研究论文 DOI: 10.3724/SP.J.1123.2025.02001

羧基化多壁碳纳米管改进的 QuEChERS-气相色谱-串联质谱法同时检测蔬菜水果中 34 种农药及代谢物残留

张新中[1,2]，王雪梅[1,3]，陈 军[1]，张 震[1]，丁 辉[2]，杜新贞[1,3]，卢小泉[1,3]
（1. 高原交汇区水资源安全与水环境保护教育部重点实验室，西北师范大学化学化工学院，甘肃 兰州 730070；
2. 兰州市食品药品检验检测研究院，甘肃 兰州 730050；3. 甘肃省生物电化学与环境分析重点实验室，
甘肃 兰州 730070）

摘要：为了有效监测农药在蔬菜水果中的残留水平，降低样品基质对目标物的干扰，本研究建立了羧基化多壁碳纳米管（MWCNTs-COOH）改进的 QuEChERS 联合 GC-MS/MS 技术对蔬菜水果中 34 种农药及代谢物残留的高通量检测方法。通过优化前处理过程及色谱、质谱分析条件，确定了蔬菜水果中 34 种农药及代谢物的最佳检测条件。具体方法如下：蔬菜水果样品经研磨粉碎，加入陶瓷均质子及 QuEChERS EN-提取包，振荡离心后，取上清液转移至添加 10 mg MWCNTs-COOH 的净化管中，振荡离心后取 2 mL 上清液氮吹至近干，用含有内标的乙酸乙酯复溶，样品经 0.22 μm 尼龙微孔滤膜过滤后，经 Agilent HP-5MS UI 气相色谱柱（30 m×0.25 mm×0.25 μm）程序升温分离，GC-MS/MS 多反应监测（MRM）模式检测，基质匹配内标法定量。在优化的实验条件下，34 种农药及代谢物在相应的线性范围内呈良好的线性关系，相关系数均大于 0.997 4，此方法具有较低的检出限（LOD：0.023~0.817 μg/kg）和定量限（LOQ：0.077~2.696 μg/kg）。在低、中、高 3 个加标水平下，34 种农药及代谢物的加标回收率为 78.9%~104.5%，相对标准偏差（RSD）为 1.0%~7.8%。本方法净化效果显著，准确高效，适用于蔬菜水果中多组分农药及代谢物残留的检测。

关键词：羧基化多壁碳纳米管；QuEChERS；气相色谱-三重四极杆质谱法；蔬菜水果；农药及代谢物
中图分类号：O658 **文献标识码**：A

Simultaneous detection of 34 pesticide and metabolite residues in vegetables and fruits using improved QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry with carboxylated multi-walled carbon nanotubes

ZHANG Xinzhong[1,2], WANG Xuemei[1,3], CHEN Jun[1], ZHANG Zhen[1], DING Hui[2], DU Xinzhen[1,3], LU Xiaoquan[1,3]
(*1. Key Laboratory of Water Security and Water Environment Protection in Plateau Intersection, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China; 2. Lanzhou Institute for Food and Drug Control, Lanzhou 730050, China; 3. Key Laboratory of Bioelectrochemistry and Environmental Analysis of Gansu Province, Lanzhou 730070, China*)

Abstract: With the rapid advancement of industrialization, agricultural intensification, and urbanization, issues pertaining to environmental pollution and food safety have become increasingly prominent. The use of pesticides plays a vital role in augmenting agricultural yield and quality,

收稿日期：2025-03-29

* **通讯联系人**.E-mail：wangxuemei@nwnu.edu.cn.

基金项目：国家自然科学基金（22266031）；甘肃省高校产业支撑计划项目（2025CYZC-007）；甘肃省自然科学基金青年项目（23JRRA1472）；兰州市科技基金项目（2023-3-71，2023-3-42）.

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 22266031); Support Plan for College Industry of Gansu Province, China (No. 2025CYZC-007); Youth Project for Natural Science Foundation of Gansu Province, China (No. 23JRRA1472); Science and Technology Fund Project of Lanzhou, China (Nos. 2023-3-71, 2023-3-42).

thereby serving as a foundational element of modern agriculture. However, improper or excessive application can lead to pesticide residues, which pose a significant threat to ecological systems and human health. Therefore, it is essential to enhance the surveillance of pesticide residue levels and to pioneer novel, efficient analytical methodologies. Sample pretreatment constitutes a crucial stage in the detection pipeline. Consequently, the development of rapid, green, and efficient sample pretreatment techniques has advanced significantly and gained widespread application in recent years. To effectively monitor pesticide residues in fruits and vegetables while reducing matrix interference, we established a high-throughput method for detecting 34 pesticides and their metabolites. This method utilizes a modified QuEChERS approach with carboxylated multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs-COOH) as a clean-up sorbent, followed by analysis with gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). The detection conditions for 34 pesticide and metabolite residues in fruits and vegetables were established through the optimization of the pretreatment process, chromatographic conditions, and mass spectrometry parameters. Specifically, fruit and vegetable samples were homogenized and extracted using a commercial QuEChERS EN extraction kit. Following shaking and centrifugation, the supernatant was transferred to a purification tube containing 10 mg of MWCNTs-COOH. Subsequently, this supernatant was evaporated to near-dryness under a gentle stream of nitrogen, reconstituted in ethyl acetate containing an internal standard, and filtered through a 0.22 μm nylon membrane filter. The target substances were separated on a HP-5MS UI quartz capillary column (30 m×0.25 mm×0.25 μm) with a programmed temperature gradient, detected by GC-MS/MS in multiple reaction monitoring (MRM) mode, and quantified using a matrix-matched internal standard calibration method. A full scan was performed across an *m/z* range of 45–500. Retention times and characteristic fragment ions were identified using the NIST mass spectral library. The most intense fragment ion was selected as the precursor ion. Parameters including dwell time and collision energy were then optimized to select the optimal product ion for each transition. Acetonitrile was selected as the optimal extraction solvent, and 10 mg was determined to be the optimal dosage of MWCNTs-COOH for purification. Under the optimized conditions, all 34 pesticides and metabolites demonstrated good linearities within their respective concentration ranges, with correlation coefficients (R^2) greater than 0.997 4. The method demonstrated low limits of detection (LODs) and quantification (LOQs), ranging from 0.023 to 0.817 μg/kg and 0.077 to 2.696 μg/kg, respectively. At three spiked concentration levels (low, medium, and high), the recoveries for the 34 pesticides and metabolites ranged from 78.9% to 104.5%, with relative standard deviations (RSDs) of 1.0% to 7.8%. Additionally, matrix effects were evaluated for six types of fruits and vegetables at a spiked mass concentration of 0.2 μg/mL. The results indicated significant differences in matrix effects among the sample matrices. Chives exhibited the strongest matrix effect, followed by chili peppers and celery. Bananas, grapes, and peaches were the least affected. Overall, strong matrix effects were observed in over 20% of the analyte-matrix combinations, with vegetables generally exhibiting a stronger influence than fruits. The evaluation confirmed significant differences in matrix

引用本文：张新中，王雪梅，陈军，张震，丁辉，杜新贞，卢小泉. 羧基化多壁碳纳米管改进的QuEChERS-气相色谱-串联质谱法同时检测蔬菜水果中34种农药及代谢物残留. 色谱，2025，43(10)：1145-1153.

ZHANG Xinzhong, WANG Xuemei, CHEN Jun, ZHANG Zhen, DING Hui, DU Xinzhen, LU Xiaoquan. Simultaneous detection of 34 pesticide and metabolite residues in vegetables and fruits using improved QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry with carboxylated multi-walled carbon nanotubes. Chinese Journal of Chromatography, 2025, 43(10): 1145-1153.

effects for the target pesticides and metabolites across the various sample matrices. Consequently, a matrix-matched calibration method was employed for accurate quantification to correct for these effects. The developed method demonstrates high purification efficiency, accuracy, and reproducibility, rendering it highly suitable for the simultaneous determination of multiple pesticide and metabolite residues in fruits and vegetables.

Key words: carboxylated multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs-COOH); QuEChERS; gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (GC-MS/MS); vegetables and fruits; pesticides and metabolites

蔬菜水果是我国居民膳食结构中重要的组成部分,富含人体必需的维生素、无机盐和膳食纤维,具有极高的营养价值[1]。蔬菜水果不宜贮存且受病虫害侵袭严重,必须使用各类农药进行防治。近年来,农药滥用问题日渐突出,特别是禁用农药的乱用及多种农药的复配使用[2],使得农药及代谢物随着食物链在人体内蓄积,对人体健康造成极大威胁[3]。因此,必须加强对多农药残留的检测及长期监测。为加强农药残留风险管理,我国将相关标准统一合并后发布了《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》(GB 2763-2012),并先后对该标准进行了 5 次修订,现行版本为 2021 年 3 月发布的《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》(GB 2763-2021),该标准自 2021 年 9 月 3 日起正式实施,文中规定了 2,4-D 等 564 种农药在 376 种(类)食品中 10 092 项残留限量标准,其中蔬菜水果农药残留限量标准约占总数的 56%。日本和韩国规定了食品中部分化学物质的农药残留最大限量,对于未列出的化学物质或列出化学物质但没有制定食品限量的化学物质,则采用"一律限量",即 0.01 mg/kg。其他国家也相应制定了不同的限量标准。

农药残留检测技术作为保障食品安全的重要手段,必须具备准确性和安全性。目前,农药残留常用的检测方法主要有气相色谱法(GC)[4,5]、液相色谱法(HPLC)[6,7]、气相色谱-质谱法(GC-MS)和液相色谱-质谱法(HPLC-MS)[8-10]等。色谱法在单一农药或极性差异大的农药检测中发挥了重要作用,但随着检测农药种类的增加,色谱-质谱法灵敏度高、定性定量准确的优势更加明显。由于蔬菜水果中富含色素、脂肪、纤维素等杂质,对色谱信号峰易造成明显干扰,容易产生基质效应,因此,选择合适的前处理技术至关重要。目前,农药残留的前处理方法主要包括固相萃取法[11]、液液萃取法[12,13]、QuEChERS(quick、easy、cheap、effective、rugged、safe)法[14]等。传统的萃取方法需要较多的有机溶剂,且操作复杂,耗时长,相比之下,QuEChERS 法作为一种快速、简单、廉价、有效、耐用和安全的方法,消耗的溶剂较少,且萃取效率更高,已成为广泛使用的农药残留前处理技术[1,15]。与此同时,还具备配方可调整的灵活性,常用的净化材料主要有十八烷基键合硅胶(C_{18})、石墨化炭黑(GCB)、乙二胺-*N*-丙基硅烷(PSA)和碳纳米管等(CNTs)[16]。

CNTs 是具有特殊结构的碳材料,比表面积大,吸附能力优越,化学性质稳定,与传统的 GCB 相比,具备更强的杂质净化能力,且对农药及代谢物吸附能力低[17,18]。陈婷等[16]以 GMWCNTs 作为净化吸附剂,对肉桂、葛根等药食同源食品进行净化,有效去除了样品杂质;潘永波等[19]利用 NH_2-MWCNTs 对热带水果进行净化,农药回收率均大于 60%,性能良好。MWCNTs-COOH 是在原始 MWCNTs 的基础上,通过强酸氧化等方法引入了羧基(-COOH)官能团,从而改善了其在水中或其他溶剂中的溶解性和分散性,加强了反应活性,是一种新型净化材料[20]。本研究通过优化 MWCNTs-COOH 用量,建立了 MWCNTs-COOH 改进的 QuEChERS 联合气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)测定蔬菜水果中 34 种农药及代谢物(共分为 6 类:有机磷农药、有机氯农药、拟除虫菊酯类农药、二硝基甲苯胺类除草剂、二甲酰亚胺类杀菌剂、杂环类杀菌剂)残留的方法,考察了不同样品中农药及代谢物的基质效应,以期为农药多残留检测和食品安全监管提供技术支持。

1　实验部分

1.1　仪器、试剂与材料

Agilent 7890B+7000D 三重四极杆气相色谱-质谱仪(美国 Agilent 公司);Centrifuge 5810R 高速离心机(德国 Eppendorf 公司);VXR 涡旋振荡器(德

国 IKA 公司）；Milli-Q 超纯水机（美国 Millipore 公司）。

34 种农药及代谢物标准品和 1 种内标标准品（质量浓度均为 100 μg/mL，天津阿尔塔科技有限公司）。甲醇、乙腈、乙酸乙酯、丙酮、甲酸（色谱纯，德国 Merck 公司），MWCNTs-COOH（纯度>98%，中国科学院成都有机化学有限公司），陶瓷均质子（北京科德诺思技术有限公司），QuEChERS 提取包（美国 Agilent 公司），QuEChERS 净化管（天津博纳艾杰尔科技有限公司）。实际样品均购自本地超市。

1.2 标准溶液的配制

分别准确吸取 100 μL 34 种农药及代谢物标准品于 10 mL 容量瓶中，用乙酸乙酯稀释、定容并摇匀，配制成质量浓度为 1 μg/mL 的标准储备液，于 −20 ℃下冷冻保存。用空白基质提取液稀释标准储备液，配制成所需质量浓度的基质匹配混合标准溶液，进样测定。

1.3 实验方法

1.3.1 试样制备

取 500 g 样品可食部分，用粉碎机充分搅碎、混匀，得到试验所需样品，于−18 ℃下冷冻保存。

1.3.2 样品前处理

将样品解冻至室温，精密称取 10.00 g（±0.05 g）置于 50 mL 塑料离心管中，准确加入 10 mL 乙腈、QuEChERS-EN 提取包（4.00 g 硫酸镁、1.00 g 氯化钠、1.00 g 柠檬酸钠、0.50 g 柠檬酸氢二钠）及 1 颗陶瓷均质子，剧烈振荡 1 min，4 200 r/min 离心 5 min。吸取 6 mL 上清液加入到 15 mL 净化管（含 0.9 g 硫酸镁、0.15 g PSA、0.01 g MWCNTs-COOH）中，涡旋混匀 1 min。4 200 r/min 离心 5 min，准确吸取 2.00 mL 上清液于 10 mL 试管中，40 ℃水浴中氮气吹至近干，加入 2.00 mL 含内标（环氧七氯：200.0 ng/mL）的乙酸乙酯复溶，通过 0.22 μm 尼龙微孔滤膜，用于测定。

1.4 仪器条件

1.4.1 色谱条件

HP-5MS UI 气相色谱柱（30 m×0.25 mm×0.25 μm，美国 Agilent 公司）采用程序升温模式进行样品分析（表 1）。进样口温度：280 ℃；载气：氦气（99.999%）；进样体积：1 μL；流速：1 mL/min。分流模式：不分流进样。

表 1 GC 升温程序

Table 1 GC heating program

Item	Rate/(℃/min)	Temperature/℃	Hold time/min	Run time/min
Initial value		60	1	1
Gradient 1	40	170	0	3.75
Gradient 2	10	310	3.3	21.05

1.4.2 质谱条件

离子源类型：电子轰击电离（EI）源；离子源温度：230 ℃；扫描方式：二级质谱多反应监测（MRM）分段扫描，第 1 段 3.35 ~ 8.80 min，第 2 段 8.80 ~ 13.00 min，第 3 段 13.00 ~ 21.05 min；电子能量模式：使用调谐设置；电子能量：70 eV；传输线温度：280 ℃；溶剂延迟：3.5 min。农药及代谢物的质谱参数详见表 2。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件优化

根据 MRM 的多反应监测模式，设定多时间段和扫描通道，在 *m/z* 45~500 范围内全扫描，利用 NIST 标准库匹配，以确定保留时间和一级碎片离子，选择离子强度高的一级碎片离子为母离子，通过优化驻留时间、碰撞能量等参数选择最优的定量离子[21,22]。农药及代谢物和内标物质的总离子流图见图 1。

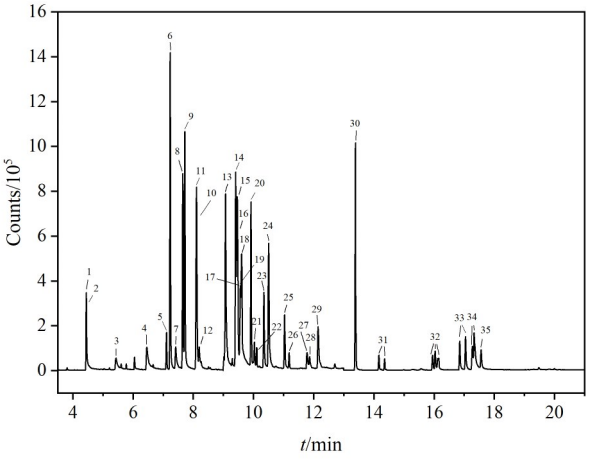


图 1 34种农药及代谢物和内标物质的总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of the 34 pesticides, metabolites and internal standard substance

For peak Nos., see Table 2.

2.2 提取溶剂优化

溶剂的选择对目标物的提取具有重要影响，选择甲醇、乙腈、乙酸乙酯、丙酮、正己烷 5 种有机溶剂作为提取溶剂，考察对 34 种农药及代谢物的提

表 2　34种农药及代谢物和内标物质的保留时间和质谱参数

Table 2　Retention times and MS parameters of the 34 pesticides and metabolites and internal standard substance

No.	Compound	Retention time/min	Monitoring ion pairs (*m/z*)	Dwell times/ms	Collision energies/eV
1	dichlorvos[1)]	4.450	184.9>93.0*, 108.9>79.0	15,10	15,15
2	methamidophos[1)]	4.489	141.0>95.0*, 141.0>79.0	10,10	5,10
3	acephate[1)]	5.438	136.0>94.0*, 136.0>42.0	10,10	5,15
4	omethoate[1)]	6.462	155.9>110.0*, 109.9>79.0	15,10	5,15
5	phorate[1)]	7.107	260.0>75.0*, 230.9>128.9	15,15	10,10
6	α-HCH[2)]	7.239	216.9>181.0*, 181.1>145.0	10,10	5,15
7	dimethoate[1)]	7.423	92.9>63.0*, 86.9>46.0	10,10	10,15
8	β-HCH[2)]	7.650	216.9>181.0*, 181.0>145.0	10,10	5,15
9	γ-HCH[2)]	7.725	217.0>181.1*, 180.9>145.0	10,10	5,15
10	isazophos[1)]	8.094	161.0>146.0*, 161.0>119.0	15,15	5,5
11	δ-HCH[2)]	8.112	217.0>181.1*, 181.1>145.1	10,10	5,15
12	chlorothalonil[2)]	8.196	263.8>229.0*, 263.8>168.0	15,15	20,25
13	*o*,*p*′-dicofol[2)]	9.076	139.0>111.0*, 250.9>138.9	10,10	15,15
14	phorate-sulfoxide[1)]	9.410	199.0>142.9*, 96.9>64.9	15,15	10,20
15	phorate-sulfone[1)]	9.411	153.0>97.0*, 124.9>96.9	10,10	10,10
16	fenthion[1)]	9.452	278.0>169.0*, 278.0>109.0	10,10	15,15
17	chlorpyrifos[1)]	9.482	198.9>171.0*, 196.9>169.0	5,5	15,15
18	*p*,*p*′-dicofol[2)]	9.571	139.0>111.0*, 250.9>138.9	10,10	8,8
19	isocarbophos[1)]	9.610	135.9>108.0*, 135.9>69.0	5,5	15,15
20	isofenphos-methyl[1)]	9.921	241.1>199.1*, 199.0>121.0	10,10	15,15
21	pendimethalin[4)]	10.035	251.8>162.2*, 251.8>161.1	10,10	10,15
22	heptachlor epoxide#	10.105	352.8>262.9*, 354.8>264.9	10,10	15,15
23	procymidone[5)]	10.352	96.0>67.1*, 96.0>53.1	5,5	15,10
24	methidathion[1)]	10.510	144.9>58.1*, 144.9>85.0	10,10	15,5
25	profenofos[1)]	11.036	338.8>268.7*, 207.9>63.0	10,10	15,30
26	dieldrin[2)]	11.189	262.9>193.0*, 262.9>191.0	10,10	35,35
27	fenthion-sulfoxide[1)]	11.787	278.0>169.0*, 278.0>109.0	10,10	15,15
28	fenthion-sulfone[1)]	11.869	309.9>105.0*, 135.9>92.0	10,10	10,10
29	triazophos[1)]	12.152	161.2>106.1*, 161.2>134.2	5,5	5,10
30	bifenthrin[3)]	13.392	181.2>166.2*, 181.2>165.2	25,25	25,10
31	cyhalothrin[3)]	14.303	197.0>161.0*, 197.0>141.0	25,25	20,20
32	cypermethrin[3)]	16.078	163.0>127.0*, 163.0>91.0	25,25	10,15
33	fenvalerate[3)]	16.977	224.9>119.0*, 167.0>125.1	25,25	15,15
34	difenoconazole[6)]	17.332	322.8>264.8*, 264.9>202.0	25,25	15,20
35	deltamethrin[3)]	17.563	252.9>93.0*, 250.7>172.0	25,25	15,5

* quantitative ion; # internal standard; 1) organophosphorus pesticides; 2) organochlorine pesticides; 3) pyrethroid pesticides; 4) dinitrotoluene herbicides; 5) dicarboximide herbicides; 6) heterocyclic fungicides.

取效果(见图 2)。根据有机溶剂极性顺序表[23],查得 5 种溶剂的极性大小依次为甲醇(6.6)>乙腈(6.2)>丙酮(5.4)>乙酸乙酯(4.3)>正己烷(0)。由于提取盐包中含有 1 g 柠檬酸钠和 0.5 g 柠檬酸氢二钠,因此不再额外添加酸性物质。实验结果表明,5 种溶剂对于农药及代谢物的平均回收率分别为 38.3%、92.3%、78.4%、72.4% 和 44.1%,因此选择乙腈作为提取溶剂。

2.3　净化条件优化

MWCNTs-COOH 中引入-COOH 改善了其在水中或其他溶剂中的溶解性和分散性,增加了活性位点。在实际样品测定中,添加 MWCNTs-COOH 后的净化能力优于 GCB,有机磷类农药、拟除虫菊酯农药及其他农药的平均回收率分别提高了 5.3%、4.2% 和 2.1%。因此,主要优化了 MWCNTs-COOH 的添加量。结果如图 3a 所示,随着 MWCNTs-

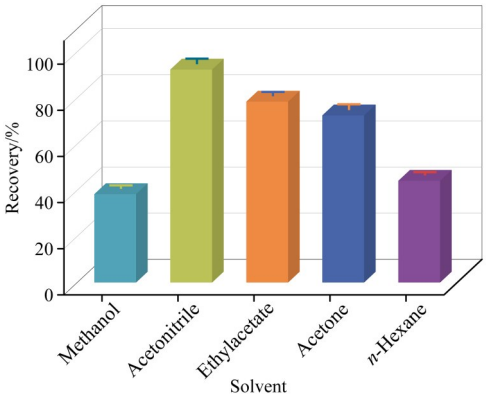


图 2 采用 5 种提取溶剂时 34 种农药及代谢物的平均回收率(n=3)

Fig. 2 Average recoveries of the 34 pesticides and metabolites with five extraction solvents (n=3)

COOH 的增加，净化液的颜色逐渐变浅，增至 10 mg 后未见明显变化，表明 MWCNTs-COOH 对样品中的杂质具有较好的净化能力。如图 3b 所示，MWCNTs-COOH 的添加量为 10.00 mg 时，平均回收率为 94.1%，进一步增加时，平均回收率未见明显变化，甚至出现下降趋势。这是由于 MWCNTs-COOH 上富含活性位点，与杂质吸附完全后，可能与样品中的目标物发生作用，降低平均回收率。

2.4 方法学验证

2.4.1 线性范围、相关系数、检出限和定量限

取芹菜样品，按 1.3 节方法进行试样制备和样品前处理，得到空白基质提取液，再按照 1.2 节方法配制系列质量浓度的基质匹配混合标准溶液，按 1.4 节条件进样分析。以目标化合物与内标物的峰面积比为纵坐标(y)，目标化合物与内标物的质量浓度比为横坐标(x，ng/mL)，绘制基质匹配标准曲线。实验数据表明，34 种农药在各自范围内线性关系良好，相关系数(R^2)均≥0.997 4。分别以 S/N=3 和 S/N=10 作为方法检出限(LOD)和定量限(LOQ)，结果表明，LOD 为 0.023~0.817 μg/kg，LOQ 为 0.077~2.696 μg/kg，相关数据结果见表 3。上述实验结果表明，本方法具有较高的灵敏度。

2.4.2 回收率和精密度

在空白样品基质中分别添加低、中、高 3 个水平(5、20、50 μg/kg)的混合标准工作溶液，进行加标回收试验，每个加标水平制备 6 个平行样，计算回收率和相对标准偏差(RSD)，实验结果见表 3。结果显示，在 3 个加标水平下，34 种农药及代谢物的加标回收率为 78.9%~104.5%，RSD 为 1.0%~7.8%。上述结果说明本方法的回收率和精密度均较高，通用性强，能够满足蔬菜水果中 34 种农药及代谢物的快速筛查与确证要求。

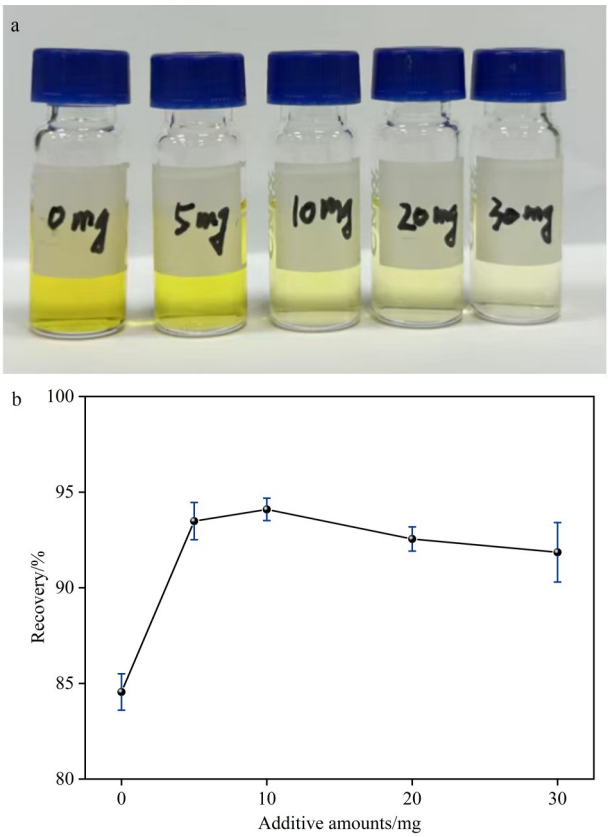


图 3 添加不同量 MWCNTs-COOH 时(a)溶剂的颜色和(b)34 种农药及代谢物的平均回收率(n=3)

Fig. 3 (a) Solvent colors and (b) average recovery of the 34 pesticides and metabolites with different MWCNTs-COOH addition amounts (n=3)

2.5 基质效应

基质效应(matrix effect，ME)是指样品中除分析物以外的组分对分析结果的影响。这些组分可能会干扰分析物的测定，导致分析结果不准确，在多组分农药的分析中不可避免[24]。基质效应会导致目标化合物响应信号的增强或抑制[25]。本文采用相对响应值法来评价 ME，即 ME=B/A×100%，式中：A 为纯溶剂中目标物的响应值，B 为样品基质中添加相同浓度目标物的响应值。当 ME<80% 时，为基质抑制效应；当 80%≤ME≤120% 时，为弱基质效应，表明基质对目标物的影响较弱，可忽略不计；当 ME≥120% 时，为基质增强效应。当 ME 介于 50%~80% 和 120%~150% 时为中等基质效应；当 ME<50% 或 ME>150% 时为强基质效应[26]。

在 GC-MS 分析中，基质效应普遍存在，且多为基质增强效应。样品中的不易挥发化合物易在进

表3 线性范围、线性方程、相关系数、检出限、定量限、加标回收率及标准偏差(n=6)

Table 3 Linear ranges, linear equations, correlation coefficients, LODs, LOQs, average recoveries and RSDs (n=6)

Analyte	Linear range/(μg/kg)	Linear equation	R^2	Recoveries (RSDs)/%			LOD/(μg/kg)	LOQ/(μg/kg)
				5 μg/kg	20 μg/kg	50 μg/kg		
Dichlorvos	1.363–500	y=2.905x+0.024	0.9998	92.2 (3.6)	93.4 (4.1)	95.3 (3.2)	0.496	1.363
Methamidophos	2.482–500	y=2.163x+0.045	0.9998	91.6 (3.5)	92.5 (4.7)	93.6 (3.3)	0.752	2.482
Acephate	1.891–500	y=1.935x+0.032	0.9998	79.5 (4.2)	83.5 (5.2)	87.9 (4.2)	0.573	1.891
Omethoate	0.943–500	y=3.591x+0.074	0.9980	93.5 (3.4)	92.3 (5.2)	93.5 (4.4)	0.286	0.943
Phorate	0.265–500	y=2.420x−0.010	0.9999	99.8 (4.2)	98.4 (5.3)	103.9 (4.2)	0.080	0.265
α-HCH	0.899–500	y=7.664x−0.030	0.9996	92.4 (4.2)	91.8 (5.4)	91.6 (2.0)	0.272	0.899
Dimethoate	0.976–500	y=2.381x+0.024	0.9995	95.3 (4.8)	94.3 (3.2)	94.6 (2.9)	0.296	0.976
β-HCH	1.384–500	y=5.032x+0.012	0.9999	88.4 (1.7)	90.9 (4.9)	92.7 (6.1)	0.419	1.384
γ-HCH	1.666–500	y=5.143x−0.027	0.9995	93.8 (2.9)	94.2 (6.6)	93.5 (3.4)	0.505	1.666
Isazophos	1.098–500	y=4.834x+0.015	0.9999	92.9 (3.2)	91.4 (3.9)	92.4 (4.4)	0.333	1.098
δ-HCH	2.439–500	y=3.744x+0.021	0.9998	90.8 (3.2)	88.2 (2.4)	86.8 (3.7)	0.739	2.439
Chlorothalonil	0.950–500	y=1.719x−0.013	0.9999	78.9 (3.3)	83.6 (4.2)	88.5 (5.1)	0.288	0.950
o,p'-Dicofol	0.271–500	y=21.040x+0.195	0.9994	82.3 (1.3)	81.5 (3.2)	85.9 (4.5)	0.082	0.271
Phorate-sulfoxide	0.509–500	y=3.387x+0.016	0.9996	92.5 (5.1)	94.3 (4.9)	95.4 (4.8)	0.154	0.509
Phorate-sulfone	1.169–500	y=8.867x+0.091	0.9991	94.3 (4.9)	95.3 (4.2)	95.9 (2.3)	0.354	1.169
Fenthion	0.180–500	y=11.380x+0.138	0.9997	97.7 (4.1)	98.6 (3.1)	101.3 (2.0)	0.054	0.180
Chlorpyrifos	0.900–500	y=4.398x+0.009	0.9999	94.3 (5.2)	95.2 (2.5)	93.4 (7.8)	0.273	0.900
p,p'-Dicofol	0.588–500	y=14.580x−0.021	0.9997	85.9 (2.6)	82.1 (4.1)	90.4 (4.7)	0.178	0.588
Isocarbophos	1.586–500	y=7.738x+0.049	0.9997	89.8 (5.3)	93.5 (3.6)	95.4 (1.9)	0.481	1.586
Isofenphos-methyl	0.194–500	y=12.630x+0.061	0.9999	97.6 (6.3)	95.9 (5.0)	99.9 (4.7)	0.059	0.194
Pendimethalin	1.045–500	y=1.178x−0.016	0.9994	94.1 (4.9)	89.4 (3.7)	92.3 (4.7)	0.317	1.045
Procymidone	2.021–500	y=5.484x+0.746	0.9998	92.5 (6.1)	94.3 (1.9)	89.9 (4.2)	0.612	2.021
Methidathion	0.158–500	y=11.540x−0.199	0.9981	93.4 (2.9)	94.7 (3.8)	96.4 (3.0)	0.048	0.158
Profenofos	0.844–500	y=1.735x+0.011	0.9997	92.4 (5.0)	88.3 (3.7)	93.2 (3.8)	0.256	0.844
Dieldrin	2.696–500	y=0.838x+0.005	0.9998	89.9 (6.2)	90.4 (4.8)	91.4 (3.6)	0.817	2.696
Fenthion-sulfoxide	2.017–500	y=1.864x+0.014	0.9992	90.3 (3.7)	92.2 (3.5)	90.5 (5.2)	0.611	2.017
Fenthion-sulfone	1.403–500	y=1.025x+0.011	0.9997	93.2 (2.1)	91.3 (4.8)	88.5 (3.2)	0.425	1.403
Triazophos	1.395–500	y=2.773x+0.033	0.9996	90.4 (3.4)	95.4 (1.0)	94.3 (1.1)	0.423	1.395
Bifenthrin	0.077–500	y=12.250x+0.042	0.9999	98.8 (1.6)	97.4 (2.5)	104.5(4.9)	0.023	0.077
Cyhalothrin	1.848–500	y=2.591x+0.013	0.9999	94.6 (3.8)	95.2 (4.1)	93.4 (2.7)	0.560	1.848
Cypermethrin	1.478–500	y=3.947x+0.089	0.9998	92.5 (4.3)	91.5 (3.2)	92.5 (3.7)	0.448	1.478
Fenvalerate	1.519–500	y=5.674x−0.031	0.9991	94.1 (3.8)	94.7 (3.9)	95.3 (2.5)	0.460	1.519
Difenoconazole	1.135–500	y=6.678x+0.029	0.9992	94.3 (2.1)	95.9 (4.8)	94.3 (5.3)	0.344	1.135
Deltamethrin	1.996–500	y=1.530x−0.037	0.9974	90.4 (4.3)	94.3 (4.7)	95.1 (4.9)	0.605	1.996

y: peak area ratio of target compound to internal standard; x: mass concentration ratio of target compound to internal standard.

样口和衬管处富集沉积,影响结果的准确性和灵敏度。本研究考察了韭菜、辣椒、芹菜、香蕉、葡萄、桃子6种蔬菜水果在0.2 μg/mL水平下的基质效应(见图4a)。结果表明:不同样品对于目标物的基质效应差异显著,韭菜基质效应最强,辣椒次之,芹菜、香蕉、葡萄、桃子受基质效应影响较低。由图4b可知,蔬菜水果中的强基质效应占比超过20%,蔬菜的基质效应影响比水果的基质效应影响更大,为了降低此影响,采用基质匹配标准曲线法进行定量校正。

2.6 实际样品分析

利用所建方法对14种市售蔬菜水果(韭菜、辣椒、菠菜、白菜、黄瓜、生姜、番茄、茄子、豇豆、苹果、梨、香蕉、葡萄、柠檬)进行检测,1 000批次蔬菜水果中农药及代谢物的检出率为91.6%,检出一种农药的占比为24.5%,检出两种农药及代谢物的占比

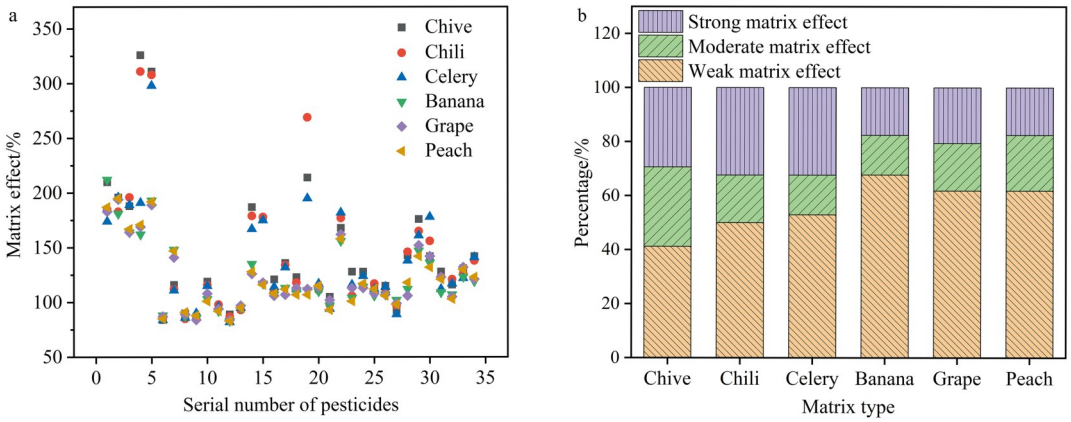


图 4 （a）6 种实际样品中农药及代谢物在 0.2 μg/mL 水平下的基质效应和（b）34 种农药及代谢物的基质效应分布及占比

Fig. 4 （a）Matrix effects of pesticides and metabolites in six actual samples at the level of 0.2 μg/mL and （b）distribution and proportion of matrix effects of the 34 pesticides and metabolites

为 33.4%，检出 3 种及以上的占比为 42.1%（见图 5a），农药复配使用现象较为明显。

根据 GB 2763-2021 要求，检出不合格蔬菜水果 26 批（苹果、梨、葡萄均合格）（见图 5b），不合格率为 2.6%，不合格项目为毒死蜱（21 批，含量为 0.083 ~ 0.66 mg/kg）、水胺硫磷（1 批，含量为 0.82 mg/kg）、联苯菊酯（2 批，含量为 0.088 ~ 0.44 mg/kg）、氯氟氰菊酯（1 批，含量为 2.41 mg/kg）和氯氰菊酯（1 批，含量为 0.59 mg/kg）。

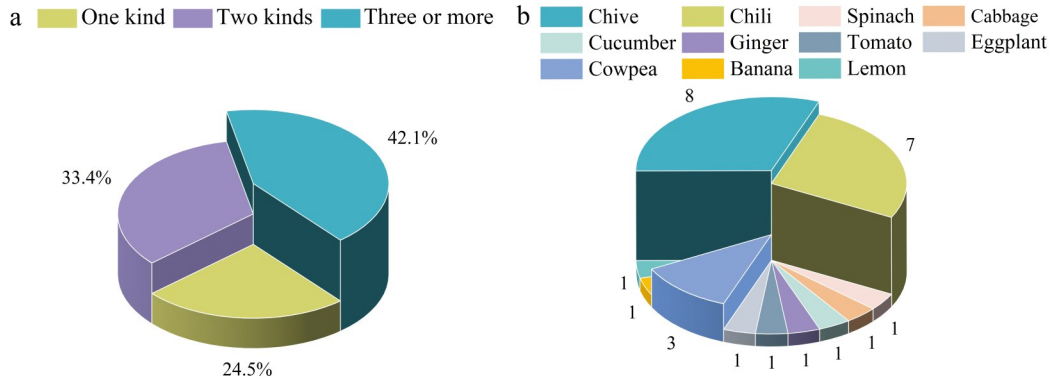


图 5 （a）农药检出数量占比和（b）不合格样品种类及数量

Fig. 5 （a）Proportions of pesticide detection quantities and （b）types and quantities of non-conforming samples

3 结论

本文通过优化提取溶剂和 MWCNTs-COOH 的添加量，建立了 MWCNTs-COOH 改进的 QuEChERS-GC-MS/MS 高通量检测蔬菜水果中 34 种农药及代谢物的方法。该方法具有操作简便、稳定可靠等优势。通过对 6 种蔬菜水果中的基质效应进行考察，发现基质效应在不同样品中差异显著，中等基质效应和强基质效应占比较高，因此，需采用基质匹配标准曲线内标法定量校正，可极大降低样品基质带来的干扰。本研究建立的方法有助于为蔬菜水果中多组分农药及代谢物检测提供新的思路，为市场监管提供技术支持。

参考文献：

[1] Tankiewicz M, Berg A. Microchem J, 2022, 181: 107794
[2] Xie S E, Feng Y Y, Li Z, et al. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2025, 44(8): 1139
谢叔娥, 冯燕英, 李政, 等. 分析试验室, 2025, 44(8): 1139
[3] Tsagkaris A S, Uttl L, Pulkrabova J, et al. Appl Sci, 2020, 10: 565
[4] Merib J, Simão V, Dias A N, et al. J Chromatogr A, 2013, 1321: 30
[5] Fang Y Y, Zhou F Z, Zhang Q, et al. Talanta, 2023, 267: 125223

[6] Zhao J L, Huang P F, Wang X M, et al. Sep Purif Technol, 2022, 287: 120608
[7] Watanabe E , Kobara Y, Baba K, et al. Food Chem, 2014, 154: 7
[8] Damale R D, Dutta A, Shaikh N, et al. Food Chem, 2023, 407: 135179
[9] Gong X Y, Xu L Y, Huang S M, et al. Anal Chim Acta, 2022, 1218: 339982
[10] Harischandra N R, Pallavi M S, Bheemanna M, et al. Food Chem, 2021, 347: 128986
[11] Li W, Zhang Y, Jia H, et al. Microchem J, 2019, 150: 104168
[12] Srivastava A, Singh M, Singh S, et al. Measurement, Analysis and Remediation of Environmental Pollutants, 1st ed. Berlin: Springer Press, 2020
[13] Miyardan F N, Afshar Mogaddam M R, Farajzadeh M A, et al. Microchem J, 2022, 182: 107884
[14] Rutkowska E, Łozowicka B, Kaczyński P. J Chromatogr A, 2020, 1614: 460738
[15] Buah-Kwofie A, Humphries M S. J Chromatogr B, 2019, 1105: 85
[16] Chen T, Yan J, Zhang W, et al. The Food Industry, 2021, 42(6): 489
陈婷, 闫君, 张文, 等. 食品工业, 2021, 42(6): 489
[17] Yuan L J, Zhang K X, Li Z, et al. Food and Fermentation Industries, 2025, 50(2): 326
袁列江, 张可欣, 李政, 等. 食品与发酵工业, 2025, 50(2): 326
[18] Yi C S, Liu R, Wu Z P, Chinese Journal of Chromatography, 2024, 42(3): 282
易从圣,刘瑞,吴志鹏,等. 色谱, 2024, 42(3): 282
[19] Pan Y B, Zhang M Y, Wan N, et al. Chinese Journal of Pesticide Science, 2024, 26(1): 189
潘永波, 张妙宜, 万娜, 等. 农药学学报, 2024, 26(1): 189
[20] Yang J, Zhang X, Wang X, et al. J Chromatogr A, 2022, 1681: 463459
[21] Zhou J, Liu G, Guo Z, et al. Chem Eng J, 2023, 455: 140167
[22] Che S, Peng X, Zhuge Y, et al. J Agric Food Chem, 2022, 70(49): 15390
[23] Yu D R, Li R D. Hubei Chemical Industry, 1984, 1(2): 65
余德润,李润德. 湖北化工, 1984, 1(2): 65
[24] Zhang X N, Zhou Y, Huang X Y, et al. Food Chem, 2023, 407: 135115
[25] Shivankar B R, Singh C P, Krishnamurty S. Appl Surf Sci, 2023, 619: 156745
[26] Li X Y, Zhao B L, Luo L J, et al. TrAC-Trends Anal Chem, 2023, 158: 116901