

# 食品中农药多残留检测新技术研究进展

朱盼<sup>1,2</sup>, 苗虹<sup>1\*</sup>, 杜娟<sup>1</sup>, 赵云峰<sup>1</sup>, 吴永宁<sup>1</sup>

(1. 国家食品安全风险评估中心, 卫生部食品安全风险评估重点实验室, 北京 100021;

2. 南昌大学食品科学与技术国家重点实验室, 南昌 330047)

**摘要:** 食品安全是关系国计民生的大事, 发展农药残留检测新技术和开展食品中农药残留的风险评估有助于食品安全风险管理、风险交流和消费者健康。本文综述了多组分农药残留检测中最新的样品前处理方法、农药残留分析检测技术及其应用, 以为农药残留分析检测技术的完善与发展提供参考与借鉴。

**关键词:** 农药残留; 食品; 多残留检测

## Progress on multi-residue determination of pesticides in food

ZHU Pan<sup>1,2</sup>, MIAO Hong<sup>1\*</sup>, DU Juan<sup>1</sup>, ZHAO Yun-Feng<sup>1</sup>, WU Yong-Ning<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Food Safety Risk Assessment, Ministry of Health, China National Center of Food Safety Risk Assessment, Beijing 100021, China;

2. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

**ABSTRACT:** Food safety is important for the national economy and the people's livelihood. Development of new analytical techniques and risk assessment for pesticide residues in foods are beneficial for risk management, risk communication and the health of consumer. This paper reviewed the new sample pretreatment techniques, pesticide multi-residue detection technologies and its applications, to provide certain reference for the development and improvement of pesticide residues detection and risk assessment in food.

**KEY WORDS:** pesticide residue; food; multi-residue determination

食品安全是关系到国计民生的大事, 农药残留是食品安全中比较敏感且备受关注的话题。据资料报道, 全世界每年农药中毒人数约 300 万人, 仅中国因食用农药污染的食品发生农药中毒的人数年均近 20 万人, 约占食物中毒总人数的 1/3<sup>[1]</sup>。2000~2003 年, 全国共抽查 63 个大型蔬菜批发市场的 436 种产品, 平均抽样合格率仅为 61.2%<sup>[2]</sup>, 因此农产品中农药污染问题已经成为我国主要食品安全问题之一。

农药残留对人体健康的风险评估是农药安全性评价的重要内容, 是综合评价田间农药残留数据与

动物毒理学的实验数据及制定最大残留限量(MRL)的重要依据。判断食品是否安全的科学依据首先要进行农药残留摄入量的暴露评估。若超过安全标准, 如每日允许摄入量(acceptable daily intake, ADI)、参考剂量(reference dose, RfD)、急性参考剂量(acute reference dose, ARfD), 就要采取措施降低风险, 减少健康危害。基于科学的风险评估结果有助于政策决策者将风险降低到可以接受的水平<sup>[3]</sup>。准确可靠的农药残留水平数据和有效的农药残留检测方法对于农药的风险评估和安全性评价至关重要。

基金项目: 十二五国家科技支撑计划项目(2011BAK10B06)

**Fund:** Supported by the National Science & Technology Pillar Program during the 12<sup>th</sup> Five-year Plan Period (2011BAK10B06)

\*通讯作者: 苗虹, 研究员, 主要研究方向为食品安全及膳食暴露风险评估。E-mail: miaohong0827@163.com

\*Corresponding author: MIAO Hong, Researcher, National Center of Food Safety Risk Assessment, No. 7 Panjiayuan Nanli, Chaoyang District, Beijing 100021, China. E-mail: miaohong0827@163.com

近年来,在农药残留检测技术领域,检测方法由单残留检测向多残留检测发展;检测仪器从GC和HPLC检测为主导逐渐向以GC/MS和HPLC/MS为主导转变。目前世界各国的化学农药品种多达1400多个,普遍使用的有100多种杀虫剂、50多种除草剂、50多种杀菌剂、20多种杀线虫剂和30多种其他化合物,因此多残留检测方法越来越受到关注。本文从前处理技术和检测仪器两方面对有机磷、有机氯、拟除虫菊酯、氨基甲酸酯和除草剂等农药的多残留检测进行了综述。

## 1 前处理技术

### 1.1 传统前处理技术

样品前处理主要包括样品的提取和净化两大部分。传统的样品提取方法主要包括液液萃取(liquid-liquid extraction, LLE)法、索氏提取(soxhlet extraction, SE)法、加速溶剂萃取(accelerated solvent extraction, ASE)法、超声萃取(ultrasonic extraction, UE)法和超临界萃取(supercritical fluid extraction, SFE)法等。其中液液萃取是最经典的样品提取方法,主要是基于相似相容原理从样品中有效提取目标化合物,适用于具有相同极性的多种化合物的同时提取,并能保证良好的提取效率,但其需要消耗大量的有机溶剂,污染环境有害健康。索氏提取主要是利用溶剂回流和虹吸原理,用脂溶性溶剂将脂肪和脂溶性物质提取出来,常用作脂肪含量较高的样品(如母乳、奶粉等)中弱极性化合物的提取,其缺陷是费时费力,效率较低。而加速溶剂萃取是在较高的温度和压力下用有机溶剂萃取固体或半固体的自动化方法,该方法具有有机溶剂用量少、快速、基质影响小、萃取效率高和重现性好等优点,常用于环境样品如土壤、污泥、沉积物、动植物组织等中多种化合物的萃取,但其分析设备比较昂贵。

传统的样品净化方法主要包括凝胶渗透色谱(gel-permeation chromatograph, GPC)法和固相萃取(solid-phase extraction, SPE)法。凝胶渗透色谱主要原理是根据不同体积的分子在凝胶色谱柱中保留时间的差异,来分离净化目标物。其分离效果与分子极性无关,因此尤其适用于动物性样品的净化。Liu等<sup>[4]</sup>采用GPC成功分析了土豆等农产品中的97种农药残留,回收率在70%~120%之间。但其设备比较昂贵,有机溶剂消耗量大,环境友好性差。固相萃取是利用

固体吸附剂将液体样品中的目标化合物吸附,与样品基体和干扰化合物分离,然后再用洗脱液洗脱,或加热解吸附达到分离和富集目标化合物的目的。其优点为有机溶剂用量少、便捷、安全、高效。Liasera等<sup>[5]</sup>利用C<sub>18</sub>柱有效地去除了肝脏样品中的油脂分子。但是由于单一的吸附剂所能吸附的目标化合物比较有限,导致其通用性差、样品处理量少。因此,开发一种操作简单、溶剂消耗量少、提取效率高、通用性强的提取-净化新技术显得尤为重要。

### 1.2 前处理新技术

#### 1.2.1 固相微萃取技术

固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)是在固相萃取技术的基础上发展起来的,集采样、萃取、浓缩、进样于一体的新型萃取技术<sup>[6]</sup>。其萃取原理是将涂有聚合物(固定相)的熔融石英纤维伸进样品基质或悬于样品上方的顶空气体中,目标化合物被吸附在固定相上,经解析后直接测定<sup>[7]</sup>。根据被分析物的状态,SPME的萃取方式可分为直接固相微萃取(direct-SPME)和顶空固相微萃取(headspace-SPME, HS-SPME)两种模式。由于具有操作简单、提取快速、无需溶剂、可实现提取自动化等特点,近年来,SPME技术逐渐成为科研工作者用于复杂样品的首选前处理技术。

SPME具有良好的稳定性和准确性,它与GC和HPLC等联用能快速有效地分析环境和食品样品中痕量物质。Zuin等<sup>[8]</sup>采用新型的聚二甲基硅氧烷-聚乙烯醇覆膜的石英纤维检测西潘莲浸膏中的痕量有机氯和有机磷,该方法的回收率达80%以上,RSD为1.2%~14.2%,完全能满足痕量检测的需要。Rodrigues等<sup>[9]</sup>利用DI-SPME-GC-MS联用技术检测农作物中的8种有机氯农药,回收率均在90%~108%之间,RSD低于17%。Li等<sup>[10]</sup>利用HS-SPME-GC-ECD联用技术分析水溶性样品中多组分拟除虫菊酯类农药,方法的回收率为88.5%~115.5%。Casas等<sup>[11]</sup>优化了SPME-GC-MS联用技术在分析水样品中拟除虫菊酯类农药的样品前处理和保存条件,此方法回收率良好。

SPME操作简便,只需几分钟即可完成目标物的萃取,与GC联用测定微量样品中的有机磷农药残留,检出限能低至ng/g级<sup>[12]</sup>,最大程度节约了时间和样品,适用于珍贵生物样本的痕量分析。

### 1.2.2 分子印迹聚合物技术

分子印迹聚合物(molecularly imprinted polymers, MIPs)是在印迹分子(模板分子)存在条件下, 通过与合适的功能单体发生交联作用形成高分子聚合物网络, 然后采用适当的方法将印迹的分子去除, 最终得到的一种合成聚合物<sup>[13]</sup>。分子印迹技术(molecular imprinting technique, MIT)对于目标化合物的鉴定不仅拥有较高的选择性和特异性, 而且具有良好的热稳定性和较强的自动化性能。

近年来, MIPs 作为固相萃取的选择性吸附剂, 与传统的萃取材料相比, 选择性更高, 在复杂基质样品分析的前处理方面具有简便适用等特点, 因此得到了广泛的应用<sup>[14,15]</sup>。Garcia 等<sup>[16]</sup>利用自制的 MIP 材料作为 SPE 净化柱的吸附剂, 与 GC-MS 联用, 能广泛用于食品样品中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯类农药的多组分残留分析, 并具有良好的准确性、精密度。Xu 等<sup>[17]</sup>利用 MIP-SPE 净化柱与 HPLC 联用, 在分析黄瓜和莴苣中残留的敌敌畏杀虫剂时, 与 C<sub>18</sub> 柱净化效果相比, 具有更好的稳定性、良好的选择性和较高的吸收能力。Fu 等<sup>[13]</sup>利用 MIP 技术分析水、土壤和小麦中的氯磺隆农药, 方法的回收率在 80%~100%之间, RSD 为 2.9%~6.8%。Masque 等<sup>[18]</sup>以 MIP 和 C<sub>18</sub> 为萃取材料对三嗪类除草剂进行固相萃取, 与只用 C<sub>18</sub> 作为萃取材料并使用 MIP 富集的方法相比, 效率提高 100 倍, 且几乎不存在杂质干扰。

目前, 国外已开展将分子印迹技术用于食品安全检测的研究, 而我国在这方面研究尚在起步阶段, 应用前景较好。

### 1.2.3 多相萃取技术

固相萃取(solid phase extraction, SPE)技术出现于 20 世纪 70 年代, 是利用固体吸附剂将液体样品中的目标化合物吸附, 与样品的基体和干扰化合物分离, 然后再利用洗脱液洗脱达到分离和富集目标化合物的目的。常见的固相萃取柱有 C<sub>18</sub> 柱、弗罗里硅土柱、PSA 柱、硅藻土柱、中性氧化铝柱、氨基柱等。多年来, 国内外分析工作者就 SPE 在农药残留分析中的应用方面进行了广泛的尝试和探索, 取得了很多成功的经验: C<sub>18</sub> 柱对油脂分子的去除效果最为理想<sup>[5]</sup>; 弗罗里硅土柱能有效的去除极性杂质和色素等; PSA 柱可以去除色素等杂质的干扰等。

由于在农药残留分析中样品基质复杂和干扰化合物多, 采用单一种类的 SPE 吸附剂有时难以完全

去除杂质的干扰, 因此多相萃取技术应运而生。多相萃取是根据样品中目标组分的不同性质, 采用两根或更多的柱串联或多层不同 SPE 吸附剂的固相萃取柱, 使两类化合物获得分离或有效地去除不同性质的杂质干扰。Schenck 等<sup>[19]</sup>利用石墨化炭黑固相萃取柱与氨基固相萃取柱串联去除鸡蛋中的色素和脂肪, 检测了 28 种有机磷农药残留, 回收率在 61%~149%之间。苏建峰等<sup>[20]</sup>采用 C<sub>18</sub> 柱与 PSA 柱组合检测了猪肉中的 63 种有机磷农药, 回收率在 70%~121%之间。He 等<sup>[21]</sup>研究表明采用石墨化炭黑/PSA 柱净化, 能满足不同食品中多组分农药残留的检测要求。本实验室研究发现, PSA 柱与弗罗里硅土柱串联使用, 能有效去除茶叶中色素的干扰, 能满足于茶叶中拟除虫菊酯类农药和有机氯类农药多组分残留分析检测的要求。

近年来, 石墨化炭黑/PSA 双层柱<sup>[22]</sup>、石墨化炭黑/氨基双层柱、石墨化炭黑/PSA/SAX 三层柱<sup>[23]</sup>已经被广泛用于农业产品分析的前处理, 采用一个固相萃取柱即能满足多组分农药残留检测的需要, 在本实验室已广泛用于植物性和动物性食品中有机磷类农药和除草剂多组分残留分析检测。

多相萃取技术的应用, 能有效简化实验操作步骤, 减少溶剂的使用量, 并能实现批量自动化检测, 是今后固相萃取技术发展的新方向。

### 1.2.4 QuEChERS 技术

QuEChERS(quick, easy, cheap, effective, rugged and safe)方法最早是由 Anastassiades 等<sup>[24]</sup>提出, 用于非脂肪基质(水果和蔬菜)中的农药残留分析。此方法采用乙腈为提取液, 以分散 SPE 进行净化, 能有效减少样品量和溶剂消耗量, 其操作比较简单、费用较少、分析迅速, 在谷物及其相关食品基质的分析中得到了广泛的应用<sup>[25,26]</sup>。

传统的 QuEChERS 方法中通常采用 GCB、PSA、C<sub>18</sub> 等作为净化材料, PSA 能有效去除极性有机酸、极性色素、糖和脂肪等杂质; GCB 能去除固醇类和色素; C<sub>18</sub> 能去除非极性的干扰物质。通过加入不同的净化材料组合进行样品净化, 基本能满足不同基质分析的需要<sup>[25]</sup>, 而且其净化效果较传统的液液萃取方法更有效。Słowik-Borowiec 等<sup>[27]</sup>利用传统 QuEChERS 方法分析了新鲜薄荷中 14 种农药残留, 回收率均在 90%~100%之间; 其研究结果表明, 传统的 QuEChERS 方法不能有效地去除基质干扰(色素等杂质), 对于某

些基质较复杂的样品,需进一步采用 SPE 进行净化。Zhao 等<sup>[28]</sup>采用一种新的纳米材料—多壁碳纳米管作为选择性反相分散 SPE 材料,来代替传统的 GCB、PSA、C<sub>18</sub> 等填料,结果表明,30 种农药多组分分析方法检测限为 0.001~0.02 mg/kg,回收率为 71%~110%,RSD 均小于 15%,能有效去除蔬菜和水果中色素等杂质的干扰。此外,该研究额外加入 15 mg 该纳米材料,能有效去除不同种类茶叶中的色素干扰<sup>[29]</sup>并能获得良好的方法学参数。由此可见,部分新材料的合理使用,可以有效地解决传统 QuEChERS 方法的不足及缺陷,对于提高方法的实用性和准确度,具有重要的意义。

## 2 仪器检测技术

### 2.1 传统仪器检测技术

传统的农药残留检测方法主要包括气相色谱(gas chromatography, GC)法和高压液相色谱(high pressure liquid chromatography, HPLC)法。

GC 作为多组分农药残留分析的主要仪器之一,具有较高的分离性能、灵敏度和选择性。通常与不同类型不同灵敏度的检测器联用,在分析不同种类化合物时具有各自的优势。电子捕获检测器(electron capture detector, ECD)<sup>[30]</sup>在分析含有卤族元素(如有机氯、拟除虫菊酯类农药等)的多组分化合物时具有较高的灵敏度;氮磷检测器(nitrogen phosphorus detector, NPD)<sup>[31]</sup>在分析含有氮元素和/或磷元素(如有机磷类农药)的多组分化合物时表现出其独特的优势;火焰离子化检测器(flame ionization detector, FID)<sup>[32]</sup>和火焰光度检测器(flame photometric detector, FPD)<sup>[33]</sup>则适用于易降解的多组分化合物的痕量检测。脉冲火焰光度检测器(pulse flame photometric detector, PFPD)是在 FPD 的基础上发展起来的,降低了基质的干扰,仪器的灵敏度提高了 10 倍左右。Ueno 等<sup>[34]</sup>采用 PFPD 分析了 41 种有机磷农药,检测限低于 5 μg/kg。

HPLC 法适用于分析热不稳定和强极性的农药及其代谢物,其特点是可在室温条件下进行分析,尤其是对非挥发性、热不稳定性、强极性农药及其代谢物的分析,由于不要求样品具有易挥发性和热稳定性,因此对样品净化过程的要求相对较低。随着各种检测器的使用,提高了 HPLC 的灵敏度,使得 HPLC 法成为检测农药残留的又一常用方法。HPLC 常用的

检测器有紫外检测(UVD)、二极管阵列检测器(DAD)、荧光检测器(FD)。

### 2.2 仪器检测新技术

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,实现了对多组分农药的高通量、高灵敏度定性及定量分析。在各种色谱-质谱联用技术中,气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)、气相色谱-串联质谱(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)以及液相色谱-串联质谱(liquid-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)已在农药残留分析中得到广泛应用,具有高灵敏度、高分辨率和高质谱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分的高通量筛查分析。以质谱作为检测手段的农药残留分析方法已成为农药多残留分析的主导技术和未来发展的趋势。

#### 2.2.1 单极质谱检测技术

色谱-质谱法结合了色谱的高效分离能力以及质谱的确证技术,最多可以同时检测 100 多种化合物,是近年来广泛应用的多组分农药残留检测的常用定量方法和确证技术。

采用 GC-MS 技术可分析粮谷、蔬菜、水果、茶叶、饮料、动物源性食品以及加工食品等多种基质中的农药残留,所分析的目标化合物的种类可以囊括有机磷类、有机氯类、拟除虫菊酯类、氨基甲酸酯类、酰胺类以及唑类等多种农药。Štajnbaher 等<sup>[35]</sup>采用 GC-MS 检测苹果、橘子、青豆、菠菜中的有机磷、有机氯、拟除虫菊酯等农药,回收率均大于 80%;Huskova 等<sup>[36]</sup>亦采用 GC-MS 检测苹果中的多组分农药,检测限达 0.10~6.5 ng/mL。郑锋等<sup>[37]</sup>采用 GC-MS 检测了水产品中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯、氨基甲酸酯及唑类等 191 种农药残留,方法的检出限为 0.001~0.3 mg/kg,定量限为 0.007~1.2 mg/kg。李军明等<sup>[38]</sup>采用 GC-MS 检测了茶叶中有机磷、有机氯、唑类及拟除虫菊酯等 153 种农药残留,方法的检出限低至 0.0003~0.006 mg/kg,定量限为 0.001~0.02 mg/kg。对于高极性、热不稳定、难挥发的大分子物质,适用 GC-MS 有困难,LC-MS 的应用不受沸点的限制并能对热稳定性差的待测物进行分离,普遍适用于一些

不易挥发、极性较强的化合物(如氨基甲酸酯类、三嗪类、 $\beta$ 兴奋剂类)的分析。Matsuoka 等<sup>[39]</sup>利用 GC-MS 和 LC-MS 分析了日本速冻饺子内的 496 种化合物残留, 方法的定量限为 0.01  $\mu\text{g/g}$ 。于红卫等<sup>[40]</sup>利用 LC-MS 同时测定了食品中 27 种农药残留, 方法的检出限为 0.001~0.040  $\text{mg/kg}$ , 此方法适用于食品中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯、氨基甲酸酯、除草剂等农药残留的同时分析。但近年来随着 LC-MS/MS 的逐渐盛行, LC-MS 由于其检测灵敏度的限制已逐渐被 LC-MS/MS 代替。

### 2.2.2 串联质谱检测技术

串联质谱通常采用多反应监测模式(MRM)进行定性和定量, 其利用母离子和子离子一一对应的特征关系, 使得 MRM 模式比单级质谱的选择离子检测(SIM)模式具有更出色的灵敏度和准确性, 更多的用于样品的确证及未知化合物的定性方面。

研究表明, GC-MS/MS 不仅可以有效地排除基质干扰, 降低方法的检测限, 而且有利于简化前处理过程, 提高检测效率, 近年来广泛应用于不同基质中多组分农药残留的痕量检测及未知化合物的确证。Vidal 等<sup>[41]</sup>采用 GC-MS/MS 技术检测柠檬、土豆、茄子等蔬菜中的有机氯、有机磷、拟除虫菊酯类等农药, 检测限小于 1  $\text{ng/g}$ , 回收率介于 71%~119%之间。Cajka 等<sup>[42]</sup>采用 GC-MS/MS 技术检测了茶叶中的 135 种农药残留, 方法的检测限为 0.001~0.05  $\text{mg/kg}$ 。与此同时, LC-MS/MS 是继 GC-MS 之后又一种广泛适用于多组分农药残留检测的检测技术, 其具有抗干扰能力强、灵敏度高、定性准确等特点, 已成为目前国内外标准检测方法中普遍采用的检测技术。LC-MS/MS 主要应用于一些极性较强、不易挥发、热稳定性差的农药如磺酰胺类、苯氧羧酸类等除草剂的多残留检测。Pizzutti 等<sup>[43]</sup>采用 LC-MS/MS 建立了大豆中 169 种农药残留量的分析方法, 包括唑类、有机磷类、有机氮类、三嗪类等, 方法的检出限为 10~100  $\mu\text{g/kg}$ 。Núñez 等<sup>[44]</sup>建立了水果和蔬菜样品中 100 种农药的 LC-MS/MS 筛选、定量、确证方法, 并进行了 LC-MS 和 LC-MS/MS 方法的对比, 结果表明, LC-MS/MS 方法的灵敏度普遍比 LC-MS 高出 10 倍以上。由此可见, 串联质谱检测技术在今后的多组分农药痕量定量及确证方面将得到越来越广泛的应用。

### 2.2.3 飞行时间质谱检测(TOF-MS)技术

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, 对分析对象不存在质量范围限制, 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广泛应用。目前已有的 TOF 高端检测技术包括液相色谱-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)、全二维气相色谱-飞行时间质谱(GC\*GC-TOF-MS)等, 均被广泛应用于食品中已知目标化合物的分析和未知物的筛查。LC-TOF-MS 和 LC-QqTOF-MS 主要应用于多组分农药及其代谢产物的分析, 以及非目标化合物的验证及其代谢产物定性分析两个方面。Ferrer 等<sup>[45]</sup>利用 LC-TOF-MS 技术检测了蔬菜和水果中多组分农药及部分代谢产物残留, 方法的检出限为 0.0005~0.03  $\text{mg/kg}$ , 充分体现了 TOF-MS 的高灵敏度在目标化合物的准确确证方面的优势。Pico 等<sup>[46]</sup>采用超高压液相色谱-四极杆飞行时间质谱(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, 筛查出样品中的 3 种残留农药和少量来自于包装材料的塑料盒橡胶添加剂。Cervera 等<sup>[47]</sup>则利用 GC-TOF-MS 对水果和蔬菜中多种目标和非目标化合物残留进行了分析, 对目标化合物的检出限为 0.01~0.5  $\text{mg/kg}$ , 同时也检测出多种非目标化合物残留。

### 2.2.4 全二维气相色谱质谱检测

全二维气相色谱(GC\*GC)具有高分辨、高灵敏度、高峰容积等优势, 特别适合分析复杂体系, 再结合 TOF-MS 的高采集频率, 使其具有更高的灵敏度和选择性, 在已知化合物的精密确证和未知化合物的筛选方面具有其独特的优势, 已应用于石化、烟草、酿酒、天然产物等领域的研究<sup>[48]</sup>。近年来, 其逐渐被应用于食品安全检测方面。Dasgupta 等<sup>[49]</sup>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 LOD 值小于 10  $\mu\text{g/L}$ 。姜俊等<sup>[50]</sup>也建立了多种蔬菜中 64 种农药残留 GC\*GC-TOF-MS 的测定方法, 方法的检出限为 0.010~6.032  $\mu\text{g/kg}$ , 此方法适用于蔬菜中多组分农药的筛选和检测, 但由于其设备昂贵, 目前适用性方面相对比较欠缺。

综上所述, 单级质谱、串联质谱和飞行时间质谱与色谱技术联用后均可用于开发高通量、高灵敏度、高选择性、高分离度的农药多残留检测分析方法。相

比较而言,飞行时间质谱技术由于其采用精确质量数进行检测,其灵敏度最高,串联质谱次之;而单极质谱由于其可变因素较少,稳定性是最高的,其次是串联质谱;GC-MS由于其具有负化学源模式,对于含有电负性较大基团的化合物具有较高的灵敏度,而在采用全扫描模式分析时,TOF-MS则具有最高的灵敏度。综合以上各因素,GC-MS目前应用最为广泛,LC-MS/MS次之,TOF-MS由于仪器设备昂贵、操作复杂等因素起步较晚,目前尚未得到广泛应用。

### 3 结 语

我国食品和环境中的农药残留严重超标,不仅严重破坏生态环境,而且影响人民的身体健康,甚至已成为影响我国食品质量和竞争力的重要限制因素。随着国际食品法典限量标准和毒理学数据日益完善,农药残留检测的种类越来越多,充分结合各前处理方法和检测仪器的优势,开发检测种类多、适用范围广、灵敏度高、检测速度快的检测技术是未来的发展趋势。以检测所得到的污染水平数据,广泛开展适合于中国人民的膳食暴露评估,对于维护我国的食品安全以及在国际贸易中的合法权益也具有非常重要的现实意义。

### 参考文献

- [1] 倪艳华,李忠阳.食品农药污染现状及监督管理对策[J].中国卫生监督杂志,2005,12(1):58-60.  
Ni YH, Li ZY. Pesticide pollution status and management measures in food [J]. Chin J Health Inspect, 2005, 12(1): 58-60.
- [2] 王强,商五一,张雨.食品安全问题与对策[J].农产品加工,2003,4(6):6-7.  
Wang Q, Shang WY, Zhang Y. Food safety and countermeasures [J]. Farm Prod Proc, 2003, 4(6): 6-7.
- [3] Petry T, Lofstedt RE, Dietrich DR. Science and politics: From science to decision making [J]. Regul Toxicol Pharm, 2006, 44(1): 1-3.
- [4] Liu LB, Hashi Y, Qin YP, *et al.* Development of automated on-line gel permeation chromatography-gas chromatograph mass spectrometry for measuring multiresidual pesticides in agricultural products [J]. J chromatogr B, 2007, 845(1): 61.
- [5] García de Llasera MP, Reyes-Reyes ML. A validated matrix solid-phase dispersion method for the extraction of organophosphorus pesticides from bovine samples [J]. Food Chem, 2009, 114(4): 1510-1516.
- [6] 吴武杰,保志娟,权小菁,等.有机磷农药残留检测前处理技术研究进展[J].化学分析计量,2009,(4):88-90.  
Wu WJ, Bao ZJ, Quan XJ, *et al.* Advances of preparation technique of organophosphorus pesticides residues detection [J]. Chem Anal Meter, 2009, (4): 88-90.
- [7] Rial-Otero R, Gaspar E, Moura I, *et al.* Chromatographic-based methods for pesticide determination in honey: An overview [J]. Talanta, 2007, 71(2): 503-514.
- [8] Zuin VG, Lopes AL, Yariwake JH, *et al.* Application of a novel sol-gel polydimethylsiloxane-poly (vinyl alcohol) solid-phase microextraction fiber for gas chromatographic determination of pesticide residues in herbal infusions [J]. J Chromatogr A, 2004, 1056(1): 21-26.
- [9] Rodrigues M, Reyes F, Rehder V, *et al.* An SPME-GC-MS method for determination of organochlorine pesticide residues in medicinal plant infusions [J]. Chromatographia, 2005, 61(5): 291-297.
- [10] Li HP, Lin CH, Jen J. Analysis of aqueous pyrethroid residuals by one-step microwave-assisted headspace solid-phase microextraction and gas chromatography with electron capture detection [J]. Talanta, 2009, 79(2): 466-471.
- [11] Casas V, Llompart M, Garcia-Jares C, *et al.* Effects of sample pretreatment and storage conditions in the determination of pyrethroids in water samples by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Anal Bioanal Chem, 2007, 387(5): 1841-1849.
- [12] Fytianos K, Raikos N, Theodoridis G, *et al.* Solid phase microextraction applied to the analysis of organophosphorus insecticides in fruits [J]. Chemosphere, 2006, 65(11): 2090-2095.
- [13] Fu XW, Wu YJ, Qu JR, *et al.* Preparation and utilization of molecularly imprinted polymer for chlorsulfuron extraction from water, soil, and wheat plant [J]. Environ Monit Assess, 2012, 184(7): 4161-4170.
- [14] Kloskowski A, Pilarczyk M, Przyjazny A, *et al.* Progress in development of molecularly imprinted polymers as sorbents for sample preparation [J]. Crit Rev Anal Chem, 2009, 39(1): 43-58.
- [15] Piletsky S, Turner A. Molecular Imprinting of Polymers [M]. Landes Bioscience, Georgetown, Texas, 2006.
- [16] Garcia R, Cabrita MJ, Freitas AMC. Application of Molecularly Imprinted Polymers for the Analysis of Pesticide Residues in Food—A Highly Selective and Innovative Approach [J]. Am J Anal Chem, 2011, 2(8): 16-25.
- [17] Xu Z, Fang G, Wang S. Molecularly imprinted solid phase extraction coupled to high-performance liquid chromatography for determination of trace dichlorvos residues in vegetables [J]. Food Chem, 2010, 119(2): 845-850.
- [18] Masque N, Marcé RM, Borrull F, *et al.* Synthesis and evaluation of a molecularly imprinted polymer for selective on-line sol-

- solid-phase extraction of 4-nitrophenol from environmental water [J]. *Anal chem*, 2000, 72(17): 4122–4126.
- [19] Schenck FJ, Donoghue DJ. Determination of organochlorine and organophosphorus pesticide residues in eggs using a solid phase extraction cleanup [J]. *J Agri Food Chem*, 2000, 48(12): 6412–6415.
- [20] 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证方法[J]. *分析测试学报*, 2009, 27(12): 1298–1302.  
Su JF. Determination of 63 organophosphorus pesticides residues in pork by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2009, 27(12): 1298–1302.
- [21] He Y, Liu YH. Assessment of primary and secondary amine adsorbents and elution solvents with or without graphitized carbon for the SPE clean-up of food extracts in pesticide residue analysis [J]. *Chromatographia*, 2007, 65(9): 581–590.
- [22] Saito Y, Kodama S, Matsunaga A, *et al.* Multiresidue determination of pesticides in agricultural products by gas chromatography/mass spectrometry with large volume injection [J]. *J Aoac Int*, 2004, 87(6): 1356–1367.
- [23] Kondo H, Amakawa E, Sato H, *et al.* Multiresidue analysis of pesticides in agricultural products by GC/MS, GC-ECD and GC-FTD using acetonitrile extraction and clean-up with minicolumns [J]. *Shokuhin eiseigaku zasshi/J Food Hyg Soc Jpn*, 2003, 44(3): 161.
- [24] Anastasiades M, Lehotay SJ, Stajnbaher D, *et al.* Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and dispersive solid-phase extraction for the determination of pesticide residues in produce [J]. *J Aoac Int*, 2003, 86(2): 412–431.
- [25] Pareja L, Cesio V, Heinzen H, *et al.* Evaluation of various QuEChERS based methods for the analysis of herbicides and other commonly used pesticides in polished rice by LC-MS/MS [J]. *Talanta*, 2011, 83(5): 1613–1622.
- [26] Li J, Dong F, Xu J, *et al.* Enantioselective determination of triazole fungicide simeconazole in vegetables, fruits, and cereals using modified QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged and safe) coupled to gas chromatography/tandem mass spectrometry [J]. *Anal Chim Acta*, 2011, 702(1): 127–135.
- [27] Słowik-Borowiec M, Szpyrka E, Walorczyk S. Analysis of pesticide residues in fresh peppermint, *mentha piperita* L., using the quick easy cheap effective rugged and safe method (quechers) followed by gas chromatography with electron capture and nitrogen phosphorus detection [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2012, 89(3): 633–637.
- [28] Zhao P, Wang L, Zhou L, *et al.* Multi-walled carbon nanotubes as alternative reversed-dispersive solid phase extraction materials in pesticide multi-residue analysis with QuEChERS method [J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1225: 17–25.
- [29] Zhao P, Wang L, Jiang Y, *et al.* Dispersive Cleanup of Acetonitrile Extracts of Tea Samples by Mixed Multiwalled Carbon Nanotubes, Primary Secondary Amine, and Graphitized Carbon Black Sorbents [J]. *J Agri Food Chem*, 2012, 60(16): 4026–4033.
- [30] Amvrazi E, Tsiropoulos N. Application of single-drop microextraction coupled with gas chromatography for the determination of multiclass pesticides in vegetables with nitrogen phosphorus and electron capture detection [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216(14): 2789–2797.
- [31] Quintero A, Caselles MJ, Ettiene G, *et al.* Monitoring of organophosphorus pesticide residues in vegetables of agricultural area in Venezuela [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2008, 81(4): 393–396.
- [32] Anwar T, Ahmad I, Tahir S. Determination of pesticide residues in fruits of Nawabshah district, Sindh, Pakistan [J]. *Pak J Bot*, 2011, 43(2): 1133–1139.
- [33] Darko G, Akoto O. Dietary intake of organophosphorus pesticide residues through vegetables from Kumasi, Ghana [J]. *Food Chem Toxicol*, 2008, 46(12): 3703–3706.
- [34] Ueno E, Oshima H, Saito I. Determination of organophosphorus pesticide residues in onion and welsh onion by gas chromatography with pulsed flame photometric detector [J]. *J Pestic Sci*, 2003, 28(4): 422–428.
- [35] Štajnbaher D, Zupančič-Kralj L. Multiresidue method for determination of 90 pesticides in fresh fruits and vegetables using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2003, 1015(1): 185–198.
- [36] Húšková R, Matisova E, Kirchner M. Fast GC-MS pesticide multiresidue analysis of apples [J]. *Chromatographia*, 2008, 68: 49–55.
- [37] 郑锋, 庞国芳, 李岩, 等. 凝胶渗透色谱净化气相色谱-质谱法检测河豚鱼、鳗鱼和对虾中 191 种农药残留[J]. *色谱*, 2009, 27(5): 700–710.  
Zheng F, Pang GF, Li Y, *et al.* Determination of pesticides residues in fugu, eel and prawn using gas chromatography-mass spectrometry with gel permeation chromatographic clean-up [J]. *Chin J Chromatogr*, 2009, 27(5): 700–710.
- [38] 李军明, 钟读波, 王亚琴, 等. 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]. *色谱*, 2010, 28(9): 840–848.  
Li JM, Zhong DB, Wang YS, *et al.* Determination of 153 pesticide residues in tea using on-line gel permeation chromatography-gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2010, 28(9): 840–848.
- [39] Matsuoka T, Akiyama Y, Mitsuhashi T. Application of multi-residue analytical method for determination of 496 pesti-

- cides in frozen gyoza dumplings by GC-MS and LC-MS [J]. *J Pestic Sci*, 2011, 36(4): 486–491.
- [40] 于红卫, 曲青, 郝文. 食品中 27 种农药残留量的高效液相色谱-串联质谱测定法[J]. *职业与健康*, 2012, 27(23): 2704–2706.
- Yu HW, Qu Q, Hao W. Determination of 27 kinds of pesticide residues in food by LC/MS [J]. *Occup Health*. 2012, 27(23): 2704–2706.
- [41] Martínez Vidal J, Arrebola F, Mateu-Sánchez M. Application of gas chromatography–tandem mass spectrometry to the analysis of pesticides in fruits and vegetables [J]. *J Chromatogr A*, 2002, 959(1): 203–213.
- [42] Cajka T, Sandy C, Bachanova V, *et al.* Streamlining sample preparation and gas chromatography–tandem mass spectrometry analysis of multiple pesticide residues in tea [J]. *Anal Chim Acta*, 2012, 742: 51–60.
- [43] Pizzutti IR, de 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.
- [44] Núñez O, Gallart-Ayala H, Ferrer I, *et al.* Strategies for the multi-residue analysis of 100 pesticides by liquid chromatography–triple quadrupole mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2012, 1249: 164–180.
- [45] Ferrer I, Garcia-Reyes JF, Mezcuca M, *et al.* Multi-residue pesticide analysis in fruits and vegetables by liquid chromatography–time-of-flight mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1082(1): 81–90.
- [46] Picó Y, La farre 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*, 2007, 1176(1–2): 123–134.
- [47] Cervera M, Portolés T, Pitarch E, *et al.* Application of gas chromatography time-of-flight mass spectrometry for target and non-target analysis of pesticide residues in fruits and vegetables [J]. *J Chromatogr A*, 2012, 1244: 168–177.
- [48] 路鑫, 武建芳, 吴建华, 等. 全二维气相色谱/飞行时间质谱用于柴油组成的研究[J]. *色谱*, 2004, 22(1): 5–11.
- Lu X, Wu JF, Wu JH, *et al.* Characterization and quantitative determination of diesel fractions by comprehensive two-dimensional gas chromatography/time of flight mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2004, 22(1): 5–11.
- [49] Dasgupta S, Banerjee K, Patil SH, *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.
- [50] 姜俊, 李培武, 谢立华, 等. 固相萃取-全二维气相色谱/飞行时间质谱同步快速检测蔬菜中 64 种农药残留[J]. *分析化学*, 2011, 39(001): 72–76.
- Jiang J, Li PW, Xie LH, *et al.* Rapid screening and simultaneous confirmation of 64 pesticide residues in vegetable using solid phase extraction-comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometer [J]. *Chin J Anal Chem*, 2011, 39(001): 72–76.

(责任编辑: 赵静)

### 作者简介



朱盼, 博士研究生, 主要研究方向为营养与食品安全。

E-mail: xingmeng903@163.com



苗虹, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全及膳食暴露风险评估。

E-mail: miaohong0827@163.com