

综述

高分辨质谱在食品农药残留分析领域的应用进展

韩璐¹, 陆金梅², 陈达炜¹, 李荷丽¹, 苗虹¹

(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. 吉林大学第四医院药学部, 吉林 长春 130011)

摘要: 高分辨质谱技术在农药残留分析领域的研究已经显示出极大的发展潜力。本文对目前应用于农药残留分析的两种高分辨质谱技术, 飞行时间质谱法(TOF-MS)和傅里叶变换静电场轨道阱质谱(FT Orbitrap-MS)在食品农药残留分析领域的应用进行了综述, 并简要阐述了高分辨质谱技术较低分辨质谱技术在痕量分析中的优势, 同时对高分辨质谱技术在农药残留分析研究领域的发展前景进行了展望。

关键词: 高分辨质谱; 飞行时间质谱; 傅里叶变换静电场轨道阱质谱; 农药残留; 食品安全; 综述

中图分类号: R155; O657.63; O657.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-8456(2015)05-0594-05

DOI: 10.13590/j.cjfh.2015.05.024

Progress of the application of high-resolution mass spectrometry techniques in the field of pesticide residue analysis in food-based matrices

HAN Lu, LU Jin-mei, CHEN Da-wei, LI He-li, MIAO Hong

(Key Laboratory of Food Safety Risk Assessment of Ministry of Health, China

National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100021, China)

Abstract: In the past few years, high-resolution mass spectrometry techniques have shown great potential development in the field of pesticide residue analysis. This paper reviews the current state-of-art of two main high-resolution mass spectrometry techniques, time-of-flight mass spectrometry and FT Orbitrap-MS, applied to the analysis of pesticides in food-based matrices. This review briefly expounds the advantages of high-resolution mass spectrometry techniques and the prospective of its future application in the field of pesticide residue analysis.

Key words: High-resolution mass spectrometry; time-of-flight mass spectrometry; FT Orbitrap-MS; pesticide residue; food safety; review

“民以食为天,食以安为先”,食品安全问题是一个攸关消费者健康和国家安全的重要问题。农业生产中农药的使用,一方面极大地提高了农作物的产量,但同时不可避免地会对环境产生污染;另一方面,由于农药的使用而在农产品上的残留问题也成为世界各国关注的食品安全问题之一。目前全球已注册的农药超过1400余种,其中常用的约500种^[1]。就农药残留问题,各国制定了越来越严格的农药最大残留限量(MRLs)。欧盟制定了食品中的515种农药的MRLs;日本除制定了500余种农药的MRLs之外,对于未制定MRLs的农药,按0.01 mg/kg的“一律标准”执行;我国食品安全国家

标准 GB 2763—2014《食品中农药最大残留限量》涉及农药387种,最大残留限量指标3650项。因此,在进出口贸易及保障国内民众食品安全过程中,多残留农药的快速筛查检测尤为重要^[2-4],而且随着质谱技术的快速发展,高分辨质谱技术在农药残留检测中的应用愈来愈多。

1 不同高分辨质谱在农药残留检测中的应用

飞行时间质谱(TOF-MS)、磁质谱(SECTOR-MS)、傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR-MS)和傅里叶变换静电场轨道阱质谱(FT Orbitrap-MS)^[5]是4种主要的高分辨质谱类型。由于质量分析器结构的不同,这些高分辨质谱仪在性能上有很大的差异。磁质谱稳定性好,但是速度较慢,一般应用于某些特定物质的分析,如持久性有机污染物等;FT-ICR-MS有超高的分辨率和高质量精度,但其价格昂贵、体积庞大、操作复杂,目前只为少数研究性实验室在大分子分析、气相离子反应动力学研究

收稿日期:2014-11-26

基金项目:十二五国家科技支撑计划(2012BAK01B01)

作者简介:韩璐 女 研究生 研究方向为营养与食品卫生学

E-mail:hl_hanlu0912@163.com

通讯作者:苗虹 女 研究员 研究方向为食品卫生

E-mail:miaoh@cfsa.net.cn

和复杂体系分析等领域中应用^[6];而 TOF-MS 和 FT Orbitrap-MS 则是目前作为常用的检测手段应用于农药残留分析的两种主要高分辨质谱技术。本文拟就上述两种质谱技术 TOF-MS 和 FT Orbitrap-MS 在食品样品农药残留分析中的应用进展进行评述。

1.1 TOF-MS 和 FT Orbitrap-MS

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,对分析对象理论上不存在质量范围限制^[7],将其与色谱仪联用后作为高分辨检测设备,已经在食品安全领域开始得到应用。目前被广泛应用于食品中已知目标化合物的分析和未知物筛查的 TOF-MS 技术包括液相色谱-飞行时间质谱(LC-TOF-MS)、气相色谱-飞行时间质谱(GC-TOF-MS)、液相色谱-四级杆-飞行时间质谱(LC-Q-TOF-MS)、全二维气相色谱-飞行时间质谱(GC × GC-TOF-MS)等^[8-10]。

Orbitrap 则是使离子围绕一中心电极的轨道旋转而捕获离子的装置,采用了静电场轨道阱作为离子的旋转振荡,是一种结合静电场离子阱和快速傅里叶变换技术的新型质谱,2000 年首次报道^[11],它没有 FT-ICR 所需要的超高磁场,也没有 FT-ICR 质谱维持超导磁体工作所需要的大量液氦和液氮的消耗,使维持仪器运转的过程简化,而且较大的降低了使用成本^[12],因此迅速得到商品化应用。

文献中的 TOF-MS 基本上都能达到 5 ppm 的质量精度和最高 15 000 FWHM 的分辨率^[13-16],其精确质量测定在复杂样品检测中有很好的选择性和灵敏度。而 FT Orbitrap-MS 则拥有 100 000 FWHM 的分辨率和 2 ~ 5 ppm 的质量精度,成功的把 FT-MS 小型化,在检测农药残留时可以降低复杂背景的干扰。FT Orbitrap-MS 由于其在分辨率上的优势,在分析复杂基质样品时相较于 TOF-MS 在前处理和方法优化方面会更节约时间。而 TOF-MS 能够达到 10 次/s 的采样速度在与超高效液相色谱(UHPLC)联用时则体现了其扫描速度的优势。由于 UHPLC 的峰宽一般为 2 ~ 5 s,因此质谱的速度至少需要达到 5 Hz,每个色谱峰才能采集到足够的点,而 FT Orbitrap-MS 的高分辨率会牺牲一定的扫描速度,所以在此情况下的分辨率优势不大^[17]。不过随着 FT Orbitrap-MS 技术的不断发展,相信扫描技术更快的仪器不久就能问世。

1.2 定性筛查及定量检测

Lacina 等^[18]利用超高效液相色谱-飞行时间质谱(UPLC-TOF-MS)技术建立了植物性食品中 212 种农药残留筛查方法,以高分辨技术作为支持,作者

应用简化的 QuEChERS 前处理方法分别对 4 种植物基质中的农药残留进行筛查和定量检测,样品匀浆后经乙腈提取,加入 4 g 硫酸镁和 1 g 氯化钠,混匀离心后取上清,过 0.2 μm 滤膜后即可上机检测, UPLC-TOF-MS 在分辨率为 10 000 FWHM 时,在样品中检出超过约 96% 的目标农药品种,质量误差小于 3 ppm。Picó 等^[19]采用超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱(UPLC-Q-TOF-MS)技术对挑中未知的农药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。吴斌等^[20]则采用高效液相色谱/四级杆-离子阱轨道质谱(UPLC/ESI Q-Orbitrap MS)技术建立了快速筛查辣椒、青花菜、脱水土豆、大豆、绿茶和大蒜中 96 种农药残留的方法,实际样品经加酸乙腈提取,采用全扫描和正、负离子切换模式进行测定,通过提取一级质谱的精确质量数进行定性,自动触发二级全扫描质谱进一步提高定性的准确性,所有样品基质与标准品的二级质谱图碎片质量数和丰度基本一致。Gómez-Pérez 等^[21]采用超高效液相色谱-离子阱轨道质谱(UPLC-Orbitrap-MS)技术建立了蜂蜜中 350 余种农药的定性定量分析方法,样品经加酸乙腈提取后,应用 UPLC-Orbitrap-MS 技术,选择合适的分辨率经精确质量数定性,质量误差小于 3 ppm。

Soma 等^[22]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 LOQ 值都 < 10 μg/kg,回收率在 70% ~ 120% 之间,相对标准偏差(RSD) < 20%。Cervera 等^[23]采用 GC-TOF-MS 技术分析了蔬菜和水果中 55 种农药及其降解产物,大部分物质的回收率达到 70% ~ 120% 之间,方法的 LOQ 为 50 ~ 500 μg/kg, RSD < 20%。Elhanm 等^[24]采用 LC-TOF-MS 技术检测了橄榄油中 7 种农药残留,方法的 LOQ 值在 2.5 ~ 9 μg/kg 之间,回收率为 72.6% ~ 91.3%, RSD 为 5.3% ~ 14.2%。WANG 等^[25]将 UPLC/ESI Q-Orbitrap MS 技术应用于蔬菜和水果中 166 种农药残留的分析,其中约 150 余种农药的回收率在 81% ~ 110% 之间,92.1% ~ 97.6% 的农药精密度 ≤ 20%。

本实验室应用 UPLC-Q Orbitrap-MS 技术也开展了大量工作,在 2013 年将其作为筛查手段,参与 2013 年欧盟农药残留参比实验室组织的土豆样品的国际比对考核(EUPT-FV15),对考核样品土豆中 175 种农药残留进行定性分析,通过静电场轨道阱质谱全扫描获得农药的精确相对分子质量,以 FullScan/ddms 2 进行定性筛查从而完成对样品的

农药多残留的定性筛查确认。本实验室共从考核样品中定性筛查出17种农药残留,根据欧盟考核报告结果,本实验室在参加的考核实验室中,得到了满意的Z评分值^[26-27]。并以该技术为基础,结合同位素稀释技术,建立了红葡萄酒中18种农药残留的测定方法^[28],18种农药残留的LOD均可达到0.5 μg/kg,LOQ为1.0 μg/kg。空白红葡萄酒样品在1~40 μg/kg范围内的4个加标水平的平均回收率为85.4%~117.9%,RSD为0.5%~6.1%。

综上所述,TOF-MS和FT Orbitrap-MS与色谱技术联用后均适用于开发高通量、高灵敏度的农药多残留分析方法。TOF-MS是通过测定化合物的精确质量数来对其进行定性的同时,还可以进行定量分析,是应用于食品样品中已知目标物定性、定量检测和未知化合物筛查的有效方法之一^[29]。而FT Orbitrap-MS与UPLC联用,更利于快速灵敏地筛查和检测样品中的未知物,其超高的分辨率也保证了复杂样品分析时所需的高灵敏度和高特异性。因此目前市面上各大仪器公司均致力于将高分辨质谱技术应用于未知物质的高通量快速筛查及定量检测中,四级杆-飞行时间质谱(Q-TOF MS)在满足未知物快速定性筛查需求的同时,开发出一套专门设计用于非目标精确质量筛查的应用UNIFI,UNIFI可采集高分辨的、精确质量的LC-MS数据,并在单一软件环境中快速的对残留物进行确证和定量,使得科学家能够对更多样品中不断增加的残留物和污染物进行分析报告。Q-Exactive较好的将四极杆的母离子高性能选择性与高分辨的精确质量数的Orbitrap检测技术相结合^[30-31],能在单次分析中定性、定量检测复杂混合物中痕量水平的代谢物、污染物、肽类和蛋白质^[32-33]。与其他技术不同的是,该系统能够在不影响二级质谱(MS-MS)灵敏度、质量分辨率或定量重现性的情况下,获得可靠的分析结果。

1.3 农药残留质谱库建立

农药残留问题一直是各国及国际组织十分关注的食品安全的焦点之一,各国在严格限制高毒农药使用的同时,加强了农药最大残留限量标准的制定^[34]。而随着质谱技术的发展,通过质谱数据库的比对来查询和确认未知化合物变得相对简单易行。通过该技术实现未知农药的快速筛查是现阶段最有效的途径之一。目前市场上只有气相色谱-质谱技术(GC-MS)具有与之相匹配的商品化有机质谱数据库,包括美国国家标准研究所的NIST谱库(190 000余种化合物,220 000余张图谱)和Wiley质谱库(300 000余种化合物,400 000余张谱图),

而没有统一的、商品化的液相色谱质谱(LC-MS)数据库。但是各大仪器公司在软件开发时都保留了用户自建质谱库的功能。随着技术的发展,目前UPLC技术分离度高、重现性好,而TOF-MS也具有更高的质量数分辨率和扫描速度,全扫模式下能够在一次运行中实现几百种甚至上千种未知物质的同时筛查。所以基于以上的原因,本实验室利用Waters公司的Q-TOF仪器采用标准品信息构建了UPLC-TOF-MS农药快速筛查质谱数据库,首先,建立各农药的分子式数据库信息表,并指定离子加合物的类型和数量,设定了正模式下可能存在的H⁺、NH₄⁺和Na⁺3种加合物离子,其中化合物筛选的离子提取窗口宽度为5 ppm。然后,对于筛查到的可疑化合物进行同位素分布分析,或者通过与文献分析比对其二级质谱,从而完成对样品的农药多残留的定性筛查确认,该质谱库稳定性良好,在农药检测方面切实提高了本实验室的筛查能力的准确性和特异性^[35],为食品中农药多残留快速筛查检测提供技术支持。图1为农药快速筛查质谱数据库的建立流程。

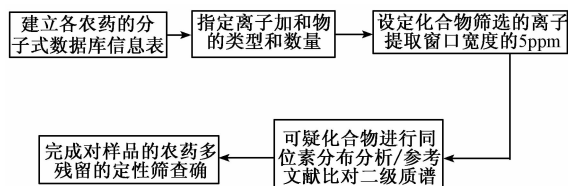


图1 农药快速筛查质谱数据库的建立流程
Figure 1 Process to establish a pesticides rapid screening database of MS

2 农药残留分析中高分辨质谱较低分辨质谱的优势及劣势

现阶段多农药残留检测大多使用经典的串联四极杆质谱,但高灵敏度的低分辨率串联质谱无法从根本上解决基质干扰的问题,而高分辨质谱的主要优势就在于分辨率高,扫描速度快,因此可以在极大的简化前处理过程的基础上解决基质干扰的问题^[36]。高分辨质谱同时可以进行精确质量测定,既可以获得化合物的分子离子信息,又可以在碰撞碎裂后获得丰富的碎片离子信息,在相关质谱数据库的基础上就可以的对未知物进行定性筛查,在农药未知物筛查领域较经典的串联质谱有着无可比拟的优势^[37-38]。

而目前高分辨质谱面临的主要问题是,一方面相较于低分辨的GC-MS和LC-MS来说高分辨质谱价格昂贵,在各个实验室普及度较低;另一方面,高分辨质谱在多残留定性筛查中虽能降低假阳性结

果^[39],但其定量灵敏度却不及三重四级杆质谱^[40-41],因此,使其在农药残留快速筛查检测领域受到一定的限制。

3 结论与展望

目前我国食品中农药残留问题日益严重,农残超标问题屡屡出现,但是,由于食物样品基质复杂性,在多组分残留分析中,低分辨质谱常出现假阳性,造成结果误判。而高分辨质谱的发展在很大程度上弥补了这个缺陷,被广泛应用于农药残留的快速筛查。同时高分辨质谱技术对于样品前处理技术的发展也起到了一定的推动作用,在进行多组分残留分析中,不再局限使用传统的固相萃取等技术,而是选择了近年来研发出的分散固相萃取法,其整个净化过程无需预淋洗、淋洗、洗脱等繁杂步骤,大大简化了整个前处理过程。

虽然高分辨质谱技术目前已经应用于农药的多残留快速筛查,但是,应用高分辨质谱技术进行多组分残留农药分析时通常选择的是全扫模式,在今后的方法开发中如果与 MS-MS 等模式相结合将会有效改善高分辨质谱在定量方面的缺陷。而目前高分辨质谱技术在蛋白质组学的研究领域应用比较广泛,在小分子化学污染物的分析应用上还相对较少,其良好的应用前景值得关注。

参考文献

- [1] Rao P S, Jessup R E, Daidson J M. Environmental chemistry of herbicides[M]. Boca Raton FL: CRC Press, 1988.
- [2] JIN B H, XIE L Q, GUO Y F, et al. Multi-residue detection of pesticides in juice and fruit wine; a review of extraction and detection methods [J]. Food Research International, 2012, 46 (1): 399-409.
- [3] Pasiias I N, Thomaidis N S. Determination of total arsenic, total inorganic arsenic and inorganic arsenic species in rice and rice flour by electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. Microchemical Journal, 2013, 108 (11): 1-6.
- [4] Disni D, Champika T, Azeez M, et al. A multinational joint project on the evaluation of residual pesticide analysis in tea in the Asia Pacific region [J]. Food Research International, 2013, 53 (2): 931-937.
- [5] 冯红,潘桂湘. 高分辨质谱在中药化学成分分析中的应用 [J]. 辽宁中医药大学学报, 2012, 14 (8): 40-42.
- [6] 王伟,蔡文生,邵学广. 傅立叶变换离子回旋共振质谱及其研究进展 [J]. 化学进展, 2005, 17 (2): 336-342.
- [7] Milagros M, Octavio M, JUAN F, et al. Accurate-mass databases for comprehensive screening of pesticide residues in food by fast liquid chromatography time-of-flight mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2008, 81 (3): 913-929.
- [8] Pakritsadang K, William E, Jon W, et al. Automated quechers tips for analysis of pesticide residues in fruits and vegetables by GC-MS [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61 (10): 2299-2314.
- [9] 刘晓亮,李雪生,潘灿平,等. 中草药中 13 种代表性农药多残留的分散固相净化与气相色谱-质谱法测定 [J]. 分析化学, 2013, 41 (4): 553-558.
- [10] 金芬,史晓梅,王静,等. 分散固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定水果中 19 种酸性农药 [J]. 分析化学, 2013, 41 (3): 354-359.
- [11] Makarov A. Electrostatically harmonic orbital trapping: a high-performance technique of mass analysis [J]. Analytical Chemistry, 2000, 72 (6): 1156-1162.
- [12] SUN L L, ZHU G J, Norman J. Comparison of the LTQ-Orbitrap Velos and the Q-Exactive for proteomic analysis of 1-1 000 ng RAW 264.7 cell lysate digests [J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2013, 27 (11): 157-162.
- [13] Thurman E M, Ferrer I, Zweigenbaum J A, et al. Discovering metabolites of post harvest fungicides in citrus with liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometry and ion trap mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2005, 1082 (1): 71-80.
- [14] Ferrer I, Thurman E M. Multi-residue method for the analysis of 101 pesticides and their degradates in food and water samples by liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2007, 1175 (1): 24-37.
- [15] 汪江山,赵欣捷,郑育芳,等. 超高效液相色谱/飞行时间质谱用于人参皂苷 Rg3 作用后大鼠尿液代谢物指纹图谱分析及标记物的鉴定 [J]. 色谱, 2006, 24 (1): 5-9.
- [16] 赵冰,沈学静. 飞行时间质谱分析技术的发展 [J]. 现代科学仪器, 2006, 16 (4): 30-33.
- [17] 夏曦,李晓薇,沈建忠,等. 液相色谱-高分辨质谱在兽药残留分析中的应用进展 [J]. 质谱学报, 2011, 32 (6): 333-339.
- [18] Lacina O, Urbanova J, Poustka J, et al. Identification/quantification of multiple pesticide residues in food plants by ultra-high-performance liquid chromatography-time-of-flight mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217 (5): 648-659.
- [19] Picó Y, Farré 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]. Journal of Chromatography A, 2007, 1176 (1/2): 123-134.
- [20] 吴斌,丁涛,柳茜,等. 高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱快速检测 6 种农产品中 96 种农药的残留量 [J]. 色谱, 2012, 30 (12): 1246-1252.
- [21] Gómez-Pérez M L, Plaza-Bolaños P, Romero-González R, et al. Comprehensive qualitative and quantitative determination of pesticides and veterinary drugs in honey using liquid chromatography-orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1248 (27): 130-138.
- [22] Soma D, Kaushik B, Sangram P, 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]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217 (24): 3881-3889.
- [23] Cervera M I, 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]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1244(29):168-177.
- [24] Elham S, NorKartini B, Radzi M, et al. Low temperature followed by matrix solid-phase dispersion-sonication procedure for the determination of multiclass pesticides in palmoil using LC-TOF-MS [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(2/3):1308-1313.
- [25] WANG J, Chow W, Leung D, et al. Application of ultra high-performance liquid chromatography and electrospray ionization quadrupole orbitrap high-resolution mass spectrometry for determination of 166 pesticides in fruits and vegetables [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry Agric*, 2012, 60(49):12088-12104.
- [26] EU Reference Laboratories for Residues of Pesticides. European proficiency test FV-15 [R]. http://www.eurl-pesticides.eu/docs/public/tmpl _ article . asp? LabID = 500&CntID = 861&Theme_ID = 1&Pdf = False&Lang = EN.
- [27] 陈达炜,高洁,苗虹,等.超高效液相色谱-高分辨质谱法快速筛查土豆中的多种农药残留[J].*分析化学*,2014,2(4):24.
- [28] 陈达炜,吕冰,苗虹,等.超高效液相色谱-同位素稀释高分辨质谱法测定红葡萄酒中的18种农药残留[J].*色谱*,2014,32(5):485-492.
- [29] Hugues H, Hamid R, Olaf S, et al. Comparison between a high-resolution single-stage Orbitrap and a triple quadrupole mass spectrometer for quantitative analyses of drugs [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2012, 26(5):499-509.
- [30] 王勇为,李秀琴,田进国. LTQ Orbitrap 组合式高分辨质谱仪对饲料中同分异构体除草剂残留的鉴定[J]. *环境化学*, 2010, 29(1):156-157.
- [31] 王勇为. 确证定量分析新工具-Thermo Scientific Q Exactive 台式四极杆-轨道阱高分辨质谱仪[J]. *新仪器新技术*, 2011(5):138-140.
- [32] Susan S B, Vasant R M, Matthew J S, et al. Analysis serum lipidomics profiling using LC-MS and high-energy collisional dissociation fragmentation; focus on triglyceride detection and characterization [J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83(17):6648-6657.
- [33] 郭延奎,吴明军,李文娟,等. Qexactive 四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱系统对丹皮酚经大鼠肝微粒体体外代谢产物的分析[J]. *分析化学*, 2013, 41(7):1074-1079.
- [34] HUANG J H, Fecher P, Ilgen G, et al. Speciation of arsenite and arsenate in rice grain-verification of nitric acid based extraction method and mass sample survey [J]. *Food Chemistry*, 2012, 130(2):453-459.
- [35] Cristiana C, Peter H, Richard J, et al. Quantification and screening of pesticide residues in food by gas chromatography-exact mass time-of-flight mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1166(1/2):152-162.
- [36] Dasheng L, XIN L Q, CHAO F, et al. Simultaneous determination of 45 pesticides in fruit and vegetable using an improved QuEChERS method and on-line gel permeation chromatography-gas chromatography/mass spectrometer [J]. *Journal of Chromatography B*, 2012, 895(1):17-24.
- [37] ZHANG F, YU C T, GUO Y L, et al. Rapid simultaneous screening and identification of multiple pesticide residues in vegetables [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 757(1):39-47.
- [38] Ferrer I, Thurman E M, Amadeo R F A, et al. Quantitation and accurate mass analysis of pesticides in vegetables by LC/TOF-MS [J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77(9):2818-2825.
- [39] Gallart O, Nuñez H, Moyano E, et al. Preventing false negatives with high-resolution mass spectrometry: the benzophenone case [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2011, 25(20):3161-3166.
- [40] Peter S, Gavin C. Development of a liquid chromatography-mass spectrometry method for the high-accuracy determination of creatinine in serum [J]. *Journal of Chromatography B*, 2003, 794(1):125-136.
- [41] Ganna F, Tomas R, Richard H, et al. Comparison of the quantitative performance of a Q-Exactive high-resolution mass spectrometer with that of a triple quadrupole tandem mass spectrometer for the analysis of illicit drugs in wastewater [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2013, 27(15):1751-1762.

· 资讯 ·

美国宣布实施食品安全现代化法案两项新规

美国食品药品监督管理局2015年9月10日宣布,最终确定《食品安全现代化法案》七大主要规则中的前两项规则。这两项规则,即关于《食品生产良好操作规范、危害分析和风险预防》、《动物饲料生产良好操作规范、危害分析和风险预防》。食品药品监督管理局认为,这是在预防食源性疾病、建立全国性综合食品安全体系方面迈出的重要一步。根据美国疾病控制与预防中心的最新数据,美国每年约有4800万人会得食源性疾病,约有128000人住院治疗,有约3000人死亡。公布最终确定的这两项规则是属于预防性控制规则,要求食品和饲料生产企业必须制定和实施的食品安全计划,确定产品生产中可能存在的潜在危险,采取预防措施并实施监测,以防止这些危害的发生。根据这些规则,FDA将能够对企业的安全体系进行评估,以防止问题出现,并能够在发生食品安全问题时做出反应。这些规则同样适用于美国进口的食品和饲料生产企业。

(相关链接:<http://www.chinabeverage.org/news.php?id=6966>)