

质谱技术在农药残留分析中的研究进展

武杨柳¹, 李 栋¹, 康 露^{1,2}, 韩丽君¹, 潘灿平¹

(1. 中国农业大学理学院应用化学系, 农药创新研究中心, 北京 100193;

2. 新疆农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 新疆 乌鲁木齐 830091)

摘要:现代农用化学品与农产品的数量和质量安全密切相关, 农药残留问题一直是大众关注的焦点。采用灵敏、准确、可靠的质谱技术能够准确地对残留农药进行定性和定量分析, 从而为农药登记、农药残留摄入风险评估、环境有益生物安全、食品及其加工品中农药残留监测与监管等方面提供有力的技术支撑, 保障环境安全和人类健康。本文综述了各种质谱及其联用技术的发展历史及各时期的特点, 对主流质谱技术在农药多残留分析中的应用进行综合分析, 重点阐述其在食品、环境、生物等领域的应用。此外, 还概述了质谱及其联用技术在国内标准方法中的应用, 并对比了国际食品法典委员会和欧盟等组织对质谱定性定量分析方法的要求。总之, 自 20 世纪 90 年代以来, 四极杆等质谱仪、色谱-质谱联用设备、多级质谱以及高分辨质谱技术在农药残留分析领域呈现出主流趋势; 高通量筛查技术、现场可移动和桌面型质谱联用、原位电离技术、无靶标筛查平台以及简洁快速的样品前处理净化技术是未来研究发展的主要方向。

关键词:质谱; 农药残留; 综述

中图分类号: O657. 63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2021)05-0691-18

doi: 10. 7538/zpxb. 2021. 0092

Research Progress of Mass Spectrometry in Pesticide Residue Analysis

WU Yang-liu¹, LI Dong¹, KANG Lu^{1,2}, HAN Li-jun¹, PAN Can-ping¹

(1. *Innovation Center of Pesticide Research, Department of Applied Chemistry, College of Science, China Agricultural University, Beijing 100193, China;*

2. *Institute of Agricultural Quality Standards and Testing Technology, Xinjiang Academy of Agricultural Sciences, Urumqi 830091, China*)

Abstract: Pesticide is closely related to the quantity and quality of agricultural products, which has been the effective measure to control the diseases, insect pests and weeds. The level of pesticide residues and the risk to human health have always been the focus of public attention. Mass spectrometry has the advantage of high specificity and sensitivity, high tolerance, good accuracy and repeatability, which can be used to detect pesticide residues accurately and provide strong technical support for pesticide registration, management and risk assessment. This review summarized the development and characteristic of mass spectrometry and MS combination techniques. The performance of mass

spectrometry in pesticide residue analysis was introduced comprehensively, especially in food, environment, and biological science. In addition, the application of mass spectrometry and MS combination techniques in official standard methods were discussed. The identification criteria for different MS techniques of Codex Alimentarius Commission and European Union were compared. Since 1990s, quadrupole, tandem mass spectrometry, high-resolution mass spectrometry or combination with chromatography have shown a major development trend in the field of pesticide residue analysis. High throughput screening technology, on-site mobile and desktop mass spectrometry, ambient ionization, non-target screening and simple and fast sample preparation technique will be the mainly researchable and developmental fields in the future.

Key words: mass spectrometry; pesticide residues; review

农药是农业生产中必不可少的生产资料,在生物灾害防治和粮食增产中发挥着重要作用^[1]。农药主要包括杀虫剂、杀菌剂、除草剂、杀鼠剂、植物生长调节剂等5大类,不仅用于保障农作物安全,还用于建筑、交通、纺织和军事等领域。化学合成农药在全球市场销售额每年约为450亿美元,其中除草剂、杀虫剂、杀菌剂分别占42%、27%、22%,消毒剂和其他农用化学品占9%。中国、美国和阿根廷的农药使用量占全球使用总量的70%^[2]。农药的投入使用可以使农产品产量减少30%的损失^[3]。截至2020年底,我国有效登记状态的农药有效成分达到714个,登记产品41885个^[4]。农药的滥用和过量使用会造成环境污染与农药残留超标,进而对人类产生急性或慢性的毒害作用^[5]。例如,长期接触拟除虫菊酯类农药会引起神经毒性、生殖发育毒性和免疫毒性^[6];长期暴露在有有机磷农药环境中会造成内分泌紊乱,损伤神经,产生遗传毒性^[7]。因此,为了保证农产品的安全性,世界各国和组织都制订了严格的农药最大残留限量标准(MRL)。我国2021年发布的新版农药残留限量标准^[8]规定了564种农药在376种(类)食品中10092项最大残留限量。欧盟最大残留限量数据库中共有635种农药,大部分农药的MRL设定在分析方法定量限;对于没有残留限量的农药,欧盟执行0.01 mg/kg的默认MRL(Default MRL)。日本于2006年5月29日实施农药残留肯定列表,对于除已经制定MRL或有豁免残留限量的农药外,实施一律限量^[9]。各国农药残留限量的设定使农药残留成为影响进

出口农产品的技术贸易壁垒之一。因此,灵敏、高效、准确的农药残留检测技术不仅能对农产品质量安全进行监测,降低健康风险,也具有打破技术贸易壁垒,促进农产品国际贸易的重要意义。

质谱技术被广泛应用于化学、环境、医学、生命科学、材料科学、食品科学、刑事科技、国防和航天技术等领域^[10],是物质分析检测的重要手段。质谱仪通常由离子源、质量分析器和检测器3个基本部分组成。离子源将待测物离子化,农药残留分析中常见的离子化技术有电喷雾电离(ESI)、大气压化学电离(APCI)、基质辅助激光解吸电离(MALDI)、电子轰击电离(EI)、化学电离(CI)等。质量分析器是质谱仪的核心部分,不同的质量分析器具有不同的原理、功能以及应用范围。常见的质量分析器有双聚焦磁扇、四极杆、飞行时间、离子阱、轨道阱和傅里叶离子回旋共振等。检测器将经质量分析器分离后的粒子流转变为电信号。采用质谱技术能够高效快速地分离和鉴定各类物质,将单极/多极质量分析器串联起来或与色谱、电泳等技术结合,扩大了质谱技术的应用领域,同时提高了质谱仪的分析性能。

本文将对质谱技术的发展及其在农药残留分析领域的应用进行综述,并展望质谱技术在该领域的发展方向。

1 质谱技术的发展及特点

早期的质谱仪主要用来进行同位素测定,20世纪50年代后,质谱技术被广泛用于无机物和有机物分析,气相色谱-质谱联用以及软

电离技术的出现扩展了质谱的应用领域。根据质量分析器分辨率的高低可将质谱分为单位分辨率质谱仪和高分辨质谱仪;根据连接质量分析器的个数可将质谱分为单极质谱和串联质谱仪。

1.1 单位分辨率质谱

四极杆质谱是质谱分析中应用最广泛、最典型的质谱仪,其核心部分由四根杆状电极组成,在一定频率的射频交流电压与直流电压作用下,只允许一定质荷比的离子通过四极分析器到达接收器^[11],其他离子则碰到极杆上被吸滤,不能通过四极杆。四极杆质谱的优势在于结构简单、扫描速度快、有较高的灵敏度和特异性,同时也存在质量分析范围窄、分辨率低以及定性能力较差等缺点,常与色谱、电泳技术联用^[12-13],用于化合物的定性和定量分析。质谱技术发展早期,单四极杆质谱与色谱联用在农残分析中发挥了一定作用,采用选择离子监测模式可获得较好的特异性和灵敏度。其设备比较经济,且对操作要求不高,目前尚有一些标准方法采用 GC-MS 或 LC-MS 测定。

离子阱质谱由 1 对环形电极和 2 个呈双曲面形的端盖电极组成,通过调节电极上的射频电压和直流电压,离子可以稳定存贮在离子阱中,灵敏度较高。当射频电压逐渐增大时,离子按照质荷比从小到大的顺序被甩出阱外,记录而获得质谱图。离子阱具有灵敏度高、分析速度快,对真空要求低以及有多级质谱功能等优点,是最易于实现小型化的质谱仪^[14]。Wang 等^[15]研发了微型离子阱质谱,实现了易挥发和难挥发毒品的快速高效检测,对芬太尼类等难挥发毒品的检测灵敏度达到了 0.05 ng。

1.2 高分辨质谱

高分辨质谱(HRMS)能够实现高精度质量数的测量,解决四极杆质谱分辨率低、定性能力差的缺点^[16]。目前,常见的高分辨质谱主要有飞行时间(TOF)、轨道阱(Orbitrap)和傅里叶离子回旋共振(FT-ICR)等。农药残留分析中,较常用的是 TOF 和 Orbitrap 与色谱或其他质谱的联用。

飞行时间质谱是离子在电场作用下加速进入飞行管道,离子的质荷比越大,到达检测器所用时间越长;反之越短。根据这一原理,

可以按照质荷比对不同离子进行分离。TOF 的质量分析范围较宽,能精确定性、定量分析样品的组成成分^[17],其主要与液相、气相色谱联用,现已被应用于化学反应研究、物质的定性和定量分析以及大分子表征等方面^[18]。与四极杆质谱相比,飞行时间质谱存在价格昂贵、定量能力较差、部分采集模式不可用等缺点^[19]。

轨道阱质谱通过纯静电场捕获围绕中心电极轨道旋转的离子,离子进入轨道阱后,围绕中心电极旋转并沿中心电极做谐波振荡,检测到的电流经微分放大后由变换器测定各离子的振荡频率和质荷比^[20]。轨道阱质谱具有高分辨率、高质量精度和良好的动态范围等优势,可与分离技术联用,广泛应用于组学分析、食品安全、药物研发、临床检测以及环境监测等领域。Sapozhnikova 等^[21]采用 GC-Orbitrap-MS 对纸基食品包装材料中的化学物质进行了研究,鉴定出 35 种迁移的化学物质。Belarbi 等^[22]比较了 GC-Q-Orbitrap 和 GC-QQQ 对 100 种农药和污染物的多残留分析性能,发现 GC-Q-Orbitrap 能快速筛查出污染物,对绝大部分农药的检测灵敏度较高,且在高通量筛查方面具有潜力。

FT-ICR 通过在离子回旋运动共振的频率上施加射频电场来实现离子激发,记录离子做回旋运动的频率信号,进而获得离子的质荷比信息。FT-ICR 中离子回旋频率与离子的质荷比成正比,具有极高的分辨率和准确度^[23-24],可与多种离子化方式联用,而且单个 FT-ICR 可进行多级质谱检测,获得丰富的离子碎片信息,有助于对化合物结构进行鉴定^[25]。Wu 等^[26]利用 FT-ICR 直接实现了对农药同分异构体的检测。

总之,高分辨质谱技术具有更高的灵敏度和分辨率,可快速准确获得化合物的精确质量,现主要用于农药及其转化产物的靶向以及非靶向分析和筛查^[27]。

1.3 串联质谱技术

串联质谱技术比单极质谱的准确性更高,可以避免等压干扰,充分获得未知化合物的结构信息,增加分析的选择性^[28]。三重四极杆质谱(QQQ)是应用最广泛、最常见的多级质谱联

用仪。由3组四极杆串联组成,第1组四极杆用于选择母离子,第2组用于碰撞诱导解离(CID),第3组用于检测子离子^[29]。QQQ具有全扫描(Scan)、选择离子监测(SIM)、子离子扫描、母离子扫描、中性丢失扫描、多重反应监测(MRM)等功能^[30],能快速扫描母离子和产物离子,有助于研究化合物的特征基团。QQQ在定量检测小分子化合物方面有很强的优势和较好的定性功能,但只能测定已知的物质,无法分析非靶标化合物^[31]。为了实现高通量筛查多组物质,产生了基于高分辨质谱的串联质谱技术。如四极杆-飞行时间质谱(Q-TOF)、四极杆-离子阱质谱(Q-IT)、四极杆-轨道阱质谱(Quadrupole-orbitrap)和离子阱-飞行时间质谱(IT-TOF)等。与QQQ相比,高分辨串联质谱具有更高的灵敏度和质量精度,更好的全扫描性能,不仅可对复杂样品中的痕量物质进行分析,还能实现未知化合物的筛选和鉴定^[32]。

1.4 其他质谱技术

离子淌度谱(IMS)是根据淌度管中待测离子与缓冲气体碰撞时碰撞截面积的不同,产生不同的迁移率来实现物质分离^[33]。目前常见的离子淌度技术主要有漂移时间离子淌度(DTIMS),吸入离子淌度(AIMS),行波离子淌度(TWIMS),高场不对称波形离子淌度(FAIMS)4种。IMS具有构造简单、易携带、分析时间短等优点,广泛应用于农药残留分析检测。邹楠等^[34]采用脉冲辉光放电离子淌度谱建立了100余种有机污染物的标准物质谱库,并对环境、果蔬以及鱼肉等样品中的多种农药进行了检测。IMS能快速分析环境和农产品中的农药等污染物残留,对于现场检测具有重大意义。IMS可与色谱、质谱、串联质谱等联用,实现对异构体的分离和检测,拓展了质谱的性能和应用范围,现已用于化合物筛查、异构体分析以及生物大分子分析等方面。如Bauer等^[35]应用液相色谱-行波离子淌度-四极杆飞行时间质谱(UPLC-TWIMS-QTOF-MS)对小白菜和西兰花中的农药及其代谢物的分布以及动力学进行了研究。Mlynek等^[36]将漂移时间离子淌度与液相色谱-四极杆飞行时间质谱仪联用,初步鉴定了水培食用植物中3种非甾体抗

炎药的41种相关代谢物。

基于原位电离方法的质谱检测技术可在常压敞开式环境下操作,无需对样品进行复杂的预处理^[37],能在几秒钟内分析气体、液体和固体表面的化合物,并进行定性和定量分析。目前,已出现几十种原位离子化技术,如解吸附电喷雾电离(DESI)、纸喷雾电离(PS)和实时直接分析技术(DART)等,原位电离技术与四极杆、离子阱、轨道阱和飞行时间等质量分析器联用,被广泛应用于食品安全检测、爆炸物、药物分析和司法鉴定等领域。黄宝勇等^[38]将大气压固体分析探头离子源(ASAP)与多级质谱耦合(ASAP-MS/MS),实现了蔬菜中多种农药的残留检测,只需20 s便可完成分析;王蕾等^[39]采取DART-MS法对制剂和果蔬中禁限用的18种有机磷农药进行了准确筛查。同时,随着小型便携式质谱仪的研发与应用,将原位电离与小型质谱联用,实现了质谱技术的现场快速检测。如Guo等^[40]将3种原位电离技术与小型离子阱质谱联用,实现了对玩具中禁用色素、致癌初级芳香胺、致敏香料、防腐剂和增塑剂的检测,检测限低至5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2 质谱技术在农药残留分析领域的应用

农药除用于农业防治,还被应用于卫生、建筑等领域。人类可以通过各种途径接触农药,如食物的膳食摄入、农药生产和应用过程中的职业暴露以及在施用农药后沉积或漂移到环境中^[41]。各类质谱技术在农药残留分析中的应用情况列于表1。

农药在样品中的残留是痕量水平,待测样品的成分复杂,如何去除背景值的干扰、保证目标化合物的响应以及保护分析仪器是农药残留分析的核心问题。在进行农药多残留分析时,各种农药的理化性质(如溶解度、极性和稳定性等)各异,对农药的提取、分离和检测均有不同的要求。传统的样品前处理方法存在费时、费力、需要耗费大量有机溶剂、采用手工操作等缺点,容易造成较大的系统误差和偶然误差,已逐渐被快速、简便、环保的前处理方法替代。现常用的农药前处理方法有固相萃取、QuPPE、QuEChERS以及一些基

表 1 质谱技术在农药残留分析中的应用
Table 1 Application of mass spectrometry in pesticide residue analysis

检测仪器类型 Instrumental analysis	质量分析器 Mass analyzer	前处理方法 Extraction method	检测对象 Subject	农药类型或数量 Pesticide	参考文献 Reference
GC-MS	Quadrupole	QuEChERS	母乳	有机氯农药	[44]
GC-MS	Quadrupole	固相萃取	白果、苹果	有机锡农药	[45]
GC-MS/MS	QQQ	QuEChERS	白菜、苹果、黄瓜、橙子	28 种杀虫剂	[46]
GC-MS/MS	QQQ	加速溶剂萃取	室内空气、灰尘	有机磷、拟除虫菊酯	[47]
GC-MS/MS	QQQ	QuEChERS	5 种类型中药材	460 种农药	[48]
LC-MS/MS	QQQ	m-PFC	人参	5 种农药	[49]
LC-MS/MS	QQQ	QuPPE-PO	食用油和坚果	5 种极性农药	[50]
LC-MS/MS	QQQ	QuEChERS	牛奶、奶油、奶酪和酸奶	156 种农药	[51]
GC-MS/MS	QQQ	m-PFC	大米、小麦和玉米	124 种农药	[52]
UHPLC-MS/MS	QQQ	QuChERS	鸡蛋	58 种农药及代谢物	[53]
GC×GC-TOF/MS	TOF	固相分散萃取	5 种高油作物	68 种农药	[54]
GC-HRMS	磁质谱仪	加速溶剂萃取	大气	有机氯农药	[55]
HPLC-HRMS	TOF	QuEChERS	纺织品	有机磷农药	[56]
GC-IT/MS	Ion trap	液-液微萃取	蜂蜜	有机磷农药	[57]
MALDI-FTICR-MS	FT-ICR	直接检测	大豆叶片	乐果、戊唑醇等	[58]
IC-MS/MS	Q-Trap	QuPPE-PO	苹果、桃子、西红柿等	9 种高极性阴离子农药	[59]
LC-Q/TOF	Q-TOF	固相萃取	146 种果蔬	485 种农药	[60]
UPLC-TWIMS-QTOF-MS	TWIMS-QTOF-MS	QuEChERS	小白菜、西兰花	农药及其代谢物	[35]
HPLC-MS/MS	Q-trap	液-液微萃取	尿液	20 种农药	[61]
UHPLC-Q-Orbitrap MS	Q-Orbitrap	Sim-QuEChERS	绿茶	农药及其代谢物	[62]
LC-MS/MS	Q-trap	固相萃取	动物源性食品	高极性农药及其代谢物	[63]
DART-MS/MS	QQQ	QuEChERS	茶叶	9 种农药	[64]
DART-TOF-MS	TOF	QuEChERS	30 种谷物	16 种农药	[65]
TD-DART-MS	TOF	直接检测	毒品	杀鼠剂	[66]
IC-Q-Orbitrap	Q-Orbitrap	QuPPE-PO	果蔬	极性农药及其代谢物	[67]
SFC/Q Exactive	Q-Orbitrap	QuEChERS	菠菜	373 种农药	[68]
UHPLC-Q-Orbitrap	Q-Orbitrap	QuEChERS	金银花	569 种农药	[69]
nanoflow LC-Q-Orbitrap-MS	Q-Orbitrap	QuEChERS	橄榄油	162 种农药	[70]
HPLC-QTOF-MS	Q-TOF	QuEChERS	鸡蛋	13 种农药	[71]
HPLC-QTOF-MS	Q-TOF	固相萃取	废水	农药及其代谢物	[72]
L-TQ-Orbitrap-MS	Linear ion trap-Orbitrap	QuEChERS 固相萃取	水果、鱼、蜜蜂和沉积物	54 种农药	[73]

注: SFC 表示超临界流体色谱; IC 表示离子交换色谱

于 QuEChERS 改良的方法等。固相萃取方法是一种选择性保留、选择性洗脱的过程。根据化合物吸附性能不同,通过调节淋洗剂和洗脱剂的极性对目标化合物和干扰物进行选择分离,从而实现样品的富集、分离和净化。QuPPE 是欧盟于 2013 年公布的一种分析极性化合物的方法^[42],采用甲醇提取植物源食品中的极性农药或代谢物,目前主要用于分析草甘膦、草铵膦、高氯酸盐等极性农药及其代谢物。QuEChERS 方法是由 Anastassiades 等^[43]提出,采用乙腈作为提取溶剂,分散固相萃取技术进行净化,能有效提取大部分农药、减少基质共提物的干扰。QuEChERS 法具有操作简单、快速、涉及的有机溶剂种类单一、用量少等优点,被广泛应用于分析各类基质中多种农药残留。m-PFC 法是基于 QuEChERS 法改良而来,将分散固相萃取材料填充于柱管中,提取液通过抽提或推送方式通过填料层,充分利用了样品与固相材料的多次平衡,达到提高效率 and 重复性的目的。

2.1 植物源产品中农药残留分析

植物源产品主要包括水果、蔬菜、谷物、豆类以及茶叶等。根据以下 6 类^[74]植物源作物组中农药残留研究情况予以分析:

1) 高含水量产品:如仁果和核果类水果、叶菜类、茎秆类、豆类以及块根类蔬菜等。

Laura 等^[59]采用 QuPPE-PO 前处理结合离子色谱-串联四极杆-离子阱质谱法对水果蔬菜中 9 种阴离子型农药进行检测。Zhao 等^[75]开发了多次滤过型净化方法(m-PFC),结合色谱-串联质谱技术实现了对果蔬及其制品中多种农药的同时检测。Pang 等^[60]采用 Q-TOF 法高通量筛选确认果蔬中 485 种农药,准确快速地检测 146 种果蔬 12 551 个样品中的农药残留。Moura 等^[76]采用纸喷雾电离质谱检测田间种植和室内储存过程中番茄中乙酰甲胺磷、毒死蜱和氰霜唑的残留浓度,证明该方法可用于水果收获期间的快速质量控制。

2) 高酸、高水含量产品:如柑橘类水果、浆果等。

Yang 等^[77]建立了 GC-MS/MS 法快速检测 5 种柑橘类水果(宽皮柑橘、甜橙、柠檬、柚子和金桔)中 75 种农药,并对 95 个柑橘样品

中的农药残留进行检测,79% 样品中有农药残留检出,共检出 18 种农药。Munoz 等^[78]应用 UHPLC-MS/MS 法对灯笼果中 42 种农药进行检测,在 13 个样品中检出 5 种农药,农药残留量为 2.0~55.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

3) 高糖、低含水量产品:如蜂蜜、干果等。

Deng 等^[79]建立了中性解吸萃取电喷雾原位电离技术结合线性离子阱质谱检测蜂蜜中的有机磷和氨基甲酸酯类农药,并分析 18 个市售蜂蜜样品,检出了甲基毒死蜱和倍硫磷,残留浓度在 1.80~8.62 ng/g 之间。Mitchell 等^[80]对世界各地的 198 份蜂蜜样品进行 5 种新烟碱类农药的筛查,75% 样品中发现了该类农药残留。Moreno-Gonzalez 等^[81]结合纳米流液相色谱与高分辨串联质谱技术,实现了对蜜蜂特定部位(腹部、头部或胸部)中的 162 种农药的多残留检测。

4) 高油含量产品:如坚果、油籽、油性水果及制品。

Hidalgo-Ruiz 等^[50]采用 LC-MS/MS 法对 40 种食用油和坚果中的极性农药进行检测,其中膦酸在坚果中的浓度高达 4.6 mg/kg 。Wang 等^[82]结合微波辅助溶剂萃取和超高效液相色谱-串联质谱技术,对核桃、巴旦木以及杏仁中的 106 种农药进行测定,在 180 个坚果样品中检测出啉虫脒、虫酰肼、乙啶酚以及杀虫脒等农药,其中 1 个核桃样品中杀虫脒残留量超过了我国规定的最大残留限量值。

5) 高淀粉/蛋白质、低水分、低脂肪产品:如干豆类蔬菜/豆类、谷物及其制品等。

Hakami 等^[65]将 DART-TOF MS 和 GC-MS 作为“软”和“硬”电离方法分别对 30 种不同类型谷物中的多种农药残留进行综合分析,采用 DART-TOF MS 技术鉴定出 16 种农药,采用 GC-MS 技术检测出 13 种农药。Han 等^[52]采用多次滤过型净化方法结合 GC-MS/MS,实现了对大米、玉米和小麦等谷物中 124 种农药的同时检测。Wu 等^[83]采用 LC-Q-Exactive Orbitrap 法对大米衍生产品米糠蛋白粉中可疑农药进行了筛查,并选择 4 种杀菌剂进行标准溶液验证。应用该方法对 5 批米糠蛋白质样品进行分析,4 种杀菌剂残留量均远小于欧盟和我国设定的在大米及衍生物中的 MRL。

6) 难分析或独特产品:如茶叶、咖啡以及中药材等。

这类产品含有丰富的内源物质,背景干扰强、农药使用复杂,且农药残留一般在痕量水平。Saito-Shida 等^[84]对比了 LC-Orbitrap-MS 和 LC-TOF MS 检测茶叶中 146 种农药,两种方法均能明显检测到基质共提取物引起的干扰,均需通过额外的信息(如碎片离子)确定待测物。黄学者等^[48]建立了 5 种类型中药材中 460 种农药的 GC-MS/MS 检测方法,并对 215 批中药材进行了监测,在 92% 样品中检测到了农药残留。

2.2 动物源产品中农药残留分析

动物源产品中农药残留的来源主要有两个途径:摄入了有农药残留的饲料或水;饲养过程中,在家畜的生存环境或者身上喷洒农药抵抗害虫和真菌等。Zhang 等^[53]采用超高效液相色谱-串联质谱法对 72 个鸡蛋样品中的 58 种杀虫剂及代谢物进行检测,在 6 个样品中检测出了 3 种农药,其中氟虫腈的残留量超过了欧盟的最大残留限量值。Ozun 等^[51]采用 LC-MS/MS 法检测了 20 种牛奶及其奶制品中 156 种农药残留。Dasom 等^[85]采用 LC-MS/MS 法对韩国市场上的 78 个水产品(比目鱼、鳎鱼和虾)中的 66 种农药进行检测,10 个样本显示农药阳性。John 等^[86]在坦桑尼亚家禽养殖场采集了鸡肉、鸡肝、鸡肾样品,采用 GC-MS 法对有机氯和有机磷农药及其代谢物进行检测,其中 DDT、硫丹、六六六和毒死蜱等均有检出,在肾脏和肝脏样本中发现了高浓度残留。

2.3 卫生、交通和纺织等领域农药残留分析

农药也可用于家庭卫生、交通建筑、材料的防腐和抗菌防霉等领域。Hu 等^[56]采用 HPLC-HRMS 法对纺织品中 11 种有机磷农药进行检测,在其中 1 个样品中发现了对硫磷残留。Wang 等^[47]采集了住宅和办公室内的空气和地板灰尘样本,采用 GC-MS/MS 法检测有机氯和拟除虫菊酯类农药,在 75% 样品中检测到了农药残留。

2.4 环境样品中农药残留分析

随着农药使用量和使用年限的增加,环境中的农药残留逐渐加重,水体、土壤以及空气

等都可能含有农药残留。环境中的农药残留会通过食物链、体表以及呼吸系统进入人和环境生物体内,对健康造成危害^[87]。Wang 等^[72]采用 LC-ESI-QTOF MS 法对江苏省 3 个污水处理厂的废水样品中残留的农药及其可能的转化产物进行了筛查,发现了比农药母体具有更高的残留量和毒性的转化产物。Andrea 等^[88]将 QuEChERS 与 LC-MS/MS 和 GC-MS/MS 技术相结合,对 18 个农业土壤中 218 种农药残留进行了检测,共检测到 39 种农药残留。

2.5 人体生物样本中农药生物标志物残留分析

除了评估农药在环境、食物中的外部暴露,利用生物监测数据(内部暴露方法)评估农药暴露的研究也越来越多。在进行农药内部暴露研究时,需要选择合适的生物标记物和人体生物标本。生物标记物可以是农药本身、其代谢物或农药与目标生物分子相互作用的产物^[89]。生物标本可以是血液、尿液、头发以及母乳等。通过对生物样本中的农药生物标记物进行分析,从而评估与接触农药有关的潜在健康风险。陈黎等^[90]发现施用农药的农产品中不仅含有农药母体,还含有相应的生物标志物,并且可以被人体吸收。可见,生物样本中的农药生物标志物不仅来自母体化合物,也可能来自生物标志物本身。Spaan 等^[91]采用气相色谱-三重四极杆质谱法测定了 120 名孕妇尿液中有机磷农药的 6 种二烷基磷酸酯类代谢物,不同妊娠期间的代谢物总浓度为 224~240 nmol/g 肌酸酐。杜秋瑶等^[92]结合超高效液相色谱-串联质谱技术对血液中 115 种农药进行了检测,为司法检验领域提供了高效可靠的检测方法。

2.6 衍生化反应结合质谱分析

为提高农药的色谱适用性和灵敏度,可以采用衍生化技术,将农药衍生成易于质谱检测的物质。农药的衍生化反应主要分为柱前衍生、柱上衍生和柱后衍生,其中柱上和柱后衍生化技术常与色谱结合。为保护分析仪器、减少损耗,在质谱分析中大多采用柱前衍生化。如 Bressan 等^[93]使用茚甲氧羰酰氯(FMOC-Cl)对草甘膦进行柱前衍生化,结合 LC-MS/MS 法对尿液中的草甘膦进行定量检测,在 10 份尿液

样本中发现了草甘膦残留。潘灿平等^[94]建立了植物源性食品中草铵膦的国家标准分析方法,提取液经碳纳米管分散净化后用 FMOC-Cl 衍生化,采用 LC-MS/MS 法检测。杨松等^[95]利用碘甲烷对代森锰锌进行衍生化后,采用超高效液相色谱-串联质谱法检测,并对水体样品进行检测,代森锰锌残留量为 22~36 ng/L。蔡理胜等^[45]对比了电子轰击电离和正化学电离 2 种离子化技术,选用四乙基硼化钠作为衍生化试剂,实现了 3 种有机锡类农药的残留检测。

2.7 质谱技术在各国标准分析方法中的应用

农药残留的标准分析方法由权威机构审批和发布,并通过多个实验室间的协作实验确定方法的可行性,充分保证方法的重复性、再现性和准确性,如我国的国家标准^[96]、美国分析化学协会(AOAC)的标准分析方法^[97]和欧盟的农药残留参考实验室标准方法^[98]。质谱技术因其特异性好、灵敏度高、稳定性好等特点,被应用于标准分析方法中,列于表 2。

三重四极杆质谱技术在农药残留检测分析的相关国家标准中应用最多^[99]。在欧盟标准中,常将 QuEChERS 和 QuPPE 前处理与串联质谱技术相结合,用于检测农药及其代谢物。在 AOAC 官方分析方法中,采用色谱与质谱联用技术对农药进行检测的标准方法较少,但也涉及到四极杆质谱、离子阱和飞行时间质谱的使用。在我国的国家标准中,多采用固相萃取法与 QQQ 检测技术结合实现对多种农药残留的同时检测。目前在农药标准检测方法中,常用的是四极杆、三重四极杆与色谱技术结合,高分辨质谱因价格昂贵、普及度低、与 QQQ 相比定量性能略差^[100],在标准检测方法中应用较少。随着对农药检测要求的日益严苛,高选择性、高分辨率、扫描速度快以及有非靶向筛查优势的高分辨质谱与三重四极杆质谱相结合是未来农药检测的发展趋势。高分辨质谱可实现对农药的高通量定性快速筛查,三重四极杆质谱可进行精准的定量检测。两种技术优势互补,能够提高分析精准度和效率,有望成为农药残留标准分

析方法以及常规检测的主要技术。

3 质谱的定性定量确证

质谱对分析物有很高的特异性,但不同类型和型号的质谱检测器可提供的选择性不同,这与化合物确认的可信度有关,因此无法设置质谱的通用标准。国际食品法典委员会的 CAC/GL 90-2017^[101]和欧盟的 SANTE/12682/2019 文件^[74]提供了鉴定的指导标准,但不是证明分析物存在与否的绝对标准。国际食品法典委员会和欧盟关于不同质谱技术的鉴定要求列于表 3。

4 结语与展望

质谱技术具有灵敏度高、准确性好、特异性强等优势,不同类别质谱仪的工作原理和应用范围有很大不同,从最初的单位分辨率单极质谱技术,到串联质谱技术,再到高分辨质谱技术,经过了半个世纪的发展,现已成为现代科学前沿热点之一。将色谱与质谱技术结合,形成了集分离、定性和定量于一体的分析检测技术。在农药残留检测领域中,三重四极杆是应用最广泛的质谱技术之一,可同时精确地分析几十甚至上百种痕量水平的农药。高分辨质谱能实现对未知化合物的筛查,被广泛应用于食品和环境中的农药筛查。

随着质谱技术的发展以及新型离子化技术的研发,其分辨率、灵敏度以及抗干扰能力等不断提升;同时,离子淌度、新型色谱等技术的不断涌现,通过与串联质谱以及高分辨质谱相结合,扩大了质谱技术在农药残留检测中的应用范围。小型化质谱不仅保留了质谱高灵敏度、高准确性的优点,而且增强了质谱的可移动性、时效性,能实现农药残留的现场检测,及时、准确地反馈信息,在食品安全、环境监测以及刑侦科技等领域有广泛的发展潜力。新型质谱技术的研究对农药的登记、管理、评估以及保障环境安全和人类健康等方面具有重要意义。高通量筛查、无靶标筛查技术、小型化质谱和原位电离技术是质谱未来研究与发展的主要方向。

表 2 质谱技术在标准分析方法中的应用
Table 2 Application of mass spectrometry in official analysis methods

组织 Organization	参考文献 Reference	前处理方法 Extraction method	仪器设备 Instrumental analysis	检测对象 Subject	化合物 Compound	
欧盟	[102]	QuEChERS	LC-MS/MS	牛奶	苯氧羧酸类农药	
	[103]	QuPpe	LC-MS/MS	动、植物源产品	高极性农药	
	[104]	QuOil, QuEChERS	GC-MS/MS	芝麻	环氧乙烷, 2-氯乙醇	
	[105]	QuEChERS	LC-MS/MS	动、植物源产品	酸性除草剂及其酯类和辄合物	
	[106]	QuEChERS	LC-MS/MS	水果、蔬菜和谷物	克菌丹和灭菌丹及其代谢物	
	[107]	QuEChERS, QuPpe	LC-MS/MS	水果、蔬菜和谷物	乐果, 氧化乐果及其代谢产物	
	[108]	QuEChERS	LC-MS/MS	鸡蛋	双甲脒代谢物	
	AOAC	[109]	QuEChERS	GC-MS	葡萄、莴苣和柑橘	莠去津, 密菌酯, 联苯菊酯, 百菌清和毒死蜱等农药
		[110]	超临界流体萃取	GC-MS	苹果、绿豆和胡萝卜	毒死蜱, 莠去津, 吡喃丹和甲萘威等农药
		[111]	超声脱气后直接检测	LC-MS/MS	软饮料和运动饮料	甲草胺, 丁草胺, 马拉氧磷, 甲拌磷及其代谢物等
中国	[112]	液液萃取	GC-MS	软饮料和运动饮料	六六六, 滴滴涕和马拉硫磷等	
	[113]	固相萃取	GC-MS/MS	植物源性食品	208 种农药及其代谢物	
	[114]	固相萃取	GC-MS/MS	水果、蔬菜	500 种农药	
	[115]	固相萃取	LC-MS/MS	茶叶	448 种农药	
	[116]	固相萃取	LC-MS/MS	果蔬汁和果酒	512 种农药	
	[117]	固液萃取	LC-MS/MS	纺织品	7 种烟碱类农药	
	[118]	固相萃取	GC-MS/MS	乳及乳制品	有机氯农药	
	[119]	固相萃取	GC-MS/MS	粮食	475 种农药	

表 3 不同质谱技术的确认要求

Table 3 Identification criteria for different MS techniques

EU SANTE/12682/2019		CAC-GL 2017				
质谱检测器 MS detector	典型系统 Typical system	检测分析要求 Requirement for identification		检测分析要求 Requirement for identification		
		扫描方式 Acquisition	最少离子数 Minimum number of ions	扫描方式 Acquisition	最少离子数 Minimum number of ions	其他 Other
单位分辨率质谱	单极质谱 四极杆、离子阱、 飞行时间	全扫、限定 m/z 范围、 选择离子监测	3 个离子	全扫、限定 m/z 范围、 选择离子监测	3 个离子	其他
	二极质谱 三重四极杆、离子阱、 四极杆-离子阱、 四极杆-飞行时间、 四极杆-轨道阱	选择离子或多元反应 监测 (SRM, MRM)、 前体离子的质量 分辨率等于或优于 单位质量分辨率	2 个离子	选择离子或多元反应 监测 (SRM, MRM)、 前体离子的质量 分辨率等于或优于 单位质量分辨率	2 个离子	信噪比 $S/N \geq 3^e$ 在分析物的提取离子 色谱图中 2 种碎片离 子的色谱峰必须完全 重叠, 样品提取物的离 子比率应在同一序列 标准平均值的 $\pm 30\%$ 以内。
	高分辨质谱 (四极杆)-飞行时间、 (四极杆)-轨道阱、 傅里变换回旋共振、 磁质谱	全扫、限定 m/z 范围、 选择离子监测、 具有或不具有 前体离子选择的 碎片或其组合	2 个离子, 质量精确度 $\leq 5 \times 10^{-6}$ a, b, c	全扫、限定 m/z 范围、 选择离子监测、具有或 不具有前体离子选择 的碎片或其组合 组合单极质谱和质谱/ 质谱, 前体离子的质量 分辨率等于或优于单 位质量分辨率	2 个离子, 质量精确度 $\leq 5 \times 10^{-6}$ a, b, c	重叠, 样品提取物的离 子比率应在同一序列 标准平均值的 $\pm 30\%$ 以内。 ^f
	精确质量质谱	碎片或其组合	1 个 MS/MS 离子 ^d	重叠, 样品提取物的离 子比率应在同一序列 标准平均值的 $\pm 30\%$ 以内。 ^f	重叠, 样品提取物的离 子比率应在同一序列 标准平均值的 $\pm 30\%$ 以内。 ^f	其他

注: a. 最好包括分子离子, (去) 质子化分子或加合离子; b. 至少包括 1 个碎片离子; c. < 1 mu, $m/z < 200$; d. 质量精确度 $\leq 5 \times 10^{-6}$; e. 如果没有噪声, 则至少 5 次后扫描中应显示信号; f. 如果前体离子及子离子的质量精度小于 5×10^{-6} , 则离子比率公差是可选的

参考文献:

- [1] ZHAO K, WANG B, ZHANG C H, GUO Y F, MA Y, LI Z L, WU T Y, BAO Z P, GAO Y X, DU F P. Catechol functionalized hat-shape carriers for prolonging pesticide retention and flush resistance on foliage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020; 127 689.
- [2] PRETTY J. Intensification for redesigned and sustainable agricultural systems[J]. *Science*, 2018, 362(6 417): 294.
- [3] ZHAO X, CUI H, WANG Y, SUN C, CUI B, ZENG Z. Development strategies and prospects of nano-based smart pesticide formulation[J]. *J Agric Food Chem*, 2018, 66(26): 6 504-6 512.
- [4] 李友顺,白小宁,袁善奎,杨锚,王以燕,赵安楠. 2020年及近年我国农药登记情况和特点分析[J]. *农药科学与管理*, 2021, 42(1): 1-11.
LI Youshun, BAI Xiaoning, YUAN Shankui, YANG Mao, WANG Yiyang, ZHAO Annan. Analysis on the situation and characteristics of pesticide registration in China in 2020 and recent years[J]. *Pesticide Science and Administration*, 2021, 42(1): 1-11(in Chinese).
- [5] 王冬伟,刘畅,周志强,王鹏. 新型农药残留快速检测技术研究进展[J]. *农药学报*, 2019, 21(增刊1): 852-864.
WANG Dongwei, LIU Chang, ZHOU Zhiqiang, WANG Peng. Recent advances in rapid detection of pesticide residues[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2019, 21(Suppl. 1): 852-864(in Chinese).
- [6] VANACKER M, QUINDROIT P, ANGELI K, MANDIN C, GLORENNEC P, BROCHOT C, CREPET A. Aggregate and cumulative chronic risk assessment for pyrethroids in the French adult population[J]. *Food Chem Toxicol*, 2020, 143: 111 519.
- [7] LI Z, SUN J, ZHU L. Organophosphorus pesticides in greenhouse and open-field soils across China: Distribution characteristic, polluted pathway and health risk[J]. *Sci Total Environ*, 2021, 765: 142 757.
- [8] GB 2763—2021 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S]. 北京:中国标准出版社, 2021.
- [9] 朴秀英,李富根,季颖. 国内外茶叶中农药最大残留限量比较[J]. *农药科学与管理*, 2021, 42(2): 19-25.
PIAO Xiuying, LI Fugen, JI Ying. Comparison of maximum residue limits of pesticides on tea in domestic and abroad[J]. *Pesticide Science and Administration*, 2021, 42(2): 19-25(in Chinese).
- [10] 王桂友,臧斌,顾昭. 质谱仪技术发展与应用[J]. *现代科学仪器*, 2009(6): 124-128.
WANG Guiyou, ZANG Bin, GU Zhao. Development and application of the mass spectrometry[J]. *Modern Scientific Instruments*, 2009(6): 124-128(in Chinese).
- [11] 杨芃原,刘颖超,朱晨鑫,李顺祥,刘凯,赵和玉,贾滨. 四极杆并联振荡电子学系统和反馈控制[J]. *质谱学报*, 2020, 41(3): 212-220.
YANG Pengyuan, LIU Yingchao, ZHU Chenxin, LI Shunxiang, LIU Kai, ZHAO Heyu, JIA Bin. Quadrupole parallel oscillation electronics system and feedback control[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2020, 41(3): 212-220(in Chinese).
- [12] 周韦,刘易昆,陈子林. 毛细管电泳-质谱联用技术及其在药物和生物分析中的应用[J]. *质谱学报*, 2017, 38(4): 362-374.
ZHOU Wei, LIU Yikun, CHEN Zilin. Recent advances in capillary electrophoresis-mass spectrometry and its application in pharmaceutical and biological analysis[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2017, 38(4): 362-374(in Chinese).
- [13] SUN J, ZHAO H, WU F, ZHU M, ZHANG Y, CHENG N, XUE X, WU L, CAO W. Molecular mechanism of mature honey formation by GC-MS and LC-MS-based metabolomics[J]. *J Agric Food Chem*, 2021, 69(11): 3 362-3 370.
- [14] 富庆,尤晓明,金洁. 小型化离子阱质谱仪在毒品快速采集与分析中的应用[J]. *质谱学报*, 2019, 40(3): 259-267.
FU Qing, YOU Xiaoming, JIN Jie. Application of portable ion trap mass spectrometer in rapid detection and analysis of illegal drugs[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2019, 40(3): 259-267(in Chinese).
- [15] WANG W, WANG S, XU C, LI H, XING Y, HOU K, LI H. Rapid screening of trace volatile and nonvolatile illegal drugs by miniature ion trap mass spectrometry: synchronized flash-thermal-desorption purging and ion injection[J]. *Anal Chem*, 2019, 91(15): 10 212-10 220.

- [16] 潘胜东,郭延波,王立,张丹丹. 基于通过型固相萃取-超高效液相色谱-高分辨质谱同时测定杨梅中29种农药残留[J]. 色谱,2021,39(6):614-623. PAN Shengdong, GUO Yanbo, WANG Li, ZHANG Dandan. Simultaneous determination of 29 pesticide residues in bayberry by pass-through solid-phase extraction ultra-performance liquid chromatography high resolution mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2021,39(6): 614-623(in Chinese).
- [17] WEI Y, VARANASI R S, SCHWARZ T, GOMMELL L, ZHAO H, LARSON D J, SUN B, LIU G, CHEN H, RAABE D, GAULT B. Machine-learning-enhanced time-of-flight mass spectrometry analysis[J]. Patterns, 2021, 2(2): 100-192.
- [18] ALLISON C L, LUTZKE A, REYNOLDS M M. Identification of low molecular weight degradation products from chitin and chitosan by electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry[J]. Carbohydr Res, 2020, 493: 108-046.
- [19] RAJSKI L, PETROMELIDOU S, DIAZ-GALIANO F J, FERRER C, FERNANDEZ A R. Improving the simultaneous target and non-target analysis LC-amenable pesticide residues using high speed Orbitrap mass spectrometry with combined multiple acquisition modes[J]. Talanta, 2021, 228: 122-241.
- [20] 熊岑,李苑雯,郑彦婕,李卫岗,黎永乐,曾泳艇. 静电场轨道阱质谱分析技术在食品分析中的应用进展[J]. 食品科学,2015,36(13):283-287. XIONG Cen, LI Yuanwen, ZHENG Yanjie, LI Weigang, LI Yongle, ZENG Yongting. Progress in application of orbitrap mass spectrometry technique in food analysis[J]. Food Science, 2015, 36(13): 283-287(in Chinese).
- [21] SAPOZHNIKOVA Y. Non-targeted screening of chemicals migrating from paper-based food packaging by GC-Orbitrap mass spectrometry[J]. Talanta, 2021, 226: 122-120.
- [22] BELARBI S, VIVIER M, ZAGHOUANI W, SLOOVERE A, AGASSE-PEULON V, CARDINAEL P. Comparison of new approach of GC-HRMS (Q-Orbitrap) to GC-MS/MS (triple-quadrupole) in analyzing the pesticide residues and contaminants in complex food matrices[J]. Food Chem, 2021, 359: 129-932.
- [23] QI Y, FU P, VOLMER D A. Analysis of natural organic matter via fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: an overview of recent non-petroleum applications[J]. Mass Spectrom Rev, 2020: 1-15.
- [24] STERNER J L, JOHNSTON M V, NICOL G R, RIDGE D P. Signal suppression in electrospray ionization Fourier transform mass spectrometry of multi-component samples[J]. J Mass Spectrom, 2000, 35(3): 385-391.
- [25] TONNER D S, MCMAHON T B. Consecutive infrared multiphoton dissociations in a fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer[J]. Anal Chem, 1997, 69(23): 4 735-4 740.
- [26] WU X, LI W, GUO P, ZHANG Z, XU H. Rapid trace detection and isomer quantitation of pesticide residues via matrix-assisted laser desorption/ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. J Agric Food Chem, 2018, 66(15): 3 966-3 974.
- [27] 刘宏,王亮,陈胜,李丹,钟怀宁,任照芳,黎梓城. 食品接触塑料材料及制品中高关注化合物的高分辨质谱分析技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报,2020,11(13):4 139-4 149. LIU Hong, WANG Liang, CHEN Sheng, LI Dan, ZHONG Huaining, REN Zhaofang, LI Zicheng. Research progress on high-resolution mass spectrometry analysis of high concern compounds in food contact plastic materials and products[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2020, 11(13): 4 139-4 149(in Chinese).
- [28] WALORCZYK S. Development of a multi-residue screening method for the determination of pesticides in cereals and dry animal feed using gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry[J]. J Chromatogr A, 2007, 1 165 (1/2): 200-212.
- [29] 易可可,谢洁,龚晓云,翟睿,彭涛,曾伟杰,刘梅英,黄泽建,江游,时国庆,戴新华,方向. 液相色谱-串联质谱应用研究进展[J]. 计量科学与技术,2021(2):7-15. YI Keke, XIE Jie, GONG Xiaoyun, ZHAI Rui, PENG Tao, ZENG Weijie, LIU Meiyang, HUANG Zejian, JIANG You, SHI Guoqing, DAI Xinhua, FANG Xiang. Progress in the application study of liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Metrology Science and

- Technology, 2021(2): 7-15(in Chinese).
- [30] LUO H, MING L S, TONG T T, TANG Y, YANG J, SHEN L, CUI H, YANG A, HUANG H. Chemical comparison of ophiopogonis radix and liriopes radix based on quantitative analysis of multiple components by HPLC coupled with electrospray ionization tandem triple quadrupole mass spectrometry[J]. J AOAC Int, 2020, 103(4): 1 148-1 159.
- [31] WU W, LIU S, GUO T, HAN X, XIA B, WAN Y, HAN Q, ZHOU Y. Rapid screening of 70 colorants in dyeable foods by using ultra-high-performance liquid chromatography-hybrid quadrupole-Orbitrap mass spectrometry with customized accurate-mass database and mass spectral library[J]. Food Chem, 2021, 356: 129 643.
- [32] SOLER C, HAMILTON B, FUREY A, JAMES K J, MANES J, PICO Y. Comparison of four mass analyzers for determining carbosulfan and its metabolites in citrus by liquid chromatography/mass spectrometry[J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2006, 20(14): 2 151-2 164.
- [33] MAY J C, MCLEAN J A. Ion mobility-mass spectrometry: time-dispersive instrumentation [J]. Anal Chem, 2015, 87(3): 1 422-1 436.
- [34] 邹楠. 离子迁移谱快速分析环境和农产品中的农药和其他有害污染物[D]. 北京:中国农业大学, 2017.
- [35] BAUER A, LUETJOHANN J, HANSCHEN F S, SCHREINER M, KUBALLA J, JANTZEN E, ROHN S. Identification and characterization of pesticide metabolites in Brassica species by liquid chromatography travelling wave ion mobility quadrupole time-of-flight mass spectrometry (UPLC-TWIMS-QTOF-MS)[J]. Food Chemistry, 2018, 244: 292-303.
- [36] MLYNEK F, HIMMELSBACH M, BUCHBERGER W, KLAMPFL C W. A fast-screening approach for the tentative identification of drug-related metabolites from three non-steroidal anti-inflammatory drugs in hydroponically grown edible plants by HPLC-drift-tube-ion-mobility quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. Electrophoresis, 2021, 42(4SI): 482-489.
- [37] 王南, 卜杰洵, 李玉玉, 张云峰, 欧阳证. 原位电离与小型质谱在公共安全领域的应用[J]. 分析测试学报, 2021, 40(4): 456-467.
- WANG Nan, BU Jiexun, LI Yuyu, ZHANG Yunfeng, OUYANG Zheng. Applications of ambient ionization and miniature mass spectrometry in public security[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2021, 40(4): 456-467(in Chinese).
- [38] 黄宝勇, 欧阳喜辉, 孙江, 肖志勇, 潘灿平. 大气压固体分析探头离子源-串联质谱法快速检测蔬菜中多种农药残留[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(7): 1 591-1 597.
- HUANG Baoyong, OUYANG Xihui, SUN Jiang, XIAO Zhiyong, PAN Canping. Rapid quantification of 13 pesticides in vegetables by atmospheric-pressure solids analysis probe (ASAP) coupled to tandem mass spectrometry [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2013, 34(7): 1 591-1 597(in Chinese).
- [39] 王蕾. 有机磷农药的 DART-MS 快速分析和鉴定[D]. 北京:中国农业大学, 2012.
- [40] GUO X Y, BAI H, LV Y G, XI G C, LI J F, MA X X, REN Y, OUYANG Z, MA Q. Rapid identification of regulated organic chemical compounds in toys using ambient ionization and a miniature mass spectrometry system[J]. Talanta, 2018, 180: 182-192.
- [41] PHILIPPE V, NEVEEN A, MARWA A, BASEL A. Occurrence of pesticide residues in fruits and vegetables for the Eastern Mediterranean Region and potential impact on public health[J]. Food Control, 2021, 119: 107 457.
- [42] 吴延灿, 蒋冰心, 施艳红, 戚传勇, 操海群, 唐俊, 商鲁宁, 苏漪玲. QuPPE-超高效液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中呋虫胺及其代谢物残留[J]. 食品科学, 2018, 39(18): 262-266.
- WU Yancan, JIANG Bingxin, SHI Yanhong, QI Chuanyong, CAO Haiqun, TANG Jun, SHANG Luning, SU Yiling. Simultaneous determination of dinotefuran and its metabolites in vegetables by QuPPE-UPLC-MS/MS[J]. Food Science, 2018, 39(18): 262-266(in Chinese).
- [43] ANASTASSIADES M, LEHOTAY S J, STAJNBAHER D, SCHENCK F J. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce[J]. Journal of Aoac International, 2003, 86(2): 412-431.
- [44] FERRONATO G, VIERA M S, PRESTES O

- D, ADAIME M B, ZANELLA R. Determination of organochlorine pesticides (OCPs) in breast milk from Rio Grande do Sul, Brazil, using a modified QuEChERS method and gas chromatography-negative chemical ionisation-mass spectrometry[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2018, 98(11): 1 005-1 016.
- [45] 蔡理胜, 沈伟健, 王正萍, 张睿, 丁涛, 余可垚, 王红, 张文俊, 龚玉霞. 气相色谱-电子轰击电离/正化学电离质谱法测定白菜和苹果中 3 种有机锡类农药残留[J]. *色谱*, 2017, 35(11): 1 177-1 183.
CAI Lisheng, SHEN Weijian, WANG Zhengping, ZHANG Rui, DING Tao, YU Keyao, WANG Hong, ZHANG Wenjun, GONG Yuxia. Determination of three organotin pesticide residues in apples and cabbages by gas chromatography-electron impact/positive chemical ionization mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2017, 35(11): 1 177-1 183(in Chinese).
- [46] WANG S, LI M, LI X, LI X, LI S, ZHANG Q, LI H. A functionalized carbon nanotube nanohybrids-based QuEChERS method for detection of pesticide residues in vegetables and fruits[J]. *J Chromatogr A*, 2020, 1 631: 461-526.
- [47] WANG X, BANKS A P W, HE C, DRAGE D S, GALLEN C L, LI Y, LI Q, THAI P K, MUELLER J F. Polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and legacy and current pesticides in indoor environment in Australia-occurrence, sources and exposure risks[J]. *Sci Total Environ*, 2019, 693: 133-588.
- [48] 黄学者, 崔宗岩, 葛娜, 纪涌彦, 曹彦忠. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法高通量筛查植物源中药材中 460 种农药残留[J]. *农药学报*, doi: 10.16801/j.issn.1008-7303.2021.0083.
HUANG Xuezhe, CUI Zongyan, GE Na, JI Yongyan, CAO Yanzhong. High-throughput screening of pesticide residues in Chinese herbal medicines by QuEChERS-GC-MS/MS method [J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, doi: 10.16801/j.issn.1008-7303.2021.0083 (in Chinese).
- [49] 郝东宇, 席兴军, 初侨, 于聪聪, 王婷, 兰韬, 潘灿平. 快速滤过型净化法结合高效液相色谱-串联质谱同时检测人参中的 5 种农药残留[J]. *农药学报*, 2019, 21(1): 82-88.
HAO Dongyu, XI Xingjun, CHU Qiao, YU Congcong, WANG Ting, LAN Tao, PAN Canping. Simultaneous detection of five pesticide residues in ginseng by multi-plug filtration cleanup method combined with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2019, 21(1): 82-88(in Chinese).
- [50] HIDALGO R, ROMERO G, MARTÍNEZ V, GARRIDO F. Monitoring of polar pesticides and contaminants in edible oils and nuts by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2020, 343: 128-495.
- [51] GOREL-MANAV O, DINC-ZOR S, AKYILDIZ E, ALPDOGAN G. Multivariate optimization of a new LC-MS/MS method for the determination of 156 pesticide residues in milk and dairy products [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2020, 100(13): 4 808-4 817.
- [52] HAN Y T, SONG L, ZOU N, QIN Y H, LI X H, PAN C P. Rapid multiplex filtration cleanup method for the determination of 124 pesticide residues in rice, wheat, and corn[J]. *Journal of Separation Science*, 2017, 40(4): 878-884.
- [53] ZHANG X N, SONG Y, JIA Q, ZHANG L, ZHANG W, MU P Q, JIA Y B, QIAN Y Z, QIU J. Simultaneous determination of 58 pesticides and relevant metabolites in eggs with a multi-functional filter by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2019, 1 593: 81-90.
- [54] WANG X, LI P, ZHANG W, ZHANG Q, MA F, YU L, WANG L. Screening for pesticide residues in oil seeds using solid-phase dispersion extraction and comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry [J]. *J Sep Sci*, 2012, 35(13): 1 634-1 643.
- [55] 张静星, 郑晓燕, 谭丽, 刘进斌, 于海斌. 同位素稀释-高分辨气相色谱/高分辨质谱测定大气中有机氯农药[J]. *色谱*, 2021, 39(5): 541-551.
ZHANG Jingxing, ZHENG Xiaoyan, TAN Li, LIU Jinbin, YU Haibin. Determination of atmospheric organochlorine pesticides using isotope dilution high-resolution gas chromatography/high-resolution mass spectrometry[J]. *Chinese*

- Journal of Chromatography, 2021, 39(5): 541-551(in Chinese).
- [56] HU T T, LU C M, LI H, ZHANG Z X, ZHAO Y H, LI J. Determination of eleven organophosphorus pesticide residues in textiles by using HPLC-HRMS[J]. Anal Sci, 2017, 33(9): 1 027-1 032.
- [57] ZACHARIS C K, ROTSIAS I, ZACHARIADIS P G, ZOTOS A. Dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of organochlorine pesticides residues in honey by gas chromatography-electron capture and ion trap mass spectrometric detection[J]. Food Chem, 2012, 134(3): 1 665-1 672.
- [58] WU X, LI W, GUO P, ZHANG Z, XU H. Rapid trace detection and isomer quantitation of pesticide residues via matrix-assisted laser desorption/ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. J Agric Food Chem, 2018, 66(15): 3 966-3 974.
- [59] MELTON L M, TAYLOR M J, FLYNN E E. The utilisation of ion chromatography and tandem mass spectrometry (IC-MS/MS) for the multi-residue simultaneous determination of highly polar anionic pesticides in fruit and vegetables[J]. Food Chem, 2019, 298: 125 028.
- [60] PANG G F, FAN C L, CHANG Q Y, LI J X, KANG J, LU M L. Screening of 485 pesticide residues in fruits and vegetables by liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight mass spectrometry based on TOF accurate mass database and Q TOF spectrum library[J]. Journal of Aoac International, 2018, 101(4): 1 156-1 182.
- [61] GALLO V, TOMAI P, GHERARDI M, FANALI C, de GARA L, DORAZIO G, GENTILI A. Dispersive liquid-liquid microextraction using a low transition temperature mixture and liquid chromatography-mass spectrometry analysis of pesticides in urine samples[J]. Journal of Chromatography A, 2021, 1 642: 462 036.
- [62] 黄合田, 谢双, 涂祥婷, 杨鸿波, 郭峰, 孙晓红, 段亚玲, 李占彬. Sin-QuEChERS 结合超高效液相色谱-高分辨质谱法快速筛查绿茶中农药及代谢物残留[J]. 分析化学, 2020, 48(3): 423-430.
- HUANG Hetian, XIE Shuang, TU Xiangting, YANG Hongbo, GUO Feng, SUN Xiaohong, DUAN Yaling, LI Zhanbin. Rapid screening of pesticide and metabolites residues in green tea by sin-QuEChERS with ultra performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2020, 48(3): 423-430(in Chinese).
- [63] LOPEZ S H, DIAS J, de KOK A. Analysis of highly polar pesticides and their main metabolites in animal origin matrices by hydrophilic interaction liquid chromatography and mass spectrometry[J]. Food Control, 2020, 115: 107 289.
- [64] 宫小明, 孔彩霞, 王炳军, 韦伟, 华萌萌, 王洪涛, 张鸿伟, 张晓梅. QuEChERS 结合实时直接分析串联质谱法检测茶叶中的农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(23): 8 775-8 783.
- GONG Xiaoming, KONG Caixia, WANG Bingjun, WEI Wei, HUA Mengmeng, WANG Hongtao, ZHANG Hongwei, ZHANG Xiaomei. Determination of pesticide residues in tea by QuEChERS combined with direct analysis in real time-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2020, 11(23): 8 775-8 783(in Chinese).
- [65] HAKAMI R A, AQEL A, GHFAR A A, ALOTHMAN Z A, BADJAH-HADJ-AHMED A Y. Development of QuEChERS extraction method for the determination of pesticide residues in cereals using DART-TOF-MS and GC-MS techniques. Correlation and quantification study [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2021; 98: 103 822.
- [66] ROBINSON E L, SISCO E. Detection of brodifacoum and other rodenticides in drug mixtures using thermal desorption direct analysis in real time mass spectrometry (TD-DART-MS)[J]. J Forensic Sci, 2019, 64(4): 1 026-1 033.
- [67] RAJSKI L, DIAZ GALIANO F J, CUTILLAS V, FERNANDEZ-ALBA A R. Coupling ion chromatography to Q-Orbitrap for the fast and robust analysis of anionic pesticides in fruits and vegetables[J]. J AOAC Int, 2018, 101(2): 352-359.
- [68] ISHIBASHI M, IZUMI Y, SAKAI M, ANDO T, FUKUSAKI E, BAMBA T. High-throughput simultaneous analysis of pesticides by supercritical fluid chromatography coupled with high-resolution mass spectrometry[J]. J Agric Food Chem, 2015, 63(18): 4 457-4 463.

- [69] ZHOU H, CAO Y M, MIAO S, LAN L, CHEN M, LI W T, MAO X H, JI S. Qualitative screening and quantitative determination of 569 pesticide residues in honeysuckle using ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole-Orbitrap high resolution mass spectrometry[J]. *J Chromatogr A*, 2019, 1 606: 460-374.
- [70] MORENO-GONZALEZ D, ALCANTARA-DURAN J, ADDONA S M, BENEITO-CAMBRA M. Multi-residue pesticide analysis in virgin olive oil by nanoflow liquid chromatography high resolution mass spectrometry[J]. *J Chromatogr A*, 2018, 1 562: 27-35.
- [71] HOU X, XU X, XU X Y, HAN M, QIU S T. Application of a multiclass screening method for veterinary drugs and pesticides using HPLC-QTOF-MS in egg samples[J]. *Food Chemistry*, 2020; 309: 125-746.
- [72] WANG X, YU N, YANG J, JIN L, GUO H, SHI W, ZHANG X, YANG L, YU H, WEI S. Suspect and non-target screening of pesticides and pharmaceuticals transformation products in wastewater using QTOF-MS[J]. *Environ Int*, 2020, 137: 105-599.
- [73] FARRE M, PICO Y, BARCELO D. Application of ultra-high pressure liquid chromatography linear ion-trap orbitrap to qualitative and quantitative assessment of pesticide residues[J]. *J Chromatogr A*, 2014, 1 328: 66-79.
- [74] SANTE/12682/2019 Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed[S]. European Union, 2019.
- [75] ZHAO P Y, HUANG B Y, LI Y J, HAN Y T, ZOU N, GU K J, LI X S, PAN C P. Rapid multipug filtration cleanup with multiple-walled carbon nanotubes and gas chromatography triple-quadruple mass spectrometry detection for 186 pesticide residues in tomato and tomato products [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62(17): 3 710-3 725.
- [76] MARTINS M A, LAGO I N, CARDOSO C F, NASCIMENTO A, PEREIRA I, VAZ B G. Rapid monitoring of pesticides in tomatoes (*Solanum lycopersicum* L.) during pre-harvest intervals by paper spray ionization mass spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2020, 310: 125-938.
- [77] 杨秦,张耀海,周杰,焦必宁. 磁性分散固相萃取-QuEChERS结合气相色谱-串联质谱法检测不同柑橘基质中多种农药残留[J]. *农药学学报*, 2021,23(2):395-404.
- YANG Qin, ZHANG Yaohai, ZHOU Jie, JIAO Bining. Analysis of multiple pesticide residues in different citrus matrices by magnetic dispersive solid phase extraction-QuEChERS combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2021, 23(2): 395-404(in Chinese).
- [78] MUNOZ N C, FLORIANO L, de SOUZA M P, BANDEIRA N M G, PRESTES O D, ZANELLA R. Determination of pesticide residues in golden berry (*Physalis peruviana* L.) by modified QUECHERS method and ultra-high performance liquid chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry [J]. *Food Analytical Methods*, 2017, 10(2): 320-329.
- [79] DENG M, YU T H, LUO H L, ZHU T G, HUANG X Y, LUO L P. Direct detection of multiple pesticides in honey by neutral desorption-extractive electrospray ionization mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2017, 422: 111-118.
- [80] MITCHELL E A D, MULHAUSER B, MULLOT M, MUTABAZI A, GLAUSER G, AEBI A. A worldwide survey of neonicotinoids in honey[J]. *Science*, 2017, 358(6 359): 109.
- [81] MORENO-GONZALEZ D, CUTILLAS V, DOLORES H M, ALCANTARA-DURAN J, GARCIA-REYES J, MOLINA-DIAZ A. Quantitative determination of pesticide residues in specific parts of bee specimens by nanoflow liquid chromatography high resolution mass spectrometry [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 715: 137-005.
- [82] WANG J J, GONG Z G, ZHANG T T, FENG S, WANG J D, ZHANG Y I. Simultaneous determination of 106 pesticides in nuts by LC-MS/MS using freeze-out combined with dispersive solid-phase extraction purification[J]. *Journal of Separation Science*, 2017, 40(11): 2 398-2 405.
- [83] WU M H, LIU M, DENG F, HU Y F, SUN L H, ZHAN J J. Simple solvent extraction coupled with liquid chromatography-high-resolution mass

- spectrometry for the analysis of pesticide residues in rice bran protein powder[J]. *Food Analytical Methods*, 2018, 11(9): 2 368-2 375.
- [84] SHIZUKA S S, TOMOKO H, SATORU N, HIROSHI A. Multiresidue determination of pesticides in tea by liquid chromatography-high-resolution mass spectrometry: comparison between Orbitrap and time-of-flight mass analyzers[J]. *Food chemistry*, 2018, 256: 140-148.
- [85] SHIN D, KIM J, KANG H S. Simultaneous determination of multi-pesticide residues in fish and shrimp using dispersive-solid phase extraction with liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Food Control*, 2021: 120.
- [86] MAHUGIJA J, CHIBURA P E, LUGWISHA E H J. Residues of pesticides and metabolites in chicken kidney, liver and muscle samples from poultry farms in Dar es Salaam and Pwani, Tanzania[J]. *Chemosphere*, 2018, 193: 869-874.
- [87] 张志恒,胡秀卿,汪雯,潘灿平,刘琳. 农药对健康及环境影响药迹模型的构建与应用[J]. *农药学报*, 2018, 20(6): 765-775.
- ZHANG Zhiheng, HU Xiuqing, WANG Wen, PAN Canping, LIU Lin. Construction and application of pesticide trace model on human health and environmental impacts[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2018, 20(6): 765-775 (in Chinese).
- [88] ACOSTA A, RIAL C, DIAZ R, BERNAL M, LUZARDO O P. Optimization and validation of a QuEChERS-based method for the simultaneous environmental monitoring of 218 pesticide residues in clay loam soil[J]. *Sci Total Environ*, 2021, 753: 142 015.
- [89] YUSA V, MILLET M, COSCOLLA C, ROCA M. Analytical methods for human biomonitoring of pesticides. A review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 891: 15-31.
- [90] 陈黎. 农产品中的生物标志物对农药暴露和风险评估的影响[D]. 北京: 中国农业大学, 2012.
- [91] SPAAN S, PRONK A, KOCH H M, JUSKO T A, JADDOE V W V, SHAW P A, TIEMEIER H M, HOFMAN A, PIERIK F H, LONG-NECKER M P. Reliability of concentrations of organophosphate pesticide metabolites in serial urine specimens from pregnancy in the Generation R study[J]. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 2015, 25(3): 286-294.
- [92] 杜秋瑶,张云峰,王继芬,王璐,常靖,董林沛,吴小军,刘冰洁. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定血液中 115 种农药[J]. *分析测试学报*, 2020, 39(4): 485-491.
- DU Qiuyao, ZHANG Yunfeng, WANG Jifen, WANG Lu, CHANG Jing, DONG Linpei, WU Xiaojun, LIU Bingjie. Simultaneous determination of 115 pesticides in blood by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2020, 39(4): 485-491 (in Chinese).
- [93] BRESSAN I G, LLESUY S F, RODRIGUEZ C, FERLONI A, DAWIDOWSKI A R, FIGAR S B, GIMENEZ M I. Optimization and validation of a liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the determination of glyphosate in human urine after pre-column derivatization with 9-fluorenylmethoxycarbonyl chloride [J]. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*, 2021, 1 171: 122 616.
- [94] GB 23200. 108—2018 植物源性食品中草铵膦残留量的测定 液相色谱-质谱联用法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [95] 杨松,柏杨,王文利,许乐园,高云,王苓,邹楠,慕卫. 柱前衍生化超高效液相色谱-串联质谱法检测水体中代森锰锌残留量[J]. *分析科学学报*, 2020, 36(3): 385-389.
- YANG Song, BAI Yang, WANG Wenli, XU Leyuan, GAO Yun, WANG Ling, ZOU Nan, MU Wei. Determination of mancozeb residues in water by pre-column derivatization ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Science*, 2020, 36(3): 385-389 (in Chinese).
- [96] National public service platform for standards information[EB/OL]. <http://std.samr.gov.cn/>.
- [97] GEORGE W, LATIMER J R. Official methods of analysis of AOAC international[G]. 20th ed. United States of America: Aoac International Suite 300 2275 Research Blvd Rockville, Maryland 20850-3250, USA, 2016, 10: 1-137.
- [98] EU Reference Laboratories for Residues of Pesticides[S]. EURL | Residues of Pesticides (eur-pesticides.eu).
- [99] 刘佳铭,苗水,李雯婷,潘惠勤,季申. 高分辨质谱

- 技术在农药残留检测中的应用[J]. 分析试验室, 2020, 39(1): 116-124.
- LIU Jiaming, MIAO Shui, LI Wenting, PAN Huiqin, JI Shen. Application of high resolution mass spectrometry in the detection of pesticide residues[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2020, 39(1): 116-124(in Chinese).
- [100] 赖博文, 刘玢, 梁永康. 基于高分辨质谱的非靶向代谢组学在食品造假鉴定中的研究进展[J]. 生物技术通报, 2019, 35(2): 192-197.
- LAI Bowen, LIU Bin, LIANG Yongkang. Research progress on food fraud using non-targeted metabolomics based on high-resolution mass spectrometry[J]. Biotechnology Bulletin, 2019, 35(2): 192-197(in Chinese).
- [101] CAC/GL 90—2017 Guidelines on performance criteria for methods of analysis for the determination of pesticide residues in food and feed[S]. Codex Alimentarius Commission, 2017.
- [102] EU Reference Laboratories for Residues of Pesticides. Analysis of phenoxyalkanoic acids in milk using QuEChERS method and LC-MS/MS [S]. EURL|Residues of Pesticides (eurl-pesticides.eu).
- [103] EU Reference Laboratories for Residues of Pesticides. Quick method for the analysis of numerous highly polar pesticides in food involving extraction with acidified methanol and LC-MS/MS measurement[S]. EURL|Residues of Pesticides (eurl-pesticides.eu).
- [104] EU Reference Laboratories for Residues of Pesticides. Analysis of ethylene oxide and its metabolite 2-chloroethanol by the QuOil or the QuEChERS method and GC-MS/MS[S]. EURL|Residues of Pesticides (eurl-pesticides.eu).
- [105] EU Reference Laboratories for Residues of Pesticides. Analysis of acidic pesticides entailing conjugates and/or esters in their residue definitions[S]. EURL|Residues of Pesticides (eurl-pesticides.eu).
- [106] EU Reference Laboratories for Residues of Pesticides. Analysis of captan, folpet and their respective metabolites phthalimide and tetrahydrophthalimide via LC-MS/MS either directly or following hydrolysis[S]. EURL|Residues of Pesticides (eurl-pesticides.eu).
- [107] EU Reference Laboratories for Residues of Pesticides. Analysis of dimethoate and omethoate metabolites method development and pilot monitoring[S]. EURL|Residues of Pesticides (eurl-pesticides.eu).
- [108] EU Reference Laboratories for Residues of Pesticides. Analysis of 4-Amino-3-methylbenzoic acid in eggs[S]. EURL|Residues of Pesticides (eurl-pesticides.eu).
- [109] AOAC Official Method 2007. 01. Pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate[S]. AOAC international, 2007.
- [110] AOAC Official Method 2002. 03. Pesticide residues in nonfatty food[S]. AOAC international, 2007.
- [111] AOAC Official Method 2007. 08. Low-level pesticide residues in soft drinks and sports drinks[S]. AOAC international, 2007.
- [112] AOAC Official Method 2007. 09. Pesticide residues(>5 $\mu\text{g/L}$) in soft drinks and sports drinks [S]. AOAC international, 2007.
- [113] GB 23200. 113—2018 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[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [114] GB 23200. 8—2016 水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [115] GB 23200. 13—2016 茶叶中 448 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-质谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [116] GB 23200. 14—2016 果蔬汁和果酒中 512 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-质谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [117] GB T39076—2020 纺织品 新烟碱类农药残留的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [118] GB 23200. 86—2016 乳及乳制品中多种有机氯农药残留量的测定 气相色谱-质谱/质谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [119] GB 23200. 9—2016 粮谷中 475 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.

(收稿日期: 2021-06-04; 修回日期: 2021-07-06)