

· 专论与综述 ·

质谱法在食品样本农药残留分析中的应用进展

李晓娟^{1,2}, 彭涛², 陈冬东², 代汉慧², 李楠¹, 李重九^{*1}

(1. 中国农业大学理学院, 北京 100193; 2. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100123)

摘要: 质谱法(Mass spectrometry, MS)是当前农药残留分析中的主导检测技术。对气相色谱-质谱法(GC-MS)、气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)、液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)和飞行时间质谱法(time-of-flight mass spectrometry, TOF-MS)在食品样本农药残留分析中的应用进行了综述,重点对质谱技术在国内外多残留分析方法研究中的应用进展进行了总结和归纳,简要比较了质谱分析时常用的几种样品前处理技术的优缺点及其适用性,展望了质谱法在农药残留分析研究领域的发展前景。

关键词: 气相色谱-质谱; 气相色谱-串联质谱; 液相色谱-串联质谱; 飞行时间质谱; 农药残留

DOI: 10.3969/j.issn.1008-7303.2011.06.01

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2011)06-0555-13

Application of mass spectrometry techniques for pesticides residue analysis in food matrix

LI Xiao-juan^{1,2}, PENG Tao², CHEN Dong-dong², DAI Han-hui²,
LI Nan¹, LI Chong-jiu^{*1}

(1. College of Science, China Agricultural University, Beijing 100193, China;

2. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100123, China)

Abstract: Mass spectrometry is a main technique for pesticides and their metabolites residue analysis. The applications and advantages of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS), liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) and time-of-flight mass spectrometry (TOF-MS) for the pesticides residue analysis in food matrix were discussed. The uses of mass spectrometry in the multi-residue analysis methods were summarized. The perspectives of mass spectrometry in pesticide residue analysis in future were expected.

Key words: GC-MS; GC-MS/MS; LC-MS/MS; TOF-MS; pesticide residue

近年来,由于农药残留而引发的食品安全事件和国际贸易纠纷时有发生,因此,各国政府和消费者对农药残留问题的关注与日俱增。采用先进的分析

技术对食品中残留的农药进行检测,明确农药的残留量,严格监控以保证其在规定的残留限量范围内,是当前保障食品安全和避免贸易纠纷的有效手段。

收稿日期: 2011-04-06; 修回日期: 2011-10-20.

作者简介: 李晓娟(1978-), 女, 吉林省吉林市人, 副研究员, 主要从事食品中农药残留分析研究工作, E-mail: lixiaojuan2003@163.com; * 通讯作者(Author for correspondence): 李重九(1949-), 女, 博士生导师, 主要从事农药残留分析及环境毒理学评价研究工作, 电话: 010-62733084, E-mail: cjliu@163.com

基金项目: 中国检验检疫科学研究院基本科研业务费专项(2008JK003)。

随着相关新法规的不断出台,对食品中农药残留分析技术的要求也越来越高,这主要是因为:一方面食品基质组份越来越复杂,而各国政府制定的食品中农药最大残留限量(MRL)标准也越来越严格,因此在分析痕量及超痕量的目标物时,需要分析仪器和分析技术具备出色的灵敏度、更高的分辨能力及抗干扰能力;另一方面,随着目标分析物数量的增加,迫切需要高通量的多残留分析技术以提高分析效率。

质谱以及色谱-质谱联用技术的应用,使农药残留分析从原有的依靠色谱法测定一种或几种农药残留发展到可同时测定不同种类的多种农药残留,实现了对多组份农药的高通量、高灵敏度定性及定量分析。目前以质谱作为检测手段的农药多残留分析方法已成为农药残留分析的主导技术和未来发展趋势。在各种色谱-质谱联用技术中,气相色谱-质谱(GC-MS)、气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)以及液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)已在农药残留分析中得到广泛应用,具有高灵敏度、高分辨率和高质量精度分析能力的飞行时间质谱仪(time-of-flight mass spectrometer, TOF-MS)也逐渐被运用于农药及其代谢组份的高通量筛查分析中。本文拟就上述质谱技术在食品样本农药残留分析中的应用进展进行评述。

1 气相色谱-质谱法(GC-MS)

GC-MS是最早应用于农药残留分析的色谱-质谱联用技术。由于大部分农药易气化并且热稳定性好,因此GC-MS是目前农药残留分析的一种常规技术,其中气相色谱-电子轰击电离-质谱(GC-EI-MS)的应用最为普遍。GC-EI-MS不但灵敏度高、分析速度快,而且可获得丰富的质谱碎片离子,通过化合物的标准质谱图数据库可对分析目标物进行库谱检索或比对,从而对未知化合物进行鉴别或提高分析方法的定性准确度,因此可对多组份混合体系中的未知物进行定性、定量分析。待测组份经气相色谱分离后进入质谱进行检测,在质谱检测时通常采用选择离子扫描(SIM/SIS)模式,可以较好地排除干扰,提高方法的灵敏度。

采用GC-MS技术可分析粮谷、蔬菜、水果、茶叶、饮料、动物源食品以及加工食品等多种基质中的农药残留,所分析目标物的种类包括有机磷类、有机氯类、拟除虫菊酯类、氨基甲酸酯类、酰胺类及唑类等农药^[1-3]。目前欧盟、美国、日本和中国等已普遍

采用该技术建立了多种农药的标准检测方法或官方方法。采用GC-EI-MS检测,一次进样可分析100种以上农药的残留,一次前处理后分多次进样则可分析近500种农药的残留。例如德国的DFG-S19方法^[1],采用二氯甲烷-丙酮提取食品中残留的农药,经固相萃取柱(SPE)净化后采用GC-EI-MS检测,可分析有机氯、有机磷、氨基甲酸酯和拟除虫菊酯等共229种农药的残留;又如美国的农药多残留快速扫描方法,采用乙腈提取蔬菜、水果中残留的农药,经SPE净化后采用GC-EI-MS检测,可分析有机氯、有机磷、氨基甲酸酯和拟除虫菊酯4大类共200余种残留农药^[3]。该方法现已被引进中国,正在部分实验室和检测中心进行验证及应用。中国国家标准GB/T19648-2006^[2]中采用GC-EI-MS建立了水果和蔬菜中500种农药及相关化学品残留的检测方法;GB/T19650-2005^[2]中采用GC-EI-MS建立了动物组织中368种农药残留的检测方法;GB/T19426-2003^[2]中采用GC-EI-MS建立了蜂蜜中282种农药残留的检测方法。此外,研究人员仍在不断拓展GC-EI-MS的应用范围和检测能力:郑锋等^[24]采用乙酸乙酯-环己烷提取河豚鱼、鳗鱼和虾中残留的农药,经凝胶渗透色谱(GPC)净化后采用GC-EI-MS检测,建立了水产品中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯、氨基甲酸酯及唑类等191种农药残留的检测方法,方法的检出限(LOD)为0.002~0.3 mg/kg,定量限(LOQ)为0.007~1.2 mg/kg;李军明等^[25]采用乙腈提取茶叶中残留的农药,经石墨化炭黑固相萃取柱及在线GPC净化、GC-EI-MS检测,建立了茶叶中有机磷、有机氯、唑类及拟除虫菊酯类等153种农药残留的检测方法,方法的LOD值为0.0003~0.006 mg/kg,LOQ值为0.001~0.02 mg/kg;张伟国等^[24]采用乙酸乙酯提取大米中残留的农药,经GPC和Florisil固相萃取小柱净化后,采用GC-EI-MS检测,建立了粮谷中有机磷、拟除虫菊酯及常用除草剂等107种农药残留的检测方法,方法的LOD值为0.01~0.2 mg/kg。

与EI相比,化学电离(CI)采用的是一种“软电离”技术,可获得化合物的分子离子峰,而且负化学电离(NCI)对于含有S、Br、Cl、COOR和F等电负性较大基团的化合物具有较高的选择性和灵敏度。但由于采用CI得到的质谱图不是标准谱图,因此未能成为通用的标准检测技术。有关采用GC-NCI-MS技术分析食品中有机氯、有机磷、二苯醚及酰胺类等农药残留的研究报道较多^[31-43]。Hernando

等^[5]比较了 EI 和 CI(NCI 和 PCI) 的灵敏度,再利用 MS/MS 技术进一步获得母离子与子离子的谱图,建立了可测定蔬菜中有机磷和有机氯农药残留的 GC-NCI-MS/MS 方法,方法的 LOD 值为 0.005 ~ 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。沈崇钰等^[6]采用 GC-NCI-MS 技术建立了蔬菜中 20 种残留农药的检测方法,方法的 LOQ 值小于 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。沈伟健等^[6]采用 GC-NCI-MS 技术建立了蔬菜中 11 种醚类农药残留量的检测方法,LOQ 值为 0.05 ~ 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

在 GC-MS 基础上,越来越多的研究者尝试采用各种辅助技术以提升现有 GC-MS 的分析能力。其中包括采用大体积进样技术(large-volume injection, LVI) 提高对痕量物质的分析灵敏度和分析效率^[41-43]。李礼等^[4]采用配备了胃袋式大体积进样器的 GC-EI-MS 技术,建立了适用于菠菜、结球甘蓝(洋白菜)、苹果、大米和大豆 5 种基质中有机磷、有机氯、有机氮、拟除虫菊酯、唑类、三嗪类及酰胺类等 205 种农药残留的快速分析方法,其进样体积由 1 μL 增加到了 25 μL 。由于进样体积增大,在保证绝对进样量相同的条件下,缩短了前处理时间,提高了检测分析的效率,降低了实验成本,且大多数农药的 LOD 值小于 0.01 mg/kg 。董静等^[6]采用程序升温气化进样(PTV)、大体积进样和负化学源电离质谱(PTV-LVI-NCI-MS),建立了适用于白菜及苹果中常用的有机磷和拟除虫菊酯类等 103 种残留农药的分析方法,其进样体积为 10 μL ,采用 NCI 电离源选择离子监测模式,103 种残留农药的 LOD 值均低于 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。采用在线 GPC-GC-MS 技术,可实现 GPC 自动在线净化和大体积进样双重功能,提高分析方法的灵敏度和重现性,并且简化了高脂肪、高色素含量样品分析的前处理过程,提高了复杂基质样品的分析效率^[46-49]。杨惠琴等^[48]采用 GPC-GC-EI-MS 技术,建立了适用于谷物、蔬菜和水果中有机磷、有机氯和拟除虫菊酯类等 75 种残留农药的快速筛选分析方法,该方法在 SPE 净化后采用 GPC-GC-MS 在线净化和全扫描模式监测,进样体积为 10 μL ,方法的 LOD 值在 0.01 ~ 0.02 mg/kg 之间。

研究表明,由于 GC 具有较强的分离能力,且对于大部分农药而言,GC-MS 的检测灵敏度能够满足技术法规和限量标准的要求,因此,GC-MS 仍是当前农药残留分析中的主要技术,并且是国内外相关标准和官方方法中普遍采用的检测技术。

2 串联质谱法(MS/MS)

串联质谱技术包括空间串联和时间串联两种方式,其中三重四极杆(QqQ) 串联质谱、离子阱(IT) 质谱、混合式串联质谱(如四极杆-飞行时间质谱, Q-TOFMS) 等串联形式应用最多。串联质谱通常采用多反应监测模式(MRM), 即首先选择母离子的最佳质谱条件,然后在适合的碰撞能量下将母离子打碎,再选择由该母离子产生的特征子离子进行定性和定量。其利用了母离子和子离子一一对应的特征关系,使得 MRM 模式比单级质谱的 SIM(选择离子监测) 模式具有更出色的灵敏度和准确性。

2.1 气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)

将气相色谱与串联质谱技术相结合,可更好地发挥二者的技术优势。GC 具有高效的分离能力,在优化的色谱条件下,一次进样可分离 100 余种农药; MS/MS 具有抗干扰能力强及定性准确、灵敏度高的特点,使得复杂基质如葱、姜、蒜、韭菜等样本中农药的多残留分析技术和能力得到了提升,弥补了样品前处理不能较好地去除基质干扰的不足,是复杂基质中农药多残留分析的有效手段。

目前已有较多采用 GC-MS/MS 进行农药多残留分析的研究报道^[50-71],如采用该方法检测含硫蔬菜(洋葱)、食用菌、茴香等复杂基质以及其他多种蔬菜和水果中残留的农药。研究结果表明,GC-MS/MS 不仅可以有效地排除基质干扰,降低方法的 LOD 值,而且有利于简化前处理过程,提高检测效率。Moreno 等^[51]采用气相色谱-三重四极杆串联质谱技术(GC-QqQ-MS/MS) 分析了番茄、甜椒、橙等蔬菜和水果中有机磷、有机氯、有机氮及拟除虫菊酯类等共 140 种农药的残留。该方法利用 MS/MS 的快速数据采集能力及选择性,实现了在复杂基质背景下对多种目标化合物的选择性监测,在此基础上采用 LVI 进样技术结合 QuEChERS(quick easy cheap effective rugged and safe) 前处理方法,建立了农药残留快速检测方法,一次进样可在 25.5 min 内完成全部 140 种残留农药的分析,方法的 LOQ 值达到 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。LEE 等^[52]采用气相色谱-离子阱质谱(IT-MS/MS) 多反应监测模式测定了人参中五氯硝基苯(PCNB) 及其 2 个代谢物五氯苯胺(PCA) 和甲基五氯苯基硫醚(PCTA) 的残留量,采用基质固相分散技术进行前处理,目标物的提取和净化可一步完成,PCNB、PCA 和 PCTA 的 LOQ 值分别为 3.0、1.5 和 0.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。Walorczyk^[53]采用

QuEChERS 方法进行前处理,经 GC-IT-MS/MS 测定了谷物和干饲料中 144 种农药的残留,各目标化合物的 LOD 值均可达到 0.01 mg/kg。该方法具有简单、快速、高效的特点,充分体现了串联质谱在进行多种农药筛查分析时的技术优势。Walorczyk 还采用该方法对市售的谷物、饲料和干蔬菜等 145 个样品进行了检测,共检出戊唑醇、溴氰菊酯和甲基嘧啶磷等 15 种残留农药。姚翠翠等^[63]采用 GPC 进行前处理,通过 GC-MS/MS 检测,建立了猪、牛、羊和鸡的脂肪中 164 种农药残留量的分析方法,该方法对于 150 种农药的添加回收率在 70% ~ 120% 之间,适用于这些农药的多残留定量测定,同时对于其他 14 种农药也可进行定性测定,方法的 LOD 值在 0.1 ~ 90.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间。

2.2 液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)

对于一些极性较强、不易挥发、热稳定性差而不适用于采用气相色谱进行分析的农药,如磺酰脲类、苯氧羧酸类等除草剂,通常采用液相色谱进行测定,但液相色谱法的灵敏度较低。随着液相色谱-质谱联用(LC-MS)技术的逐步发展和成熟,LC-MS 成为分析这类化合物的有效方法,不仅如此,LC-MS 同样也适用于那些可采用 GC-MS 分析的农药,且通常比 GC-MS 具有更高的灵敏度。如前所述,串联质谱技术的抗干扰能力强、灵敏度高、定性准确,因此已有越来越多的研究者选择采用 LC-MS/MS 技术进行农药多残留分析,并成为当前主要的研究热点和应用方向。

从现有研究报道^[71-99]看,LC-MS/MS 和 LC-MSⁿ 是普遍采用的农药多残留分析技术,且以 LC-MS/MS 的应用最为活跃。中国国家标准 GB/T 20769 - 2008^[83]、GB/T 20772 - 2008^[84] 和 GB/T 23206 - 2008^[80] 中分别采用 LC-MS/MS 技术建立了蔬菜、水果、动物组织、果蔬汁和果酒中近 500 种残留农药的测定方法。Hernandez 等^[82]采用 LC-MS/MS 建立了 52 种农药及其代谢物的分析方法,这些农药均为不适用于 GC-MS 分析的化合物,且理化性质差别较大——既有小分子化合物也有大分子化合物,既有强极性化合物也有非极性化合物,既有阳离子化合物也有阴离子化合物;同时该分析方法适用于多种典型基质,如高含水量的番茄、高酸性的柠檬、高含糖量的葡萄干和高油脂含量的鳄梨;方法的 LOD 值小于 0.01 mg/kg,回收率在 70% ~ 110% 之间,相对标准偏差(RSD) 小于 15%。曹静等^[92]采用 LC-MS/MS 建立了生姜中有机磷、有机

氯、有机氮、拟除虫菊酯、唑类、三嗪类、酰胺类、磺酰脲类、苯氧羧酸类等共 215 种农药残留量的分析方法,目标物中包括多种同样适宜采用 GC-MS 分析的农药,方法的 LOD 值为 0.01 ~ 70.45 $\mu\text{g}/\text{L}$,LOQ 值为 0.04 ~ 234.84 $\mu\text{g}/\text{L}$,回收率在 68.1% ~ 132.6% 之间,94.4% 以上的目标物的回收率在 70% ~ 120% 之间,RSD 值在 0.4% ~ 25.0% 之间。Pizzutti 等^[85]采用 LC-MS/MS 建立了大豆中 169 种农药残留量的分析方法,这些农药中的大部分,如唑类、有机磷、有机氮、三嗪类等也同样适宜采用 GC-MS 分析。对于供试的 169 种农药,该方法的 LOQ 值为 10 ~ 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$,70% 以上的农药的回收率在 70% ~ 120% 之间,RSD 小于 20%。与 GC-MS 相比,由于 LC-MS/MS 的抗干扰能力强,因此对于大豆这类油脂含量高的复杂基质样品,采用 LC-MS/MS 分析时样品的前处理过程可大大简化,样品用丙酮-二氯甲烷-石油醚混合溶剂提取后,可以不采取任何净化步骤直接进样分析。由于未经过净化步骤,因此研究者对该方法的基质效应进行了评估,采用基质空白添加和标准溶液中化合物的仪器响应值进行比较,发现 90% 以上的农药采用 LC-ESI-MS/MS 正离子模式监测分析时没有明显的基质效应,但非极性化合物的基质效应比极性化合物的高。随着液相色谱技术的发展,超高效(高压)液相色谱(UPLC,RPLC)的出现使液相色谱的分离能力得到了提升,UPLC(RPLC)与 MS/MS 技术联用,不但提高了 LC-MS/MS 的分析速度,而且提升了分析通量。采用 UPLC(RPLC)-MS/MS 技术进行农药残留分析已成为新的研究趋势。如 Mayer-helm 等^[86]、Frenich 等^[81]、Romero-gonzalez 等^[83]及储晓刚等^[85]采用 UPLC-MS/MS 技术分别建立了烟草、饮用水、果汁、大豆等食品中农药残留量的分析方法。其中储晓刚等^[85]采用 UPLC-MS/MS 技术建立的大豆中残留农药的分析方法,一次进样可分析 107 种除草剂,突破了采用 LC-MS/MS 进行常规分析时一次进样所分析化合物的最高数量,提高了分析通量及分析能力。

研究表明,LC-MS/MS 是继 GC-MS 之后又一种非常适用于农药残留分析的检测技术,由于 LC-MS/MS 的抗干扰能力强、灵敏度高、定性准确,适于建立确证分析方法,易与简便的前处理方法(QuEChERS)配合使用,所建立的分析方法具有快速、高效、经济、安全、环保等优点,已成为目前国内外标准检测方法和官方方法中普遍采用的检测

技术。

3 飞行时间质谱法(TOF-MS)

近年来,飞行时间质谱(TOF-MS)作为一种高分辨质谱技术已逐渐被应用于分析化学、生命科学等诸多领域。TOF-MS具有极快的扫描速度和较高的灵敏度,能够获得样品的全扫描质谱图和精确质量数,并通过精确质量数对化合物进行定性,对分析对象理论上不存在质量范围限制^[101],将其与色谱仪联用后作为高分辨检测设备,已经在食品安全研究领域开始得到应用。

据现有研究报道,液相色谱-飞行时间质谱(LC-TOF-MS)、液相色谱-四极杆-飞行时间质谱(LC-QqTOF-MS)、气相色谱-飞行时间质谱(GC-TOF-MS)、全二维气相色谱-飞行时间质谱(GC×GC-TOF-MS)等技术已被用于食品中已知目标化合物分析和未知物的筛查^[100-114]。Mezcua等^[101]采用LC-TOF-MS技术建立了蔬菜和水果中297种农药残留的筛查方法,同时采用LC-MS/MS技术建立了其中148种农药的定量检测方法,运用这两种方法,分别对苹果、桃、番茄、草莓、甜椒等水果及蔬菜中残留的农药进行了筛查和定量检测。通过LC-TOF-MS检测,297种被测农药中,LOD值小于5 μg/kg的占20%,在5~10 μg/kg之间的占40%,在10~50 μg/kg之间的占20%,另外20%农药的LOD值大于50 μg/kg。该方法对于大部分农药的测量质量精度均小于2.0 ppm。Ferrer等^[109]采用LC-TOF-MS技术分析了蔬菜和水中101种农药及其降解产物,LOD值在0.04~150 μg/kg之间。Picó等^[103]采用超高效液相色谱-四极杆飞行时间串联质谱(UPLC-QqTOF-MS)技术对桃中未知的残留农药进行了筛查,通过TOF-MS的精确质量数测定,筛查出了样品中的3种残留农药和少量来自于包装材料的塑料和橡胶添加剂。Hernandez等^[104]综述了LC-TOF-MS和LC-QqTOF-MS技术在用于食品和水中农药代谢产物分析方面的研究进展。Patil等^[108]采用GC-TOF-MS方法对葡萄酒中的83种残留农药进行了分析,该方法的LOQ值在10~20 μg/L之间。Schurek等^[102]采用GC×GC-TOF-MS技术分析了茶叶中残留的有机磷和有机氯类农药,方法的LOQ值在1.0~28 μg/kg之间,RSD小于24%。Dasgupta等^[114]采用GC×GC-TOF-MS技术分析了葡萄和葡萄酒中160种残留农药和25种持久性有机污染物,大部分农药的LOQ值小于

10 μg/L,回收率在70%~120%之间,RSD小于20%。

研究表明,TOF-MS技术不仅可以通过测定化合物的精确质量数对其进行准确定性,而且可以同时定量分析,是当前食品、农产品样本中已知目标物定性、定量检测和未知化合物筛查的有效方法。

目前已建立的采用GC-MS、GC-MS/MS、LC-MS/MS和TOF-MS技术进行的农药残留分析方法列于表1。

综上所述,单级质谱、串联质谱和飞行时间质谱都适用于农药残留分析,与色谱技术联用后都可用于开发高通量、高灵敏度的农药多残留分析方法。从农药残留分析角度而言,在定性准确度方面,由于采用精确质量数检测,因此飞行时间质谱技术的定性准确度最高,串联质谱次之;在灵敏度方面,通常串联质谱技术的灵敏度最高,但是对于结构特殊的化合物,如含有电负性较大基团的化合物,则采用负化学源进行检测的单级GC-MS也具有较高的灵敏度,而在采用全扫描模式分析时,则TOF-MS的灵敏度最高;在稳定性方面,采用单级质谱建立的检测方法最为稳定,串联质谱法次之;在应用普遍性方面,目前GC-MS应用最为普遍,LC-MS/MS次之,TOF-MS因设备昂贵、不易操作等因素而尚未得到广泛应用。尽管各种质谱检测技术的灵敏度、准确度和稳定性有所差别,但是配合不同的样品前处理技术建立合适的方法,对于大部分农药,如有机磷、有机氯、拟除虫菊酯、氨基甲酸酯、唑类、菊酯类等常用农药而言,方法的灵敏度仍然能够满足MRL标准的要求。

4 质谱技术发展所带来的样品前处理技术的进步

随着MS、MS/MS、TOF-MS等检测技术的出现,以及仪器检测灵敏度、抗干扰能力和分析通量的增强,样品前处理技术也随之得到了迅猛的发展。溶剂萃取(SE)、凝胶渗透色谱(GPC)、固相萃取(SPE)和QuEChERS技术已成为目前最常用的样品前处理技术,并且根据质谱检测灵敏度和抗干扰能力的差别,与不同的质谱检测技术配合应用,成为了多种农药残留检测方法中常用的前处理方法。

溶剂萃取技术是根据相似相溶的原理,采用乙腈、乙酸乙酯、丙酮-二氯甲烷等有机溶剂提取,配合均质、振荡和超声波提取手段,适用于几乎所有样品和各类农药残留的提取,尤其适用于对含水量较高的蔬菜和水果样本的提取。

表 1 采用气相色谱-质谱(GC-MS)、气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)、液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)和飞行时间质谱(TOF-MS)技术建立的农药多残留分析方法

Table 1 Multi-residue pesticide analysis method developed by GC-MS, GC-MS/MS, LC-MS/MS, and TOFMS technology

农药 Pesticides	食品样本 Sample	提取方法 Extraction method	净化方法 Clean-up method	浓缩因子 Concentration factor	检测方法 Determination method	回收率 Recovery/%	检测限 LOD/ ($\mu\text{g/kg}$)	定量限 LOQ/ ($\mu\text{g/kg}$)	参考文献 Reference
107 种: 啞类、有机磷类、有机氯类、拟除虫菊酯类和氨基甲酸酯类等	结球甘蓝、萝卜	QuEChERS: acetonitrile, salting out	QuEChERS: PSA	3	GC-EI-MS, DB-5MS (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm)	80 ~ 115	—	2 ~ 50	[6]
107 pesticides: organophosphorus, organochlorine, pyrethroid, carbamate, etc	Cabbage, radish								
118 种: 拟除虫菊酯类、有机磷类、有机氯类、氨基甲酸酯类、啞类、酰胺类等	茶叶	SE: ethyl acetate-hexane (1:3)	GPC(Bio-Beads S-X3): 250 mm $\times$ 10 mm; SPE: Envi-Carb/ NH_2 -LC	2	GC-EI-MS, DB-1701 (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm)	61 ~ 121	0.3 ~ 360	—	[11]
118 pesticides: organophosphorus, organochlorine, carbamate, triazole, amide, etc	Tea								
9 种: 有机氯和有机磷类	蔬菜	SE: ethyl acetate	—	1	GC-NCI-MS/MS DB-5MS(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm)	—	0.005 ~ 5	—	[31]
9 pesticides: organophosphorus and organochlorine	Vegetables								
205 种: 有机磷类、有机氯类、氨基甲酸酯类、拟除虫菊酯类、酰胺类、啞类等	菠菜、大米、结球甘蓝、苹果和大豆	SE: acetonitrile	SPE: C_{18} , PSA	0.1 ~ 0.2	GC-LVI-EI-MS DB-5MS(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm)	80 ~ 120	0.3 ~ 30	1 ~ 100	[41]
205 pesticides: organophosphorus, organochlorine, carbamate, pyrethroid, triazole, amide, etc	Spinach, rice, cabbage, apple, soybean								
103 种: 有机磷类、有机氯类、拟除虫菊酯类和氨基甲酸酯类等	结球甘蓝、苹果	QuEChERS: acetonitrile, salting out	QuEChERS: PSA + C_{18}	1	GC-LVI-NCI-MS Rtx-5MS(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm)	58.5 ~ 113.2	<5	—	[42]
103 pesticides: organophosphorus, organochlorine, pyrethroid and carbamate, etc	Cabbage, apple								
28 种: 有机氯类和菊酯类	松子	SE: acetonitrile + water	SPE: ENVI CARB/PSA/Aluminium-N	1	GPC-GC-EI-MS DB-5MS(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm)	72.83 ~ 110.28	2 ~ 50	—	[46]
28 pesticides: organochlorine and pyrethroid	Pine nut								

续表(Continued)									
农药 Pesticides	食品样本 Sample	提取方法 Extraction method	净化方法 Clean-up method	浓缩因子 Concentration factor	检测方法 Determination method	回收率 Recovery/%	检测限 LOD/ ($\mu\text{g/kg}$)	定量限 LOQ/ ($\mu\text{g/kg}$)	参考文献 Reference
44 种;有机磷类 44 pesticides;organophosphorus	板栗 Chinese chestnut	SE; acetonitrile	SPE;ENVI 18/ENVI CARB/PSA	1	GPC-GC-EL-MS DB-5MS(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm)	65 ~ 120	2 ~ 50	—	[47]
	橙、黄瓜 Orange, cucumber	QuEChERS; acetonitrile with 1% HOAc	QuEChERS; PSA	2	GC-QqQ-MS/MS VF-5MS(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm)	70 ~ 110	< 10	—	[51]
14 种;有机磷类、拟除虫菊酯类、氨基甲酸酯类、唑类等 14 pesticides; organophosphorus, pyrethroid, carbamate and triazole, etc	蔬菜 Vegetables	SE; acetone + dichlor omethane (4:3)	SPE; ENVI CARB	10	GC-ion trap-EL/NCI-MS/MS VF-5MS(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm)	78 ~ 102	5 ~ 20	—	[58]
164 种;有机磷类、有机氯类、拟除虫菊酯类、氨基甲酸酯类、酰胺类、唑类等 164 pesticides; organophosphorus, organochlorine, pyrethroid, carbamate, triazole and amide, etc	动物脂肪 Animal fat	SE; acetonitrile	GPC (Bio-Beads S-X3) ;360 mm $\times$ 25 mm	2.5	GC-QqQ-MS/MS DB-1701(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm)	70 ~ 120	0.1 ~ 360	0.2 ~ 720	[65]
50 种;有机磷类、拟除虫菊酯类和氨基甲酸酯类 50 pesticides; organophosphorus, pyrethroid and carbamate	洋葱 Onion	SE; acetone + dichlor omethane (4:3)	GPC (Bio-Beads S-X3) ;250 mm $\times$ 15 mm	10	GC-ion trap-EL/NCI-MS/MS VF-5MS(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm)	60 ~ 120	0.2 ~ 10	—	[66]
169 种;有机磷类、氨基甲酸酯类、唑类、三嗪类、磺酰胺类等 169 pesticides; organophosphorus, carbamate, triazole, triazine and sulfonyleurea, etc	大豆籽粒 Soya grain	SE; acetone + dichlor omethane + light petroleum (1:1:1)	—	0.05	LC-ESI-MS/MS	70 ~ 120	10 ~ 100	—	[75]

续表 (Continued)

农药 Pesticides	食品样本 Sample	提取方法 Extraction method	净化方法 Clean-up method	浓缩因子 Concentration factor	检测方法 Determination method	回收率 Recovery/%	检测限 LOD/ ($\mu\text{g/kg}$)	定量限 LOQ/ ($\mu\text{g/kg}$)	参考文献 Reference
215 种: 有机磷类、氨基甲酸酯类、三嗪类、磺酰脲类、啞类等 215 pesticides: organophosphorus, carbamate, triazole, triazine and sulfonylurea, etc	生姜 Ginger	QuEChERS: acetonitrile with 1% HOAc	SPE; Sep-Pak Vac	10	LC-ESI-MS/MS Agilent Zorbax SB-C ₁₈ (100 mm $\times$ 2.1 mm, 3.5 μm)	68.1 ~ 132.6	0.04 ~ 234	—	[92]
107 种: 三嗪类、磺酰脲类等 107 pesticides: triazine and sulfonylurea, etc	大豆 Soybean	SE; acetonitrile + 50 mmol/L HCl	Refrigerated centrifugation: solvent + PSA SPE; C ₁₈	2.5	UPLC-ESI-MS/MS BEH C ₁₈ (100 mm $\times$ 1.0 mm, 1.7 μm)	58 ~ 130	0.1 ~ 5	—	[95]
111 种: 有机磷类、氨基甲酸酯类、啞类等 111 pesticides: organophosphorus, carbamate and triazole, etc	动物脂肪 Animal fat	SE; acetonitrile	GPC (Bio-Beads S-X3): 360 mm $\times$ 25 mm	2.5	LC-ESI-MS/MS Atlantis T3 (150 mm $\times$ 2.1 mm, 3 μm)	60 ~ 120	0.2 ~ 960	0.4 ~ 2 400	[96]
297 种: 有机磷类、有机氯类、拟除虫菊酯类、氨基甲酸酯类、啞类、三嗪类、磺酰脲类等 297 pesticides: organophosphorus, organochlorine, pyrethroid, carbamate, triazole, triazine and amide, etc	水果、蔬菜 Fruits and vegetables	QuEChERS: acetonitrile, salting out	QuEChERS: PSA	1	HPLC-TOFMS, ESI positive XDB-C ₁₈ (50 mm $\times$ 4.6 mm, 1.8 μm)	—	20% are LOD $\leq$ 5; 40% are 5 < LOD $\leq$ 10; 20% are 10 < LOD $\leq$ 50; 20% are LOD > 50	—	[101]
9 种: 脲类除草剂 9 pesticides: urea herbicide	大豆 Soybean	SE; acetonitrile	LLP; acetonitrile/ hexane SPE; AccuBOND C-18	5	LC-TOFMS, ESI positive XDB-C ₁₈ (150 mm $\times$ 2.1 mm, 3.5 μm)	70.16 ~ 114.41	—	—	[103]
抑霉唑和咪唑啉及其代谢产物 imazalil, prochloraz and their metabolites	柑桔 Orange	QuEChERS: acetonitrile, salting out	QuEChERS: PSA	1	LC/TOFMS XDB-C ₈ (150 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μm)	—	—	—	[104]
101 种: 有机磷类、拟除虫菊酯类、氨基甲酸酯类等及其代谢产物 101 pesticides: organophosphorus, pyrethroid, carbamate and their metabolites	食品、水 Food, water	QuEChERS: acetonitrile, salting out	QuEChERS: PSA	1	LC/TOF-MS Zorbax Eclipse XDB-C ₈ (150 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μm)	—	0.04 ~ 150	—	[109]

凝胶渗透色谱是基于化合物分子大小的差别而对其进行分离的一种液相色谱技术,是高油脂含量复杂基质样品的有效净化方法,可较好地去除动物样品或大豆样品中的油脂。近年来,自动化的 GPC 设备已经研制成功并得到应用,使净化操作更为简便。在采用 GPC 净化时,通常使用乙酸乙酯-环己烷混合溶剂或二氯甲烷作为流动相。

固相萃取是根据不同化合物在吸附剂上的吸附性能不同,通过调整淋洗剂的强度和极性,对目标化合物与干扰物进行选择分离的净化方法。可依据样品基质和农药性质的差异选择吸附剂,如采用石墨化碳黑(GCB)吸附色素,*N*-丙基乙二胺(PSA)吸附脂肪酸,弗罗里硅土(Florisil)和 C_{18} 吸附非极性杂质,氧化铝吸附强极性杂质等。

近年来,在固相萃取和基质固相分散前处理技术平台上发展起来的 QuEChERS 方法是农药残留分析、特别是蔬菜和水果等含水量较高样品中多种农药残留分析的主要前处理方法。该方法采用乙腈或乙腈缓冲盐体系对样本进行涡旋振荡提取,用 PSA、GCB 或 C_{18} 组成的混合吸附剂对提取液进行净化。QuEChERS 方法具有简便、高效、安全、经济的技术优点,提取和净化操作简便,与 MS/MS 检测方法配合使用,对大部分农药的检测灵敏度可达到 MRL 标准(如肯定列表制度规定的 0.01 mg/kg)的要求,该方法已成为美国和欧盟农药多残留分析中指定的样品前处理方法。

5 展望

质谱法已经成为当前食品安全研究特别是痕量物质分析的主要技术手段,其应用领域正在不断拓展。从当前的发展趋势看,采用 MS/MS 建立农药多残留检测方法已成为研究和应用的重点;采用 TOF-MS 的精确质量数测定,结合化合物色谱保留时间和特征碎片信息,开展农药多残留快速筛查方法研究、农药在植物和食品中的代谢规律研究^[15]以及食品溯源与食品掺假鉴别等将成为新的研究热点。

参考文献:

[1] STAN H J, LINKERHAGNER M. Pesticide residue analysis in foodstuffs applying capillary gas chromatography with atomic emission detection state-of-the-art use of modified multimethod S19 of the deutsche forschungsgemeinschaft and automated large-volume injection with programmed-temperature vaporization and

solvent venting [J]. *J Chromatogr A*, 1996, 750 (1-2): 369-390.

- [2] FILLION J, HINDLE R, LACROIX M, *et al.* Multiresidue determination of pesticides in fruit and vegetables by gas chromatography-mass-selective detection and liquid chromatography with fluorescence detection [J]. *J AOAC Int*, 1995, 78(5): 1252-1266.
- [3] WENG Chun-ying(翁春英), HUANG Yang-cheng(黄阳成), HUANG Jian-wen(黄坚文), *et al.* 美国农药多残留快速扫描方法(CDFA-MRSM)在农产品农残分析中的应用研究[J]. *Guangxi Agric Sci*(广西农业科学), 2006, (3): 282-285.
- [4] PAYA P, ANASTASSIADES M, MACK D, *et al.* Analysis of pesticide residues using the quick easy cheap effective rugged and safe (QuEChERS) pesticide multiresidue method in combination with gas and liquid chromatography and tandem mass spectrometric detection [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 389(6): 1697-1714.
- [5] FRENICH A G, VIDAL J L M, PASTOR-MONOTORO E, *et al.* High throughput determination of pesticide residues in food commodities by use of ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2008, 390(3): 945-959.
- [6] NGUYEN T D, YU J E, LEE D M, *et al.* A multiresidue method for the determination of 107 pesticides in cabbage and radish using QuEChERS sample preparation method and gas chromatography mass spectrometry [J]. *Food Chemistry*, 2008, 110(1): 207-213.
- [7] PARK S Y, JUNG J K, KANG J M. Monitoring of 160 kinds of pesticide residues in commercial baechu (Chinese) cabbage throughout the year [J]. *J Korean Soc Food Sci Nutr*, 2009, 38(7): 970-975.
- [8] NGUYEN T D, LEE M H, LEE G H. Multiresidue determination of 156 pesticides in watermelon by dispersive solid phase extraction and gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2008, 29(12): 2482-2486.
- [9] STEFANLLI P, ANTILIO A, CATALDI L, *et al.* Multiresidue analysis of organochlorine and pyrethroid pesticides in ground beef meat by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Environ Sci Heal, Part B*, 2009, 44(4): 350-356.
- [10] CUNHA S C, FERNADES J O, OLIVERERRA M B P P. Fast analysis of multiple pesticide residues in apple juice using dispersive liquid-liquid microextraction and multidimensional gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216(51): 8835-8844.
- [11] YANG X, XU D C, QIU J W, *et al.* Simultaneous determination of 118 pesticide residues in Chinese teas by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chemical Papers*, 2009, 63(1): 39-46.
- [12] LEHOTAY S J. Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate: collaborative study [J]. *J AOAC Int*, 2007, 90(2): 485-520.
- [13] MOL H G J, ROOSEBOOM A, DAM R V, *et al.* Modification and re-validation of the ethyl acetate-based multi-residue method for the pesticides in produce [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 389(6): 1715-1754.

- [4] DIEZ C, TRAAG W A, ZOMMER P, *et al.* Comparison of an acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” method with classical multi-residue methods for the extraction of herbicide residues in barley samples [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1131(1-2): 11-23.
- [5] DJOZAN D, EBRAHIMI B. Preparation of new solid phase micro extraction fiber on the basis of areazine-molecular imprinted polymer: application for GC and GC-MS screening of triazine herbicides in water, rice and onion [J]. *Anal Chim Acta*, 2008, 616(2): 152-159.
- [6] XIE Li-qi(谢丽琪), LAN Fang(蓝芳), LIN Li(林黎), *et al.* 气相色谱-质谱法同时测定粮谷及油籽中多种酰胺类除草剂残留量 [J]. *J Instrum Anal(分析测试学报)*, 2007, 26(3): 365-367.
- [7] BO Hai-bo(薄海波), WANG Jin-hua(王金花), GUO Chun-hai(郭春海), *et al.* 气相色谱/质谱法测定食品中甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂残留 [J]. *Chinese J Anal Chem(分析化学)*, 2008, 36(11): 471-475.
- [8] KUANG Hua(匡华), HOU Yu-xia(侯玉霞), CHU Xiao-gang(储晓刚), *et al.* 气相色谱-质谱法同时测定大豆中 14 种苯氧羧酸类除草剂 [J]. *Chinese J Anal Chem(分析化学)*, 2006, 34(12): 365-367.
- [9] HUANG Bao-yong(黄宝勇), PAN Can-ping(潘灿平), ZHANG Wei(张微), *et al.* 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]. *J Instrum Anal(分析测试学报)*, 2006, 25(3): 11-16.
- [10] ZHENG Xiao-hua(郑孝华). 微波辅助液液微萃取-气相色谱-质谱分析蔬菜、水果中的多种拟除虫菊酯残留 [J]. *Chinese J Anal Chem(分析化学)*, 2004, 32(2): 225-228.
- [11] GB/T19648-2006. Method for determination of 500 pesticides and related chemicals residues in fruits and vegetables-GC-MS method(水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学药品残留量的测定: 气相色谱-质谱法) [S]. Beijing(北京): Standards Press of China(中国标准出版社), 2006.
- [12] GB/T19650-2005. Method for determination of 437 pesticides residues in animal tissues-GC-MS and LC-MS-MS method(动物组织中 437 种农药多残留测定方法: 气相色谱-质谱和液相色谱-串联质谱法) [S]. Beijing(北京): Standards Press of China(中国标准出版社), 2005.
- [13] GB/T 19426-2003. Method for the determination of 304 pesticides residues in honey, fruits juice and wine-GC-MS and LC-MS-MS(蜂蜜、果汁和果酒中 304 种农药多残留测定方法: 气相色谱-质谱和液相色谱-串联质谱法) [S]. Beijing(北京): Standards Press of China(中国标准出版社), 2003.
- [14] ZHENG Feng(郑锋), PANG Guo-fang(庞国芳), LI Yan(李岩), *et al.* 凝胶渗透色谱净化气相色谱-质谱法检测河豚鱼、鲤鱼和对虾中 191 种农药残留 [J]. *Chromatogr(色谱)*, 2009, 27(5): 700-710.
- [15] LI Jun-ming(李军明), ZHONG Du-bo(钟读波), WANG Ya-qin(王亚琴), *et al.* 在线凝胶渗透色谱-气相色谱/质谱法检测茶叶中的 153 种农药残留 [J]. *Chromatogr(色谱)*, 2010, 28(9): 840-848.
- [16] ZHANG Wei-guo(张伟国), CHU Xiao-gang(储晓刚), LI Chong-jiu(李重九). 气相色谱/离子阱质谱-选择离子方法同时检测大米中百种农药残留 [J]. *Chinese J Anal Chem(分析化学)*, 2006, 34(4): 484-488.
- [17] SU Jian-feng(苏建峰). 猪肉中 63 种有机磷农药的气相色谱筛选与气质联用确认方法 [J]. *J Instrum Anal(分析测试学报)*, 2008, 27(12): 1298-1302.
- [18] LIU Yong-bo(刘永波), JIA Li-hua(贾立华), NIU Shu-yan(牛淑妍), *et al.* 固相萃取-气相色谱-质谱联用法快速检测蔬菜水果中 44 种有机氯和拟除虫菊酯多残留的研究 [J]. *Chinese J Anal Chem(分析化学)*, 2005, 33(2): 290.
- [19] WANG Jin-fang(王金芳), YI Luan(梁鸾), WANG Zheng-quan(王正全). 微液液提取或固相萃取法净化、气相色谱-质谱联用检测葡萄酒中 19 种农药多残留 [J]. *Chinese J Anal Chem(分析化学)*, 2007, 35(10): 1430-1434.
- [20] Agilent Technology(安捷伦科技有限公司). 气相色谱质谱联用技术同时分析蔬菜或水果中 189 种农药残留化合物 [J]. *Environ Chem(环境化学)*, 2001, 20(5): 517-520.
- [21] HERNANDO M D, AGUERA A, FERNANDEZ-ALBA A R, *et al.* Gas chromatographic determination of pesticides in vegetable samples by sequential positive and negative chemical ionization and tandem mass spectrometric fragmentation using an ion trap analyser [J]. *Analyst*, 2001, 126(1): 46-51.
- [22] BARREDA M, LOPEZ F J, VILLARROYA M, *et al.* Residue determination of captan and folpet in vegetable samples by gas chromatography/negative chemical ionization-mass spectrometry [J]. *J AOAC Int*, 2006, 89(4): 1080-1087.
- [23] SHEN C Y, CAO X W, SHEN W J, *et al.* Determination of 17 pyrethroid residues in troublesome matrices by gas chromatography/mass spectrometry with negative chemical ionization [J]. *Talanta*, 2011, 84(1): 141-147.
- [24] AMENDOLA L, BOTRE F, CAROLLO A S, *et al.* Analysis of organophosphorus pesticides by gas chromatography-mass spectrometry with negative chemical ionization: a study on the ionization conditions [J]. *Anal Chim Acta*, 2002, 461(1): 97-108.
- [25] SHEN Chong-yu(沈崇钰), SHEN Wei-jian(沈伟健), JIANG Yuan(蒋原), *et al.* 气相色谱-负化学源质谱联用法测定菊酯类农药 [J]. *Chinese J Anal Chem(分析化学)*, 2006, 34(Suppl): 36-40.
- [26] SHEN Wei-jian(沈伟健), XU Jin-zhong(徐锦忠), ZHAO Zeng-yun(赵增运), *et al.* 气相色谱-负化学源质谱法测定蔬菜中 11 种醚类除草剂残留 [J]. *Chinese J Anal Chem(分析化学)*, 2008, 36(5): 663-667.
- [27] LI Chun-feng(李春风), SHEN Wei-jian(沈伟健), JIANG Yuan(蒋原), *et al.* 分散固相萃取气相色谱-负化学离子源质谱法测定大豆和玉米中 20 种农药的残留量 [J]. *Chromatogr(色谱)*, 2009, 27(2): 176-180.
- [28] LIN Zhu-guang(林竹光), JIN Zhen(金珍), LIU Yong(刘勇), *et al.* GC-NCI-MS 分析茶叶中 17 种有机氯和拟除虫菊酯农药残留 [J]. *Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报)*, 2005, 26(12): 2218-2222.
- [29] LUO Fa-mei(罗发美), ZHOU Jin-yu(周金玉), ZHANG Cheng-cong(张承聪), *et al.* GC-NCI-MS-分析粮谷中多类农药残留 [J]. *J Yunnan Univ: Nat-Sci Ed(云南大学学报: 自然科学版)*, 2008, 30(6): 614-619.

- [40] HU Bei-zhen(胡贝贞), XIE Li-ping(谢丽萍), SHAO Tie-feng(邵铁锋). 气相色谱-负化学源质谱法测定豆类中 14 种农药残留 [J]. *Chinese J Anal Lab*(分析实验室), 2008, 27(Suppl): 91-94.
- [41] LI Li(李礼), LI Peng(李鹏), XU Xiu-li(许秀丽), et al. 微型固相萃取柱结合胃袋式大体积进样-气相色谱-质谱法对食品中 205 种农药残留快速测定研究 [J]. *J Instrum Anal*(分析测试学报), 2008, 27(3): 284-288.
- [42] DONG Jing(董静), PAN Yu-xiang(潘玉香), QIN Ya-ping(秦亚萍), et al. 程序升温大体积进样气相色谱负化学离子源质谱法测定白菜和苹果中 103 种农药残留 [J]. *Chromatogr*(色谱), 2010, 28(7): 654-663.
- [43] STAJNBAHER D, ZUPANCIC-KRALJ L. Optimisation of programmable temperature vaporizer-based large volume injection for determination of pesticide residues in fruits and vegetables using gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2008, 1190(1/2): 316-326.
- [44] GARCIA-RODRIGUEZ D, CARRO-DIAZ A M, LORENZO-FERREIRA R A, et al. Determination of pesticides in seaweeds by pressurized liquid extraction and programmed temperature vaporization-based large volume injection-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J chromatogr A*, 2010, 1217(17): 2940-2949.
- [45] WANG J H, ZHANG Y B, WANG X L. Determination of multiclass pesticide residues in apple juice by gas chromatography-mass spectrometry with large-volume injection [J]. *J Sep Sci*, 2006, 29(15): 2330-2337.
- [46] KANG Qing-he(康庆贺), WU Yan(吴岩), GAO Kai-yang(高凯扬), et al. 固相萃取-在线凝胶渗透色谱-气相色谱/质谱法测定松子仁中的 28 种有机氯农药和拟除虫菊酯农药 [J]. *Chromatogr*(色谱), 2009, 27(2): 181-185.
- [47] WU Yan(吴岩), KANG Qing-he(康庆贺), GAO Kai-yang(高凯扬), et al. 固相萃取-在线凝胶渗透色谱-气相色谱/质谱法测定板栗中 44 种有机磷农药残留 [J]. *Chinese J Anal Chem*(分析化学), 2009, 37(5): 753-757.
- [48] YANG Hui-qin(杨惠琴), GUO De-hua(郭德华), LI Bo(李波), et al. 凝胶色谱串联质谱法检测植物性产品中 75 种农药残留 [J]. *Chinese J Health Lab*(中国卫生检验杂志), 2007, 17(8): 1355-1358.
- [49] LIU L B, HASHI Y, QIN Y P. Development of automated online gel permeation chromatography-gas chromatograph mass spectrometry for measuring multiresidual pesticides in agricultural products [J]. *J Chromatogr B*, 2007, 845(1): 61-68.
- [50] HAJULOVA J, HOLADOVA K, KOCOUREK V, et al. Matrix-induced effects: a critical point in the gas chromatographic analysis of pesticide residues [J]. *J Chromatogr A*, 1998, 800(2): 283-295.
- [51] MORENO J L F, FRENICH A G, BOLANOS P P, et al. Multiresidue method for the analysis of more than 140 pesticide residues in fruits and vegetables by gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Mass Spectrom*, 2008, 43(9): 1235-1254.
- [52] LEE J M, PARK J W, JANG G C. Comparative study of pesticide multi-residue extraction in tobacco for gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2008, 1187(1-2): 25-33.
- [53] WALORCZYK S. Development of a multi-residue method for the determination of pesticides in cereals and dry animal feed using gas chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry. II. Improvement and extension to new analytes [J]. *J Chromatogr A*, 2008, 1208(1-2): 202-214.
- [54] LI J, DONG F S, LIU X G, et al. Determination of pentachloronitrobenzene and its metabolites in ginseng by matrix solid-phase dispersion and GC-MS-MS [J]. *Chromatographia*, 2009, 69(9-10): 1113-1117.
- [55] MAGGI L, CARMONA M, CAMPO C P D, et al. Multi-residue contaminants and pollutants analysis in saffron spice by stir bar sorptive extraction and gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2008, 1209(1-2): 55-60.
- [56] WALORCZYK S, GNUSOWSKI B. Fast and sensitive determination of pesticide residues in vegetables using low-pressure gas chromatography with a triple quadrupole mass spectrometer [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1128(1-2): 236-243.
- [57] WALORCZYK S. Application of gas chromatography/tandem quadrupole mass spectrometry to the multi-residue analysis of pesticides in green leafy vegetables [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2008, 22(23): 3791-3801.
- [58] TONG L, MA X D, LI C J. Application of gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS-MS) with pulsed splitless injection for the determination of multiclass pesticides in vegetables [J]. *Anal Lett*, 2006, 39(5): 985-996.
- [59] FRENICH A G, SALVADOR I M, VIDAL J L M, et al. Determination of multiclass pesticides in food commodities by pressurized liquid extraction using GC-MS/MS and LC-MS/MS [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2005, 383(7-8): 1106-1118.
- [60] VIDAL J L M, ARREBOLA F J, MATEU-SANCHEZ M. Multi-residue method for determination of pesticides in vegetable samples by GC-MS-MS [J]. *Chromatographia*, 2002, 56(7-8): 475-481.
- [61] PATEL K, FUSSELL R J, HETMANSKI M, et al. Evaluation of gas chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry for the determination of organochlorine pesticides in fats and oils [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1068(2): 289-296.
- [62] FRENICH A G, PLAZA-BOLANOS P, VIDAL J L M. Comparison of tandem-in-space and tandem-in-time mass spectrometry in gas chromatography determination of pesticides: application to simple and complex food samples [J]. *J Chromatogr A*, 2008, 1203(2): 229-238.
- [63] MEZCUA M, FERRER C, GARCIA-REYES J F, et al. Analyses of selected non-authorized insecticides in peppers by gas chromatography/mass spectrometry and gas chromatography/tandem mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2009, 112(1): 221-225.
- [64] CORTES-AGUADO S, SANCHEZ-MORITO N, ARREBOLA F J, et al. Fast screening of pesticides residues in fruits juice by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2008, 107(3): 1314-1325.

- [65] YAO Cui-cui(姚翠翠), SHI Zhi-hong(石志红), CAO Yan-zhong(曹彦忠), *et al.* 凝胶渗透色谱-气相色谱串联质谱法测定动物脂肪中 164 种农药残留 [J]. *Chinese J Anal Lab(分析实验室)*, 2010, 29(2): 84–92.
- [66] TONG Ling(佟玲), LI Chong-jiu(李重九). 含硫蔬菜中 50 种农药多残留的气相色谱-串联质谱检测技术研究 [J]. *J Instrum Anal(分析测试学报)* 2008, 27(9): 930–935.
- [67] LAN Jin-chang(蓝锦昌), XU Dun-ming(徐敦明), ZHOU Yu(周昱). 加速溶剂萃取(ASE)-气相色谱/串联质谱法(GC-MS/MS)测定食用菌中 25 种农药残留 [J]. *Appl Sci(应用科技)*, 2010, 37(5): 56–63.
- [68] YU Sheng-liang(于胜良), YANG Gui-peng(杨桂朋), FU Meng(付萌). 凝胶渗透色谱净化-气相色谱/串联质谱分析蘑菇中的 36 种农药残留 [J]. *Chinese J Chromatogr(色谱)*, 2007, 25(4): 581–585.
- [69] WANG Jian(王建), JIA Bin(贾斌), ZHANG Wei-guo(张伟国). 气相色谱-三重四级质谱对复杂基质蔬菜(洋葱、茴香)中 12 种农药残留量的同时测定 [J]. *J Instrum Anal(分析测试学报)*, 2008, 27(Suppl): 177–179.
- [70] WANG Jun(汪军). 直接进样/气相色谱/串联质谱联用(DSI/GC/TMW)分析鸡蛋中的农药残留 [J]. *World Pesticide(世界农药)*, 2002, 24(3): 33–39.
- [71] ALDER L, GREULICH K, KEMPE G, *et al.* Residue analysis of 500 high priority pesticides: better by GC-MS or LC-MS/MS [J]. *Mass Spectrom Rev*, 2006, 25(6): 838–865.
- [72] SOLER C, PICO Y. Recent trends in liquid chromatography-tandem mass spectrometry to determine pesticides and their metabolites [J]. *Trac-Trend Anal Chem*, 2007, 26(2): 103–115.
- [73] SOLER C, MANES J, PICO Y. The role of the liquid chromatography-mass spectrometry in pesticide residue determination in food [J]. *Crit Rev Anal Chem*, 2008, 38(2): 93–117.
- [74] KRUBE A, KUNNAPAS 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.
- [75] PIZZUTTI I R, KOK A, ZANELLA R, *et al.* Method validation for the analysis of 169 pesticides in soya grain, without clean up, by liquid chromatography-tandem mass spectrometry using positive and negative electrospray ionization [J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1142(2): 123–136.
- [76] PAN J, XIA X X, LIANG J. Analysis of pesticide multi-residues in leafy vegetables by ultrasonic solvent extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Ultrason Sonochem*, 2008, 15(1): 25–32.
- [77] GREULICH K, ALDER L. Fast multiresidue screening of 300 pesticides in water for human consumption by LC-MS/MS [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2008, 391(1): 183–197.
- [78] WANG S L, XU Y J, PAN C P *et al.* Application of matrix solid-phase dispersion and liquid chromatography-mass spectrometry to fungicide residue analysis in fruits and vegetables [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 387(2): 673–685.
- [79] HIEMSREA M, KOK A D. Comprehensive multi-residue method for the target analysis of pesticides in crops using liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1154(1–2): 3–25.
- [80] MAYER-HELM B, HOFBAUER L, MULLER J. Development of a multi-residue method for the determination of 18 carbamates in tobacco by high performance liquid chromatography/positive electrospray ionisation tandem mass spectrometry [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2006, 20(4): 529–536.
- [81] FRENICH A G, VIDAL J L M, PASTOR-MONTORO E, *et al.* High-throughput determination of pesticide residues in food commodities by use of ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2008, 390(3): 947–959.
- [82] HEMANDEZ F, POZO O J, SANCHO J V, *et al.* Multiresidue liquid chromatography tandem mass spectrometry determination of 52 non gas chromatography-amenable pesticides and metabolites in different food commodities [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1109(2): 242–252.
- [83] ROMERO-GONZALEZ R, FRENICH A G, VIDAL J L M. Multiresidue method for fast determination of pesticides in fruit juices by ultra performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2008, 76(1): 211–225.
- [84] BANERJEE K, OULKAR D P, DASGUPTA S, *et al.* Validation and uncertainty analysis of a multi-residue method for pesticides in grapes using ethyl acetate extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1173(1–2): 98–109.
- [85] FERRER F, THURMAN E M, ZWEIGENBAUM J A. Screening and confirmation of 100 pesticides in food samples by liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2007, 21(23): 3869–3882.
- [86] PICO Y, BLASCO C, FONT G. Environmental and food applications of LC-tandem mass spectrometry in pesticide-residue analysis: an overview [J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2004, 23(1): 45–85.
- [87] LEHOTAY S J, SON K A, KWON H, *et al.* Comparison of QuEChERS sample preparation method for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables [J]. *J Chromatogr A*, 2010, 1217(16): 2548–2560.
- [88] GB/T 20769–2008. Determination of 450 pesticides and related chemicals residues in fruits and vegetables-LC-MS-MS method(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) [S]. Beijing(北京): Standards Press of China(中国标准出版社), 2008.
- [89] GB/T 20772–2008. Determination of 461 pesticides and related chemicals residues in animal muscles-LC-MS-MS method(动物肌肉中 461 种农药及相关化学品残留量的测定: 液相色谱-串联质谱法) [S]. Beijing(北京): Standards Press of China(中国标准出版社), 2008.
- [90] GB/T 23206–2008. Determination of 512 pesticides and related chemicals residues in fruits juice, vegetable juice and fruit wine-LC-MS-MS method(果蔬汁、果酒中 512 种农药及相关化学品残留量的测定: 液相色谱-串联质谱法) [S]. Beijing(北京): Standards Press of China(中国标准出版社), 2008.
- [91] BO Tao(薄涛), ZHAN Shun-an(詹顺安), HU Pei-bin(胡培斌), *et al.* 液相色谱-质谱联用对复杂食品基质中 407 种多农

- 药残留量的测定 [J]. *J Instrum Anal*(分析测试学报) 2008,27 (Suppl): 190 – 192.
- [92] CAO Jing(曹静), PANG Guo-fang(庞国芳), WANG Ming-lin(王明林), *et al.* 液相色谱-电喷雾串联质谱法测定生姜中的 215 种农药残留 [J]. *Chinese J Chromatogr*(色谱), 2010,28 (6): 579 – 589.
- [93] QI Yan(祁彦), LI Shu-juan(李淑娟), ZHAN Chun-rui(占春瑞), *et al.* 高效液相色谱-质谱法测定大豆中磺酰脲类除草剂多残留量的研究 [J]. *Chinese J Anal Chem*(分析化学), 2004,32(11): 1421 – 1425.
- [94] LI Yan(李岩), ZHENG Feng(郑锋), WANG Ming-lin(王明林), *et al.* 液相色谱-串联质谱法快速筛查测定浓缩果蔬汁中的 156 种农药残留 [J]. *Chinese J Chromatogr*(色谱), 2009,27 (2): 127 – 137.
- [95] CHU Xiao-gang(储晓刚), YONG Wei(雍伟), LING Yun(凌云), *et al.* 超高效液相色谱-电喷雾串联质谱法同时测定大豆中 107 种除草剂残留 [J]. *Chinese J Anal Chem*(分析化学), 2008,36(3): 325 – 329.
- [96] JI Xin-xin(纪欣欣), SHI Zhi-hong(石志红), CAO Yan-zhong(曹彦忠), *et al.* 凝胶渗透色谱净化/液相色谱-串联质谱法对动物脂肪中 111 种农药残留量的同时测定 [J]. *J Instrum Anal*(分析测试学报), 2009,28(12): 1433 – 1439.
- [97] ZHENG Hong-jun(郑红军), PANG Guo-fang(庞国芳), FAN Chun-lin(范春林), *et al.* 液相色谱-串联四极杆质谱法测定牛奶中 128 种农药残留 [J]. *Chinese J Chromatogr*(色谱), 2009,27(3): 254 – 263.
- [98] SONG Wen-hua(宋文华), LIU Fang(刘芳), DING Feng(丁峰), *et al.* 液相色谱-质谱联用法快速检测蔬菜水果中 70 种农药多残留分析的研究 [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis: Nat Sci Ed*(南开大学学报: 自然科学版), 2008,41(2): 35 – 41.
- [99] CHEN Xiao-mei(陈笑梅), HU Bei-zhen(胡贝贞), LIU Hai-shan(刘海山), *et al.* 高效液相色谱-串联质谱法测定粮谷中 9 种氨基甲酸酯类农药残留 [J]. *Chinese J Anal Chem*(分析化学), 2007,35(1): 106 – 110.
- [100] ZHAO Bing(赵兵), SHEN Xue-jing(沈学静). 飞行时间质谱分析技术的发展 [J]. *Modern Scientific Instruments*(现代科学仪器), 2006,4: 30 – 33.
- [101] MEZCUA M, MALATO O, GARCIA-REYES J F, *et al.* Accurate-mass databases for comprehensive screening of pesticide residues in food by fast liquid chromatography time-of-flight mass spectrometry [J]. *Anal Chem*, 2009,81(3): 913 – 929.
- [102] SCHUREK J, PORTOLES T, HAJLSLOVA J, *et al.* Application of head-space solid-phase microextraction couples to comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry for the determination of multiple pesticide residue in tea sample [J]. *Anal Chim Acta*, 2008,611(2): 163 – 172.
- [103] CUI X Y, GAO X W, CHU X G, *et al.* Application of liquid chromatography-time-of-flight-mass-spectrometry for the analysis of urea herbicides residues in soybean [J]. *Anal Let*, 2007,40 (6): 1117 – 1130.
- [104] THURMAN E M, FERRER I, ZWEIGENBAUM J A, *et al.* Discovering metabolites of post-harvest fungicides in citrus with liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometry and ion trap tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2005,1082 (1): 71 – 80.
- [105] PICÓ Y, FARRÉ M, SOLER C, *et al.* Identification of unknown pesticides in fruits using ultra-performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry Imazalil as a case study of quantification [J]. *J Chromatogr A*, 2007,1176(1 – 2): 123 – 134.
- [106] HERNANDEZ F, SANCHEZ J V, IBANEZ M, *et al.* Investigation of pesticide metabolites in food and water by LC-TOF-MS [J]. *TRAC-Trend Anal Chem*, 2008,27(10): 862 – 872.
- [107] CAJKA T, HAJLSLOVA J, LACINA O, *et al.* Rapid analysis of multiple pesticide residues in fruit-based baby food using programmed temperature vaporiser injection-low-pressure gas chromatography-high-resolution time-of-flight mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2008,1186(1 – 2): 281 – 294.
- [108] PATIL S, HBANERJEE K, DASGUPTA S, *et al.* Multiresidue analysis of 83 pesticides and 12 dioxin-like polychlorinated biphenyls in wine by gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2009,1216(12): 2307 – 2319.
- [109] FERRER I, THURMAN E M. Multi-residue method for the analysis of 101 pesticides and their degradates in food and water samples by liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2007,1175(1): 24 – 37.
- [110] LEE M, WEG G, TRAAG W A, *et al.* Qualitative screening and quantitative determination of pesticides and contaminants in animal feed using comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2008,1186(1 – 2): 325 – 339.
- [111] GARCIA-REYES J F, HERNANDO D M, MOLINA-DIAZ A, *et al.* Comprehensive screening of target, non-target and unknown pesticides in food by LC-TOF-MS [J]. *Trend Anal Chem*, 2007,26(8): 828 – 841.
- [112] FERRER I, THURMAN E M, ZWEIGENBUAM J. 液相飞行时间质谱(LC/MSD TOF) 和液相色谱/离子阱质谱(LC/MSD Trap) 测定色拉蔬菜中的氯烟碱类杀虫剂 [J]. *Environ Chem*(环境化学), 2005,24(3): 351 – 350.
- [113] CHU Xiao-gang(储晓刚), YONG Wei(雍伟), LING Yun(凌云), *et al.* 高效液相色谱-飞行时间质谱法筛查大豆中残留的多种除草剂和杀虫剂 [J]. *Chinese J Chromatogr*(色谱), 2007,25(6): 907 – 916.
- [114] DASGUPTA S, BANERJEE K, PATIL S H, *et al.* Optimization of two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry for separation and estimation of the residues of 160 pesticides and 25 persistent organic pollutants in grape and wine [J]. *J Chromatogr A*, 2010,1217(24): 3881 – 3889.
- [115] ZHONG Kai(钟凯), WU Yong-ning(吴永宁). 代谢组学在食品安全与营养学中的应用 [J]. *Foreign Medical Sciences: Section Hygiene*(国外医学: 卫生学分册), 2009,36(2): 93 – 97.

(责任编辑: 唐 静)