

三重四极杆复合线性离子阱质谱联用技术在农兽药残留检测中的研究进展

宣彤¹ 祝军^{2*} 李巧莲² 王岩松² 袁帅² 罗景阳²
蒋笑妍³ 李娇² 刘鑫² 张承昕²

(¹ 沈阳医学院公共卫生学院 沈阳 110034; ² 沈阳市食品药品检验所 沈阳 110124;

³ 沈阳农业大学食品学院 沈阳 110866)

摘要 三重四极杆复合线性离子阱质谱(QTRAP-MS/MS)联用技术可提供多种扫描模式,在保留良好选择性和灵敏度的同时提高仪器定性检测能力,在农兽药残留检测中具有独特优势。本文综合分析了近五年 QTRAP-MS/MS 在国内外农兽药残留检测中的应用现状,从 QTRAP-MS/MS 的结构及原理和检测前处理等方面展开概述,并对其未来发展趋势从前处理技术、微型便携化仪器、与其他仪器联用等方面进行展望,以期食品安全、农药兽药残留检测提供参考。

关键词 三重四极杆线性离子阱质谱 农药残留 兽药残留

Research Progress of Triple Quadrupole-Linear Ion Trap Mass Spectrometry for Determination of Pesticides and Veterinary Drugs

Xuan Tong¹, Zhu Jun^{2*}, Li Qiaolian², Wang Yansong², Yuan Shuai², Luo Jingyang²,
Jiang Xiaoyan³, Li Jiao², Liu Xin², Zhang Chengxin²

(¹ School of Public Health, Shenyang Medical College, Shenyang, 110034; ² Shenyang Food and Drug Inspection Institute, Shenyang, 110124; ³ College of Food Science, Shenyang Agricultural University, Shenyang, 110866)

Abstract Triple quadrupole composite linear ion trap mass spectrometry (QTRAP-MS/MS) has special advantages in the detection of pesticide and veterinary drug residues because it can offer multiple scanning modes, enhance the instrument's qualitative detection capacity while maintaining good selectivity and sensitivity. This article analyzed the status of pesticide and veterinary drug residues by QTRAP-MS/MS in the past five years, and gave an overview of structure and principle of QTRAP-MS/MS and common sample pre-treatment purification techniques for pesticide and veterinary drug residues. The prospect for improving the pre-treatment purification techniques, micro portable instruments and combination with other technologies was also discussed, in order to provide a reference for food safety and pesticide and veterinary drug residue detection.

Keywords QTRAP-MS/MS, Pesticide residue, Veterinary drug residues

随着种植业及养殖业的快速发展,为提高农畜产品产量,追求更大的商业利益,种植及养殖人员滥用农、兽药的现象较为普遍。近年来,由于农兽药滥用导致的食品安全问题屡有发生,食品中的农兽药残留问题成为人们关注的焦点。农兽药的过量使用,不仅直接影响人体健康和生态环境,还会通过环境和食物链的作用间接危害人体健

康^[1,2]。为保障消费者安全,许多国家和政府都制定了农、兽药的最大残留限量(Maximum residue limits, MRLs)标准,并以此作为日常检验的安全标准^[3]。只有开发快速、准确、高效的检测技术对食品中农兽药残留进行检测,完善相关体系,才能保证食品质量安全,为全人类健康提供保障。

* 联系人,祝军 博士,主任药师,主要从事食品药品检验检测及风险评估研究。E-mail: 1164623953@qq.com

国家市场监督管理总局科技计划项目(2020MK134)和辽宁省市场监督管理局科技计划项目(2022ZC023)资助

2022-08-13 收稿,2022-10-20 接受

农药、兽药残留传统检测主要有酶联免疫法 (ELISA) 和仪器分析法 (包括液相色谱串联质谱法 (LC-MS/MS)^[4~7]、气相色谱串联质谱法 (GC-MS/MS)^[8,9]、高分辨质谱法 (HR-MS)^[10,11])。ELISA 法具有快速、高通量筛选优化等优点,但缺点在于方法稳定性及特异性差。仪器分析法主要将样品通过提取、净化等程序经大型仪器分析所得,结果具有高灵敏度和准确度,缺点在于前处理复杂、检测结果缺乏特异性。目前三重四极杆质谱 (QQQ) 在农兽药残留检测中的应用最为广泛,但在定性离子浓度较低时仍会出现假阳性或假阴性的结果。三重四极杆复合线性离子阱质谱 (QTRAP-MS/MS) 由于具有线性离子阱的富集功能,可以提高对农

兽药残留的筛选及鉴定能力,在定性离子浓度较低时可使用 IDA-EPI 模式防止假阴性或假阳性结果的产生。本文就 QTRAP-MS/MS 技术的结构、原理及在农、兽药残留检测中的应用进展进行了综述,旨在为 QTRAP-MS/MS 的发展及农、兽药残留检测提供一定的参考。

1 QTRAP-MS/MS 的结构及原理

1.1 结构

QTRAP-MS/MS 由 Turbo V 离子源、气帘气离子传输系统、质量分析器、检测器构成。其中质量分析器为三重四极杆串联线性离子阱,分为 Q1、Q2 LINACTM 线性加速碰撞反应室、Q3 线性离子阱 (图 1)。

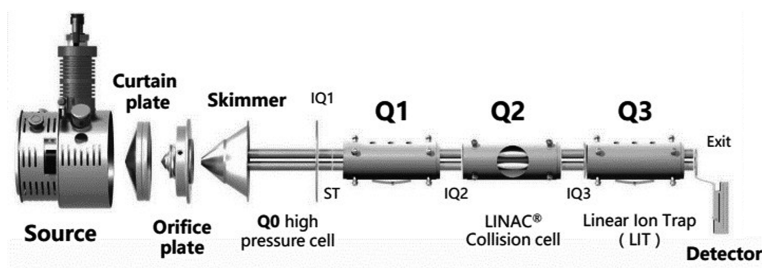


图 1 QTRAP-MS/MS 基本结构

Fig. 1 Basic structure of QTRAP-MS/MS

1.2 原理

QTRAP-MS/MS 分析技术的工作原理是先将待测样品进行前处理包括提取、净化等程序,通过液相色谱 (LC) 系统的数据反馈,选择适宜的离子源并对化合物参数进行优化,以精确的低流速使样液进入质谱系统,通过电离源使中性原子或分子电离,从中引出离子束,通过离子传输系统,将杂质离子阻挡,使目标离子进入质量分析器。目标离子在四极杆中进行选择以及破裂,Q1 是正常的质量分析器,可通过电场强度的调整选择特定质荷比的母离子,也能对离子源电离后产生的离子进行扫描;Q2 为 LINAC 线性加速碰撞室,碰撞气可通过高精度阀导入,对母离子进行可控离子碎裂;Q3 为线性离子阱 (LIT),在此处去除无用的离子进行离子积累提高仪器的信噪比,最终经效应器检测后信号以质谱图数据的形式在工作站呈现。

其中,四极杆质量分析器由两对柱状电极 (可为双曲线形、圆形) 组成,分别加上了正负直流电压 (DC) 和相位差为 180 度的射频电压 (RF),离子在四极杆中旋转、振荡,特定的

DC/RF 电场可选择过滤特定的离子。LIT 的结构与工作原理与四极杆类似,LIT 由两组双曲线形极杆和两端的两个极板组成,其中一组极杆上开有窄缝。在 LIT 中直流电压为 0,仅施加三组射频电压。先关闭出口允许离子阱捕集离子;再同时关闭出入口,进行离子阱集;最后协调三个交变电压,使离子进入不稳定状态继而从窄缝中射出,而其他离子则仍储存于离子阱中。

1.3 仪器优势

质谱仪器根据连接的质量分析器的个数可分为单级质谱和串联质谱;根据质量分析器的分辨率高低可分为低分辨质谱和高分辨质谱。色谱质谱联用技术主要包括 LC-MS 和 GC-MS,是利用色谱对农兽药进行分离,再使用质谱进行定性定量检测。该方法是动、植物性食品中农、兽药定性定量分析的常用技术手段,但其前处理过程较为繁琐,检测周期长、费用高,不适用于现场检测。刘艳荣等^[12]通过比较 2020 年版药典规定的 5 种前处理方式,最终选择固相萃取法结合 LC-MS/MS 对枸杞中 30 种禁用农药残留进行检测,结果平均加标回收率在 72.12%~128.40%之间。

HR-MS 能实现高精密度质量数测量,具有极强的化合物检索能力,可解决低分辨率质谱定性能力差、分辨率不够高的问题。农兽药残留分析中常使用的为飞行时间 (TOF) 和轨道阱 (Orbitrap) 质量分析器。但当目标化合物浓度较低时,其定量准确性不高,目前高分辨质谱数据库仍不完善,且设备价格昂贵、维护成本高使得难以快速普及^[13]。朱峰等^[14]使用 TOF MS/MS 对青菜中 214 种农药残留进行检测,共在实际样品中检出 8 种农药残留。

QTRAP-MS/MS 具有高灵敏度和高选择性、前处理操作方便、设备及维护成本相对较低的优点。在进行农、兽药多残留分析时,不同类型的农、兽药因结构不同,理化性质差别较大,使用 QTRAP-MS/MS 进行检测可根据目标化合物的性质选择相适应的电离源或调整扫描模式。通过 QTRAP-MS/MS 特有的增强离子扫描可建立化合物的指纹图谱库,实现复杂基质中多种化合物的指纹识别,同时结合母离子扫描 (中性丢失扫描) 获得丰富的 MS/MS 数据,降低假阳性和假阴性的误判几率,为化合物的准确定性提供了科学依据。

2 QTRAP-MS/MS 检测农、兽药残留前处理方法的研究进展

样品前处理是指将待测组分从复杂体系中分离,经酶解、提取、富集、净化及浓缩等操作,去除杂质干扰、调节待测组分浓度,使其便于进行仪器检测的过程。除少部分待测组分需要进行衍生外,农、兽药残留检测样品前处理一般包括:提取、净化、浓缩^[15]。有研究表明,不同前处理方式会导致兽药残留检测结果不同^[16],检测分析的误差约有一半源于样品前处理过程,对检测结果影响大于分析本身。因此,开发简单、快速、准确的样品前处理技术是进行农、兽药残留分析的保障。QTRAP-MS/MS 检测农、兽药残留前处理方法主要包括固相萃取法 (Solid phase extraction, SPE)、分散固相萃取法 (Dispersive solid phase extraction, d-SPE) 和 QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged and safe) 方法等,其中使用最多的为 SPE 和 QuEChERS。

2.1 SPE 方法

SPE 方法是利用固体吸附剂对液体样品中的待测组分进行吸附,将待测组分与基质和杂质分离,淋洗液去除干扰物,洗脱液吸附目标化合物,

达到分离和富集待测组分的目的。由于 SPE 易于操作、节约时间,在生物基质中提取目标化合物有较好的效果,现多应用于农、兽药残留检测中,尤其适用于基质复杂样品的农、兽药残留检测^[17,18]。Li 等^[19]在中性和弱酸性条件下,使用 Oasis HLB 柱对环境水和沉积物样品中的驱虫药进行萃取,利用 UHPLC-QTRAP-MS/MS 方法快确定河水、自来水和沉积物样品中 19 种抗生素的方法定量限值分别为 0.09~1.07 ng/L, 0.02~0.36 ng/L 和 0.03~2.26 ng/g, RSD 小于 15%。

2.2 QuEChERS 方法

分散固相萃取 (d-SPE) 是基于 SPE 法^[20],在待测溶液中加入固体吸附剂通过充分振荡或离心,清除干扰物相保留目标化合物,以达到净化的目的。该方法相较于 SPE 方法而言萃取时间短且减少了试剂用量。赵超群等^[21]使用 90% 乙腈-水溶液提取鸡肉中利巴韦林残留,经酸性磷酸酯酶酶解后,利用石墨化炭黑 (GCB) 和十八烷基键合硅胶 (C18) 净化,建立了 DSPE-UHPLC-QTRAP-MS/MS 测定鸡肉组织中利巴韦林总残留量的检测方法。

近年来与 d-SPE 结合发展较快、应用较多的是 QuEChERS 方法^[22],其原理与 SPE 法相类似,通过各种固体吸附剂达到净化基质的目的。与 SPE 法相比 QuEChERS 方法具有操作简便、高效、耐用和安全等优点。该方法回收率高,净化效果好,正逐渐成为食品药品中农药多残留分析样品前处理的首选方法。Jia 等^[23]使用含 2% 甲酸的乙腈溶液提取牛乳中兽药、霉菌毒素和农药,加入 NaCl 涡旋离心,经 C18 净化柱净化后,利用 UHPLC-QTRAP-MS 同时筛选和分析成分,可实现 209 种污染物的检测,测得定量限为 0.05~5 µg/kg,具有高灵敏度、节省样品分析时间和成本的优点。

3 QTRAP-MS/MS 技术在农药残留分析领域的应用

农药经常被用于果蔬、中草药等植物作物的生长过程中,用于预防、消灭或者控制危害农业、林业的病、虫、草和其他有害生物,在现代农业发展中发挥着重要作用。全球农药年消耗量约为 200 万吨,但利用率仅有 36.6%,农药的低利用率会导致过量的农药残留,对环境也存在污染风险^[24]。QTRAP-MS/MS 技术在农药残留检测中的应用情况见表 1。

表 1 QTRAP-MS/MS 技术在农药残留检测中的应用

Tab. 1 Application of QTRAP-MS/MS technology in pesticide residue detection

检测对象	前处理方法	农兽药类型或数量	检出限 (LOD)/定量限 (LOQ)	回收率/%	RSD/%	参考文献
尿样	提取;乙腈;净化;d-SPE	3 种毒死蜱代谢产物	LOD:0.10~0.73 μg/kg	80.3~90.1	<5	[25]
水	直接进样法	9 种新烟碱类杀虫剂	LOD:2.9~8.4 ng/L	81.2~109	4.1~13.9	[26]
水	提取;/;净化;在线固相萃取	13 种磺酰脲类除草剂	LOD:0.4~0.6 ng/L	71.4~111.2	2.7~10.3	[27]
果蔬	提取;乙腈;净化;QuEChERS	64 种农药	LOD:远低于国家标准	70~111	0.36~9.23	[28]
茶叶	提取;乙腈;净化;QuEChERS	氟虫腈及其代谢物	LOD:0.0003 mg/kg LOQ:0.001 mg/kg	83~98	1.3~4.6	[29]
食物中毒样品	提取;乙腈(含 1%甲酸); 净化;QuEChERS	100 种农药	LOD:0.01~0.3 μg/kg LOQ:0.03~1.0 μg/kg	70.0~119.2	0.6~17	[30]
乳类	提取;乙腈;净化;GPC	8 种三嗪类农药	LOD:0.003~0.3 μg/kg	83.9~103.3	2.5~9.1	[31]
牛乳	提取;2%甲酸和乙腈; 净化;QuEChERS	209 种兽药、霉菌毒素 和农药	LOQ:0.05~5 μg/kg	51.20~129.76	0.82~19.86	[23]
有机蔬果	提取;乙腈;净化;QuEChERS	375 种农药	LOQ:0.01 mg/kg	70~120	≤20	[32]
云南普洱茶	提取;乙腈;净化;QuEChERS	4 种农药	LOQ:0.1~0.5 μg/kg	74.8~105.0	3.9~6.6	[33]
水	提取;乙腈;甲醇(85:15); 净化;QuEChERS	16 种抗生素和 33 种杀虫剂	LOQ:5~500 ng 89%化合物 LOQ≤50 ng/L	70~120	<20	[34]
苹果和樱桃	提取;乙腈;净化;QuEChERS	三种杀菌剂 BOS、PYR 和 FLU	LOQ:0.025 mg/kg	-	-	[35]
茶叶	提取;10mL 水和 20mL 乙腈; 净化;QuEChERS	5 种手性农药	LOD:0.2~1 mg/kg LOQ:0.5~5 mg/kg	75.9~112.4	<10	[36]
中草药	提取;水和乙腈;净化;磁性固 相萃取(MSPE)	11 种手性农药	LOD:0.05~0.1 μg/kg; LOQ:0.2~0.5 μg/kg	67~110	<10	[37]
废水	提取;/;净化;SPE	17 种农药	-	80~110	≤20	[38]
地下水	直接进样法	5 种新烟碱类杀虫剂	LOQ:0.09~100 μg/kg	85~109	<8.1	[39]
鸡蛋	提取;乙腈;净化;QuEChERS	氟虫腈及其代谢物	LOD:0.02~0.06 μg/kg	90.7~105	0.7~4.9	[40]
果蔬和绿茶	提取;乙腈;净化;QuEChERS	15 种氨基甲酸酯农药	LOD:0.2~2.0 μg/kg LOQ:0.5~5.0 μg/kg	88.1~118.4	<10	[41]
水	提取;/;净化;SPE	19 种驱虫药	LOD:0.6~18 ng/L LOQ:2~60 ng/L	69~108	<15	[19]

3.1 果蔬中农药残留分析

果蔬领域的农药残留检测因基质中水分、糖分较多,部分水果还存在酸性环境和色素干扰。刘佳等^[28]使用改进的 QuEChERS 前处理方式结合 HPLC-QTRAP,对果蔬中的 64 种农药残留进行检测。避免了常规 QuEChERS 前处理方法中无水硫酸镁的使用,防止无水硫酸镁对热敏性农药的回收率产生影响。Renata 等^[32]调查了波兰家庭常用的有机水果和蔬菜(苹果、土豆、胡萝卜和甜菜根)随机样本中 375 种农药残留情况,在 96 个蔬菜和水果样本中有 89 个样本(92.7%)没有检出农药残留问题。Zhou 等^[41]使用 QuEChERS 法从各种果蔬样品中提取氨基甲酸酯农药残留,通过 LC-MS/MS QTRAP 对 15 种氨基甲酸酯农药残留进行了系统分析。15 种氨基甲酸盐的检测和定量限分别为 0.2~2.0 μg/kg 和 0.5~5.0 μg/kg,回收率为 88.1%~118.4%。

3.2 茶叶、中草药中农药残留分析

茶叶、中草药等由于含有丰富的多酚、多糖等

有机化合物,且农药多为痕量水平,故较难检测。为减少基质效应和避免色素的干扰,Lin 等^[33]采用多壁碳纳米管(MWCNTs)和 UHPLC-QTRAP-MS/MS 组合的 QuEChERS 方法测定了普洱茶中四种检出率高的农药,并用危害商(HQ)法对四种农药进行风险评估,结果表明四种农药的 HQ 远小于 1,风险处于可接受范围内。Liu 等^[36,37]建立了 QuEChERS 手性液相色谱(Chiralpak AD-RH 色谱柱)联合 LC-MS/MS-Qtrap 测定手性农药残留的分析方法,对手性农药残留中不对称碳、磷、硫原子进行分析,应用于中草药和茶叶中。茶叶中农药对映体的平均回收率为 75.9%~112.4%,中草药中共检出 11 种不同的手性农药,阳性率为 36.4%。

3.3 环境样品中农药残留分析

据有关文献报道,多数农药在施用后,仅有小部分被植物靶向吸收,95%通过各种扩散机制被环境基质吸收,土壤、水体、空气中均可能存在农药残留。Piernas 等^[34]将 QuEChERS 方法结合 LC-QqLIT-MS/MS 法进行水萃取和测定,用于监

测 107 种新进污染物 (contaminants of emerging concern, CECs), 包括 58 种药物、16 种抗生素和 33 种杀虫剂。107 种 CECs 中 89% 的平均回收率在 70%~120% 范围内。Campos-Mañas 等^[38] 对食品工业废水样品进行固相萃取, 采用 LC-QqLIT-MS/MS 进行定量目标分析, 通过液相色谱串联四极飞行时间高分辨率质谱 (LC-QTOF-HRMS) 识别非目标农药和可能的转化产物。结果显示, 存在 17 种农药残留, 其中抑霉唑、嘧霉胺和噻菌灵浓度最高。

4 QTRAP-MS/MS 技术在兽药残留分析领域的应用

抗生素等兽药常用于提高产量、饲料吸收率以及治疗动物疾病等方面, 但过量的兽药使用会在动物体内积累, 并以残留的形式存在于肉、蛋、奶制品以及水产品当中^[50]。据报道, 世界抗生素产量的近 80% 用于动物, 致使细菌耐药性和药物残留等问题日益突出^[55]。QT2RAP-MS/MS 技术在兽药残留检测中的应用情况见表 2。

表 2 QTRAP-MS/MS 技术在兽药残留检测中的应用						
Tab. 2 Application of QTRAP-MS/MS technology in veterinary drug residue detection						
检测对象	前处理方法	农兽药类型或数量	检出限/定量限	回收率/%	RSD/%	文献
新鲜肉类	提取: 1% 甲酸-乙腈溶液; 净化: QuEChERS-dSPE	9 种兽药	LOD: 0. 1~2. 0 ng/mL	0. 9~12. 7	1. 6~9. 2	[42]
海参	提取: 乙腈: 水: 甲酸 (75: 25: 0. 1, 体积比); 净化: /	127 种兽药	LOD: 5μg/kg	30~116. 2	15	[43]
牛奶	提取: 乙腈; 净化: SPE 法	莫昔克丁	LOQ: 2μg/kg	60~120	<15	[44]
草鱼	提取: 乙酸乙酯; 净化: 滤过型净化柱	4 种硝基呋喃类代谢物	LOQ: 0. 6~2. 4 μg/kg	81. 3~115. 1	1. 5~13. 1	[45]
鸡蛋	提取: 25% 甲醇; 净化: SPE	黏菌素 A 和 B	LOQ: 30μg/kg	67. 2~106	<20	[46]
牛可食性组织	提取: 乙腈; 净化: SPE	莫昔克丁	LOQ: 2μg/kg	65. 6~115	<15	[47]
牛羊奶	提取: 3% 三氯乙酸水溶液; 净化: SPE	环丙氨嗪	LOD: 0. 2μg/kg LOQ: 0. 5μg/kg	98. 4~106	0. 795~2. 45	[48]
水产品	提取: 酸化乙腈和乙二胺四乙酸二钠; 净化: 正己烷去脂	38 种抗生素	LOQ: 1. 0~5. 0 μg/kg	63. 5~117. 3	2. 6~14. 8	[49]
鸡肉	提取: 90% 乙腈-水溶液; 净化: d-SPE	利巴韦林	LOD: 0. 3μg/kg	95. 0~103. 4	<3. 4	[21]
牛可食性组织	提取: 5% 甲酸乙腈; 净化: SPE	吡利霉素	LOD: 5μg/kg; LOQ: 10μg/kg	60. 2~101	<13	[51]
活畜食品	提取: 乙腈/水/甲酸 (80: 19. 8: 0. 2); 净化: SPE	155 种兽药	LOD: 0. 5~5 μg/kg LOQ: 2~20 μg/kg	85% 以上的 分析物 60~120	<15	[52]
牛乳	提取: 2% 甲酸和乙腈; 净化: QuEChERS	209 种兽药、霉菌毒素和农药	LOQ: 0. 05~5 μg/kg	51. 20~129. 76	0. 82~19. 86	[23]
水	提取: 乙腈: 甲醇 (85: 15, v/v); 净化: QuEChERS	药物 (58)、抗生素 (16) 和杀虫剂 (33)	LOQ: 5~500 ng/L 89% 化合物 LOQ≤50ng/L	70~120	<20	[34]
苹果和 樱桃	提取: 乙腈; 净化: QuEChERS	三种杀菌剂 BOS、PYR 和 FLU	LOQ: 0. 025mg/kg	—	—	[35]
蜂蜜	提取: 乙酸乙酯; 净化: SPE	氯霉素	LOD: 0. 3μg/kg	>100	11. 4~13. 3	[53]
鸡蛋	提取: 乙腈和甲醇; 净化: d-SPE	54 种兽药	LOQ: 0. 3~10. 9 μg/kg LOD: 0. 1~3. 8 μg/kg	61. 5~97. 0	10. 08	[54]

4.1 动物性食物中兽药残留分析

动物性食物中兽药残留检测基质主要包括动物的肉、蛋、奶、内脏及尿液等。Wang 等^[52] 采用乙腈/水/甲酸 (80: 19. 8: 0. 2, 体积比) 对猪肉、牛肉、羊肉样品中的 155 种兽药进行提取, 固相萃取后采用 UHPLC-QTRAP-MS 对萃取液进行检测。155 种兽药中超过 85% 回收率介于 60%~120% 之间。赵超群等^[21] 使用 d-SPE 法萃取鸡肉

中利巴韦林残留后经 DSPE-UHPLC-QTRAP-MS/MS 检测, 结果显示目标物质量浓度在 1~40 ng/mL 范围内呈现良好的线性关系, 线性相关系数大于 0. 99, 检出限为 0. 3μg/kg。Xu 等^[54] 研制了硅烷化三聚氰胺海绵, 并首次将其应用于鸡蛋中 54 种兽药的 UPLC-MS/MS 快速检测中。实际分析的 52 份鸡蛋样品中阳性检出率为 44. 2%, 发现高浓度的甲氧苄啶、氧氟沙星等兽药残留。

4.2 液体乳中兽药残留分析

液体乳的主要成分包括水、蛋白质和脂类,会影响色谱柱的使用寿命及色谱结果。Jia 等^[23]使用优化的 QuEChERS 方法对奶牛场及超市的 140 份牛奶样品进行提取,共提取了包括兽药、霉菌毒素和农药在内的 209 种目标污染物。采用 MRM-IDA-EPI 模式的 UHPLC-QTRAP-MS 同时定性定量检测目标污染物,发现氯唑西林、黄曲霉毒素 M1、啉虫脒和氟虫腈存在较低浓度的残留。王亦琳^[48]等将牛奶和羊奶样品经 3% 三氯乙酸水溶液提取,MCX 固相萃取柱净化后,经 QTrap 6500 质谱检测,环丙氨嗪在牛奶和羊奶中的检测限均为 0.2 μg/kg,定量限均为 0.5 μg/kg,在 0.5 ~ 5 μg/kg 添加浓度水平上的回收率在 98.4% ~ 106%。

4.3 水产品中兽药残留分析

水产品根据来源不同分为淡水和海水类,不同类别基质目标污染物含量差距大,一般通过优化前处理纯化和富集残留物再进行检验。孟勇等^[49]采用 LC-QTRAP 对 13 个品种 289 个样品的鱼、虾、蟹等水产品中 38 种抗生素进行检测。其中有 36 个样品筛查出含有恩诺沙星残留,8 个样品筛查出含有环丙沙星残留。封腾望等^[45]将草鱼冻干粉提取后经 CAFS clean-up column 滤过型净化柱净化,UPLC-MS/MS 测定草鱼肌肉冻干粉中 4 种硝基呋喃类代谢物定量限为 0.6 ~ 2.4 μg/kg,平均回收率在 81.3% ~ 115.1% 之间。

5 结语与展望

目前,农兽药残留检测主要包括前处理与仪器检测两部分,前处理主要以 QuEChERS 方法为主,该法操作简便、高效、回收率高、净化效果好,正逐渐成为食品药品中农药多残留分析样品前处理的首选方法。仪器检测方面,QTRAP-MS/MS 技术在农、兽药残留检测中应用广泛,可适用于多种复杂基质中农药、兽药残留检测,与不同的前处理方式组合均有较高的灵敏度与稳定性,多种扫描模式可以实现多类农药定性和定量分析,可同时精确分析上百种痕量水平的农、兽药,在日常目标化合物常规检测中应用广泛。但其也存在不足之处,如存在基质效应、无法进行未知物筛查等。

未来 QTRAP-MS/MS 技术在农兽药残留的研究方向应集中在以下方面。

(1) 改进样品前处理方法。样品前处理技术

直接影响分析方法的检出限和准确性,针对现行的前处理方法如何简化前处理步骤、采用辅助技术提高萃取效率、开发新型萃取剂减少有机溶剂对环境的污染,是当前和未来研究的重点。

(2) 仪器向微型便捷化发展。离子阱质量分析器拥有较高的检测性能,且易小型化,增强了质谱的可移动性,拓展了质谱的适用环境和场景,可实现农兽药残留的现场检测,在食品安全监管方面具有广泛的应用前景。

(3) QTRAP-MS/MS 与其他仪器联用。高分辨质谱能进行高精度质量数的测量,与 QTRAP 进行联用可实现优势互补,提高分析的精确度和效率。同时新型质谱与色谱技术不断涌现,亦可扩展 QTRAP-MS/MS 的适用范围,以满足建立高选择性、高灵敏度、高通量农兽药多残留分析方法的需要。

参 考 文 献

- [1] Wang B, Xie K, Lee K. Foods, 2021, 10(3): 555.
- [2] Zhao K, Wang B, Zhang C, et al. Chem. Eng. J., 2021, 420: 127689.
- [3] Harischandra N R, Pallavi M S, Bheemanna M, et al. Food Chem., 2021, 347: 128986.
- [4] Pereira M U, Cândido F S, de Oliveira A C, et al. J. Food Sci. Tech., 2020, 57(5): 1719~1730.
- [5] Sandín-España P, Mateo-Miranda M, López-Goti C, et al. Molecules, 2022, 27(5): 1517.
- [6] 王聪, 赵晓宇, 王海燕, 等. 应用化学, 2021, 38(12): 1663~1675.
- [7] Kim E, Park S, Park H, et al. Molecules, 2021, 26(9): 2575.
- [8] El Agrebi N, Traynor K, Wilmart O, et al. Sci. Total Environ., 2020, 745: 141036.
- [9] Zhu B, Xu X, Luo J, et al. Food Chem., 2019, 276: 202~208.
- [10] 王聪, 赵晓宇, 董喆, 等. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(9): 3684~3693.
- [11] Magalhães D, Freitas A, Pouca A S V, et al. J. Chromatogr. B, 2020, 1153: 122264.
- [12] 刘艳荣, 李璐, 蒲雅洁, 等. 食品工程, 2021(4): 48~52.
- [13] Dong H, Xian Y, Li H, et al. Food Chem., 2020, 310: 125937.
- [14] 朱峰, 于洁, 霍宗利, 等. 中国食品卫生志, 2020(1): 25~31.
- [15] Wang R, Zhao W, Cui N, et al. J. Agr. Food Chem., 2022, 70(23): 7279~7287.
- [16] Lin S, Zhao Z, Lv Y, et al. Analyst, 2021, 146(24): 7394~7417.
- [17] Zhang Z, Luo L, Cai R, et al. Biosens. Bioelectron., 2013, 49: 367~373.

[18] Terzopoulou Z, Papageorgiou M, Kyzas G Z, et al. Anal. Chim. Acta, 2016, 913: 63~75.

[19] Li Y, Gan Z, Liu Y, et al. Sci. Total Environ. , 2020, 719: 137516.

[20] El-Beqqali A, Andersson L I, Jeppsson A D, et al. J. Chromatogr. B, 2017, 1063: 130~135.

[21] 赵超群, 陈万勤, 袁堃, 等. 分析试验室, 2020, 39(6): 679~683.

[22] Lehotay S J. Quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe approach for determining pesticide residues//Pesticide protocols. Humana Press, 2006: 239~261.

[23] Jia Q, Qiu J, Zhang L, et al. Foods, 2022, 11(3): 331.

[24] Mei L C, Chen H M, Dong A Y, et al. J. Agr. Food Chem. , 2022, 70(22): 6617~6623.

[25] 宋宁慧, 徐怀洲, 吉贵祥, 等. 分析化学, 2018, 46(5): 796~802.

[26] 虞霖, 徐枫, 袁卫冕, 等. 环境监测管理与技术, 2022, 34(2): 42~45.

[27] 虞霖, 徐枫, 代倩子, 等. 现代化工, 2022, 42(4): 250~254.

[28] 刘佳, 蔡滔, 庞宏宇, 等. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(12): 3936~3945.

[29] 徐潇颖, 梁晶晶, 赵超群, 等. 分析科学学报, 2020, 36(6): 833~838.

[30] 孙洁, 杨晓倩, 刘素华, 等. 中国卫生检验杂志, 2020, 30(16): 1921~1926.

[31] 李鹏, 杨欣, 苗虹, 等. 中国畜牧兽医, 2018, 45(10): 2960~2968.

[32] Kazimierczak R, Srednicka-Tober D, Golba J, et al. Foods, 2022, 11(13): 1963.

[33] Lin T, Chen X L, Guo J, et al. Molecules, 2022, 27(3): 1053.

[34] Martínez-Piernas A B, Plaza-Bolaños P, Gilabert A, et al. J. Chromatogr. A, 2021, 1653: 462396.

[35] Lamfalusy T, Soros C. Food Addit. Contam. A, 2021, 38(7): 1206~1217.

[36] Liu H, Lin T, Li Q. J. Aoac. Int. , 2020, 103(3): 865~871.

[37] Liu H, Lin T, Li Q. J. Chromatogr. B, 2020, 1148: 122152.

[38] Campos-Mañas M C, Plaza-Bolaños P, Martínez-Piernas A B, et al. Chemosphere, 2019, 232: 152~163.

[39] Pietrzak D, Wałtor K, Pekała D, et al. J. Environ. Sci. Heal. B, 2019, 54(5): 424~431.

[40] Wang N, Wang C, Li H, et al. J. Liq. Chromatogr. R. T. , 2018, 41(9): 544~551.

[41] Zhou Y, Guan J, Gao W, et al. Molecules, 2018, 23(10): 2496.

[42] 周瑞铮, 林秋凤, 易华娟, 等. 现代食品, 2021(21): 170~175.

[43] 李妍, 罗佳, 徐静, 等. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(10): 3942~3953.

[44] 尹晖, 王亦琳, 叶妮, 等. 中国兽药杂志, 2020, 54(10): 30~35.

[45] 封腾望, 王新新, 穆树荷, 等. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(13): 4180~4187.

[46] 尹晖, 王亦琳, 叶妮, 等. 中国兽药杂志, 2021, 55(7): 14~21.

[47] 王亦琳, 尹晖, 叶妮, 等. 中国兽药杂志, 2021, 55(2): 32~39.

[48] 王亦琳, 尹晖, 叶妮, 等. 中国兽药杂志, 2021, 55(5): 1~7.

[49] 孟勇, 王静, 朱晓华, 等. 食品科学, 2020, 41(4): 313~318.

[50] Rana M S, Lee S Y, Kang H J, et al. Food Sci. Anim. Resour. , 2019, 39(5): 687.

[51] 王亦琳, 尹晖, 叶妮, 等. 中国兽药杂志, 2020, 54(9): 41~48.

[52] Wang J, Zhao W, Guo W, et al. Food Chem. , 2022: 133260.

[53] Li X Q, Li H M, Xu S, et al. Food Chem. , 2019, 276: 50~56.

[54] Xu X, Zhao W, Ji B, et al. Food Chem. , 2022, 369: 130894.

[55] Ortelli D, Spörri A S, Edдер P. Chimia, 2018, 72(10): 713~717.