

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240729001

# 超高效液相色谱-串联质谱-电喷雾离子源测定 柑橘中灭螨醌和羟基灭螨醌残留

王全胜, 张 亮, 陈红霞, 吴银良\*

(宁波市农业科学研究院, 宁波市特色农产品质量安全检测与控制重点实验室, 宁波 315040)

**摘要:** **目的** 建立超高效液相色谱-串联质谱-电喷雾离子源(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry-electrospray ionization, UPLC-MS/MS-ESI)检测柑橘中灭螨醌及其代谢物羟基灭螨醌残留的方法。**方法** 样品经 0.5%甲酸乙腈提取, 氟罗里硅土吸附剂和无水硫酸镁净化, 以 0.1%甲酸溶液和甲醇为流动相进行梯度洗脱, 经 ACQUITY UPLC BEH C<sub>18</sub> (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)色谱柱分离。采用电喷雾正离子模式, 多重反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式进行检测, 基质匹配外标法定量。**结果** 灭螨醌及羟基灭螨醌在 0.0025~0.0500 mg/L 质量浓度范围内线性关系良好, 相关系数大于等于 0.9984。在 0.005~0.500 mg/kg 加标水平下, 灭螨醌及羟基灭螨醌在柑橘全果和果肉中的平均回收率为 70%~93%, 最大相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 12.0%, 方法定量限(limit of quantitation, LOQ)为 0.005 mg/kg。**结论** 基于改良 QuEChERS 法, 采用 UPLC-MS/MS-ESI 检测, 该方法更方便高效且准确度、精密度和灵敏度均较好, 能够满足柑橘中灭螨醌和羟基灭螨醌的残留分析要求。

**关键词:** 灭螨醌; 羟基灭螨醌; QuEChERS; 超高效液相色谱-串联质谱法; 电喷雾离子源; 残留分析; 柑橘

## Determination of acequinocyl and hydroxyacequinocyl residues in *Citrus* by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry-electrospray ionization

WANG Quan-Sheng, ZHANG Liang, CHEN Hong-Xia, WU Yin-Liang\*

(Ningbo Academy of Agricultural Sciences, Ningbo Key Laboratory of Testing and Control for Characteristic Agro-product Quality and Safety, Ningbo 315040, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for determination of acequinocyl and its metabolite hydroxyacequinocyl residues in *Citrus* by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry-electrospray ionization (UPLC-MS/MS-ESI). **Methods** The *Citrus* samples were extracted with 0.5% formic acid acetonitrile, purified with florisil absorbents and magnesium sulfate anhydrous, eluted with the mobile phase of 0.1% formic acid solution and methanol, separated on the ACQUITY UPLC BEH C<sub>18</sub> (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm) column, then analyzed in positive ion mode of electrospray ionization source under multiple reaction monitoring

基金项目: 宁波市重大科技攻关项目(2021Z056)

Fund: Supported by the Ningbo Key Scientific and Technological Project (2021Z056)

\*通信作者: 吴银良, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为农产品质量安全。E-mail: wupaddyfield@sina.com

\*Corresponding author: WU Yin-Liang, Ph.D, Professor, Ningbo Academy of Agricultural Sciences, No.19, Dehou Road, Yinzhou District, Ningbo 315040, China. E-mail: wupaddyfield@sina.com

(MRM) mode, quantified by matrix matching curve external standard. **Results** The linear relationship of acequinocyl and hydroxyacequinocyl was good in the mass concentration range of 0.0025–0.0500 mg/L, and the correlation coefficient was greater than or equal to 0.9984. Meanwhile, the average recoveries of acequinocyl and hydroxyacequinocyl in whole fruit and pulp of *Citrus* were 70%–93% with the maximum relative standard deviations (RSD) of 12.0% at the spiked concentration of 0.005 to 0.500 mg/kg. The limit of quantitation (LOQ) of this method was 0.005 mg/kg. **Conclusion** This method is more convenient and efficient applied modified QuEChERS and UPLC-MS/MS-ESI. Moreover, the accuracy, precision and sensitivity are satisfied to accord the request of residue analysis of acequinocyl and hydroxyacequinocyl in *Citrus*.

**KEY WORDS:** acequinocyl; hydroxyacequinocyl; QuEChERS; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; electrospray ionization; residue analysis; *Citrus*

## 0 引言

灭螨醌为苯醌类广谱杀螨剂, 在国外被广泛用于柑橘等作物上叶螨等螨类的防治, 目前国内已有企业对其开展研发。灭螨醌通过抑制螨虫线粒体中的电子传递、干扰能量代谢, 使其死亡。同时灭螨醌会在动植物体内代谢生成 2-十二烷基-3-羟基-1,4-萘醌, 即羟基灭螨醌<sup>[1]</sup>。我国 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中规定灭螨醌的待测残留物为灭螨醌和羟基灭螨醌, 以灭螨醌表示。因此, 无论是基于农药残留试验登记要求还是日常农产品监测需求, 均应开发同时检测灭螨醌和羟基灭螨醌的残留分析方法。

目前, 灭螨醌的相关文献很少, 主要涉及合成<sup>[2]</sup>、抗性<sup>[3–6]</sup>和残留方面。残留分析方法主要有液相色谱法和液相色谱-串联质谱法, 且分析方法较为一致。如陈波等<sup>[7]</sup>、曾铭等<sup>[8]</sup>采用正己烷/乙酸乙酯溶液提取, 石墨化碳氨基复合固相萃取柱净化, 氮吹复溶后, 使用液相色谱法检测了苹果和草莓等水果中灭螨醌和羟基灭螨醌残留。我国规定了灭螨醌在柑橘上的最大残留限量(maximum residue limit, MRL)为 0.01 mg/kg, 考虑到残留登记检测需涵盖灭螨醌和羟基灭螨醌, 故需较低的定量限。而液相色谱法通常无法满足需求, 且液相色谱法需要复杂的前处理过程去除杂质干扰, 增加了操作难度。而采用液相色谱-串联质谱法则能大大提高检测灵敏度, 如 YING 等<sup>[9]</sup>采用甲酸乙腈两次提取后, 氮吹复溶, 氟罗里硅土固相萃取柱净化, 液相色谱-串联质谱-大气压化学电离源检测, 灵敏度较高。现行 SN/T 4066—2014《出口食品中灭螨醌和羟基灭螨醌残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法》也是采用类似方法。该方法虽灵敏度可满足灭螨醌残留分析要求, 但是采用大气压化学电离源(atmospheric pressure chemical ionization, APCI), 需经常更换离子源。李苗等<sup>[10]</sup>采用 SN/T 4066—2014 前处理方法, 改用电喷雾离子源检测茶叶中灭螨醌和羟基灭螨醌残留。但对于水果等基质相对简单的常规样品而言, 前处

理过程过于复杂。QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged, safe)方法<sup>[11–12]</sup>是目前应用非常广泛的残留前处理方法, 基于其开发的前处理过程简单快速<sup>[13–17]</sup>。因此, 本研究拟基于此开发更为简单高效的前处理方法, 并针对常用的电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI)进行检测方法的优化, 替代 APCI 源, 避免日常检测中更换离子源的不便, 以期建立更为高效可靠的分析方法, 助力加强残留风险监控, 提高农产品质量安全。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

柑橘空白样品品种为温州蜜柑, 于批发市场购买。

灭螨醌(纯度 98.16%)、羟基灭螨醌(纯度 98.68%)(德国 Dr. Ehrenstorfer 公司); 乙腈、甲醇(色谱纯, 德国 Merck 公司); 甲酸(色谱纯, 德国 Aldrich 公司); 氯化钠、无水硫酸镁(分析纯, 中国国药集团化学试剂有限公司); N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA, 40–63  $\mu\text{m}$ , 上海安谱公司); 氟罗里硅土(60–100 目)、 $\text{C}_{18}$  吸附剂(50  $\mu\text{m}$ )(北京艾杰尔公司); 石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB, 美国 Agilent 公司); 多壁碳纳米管(20–30 nm, 江苏先丰纳米材料科技有限公司)。

### 1.2 仪器与设备

Waters ACQUITY Xevo TQ-S 超高效液相色谱-串联质谱仪、ACQUITY UPLC BEH  $\text{C}_{18}$  色谱柱(100 mm $\times$ 2.1 mm, 1.7  $\mu\text{m}$ )(美国 Waters 公司); KS4000ic 恒温振荡器、GENIUS3 旋涡混合器(德国 IKA 公司); 3K15 高速离心机(德国 Sigma 公司); N-EVAPTM 112 氮吹仪(美国 Organomation 公司); XPE205 十万分之一电子天平(瑞士 Mettler Toledo 公司)。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 标准溶液配制

精确称取适量灭螨醌和羟基灭螨醌标准品, 分别用

乙腈定容配制 100 mg/L 的标准储备液。分别移取适量标准储备液用乙腈定容配制 1 mg/L 的混合标准工作液。分别用乙腈和柑橘全果、果肉空白样品定容溶液稀释,以梯度稀释法配制质量浓度为 0.0025、0.0050、0.0100、0.0250、0.0500 mg/L 系列纯溶剂、柑橘全果和果肉基质混合标准工作液。

### 1.3.2 样品前处理

称取样品 5 g (精确至 0.01 g) 于 50 mL 离心管中, 准确加入 10 mL 0.5% 甲酸乙腈, 以 450 r/min 振荡提取 30 min, 加入 5 g 氯化钠, 继续振荡 10 min, 再以 9500 r/min 离心 3 min, 每份样品取 3 mL 上清液于预装有 150 mg 氟罗里硅土、200 mg 无水硫酸镁的塑料离心管中, 涡旋混匀 1 min 后 9500 r/min 离心 3 min, 准确移取 2.0 mL 上清液于刻度试管中, 于 40 °C 水浴下氮气吹至体积小于 1.0 mL, 用乙腈定容至 1.0 mL 刻度处, 混匀后, 过 0.22 μm 滤膜供 UPLC-MS/MS 测定。

### 1.3.3 仪器条件

色谱条件: 流动相为 0.1% (体积分数) 甲酸溶液(A)和甲醇(B), 采用梯度洗脱方法(表 1); 色谱柱柱温为 35 °C; 进样体积为 10.0 μL; 色谱柱为 Waters ACQUITY UPLC BEH C<sub>18</sub> (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)。

表 1 流动相梯度洗脱条件  
Table 1 Gradient elution of the mobile phase

梯度	时间/min	A/%	B/%	流速/(mL/min)
1	0.00	80.0	20.0	0.250
2	0.50	80.0	20.0	0.250
3	0.60	2.0	98.0	0.250
4	6.00	2.0	98.0	0.250
5	6.10	80.0	20.0	0.250
6	8.00	80.0	20.0	0.250

质谱条件: 采用 ESI+ 模式扫描, 多重反应监测 (multiple reaction monitoring, MRM) 方式(表 2), 毛细管电压为 2.50 kV, 雾化气流速为 1000 L/h, 锥孔气流速为 50 L/h, 离子源温度为 150 °C; 雾化气温度为 500 °C。

### 1.3.4 添加回收试验

分别称取柑橘全果和果肉空白样品各 5.00 g, 分别向其中添加灭螨醌和羟基灭螨醌标准溶液, 添加水平均为 0.005、0.010、0.500 mg/kg, 每个添加水平进行 5 次重复。

按照上述步骤处理并检测, 分别计算添加回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。当样品进样浓度超出线性浓度范围时, 需以空白定容液稀释至范围内后检测。

## 1.4 数据处理

采用 Masslynx 4.1 软件直接处理分析检测数据并导出结果。采用 WPS 2019 进行标准曲线拟合和数据整理。

## 2 结果与分析

### 2.1 质谱条件优化

分别对质量浓度为 0.1 mg/L 的灭螨醌和羟基灭螨醌的标准溶液进行全扫描, 结果表明二者在负离子模式下无响应; 在 0.1% 甲酸-乙腈体系中, 于正离子模式下有一定的响应, 但响应较低; 而在 0.1% 甲酸-甲醇体系中, 在正离子模式下具有良好的响应。这可能是由于存在溶剂促电离效应<sup>[18-20]</sup>, 而甲醇属于质子化溶剂, 在电离过程中起到了一定的促进作用, 其中, 羟基灭螨醌以 M+H 母离子峰最高, 而灭螨醌产生的母离子与羟基灭螨醌相同, 可能是由于灭螨醌较易分解<sup>[21]</sup>, 在离子化过程中首先丢失乙酰基形成与羟基灭螨醌相同的母离子, 之后再进一步碎裂。据此确定母离子后, 对子离子及碰撞电压等条件进行优化, 确定最优质谱条件(表 2), 此时灵敏度达到最高。

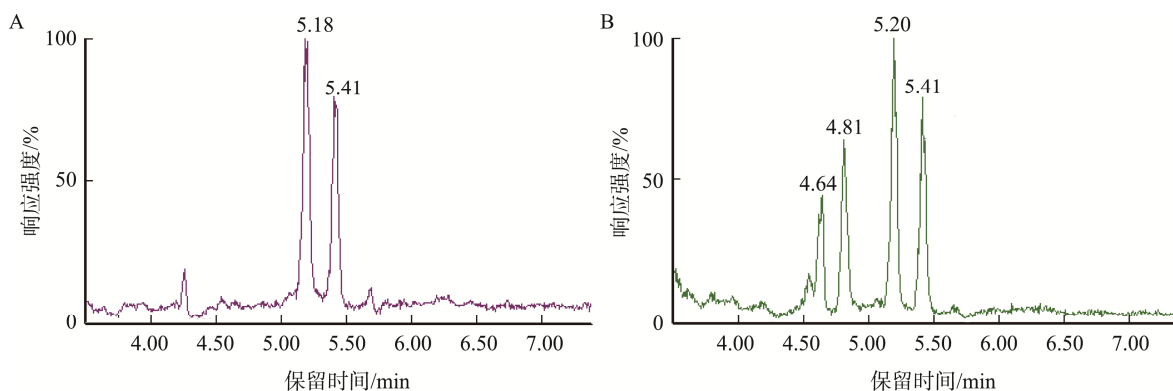
### 2.2 色谱条件优化

由于灭螨醌和羟基灭螨醌的检测离子相同, 因此良好的分离度是准确定性定量的关键。通过对比 Waters ACQUITY BEH-C<sub>18</sub> (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)、HSS-T3 (100 mm×2.1 mm, 1.8 μm) 和 Agilent SB-Aq (100 mm×3.0 mm, 1.8 μm) 3 种色谱柱发现, 灭螨醌和羟基灭螨醌在色谱柱上的保留能力较强, 出峰时间较晚, 但二者均能达到较为满意的分离度, 且分离度相对稳定。选取实验室常用的 BEH-C<sub>18</sub> 色谱柱, 进一步对流动相进行了优化。结果表明, 在 0.1% 甲酸-乙腈体系中, 灭螨醌响应很低, 而在 0.1% 甲酸-甲醇体系中, 灭螨醌和羟基灭螨醌均具有较高的响应、较好的峰形。进一步优化流动相洗脱条件, 使响应和峰形达到最优。最优洗脱条件(表 1)下灭螨醌和羟基灭螨醌的保留时间和 MRM 典型色谱图见图 1。

表 2 MRM 条件  
Table 2 Condition of MRM

化合物	保留时间/min	母离子(m/z)	子离子(m/z)	驻留时间/s	锥孔电压/V	碰撞电压/eV
灭螨醌	5.4	343.22	115.08	0.050	10	46
羟基灭螨醌	5.2		189.06*	0.050	10	20

注: \*为定量离子。



注: A: 343.22>189.06 子离子图; B: 343.22>115.08 子离子图。

图 1 标准溶液离子流色谱图(0.0025 mg/L)

Fig.1 Ion flow chromatograms of standard solution (0.0025 mg/L)

### 2.3 前处理条件优化

结合相关文献<sup>[9-10]</sup>, 直接采用了 0.5%甲酸乙腈作为提取溶剂, 结果表明提取效果较好, 回收率大于 90%。

进一步, 对比了 PSA、C<sub>18</sub>、GCB、多壁碳纳米管和氟罗里硅土 5 种常用净化吸附剂的净化效果(用量均为 150 mg)。结果表明, 除氟罗里硅土外, 其他净化剂均会一定程度上吸附灭螨醌和羟基灭螨醌, 造成回收率降低, 其中 GCB、多壁碳纳米管近乎完全吸附; C<sub>18</sub> 其次(净化回收率 65%); PSA 和氟罗里硅土净化回收率为 85%~101%。而通过对比色谱图中杂质峰的变化情况发现, 上述净化吸附剂对杂质的去除效果无明显区别。最终确定采用 150 mg 氟罗里硅土进行净化。

由于灭螨醌易光解, 因此对前处理过程中的光稳定性进行了探索。发现提取、净化过程是否避光对结果影响较小, 而最终进样溶液是否避光则影响较大。进样溶液置于透明进样瓶中时, 12 h 后, 超过 70%灭螨醌和 40%羟基灭螨醌发生降解。而置于棕色样品瓶中时, 12 h 后二者降解率小于 5%。

### 2.4 基质效应

质谱检测过程中因质子化竞争等原因导致的基质效应会对检测结果产生影响<sup>[22]</sup>, 因此对灭螨醌和羟基灭螨醌在柑橘全果和果肉中的基质效应进行了研究。配制质量浓度为 0.0025、0.0050、0.010、0.0250、0.0500 mg/L 的纯溶剂、

柑橘全果和果肉基质混合标准工作液进行检测, 以基质标准溶液和溶剂标准溶液曲线斜率比计算基质效应, 当基质效应为 0.9~1.1 时方可忽略<sup>[23-25]</sup>。结果表明, 灭螨醌和羟基灭螨醌在柑橘全果和果肉中基质效应为 0.22~0.32, 说明均存在明显的基质效应。虽然基质效应产生的机制尚不明确, 但基质效应的存在会导致检测时定量结果的不准确<sup>[26-28]</sup>, 而基质匹配法是一种常用的基质效应校正方法<sup>[29-30]</sup>, 因此为定量准确, 采用基质匹配标准溶液进行定量。

### 2.5 方法学考察

#### 2.5.1 线性范围和定量限

配制质量浓度为 0.0025、0.0050、0.0100、0.0250、0.0500 mg/L 的柑橘全果和果肉基质混合标准工作液进行检测, 以响应值(峰面积, Y)和进样质量浓度(X, mg/L)拟合线性回归方程, 以 3 倍信噪比和 10 倍信噪比确定仪器的检出限(limit of detection, LOD)和定量限(limit of quantitation, LOQ)。结果表明(表 3), 在 0.0025~0.0500 mg/L 质量浓度范围内, 线性关系良好。计算得到灭螨醌和羟基灭螨醌在柑橘全果和果肉中的仪器检出限(3 倍信噪比)为 0.096~0.210 μg/L, 仪器定量限(10 倍信噪比)为 0.310~0.660 μg/L, 满足实验要求。

#### 2.5.2 正确度与精密度

采用回收率实验衡量方法的正确度和精密度。结果表明(表 4), 在 0.005、0.010 和 0.500 mg/kg 添加水平下, 柑橘全果和果肉中灭螨醌和羟基灭螨醌的平均回收率分别为

表 3 灭螨醌和羟基灭螨醌在柑橘上的标准曲线和基质效应

Table 3 Standard curves and matrix effects of acequinocyl and hydroxyacequinocyl in *Citrus*

化合物	基质	线性回归方程	相关系数(r)	LODs/(μg/L)	LOQs/(μg/L)
灭螨醌	全果	$Y=5.101 \times 10^6 X + 2142.72$	0.9987	0.096	0.310
	果肉	$Y=4.456 \times 10^6 X + 1079.48$	0.9995	0.210	0.660
羟基灭螨醌	全果	$Y=4.421 \times 10^6 X + 1332.11$	0.9998	0.120	0.420
	果肉	$Y=6.107 \times 10^6 X - 1095.43$	0.9984	0.100	0.390

表 4 灭螨醌和羟基灭螨醌在柑橘中的回收率和 RSDs ( $n=5$ )  
Table 4 Recoveries and RSDs of acequinocyl and hydroxyacequinocyl in *Citrus* ( $n=5$ )

化合物	基质	0.005 mg/kg		0.010 mg/kg		0.500 mg/kg	
		平均回收率/%	RSDs/%	平均回收率/%	RSDs/%	平均回收率/%	RSDs/%
灭螨醌	全果	70	3.7	79	3.0	81	6.4
	果肉	89	12.0	85	5.3	88	4.9
羟基灭螨醌	全果	84	7.6	90	7.1	91	3.0
	果肉	93	6.0	91	6.5	92	5.4

70%~93%、79%~91%和81%~92%，RSDs分别为3.7%~12.0%、3.0%~7.1%和3.0%~6.4%。结果表明方法的正确度和精密度均较好，满足NY/T 788—2018《农作物中农药残留试验准则》中农药残留分析要求。灭螨醌和羟基灭螨醌方法定量限均为0.005 mg/kg，亦可满足灭螨醌在柑橘上残留登记实验的定量限要求。

## 2.6 实际样品检测

为了验证方法的可靠性和实用性，运用本方法对市场购买的10份柑橘样品进行了检测分析，除一个柑橘全果样品羟基灭螨醌在LOQs附近检出外(残留量0.006 mg/kg)，其他均未检出灭螨醌和羟基灭螨醌。

## 3 结论

本研究通过对仪器条件和前处理条件的优化，建立了柑橘中灭螨醌和羟基灭螨醌的残留分析方法。针对现行行业标准等APCI源检测的局限性，采用通用性更好的ESI源并对条件进行了优化，方法具备良好的灵敏度和线性关系。针对目前样品前处理较复杂的情况，本研究采用甲酸乙腈提取，氟罗里硅土吸附剂和无水硫酸镁净化后检测，进一步提高了分析效率。方法平均回收率为70%~93%，RSDs为3.0%~12.0%，方法定量限为0.005 mg/kg。方法高效、可靠，且准确度、精密度和灵敏度均可满足柑橘中灭螨醌和羟基灭螨醌的残留分析要求，有助于加强农产品残留风险监控，同时可作为行业标准优化的技术储备，以进一步提高食品安全检测领域检测效率。

## 参考文献

- [1] Environmental Protection Agency. Acequinocyl: Notice of filing pesticide petitions to establish a tolerance for a certain pesticide chemical in or on food [EB/OL]. [2004-02-25]. <https://www.federalregister.gov/documents/2004/02/25/04-3936/acequinocyl-notice-of-filing-pesticide-petition-s-to-establish-a-tolerance-for-a-certain-pesticide> [2024-06-17].
- [2] 邹佩佩, 陈新, 刘超, 等. 灭螨醌的合成[J]. 农药, 2023, 62(6): 396–397, 410.  
ZOU PP, CHEN X, LIU C, *et al.* Synthesis of acequinocyl [J]. *Agrochemicals*, 2023, 62(6): 396–397, 410.
- [3] LU XP, VANDENHOLE M, TSAKIRELI D, *et al.* Increased metabolism in combination with the novel cytochrome b target-site mutation L258F confers cross-resistance between the Qo inhibitors acequinocyl and bifenthrin in *tetranychus urticae* [J]. *Pestic Biochem Phys*, 2023, 192: 105411.
- [4] NAOYA S, MASAHIRO O. Mechanism of acequinocyl resistance and cross-resistance to bifenthrin in the two-spotted spider mite, *tetranychus urticae* (Acari:Tetranychidae) [J]. *Appl Entomol Zool*, 2019, 54(4): 421–427.
- [5] KIM S, KOO HN, CHOI Y, *et al.* Acequinocyl resistance associated with I256V and N321S mutations in the two-spotted spider mite (Acari: Tetranychidae) [J]. *J Econ Entomol*, 2019, 112(2): 835–841.
- [6] SIBEL YS, FATMA A, RECEP A. Selection for resistance: cross-resistance, inheritance, synergists and biochemical mechanisms of resistance to acequinocyl in *Phytoseiulus persimilis* A.H. (Acari: Phytoseiidae) [J]. *Crop Prot*, 2015, 67: 109–115.
- [7] 陈波, 徐明敏, 金米聪. 水果中灭螨醌和羟基灭螨醌残留的高效液相色谱法测定[J]. 中国卫生检验杂志, 2017, 27(5): 622–625.  
CHEN B, XU MM, JIN MC. Determination of acequinocyl and hydroxyacequinocyl residues in fruits by ultra performance liquid chromatography [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2017, 27(5): 622–625.
- [8] 曾铭, 蒋小良, 喻零春, 等. 高效液相色谱法测定水果中的灭螨醌和羟基灭螨醌[J]. 化学分析计量, 2017, 26(2): 44–47.  
ZENG M, JIANG XL, YU LC, *et al.* Determination of acequinocyl and hydroxyacequinocyl residues in fruits by ultra performance liquid chromatography [J]. *Chem Anal Meter*, 2017, 26(2): 44–47.
- [9] YING X, CHENG H, HAO X, *et al.* Determination of acequinocyl and hydroxyacequinocyl residues in food by ultra-high performance liquid chromatography separation and tandem mass spectrometric detection [J]. *Food Anal Method*, 2015, 8(3): 578–585.
- [10] 李苗, 代菲, 金萍, 等. 液相色谱-质谱/质谱法测定茶叶中灭螨醌和羟基灭螨醌残留量的分析方法[J]. 现代食品, 2022, 28(11): 189–192.  
LI M, DAI F, JIN P, *et al.* Determination of acequinocyl and acequinocyl hydroxy residues in tea by LC-MS/MS method [J]. *Mod Food*, 2022, 28(11): 189–192.
- [11] 陈勇, 毛永琼, 薛雨琴, 等. 农药残留 QuEChERS 前处理方法研究进展及应用探讨[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(9): 111–121.  
CHEN Y, MAO YQ, XUE YQ, *et al.* Research progress and application of QuEChERS pretreatment method for pesticide residues [J]. *J Food Saf Qual*, 2024, 15(9): 111–121.
- [12] 陈玲, 刘霜霜, 王锡兰, 等. QuEChERS 技术净化材料在果蔬农药残留检测中的应用进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(3): 1–9.  
CHEN L, LIU SS, WANG XL, *et al.* Application progress of QuEChERS technique purify agent in pesticide residue detection of fruit and vegetables [J]. *J Food Saf Qual*, 2023, 14(3): 1–9.
- [13] 王登远, 倪水付, 于洪建. QuEChERS 结合超高效液相色谱-串联质谱

- 法测定大蒜中 15 种农药残留[J]. 农药, 2024, 63(6): 419–423,450.
- WANG DY, NI YF, YU HJ. Determination of 15 pesticide residues in garlic by QuEChERS combined with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Agrochemicals, 2024, 63(6): 419–423, 450.
- [14] 潘永波, 张妙宜, 万娜, 等. 氨基化-多壁碳纳米管 QuEChERS-液相色谱-串联质谱法测定热带水果中 110 种农药及其代谢物残留量[J]. 农药学报, 2024, 26(1): 189–202.
- PAN YB, ZHANG MY, WAN N, *et al.* Determination of 110 pesticide and their metabolites residues in tropical fruits using QuEChERS with amino-functionalized multi-walled carbon nanotube and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Pestic Sci, 2024, 26(1): 189–202.
- [15] KIM ET, LEE HM, KIM KB, *et al.* Optimization of the QuEChERS-UPLC-APCI-MS/MS method for the analysis of vitamins D and K nanoencapsulated in yogurt [J]. J Chromatogr A, 2024, 1734: 465275.
- [16] DAI Z, LIANG S, ZHANG C, *et al.* Detection of 13 pyrethroid pesticides in jasmine (*Jasminum* sp.) by modified QuEChERS method and gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Compos Anal, 2024, 135: 106592.
- [17] 夏宝林, 张亚清, 殷晶晶, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定枸杞子中 65 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(1): 110–119.
- XIA BL, ZHANG YQ, YIN JJ, *et al.* Simultaneous determination of 65 kinds of pesticide residues in *Lycium barbarum* by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2024, 15(1): 110–119.
- [18] 黄佳美. 油品中含氧化合物电喷雾电离规律及选择性研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2023.
- HUANG JM. Electrospray ionization characteristics and selectivity of fuel oxygen compounds [D]. Beijing: China University of Petroleum, 2023.
- [19] PAN XX, LONG J, DU Y, *et al.* Kinetic evidence for methanol trimer assisted proton transfer: Transient absorption study on excited triplet state of 4-hydroxy-4'-nitrophenyl [J]. Chin J Chem Phys, 2023, 36(1): 50–61.
- [20] 王迎暖, 李尤, 王貽龙. 溶剂极性对 2-(1-苯基苯并[d]咪唑-2-基)-4-(三氟甲基)苯酚分子激发态分子内质子转移的影响[J]. 信息记录材料, 2024, 25(8): 26–28, 32.
- WANG YN, LI Y, WANG YL. Effect of solvent polarity on excited-state intramolecular proton-transfer to 2-(1-phenylbenzo [d]imidazol-2-yl)-4-(trifluoromethyl)phenol [J]. Inform Rec Mater, 2024, 25(8): 26–28, 32.
- [21] University of Hertfordshire. Pesticides properties DataBase: Acequinocyl. [EB/OL]. [2016-03-31]. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/10.htm> [2024-06-17].
- [22] 杨凤贤, 杨焱好, 马寿粉, 等. 超高效液相色谱串联质谱法分析蔬菜中 36 种农药残留的基质效应[J]. 现代食品, 2024, 30(8): 213–218.
- YANG FX, YANG HY, MA SF, *et al.* Analysis of matrix effects of 36 pesticides in vegetables by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Mod Food, 2024, 30(8): 213–218.
- [23] PUCCI V, DI PS, ALFIERI A, *et al.* A novel strategy for reducing phospholipid-based matrix effect in LC-ESI-MS bioanalysis by means of HybridSPE [J]. J Pharm Biomed Anal, 2009, 50(5): 867–871.
- [24] 吴延灿, 唐茜, 商鲁宁, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测鱼肉中 48 种抗生素[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(15): 234–242.
- WU YC, TANG Q, SHANG LN, *et al.* Determination of 48 kinds of antibiotics in fish muscle by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2024, 15(15): 234–242.
- [25] 许炳雯, 孙程鹏, 葛祥武, 等. 气相色谱-串联质谱法测定 30 种果蔬中 61 种农药的基质效应及其克服方式[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(15): 6068–6076.
- XU BW, SUN CP, GE XW, *et al.* Matrix effects and their countermeasures of 61 kinds of pesticides in 30 kinds of fruits and vegetables by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(15): 6068–6076.
- [26] 王家瑶, 朱杰丽, 柴振林, 等. 色谱法测定农药残留量的基质效应的研究进展[J]. 理化检验-化学分册, 2024, 60(6): 635–642.
- WANG JY, ZHU JL, CHAI ZL, *et al.* Research progress on matrix effect in chromatography for determination of pesticide residues [J]. Phys Test Chem Anal (Part B: Chem Anal), 2024, 60(6): 635–642.
- [27] 向平, 沈敏, 卓先义. 液相色谱-质谱分析中的基质效应[J]. 分析测试学报, 2009, 28(6): 753–756.
- XIANG P, SHEN M, ZHUO XY. Matrix effects in liquid chromatographic-mass spectrometric analysis [J]. J Instrum Anal, 2009, 28(6): 753–756.
- [28] 靳雅楠, 魏昭, 贾红霞, 等. 农药残留检测中基质效应的研究[J]. 食品安全导刊, 2022(28): 172–174.
- JIN YN, WEI Z, JIA HX, *et al.* Study of matrix effects in pesticide residue detection [J]. China Food Saf Magaz, 2022(28): 172–174.
- [29] 赵婧. 主要热带水果中农药残留质谱分析基质效应研究[D]. 海口: 海南大学, 2021.
- ZHAO J. Study on matrix effect in mass spectrometry analysis of pesticide residues in main tropical fruits [D]. Haikou: Hainan University, 2021.
- [30] 张金环, 朱欢, 李伟霞, 等. 农药残留检测中基质效应的研究进展[J]. 农药科学与管理, 2023, 44(4): 15–18, 29.
- ZHANG JH, ZHU H, LI WX, *et al.* Research progress of matrix effects in pesticide residue detection [J]. Pestic Sci Admin, 2023, 44(4): 15–18, 29.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)

## 作者简介



王全胜, 硕士, 工程师, 主要研究方向为农产品质量安全。

E-mail: wqsh1214@163.com



吴银良, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为农产品质量安全。

E-mail: wupaddyfield@sina.com