

实验技术与方法

QuEChERS-气相色谱-三重四极杆质谱法测定植物源性食品中
砒吡草唑残留量舒青青¹, 荣杰峰²

(1. 海曙区疾病预防控制中心, 浙江 宁波 315000; 2. 泉州海关综合技术服务中心, 福建 泉州 362000)

摘要:目的 建立植物源性食品中砒吡草唑残留量的 QuEChERS-气相色谱-三重四极杆质谱检测方法。方法 稻谷、小麦、高粱、玉米、大豆、花生、甘薯、马铃薯和葵花籽中的砒吡草唑残留用乙酸乙酯提取, 经乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶、十八烷基键合硅胶和无水硫酸镁去除杂质, 离心过滤后经气相色谱-三重四极杆质谱仪检测, 基质匹配外标法定量。实验对提取溶剂、提取方式、净化方式和仪器条件进行了优化, 考察了基质效应的影响, 确定出最优的前处理方法和仪器条件。结果 在优化实验条件下, 目标化合物在 0.000 5~0.05 mg/L 范围内的线性关系良好, 相关系数大于 0.999。空白样品在 4 个添加水平下的平均回收率为 83.8%~104.3%, 相对标准偏差($n=6$)为 2.6%~6.7%, 方法定量限为 0.001 mg/kg。结论 本方法操作简单、快速、灵敏, 能满足植物源性食品中砒吡草唑的检测要求。

关键词:砒吡草唑; 植物源性食品; QuEChERS-气相色谱-三重四极杆质谱法

中图分类号: R155 文献标识码: A 文章编号: 1004-8456(2023)03-0390-06

DOI: 10.13590/j.cjfh.2023.03.011

**Determination of pyroxasulfone residues in plant derived foods by QuEChERS combined with
gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry**SHU Qingqing¹, RONG Jiefeng²

(1. Haishu District Center for Disease Control and Prevention, Zhejiang Ningbo 315000, China;

2. Quanzhou Customs Comprehensive Technology Service Center, Fujian Quanzhou 362000, China)

Abstract: Objective To develop a method for the determination of pyroxasulfone residue in plant derived foods by QuEChERS combined with gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry. **Methods** Pyroxasulfone in rice, wheat, sorghum, corn, soybean, peanut, sweet potato, potato and sunflower seeds were extracted with ethyl acetate, and cleaned up with primary-secondary amine, stearyl bonded silica gel and anhydrous magnesium sulfate as dispersive solid-phase extraction sorbent. After centrifugation and filtration, the target compound was analyzed by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry, and quantified by matrix matching external standard method. The extraction solvents, extraction method, purification method and instrument conditions were optimized. The matrix effect was investigated and the optimal pretreatment method and instrument conditions were determined. **Results** Under the optimal conditions, the calibration curves were linear in the range of 0.000 5-0.05 mg/L with correlation coefficients above 0.999. The recoveries were 83.8%-104.3% at four concentration levels with relative standard deviations (RSDs, $n=6$) of 2.6%-6.7%. The quantitation limit of pyroxasulfone was 0.001 mg/kg. **Conclusion** The method is simple, rapid and sensitive, and could meet the requirements for the detection of pyroxasulfone residue in plant derived foods.

Key words: Pyroxasulfone; plant derived foods; QuEChERS-gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

砒吡草唑(pyroxasulfone)作为一种新型异噁唑类除草剂,被广泛地应用于小麦、玉米、花生、棉花、

高粱、向日葵等作物。它具有杀草谱广、活性高、用量低和安全性好等优良特点,近年来已经在加拿大、澳大利亚、美国等国家登记在玉米、大豆、小麦和棉花等作物田封闭除草,其中澳大利亚和美国制定了谷类、豆类、玉米和葵花籽等植物源性食品中的残留限量,残留限量值低至 0.01 mg/kg,目前我国也逐步将砒吡草唑作为麦田最新的土壤处理剂在进行登记和推广。

收稿日期:2022-01-07

作者简介:舒青青 女 主管技师 研究方向为食品安全与检测
E-mail:593923942@qq.com

通信作者:荣杰峰 男 高级工程师 研究方向为食品安全与检测
E-mail:jfrong2010@163.com

吴文铸等^[1]建立了土壤与水中砒吡草唑残留高效液相色谱检测方法,目前国内外尚未见植物源性食品中的砒吡草唑残留检测分析方法,因此,建立植物源性食品中的砒吡草唑残留检测分析方法,对填补我国植物源性食品中砒吡草唑检测方法的空白具有重要意义。QuEChERS法是一种简便、快速、安全、价格低廉的样品前处理方法,气相色谱-三重四极杆质谱联用仪具有抗干扰能力强和灵敏度高的优点,QuEChERS前处理方法结合气相色谱-三重四极杆质谱联用仪在植物源性产品和动物源性产品中的残留分析中已获得广泛成功的应用^[2-7]。鉴于此,基于QuEChERS-气相色谱-三重四极杆质谱法,本研究通过优化色谱质谱条件,考察提取溶剂类型、净化剂、基质效应对砒吡草唑回收率的影响,建立了植物源性食品中砒吡草唑QuEChERS-气相色谱三重四极杆质谱检测方法,该方法操作简单快速、灵敏度高,可应用于植物源性食品中砒吡草唑残留快速检测。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

气相色谱-三重四极杆质谱联用仪(配备电子轰击源,美国赛默飞世尔科技 Thermo 1300-TSQ9000);分析天平(感量 0.01 g 和 0.000 1 g,德国赛多利斯);粉碎机(上海嘉定粮油仪器有限公司);漩涡振荡器(美国 Talboys 公司);离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司);高速离心机(转速不低于 14 000 r/min,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司)。

无水硫酸镁(MgSO₄,分析纯,使用前于 650 °C 下灼烧 4 h)、氯化钠(国药集团化学试剂有限公司);正己烷、丙酮、乙酸乙酯为色谱纯(美国 TEDIA 公司);乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(PSA:40~60 μm)、十八烷基键合硅胶(C₁₈:40~60 μm)(上海安谱实验科技股份有限公司);微孔滤膜:0.22 μm,有机相

型,陶瓷均质子:2 cm(长)×1 cm(外径);砒吡草唑(C₁₂H₁₄F₅N₃O₄S, Cas No. 447399-55-5):100 mg/L(北京曼哈格生物科技有限公司)。

砒吡草唑标准中间溶液:吸取适量的 100 mg/L 标准溶液,用乙酸乙酯稀释成 1 mg/L 的标准中间溶液,0~4 °C 避光保存,有效期 1 个月^[8]。标准工作溶液和基质标准工作溶液:吸取适量的砒吡草唑标准溶液,用乙酸乙酯和空白基质溶液配成浓度为 0.000 5、0.002、0.005、0.02 和 0.05 mg/L 的标准工作溶液和基质标准工作溶液,工作溶液应现配现用。

1.2 方法

1.2.1 QuEChERS前处理

稻谷、小麦、玉米、花生、薯类、葵花籽等样品充分粉碎后混匀。准确称取 5.00 g 试样于 50 mL 聚丙烯离心管中,加 10 mL 水涡旋混匀并静置 30 min,加入 4 g 氯化钠、10 mL 乙酸乙酯及一颗陶瓷均质子,涡旋振荡提取 5 min;5 000 r/min 离心 3 min。准确吸取 1.50 mL 提取上清液于 2 mL 聚丙烯离心管中,加入 20 mg PSA、20 mg C₁₈ 和 50 mg 无水硫酸镁;涡旋混合 1 min,14 000 r/min 离心 3 min,取上清液过 0.22 μm 有机滤膜,用于测定。

1.2.2 仪器条件

色谱条件:DB-5MS 毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm)柱;进样口温度:280 °C;载气:氦气,纯度≥99.999%,恒流模式,流速为 1.0 mL/min;进样方式:不分流进样;进样量:1 μL;柱箱升温程序:70 °C 保持 0 min,然后以 20 °C/min 升温至 230 °C,保持 0 min;最后以 30 °C/min 升温至 310 °C,保持 1 min。

质谱条件:电子轰击源:70 eV;离子源温度:300 °C;传输线温度:280 °C;方法类型:Acquisition-Timed;多反应监测模式(MRM):选择一对定量离子、一对定性离子,定性测定时相对离子丰度的最大允许偏差为 25%。砒吡草唑的质谱参数见表 1。

表 1 砒吡草唑保留时间、定量离子对、定性离子对和碰撞能量

Table 1 Retention times, quantitative ion pairs, qualitative ions pairs and collision energy of pyroxasulfone

农药	保留时间/min	定量离子对	碰撞能量/eV	定性离子对	碰撞能量/eV
pyroxasulfone(砒吡草唑)	7.74	228.6 [*] /179.1	15	178.6 [*] /159.0	20

注:*为母离子

2 结果

2.1 质谱条件优化

选择 10 mg/L 的砒吡草唑标准溶液在 100~450 质量数范围内进行全扫描,选择质量数较大、响应较高的碎片离子进行二级碎裂,采用 Auto SRM(仪器自带软件)优化碰撞电压。优化的 MRM 定量和

定性离子对信息见表 1,0.01 mg/L 标准溶液中砒吡草唑的总离子流图、砒吡草唑提取离子 MRM 色谱图见图 1 和图 2。由于砒吡草唑属于新型农药,无标准谱库数据可查询,根据质谱裂解规律对砒吡草唑质谱图进行质谱解析,砒吡草唑可能的裂解机理如图 3 所示。

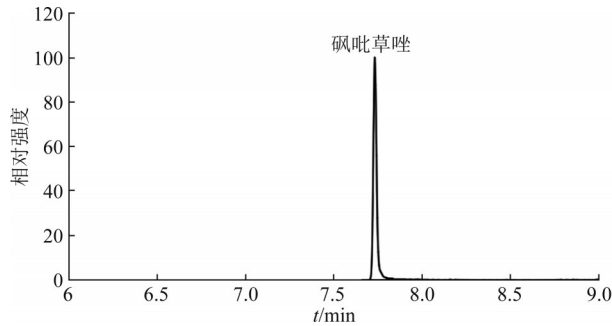


图1 砒吡草唑的总离子流图

Figure 1 Total ion chromatograms of pyroxasulfone

2.2 前处理方法的优化

2.2.1 提取方式和提取溶剂的选择

实验选择正己烷、正己烷-丙酮(9:1, V/V)、正己烷-丙酮(2:1, V/V)、正己烷-丙酮(7:3, V/V)和乙酸乙酯作为提取溶剂,将添加 0.01 mg/kg 砒吡草唑的稻谷、玉米、大豆、花生、甘薯和葵花籽样品按照 1.2.1 进行 QuEChERS 前处理,使用溶剂标准工作曲线进行校正,每种样品平行测定 3 次,结果如图 4 所示。结果表明五种提取溶剂对于砒吡草唑的提取效率均较好,从提取液颜色看,含有丙酮的混合溶剂提取液颜色稍深且随丙酮含量增加而增加,从绿色环保、降低成本及操作简便的方面考虑,最终选择乙酸乙酯作为提取溶剂。

2.2.2 净化条件的优化

QuEChERS 前处理方法自 2003 年由 Anastassiades 等开发以来,至今在植物源性农产品中农药残留检测中得到了极其广泛的应用。本研究采用 PSA 和 C₁₈ 对样品提取液进行净化、无水硫酸镁用于去除液中的水分;其中 PSA 可以有效去除样品中的极性物质、有机酸、糖类和脂肪酸等成分;C₁₈ 对亲脂性杂质尤其是脂类物质具有较好的吸附效果,对粮谷类样品净化效果显著。通过 PSA、C₁₈ 和 MgSO₄ 对砒吡草唑标准溶液的吸附试验发现 PSA、C₁₈ 和 MgSO₄ 均不会对砒吡草唑造成吸附。

为达到更好的净化效果,实验选择三组吸附剂(A: 10 mg PSA+10 mg C₁₈+50 mg MgSO₄, B: 20 mg PSA +20 mg C₁₈+50 mg MgSO₄, C: 100 mg PSA+100 mg C₁₈+50 mg MgSO₄)对稻谷、玉米、大豆、花生、甘薯和葵花籽空白样品进行 0.02 mg/kg 加标回收实验的提取液进行净化处理,考察不同吸附剂组合的净化效果,实验结果如图 5 所示。实验结果表明复配的三组吸附剂对提取液进行净化后砒吡草唑的回收率范围都在 140%~160% 之间;随着 PSA 和 C₁₈ 用量的增加,砒吡草唑在六种基质中回收率稍微下降,不同组合吸附剂的净化回收率差异较小。综合考虑净化效果和成本,选择 20 mg PSA+20 mg C₁₈+

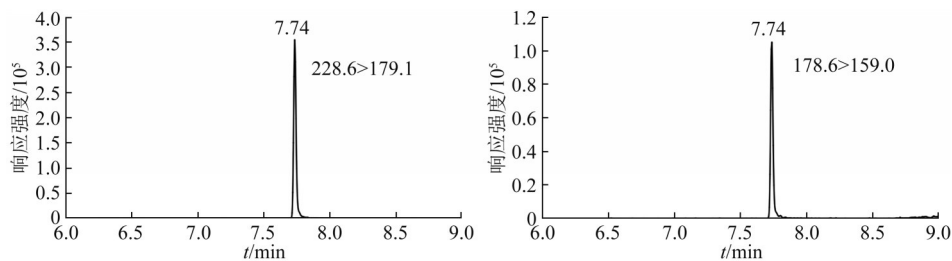


图2 砒吡草唑的MRM提取离子色谱图

Figure 2 Extraction ion MRM chromatograms of pyroxasulfone

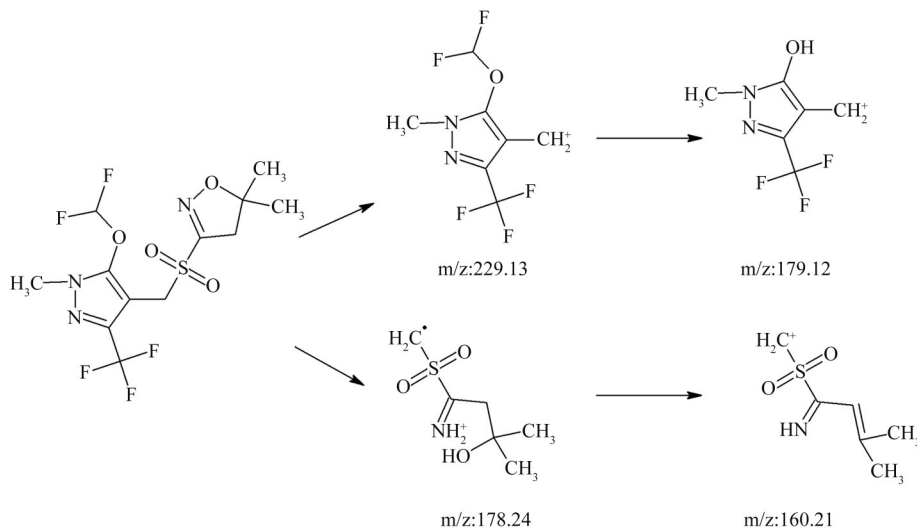


图3 推断的砒吡草唑特征碎片离子裂解机理

Figure 3 The inferred fragmentation mechanism of pyroxasulfone characteristic fragment ions

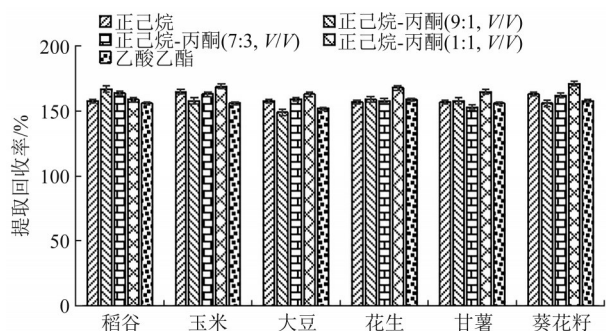
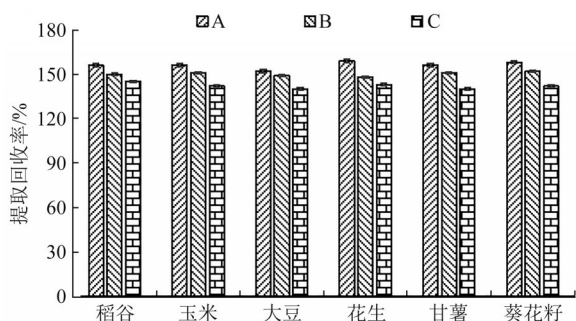


图4 提取溶液类型-提取回收率关系图

Figure 4 Relationship between different extraction solvents and extraction recovery



注:A: 10 mg PSA+10 mg C₁₈+50 mg MgSO₄, B: 20 mg PSA+20 mg C₁₈+50 mg MgSO₄, C: 100 mg PSA+100 mg C₁₈+50 mg MgSO₄

图5 不同吸附剂对加标空白样品提取回收率的影响

Figure 5 Effect of the different sorbents on the extraction recoveries of pesticide spiked in the blank sample

50 mg MgSO₄ 确定为最终实验的复配吸附净化剂的种类和用量。

2.3 基质效应的研究

基质效应(Matrix effects, ME)是指待测物质的样品共提取物,会增强或抑制待测物的检测响应,从而对检测结果的准确度和精密度造成影响。基质效应在气相色谱系统中通常认为是目标化合物与硅醇基及其与玻璃衬管表面金属离子间的相互作用所致^[9-10],主要表现为“基质诱导色谱响应增强现象”^[11-12],即基质增强效应。通常按照以下公式对基质效应进行评估: $ME = [(\text{基质匹配校准曲线斜率} / \text{纯溶剂标准曲线斜率}) - 1] \times 100$; $|ME| < 20\%$ 为弱基质效应, $20\% \leq |ME| \leq 50\%$ 为中等程度基质效应, $|ME| > 50\%$ 为强基质效应,中等程度以上基质效应应该采取措施进行补偿^[9-10]。试验按照 1.2.1 的前处理方法制备空白基质溶液,按照 1.1 的方法配制系列标准溶液上机分析,计算不同基质中的基质效应如图 6 所示。

由图 6 可以看出,砒吡草唑在 9 种基质中的基质效应均为中等基质效应,应考虑采取措施补偿基质效应^[13-14],因通过 QuEChERS 净化手段无法有效的补偿基质效应,本实验采用基质匹配标准曲线进

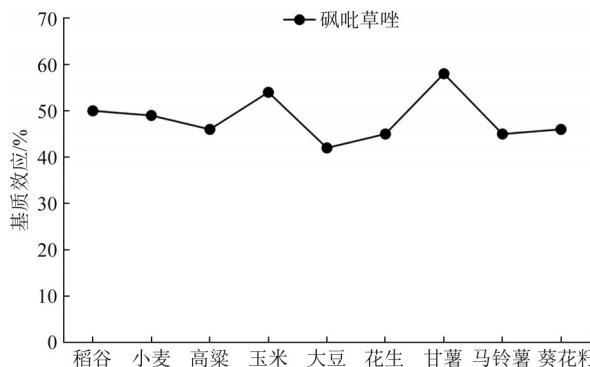


图6 不同样品中砒吡草唑的基质效应 ME 值

Figure 6 Matrix effect value of pyroxasulfone in different samples

行校准以补偿基质效应对分析结果的影响。我国关于植物源性食品农药残留检测的国家标准 GB/T 23200.113—2018^[15]及 GB 23200.121—2021^[8]等都采用了基质匹配标准曲线进行定量校准。然而,针对不同类型的样品基质,配制相关基质匹配标准溶液的过程中,大大降低了检测效率。从图 6 可知,不同样品中砒吡草唑的基质效应 ME 值差别不大,试验选用小麦基质匹配标准工作曲线代替纯溶剂标准曲线,按照公式 $\{ME = [(\text{基质匹配校准曲线斜率} / \text{纯溶剂标准曲线斜率}) - 1] \times 100\}$ 评估稻谷等基质相对小麦的基质效应,不同基质中砒吡草唑的相对基质效应 ME 值如图 7 所示。结果表明:相对小麦基质,砒吡草唑在 8 种基质中的相对基质效应均小于 20%,为弱基质效应,砒吡草唑在其他基质中的基质效应得到有效校正。所以本研究选择小麦为代表性基质制作基质匹配标准工作曲线代替溶剂标准曲线来补偿基质效应,通过此方法可进一步提高检测效率^[9-10]。

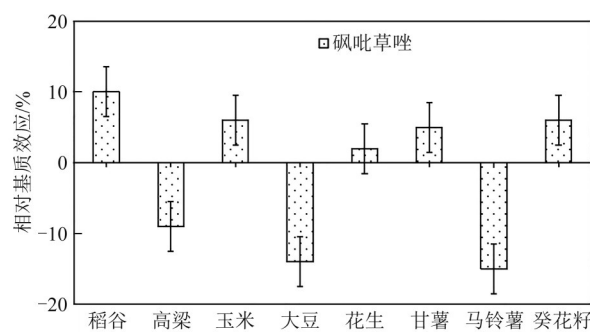


图7 不同样品中砒吡草唑相对于小麦的基质效应 ME 值

Figure 7 Relative matrix effect value of pyroxasulfone in different samples to wheat

2.4 方法学验证

2.4.1 线性范围、相关系数和方法检测限

用小麦空白基质溶液配制浓度为 0.000 5、0.002、0.005、0.02 和 0.05 mg/L 系列砒吡草唑基质匹配标准工作溶液,按 1.2.2 进样检测,以砒吡

草唑质量浓度浓度(X , mg/L)为横坐标, 砒吡草唑定量离子峰面积(Y)为纵坐标绘制基质标准工作曲线。在空白样品溶液中添加适量的砒吡草唑标准

溶液后上机分析, 以砒吡草唑定量离子信噪比 $S/N=10$ 确定定量限(Limit of quantification, LOQ), 相关数据见表2。

表2 砒吡草唑的回归方程、相关系数、线性范围和定量限

Table 2 Regression equation, correlation coefficient (r), linear range and limits of quantification (LOQs) of pyrooxasulfone

农药	回归方程	相关系数	线性范围/(mg/L)	定量限/(mg/kg)
砒吡草唑(Pyrooxasulfone)	$Y=3\ 069\ 846.525X-1\ 315.215\ 461$	0.999 7	0.000 5~0.05	0.001

2.4.2 回收率

分别对稻谷、小麦、高粱、玉米、大豆、花生、甘薯、马铃薯和葵花籽空白样品进行了不同浓度的标准添加回收实验, 添加水平覆盖定量限和主要农药最高残留限量值, 每个加标水平测6次平行, 砒吡

草唑在这些植物源性基质样品中的添加浓度及回收率的实验数据见表3, 空白样品在4个添加水平下的平均回收率为83.8%~104.3%, 相对标准偏差($n=6$)为2.6%~6.7%。

表3 砒吡草唑在不同基质中的加标回收率和相对标准偏差($n=6$)

Table 3 Recoveries and relative standard deviations for pyrooxasulfone spiked in different matrices ($n=6$)

样品种类	加标 0.001 mg/kg		加标 0.01 mg/kg		加标 0.02 mg/kg		加标 0.05 mg/kg	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
稻谷	91.2	4.2	95.8	3.4	99.8	2.6	103.6	2.9
小麦	92.8	3.5	96.6	3.4	101.2	3.6	104.3	3.1
高粱	91.3	4.2	102.3	4.8	97.7	3.8	101.5	3.5
玉米	89.3	3.6	91.8	3.1	95.3	2.9	98.2	3.4
大豆	83.8	6.7	92.1	5.8	92.7	5.4	96.9	4.7
花生	91.2	5.3	92.8	5.4	91.7	4.6	94.8	4.9
甘薯	88.2	4.1	95.8	4.6	96.7	3.7	99.6	3.1
马铃薯	84.8	3.6	98.6	3.9	94.7	3.5	98.7	4.1
葵花籽	91.8	4.1	96.6	3.8	97.7	3.7	102.5	4.1

2.5 实际样品检测

用本方法对50个稻谷、小麦、高粱、玉米、大豆、花生、甘薯、马铃薯和葵花籽进行检测, 检测结果均为未检出。

3 结论

本文采用气相色谱-三重四极杆质谱技术, 结合QuEChERS方法, 首次建立了测定植物源性食品中砒吡草唑残留量的检测方法, 并应用于实际样品快速定性定量分析。通过基质效应的研究发现砒吡草唑在不同基质中均为中等基质效应, 通过选择小麦作为代表基质, 可以有效校正砒吡草唑在其他8种植物源性食品基质中的基质效应; 在日常检测中, 使用代表基质配制基质匹配标准溶液, 在保证定量准确性和稳定性的前提下提高了检测效率。本方法具有操作简单快速、灵敏度高和价格低等特点, 有利于快速监测植物源性食品中的砒吡草唑残留。

参考文献

- [1] 吴文铸, 顾闻, 单正军. 高效液相色谱法测定土壤与水中砒吡草唑残留[J]. 农药, 2016, 55(6): 423-425.
WU W Z, GU W, SHAN Z J. Determination of pyrooxasulfone residues in soil and water by HPLC[J]. Agrochemicals, 2016, 55(6): 423-425.
- [2] 王征, 徐清, 詹重清, 等. 气相色谱-三重四极杆串联质谱法

同时测定茶叶中16种多环芳烃[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(19): 7585-7591.

WANG Z, XU Q, ZHAN C Q, et al. Simultaneous determination of 16 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons in tea by gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(19): 7585-7591.

- [3] 杨志敏, 张文, 吴福祥, 等. 气相色谱-三重四极杆质谱动态多反应监测模式测定枸杞干果中118种农药残留[J]. 色谱, 2021, 39(6): 659-669.

YANG Z M, ZHANG W, WU F X, et al. Determination of 118 pesticide residues in dried wolfberry by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry in dynamic multiple reaction monitoring mode[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2021, 39(6): 659-669.

- [4] 孔祥一, 庄丽丽, 方恩华, 等. QuEChERS-同位素稀释-气相色谱-串联质谱法测定动物源性食品中9种N-亚硝胺类化合物[J]. 色谱, 2021, 39(1): 96-103.

KONG X Y, ZHUANG L L, FANG E H, et al. Determination of nine N-nitrosamines in animal derived foods by QuEChERS-isotope dilution combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2021, 39(1): 96-103.

- [5] 孙灵慧, 陈捷, 徐娟, 等. 衍生化-气相色谱-三重四极杆质谱法同时测定粮食作物中三氯甲基吡啶及其代谢物残留[J]. 色谱, 2020, 38(6): 695-701.

SUN L H, CHEN J, XU J, et al. Simultaneous determination of nitrapyrin and its metabolite residues in food crops by derivatization

- with gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2020, 38 (6) : 695-701.
- [6] 王玉娇,刘通,邓亚美,等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法快速检测茶叶中6种禁用香精成分[J]. *色谱*, 2019, 37 (7): 766-772.
- WANG Y J, LIU T, DENG Y M, et al. Rapid determination of six banned fragrance components in tea by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2019, 37(7): 766-772.
- [7] 孟志娟,黄云霞,赵丽敏,等. 气相色谱-串联质谱法测定水果中50种农药残留[J]. *色谱*, 2018, 36(9): 917-924.
- MENG Z J, HUANG Y X, ZHAO L M, et al. Determination of 50 pesticide residues in fruits by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2018, 36(9): 917-924.
- [8] 国家卫生健康委员会, 农业农村部, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 植物源性食品中208种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法: GB 23200.113—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- National Health Commission, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, State Administration for Market Regulation. National food safety standard. Determination of 208 pesticides and metabolites residues in foods of plant origin. Gas chromatography-tandem mass spect: GB 23200.113—2018[S]. Beijing: Standards Press of China, 2018.
- [9] 许炳雯,孙程鹏,葛祥武,等. 气相色谱-串联质谱法测定30种果蔬中61种农药的基质效应及其克服方式[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(15): 6068-6076.
- XU B W, SUN C P, GE X W, et al. Matrix effects and their countermeasures of 61 kinds of pesticides in 30 kinds of fruits and vegetables by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2021, 12(15): 6068-6076.
- [10] 许炳雯,葛祥武,刘雪红,等. 蔬菜水果中有机磷农药的基质效应分析及检测方法选择[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(23): 8784-8792.
- XU B W, GE X W, LIU X H, et al. Matrix effects analysis and determination method selection of organophosphorous pesticides in vegetables and fruits [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2020, 11(23): 8784-8792.
- [11] 贺利民,刘祥国,曾振灵. 气相色谱分析农药残留的基质效应及其解决方法[J]. *色谱*, 2008, 26(1): 98-104.
- HE L M, LIU X G, ZENG Z L. Solutions to matrix-induced response enhancement in pesticide residue analysis by gas chromatography [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2008, 26(1): 98-104.
- [12] RAHMAN M M, ABD EL-ATY A M, SHIM J H. Matrix enhancement effect: A blessing or a curse for gas chromatography? —A review [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 801: 14-21.
- [13] GONZÁLEZ O, BLANCO M E, IRIARTE G, et al. Bioanalytical chromatographic method validation according to current regulations, with a special focus on the non-well defined parameters limit of quantification, robustness and matrix effect [J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1353: 10-27.
- [14] RAJSKI Ł, LOZANO A, UCLÉS A, et al. Determination of pesticide residues in high oil vegetal commodities by using various multi-residue methods and clean-ups followed by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1304: 109-120.
- [15] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 水果和蔬菜中450种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法: GB/T 20769—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Determination of 450 pesticides and related chemicals residues in fruits and vegetables-LC-MS-MS method: GB/T 20769—2008 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2009.