

EMR-Lipid dSPE 结合气相色谱-串联质谱法同时测定玉米油中 218 种农药残留

谭锦萍, 王宇, 陈羽中, 黄小清, 林泽珊, 赵金利, 王成龙, 黄松, 刘佳*
(广州市食品检验所, 广州 510410)

摘要: **目的** 建立 EMR-Lipid dSPE 结合气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)同时测定玉米油中 218 种农药残留的分析方法。**方法** 样品采用乙腈提取并经冷冻离心初次除油后用 EMR-Lipid dSPE 分散固相萃取净化, 气相色谱-质谱联用仪多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式检测, 采用基质匹配标准溶液内标法定量。**结果** 218 种农药在 5~200 ng/mL 范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.995, 在 0.05、0.10、0.50 mg/kg 3 个添加水平的回收率为 63.3%~119.9%, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为 0.78%~18.10%, 定量限(limits of the quantitation, LOQs)为 10~20 µg/kg。**结论** 该方法前处理简单、高效, 灵敏度、准确度和精密度高, 能满足玉米油中 218 种农药多残留的分析要求。

关键词: EMR-Lipid dSPE; 气相色谱-串联质谱法; 多反应监测; 玉米油; 农药残留

Simultaneous determination of 218 kinds of pesticide residues in corn oil by gas chromatography-tandem mass spectrometry combined with EMR-lipid dSPE

TAN Jin-Ping, WANG Yu, CHEN Yu-Zhong, HUANG Xiao-Qing, LIN Ze-Shan,
ZHAO Jin-Li, WANG Cheng-Long, HUANG Song, LIU Jia*

(Guangzhou Food Inspection Institute, Guangzhou 510410, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the simultaneous determination of 218 kinds of pesticide residues in corn oil by EMR-Lipid dSPE combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). **Methods** The samples were extracted with acetonitrile and degreased by refrigerated centrifugation, and then used EMR-Lipid dSPE purification tube to purify 218 kinds of pesticides. The target compounds were detected using multiple reaction monitoring multiple reaction monitoring (MRM) on GC-MS/MS system and quantified with internal standard method by the matrix match standard solutions. **Results** Two hundred and eighteen kinds of pesticides had good linear relationships in the range of 5–200 ng/mL, with the correlation coefficients were greater than 0.995. The average recoveries of the 218 kinds of pesticide residues ranged from 63.3%–119.9% at the spiked levels of 0.05, 0.10 and 0.50 mg/kg, with the relative standard deviations (RSDs) of 0.78%–18.10%. The

基金项目: 广州市市场监督管理局科技项目(2021KJ48)

Fund: Supported by the Science and Technology Project of Guangzhou Market Supervision and Administration Bureau (2021KJ48)

*通信作者: 刘佳, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: 275895324@qq.com

*Corresponding author: LIU Jia, Master, Senior Engineer, Guangzhou Food Inspection Institute, No.53, Jiejiner Road, Shiqiao, Panyu District, Guangzhou 510410, China. E-mail: 275895324@qq.com

limits of the quantitation (LOQs) were 10–20 $\mu\text{g}/\text{kg}$. **Conclusion** This method has the advantages of simple pretreatment, high efficiency, high sensitivity, accuracy and precision, and can meet the requirements for the analysis of 218 kinds of pesticide residues in corn oil.

KEY WORDS: EMR-Lipid dSPE; gas chromatography-tandem mass spectrometry; multiple reaction monitoring; corn oil; pesticide residues

0 引言

玉米油富含不饱和脂肪酸且含多种维生素、矿物质等,具有很高的营养价值,是我国主要的食用油之一。我国是玉米的生产和消费大国,玉米油的产业发展前景良好。然而,油料作物在种植过程中不可避免地使用农药可能导致农药迁移至油中,会对人体健康造成危害^[1]。随着市场需求量的增加和种植规模的扩大,农药残留超标的风险会有所增加,对农药的监督力度也会相对加大^[2]。我国对农药残留限量的要求也日趋严格,国家最新发布标准 GB 2763—2019《食品安全国家标准 食品中农药残留限量》中油料油脂的限量数多达 533 项,其中涉及玉米油和植物油(包括玉米油)的农药限量数有 7 项,涉及玉米毛油和油脂(包括玉米毛油)的农药限量数有 36 项,所涉及农药在玉米油中的限量值为 0.02~1 mg/kg。目前,关于食用油中 200 种以上多农药残留检测的研究比较少,且大部分所采用的方法较为烦琐耗时^[3-4]。因此建立一种植物油中简单、快速、高通量多农药残留的检测方法十分重要。

食用植物油主要由脂肪酸甘油酯组成,而大多数农药是脂溶性的,在提取净化时要尽可能去除这些脂肪、高分子量的干扰物而不对农药化合物本身造成影响。目前,植物油中农药多残留的前处理方法主要有凝胶渗透色谱法(gel permeation chromatography, GPC)、液液萃取法、固相萃取法(solid phase extraction, SPE)、分散固相萃取法(disperse solid phase extraction, dSPE)、基质固相分散萃取法(matrix solid phase dispersion, MSPD)和 QuEChERS(quick, easy, cheap, effective, rugged, safe)技术^[5-10]等。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》、GB 23200.116—2019《食品安全国家标准 植物源性食品中 90 种有机磷类农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱法》中应用于植物油农药多残留的净化方法主要有 GPC 法、SPE 法和 QuEChERS 法等。GB 23200.113—2018 中采用 GPC 方法对食用油进行净化,检测时间长、试剂用量大,且需要配备 GPC 仪,对实验室的仪器设备要求较高。韩梅等^[11]采用乙腈提取, GPC 及 SPE 净化,气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)测定葵花籽油中 28 种农药,虽然可有效排除大部分干扰成分,但所采用的 GPC 和 SPE 净化步骤烦琐、前处

理时间长、所需耗材昂贵;李洁等^[12]采用乙腈提取, TPT-SPE 柱净化, GC-MS/MS 法测定菜籽油中 40 种农药残留,虽然能有效去除色素、脂肪等杂质,但所采用的 TPT-SPE 法耗时耗力,不适用于对大批量植物油中农药多残留的快速筛查。由此可见,要实现多种农药同时提取净化,以快速、简便、可靠、有效的方法得到较好的回收率有一定的难度。

本研究基于玉米油的高脂质成分的基质特点,探索采用乙腈提取,增强型脂质去除产品 EMR-Lipid dSPE 分散固相萃取净化的处理方法,建立一种能用于玉米油中 218 种农药多残留的快速、简便、准确的 GC-MS/MS 检测方法,以期实现玉米油中农药多残留高通量的检测,为玉米油中农药残留的监测提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

94 种农药混合标准溶液、13 种农药混合标准溶液、106 种农药混合标准溶液、5 种农药混合标准溶液(浓度 50 mg/L, 北京 BePure 公司);顺式环氧七氯(纯度 99.36%, 德国 Dr. Ehrenstorfer 公司)。

丙酮、正己烷、乙腈(色谱纯, 美国 Fisher Chemical 公司); EMR-Lipid dSPE 分散萃取管(Part No:5982-1010)、EMR-Lipid Polish 反萃管(Part No: 5982-0101)(美国 Agilent 公司)。

色谱柱: TR-PESTICIDE II (30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm , 美国 Thermo Fisher Scientific 公司)。

玉米油来源于市售。

1.2 仪器与设备

Agilent 7000D GC/TQ 气相色谱-串联质谱仪(配有电子轰击源, 美国 Agilent 公司); ME2002E 电子天平(瑞士 Mettler Toledo 公司); Milli-Q Reference 超纯水机(美国 Millipore 公司); MS 3digital 涡旋混合器、HS 501 digital 振荡器(德国 IKA 公司); 2-16KL 型高速离心机(德国 Sigma 公司); N-EVAPTM 112 氮吹仪(美国 Organomation 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液的配制

混合标准储备液(10 mg/L): 准确吸取 1 mL 各农药混合标准溶液用正己烷:丙酮=1:1 (V:V)定容至 5 mL, 避光

-18 °C保存。

内标溶液: 准确称取 10 mg 顺式环氧七氯(精确至 0.1 mg) 用正己烷溶解后并定容至 10 mL, 混匀后得到 1000 mg/L 的内标储备液。

内标储备液: 用正己烷稀释至 2 mg/L 的内标溶液。

1.3.2 样品前处理

(1) 提取

准确称取 1.0 g 玉米油样品(精确至 0.01 g)于 50 mL 离心管中, 加入 2 mg/L 顺式环氧七氯内标溶液 125 μ L, 振摇 15 min, 加入 10 mL 乙腈振荡提取 20 min; 于 8000 r/min -18 °C 冷冻离心 3 min。

(2) 净化

向 EMR-Lipid dSPE 分散固相萃取管中加入 5 mL 水并立即涡旋混合, 加入 5 mL 样品萃取物, 然后涡旋混合 1 min 后 8000 r/min 离心 3 min; 将上清液全部转移至 EMR-Lipid Polish 反萃管中, 涡旋混合 1 min 后 8000 r/min 离心 3 min; 准确分取 4 mL 上清液于 45 °C 水浴中氮吹至近干, 用正己烷: 丙酮=1:1 (V:V) 反复进行溶剂置换, 最后定容至 1 mL, 混匀后过 0.22 μ m 微孔滤膜, 待测进样分析。

1.3.3 标准工作液的配制

溶剂标准工作液: 取一定量的混合标准储备液和内标溶液用正己烷: 丙酮=1:1 (V:V) 溶剂配制成 5、10、20、50、100、200 μ g/L (内标质量浓度均为 100 μ g/L) 的溶剂标准工作液。

基质匹配标准工作液: 玉米油空白样品按 1.3.2 步骤 (不加内标) 处理得到空白基质溶液, 取一定量的混合标准储备液和内标溶液用空白基质溶液配制成 5、10、20、50、100、200 μ g/L (内标浓度均为 100 μ g/L) 的基质匹配标准工作液。

分析保护剂(analyte protectants, AP)标准工作液: 取一定量的混合标准储备液和内标溶液用正己烷: 丙酮=1:1 (V:V) 溶剂配制, 每 1 mL 标准中加入 50 μ L 混合 AP 溶液得到 5、10、20、50、100、200 μ g/L (内标质量浓度均为 100 μ g/L) 的 AP 标准工作液。

1.3.4 基质效应

将上述溶剂标准工作液、基质匹配标准工作液和 AP 标准工作液分别进行 GC-MS/MS 测定并分别建立标准曲线得到溶剂标准曲线、基质标准曲线、AP 标准曲线的线性方程, 按公式(1)计算基质效应(matrix effect, ME)。当 ME=-20%~20% 为弱基质效应; 当 ME=50%~20% 或 20%~50% 为中等基质效应; 当 ME \leq -50% 或 \geq 50% 时为强基质效应。

$$ME/\% = \left(\frac{S_m}{S_s} - 1 \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: S_m 为基质匹配标准曲线或 AP 标准曲线的斜率; S_s 为溶剂标准曲线的斜率。

1.3.5 仪器条件

(1) 色谱条件

柱温: 40 °C 保持 1.5 min, 以 25 °C/min 升至 90 °C, 保

持 1.5 min, 再以 25 °C/min 升至 180 °C, 再以 5 °C/min 升至 280 °C, 再以 10 °C/min 升至 300 °C, 保持 5 min; 进样口温度: 270 °C; 进样量: 1 μ L; 不分流进样; 载气: 氦气(99.999%); 流速: 1.2 mL/min。

(2) 质谱条件

电子轰击(electron impact, EI)源温度: 280 °C; 发射电流: 35 μ A; 传输线温度: 280 °C; 溶剂延迟时间: 5 min; 碰撞气: 氦气(99.999%); 淬灭气: 氦气(99.999%); 选择多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)扫描模式。

1.3.6 数据处理

通过 Agilent MassHunter Qualitative Analysis 软件对农药化合物进行定性分析; 通过 Agilent MassHunter 定量分析软件对农药化合物进行定量分析; 用 Excel 软件进行数据统计、制表、绘图。

2 结果与分析

2.1 净化方法的选择

玉米油试样提取后需要经过有效净化, 去除大量油脂和其他基质, 尽可能减少仪器污染, 避免检测干扰和待测组分的损失。本研究考察增强型脂质去除产品 EMR-Lipid dSPE 分散固相萃取 EMR (enhanced matrix removal) 方法和参考 GB 23200.116—2019 标准中用 900 mg $MgSO_4$ 、150 mg 乙二胺-N-丙基硅烷(primary secondary amine, PSA)、150 mg C_{18} (QuEChERS 方法) 对试样提取液的净化效果。试样提取液分别经过上述 2 种净化方法后, 用相应的基质匹配标准溶液进行校准, 并同时添加量: 50、100、500 μ g/kg 3 水平回收率实验, 结果见图 1~2。

结果表明, EMR 方法对 218 种农药化合物的添加回收率为 63.3%~119.9%, 均满足要求, 且回收率在 70%~110% 的农药化合物有 215 种; QuEChERS 方法对 218 种农药化合物的添加回收率在 19.0%~125.2%, 回收率在 70%~110% 的农药化合物有 196 种, 有 6 种农药化合物不满足添加回收率要求, 其中灭菌磷和抑霉唑的添加回收率均低于 20%, 三氟硝草醚、对氧磷、噁唑啉的添加回收率均高于 120%。EMR-Lipid dSPE 作为新型的脂质去除产品, 具有高选择性地去除样品中脂类物质的优点, 不会对分析物造成损失, 相比 QuEChERS 方法有更好的添加回收率, 因此选择 EMR 方法对本研究的 218 种进行提取净化。

2.2 基质效应

基质效应对气相色谱的影响普遍存在, 通常表现为“基质增强效应”^[13-14], 基质效应的存在一方面会出现峰形拖尾、线性差及重现性差等问题, 另一方面会影响定性和定量的准确度^[15], 因此有必要对基质效应进行分析评价。本研究通过 1.3 步骤算得 218 种农药化合物在样品基质(matrix)和分析保护剂(AP)中的基质效应(ME), 结果见图

3. 在 matrix 中, 有 32 种农药表现为弱基质效应, 111 种农药表现为中等基质效应, 75 种农药表现为强基质效应; 在 AP 中, 有 101 种农药表现为弱基质效应, 62 种农药表现为中等基质效应, 55 种农药表现为强基质效应。可见, 基质效应对结果准确度的影响不可忽视。

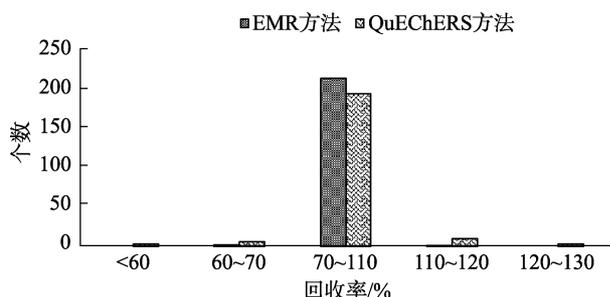


图1 2种净化方法的添加回收率比较

Fig.1 Comparison of the recoveries of 2 kinds of purification methods

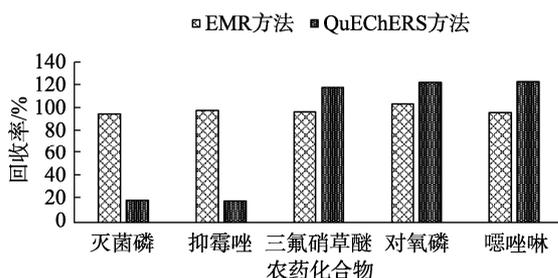


图2 玉米油中 5 种农药化合物在 2 种净化方法下的添加回收率比较 (n=6)

Fig.2 Comparison the recoveries of 5 kinds of pesticides purified by 2 kinds of methods in oil (n=6)

AP 常用于解决气相色谱法和气相色谱-串联质谱法在常规农药残留分析检测中的基质效应问题^[16-18], 添加 AP 溶液不必配制基质匹配标准溶液进行定量和频繁维护仪器, 具有经济便捷的实用价值, 现已成为欧盟等国际法规中推荐的抑制基质效应的方法之一。为消除基质效应获得更准确的定性和定量, 根据文献^[19-20], 本研究考察了适用于农药残留常规检测的最有效、经济且简便的 *D*-山梨醇和 *L*-古洛糖酸- γ -内酯组合 AP 对 218 种农药基质效应的影响。通过 1.3.2 实验步骤进行添加量: 50、100、500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 3 水平回收率实验, 分别用 matrix 标准曲线和 AP 标准曲线进行定量, 比较 matrix 曲线和 AP 曲线定量后得到的平均回收率, 见图 4。结果表明, matrix 曲线定量方法中, 218 种农药化合物的回收率均满足 60%~120% 的要求, AP 曲线定量方法有 158 种农药化合物满足 60%~120% 的要求, 有 64 种农药化合物不满足回收率要求(其中 6 种化合物回收率低于 60%, 58 种化合物回收率大于 120%)。因此, 本研究采用基质匹配标准溶液进行定量。

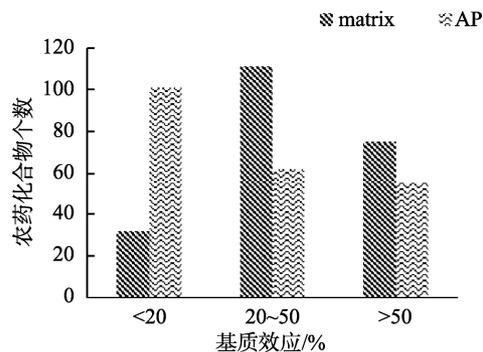


图3 218 种农药化合物在样品基质和分析保护剂中的基质效应
Fig.3 Matrix effects of 218 kinds of pesticides in sample matrix and analyte protectants

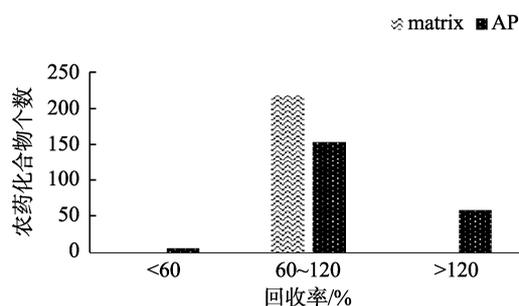


图4 分析保护剂曲线和基质曲线定量的回收率比较

Fig.4 Comparison of the recoveries by the curve of analyte protectants and matrix

2.3 线性范围、定量限、回收率和精密度

在玉米油空白样品中, 分别添加 0.05、0.10、0.50 mg/kg 3 水平的混合标准溶液, 按实验方法进行添加回收率实验, 每个水平重复 6 次。选择满足添加回收率和相对标准偏差 (relative standard deviations, RSDs) 要求的最低添加量作为各农药的方法定量限 (limits of quantification, LOQs)。各农药化合物的定量限、回收率、相对标准偏差、标准曲线相关系数 (r^2) 见表 1 (表 1 中, 在对 218 种农药信息进行论述时, 采用部分列举法对有代表性的农药进行列出, 其余以区间表示法表述), 218 种农药化合物混合标准溶液的总离子流色谱图 (total ion chromatography, TIC) 见图 5。结果表明: 在 5~200 ng/mL 的浓度范围内, 218 种农药化合物均有良好的线性关系, r^2 大于 0.995, LOQs 为 10~20 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 满足 GB 2763 中所涉及玉米油最低 0.02 mg/kg 的限量要求; 在 0.05、0.10、0.50 mg/kg 的添加水平下, 平均添加回收率为 63.3%~119.9%, RSD 为 0.78%~18.10%, 满足玉米油中农药多残留的分析要求。

3 结论与讨论

针对玉米油中的多组分农药残留测定, 常见的处理方法如凝胶渗透法对脂溶性的农药残留存在分离提纯上的困难且耗时耗力。基于样品富含脂肪酸甘油酯的基质特点,

本研究采用乙腈提取、EMR-Lipid dSPE 分散固相萃取的手段改良前处理方法,通过快速检测技术在前处理的操作步骤及时间上获得了改善。本研究对比采用 QuEChERS 技术的快速检测方法,分别从净化效果及检验数据的回收率 2 个维度进行了横向对比,EMR-Lipid dSPE 分散固相萃取的处理方法获得了良好的净化效果以及更好的添加回收率。从 218 种农药化合物混合标准溶液的总离子流色谱数据图可见,在保证样品净化效果和回收率的同时,进一步减少了背景干扰,提高了灵敏度。

综上,本研究对 218 种农药化合物采用分散固相萃取技术(dSPE)提取净化,结合 GC-MS/MS 多反应监测模式检

测,以基质匹配标准溶液内标法定量,建立了玉米油中 218 种农药残留的全体系快速检测方法,该方法能广泛用于对食用植物油等富含油脂样品中多农药残留的同时检测。与其他各类方法相比,本方法的优势在于前处理简单、方法稳定,有良好的灵敏度、准确度和精密度,且受杂质干扰小,为同类型样品的大批量检测及快速检测多农药残留提供了更优的方案。

展望基于对玉米油的农药残留检测研究,建议进一步优化中强基质效应物质的分析保护剂改良方案,同时扩大在植物油类样品上的分析及数据收集,推广 EMR-Lipid dSPE 分散固相萃取的应用范畴。

表 1 玉米油中 218 种农药的相关系数(r^2)、平均回收率、相对标准偏差和定量限($n=6$)
Table 1 Correlation coefficients (r^2), average recoveries, RSDs and LOQs of 218 kinds of pesticides in coin ($n=6$)

序号	农药名称	相关系数(r^2)	平均回收率/% (RSDs/%)			LOQs/($\mu\text{g}/\text{kg}$)
			50 $\mu\text{g}/\text{kg}$	100 $\mu\text{g}/\text{kg}$	500 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
1	乙酰甲胺磷	0.9983	93.0 (7.52)	84.9 (8.21)	76.7 (6.76)	20
2	乙草胺	1.0000	91.4 (6.82)	84.8 (8.39)	87.4 (6.78)	20
3	苯草醚	0.9963	99.2 (6.59)	82.9 (6.65)	92.7 (9.53)	20
4	氟丙菊酯	0.9972	114.6 (6.37)	88.8 (6.48)	93.6 (9.16)	20
5	甲草胺	0.9999	91.7 (9.09)	84.6 (6.81)	86.5 (6.90)	20
6	艾氏剂	0.9999	66.7 (2.06)	65.8 (3.74)	65.7 (1.17)	10
7	烯丙菊酯	0.9993	92.6 (5.03)	85.1 (9.13)	88.8 (7.15)	20
8	α -六六六	0.9996	71.0 (7.45)	71.0 (8.69)	73.8 (6.39)	10
9	α -硫丹	0.9979	90.1 (10.91)	86.1 (6.80)	85.7 (2.39)	20
	其余 209 种农药残留	0.9956~1.0000	67.0~119.9 (1.54~18.10)	63.5~104.9 (1.28~9.23)	63.3~109.9 (0.78~9.49)	10~20

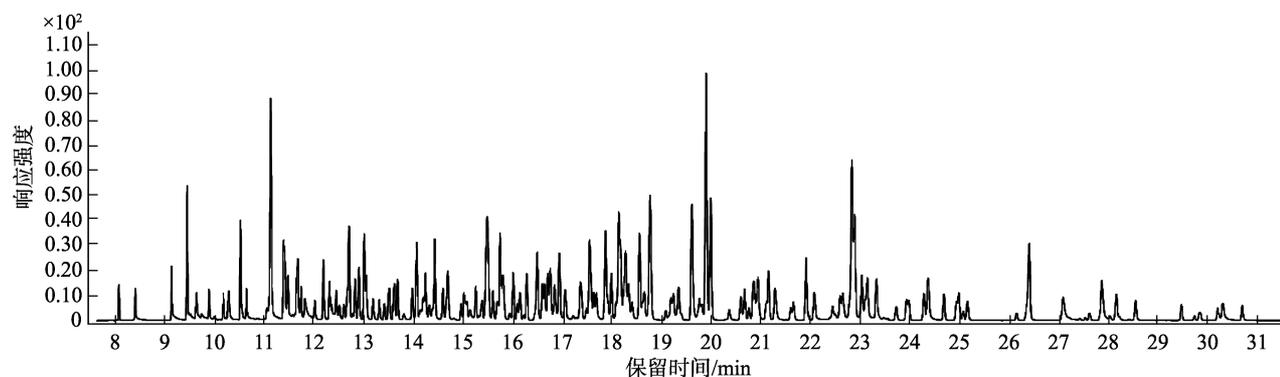


图 5 218 种农药化合物混合标准溶液的总离子流色谱图
Fig.5 Total ion chromatogram in mixed standard solutions of 218 kinds of pesticide compounds

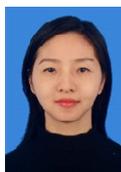
参考文献

- [1] CHANDRA R, SHARPANABHARATHI N, PRUSTY BAK, *et al.* Organochlorine pesticide residues in plants and their possible ecotoxicological and agri food impacts [J]. *Sci Rep*, 2021, 11(1): 17841–17841.
- [2] LIANG CP, SACK C, MCGRATH S, *et al.* US Food and drug administration regulatory pesticide residue monitoring of human foods: 2009–2017 [J]. *Food Addit Contam A*, 2021, 38(9): 1520–1538.
- [3] 任雅君, 柳蕊, 王岁楼, 等. 食用植物油中农药残留检测技术的研究进

- 展[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(6): 11–17.
- REN YJ, LIU H, WANG SL, *et al.* Research progress on methods for detection of pesticide residues in edible vegetable oils [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(6): 11–17.
- [4] 张云青, 孟祥龙, 唐秀, 等. 进口植物油中农药残留检测的前处理方法研究[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(325): 24, 174–178.
- ZHANG YQ, MENG XL, TAND X, *et al.* The study on pretreatment methods for determination of pesticide residues of imported plant oils [J]. *Food Res Dev*, 2017, 38(325): 24, 174–178.
- [5] ANASTASSIADES M, LEHOTAY SJ. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile [J]. *J AOAC Int*, 2003, 86(2): 412.
- [6] 徐芷怡, 陈梦婷, 侯锡爱, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法同时测定芝麻油中 7 种农药残留[J]. 分析化学, 2020, 48(7): 121–129.
- XU ZY, CHEN MT, HOU XAI, *et al.* Simultaneous determination of seven pesticide residues in sesame oil using QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2020, 48(7): 121–129.
- [7] 房宁, 李倩, 王海云, 等. 气相色谱-串联质谱法测定植物性食品中 50 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(13): 374–380.
- FANG N, LI Q, WANG HY, *et al.* Determination of 50 kinds of pesticide residues in plant foods by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(13): 374–380.
- [8] 汪春明, 张洋, 王东斌, 等. 固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定大豆油中 126 种农药残留[J]. 农药学报, 2021, 23(2): 405–413.
- WANG CM, ZHANG Y, WANG DB, *et al.* Determination of 126 pesticides residues in soybean oil by solid phase extraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2021, 23(2): 405–413.
- [9] 马双, 程妮娜, 莫敏, 等. 改进 QuEChERS 法快速检测食用植物油中多种有机磷农药残留的研究[J]. 中国油脂, 2019, 44(9): 86–94.
- MA S, CHENG NL, MO M, *et al.* Improved QuEChERS method for rapid detection of organophosphorus pesticides residues in edible vegetable oils [J]. *China Oils Fats*, 2019, 44(9): 86–94.
- [10] 吴远高, 房芳, 韩慧, 等. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法测定葵花籽中 30 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(3): 192–199.
- WU YG, FANG F, HAN H, *et al.* Determination of 30 pesticide residues in sunflower seeds by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(3): 192–199.
- [11] 韩梅, 侯雪, 郭灵安, 等. 气相色谱-串联质谱法测定葵花籽中 28 种农药残留[J]. 农药学报, 2016, 18(1): 93–100.
- HAN M, HOU X, GUO LAN, *et al.* Determination of 28 pesticide residues in sunflower seeds by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2016, 18(1): 93–100.
- [12] 李洁, 梁艺馨, 王兴宁. 气相色谱-三重四级杆质谱法测定菜籽油中 40 种农药残留[J]. 安徽农业科学, 2020, 48(14): 187–191.
- LI J, LANG YZ, WANG XN. Determination of 40 pesticide residues in rapeseed oil by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2020, 48(14): 187–191.
- [13] KATERINA M, STEVEN JL. Evaluation of common organic solvents for gas chromatographic analysis and stability of multiclass pesticide residues [J]. *J Chromatography A*, 2004, 1040(2): 259–272.
- [14] 颜李秀, 黎良菊. 基质效应在农药残留检测中的影响[J]. 乡村科技, 2020, 11(26): 115, 122.
- YAN LX, LI LJ. Matrix effect on pesticide residue detection [J]. *Rural Technol*, 2020, 11(26): 115, 122.
- [15] 刘佳, 陈彦宏, 黄亚娟, 等. 固相萃取-气相色谱-串联质谱法同时测定红茶中 113 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(10): 3000–3011.
- LIU J, CHEN YH, HUANG YJ, *et al.* Determination of 113 pesticide residues in red tea by gas chromatography-tandem mass spectrometry combined with solid phase extraction [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(10): 3000–3011.
- [16] TSUCHIYAMA T, KATSUHARA M, SUGIURA J, *et al.* Combined use of a modifier gas generator analyte protectants and multiple internal standards for effective and robust compensation of matrix effects in gas chromatographic analysis of pesticides [J]. *J Chromatography A*, 2019, 1589: 122–133.
- [17] SOPARAT Y, WANISA M, NATCHANUN L. New practical approach for using an analyte protectant for priming in routine gas chromatographic analysis [J]. *Food Control*, 2015, 48: 25–32.
- [18] 侯亚婷. 消除气相色谱质谱法检测农药残留时基质效应的方法研究[J]. 食品安全导刊, 2020, 277(18): 102.
- HOU YT. Research on elimination of matrix effect in pesticide residue determination by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *China Food Saf Mag*, 2020, 277(18): 102.
- [19] MICHELANGELO A, KATERINA M, STEVEN JL, *et al.* Evaluation of analyte protectants to improve gas chromatographic analysis of pesticides [J]. *J Chromatography A*, 2003, 1015(1-2): 163–184.
- [20] 赛默飞色谱与质谱分析. 分析保护剂在常规农残分析检测中的应用 [EB/OL]. [2019-07-10]. <https://www.antpedia.com/ibook562/s/7489-s.html> [2021-08-15].
- Thermo Fisher Chromatography and Mass Analyze. Application of analytical protectant in routine analysis and detection of agricultural residues [EB/OL]. [2019-07-10]. <https://www.antpedia.com/ibook562/s/7489-s.html> [2021-08-15].

(责任编辑: 于梦娇 郑 丽)

作者简介



谭锦萍, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: 306218758@qq.com



刘 佳, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: 275895324@qq.com