

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

林晓燕, 曹赵云, 牟仁祥, 吴 莉, 朱智伟, 陈铭学*

(中国水稻研究所 农业部稻米及制品质量监督检验测试中心, 杭州 310006)

摘 要:建立了蔬菜中有机磷、有机氯和菊酯类农药等 43 种化合物的气相色谱-串联质谱检测方法,评价了分析过程中添加基体改进剂 L-古洛糖酸 γ -内酯(AP)和 D-山梨醇(SLC)对农残分析中基质效应补偿作用的影响。结果表明,对大多数有机磷农药,尤其是甲胺磷、乙硫甲胺磷、氧乐果等基质敏感农药而言,AP 具有显著的基质补偿作用,能够实现对基质敏感农药的保护和非基质敏感农药不受影响,平均回收率为 82.4%~120.7%,RSD 为 0.7%~3.5%;加入基体改进剂 AP 的方法可以代替基质匹配校正方法进行有机磷农药的检测和定量。对于常规基质中的有机氯和菊酯类农药,只需添加 AP 就能实现对基质效应的补偿作用,大部分农药回收率能达到 80%~120%,说明加入 AP 的方法同样可以代替基质匹配校正方法;对于复杂基质中的有机氯农药,除 o,p'-滴滴涕和 p,p'-滴滴涕外,基体改进剂的加入能够起到明显的补偿作用,且以 AP 和 SLC 的混合溶液的补偿效果最佳;对于菊酯类农药,这 2 种基体改进剂的 3 种组合补偿效果不尽相同,还需进一步研究。总之,所建立的基体改进剂方法结合简捷高效的前处理方法及高灵敏度的 GC-MS/MS 多残留检测方法,可用于蔬菜等农产品中农药多残留的分析检测。

关键词:基体改进剂;蔬菜样品;农药残留;基质效应

中图分类号:X592 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2015)12-2439-10 doi:10.11654/jaes.2015.12.026

Compensation of Two Matrix Modifiers for Matrix Effect in Determination of Pesticide Residues in Vegetable Samples

LIN Xiao-yan, CAO Zhao-yun, MOU Ren-xiang, WU Li, ZHU Zhi-wei, CHEN Ming-xue*

(Rice Product Quality Inspection and Supervision Center, Ministry of Agriculture, China National Rice Research Institute, Hangzhou 310006, China)

Abstract: A detection method of gas chromatography tandem mass spectrometry for 43 pesticide residues in vegetables was established. Gamma-L- gulonic acid lactone (AP) and D-sorbitol (SLC) used as matrix modifiers for compensation effect of matrix were evaluated. For the majority of organophosphorus pesticides, especially the matrix-sensitive pesticides, such as methamidophos, acephate and omethoate, AP had significant matrix compensation, with an average recovery of 85.8%~116.7% and a relative standard deviation (RSD) of 1.7%~2.5%. For other organophosphorus pesticides, an average recovery of 82.4%~120.7% and a RSD of 0.7%~3.5% could be obtained by adding AP. For regular matrix, AP addition could realize the compensation effect of matrix effect, with recovery rates of 80%~120% for most of pesticides. For organochlorine pesticides in complex matrix, addition of matrix modifiers had obvious compensation effect, and the mixture of AP and SLC had the optimal compensation effect, excepting o, p'- DDT and p, p' - DDT; while for pyrethroids pesticides, the compensation effects of three combinations of two matrix modifiers were not consistent, needing further study. In short, the established method of high sensitive GC-MS/MS combined with matrix modifier addition plus simple and efficient pretreatments could be used for detection of pesticide residues in vegetables and other agricultural products.

Keywords: matrix modifier; vegetable sample; pesticide residue; matrix effect

收稿日期:2015-06-16

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(31100405);浙江省科技计划项目(2013C37037);中央级公益性科研院所专项基金项目(2014RG006, 2014RG006-3)

作者简介:林晓燕(1979—),女,博士,副研究员,主要研究方向为污染控制及生物修复。E-mail:fzhlxy@yahoo.com

* 通信作者:陈铭学 E-mail:cmingxue@126.com

农药残留检测是一项关系国计民生的大事,气相色谱-质谱联用具有快速、准确且能实现同时定性和定量的特点,目前被广泛用于农残检测分析^[1-4]。然而,气质联用分析中常存在着基质效应,即样品基质中的某些共提取物组分对待测物响应值的影响,严重的会影响检测结果的准确性^[5],如甲胺磷、乙酰甲胺磷和氧乐果等基质敏感农药,往往检出限较高,回收率较低,难以满足痕量检测的要求。国内对基质效应的研究相对较少,国外在基质效应的研究中所采用的基质补偿方法主要有基质匹配标准溶液校正法、同位素内标法、多重净化法、标准加入法和加入分集体改进剂法等^[6-8]。基质匹配标准溶液校正法是目前国际上公认的也是最常用的补偿基质效应的方法^[7-10],但由于该方法在实际样品检测中具有不含农药的空白基质难以获得、需要寻找与每种基质严格匹配的基质而增大工作量,以及更多的基质进入仪器中而增加仪器维护成本等缺点,不适用于多残留和大量样品的检测。

基体改进剂能有效地与待分析物竞争衬管中的活性位点,从而起到保护待测物不被进样口附近活性位点吸附的作用,近年来越来越多地用于对基质效应的补偿中^[11]。当在纯溶剂标准溶液和样品溶液中加入相同量的基体改进剂时,它能同等程度地补偿标准溶液和样品溶液的基质效应,研究表明,L-古洛糖酸 γ -内酯(AP)和D-山梨醇(SLC)具有良好的补偿作用^[3,12-13]。仅从基质来讲,水果和蔬菜中的研究均有报道,但对蔬菜中的葱、姜、韭菜等复杂基质中基质补偿作用的研究鲜见报道。本文在已有文献研究基础上,采用乙腈提取及乙二胺基-N-丙基(PSA)分散净化的前处理方法,考察了AP和SLC这2种基体改进剂3种组合情况下在气相色谱串联质谱联用(GC-MS/MS)检测多种农药残留中的基质补偿效应。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

7890A-7000A 气相色谱/三重四级杆质谱联用仪,配有EI源(美国Aglient公司);高速分散机(德国IKA公司);漩涡振荡仪(德国IKA公司);台式高速冷冻离心机(美国Thermo Fisher公司)。

乙腈(农残级,美国Tedia公司);硫酸镁(纯度大于97%,比利时ACROS公司);氯化钠(农残级,德国CNW公司);PSA和三官能十八烷基/硅胶基体(C18,粒径40 μm ,美国Aglient公司);实验用水为Mili-Q

高纯水。基体改进剂AP(纯度大于97%,比利时ACROS公司)和SLC(纯度大于98%,比利时ACROS公司)。基体改进剂溶液($10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$):称取AP和SLC各100 mg分别置于10 mL容量瓶中,加入2 mL水使之溶解,然后用乙腈定容至10 mL,混匀,过0.22 μm 有机滤膜,备用。

农药标准品($1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,购自农业部环境保护科研监测所);农药标准品用丙酮:甲苯=3:7(V:V)配成 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合标准储备液;将混合标准储备液用乙腈逐级稀释成浓度为 $2.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 及 $0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准工作溶液:①测定前将 $0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的上机工作液,按标准上机工作溶液:基体改进剂溶液=10:1(V:V)加入基体改进剂溶液,混匀;②测定前将 $0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的上机工作液按标准工作溶液:基体改进剂AP:基体改进剂SLC=10:0.5:0.5(V:V:V)加入基体改进剂混合溶液,混匀。

1.2 样品前处理

样品提取:称取25 g粉碎的均匀试样(精确到0.1 g)于250 mL离心管中,加入25 mL乙腈,在高速分散机中高速匀浆2 min,加入10 g无水硫酸镁和1 g氯化钠,在低速分散机中低速匀浆1 min(替代振摇步骤),离心力为 $2500\times g$ 离心3 min,使乙腈和水相分层(参考农业行业标准^[14])。

样品净化:移取4 mL上层乙腈溶液于15 mL刻度离心管中,离心管中事先加入100 mg PSA和C18、1200 mg无水硫酸镁,涡旋混合1 min后, $3000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心5 min(参考QuEChERS方法^[2])。准确吸取0.8 mL乙腈溶液于进样瓶,并加入基体改进剂溶液0.08 mL,摇匀,待测,以不添加基体改进剂的样品作对照。

1.3 GC-MS/MS 条件

色谱条件:色谱柱HP-5MS(30 m $\times$ 250 μm $\times$ 0.25 μm);载气氦气;70 $^{\circ}\text{C}$ 保持2 min, $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升到280 $^{\circ}\text{C}$,保持10 min后;运行:300 $^{\circ}\text{C}$,2 psi(1 psi=6.894 76 kPa),5 min;进样量2 μL ,分流方式进样,分流比为5:1;进样口温度250 $^{\circ}\text{C}$,压力32 psi;隔垫吹扫流速3 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。反吹系统:限流器Agilent RS001(0.6 m $\times$ 150 μm $\times$ 0 μm),初始温度70 $^{\circ}\text{C}$,压力4 psi后,运行:300 $^{\circ}\text{C}$,60 psi,5 min。

质谱条件:碰撞气氦气流速 $2.25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;淬灭气氮气流速 $1.5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;电子攻击源(EI)70 eV;离子源温度230 $^{\circ}\text{C}$;四级杆温度150 $^{\circ}\text{C}$;GC-QQQ连接口温度280 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 基体改进剂的选择及前处理方法的选择

基体改进剂的选择遵循一定的原则:①与待测物不发生反应;②对待测物的测定不产生干扰;③不污染和损害色谱系统,包括进样口、色谱柱和检测器等^[5]。本研究选用的 AP 和 SLC 均满足上述原则,可用于基体改进剂对基质效应的补偿研究中。

本研究参照文献[2]、[14]、[16]进行样品的提取与净化,该方法只使用 25 mL 与本实验中各种农药均具良好溶解性的乙腈作为提取剂,试剂种类和用量都很

少,且整个过程不浓缩不稀释,操作简捷,整个前处理过程及上机检测可在 2 h 内实现。满足农残分析过程污染少、成本低、简便快速、高效的实际要求。

2.2 基体改进剂对色谱行为的影响

2.2.1 AP 对有机磷农药色谱峰的影响

在本研究中涉及到的有机磷农药中,甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧乐果、乐果、甲基对硫磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、水胺硫磷、三唑磷等农药在溶剂(乙腈)标样中表现为不出峰、峰形差或者响应低等(图 1)。分析保护剂能够与农药竞争气质联用中气相色谱系统的活性位点,且其竞争性越强,则基质敏感农药的峰形越

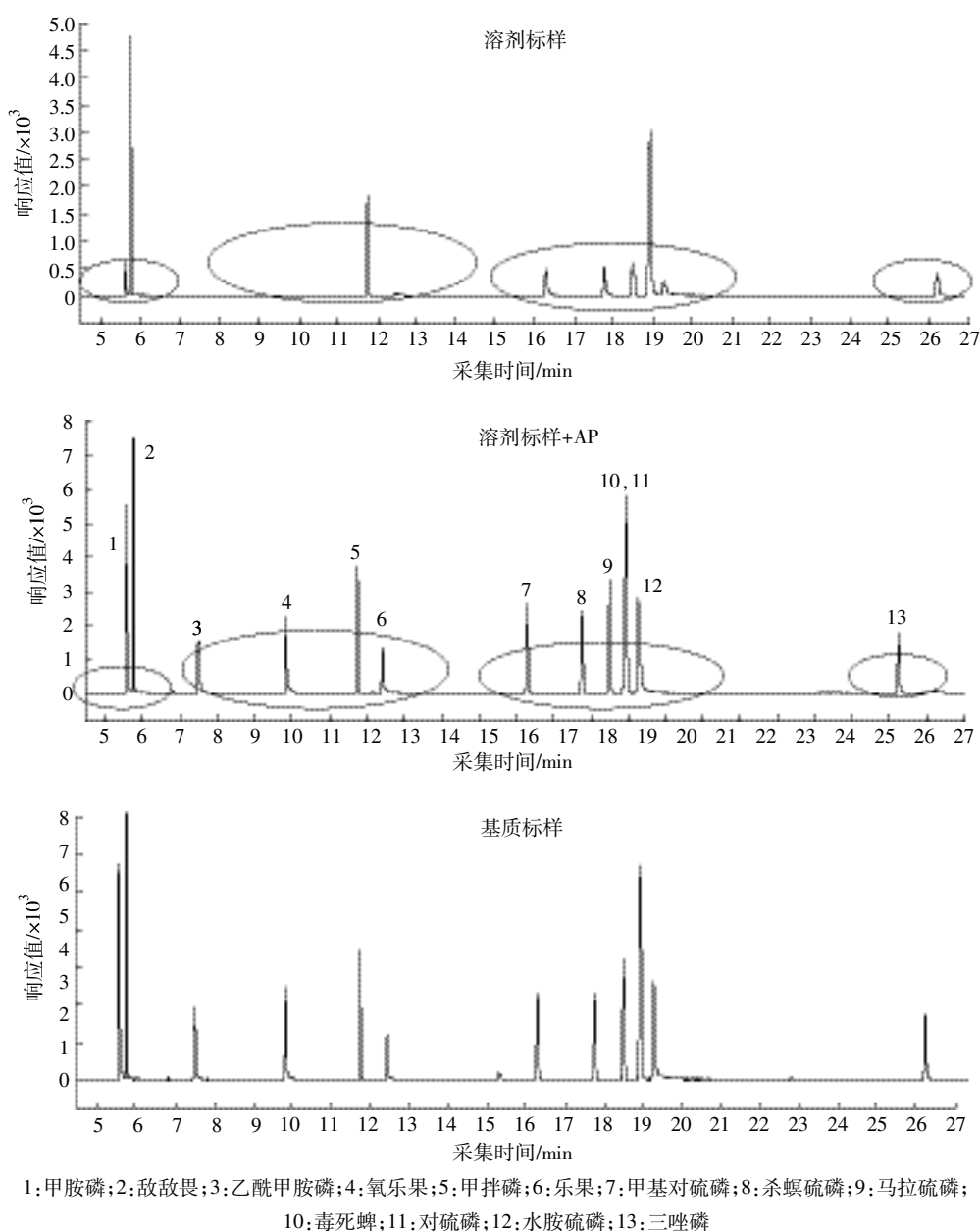


图 1 基体改进剂对有机磷农药色谱峰变化的影响

Figure 1 Effects of analyte protectant AP on peak shape and intensity of susceptible organophosphorus pesticide standards

好、峰高越高,说明该分析保护剂对基质效应的补偿能力越强,即对敏感农药的保护作用越强。如图 1 所示,分析保护剂 AP 的加入能够明显改善上述较为敏感农药的色谱行为,使其响应值明显增大,峰形变好(变高、变窄),特别是对易被衬管和进样口吸附的极性农药(如甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧乐果和乐果等)起到了很好的保护作用,与黄宝勇等^[12]的报道一致。同时,加过 AP 的标样中各农药的响应值与基质配制的标样中各农药的响应值相当,说明基体改进剂的使用基本可以替代基质匹配标液,进行样品中农药的检测和定量。由此也说明,AP 不但对敏感农药的基质补偿作用明显,而且不会影响非敏感农药的响应。因此,有机磷农药加入分析保护剂 AP,能够实现对敏感农药的基质补偿和保持非敏感农药良好响应值的效果。

2.2.2 AP 和 SLC 对有机氯和菊酯类农药色谱峰的影响

有机氯和菊酯类农药定量离子和定性离子见表 1。基体改进剂对有机氯和菊酯类农药色谱行为的影响试验,选择 AP 和 SLC 两种常用分析保护剂进行研究。图 2 为乙腈配制的标样与同时添加 AP+SLC、只

添加 SLC 与只添加 AP 的标样中有机氯和菊酯类农药的色谱行为比较。由图 2 可见,乙腈配制的标样(粉红色)中,某些农药的色谱峰响应值很低,峰形很差,峰宽很宽,AP 和 SLC 的加入能明显改善其响应值和峰形,对大多数农药而言,单独加入 AP 或 SLC 的色谱峰行为稍有差异,但基本都优于乙腈标样色谱峰;同时加入等量 AP 和 SLC,绝大多数农药的色谱行为都有明显的改善,说明同时添加 AP+SLC 对农药有较好的保护效果。

2.3 AP 对有机磷农药基质效应的补偿效果

向豇豆样品中添加 13 种有机磷农药混合标样,制成 0.1 mg·kg⁻¹ 加标水平的样品,按本方法进行样品处理和测定,结果见表 2。取提取净化后的添标样品 0.8 mL 加入 0.08 mL 的 AP,混匀后上机测定;上机标样也按此比例加入 AP。由表 2 可以看出,甲胺磷、乙酰甲胺磷和氧乐果等基质敏感农药的回收率为 85.8%~116.7%,RSD 为 1.7%~2.5%;非基质敏感农药的回收率 82.4%~120.7%,RSD 为 0.7%~3.5%。可见,加入 AP 可有效地补偿气质联用法测定蔬菜中有机

表 1 有机氯和菊酯类农药定量离子和定性离子表
Table 1 Quantitative ions and qualitative ions of organochlorine and pyrethroid pesticides

农药	母离子	定量离子(CE)	定性离子(CE)	保留时间/min	LOD/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	LOQ/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
α -六六六	181	145(15)	109(30)	8.178	0.25	0.8
β -六六六	181	145(15)	109(30)	8.576	0.25	0.8
γ -六六六	181	145(15)	109(30)	8.686	0.25	0.8
五氯硝基苯	237	119(30)	143(30)	8.761	0.5	1.6
δ -六六六	181	145(15)	109(30)	9.032	0.25	0.8
乙烯菌核利	212	145(30)	109(40)	9.586	0.5	1.6
七氯	272	237(25)	117(40)	9.764	1.5	5
三唑醇	168	70(6)	112(5)	10.916	3	10
腐霉利	283	96(10)	67(34)	11.009	0.5	1.6
p,p'-滴滴伊	246	176(35)	175(40)	11.616	0.3	1
醚菌酯	116	89(15)	63(36)	11.743	4	13
p,p'-滴滴滴	235	165(25)	199(15)	12.187	1	3
o,p'-滴滴涕	235	165(30)	199(15)	12.249	0.5	1.6
p,p'-滴滴涕	235	165(25)	199(20)	12.69	0.2	0.6
联苯菊酯	181	165(25)	166(15)	13.353	0.3	1
甲氰菊酯	181	152(30)	127(35)	13.474	2.7	10
氯氟氰菊酯	181	152(30)	127(35)	14.23	3	10
氯菊酯	183	153(15)	168(15)	15.068	2.4	8
氟氯氰菊酯	163	91(15)	127(5)	15.751	4	13
氯氰菊酯	181	152(25)	127(35)	16.259	4.9	15
氰戊菊酯	167	125(15)	89(40)	17.876	2.8	10
溴氰菊酯	253	93(20)	77(40)	19.473	3	10

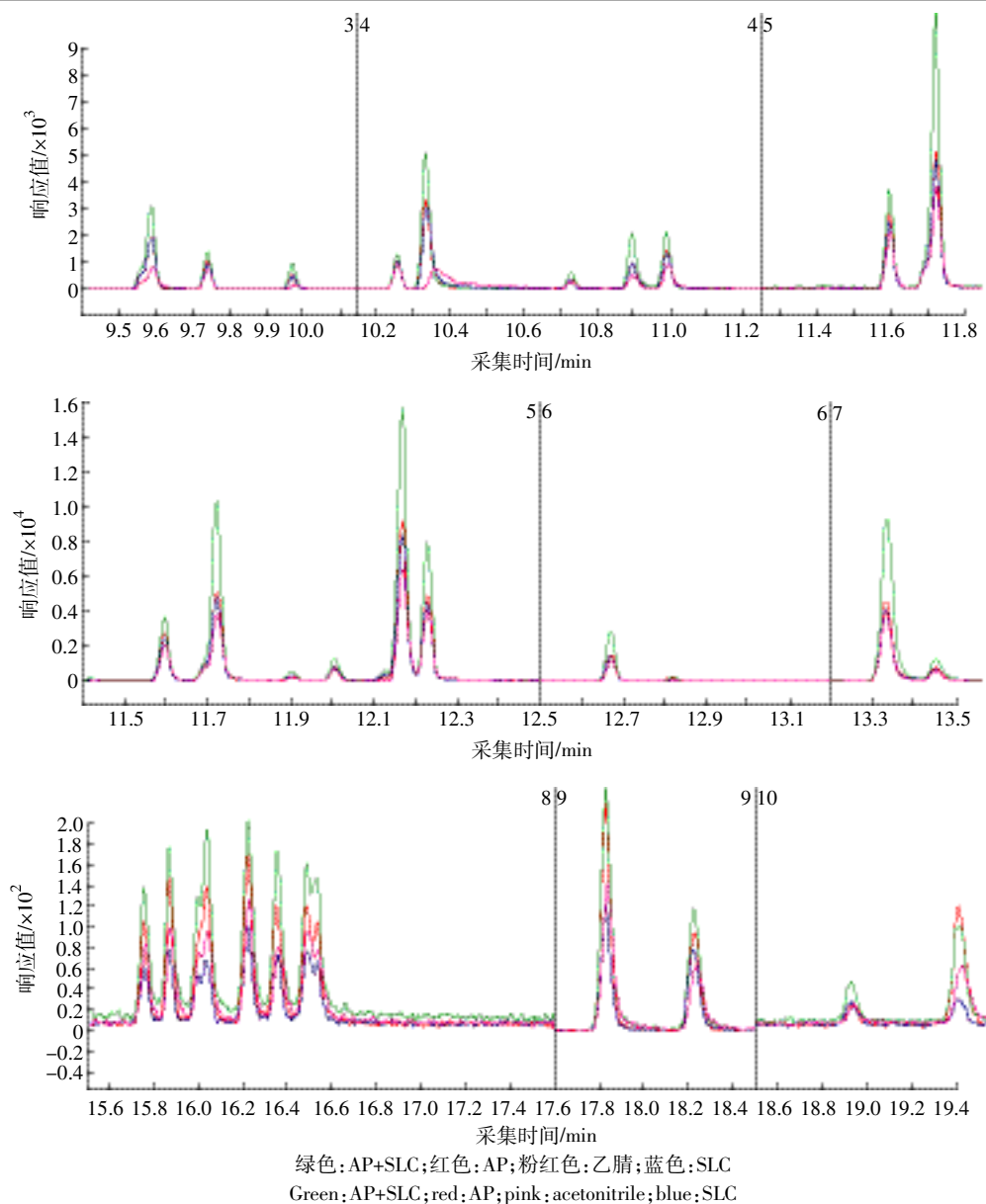


图 2 加入基体改进剂前后的有机氯和菊酯类农药总离子流色谱图

Figure 2 Chromatogram of pyrethroid pesticides before and after additions of analyte protectants AP and SLC

表 2 有机磷添标水平为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时的回收率和精密度(加 AP, $n=3$)

Table 2 Mean recovery rates and precision values of organophosphorus pesticides at spike level= $0.1 \text{ mg AP} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($n=3$)

中文名称	RT	回收率/%	RSD/%	中文名称	RT	回收率/%	RSD/%
敌敌畏	5.726	82.4	2.0	倍硫磷	18.739	93.3	2.1
甲胺磷	5.554	85.8	2.5	水胺硫磷	19.215	120.7	2.9
乙酰甲胺磷	7.473	98.3	1.7	马拉硫磷	18.441	109.5	2.3
氧乐果	9.790	116.7	2.0	对硫磷	18.892	79.3	3.5
甲拌磷	11.696	82.9	1.1	甲基异柳磷	20.333	98.5	2.8
二嗪磷	14.172	90.6	2.3	伏杀硫磷	29.413	113.7	2.3
乐果	12.379	99.0	3.5	亚胺硫磷	28.226	111.7	2.7
杀螟硫磷	17.703	95.8	0.9	丙溴磷	23.575	110.4	3.3
甲基对硫磷	16.232	85.2	1.3	三唑磷	26.177	111.3	1.5
毒死蜱	18.864	89.6	0.7				

磷农药残留时的基质增强效应,较好的解决了豇豆中基质敏感农药测定时回收率偏大的问题。

2.4 葱、姜、韭菜等复杂样品中基质效应

基质效应指样品中除待测物以外的其他基质成分对待测物测定值的影响,用 ME 表示。具体计算方法为^[17]:

$$ME(\%)=(B/A-1)\times 100$$

A 为某种农药的基质配标峰面积;B 为某种农药的纯溶剂标准溶液峰面积。当 ME=0 时,表示没有基

质效应;当 ME>0 或者 ME<0 时,表示基质增强或者基质抑制效应。

表 3 为大葱、生姜和韭菜在 0.05、0.1、0.5 mg·kg⁻¹ 3 个添标水平下的基质效应。由表 3 可见,所有农药均表现出一定程度的基质增强或基质抑制效应。其中,多数农药以基质增强效应 (ME>0) 为主 (0.5≤ME≤196.7),少数农药以基质抑制效应 (ME<0) 为主 (-55.6≤ME≤-0.2); 同种农药在不同基质中的基质效应不同,不同农药在同种基质中的基质效应也不尽

表 3 葱、姜、韭菜等复杂样品中不同添标水平的基质效应
Table 3 Matrix effect in complex matrix at different spike levels

化合物	大葱		生姜		韭菜		化合物	大葱		生姜		韭菜	
	添标水平/ mg·kg ⁻¹	ME/ %	添标水平/ mg·kg ⁻¹	ME/ %	添标水平/ mg·kg ⁻¹	ME/ %		添标水平/ mg·kg ⁻¹	ME/ %	添标水平/ mg·kg ⁻¹	ME/ %	添标水平/ mg·kg ⁻¹	ME/ %
α-六六六	0.05	-20.7	0.05	-7.0	0.05	-15.3	p,p'-滴滴涕	0.05	3.6	0.05	4.9	0.05	4.4
	0.1	3.4	0.1	9.4	0.1	-14.6		0.1	11.4	0.1	1.4	0.1	-10.7
	0.5	-8.6	0.5	-6.6	0.5	-9.4		0.5	52.0	0.5	32.5	0.5	35.8
β-六六六	0.05	-8.3	0.05	9.7	0.05	-16.5	p,p'-滴滴伊	0.05	12.9	0.05	24.1	0.05	17.6
	0.1	12.9	0.1	35.4	0.1	-7.3		0.1	11.2	0.1	6.3	0.1	4.9
	0.5	3.5	0.5	10.0	0.5	4.8		0.5	23.7	0.5	24.9	0.5	27.0
γ-六六六	0.05	-14.3	0.05	1.5	0.05	-19.7	p,p'-滴滴涕	0.05	33.5	0.05	-1.4	0.05	40.0
	0.1	8.7	0.1	28.9	0.1	-12.2		0.1	47.4	0.1	19.5	0.1	25.8
	0.5	6.9	0.5	8.2	0.5	8.0		0.5	196.7	0.5	114.6	0.5	187.3
五氯硝基苯	0.05	-11.9	0.05	0.7	0.05	-27.9	联苯菊酯	0.05	58.8	0.05	41.5	0.05	49.5
	0.1	-7.2	0.1	24.0	0.1	-23.1		0.1	78.3	0.1	35.1	0.1	46.4
	0.5	0.8	0.5	13.2	0.5	2.4		0.5	120.7	0.5	77.1	0.5	88.6
百菌清	0.05	-17.5	0.05	-55.6	0.05	-23.4	甲氧菊脂	0.05	18.9	0.05	6.0	0.05	9.7
	0.1	-2.5	0.1	-36.3	0.1	-15.6		0.1	41.1	0.1	-4.7	0.1	4.6
	0.5	-2.6	0.5	-11.0	0.5	2.1		0.5	125.0	0.5	59.8	0.5	70.1
δ-六六六	0.05	-8.2	0.05	2.2	0.05	-18.2	氯氟氰菊酯	0.05	-2.0	0.05	2.6	0.05	-16.1
	0.1	5.9	0.1	13.5	0.1	-13.7		0.1	5.4	0.1	-12.3	0.1	-7.7
	0.5	2.8	0.5	4.6	0.5	3.3		0.5	40.8	0.5	8.1	0.5	17.0
三氯杀螨醇	0.05	-2.4	0.05	20.4	0.05	-2.4	氟氯氰菊酯	0.05	12.2	0.05	9.8	0.05	-6.4
	0.1	25.0	0.1	26.9	0.1	-10.7		0.1	11.3	0.1	-2.0	0.1	-17.0
	0.5	20.1	0.5	14.8	0.5	7.1		0.5	40.5	0.5	-2.2	0.5	5.1
腐霉利	0.05	6.4	0.05	20.4	0.05	8.0	氯菊酯	0.05	45.2	0.05	24.5	0.05	8.5
	0.1	49.1	0.1	23.2	0.1	34.9		0.1	21.9	0.1	-4.8	0.1	-8.3
	0.5	27.4	0.5	20.0	0.5	30.1		0.5	145.0	0.5	37.9	0.5	51.2
乙烯菌核利	0.05	14.1	0.05	26.9	0.05	-1.7	氯氰菊酯	0.05	8.3	0.05	6.7	0.05	-23.8
	0.1	28.6	0.1	20.8	0.1	-1.3		0.1	5.6	0.1	-11.1	0.1	-17.0
	0.5	36.4	0.5	20.5	0.5	19.1		0.5	39.4	0.5	-3.3	0.5	11.7
醚菌酯	0.05	36.6	0.05	20.6	0.05	-12.3	氰戊菊酯	0.05	0.5	0.05	4.7	0.05	-2.0
	0.1	55.6	0.1	24.9	0.1	60.9		0.1	5.8	0.1	-16.3	0.1	-17.3
	0.5	59.6	0.5	30.1	0.5	58.5		0.5	33.3	0.5	-3.9	0.5	6.5
o,p'-滴滴涕	0.05	19.2	0.05	-0.2	0.05	34.4	溴氰菊酯	0.05	-40.6	0.05	-0.9	0.05	2.9
	0.1	41.0	0.1	13.6	0.1	19.8		0.1	-45.2	0.1	0.7	0.1	9.6
	0.5	67.6	0.5	102.6	0.5	150.2		0.5	35.7	0.5	37.2	0.5	62.6

相同。面对有机氯和菊酯类农药普遍存在基质效应的事实,采取添加基体改进剂的方式对基质效应进行补偿。

2.5 葱、姜、韭菜等复杂基质中基体改进剂对基质效应的补偿效果

与许秀丽等^[4]和黄宝勇等^[12]的研究有所不同,本研究更加细化,除了考察基体改进剂对单一普通基质中基质效应的补偿作用,还着重考查了多种复杂基质(大葱、生姜和韭菜)中的基质补偿作用。3种蔬菜中22种农药的平均回收率和精密度结果见表4、表5和表6。表4表明,对于大多数农药来说,与未加基体改进剂的样品(CK)相比,3种基质中的有机氯和菊酯类农药的回收率偏高的问题有所缓解,基体改进剂对有机氯农药基质效应的补偿作用尤为明显。以大葱样品为例(表4),对于有机氯农药(除 o,p' -滴滴涕和 p,p' -滴滴涕外),3个添标水平下的平均回收率基本上都控制在130%以下(RSD为0.6%~19.7%),大多数都在120%以内,基质补偿作用明显,且对于多数农

药,以AP和SLC混合物的基质补偿作用更佳;对于回收率70%~130%之间的农药,基体改进剂的加入并未对其产生负面影响;0.1 mg·kg⁻¹的添标水平回收率要好于0.05 mg·kg⁻¹添标水平;3种配比的基体改进剂处理并未表现出明显差异。对于菊酯类农药(甲氰菊酯和氯菊酯除外)而言,0.1 mg·kg⁻¹添标水平下,基体改进剂的加入能减少基质效应的影响,但具体是单一基体改进剂的补偿效果明显还是混合基体改进剂的补偿效果更明显,依农药性质不同而异。生姜(表5)和韭菜(表6)的总体情况与大葱相似。值得一提的是,表6中存在较多回收率在200%左右的农药,可能的原因是韭菜样品本身色素含量较高,而本试验所采用的前处理方法相对简捷,对高含量色素的去除率不高,从而影响若干农药的回收率;也可能与个别农药自身的性质有关,如氯菊酯,在3种复杂基质中的回收率普遍偏高。此外,从另一个侧面反映出基体改进剂的加入对特殊基质中部分农药的基质效应改善不够理想,还需要进一步的研究。

表4 大葱添标的回收率和精密度($n=3$)

Table 4 Mean recovery rates and precision values of studied method applied in shallot($n=3$)

农药名称	大葱(CK)				大葱+AP				大葱+SLC				大葱+SLC+AP			
	0.05 mg·kg ⁻¹		0.1 mg·kg ⁻¹		0.05 mg·kg ⁻¹		0.1 mg·kg ⁻¹		0.05 mg·kg ⁻¹		0.1 mg·kg ⁻¹		0.05 mg·kg ⁻¹		0.1 mg·kg ⁻¹	
	回收率/ %	RSD/ %	回收率/ %	RSD/ %	回收率/ %	RSD/ %	回收率/ %	RSD/ %	回收率/ %	RSD/ %	回收率/ %	RSD/ %	回收率/ %	RSD/ %	回收率/ %	RSD/ %
α -六六六	114.4	1.2	110.9	2.3	105.5	1.8	100.6	3.3	91.1	2.5	90.1	0.7	90.1	19.0	96.2	2.3
β -六六六	124.6	2.1	118.0	1.8	121.6	3.9	111.1	6.0	104.9	2.9	100.6	0.7	113.3	4.5	108.3	1.9
γ -六六六	116.3	3.5	110.1	1.7	112.2	0.7	105.4	3.5	97.2	2.7	94.8	1.9	104.3	3.2	100.9	2.1
五氯硝基苯	144.7	5.3	140.5	2.5	145.9	1.0	135.1	3.1	107.6	5.5	112.0	2.5	115.1	2.4	111.6	1.1
δ -六六六	127.4	2.4	120.3	3.4	112.1	2.2	102.6	4.5	88.2	2.6	89.0	4.1	99.7	3.9	92.5	1.5
七氯	125.9	1.7	114.3	4.3	137.0	3.4	128.8	7.6	108.9	1.2	106.5	3.1	122.2	2.5	116.4	3.4
乙烯菌核利	143.3	6.2	146.7	5.7	138.3	5.3	127.2	7.6	96.5	0.9	92.8	4.5	113.5	5.0	110.1	2.4
腐霉利	129.7	4.3	122.9	3.1	116.9	4.5	102.9	8.2	111.2	5.5	101.2	3.1	121.7	2.9	111.8	1.9
三唑醇	168.1	3.8	154.2	2.7	146.4	3.4	117.3	16.7	117.2	0.6	101.0	6.2	125.8	5.5	116.7	2.5
醚菌酯	170.8	5.7	166.5	5.9	141.6	4.8	121.7	13.8	129.4	2.4	122.0	6.5	138.4	4.7	127.6	2.2
o,p' -滴滴涕	104.2	6.1	100.1	4.7	219.6	5.0	195.2	18.5	139.6	2.6	131.1	0.5	159.1	8.2	159.8	4.1
p,p' -滴滴滴	136.3	2.9	133.1	5.2	109.0	2.3	96.3	9.0	97.5	3.4	93.6	6.3	110.2	3.6	102.3	2.9
p,p' -滴滴伊	127.3	4.2	115.3	3.6	111.7	1.5	102.3	3.7	100.4	3.5	97.7	4.2	113.5	5.6	107.6	2.7
p,p' -滴滴涕	105.4	7.5	100.0	5.5	338.3	3.5	287.6	22.8	171.6	4.2	151.4	1.5	205.4	3.2	214.5	4.2
联苯菊酯	178.1	1.0	173.0	2.1	157.7	2.9	130.7	14.9	142.3	2.1	129.5	7.6	154.3	4.5	142.4	3.9
氯氟氰菊酯	181.6	1.9	156.9	5.2	162.0	3.7	125.9	15.5	151.3	6.0	134.6	10.0	176.0	6.9	130.6	9.7
甲氰菊酯	181.3	3.7	179.7	8.2	187.2	2.3	146.1	16.6	179.8	5.2	166.0	8.3	202.0	4.3	185.1	5.9
氯菊酯	179.5	2.8	153.6	4.9	160.8	6.5	132.9	16.6	204.6	5.1	173.9	7.9	214.4	4.3	197.1	4.8
氟氯氰菊酯	156.6	7.4	148.2	2.8	141.7	5.4	124.9	11.9	141.4	14.5	137.4	9.2	157.8	2.6	122.8	10.8
氯氰菊酯	128.9	2.5	137.8	9.7	67.2	3.9	67.8	7.6	180.4	4.8	159.3	9.9	153.8	7.4	116.8	19.7
氰戊菊酯	129.3	4.3	128.5	4.8	125.3	3.5	110.3	4.9	127.9	3.1	119.0	5.8	134.2	3.4	116.6	6.9
溴氰菊酯	137.1	3.7	132.9	7.7	103.9	6.7	94.8	8.7	122.7	3.4	120.7	2.0	133.9	1.4	106.3	13.9

表 5 生姜添标的回收率和精密度($n=3$)

Table 5 Mean recovery rates and precision values of studied method applied in ginger($n=3$)

农药名称	生姜(CK)				生姜+AP				生姜+SLC				生姜+SLC+AP			
	0.05 mg·kg ⁻¹		0.1 mg·kg ⁻¹		0.05 mg·kg ⁻¹		0.1 mg·kg ⁻¹		0.05 mg·kg ⁻¹		0.1 mg·kg ⁻¹		0.05 mg·kg ⁻¹		0.1 mg·kg ⁻¹	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
α-六六六	93.3	3.6	89.9	7.3	83.5	10.3	81.9	2.4	87.4	2.8	83.8	1.2	88.8	1.8	88.9	0.1
β-六六六	101.3	4.9	96.9	7.9	90.5	7.1	87.3	0.6	90.6	0.5	85.8	1.9	95.9	0.3	96.3	0.7
γ-六六六	92.0	2.3	88.7	1.5	86.1	6.0	82.8	1.2	86.6	0.8	82.2	1.0	92.0	1.8	90.1	0.7
五氯硝基苯	106.1	6.6	95.9	3.5	75.8	9.6	77.8	7.1	80.0	7.0	78.6	2.3	88.3	8.0	90.1	7.3
δ-六六六	83.3	5.8	81.9	0.8	87.8	6.7	85.3	2.1	77.4	4.3	70.8	3.0	95.7	2.4	94.5	1.4
七氯	113.2	3.1	103.8	1.5	88.9	8.6	89.0	3.9	84.9	6.9	86.9	4.5	94.9	1.7	91.3	4.5
乙烯菌核利	130.8	5.6	118.4	4.2	98.2	7.3	96.3	5.7	87.3	1.4	89.4	2.6	112.0	7.6	103.7	2.5
腐霉利	127.0	4.9	122.6	3.7	115.8	0.5	112.8	1.7	107.1	1.0	107.3	3.5	115.7	5.1	114.0	3.2
三唑醇	168.8	7.5	158.6	0.5	130.4	3.5	131.2	1.4	114.3	2.2	115.2	3.9	123.2	1.8	124.5	1.6
醚菌酯	162.4	4.3	156.8	2.5	118.7	3.6	115.6	1.2	122.1	2.7	117.2	4.6	130.0	0.9	129.1	1.8
o,p'-滴滴涕	186.5	0.8	184.0	3.3	157.2	3.7	156.4	1.3	133.5	3.4	132.5	5.8	119.6	2.8	121.6	2.1
p,p'-滴滴涕	122.2	2.6	122.1	4.9	97.0	6.2	90.8	0.7	103.4	3.0	99.2	3.4	116.1	0.5	113.7	2.1
p,p'-滴滴伊	117.7	4.7	113.9	1.3	100.5	6.9	95.2	1.4	112.8	2.3	107.2	3.2	113.0	2.0	108.7	1.8
p,p'-滴滴涕	218.3	9.2	198.7	7.5	204.0	3.8	211.3	2.1	146.9	2.3	149.0	3.6	126.5	2.5	131.4	1.0
联苯菊酯	224.6	7.6	218.2	2.4	181.8	6.5	171.0	1.1	148.0	3.2	143.9	5.7	158.2	0.9	159.9	2.4
氯氟氰菊酯	212.2	5.4	161.2	5.0	207.0	4.5	191.7	4.5	95.1	7.9	96.0	2.6	174.9	2.2	184.3	2.2
甲氰菊脂	226.2	4.8	267.9	0.8	179.0	10.7	165.7	1.8	160.4	2.7	160.8	4.3	163.3	6.2	165.9	1.6
氯菊酯	387.0	3.9	322.4	2.3	256.3	6.7	244.9	0.7	207.1	2.4	194.2	4.0	209.5	3.5	212.2	1.9
氟氯氰菊酯	173.5	5.6	183.0	3.7	176.7	5.1	184.0	8.4	131.1	10.3	139.7	3.8	170.7	3.1	195.5	2.2
氯氰菊酯	190.1	2.3	168.4	5.4	172.5	5.3	178.7	4.8	156.7	3.7	156.9	3.0	182.6	6.5	195.8	4.4
氰戊菊脂	161.0	4.8	146.3	1.9	163.8	4.0	185.0	3.6	154.9	2.3	163.8	1.5	165.8	2.5	182.6	0.6
溴氰菊酯	154.8	7.8	141.2	2.8	141.6	5.9	151.3	3.0	121.0	4.6	122.4	4.4	144.8	2.7	159.6	2.5

2.6 西红柿、黄瓜及叶菜类蔬菜等样品基体改进剂对基质效应的补偿效果

对于西红柿、黄瓜及大白菜等叶菜类样品,相对于葱、姜和韭菜等基质复杂的样品来说,其基质相对干净。因此,只考察了添加 AP 对 0.05、0.1 mg·kg⁻¹ 2 个添标水平的 22 种农药的平均回收率和精密度的影响(表 7)。由表 7 可见,西红柿的添标回收率 79.6%~121.4%,RSD 为 0.2%~15%;黄瓜的添标回收率 85%~133.7%,RSD 为 1.6%~9.2%;大白菜的添标回收率 70.4%~112.8%,RSD 为 1.3%~12.9%;三种菜中平均回收率基本都能满足 70%~130%的回收率要求,并且大部分农药回收率能达到 80%~120%。可见,AP 的加入基本上都可以改善基质效应的影响,即加入分析保护剂 AP 的方法可以代替基质匹配校正方法。另外,(GC-MS/MS)的应用,能够做到一步到位,可以同时进行定性和定量,同一样品只需一次测定即可排除假阳性,与单级质谱相比,样品检测更快、灵敏度更高、定量更准确。

3 结论

本研究采用 2 种分析保护剂 3 种组合分析了多种蔬菜样品中的 43 种农药及异构体化合物,对多数样品而言,获得了较好的补偿基质效果,除葱、姜、韭菜等复杂样品,AP 的使用可以替代基质匹配标液进行样品中农药的检测和定量;所采用的样品前处理技术具有操作简便、分离效果好和成本低等特点,该技术可直接作为性质相似样品的前处理通用技术,同时也可作为承担样品检测的社会实验室提供该样品前处理关键技术参考,简化样品前处理技术,提高工作效率;所建立的 GC-MS/MS 分析方法可同时进行定性和定量,样品检测更快、灵敏度更高、定量更准确,可在 2 h 内实现整个前处理过程及上机检测。该方法通过进一步的拓展研究,可用于蔬菜等农产品的质量安全监测分析,同时也可适用于专业检测机构、农产品和食品质量监督检验机构,是一种简捷、高效和高准确性的检测方法。

表 6 韭菜添标的回收率和精密度(n=3)

Table 6 Mean recovery rates and precision values of studied method applied in garlic chives(n=3)

农药名称	韭菜(CK)				韭菜+AP				韭菜+SLC				韭菜+SLC+AP			
	0.05 mg·kg ⁻¹		0.1 mg·kg ⁻¹		0.05 mg·kg ⁻¹		0.1 mg·kg ⁻¹		0.05 mg·kg ⁻¹		0.1 mg·kg ⁻¹		0.05 mg·kg ⁻¹		0.1 mg·kg ⁻¹	
	回收率/ %	RSD/ %	回收率/ %	RSD/ %	回收率/ %	RSD/ %	回收率/ %	RSD/ %	回收率/ %	RSD/ %	回收率/ %	RSD/ %	回收率/ %	RSD/ %	回收率/ %	RSD/ %
α-六六六	99.4	2.1	98.1	0.5	102.8	4.5	100.6	1.7	105.5	2.2	96.3	4.2	90.1	19.0	96.2	2.3
β-六六六	114.3	1.5	107.6	3.4	120.9	2.2	111.1	2.0	100.5	1.5	96.2	2.4	113.3	4.5	108.3	1.9
γ-六六六	106.9	3.4	107.1	2.4	113.2	1.5	105.4	2.6	102.8	2.5	96.3	4.3	104.3	3.2	100.9	2.1
五氯硝基苯	124.1	2.6	116.6	3.6	114.8	4.3	135.1	7.8	107.9	3.6	102.6	1.7	115.1	2.4	111.6	1.1
δ-六六六	113.6	6.3	109.5	3.1	104.5	2.6	102.6	3.2	110.0	3.5	95.8	2.4	99.7	3.9	92.5	1.5
七氯	124.3	4.1	119.3	2.3	121.2	7.3	128.8	5.1	132.6	5.3	96.6	3.3	122.2	2.5	116.4	3.4
乙烯菌核利	128.3	3.3	131.2	2.6	123.0	1.1	127.2	2.7	169.1	7.3	107.2	5.9	113.5	5.0	110.1	2.4
腐霉利	142.5	5.2	141.0	4.8	140.2	2.3	102.9	5.3	160.8	8.0	126.0	6.3	121.7	2.9	111.8	1.9
三唑醇	141.2	7.9	133.9	6.2	134.8	3.1	117.3	1.5	198.9	3.3	122.1	8.2	125.8	5.5	116.7	2.5
醚菌酯	163.3	4.2	165.3	9.2	124.0	5.3	121.7	2.2	238.9	5.8	115.6	3.4	138.4	4.7	127.6	2.2
o,p'-滴滴涕	110.0	5.3	115.5	4.4	131.1	2.6	195.2	2.6	127.5	1.8	80.8	2.2	159.1	8.2	159.8	4.1
p,p'-滴滴涕	121.6	6.2	122.7	3.8	103.6	5.3	96.3	3.6	176.1	0.9	107.8	1.6	110.2	3.6	102.3	2.9
p,p'-滴滴伊	112.8	8.9	117.2	5.2	111.8	3.6	102.3	3.5	131.6	2.1	96.1	2.5	113.5	5.6	107.6	2.7
p,p'-滴滴涕	123.7	5.3	131.1	3.2	169.7	2.0	287.6	5.3	159.6	2.6	95.0	3.2	205.4	3.2	214.5	4.2
联苯菊酯	181.9	9.1	171.4	2.3	131.9	5.2	130.7	2.0	127.7	3.2	131.0	2.9	154.3	4.5	142.4	3.9
氯氟氰菊酯	148.3	6.3	137.6	1.4	132.9	3.3	125.9	2.8	148.0	4.3	152.7	3.8	176.0	6.9	130.6	9.7
甲氰菊脂	214.3	7.4	203.6	1.2	159.1	4.7	146.1	5.7	163.8	6.6	155.4	5.7	202.0	4.3	185.1	5.9
氯菊酯	205.3	2.4	189.5	0.9	150.3	3.1	132.9	4.3	170.0	2.7	186.6	2.1	214.4	4.3	197.1	4.8
氟氯氰菊酯	165.7	2.4	157.2	3.5	129.6	2.2	124.9	3.5	159.1	1.9	180.3	3.2	157.8	2.6	122.8	10.8
氯氰菊酯	157.5	1.9	123.8	2.2	138.5	1.5	67.8	7.2	214.1	2.4	167.1	4.6	153.8	7.4	116.8	19.7
氰戊菊脂	144.5	3.2	135.6	1.8	120.3	2.3	110.3	3.7	126.7	7.8	146.9	5.9	134.2	3.4	116.6	6.9
溴氰菊酯	86.5	4.5	80.6	3.7	85.6	2.8	94.8	8.1	130.5	8.6	96.7	6.3	133.9	1.4	106.3	13.9

参考文献:

[1] Erney D R, Poole C F. 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*, 1993, 16:501-503.

[2] Michelangelo A, Lehotay S J. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "Dispersive Solid-Phase Extraction" for the determination of pesticide residues in produce [J]. *Journal of AOAC International*, 2003, 86(2):412-431.

[3] Anastassiades M, Maštovská K, Lehotay S J. Evaluation of analyte protectants to improve gas chromatographic analysis of pesticides[J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1015(1/2):163-184.

[4] 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 Xiu-li, ZHAO Hai-xiang, LI li, 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.

[5] Hill A. Quality control procedures for pesticide residues analysis: Guide-

lines for residues monitoring in the European Union[S]. Brussels: European Commission, 1997.

[6] Schenck F J, Lehotay S J. Does further clean-up reduce the matrix enhancement effect in gas chromatographic analysis of pesticide residues in food? [J]. *Journal of Chromatography A*, 2000, 868(1):51-61.

[7] Zrostlíková J, Hajšlová J, Godula M, et al. Performance of programmed temperature vaporizer, pulsed splitless and on-column injection techniques in analysis of pesticide residues in plant matrices[J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, 937(1/2):73-86.

[8] Wylie P L, Uchiyama K. Improved gas chromatographic analysis of organophosphorus pesticides with pulsed splitless injection[J]. *Journal of AOAC International*, 1996, 79(2):571-577.

[9] Sánchez-Brunete C, Albero B, Martín G, et al. Determination of pesticide residues by GC-MS using analyte protectants to counteract the matrix effect[J]. *Analytical Sciences*, 2005, 21(11):1291-1296.

[10] Maštovská K, Lehotay S J, Anastassiades M, et al. Combination of analyte protectants to overcome matrix effects in routine GC analysis of pesticide residues in food matrices[J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77(24):8129-8137.

[11] Kirchner M, Hůšková R, Matisová E, et al. Fast gas chromatography for pesticide residues analysis using analyte protectants[J]. *Journal of*

表 7 西红柿、黄瓜和大白菜 2 个添标水平的回收率和精密度($n=3$)

Table 7 Mean recovery and precision of the method in 3 vegetables($n=3$)

农药名称	西红柿				黄瓜				大白菜			
	0.05 mg·kg ⁻¹		0.1 mg·kg ⁻¹		0.05 mg·kg ⁻¹		0.1 mg·kg ⁻¹		0.05 mg·kg ⁻¹		0.1 mg·kg ⁻¹	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
α-六六六	79.6	0.9	97.8	2.1	92.9	3.2	88.5	3.1	89.8	3.2	90.5	6.2
β-六六六	102.7	1.2	95.7	2.6	102.1	4.5	90.9	5.2	81.8	9.1	97.6	5.4
γ-六六六	95.3	0.5	98.6	2.4	89.9	6.8	92.1	2.5	90.1	10.6	88.4	6.5
五氯硝基苯	87.6	3.6	93.0	3.7	85.0	3.8	91.5	5.6	98.3	3.5	99.3	4.2
δ-六六六	101.0	0.2	97.6	6.3	87.1	5.7	93.4	2.9	102.1	3.4	100.6	7.2
七氯	86.9	1.2	97.3	9.3	90.8	3.4	92.5	4.7	87.0	1.5	97.3	9.5
乙烯菌核利	112.9	5.9	97.0	7.2	114.2	8.2	106.8	2.4	73.5	11.8	92.8	8.5
腐霉利	116.7	1.2	97.6	3.2	120.1	3.5	109.4	6.3	98.6	5.3	101.2	8.5
三唑醇	116.1	0.9	92.5	5.7	114.9	2.6	103.3	1.8	85.4	9.3	103.7	5.8
醚菌酯	120.7	2.6	93.9	5.9	116.0	4.2	112.0	9.2	95.1	9.7	101.4	11.5
o,p'-滴滴涕	106.4	1.8	97.6	2.1	114.9	3.7	107.5	5.3	77.5	6.3	92.6	5.6
p,p'-滴滴涕	103.7	2.1	90.2	9.7	94.5	2.9	94.9	4.7	80.9	10.2	100.2	5.3
p,p'-滴滴伊	93.6	2.5	92.4	6.3	104.9	7.2	93.0	2.5	107.4	2.4	112.8	12.9
p,p'-滴滴涕	103.4	3.5	103.6	4.8	127.8	4.5	112.5	8.8	84.3	9.2	109.9	5.0
联苯菊酯	110.3	1.9	91.0	1.6	115.9	3.8	104.7	3.6	90.5	5.7	98.3	1.3
氯氟氰菊酯	104.0	15.0	91.8	5.3	99.3	4.2	106.1	7.3	105.4	6.4	100.8	4.8
甲氧菊脂	121.4	0.9	95.5	8.9	133.7	8.3	126.6	5.3	87.6	7.8	107.5	2.3
氯菊酯	106.9	5.2	96.4	6.8	110.7	5.6	129.7	2.7	70.4	8.3	69.8	2.6
氟氯氰菊酯	116.5	0.3	94.8	7.3	92.6	3.8	103.7	7.3	92.4	4.9	106.8	2.8
氯氰菊酯	102.3	2.1	86.0	4.5	104.1	2.7	95.2	5.2	90.9	6.6	97.7	4.2
氰戊菊脂	102.0	0.3	96.3	2.6	97.6	2.1	97.5	1.6	89.2	5.7	102.6	4.2
溴氰菊酯	97.3	2.4	97.7	5.8	93.9	3.7	104.4	6.7	101.8	3.2	104.6	7.1

Chromatography A, 2008, 1186(1/2):271-280.

[12] 黄宝勇, 潘灿平, 王一茹, 等. 气质联机分析蔬菜中农药多残留及基质效应的补偿[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27:227-232.
HUANG Bao-yong, PAN Can-ping, WANG Yi-ru, et al. Rapid determination of pesticide multiresidues in vegetable by gas chromatography-mass spectrometry and compensation for matrix effect with protectants[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2006, 27:227-232.

[13] Cajka T, Mastovská K, Lehotay S J, et al. Use of automated direct sample introduction with analyte protectants in the GC-MS analysis of pesticide residues[J]. *Journal of Separation Science*, 2005, 28:1048-1060.

[14] 刘潇威, 买光熙, 李凌云, 等. NY/T 761—2008 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定[S]. 北京: 中华人民共和国农业部, 2008.
LIU Xiao-wei, MAI Guang-xi, LI Ling-yun, et al. NY/T 761—2008 Pesticide multiresidue screen methods for determination of organophosphorus pesticides, organochlorine pesticides, pyrethroid

pesticides and carbamate pesticides in vegetables and fruits[S]. Beijing: Ministry of Agriculture of the People's Republic of China, 2008.

[15] 陈铭学, 朱智伟, 应兴华, 等. L-古洛糖酸 γ-内酯对蔬菜中有机磷农药残留测定基质效应的补偿作用研究[J]. 分析测试学报, 2011, 30(8):922-926.
CHEN Ming-xue, ZHU Zhi-wei, YING Xing-hua, et al. Study on the overcoming matrix effects of L-gulonic acid γ-lactonein GC analysis of organophosphorus pesticide residues in vegetable[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2011, 30(8):922-926.

[16] Štajnbaher D, Zupančič-Kralj L. Multiresidue method for determination of 90 pesticides in fresh fruits and vegetables using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1015:185-198.

[17] Chambers E, Wagrowski-Diehl D M, Lu Z L, et al. Systematic and comprehensive strategy for reducing matrix effects in LC/MS/MS analyses[J]. *Journal of Chromatography B*, 2007, 852(1/2):22-34.