

基于特征性子离子和中性丢失快速筛查和识别食品中唑类和有机磷类农药

郭天洋^{1,2,3}, 李 杨³, 董益阳³, 白 桦¹, 马 强¹

(1. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100176; 2. 北京工商大学食品学院, 北京 100048;

3. 北京化工大学生命科学与技术学院, 北京 100029)

摘要:采用基于中性丢失和子离子的敞开式离子化技术,结合高分辨二级质谱,建立了一种快速、便捷地筛查和识别食品中唑类(三唑类、咪唑类、吡唑类)和有机磷类农药的分析方法。通过对待测物在质谱中产生的子离子和中性丢失行为进行归纳,建立了待测物的共性特征子离子和中性丢失库,以及辅助定性子离子和中性丢失库。配合适宜的制样方式、敞开式电离源和数据处理方式,可实现对唑类和有机磷类农药的筛查和识别。该方法快速准确,适用于多种类型食品中唑类和有机磷类农药的检测。

关键词:子离子;中性丢失;敞开式离子化质谱;筛查;识别;农药;食品

中图分类号:O657.63

文献标志码:A

文章编号:1004-2997(2019)01-0013-08

doi:10.7538/zpxb.2018.0083

Rapid Screening and Identification of Azole and Organophosphorus Pesticides in Food Based on Characteristic Product Ions and Neutral Losses

GUO Tian-yang^{1,2,3}, LI Yang³, DONG Yi-yang³, BAI Hua¹, MA Qiang¹

(1. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China;

2. School of Food and Chemical Engineering, Beijing Technology and Business University,

Beijing 100048, China; 3. College of Life Science and Technology,

Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Mass spectrometry (MS) has the advantages of high sensitivity and high selectivity, and can obtain the structural information of the analytes rapidly when combined with ambient ionization techniques, *e. g.*, direct analysis in real time (DART) and paper spray (PS). In this work, a fast and simple approach for the screening and identification of azole (*i. e.*, triazole, imidazole, and pyrazole) and organophosphorus pesticides in food was proposed using ambient ionization coupled with hybrid quadrupole-

收稿日期:2018-07-02;修回日期:2018-08-21

基金项目:国家重点研发计划(2016YFF0203702)资助

作者简介:郭天洋(1991—),女(汉族),北京人,讲师,从事食品安全与质谱快速分析研究。E-mail: tianyangguo@163.com

通信作者:马 强(1979—),男(回族),吉林人,研究员,从事产品质量安全检测技术研究。E-mail: maqiang@caiq.gov.cn

网络出版时间:2018-11-27;网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20181123.1513.010.html>

Orbitrap high-resolution mass spectrometry (Q-Orbitrap HRMS). The chemical structures of these two categories of pesticides were summarized, and their product ions and neutral loss information in mass spectrometry were also concluded. Triazole pesticides had a functional group of triazole ($C_2H_3N_3$). The exact mass of triazole was 69.032 70 and the exact m/z value of protonated triazole was 70.039 97, which represented the neutral loss and product ion of triazole pesticides. Similarly, imidazole/pyrazole had a functional group of imidazole/pyrazole ($C_2H_4N_2$). The exact mass of imidazole/pyrazole was 68.037 45 and the exact m/z value of protonated imidazole/pyrazole was 69.044 72, which represented the neutral loss and product ion of imidazole/pyrazole pesticides. Organophosphorus pesticides had similar structures and fragmentation pathway in MS/MS. Experimental results showed organophosphorus pesticides produced the neutral loss and the corresponding product ions of PO_3SH_3 (133.954 05), $PO_2S_2H_3$ (129.931 21), PO_3H (79.966 33), PO_2SH (95.943 49), POS_2H (111.920 64) and $POSH$ (79.948 57). For the homologous series of pesticides, the exact mass and m/z increased by $(CH_2)_m$, i. e., $14.015\ 65 \times m$ ($m=0, 1, 2\cdots$). All the aforementioned were the common characteristic product ions and neutral losses. Moreover, the auxiliary qualitative product ion and neutral loss, and the individual product ion and neutral loss libraries were also utilized to assist to identify the chemical structures of unknown azole and organophosphorus pesticides. During data acquisition, full scan (FS) mode and all-ion fragmentation (AIF) mode were applied in two time segments to obtain all the information of precursor and product ions. During data processing, the product ion and neutral loss information could be reined from the data of precursor ions and product ions by Python. Then, all the product ions and neutral losses were searched in the common characteristic, auxiliary qualitative and individual product ion and neutral loss libraries to screen known pesticides and identify unknown pesticides. Therefore, azole and organophosphorus pesticides could be screened and identified, in combination with suitable sample preparation method, proper ambient ionization source, high-resolution tandem mass spectrometer and effective data processing strategy. This method is fast and accurate, and can be used for the analysis of different types of food samples.

Key words: product ion; neutral loss; ambient ionization mass spectrometry; screening; identification; pesticide; food

农产品在种植过程中,通常会喷洒农药以预防病虫害,但如果喷洒时机不适宜,或超范围、超剂量使用农药,则容易产生农药残留问题^[1]。根据作用类型,农药可分为唑类、有机磷类等。唑类农药用途广,可作为杀虫剂、杀真菌剂、除藻剂、植物生长延缓剂等^[2-3],包括三唑类、咪唑类、吡唑类等。其中,三唑类含有三唑基团;咪唑类和吡唑类分别含有咪唑基团和吡唑基团,二者互为同分异构体。有机磷类农药包括磷酸酯类和硫代磷酸酯类,大多具有剧毒和高毒,少数低毒,常被用作杀

菌剂、杀虫剂、灭鼠剂等^[4-5]。

质谱技术灵敏度高、特异性好、分析速度快、专属性强,近年来发展迅速。对于已知的农药组分,传统的质谱定性、定量分析方法通常使用农药标准物质^[6]。但对于未知农药组分,标准物质很难及时获取,定性、定量难度较大,亟需寻求新的解决方案^[7-8]。

2004年,Cooks教授^[9]提出电喷雾解吸电离(desorption electrospray ionization, DESI); 2005年,Cody博士^[10]提出实时直接分析(direct analysis in real time, DART)。这两项具有里

程碑意义的敞开式离子化质谱技术(ambient ionization mass spectrometry, AIMS)^[11]为质谱快速检测奠定了坚实基础。2010年, Cooks和Ouyang教授^[12]提出纸喷雾电离(paper spray, PS),将敞开式离子化技术简单化,无需色谱分离,大大提高了分析效率。近年来,AIMS的应用范围日益广泛,涵盖了食品安全^[13]、临床医学^[14]、环境监测^[15]、工业品分析^[16]、法医化学^[17]等众多领域。

具有相似的官能团或化学结构的同一类待测物,在二级质谱碎裂过程中表现出相似的行为特征。通过归纳这些特征,有助于识别该类未知物的化学结构。有研究人员采用不同的敞开式离子化质谱技术基于中性丢失开展了相关研究。例如,He等^[18]采用DART-MS基于共同的中性丢失 CH_3OH 研究了甲基化的皂甙和低聚糖;Wang等^[19]应用大气压固体分析探针(atmospheric pressure solids analysis probe, ASAP),根据 H_2O 、 CH_2O 、 CO 、 CH_3OH 、 CO_2 等中性丢失,分析煤相关的模型化合物。也有研究人员根据子离子信息开展相关研究,例如,Oradu等^[20]使用PS-MS根据子离子磷酸胆碱研究极性脂质。为提高定性分析的准确性,除了可以采用二级或多级质量分析器来增加质谱碎裂次数,还可使用飞行时间(time-of-flight, TOF)或静电场轨道阱(Orbitrap)质量分析器以提高质谱分辨率^[21]。四极杆与静电场轨道阱质量分析器的联用(quadrupole-Orbitrap, Q-Orbitrap)不仅可以得到高分辨的一级质谱信息,同时还可以得到对应的高分辨二级质谱信息,由此区分质荷比相似的待测物,从而排除假阳性和假阴性信息,提高检测结果的可靠性^[22]。

本研究拟建立基于中性丢失和子离子的敞开式离子化技术结合高分辨二级质谱的分析方法,用于识别和筛查食品中唑类和有机磷类农药,希望为食品中农药检测提供新方法和新思路。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

Q Exactive 四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱仪:美国 Thermo 公司产品,配有 TraceFinder

Version 4.0 数据采集和处理系统;DART 敞开式离子源:美国 IonSense 公司产品,接口与 Q Exactive 质谱仪配套,配有 12 位玻璃棒进样模块和 10 孔筛网透射进样模块;PS 离子源:自行搭建,由一个鳄鱼形铜夹和一片三角形色谱纸(长 12 mm×高 18 mm)组成,通过连接鳄鱼形铜夹与高压电源,将喷雾溶剂施加于三角形色谱纸底部。

将 Q Exactive 质谱仪的质量分析器每周用调谐液调谐一次。在使用 DART 之前,质谱离子源接口换成自带 VAPUR 接口,连接真空泵,安装之后识别成 NSI 源。使用 PS 之前,需要连接电阻模块,以便识别成 NSI 源。质谱数据分别在正离子模式和负离子模式下进行采集。

1.2 主要材料与试剂

甲醇、乙腈、丙酮、甲苯:色谱纯,美国 Fisher Scientific 公司产品;咪唑类、吡唑类、三唑类、有机磷类农药标准品:均为德国 Dr. Ehrenstorfer 公司产品,于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 储存;用于 DART 载气的高纯氦气和用于质谱干燥气的高纯液氮:北京氦普北分气体工业有限公司产品;Whatman 1ET 色谱纸:美国 GE 公司产品。

1.3 实验条件

1.3.1 离子化条件 毛细管温度: $320\text{ }^{\circ}\text{C}$;扫描次数:1;PS 喷雾电压: 3.5 kV ;反向干燥气流速: 2 L/min ;默认电荷态:1;DART 载气温度: $350\text{ }^{\circ}\text{C}$;载气流速: 2.7 L/min ;泵吸力: -90 kPa ;DART 口与陶瓷管入口间距: 25 mm ;陶瓷管出口与质谱毛细管入口间距: 1 mm 。

1.3.2 质谱采集条件 全扫描(full scan, FS)模式:分辨率 70 000;自动增益控制(AGC target): 1×10^6 ;离子最大注入时间 50 ms;质量扫描范围 m/z 50~750。全离子碎裂(all-ion fragmentation, AIF)模式:分辨率 70 000;自动增益控制 1×10^6 ;离子最大注入时间 50 ms;质量扫描范围 m/z 50~750;阶梯(归一化)碰撞能量(steped (N)CE) 25、35、45 eV。二级质谱(MS^2)参数:分辨率 35 000;自动增益控制 2×10^5 ;离子最大注入时间 50 ms;循环次数为 1;TopN 为 10;隔离窗口 m/z 0.4;阶梯(归一化)碰撞能量 25、35、45 eV。数据依赖采集设定参数:最小自动增益控制 1×10^4 ;触发值 2×10^5 ;动态排除 120 s。

1.4 基于子离子和中性丢失的识别和筛查

子离子和中性丢失均是待测物在质谱中的特征反应,大部分农药的母离子和对应的子离子通常都带有1个电荷。此时,中性丢失的质量数是母离子和子离子质量数的差值,即母离子失去1个中性丢失得到子离子,中性丢失不带电。研究子离子和中性丢失,可以在数据采集或处理过程中实现。

在数据采集过程中,可使用三重四极杆(triple quadrupole, QqQ)质量分析器检测,分别采用子离子扫描模式 and 中性丢失扫描模式得到特征子离子和中性丢失信息。但 QqQ 质量分析器的分辨率较低,容易出现假阳性或假阴性结果。Q-Orbitrap 作为高分辨质量分析器,可以完成更精准的中性丢失筛选。具体操作为:使用 TraceFinder 软件自带的 FS MS/AIF/NL dd-MS² 组合模式,先进行全扫描,再进行全离子碎裂;然后,根据 FS 和 AIF 的差值自动选择符合中性丢失规则的母离子,若无,则为阴性,若有,则为阳性;最后,通过 dd-MS² 模式进行二级质谱分析。

在数据处理过程中,可利用敞开式离子源无需色谱分离的特点,通过 FS 和 AIF 模式得到所有待测物的母离子和子离子。通过软件处理,可以得到所有的中性丢失,并排除不符合要求的中性丢失。根据子离子和中性丢失可以实现已知农药的筛查和未知农药的识别。

1.5 不同样品的敞开式离子化方式

不同类型的食品样品可采用不同的敞开式离子化方式。若使用 DART-Q-Orbitrap HRMS 检测,液体样品需要进行液-液萃取,如果基质较复杂,可使用 QuEChERS 制样方式;粉末固体样品需要通过乙腈溶剂进行固-液萃取,或者压片后直接进行 DART 检测;块状固体样品可用 DART 直接检测,必要时配合适宜的解吸附方法,如加热、溶剂喷雾、激光辅助等;气体样品可通过固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)吸附,然后进行 DART 检测;气溶胶样品可喷到 DART 筛网上进样分析。若使用 PS-Q-Orbitrap HRMS 检测,液体样品可以直接进样或者经稀释萃取后加样至三角形纸基上进样分析,也可以利用色谱纸介质吸附基质,先点样于纸基上,干燥后加入解吸溶

剂进样分析;固体和半固体样品可涂抹于三角形纸基上,加入解吸溶剂进样分析;块状固体可剪出尖,滴加解吸溶剂喷雾进样分析;气溶胶样品可喷至三角形纸基上,滴加解吸溶剂喷雾进样分析。

2 结果与讨论

本研究提到的中性丢失包括共性特征中性丢失(如唑环)、辅助定性中性丢失(如甲基)和农药特有中性丢失(待测物高响应的子离子对应的中性丢失);子离子包括共性特征子离子(如质子化的唑环)、辅助定性子离子(如质子化的甲基)和农药特有子离子(待测物高响应对应的子离子)。

2.1 唑类农药特征子离子和中性丢失

唑类结构是含有氮原子和至少1个非碳原子(氮、硫、氧)的五元杂环,含有2个双键,包括只含氮的咪唑、吡唑、三唑等,含有氮和氧的恶唑、异恶唑、恶二唑,以及含有氮和硫的噻唑、异噻唑、噻二唑等。农药中常见的咪唑、吡唑和三唑结构示于图1。

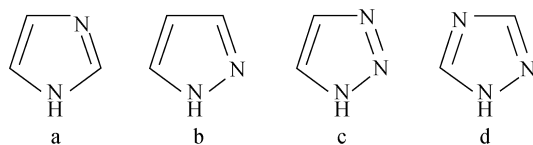


图1 咪唑(a)、吡唑(b)、1,2,3-三唑(c)和1,2,4-三唑(d)的化学结构式

Fig. 1 Chemical structures of imidazole (a), pyrazole (b), 1,2,3-triazole (c) and 1,2,4-triazole (d)

三唑类农药均含有三唑基团,其分子式为 C₂H₃N₃,精确分子质量为69.032 70,质子化的三唑([M+H]⁺)为 C₂H₄N₃⁺,精确质荷比为70.039 97。在高分辨二级质谱中,大部分三唑类农药均产生质子化的三唑离子([M+H]⁺),少数三唑类农药产生三唑(M)中性丢失。因此,根据共性特征子离子 *m/z* 70.039 97和共性特征中性丢失 69.032 70 即可对三唑类农药进行筛查和识别,结果列于表1。此外,含有三唑环的同系物也有类似的共性特征中性丢失,即 C₂H₃N₃(CH₂)_{*m*},据此可间接推算三唑类农药的归属。

咪唑和吡唑互为同分异构体,分子式均为 C₃H₄N₂,精确分子质量为68.037 45,质子化的

表 1 唑类农药的共性特征中性丢失和子离子

农药类别	中性丢失	中性丢失精确质量	子离子	子离子精确质荷比
Pesticide category	Neutral loss	Neutral loss exact mass	Product ion	Product ion exact(<i>m/z</i>)
三唑类*	C ₂ H ₃ N ₃	69.03270	[C ₂ H ₃ N ₃ +H] ⁺	70.03997
咪唑或吡唑类	C ₃ H ₄ N ₂	68.03745	[C ₃ H ₄ N ₂ +H] ⁺	69.04472

注：* 为同系物的中性丢失/子离子增加(CH₂)_m,精确质量/质荷比增加 14.015 10*m*,*m*=0,1,2...

咪唑和吡唑([M+H]⁺)均为 C₃H₅N₂⁺,精确质荷比为69.044 72。同理,根据共性特征子离子 *m/z* 69.044 72和共性特征中性丢失 68.037 45即可对咪唑或吡唑类农药进行筛查。

此外,本研究整理了三唑、咪唑、吡唑类农药的其他常见中性丢失结构,这些信息可用于未知唑类农药的辅助定性,相关基团包括苯基、氯苯基、二氯苯基、氟苯基、硅烷基等,结果列于表 2。

表 2 唑类农药的辅助定性子离子

农药类别	基团	子离子	精确质荷比
Pesticide category	Functional group	Product ion	Exact (<i>m/z</i>)
唑类	苯基	C ₆ H ₅ CH ₂ ⁺	91.05423
	氯苯基	ClC ₆ H ₄ CH ₂ ⁺	125.01525
	二氯苯基	Cl ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ ⁺	158.97628
	氟苯基	FC ₆ H ₄ CH ₂ ⁺	109.04481
	硅烷基	Si(CH ₃) ₃ ⁺	73.04680

2.2 有机磷类农药特征子离子和中性丢失

有机磷类农药包括磷酸酯类和硫代磷酸酯类,其分子式为(P=Z)(OR₁)(OR₂)X,结构示于图 2。其中,Z 为氧或硫,一般 R₁ 和 R₂ 相同,多为甲氧基(—OCH₃)或乙氧基(—OC₂H₅),也可 为丙氧基(—OC₃H₇)、甲硫基(—SCH₃)或乙硫基(—SC₂H₅)等,X为烷氧基、芳氧基、烷硫基、

芳硫或其他取代基团。磷连接的基团不同,通常毒性也不同。例如,乙氧基比甲氧基毒性强,强酸根比弱酸根毒性强,氧原子比硫原子毒性强。

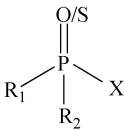


图 2 有机磷农药的化学结构
Fig.2 Chemical structure of organophosphorus pesticides

在二级质谱模式下,有机磷农药可能产生多种共性特征中性丢失和子离子,如 PO₄H₃(CH₂)_m、PO₃SH₃(CH₂)_m、PO₂S₂H₃(CH₂)_m、PO₃H(CH₂)_m、PO₂SH(CH₂)_m、POS₂H(CH₂)_m、POSH(CH₂)_m等,结果列于表 3。其中,质子化的磷酸根离子[PO₄H₃+H]⁺(*m/z* 98.984 17)是大部分生物组分的二级子离子,不是有机磷农药的特有离子,予以排除。值得注意的是,有些子离子比较特殊,如子离子 *m/z* 171.023 93 可能是[(P=S)(EtO)₂OH+H]⁺、[(P=O)(EtO)₂SH+H]⁺,或由[(P=S)(EtO)₂SH+H]⁺氧化得到。

此外,还整理了有机磷类农药常见的辅助定性中性丢失和子离子,结果列于表4,这些结

表 3 有机磷类农药的共性特征中性丢失和子离子

农药类别	中性丢失	中性丢失精确质量	子离子	子离子精确质荷比
Pesticide category	Neutral loss	Neutral loss exact mass	Product ion	Product ion exact (<i>m/z</i>)
有机磷类*	PO ₃ SH ₃	113.95405	[PO ₃ SH ₃ +H] ⁺	114.96133
	PO ₂ S ₂ H ₃	129.93121	[PO ₂ S ₂ H ₃ +H] ⁺	130.93848
	PO ₃ H	79.96633	[PO ₃ H+H] ⁺	80.97361
	PO ₂ SH	95.94349	[PO ₂ SH+H] ⁺	96.95076
	POS ₂ H	111.92064	[POS ₂ H+H] ⁺	112.92792
	POSH	79.94857	[POSH+H] ⁺	80.95585

注：* 为同系物的中性丢失/子离子增加(CH₂)_m,精确质量/质荷比增加 14.015 10*m*,*m*=0,1,2...

表 4 有机磷类农药的辅助定性中性丢失和子离子

Table 4 Auxilliary qualitative neutral losses and product ions of organophosphorus pesticides

农药类别	中性丢失	中性丢失精确质量	子离子	子离子精确质荷比
Pesticide category	Neutral loss	Neutral loss exact mass	Product ion	Product ion exact (<i>m/z</i>)
有机磷类	(CH ₂) _{<i>m</i>}	14. 01510 <i>m</i>	—	—
	H ₂ O ⁺	18. 01056	—	—
	H ₂ S ⁺	33. 98772	—	—
	NH ₃ ⁺	17. 02655	—	—
	—	—	[C ₆ H ₅ CH+H] ⁺	91. 05423
	C ₆ H ₅ OH	94. 04186	[C ₆ H ₅ OH+H] ⁺	95. 04914
	—	—	[C ₆ H ₄ S+H] ⁺	109. 01065

注：* 为同系物的中性丢失/子离子增加(CH₂)_{*m*},精确质量/质荷比增加 14. 015 10*m*,*m*=0,1,2...

构可以辅助定性未知有机磷农药。中性丢失包括同系物(CH₂)_{*m*}、H₂O(CH₂)_{*m*}、H₂S(CH₂)_{*m*}、NH₃(CH₂)_{*m*},子离子包括C₆H₅CH₂⁺、C₆H₅S⁺、C₆H₅OH⁺等。

2.3 筛查和识别唑类和有机磷类农药

建立了唑类农药和有机磷类农药的共性特征子离子和中性丢失库,以及辅助定性子离子和中性丢失库,用于子离子和中性丢失的检索。

本实验在数据处理过程中研究子离子和中性丢失。数据采集分为两个阶段:一是全扫描阶段,得到全部待测物的母离子;二是全离子碎裂阶段,得到全部待测物的全部子离子。每个时间段至少有 10 个采样点,保证待测物检测的重现性^[23]。PS 持续进样分析,DART 可持续进样或匀速进样模块取出峰位置的平均值。对于复杂基质样品,可按质量范围分段进行。

将采集的高分辨一级和二级质谱数据采用 Python 软件进行处理。首先,将得到的全扫描数据去掉重同位素峰,只保留轻同位素峰;去掉多聚体峰,只保留单体;将[M+Na]⁺、[M+K]⁺和

[M+NH₄]⁺的母离子全部转化为[M+H]⁺。然后,将得到的母离子和子离子逐对相减,分别得到中性丢失。将全部子离子和中性丢失在对应的数据库中检索,筛查已知农药,识别未知农药。

代表性的唑类农药腈菌唑的全碎裂质谱图示于图 3。其最高响应强度子离子 *m/z* 70.040 66 为质子化的唑环,次高响应强度子离子 *m/z* 125.015 19 为辅助定性子离子,符合相关规律。

9 种有机磷类农药的全扫描和全碎裂质谱图示于图 4。由图可见,有机磷类农药的母离子多为[M+H]⁺和[M+Na]⁺,子离子包含共性特征和辅助定性子离子,*m/z* 114.961 28、127.015 25、142.992 22 出现频次较高,符合相关规律。相似地,中性丢失包含共性特征和辅助定性中性丢失,*m/z* 136.028 38、141.984 80 出现频次较高,符合相关规律。

按照上述流程,根据质谱库识别了不同食品样品(葡萄酒、苹果、大米)中的农药,结果表明,未发现已知农药和未知农药。

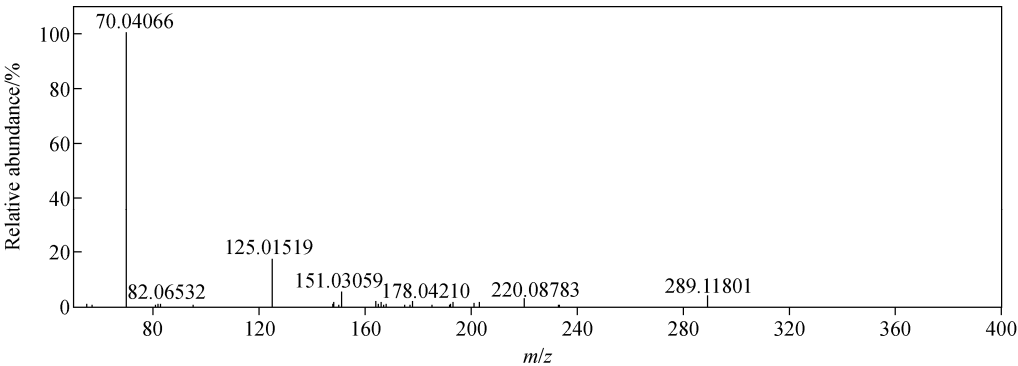
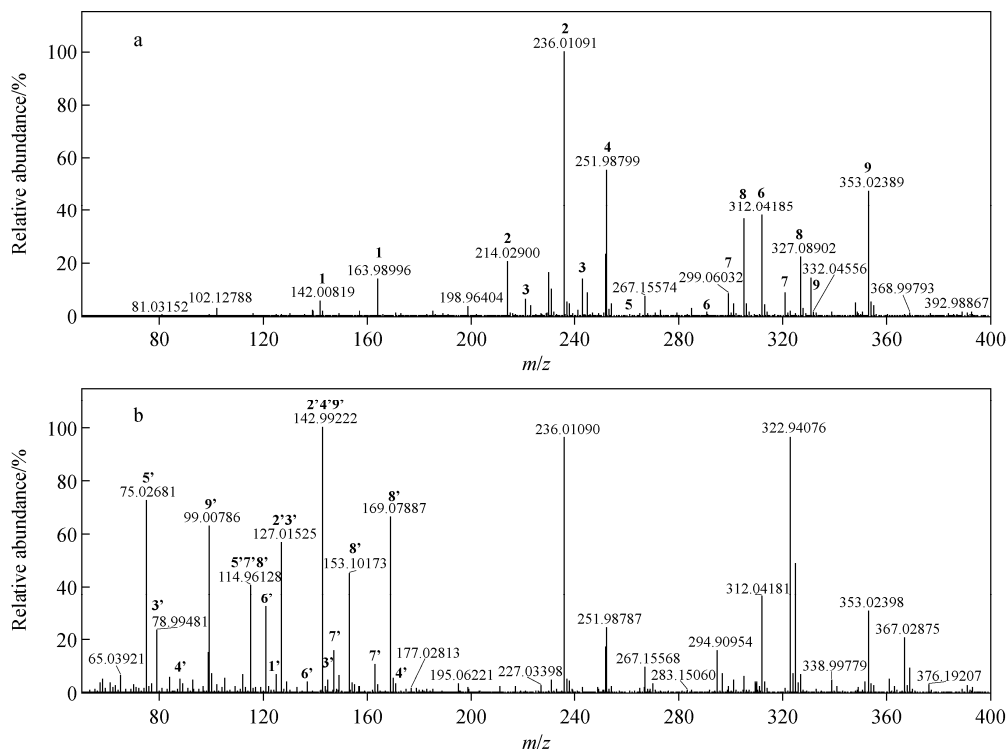


图 3 唑类农药(腈菌唑)的全碎裂质谱图

Fig. 3 Full ion fragmentation spectrum of azole pesticide (myclobutanil)



注:1. 甲胺磷;2. 氧化乐果;3. 敌敌畏;4. 乐果;5. 甲拌磷;6. 水胺硫磷;
7. 嗪硫磷;8. 二嗪农;9. 马拉硫磷;“'”表示相应的子离子

图4 9种有机磷类农药的全扫描(a)和全碎裂(b)质谱图

Fig. 4 Full scan spectrum (a) and all-ion fragmentation spectrum (b) of 9 organophosphorus pesticides

3 结论

本研究基于待测物在敞开式离子化高分辨二级质谱中的子离子和中性丢失,建立了筛查已知农药和识别未知农药的快速分析方法。通过归纳唑类农药(三唑类、咪唑、吡唑)和有机磷类农药的化学结构及质谱碎裂行为,得到两类农药的数据库,包括共性特征子离子和中性丢失库,以及辅助定性子离子和中性丢失库。将敞开式离子化技术与高分辨质谱联用,可快速得到待测物的母离子、子离子和中性丢失信息,经数据处理,筛查和识别农药成分。该方法准确可靠,适用于食品中农药的筛查识别。

参考文献:

- [1] GUO T, YONG W, JIN Y, ZHANG L, LIU J, WANG S, CHEN Q, DONG Y, SU H, TAN T. Applications of DART-MS for food quality and safety assurance in food supply chain[J]. Mass Spectrometry Reviews, 2017, 36(2): 161-187.
- [2] XU X Y, YE J Q, NIE J, LI Z G, LEE M R. A new liquid-liquid microextraction method by

ultrasound assisted salting-out for determination of triazole pesticides in water samples coupled by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Analytical Methods, 2015, 7(3): 1 194-1 199.

- [3] ZHANG L, KONG X, HE Q, ZHANG L, LI J. Determination of five imidazole pesticide residues in fruits by turbo flow online purification-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2014, 32(6): 559-565.
- [4] WU L J, SONG Y, XU X, LI N, SHAO M Y, ZHANG H Q, YU A M, YU C, MA Q, LU C M, WANG Z M. Medium-assisted non-polar solvent dynamic microwave extraction for determination of organophosphorus pesticides in cereals using gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2014, 162(6): 253-260.
- [5] SANG Z Y, WANG Y T, TSOI Y K, LEUNG K S Y. CODEX-compliant eleven organophosphorus pesticides screening in multiple commodities using headspace-solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food

- Chemistry, 2013, 136(2): 710-717.
- [6] SU R, LI D, WANG X H, YANG H M, SHI X Y, LIU S Y. Determination of organophosphorus pesticides in ginseng by carbon nanotube envelope-based solvent extraction combined with ultrahigh-performance liquid chromatography mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography B, 2016, 1 022: 141-152.
- [7] FOWBLE K L, SHEPARD J R E, MUSAH R A. Identification and classification of cathinone unknowns by statistical analysis processing of direct analysis in real time-high resolution mass spectrometry-derived "neutral loss" spectra[J]. Talanta, 2018, 179: 546-553.
- [8] JJUNJU F P M, LI A Y, BADU-TAWIAH A, WEI P, LI L F, OUYANG Z, ROQAN I S, COOKS R G. In situ analysis of corrosion inhibitors using a portable mass spectrometer with paper spray ionization[J]. Analyst, 2013, 138 (13): 3 740-3 748.
- [9] TAKATS Z, WISEMAN J M, GOLOGAN B, COOKS R G. Mass spectrometry sampling under ambient conditions with desorption electrospray ionization[J]. Science, 2004, 306(5 695): 471-473.
- [10] CODY R B, LARAMEE J A, DURST H D. Versatile new ion source for the analysis of materials in open air under ambient conditions [J]. Analytical Chemistry, 2005, 77(8): 2 297-2 302.
- [11] COOKS R G, OUYANG Z, TAKATS Z, WISEMAN J M. Detection technologies. ambient mass spectrometry[J]. Science, 2006, 311 (5 767): 1 566-1 570.
- [12] WANG H, LIU J J, COOKS R G, OUYANG Z. Paper spray for direct analysis of complex mixtures using mass spectrometry[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2010, 49 (5): 877-880.
- [13] WILEY J S, GARCIA-REYES J F, HARPER J D, CHARIPAR N A, OUYANG Z, COOKS R G. Screening of agrochemicals in foodstuffs using low-temperature plasma (LTP) ambient ionization mass spectrometry[J]. Analyst, 2010, 135 (5): 971-979.
- [14] FERREIRA C R, YANNELL K E, JARMUSCH A K, PIRRO V, OUYANG Z, COOKS R G. Ambient ionization mass spectrometry for point-of-care diagnostics and other clinical measurements[J]. Clinical Chemistry, 2016, 62 (1): 99-110.
- [15] LEI Y T, LU Y, ZHANG T C, QI Y, LU Y F. Rapid screening of testosterone in the aquatic environment using direct analysis in real-time (DART) mass spectrometry[J]. Environmental Earth Sciences, 2016, 75(12): 1-7.
- [16] VIEHBECK S, MATYSIK F M. Application of direct analysis in real time (DART) and direct inlet probe (DIP-APCI) mass spectrometry in the context of industrial sample analysis[J]. Monatshefte Fur Chemie, 2016, 147(8): 1 349-1 352.
- [17] CORREA D N, SANTOS J M, EBERLIN L S, EBERLIN M N, TEUNISSEN S F. Forensic chemistry and ambient mass spectrometry: a perfect couple destined for a happy marriage?[J]. Analytical Chemistry, 2016, 88(5): 2 515-2 526.
- [18] HE Y F, LIU W L, SU R, XIU Y, PEI J. Detection of saponins and oligosaccharides in herbs using direct analysis in real-time mass spectrometry[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2017, 33(2): 172-178.
- [19] WANG S Z, FAN X, ZHENG A L, WANG Y G, DOU Y Q, WEI X Y, ZHAO Y P, WANG R Y, ZONG Z M, ZHAO W. Evaluation of atmospheric solids analysis probe mass spectrometry for the analysis of coal-related model compounds[J]. Fuel, 2014, 117(1): 556-563.
- [20] ORADU S A, COOKS R G. Multistep mass spectrometry methodology for direct characterization of polar lipids in green microalgae using paper spray ionization[J]. Analytical Chemistry, 2012, 84(24): 10 576-10 585.
- [21] MARSHALL A G, HENDRICKSON C L. High-resolution mass spectrometers[J]. Annual Review of Analytical Chemistry, 2008, 1(1): 579-599.
- [22] FARRE M, PICO Y, BARCELO D. Direct peel monitoring of xenobiotics in fruit by direct analysis in real time coupled to a linear quadrupole ion trap-orbitrap mass spectrometer[J]. Analytical Chemistry, 2013, 85(5): 2 638-2 644.
- [23] GUO T Y, ZHANG Z Z, YANNELL K E, DONG Y Y, COOKS R G. Paper spray ionization mass spectrometry for rapid quantification of illegal beverage dyes[J]. Analytical Methods, 2017, 9(44): 6 273-6 279.