

• 综 述 •

质谱技术在药食同源中药材农药残留检测中的应用

钟恒艳^{1,2}, 欧阳永中^{1,4}, 陈 春¹, 罗穆祥², 韩新毅², 兰小勇², 陈向东², 孙冬梅², 肖凤琴^{2,3*}

1. 佛山大学, 广东 佛山 528000

2. 广东一方制药有限公司/广东省中药配方颗粒企业重点实验室, 广东 佛山 528244

3. 北京中医药大学, 北京 100105

4. 佛山职业技术学院, 广东 佛山 528137

摘 要: 随着消费者对健康食品的需求增加, 药食同源中药材因其独特的药用和食用价值而日益受到关注。然而, 农药残留问题严重影响了药食同源中药材的质量和安全性。质谱技术作为一种高灵敏度、高选择性的分析技术, 能够准确、快速地检测和定量分析复杂样品中的农药残留, 因此在药食同源中药材的质量控制和安全性评估中具有重要的应用前景。通过简述质谱技术的组成及其发展历程, 重点综述了常用质谱技术在药食同源中药材农药残留检测中的应用, 展望了小型化、绿色化、智能化、高灵敏的发展趋势, 为药食同源中药材的质量安全提供保障。

关键词: 质谱技术; 药食同源; 农药残留; 高分辨质谱; 中药材; 快速检测; 气/液相色谱-质谱联用技术

中图分类号: R282 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2025)06-2158-13

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.06.027

Application of mass spectrometry for pesticide residues detection in Chinese medicinal materials with homology of medicine and food

ZHONG Hengyan^{1,2}, OUYANG Yongzhong^{1,4}, CHEN Chun¹, LUO Muxiang², HAN Xinyi², LAN Xiaoyong², CHEN Xiangdong², SUN Dongmei², XIAO Fengqin^{2,3}

1. Foshan University, Foshan 528000, China

2. Guangdong Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine Formula Granule, Guangdong Yifang Pharmaceutical Co., Ltd., Foshan 528244, China

3. Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100105, China

4. Foshan Polytechnic, Foshan 528137, China

Abstract: The increasing demand for healthful foods has heightened interest in Chinese medicinal materials due to their unique medicinal and edible properties, particularly those with the homology of medicine and food. However, concerns regarding pesticide residue contamination have raised significant issues concerning the quality and safety of these medicinal materials. Consequently, mass spectrometry (MS), a highly sensitive and selective analytical technology, offers considerable potential for the accurate and rapid detection and quantitative analysis of pesticides in complex samples. This makes it an invaluable tool for the quality control and safety assessment of Chinese medicinal materials with the homology of medicine and food. This review will briefly outline the components of mass spectrometry and its developmental history, with a focus on the application of commonly used mass spectrometry techniques in detecting pesticide residues in Chinese medicinal materials with homology of medicine and food. Additionally, the review will explore future trends in the miniaturization, greening, intelligence, and enhanced sensitivity of mass spectrometry technologies, which hold the potential to further ensure the quality and safety of these medicinal materials.

收稿日期: 2024-11-10

基金项目: 生物医药与健康重点领域专项(粤教科函[2021]8号); 广东省教育厅重点项目(2021ZDZX2060); 2022年佛山市南海区重点领域科技攻关专项(南科[2023]20号-18)

作者简介: 钟恒艳, 硕士研究生, 研究方向为药食同源植物活性成分研究与开发。E-mail: zhonghengyan@163.com

*通信作者: 肖凤琴, 女, 从事中药新药及产品开发研究。E-mail: 1156852518@qq.com

Key words: mass spectrometry; homology of medicine and food; pesticide residues; high-resolution mass spectrometry; Chinese medicinal materials; rapid detection; gas/liquid chromatography with tandem mass spectrometry

药食同源中药材是指具有食品和药品属性的中药材，是传统中药的重要组成部分。截至 2024 年 8 月，国务院卫生行政部门共发布了 5 批既是食品又是中药材的名单^[1]，其目录变革见表 1。随着人们对健康的重视，对自然、无添加的食品需求也在上升，消费者倾向于选择既有营养又具药用价值的食品，使药食同源中药材在市场上占据重要地位^[2]。

表 1 药食同源中药材变革目录
Table 1 Catalogue of Chinese medicinal materials with homology of medicine and food

年份	物质名单	备注
2002	丁香、八角茴香、刀豆、小茴香、小蓟、山药、山楂、马齿苋、乌梢蛇、乌梅、木瓜、火麻仁、代代花、玉竹、甘草、白芷、白果、白扁豆、白扁豆花、龙眼肉（桂圆）、决明子、百合、肉豆蔻、肉桂、余甘子、佛手、杏仁（甜、苦）、沙棘、牡蛎、芡实、花椒、赤小豆、阿胶、鸡内金、麦芽、昆布、枣（大枣、酸枣、黑枣）、罗汉果、郁李仁、金银花、青果、鱼腥草、姜（生姜、干姜）、枳椇子、枸杞子、栀子、砂仁、胖大海、茯苓、香橼、香薷、桃仁、桑叶、桑椹、桔红、桔梗、益智仁、荷叶、莱菔子、莲子、高良姜、淡竹叶、淡豆豉、菊花、菊苣、黄芥子、黄精、紫苏、紫苏籽、葛根、黑芝麻、黑胡椒、槐米、槐花、蒲公英、蜂蜜、榧子、酸枣仁、鲜白茅根、鲜芦根、蝮蛇、橘皮、薄荷、薏苡仁、薤白、覆盆子、藿香	共 86 种
2014	人参、山银花、芫荽、玫瑰花、松花粉（马尾松、油松）、粉葛、布渣叶、夏枯草、当归、山柰、西红花、草果、姜黄、萆薢	共 15 种；在限定使用范围和剂量内作为药食两用
2019	当归、山柰、西红花（在香辛料和调味品中又称“藏红花”）、草果、姜黄、萆薢	6 种仅作为香辛料和调味品
2023	党参、肉苁蓉（荒漠）、铁皮石斛、西洋参、黄芪、灵芝、山茱萸、天麻、杜仲叶	9 种
2024	地黄、麦冬、天冬、化橘红	4 种

然而，随着消费者对健康和食品安全的高度关注，农药残留成为制约药食同源中药材质量与安全的主要挑战之一^[3]，质谱技术在农药残留检测中显示了卓越的应用潜力和优势。传统的色谱技术和光谱技术，如气相色谱、薄层色谱和紫外光谱等，长期以来在农药残留分析中扮演着重要角色。但随着农药种类和复杂性的增加，及对食品安全标准的不断提升，传统方法在某些方面显现出局限性，如灵敏度低、残留物检测单一、样品前处理繁琐等，推动了质谱技术等新兴技术的发展和应

用^[4]。在现有的检测技术中，质谱技术因其出色的灵敏度、高度选择性和稳定性，成为解决农药残留检测难题的首选工具^[5]。本文旨在全面回顾和总结质谱技术在药食同源中药材农药残留检测中的应用。

1 质谱的基本介绍及发展

质谱仪是利用带电粒子在电磁场中偏转的原理来检测和分离物质原子、分子或分子碎片的组成^[6]。其通过物理或化学反应在高真空下产生带电粒子，然后利用质量分析器分离和测量这些带电粒子得到的谱图称为质谱。质谱仪的基本组成结构见图 1，

离子源和质量分析器是质谱仪的核心组成部分^[7]。经过广泛的研究和实际应用，质谱技术得到迅速发展，已被广泛用于各学科领域，包括物理、环境、中医药、食品、医学等^[8-12]，见图 2。

2 药食同源中药材中农药残留现状

随着农药种类的多样化和使用量的增加，传统农药残留检测方法已难以满足高灵敏度、低检测限和高通量的需求。质谱技术 [如气相色谱-质谱联用（gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS）、液相色谱-质谱联用（liquid chromatograph-mass spectrometry, LC-MS）] 成为目前检测农药残留的主流方法^[13]。质谱技术具有极高的定性和定量检测能力，能够实现对复杂样品中多种农药残留的精准分析，尤其适用于药食同源中药材的残留检测。

目前，农药根据化学结构分类主要包括有机氯（1~20）、有机磷（21~34）、拟除虫菊酯（35~46）、氨基甲酸酯类（47~58）农药等^[13]，见表 2。有机氯类农药如甲氧滴滴涕、氯丹等在药食同源中药材中的残留量较为严重，大多数是非极性化合物^[14-15]，具有较强的生物蓄积性，长期残留可能对人体健康造

图 1 质谱仪的基本组成结构

Fig. 1 Basic constituent structure of mass spectrometer

图2 质谱技术在不同领域中的应用

Fig. 2 Applications of mass spectrometry in different fields

表 2 常见农药一览表
Table 2 List of common pesticides

编号	通用名	分子式	编号	通用名	分子式
1	七氯	C ₁₀ H ₅ Cl ₇	30	杀螟松	C ₉ H ₁₂ NO ₅ PS
2	氟虫脲	C ₂₁ H ₁₁ ClF ₆ N ₂ O ₃	31	乙磷铝	C ₆ H ₁₈ AlO ₉ P ₃
3	精喹禾灵	C ₁₇ H ₁₃ ClN ₂ O ₄	32	敌百虫	C ₄ H ₈ Cl ₃ O ₄ P
4	噻虫胺	C ₆ H ₈ ClN ₅ O ₂ S	33	毒虫畏	C ₄ H ₈ Cl ₃ O ₄ P
5	氟苯脲	C ₁₄ H ₆ Cl ₂ F ₄ N ₂ O ₂	34	草铵膦	C ₅ H ₁₅ N ₂ O ₄ P
6	杀线威	C ₇ H ₁₃ N ₃ O ₃ S	35	溴氰菊酯	C ₂₂ H ₁₉ Br ₂ NO ₃
7	噻虫啉	C ₁₀ H ₉ ClN ₄ S	36	联苯菊酯	C ₂₃ H ₂₂ ClF ₃ O ₂
8	烯啶醇	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O	37	氯菊酯	C ₂₁ H ₂₀ Cl ₂ O ₃
9	丁虫腈	C ₁₆ H ₁₀ Cl ₂ F ₆ N ₄ OS	38	炔丙菊酯	C ₁₉ H ₂₄ O ₃
10	烯虫酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₃	39	乙氧菊酯	C ₂₆ H ₂₁ Cl ₂ NO ₄
11	甲氧滴滴涕	C ₁₆ H ₁₅ Cl ₃ O ₂	40	氟氯苯菊酯	C ₂₈ H ₂₂ Cl ₂ FNO ₃
12	环草定	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O ₂	41	氟胺氰菊酯	C ₂₆ H ₂₂ ClF ₃ N ₂ O ₃
13	噻虫嗪	C ₈ H ₁₀ ClN ₅ O ₃ S	42	醚菊酯	C ₂₅ H ₂₈ O ₃
14	氯丹	C ₁₀ H ₆ Cl ₈	43	除虫菊素	C ₂₂ H ₂₈ O ₅
15	溴磷松	C ₈ H ₈ BrCl ₂ O ₃ PS	44	除虫菊酯	C ₂₄ H ₂₃ ClO ₃
16	地昔尼尔	C ₈ H ₁₀ N ₆	45	氰戊菊酯	C ₂₅ H ₂₂ ClNO ₃
17	酰嘧磺隆	C ₉ H ₁₅ N ₅ O ₇ S ₂	46	高效氯氟氰菊酯	C ₂₃ H ₁₉ ClF ₃ NO ₃
18	螺螨酯	C ₂₁ H ₂₄ Cl ₂ O ₄	47	灭草灵	C ₈ H ₇ Cl ₂ NO ₂
19	氟草胺	C ₁₃ H ₁₆ F ₃ N ₃ O ₄	48	苏达灭	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₃
20	啶虫脒	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₄	49	杀草丹	C ₁₂ H ₁₆ ClNOS
21	乐果	C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	50	磺草灵	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₄ S
22	噻啶磷	C ₉ H ₁₈ NO ₃ PS ₂	51	草灭特	C ₁₁ H ₂₁ NOS
23	甲基立枯磷	C ₉ H ₁₁ Cl ₂ O ₃ PS	52	灭草猛	C ₁₀ H ₂₁ NOS
24	2,6-二氯对甲酚	C ₇ H ₆ Cl ₂ O	53	甜菜宁	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₄
25	异稻瘟净	C ₁₃ H ₂₁ O ₃ PS	54	茵草敌	C ₉ H ₁₉ NOS
26	二嗪磷	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS	55	禾草敌	C ₉ H ₁₇ NOS
27	杀虫畏	C ₁₀ H ₉ Cl ₄ O ₄ P	56	野麦畏	C ₁₀ H ₁₆ Cl ₃ NOS
28	克瘟散	C ₁₄ H ₁₅ O ₂ PS ₂	57	间氯苯胺	C ₆ H ₆ ClN
29	丰索磷	C ₁₁ H ₁₇ O ₄ PS ₂	58	燕麦敌	C ₁₀ H ₁₇ Cl ₂ NOS

成危害。有机磷类农药如马拉硫磷、敌敌畏等，广泛用于农作物和中药材的病虫害防治，具有神经毒害作用^[16]。拟除虫菊酯类农药^[17]包括氯氟氰菊酯等，广泛用于农药施用，属于中等毒性的农药，但在中药材中的残留仍需引起足够重视。氨基甲酸酯类农药其毒性作用机制与有机磷农药相似，具有高效、选择性较强，不伤害天敌的特点^[18-19]，尽管这类农药对温血动物、鱼类和人类的毒性较低，但某些代谢产物可能引起染色体断裂，存在“三致”风险。

为了确保药食同源中药材的安全，国家和行业已出台一系列标准和规范。2019—2023 年我国在食品领域中发布的国家标准、行业标准、农业行业标准进行整理统计约 395 项标准，进一步对标准中所

涉及的农药检测技术进行整理统计（图 3），结果表明，国家标准和行业标准逐步向高灵敏度、高准确度的检测技术转型，质谱技术在农药残留检测中发挥重要作用。

此外，国家药典委员会于 2024 年 7 月 26 日，公示了《2341 农药残留量测定法标准草案》标志着质谱技术在农药残留检测领域的进一步应用和推广。该草案修改了《中国药典》2020 年版（2341 通则）中采用色谱法测定有机氯类、有机磷类和拟除虫菊酯类农药的方法，引入了 GC-MS 和 LC-MS 技术，用于药材、饮片及制剂中部分农药残留量的测定。这一举措强调了质谱技术在提升检测精度、可靠性和效率方面的显著优势，对推进标准化建设、

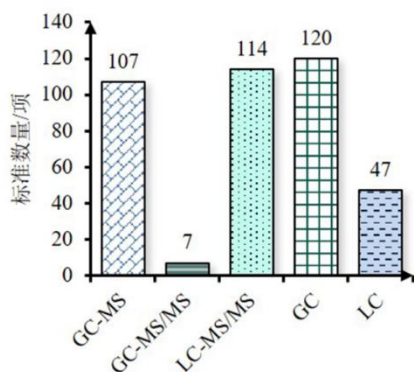


图3 食品标准中农药检测技术统计

Fig. 3 Statistical of pesticide detection technology in food standards

促进药材和饮片行业的发展、保障公众健康及增强全球市场竞争力具有重要作用。

3 基于质谱技术的药食同源中药材中农药残留检测方法

质谱技术根据其分辨率和性能可分为高分辨率质谱和低分辨率质谱。低分辨率质谱在分析中依赖于离子分离能力，分辨率较低，限制了对复杂混合物的鉴别，但其操作简便，适合大规模样品筛查，特别是在初步检测阶段^[20]。合理优化的分析方法可以使低分辨率质谱有效筛查农药残留，保障农产品安全。常用的低分辨质谱技术有 GC-MS、LC-MS、单四极杆质谱和四极杆离子阱质谱等。高分辨质谱技术具有极高的分析灵敏度和选择性，能够快速、非靶向和高通量的检测复杂基质中痕量成分^[21]。不仅提升了农药残留检测的准确性和可靠性，还能够处理更为复杂的样品，包括不同药食同源中药材基质中的农药残留分析需求^[22-23]。常见的高分辨质谱包括飞行时间质谱 (time of flight mass spectrometry, TOF-MS)、轨道阱质谱 (Orbitrap)、磁质谱和傅里叶变换离子回旋共振质谱 (fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, FT-ICR-MS) 等^[4]。随着多维色谱和高分辨率质谱的进步，逐步向更高的分辨率和更广的分析范围发展。当前，用于农药残留检测的质谱技术众多，根据不同的样品基质和农药类型各质谱技术具有独特优势^[24]，本文具体介绍各常用质谱技术在药食同源中药材农药检测中的应用。

3.1 气相色谱与质谱联用技术

气相色谱与质谱联用技术在检测挥发性和疏水性化合物方面有独特优势，广泛用于有机氯类、

拟除虫菊酯类和部分低极性有机磷农药的残留检测中^[25]。该技术结合了气相色谱的高分离性能和质谱的高鉴别性能，具备灵敏度高、抗干扰能力强、定性准确等特点^[26]。Bruce-Vanderpuije 等^[14]对比了气相色谱-μ-电子捕获检测器 (GC-μ-ECD) 和气相色谱-串联质谱 (gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry, GC-MS/MS) 对人参中有机氯农药的检测效果，并探讨了 3 种改进的 QuEChERS (quick、easy、cheap、effective、rugged、safe) 提取方法的实用性。陈坤等^[27]结合弗罗里矽固相萃取和 GC-MS 检测了金银花样品中的农药残留，推动了药食同源中药材的有机氯农药残留检测技术的发展。冯春等^[28]通过 GC-MS/MS 检测了枸杞中 20 种有机磷农药残留，为有机磷农药残留检测提供了新的思路。张乐等^[29]采用 GC 和 GC-MS/MS 技术对比了 2 种方法在黄芪等草药中的拟除虫菊酯类农药残留的检测效果，结果表明 GC-MS/MS 方法的简便性和高准确性。

此外，气相色谱与质谱联用技术不仅在单类型的农药检测中表现出色，也适用于农药多残留分析^[30]。王莹等^[30]则基于 GC-MS/MS 技术，优化了对提取溶剂、净化方法及色谱质谱条件，建立了对 192 种农药残留的快速筛查方法。Alghamdi 等^[31]采用 GC-MS 技术，在沙特市场上的蜂蜜中检测到多种农药残留，为相关标准的制定提供了重要数据支持。张艳峰等^[32]优化了 QuEChERS 预处理方法，应用多反应监测模式进行 GC-MS/MS 检测，成功实现了对花椒中 115 种农药残留的快速分析，证实了 GC-MS/MS 在多种农药检测中的优越性。综上，GC-MS/MS 通过不断优化检测方法，已成为农药残留检测中高效、可靠的工具，具有广泛的应用前景和重要的实际意义。该技术在其他药食同源中药材农药残留检测中的应用，见表 3。

3.2 液相色谱与质谱联用技术

液相色谱-质谱联用技术结合了液相色谱和质谱 2 种分析方法，在农药残留分析中具有显著优势^[54]，特别是对高极性、热不稳定、高沸点、非挥发性物质的分析^[55]，广泛用于有机磷农药、氨基甲酸酯类农药及农药多残留分析。该技术在部分药食同源中药材农药残留检测中的应用见表 4。

HPLC-MS/MS 技术的应用使农药残留检测的检测限达到 ng/g 或以下的水平，可进行二级质谱分析，具有高灵敏、高选择和较强的抗干扰力，能够

表 3 气相色谱与质谱联用技术在药食同源中药材农药残留检测中的应用

Table 3 Application of gas chromatography and mass spectrometry in detection of pesticide residues in Chinese medicinal materials with homology of medicine and food

材料	检测方法	农药	检测限	文献
陈皮	GC-MS/MS	179种农药	$<0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	33
人参	GC-MS/MS	17种有机氯农药	$0.005 \sim 0.020 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	34
酸枣仁	GC-MS/MS	13种有机氯类农药	$<3 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	35
花椒	GC-MS/MS	115种农药	$0.01 \sim 0.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	32
砂仁	GC-MS/MS	28种有机磷类农药	$0.005 \sim 0.010 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	36
枸杞	GC-MS/MS	46种农药	$0.05 \sim 12.99 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	37
地参	GC-MS/MS	63种农药	$0.5 \sim 3.6 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	38
莲子	GC-MS/MS	59种农药	$0.000 \sim 0.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	39
太子参	GC-MS/MS	34种农药	$<0.005 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	40
西红花	GC-MS/MS	9种有机磷农药	$0.5 \sim 1.3 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	41
枸杞	GC-MS/MS	118种农药	$0.006 \sim 28.344 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	42
石斛	GC-MS/MS	84种农药残留	$1.5 \sim 5.8 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	43
陈皮	GC-MS/MS	8种拟除虫菊酯类农药	$3.9 \sim 7.5 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	44
党参、黄芪等	GC-MS/MS	3种拟除虫菊酯类农药	$0.25 \sim 0.50 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$	29
金银花	GC-MS/MS	147种农药	$0.01 \sim 0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	45
枸杞	GC-MS/MS	296种农药	$0.002 \sim 0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	46
铁皮石斛、灵芝、黄芪	GC-MS/MS	10种农药	$0.001 \sim 0.002 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	47
西洋参	GC-MS/MS	227种农药	$0.01 \sim 0.05 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	48
橘红、陈皮、佛手	GC-MS	20种有机磷农药	$0.003 \sim 0.005 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	49
菊花	GC-MS/MS	有机氯、有机磷等29种农药	$0.000 \sim 0.356 \sim 89 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	50
黄芪	GC-MS/MS	有机磷、有机氯、拟除虫菊酯类等42种农药	$0.002 \sim 0.010 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	51
人参	GC-MS/MS	有机氯、有机磷等33种农药	/	52
石斛	GC-MS/MS	有机氯、有机磷、拟除虫菊酯等62种农药	$<0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	53

“/”表示文章未提及，下表同。

“/” means that the article does not mentioned, same as below tables.

表 4 液相色谱与质谱联用技术在部分药食同源中药材农药残留检测中的应用

Table 4 Application of liquid chromatography with mass spectrometry in detection of pesticide residues in some Chinese medicinal materials with homology of medicine and food

材料	检测方法	农药	检测限	文献
葛根	SinChER-UPLC-MS/MS	15种农药	$0.030 \sim 0.730 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	63
八角	UPLC-MS/MS	甲霜灵和抗蚜威	$0.001 \sim 0.050 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	64
甘草	UPLC-MS/MS	86种农药	$0.2 \sim 9.0 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	65
当归	UPLC-MS/MS	86种农药	$0.2 \sim 4.0 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	66
黄精、人参等	HPLC-MS/MS	30种有机磷农药	$0.000 \sim 0.002 \sim 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	67
花椒	HPLC-MS/MS	191种农药	$1.0 \sim 5.0 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	68
菊花	HPLC-MS/MS	108种农药	$0.07 \sim 12.90 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	69
黑枸杞	UPLC-MS/MS	46种农药	$0.2 \sim 4.2 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	70
金银花、三七等	HPLC-MS/MS	76种农药	$0.6 \sim 3.0 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	71
陈皮等	UHPLC-MS/MS	108种农药	$0.01 \sim 20.00 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$	72
生姜	UPLC-MS/MS	41种农药	$1.0 \sim 5.0 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	73
人参	HPLC-MS/MS	13种农药	$0.01 \sim 2.50 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	74
藿香	UPLC-MS/MS	29种禁用农药	$0.005 \sim 0.010 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$	75
罗汉果	UPLC-MS/MS	60种农药残留	$0.001 \sim 0.005 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	76
枸杞子	UPLC-MS/MS	65种农药	$0.5 \sim 5.0 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	77

对样品中的目标化合物进行准确定量和鉴定。钟冬莲等^[55]利用分散固相萃取结合 HPLC-MS 成功用于铁皮石斛药材中 8 种有机磷农药的分析,为该领域带来了重要的技术进展。虞淼等^[56]采用 LC-MS/MS 开发了一种同时检测 30 种有机磷农药的方法,具有高准确性、快速性和良好的重现性,弥补了该地区有机磷农药残留检测技术的不足。Xu 等^[57]开发了一种改进的高通量 QuEChERS 方法,并结合 HPLC-MS/MS 联用技术,测定了新鲜和干燥的铁皮石斛中 76 种农药残留量。另外, Hou 等^[58]建立并验证了高效液相色谱-串联质谱法用于人参中氯丙胺的分析,该方法在 0.002~0.500 mg/kg 展现出良好的线性和精确度。

UPLC-MS/MS 相较于 HPLC-MS/MS 具有更高的分析效率和灵敏度,具有更低的检测限,可实现多组分同时检测。杨如箴等^[59]采用 UPLC-MS/MS,鉴定了甘草及其提取物中 11 种氨基甲酸酯农药残留。该方法灵敏度高、精度高,能够满足检测多种农药残留的技术要求。彭晓俊等^[60]利用该方法定量了陈皮及其制品中拟除虫菊酯残留量,取得了良好的检测效果。朱仁愿等^[61]对比了不同的前处理方法,利用 UHPLC-MS/MS 同时测定了当归中 30 种禁用农药的残留量。Liu 等^[62]基于 UHPLC-MS/MS 技术,对比了固相萃取和 QuEChERS 前处理方法,建立了当归等根茎类农产品中 135 种农药残留检测方法。该方法能够有效分析实际样品中低于欧盟最高残留限量标准的农药。

总之,LC-MS 技术凭借其高灵敏度、高选择性和低检测限,已在药食同源中药材中的应用展示了显著优势。通过结合先进的样品前处理方法,如分散固相萃取和 QuEChERS,能够实现多种农药残留

的同时检测与精准定量。不仅提高了分析效率,还满足了复杂样品中低浓度农药残留的检测需求,推动了该领域的技术进步与应用发展。

3.3 TOF-MS 技术

TOF-MS 通过测量离子在电场中飞行时间确定其质荷比,大质荷比离子飞行时间长,而小质荷比离子则飞行时间短^[77]。其分辨率可达 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$,能够有效区分结构相似的化合物,并能检测低浓度的残留物,满足了对高灵敏度、高准确性和高通量的检测要求^[78]。

与传统质谱技术相比,TOF-MS 在分析速度和数据处理能力上表现出显著优势,使其在复杂样品的农药残留检测中具有广泛的应用前景。谢昊臻等^[79]采用液相色谱-高分辨质谱技术建立了一种能够简便、快速检测人参、人参花、灵芝及灵芝孢子粉等基质中的多种农药残留的方法。不仅提高了工作效率,还为药食同源中药材中农药残留的风险评估提供了技术支持。Gómez-Ramos 等^[80]利用 GC-EI-TOF-MS 技术分析了蜜蜂中的环境污染物,证明其作为一种非靶向筛选方法的有效性。常巧英等^[81]研究则采用气相色谱/液相色谱-四极杆飞行时间质谱(GC/LC-Q/TOF-MS)技术,对市售的 100 例当归样品进行了 989 种农药残留分析,显示出技术在检测多种农药残留中的应用潜力。表 5 汇集了 TOF-MS 技术在部分药食同源中药材农药残留检测中的应用案例。

尽管 TOF 技术在提供高分辨率和大量数据方面表现出色,但其数据处理复杂、专业性强、成本较高等问题仍需解决。未来的研究需要关注如何应对样品复杂性、方法标准化、样品前处理及成本等挑战,以最大化其在实际应用中的效果和适用性。

表 5 TOF 质谱技术在部分药食同源中药材农药残留检测中的应用
Table 5 Application of TOF MS in detection of pesticide residues in some Chinese medicinal materials with homology of medicine and food

材料	检测方法	农药	检测限	文献
生姜	UPLC-Q-TOF-MS	44种农药	/	82
黄芪	GC-Q-TOF-MS	酰胺类等共27种除草剂	2.2~23.9 μg·kg ⁻¹	83
党参	GC-Q-TOF-MS和LC-Q-TOF-MS	482种农药	/	84
蜂蜜等	HPLC-Q-TOF-MS	45种农药	0.03~0.50 μg·kg ⁻¹	85
香橼	UPLC-Q-TOF-MS	180种农药	<0.05 mg·kg ⁻¹	24
党参、当归	LC-Q-TOF-MS	300种农药	/	86
党参、当归	LC-Q-TOF-MS	255种农药	/	87
山药	SFC-IM-Q-TOF-MS	20种农药	0.1~8.8 ng·mL ⁻¹	88
当归	GC/LC-Q/TOF-MS	989种农药	/	81

3.4 静电场轨道阱质谱技术

轨道阱质谱是一种结合电场和磁场的质谱分析技术,通过在电场中捕获离子并利用其频率特性进行质量分析,突破了传统质谱技术的局限^[89]。其主要优势包括高分辨率、质量精密度高,能够有效辨别质量极为接近的化合物^[90];高灵敏度,可以检测低浓度目标化合物^[91];动态范围广,可以同时检测样品中的多种成分^[92],使轨道阱质谱在处理复杂基质样品,如食品和中药材中的农药残留时,表现出独特的优势。

在农药残留分析领域,轨道阱质谱技术主要集中于食品中农药残留的定性和定量筛选,在药食同源中药材及中药材农药残留检测中相对较少。为确保分析的可靠性和准确性,Zhou 等^[93]结合 UPLC 和四极轨道高分辨率质谱,开发了金银花样品的定性和定量分析方法,显示了优异的检出限和重复性。Wang 等^[94]采用 UHPLC/ESI Q-Orbitrap 质谱对水果和蔬菜中 655 种农药残留进行定量分析,达到高回收率和精度。Hakme 等^[95]评估了一种自动微固相萃取清理系统,用气相色谱-轨道阱质谱分析谷物中农药残留,显示了其在食品样品中农药残留高通量分析的潜力。Meng 等^[96]开发了一种气相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱法,用于快速筛选蔬菜和果汁中的 350 种农药残留,强调了定性和定量分析的重要性。Pang 等^[97]利用气相色谱结合四极轨道阱质谱对牛肉中农药进行了广泛的多残留分析,解决了害虫日益关注的问题。Wang 等^[98]依据《中国药典》2020 年版农药清单,并结合菊花种植中常用的农药、除草剂和杀菌剂,选定了 352 种农药作为分析目标。利用 GC-Orbitrap-MS 技术,建立了一种能够同时检测菊花中 352 种农药残留的方法。该方法具有简化前处理、高效纯化和高精度度的特点,有效减少了标准物质的使用。以上研究表明,轨道阱质谱技术在农药残留分析中具有重要的应用潜力,能够提供高分辨率、高灵敏度的分析结果,为食品安全和环境监测提供了强大的工具支持。

3.5 其他质谱技术

除上述质谱技术外,四极杆质谱^[47]、FT-ICR-MS^[99]、气相色谱-离子阱质谱(gas chromatography-ion trap mass spectrometry, GC-IT-MS)^[100]、原位电离质谱(ambient ionization mass spectrometry, AiMS)^[101]等在农药残留检测方面具有重要作用,尤其是果蔬领域。张蓉等^[100]开发的结合凝胶渗透

色谱和 GC-IT-MS 方法,有效降低了中药基质干扰,成功检测了桔梗原药和当归提取物中 101 种农药残留,回收率为 58.3%~108.9%,检出限为 0.2~40.0 $\mu\text{g/kg}$,符合国际标准。该方法简便高效,具有较高的灵敏度和准确性。

为实时、快速的解决各种问题,质谱技术在原位和小型化方面发展。实时质谱直接分析技术(direct analysis in real time mass spectrometry, DART-MS)的出现,简化了分离步骤,增强了质谱技术的快速性和现场应用能力。Liu 等^[102]利用电喷雾离子迁移谱与表面拭子法,成功在苹果、梨和番茄中检测了多种农药(如多菌灵、甲基噻菌灵等),展现了快速、简便、现场检测的潜力。Wang 等^[103]使用 DART-MS 技术快速鉴定了 4 种高危险性农药(如甲拌磷、呋丹、乙氧丙磷和氟虫腈),同时还可以检测出分析物二聚体的质子与化合物。此外,宫小明等^[104]结合 DART-MS 与固相微萃取技术(solid-phase microextraction, SPME),实现了检验过程的自动化、无溶剂化及样品微量化,提高了农药检测的速度与准确性,检测时间可压缩至 10 s 内。王佳琴^[105]基于 SPME-DART-MS 的方法,成功检测水样中的农药,检测限可达 0.5 ng/L,操作简便、灵敏度高,是有害物质快速检测的有效工具。王赵等^[106]通过 APGC/Xevo G2-XS QTOF 质谱与 UNIFI 筛查平台,建立了涵盖 71 种常用农药的数据库,能在不使用对照品的情况下,实现了药食同源中药材的快速筛查,展示了质谱技术在中药材农药残留检测中的广泛应用前景。

4 结语与展望

随着人们对健康的关注不断增加,药食同源中药材的安全性问题成为了食品安全和公共健康的重要议题。药食同源中药材广泛用于日常生活中,既作为中药治疗疾病,也作为日常食品保健。然而,随着现代农业技术的进步,农药的使用量不断增加,在种植过程中,药食同源中药材易残留农药,对人体健康构成潜在风险^[107-108]。长期摄入可能导致慢性中毒,并增加癌症等慢性疾病的发生风险,特别是儿童和孕妇对农药残留更为敏感,可能对神经系统发育和胎儿健康产生长期影响。因此,采用高效、准确的技术进行药食同源中药材中的农药残留检测至关重要。

在现代药食同源中药材的农药残留检测中,质谱技术以其高灵敏度、高选择性和高精度的特点,

已经成为了核心技术之一。然而,药食同源中药材样品含有复杂的天然有机物可能导致基质效应,影响定量分析结果。传统的前处理方法如液-液萃取、固相萃取和超声波提取存在操作繁琐、溶剂使用量大等局限性,亟需开发更高效、绿色、低误差的前处理技术。

虽然质谱技术是强大的分析工具,但由于农药种类繁多,且不同农药的化学性质差异较大,单一的质谱方法往往无法实现全面、高效的检测。因此,质谱技术与其他分离分析技术的联用成为了当前研究的趋势。LC-MS 和 GC-MS 是最常见的质谱联用技术。液相色谱能够有效分离复杂样品中的各类成分,尤其适用于水溶性或挥发性较差的农药残留;气相色谱则更适用于挥发性较强的农药检测。二者与质谱联用,不仅能提高分离度,还能提高检测灵敏度和准确性。同时,在面对某些复杂农药混合物或结构复杂农药时,可以考虑结合毛细管电泳、核磁共振、红外光谱、酶联免疫法等其他技术的应用,提供更加多维度的分析能力。

质谱技术的应用不仅依赖于前处理技术的更新、仪器本身的优化及多维联用技术,还需要配套先进的数据分析方法。随着大数据时代的到来,人工智能、机器学习等智能化数据处理技术逐渐进入农药残留检测领域。质谱技术生成的大量数据通常需要依赖先进的数据分析方法才能充分挖掘其潜力。人工智能、机器学习技术能够从复杂的质谱数据中自动识别出目标农药的特征信号,并进行自动化定量分析。通过不断优化算法,人工智能、机器学习技术可以有效减少人工干预,提高检测准确性和速度。此外,云计算技术的应用使得质谱数据的存储、管理和共享变得更加高效。通过云平台,检测数据可以实时传输、分析和存储,确保数据的安全性和共享的便捷性。尤其是在多中心联合检测和跨地区协作的背景下,云计算为质谱技术的广泛应用提供了有力支持。

质谱技术作为一种高灵敏度、高选择性的检测手段,在药食同源中药材的农药残留检测中展现了巨大的潜力。然而,由于样品的复杂性和基质效应的干扰,传统的前处理方法和单一的质谱检测手段面临着一定的挑战。随着技术的不断发展,质谱技术与液相色谱、气相色谱等技术的联用,及人工智能和云计算的辅助分析,将大大提升农药残留检测的准确性和效率。未来,结合多技术手段和智能化

的数据处理系统,将成为药食同源中药材农药残留检测的主要发展方向,为确保食品安全和公众健康提供更加可靠的保障。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 杨光, 苏芳芳, 陈敏. 药食同源起源与展望 [J]. 中国现代中药, 2021, 23(11): 1851-1856.
- [2] Liu P, Fang R, He J W, *et al.* Patents research and development prospects of spleen-invigorating health food with the homology of medicine and food from 2000 to 2022: A bibliometric analysis [J]. *Digital Chin Med*, 2023, 6(3): 357-368.
- [3] 马雯, 薛晓利, 秦雪梅, 等. 中药材农药残留及脱除方法研究进展 [J]. 中草药, 2018, 49(3): 745-753.
- [4] 杨细蒙, 黄茜, 郑慧欣, 等. 高分辨质谱技术在农药残留分析中的应用研究进展 [J]. 北方农业学报, 2023, 51(1): 85-92.
- [5] 马凤珍. 农产品农药残留检测技术与发展趋势 [J]. 中国食品工业, 2024(11): 89-91.
- [6] 刘传兴, 张曼玉, 杲立博, 等. 质谱仪离子源和质谱仪质量分析器的生产工艺 [J]. 模具制造, 2024, 24(2): 232-234.
- [7] 姚如娇, 庞骏德, 景加荣, 等. 基于电喷雾电离源质谱仪系统的八电极线性离子阱性能研究 [J]. 质谱学报, 2022, 43(3): 347-356.
- [8] 邓高琼, 陈亨业, 刘瑞, 等. 气相色谱-质谱联用技术在食药检测中的应用与发展 [J]. 化学试剂, 2021, 43(5): 555-562.
- [9] Mezger S T P, Mingels A M A, Bekers O, *et al.* Mass spectrometry spatial-omics on a single conductive slide [J]. *Anal Chem*, 2021, 93(4): 2527-2533.
- [10] Du Z Y, Lu Y Y, Sun J X, *et al.* Pharmacokinetics/pharmacometabolomics-pharmacodynamics reveals the synergistic mechanism of a multicomponent herbal formula, Baoyuan Decoction against cardiac hypertrophy [J]. *Biomed Pharmacother*, 2021, 139: 111665.
- [11] Alseekh S, Aharoni A, Brotman Y, *et al.* Mass spectrometry-based metabolomics: A guide for annotation, quantification and best reporting practices [J]. *Nat Methods*, 2021, 18(7): 747-756.
- [12] Oluwole A, Shutin D, Bolla J R. Mass spectrometry of intact membrane proteins: Shifting towards a more native-like context [J]. *Essays Biochem*, 2023, 67(2): 201-213.
- [13] 郭艳国, 刘振江, 潘兴鲁, 等. 我国农药残留快速检测技术研究进展及其发展趋势 [J]. 现代农药, 2022, 21(6): 1-5.
- [14] Bruce-Vanderpuije P, Megson D, Ryu S H, *et al.* A

- comparison of the effectiveness of QuEChERS, FaPEX and a modified QuEChERS method on the determination of organochlorine pesticides in ginseng [J]. *PLoS One*, 2021, 16(1): e0246108.
- [15] Zacharis C K, Rotsias I, Zachariadis P G, *et al*. 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): 1665-1672.
- [16] 甘立谊. 农产品中有机磷农药残留检测进展分析 [J]. 食品安全导刊, 2022(33): 167-169.
- [17] 王青, 黄铮. 食品中拟除虫菊酯类农药残留检测前处理技术研究进展 [J]. 食品研究与开发, 2018, 39(11): 186-191.
- [18] Li Q Q, Zhang J L, Lin T, *et al*. Migration behavior and dietary exposure risk assessment of pesticides residues in honeysuckle (*Lonicera japonica* Thunb.) based on modified QuEChERS method coupled with tandem mass spectrometry [J]. *Food Res Int*, 2023, 166: 112572.
- [19] 王高红, 薛智凤, 杨中瑞, 等. 植物源性食品中氨基甲酸酯类农药残留检测方法研究进展 [J]. 现代食品, 2020, 26(17): 197-200.
- [20] 吴兴强. 特色食用农产品中农药残留检测技术研究与应用 [D]. 保定: 河北大学, 2021.
- [21] Vargas-Pérez M, Domínguez I, González F J E, *et al*. Application of full scan gas chromatography high resolution mass spectrometry data to quantify targeted-pesticide residues and to screen for additional substances of concern in fresh-food commodities [J]. *J Chromatogr A*, 2020, 1622: 461118.
- [22] Xie G R, Huang J T, Sung G, *et al*. Traceable and integrated pesticide screening (TIPS), a systematic and retrospective strategy for screening 900 pesticides and unknown metabolites in tea [J]. *Anal Chem*, 2022, 94(48): 16647-16657.
- [23] 韩颖. 基于 QuEChERS 方法结合 HPLC-TOF/MS 快速筛查与确证人参花中多种农药残留 [D]. 长春: 吉林大学, 2021.
- [24] 陈婷, 张文, 刘光瑞, 等. 超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法快速筛查香橼中 180 种农药残留 [J]. 农药学报, 2022, 24(3): 610-620.
- [25] 黎才婷, 雷紫依, 丁胜华, 等. 基于色谱-质谱联用技术的食品中农药残留高通量非靶向检测技术研究进展 [J]. 食品科学, 2023, 44(5): 231-240.
- [26] 耿鑫. 气相色谱质谱联用在农药残留检测中的应用进展 [J]. 食品安全导刊, 2020(15): 182.
- [27] 陈坤, 谢凤慧, 杨五. 用固相萃取-气相色谱质谱法检测金银花中有机氯农药方法研究 [J]. 质量与认证, 2021(7): 78-80.
- [28] 冯春, 石志红, 吴兴强, 等. 加速溶剂萃取结合气相色谱-三重四极杆质谱测定枸杞中有机磷农药多残留 [J]. 分析测试学报, 2019, 38(4): 417-422.
- [29] 张乐, 于生兰, 秦枫, 等. GC-MS/MS 法快速测定党参等中药中 3 种拟除虫菊酯类农药残留的方法学研究 [J]. 扬州大学学报: 农业与生命科学版, 2023, 44(1): 132-138.
- [30] 王莹, 魏赫, 乔菲, 等. 气相色谱-串联质谱法快速筛查人参中 192 种农药残留 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(15): 83-92.
- [31] Alghamdi B A, Alshumrani E S, Saeed M S B, *et al*. Analysis of sugar composition and pesticides using HPLC and GC-MS techniques in honey samples collected from Saudi Arabian markets [J]. *Saudi J Biol Sci*, 2020, 27(12): 3720-3726.
- [32] 张艳峰, 徐鹏, 王会利. QuEChERS 技术结合气相色谱-串联质谱法筛查花椒中 115 种农药残留 [J]. 农药学报, 2020, 22(3): 493-503.
- [33] 吕盼, 张飞, 侯俊杰, 等. GC-MS/MS 检测陈皮药材中 179 种农药残留 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(16): 34-42.
- [34] 乔菲, 金红宇, 项新华, 等. 人参中 17 种有机氯农药残留测定能力验证分析 [J]. 药物分析杂志, 2018, 38(6): 1024-1028.
- [35] 祁伟, 豆小文, 付延伟, 等. 固相萃取-气相色谱-串联质谱法快速监测酸枣仁中有机氯类农药残留 [J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(10): 2929-2936.
- [36] 吴学进, 王明月, 李春丽, 等. QuEChERS/气相色谱-三重四极杆串联质谱法同步测定砂仁中 28 种有机磷农药残留 [J]. 分析测试学报, 2020, 39(2): 212-218.
- [37] 李莎, 曾习文, 李亦蔚, 等. QuEChERS-气相色谱-三重四极杆质谱法同时测定枸杞中 46 种农药残留 [J]. 食品工业科技, 2020, 41(10): 244-249.
- [38] 黄小兰, 周祥德, 何旭峰, 等. QuEChERS 结合气相色谱-三重四极杆串联质谱法快速测定地参中 63 种农药残留 [J]. 中国酿造, 2021, 40(3): 170-176.
- [39] 朱作为, 罗晨媛, 曹珺, 等. 气相色谱-三重四极杆-串联质谱法测定莲子中 59 种农药残留 [J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(16): 6505-6512.
- [40] 邓俊杰. 气相色谱-三重四极杆串联质谱法同时测定太子参中 34 种农药残留 [J]. 中国现代应用药学, 2021, 38(7): 845-850.
- [41] 李福敏, 邵林, 杨艳华, 等. 基于 QuEChERS-GC-MS/MS 同时测定西红柿中 9 种有机磷农药残留 [J]. 云南民族大学学报: 自然科学版, 2021, 30(2): 130-134.
- [42] 杨志敏, 张文, 吴福祥, 等. 气相色谱-三重四极杆质

- 谱动态多反应监测模式测定枸杞干果中 118 种农药残留 [J]. 色谱, 2021, 39(6): 659-669.
- [43] 张权, 毕珊, 吴玉田, 等. Sin-QuEChERS Nano 净化柱结合气相色谱-串联质谱法快速筛查石斛中 84 种农药残留 [J]. 色谱, 2022, 40(6): 565-575.
- [44] 梁伟华, 张健玲, 伍长春, 等. 基于 QuEChERS 结合气相色谱-质谱测定新会柑(陈皮)及其制品中 8 种拟除虫菊酯残留 [J]. 现代食品, 2022(7): 168-171.
- [45] Ji C, Xiao L, Wang X Y, *et al.* Simultaneous determination of 147 pesticide residues in traditional Chinese medicines by GC-MS/MS [J]. *ACS Omega*, 2023, 8(31): 28663-28673.
- [46] Yang S H, Shin Y, Choi H. Simultaneous analytical method for 296 pesticide multiresidues in root and rhizome based herbal medicines with GC-MS/MS [J]. *PLoS One*, 2023, 18(7): e0288198.
- [47] 张秋萍, 王春民, 吴春霞, 等. 气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定食药同源物质中 10 种农药残留 [J]. 现代食品, 2023, 29(19): 204-207.
- [48] 王玮, 赵莹, 郭蓉, 等. QuEChERS-三重四极杆-气质联用法测定西洋参中 227 种农药残留 [J]. 药物分析杂志, 2023, 43(11): 1897-1908.
- [49] 阙秋燕, 高平, 陈日檬. GC-MS 法测定化橘红、陈皮、佛手有机磷农药残留 [J]. 广东化工, 2023, 50(15): 154-156.
- [50] 赵志磊, 孙鸣, 刘冬冬, 等. 气相色谱-串联质谱法测定菊花中 29 种农药残留量的不确定度评价 [J]. 河北大学学报: 自然科学版, 2024, 44(2): 146-155.
- [51] 田丽, 胡佳薇, 尹丹阳, 等. 气相色谱-三重四极杆质谱法测定黄芪中 42 种农药残留 [J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(7): 225-233.
- [52] 宋莹莹, 李健豪, 郭畅冰, 等. 气相色谱-串联质谱法同时测定人参中 33 种农药残留量的不确定度评定 [J]. 数理医药学杂志, 2024, 37(5): 323-333.
- [53] 曹桂红, 刘璐, 许波, 等. 全自动固相萃取结合气相色谱-串联质谱法快速测定石斛中 62 种常用农药残留 [J]. 化学研究与应用, 2024, 36(5): 1127-1136.
- [54] Cutillas V, Fernández-Alba A R. Analysis by LC-MS/MS of polar pesticides in fruits and vegetables using new hybrid stationary phase [J]. *MethodsX*, 2021, 8: 101306.
- [55] 钟冬莲, 汤富彬, 莫润宏, 等. 分散固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定铁皮石斛中 8 种有机磷农药残留 [J]. 分析试验室, 2017, 36(5): 447-451.
- [56] 虞淼, 姚芳, 张寒, 等. 液相色谱-串联质谱法测定中药材浙八味中 30 种有机磷农药残留 [J]. 农药学报, 2022, 24(3): 591-600.
- [57] Xu Z L, Li L, Xu Y, *et al.* Pesticide multi-residues in *Dendrobium officinale* Kimura et Migo: Method validation, residue levels and dietary exposure risk assessment [J]. *Food Chem*, 2021, 343: 128490.
- [58] Hou Z G, Hou X G, Wei L P, *et al.* Degradation and residues of mandipropamid in soil and ginseng and dietary risk assessment in Chinese culture [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2023, 30(10): 26367-26374.
- [59] 杨如箴, 王金花, 张蓉, 等. 凝胶渗透色谱净化超高效液相色谱-串联质谱法检测甘草及其提取物中的 11 种氨基甲酸酯类农药残留 [J]. 色谱, 2010, 28(8): 769-775.
- [60] 彭晓俊, 伍长春, 梁伟华, 等. 气相色谱-质谱法测定陈皮及其制品中的三氯杀螨醇和拟除虫菊酯残留量 [J]. 理化检验: 化学分册, 2017, 53(7): 848-854.
- [61] 朱仁愿, 陈婷, 闫君, 等. 不同前处理方式结合超高效液相色谱-串联质谱法测定当归中 30 种禁用农药残留量 [J]. 理化检验: 化学分册, 2022, 58(10): 1170-1177.
- [62] Liu J, Tong L, Li D X, *et al.* Comparison of two extraction methods for the determination of 135 pesticides in *Corydalis Rhizoma*, *Chuanxiong Rhizoma* and *Angelicae Sinensis Radix* by liquid chromatography-triple quadrupole-mass spectrometry. Application to the roots and rhizomes of Chinese herbal medicines [J]. *J Chromatogr B*, 2016, 1017: 233-240.
- [63] 郭丽丽, 赵悠悠, 花锦, 等. SinChERS-液质联用分析远志与葛根药材中的农药残留 [J]. 中药材, 2019, 42(4): 747-753.
- [64] 卢娜, 刘磊, 李娜, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定八角中甲霜灵和抗蚜威的残留量 [J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(6): 1743-1748.
- [65] 刘志荣, 张明童, 谢楠, 等. 改进 QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定甘草中 86 种农药残留 [J]. 质谱学报, 2020, 41(6): 624-636.
- [66] 谢楠, 张明童, 刘志荣, 等. 改进 QuEChERS/超高效液相色谱-串联质谱法同时测定当归中 86 种农药残留 [J]. 化学试剂, 2021, 43(2): 196-203.
- [67] 扈斌, 谢瑜杰, 蒋康丽, 等. QuEChERS 结合高效液相色谱三重四极杆串联质谱法测定花椒中 191 种农药残留 [J]. 分析试验室, 2021, 40(10): 1154-1165.
- [68] Fan X Y, Tang T, Du S, *et al.* Simultaneous determination of 108 pesticide residues in three traditional Chinese medicines using a modified QuEChERS mixed sample preparation method and HPLC-MS/MS [J]. *Molecules*, 2022, 27(21): 7636.
- [69] 刘志荣, 刘东升, 张明童, 等. QuEChERS 净化-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定黑枸杞中 46 种农药残留量 [J]. 理化检验: 化学分册, 2022, 58(10): 1144-1153.

- [70] 魏丹, 国明. 磁性亲水亲脂平衡萃取材料辅助基质固相分散萃取-高效液相色谱-串联质谱法同时测定中药材中 76 种农药残留 [J]. 色谱, 2022, 40(4): 313-322.
- [71] Li R X, Li M M, Wang T, *et al.* Screening of pesticide residues in Traditional Chinese Medicines using modified QuEChERS sample preparation procedure and LC-MS/MS analysis [J]. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*, 2020, 1152: 122224.
- [72] 张金环, 程艳宇, 李桂红, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定生姜中多种农药及代谢物残留 [J]. 世界农药, 2023, 45(5): 31-37.
- [73] 张念洁, 郭紫薇, 郭航宏. 改进的 QuEChERS 结合高效液相-质谱法同时检测人参中 13 种农药残留 [J]. 食品安全导刊, 2023(20): 74-78.
- [74] 程似锦, 李恒, 谢裕. UPLC-MS/MS 法测定加味藿香正气丸中 29 种禁用农药残留 [J]. 广东化工, 2023, 50(18): 159-164.
- [75] 李纯, 黄志星, 栗建明, 等. UPLC-MS/MS 联合 m-PFC 测定罗汉果中 60 种农药残留量 [J]. 中国现代中药, 2024, 26(8): 1382-1391.
- [76] 夏宝林, 张亚清, 殷晶晶, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定枸杞子中 65 种农药残留 [J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(1): 110-119.
- [77] Ferrer I, Thurman E M. Liquid chromatography/time-of-flight/mass spectrometry (LC/TOF/MS) for the analysis of emerging contaminants [J]. *Trac Trends Anal Chem*, 2003, 22(10): 750-756.
- [78] Saito-Shida S, Hamasaka T, Nemoto S, *et al.* Multiresidue determination of pesticides in tea by liquid chromatography-high-resolution mass spectrometry: Comparison between Orbitrap and time-of-flight mass analyzers [J]. *Food Chem*, 2018, 256: 140-148.
- [79] 谢昊臻, 胡婷婷, 王佳慧, 等. 基于高分辨质谱技术的植物源性药食同源特色农产品中 10 种农药残留的测定和快速筛查 [J]. 化学试剂, 2022, 44(2): 266-272.
- [80] Gómez-Ramos M M, Ucles S, Ferrer C, *et al.* Exploration of environmental contaminants in honeybees using GC-TOF-MS and GC-Orbitrap-MS [J]. *Sci Total Environ*, 2019, 647: 232-244.
- [81] 常巧英, 杨志敏, 白若镔, 等. GC/LC-Q/TOF MS 测定当归中农药残留及膳食风险评估 [J]. 分析测试学报, 2024, 43(2): 292-300.
- [82] 刘永强, 刘胜, 许文娟, 等. 超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法快速筛查姜和葱中 44 种农药残留 [J]. 色谱, 2017, 35(9): 941-948.
- [83] 曹桂红, 王兴宁, 黄春青, 等. 气相色谱-四极杆-飞行时间质谱法快速筛查黄芩药材中 27 种除草剂残留 [J]. 时珍国医国药, 2018, 29(8): 1833-1836.
- [84] Chang Q Y, Ge L J, Li J, *et al.* Automated QuEChERS for the determination of 482 pesticide residues in *Radix Codonopsis* by GC-Q-TOF/MS and LC-Q-TOF/MS [J]. *Anal Methods*, 2021, 13(46): 5660-5669.
- [85] 王思威, 孙海滨, 刘艳萍, 等. 高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱技术非靶向快速筛查荔枝花、蜂巢和蜂蜜中农药 [J]. 食品科学, 2021, 42(20): 310-315.
- [86] Zhang H Y, Chang Q Y, Yang F, *et al.* Magnetic graphitized carbon black based on crystal growth method combined with high-resolution mass spectrometry for screening of 300 pesticide residues in *Radix Codonopsis* and *Angelica sinensis* [J]. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*, 2023, 1226: 123788.
- [87] Zhang H Y, Chang Q Y, Li J, *et al.* A liquid chromatography-time-of-flight/mass spectrometry method for analysis of pesticides and transfer behavior in *Radix Codonopsis* and *Angelica sinensis* decoctions [J]. *Anal Methods*, 2023, 15(17): 2121-2131.
- [88] Shi Y, Jin H F, Ma X R, *et al.* Highly sensitive determination of multiple pesticide residues in foods by supercritical fluid chromatography coupled with ion mobility quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. *Food Res Int*, 2024, 175: 113769.
- [89] Mol H G J, Tienstra M, Zomer P. Evaluation of gas chromatography-electron ionization-full scan high resolution Orbitrap mass spectrometry for pesticide residue analysis [J]. *Anal Chim Acta*, 2016, 935: 161-172.
- [90] 沈佳琪, 梁力文, 刘小康, 等. 基于 UHPLC-Q-Orbitrap/MS 表征竹叶石膏汤物质基准化学成分 [J]. 质谱学报, 2023, 44(5): 614-623.
- [91] Wu X Q, Li T M, Feng H L, *et al.* Multi-residue analysis of 206 pesticides in grass forage by the one-step quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method combined with ultrahigh-performance liquid chromatography quadrupole orbitrap mass spectrometry [J]. *J Sep Sci*, 2022, 45(14): 2520-2528.
- [92] 吴炎培, 原文鹏, 胡新华, 等. 气相色谱-静电场轨道阱质谱在食品和药品分析中的研究进展 [J]. 药物分析杂志, 2024, 44(1): 1-10.
- [93] Zhou H, Cao Y M, Miao S, *et al.* Qualitative screening and quantitative determination of 569 pesticide residues in honeysuckle using ultrahigh-performance liquid chromatography coupled to quadrupole-Orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2019, 1606: 460374.
- [94] Wang J, Leung D, Chow W, *et al.* UHPLC/ESI Q-orbitrap quantitation of 655 pesticide residues in fruits and vegetables-a companion to an nDATA working flow [J]. *J*

- AOAC Int, 2020, 103(6): 1547-1559.
- [95] Hakme E, Poulsen M E. Evaluation of the automated micro-solid phase extraction clean-up system for the analysis of pesticide residues in cereals by gas chromatography-Orbitrap mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2021, 1652: 462384.
- [96] Meng Z J, Li Q, Cong J H, *et al.* Rapid screening of 350 pesticide residues in vegetable and fruit juices by multi-plug filtration cleanup method combined with gas chromatography-electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. *Foods*, 2021, 10(7): 1651.
- [97] Pang X, Qiu J, Zhang Z Y, *et al.* Wide-Scope Multi-residue analysis of pesticides in beef by gas chromatography coupled with quadrupole Orbitrap mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2023, 407: 135171.
- [98] Wang Y Y, Meng Z J, Su C Y, *et al.* Rapid screening of 352 pesticide residues in *Chrysanthemum* flower by gas chromatography coupled to quadrupole-orbitrap mass spectrometry with sin-QuEChERS nanocolumn extraction [J]. *J Anal Methods Chem*, 2022, 2022: 7684432.
- [99] 陈超, 潘佳钊, 刘舒芹, 等. 基质辅助激光解吸电离-傅里叶变换离子回旋共振质谱法快速测定蔬菜中百草枯与敌草快 [J]. *分析测试学报*, 2021, 40(5): 684-689.
- [100] 张蓉, 陈跃, 郑培, 等. 凝胶渗透色谱-气相色谱-离子阱质谱法测定桔梗原药和当归提取物中 101 种农药残留 [J]. *色谱*, 2023, 41(2): 178-186.
- [101] Tata A, Pallante I, Zacometti C, *et al.* Rapid, novel screening of toxicants in poison baits, and autopsy specimens by ambient mass spectrometry [J]. *Front Chem*, 2022, 10: 982377.
- [102] Liu W, Chen Y J, Yin X R, *et al.* A rapid and on-site detection of pesticide residue from fruit samples based on surface swab-electrospray ionization-ion mobility spectrometry [J]. *Microchem J*, 2022, 182: 107919.
- [103] Wang L, Zhao P Y, Zhang F Z, *et al.* Direct analysis in real time mass spectrometry for the rapid identification of four highly hazardous pesticides in agrochemicals [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2012, 26(16): 1859-1867.
- [104] 宫小明, 李凯, 华萌萌, 等. 固相微萃取结合敞开式离子化质谱在食品中有害药物检测领域的应用进展 [J]. *药物分析杂志*, 2022, 42(3): 370-379.
- [105] 王佳琴. 基于实时直接分析质谱的绿色高效样品前处理技术 [D]. 南京: 南京师范大学, 2020.
- [106] 王赵, 王莹, 郑征伟, 等. 采用 APGC-QTOF 建立中药材中 71 种常见农药的快速筛查法 [J]. *药物分析杂志*, 2018, 38(12): 2152-2159.
- [107] 陈黎明, 陈洁, 张晓丹. 气相色谱-串联质谱法结合 QuEChERS 法快速检测中药中 50 种农药残留 [J]. *中草药*, 2023, 54(8): 2596-2606.
- [108] 窦亚洁, 刘慧, 李晓萌, 等. 中药中外源性有害物的残留现状及风险评估的研究进展 [J]. *中草药*, 2023, 54(2): 396-407.

[责任编辑 赵慧亮]