

多壁碳纳米管净化-液相色谱串联质谱法测定 瓜菜中双酰胺类杀虫剂

乐 渊^{1*}, 刘春华¹, 吴南村¹, 赵 敏¹, 杨 衍²

(1. 中国热带农业科学院分析测试中心, 海南省热带果蔬产品质量安全重点实验室, 海口 571101;

2. 中国热带农业科学院热带作物品种资源研究所, 海口 571101)

摘 要: **目的** 建立多壁碳纳米管净化, 超高效液相色谱串联质谱技术同时测定瓜菜中 3 种双酰胺类杀虫剂残留的分析方法。**方法** 瓜菜样品用乙腈提取后, 经多壁碳纳米管净化, 超高效液相色谱-电喷雾电离串联质谱法测定。**结果** 3 种双酰胺类杀虫剂在 0.005~0.1 mg/L 范围内线性良好, 相关系数均大于 0.99, 定量限均为 5 µg/kg, 平均加标回收率在 71.7%~99.1%之间, 相对标准偏差在 0.6%~3.5%之间。与 N-丙基乙二胺和石墨化炭黑吸附剂相比, 多壁碳纳米管具有更好的净化性能。**结论** 该方法具有简单灵敏、定量准确等优点, 可用于瓜菜中 3 种双酰胺类杀虫剂残留的检测。

关键词: 瓜菜; 双酰胺类杀虫剂; 多壁碳纳米管; 超高效液相色谱-串联质谱

Determination of diamide insecticide residues in melons and vegetables using multiwalled carbon nanotubes purification coupled with ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry

LE Yuan^{1*}, LIU Chun-Hua¹, WU Nan-Chun¹, ZHAO Min¹, YANG Yan²

(1. Hainan Provincial Key Laboratory of Quality and Safety for Tropical Fruits and Vegetables, Analysis & Testing Center, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou 571101, China; 2. Tropical Crops Genetic Resources Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou 571101, China)

ABSTRACT: Objective To establish a multi-residue method for the simultaneous determination of 3 diamide insecticide residues in melons and vegetables by multiwalled carbon nanotubes purification coupled with ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** The melon and vegetable samples were extracted with acetonitrile and cleaned up with multiwalled carbon nanotubes, then determined by UPLC-MS/MS. **Results** Three kinds of diamide insecticide had good linear relationships in the range of 0.005-0.1 mg/L, and the correlation coefficients were larger than 0.99. The limits of quantitation for 3 diamide insecticide were all 5 µg/kg. Calibration curves exhibited good linearity over the concentration range from 0.005 to 0.1 mg/L. Average recoveries for 3 diamide insecticide were 71.7%-99.1%, with relative standard deviations ranged of 0.6%-3.5%. Compared with primary secondary amine and graphited carbon black sorbent, the multiwalled carbon

基金项目: 农业农村部门预算项目、热带农产品质量安全科技创新团队项目(1630082017002)

Fund: Supported by the Departmental Budget Projects of Ministry of Agriculture and Rural Affairs, and the Central Public-Interest Scientific Institution Basal Research Fund for Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences under grant (1630082017002)

*通讯作者: 乐渊, 助理研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。E-mail: leyuan06@sina.com

*Corresponding author: LE Yuan, Research Associate, Analysis & Testing Center, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou 571101, China. E-mail: leyuan06@sina.com

nanotube had better purification performance. **Conclusion** The developed method is simple, sensitive, and accurate, which can be used for determination of 3 diamide insecticide residues in melons and vegetables.

KEY WORDS: melons and vegetables; diamide insecticide; multiwalled carbon nanotube; ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry

1 引言

海南岛地处热带地区北部, 冬季气候温暖、光照充足, 是我国瓜菜重要的集中供应地。近年来海南岛瓜菜种植面积稳定在 20 万公顷左右, 产量达 500 万吨, 其中 300 多万吨运往全国 170 多个大中城市, 为保障全国冬季“菜篮子”供应做出了重要贡献^[1,2]。其中辣椒、豇豆、哈密瓜、苦瓜、圣女果等品种种植面积较大、经济效益较高。农药的使用在瓜菜的生产过程中必不可少, 但生产过程中复杂的施药过程, 甚至是不规范不合理的使用, 可能会引发农产品质量安全问题。氯虫苯甲酰胺、溴氰虫酰胺和氟苯虫酰胺均属于双酰胺类杀虫剂, 以昆虫鱼尼丁受体为靶标, 通过破坏钙离子通道来杀灭昆虫^[3]。这类杀虫剂在瓜菜生产中可有效防治鳞翅目、半翅目和鞘翅目害虫。我国已批准氯虫苯甲酰胺、溴氰虫酰胺和氟苯虫酰胺在蔬菜上进行登记使用, 并在食品安全国家标准中制定了相应的限量标准^[4]。

QuEChERS(quick、easy、cheap、effective、rugged and safe)方法于 2003 年被 Anastassiades 等开发出来, 具有样品处理效率高、有机溶剂使用少等优点^[5]。但 QuEChERS 方法去除样品中干扰物质能力有限, 易导致复杂样品测定灵敏度不够、仪器维护频率增加等^[6,7]。多壁碳纳米管是一种新型的吸附材料, 具有比表面积大、吸附性能好等优点, 已被应用于农产品中农药残留的测定^[8,9]。本研究拟采用多壁碳纳米管作为吸附材料, 应用于瓜菜提取液的净化过程, 结合液相色谱串联质谱的选择性好和灵敏度高等特点, 建立测定 5 种瓜菜(辣椒、豇豆、哈密瓜、苦瓜、圣女果)中双酰胺类杀虫剂的分析方法, 以期在瓜菜中双酰胺类杀虫剂的检测提供参考。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

TripleQuad 4500 超高效液相色谱三重四极杆串联质谱仪配有电喷雾离子源(electron spray ionization, ESI)和 Analyst 1.6.3 工作站(美国 AB SCIEX 公司); ACQUITY_{UPLC}TM BEH C₁₈ 色谱柱(2.1 mm×50 mm, 1.7 μm, 美国 Waters 公司); AL204 电子分析天平(瑞典梅特勒托利多公司); LXJ-IIB 离心机(上海安亭科学仪器厂)。

氯虫苯甲酰胺、溴氰虫酰胺和氟苯虫酰胺标准品(纯度>99.0%, 德国 Dr.Ehrenstorfer 公司); 甲醇、乙腈、甲酸、

乙酸(色谱纯, 美国 Fisher 公司); PSA 吸附剂(*N*-丙基乙二胺)、石墨化炭黑 GCB 吸附剂(graphitized carbon black, GCB)(美国 Agilent 公司); 多壁碳纳米管(MWCNTs, 外径 10~20 nm, 内径 5 nm, 长度 5~15 μm, 天津博纳艾杰尔科技有限公司); 无水硫酸镁、氯化钠(分析纯, 广州化学试剂厂); 实验用水为经 Milli-Q 净化系统 0.22 μm 过滤膜过滤的纯化水。

辣椒、豇豆、哈密瓜、苦瓜、圣女果样品购自海南省南部市县蔬菜基地和批发市场。

2.2 标准溶液的配制

分别称取氯虫苯甲酰胺、溴氰虫酰胺和氟苯虫酰胺等标准品 10 mg(精确至 0.1 mg)于 10 mL 容量瓶中, 用乙腈定容, 配制成浓度为 1000 mg/L 的标准储备液, 在-18 °C 避光保存。移取 3 种标准储备液各 0.1 mL 于 10 mL 容量瓶中, 用乙腈定容, 配制成浓度为 10 mg/L 的混合标准储备液, 在-18 °C 避光保存。

用乙腈稀释混合标准储备溶液, 配制成各浓度的混合标准工作液。空白辣椒、豇豆、哈密瓜、苦瓜、圣女果样品按 2.3 方法进行前处理后, 取 0.5 mL 上清液氮吹至近干, 用 0.5 mL 混合标准工作液溶解, 配制成基质标准工作液。

2.3 样品前处理

取辣椒、豇豆、哈密瓜、苦瓜、圣女果样品约 500 g, 去柄后用组织搅碎机粉碎, 混匀, 用四分法分成 2 份, 装入洁净的容器内, 密封并保存于-18 °C。

称取 10.00 g(精确至 0.01 g)样品于 50 mL 聚丙烯离心管中, 加入 10.0 mL 乙腈、4.0 g 无水 MgSO₄ 和 1.0 g NaCl, 再加入 1 颗陶瓷均质子, 剧烈振荡 1 min。以 5000 r/min 离心 5 min。取 1.0 mL 上层溶液于预先加有 5 mg MWCNTs 和 150 mg 无水 MgSO₄ 的聚丙烯离心管中, 涡旋 1 min, 再以 10000 r/min 离心 5 min, 上层溶液经 0.22 μm 微孔滤膜过滤, 供 UPLC-MS/MS 测定。

2.4 仪器工作条件

UPLC 工作条件: 柱温: 35 °C; 进样体积: 3 μL; 流速: 0.25 mL/min; 流动相: A-乙腈, B-含 0.1% 甲酸的水溶液; 运行时间: 6.0 min, 进样前平衡 1 min。梯度洗脱程序见表 1。

ESI-MS/MS 工作条件: 离子源 电喷雾; 离子化电压 5000 V; 温度 550 °C; 气帘气 30 psi; 喷雾气 55 psi; 辅助加热气 55 psi; 碰撞气 8 psi。多反应监测模式(multiple reaction monitoring, MRM)下的质谱参数见表 2。

表 1 梯度洗脱程序
Table 1 Gradient elution program

时间	流速/(mL/min)	流动相/%	
		A	B
0	0.25	10	90
0.50	0.25	10	90
4.00	0.25	90	10
5.50	0.25	90	10
5.60	0.25	10	90
6.00	0.25	10	90

3 结果与分析

3.1 UPLC-MS/MS 工作条件的优化

对 3 种双酰胺类杀虫剂的单一标准溶液进行母离子全扫描, 再对其子离子进行全扫描。每种杀虫剂选择 2 对响应值高的特征离子对作为定量和定性离子对进行去簇电压和碰撞能量等 MRM 参数优化, 优化后的质谱参数见表 2。

在上述质谱条件下, 测试了(1) 乙腈-水; (2) 乙腈-5mmol/L 乙酸铵水溶液; (3) 甲醇-5mmol/L 乙酸铵水溶液; (4) 乙腈-0.1%甲酸水溶液; (5) 甲醇-0.1%甲酸水溶液等五种流动相体系。结果表明当使用甲醇作为有机相时, 溴氰虫酰胺与氯虫苯甲酰胺色谱分离度较差(表 3)。与乙酸铵和水相比, 0.1%甲酸水作为水相时, 溴氰虫酰胺峰面积提高

30%, 氟苯虫酰胺峰面积提高 2 倍。因此本实验采用乙腈-0.1%甲酸水溶液作为流动相。图 1 为 MRM 模式下 0.01 mg/L 标准溶液的提取离子流色谱图。

3.2 提取条件的选择

比较了 3 种 QuEChERS 方法的提取效果^[5,10,11]: (1)乙腈提取、无水硫酸镁及氯化钠盐析; (2)1%乙酸乙腈提取、无水硫酸镁及氯化钠盐析; (3) 乙腈提取、无水硫酸镁、氯化钠、柠檬酸钠及柠檬酸氢二钠盐析。实验过程按文献^[10,11]和本文 2.3 部分进行, 添加水平为 50 μg/kg。结果显示, 3 种条件下 3 种双酰胺类杀虫剂的提取效率无明显差异。由于添加缓冲盐将增加实验步骤, 因此本实验选择纯乙腈作为提取试剂。

3.3 净化条件的选择

在 5 种瓜菜中, 辣椒的乙腈提取液颜色最深。实验考察了 MWCNTs、PSA 和 GCB 对辣椒提取液的净化效果。实验分别取 1 mL 辣椒提取液, 用 3 种条件进行净化: (1) 5 mg MWCNTs+150 mg 无水硫酸镁; (2) 10 mg GCB+150 mg 无水硫酸镁和(3) 50 mg PSA+150 mg 无水硫酸镁。参照文献^[12]对色素净化效果进行考察, 结果如图 2 所示。PSA 对叶黄素几乎无净化效果, 净化了约 88%的叶绿素 b; 10 mg GCB 净化了 32%的叶黄素和 98%的叶绿素 b; 5 mg MWCNTs 净化了全部的叶黄素和叶绿素 b。与 PSA 和 GCB 相比, MWCNTs 净化效果更好, 原因可能是其比表面积更大, 还具有中空结构。因此实验选择 5 mg MWCNTs+150 mg 无水硫酸镁作为净化条件。

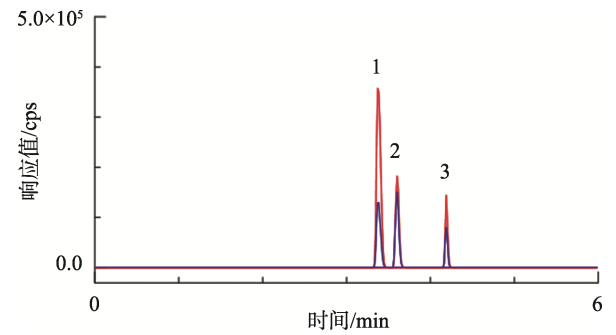
表 2 MRM 分析的质谱参数
Table 2 MS conditions under MRM mode

化合物	保留时间/min	母离子 <i>m/z</i>	子离子 <i>m/z</i>	去簇电压/V	碰撞能量/eV
氯虫苯甲酰胺(chlorantraniliprole)	3.62	484.0	453.0*, 285.9	70	30, 20
溴氰虫酰胺 (cyantraniliprole)	3.39	475.1	286.0*, 177.1	50	23, 57
氟苯虫酰胺(flubendiamide)	4.20	683.1	408.0*, 274.0	85	15, 41

注: *定量离子。

表 3 不同流动相下 3 种双酰胺类杀虫剂的峰面积
Table 3 Peak areas of three diamide insecticides in different mobile phases

流动相	分离效果	峰面积/cps		
		氯虫苯甲酰胺	溴氰虫酰胺	氟苯虫酰胺
乙腈-水	中	4.53e ⁶	5.36e ⁶	4.20e ⁵
乙腈-5 mmol/L 乙酸铵水溶液	好	6.10e ⁶	7.45e ⁶	3.82e ⁵
甲醇-5 mmol/L 乙酸铵水溶液	差	5.98e ⁶	6.20e ⁶	4.08e ⁵
乙腈-0.1%甲酸水溶液	好	8.10e ⁶	9.69e ⁶	1.28e ⁶
甲醇-0.1%甲酸水溶液	差	7.86e ⁶	8.75e ⁶	1.17e ⁶



注: 1 溴氰虫酰胺, 2 氯虫苯甲酰胺, 3 氟苯虫酰胺, 谱图中响应较高的为定量离子对峰, 较低的为定性离子对峰。

图 1 多反应监测模式下的提取离子流色谱图

Fig.1 Extraction ion chromatogram (XIC) of the standard solution under MRM mode

3.4 方法的线性范围和检出限

移取一系列空白辣椒、豇豆、哈密瓜、苦瓜、圣女果基质配制的标准溶液, 采用 2.4 中方法进行测定, 以浓度为横坐标和定量离子对峰面积为纵坐标进行线性回归计算。结果表明, 3 种双酰胺类杀虫剂的质量浓度在 0.005~0.1 mg/L 范

围内线性良好, 相关系数和回归方程见表 4。

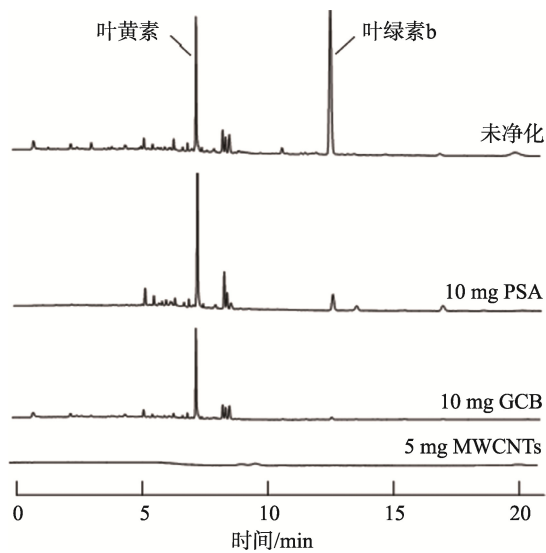


图 2 3 种条件净化辣椒提取液的超高效液相色谱-光电二极管阵列检测器色谱图

Fig.2 UPLC-PDA chromatograms showing removal of pigments from chili extracts using the three cleanup protocols

表 4 3 种双酰胺类杀虫剂的线性回归方程、相关系数和线性范围

Table 4 The linear equations, correlation coefficient and linear range for three diamide insecticides

化合物	基质	线性方程	相关系数(r^2)	线性范围/(mg/L)
氯虫苯甲酰胺	辣椒	$Y=2.43e^7X+2.99e^4$	0.9998	0.005~0.1
	豇豆	$Y=2.13e^7X+2.15e^4$	0.9941	0.005~0.1
	哈密瓜	$Y=2.31e^7X+3.39e^3$	0.9984	0.005~0.1
	苦瓜	$Y=2.01e^7X+3.72e^4$	0.9945	0.005~0.1
	圣女果	$Y=2.44e^7X-4.33e^3$	0.9995	0.005~0.1
溴氰虫酰胺	辣椒	$Y=5.58e^7X+1.49e^4$	0.9999	0.005~0.1
	豇豆	$Y=5.35e^7X+1.92e^4$	0.9977	0.005~0.1
	哈密瓜	$Y=6.66e^7X+9.67e^3$	0.9997	0.005~0.1
	苦瓜	$Y=3.97e^7X-4.06e^3$	0.9979	0.005~0.1
	圣女果	$Y=5.73e^7X-3.38e^3$	0.9993	0.005~0.1
氟苯虫酰胺	辣椒	$Y=1.01e^7X+4.78e^3$	0.9985	0.005 ~ 0.1
	豇豆	$Y=1.15e^7X+6.83e^3$	0.9950	0.005 ~ 0.1
	哈密瓜	$Y=1.12e^7X+3.59e^4$	0.9949	0.005 ~ 0.1
	苦瓜	$Y=1.07e^7X+1.05 e^4$	0.9995	0.005 ~ 0.1
	圣女果	$Y=1.13e^7X-4.05 e^3$	0.9970	0.005 ~ 0.1

以满足方法学要求的最低添加回收水平作为定量限(LOQ), 3 种双酰胺类杀虫剂的定量限均为 5 μg/kg^[13]。

3.5 方法的精密度和回收率

取空白辣椒、豇豆、哈密瓜、苦瓜、圣女果样品, 进行精密度和添加回收实验。样品添加水平为 5、10 和

50 μg/kg, 每个水平设置 6 个重复, 按 2.3 方法进行处理后经 UPLC-MS/MS 测定。结果(表 5)显示, 3 种双酰胺类杀虫剂的平均回收率在 71.7%~99.1%之间, 相对标准偏差在 0.6%~3.5%之间, 满足农药残留分析方法标准要求^[13]。

表 5 方法平均回收率和相对标准偏差(n=6)
Table 5 Average recovery and relative standard deviation (n=6)

化合物	基质	5 μg/kg		10 μg/kg		50 μg/kg	
		回收率/%	相对标准偏差/%	回收率/%	相对标准偏差/%	回收率/%	相对标准偏差/%
氯虫苯甲酰胺	辣椒	78.5	0.8	83.6	1.4	81.5	2.0
	豇豆	73.3	2.1	89.3	1.8	98.9	0.8
	哈密瓜	78.6	1.5	90.7	2.6	94.2	0.7
	苦瓜	78.3	1.3	99.1	0.6	90.2	1.5
	圣女果	71.7	3.5	83.6	0.6	85.4	2.4
溴氰虫酰胺	辣椒	76.0	1.1	84.5	1.3	80.0	1.2
	豇豆	74.5	2.6	92.1	1.3	89.6	0.9
	哈密瓜	79.5	3.4	92.4	1.7	90.1	0.6
	苦瓜	78.0	2.3	87.1	2.1	85.1	1.7
	圣女果	75.3	1.5	87.2	1.6	85.0	2.1
氟苯虫酰胺	辣椒	87.6	2.9	82.1	0.8	91.1	0.8
	豇豆	74.4	3.0	93.7	0.8	87.0	1.3
	哈密瓜	89.8	3.0	86.9	2.6	92.5	2.1
	苦瓜	85.8	3.5	89.2	1.9	97.4	2.3
	圣女果	72.8	2.8	89.1	2.5	89.7	1.5

3.6 基质效应

本文通过测定 3 种双酰胺类杀虫剂在基质标准工作液中校正曲线的斜率(A)及其在乙腈标准工作液中校正曲线的斜率(B), 得到基质效应(matrix effect, ME)=(A-B)/B×100%。若 ME>0, 表示基质增强效应; 若 ME<0, 表示基质抑制效应。表 6 为瓜菜中 3 种双酰胺类杀虫剂的基质效应。

表 6 基质效应
Table 6 matrix effect of the method

化合物	基质效应/%				
	辣椒	豇豆	哈密瓜	苦瓜	圣女果
氯虫苯甲酰胺	-0.5	-12.8	-5.7	-17.9	-0.3
溴氰虫酰胺	-10.7	-14.3	-6.7	-36.4	-8.3
氟苯虫酰胺	-16.4	-4.4	-7.1	-19.1	-5.7

结果表明 3 种双酰胺类杀虫剂在 5 种基质中均表现为抑制效应; 相对于其他 4 种基质, 苦瓜中基质效应较强烈。在农药残留检测领域, 常采用使用分析保护试剂、标准加入法、同位素内标法、样品稀释和基质匹配标准溶液等消除基质效应带来的影响^[14-16]。由于空白基质相对容易获取, 本实验采用基质标准工作液进行定量分析来提高结果的准确度。

3.7 实际样品的测定

采用所建立的方法对 27 份瓜菜样品进行测定, 在 1 份样品中检出氯虫苯甲酰胺, 含量为 0.052 mg/kg, 低于国家标准中的最大残留限量值^[4], 其余样品均未检出 3 种双酰胺类杀虫剂。

4 结 论

本研究建立了一种基于多壁碳纳米管的净化方法,

结合超高效液相色谱串联质谱的高分辨能力来快速检测瓜菜中3种双酰胺类杀虫剂残留量。与N-丙基乙二胺和石墨化炭黑吸附剂相比,多壁碳纳米管具有色素净化效果好、效率高等优点。该方法具有简单灵敏、定量准确等优点,可用于瓜菜中3种双酰胺类杀虫剂残留量的快速检测,具备一定的推广价值。

参考文献

- [1] 刘子记, 贺滢, 杨衍, 等. 海南冬季瓜菜播种面积变化趋势分析[J]. 中国蔬菜, 2016, 4: 6–8.
Liu ZJ, He H, Yang Y, *et al.* Analysis of variation trend of seeding area of winter melons and vegetables in Hainan [J]. China Veg, 2016, (4): 6–8.
- [2] 侯媛媛. 海南省冬季瓜菜产业发展及价格形成研究[J]. 世界热带农业信息, 2016, (8): 9–15.
Hou YY. Industry development and price formation of winter vegetables in Hainan [J]. World Trop Agric Inf, 2016, (8): 9–15.
- [3] 赵平, 严秋旭, 李新, 等. 双酰胺类杀虫剂的现状与展望[J]. 农药科学与管理, 2015, 36(11): 23–29.
Zhao P, Yan QX, Li X, *et al.* Status and perspective of diamide insecticides [J]. Pestic Sci Adm, 2015, 36(11): 23–29.
- [4] GB 2763-2016 食品安全国家标准 食品中农药残留最大限量[S].
GB 2763-2016 National food safety standard-Maximum residue limits for pesticides in food [S].
- [5] Anastassuade M, Lehotay SJ, Stajnbaher D, *et al.* Fast and easy multi-residue method employing acetonitrile extraction/partitioning an “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce [J]. J AOAC Int, 2003, 86(2): 412–431.
- [6] Ozgur G, Bulent K. Evaluation of QuEChERS sample preparation and liquid chromatography-triple-quadrupole mass spectrometry method for the determination of 109 pesticide residues in tomatoes [J]. Food Chem, 2015, (176): 319–332.
- [7] Wu CC. Multiresidue method for the determination of pesticides in Oolong tea using QuEChERS by gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. Food Chem, 2017, (229): 580–587.
- [8] Han Y, Zou N, Song L, *et al.* Simultaneous determination of 70 pesticide residues in leek, leaf lettuce and garland chrysanthemum using modified QuEChERS method with multi-walled carbon nanotubes as reversed-dispersive solid-phase extraction materials [J]. J Chromatogr B, 2015, 1005: 56–64.
- [9] Zou N, Han YT, Li YJ, *et al.* Multiresidue method for determination of 183 pesticide residues inleaks by rapid multiplug filtration cleanup and gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Agric Food Chem, 2016, 64(31): 6061–6070.
- [10] Lehoty SJ, Mary ON, Jose T, *et al.* Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate [J]. J AOAC Int, 2007, 90(2): 485–520.
- [11] European Standard EN 15662: Foods of plant origin-Determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by Dispersive SPE-QuEChERS-method [S].
- [12] 田海英, 韦凤杰, 张东豫, 等. RP-HPLC 法测定烟草中的质体色素[J]. 烟草科技, 2009, 49(7): 32–36.
Tian HY, Wei FJ, Zhang DY, *et al.* Determination of plastid pigments in tobacco leaf by reversed-phase high performance liquid chromatography [J]. Tob Sci Technol, 2009, 49(7): 32–36.
- [13] NY/T 788-2004 农药残留试验准则[S].
NY/T 788-2004 Guideline on pesticide residue trials [S].
- [14] Rutkowska E, Lozowicka B, Kaczynski P. Modification of multiresidue QuEChERS protocol to minimize matrix effect and improve recoveries for determination of pesticide residues in dried herbs followed by GC-MS/MS [J]. Food Anal Methods, 2018, 11(3): 709–724.
- [15] Kim YA, El-Aty AMA, Rahman MM, *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.
- [16] Pavel S, Daniel S, Katerina P, *et al.* Development of matrix effect-free MISPE_UHPLC-MS/MS method for determination of lovastatin in Pu-erh tea, oyster mushroom, and red yeast rice [J]. J Pharm Biomed Anal, 2017, 140: 367–376.

(责任编辑: 武英华)

作者简介



乐 渊, 助理研究员, 主要研究方向为农产品质量与安全。

E-mail: E-mail: leyuan06@sina.com