

新烟碱类农药残留检测中基质效应的 影响及校正

史海传, 郜效儒, 袁方正, 朱 振, 隗 玉, 高艾英*

[泰安市食品药品检验检测研究院(泰安市纤维检验所), 泰安 271000]

摘要: **目的** 探究基质效应对生姜、香蕉中吡虫啉、噻虫嗪、噻虫胺定量分析结果的影响和影响基质效应的因素, 并提出补偿基质效应的方法。 **方法** 采用 QuEChERS 法前处理, 用液相色谱-串联质谱法测定并计算基质效应, 通过溶剂标、基质标分别校正样品和质控验证基质标校正可行性。 **结果** 基质标校正的标准曲线的线性均在 0.999 以上; 测得样品结果的精密度优于溶剂标, 相对标准偏差在 2.1%~8.3% 之间; 测得质控样品的回收率在 86.7%~103.0% 之间。基质效应会影响定量分析的标准曲线线性、精密度和准确度, 同时基质效应会受到基质浓度、基质种类、基质个体差异和农药结构的影响。基质标校正的标准曲线线性、精密度、准确度明显优于溶剂标, 采用基质标校正可有效补偿定量分析中基质效应对准确度和精密度的影响。 **结论** 本研究结果为新烟碱类化合物实际分析检测中基质效应的评估提供了依据, 为得到更为精准的定量结果提供了方向。

关键词: 新烟碱类杀虫剂; 农药残留检测; 基质效应; 液相色谱-串联质谱法

Influence and correction of matrix effect in the neonicotinoid pesticides residue analysis

SHI Hai-Chuan, GAO Xiao-Ru, YUAN Fang-Zheng, ZHU Zhen, WEI Yu, GAO Ai-Ying*

[Tai'an Institute for Food and Drug Control (Tai'an Fiber Inspection Institute), Tai'an 271000, China]

ABSTRACT: Objective In the present paper, the influences of matrix effect (ME) to the quantification of imidacloprid, thiamethoxam and clothianidin in ginger and banana were evaluated, and especially, the influencing factors and compensating means of matrix effect in LC-MS/MS analysis were proposed. **Methods** In this research, the matrix effects of three neonicotinoid insecticides in ginger and banana were evaluated by LC-MS/MS analysis after QuEChERS pretreatment. Both matrix-matched calibration curves and solvent calibration curves were established for the assessment of matrix effect. **Results** The linear regression coefficients of the matrix-matched calibration curves were all above 0.999 and the precision of the measured sample results was better than that of the solvent standard. The recoveries and relative standard deviations of all compounds at matrix-matched calibration curves were 86.7%~103.0% and 2.1%~8.3%, respectively. **Conclusion** Matrix effects can compromise the precision and accuracy of the analysis results. These results also indicated that matrix effects were mainly affected by matrix concentration, the types and samples of matrices and the overall chemical structure of the pesticide. The linear regression coefficients and precision as well as accuracy were more satisfactory for all the pesticides when matrix-matched standard was used, which reflected an excellent compensating means of matrix effect. This can improve the accuracy of quantitative results, which is feasible in routine testing, and is of great significance for ensuring the quality and safety of ginger and banana products.

KEY WORDS: neonicotinoid insecticides; pesticides residue determination; matrix effect; liquid chromatography mass spectrometry

*通信作者: 高艾英, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: aygao@126.com

*Corresponding author: GAO Ai-Ying, Master, Senior Engineering, Tai'an Institute for Food and Drug Control (Tai'an Fiber Inspection Institute), Tai'an 271000, China. E-mail: aygao@126.com

0 引言

新烟碱类杀虫剂属于我国杀虫剂产业第四阶段的新型内吸性杀虫剂^[1],因用量较大,结构稳定,具有水溶性,于环境中持久不易降解,易对食用农产品的质量安全产生威胁^[2]。2022年,欧盟发布了拟撤销噻虫嗪最大残留限量的通告,拟将噻虫嗪所有现行最大残留限量降低至定量限(0.01~0.05 mg/kg),国际上对新烟碱类杀虫剂的批准和使用可能会日趋收紧^[3-4],所以对新烟碱类杀虫剂在食用农产品中的残留量进行更为精确的定量具有重要意义。

研究表明,果蔬会对多种农药残留的检测产生影响,这种影响由样品中除待测物以外的组分干扰待测物响应值而产生,被称为基质效应(matrix effect, ME)^[5-6]。基质效应会影响定量分析的结果^[7],针对新烟碱类农药的基质效应已有学者进行研究^[8-9],但多为对基质效应的特征性总结^[10],而对基质效应的响应特征、校正方案等要素进行全面评价的实验研究较少。

本研究以生姜、香蕉作为研究对象,采用 QuEChERS 法前处理,液相色谱-串联质谱测定,通过对比实验研究溶剂标与基质标对吡虫啉、噻虫嗪、噻虫胺三种新烟碱类杀虫剂残留检测结果的影响,并提出消除或补偿基质效应不利影响的优化方案,尽可能排除基质效应对生姜、香蕉准确定量的影响,为协助市场监管,保障其质量安全,给予技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

生姜、香蕉样品于市场和超市中购买。

甲醇、乙腈(色谱纯,美国 Thermo Fisher 公司);甲酸(色谱纯,上海安谱实验科技股份有限公司);甲酸铵(色谱纯,上海麦克林生化科技股份有限公司);QuEChERS 盐包(4 g 无水硫酸镁、1 g 氯化钠、1 g 柠檬酸钠、0.5 g 柠檬酸氢二钠,美国 Agela 公司);QuEChERS 萃取净化管(0.9 g 无水硫酸镁、0.15 g N-丙基乙二胺,美国 Welch Materials 公司);超纯水(18.2

MΩ,实验用水);吡虫啉、噻虫嗪、噻虫胺(100 μg/mL,农业农村部环境保护科研检测所)。

1.2 仪器与设备

ZORBAXSB-C18(2.1 mm×100 mm, 1.8 μm, 美国 Agilent 公司);LCMS-8040 三重四极杆液相色谱质谱联用仪(日本 Shimadzu 公司);XSE204 电子天平(精度 0.1 mg, 美国 METTLER TOLEDO 公司);Milli-Q 超纯水机(德国 Merck 公司);HD-2500 多管漩涡混合仪(杭州佑宁仪器有限公司);5430R 高速冷冻离心机(德国 Eppendorf 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

参照 GB 23200.121—2021《食品安全国家标准植物源性食品中 331 种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱联用法》进行。

1.3.2 标准溶液配制

用乙腈稀释配 100 μg/mL 的三种农药标准品为 1000 ng/mL 的标准混合溶液,避光 -18℃ 冷冻保存。

基质匹配标准溶液(简称基质标)和溶剂标准溶液(简称溶剂标)分别以样品空白提取液和乙腈作为溶剂,逐级稀释三种农药标准混合溶液为浓度 5~200 ng/mL 的标准工作液。

1.3.3 色谱条件

色谱柱为 ZORBAXSB-C18(2.1 mm×100 mm, 1.8 μm);流速 0.2 mL/min;进样量 2 μL;柱温 40℃;流动相 A 为含 0.01%甲酸的甲酸铵水溶液(2 mmol/L),流动相 B 为含 0.01%甲酸的甲酸铵甲醇溶液(2 mmol/L);梯度洗脱程序为流动相 A 初始比例为 90%,保持 0.5 min,于 2.5 min 内降低至 10%,保持 0.5 min 后立即恢复初始比例,保持 2.5 min。

1.3.4 质谱条件

MRM 分析模式;接口电压 +3.5 kV;雾化气为氮气,3.0 L/min;干燥气为氮气,15 L/min;碰撞气为氩气;接口温度 350℃;脱溶剂管温度 250℃;加热模块温度 400℃。三种新烟碱类农药的质谱参数见表 1。

表 1 三种新烟碱类农药的质谱参数
Table 1 Mass spectrum parameters of three kinds of neonicotinoid pesticides

化合物名称	保留时间/min	分子式	母离子(m/z)	产物离子(m/z)	Q1 Pre 偏差/V	碰撞能/eV	Q3 Pre 偏差/V
吡虫啉	3.941	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂	256.05	175.10*	-29	-17	-18
			256.05	209.05	-29	-14	-22
噻虫嗪	3.688	C ₈ H ₁₀ ClN ₅ O ₃ S	292.00	211.10*	-30	-11	-22
			292.00	181.10	-30	-23	-19
噻虫胺	3.864	C ₆ H ₈ ClN ₅ O ₂ S	250.00	169.10*	-29	-12	-17
			250.00	132.00	-29	-14	-24

注: *表示定量离子。

1.4 基质效应影响分析

1.4.1 基质效应对标准曲线线性的影响分析

将三种目标农药分别进行溶剂标、基质标检测,按照浓度和对应峰面积绘制线性方程,通过标准曲线点峰面积和标准曲线线性方程的斜率两个维度对基质效应进行衡量,初步判断待测物在基质效应影响下的响应值和标准曲线线性。

1.4.2 提取后添加法评价基质效应

本实验室前期采用国标中的方法对果蔬中新烟碱类杀虫剂进行检测,发现生姜中噻虫胺,香蕉中吡虫啉检出率较高,部分阳性样品的残留量远超 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》规定限量,基于实际应用考虑,选定生姜中噻虫胺和香蕉中吡虫啉,采用提取后添加法^[11]对这两种情况下的基质效应进行更为全面的判断。

1.5 基质效应的校正方法

为确定基质标对样品中新烟碱类农药残留的校正程度,分别利用溶剂标、基质标对样品和质控样品进行结果校正,比较两种校正方式下测定结果的准确度和精密度,以评价基质标的校正效果。

2 结果与分析

2.1 基质与新烟碱类农药品种的选择

我国是新烟碱类农药的生产、出口及应用大国,中国农药信息网的信息显示 2022 年 10 月 30 日以前登记的第 1 代新烟碱类杀虫剂吡虫啉占新烟碱类杀虫剂总数的 38.74%,第 2 代新烟碱类杀虫剂噻虫啉占 18.20%、噻虫胺占 7.54%,吡虫啉、噻虫啉和噻虫胺这三个品种所占市场份额巨大。此前,有关监管部门多次通报生姜中噻虫胺、香蕉中吡虫啉等新烟碱类杀虫剂残留超标问题,这两类产品还同时存在噻虫啉等其他新烟碱类杀虫剂残留超标的现象。生姜和香蕉会对多种农药残留的检测产生基质效应,在涉及是否超过限量的判定问题时,检验机构能否给出准确的定量结果尤为重要。因此,选择对生姜和香蕉中的吡虫啉、噻虫啉、噻虫胺进行分析更具有现实意义。

2.2 基质效应的影响分析

2.2.1 相对响应值法评价基质效应

通过相对响应值法衡量基质效应^[12],计算公式见式(1)。

$$ME = \frac{B}{A} \quad (1)$$

式中, A 表示溶剂标中待测物的离子响应值, B 表示相同浓度基质标中待测物的离子响应值。若 ME

小于 1.0, 为基质抑制效应; ME 大于 1.0 则为基质增强效应。一般 ME 在 0.85 ~ 1.15 之间时, 认为基质效应不明显, ME 偏离此区间程度越大, 基质效应越明显。六种浓度下三种新烟碱类农药的基质效应见表 2。

表 2 六种浓度下三种新烟碱类农药的基质效应

Table 2 Matrix effects of three kinds of neonicotinoid pesticides at six concentrations

基质	质量浓度 (ng/mL)	ME 吡虫啉	ME 噻虫啉	ME 噻虫胺
生姜	5	0.66	0.71	0.67
	10	0.67	0.73	0.69
	20	0.68	0.73	0.67
	50	0.67	0.78	0.68
	100	0.71	0.78	0.71
	200	0.75	0.79	0.75
香蕉	5	0.80	0.64	0.75
	10	0.81	0.68	0.74
	20	0.81	0.68	0.75
	50	0.93	0.82	0.80
	100	0.94	0.84	0.78
	200	0.97	0.95	0.80

由表 2 知, 生姜和香蕉中吡虫啉、噻虫啉、噻虫胺呈现基质抑制效应, 且基质效应趋势一致, 均随标准品质量浓度的增加而减弱, 低浓度点受到的抑制程度明显高于高浓度点。这可能是因为相同体积的基质标准曲线点中, 低浓度点里面的基质占比远高于高浓度点。如: 香蕉中噻虫啉的 5 ng/mL 基质标准曲线点, 基质占比 99.5%, 200 ng/mL 基质标准曲线点, 基质占比 80%, 两点的 ME 相差 0.31, 可知: 基质浓度是基质效应影响因素之一。

生姜对三种农药的抑制比香蕉更为强烈, 生姜中三种新烟碱类化合物在 5 ~ 200 ng/mL 区间内的 ME 均低于 0.85, 基质效应显著, 而香蕉中吡虫啉和噻虫啉在高浓度点所呈现的基质效应并不明显, 由此可以推断: 不同基质对同种农药的基质效应有不同影响。这可能是因为生姜在提取后的样液中仍然会有芳香醇、姜酮、姜酚、姜辣素(6-姜酚、6-姜烯酚, 8-姜酚、8-姜烯酚, 10-姜酚、10-姜烯酚等)等物质^[13-14]; 香蕉提取液中则可能含有糖类、脂肪、绿原酸、阿魏酸、异阿魏酸、反式肉桂酸、没食子酸、壬基酚聚氧乙烯醚等^[15-18]。样品提取液在质谱的离子源中形成喷雾后, 要经历溶剂脱出, 形成带电离子, 才能进入三重四极杆, 这一过程会对待测农药测定产生两方面的干扰。一是, 这个过程无法保证全部溶剂和中性化合物由于不能形成离子而随废气排出。在喷针产生的喷雾滴表面发生不挥发的内外源性组分如脂肪、糖类等和新烟碱类农药之间的离

子化过程竞争,非挥发性的基质组分对雾滴具有吸引作用,阻碍雾滴继续裂解,这种竞争会影响目标农药成为带电离子的效率,使待测农药的相同浓度点发生峰面积偏差^[6]。二是生姜和香蕉样液中的部分干扰物质成功形成带电离子,进入进样锥孔、离子传输通道^[19],经过一系列的碰撞,裂解成为与待测农药相近的离子碎片,通过了三重四极杆的筛选最终到达检测器。这种干扰会影响待测农药的峰形和基线,导致积分不准确,影响定量结果。

在吡虫啉、噻虫嗪和噻虫胺的裂解过程中,生姜中的 6-姜烯酚、8-姜烯酚、10-姜烯酚产生离子 122 干扰噻虫嗪的 122;香蕉中绿原酸产生离子 151,阿魏酸、异阿魏酸产生离子 153,与 151、152 两个离子相近。两种基质对噻虫嗪的不同离子形成干扰,同样的情况存在于噻虫胺和吡虫啉中。生姜芳香醇产生的 205 与噻虫胺的 204 相近,香蕉反式肉桂酸的 131 离子,壬基酚聚氧乙烯醚的 110 离子干扰噻

虫胺的 131、110;吡虫啉产生了 175、84 等碎片离子,生姜中的 6-姜酚、8-姜酚、10-姜酚产生 177 与前者相近,香蕉没食子酸的离子 83 可能会干扰后者。生姜和香蕉基质中所含的干扰物不同,不同的干扰物质与待测农药结构性质的类似程度不尽相同,基质效应的程度差异由此产生。

2.2.2 标准曲线法评价基质效应

通过标准曲线线性方程的斜率衡量基质效应^[20],计算公式见式(2)。

$$ME(\%) = \left(\frac{S_m}{S_s} - 1 \right) \times 100\% \quad (2)$$

式中: S_m 、 S_s 分别表示基质标和溶剂标拟合的线性方程的斜率。基质增强效应中 ME 为正,基质抑制效应中 ME 为负。 $|ME|$ 越大则相应作用越显著, $|ME| < 20\%$ 为弱基质效应, $20\% \leq |ME| \leq 50\%$ 为中等基质效应, $|ME| > 50\%$ 为强基质效应。溶剂标、基质标的线性方程、相关系数(R^2)及基质效应评价结果见表 3。

表 3 溶剂标、基质标的线性方程、相关系数(R^2)及基质效应评价结果

Table 3 Linear equations, correlation coefficients (R^2) and evaluation of matrix effect of solvent standard and matrix-matched standard

样品	待测物	溶剂标线性方程	溶剂标相关系数(R^2)	基质标线性方程	基质标相关系数(R^2)	ME/(%)
生姜	吡虫啉	$Y=21441.80X+68249.30$	0.9996	$Y=16129.90X-2614.69$	0.9999	-24.77
	噻虫嗪	$Y=33227.50X+14888.60$	0.9998	$Y=19975.90X+44402.8$	0.9993	-39.88
	噻虫胺	$Y=23998.40X+109045.00$	0.9991	$Y=18049.00X+24532.4$	0.9999	-24.79
香蕉	吡虫啉	$Y=2300.85X-105.43$	0.9978	$Y=1787.15X+3228.02$	0.9996	-22.33
	噻虫嗪	$Y=13550.10X+35783.70$	0.9989	$Y=8631.88X+9931.17$	0.9998	-36.30
	噻虫胺	$Y=5081.30X-5855.14$	0.9982	$Y=3319.63X-5282.12$	0.9992	-34.67

由表 3 可知,两种基质配制的三种农药的基质标准曲线线性($R^2 > 0.999$)明显优于溶剂标。由此可知:基质效应对标准曲线线性造成影响。

标准曲线法能够更详细地判别出基质效应的抑制水平。两种基质中的吡虫啉、噻虫嗪、噻虫胺均为中等基质效应。相同基质下,噻虫嗪受到的抑制最明显,吡虫啉所受抑制程度最低,不同结构的农药在相同基质中的基质效应差异明显,可知:农药结构也是基质效应产生差异的原因。吡虫啉和噻虫嗪虽所属类别相同,为新烟碱类杀虫剂,但杂环部分不同,吡虫啉以氯代吡啶作为侧链杂环,而噻虫嗪以氯代噻唑作为侧链杂环,同时与功能基团——硝基相连的含氮环状结构也有所不同,吡虫啉的是五元单键双氮杂环,噻虫嗪的则为含氧六元单键双

氮杂环。不同的结构性质,导致吡虫啉和噻虫嗪在后续的离子化和裂解过程有不同的表现,呈现出不同抑制水平的基质效应。

2.2.3 提取后添加法评价基质效应

计算方法见式(3)至式(5)。

$$\text{基质效应 } ME(\%) = \frac{Set_2}{Set_1} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{提取回收率 } RE(\%) = \frac{Set_3}{Set_2} \times 100\% \quad (4)$$

$$\text{方法过程效率 } PE(\%) = \frac{Set_3}{Set_1} \times 100\% \quad (5)$$

式中 Set_1 、 Set_2 和 Set_3 分别表示溶剂标峰面积、QuEChERS 提取后添加的样液峰面积和 QuEChERS 提取前添加的样液峰面积, $ME < 100$ 为抑制作用, $ME > 100$ 为增强作用; $|ME - 1| < 20\%$ 为弱基质效应,

20% ≤ |ME - 1| ≤ 50% 为中等基质效应, |ME - 1| > 50% 为强基质效应。提取后添加法评价结果见表 4。

表 4 提取后添加法评价结果
Table 4 Matrix Effect (ME), Recovery (RE), and Process Efficiency (PE) Data

样品	待测物	质量浓度 (ng/mL)	ME/%	RE/%	PE/%
生姜 1	噻虫胺	20	70	82	58
生姜 2		20	74	97	73
生姜 3		20	67	91	61
平均值			71	90	64
RSD/%			5.2	8.4	12.0
生姜 1		50	68	95	65
生姜 2		50	71	87	62
生姜 3		50	79	87	69
平均值			73	90	65
RSD/%			7.3	4.9	5.5
香蕉 1	吡虫啉	50	86	83	71
香蕉 2		50	80	96	77
香蕉 3		50	74	88	65
平均值			80	89	71
RSD/%			7.9	7.6	8.1
香蕉 1		100	80	96	76
香蕉 2		100	85	92	78
香蕉 3		100	86	84	73
平均值			84	91	76
RSD/%			4.2	6.3	3.5

由评价结果可以得出: 即使是相同基质, 不同种样品来源带来的基质效应也具有差异性。不同来源香蕉基质添加 50 ng/mL 吡虫啉, 香蕉 1 的 ME 为 86%, 属弱基质效应, 香蕉 3 的 ME 为 74%, 属于中等基质效应。

比较 RE 可知, QuEChERS 法对这两种农药带来的损失较为接近。分析 PE 可知: 样品提取过程和仪器分析过程带来的待测物损失有 25% ~ 35%。PE < RE 表明使用溶剂标校正对回收率的影响很大, 在样品测定中, 如果仅通过溶剂标对新烟碱类农药残留进行定量分析, 所得样品含量会与真值差别巨大, 在涉及限量判定时, 易将不合格样品判定为合格, 在商家提出结果异议时, 易导致检验结论被推翻。

2.3 基质效应的校正

选定成本低、可操作性强、匹配度高的基质标来校正基质效应。对比结果列于表 5 和表 6。

表 5 实际样品中三种新烟碱类化合物的校正结果(n=6)
Table 5 Correction results of three kinds of neonicotinoids in actual samples (n=6)

样品	检出农药	测定结果	RSD	测定结果	RSD
		溶剂标 (mg/kg)	溶剂标 /%	基质标 (mg/kg)	基质标 /%
生	吡虫	0.64	5.9	0.88	5.4

姜	吡虫啉	0.34	2.9	0.47	4.4
	噻虫胺	0.075	10.1	0.12	8.3
	噻虫啉	0.059	2.6	0.073	2.1
	吡虫啉	0.030	3.9	0.042	3.6
	噻虫胺	0.022	4.5	0.029	5.3

表 6 质控样品中三种新烟碱类化合物的校正结果(n=6)
Table 6 Correction results of three kinds of neonicotinoids in quality control samples (n=6)

样品	检出农药	添加水平	回收率	RSD	回收率	RSD
		(mg/kg)	溶剂标 /%	溶剂标 /%	基质标 /%	基质标 /%
生姜	吡虫啉	0.25	62.7	13.3	86.7	5.3
	噻虫胺	0.50	66.7	1.7	92.0	2.2
	噻虫啉	0.20	73.3	14.2	101.7	11.4
	吡虫啉	0.10	86.3	6.8	103.0	5.9
	噻虫胺	0.20	93.3	6.2	98.3	5.9
香蕉	噻虫啉	0.040	72.5	6.0	94.0	3.7

由表 5 可知, 基质效应会影响定量分析的精密程度。生姜、香蕉对应溶剂标校正样品结果 RSD ≤ 10.1%, 基质标校正样品结果 RSD ≤ 8.3%, 说明基质标校正的精密程度优于溶剂标校正, 基质标校正的测定结果更稳定, 重复性更好。对同一样品, 三种农药的基质标校正结果高于溶剂标校正结果, 差距最为明显的是生姜中噻虫胺, 基质标校正结果是溶剂标校正结果的 160%。

由表 6 可知, 基质效应会影响定量分析的准确度。生姜中, 溶剂标和基质标校正质控样品的回收率分别为 62.7% ~ 73.3% 和 86.7% ~ 101.7%, 基质标校正的准确度更高, 采用溶剂标校正三种农药的回收率则不满足 GB 27404—2008《实验室质量控制规

范《食品理化检测》的要求,达不到实验室的内部质控条件。香蕉的两种校正所得回收率虽然都符合 GB 27404—2008 的要求,但基质标校正回收率的精密密度更好。

3 结 论

本研究分析了基质效应对生姜、香蕉中吡虫啉、噻虫嗪、噻虫胺定量分析结果的影响,深入讨论了基质效应的影响因素,确定基质效应的影响可由基质校正进行一定程度的补偿。定量分析的标准曲线线性、精密度和准确度均会受到基质效应的影响,同时基质效应又会受到基质浓度、基质种类、基质个体差异和农药结构的影响,这可能是因为三种农药结构中的侧链杂环、与功能基团——硝基相连的含氮环状结构各有不同,裂解成为带有差异性的碎片离子,而生姜中含有的姜辣素、芳香醇,香蕉中含有的绿原酸、反式肉桂酸、阿魏酸、异阿魏酸、没食子酸和壬基酚聚氧乙烯醚,对三种农药不同的碎片离子进行了不同程度的干扰,从而呈现出水平各异的基质效应。采用基质标校正可有效补偿定量分析中基质效应对准确度和精密度的影响,提高定量结果准确性。基质标校正的标准曲线线性均在 0.999 以上;RSD 在 2.1%~8.3%之间,测得样品结果的精密密度优于溶剂标;质控的准确度更高,回收率在 86.7%~103.0%之间,更符合实验室内部质控要求。本研究结果为新烟碱类化合物实际分析检测中基质效应的评估提供了依据,提出了基质标校正补偿方案,验证了其可行性,为得到更为精准的定量结果提供了方向。

参考文献

- [1] 曹明坤. 我国杀虫剂产业发展应用现状与方略[J]. 安徽化工, 2022, 48(3): 1-10.
- [2] 李田田, 郑珊珊, 王晶, 等. 新烟碱类农药的污染现状及转化行为研究进展[J]. 生态毒理学报, 2018, 13(4): 9-21.
- [3] 郭林宇, 袁龙飞, 崔素娟, 等. 欧盟新烟碱类农药噻虫嗪管理政策调整及应对建议[J]. 农产品质量与安全, 2022 (6): 87-93.
- [4] 段丽芳. 欧盟通过决议禁止新烟碱类农药噻虫胺、吡虫啉及噻虫嗪的户外使用[J]. 农药科学与管理, 2018, 39(5): 29.
- [5] Erney DR, Gillespie AM, Gilvydis DM. 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]. J Chromatogr A, 1993, 638(1): 57-63.
- [6] 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.
- [7] Krueve A, Kunnappas A, Herodes K, et al. Matrix effects in pesticide multi-residue analysis by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2008, 1187(1-2): 58-66.
- [8] 黄丁宁, 缪丹旎, 赵巧灵, 等. QuEChERS 结合超高效液相色谱-串联质谱法同时测定果蔬中 12 种新烟碱类农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(9): 186-194.
- [9] 丁葵英, 许文娟, 郭礼强, 等. 液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中烟碱类化合物的基质效应研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(10): 2949-2954.
- [10] 强生军, 刘玉荣, 李刚. 溶剂标、基质标对农药残留检测结果的影响及校正[J]. 中国农学通报, 2022, 38(4): 99-106.
- [11] Matuszewski BK, Constanzer ML, Chavez-Eng CM. Strategies for the assessment of matrix effect in quantitative bioanalytical methods based on HPLC-MS/MS [J]. Anal Chem, 2003, 75(13): 3019-3030.
- [12] 朱晓玲, 刘杰, 余婷婷, 等. 高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法快速筛查胡椒粉中多种农药残留[J]. 食品科学, 2021, 42(4): 28296.
- [13] 张文焕, 刘平香, 邱静, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速同时测定生姜中 10 种营养成分[J]. 色谱, 2019, 37(10): 1105-1111.
- [14] Švarc-Gajić J, Cvetanović A, Segura-Carretero A, et al. Characterisation of Ginger Extracts Obtained by Subcritical Water [J]. J Supercrit Fluids, 2017, 123: 92-100.
- [15] Giacinti G, Raynaud C, Capblancq S, et al. Evaluation and prevention of the negative matrix effect of terpenoids on pesticides in apples quantification by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2017, 1483: 8-19.
- [16] Zhang JW, Wang JH, Wang GH, et al. Extraction and characterization of phenolic compounds and dietary fibres from banana peel [J]. Acta Aliment, 2019, 48(4): 525-537.
- [17] 李涛, 刘元靖, 叶剑芝, 等. 市售香蕉 15 种酚酸化合物含量的分析[J]. 热带作物学报, 2018, 39(10): 2047-2053.
- [18] 罗金辉, 吕岱竹, 林勇. 超高效液相色谱-串联质谱法测定香蕉中壬基酚聚氧乙烯醚及其降解产物[J]. 农药学学报, 2011, 13(5): 514-518.
- [19] 顾亚萍, 乔方, 林慧纯, 等. 4 种蔬菜中 20 种农药残留的基质效应的研究[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(22): 148-152.
- [20] He ZY, Wang L, Peng Y, et al. Multiresidue analysis of over 200 pesticides in cereals using a QuEChERS and gas chromatography-tandem mass spectrometry-based method [J]. Food Chem, 2015, 169: 372-380.

(责任编辑: 吴华)

作者简介



史海传, 本科, 助理工程师, 主要研究方向为食用农产品农兽药检测。

E-mail: neideichuan@163.com



高艾英, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: aygao@126.com