

蔬菜水果中有机磷农药的基质效应分析及检测方法选择

许炳雯, 葛祥武, 刘雪红, 孙程鹏*, 高 娜, 王姣娟, 桂英爱, 蒋 晖

(大连市检验检测认证技术服务中心, 大连 116037)

摘 要: 目的 通过对常见蔬菜水果中有机磷农药的基质效应进行全面的分析, 探索更加高效的有机磷农药残留检测手段。**方法** 30 种(11 类)供试蔬果样品分别利用乙腈提取, 经 QuEChERS 净化后, 配制溶剂标准工作曲线和基质标准工作曲线, 利用气相色谱-串联质谱法(gas chromatography tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)和超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)分析 19 种有机磷农药的基质效应表现。**结果** 利用 GC-MS/MS 分析得到的 19 种有机磷农药的溶剂标准曲线及其 30 种基质标准曲线在 10~200 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性关系良好, 利用 UPLC-MS/MS 分析得到的 19 种有机磷农药的溶剂标准曲线及其 30 套基质标准曲线在 4~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性关系良好, 所有工作曲线的线性相关系数(r^2)均大于 0.99; 利用 GC-MS/MS 分析时, 大部分供试农药在供试基质中呈较强的基质增强效应, 其中水胺硫磷的基质效应最强, 西葫芦可以有效校正供试农药的基质效应; 利用 UPLC-MS/MS 分析时, 供试农药以弱基质效应表现为主, 西葫芦对供试农药基质效应的校正能力不明显。**结论** 在利用 GC-MS/MS 检测供试有机磷农药时, 可用西葫芦配制基质匹配标准溶液进行定量分析; 在利用 UPLC-MS/MS 检测供试有机磷农药时, 除了乙酰甲胺磷、乐果、敌敌畏、亚胺硫磷, 其他农药均可利用溶剂标准溶液进行定量分析。

关键词: 蔬菜水果; 有机磷农药; 基质效应; 气相色谱-串联质谱法; 超高效液相色谱-串联质谱法

Matrix effects analysis and determination method selection of organophosphorous pesticides in vegetables and fruits

XU Bing-Wen, GE Xiang-Wu, LIU Xue-Hong, SUN Cheng-Peng*, GAO Na, WANG Jiao-Juan, GUI Ying-Ai, JIANG Hui

(Dalian Center for Certification and Food and Drug Control, Dalian 116037, China)

ABSTRACT: Objective To analyze the matrix effect of organophosphorus pesticides in common vegetables and fruits, and explore a more efficient detection method of organophosphorus pesticide residues. **Methods** The samples of tested vegetables and fruits (30 kinds including 11 different types) were extracted by acetonitrile and purified by QuEChERS methods, then the solvent calibration curves and matrix matched calibration curves were prepared. The matrix effects of 19 organophosphorous pesticides were analyzed by gas chromatography tandem mass

基金项目: 大连市科技创新项目(2019J13SN121)

Fund: Supported by the Science and Technology Innovation Foundation of Dalian (2019J13SN121)

*通讯作者: 孙程鹏, 主管中药师, 主要研究方向为农畜产品中农药残留检测。E-mail: scp1106@163.com

*Corresponding author: SUN Cheng-Peng, Chinese Pharmacist, Dalian Center for Food and Drug Control and Certification, Dalian 116037, China. E-mail: scp1106@163.com

spectrometry (GC-MS/MS) and ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Results** The solvent calibration curves of 19 organophosphorous pesticides and 30 matrix matched calibration curves showed an excellent linearity in the range of 10–200 $\mu\text{g/L}$ (GC-MS/MS) and 4–100 $\mu\text{g/L}$ (UPLC-MS/MS), and the determination coefficients (r^2) were more than 0.99. Most tested pesticides showed strong matrix effects, isocarbophos exhibited the strongest matrix enhancement effects and zucchini could effectively compensate the matrix effects when GC-MS/MS method was used. Most tested pesticides performed weak matrix effects, the compensation of matrix effects didn't get a better result by zucchini when UPLC-MS/MS method was used. **Conclusion** When using GC-MS/MS to detect test organophosphorus pesticides, a standard solution of matrix matching can be prepared from zucchini for quantitative analysis. When using UPLC-MS/MS to detect test organophosphorus pesticides, except for acephate, dimethoate, dichlorvos, imidophos, other pesticides can be quantitatively analyzed using solvent standard solutions.

KEY WORDS: vegetables and fruits; organophosphorous pesticides; matrix effects; gas chromatography tandem mass spectrometry; ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry

1 引言

有机磷农药是世界上应用广泛的杀虫剂, 其具有高效、广谱、降解快等特点, 通过抑制乙酰胆碱酯酶的活性实现其主要作用机制^[1]。有机磷农药具有神经毒性, 其残留在食用蔬菜水果中会对人体产生极大危害, 世界各国通过制定食品中有机磷农药残留的限量法规对其进行监管, 日本欧盟针对未制定最大残留限量的农业化学品设定了最大残留限量值^[2,3]。

对蔬菜水果中有机磷农药残留的检测方法包括气相色谱法^[4]、气相色谱-质谱法^[5,6]、气相色谱-串联质谱法(gas chromatography tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)^[7]、液相色谱-串联质谱法^[8], 由于高通量、高选择性、高灵敏度等特点, 气相色谱-串联质谱法、液相色谱-串联质谱法成为蔬果中有机磷农药残留检测的主要方法。但无论何种方法, 在定量分析过程中, 基质效应都是无法回避的难题。为克服基质效应对定量结果造成的增强或者抑制的影响, 科研人员提出了很多种方案。通过净化、稀释、优化色谱条件可以减小基质效应的影响, 通过标准加入法、同位素内标法、加入分析保护剂法等可以在一定程度上校正基质效应的影响, 但这些方案也存在着一定的局限性^[9–13]。

利用基质匹配标准溶液进行定量分析是目前农药残留检测领域应对基质效应的手段之一, 我国及欧盟的相关标准中均推荐使用基质匹配标准溶液进行定量分析^[14–16]。然而, 蔬菜水果种类甚多, 在日常检测过程中很难针对每种蔬果基质均配制完全匹配的基质标准溶液进行定量, 通过全面地分析某一类农药在常见基质中的基质效应表现, 寻找合理的检测方案以及代表基质是解决这一困局的思路之一。

目前, 全面分析常见基质中有机磷农药基质效应的报道很少, 涉及到的基质最多不超过 17 种^[17]。本研究利用

气相色谱-串联质谱法及超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)2 种手段, 通过对 30 种(11 类)蔬果中 19 种有机磷农药的基质效应进行全面分析, 旨在为蔬果中有机磷农药的残留检测提供更高效率的检测方案。

2 材料与方法

2.1 仪器、试剂与材料

UPLC-XEVO/TQS 液相色谱质谱联用仪(美国 Waters 公司); Agilent 7890A/7000A 气相色谱质谱联用仪(美国 Agilent 公司); NU-C200R-E 型高速冷冻离心机(美国 NuAire 公司); N-EVAP 24 型氮吹仪(美国 Organomation 公司); T18 均质器、MS3 basic 涡流混匀器(德国 IKA 公司); MMS-5020 型振荡器(日本 EYELA 公司); OHAUS AX622ZH 型电子天平(上海奥豪斯仪器有限公司)。

农药标准物质[1000 mg/L, 农业部环境质量监督检测测试中心(天津)]; 乙酸乙酯、乙腈、丙酮、甲醇、甲酸(色谱纯, 美国 Fisher 公司); 陶瓷均质子、分散试剂盒[885 mg MgSO_4 、150 mg N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)、15 mg 石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)、900 mg MgSO_4 、150 mg PSA](美国 Agilent 公司)。

本研究采用的蔬菜水果均购自当地农贸市场及蔬菜基地。

2.2 实验方法

2.2.1 标准溶液的配制及储存

标准储备液(100 mg/L): 利用 1 mL 单标线吸量管分别吸取 19 种有机磷标准溶液(1000 mg/L)1 mL 于 10 mL 容量瓶中, 用丙酮定容至刻度。于 -25°C 下保存, 保存期为 6 个月。

混合标准中间液: 分别吸取上述标准储备液 0.5 mL

于同一个 50 mL 容量瓶中,用丙酮定容至刻度,得到浓度为 1 mg/L 的混合标准中间液,于-25 °C下保存,保存期为 1 个月。

GC-MS/MS 标准工作液:吸取适量的混合标准储备液,分别利用乙酸乙酯、30 种空白基质溶液(按照 2.2.2 样品前处理方法收集 14 mL 空白基质乙腈提取液,氮气吹干后,用 7 mL 乙酸乙酯回溶)稀释成浓度为 10、20、40、80、140、200 µg/L 的系列标准工作液。

UPLC-MS/MS 标准工作液:吸取适量的混合标准储备液,分别利用乙腈水(1+3, V/V)溶液、30 种空白基质溶液(按照 2.2.2 样品前处理方法得空白基质乙腈提取液用水稀释 3 倍)稀释成浓度为 4、8、10、40、80、100 µg/L 的系列标准工作液。

2.2.2 样品前处理

准确称取 25 g 空白基质样品于 150 mL 烧杯中,加入 50 mL 乙腈,利用高速均质器充分均质,抽滤后的提取液置于 100 mL 具塞量筒中,加入 5~7 g 氯化钠,充分振荡后静置 30 min。取上层提取液 6 mL 于 15 mL 离心管中(预先加入一颗陶瓷均质子及分散净化材料,其中色素较深的蔬菜水果使用含有 15 mg GCB 的净化材料),高速振荡(450 r/min) 2 min,离心(5000 r/min) 5 min,收集净化后的空白基质溶液备用。

2.2.3 仪器工作条件

(1)GC-MS/MS 工作条件

色谱柱:Agilent DB-5MS 毛细柱(30 m×0.25 mm, 0.25 µm);进样口温度:250 °C;载气:氦气(99.999%);进

样量:1 µL;载气流速:1.2 mL/min;升温程序:初始柱温 95 °C,保持 1.5 min,20 °C/min 升至 190 °C,5 °C/min 升至 230 °C,25 °C/min 升至 280 °C,保持 10 min,总运行时间为 26.25 min。

电子轰击离子源,离子源温度:280 °C;四级杆温度:150 °C;传输线温度:280 °C;猝灭气流速 2.25 mL/min;碰撞气流速 1.5 mL/min;多反应监测模式(multiple reaction monitoring, MRM),各农药质谱参数见表 1。

(2)UPLC-MS/MS 工作条件

色谱柱:BEH C₁₈ (2.1 mm × 50 mm, 1.7 µm);流速:0.3 mL/min;柱温:30 °C;流动相 A:水,流动相 B:乙腈;梯度洗脱程序:0~1.5 min, 90%A; 1.5~5.0 min, 90%~50%A; 5.0~7.0 min, 50%~30%A; 7.0~8.0 min, 30%~10%A; 8.0~10.0 min, 10%A; 10.1~12.0, 90%A; 运行时间:12 min。

电喷雾离子源,离子源温度:150 °C;去溶剂气温度:500 °C;毛细管电压:3 kV;锥孔气流量:150 L/h;脱溶剂气流量:800 L/h;驻留时间:0.163 s;MRM,各农药质谱参数见表 1。

2.2.4 基质效应

通过溶剂标准曲线斜率(m_{solvent})及基质标准曲线斜率(m_{matrix})计算基质效应(matrix effect, ME)。 $ME(\%) = (m_{\text{matrix}}/m_{\text{solvent}} - 1) \times 100$ 。当 $ME < 0$ 时,表现为基质抑制效应,当 $ME > 0$,表现为基质增强效应^[18]。若 $-20\% < ME < 20\%$,为可忽略的弱基质效应;若 $-50\% < ME < -20\%$ 或 $20\% < ME < 50\%$,表现为中等基质效应;若 $ME < -50\%$ 或 $ME > 50\%$,表现为较强的基质效应^[18,19]。

表 1 19 种有机磷农药的质谱参数
Table 1 MS parameters for 19 organophosphorous pesticides

序号	化合物	GC-MS/MS		UPLC-MS/MS		
		离子对(m/z)	碰撞能	离子对(m/z)	锥孔电压 /V	碰撞能/V
1	甲胺磷(methamidophos)	141/95 [*] , 141/79	5, 15	142/93.9 [*] , 142/124.9	28, 28	13, 13
2	乙酰甲胺磷(acetochlor)	136/42 [*] , 136.0/94	10, 5	184.1/143 [*] , 184.1/125.1	8, 8	8, 18
3	氧乐果(omethoate)	155.9/110 [*] , 109.9/79	15, 5	214.1/183.1 [*] , 214.1/125.1	26, 26	11, 22
4	乐果(dimethoate)	86.9/46 [*] , 125/78.8	15, 10	230.1/199 [*] , 230.1/125	30, 30	10, 20
5	敌敌畏(dichlorvos)	109.0/79.0 [*] , 184.9/93	5, 10	221/109 [*] , 221/79	30, 30	22, 34
6	甲拌磷亚砷(phorate sulfoxide)	199.0/142.9 [*] , 96.9/64.9	8, 6	277/143 [*] , 277/96.9	30, 30	32, 20
7	甲拌磷砷(phorate sulfone)	153/97 [*] , 124.9/96.9	10, 5	293/96.9 [*] , 293/115	30, 30	30, 24
8	水胺硫磷(isocarbophos)	135.9/108 [*] , 135.9/69	15, 30	291.1/231.1 [*] , 291.1/121.1	12, 12	13, 30
9	亚胺硫磷(phosmet)	160/77.1 [*] , 160/133.1	20, 10	318/160 [*] , 318/77	28, 28	22, 46
10	甲基对硫磷(parathion-methyl)	262.9/109 [*] , 232.9/100	10, 10	263.9/124.9 [*] , 263.9/231.8	30, 30	20, 16
11	马拉硫磷(malathion)	126.9/99 [*] , 172.9/99	5, 15	331/99 [*] , 331/127	20, 20	24, 12
12	三唑磷(triazophos)	161.2/134.2 [*] , 161.2/106.1	5, 10	314.1/161.9 [*] , 314.1/118.9	31, 31	18, 35
13	杀螟硫磷(fenitrothion)	277/260 [*] , 277/109	5, 20	278/124.9 [*] , 278/109	20, 20	20, 20

续表 1

序号	化合物	GC-MS/MS		UPLC-MS/MS		
		离子对(<i>m/z</i>)	碰撞能	离子对(<i>m/z</i>)	锥孔电压 /V	碰撞能/V
14	对硫磷(parathion)	290.9/109*, 138.9/109	5, 10	291.9/236*, 291.9/110	30, 30	14, 33
15	二嗪磷(diazinon)	137.1/84*, 137.1/54	10, 20	305.1/96.9*, 305.1/169	31, 31	22, 35
16	甲基异柳磷(isofenphos-methyl)	199/121*, 241.1/199.1	10, 10	332/231*, 332/273	8, 8	15, 5
17	伏杀硫磷(phosmet)	182/111*, 182/102.1	15, 15	367.9/181.9*, 367.9/110.9	22, 22	14, 42
18	丙溴磷(profenofos)	208.0/62.8*, 338.8/268.7	30, 15	372.9/302.6*, 372.9/127.9	36, 36	20, 40
19	毒死蜱(chlorpyrifos)	196.9/169*, 198.9/171	15, 15	349.9/97*, 349.9/198	36, 36	32, 20

注: *定量离子。

3 结果与分析

3.1 线性关系及基质效应

按照 2.2.1 的方法配制的系列标准溶液, 利用 2.2.3 的上机条件进行分析, 以质量浓度为横坐标, 定量离子对的峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线。利用 GC-MS/MS 分析的工作曲线, 在供试农药的质量浓度为 10~200 μg/L 范围内的溶剂和 30 种基质中, 线性关系良好; 利用 UPLC-MS/MS 分析的工作曲线, 在供试农药的质量浓度为 4~100 μg/L 范围内的溶剂和 30 种基质中, 线性关系良好。所有标准曲线的线性相关系数(r^2)均大于 0.99。

3.2 GC-MS/MS 分析 19 种有机磷农药在 30 种蔬果中的基质效应表现

本研究利用 GC-MS/MS 对 19 种供试有机磷农药在 30 种(11 类, 基质序号及名称见表 2)常见蔬果中的基质效应进行分析。如图 1 所示, 除毒死蜱、敌敌畏、甲拌磷亚砷、甲拌磷砷在绝大多数基质中表现为较弱或者中等基质抑制效应外, 其他供试农药均以较强的基质增强效应

为主。每种供试基质中均存在强基质效应的农药, 水胺硫磷基质效应最强, 其在每种供试基质中均表现为很强的基质增强效应。乙酰甲胺磷、氧乐果、乐果、甲基异柳磷、甲基对硫磷在大部分基质中表现出较强的基质增强效应, 而毒死蜱在所有供试基质中均表现为可忽略的弱基质效应。

3.3 UPLC-MS/MS 分析 19 种有机磷农药 30 种蔬果中的基质效应表现

如图 2 所示, 当利用 UPLC-MS/MS 分析时, 同样的农药在供试基质中的基质效应表现与 GC-MS/MS 不同, 以弱基质效应表现为主, 部分农药在部分供试基质中表现为强基质效应。乙酰甲胺磷在梨、柑橘、山药、胡萝卜、金针菇中表现出强基质效应; 敌敌畏在姜、苦瓜、韭菜中表现为强基质效应; 亚胺硫磷在梨、柑橘、洋葱、萝卜、香菇中表现为强基质效应; 甲基异柳磷在姜中表现出较强基质效应。水胺硫磷在所有供试基质中均表现出可忽略的弱基质效应, 所有供试农药在大白菜、叶用莴苣基质中均表现为可忽略的弱基质效应。

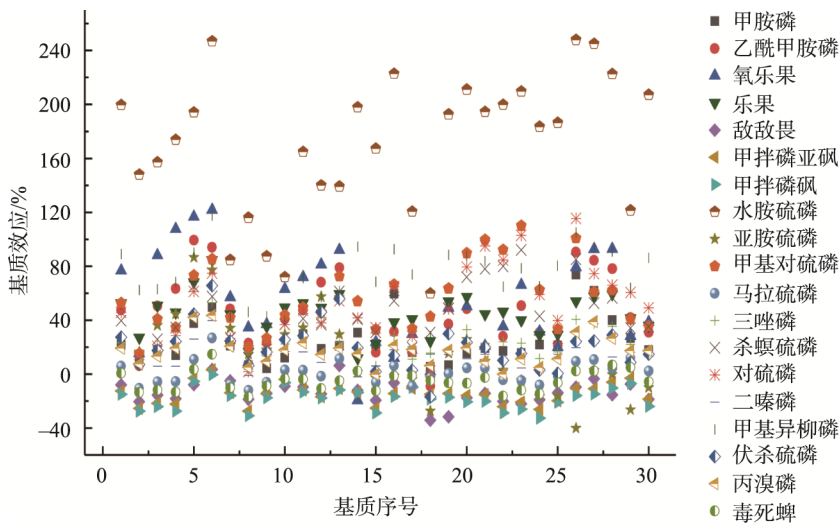


图 1 19 种有机磷农药在 30 种蔬果中的基质效应(GC-MS/MS)
Fig.1 Matrix effects of 19 organophosphorous pesticides in 30 vegetables and fruits (GC-MS/MS)

表 2 基质序号及名称
Table 2 Serial number and name of matrices

序号	基质	序号	基质	序号	基质
1	大白菜(白菜类)	11	西葫芦(瓜类)	21	洋葱(葱蒜类)
2	普通白菜(白菜类)	12	豇豆(豆类)	22	葱(葱蒜类)
3	芹菜(绿叶菜类)	13	菜豆(豆类)	23	蒜(葱蒜类)
4	菠菜(绿叶菜类)	14	结球甘蓝(甘蓝类)	24	萝卜(根菜类)
5	叶用莴苣(绿叶菜类)	15	花椰菜(甘蓝类)	25	胡萝卜(根菜类)
6	番茄(茄果类)	16	青花菜(甘蓝类)	26	香菇(食用菌类)
7	茄子(茄果类)	17	马铃薯(薯芋类)	27	平菇(食用菌类)
8	辣椒(茄果类)	18	山药(薯芋类)	28	金针菇(食用菌类)
9	黄瓜(瓜类)	19	姜(薯芋类)	29	梨(水果)
10	苦瓜(瓜类)	20	韭菜(葱蒜类)	30	柑橘(水果)

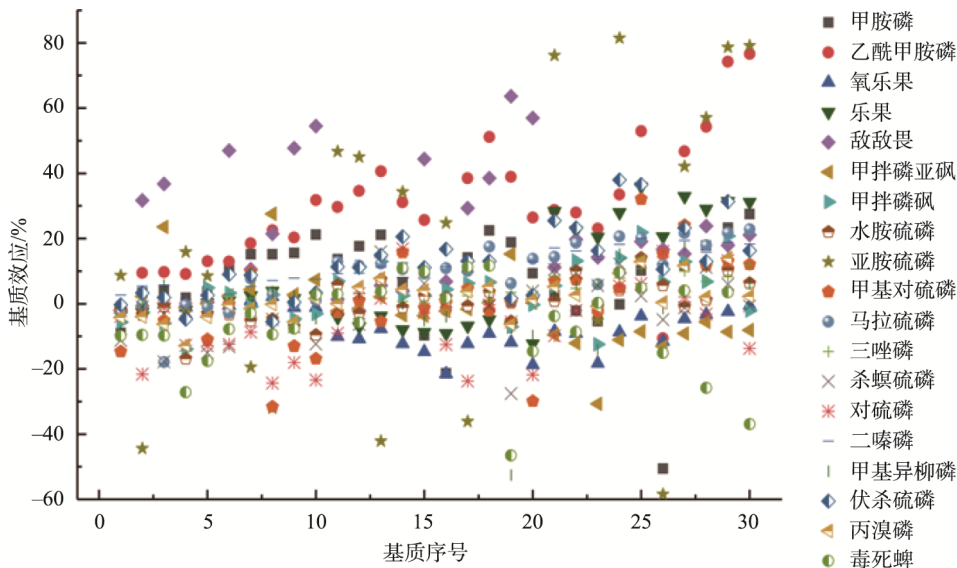


图 2 19 种有机磷农药在 30 种蔬果中的基质效应(UPLC-MS/MS)
Fig.2 Matrix effects of 19 organophosphorous pesticides in 30 vegetables and fruits (UPLC-MS/MS)

3.4 2 种检测方法的比较

如图 3(A)所示, 利用 GC-MS/MS 分析时, 大多数农药在常见的供试基质中表现为中强基质效应, 除马拉硫磷和毒死蜱可以用溶剂标准定量, 其他供试农药均需配制对应的基质匹配标准曲线进行定量, 降低了实际分析的效率及可操作性。

如图 3(B)所示, 利用 UPLC-MS/MS 分析时, 大多数农药在绝大多数供试基质中均表现为可忽略的弱基质效应, 除了乙酰甲胺磷、乐果、敌敌畏、亚胺硫磷, 其他农药在利用 UPLC-MS/MS 分析时, QuEChERS 净化以及稀释即可将基质效应控制在可接受的范围, 可以利用溶剂标准进行

定量分析。
3.5 代表基质的选择

为提高分析效率及可操作性, 本研究利用代表基质分析了其他基质的基质效应。结果如图 4、图 5 所示, 以西葫芦为代表基质时, GC-MS/MS 比 UPLC-MS/MS 更有效地校正了供试农药的基质效应。西葫芦对水胺硫磷、乙酰甲胺磷、氧乐果、乐果、甲基异柳磷、甲基对硫磷基质效应(GC-MS/MS), 均有很好的校正作用。虽然, 西葫芦对乙酰甲胺磷、甲基异柳磷(UPLC-MS/MS)也有较好的校正作用, 但敌敌畏、乐果、亚胺硫磷(UPLC-MS/MS)在部分供试基质中仍然存在中等甚至较强的基质效应。

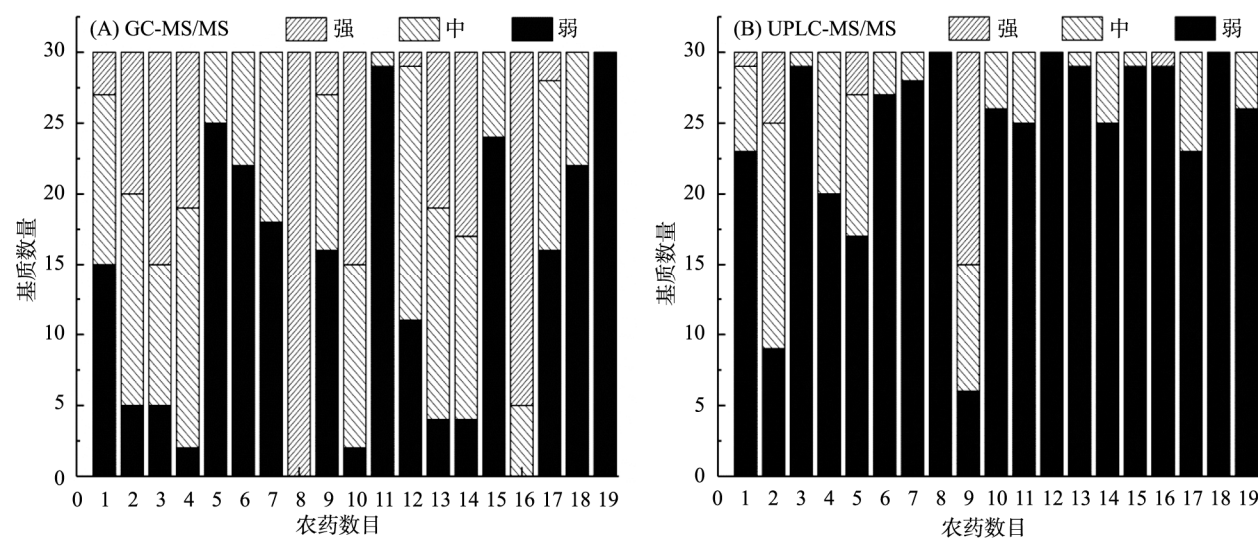


图 3 19 种有机磷农药在 30 种蔬果中表现强、中、弱基质效应的基质数目
Fig.3 Numbers of matrices with strong, medium and weak matrix effects for 19 organophosphorous pesticides in 30 vegetables and fruits

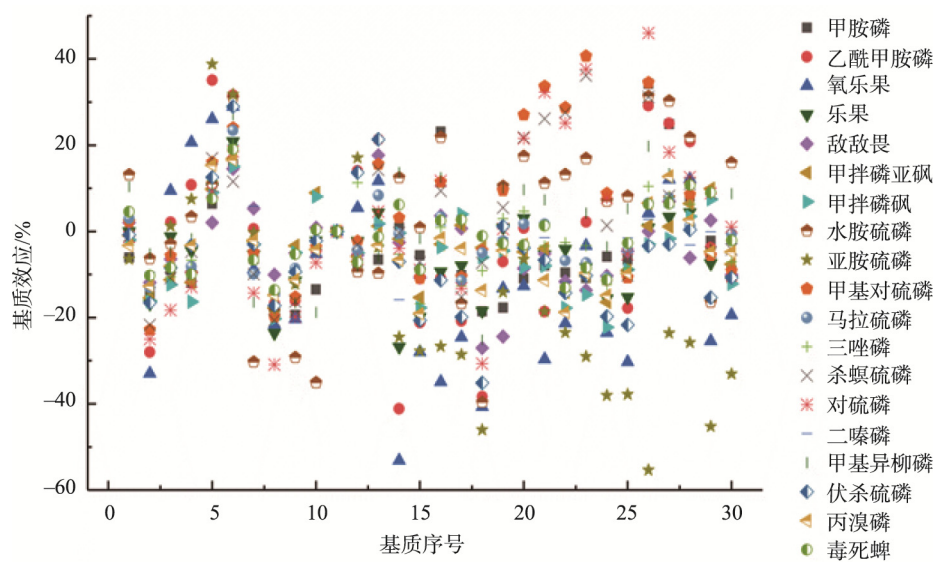


图 4 以西葫芦为代表基质时 19 种有机磷农药在不同蔬果基质中的基质效应(GC-MS/MS)
Fig.4 Matrix effects of 19 organophosphorous pesticides in different vegetables and fruits using zucchin as typical matrix (GC-MS/MS)

如表 3 所示, 利用 GC-MS/MS 分析时, 以西葫芦为代表基质, 除氧乐果和亚胺硫磷仍然有 3% 的基质表现出较强的基质效应, 其他农药均无强基质效应表现; 水胺硫磷、甲基异柳磷(色谱图见图 6)表现为强基质效应的基质比例, 分别由 100%、83%降低为 0%; 乐果、水胺硫磷、甲基对硫磷、三唑磷、杀螟硫磷、对硫磷、甲基异柳磷表现为弱基质效应的基质比例均增加了 50%以上。因此, 当利用 GC-MS/MS 检测供试有机磷农药时, 可以利用西葫芦为代表基质, 配制标准溶液进行定量分析。

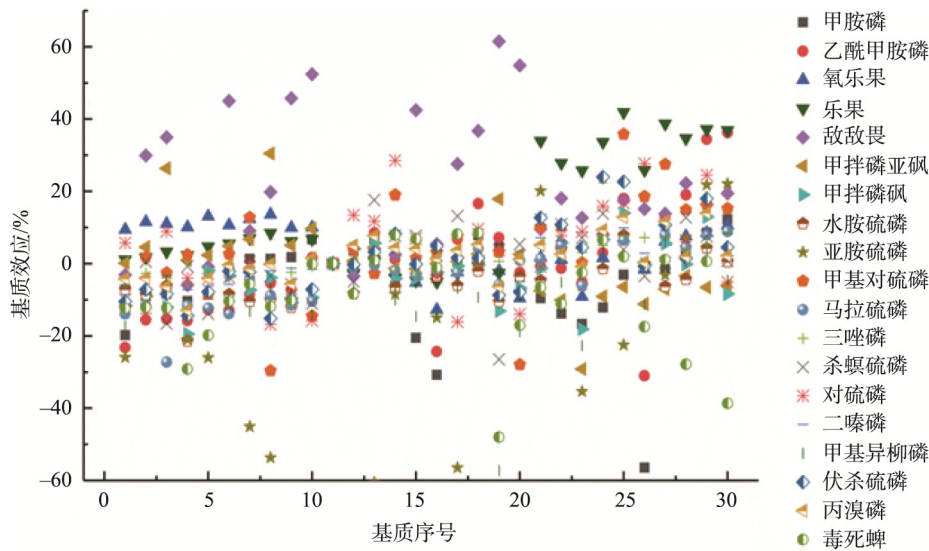


图 5 以西葫芦为代表基质时 19 种有机磷农药在不同蔬果基质中的基质效应(UPLC-MS/MS)
Fig.5 Matrix effects of 19 organophosphorous pesticides in different vegetables and fruits using zucchin as typical matrix (UPLC-MS/MS)

表 3 以溶剂和西葫芦为参比时其他基质的强、中、弱基质效应百分比(%) (GC-MS/MS)
Table 3 Percentage of strong, medium, weak matrix effects in other matrices using solvent or zucchini (%) (GC-MS/MS)

序号	化合物	强		中		弱	
		溶剂	西葫芦	溶剂	西葫芦	溶剂	西葫芦
1	甲胺磷	10	0	40	10	50	90
2	乙酰甲胺磷	33	0	50	37	17	63
3	氧乐果	50	3	33	50	17	47
4	乐果	37	0	57	10	7	90
5	敌敌畏	0	0	17	7	83	93
6	甲拌磷亚砷	0	0	27	0	73	100
7	甲拌磷砷	0	0	40	7	60	93
8	水胺硫磷	100	0	0	30	0	70
9	亚胺硫磷	10	3	37	50	53	47
10	甲基对硫磷	50	0	43	23	7	77
11	马拉硫磷	0	0	3	3	97	97
12	三唑磷	3	0	60	3	37	97
13	杀螟硫磷	37	0	50	23	13	77
14	对硫磷	43	0	43	27	13	73
15	二嗪磷	0	0	20	3	80	97
16	甲基异柳磷	83	0	17	7	0	93
17	伏杀硫磷	7	0	40	17	53	83
18	丙溴磷	0	0	27	0	73	100
19	毒死蜱	0	0	0	0	100	100

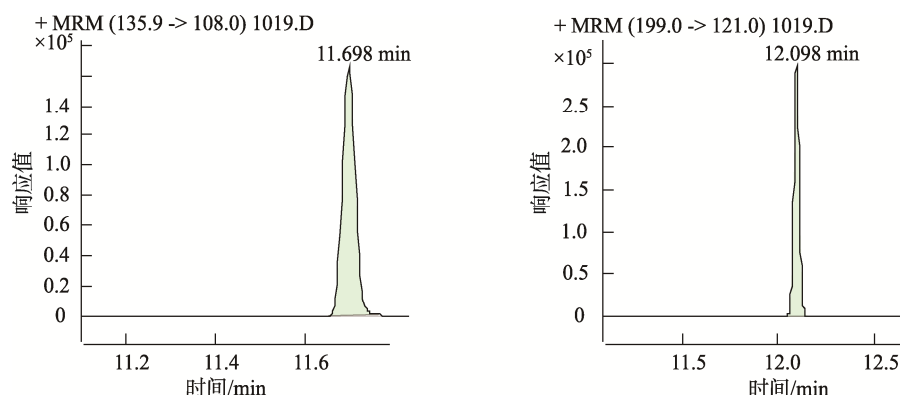


图 6 水胺硫磷及甲基异柳磷在西葫芦基质中的色谱图(GC-MS/MS)

Fig.6 Chromatographs of isocabophos and isofenphos-methyl in zucchini (GC-MS/MS)

4 结 论

本研究同时用 GC-MS/MS 和 UPLC-MS/MS 分析了 19 种有机磷农药在 30 种蔬果基质中的基质效应, 结果显示, 当利用 UPLC-MS/MS 进行检测时, 经过 QuEChERS 净化, 上机前稀释后, 除乙酰甲胺磷、敌敌畏、亚胺硫磷外, 其他农药均可利用溶剂配制标准溶液进行定量分析; 利用 GC-MS/MS 进行检测时, 可以利用西葫芦作为代表基质, 配制基质匹配标准溶液, 进行定量分析, 在保证检测数据可靠性的前提下, 可大大提高检测效率。

参考文献

- [1] Sharma D, Nagpal A, Pakade YB, *et al.* Analytical methods for estimation of organophosphorus pesticide residues in fruits and vegetables: A review [J]. *Talanta*, 2010, 82(4): 1077–1089.
- [2] 庄无忌. 国际食品饲料中农药残留限量法规(I-IV 卷)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
Zhuang WJ. The global regulations on maximum residue limits (MRLs) for pesticides in food stuffs and feed stuffs (I-IV volume) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [3] Payá P, Anastassiades M, Mack D, *et al.* Analysis of pesticide residues using the Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe (QuEChERS) pesticide multiresidue method in combination with gas and liquid chromatography and tandem mass spectrometric detection [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 389(6): 1697–1714.
- [4] Wang L, Liang Y, Jiang X. Analysis of eight organophosphorus pesticide residues in fresh vegetables retailed in agricultural product markets of Nanjing, China [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2008, 81(4): 377–382.
- [5] Mahugija JA, Khamis FA, Lugwisha EH. Determination of levels of organochlorine, organophosphorus, and pyrethroid pesticide residues in vegetables from markets in Dar es Salaam by GC-MS [J]. *Int J Anal Chem*, 2017, 2017: 4676724.
- [6] Hadian Z, Samira S, Yazdanpanah H. Pesticide residues analysis in Iranian fruits and vegetables by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Iran J Pharm Res*, 2019, 18(1): 275–285.
- [7] Kumari D, John S. Health risk assessment of pesticide residues in fruits

and vegetables from farms and markets of western Indian Himalayan region [J]. *Chemosphere*, 2019, 224: 162–167.

- [8] Chung SW, Chan BT. Validation and use of a fast sample preparation method and liquid chromatography-tandem mass spectrometry in analysis of ultra-trace levels of 98 organophosphorus pesticide and carbamate residues in a total diet study involving diversified food types [J]. *J Chromatogr A*, 2010, 1217(29): 4815–4824.
- [9] 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, 126(1): 98–104.
He LM, Liu XG, Zeng ZL. Solutions to matrix-induced response enhancement in pesticide residue analysis by gas chromatography [J]. *Chin J Chromatogr*, 2008, 126(1): 98–104.
- [10] Rutkowska E, Łozowicka B, Kaczyński P. Compensation of matrix effects in seed matrices followed by gas chromatography-tandem mass spectrometry analysis of pesticide residues [J]. *J Chromatogr A*, 2020, 1614: 460738.
- [11] Rutkowska E, Łozowicka B, Kaczyński P. Three approaches to minimize matrix effects in residue analysis of multiclass pesticides in dried complex matrices using gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2019, 279: 20–29.
- [12] Wu C, Dong F, Mei X, *et al.* Isotope-labeled internal standards and grouping scheme for determination of neonicotinoid insecticides and their metabolites in fruits, vegetables and cereals-A compensation of matrix effects [J]. *Food Chem*, 2020, 311: 125871.
- [13] Ferrer C, Lozano A, Agüera A, *et al.* Overcoming matrix effects using the dilution approach in multiresidue methods for fruits and vegetables [J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218(42): 7634–7639.
- [14] GB 23200.113-2018 食品安全国家标准 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[S].
GB 23200.113-2018 National food safety standard-Determination of 208 pesticides and metabolites residues in foods of plant origin-Gas chromatography-tandem mass spectrometry method [S].
- [15] GB/T 20769-2008 水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法[S].
GB/T 20769-2008 Determination of 450 pesticides and related chemicals residues in fruits and vegetables LC-MS-MS method [S].
- [16] SANTE/12682/2019 Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed [S].

(责任编辑: 李磅礴)

- [17] 张圆圆, 刘磊, 李娜, 等. 农药残留检测中不同蔬菜的基质效应[J]. 农药学报, 2019, 21(3): 327-337.

Zhang YY, Liu L, Li N, et al. Matrix effects in pesticide residue analysis in various vegetable samples [J]. Chin J Pestic Sci, 2019, 21(3): 327-337.

- [18] He ZY, Chen SS, Wang L, et al. Multiresidue analysis of 213 pesticides in leek and garlic using QuEChERS-based method and gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. Anal Bioanal Chem, 2015, 407(9): 2637-2643.

- [19] 孙程鹏, 许炳雯, 高娜, 等. Sin-QuEChERS 结合超高效液相色谱串联质谱法同时检测果蔬中 5 种双酰胺类杀虫剂[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(6): 1784-1791.

Sun CP, Xu BW, Gao N, et al. Simultaneous determination of 5 diamide insecticides in fruits and vegetables by Sin-QuEChERS with ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(6): 1784-1791.

作者简介



许炳雯, 硕士, 工程师, 主要研究方向为农药及有机污染物残留检测。
E-mail: xubingwen0402@126.com



孙程鹏, 主管中药师, 主要研究方向为农畜产品中兽药残留检测。
E-mail: scp1106@163.com

“茶学研究”专题征稿函

茶叶源于中国, 与咖啡、可可并称为世界三大饮料。茶叶可鲜食, 也可以加工精制备用, 具有降压、提神等多种保健功能, 且含有多种有机化学成分和无机矿物元素。国内外对茶叶市场需求稳定增长, 我国的茶产业增长潜力巨大, 茶已成为社会生活中不可缺少的健康饮品和精神饮品。

鉴于此, 本刊特别策划了“茶学研究”专题, 主要围绕茶叶的贮藏保鲜、精深加工、品质评价、生物化学和功能性成分、香气成分分析、污染物分析检测、茶树生长代谢、茶叶资源的质量标准化等方面展开论述和研究, 综述及研究论文均可。

鉴于您在该领域丰富的研究经历和突出的学术造诣, 本刊主编吴永宁研究员特别邀请您为本专题撰写稿件, 综述、研究论文、研究简报均可, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。

本专题计划在 2021 年 3 月出版, 请在 2021 年 1 月 30 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并审稿合格后优先发表。

希望您能够通过各种途径宣传此专题, 并积极为本专题推荐稿件和约稿对象。

同时, 希望您能够推荐该领域的相关专家并提供电话和 E-mail。

谢谢您的参与和支持!

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com(注明茶学研究专题)

E-mail: jfoodsqa@126.com(注明茶学研究专题)

《食品安全质量检测学报》编辑部