

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240914005

超高效液相色谱-串联质谱法评价果蔬中 77种农药的基质效应

何春慧, 邱小元, 钟雪娥, 徐笑榄, 朱苑侨, 张立卓, 王一晨*, 吴学贵

(海南威尔检测技术有限公司, 澄迈 571924)

摘要: 目的 采用 QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法评价苦瓜、瓠瓜、小南瓜、茄子、菜心、蕹菜、豇豆、小白菜、芥菜、马齿苋和番木瓜等 11 种果蔬中 77 种农药残留的基质效应。**方法** 采用乙腈稀释混合标准使用液测得结果绘制工作曲线, 果蔬样品经乙腈提取后得到的空白基质液稀释混合标准使用液测得结果绘制工作曲线; 通过两个不同基质的曲线斜率比值法来评价基质效应。**结果** 不同的农药在不同的基质中产生不同的基质效应, 77 种农药中有 50%以上的农药在瓠瓜、苦瓜、菜心、豇豆、茄子、番木瓜、小南瓜、蕹菜基质中表现为基质增强效应; 氧乐果在番木瓜中无基质效应影响; 77 种农药中有 80%以上的农药在瓠瓜、苦瓜、豇豆、茄子、番木瓜、马齿苋、小南瓜、蕹菜基质中表现为弱基质效应。苦瓜、芥菜、菜心、小白菜、马齿苋、蕹菜基质中均有农药表现强基质效应。**结论** 对于检测在苦瓜、瓠瓜、小南瓜、茄子、菜心、蕹菜、豇豆、小白菜、芥菜、马齿苋和番木瓜中均表现为弱基质效应的农药, 可采用乙腈溶剂或其中某一种基质提取液为溶剂匹配校正曲线进行定量, 而表现为中等基质效应和强基质效应的农药则采用本体基质或有相同基质效应的基质进行替代匹配校正曲线。通过该研究应用于果蔬检测中能快速高效的选择合适的空白基质处理校准曲线, 提高检测数据的准确性。

关键词: 超高效液相色谱-串联质谱法; 农药残留; 校正曲线; 基质效应

Evaluation of matrix effects of 77 kinds of pesticides in fruits and vegetables by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

HE Chun-Hui, QIU Xiao-Yuan, ZHONG Xue-E, XU Xiao-Lan, ZHU Yuan-Qiao,
ZHANG Li-Zhuo, WANG Yi-Chen*, WU Xue-Gui

(Hainan Willtest Technology Co., Ltd., Chengmai 571924, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the matrix effects of 77 kinds of pesticides in 11 kinds of fruits and vegetables such as balm gourd, gourd gourd, small pumpkin, eggplant, cabbage, water spinach, cowpea, Chinese cabbage, mustard, purslane and papaya by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-series mass spectrometry. **Methods** The working curve was drawn with the results obtained by the acetonitrile dilution mixing standard, and the working curve was drawn with the results obtained by the liquid dilution mixing standard after the extraction of fruit and vegetable samples by the acetonitrile. The matrix effect was evaluated by the curve slope ratio method of two different matrices. **Results** Different pesticides produced different matrix effects in different

*通信作者: 王一晨, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: chenziyi13@126.com

*Corresponding author: WANG Yi-Chen, Senior Engineer, Hainan Willtest Technology Co., Ltd., Laocheng Hi-tech Industry Demonstration Zone, Chengmai 571924, China. E-mail: chenziyi13@126.com

matrices. More than 50% of 77 kinds of pesticides showed matrix enhancement effects in baby marrow, bitter gourd, Chinese cabbage, cowpea, eggplant, papaw, tiny pumpkin, water spinach matrices. Omethoate in papaw matrix showed no matrix effect. More than 80% of 77 kinds of pesticides showed weak matrix effects in calabash gourd, bitter gourd, long beans, papaya, marigold, small pumpkin, and water spinach matrices. Strong matrix effects were observed for pesticides in bitter gourd, mustard greens, bok choy, Chinese cabbage, purslane, and water spinach substrates. **Conclusion** For the pesticides that shows weak matrix effect in bitter gourd, gourd gourd, small pumpkin, eggplant, cabbage heart, water spinach, cowpea, Chinese cabbage, mustard vegetable, purslane and papaya, acetonitrile solvent or one of the matrix extract is used as the solvent matching correction curve for quantitative determination. For the pesticides with medium and strong matrix effects, the main matrix or matrix with the same matrix effects are used to substitute the calibration curves. The application of this research in fruit and vegetable detection can quickly and efficiently select the appropriate blank matrix to process the calibration curve and improve the accuracy of the detection data.

KEY WORDS: ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; pesticide residue; calibration curve; matrix effect

0 引言

随着中国经济水平的提升, 人们更注重自身生活品质和健康状态, 食品安全问题在社会得到了较高的关注度, 监管部门严格把控从农田到餐桌的每一道防线。虽然农药的使用有利于量产优质蔬菜、水果和粮食, 但是农药残留超标影响着人们的健康, 因此优化农药残留检测技术对食品安全监管工作有着重要意义^[1-5]。

农药残留检测技术中气相色谱-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)因其定性定量较为准确而普遍使用, 而 QuEChERS (quick、easy、cheap、effective、rugged、safe)为一种快速检测农产品样品的前处理技术通常与 GC-MS/MS^[6-9]、UPLC-MS/MS^[10-15]结合使用。在定量分析中, 由于样本成分的复杂性和农药的结构不同, 在实际检测过程中会存在基质效应(matrix effect, ME)影响结果的准确性。目前, 有关 ME 的研究有很多, 基于不同的检测设备(气相色谱仪^[16-17]、气相色谱串联质谱仪^[18-19]、超高效液相色谱串联质谱仪^[20-26]等)对不同的基质(如茶叶、大米、蔬菜、水果等)进行研究, 由于基质种类和农药种类繁多, 已报道的文献并不能尽数研究基质与农药产生的 ME 变化。不同的农药在不同的样本测定中产生的 ME 表现或增强、或抑制, ME 的程度为弱、中等、强。有相关文献研究表明^[27-30], 农药的极性与 ME 的强弱有关, 极性越强, ME 越明显, 而结构中含有 P=O、-N=、-O-CO-NH-、-OH、R-NH-、-NH-CO-NH-、-NH₂ 等特征基团的化合物 ME 较为明显; 同一农药在含水量越高的蔬菜中, ME 越弱; 在糖类、油脂及蛋白质含量越高的蔬菜, ME 则越强; 在成分相近的的基质中, ME 情况比较接近, 如白菜类、叶菜类、甘蓝类蔬菜的 ME 都比较弱。ME

补偿方法有加入基质保护剂、采用标准加入法、基质匹配标准溶液法, 基质匹配标准溶液法是较为常见的一种方式, 但是实际检测中获得同一基质可用于配制多种农药校正曲线的空白基质较为困难, 所以有必要通过研究 ME 强弱对基质进行分类, 确定每一类选择一种或多种代表基质来匹配校准工作曲线, 提高农药残留检测效率的同时提高准确度。

本研究依据海南省农产品质量安全风险监测方案选取海南当地主要生产消费的 11 种果蔬和 77 种农药, 11 种果蔬类别涉及瓜类蔬菜、豆类蔬菜、茄果类蔬菜、叶菜类蔬菜、热带和亚热带类水果等, 拟通过 QuEChERS-UPLC-MS/MS 评价 11 种果蔬中 77 种农药的 ME, 以期为食品安全监测检测技术的优化提升提供数据参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

苦瓜、瓠瓜、小南瓜、茄子、菜心、蕹菜、豇豆、小白菜、芥菜和马齿苋均购于有机农园; 番木瓜为海南本地采摘。

77 种农药标准溶液(质量浓度 1000 μg/mL, 上海安谱璀璨世标准技术服务有限公司); 乙腈、甲醇(色谱纯, 北京百灵威科技有限公司); 甲酸(色谱纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 乙酸铵(色谱纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司); QuEChERS 盐包混合填料(无水硫酸镁: 4 g; 氯化钠: 1 g; 柠檬酸钠: 1 g; 柠檬酸氢二钠: 0.5 g)、QuEChERS 净化管混合填料(乙二胺-N-丙基硅烷: 150 mg; 石墨化碳黑吸附剂: 15 mg; 无水硫酸镁: 885 mg)(山东青云化学科学科技有限公司)。

1.2 仪器与设备

Agilent1290-6470B 超高效液相色谱-串联质谱仪(美

国安捷伦科技有限公司); Milli-QA 超纯水机[密里博(上海)贸易有限公司]; LXJ-IIB 低速大容量多管离心机(上海安亭科学仪器厂); PL602-L 电子天平[感量 0.01 g, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]; DC-100 多管涡旋混合仪(逗点生物科技有限公司); UHPLC XB-C₁₈ 色谱柱[2.1 mm×50 mm, 1.8 μm, 月旭科技(上海)股份有限公司]。

1.3 实验方法

1.3.1 样品的制备

所购买果蔬的取样部位依据 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》附录 A 规定进行采取匀浆。

1.3.2 空白基质的提取与净化

称取试样 10 g 于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 乙腈、6.5 g QuEChERS 盐包混合填料, 混合涡匀 2 min, 5000 r/min 离心 2 min, 将 6 mL 上清液转移到装有 QuEChERS 净化混合填料的离心管中, 5000 r/min 离心 1 min, 得到空白基质液。

1.3.3 标准工作曲线的配制

准确量取一定量的 77 种农药标准液用甲醇稀释成 10 μg/mL 的混合标准储备液于 -18 °C 储存, 再将混合标准溶液用甲醇稀释成 0.1、1.0、5.0 μg/mL 混合标准使用液, 分别采用乙腈和 11 种果蔬空白基质液逐级稀释得到 0.005、0.010、0.020、0.050、0.100 μg/mL 标准工作曲线 12 组。

1.3.4 液相色谱分析条件

色谱柱: 月旭 UHPLC XB-C₁₈ (2.1 mm×50 mm, 1.8 μm); 流动相: 0.5 mmol/L 乙酸铵(0.1%甲酸)溶液(A)-甲醇(B), 梯度洗脱见表 1; 流速: 0.3 mL/min; 柱温: 40 °C; 进样体积: 1.00 μL。

表 1 梯度洗脱

Table 1 Elution gradients

时间/min	A/%	B/%
0	95	5
0.5	50	50
8.0	15	85
9.0	2	98
11.0	2	98
11.1	95	5
15.0	95	5

1.3.5 质谱条件

离子化模式: 电喷雾离子源; 扫描方式: 正、负离子模式同时扫描; 毛细管电压: 3500 V; 干燥气流速: 7 L/min; 干燥气温度: 350 °C; 雾化器压力: 46 psi; 鞘气温度: 350 °C; 鞘气流速: 11 L/min; 77 种农药多反应监测质谱参数见表 2。

表 2 质谱参数
Table 2 Mass spectrum parameters

农药名称	保留时间/min	母离子(<i>m/z</i>)	子离子(<i>m/z</i>)	碎裂电压/V	碰撞电压/V	极性
霜霉威	1.020	189.0	144.0*/102.0	120	10/15	正离子
甲胺磷	1.134	142.0	125.0*/94.0	80	10/15	正离子
乙酰甲胺磷	1.237	184.0	143.0*/125.0	50	4/4	正离子
氧乐果	1.297	214.1	183.0*/125.0	80	5/20	正离子
涕灭威亚砜	1.318	207.0	132.0*/89.0	80	5/5	正离子
杀虫脒	1.319	197.1	117.0*/89.0	120	25/50	正离子
涕灭威砜	1.340	223.1	148.0*/86.0	110	10/15	正离子
多菌灵	1.358	192.1	160.1*/132.1	120	17/33	正离子
灭多威	1.444	163.0	106.0*/88.0	80	5/5	正离子
噻虫嗪	1.478	292.1	211.0*/181.0	80	5/20	正离子
久效磷	1.482	224.1	127.0*/98.1	100	20/20	正离子
吡虫啉	1.604	256.1	209.0*/175.0	80	10/10	正离子
噻虫胺	1.646	250.2	169.1*/132.0	80	10/15	正离子
3-羟基克百威	1.688	238.0	181.0*/163.0	80	5/10	正离子
啶虫脒	1.710	223.0	126.0*/56.0	80	15/15	正离子
乐果	1.750	230.0	199.0*/171.0	80	5/10	正离子
速灭磷	1.812	225.0	193.0*/127.0	80	2/15	正离子
硫环磷	1.976	256.0	228.0*/140.0	100	10/25	正离子
涕灭威	2.064	116.0	89.0*/70.0	80	5/5	正离子
敌敌畏	2.413	221.0	145.0*/109.0	120	10/15	正离子
克百威	2.454	222.0	165.1*/123.1	100	10/20	正离子
噻苯隆	2.516	221.0	128.0*/102.0	30	22/22	正离子
倍硫磷亚砜	2.572	295.0	280.0*/109.0	154	13/29	正离子
甲萘威	2.661	202.1	145.1*/127.1	60	5/29	正离子
倍硫磷砜	2.736	311.0	125.0*/109.0	129	17/25	正离子

表 2(续)

农药名称	保留时间/min	母离子(<i>m/z</i>)	子离子(<i>m/z</i>)	碎裂电压/V	碰撞电压/V	极性
甲拌磷亚砜	2.946	277.0	199.0*/143.0	80	5/15	正离子
甲拌磷砜	3.089	293.0	171.0*/143.0	60	5/15	正离子
水胺硫磷	3.334	312.0	270.0*/236.0	103	8/16	正离子
氯吡脲	3.423	248.1	129.0*/93.0	100	15/35	正离子
杀扑磷	3.481	303.0	145.0*/85.0	78	4/24	正离子
嘧霉胺	3.571	200.0	183.0*/107.0	120	25/25	正离子
氯虫苯甲酰胺	3.639	484.0	453.0*/286.0	102	10/13	正离子
内吸磷	3.731	259.0	89.0*/61.0	55	12/48	正离子
嘧菌酯	3.950	404.0	372.0*/344.0	120	10/15	正离子
多杀霉素 A	4.217	732.5	142.1*/98.1	110	35/95	正离子
烯酰吗啉	4.332	388.0	301.0*/165.0	120	20/25	正离子
多效唑	4.390	294.0	125.0*/70.0	120	20/15	正离子
马拉硫磷	4.408	331.0	127.0*/99.0	80	5/10	正离子
三唑酮	4.535	294.0	197.0*/69.0	120	15/20	正离子
腈菌唑	4.660	289.0	125.0*/70.0	120	20/15	正离子
氯唑磷	4.677	316.0	164.0*/122.0	120	10/26	正离子
多杀霉素 D	4.713	746.5	142.1*/98.0	110	34/101	正离子
三唑磷	4.760	314.2	286.0*/162.0	120	10/20	正离子
乙基多杀菌素 J	4.774	760.5	142.1*/98.1	80	35/100	正离子
灭线磷	4.993	243.1	215.0*/173.0	100	10/10	正离子
乙基多杀菌素 L	5.270	748.5	203.1*/142.1	40	42/37	正离子
腈苯唑	5.399	337.0	125.0*/70.0	120	20/20	正离子
氟甲腈	5.413	386.9	351.0*/282.0	100	10/35	负离子
虫酰肼	5.481	353.0	297.0*/133.0	83	8/48	正离子
甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	5.600	886.5	158.0*/126.0	150	40/45	正离子
氟虫腈	5.640	434.9	330.0*/250.0	120	15/30	负离子
甲基异柳磷	5.687	354.1	312.0*/253.0	120	13/14	正离子
治螟磷	5.690	323.0	171.0*/142.0	120	10/20	正离子
除虫脲	5.710	311.0	158.0*/141.0	78	20/36	正离子
灭幼脲	5.815	309.0	156.0*/139.0	90	11/30	正离子
倍硫磷	5.817	279.0	247.0*/169.0	100	10/15	正离子
地虫硫磷	5.840	247.1	137.1*/109.1	80	5/15	正离子
氟虫腈硫醚	5.888	418.9	383.0*/262.0	110	10/30	负离子
戊唑醇	5.897	308.0	125.0*/70.0	120	20/20	正离子
二嗪磷	5.939	305.1	169.0*/153.0	140	20/20	正离子
咪鲜胺	5.976	376.1	308.0*/266.0	80	10/10	正离子
丙环唑	6.018	342.0	159.0*/69.0	120	20/20	正离子
蝇毒磷	6.039	363.0	307.0*/227.0	120	15/20	正离子
甲拌磷	6.190	261.1	199.0*/75.0	70	5/10	正离子
氟虫腈砜	6.198	450.9	415.0*/282.0	135	15/30	负离子
辛硫磷	6.208	299.1	129.0*/77.0	80	10/20	正离子
吡唑醚菌酯	6.264	388.1	194.0*/163.0	120	10/20	正离子
硫线磷	6.541	271.0	159.0*/131.0	80	10/20	正离子
苯醚甲环唑	6.697	406.1	337.0*/251.0	160	15/20	正离子
茚虫威	6.966	528.0	293.0*/249.0	120	10/10	正离子
丙溴磷	7.215	373.0	303.0*/128.0	80	15/53	正离子
噻嗪酮	7.303	306.0	201.0*/116.0	120	10/15	正离子
毒死蜱	7.899	350.0	198.0*/97.0	100	15/35	正离子
乙螨唑	8.311	360.0	304.2*/141.1	130	15/30	正离子
氟啶脲	8.949	542.0	385.0*/383.0	83	20/28	正离子
哒螨灵	9.013	365.0	309.0*/147.0	95	7/25	正离子
阿维菌素	9.422	895.5	751.3*/449.2	200	2/14	正离子

注: *为定量离子。

1.4 数据处理

超高效色谱串联质谱仪测得的结果数据通过安捷伦 MassHunter Workstation 10.1 工作站分析得到 12 组标准工作曲线的线性方程, 根据 ME 评价公式(1)采用 WPS Office Excel (12.1.0.18276) 软件对数据进行统计、制表和绘图处理。

$$ME\% = (k_{matrix}/k_{solvent} - 1) \times 100\% \quad (1)$$

其中, k_{matrix} 为空白基质液配制的标准工作曲线斜率; $k_{solvent}$ 为乙腈溶剂配制的标准工作曲线斜率; 当 $ME > 0$, 表现为基质增强效应; $ME < 0$, 表现为基质抑制效应; 当 $|ME| \leq 20\%$ 时, 表现为弱 ME; 当 $20\% < |ME| \leq 50\%$ 时, 表现为中等 ME; 当 $|ME| > 50\%$, 表现为强 ME^[27]。

2 结果与分析

2.1 77 种农药标准色谱图

图 1 为 77 种农药的总离子流图, 采集总时间为 15 min, 从图 1 可看出所有农药均在 10 min 前出峰, 通过本研究方法可快速分析 77 种农药。

2.2 乙腈和 11 种果蔬基质液匹配农药的线性回归方程及相关系数

采用仪器测定由 1.3.3 所得的 12 组标准工作曲线经拟合后相关系数均大于 0.99, 符合 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》附录 F 中确证方法的校正曲线相关系数不低于 0.99 的要求。乙腈和部分基质的线性回归方程见表 3, 通过线性回归方程的斜率代入 1.4 中的公式, 可得到果蔬中各个农药的 ME 值。

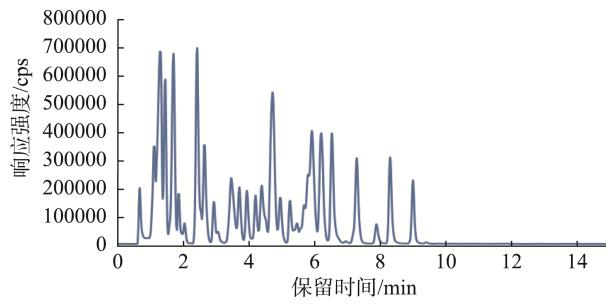


图 1 77 种农药标准溶液总离子流图

Fig.1 Total ion flow diagram of the standard solutions of 77 kinds of pesticide

表 3 番木瓜、苦瓜、芥菜、菜心、豇豆等基质液和乙腈溶剂匹配农药的线性回归方程

Table 3 Linear regression equations of matching pesticide with acetonitrile solvent and matrix solution of papaw, bitter gourd, brassica juncea, Chinese flowering cabbage and cowpea

化合物	乙腈	番木瓜	苦瓜	芥菜	菜心	豇豆
霜霉威	$Y=1.51E+7X$	$Y=1.63E+7X$	$Y=1.71E+7X$	$Y=1.48E+7X$	$Y=1.47E+7X$	$Y=1.62E+7X$
甲胺磷	$Y=9.18E+6X$	$Y=7.70E+6X$	$Y=1.02E+7X$	$Y=5.46E+6X$	$Y=1.87E+6X$	$Y=8.52E+6X$
乙酰甲胺磷	$Y=1.27E+7X$	$Y=1.06E+7X$	$Y=1.34E+7X$	$Y=7.49E+6X$	$Y=9.54E+6X$	$Y=1.11E+7X$
氯乐果	$Y=8.75E+6X$	$Y=8.76E+6X$	$Y=9.30E+6X$	$Y=6.27E+6X$	$Y=7.67E+6X$	$Y=8.23E+6X$
涕灭威亚砜	$Y=3.95E+6X$	$Y=3.86E+6X$	$Y=3.97E+6X$	$Y=2.92E+6X$	$Y=3.31E+6X$	$Y=3.54E+6X$
杀虫脒	$Y=3.53E+6X$	$Y=3.66E+6X$	$Y=3.77E+6X$	$Y=2.69E+6X$	$Y=3.34E+6X$	$Y=3.36E+6X$
涕灭威砜	$Y=1.68E+7X$	$Y=1.62E+7X$	$Y=1.62E+7X$	$Y=9.51E+6X$	$Y=1.14E+7X$	$Y=1.33E+7X$
多菌灵	$Y=3.95E+6X$	$Y=4.09E+6X$	$Y=4.22E+6X$	$Y=2.63E+6X$	$Y=3.45E+6X$	$Y=3.46E+6X$
灭多威	$Y=6.45E+6X$	$Y=6.71E+6X$	$Y=6.22E+6X$	$Y=3.92E+6X$	$Y=5.17E+6X$	$Y=5.78E+6X$
噻虫嗪	$Y=3.95E+6X$	$Y=3.91E+6X$	$Y=3.97E+6X$	$Y=2.18E+6X$	$Y=3.55E+6X$	$Y=3.64E+6X$
久效磷	$Y=9.99E+6X$	$Y=1.03E+7X$	$Y=1.01E+7X$	$Y=6.62E+6X$	$Y=8.43E+6X$	$Y=9.18E+6X$
吡虫啉	$Y=1.17E+6X$	$Y=1.36E+6X$	$Y=1.87E+6X$	$Y=3.78E+5X$	$Y=1.58E+6X$	$Y=1.68E+6X$
噻虫胺	$Y=1.31E+6X$	$Y=1.37E+6X$	$Y=1.62E+6X$	$Y=3.38E+5X$	$Y=1.23E+6X$	$Y=1.35E+6X$
3-羟基克百威	$Y=2.36E+6X$	$Y=2.45E+6X$	$Y=2.59E+6X$	$Y=1.58E+6X$	$Y=1.81E+6X$	$Y=2.44E+6X$
啶虫脒	$Y=6.63E+6X$	$Y=6.34E+6X$	$Y=6.65E+6X$	$Y=4.22E+6X$	$Y=3.72E+6X$	$Y=6.09E+6X$
乐果	$Y=1.28E+7X$	$Y=1.17E+7X$	$Y=1.13E+7X$	$Y=7.69E+6X$	$Y=7.98E+6X$	$Y=1.01E+7X$
速灭磷	$Y=9.38E+6X$	$Y=1.01E+7X$	$Y=9.77E+6X$	$Y=7.10E+6X$	$Y=8.14E+6X$	$Y=9.31E+6X$
硫环磷	$Y=1.13E+6X$	$Y=1.02E+6X$	$Y=9.95E+5X$	$Y=8.45E+5X$	$Y=8.76E+5X$	$Y=9.75E+5X$
涕灭威	$Y=3.85E+6X$	$Y=4.26E+6X$	$Y=4.07E+6X$	$Y=2.34E+6X$	$Y=3.56E+6X$	$Y=3.89E+6X$
敌敌畏	$Y=9.97E+6X$	$Y=8.00E+6X$	$Y=5.82E+6X$	$Y=4.72E+6X$	$Y=5.63E+6X$	$Y=5.68E+6X$
克百威	$Y=1.95E+7X$	$Y=2.16E+7X$	$Y=2.15E+7X$	$Y=1.76E+7X$	$Y=2.12E+7X$	$Y=2.04E+7X$
噻苯隆	$Y=4.77E+5X$	$Y=4.51E+5X$	$Y=4.53E+5X$	$Y=2.69E+5X$	$Y=4.63E+5X$	$Y=4.14E+5X$
倍硫磷亚砜	$Y=2.60E+6X$	$Y=2.83E+6X$	$Y=3.20E+6X$	$Y=2.46E+6X$	$Y=3.32E+6X$	$Y=3.13E+6X$
甲萘威	$Y=1.26E+7X$	$Y=1.18E+7X$	$Y=1.22E+7X$	$Y=1.06E+7X$	$Y=1.15E+7X$	$Y=1.13E+7X$
倍硫磷砜	$Y=1.22E+6X$	$Y=1.35E+6X$	$Y=1.55E+6X$	$Y=1.36E+6X$	$Y=1.57E+6X$	$Y=1.50E+6X$
甲拌磷亚砜	$Y=1.00E+7X$	$Y=1.11E+7X$	$Y=1.15E+7X$	$Y=1.04E+7X$	$Y=1.18E+7X$	$Y=1.08E+7X$
甲拌磷砜	$Y=3.01E+6X$	$Y=3.21E+6X$	$Y=3.19E+6X$	$Y=2.95E+6X$	$Y=3.23E+6X$	$Y=3.01E+6X$

表 3(续)

化合物	乙腈	番木瓜	苦瓜	芥菜	菜心	豇豆
水胺硫磷	$Y=2.18E+5X$	$Y=1.83E+5X$	$Y=1.24E+5X$	$Y=1.65E+5X$	$Y=2.04E+5X$	$Y=1.74E+5X$
氯吡脲	$Y=2.86E+6X$	$Y=3.21E+6X$	$Y=3.00E+6X$	$Y=2.93E+6X$	$Y=3.30E+6X$	$Y=3.02E+6X$
杀扑磷	$Y=6.69E+6X$	$Y=7.18E+6X$	$Y=7.11E+6X$	$Y=6.89E+6X$	$Y=7.85E+6X$	$Y=7.02E+6X$
嘧霉胺	$Y=3.97E+6X$	$Y=4.46E+6X$	$Y=4.41E+6X$	$Y=4.27E+6X$	$Y=4.64E+6X$	$Y=4.32E+6X$
氯虫苯甲酰胺	$Y=7.51E+5X$	$Y=8.31E+5X$	$Y=9.19E+5X$	$Y=8.36E+5X$	$Y=9.06E+5X$	$Y=8.53E+5X$
内吸磷	$Y=8.86E+6X$	$Y=9.38E+6X$	$Y=9.68E+6X$	$Y=9.65E+6X$	$Y=1.04E+7X$	$Y=9.52E+6X$
嘧菌酯	$Y=1.10E+7X$	$Y=1.21E+7X$	$Y=1.28E+7X$	$Y=1.27E+7X$	$Y=1.29E+7X$	$Y=1.23E+7X$
多杀霉素 A	$Y=7.93E+6X$	$Y=7.51E+6X$	$Y=7.25E+6X$	$Y=6.69E+6X$	$Y=6.88E+6X$	$Y=7.09E+6X$
烯酰吗啉	$Y=2.06E+6X$	$Y=2.30E+6X$	$Y=2.63E+6X$	$Y=2.89E+6X$	$Y=3.02E+6X$	$Y=2.53E+6X$
多效唑	$Y=3.05E+6X$	$Y=3.25E+6X$	$Y=3.24E+6X$	$Y=3.34E+6X$	$Y=3.70E+6X$	$Y=3.25E+6X$
马拉硫磷	$Y=6.07E+6X$	$Y=6.86E+6X$	$Y=7.00E+6X$	$Y=6.74E+6X$	$Y=7.07E+6X$	$Y=6.83E+6X$
三唑酮	$Y=1.85E+6X$	$Y=1.75E+6X$	$Y=1.83E+6X$	$Y=1.90E+6X$	$Y=2.02E+6X$	$Y=1.82E+6X$
腈菌唑	$Y=1.68E+6X$	$Y=1.83E+6X$	$Y=1.94E+6X$	$Y=2.00E+6X$	$Y=1.99E+6X$	$Y=1.92E+6X$
氯唑磷	$Y=8.08E+6X$	$Y=7.96E+6X$	$Y=7.70E+6X$	$Y=6.99E+6X$	$Y=7.44E+6X$	$Y=7.51E+6X$
多杀霉素 D	$Y=2.42E+6X$	$Y=2.71E+6X$	$Y=2.74E+6X$	$Y=2.40E+6X$	$Y=2.75E+6X$	$Y=2.71E+6X$
三唑磷	$Y=2.58E+7X$	$Y=2.91E+7X$	$Y=2.98E+7X$	$Y=2.77E+7X$	$Y=2.91E+7X$	$Y=2.76E+7X$
乙基多杀菌素 J	$Y=6.22E+6X$	$Y=6.04E+6X$	$Y=5.95E+6X$	$Y=5.56E+6X$	$Y=5.72E+6X$	$Y=5.77E+6X$
灭线磷	$Y=5.35E+6X$	$Y=5.92E+6X$	$Y=5.71E+6X$	$Y=5.50E+6X$	$Y=5.98E+6X$	$Y=5.01E+6X$
乙基多杀菌素 L	$Y=7.45E+6X$	$Y=7.18E+6X$	$Y=6.77E+6X$	$Y=6.75E+6X$	$Y=6.77E+6X$	$Y=6.82E+6X$
腈苯唑	$Y=1.17E+6X$	$Y=1.26E+6X$	$Y=1.63E+6X$	$Y=1.27E+6X$	$Y=1.30E+6X$	$Y=1.28E+6X$
氟甲腈	$Y=2.69E+5X$	$Y=2.84E+5X$	$Y=3.14E+5X$	$Y=3.11E+5X$	$Y=3.26E+5X$	$Y=3.04E+5X$
虫酰肼	$Y=3.80E+5X$	$Y=3.54E+5X$	$Y=3.50E+5X$	$Y=3.52E+5X$	$Y=3.96E+5X$	$Y=3.93E+5X$
甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	$Y=4.51E+6X$	$Y=5.03E+6X$	$Y=4.95E+6X$	$Y=4.93E+6X$	$Y=5.30E+6X$	$Y=4.90E+6X$
氟虫腈	$Y=1.15E+5X$	$Y=9.52E+4X$	$Y=1.10E+5X$	$Y=1.22E+5X$	$Y=1.19E+5X$	$Y=1.07E+5X$
甲基异柳磷	$Y=2.19E+5X$	$Y=2.36E+5X$	$Y=2.40E+5X$	$Y=2.08E+5X$	$Y=2.37E+5X$	$Y=2.38E+5X$
治螟磷	$Y=4.88E+6X$	$Y=5.35E+6X$	$Y=5.44E+6X$	$Y=5.05E+6X$	$Y=5.55E+6X$	$Y=5.28E+6X$
除虫脲	$Y=2.61E+6X$	$Y=2.87E+6X$	$Y=2.94E+6X$	$Y=2.85E+6X$	$Y=2.93E+6X$	$Y=2.88E+6X$
灭幼脲	$Y=2.39E+6X$	$Y=2.69E+6X$	$Y=2.75E+6X$	$Y=2.49E+6X$	$Y=2.69E+6X$	$Y=2.58E+6X$
倍硫磷	$Y=1.88E+6X$	$Y=1.80E+6X$	$Y=1.77E+6X$	$Y=1.61E+6X$	$Y=1.68E+6X$	$Y=1.72E+6X$
地虫硫磷	$Y=4.24E+6X$	$Y=4.68E+6X$	$Y=4.72E+6X$	$Y=4.31E+6X$	$Y=4.66E+6X$	$Y=4.45E+6X$
氟虫腈硫醚	$Y=1.83E+5X$	$Y=1.92E+5X$	$Y=1.96E+5X$	$Y=2.19E+5X$	$Y=2.34E+5X$	$Y=2.02E+5X$
戊唑醇	$Y=4.52E+6X$	$Y=4.98E+6X$	$Y=5.01E+6X$	$Y=4.57E+6X$	$Y=4.98E+6X$	$Y=4.90E+6X$
二嗪磷	$Y=1.08E+7X$	$Y=1.17E+7X$	$Y=1.15E+7X$	$Y=9.43E+6X$	$Y=1.08E+7X$	$Y=1.13E+7X$
咪鲜胺	$Y=4.89E+6X$	$Y=4.88E+6X$	$Y=4.84E+6X$	$Y=4.27E+6X$	$Y=4.76E+6X$	$Y=4.67E+6X$
丙环唑	$Y=1.84E+6X$	$Y=2.00E+6X$	$Y=2.33E+6X$	$Y=2.08E+6X$	$Y=2.37E+6X$	$Y=2.08E+6X$
蝇毒磷	$Y=1.41E+6X$	$Y=9.45E+5X$	$Y=1.56E+6X$	$Y=1.69E+6X$	$Y=1.77E+6X$	$Y=9.27E+5X$
甲拌磷	$Y=3.64E+6X$	$Y=3.96E+6X$	$Y=3.44E+6X$	$Y=3.68E+6X$	$Y=4.03E+6X$	$Y=3.64E+6X$
氟虫腈砜砜	$Y=9.56E+6X$	$Y=1.04E+7X$	$Y=9.14E+6X$	$Y=9.40E+6X$	$Y=1.04E+7X$	$Y=9.72E+6X$
辛硫磷	$Y=2.59E+5X$	$Y=2.57E+5X$	$Y=2.61E+5X$	$Y=2.68E+5X$	$Y=2.84E+5X$	$Y=2.61E+5X$
吡唑醚菌酯	$Y=6.88E+6X$	$Y=7.73E+6X$	$Y=6.65E+6X$	$Y=7.46E+6X$	$Y=7.85E+6X$	$Y=7.29E+6X$
硫线磷	$Y=1.53E+7X$	$Y=1.67E+7X$	$Y=1.37E+7X$	$Y=1.48E+7X$	$Y=1.66E+7X$	$Y=1.65E+7X$
苯醚甲环唑	$Y=1.47E+6X$	$Y=1.68E+6X$	$Y=1.80E+6X$	$Y=1.65E+6X$	$Y=1.75E+6X$	$Y=1.59E+6X$
茚虫威	$Y=2.98E+5X$	$Y=2.77E+5X$	$Y=5.49E+5X$	$Y=2.71E+5X$	$Y=2.91E+5X$	$Y=2.70E+5X$
丙溴磷	$Y=1.45E+6X$	$Y=1.64E+6X$	$Y=1.43E+6X$	$Y=5.21E+5X$	$Y=7.51E+5X$	$Y=1.60E+6X$
噻嗪酮	$Y=1.34E+7X$	$Y=1.48E+7X$	$Y=7.47E+6X$	$Y=6.92E+6X$	$Y=9.59E+6X$	$Y=1.44E+7X$
毒死蜱	$Y=2.66E+6X$	$Y=2.89E+6X$	$Y=2.80E+6X$	$Y=1.00E+6X$	$Y=1.97E+6X$	$Y=2.70E+6X$
乙螨唑	$Y=1.68E+7X$	$Y=1.86E+7X$	$Y=1.67E+7X$	$Y=1.74E+7X$	$Y=1.92E+7X$	$Y=1.87E+7X$
氟啶脲	$Y=3.29E+5X$	$Y=3.44E+5X$	$Y=3.12E+5X$	$Y=2.96E+5X$	$Y=3.23E+5X$	$Y=3.66E+5X$
哒螨灵	$Y=7.80E+6X$	$Y=8.47E+6X$	$Y=8.26E+6X$	$Y=7.13E+6X$	$Y=7.93E+6X$	$Y=7.88E+6X$
阿维菌素	$Y=1.07E+5X$	$Y=1.00E+5X$	$Y=5.93E+4X$	$Y=3.07E+4X$	$Y=3.74E+4X$	$Y=5.97E+4X$

2.3 11 种果蔬中 77 种农药的 ME 情况

不同的农药在不同的基质中产生不同的 ME, 由图 2 可以看出, 保留时间比较靠前和靠后的农药在菜心、小白菜、芥菜中 ME 均小于 0, 表现为基质抑制效应; 乐果、硫环磷、敌敌畏、噻苯隆、甲萘威、水胺硫磷、多杀霉素 A、多杀霉素 D、乙基多杀菌素 J、乙基多杀菌素 L、灭幼脲、阿维菌素等 12 种农药在 11 种果蔬中 ME 均小于 0, 表现为基质抑制效应; 倍硫磷砜、甲拌磷亚砜、杀扑磷、嘧霉胺、氯虫苯甲酰胺、内吸磷、嘧菌酯、烯酰吗啉、多效唑、马拉硫磷、腈菌唑、三唑磷、腈苯唑、氟甲腈、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐、除虫脲、倍硫磷、地虫硫磷、氟虫腈硫醚、戊唑醇、蝇毒磷、苯醚甲环唑等 22 种农药在 11 种果蔬中 ME 均大于 0, 表现为基质增强效应, 其中甲拌磷亚砜、杀扑磷、嘧霉胺、内吸磷、马拉硫磷、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐、除虫脲、倍硫磷、地虫硫磷、戊唑醇 ME 在 20%~50% 之间, 表现为中等基质增强效应, 烯酰吗啉在小白菜中

ME 为 51.5%, 表现为强基质增强效应。

吡虫啉在芥菜中 ME 为 -67.7%, 表现为基质抑制效应, 在其余果蔬中为基质增强效应; 苦瓜中吡虫啉、敌敌畏、水胺硫磷、腈苯唑、茚虫威、噻嗪酮、阿维菌素相对于其他农药 ME 分布差异较大, 吡虫啉和茚虫威 ME 分别为 59.8% 和 84.2%, 表现为强基质增强效应, 腈苯唑 ME 为 39.3%, 表现为中等基质增强效应, 敌敌畏、水胺硫磷、噻嗪酮、阿维菌素 ME 均小于 -40%, 大于 -50%, 表现为中等基质抑制效应, 其中茚虫威的 ME 最强。

2.3.1 77 种农药中不同 ME 的农药占比

通过图 3 可直观地看出分别在不同果蔬中 77 种农药的 ME 分布情况, 芥菜、小白菜、马齿苋中有高于 50% 的农药表现为基质抑制效应, 菜心、豇豆和蕹菜也接近 50% 的农药表现为基质抑制, 区别于其他蔬菜和番木瓜中大部分农药的趋势表现为基质增强效应, 可能跟基质本身色素较高, 成分较为复杂有关; 番木瓜中的氧乐果无 ME 影响, 可直接采用乙腈匹配校正曲线定量番木瓜中的氧乐果。

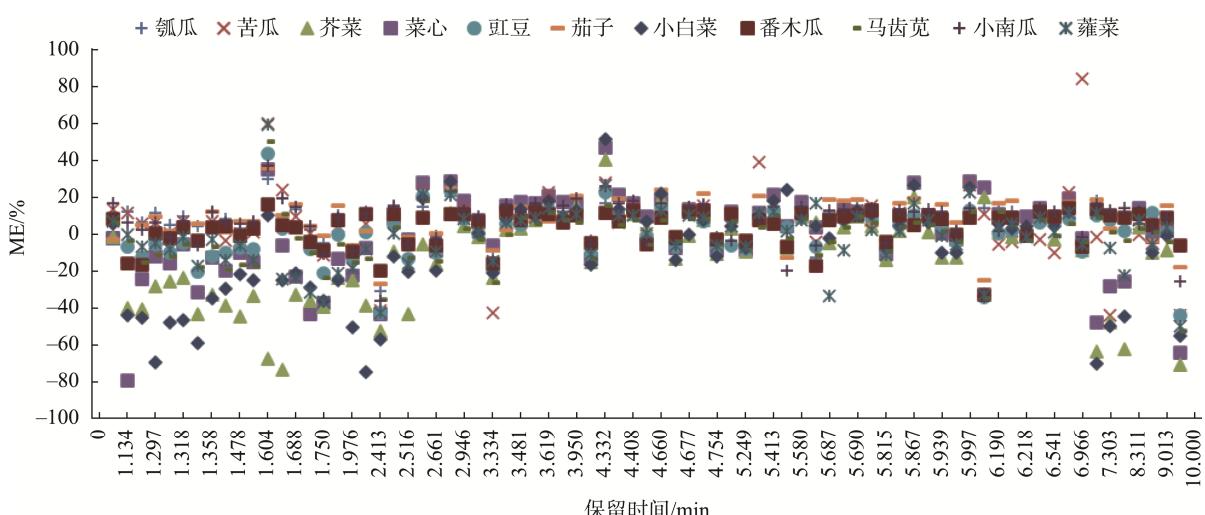


图2 77种农药在11种果蔬中的ME分布

Fig.2 Distribution of ME of 77 kinds of pesticides in 11 kinds of fruits and vegetables

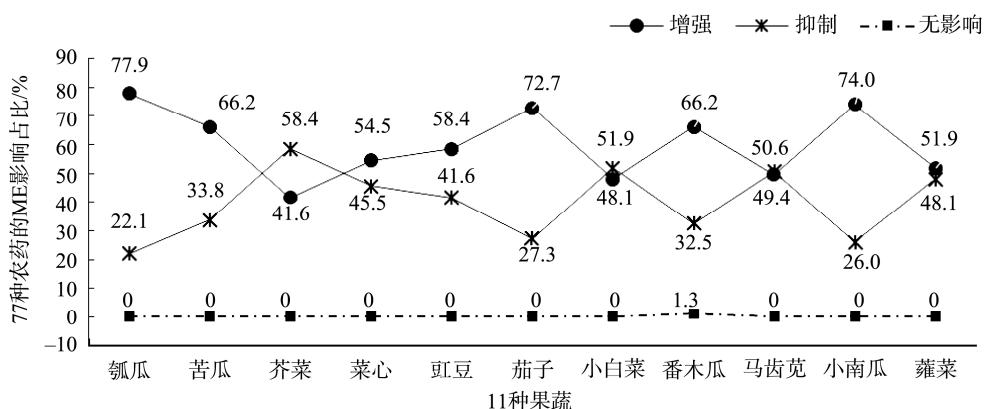


图3 11种果蔬中77种农药的ME

Fig.3 ME of 77 kinds of pesticides in 11 kinds of fruits and vegetables

2.3.2 77 种农药中 ME 强弱程度不同的农药占比

由图 4 可看出 11 种果蔬中 50%以上的农药表现为弱 ME, 瓠瓜、豇豆、茄子、番木瓜、小南瓜无农药表现强 ME; 77 种农药中有 80%以上的农药在瓠瓜、苦瓜、豇豆、茄子、番木瓜、马齿苋、小南瓜、蕹菜基质中表现为弱基质效应。苦瓜、芥菜、菜心、小白菜、马齿苋、蕹菜基质中均有农药表现强基质效应; 苦瓜中吡虫啉和茚虫威表现为强基质增强效应; 芥菜中吡虫啉、噻虫胺、敌敌畏、丙溴磷、毒死蜱、阿维菌素等 6 种农药表现为强基质抑制效应; 菜心中甲胺磷和阿维菌素表现为强基质抑制效应; 小白菜中氧乐果、多菌灵、硫环磷、涕灭威、敌敌畏、烯酰吗啉、丙溴磷、噻嗪酮、阿维菌素等 9 种农药表现为强

ME, 其中烯酰吗啉表现为强基质增强效应, 其他则表现为强基质抑制效应; 马齿苋中阿维菌素表现为强基质抑制效应; 蕹菜中吡虫啉和阿维菌素表现为强 ME, 其中吡虫啉表现为强基质增强效应, 阿维菌素表现为强基质抑制效应。

选用瓠瓜基质匹配的校正曲线分别定量其他 10 种果蔬基质液和乙腈稀释的 0.020 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 回收率波动范围与 ME 的趋势一致, 因此对于弱 ME 的农药, 在无合适的阴性基质情况下, 可采用乙腈溶剂匹配校正曲线进行定量, 或产生相同 ME 的果蔬基质液匹配。中等和强 ME 的农药则采用同样品种基质液或有相同 ME 的果蔬基质匹配校正曲线。

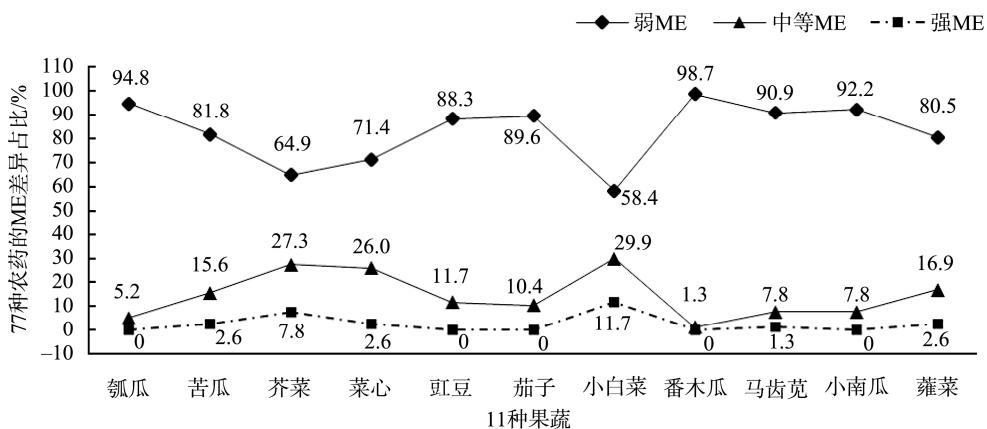


图4 11种果蔬中77种农药ME差异情况
Fig.4 Differences in ME of 77 kinds of pesticides in 11 kinds of fruits and vegetables

3 讨论与结论

本研究采用 QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法分析了 11 种果蔬中 77 种农药的 ME, 为了减少溶剂引入的 ME, 故采用乙腈做溶剂来稀释标准溶液匹配标准工作曲线进行 ME 计算, 与其他同类型研究比较, 相关文献采用了甲醇做溶剂或采取不同于本研究的检测手段, 同类型的研究结果与本研究的结论在 ME 增强、抑制、有无影响及影响程度结果方面存在异同。

李巧莲等^[22]研究中茄子中噻虫嗪、氯唑磷为基质抑制效应, 甲氨基阿维菌素苯甲酸盐为基质增强效应, 而本研究中噻虫嗪、氯唑磷、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐均为基质增强效应, 且两个研究中影响程度结论均为弱 ME。对比其豇豆的结果, 吡虫啉、氯唑磷均为中等基质抑制效应, 甲氨基阿维菌素苯甲酸盐为强基质抑制效应, 噻虫嗪为弱基质增强效应, 而本研究中噻虫嗪、啶虫脒为弱基质抑制效应, 氯唑磷和甲氨基阿维菌素苯甲酸盐为弱基质增强效应, 无采取补偿措施。邱世婷等^[23]研究中, 36 种农药在蕹菜中均表现为弱 ME, 而本研究中吡虫啉、阿维菌素为强

ME, 烯酰吗啉为中等 ME。徐艺芮等^[26]研究中小白菜中的 3-羟基克百威、克百威、氯虫苯甲酰胺、咪鲜胺、嘧菌酯、戊唑醇、灭幼脲、氟虫腈、氟甲腈、氟虫腈砜等 10 种农药与本研究结果一致, 均为弱 ME, 但基质增强或抑制存在差异, 而其小白菜中的灭多威、啶虫脒、烯酰吗啉、氟虫腈砜等 4 种农药 ME 增强或是抑制与本研究结果一致, 但其强弱程度与本研究结果不同, 可能是选用的小白菜种类不同或是检测手段差异引起。

C_{18} 为反相色谱法, 所以极性大的化合物先出峰, 本研究中菜心、小白菜、芥菜中保留时间比较靠前的农药的 ME 大部分分布在基质抑制效应范围, 可以得出在菜心、小白菜、芥菜中极性较强的农药 ME 表现为基质抑制效应, 而保留时间靠后的农药噻嗪酮、毒死蜱、乙螨唑、氟啶脲、哒螨灵、阿维菌素则是因为结构式含有特征结构而 ME 较为明显, 且为基质抑制效应。

液相色谱-串联质谱法产生 ME 是由于样品基质中非挥发组分与待测物质在离子化过程中产生竞争, 影响待测物质的离子化效率, 这个竞争可能会导致离子增强或是离子抑制, 通过本研究可得出, 在 11 种果蔬中 77 种农药受

竞争影响程度比较大, 77 种农药大部分分布在强 ME 范围。

ME 有很多因素影响, 本研究未对检测提取、净化过程的手段进行分析其产生的 ME, 故还存在些局限性。通过本研究可以了解到 77 种农药在苦瓜、瓠瓜、小南瓜、茄子、菜心、蕹菜、豇豆、小白菜、芥菜、马齿苋和番木瓜等 11 种果蔬中产生 ME 变化, 可根据变化在同时检测不同种类样品的农药残留时选择代表性基质进行匹配校正曲线定量, 以提升效率。

参考文献

- [1] 杨金伟, 熊碧玉, 陆大智, 等. 农产品质量安全问题及食品检测技术发展现状、展望[J]. 食品安全导刊, 2024(16): 39–42.
- [2] YANG JW, XIONG BY, LU DZ, et al. The quality and safety of agricultural products and the development status and prospect of food detection technology [J]. Chin Food Saf Magaz, 2024(16): 39–42.
- [3] 杨景奇, 王艳楠, 任娅婷, 等. 农产品食品安全问题及食品检测技术展望[J]. 新农民, 2024(8): 25–27.
- [4] YANG JQ, WANG YN, RE YT, et al. Food safety problems of agricultural products and prospects of food detection technology [J]. New Farmers, 2024(8): 25–27.
- [5] 王瀛. 食品安全问题及食品检测技术分析[J]. 现代食品, 2023, 29(15): 115–117.
- [6] WANG Y. Analysis of food safety problems and food detection technology [J]. Mod Food, 2023, 29(15): 115–117.
- [7] YAN Z, NIE J, CHENG Y, et al. Method development, validation, and risk assessment of multiple pesticide residues of fruits in China [J]. Environ Sci Poll Res Int, 2024, 31(12): 18826–18841.
- [8] PENG S, GUOTAO D, DANQI R, et al. Pesticide residues in agricultural end-products and risk assessment for consumers in North China [J]. Environ Monitor Assess, 2023, 195(11): 1392–1392.
- [9] KLAUDIA P, NASIR S, HANNA B. A simple approach for pesticide residues determination in green vegetables based on QuEChERS and gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. J Food Composit Anal, 2022. DOI:10.1016/j.jfca.2022.104783
- [10] 司露露, 梁杨琳, 吕春秋, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法和高效液相色谱-串联质谱法快速检测蔬菜中 267 种香港规例中的农药残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(1): 122–136.
- [11] SI LL, LIANG YL, LV CQ, et al. Rapid determination of 267 kinds of Hong Kong regulatory pesticide residues in vegetables by QuEChERS combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(1): 122–136.
- [12] 伍丽君, 周劲松, 马恩耀, 等. 气相色谱-串联质谱法和高效液相色谱-串联质谱法检测大枣中 33 种禁用农药残留量[J]. 中南农业科技, 2023, 44(11): 45–48.
- [13] WU LJ, ZHOU JS, MA ENY, et al. Gas chromatography-tandem mass spectrometry and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method to detect 33 prohibited pesticide residues in jujube [J]. South-Central Agric Sci Technol, 2023, 44(11): 45–48.
- [14] ES R, KONSTANTINA N, MARILENA D, et al. Development and validation of pesticide residues determination method in fruits and vegetables through liquid and gas chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS and GC-MS/MS) employing modified QuEChERS method and a centrifugal vacuum concentrator [J]. Agriculture, 2022, 12(11): 1936.
- [15] 王红梅, 肖传勇, 张倩, 等. QuEChERS-高效液相色谱串联质谱法测定果蔬中 30 种农药残留[J]. 安徽农业科学, 2021, 49(11): 173–177.
- [16] WANG HM, XIAO CY, ZHANG Q, et al. Determination of 30 pesticide residues in fruits and vegetables by QuEChERS-high performance liquid chromatograph-tandem mass spectrometry [J]. J Anhui Agric Sci, 2021, 49(11): 173–177.
- [17] 陶媛, 胡美红, 李勇竟. QuEChERS-同位素稀释-超高效液相色谱串联质谱法同时测定植物性食品中灭蝇胺等 8 种农药残留的方法研究[J]. 安徽预防医学杂志, 2024, 30(3): 219–224, 229.
- [18] TAO Y, HU MH, LI YJ. Study on QuEChERS isotope dilution ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for simultaneous determination of eight pesticide residues' including cyromazine in plant food [J]. Anhui J Prev Med, 2024, 30(3): 219–224, 229.
- [19] LULU W, YUANXU S, XIANGJIE P, et al. Ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for quantification of pyrethroid pesticide residues in freshwater fish and shrimp [J]. J Liquid Chromatogr Relat Technol, 2024, 47(1-5): 69–79.
- [20] SONG W, LIU K, CHEN L, et al. Determination of 118 pesticide residues in urine by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2024, 42(1): 52–63.
- [21] 张方圆, 丁少曼, 李欣洁, 等. 基于 QuEChERS-高效液相色谱串联质谱法测定水果中 44 种农药残留[J]. 食品科技, 2023, 48(11): 287–295.
- [22] ZHANG FY, DING SM, LI XJ, et al. Determination of 44 pesticide residues in fruits based on QuEChERS-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Food Sci, 2023, 48(11): 287–295.
- [23] XI L, FENGZHONG W, YING C, et al. Modification and validation of the simultaneous detection of 38 pesticide residues method by ultra-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry with QuEChERS extraction in different oil crops and products [J]. Rapid Commun Mass Spectr, 2022, 36(12): e9284–e9284.
- [24] 肖蓉. 气相色谱法测定食用林产品有机磷农药残留基质效应研究[J]. 食品界, 2024(8): 120–122.
- [25] XIAO R. Study on matrix effect of organophosphorus pesticide residues in edible forest products by gas chromatography [J]. Food Ind, 2024(8): 120–122.
- [26] 张阳, 张志红. 气相色谱法测定根茎类蔬菜中有机磷农药残留的基质效应研究[J]. 食品安全导刊, 2024(12): 102–106.
- [27] ZHANG Y, ZHANG ZH. Study on matrix effect of determination of organophosphorus pesticide residues in root vegetables by gas chromatography [J]. Chin Food Saf Magaz, 2024(12): 102–106.
- [28] 李晓东, 张志龙, 王雪娇, 等. 气相色谱-质谱联用法测定蔬菜中 47 种农药的基质效应研究[J]. 现代食品, 2023, 29(12): 192–194.
- [29] LI XD, ZHANG ZL, WANG XJ, et al. Determination of matrix effects of 47 pesticides in vegetables by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Mod Food, 2023, 29(12): 192–194.
- [30] 孙羽婕, 陈璐, 王顾希, 等. 气相色谱—串联质谱法测定六类茶叶中 11 种农药的基质效应[J]. 山东化工, 2024, 53(11): 122–125, 130.
- [31] SUN YJ, CHEN L, WANG GX, et al. The matrix effects of 11 pesticides

- in 6 kinds of tea were determined by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Shandong Chem Ind, 2024, 53(11): 122–125, 130.
- [20] 周玉春, 贾韶千, 滕玉娇, 等. 基质效应对芹菜中氟虫腈及其代谢物准确定量的影响[J]. 广东化工, 2024, 51(16): 28–30.
- ZHOU YC, JIA YQ, TENG YJ, et al. Influence of matrix effect on accurate quantification of fipronil and its metabolites in celery [J]. Guangdong Chem Ind, 2024, 51(16): 28–30.
- [21] 杨凤贤, 杨熔好, 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 pesticide residue in vegetables by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Mod Food, 2024, 30(8): 213–218.
- [22] 李巧莲, 肖舒元, 王韵. LC-MS/MS法测定农药残留的基质效应研究[J]. 电大理工, 2023(1): 19–22, 33.
- LI QL, XIAO SY, WANG Y. Study on matrix effects of pesticide residues by LC-MS/MS method [J]. Stud Sci Eng Open Ed, 2023(1): 19–22, 33.
- [23] 邱世婷, 蒲凤琳, 侯雪, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定9种绿叶类蔬菜中36种农药多残留的基质效应[J]. 农药学学报, 2018, 20(5): 661–667.
- QIU ST, PU FL, HOU X, et al. Matrix effects in the analysis of 36 pesticides residues in nine kinds of green leafy vegetables by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Pestic Sci, 2018, 20(5): 661–667.
- [24] HYOSUB L, YURAN C, GEONHEE J, et al. Comparison of recovery efficiency and matrix effect reduction in pesticide residue analysis: QuEChERS with d-spe, spe, and FaPEX in apples and Korean cabbage [J]. Anal Methods: Adv Methods Appl, 2023, 15(30): 3709–3716.
- [25] QIN JA, FU YW, LU Q, et al. Matrix-matched monitoring ion selection strategy for improving the matrix effect and qualitative accuracy in pesticide detection based on UFLC-ESI-MS/MS: A case of chrysanthemum [J]. Microchem J, 2021, 160(PB): 105681.
- [26] 徐艺芮, 张雪, 王森, 等. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法测定4种蔬菜中19种农药的基质效应研究[J]. 食品安全导刊, 2024(11): 101–105.
- XU YR, ZHANG X, WANG M, et al. Determination of matrix effects of 19 pesticides in 4 vegetables by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin Food Saf Magaz, 2024(11): 101–105.
- [27] 闫君, 陈婷, 张婕, 等. 农药残留检测的基质效应研究综述[J]. 食品科技, 2024, 49(6): 335–341.
- YAN J, CHEN T, ZHANG J, et al. A Review of matrix effects in pesticide residue detection [J]. Food Sci, 2024, 49(6): 335–341.
- [28] 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, CAI ZL, et al. Research progress of matrix effect for determination of pesticide residues by chromatography [J]. Phys Test Chem Anal (Part B: Chem Anal), 2024, 60(6): 635–642.
- [29] 郭恒心, 王小娟, 郭尚文. 农药属性和基质对果蔬中多种农药残留量检测的影响[J]. 农机市场, 2024(4): 93–95.
- GUO HX, WANG XI, GUO SW. Effects of pesticide properties and substrate on the detection of pesticide residues in fruits and vegetables [J]. Agric Mach Mark, 2024(4): 93–95.
- [30] NEVISTIĆ BM, TOMAS KM. Matrix effect evaluation in GC/MS-MS analysis of multiple pesticide residues in selected food matrices [J]. Foods, 2023, 12(21): 3991.

(责任编辑: 韩晓红 蔡世佳)

作者简介



何春慧, 助理工程师, 主要研究方向为食用农产品质量与安全。

E-mail: 867016597@qq.com



王一晨, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: chenziyi13@126.com