

激光解吸介质阻挡放电电离质谱原位快速检测苹果表皮的农药残留

杨曼青, 陆 桥, Zenobi Renato, 杭 纬*

(厦门大学化学化工学院, 谱学分析与仪器教育部重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 本研究搭建了一台大气压激光解吸介质阻挡放电电离质谱 (laser desorption coupled dielectric barrier discharge ionization mass spectrometry, LD-DBDI-MS), 凭借 DBDI 源的高效、软电离特性, 显著提高了检测灵敏度。利用该装置对苹果表皮复杂基质中的痕量农药残留进行原位定性和半定量检测。通过标准品加入法, 建立了苹果表皮农药三环唑残留的标准定量曲线。苹果表皮三环唑的最低检测量低至 1 ng (相当于浓度为 130 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 远低于国标 GB 2763—2019 所规定的果蔬类三环唑的最大残留值 (2 mg/kg)。该方法灵敏度高、稳定性好, 无需样品前处理, 单个样品的检测 1 min 内便可完成, 因此 LD-DBDI-MS 可作为水果等复杂基质中农药分子超标的快速检测工具。

关键词: 激光解吸; 介质阻挡放电电离; 质谱; 农药残留; 原位检测

中图分类号: O 657.38 **文献标志码:** A

随着农业的快速发展以及新型农药的不断涌现, 农药在当前农业生产中得到愈加广泛地应用, 其对农作物的保护、增产作用是毋庸置疑的, 但由此带来的农药残留问题也越来越受到人们的广泛关注。长期食用农药残留超标食物, 会增加人体肝脏和肾脏的负担, 造成慢性甚至急性中毒。研究表明长期接触并使用农药会增加致癌、致畸性^[1-3]。根据农药的生物活性和具体的分析要求, 食品果蔬中农药的最大残留值 (maximum residue limit, MRLs) 从数百 ppb ($\mu\text{g}/\text{kg}$) 到几 ppm (mg/kg) 不等。我国已经对果蔬中农药的最大残留值进行了严格限制, 以此尽量减少农药带来的危害^[4]。

传统的农药检测方法主要是基于分离的气相色谱质谱联用技术 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[5] 和高效液相色谱-质谱联用技术 (high performance liquid chromatography-mass spectrometry, HPLC-MS)^[6], 它们可以精准实现对

收稿日期: 2020-06-28 录用日期: 2020-08-10

基金项目: 国家自然科学基金 (21874111, 21974116)

*通信作者: weihang@xmu.edu.cn

农药残留以及食品添加剂等的定量检测。近年来随着高分辨质谱以及串联质谱的引入，未知待测物定性识别难的障碍也已经被克服^[7]，并且已经发展成为当前各国农药残留检测的主要手段。但是这类方法往往需要对样品进行溶解、萃取、浓缩，甚至提纯等繁琐的前处理步骤，检测耗时长、成本昂贵；而且基于色谱分离的检测技术会不可避免地产生基质效应，影响检测结果的可靠性^[8]。因此迫切需要开发无需或仅需少量样品前处理步骤，高通量、低成本的方法，用于原位快速检测复杂基质表面的农药残留。

20 世纪 70 年代激光的问世有力地推动了质谱在表面分析科学的发展，激光解吸电离质谱（laser desorption ionization mass spectrometry, LDI-MS）凭借超快速、极微量、高通量、原位采样的优势已经被广泛应用于生命医学、材料分析、物质检测等领域^[9-11]。然而传统的 LDI-MS 技术对解吸分子的电离效率较低，进入 MS 的粒子绝大多数以中性分子形式存在，它们不但不能被检测器捕获，还容易沉积在质谱腔体内造成仪器污染。为了解决上述问题，近年来在激光解吸采样之后引入后电离装置，用以提高电离效率的尝试备受研究者的青睐。Herdering 等^[12]采用 213 nm Nd:YAG 紫外激光器耦合大气压化学电离源和轨道离子阱质谱，搭建了一台激光溅射大气压化学电离质谱（laser ablation atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, LA-APCI-MS），用于药片中主要成分咖啡因和对乙酰氨基酚的检测。周等^[13]采用 2940 nm 红外激光器耦合电喷雾（electrospray ionization, ESI）电离源以及飞行时间质谱，用于新鲜肉类的种类鉴定，并通过主成分分析以及偏最小二乘判别分析证明该方法准确性高，适用性强；张等^[14]人采用多波长可调激光器（355, 532, 1 064 nm）耦合实时直接分析（direct analysis in real-time, DART）电离源，构建了一台等离子体辅助多波长激光解吸电离质谱（PAMLDI-MS），成功用于检测颜料混合物、标准药物、茶叶萃取物等小分子。

介质阻挡放电电离（DBDI）是一种通过在介质相隔的两电极间施加交变电流，放电产生低温等离子体使周围气化的分子电离的技术。它可以在不加热样品的条件下对中性分子实现高效软电离^[15]，而且装置体积小，可以与任何大气压质谱直接连接，自 2007 年被清华大学张新荣课题组提出以来，被广泛应用于分析检测领域^[16-17]。本研究基于此搭建了一台激光解吸介质阻挡放电电离质谱（LD-DBDI-MS），它的主要优势在于：1）与传统的激光解吸后电离技术相比，该装置不需要溶剂以及额外气体辅助电离，降低了装置复杂性；2）将介质阻挡放电毛细管与质谱毛细管接口直接相连，显著提高了电离、传输效率以及检测信号的稳定性。本研究利用该装置对苹果表皮复杂基质中的农药残留进行原位定性和半定量检测，结果表明该方法稳定、灵敏，能够作为苹果表皮复杂基质中农药残留超标检测的工具。

1 仪器与方法

1.1 试剂

三环唑 (98%) ($C_9H_7N_3S$, $M_w = 189.25$)、抑霉唑 (98%) ($C_{14}H_{14}Cl_2N_2O$, $M_w = 297.18$) 均购买自北京伊诺凯试剂公司, 乙醇 (99.99%, C_2H_6O) 购自国药集团化学试剂有限公司。实验所用农药和乙醇均为分析纯, 使用前没有进一步纯化。实验所用的蒸馏水均产自 Milli-Q 超纯水系统 (Millipore, 美国)。

1.2 样品制备

农药标准品水溶液的制备: 分别称取 10 mg 三环唑、抑霉唑标准品溶解于 10 mL 乙醇中, 配制成 1 000 mg/L 的储备液 4 °C 冷藏待用, 用去离子水稀释储备液获得其他浓度的标准液。移取 2 μ L 特定浓度的农药标准液点在洁净的载玻片上, 室温下晾干, 用双面胶将载玻片固定于样品靶上等待分析。除另有说明, 本文所述的所有农药残留的浓度均表示干燥前溶液中农药的质量浓度 (mg/L 或 μ g/L)。

真实样品的制备: 苹果 (购买自厦门大学附近超市) 用去离子水仔细清洗 3 次, 自然晾干后用铅笔在苹果表皮标记出 2.5 cm \times 2.5 cm 的区域, 采用 10 μ L 的 GC 注射器向该区域均匀添加 10 μ L 特定浓度的三环唑标准溶液, 自然风干, 切下厚度约 1 mm 的果皮, 用双面胶固定于样品靶上进行检测。

1.3 DBDI 离子源

DBDI 装置工作原理在之前的文献[18-19]中已有详细介绍。一根石英玻璃毛细管 (I.D. 0.7 mm, O.D. 1.0 mm) 被连接到质谱 (毛细管) 入口, 质谱仪内恒定的低压保证了毛细管 1.37 L/min 的空气固定流量。石英毛细管中水平插入一根长 23 mm 的不锈钢毛细管 (I.D. 0.5 mm, O.D. 0.6 mm) 作为接地电极, 一个长 5 mm 包裹在石英毛细管周围的铜环 (I.D. 1.0 mm) 作为高压电极。样品以及空气在质谱仪的负压作用下直接从不锈钢毛细管被吸入 DBDI 源。在两电极间施加约 3 kV、40 kHz 的正弦调制交流电, 石英毛细管内由介质阻挡放电激发产生等离子体, 电离通过的空气以及待测分子, 无需额外气体辅助电离。石英玻璃毛细管外部采用聚氯乙烯/聚四氟乙烯外壳包裹, 以确保操作人员的安全。

1.4 激光解吸系统

采用输出波长为 532 nm 灯泵紧凑型电光调 Q 激光器 penny-A-100 (鞍山紫玉激光科技有限公司) 作为解吸采样源。激光脉冲重复频率为 10 Hz, 脉宽 10 ns, 能量 0~35 mJ 可调, 激光水平方向射出, 经反射镜反射光路改变 90°, 聚焦透镜到样品靶的距离为 10 cm, 使得

解吸光斑恰好竖直落在样品表面。样品靶以 15° 倾角朝向 DBDI 毛细管入口放置。手动微调样品靶，使得激光采样点到 DBDI 入口的距离固定为 2 mm，以保证最大数量的解吸分子被吸入 DBDI 毛细管，样品靶通过 x - y - z 三维移动平台精确控制（北京北光世纪仪器有限公司）。

1.5 质谱仪

本实验所用 MS 为一台高分辨四级杆飞行时间质谱（Q-TOF-MS, Impact II, 德国布鲁克公司）。移去质谱仪原本搭配的电喷雾离子源，将自制的 DBDI 源与 MS 入口相连接。MS 毛细管电压为 0 V，入口毛细管温度保持在 180 °C，管透镜补偿电压为 200 V。数据采集质量窗口设置为 $m/z=50\sim 1\ 300$ ，质量分辨率在 $m/z=190.03$ 处为 28 000。本研究中所有 MS 数据均在正离子模式下采集，使用 Quant Analysis version 4.3 软件(德国布鲁克公司)对采集到的数据进行后处理。水果表皮复杂基质中待测农药分子通过串联质谱（tandem mass spectrometry, MS/MS）进行定性识别。

2 结果与讨论

LD-DBDI-MS 装置原理示意图如图 1 所示，激光经聚焦透镜聚焦后从正上方竖直溅射样品靶上的待测物表面。DBDI 源与 MS 入口直接相连，空气作为载气，激光解吸的物质混入空气流以恒定的流速从不锈钢毛细管内电极直接进入 DBDI 源电离，电离后的分子被直接传送到质谱仪进行质量分析。

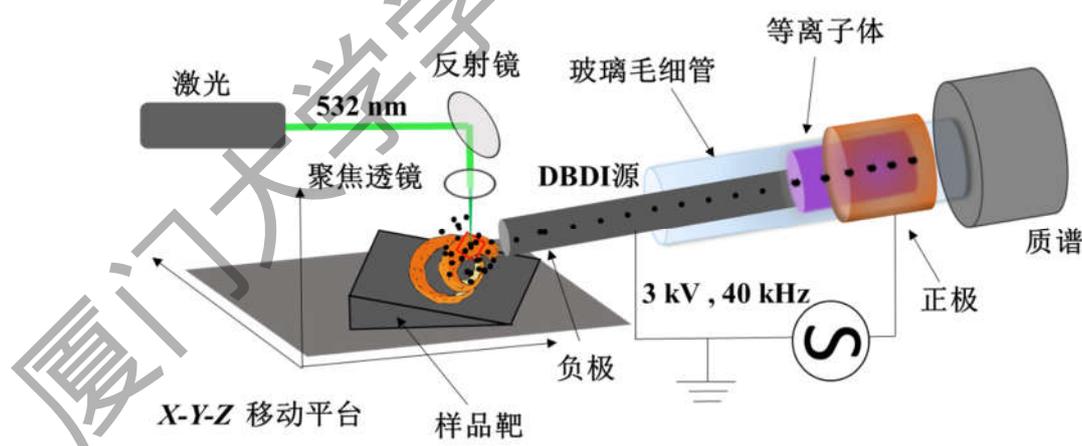


图 1 LD-DBDI-MS 的实验装置示意图

Fig .1 Schematic diagram of the LD-DBDI-MS

激光被誉为“一把锋利的刀”，无论待测物是液体还是固体，它都可以在短时间内将样品表面的物质解吸气化为羽状，但是气羽分子中被电离的粒子仅占千分之一左右甚至更低^[20]，因此为了高效利用“废弃”的中性粒子，本实验引入 DBDI 后电离装置。三环唑和抑霉

唑是两种内吸型广谱杀菌剂，毒性中等，药效持久，本研究以二者为模型分子进行实验。如图 2 所示，在其他条件完全一致的情况下分别采用 LDI-MS 和 LD-DBDI-MS 两种模式得到三环唑以及抑霉唑标准品水溶液（100 mg/L）残渣质谱图，可以明显看出当只使用激光解吸电离时， $[M+H]^+$ 的 $m/z = 190.04$ （三环唑质子化离子峰）和 M^+ 的 $m/z = 297.04$ （抑霉唑分子离子峰）信号均较弱，主要是因为激光更大程度上将待测分子解吸，而电离效率不足，使得进入 MS 的绝大多数粒子以中性形式存在，不能被检测器捕获因而信号较低。在激光解吸之后引入 DBDI 后电离装置，三环唑质子化离子峰强度提高了约 500 倍，抑霉唑分子离子峰提高约 100 倍。由此可见 DBDI 后电离装置可以高效电离激光解吸产生的中性粒子，使得质谱信号显著提升，同时在 LD-DBDI-MS 图谱中并未发现明显的待测物碎片峰，这也印证了 DBDI 软电离的特性。DBDI 对于两种待测分子的电离形式差异主要由于电离所载体气为空气，空气中含有大量水蒸气，经等离子体电离后能够形成水分子簇阳离子，三环唑分子中唑环氮原子是强质子化位点，容易接收水分子簇阳离子中的质子，发生质子转移反应，使得电离效率极大增强。抑霉唑分子的质子化位点相对较弱，更倾向于发生电荷转移反应，即等离子体使空气中的氮气分子电离产生 N_2^+ 阳离子，抑霉唑分子中的电子再被 N_2^+ 阳离子夺取，进而产生样品分子离子 M^+ 。

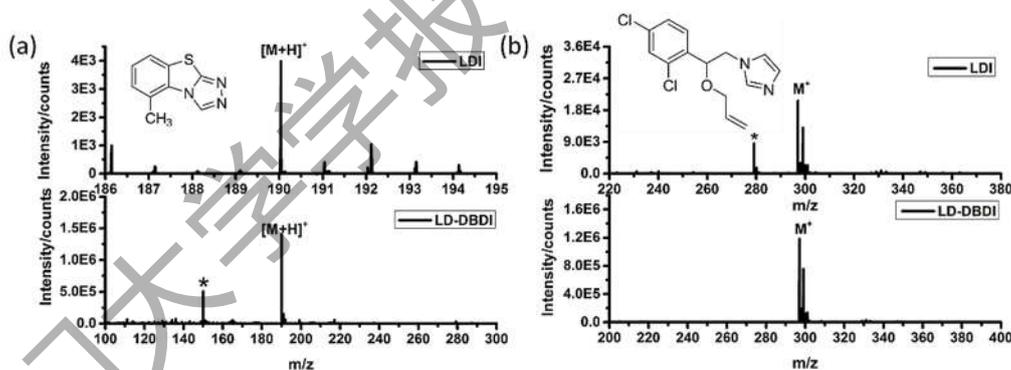


图 2 LDI-MS 与 LD-DBDI-MS 检测三环唑(a)以及抑霉唑(b)标准品残渣质谱信号对比

Fig. 2 Mass spectrometry comparison of residues of standard aqueous solution of tricyclazole (a) and imazalil (b) detected by LDI-MS and LD-DBDI-MS respectively

2.1 LD-DBDI-MS 检测农药标准品

首先依据三环唑质子化离子峰强度，优化实验参数。采用 $2 \mu\text{L}$ 浓度为 100 mg/L 的三环唑 ($[M+H]^+$ 的 $m/z = 190.04$) 标准品水溶液的点样残渣，探究了激光功率密度、激光溅射点与 DBDI 入口距离、样品靶与水平方向的倾斜角度对质谱信号的影响。由图 3(a)可知，三环

啞质子化离子峰信号强度会随着激光功率密度的增强先升高后降低，当功率密度达到 668 MW/cm² 时信号强度最高。这可能是因为随着激光功率密度增大，单次解吸样品的量增多，获取的信号强度增大；当激光功率密度过大时，样品溅射羽的扩散也随之变强，导致最终进入 DBDI 毛细管的气态样品浓度降低，检测信号下降。由羽状扩散动力学可知，激光采样点与 DBDI 入口的距离以及样品靶倾斜角度也会显著影响采样效率，进而影响信号强度，如图 3(b)所示，当激光采样点到毛细管入口的距离为 2 mm 时 MS 信号基本达到最强，继续缩小距离，MS 信号没有明显增强，但是激光采样点距离 DBDI 入口过近，存在灼蚀 DBDI 的风险，因此将最佳距离设定为 2 mm。样品靶与水平方向的夹角直接影响溅射羽的扩散方向，由图 3(c)优化曲线可知，样品靶与水平方向夹角为 15° 时检测信号最强，推测是因为解吸羽的扩散方向正好与 DBDI 入口最佳耦合，此时最大数量的解吸分子进入 DBDI 毛细管。因此后续实验均在激光功率密度为 668 MW/cm²，激光采样点与 DBDI 距离为 2 mm，样品靶与水平方向夹角为 15° 的条件下进行。

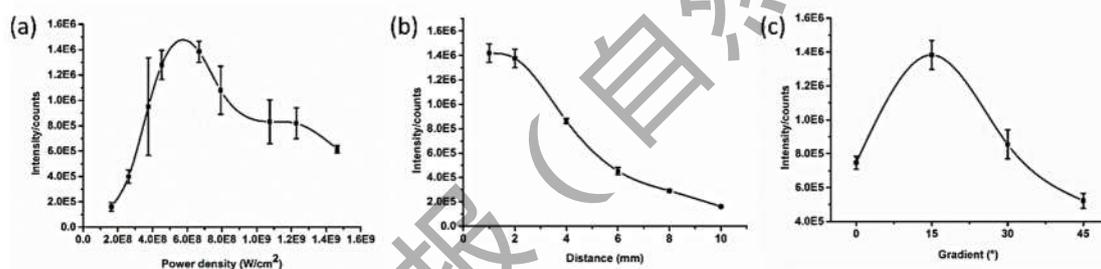


图 3 激光功率密度(a)，激光采样点与 DBDI 毛细管入口距离(b)，以及样品靶与水平方向倾斜角度(c)的优化曲线

Fig. 3 Optimization curve of laser power density (a), laser sampling point and DBDI capillary entrance distance (b), and sample stage tilt angle (c)

为了验证该装置的检测灵敏度以及信号稳定性，取 2 μL，浓度分别为 5，10，50，100，250 和 500 μg/L 的三环唑标准品水溶液以及 10，100，250，500 和 1000 μg/L 的抑霉唑标准品水溶液点在载玻片上，晾干后，每个浓度多次重复实验取平均值，建立了如图 4 (a)，4 (b) 所示的三环唑的质子化离子峰和抑霉唑分子离子峰信号强度与它们标准品水溶液浓度之间的线性标准曲线，基于 3 倍信噪比(S/N = 3)计算可得最低检测限分别低至 2 和 7 μg/L。为了评估该方法的绝对检测质量，取 2 μL 掺杂中性红的三环唑标准水溶液点在载玻片上，晾干后形成红色样斑。采用形状测量激光显微系统 (VK-X250K, Keyence, 日本) 表征样品斑点直径为 2 mm。经过激光单次溅射后再次表征采样点，如图 4(c)所示，中心 100 nm 的亮斑为激光溅射区域，外围直径为 300 μm 的稍亮区域为样品解吸区。基于最低检测限 2 μg/L

计算, 添加 2 μL 三环唑标准液, 即 4 ng, 样斑直径为 2 mm, 激光解吸直径为 300 μm , 因此该方法对三环唑标准品的绝对检测量低至 90 μg , 说明该方法具有高的检测灵敏度, 可用于痕量样品的检测。接着用 250 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的三环唑依次制样 30 个, 用以检验该方法的信号稳定性。如图 4(d)所示, 横坐标代表采样个数, 纵坐标为质谱信号, 红色曲线代表信号平均值, 由此可见本方法信号稳定性在可控范围之内 (RSD = 17.5%)。

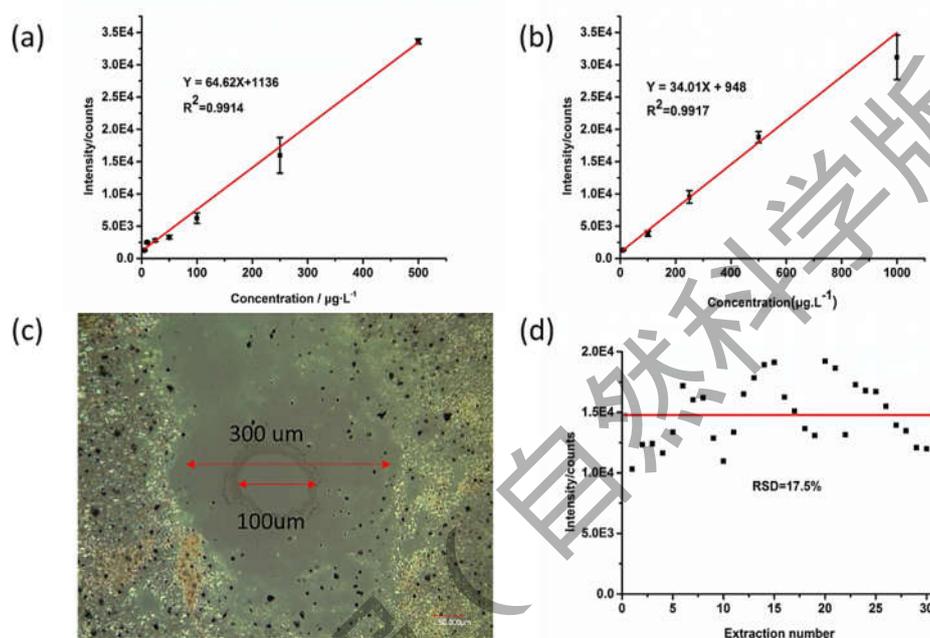


图 4 三环唑(a)和抑霉唑(b)的标准线性曲线, 显微镜下激光采样光斑图(c), 连续取样三环唑标准品水溶液重现性测试(d)

Fig. 4 Standard linear curve of tricyclazole, (a) and imazalil(b), optical image of the laser ablating spot (c), and reproducibility test of tricyclazole standard sample(d)

2.2 苹果表皮农药残留的原位检测

为了检验 LD-DBDI-MS 在实际样品中的定性和半定量分析检测能力, 采用标准加入法, 将已知量的三环唑和抑霉唑水溶液均匀添加到洁净的苹果表面, 用以模拟真实苹果表面的农药残留。将分别添加三环唑和抑霉唑的苹果表皮固定于样品靶上, 采用激光直接解吸采样。由于实际样品所得的 MS 图存在一定的基质背景, 为了准确辨别苹果表皮的三环唑残留分子信号, 接下来采用 MS/MS 进一步辨别复杂基质中的目标化合物。通过碰撞诱导解离 (collision induced dissociation, CID) 实验, 碰撞能量设置为 30 eV, 氮气作为碰撞气体, 质量窗口宽度为 ± 1 u。对三环唑质子化离子峰 $m/z = 190.04$ 进行碎片化, 如图 5(a)所示, 产生 $m/z = 163$, 136, 109 和 92 的碎片峰, 这与三环唑标准品以及文献报道三环唑的碎片离子峰完全一致^[21]。

本研究还对苹果表皮检测到的抑霉唑分子离子峰 $m/z = 297.04$ 进行碰撞诱导解吸实验, 产生 $m/z = 255$, 201 和 159 的抑霉唑特征碎片峰, 再次验证了该装置拥有复杂基质表面目标化合物特异性识别的功能。

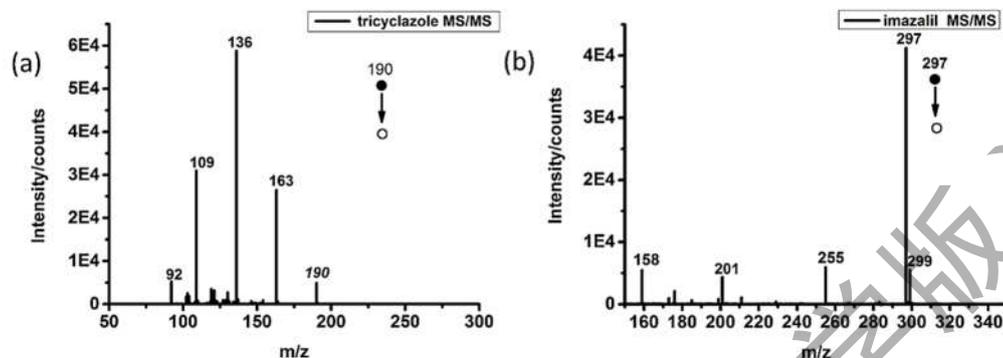


图 5 LD-DBDI-MS/MS 检测苹果表皮残留的三环唑(a)和抑霉唑(b)

Fig. 5 Analysis of tricyclazole (a) and imazalil (b) on apple peels by LD-DBDI-MS/MS

为了进一步检验该方法在实际样品中的检测精度, 用铅笔在未检测出外源物的苹果表面标记出 $2.5 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$ 的待测区域, 采用 $10 \mu\text{L}$ 的注射器向该区域均匀添加 $10 \mu\text{L}$ 浓度分别为 0.1, 0.5, 1, 10, 100 和 1 000 mg/L 的三环唑水溶液, 自然风干, 标记处的苹果皮直到检测时才被切下置于样品靶上进行检测, 以保证检测结果的最大真实性。将获得的三环唑的质子化离子峰 $m/z = 190.04$ 的信号强度与对应的添加浓度建立线性曲线, 每个浓度至少检测 5 次, 取平均值。所得的苹果表皮的三环唑残留线性曲线如图 6 所示, 最低检测限低至 0.1 mg/L , 并且真实样品在跨越 4 个数量级的浓度范围内 ($0.1 \sim 1\,000 \text{ mg/L}$) 具有良好的线性关系 ($R^2 = 0.9619$)。

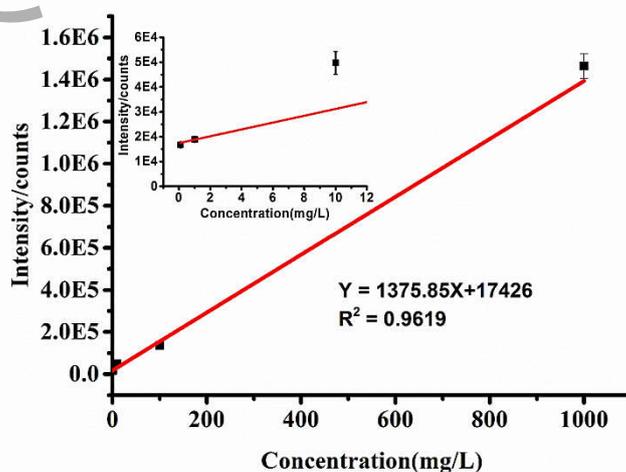


图 6 LD-DBDI-MS 法获得的苹果表皮三环唑质子化离子峰与浓度的线性曲线($n = 5$)

Fig. 6 Intensity-concentration curve of tricyclazole on apple peels by LD-DBDI-MS ($n = 5$)

苹果中农药残留的相对质量浓度计算方法采用如下公式:

$$c = \frac{m \frac{4\pi r^2}{S}}{M} \times 1000. \quad (1)$$

其中: C 为计算浓度, mg/kg ; m 为能够检测到的三环唑的质量, ng ; r 为苹果的半径, 约为 4 cm ; S 是待测苹果皮的面积, 6.25 cm^2 ; M 表示苹果的总质量, 250 g 。

当添加 $10\text{ }\mu\text{L}$ 0.1 mg/L 三环唑溶液 (相当于向待测苹果表皮添加 1 ng 的三环唑) 时, 可以获得确定的检测信号, 被认为是该方法在实际苹果表皮的最低检测质量。代入式 (1) 计算可得, 三环唑残留相对于整个苹果质量的浓度为 $130\text{ }\mu\text{g}/\text{kg}$ (这里将苹果视为圆形), 远低于中华人民共和国国家标准 GB 2763—2019 规定的三环唑果蔬类 MRL ($2\text{ mg}/\text{kg}$), 证明该方法能够作为苹果表皮农药残留超标快速检测的工具。

3 结 论

本研究采用激光解吸介质阻挡放电质谱 (LD-DBDI-MS) 结合标准品加入法, 建立了苹果表皮痕量农药残留的定性和半定量的检测方法。该实验将激光原位、快速、高通量取样的优势与介质阻挡放电高效、软电离的特性相结合, 实现了待测分子解吸与电离在时间和空间上的分离, 便于对两个过程进行分别优化, 并且基于主动毛细管进样的设计, 不需要额外的气体辅助电离, 同时使得电离、传输效率显著提高。该方法具有良好的稳定性 ($\text{RSD} = 17.5\%$) 以及高的灵敏度, 对于三环唑标准品水溶液的检测限可低至 $2\text{ }\mu\text{g}/\text{L}$, 实际样品苹果表皮三环唑的最低检测量低至 1 ng , 相当于 $130\text{ }\mu\text{g}/\text{kg}$, 远低于国标 GB 2763—2019 所规定的果蔬类三环唑最大残留值 ($2\text{ mg}/\text{kg}$), 而且在 $0.1\sim 1000\text{ mg}/\text{L}$ 跨越 4 个数量级的浓度范围内具有良好的线性关系 ($R^2 = 0.9619$)。与传统的基于色谱分离的技术相比, 该方法操作简单, 无需样品前处理, 1 min 之内即可实现对复杂基质中对残留农药分子的原位快速检测, 说明 LD-DBDI-MS 有望成为水果等农药残留超标的快速检测工具。

参考文献:

- [1] MARGNI M, ROSSIER D, CRETTEZ P, et al. Life cycle impact assessment of pesticides on human health and ecosystems[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2002, 93(1): 379-392.
- [2] DICH J, ZAHM S H, HANBERG A, et al. Pesticides and cancer[J]. *Cancer Causes & Control*, 1997, 8(3): 420-443.
- [3] LARSEN A E, GAINES S D, DESCHENES O. Agricultural pesticide use and adverse birth outcomes in the San Joaquin Valley of California[J]. *Nat Commun*, 2017, 8(1): 1-302.
- [4] 中华人民共和国国家卫生健康委员会. GB 2763-2019 食品安全国家标准-食品中农药最大残留限量[S]. 中华人民共和国国家标准, 2019.
- [5] ANGIONI A, DEDOLA F, GARAU V L, et al. Fate of iprovalicarb, indoxacarb, and boscalid residues in grapes and wine by GC-ITMS analysis[J]. *J Agric Food Chem*, 2011, 59(12): 6806-6812.
- [6] 叶江雷, 弓振斌, 林芳, 等. 茶叶中水胺硫磷、亚胺硫磷、甲基对硫磷和伏杀硫磷农药残留的高效液相色谱法测定[J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2007, 46(3): 0438-0479.
- [7] CABONI P, SARAIS G, ANGIONI A, et al. Liquid chromatography-tandem mass spectrometric ion-switching determination of Chlorantraniliprole and Flubendiamide in Fruits and Vegetables[J]. *J Agric Food Chem*, 2008, 56(17): 7696-7699.
- [8] GILBERT-LOPEZ B, GARCIA-REYES J F, Molina-Diaz A. Sample treatment and determination of pesticide residues in fatty vegetable matrices: A review[J]. *Talanta*, 2009, 79(2): 109-128.
- [9] GOLDA-CEPA M, AMINLASHGARI N, HAKKARAINEN M, et al. LDI-MS examination of oxygen plasma modified polymer for designing tailored implant biointerfaces[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(50): 26240-26243.
- [10] GUERREIRO T M, DE OLIVEIRA D N, FERREIRA M S, et al. High-throughput analysis by SP-LDI-MS for fast identification of adulterations in commercial balsamic vinegars[J]. *Anal Chim Acta*, 2014, 838: 86-92.
- [11] LAHIRI P, DHAWARE D, SINGH A, et al. Quantitation of neurotoxic metabolites of the kynurenine pathway by laser desorption ionization mass spectrometry (LDI-MS)[M]//*Methods in molecular biology*. United States: Springer, Vol. 1996, 2019:113-129.
- [12] HERDERING C, REIFSCHNEIDER O, WEHE C A, et al. Ambient molecular imaging by laser ablation atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry[J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2013, 27(23): 2595-2600.
- [13] ZHOU W, XIA L, HUANG C, et al. Rapid analysis and identification of meat species by laser-ablation

electrospray mass spectrometry (LAESI-MS)[J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2016, 30 (Suppl 1): 116-121.

[14] ZHANG J, ZHOU Z, YANG J, et al. Thin layer chromatography/plasma assisted multiwavelength laser desorption ionization mass spectrometry for facile separation and selective identification of low molecular weight compounds[J]. *Anal Chem*, 2012, 84(3): 1496-1503.

[15] GYR L, KLUTE F D, FRANZKE J, et al. Characterization of a nitrogen-based dielectric barrier discharge ionization source for mass spectrometry reveals factors important for soft ionization[J]. *Anal Chem*, 2019, 91(10): 6865-6871.

[16] NA N, ZHANG C, ZHAO M, et al. Direct detection of explosives on solid surfaces by mass spectrometry with an ambient ion source based on dielectric barrier discharge[J]. *J Mass Spectrom*, 2007, 42(8): 1079-1085.

[17] GUO C, TANG F, CHEN J, et al. Development of dielectric-barrier-discharge ionization[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2015, 407(9): 2345-2364.

[18] NUDNOVA M M, ZHU L, ZENOBI R. Active capillary plasma source for ambient mass spectrometry[J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2012, 26(12): 1447-1452.

[19] LUKAS B, PABLO M S, MARYIA M N, et al. Real-time breath analysis with active capillary plasma ionization-ambient mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2014, 8(2): 027102.

[20] DREISEWERD K. The desorption process in MALDI[J]. *Chem Rev*, 2003, 103(2): 395-426.

[21]周瑶,盛永刚,赵善贞,等.粮谷中三环唑残留量的检测方法研究[J].*中国粮油学报*, 2013, 28(12):102-105.

Laser desorption dielectric barrier discharge ionization mass spectrometry for rapid detection of pesticide residues on apple peels

YANG Manqing, LU Qiao, ZENOBI Renato, HANG Wei *

(Key Laboratory of Spectrochemical Analysis & Instrumentation, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The system of atmospheric pressure laser desorption dielectric barrier discharge ionization mass spectrometry (LD-DBDI-MS) was constructed. With the high efficiency and soft ionization characteristics of the DBDI source, the detection sensitivity was significantly improved. In addition, the device was used in in-situ qualitative and semi-quantitative detection of trace

pesticide residues on apple peels. The standard quantitative curve of tricyclazole residue on apple peels was established by adding the standard substance. The lowest tricyclazole concentration that could be detected with this system was 1 ng (equivalent to a concentration of ca. 130 $\mu\text{g}/\text{kg}$), which was far lower than the maximum residue value of tricyclazole (2 mg/kg) in fruits and vegetables stipulated in national standards of the People's Republic of China GB 2763-2019. The method has high sensitivity and good stability, and almost no sample pretreatment is required. The detection of a single sample can be completed within 1 min with this method, which can become a tool for detecting pesticide molecules in complex matrices such as fruit peels.

Keywords: laser desorption; dielectric barrier discharge ionization; mass spectrometry; pesticide residue; *in-situ* detection

廈門大學學報 (自然科學版)

厦门大学学报（自然科学版）