DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20251205004
引用格式: 陈敏妮, 李欣妍, 汤祝华, 等. 分析保护剂在农药残留检测中补偿基质增强效应的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(8): 271–278.
CHEN MN, LI XY, TANG ZH, *et al*. Research progress of protectants in compensating matrix enhancement effect during pesticide residue detection [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(8): 271–278. (in Chinese with English abstract).

分析保护剂在农药残留检测中补偿基质增强效应的研究进展

陈敏妮, 李欣妍, 汤祝华, 王　丹, 符金玉, 郑开伦, 党　政*

[海南省检验检测研究院食品检验检测中心, 国家市场监督管理总局重点实验室(热带果蔬质量与安全), 海口　570314]

摘　要: 农药残留检测是保障食品质量安全的重要工作, 也是食品安全监管的重要环节, 气相色谱-质谱法是农药残留检测中普遍使用的方法, 但常存在基质增强效应的问题。基质增强效应往往会使检测结果偏大, 从而降低检测结果的准确性, 影响食品安全监管的公正性。分析保护剂法作为一种低成本、易操作、适用性强的补偿基质增强效应的方法, 受到了国内外持续的关注。本文综述了用于气相色谱-质谱法农药残留检测的分析保护剂的发现及定义、分析保护剂种类、使用方式以及其补偿基质增强效应的影响因素等。通过对分析保护剂在农药残留检测中的系统性阐述, 以期为新型分析保护剂的开发、分析保护剂法的推广使用和进一步理解基质增强效应的机制提供参考。

关键词: 气相色谱-质谱法; 农药残留; 基质效应; 分析保护剂

Research progress of protectants in compensating matrix enhancement effect during pesticide residue detection

CHEN Min-Ni, LI Xin-Yan, TANG Zhu-Hua, WANG Dan, FU Jin-Yu, ZHENG Kai-Lun, DANG Zheng*

(*Institute of Food Testing*, *Hainan Academy of Inspection and Testing*, *Key Laboratory of Tropical Fruits and Vegetables Quality and Safety*, *State Administration for Market Regulation*, *Haikou* 570314, *China*)

ABSTRACT: Pesticide residue detection is a crucial task for ensuring food quality and safety and serves as a vital component of food safety supervision and regulation. Gas chromatography-mass spectrometry is widely employed for pesticide residue detection, yet it is often susceptible to the matrix enhancement effect. Matrix enhancement effects generally lead to overestimated detection results, thereby reducing the accuracy of analytical data and compromising the impartiality of food safety supervision. As a cost-effective, easy-to-operate and highly adaptable method for compensating matrix enhancement effect, the protectants approach has received continuous attention from researchers

收稿日期: 2025-12-05
基金项目: 国家市场监管重点实验室(热带果蔬质量与安全)自主研究课题项目(ZZ-2026017, ZZ-2025009, ZZ-2023011)
第一作者: 陈敏妮(1993—), 女, 助理工程师, 主要研究方向为热带果蔬农药残留检测。E-mail: 876294614@qq.con
***通信作者:** 党政(1983—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为热带果蔬农药残留检测。E-mail: 157242355@qq.com

both at home and abroad. This paper reviewed the discovery and definition of protectants, representative compounds, methods of application, and the factors influencing their compensatory effects on matrix enhancement in the pesticide residue detection by gas chromatography-mass spectrometry. Through a systematic discussion of protectants in pesticide residue analysis, this review aims to provide insights for the development of novel protectants, promote the broader application of the protectant method, and advance the understanding of the mechanisms underlying matrix enhancement effects.

KEY WORDS: gas chromatography-mass spectrometry; pesticide residues; matrix effects; protectants

0 引 言

农药的使用减少了病虫害造成的损失，提高了农作物产量，其广泛应用所带来的农药残留会对公众健康构成危害风险[1]。基于食品安全监管考虑，GB 2763—2026《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》规定了食品中的农药最大残留限值，准确的农药残留检测结果对食品农药安全监管具有重大意义。气相色谱法(gas chromatography, GC)及气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)具有检测时间短、定性和定量准确等优点，是农药残留分析中常用的仪器，但其存在的基质增强效应会使检测结果发生偏离，从而造成检测数值不准确，甚至实验结论不符的不良后果。分析保护剂法是针对基质增强效应产生原因而发明的一种补偿基质增强效应影响的方法，应用分析保护剂可有效纠正因基质增强效应带来的结果偏差。

尽管经过多年的研究发展，分析保护剂法在 GC 检测农药残留已经取得了很大的进展，其应用价值也越来越高，但在实际检测工作中并没有得到广泛的推广和应用。本文通过对分析保护剂在农药残留检测中的应用进行系统性阐述，以期为分析保护剂法的推广使用，新型分析保护剂法的开发和进一步理解基质增强效应的机制提供参考。

1 基质增强效应的定义、形成机制及补偿方式

按照美国临床实验室标准化委员会和欧盟农药残留分析质量控制规程的定义，基质效应是指样品中的一种或多种非待测组分对待测物质量或浓度测定准确度的影响。按照影响结果，可分为基质增强效应和基质减弱效应，在气相色谱及质谱中常为基质增强效应[2−5]，其表现为相同浓度的待测物在纯溶剂中峰形差、响应值低，而在基质中这些指标会变好。所以在使用纯试剂配制的标准曲线校正样品时，样品待测物数值会偏大，ERNEY 等[6]在 1993 年的研究中将这种现象定义为基质增强色谱响应。

基质增强效应的产生机制目前还未明确。ERNEY 等[6]首次对基质效应形成机制进行了理论推测：样品基质共同进样时，基质中的某些成分通过覆盖气相色谱系统中的活性位点而使得更多的目标分析物进入到检测器中，这些成分也会使目标分析物(农药)避免热分解从而表现为基质增强效应。ANASTASSIADES 等[7]进一步阐述了基质效应形成机制，他们认为气相色谱系统中的活性位点是进样口及色谱柱中的金属离子、硅烷基以及重复进样累积的不挥发物质。基质中能保护目标分析物的是带有羟基的化合物，其能与活性位点产生氢键，消除活性位点对待测化合物的影响。在党政等[8]的研究中，气相色谱质谱仪中的环境自由基也是不可忽视的活性位点，该研究认为环境自由基具有强氧化性，会导致目标分析物降解或减少。

目前消除基质效应影响的主要方法有分析物保护剂法[9]、基质匹配标准溶液校正法[10−11]、基质净化法[12−13]、直接稀释法[14]、同位素内标法[15−17]、标准加入法[18−20]等。分析保护剂法与基质匹配标准溶液匹配法类似，不是致力于消除基质增强效应，而是致力于利用基质增强效应的优势(更好的峰形，更灵敏的响应值)取得更准确的检测结果。而且因其操作简单，使用成本低，适用于各种样品基质，分析保护剂法受到越来越多的关注[21−22]。

2 分析保护剂的应用研究

2.1 分析保护剂的定义及发现

分析保护剂是指在检测系统中使用的一种或多种物质，这些物质有类基质作用，他们能与待测物竞争进样口、色谱柱或检测系统中的活性位点，减少待测物吸附或热分解，这种保护作用能补偿基质效应带来的不良影响。

自上个世纪起就有分析保护剂的相关研究，ERNEY 等[23]最早提出分析保护剂的概念，并且给出结论：“由于农药及基质的物理和化学性质广泛，因此不太可能存在任何单一化合物能够完全解决基质诱导色谱增强效应的问题。ANASTASSIADES 等[7]在 2003 年进一步研究了基质效应形成机制及基质添加剂相关概念后总结了分析保护剂的特性：(1)不应与溶液或待测物发生反应，不会引起待测物降解；(2)不应干扰检测(因此其质谱中的离子应具有低强度，低质量)；(3)具有一定挥发性，不会在气相色谱系统中聚集；

(4)经济且便于获得; (5)具有强烈的色谱增强效应; (6)其挥发性与受保护的目标分析物挥发性类似。在研究中发现: (1)多羟基的化合物通常比其他类型的化合物具有更好的效果; (2)多糖和糖内酯综合影响最好; (3)分析保护剂能更好地保护挥发性相似的农药; (4)分析保护剂浓度越大, 一般增强效果越大。根据这些特性, 3-乙氧基-1,2-丙二醇、古洛糖酸-内酯和山梨醇等化合物作为优秀的分析保护剂被筛选出来[24], 三者组合使用可满足不同化学性质农药的检测。而后, 随着分析保护剂法研究的不断深入, 更多种类的新型分析保护剂逐渐被发现及应用。

2.2　分析保护剂的种类

传统的糖类衍生物保护剂有 3-乙氧基-1,2-丙二醇、古洛糖酸-内酯和 *D*-山梨醇等, 在不同基质(包括果蔬[25–27]、中药材[28]、果汁[29]、大米[30])农药残留测定中被证实具有满意的补偿效果。其中, 挥发性最强的 3-乙氧基-1,2-丙二醇对低沸点农药最为有效, 例如敌敌畏、甲胺磷、乙酰甲胺磷、速灭磷等, 挥发性中等的古洛糖酸-内酯, 则可保护抗蚜威、乐果、氧乐果、二嗪磷、腐霉利等农药, 而山梨糖醇对沸点较高的农药才有保护作用, 如溴氰菊酯、氰戊菊酯、高效氯氟氰菊酯等, 故而当这 3 种不同性质的分析保护剂组合使用时, 可用于多种不同保留时间的农药残留检测。然而这 3 种保护剂也存在着弊端, 因其均具有亲水性, 在使用过程中难以避免会将水带入到色谱系统中[28–30], 造成质谱灯丝寿命缩短、毛细管柱柱效降低等不良后果。另外, 这些常规保护剂对碱性分析物的保护作用有限[31–32], 包括噻苯达唑、抑霉唑和抗蚜威等碱性农药, 以及喹啉等杂环芳香胺类化合物。

鉴于传统分析保护剂的亲水性质弊端, 改善型分析保护剂陆续被开发, 一种是增强型多羟基复合保护剂, 如 *D*-泛醇和二(2-羟乙基)亚氨基三(羟甲基)甲烷[33], 其含有多羟基和胺基或酰胺基, 这使得其在有机试剂中溶解性更好。另一种是基质模拟剂, 如聚乙二醇 400 和橄榄油及某些富含天然活性物质的天然物质。在许秀丽等[34]的研究中, 聚乙二醇 400 可较好保护出峰非较晚的农药, 橄榄油则保护出峰较晚的农药, 在此类组合中, 橄榄油虽易于获得, 但即使使用质谱仪器, 其复杂组分也可能与某些农药产生干扰[35]。而富含活性物质的天然物质, 对于某些难检定的农药有优异的保护效果。RAHMAN 等[36]在测定胡椒中易受热分解的特丁磷及其代谢物时发现胡椒基质或加入传统的分析保护剂都不能有效保护分析物免受分解, 但使用胡椒叶基质作为分析保护剂时获得了很好的效果。类似的情况还有茴香籽提取物[37]。这些天然成分保护剂可有效地解决基质难匹配的样品检测, 但因其在系统中引入了非挥发性物质, 在使用过程中应适当增加系统维护及保养的频次。

靶向型分析保护剂则是具有针对性保护效果的一类分析保护剂, 最常研究的是碱性胺基保护剂, 如精胺、噻苯达唑、三(2-氨基乙基)胺、1,11-二氨基十一烷等[38–39]。这类保护剂针对性极强, 特别适用于保护含氮碱性化合物, 其机制是通过碱性胺基官能团与 GC 系统酸性位点(硅醇基)发生强特异性相互作用(氢键/酸碱作用), 从而“化学屏蔽”这些活性位点。

最新研究的疏水型分析保护剂是疏水性深共晶溶剂(hydrophobic deep eutectic solvents, HDESs)。这是一种新型的既可作为提取剂又可提供保护的功能化分析保护剂。深共晶溶剂是由两种或多种纯的化合物(氢键供体和氢键受体)以特定的摩尔比混合后, 形成的一种熔点显著低于其任一单独组分的液态混合物, 其与传统挥发性有机溶剂相比, 蒸汽压极低, 不易挥发, 减少了空气污染和吸入风险, 常用作萃取剂[40–44]。XUEMIN 等[45]使用薄荷醇/葵酸作为提取试剂及分析保护剂, 用于检测番茄中的除虫菊酯农药, 不仅提取效果良好, 也显著增强了农药在质谱中的响应值。在另一个研究中, 薄荷醇/辛酸低共熔溶剂作为分析保护剂, 也显著地增强了苹果基质中 8 种氨基甲酸酯在气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)中的响应值[46]。值得注意的是, 使用疏水性深共晶溶剂作为分析保护剂时, 应重点关注氢键供体和受体摩尔比[47]。

因此, 分析保护剂的类型也慢慢地从广谱但有限制的化学氢键屏蔽(多羟基类)及经验性、非特异性的基质模拟剂发展到了靶向性更强的化学相互作用的类型(碱性胺基类)到多功能集成介质(如可设计的疏水性深共晶溶剂)拓展。

2.3　分析保护剂的使用方式

传统的分析保护剂法使用方式是配制一定浓度的单一分析保护剂或混合分析保护剂溶液, 在每一个测试样品中添加一定量的保护剂, 混匀后共同进样。绝大部分的分析保护剂的使用都是采用这种方式[48]。

更为经济便捷的分析保护剂使用方式是单独进样。有研究参考进样前预跑基质会改善后续序列样品基质效应的研究, 在序列开始前先进样分析保护剂以此来掩蔽色谱系统中的活性位点, 从而保护后续进样的待测液农药, 例如只需要少量的 *D*-山梨醇就能对后续 50 次进样起到保护作用[49], 同样的保护效果在 RUTKOWSKA 等[50]的研究中也得到证实。这种分析保护剂的使用方式与传统的使用方式相比, 不仅可节约大量的样液制备时间与节省分析保护剂, 也可作为仪器长时间运行中校正系统的一种手段, 但其对于每一个进样的保护效果可能不如传统使用方式。

随着检测仪器的进步, 新型高效的分析保护剂使用方式也出现了。夹心进样法(sandwich injection, SI)是 GC

或 GC-MS 检测时一种由自动进样器程序控制的液体进样技术，通过进样针分层吸取进样液体，第一层吸取分析保护剂，第二层吸取样品，第三层吸取保护剂或溶剂，这样的使用方式使得分析保护剂在样品前后均形成“保护层”。先进样的分析保护剂覆盖系统中的活性位点，即发生钝化效应，使得随后进入的样品免受吸附或分解，后一层分析保护剂则进一步确保残留活性位点被封闭。MOSTAFA[51]研究了分析保护剂夹心进样法对系统长时间进样所发生的信号漂移的影响(漂移是指同一批次中两个相邻校准点之间的校正浓度差异)，首次证实采用夹心进样法可显著降低长时间进样时的信号漂移，其结果表明即使在空白基质匹配的曲线校准下，受保护的加标样品在漂移和精密度上显著好于非受保护的加标样品。

这些新型分析保护剂使用方式，包括预先进样法和夹心进样法，都表明了分析保护剂不仅是在待测物被检测时施行保护，更与仪器的检测环境有关。分析保护剂可通过改善仪器系统内部环境起到对待测物的保护作用。

3 分析保护剂补偿基质增强效应影响因素

3.1 分析保护剂的性质

分析保护剂补偿基质增强效应的原理较为复杂，目前尚无定论，但可以确认的是分析保护剂的效果与其本身的化学性质密切相关，包括氢键结合能力、挥发性、酸碱性等。

主流的观点认为氢键结合能力是决定其保护力强弱最主要的因素之一。不论是传统的分析保护剂还是目前新兴的种类，大多数都具有很强的氢键结合能力，例如 3-乙氧基-1,2-丙二醇、古洛糖酸-内酯、*D*-山梨醇、*D*-泛醇、二(2-羟乙基)亚氨基三(羟甲基)甲烷和共晶溶剂等。这种保护剂对因氢键结合原因导致基质效应的农药最为有效，包括有机磷类、氨基甲酸酯类、酸性除草剂等类型农药，如马拉硫磷、对硫磷、杀扑磷、甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧乐果、乐果等[25–26,34]。

分析保护剂的挥发性与酸碱性则是与被保护的农药的性质有关。研究发现分析保护剂的保护效果与待测农药的挥发性(或保留时间)是否相似有关，其保留时间与待测农药越相近，其补偿效果越好，例如，3-乙氧基-1,2-丙二醇对出峰较早的农药有较好的保护效果，*D*-山梨醇对出峰时间较晚的农药有较好的保护效果[7,24,34]。古洛糖酸-*γ*-内酯对保留时间位于前部和中部农药的基质补偿作用较好[29]。目前使用分析物保护剂法检测多农药残留，常使用混合型分析保护剂而非单一性分析保护剂，只有混合了不同挥发性的分析保护剂才可对不同出峰时间的农药进行保护。分析保护剂的酸碱性是否与待保护农药相匹配也是影响补偿效果的原因之一。克菌丹、敌菌丹、灭菌丹等 pH 依赖性农药在气相多残留分析中易降解(尤其在碱性高温条件)，而莽草酸可作为碱不稳定农药的分析保护剂可在整个检测过程中提供保护[52]。

因此，在使用分析保护剂法检测农药残留时，应根据待测农药的氢键结合能力、挥发性及耐酸碱性等性质，选择适合的分析保护剂。

3.2 分析保护剂的浓度

刘桂宁等[28]、周进杰等[29]和喻玲等[30]采用 GC-MS/MS 研究分析保护剂的浓度与改善基质增强效应的关系，结果显示分析保护剂的浓度对补偿基质效应效果有很大影响。分析保护剂浓度过低，起不到显著的保护效果，达不到补偿作用[28]，而浓度过高除了补偿效果会变低，还会产生其他负面效果，比如会出现分裂峰[9]、保留时间偏移[29]、出现抑制效应等[28]。另外，实践表明，低浓度待测农药的检测结果受基质效应影响较大，添加适量分析保护剂可明显补偿其基质增强效应，而当待测农药浓度足够大时，农药基质效应变小[53–54]，可能原因是活性位点消耗的待测农药占比远小于剩余的待测农药[27–28]，这种情况下，添加分析保护剂对改善峰响应值帮助较小。

因此，在使用分析保护剂时，可通过比较不同浓度的分析保护剂的基质效应改善效果，找到最佳的分析保护剂使用浓度。

3.3 分析保护剂作用体系

分析保护剂的作用体系是指分析保护剂所作用的样品基质及溶剂。不同的基质的水分、糖类、油脂、有机酸、果胶、多酚、色素、萜类及蛋白质等的含量不同，使得农药在不同的基质中呈现出不同的基质效应，例如杀螟硫磷在富含糖类化合物和水分的西瓜中基质效应不明显，而在含有大量萜类和酯类化合物的柑橘类水果中，基质效应则较为突出[54]。有机磷农药不论在普通基质还是复杂基质中，分析保护剂法都具有显著效果，而有机氯和菊酯类农药则效果各异[7]。对于葱、姜、韭菜等复杂基质，*L*-古洛糖酸 *γ*-内酯对滴滴涕的基质补偿作用并不明显，而在中药材桂皮基质中，滴滴涕的基质效应补偿效果明显[9]。因此，在选用分析保护剂种类时，要考虑到其作用基质的影响，根据不同的基质，筛选不同的保护剂。此外，在应用分析保护剂同时检测多种基质农药残留时，对于高色素、高糖类、高油脂、高蛋白质的复杂基质净化强度要与简单基质有所区别。例如，对于深色果蔬，可参照 GB 23200.113—2026《食品安全国家标准 植物源性食品中 242 种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法》QuEChERS 法，额外使用石墨化炭黑来去除色素。

除了基质影响，溶剂也会影响分析保护剂的保护表

现。SOLIMAN 等[55]对比了 13 种分析保护剂在不同溶剂中的表现, 发现乙腈对极性分析保护剂的敏感性最高, 其次是丙酮、乙酸乙酯, 最后是正己烷。在没有分析保护剂的情况下, 农药在正己烷中的峰形最佳, 其次是乙酸乙酯、丙酮, 最后是乙腈。该研究还通过夹心进样法对比了在不同分析保护剂的溶剂与校准溶剂组合下, QuEChERS 提取物校准与溶剂校准相比农药基质效应的不同, 其实验结果表明, 选择合适的校准溶剂和样品溶剂, 可以显著提升分析保护剂的使用效果。

4　结束语

在 GC 和 GC-MS 检测中基质增强效应难以避免, 其带来定量不准确的影响受到越来越多研究者与监管人员的重视。虽然目前常用的基质增强效应补偿方法是基质匹配标准溶液校正法, 但在多数一线的检测工作中, 同时检测的样品批数及样品基质种类往往数量极多, 检测的准确性及时效性又都有严格的要求, 难以获得所有样品种类的空白基质。因此, 分析保护剂法是解决 GC 和 GC-MS 检测农药残留基质增强效应的较为经济便捷的方法。本文系统地总结了近年所使用的分析保护剂, 对它们的使用方式和影响因素进行了分析。相信随着对 GC 和 GC-MS 检测农药残留的基质效应产生机制研究的深入以及新技术、新材料的发展, 未来会有更加普适及高效的分析保护剂得到应用, 无论是一线检测工作还是前端科研, 基质增强效应都会得到较好的补偿和控制。

参考文献

[1] 赖宣丞, 蔡月, 黎承, 等. 2020—2022 年海南省市售蔬菜农药残留调查及风险评估[J]. 湖北农业科学, 2024, 63(9): 185–190.
LAI XC, CAI Y, LI C, *et al.* Investigation and risk assessment of pesticide residues in commercially available vegetables in Hainan Province from 2020 to 2022 [J]. Hubei Agricultural Sciences, 2024, 63(9): 185–190.

[2] 陈鹏. 气质联用和液质联用中基质效应研究进展[J]. 天津药学, 2020, 32(4): 67–72.
CHEN P. Study on matrix effect in GC-MS and LC-MS [J]. Tianjin Pharmacy, 2020, 32(4): 67–72.

[3] 黄志星, 李纯, 栗建明, 等. GC-MS/MS 及 LC-MS/MS 法测定山慈菇中 33 种禁用农药残留量[J]. 今日药学, 2025, 35(4): 271–279.
HUANG ZX, LI C, LI JM, *et al*. Determination of 33 banned pesticides residue in Shancigu by GC-MS/MS and LC-MS/MS[J]. Pharmacy Today, 2025, 35(4): 271–279.

[4] KWON H, LEHOTAY SJ, GEIS-ASTEGGIANTE L. Variability of matrix effects in liquid and gas chromatography-mass spectrometry analysis of pesticide residues after QuEChERS sample preparation of different food crops [J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1270: 235–245.

[5] LIU R, PAN L, QIN Y, *et al*. Systematic investigation into matrix effect compensation in the GC-MS analysis of flavor components using analyte protectants[J]. Talanta, 2025, 291: 127818.

[6] ERNEY DR, GILLESPIE AM, GILVYDIS DM, *et al*. Explanation of the matrix-induced chromatographic response enhancement of organophosphorus pesticides during open tubular column gas chromatography with splitless or hot on-column injection and flame photometric detection [J]. Journal of Chromatography A, 1993, 638(1): 57–63.

[7] ANASTASSIADES M, MASTOVSKA K, LEHOTAY SJ. Evaluation of analyte protectants to improve gas chromatographic analysis of pesticides[J]. Journal of Chromatography A, 2003, 1015(1-2): 163–184.

[8] 党政, 梁晓涵, 陈敏妮, 等. 特丁基对苯二酚作为气相色谱质谱分析邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的基质保护剂[J]. 大众标准化, 2024(24): 159–161.
DANG Z, LIANG XH, CHEN MN, *et al.* Tert-butylhydroquinone as a matrix protective agent for the analysis of di(2-ethylhexyl) phthalate by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Popular Standardization, 2024 (24): 159–161.

[9] 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 Science and Technology, 2024, 49(6): 335–341.

[10] 谭洁, 韦卓才, 黄丽, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法检测 10 种绿叶菜中 21 种农药残留的基质标准曲线研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(17): 40–47.
TAN J, WEI ZC, HUANG L, *et al.* Matrix-matched calibration curves for determination of 21 kinds of pesticide residues in 10kinds of green leafy vegetables by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(17): 40–47.

[11] YANWEI F, JING Z, JIAAN Q, *et al*. Representative matrices for use in matrix-matched calibration in gas chromatography-mass spectrometry for the analysis of pesticide residues in different types of food-medicine plants [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2022, 111: 104617.

[12] 许芮菡, 谢倩文, 李旭军, 等. 基于多壁碳纳米管改进 QuEChERS 法结合气相色谱-串联质谱检测茶叶中 10 种拟除虫菊酯类农药残留[J]. 色谱, 2022, 40(5): 469–476.
XU RH, XIE QW, LI XJ, *et al.* Modified QuEChERS method based on multi-walled carbonnanotubes coupled with gas chromatography-tandemmass spectrometry for the detection of 10 pyrethroidpesticide residues in tea [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2022, 40(5): 469–476.

[13] 陈彬, 杨俊, 蒋林惠, 等. 多壁碳纳米管气质法快筛韭菜中 32 种农药

残留[J]. 食品工业, 2021, 42(6): 463–467.
CHEN B, YANG J, JIANG LH, *et al*. Rapid determination of 32 pesticides in leek by multiwall carbon nanotubes with GC-MS/MS [J]. The Food Industry, 2021, 42(6): 463–467.

[14] 黄松, 宋安华, 陈穗, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定油麦菜中农药多残留的基质效应[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(12): 3863–3868.
HUANG S, SONG ANH, CHEN S, *et al*. Determination of matrix effects of pesticide multi-residues in lettuces by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2019, 10(12): 3863–3868.

[15] TSUCHIYAMA T, KATSUHARA M, NAKAJIMA M. Compensation of matrix effects in gas chromatography–mass spectrometry analysis of pesticides using a combination of matrix matching and multiple isotopically labeled internal standards [J]. Journal of Chromatography A, 2017, 1524: 233–245.

[16] TREVISAN STM, OWEN WR, CALATAYUD-VERNICH P, *et al*. Pesticide analysis in coffee leaves using a quick, easy, cheap, effective, rugged and safe approach and liquid chromatography tandem mass spectrometry: Optimization of the clean-up step [J]. Journal of Chromatography A, 2017, 1512: 98–106.

[17] WANG J, HE Z, WANG L, *et al*. Automatic single-step quick, easy, cheap, effective, rugged and safe sample preparation devices for analysis of pesticide residues in foods [J]. Journal of Chromatography A, 2017, 1521: 10–18.

[18] FRENICH GA, VIDAL MLJ, MORENO FLJ, *et al*. Compensation for matrix effects in gas chromatography–tandem mass spectrometry using a single point standard addition [J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(23): 4798–4808.

[19] 胡西洲, 彭西甜, 张仙, 等. QuEChERS-稀释标准添加校准法测定黄瓜中 19 种农药残留[J]. 分析试验室, 2022, 41(10): 1174–1179.
HU XZ, PENG XT, ZHANG X, *et al*. Determination of 19 pesticide residues in cucumber by QuEChERs combinedwith dilution standard addition calibration method [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2022, 41(10): 1174–1179.

[20] 武源, 覃慧丽. 基于标准加入法的改进计算公式测定苹果中毒死蜱、戊唑醇残留量[J]. 现代农药, 2021, 20(4): 40–44.
WU Y, QIN HL. Determination of chlorpyrifos and tebuconazole residues in apples by improved formula based on standard addition method [J]. Modern Agrochemicals, 2021, 20(4): 40–44.

[21] 刘小丽, 刘尚伟. 果蔬产品中甲基异柳磷残留测定新方法研究与应用[J]. 农业与技术, 2024, 44(24): 24–27.
LIU XL, LIU SW. Research and application of a new method for determination of methylisofenphos residues in fruits, vegetables, and their products [J]. Agriculture and Technology, 2024, 44(24): 24–27.

[22] 朱正伟, 张亚珍, 陈锂, 等. GC-MS/MS 和 GC-Q-TOF/MS 对蔬菜中农药残留快速筛查确证[J]. 食品工业, 2021, 42(4): 491–496.
ZHU ZW, ZHANG YZ, CHEN L, *et al*. Rapid screening and confirmation of pesticides in vegetables using GC-MS/MS coupled with GC-Q-TOF/MS [J]. The Food Industry, 2021, 42(4): 491–496.

[23] ERNEY DR, POOLE CF. A study of single compound additives to minimize the matrix induced chromatographic response enhancement observed in the gas chromatography of pesticide residues [J]. Journal of High Resolution Chromatography, 2015, 16(8): 501–503.

[24] KATERINA M, STEVEN JL, MICHELANGELO A. Combination of analyte protectants to overcome matrix effects in routine GC analysis of pesticide residues in food matrixes [J]. Analytical Chemistry, 2005, 77(24): 8129–8137.

[25] 黄宝勇, 潘灿平, 张微, 等. 应用分析保护剂补偿基质效应与气相色谱-质谱快速检测果蔬中农药多残留[J]. 分析测试学报, 2006(3): 11–16.
HUANG BY, PAN CP, ZHANG W, *et al*. Rapid determination of 45 pesticide residues in fruits and vegetables by dispersive PSA cleanup and gas chromatography-mass spectrometry with correction of matrix effects [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2006(3): 11–16.

[26] 林晓燕, 曹赵云, 牟仁祥, 等. 两种基体改进剂在蔬菜样品农药残留基质效应中的补偿作用[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(12): 2439–2448.
LIN XY, CAO ZY, MOU RX, *et al*. Compensation of two matrix modifiers for matrix effect in determination of pesticide residues in vegetable samples [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, 34(12): 2439–2448.

[27] 王建国, 魏玉霞. 分析保护剂补偿基质效应-气相色谱-串联质谱法测定水果中 27 种有机磷农药[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(18): 2603–2606.
WANG JG, WEI YX. Determination of 27 organophosphorus pesticides in fruits by gas chromatography-tandem mass spectrometry with analyte protectants [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2016, 26(18): 2603–2606.

[28] 刘桂宁, 尤兰花, 陈伟洁, 等. 分析保护剂对中药材桂皮中有机氯农药残留检测基质效应的补偿作用研究[J]. 分析仪器, 2018, (3): 119–123.
LIU GN, YOU LH, CHEN WJ, *et al*. Study on the compensatory effect of protective agents on matrix effects in the detection of organochlorine pesticide residues in the Chinese herbal medicine cinnamon [J]. Analytical Instrumentation, 2018(3): 119–123.

[29] 周进杰, 侯亚龙, 黄伟, 等. 分析保护剂在樱桃浓缩汁中农药残留检测的应用[J]. 现代农药, 2018, 17(3): 38–42.
ZHOU JJ, HOU YL, HUANG W, *et al*. Application of analyte protectants in determination of pesticide residues in cherry condensed juice [J]. Modern Agrochemicals, 2018, 17(3): 38–42.

[30] 喻玲, 张蕊, 朱琳, 等. 分析保护剂对大米中农药残留检测(GC-MS/MS)基质效应补偿作用的评价及应用研究[J]. 中国粮油学报, 2024, 39(3): 182–191.
YU L, ZHANG R, ZHU L, *et al*. Evaluation and application of analyte protectants on matrix effect compensation of pesticide residue detection (GC-MS/MS) in rice [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2024, 39(3): 182–191.

[31] RODRÍGUEZ-RAMOS R, LEHOTAY SJ, MICHLIG N, *et al*. Critical review and re-assessment of analyte protectants in gas chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2020, 1632: 461596.

[32] HRISTOZOVA TAD, SIMITCHIEV KK, KMETOV VJ, *et al*. Compatibility of cloud point extraction with gas chromatography : Matrix effects of Triton X-100 on GC-MS and GC-MS/MS analysis of organochlorine and organophosphorus pesticides [J]. Talanta, 2024, 269: 125445.

[33] 罗茜, 郭洪梅, 蔡函青, 等. 分析保护剂补偿基质效应 GC-MS/MS 测定果蔬中 24 种有机磷农药残留[J]. 中国测试, 2023, 49(7): 69–75
LUO X, GUO HM, CAI HQ, *et al*. Determination of 24 organophosphorus pesticide residues in fruits and vegetables by GC-MS/MS based on matrix effect compensation of analyte protectant [J]. China Measurement & Test, 2023, 49(7): 69–75.

[34] 许秀丽, 赵海香, 李礼, 等. 分析保护剂补偿基质效应-气相色谱-质谱法快速测定水果中 40 种农药残留[J]. 色谱, 2012, 30(3): 267–272.
XU XL, ZHAO HX, LI L, *et al*. Rapid determination of 40 pesticide residues in fruits using gas chromatography-mass spectrometry coupled with analyte protectants to compensate for matrix effects [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2012, 30(3): 267–272.

[35] WANG Y, JIN HY, MA SC, *et al*. Determination of 195 pesticide residues in Chinese herbs by gas chromatography–mass spectrometry using analyte protectants [J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(2): 334–342.

[36] RAHMAN MM, CHOI JH, EL-ATY AMA, *et al*. Pepper leaf matrix as a promising analyte protectant prior to the analysis of thermolabile terbufos and its metabolites in pepper using GC-FPD [J]. Food Chemistry, 2012, 133(2): 604–610.

[37] AL-SALEH HA, AL-JAHDALI HAS, AL-MOUSA MST,, *et al*. Fennel-seeds extract as an analyte protectant for the GC-MS/MS residue analysis of 182 pesticide in strawberries: Comparing the manual mixing and sandwich injection [J]. Journal of Chromatography Open, 2022, 2: 100056.

[38] QIN Y, WANG X, PAN L, *et al*. Systematic investigation of analyte protectants to overcome matrix effects for gas chromatographic analysis of tobacco alkaloids and primary aromatic amines across diverse matrices [J]. Talanta, 2026, 302: 129343.

[39] CÉDRIC P, VÉRONIQUE B. Use of spermine and thiabendazole as analyte protectants to improve direct analysis of 16 carbamates by gas chromatography-mass spectrometry in green vegetable matrices [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, 394(4): 1147–59.

[40] KHEZELI T, DANESHFAR A, SAHRAEI R. Emulsification liquid–liquid microextraction based on deep eutectic solvent: An extraction method for the determination of benzene, toluene, ethylbenzene and seven polycyclic aromatic hydrocarbons from water samples [J]. Journal of Chromatography A, 2015, 1425: 25–33.

[41] 赵桐桐, 张冬昊, 郭振福, 等. 低共熔溶剂液相微萃取技术测定 5 种杀菌剂农药残留分析方法[J]. 现代食品科技, 2019, 35(8): 281–286.
ZHAO TT, ZHANG DH, GUO ZF, *et al*. A liquid-phase microextraction method based on deep eutectic solvents determination for five kinds of fungicides residues [J]. Modern Food Science and Technology, 2019, 35(8): 281–286.

[42] 陈梦轩, 吴友谊, 周韫璐, 等. 基于低共熔溶剂的涡旋辅助悬浮固化-分散液液微萃取/高效液相色谱法测定水中三氯生与三氯卡班[J]. 分析测试学报, 2020, 39(4): 507–513.
CHEN MX, WU YY, ZHOU YL, *et al*. Determination of triclosan and triclocarban in water samples by high-performance liquid chromatography with dispersive liquid-liquid microextraction based onvortex-assisted solidification of floating deep eutectic solvent [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2020, 39(4): 507–513.

[43] 张仙, 胡西洲, 郑丹, 等. 基于疏水性低共熔溶剂分散液液微萃取气相色谱-串联质谱法测定水中拟除虫菊酯农药残留[J]. 分析试验室, 2025, 44(6): 881–887.
ZHANG X, HU XZ, ZHENG D. *et al*. Determination of pyrethroid pesticide residues in water by hydrophobic deepeutectic solvent based dispersive liquid-liquid microextraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2025, 44(6): 881–887.

[44] 李芳芳, 田其燕, 陈克云, 等. 基于疏水性低共熔溶剂的分散液液微萃取结合气相色谱-串联质谱法测定肉及肉制品中拟除虫菊酯农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(17): 5679–5687.
LI FF, TIAN QY, CHEN KY, *et al*. Determination of pyrethroid pesticide residues in meat and meat products by gas chromatography-tandem mass spectrometry with hydrophobic deepeutectic solvent-dispersive liquid-liquid microextractio [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2022, 13(17): 5679–5687.

[45] XUEMIN Y, BEIBEI Y, JIAHUI X, *et al*. A modified quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method with hydrophobic natural deep eutectic solvent as extractant and analyte protectant for analyzing pyrethroid residues in tomatoes [J]. Journal of Separation Science, 2020, 43(17): 3546–3554.

[46] 叶学敏, 张玉桢, 徐家辉, 等. 薄荷醇/有机酸低共熔溶剂在氨基甲酸

酯检测中的应用[J]. 发酵科技通讯, 2025, 54(2): 85–89.
YE XM, ZHANG YZ, XU JH, *et al*. Study of menthol/organic acid deep eutectic solvents served as both extractants and analytical protectants in carbamates analysis [J]. Bulletin of Fermentation Science and Technology, 2025, 54(2): 85–89.

[47] REN X, YAO Y, WU X, *et al*. Analysis of 16 pesticides in chive, cowpea and cabbage using a modified QuEChERS method with hydrophobic deep eutectic solvents as analyte protectants by GC-MS/MS [J]. Microchemical Journal, 2025, 215: 11439.

[48] 王玮, 赵莹, 郭蓉, 等. QuEChERS-三重四极杆-气质联用法测定西洋参中 227 种农药残留[J]. 药物分析杂志, 2023, 43(11): 1897–1908.
WAND W, ZHAO Y, GUO R, *et al*. Determination of 227 pesticide residues in panacis quinquefolii radixby QuEChERS-triple quadrupole-gas chromatography [J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2023, 43(11): 1897–1908.

[49] YUDTHAVORASIT S, MEECHAROEN W, LEEPIPATPIBOON N. New practical approach for using an analyte protectant for priming in routine gas chromatographic analysis [J]. Food Control, 2015, 48: 25–32.

[50] 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 Chemistry, 2018, 279: 20–29.

[51] MOSTAFA S. Sandwich injection and analyte protectants as a way to decrease the drift due to matrix effect between bracketing calibration in GC-MS/MS: A case study [J]. Talanta, 2021, 225: 121970.

[52] 刘小丽, 王丽娟, 段鹿梅, 等. 6 种复合分析保护剂在果蔬农药残留检测中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(22): 143–151.
LIU XL, WANG LJ, DUAN LM, *et al*. Application of 6 kinds of composite analytical protective agents in pesticide residuedetection of fruits and vegetables [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(22): 143–151.

[53] 刘燕, 张红妮, 程超, 等. QuEChERS-GC-MS/MS 法测定 6 种蔬菜中农药残留的基质效应[J]. 食品工业, 2025, 46(2): 301–305.
LIU Y, ZHANG HN, CHENG C, *et al.* Determination of matrix effect of pesticide residues in 6 vegetables by QuEChERS GC-MS/MS method [J]. The Food Industry, 2025, 46(2): 301–305.

[54] 张雨梦, 杨铭, 刘嘉琳, 等. 不同水果中有机磷农药基质效应的探究[J]. 食品安全导刊, 2025, 19(24): 95–100.
ZHANG YM, YANG M, LIU JL, *et al.* Investigation on the substrate effects of organophosphorus pesticides in different fruits [J]. China Food Safety Magazine, 2025, 19(24): 95–100.

[55] SOLIMAN M, KHORSHID MA, ABO-ALY MM. Combination of analyte protectants and sandwich injection to compensate for matrix effect of pesticides residue in GC-MS/MS [J]. Microchemical Journal, 2020, 156: 104852.

(责任编辑: 韩晓红 蔡世佳)