电子天平(瑞士 Mettler 公司); T25 均质器(德国 IKA 公司); Eppendorf 5810R 离心机(德国 Eppendorf 公司); N-EVAP 111

氮吹仪(美国 Organomation 公司); WD 9000 微波炉(格兰仕); MS₃ basic 涡流混匀器(德国 IKA 公司)。

甲醇、乙腈(色谱纯, 美国 Fisher 公司); 乙酸乙酯(色谱纯, 德国 Merck 公司); 甲酸(色谱纯, 美国 Tedia 公司); 无水硫酸镁(分析纯, 天津市光复精细化工研究所), 用前在 500 °C 马弗炉内烘 5 h; 石墨炭黑粉、C₁₈、PSA 粉、氨丙基粉(美国 Agela technologies inc 公司); 噻虫嗪、噻虫胺、吡虫啉、啶虫脒、烯啶虫胺、呋虫胺 6 种标准品(纯度均 $\geq 95\%$, 美国 Sigma 公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 标准溶液的配制

称取 10 mg(精确至 0.1 mg)6 种农药的标准品, 分别置于 100 mL 棕色容量瓶中, 用乙腈溶解, 准确定容至 100 mL, 得 100 g/mL 标准储备液单标, 将上述 6 种浓度为 100 g/mL 的储备液用乙腈稀释至 1 g/mL 的混合标准溶液。

基质匹配标准溶液: 每种基质各取 6 份空白样品净化后的提取液 0.5、2.5 和 10 mL(分别代表基质浓度为 1、5、10 g/mL), 氮气吹干后, 加入不同体积的 1 g/mL 的混合标准溶液, 定溶液定容, 配制不同浓度的标准溶液, 分别用液相色谱-串联质谱仪进行测定, 其中每个蔬菜基质每个浓度均为 1 个处理, 每个处理 8 次重复。计算每种蔬菜样品基质的基质效应。

2.2.2 实验方法

蒜薹切成约 2 cm 的小段, 洋葱撕成片, 姜、黄瓜、胡萝卜和白菜样品打碎, 然后取出部分有代表性的样品, 采用四分法缩分至不少于 500 g 试样, 装入清洁容器内, 加封后标明标记备用; 准确称取 30.00 g 上述样品(蒜薹和洋葱于 720 W 微波消解 2.0 min)至 100 mL 离心管中, 依次加入 6 g 无水硫酸镁、15 mL 乙腈, 于高速均质器上充分均质, 离心 10 min(10000 r/min), 取 3 mL 上清液于预先装有 50 mg 石墨炭黑粉、200 mg C₁₈ 和 150 mg PSA 粉的 10 mL 玻璃试管中, 涡旋 2 min, 静止分层后取 1 mL 上清液于另一干净玻璃试管中, 氮气吹干, 用 1 mL 乙腈-水(2:8, V:V)溶解, 过 0.2 μm 滤膜, 上机检测。

2.3 LC-MS/MS 条件

2.3.1 LC 条件

色谱柱 Agilent ZORBAX SB-C₁₈ 柱(3.0 mm \times 100 mm, 1.8 μm): 柱温 35 °C, 进样体积: 20 μL ; 流速: 流动相:

0.1%甲酸水(A相)和乙腈(B相); 梯度洗脱程序: 0~6.0 min, 20%B~40%B; 然后在 6.01 min 升至 90%B, 保持至 8.50 min, 8.51 min 降至 20%B, 以平衡色谱柱。流速 0.3 mL/min, 运行时间 10 min。

2.3.2 MS/MS 条件

离子源: 电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI); 扫描方式: 正离子(ESI^+)模式扫描; 检测方式: 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)方式扫描; 毛细管电压: 4000 V; 干燥器流速: 10 L/min; 离子源温度 300 °C。其他参数见表 1。

2.4 方法学测定

采用基质匹配标准溶液-外标法定量, 按 2.2.1 的方法分别配制 5、20、40、80、140、200 ng/mL 质量浓度的基质匹配混合标准工作溶液, 用 2.3 的色谱条件进行测定, 以各个农药定量离子的峰面积对质量浓度做标准曲线, 得到各种农药的线性方程及相关系数(r^2); 在姜、蒜薹、洋葱、黄瓜、胡萝卜和白菜 6 种空白基质中添加 6 种烟碱类农药进行回收率试验, 添加水平为 LOQ、2LOQ、10 LOQ, 每个添加水平重复测定 6 次。以目标组分 10 倍信噪比($S/N=10$)确定 6 种目标物的方法定量下限(LOQ)。

2.5 基质效应分析

2.5.1 基质种类对基质效应的影响

为比较基质种类对各农药的基质效应, 本文测定了 1 g/mL 基质中农药化合物在浓度为 0.025、0.05、0.08、0.1 $\mu\text{g/mL}$ 时的基质效应。

2.5.2 农药种类对基质效应的差别

农药种类的不同, 即使同一种基质不同农药的基质效应差别也很大。本文比较了同一种蔬菜基质对不同农药的基质效应, 选取了同一种基质中 6 种农药的标准浓度在 0.05 $\mu\text{g/mL}$ 的情况下基质效应的差别, 以 ME 值为纵坐标作图。

2.5.3 基质浓度对基质效应的影响

以“2.2.2”前处理方法, 分别按照 1(1 g 样品定容 1 mL)、5(5 g 样品定容 1 mL)、10(10 g 样品定容 1 mL)浓缩倍数用

1.0 mg/L 混合标准溶液准确定容, 得到基质浓度分别为 1、5、10 g/mL, 农药浓度为 50 ng/mL 的基质提取后添加溶液, 用 LC-MS/MS 进行分析。考察农药在同一浓度下, 不同基质浓度对同种基质中各烟碱类农药的基质效应。

3 结果与分析

3.1 蔬菜基质的选择

根据蔬菜的分类和蔬菜基质的复杂性, 白菜是北方人冬天食用的主要蔬菜之一, 同时按照蔬菜的分类选取白菜为叶菜类基质的代表, 黄瓜为蔬菜类基质的通用代表^[15], 洋葱和蒜薹代表较为复杂的辛辣葱属蔬菜; 胡萝卜和姜为根茎类蔬菜代表^[16]。胡萝卜和黄瓜色素含量较多, 姜较为复杂, 含有较多的姜酮、姜烯、姜醇及姜辣醇类等含硫的挥发性化合物。

3.2 测定方法的建立

本方法上机测定中采用 0.1%的甲酸水-乙腈作为本次实验的流动相体系, 同时为了较好地分离 6 种烟碱类化合物, 采用 2.3.1 中的梯度洗脱程序; 质谱条件首先通过全扫描, 确定母离子, 然后优化所得各分子离子, 最后优化各质谱条件, 最终确定的各化合物的参数见表 1, 6 种化合物的总离子流图见图 1。

同时考虑净化效果及工作效率, 本实验选择较为简单的改进的 QuEChERS 净化方法, 根据粉末对目标化合物的吸附, 最终确定净化粉末为: 50 mg 石墨炭黑粉、200 mg C_{18} 和 150 mg PSA 粉。该方法净化效果好, 回收率理想。

3.3 方法的线性关系、定量限、回收率及精密度

6 种目标化合物在 0.005~0.2 $\mu\text{g/mL}$ 范围内线性关系良好, 基质匹配标准溶液的 r^2 均大于 0.990; 6 种农药 LOQ 为 2.5~6.3 $\mu\text{g/kg}$, 平均回收率在 78.9%~112.7%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)均小于 10%(表 2)。研究结果表明: 该方法的灵敏度和定量限均能满足国内外对蔬菜中烟碱类农药残留检测的限量要求。

表 1 6 种农药的质谱分析参数
Table 1 MS parameters for 6 pesticides

中文名	离子对(m/z)	驻留时间/ms	锥孔电压/V	碰撞能量/eV	保留时间/min
呋虫胺	203.1/129.2*, 203.1/113.2	30	95	8,14	2.34
啶虫脒	223.1/126*, 223.0/56.2	30	100	15,10	6.22
噻虫胺	249.1/169*, 249.1/132	30	90	15,10	5.13
吡虫啉	256.1/209*, 256.1/175	30	80	5,20	5.61
烯啶虫胺	271.1/225.2*, 271.1/99.2	30	90	5,20	2.77
噻虫嗪	291.9/210.9*, 291.9/180.9	30	95	14,10	4.14

注: *为定量离子。

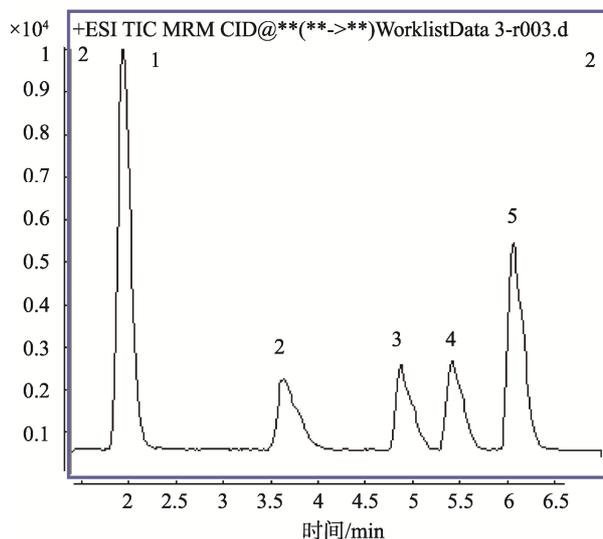


图 1 6 种化合物的总离子流图

Fig.1 Total ion flow chart of six compounds

表 2 6 种分析物的线性方程、相关系数(r^2)和定量限Table 2 Linear equations, correlation coefficients (r^2) and LOQ of the six analytes

中文名	线性方程	相关系数 (r^2)	定量限 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)
呋虫胺	$Y=1388510.97X+12615.69$	0.9928	6.3
啶虫脒	$Y=1484673.23X+7712.51$	0.9975	4.3
噻虫胺	$Y=1399974.19X-517.91$	0.9991	2.5
吡虫啉	$Y=1464970.45X+421.33$	0.9997	3.0
烯啶虫胺	$Y=2346928.53X+10889.63$	0.9910	4.7
噻虫嗪	$Y=2132790.19X+3008.70$	0.9984	2.5

3.4 基质效应分析

本文基质效应的计算参考文献^[17]的计算公式,即 $ME=B/A$, 其中 A 代表纯溶剂中农药分析物的离子响应值, B 代表含有空白基质相同农药分析物的相同浓度的离子响应值, 该公式计算出来的基质效应为绝对基质效应。通过 ME 值来评价基质效应: 当 ME 为 0.9~1.1 时, 基质效应不

明显; 当 ME 大于 1.1 时, 为基质增强效应; 当 ME 小于 0.9 时, 为基质抑制效应^[18]。

3.4.1 基质种类对基质效应的影响

基质种类对各农药的基质效应其结果如表 3 所示。由表 3 知, 在 0.025~0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内基质效应变化范围较小, 但不同的基质种类引起的基质效应变化较大。6 种基质中呋虫胺、噻虫胺和噻虫嗪都表现出基质抑制效应, 但不同的基质引起的抑制效应差别也很大, 如胡萝卜基质中呋虫胺的基质效应在 0.73~0.91, 而白菜基质中呋虫胺的基质效应在 0.38~0.53。而不同的基质对同一种农药也可能有的表现基质抑制效应、无基质效应和机制增强效应: 如姜对烯啶虫胺表现出抑制效应, ME 值在 0.70~0.82; 而蒜薹对烯啶虫胺无基质效应, ME 值在 0.99~1.06; 洋葱、黄瓜、白菜和胡萝卜却对烯啶虫胺表现出较强的基质增强效应, 白菜的基质增强效应最为明显, ME 值在 3.32~3.95。同一种农药不同的基质表现出不同的基质效应, 这可能与基质中的基质组成有关, 蒜薹含有粗纤维和丰富的叶绿素, 洋葱中以黄酮类化合物为主, 胡萝卜具有丰富的胡萝卜素, 姜含有较多姜酮、姜烯、姜醇及姜辣醇类等含硫的挥发性化合物, 且基体成分与某些农药的结构和性质相似。

3.4.2 农药种类对基质效应的差别

由图 2 知, 同一基质对不同农药的基质效应差别较大, 特别是白菜对不同的农药基质效应差别最大, 啶虫脒表现出较强的基质增强效应, 其 ME 值为 2.7, 而对呋虫胺却表现出最强的基质抑制效应, 其值为 0.38。同一基质对不同的农药基质效应不同, 这可能与农药的分子结构有关, 啶虫脒和烯啶虫胺都含有六元三双键含氮杂环, 所以这 2 种化合物受机制增强效应, 而吡虫啉中虽含有六元三双键含氮杂环但同时含有五元单键双氮杂环, 白菜和胡萝卜对吡虫啉表现出基质增强效应, 其他基质对吡虫啉表现出基质抑制效应。

3.4.3 基质浓度对基质效应的影响

6 种农药在不同浓度基质浓度中的基质效应如表 3 所示。由表 4 可以看出: 多数化合物在 1 g/mL 是表现出基质抑制效应时, 随着基质浓度的增大, 基质抑制效应增强, 即 ME 值变小; 姜对烯啶虫胺虽表现出基质抑制效应, 但

表 3 1 g 基质浓度时 6 种烟碱类在 4 种浓度下的基质效应

Table 3 Matrix effects of 6 pesticides in different pesticide concentrations and matrix concentrations

基质种类	ME 呋虫胺	ME 啶虫脒	ME 噻虫胺	ME 吡虫啉	ME 烯啶虫胺	ME 噻虫嗪
姜	0.49~0.57	0.90~1.02	0.58~0.60	0.58~0.61	0.70~0.82	0.52~0.57
蒜薹	0.42~0.51	0.96~0.91	0.63~0.56	0.64~0.69	0.99~1.06	0.42~0.44
洋葱	0.49~0.60	0.84~1.21	0.92~1.05	0.64~0.78	1.66~1.76	0.72~0.83
胡萝卜	0.73~0.91	1.83~2.39	0.75~0.96	1.05~1.29	1.56~1.74	0.51~0.56
黄瓜	0.54~0.63	1.09~1.78	0.63~0.83	0.76~0.88	1.06~1.16	0.47~0.50
白菜	0.38~0.53	2.7~3.4	0.68~0.95	1.05~1.39	3.32~3.95	0.43~0.50

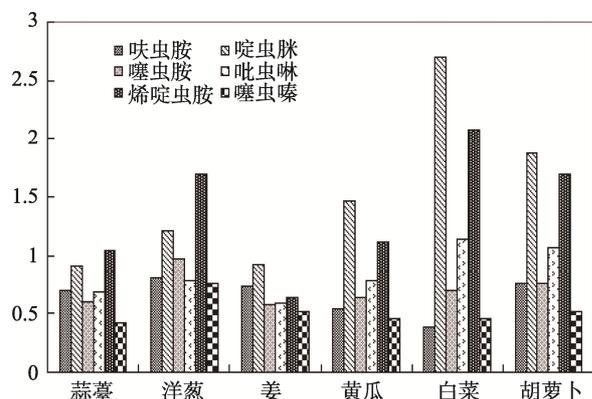


图 2 6 种农药在 0.05 µg/mL 时在 6 种基质中的基质效应

Fig.2 Matrix effect of six pesticides in six substrates at 0.05 µg/mL

最强的基质抑制效应却出现在 5 g/mL 时, 在 10 g/mL 时基质抑制效应却减弱, 而与此相反的是洋葱中的吡虫啉, 基质抑制效应最弱的却是在 5 g/mL 时, 几乎没有基质抑制效应, 其 ME 值为 1.04; 白菜中的啉虫脒和烯啶虫胺及洋葱中的啉虫脒基质增强效应非常明显, 随着基质浓度增大, 基质增强效应却越来越弱; 黄瓜和胡萝卜中的啉虫脒和烯啶虫胺在 5 g/mL 时基质增强效应最强; 白菜中吡虫啉和洋

葱中的烯啶虫胺在基质为 1 g/mL 时表现出基质增强效应, 但随着浓度增大, 逐渐表现为基质抑制效应, ME 值从大于 1 逐渐变为小于 1。

4 结 论

本文首先建立了 6 种烟碱类化合物的 QuEChERS 与 LC-MS/MS 相结合残留检测方法, 农药在 0.005~0.2 µg/mL 范围内线性关系良好, 相关系数大于 0.990, 平均回收率均在 78.9%~112.7%, 相对标准偏差均小于 10%, 方法符合国内外检测要求。该方法在检测蔬菜中的烟碱类化合物时, 存在不同程度的基质效应, 基质种类、农药分子结构和基质浓度均会影响基质效应强度。甲虫胺、噻虫嗪、噻虫胺和吡虫啉在 6 种蔬菜中多数呈现基质抑制效应, 但啉虫脒和烯啶虫胺在洋葱、白菜、黄瓜和胡萝卜中呈现基质增强效应, 在蒜薹和姜中呈现基质抑制效应这可能时因为啉虫脒和烯啶虫胺含有六元含氮杂环。另外, 基质浓度对农药的基质效应非常复杂: 多数化合物在 1 g/mL 时表现出基质抑制效应, 随着基质浓度的增大, 基质抑制效应增强; 白菜中的啉虫脒和烯啶虫胺及洋葱中的啉虫脒基质增强效应非

表 4 6 种农药在不同基质浓度中的基质效应

Table 4 Matrix effects of 6 pesticides in different matrix concentrations

基质	ME 甲虫胺	ME 啉虫脒	ME 噻虫胺	ME 吡虫啉	ME 烯啶虫胺	ME 噻虫嗪
1 g/mL-白菜	0.38	2.7	0.7	1.14	2.08	0.45
5 g/mL-白菜	0.12	1.8	0.36	0.71	1.72	0.19
10 g/mL-白菜	0.07	1.3	0.22	0.51	1.15	0.11
1 g/mL-胡萝卜	0.75	1.87	0.75	1.07	1.69	0.51
5 g/mL-胡萝卜	0.45	2.07	0.6	0.78	2.64	0.25
10 g/mL-胡萝卜	0.31	1.9	0.54	0.66	2.51	0.18
1 g/mL-黄瓜	0.54	1.46	0.63	0.78	1.11	0.46
5 g/mL-黄瓜	0.27	1.63	0.42	0.52	1.37	0.22
10 g/mL-黄瓜	0.2	1.42	0.3	0.4	1.1	0.16
1 g/mL-洋葱	0.8	1.21	0.97	0.78	1.69	0.75
5 g/mL-洋葱	0.54	1.13	0.74	1.04	1.05	0.48
10 g/mL-洋葱	0.47	1.11	0.59	0.36	0.87	0.4
1 g/mL-蒜薹	0.7	0.91	0.6	0.69	1.04	0.42
5 g/mL-蒜薹	0.42	0.88	0.32	0.4	0.88	0.17
10 g/mL-蒜薹	0.3	0.72	0.22	0.31	0.7	0.1
1 g/mL-姜	0.73	0.92	0.58	0.59	0.64	0.52
5 g/mL-姜	0.4	0.78	0.33	0.32	0.53	0.32
10 g/mL-姜	0.28	0.61	0.24	0.23	0.7	0.27

常明显,随着基质浓度增大,基质增强效应却越来越弱;白菜中吡虫啉和洋葱中的烯啶虫胺 ME 值从大于 1 逐渐变为小于 1。所以日常检测时,考虑基质效应的影响。实际检测中,对于基质效应明显的蔬菜和农药,建议采用基质加标曲线定量。本文研究结果为烟碱类化合物日常检测的定性、定量分析提供了依据。

参考文献

- [1] 李田田, 郑姗姗, 王晶, 等. 新烟碱类农药的污染现状及转化行为研究进展[J]. 生态毒理学报, 2018, 13(4): 9-21.
Li TT, Zheng SS, Wang J, *et al.* A review on occurrence and transformation behaviors of neonicotinoid [J]. *Asian J Ecotoxicol*, 2018, 13(4): 9-21
- [2] 孙宝利, 陕红, 李艳华, 等. 土壤中 6 种新烟碱类农药残留的分离及光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(9): 2553-2557.
Sun BL, Shan H, Li YH, *et al.* Simultaneous determination of 6 neonicotinoid residues in soil using DLLM E-HPLC and UV [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2013, 33(9): 2553-2557.
- [3] 罗元伍, 吕英慧, 刘鹏飞, 等. 新型(3R,3aR,6aS)六氢咪喃并[2,3-b]咪喃烟碱化合物的合成及活性研究[J]. 精细化工中间体, 2017, 47(2): 18-23.
Luo YW, Li YH, Liu PF, *et al.* Synthesis and Activity of (3R,3aR,6aR)-Hexahydrofuro [2,3-b] furan-neonicotinoid compounds [J]. *Fine Chem Intermed*, 2017, 47(1): 18-23.
- [4] 王辉亮, 彭鑫林, 姜辉霞, 等. 新烟碱类化合物几何构型优化方法的选择[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2011, 37(6): 693-700.
Wang HX, Peng XL, Jiang HX, *et al.* Selection of method for geometry optimization on neonicotinoid compounds [J]. *Hunan Agric Univ (Nat Sci Ed)*, 2011, 37(6): 693-700.
- [5] 张焕海, 徐海涛, 孙宏丽, 等. 输日洋葱噻虫嗪残留超标原因分析及对策研究[J]. 食品安全导刊, 2016, 1(3): 39.
Zhang HH, Xu HT, Sun HL, *et al.* Analysis of the causes and countermeasures of excessive residue of thiamethazine in daily transport onion [J]. *Chin Food Saf Mag*, 2016, 1(3): 39.
- [6] 吴延灿, 蒋冰心, 施艳红, 等. QuPpe-超高效液相-串联质谱法测定蔬菜中噻虫胺及其代谢物残留[J]. 食品科学, 2018, 39(18): 262-266.
Wu YC, Jiang BX, Shi YH, *et al.* Simultaneous determination of dinotefuran and its metabolites in vegetables by QuPpe-UPLC-MS/MS [J]. *Food Sci*, 2018, 39(18): 262-266.
- [7] 丁葵英, 许文娟, 郭礼强. 液相色谱-串联质谱法测定葱属蔬菜中的噻虫嗪、多菌灵等 5 种农药的残留量[J]. 食品生物检测技术学报, 2016, 35(4): 424-428.
Ding KY, Xu WJ, Guo LQ. Determination of 5 pesticide residues in allium vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Sci Biotechnol*, 2016, 35(4): 424-428.
- [8] 周莉, 王新全, 王祥云, 等. 液相色谱-串联质谱法测定叶菜类蔬菜中 16 种农药的基质效应研究[J]. 理化检验-化学分册, 2011, 47(12): 1398-1401.
Zhou L, Wang XQ, Xu H, *et al.* Matrix effect study on determination of 16 pesticides in leafy vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Phys Chem Test B*, 2011, 47(12): 1398-1401.
- [9] Ghosh C, Shinde CP, Chakraborty BS. Influence of ionization source design on matrix effects during LC-ESI-MS/MS analysis [J]. *Chromatogr B*, 2012, (893-894): 193-200.
- [10] 顾亚萍, 乔芳, 林慧纯, 等. 4 种蔬菜中 20 种农药残留的基质效应研究[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(22): 148-152.
Gu YP, Qiao F, Lin HC, *et al.* Research of matrix effect of 20 pesticide residue in 4 kinds of vegetables [J]. *Food Res Dev*, 2017, 38(22): 148-152.
- [11] Nicolò AD, Cantù M, Avolio AD. Matrix effect management in liquid chromatography mass spectrometry: The internal standard normalized matrix effect [J]. *Bioanalysis*, 2017, 9(14): 1093-1105.
- [12] Kaczyński P. Clean-up and matrix effect in LC-MS/MS analysis of food of plant origin for high polar high polar herbicides [J]. *Food Chem*, 2017, (230): 524-531.
- [13] 陈晓水, 边照阳, 杨飞, 等. 对比 3 种不同的 QuEChERS 前处理方式在气象色谱-串联质谱检测分析烟草中上百种农药残留中的应用[J]. 色谱, 2013, 11(31): 1116-1128.
Chen XS, Bian ZY, Yang F, *et al.* Comparison of three different QuEChERS sample treatment methods in the analysis of more than one hundred pesticide residues in tobacco by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2013, 11(31): 1116-1128.
- [14] Krueve A, Künnapas A, Herodes K, *et al.* Matrix effects in pesticide multi-residue analysis by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Chromatogr A*, 2008, 1187(1-2): 58-66.
- [15] Martínez VJL, Arrebola FJ, *et al.* Validation of a gas chromatographic-tandem mass spectrometric method for analysis of pesticide residues in six food commodities. Selection of a reference matrix for calibration [J]. *Chromatographia*, 2004, 59(5): 321-327.
- [16] Mercer GE. Determination of 112 haloenated pesticides using gas chromatography/mass spectrometry with selected ion monitoring [J]. *J AOAC Int*, 2005, 88(5): 1452-1462.
- [17] 许文娟, 王振刚, 丁葵英, 等. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法测定 5 种蔬菜中 17 种氨基甲酸酯类农药的基质效应研究[J]. 分析测试学报, 2017, 36(1): 54-60.
Xu WJ, Wang ZG, Ding KY, *et al.* Detection of matrix effects in 5 vegetables for 17 carbamate pesticides with QuEChERS- LC-MS/MS method [J]. *J Instrum Anal*, 2017, 36(1): 54-60.
- [18] 范君, 刘腾飞, 杨代凤, 等. 不同基质效应对蔬菜中有机磷农药残留检测的影响[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(9): 3543-3548.
Fan J, Liu TF, Yang DF, *et al.* Influence of different matrix effects on determination of organophosphorus pesticide residues in vegetables [J]. *J Food Saf Qual*, 2017, 8(9): 3543-3548.

(责任编辑: 武英华)

作者简介

丁葵英, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品中农药残留检测。
E-mail: dky818@163.com