

QuEChERS-LC-MS/MS 测定果蔬中氟吡呋喃酮方法优化及基质效应的消除

王连珠¹, 王瑞龙¹, 王登飞¹, 陆芃¹, 方恩华²

(1. 漳州海关综合技术服务中心, 福建漳州 363100) (2. 厦门海关技术中心, 福建厦门 361026)

摘要:建立了 QuEChERS-液相色谱-串联质谱 (LC-MS/MS) 测定果蔬中新型杀虫剂氟吡呋喃酮残留量方法, 通过分析样品提取净化液中基质干扰物, 优化了分散吸附剂组合。采用 1:2 稀释样品液有效降低或消除基质效应, 可直接采用溶剂标准溶液外标法进行定量分析, 而无需采用基质匹配标准溶液或同位素内标以补偿基质效应。应用优化的方法, 目标农药在苹果、橙、西红柿、菠菜、甜玉米、毛豆中 3 个添加水平 (4、8、40 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 的回收率范围为 80.90%~100.15%, 相对标准偏差为 3.56%~12.88%, 方法的定量限 ($S/N>10$) 为 4.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、基质效应绝对值均小于 10%。本文方法灵敏、简便、准确, 适用于果蔬中氟吡呋喃酮残留的快速测定, 可为 LC-MS/MS 定量分析基质效应的消除提供参考。

关键词: 液相色谱-串联质谱 (LC-MS/MS); 氟吡呋喃酮; 基质效应; 水果; 蔬菜

文章编号: 1673-9078(2020)08-347-353

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.8.0179

Optimization of QuEChERS-LC-MS/MS for Determination of Flupyradifurone in Fruits and Vegetables and Elimination of Matrix Effects

WANG Lian-zhu¹, WANG Rui-long¹, WANG Deng-fei¹, LU Peng¹, FANG En-hua²

(1. Comprehensive Technical Service Center of Zhangzhou Customs, Zhangzhou 363100, China)

(2. Technology Center of Xiamen Customs, Xiamen 361026, China)

Abstract: A fast method was developed for the determination of a novel insecticide (flupyradifurone) in fruits and vegetables using QuEChERS combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). By analyzing the matrix interferences in the sample extraction purification solution, the combination of dispersed adsorbents was optimized. Using 1:2 diluted sample solution could effectively reduce or eliminate the matrix effects, and the external standard method of solvent standard solution could be directly used for quantitative analysis, without the need to use matrix-matched standard solution or isotope internal standard to compensate the matrix effects. Using the optimized method, the recoveries at fortification levels of 4, 8, and 40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ in apples, oranges, tomatoes, spinach, sweet corn and green soybeans ranged from 80.90% to 100.15% with relative standard deviations of 3.56% to 12.88%. The limits of quantification ($S/N > 10$) were 4 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and the absolute matrix effects of all matrices was below 10%. The method has been shown to be sensitive, simple, accurate, and suitable for the rapid determination of flupyradifurone in fruits and vegetables and to be a methodological approach for the minimization of matrix effects in LC-MS/MS quantitative analysis.

引文格式:

王连珠, 王瑞龙, 王登飞, 等. QuEChERS-LC-MS/MS 测定果蔬中氟吡呋喃酮方法优化及基质效应的消除[J]. 现代食品科技, 2020, 36(8): 347-353

WANG Lian-zhu, WANG Rui-long, WANG Deng-fei, et al. Optimization of QuEChERS-LC-MS/MS for determination of flupyradifurone in fruits and vegetables and elimination of matrix effects [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(8): 347-353

收稿日期: 2020-02-26

基金项目: 福建省自然科学基金项目 (2016J01070); 原国家质检总局项目 (2017IK041)

作者简介: 王连珠 (1966-), 女, 高级工程师, 研究方向: 农兽药残留分析

通讯作者: 方恩华 (1977-), 男, 高级工程师, 研究方向: 农兽药残留分析

Key words: liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS); flupyradifurone; matrix effects; fruit; vegetable

氟吡呋喃酮 (Flupyradifurone) CAS 号为 951659-40-8, 商品名为 Sivanto, 化学名称为: 4-[(6-氯-3-吡啶基甲基)(2,2-二氟乙基)氨基]呋喃-2(5H)-酮, 结构式如图1。

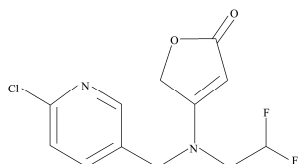


图1 氟吡呋喃酮结构式

Fig.1 Chemical structure of flupyradifurone

氟吡呋喃酮是拜耳公司开发的新烟碱型、乙酰胆碱受体类杀虫剂, 具有良好的植物耐受性和环境耐受性, 可用于防治蔬菜、果树、坚果、葡萄以及一些大田作物中的蚜虫、粉虱、叶蝉、蓟马等害虫, 具有药效快和良好内吸活性的特点, 对抗新烟碱类杀虫剂的害虫效果特别好, 且对蜜蜂安全, 并有助于作物生长。氟吡呋喃酮于2014-2015年上市, 2018年已向中国申请注册^[1], 有关果蔬中氟吡呋喃酮残留量的检测方法检索到2篇, 李双双等^[2]采用超高效液相色谱-串联质谱 (UPLC-MS/MS) 检测柑橘样品中氟吡呋喃酮及其代谢物残留量, 氟吡呋喃酮的定量限为50 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 该文献仅检测柑橘基质, 定量限较高。Li Y等^[3]采用 UPLC-MS/MS测定水果、蔬菜及谷物中氟吡呋喃酮及其代谢物残留量, 氟吡呋喃酮的定量限为10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 基质效应大须采用基质匹配标准溶液定量以补偿基质效应。

QuEChERS结合液相色谱-串联质谱 (LC-MS/MS) 已广泛应用于果蔬中农药残留量测定, 由于果蔬基质复杂, 分析过程中存在基质效应 (Matrix effect)^[4-13], 影响定量结果准确性, 需采用基质匹配标准溶液或同位素内标以补偿基质效应。

基质效应是LC-MS/MS分析可靠定量的最大难题^[5-11], 国内外残留检测方法采用的基质匹配校准法应用于常规检测尤其是有大量待测样品的实验室并不实用, 因为: (1) 实验室检测样品种类繁多, 配制各种基质匹配标准溶液增加了工作量, 各种空白样品有时难于获得, 同一品种不同来源的基质也可能存在差异; (2) 分析各种基质匹配标准溶液增加了仪器运行时间、增加了仪器污染; (3) 配制及分析各种基质匹配标准溶液增加了检测成本, 降低检测通量。

随着分析仪器的不断发展, 检测灵敏度不断提高,

通过优化前处理方法及稀释样品液可有效降低基质效应, 而无需配制各种基质匹配标准溶液以补偿基质效应, 可提高定量准确性, 节省分析时间及分析成本, 减少基质对色谱系统及质谱的污染。

本文考察了基于QuEChERS方法的4种分散固相吸附剂对5种水果基质的提取净化效果, 通过优化分散吸附剂及稀释进样液, 建立了LC-MS/MS测定果蔬中新型杀虫剂氟吡呋喃酮残留量的分析方法, 基质效应小 (弱基质效应) 而无需配制各种基质匹配标准溶液以补偿基质效应, 6种基质的检测低限达到4.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 操作简便, 可为LC-MS/MS测定果蔬中农药残留基质效应的消除提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

API 4000 三重四极杆质谱仪 (带电喷雾离子源), 美国 AB 公司; 1200 series 液相色谱仪, 美国 Agilent 公司; 7890A/5975C 气相色谱-质谱联用仪, 美国 Agilent 公司; T25 高速分散机, 德国 IKA 公司; Milli-Q 高纯水发生器, 美国 Millipore 公司; Sigma 3-30K 高速冷冻离心机, 德国 Sigma 公司; XP 205 分析天平 (感量 0.01 mg) 瑞士 Mettler 公司。

N-丙基乙二胺硅烷 (PSA) 及 C18 吸附剂 (40 μm) 美国 Agilent 公司。无水硫酸镁 (MgSO_4)、氯化钠 (NaCl)、乙酸钠均为分析纯, 上海国药集团; 甲醇、乙腈为色谱纯, 德国 Merck 公司, 甲酸为色谱纯, 美国 Fluka 公司。实验用水均为高纯水, 经 Milli-Q 超纯水器纯化。

氟吡呋喃酮 (Flupyradifurone) 标准品购自 Sigma-Aldrich 公司 (fluka, 纯度 99.90%), 以乙腈配制浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的农药标准溶液, 再以乙腈配制浓度为 1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的农药标准溶液, -18°C 储存。

所有分析样品购自当地超市。

基质匹配标准溶液: 移取 6 份各 0.50 mL 空白样品提取液于 2 mL 离心管中, 分别加入 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的农药标准溶液 20、40、80、120、200 μL , 各补加乙腈+水 (1+2) 至 1.50 mL 混匀, 配制含目标物 1.00、2.00、4.00、6.00、10.00 ng/1.50 mL 的基质匹配标准溶液, 经 0.20 μm 微孔膜过滤供 LC-MS/MS 分析, 基质匹配标准溶液现配现用。

1.2 试验方法

1.2.1 样品前处理

称取 10.00 g 均质试样于 50 mL 具塞离心管中, 加入 20.00 mL 乙腈、4.00 g 无水 MgSO_4 、1.00 g NaCl, 高速均质 1 min, 于 9500 r/min 离心 5 min, 取上层溶液 1.00 mL 于预先加有 PSA/C18/无水 MgSO_4 (50 mg/50 mg/150 mg) 的离心管中, 涡旋 30 s, 以 9500 r/min 离心 5 min, 静置 10 min, 取 0.50 mL 净化液至离心管中, 再加 1.00 mL 水混匀, 经 0.20 μm 微孔膜过滤供 LC-MS/MS 分析。

1.2.2 提取液净化前后蒸发残渣质量比较

水果基质按 1.2.1 节进行均质提取, 各取 10 mL 提取液分别采用以下 4 种吸附剂进行分散固相萃取净化 (d-SPE): (1) C18 25 mg/mL、(2) C18 50 mg/mL、(3) PSA 50 mg/mL、(4) C18+PSA (50+50) mg/mL, 各加无水 MgSO_4 150 mg/mL, 涡旋 30 s, 9500 r/min 离心 5 min, 4 种净化液与未净化液经 0.20 μm 滤膜过滤, 各取 5 mL 滤液于烘干的蒸发皿中挥干, 然后于 100 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 1 h 后冷却称重, 计算各提取液净化前后蒸发残渣质量。

1.2.3 LC-MS/MS 测定条件

Waters XSELECTTM CSHTM C₁₈ 色谱柱 (2.1 mm $\times$ 150 mm, 3.5 μm); 柱温 35 $^{\circ}\text{C}$; 进样体积 10 μL 。流动相 A 为 0.1% 甲酸水, 流动相 B 为 0.1% 甲酸-乙腈; 梯度洗脱程序: 0~8 min, 70% A~40% A; 8~10 min, 40% A~10% A; 10~12 min, 10% A~70% A; 12~22 min, 70% A。流速为 0.2 mL/min。

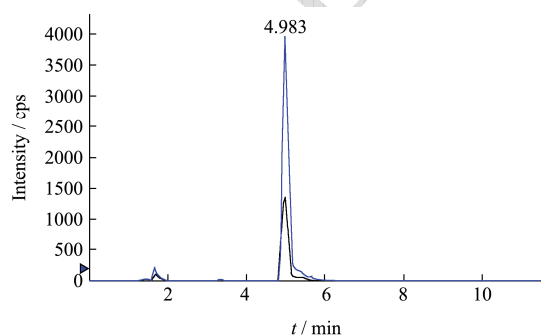


图2 加标毛豆样品中氟吡呋喃酮 (4.0 $\mu\text{g/kg}$) 的提取离子色谱图

Fig.2 Extraction ion chromatograms of flupyradifurone (4.0 $\mu\text{g/kg}$) spiked in green soybeans

电喷雾离子化, 正离子模式; 电喷雾电压: 5500 V; 雾化气流速 55 mL/min, 辅助气流速 55 mL/min, 气帘气流速 20 mL/min, 离子源温度 500 $^{\circ}\text{C}$, 仪器工作软件为 Analyst 1.5, 扫描方式: 多反应监测 (MRM)。监测离子对: 289/126 (定量离子对), 291/128; 去簇

电压(DP)74V, 碰撞能量 (CE) 29 eV, 在本文色谱条件下, 氟吡呋喃酮保留时间为 4.98 min (见图 2)。

1.2.4 GC-MS 条件 (分析水果提取液中基质干扰物)

HP-5 MS 色谱柱 (30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μm), 载气为高纯氦气, 流速为 1.0 mL/min, 进样口温度为 290 $^{\circ}\text{C}$, 进样量 1.0 μL , 不分流进样, 柱温程序: 60 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min, 以 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温 125 $^{\circ}\text{C}$, 再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至 300 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min。

色谱-质谱接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$, EI 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$, 电子能量 70 eV, 四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$, 全扫描 (SCAN) 模式: m/z 50~550。

1.2.5 数据处理

收集实验获得的数据, 经由 Excel 和 Origin 8.0 软件进行统计分析, 同时绘制相应的工作曲线和图片。

2 结果与讨论

2.1 液相流动相的选择

采用甲醇及水为流动相, 氟吡呋喃酮色谱峰矮胖, 而采用乙腈及水为流动相, 目标物峰形尖锐; 采用正离子电离, 在流动相中加入 0.1% 甲酸有利于目标物离子化, 因此确定采用 0.1% 甲酸乙腈及 0.1% 甲酸水为流动相。

2.2 分散吸附剂的选择

文献^[12]已报导蔬菜基质采用 C18 加 PSA 的净化效果最好, 因此本文仅分析水果基质净化效果。

2.2.1 C18、PSA 吸附机理

在 QuEChERS 方法中, 分散固相萃取 (d-SPE) 是吸附剂通过极性相互作用、离子相互作用、非极性相互作用等作用力选择性保留基质干扰成分的分离技术。在这过程中, 分离的效果取决于吸附剂、溶剂环境及基质成分三种因素, 而且吸附剂不能吸附保留目标化合物。

PSA 是最常用吸附剂, 硅胶上键合了乙二胺-N-丙基官能团, 其主要作用力是极性相互作用及弱阴离子交换作用, 氢键是最主要极性相互作用力之一, 因此 PSA 能去除共提取干扰物中极性及弱极性组分。C18 吸附剂上的烷基与目标化合物上的烷基能产生强非极性相互作用, 由于绝大多数有机化合物均含有或多或少的非极性基团, 非极性相互作用会使这些化合物保留在 C18 吸附剂上, 因此 C18 能去除共提取干扰物中弱极性及非极性组分。

2.2.2 提取液净化前后 GC-MS 全扫描总离子流图比较

依据 GB 2763-2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》附录 A(规范性附录)食品类别及测定部位,苹果、橙、哈密瓜、葡萄取全果检测,荔枝取果肉检测。按照 1.2.1 节进行前处理、1.2.4 节分析 5 种水果乙腈提取液,并对 GC-MS 全扫描总离子流谱图进行分析,结合 NIST 谱库检索确认基质主要干扰成分。分析结果(见图 3)表明不同水果中基质干扰物及其含量不同,但均包含了从极性组分到非极性组分的宽极性干扰物。除此之外,水果基质中普遍含有的糖类,主要有果糖及葡萄糖,该类物质分子量小、极性极强,经气相色谱及质谱离子源后已分解为小分子碎片,在色谱图上不出峰;还有一些化合物相对分子量大,沸点高,难于气化,因此也不会进入到色谱柱,出现色谱峰。

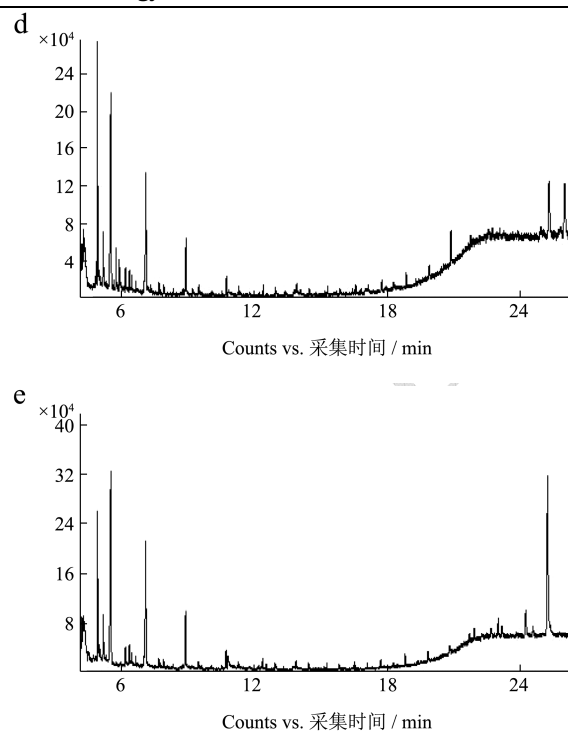
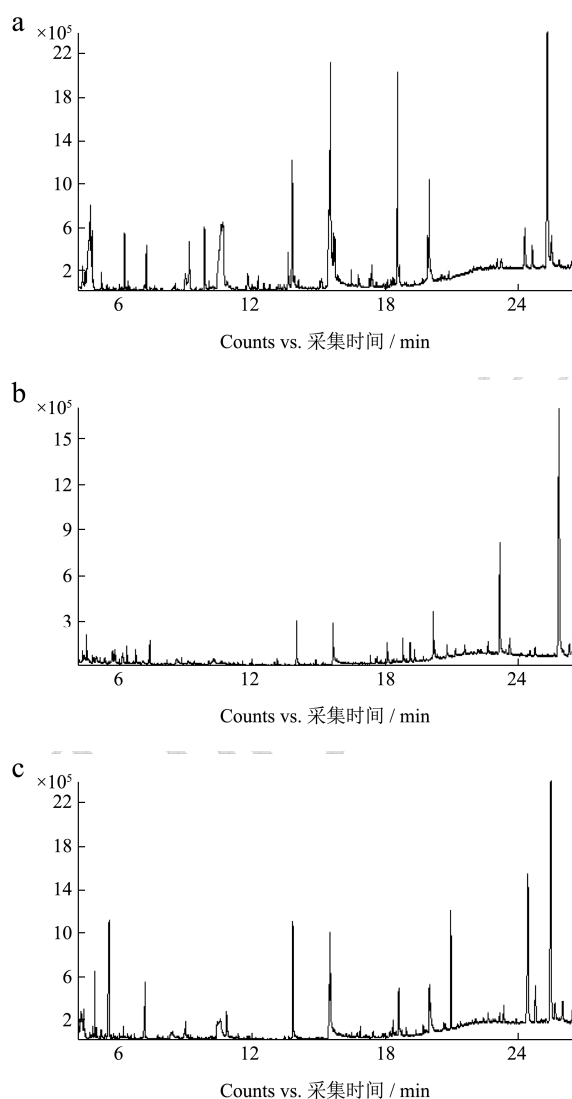


图 3 5 种水果提取液 GC-MS 全扫描总离子流图

Fig.3 GC-MS (full scan) total ion chromatograms of raw extracts from 5 fruits

注: a: 橙; b: 苹果; c: 荔枝; d: 哈密瓜; e: 葡萄。

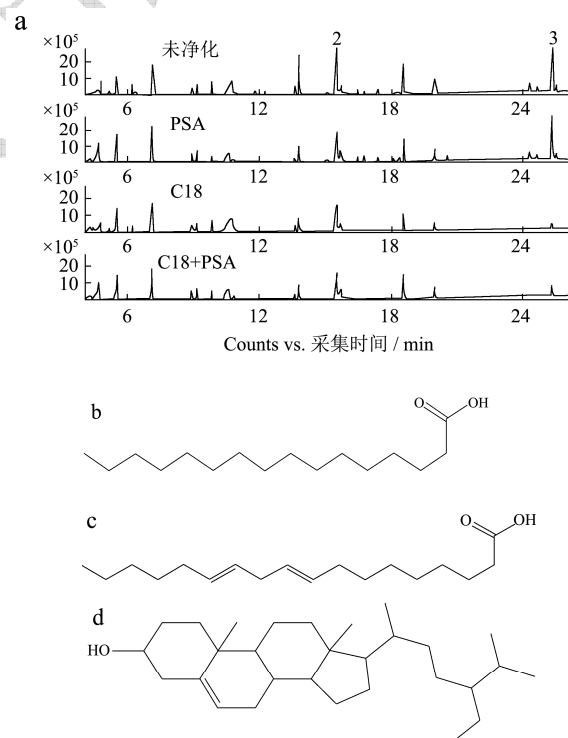


图 4 橙提取液净化前后 GC-MS 全扫描总离子流图比较

Fig.4 Comparison of GC-MS (full scan) total ion chromatograms of orange extracts before and after cleanup

注：图 a 自上而下分别为：no cleanup、cleanup with PSA、cleanup with C18、cleanup with PSA+C18；b：棕榈酸（Palmitic acid）；c：亚油酸（linoleic acid）；d：谷甾醇（sitosterol）。

采用 GC-MS 全扫描分析橙基质提取液及 d-SPE 净化液，结果显示（见图 4）：（1）PSA 能去除或部分去除出峰较早的小分子极性干扰物，部分去除中段出峰的脂肪酸和烯烃类干扰物；（2）C18 能去除后段出峰的甾醇类干扰物，部分去除中段出峰的脂肪酸及烯烃类干扰物；（3）采用 C18+PSA 能有效去除强极性至弱极性基质干扰物。

进一步考察加大 PSA 使用量对橙基质提取液的净化效果，由原来每毫升提取液 50 mg 吸附剂增大到 75 mg、100 mg，GC-MS 全扫描总离子流图结果显示橙基质 PSA 净化效果未见明显改善。在吸附分离过程中，分离的效果取决于吸附剂、溶剂环境及基质成分三种因素，本文采用乙腈为提取溶剂，乙腈为极性溶剂，在极性溶剂中有利于非极性吸附作用，因此 PSA 通过极性相互作用吸附极性干扰物的效果不如 C18 对非极性干扰物的吸附，图 4 结果显示 PSA 只能去除部分极性干扰物，加大 PSA 用量亦不能完全去除极性干扰物。

2.2.3 提取液净化前后蒸发残渣质量比较

按照 1.2.2 节方法分析 5 种水果乙腈提取液净化前后蒸发残渣质量，结果（见图 5）表明：（1）橙提取液中基质干扰物最多，葡萄次之；（2）PSA 去除基质干扰物比 C18 多；（3）使用 C18+PSA 两者组合净化效果最好，因此本文对水果蔬菜样品采用 C18+PSA 进行分散固相萃取净化。

进一步考察加大 C18 或 PSA 使用量对 5 种基质提取液的净化效果，由原来每毫升提取液 50 mg 吸附

剂增大到 75 mg、100 mg，蒸发残渣结果显示 5 种基质的净化效果未见明显改善。

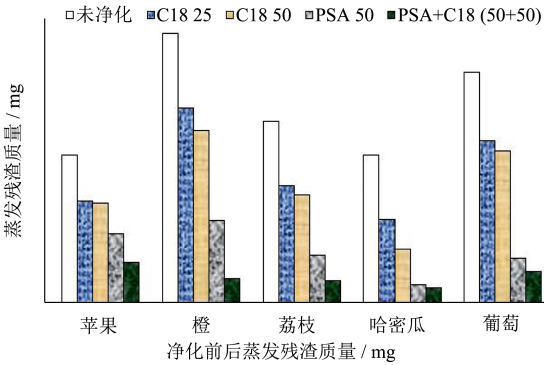


图 5 5 种水果提取液 d-SPE 净化前后蒸发残渣质量（mg）
Fig.5 Effect of dispersive sorbents on removal co-extractives for mass of residue after evaporation of 5 matrix extracts obtained from① no cleanup, ② cleanup with C18 (25 mg/mL), ③cleanup with C18 (50 mg/mL), ④cleanup with PSA (50 mg/mL), ⑤cleanup with C18+PSA (50+50)mg/mL respectively

2.3 稀释进样液降低基质效应

LC-MS/MS 定量分析存在基质效应，在方法开发及验证时应应对基质效应进行评估^[13]。可通过以下方法降低基质效应（1）稀释样品液、（2）优化净化方法、（3）优化色谱分离条件^[13]；可按以下公式对基质效应进行量化评估：基质效应（ME，%）：

$$ME / \% = \left(\frac{\text{基质匹配校准曲线斜率}}{\text{纯溶剂标准曲线斜率}} - 1 \right) \times 100$$

|ME|<20%为弱基质效应，可忽略而无需采取补偿措施；20%≤|ME|≤50%为中等程度基质效应，|ME|>50%为强基质效应，需采取措施补偿基质效应^[13]。

表 1 橙分析液采用 2 种稀释的回收率(Rec)、相对标准偏差(RSD)、基质效应(ME)及保留时间(*t_R*)比较

Table 1 Comparision of recoveries (Rec), relative standard deviations (RSD), matrix effects (ME) and retention time (*t_R*) of the extract of spiked orange using two different dilutions (n=4)

添加水/(μg/kg)	0.5 mL 提取液+0.5 mL 水				0.5 mL 提取液+1.0 mL 水			
	Rec/%	RSD/%	ME/%	<i>t_R</i> /min	Rec/%	RSD/%	ME/%	<i>t_R</i> /min
10	138.20	11.84	-43.81	2.30	101.88	8.83	-7.22	4.98
20	132.38	7.82			100.55	4.17		

橙样品按 1.2.1 节进行前处理，取 0.5 mL 乙腈提取净化液分别加入 0.5 mL 水、1.0 mL 水稀释，液相分离起始流动相分别为 50% A、70% A(A 为 0.1%甲酸水)，其余所有分析条件完全一致，则 2 种分析液的回收率结果（n=4）及基质效应如表 1 所示，橙的基质效应绝对值（|ME|）由 43.81%降至 7.22%，回收率结果也从 130%以上好转为 100%左右，可见通过稀释样品分析液及合适的色谱分离可有效降低基质效应，提

高定量分析准确度。

2.4 方法学评价

按照本文 1.2.1 节前处理并配制基质匹配标准溶液，在 0.67~6.67 ng/mL 范围内目标化合物在苹果、橙、西红柿、菠菜、甜玉米、毛豆 6 种基质中的基质匹配标准溶液的浓度与对应的峰面积呈良好线性关系，相关系数为 0.9978~0.9999，而纯溶剂标准溶液在

0.67~6.67 ng/mL 范围内目标化合物的浓度与对应的峰面积亦呈良好线性关系, 相关系数为 0.9978~1.0000。

分别称取 6 种空白均质样品 10.00 g, 各添加 1.00 mg/L 农药标准溶液 40 μL、80 μL、400 μL, 使得基质中目标物含量为 4、8、40 μg/kg 进行回收率试验, 每

个添加浓度重复测定 6 次, 以纯溶剂标准曲线外标法进行校准定量, 目标农药回收率范围为 80.90%~100.15%, 相对标准偏差为 3.56%~12.88% (见表 2)。6 种样品的基质效应绝对值均小于 10%, 为弱基质效应可忽略而无需采取补偿措施。

表 2 6 种基质的加标回收率(Rec)、相对标准偏差(RSD)及基质效应(ME)

Table 2 Recoveries (Rec), relative standard deviations (RSD) and matrix effects (ME) in 6 matrices at three spiked levels (n=6)

基质	4 μg/kg		8 μg/kg		40 μg/kg		ME/%
	Rec/%	RSD/%	Rec/%	RSD/%	Rec/%	RSD/%	
苹果	87.13	6.76	91.12	5.56	96.75	3.56	-2.50
橙	96.08	12.50	94.25	8.44	96.17	5.07	-7.21
西红柿	87.65	6.50	94.52	6.81	95.58	6.03	-4.23
菠菜	95.55	4.11	100.15	3.79	96.22	4.69	-8.21
甜玉米	86.67	10.22	87.57	9.17	91.40	5.82	-6.22
毛豆	80.90	12.88	83.90	10.93	93.48	6.74	0

以 4 μg/kg 加标样品定量离子对色谱信号 3 倍信噪比(S/N) 确定方法检出限为 0.10 μg/kg, 以 S/N>10 确定方法定量限为 4 μg/kg, 满足痕量残留检测要求。

与现有文献相比: (1) 李双双等^[2]采用超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)检测柑橘样品中氟吡呋喃酮及其代谢物残留量, 氟吡呋喃酮的定量限为 50 μg/kg。(2) Li Y等^[3]采用UPLC-MS/MS测定水果、蔬菜及谷物中氟吡呋喃酮及其代谢物残留量, 氟吡呋喃酮的定量限为10 μg/kg, 在苹果、橙、西红柿中的基质效应分别为48.6%、43.3%、80.1%, 基质效应大须采用基质匹配标准溶液定量以补偿基质效应。

本文通过优化前处理方法及稀释样品分析液有效降低基质效应, 可直接采用纯溶剂标准曲线外标法进行校准定量, 避免配制各种基质匹配标准溶液所带来工作量及分析成本, 减少仪器污染; 而且方法定量限优于已报导方法。

3 结论

通过优化前处理方法、稀释样品液可有效降低基质效应, 提高定量准确度及重现性。本文建立的 QuEChERS-LC-MS/MS 测定果蔬中新型杀虫剂氟吡呋喃酮残留, 方法简便灵敏准确, 基质效应低, 无需配制各种基质匹配标准溶液以补偿基质效应, 可直接采用纯溶剂标准曲线外标法进行校准定量, 节省分析时间、减少仪器污染, 可为 LC-MS/MS 定量分析基质效应的消除提供参考。

参考文献

[1] 李晨雨,臧传江,朱少杰,等.新烟碱类杀虫剂氟吡呋喃酮的

研究开发现状与展望[J].农药,2018,57(11):785-788

LI Chen-yu, ZANG Chuan-jiang, ZHU Shao-jie, et al. Research status and prospect of flupyradifurone, a new neonicotinoid insecticide [J]. Agrochemicals, 2018, 57(11): 785-788

[2] 李双双,欧晓明,金晨钟,等.超高效液相色谱-串联质谱法同时检测柑橘样品中氟吡呋喃酮及其代谢物残留[J].分析测试学报,2018,37(11):1354-1358

LI Shuang-shuang, OU Xiao-ming, JING Chen-zhon, et al. Simultaneous tetermination of flupyradifurone and its metabolites in citrus samples using ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2018, 37(11): 1354-1358

[3] Li Y, Liu X G, Wu X W, et al. Simultaneous determination of flupyradifurone and its two metabolites in fruits, vegetables, and grains by amodified quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method using ultra high performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry [J]. Journal of Separation Science, 2016, 39: 1090-1098

[4] Matuszewski B K, Constanzer M L, Chavez-Eng C M. Matrix effect in quantitative LC/MS/MS analyses of biological fluids: a method for determination of finasteride in human plasma at picogram per milliliter concentrations [J]. Analytical Chemistry, 1998, 70: 882-889

[5] Niessen W M A, Manini P, Andreoli R. Matrix effects in quantitative pesticide analysis using liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Mass Spectrometry Reviews, 2006, 25: 881-899

[6] Stahnke H, Reemtsma T, Alder L. Compensation of matrix

- effects by postcolumn infusion of a monitor substance in multiresidue analysis with LC-MS/MS [J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81: 2185-2192
- [7] Ferrer C, Lozano A, Agüera A, et al. Overcoming matrix effects using the dilution approach in multiresidue methods for fruits and vegetables [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218: 7634-7639
- [8] Stahnke H, Kittlaus S, Kempe G, et al. Reduction of matrix effects in liquid chromatography-electrospray ionization-mass spectrometry by dilution of the sample extracts: how much dilution is needed? [J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84: 1474-1482
- [9] Hu S P, Zhao M, Mao Q Q, et al. Rapid one-step cleanup method to minimize matrix effects for residue analysis of alkaline pesticides in tea using liquid chromatography-high resolution mass spectrometry [J]. *Food Chemistry*, 2019, 299: 125146(1-10)
- [10] Keisuke N, Takamitsu O, Obuyasu H, et al. Evaluation of the impact of matrix effects in LC/MS measurement on the accurate quantification of neonicotinoid pesticides in food by isotope-dilution mass spectrometry [J]. *Journal of Environmental Science and Health: Part B*, 2019, 54(6): 467-474
- [11] 赵金利,王成龙,刘佳,等.基于 QuEChERS-液质联用法测定蔬菜中农药多残留的基质效应[J]. *农药*, 2018, 57(10): 742-746
- ZHAO Jin-li, WANG Cheng-long, LIU Jia, et al. Matrix effects of different vegetables in pesticide residue analysis by using QuEChERS combined with high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Agrochemicals*, 2018, 57(10): 742-746
- [12] 王连珠,周昱,黄小燕,等.基于QuEChERS提取方法优化的液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中51氨基甲酸酯类农药残留[J]. *色谱*, 2013, 31(12): 1167-1175
- WANG Lian-zhu, ZHOU Yu, HUANG Xiao-yan, et al. Optimization of QuEChERS method combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry to determine 51 carbamate pesticide residues in vegetables [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2013, 31(12): 1167-1175
- [13] Gonzalez 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
-
- (上接第 140 页)
- [19] Nuñez de Gonzalez M T, Keeton J T, Acuff G R, et al. Effectiveness of acidic calcium sulfate with propionic and lactic acid and lactates as postprocessing dipping solutions to control listeria monocytogenes on frankfurters with or without potassium lactate and stored vacuum packaged at 4.5 degrees C [J]. *Journal of Food Protection*, 2004, 67(5): 915-921
- [20] 曹建康,江微波,赵玉梅.果蔬采后生理生化实验指导[M].北京:中国轻工业出版社,2007
- CAO Jian-kang, JIANG Wei-bo, ZHAO Yu-mei. *Fruit and Vegetable Post-Harvest Physiology and Biochemistry Experimental Guidance* [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2007
- [21] 孔秋莲,修德仁,胡文玉,等.葡萄贮藏中SO₂ 伤害与膜脂过氧化化的关系[J]. *果树学报*, 2008, 25(3): 322-326
- KONG Qiu-lian, XIU De-ren, HU Wen-yu, et al. Relationship between SO₂ injury and membrane lipid peroxidation in grape [J]. *Journal of Fruit Science*, 2008, 25(3): 322-326
- [22] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理局.菌落总数测定: GB 4789.2-2016[S].北京:中国标准出版社,2016
- National health and family planning commission of China, China Food and Drug Administration. *Aerobic Bacterial Count: GB 4789. 2-2016* [S]. Beijing: Standards Press of China, 2016
- [23] 贾艳萍,张鹏,曹森,等.1-MCP处理对葡萄保鲜的影响[J]. *中国食品学报*, 2016, 16(12): 185-192
- JIA Yan-ping, ZHANG Peng, CAO Sen, et al. Effects of 1-MCP treatment on grapes preservation [J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2016, 16(12): 185-192
- [24] 李江阔,张鹏关,关筱歆,等.1-MCP结合ClO₂ 处理对冰温贮藏红提葡萄生理品质的影响[J]. *食品科学*, 2012, 33(22): 302-307
- LI Jiang-kuo, ZHANG Peng-guan, GUAN Xiao-xin, et al. Effect of 1-MCP treatment coupled with ClO₂ on postharvest quality and physiology of red globe grapes during freezing-point storage [J]. *Food Science and Technology*, 2012, 33(22): 302-307