DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20251015005
引用格式: 张璐, 任佳琦, 花锦, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法快速筛查食源性植物提取物中 89 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(8): 46–54.
ZHANG L, REN JQ, HUA J, *et al*. Rapid screening of 89 kinds of pesticide residues in foodborne-plant extracts by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(8): 46–54. (in Chinese with English abstract).

QuEChERS-气相色谱-串联质谱法快速筛查食源性植物提取物中 89 种农药残留

张 璐[1*], 任佳琦[1], 花 锦[2], 何 强[1], 兰 韬[3], 田凯虹[4]

(1. 西安海关技术中心, 西安 710068; 2. 太原海关技术中心, 太原 030021, 3. 中国标准化研究院, 北京 100191; 4. 西安中检科测试认证技术有限公司, 西安 710068)

摘 要: 目的 通过 QuEChERS-气相色谱-串联质谱法建立快速筛查食源性植物提取物中 89 种农药残留量的方法。**方法** 食源性植物提取物经纯水分散、乙腈提取, QuEChERS 净化后, DB-5MS 色谱柱分离, 多反应模式监测, 获取精确母离子及子离子质量数, 基质曲线内标法定量。**结果** 89 种农药及其代谢物在 10~200 ng/mL 范围内线性关系良好(r^2>0.99), 该方法定量限为 2~20 μg/kg。以灵芝提取物为例, 加标回收率为 59.9%~129.1%, 相对标准偏差为 0.4%~13.9%。**结论** 该方法简单高效, 测定结果准确, 灵敏度高, 适用于食源性植物提取物类样品中 89 种农药残留量的检测。

关键词: 农药残留; 食源性植物提取物; QuEChERS-气相色谱-串联质谱法; 高通量

Rapid screening of 89 kinds of pesticide residues in foodborne-plant extracts by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry

ZHANG Lu[1*], REN Jia-Qi[1], HUA Jin[2], HE Qiang[1], LAN Tiao[3], TIAN Kai-Hong[4]

(1. *Technology Center of Xi'an Customs*, *Xi'an* 710068, *China*; 2. *Technology Center of Taiyuan Customs*, *Taiyuan* 030021, *China*; 3. *China National Institute of Standardization*, *Beijing* 100191, *China*; 4. *Xi'an Zhongjianke Testing and Certification Technology Co.*, *Ltd.*, *Xi'an* 710068, *China*)

ABSTRACT: Objective To establish a method for rapid screening of 89 kinds of pesticide residues in foodborne plant extracts by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** Foodborne plant extracts are dispersed with pure water, extracted using acetonitrile, and purified via the QuEChERS method. The analytes are separated on a DB-5MS chromatographic column and detected in multiple reaction monitoring (MRM) mode. The accurate mass-to-charge ratios of precursor ions and product ions are acquired, and quantitative analysis is performed by matrix-matched calibration curve with internal standard method.. **Results** The results showed that the linearity of 89 kinds of pesticides and their metabolites was good in the range of 10–200 ng/mL and the correlation

收稿日期: 2025-10-15
基金项目: 海关总署科研计划项目(2024HK012); 海关总署科技计划项目(2023HK122)
第一作者/*通信作者: 张璐(1983—), 女, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量安全控制, 高通量检测前处理技术。E-mail: lindazhanglu@126.com

coefficients (r^2) were greater than 0.99. The limits of quantitation were 2–20 μg/kg. The recoveries of 89 kinds of pesticides in *Ganoderma lucidum* extract was ranged from 59.9% to 129.1%, with the relative standard deviations of 0.4% to 13.9%. **Conclusion**　This method is simple, efficient, accurate and sensitive, and is suitable for the detection of 89 pesticide residues in foodborne-plant extracts.

KEY WORDS: pesticide residues; foodborne-plant extracts; QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry; high-throughput

0　引　言

食源性植物提取物是以植物为原料, 按照对提取的最终产品用途的需要, 经过物理化学提取分离过程, 定向获取和浓集植物中的某一种或多种有效成分, 不改变其有效成分结构而形成的产品[1]。食源性植物提取物中含有复杂且丰富的有机活性组分, 往往具有抗炎、杀菌、增强免疫力、抗氧化等双向调节功能[2–5]。2019 至 2023 年我国植物提取物出口额连年增长, 分别为 23.72、24.4、30.3、35.3 和 39.2 亿美元[6–7]。

近年来, 随着人们健康意识的增强及国家工业化进程的高速发展, 植物提取物在食品、保健品、化妆品等领域的应用持续拓展, 据不完全统计, 以植物提取物为原料或添加植物提取物的食品、保健食品有上百种。作为全球植物提取物主要出口大国, 不断攀升的植物提取物出口额在拉动经济发展的同时也暴露出隐藏的风险因素。农药残留、重金属、有机溶剂及塑化剂残留、非法辐照及微生物超标等问题在进出口贸易中屡见不鲜[8–9]。鉴于植物提取物种类繁多且用途不一, 我国在对监管及检验方法研究方面一直未进行统一规范, 在日常检测中难以找到相应标准依据。目前我国发布的关于食源性植物提取物方面的团体标准、地方标准主要以产品标准为主, 其中涉及的检验方法多以参照食品国家安全标准为主, 涉及的农药残留种类较少, 适用性不强, 存在国际贸易中关注的农药残留检测关注度不足的等情况[10–13], 因此急需要建立食源性植物提取物农药残留高通量筛查方法。

目前可知的农药残留前处理技术主要包括液液萃取法、QuEChERS 净化及固相萃取法等[14–16]。液液萃取需要根据待测物质性质及样品基质选择不同提取溶剂进行分散萃取, 方法简便但试剂消耗量相对较大; 固相萃取技术需要根据目标化合物的性质选择合适的小柱进行净化, 同时净化过程大多需要活化、上样、淋洗及洗脱等步骤, 过程较为烦琐, 检测效率较低; QuEChERS 技术通过选择合适的盐配比, 可实现对样品的提取及净化, 方便快捷, 试剂使用较少。该技术已逐渐成为农药残留前处理净化技术的主流方向。

本研究以欧盟及美国食品药品监督管理局对于植物提取物农药残留监测的 89 种农药残留为研究对象, 采用 QuEChERS 净化-气相色谱-串联质谱法对不同食源性植物提取物的农药残留进行高通量筛查, 内标基质标准曲线定量分析, 以期完善食源性植物提取物中农药残留的检测方法, 提升我国对该类产品的监管水平。

1　材料与方法

1.1　仪器与设备

GCMS-TQ8030 气相色谱-串联质谱仪(日本岛津公司); XPR-E 万分之一天平(德国梅特勒公司); M3 涡旋振荡器(德国 IKA 公司); ST16 离心机(美国赛默飞世尔科技公司); TurboVap LV 氮吹浓缩仪(美国 Caliper 公司); DB-5MS 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 m)(美国 Aglient 公司)。

1.2　材料与试剂

不同品种食源性植物提取物(马鞭草提取物、万寿菊提取物、小米草提取物、苹果提取物、大豆提取物、荷叶提取物、灵芝提取物、葛根提取物、甘草提取物、五味子提取物、绿茶提取物、大蒜提取物、银杏提取物、越橘提取物、蓝莓提取物、金银花提取物、山楂提取物、苦瓜提取物、枸杞提取物、葡萄籽提取物等)由植物提取物生产企业提供。

农药标准品: 定制 89 种农药残留混标(甲胺磷、敌敌畏、虫螨畏、四氯硝基苯、甲拌磷、*α*-六六六、六氯苯、五氯甲氧基苯、乐果、*β*-六六六、五氯硝基苯、*γ*六六六、地虫硫磷、二嗪磷、*δ*--六六六、甲基毒死蜱、马拉氧磷、乙烯菌核利、甲基对硫磷、甲草胺、七氯、甲霜灵、皮蝇磷、八氯二丙醚、甲基嘧啶磷、去乙基-N-甲基嘧啶磷、杀螟硫磷、甲基五氯苯基硫醚、马拉硫磷、甲拌磷砜、艾氏剂、倍硫磷、对硫磷、敌草索、三氯杀螨醇、乙基虫螨磷/嘧啶磷、溴硫磷、二甲戊灵、(*E*)-毒虫畏、嘧菌环胺、噻虫嗪、(*Z*)-毒虫畏、喹硫磷、腐霉利、三唑醇、乙基溴硫磷、杀扑磷、氯丹、o,p'-DDE、丙硫磷、丙溴磷、p,p'-DDE、狄氏剂、腈菌唑、o,p'-DDD、*α*-硫丹、溴虫腈、异狄氏剂、丰索磷、乙硫磷、p,p'-DDD、o,p'-DDT、三唑磷、*β*-硫丹、硫丹硫酸酯、丙环唑、p,p'-DDT、戊唑醇、增效醚、亚胺硫磷、联苯菊酯、溴螨酯、甲氧滴滴涕、甲氰菊酯、三氯杀螨砜、伏杀硫磷、氯氟氰菊酯、灭蚁灵、乙基谷硫磷、哒螨灵、二氯苯醚、氟氯氰菊酯、啶酰菌胺、氯氰菊酯、氟氰戊菊酯、氰戊菊酯、苯醚甲环唑、溴氰菊酯、嘧菌酯)(质量浓度为 50.0 mg/L, 上海安普试验科技股份有限公司);

环氧七氯(纯度 99.5%, 北京振翔科技有限公司); 乙腈(色谱纯, 德国 Merck 公司); QuEChERS 净化粉末[N-丙基乙二胺粉末(N-propyl ethylenediamine, PSA, 40~60 μm)、十八烷基键合硅胶粉末(C_{18}, 40~60 μm)、石墨化碳黑粉末(graphitized carbon black, GCB, 40~120 μm)、无水硫酸镁(纯度 99.5%)(日本岛津公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

准确称取试样 2 g(精确至 0.01 g)于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 水涡旋混匀, 静置 10 min, 加入 10 mL 乙腈混匀, 振荡提取 20 min。在 4000 r/min 下离心 5 min, 准确吸取 5 mL 上清液加入到内含 100 mg PSA、100 mg C_{18}、30 mg GCB 及 500 mg 无水硫酸镁的 15 mL 塑料离心管中, 涡旋混匀 1 min。4000 r/min 离心 5 min。吸取全部净化液于 40 ℃氮气吹至近干, 加入 20 μL 环氧七氯内标溶液(5 mg/L), 用乙腈定容至 1 mL, 涡旋混匀, 过 0.22 μm 滤膜, 气相色谱-串联质谱仪测定, 基质标准曲线定量。

1.3.2 基质标准曲线配制

空白样品基质溶液与基质标准工作溶液的配制: 称取 2 g 空白基质样品, 依照样品前处理后得到空白样品基质溶液。空白基质溶液经氮气吹干, 20 μL 环氧七氯内标溶液(5 mg/L), 加入 1 mL 相应质量浓度的混合标准溶液复溶, 混匀, 过 0.22 μm 滤膜, 得到基质混合标准工作溶液。

1.3.3 仪器条件

色谱柱: DB-5MS (30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 进样口温度 250 ℃; 进样量 1 μL; 进样方式: 不分流进样; 载气: 氦气, 纯度≥99.999%, 流速 1.0 mL/min; 程序升温: 初始温度 50 ℃, 保持 1 min, 以 25 ℃/min 的速率升温至 125 ℃, 然后以 10 ℃/min 的速率升温至 300 ℃, 保持 8.5 min。

离子化方式: 电子轰击源(electronic ignition, EI), 70 eV; 离子源温度: 230 ℃; 接口温度: 280 ℃; 多反应监测模式(multi-reaction monitoring, MRM); 溶剂延迟时间: 3 min。监测离子对及质谱参数见表 1。

表 1 部分代表性农药及其代谢物质谱参数

Table 1 Mass spectral parameters of representative pesticides and their metabolites

序号	类别	化合物	定量离子对(*m*/*z*)	碰撞电压/V	定性离子对(*m*/*z*)	碰撞电压/V
1	内标	内标-环氧七氯	352.8>262.9	14	352.8>281.9	12
2	有机磷	甲胺磷	141.0>95.0	8	141.0>126.0	4
3	有机氯	*α*-六六六	218.9>182.9	8	218.9>144.9	20
4	菊酯类	联苯菊酯	181.1>166.1	12	181.1>153.1	8
5	除草剂	敌草索	299.0>220.9	24	301.0>222.9	24
6	杀虫剂	丰索磷	293.0>153.0	8	293.0>125.0	14
7	杀螨剂	虫螨畏	240.0>208.0	4	240.0>180.0	10
8	杀菌剂	五氯硝基苯	294.8>236.8	16	294.8>264.8	12
9	农药增效剂	八氯二丙醚	130.0>95.0	20	181.0>85.0	10

1.4 数据处理

采用岛津 Lab Solutions 软件进行原始数据处理, Microsoft 2010 系列软件制表、制图, 样品进行 6 次平行实验, 并利用 Microsoft Excel 进行统计学数据处理分析。

2 结果与分析

2.1 提取溶液的优化

本研究主要针对欧盟及美国食品药品监督管理局监测的 89 种农药残留, 涵盖有机磷类、菊酯类、杀虫剂、杀菌剂、杀螨剂等不同类别农药, 种类较多, 性质差别较大。本研究考察了不同极性有机溶剂(甲醇、乙腈、正己烷等)的提取效果。结果表明, 当采用甲醇、正己烷为提取溶剂时, 部分强极性的化合物提取回收率偏低, 因乙腈对不同极性农药均具有较好的溶解性, 提取时带入的干扰物质较少, 且使用相对环保安全, 为兼顾不同化合物的极性, 在本研究选择乙腈作为提取试剂[17–18], 89 种农药残留在不同食源性植物提取物中的提取效率在 70%~110%之间, 故本研究选择乙腈作为提取溶剂(图 1)。

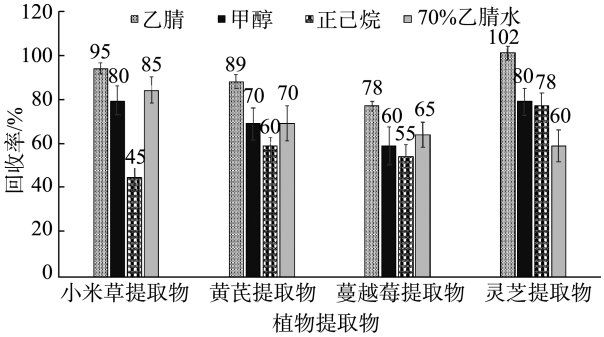


图 1 不用提取溶液对不同食源性植物提取物的提取效率

Fig.1 Extraction effective in different foodborne-plant extract with different extraction solution

食源性植物提取物中有机成分复杂, 浓度较高, 采用外标法定量难以消除基质效应影响, 因此本研究加入环氧

七氯作为内标, 以降低基质效应。因食源性植物提取物大多含水量不高, 在前处理时加入 10 mL 水涡旋混匀后静置, 能够更好地浸润分散样品, 以便后续乙腈更有效的提取。

2.2　净化方式的选择

本研究重点考察了不同 QuEChERS 粉末及不同配比的净化效果。以小米草提取物为考察对象, 当不添加无水硫酸镁时, 净化后提取溶液较为浑浊, 纯净度不高, 故本研究选择无水硫酸镁粉末作为 QuEChERS 净化粉末的一种改善提取溶液的纯净度, 从而减少对色谱柱的污染[19–26]。

同时, 本研究优化了 PSA 粉末、C_{18} 及 GCB 粉末的添加方式: (1)每 1 mL 提取液中加入 20 mg PSA, 6 mg GCB, 100 mg 无水硫酸镁; (2)每 1 mL 提取液中加入 20 mg PSA, 10 mg C_{18}, 6 mg GCB, 100 mg 无水硫酸镁; (3)每 1 mL 提取液中加入 20 mg PSA, 20 mg C_{18}, 6 mg GCB, 100 mg 无水硫酸镁进行净化。结果表明, 当单独使用 PSA、GCB、C_{18} 粉末时净化效果不佳, 这是由于食源性植物提取物大多数是以中药材为原料经浸提制得, 其中有大量极性、非极性及色素化合物, 因此需要联合使用多种净化粉末才能去除极性、非极性及色素化合物带来的干扰, 当采用每 1 mL 提取液中 20 mg PSA, 10 mg C_{18}, 6 mg GCB, 100 mg 无水硫酸镁时, 回收率在 50%~130%之间, 其中菊酯类化合物回收率普遍偏低, 可能是由于 C_{18} 加入量较小导致净化不完全, 当采用每 1 mL 提取液中 20 mg PSA, 20 mg C_{18}, 6 mg GCB, 100 mg 无水硫酸镁净化时, 89 种农药残留的回收率在 80.1%~110.3%之间, 且干扰明显降低, 净化效果良好, 故本研究选择每 1 mL 提取液中 20 mg PSA, 20 mg C_{18}, 6 mg GCB, 100 mg 无水硫酸镁进行样品净化。

2.3　色谱条件优化

本研究选择 DB-5MS 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)进行色谱分离, 在优化色谱条件中重点考察了升温速率对目标化合物的分离效果, 当升温速率为 10 ℃/min 时, 目标化合物分离良好, 升温速率超过 10 ℃/min 后导致目标物分离效果变差。

由于食源性植物提取物基质复杂, 成分浓度含量高, 前处理净化后依然有污染的可能, 在出峰完毕后需保持高温吹扫一段时间, 避免在色谱柱中残留, 影响后续检测结果。本方法在 300 ℃下保持 8.5 min 后, 能够有效降低污染残留, 对后续进样无显著影响, 89 种农药残留总离子流图见图 2。

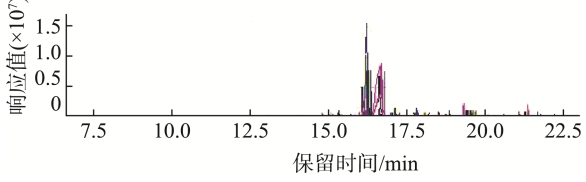


图 2　89 种农药及其代谢物的总离子色谱图

Fig.2　Total ion chromatograms of 89 kinds of pesticides and their metabolites

2.4　方法学验证

2.4.1　标准曲线与定量限

按照仪器工作条件, 测定系列混合基质标准溶液, 以离子对和保留时间定性, 基质标准曲线内标法定量。89 种农药及其代谢物在 10~200 ng/mL 范围内呈良好线性关系, 相关系数(r^2)均大于 0.99。选择对马鞭草提取物、万寿菊提取物、小米草提取物、苹果提取物、大豆提取物、荷叶提取物及灵芝提取物等不同类别食源性植物提取物样品加标重复测定, 按 S/N=20 计算定量限, 确定食源性植物提取物中杀扑磷、o,p'-DDE、p,p'-DDE、o,p'-DDD、乙硫磷、p,p'-DDD、马拉硫磷、甲拌磷砜、联苯菊酯、溴螨酯、哒螨灵定量限为 2.0 g/kg; 敌敌畏、虫螨畏、四氯硝基苯、甲拌磷、α-六六六、六氯苯、β-六六六、五氯硝基苯、γ-六六六、地虫硫磷、二嗪磷、δ-六六六、甲基毒死蜱、乙烯菌核利、甲基对硫磷、乙基溴硫磷、丙硫磷、丙溴磷、腈菌唑、o,p'-DDT、p,p'-DDT、皮蝇磷、杀螟硫磷、艾氏剂、倍硫磷、敌草索、乙基虫螨磷/嘧啶磷、溴硫磷、二甲戊灵、(*E*)-毒虫畏、嘧菌环胺、(*Z*)-毒虫畏、腐霉利、增效醚、甲氰菊酯、伏杀硫磷、灭蚁灵、啶酰菌胺、氟氰戊菊酯、苯醚甲环唑的定量限为 5.0 g/kg; 五氯甲氧基苯、乐果、马拉氧磷、甲草胺、七氯、甲霜灵、氯丹、狄氏剂、异狄氏剂、丰索磷、甲基嘧啶磷、去乙基-N-甲基嘧啶磷、甲基五氯苯基硫醚、对硫磷、三氯杀螨醇、噻虫嗪、喹硫磷、三唑醇、亚胺硫磷、甲氧滴滴涕、三氯杀螨砜、氯氟氰菊酯、二氯苯醚、氟氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯的定量限为 10.0 g/kg; 甲胺磷、α-硫丹、溴虫腈、三唑磷、β-硫丹、硫丹硫酸酯、八氯二丙醚、戊唑醇、乙基谷硫磷、氯氰菊酯、嘧菌酯的定量限为 20.0 g/kg, 方法检出限可达到美国及欧盟要求。

2.4.2　基质效应校正

前处理方法中在采用 QuEChERS 净化、内标法定量的同时采用了基质标准曲线校准的方式来减少基质效应的影响[27–30]。但食源性植物提取物种类庞杂, 不同种类食源性植物提取物配制基质标准曲线工作量庞大, 因此本研究考察了以小米草植物提取物作为基质配制基质标准曲线对不同种类食源性植物提取物(马鞭草提取物、万寿菊提取物、小米草提取物、苹果提取物、大豆提取物、荷叶提取物及灵芝提取物)中农药残留检测的基质校正效果, 基质效应评价参照基质效应=(b/a–1)×100, 其中 b 为样品中添加 89 种农药残留的响应, a 为相同含量标准溶液的响应值。实验中采用加标回收的方式考察了小米草植物提取物校正不同类型食源性植物提取物(马鞭草提取物、万寿菊提取物、小米草提取物、苹果提取物、大豆提取物、荷叶提取物及灵芝提取物)中 89 种农药残留的回收情况。结果表明, 以加标水平 50.0 μg/kg 为例, 采用小米草提取物进行校正时, 89 种农药残留的加标测定值在 35.2~55.4 μg/kg 之间。采用同种植物提取物进行校正时, 89 种农药残留的在马

鞭草提取物的测定值为 36.2~50.4 μg/kg、万寿菊提取物的测定值在 35.9~57.4 μg/kg、苹果提取物的测定值在 40.9~58.4 μg/kg、小米草提取物的测定值在 50.9~51.4 μg/kg、大豆提取物的测定值在 50.1~60.4 μg/kg、荷叶提取物的测定值在 45.9~53.4 μg/kg、灵芝提取物的测定值在 39.9~52.4 μg/kg 之间。其测定结果偏差在±10%之内, 为了便于检测, 本研究选择小米草提取物作为基质配制基质标准曲线进行基质效应校正。

2.4.3 *精密度和回收率*

研究中选择具有代表性的食源性植物植物提取物(小米草提取物、灵芝提取物、万菊提取物)进行加标回收率试验, 结果见表 2。本方法检测 89 种农药及其代谢物平均回收率在 59.9%~129.1%之间, RSDs 为 0.4%~13.9%之间, 方法精密度良好。

2.5 实际样品测定

应用本方法对生产的 20 个不同类型食源性植物提取物进行了测定, 结果显示, 在 3 个食源性植物提取物样品(葛根植物提取物、甘草植物提取物、五味子植物提取物)中, 分别检出苯醚甲环唑、嘧菌酯、甲胺磷等 3 种农药残留, 含量分别为 0.012、0.230、0.044 mg/kg(图 3)。

表 2 89 种农药及其代谢物在不同食源性植物提取物的平均加标回收率及精密度(*n*=6)

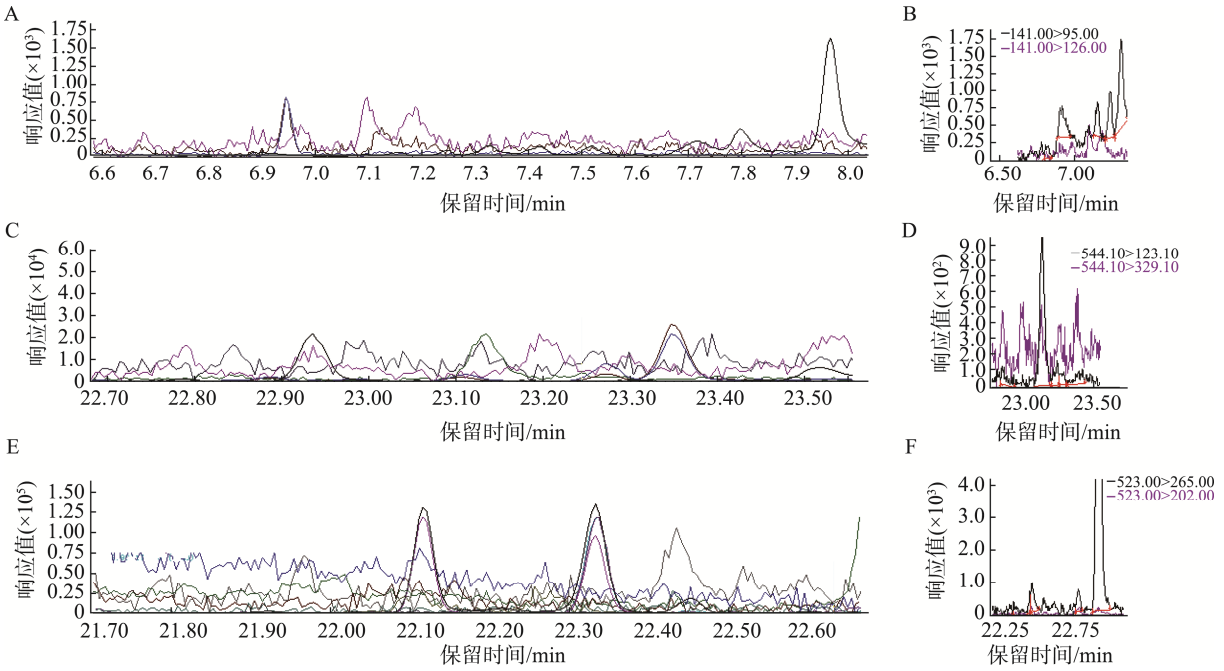
Table 2 Average recoveries and precision of 89 kinds of pesticides and their metabolites at different plant extracts (*n*=6)

序号	化合物	10 μg/kg		20 μg/kg		40 μg/kg		100 μg/kg		200 μg/kg	
		回收率/%	RSDs/%	回收率%	RSDs/%	回收率%	RSDs/%	回收率%	RSDs/%	回收率%	RSDs/%
1	甲胺磷	-	-	68.2	3.7	69.0	3.9	68.0	3.6	60.6	3.8
2	敌敌畏	61.2	5.1	62.5	4.8	83.6	5.0	77.0	4.7	71.5	4.9
3	虫螨畏	103.4	3.6	70.3	3.3	71.9	3.5	80.2	3.1	74.9	3.4
4	四氯硝基苯	68.8	4.7	60.0	4.4	85.7	4.6	99.4	4.2	72.2	4.5
5	甲拌磷	65.6	1.2	70.0	0.9	83.9	1.1	75.8	0.8	68.6	1.0
6	*α*-六六六	60.4	5.5	63.8	5.2	75.6	5.4	88.9	5.1	74.2	5.3
7	六氯苯	107.2	2.9	82.2	2.6	103.9	2.8	72.0	2.4	108.3	2.7
8	五氯甲氧基苯	102.2	6.5	62.0	6.2	101.6	6.4	108.9	6.1	70.2	6.3
9	乐果	65.9	7.5	90.3	7.2	81.9	7.4	71.1	7.1	75.6	7.3
10	*β*-六六六	109.5	2.0	90.1	1.7	105.9	1.9	90.7	1.5	76.7	1.8
11	五氯硝基苯	74.4	2.7	67.6	2.4	86.8	2.6	81.3	2.3	71.0	2.5
12	*γ*-六六六	101.2	13.2	70.7	12.9	114.5	13.1	96.3	12.8	76.5	13.0
13	地虫硫磷	79.7	1.8	68.1	1.5	94.4	1.7	95.3	1.3	73.2	1.6
14	二嗪磷	74.4	1.8	65.1	1.5	91.8	1.7	94.1	1.4	78.3	1.6
15	*δ*-六六六	95.1	6.6	69.2	6.3	85.0	6.5	85.2	6.1	73.2	6.4
16	甲基毒死蜱	60.4	1.1	69.7	0.8	78.3	1.0	75.1.	0.6	71.1	0.9
17	马拉氧磷	63.2	12.1	63.4	11.8	68.1	12.0	105.2	11.7	60.2	11.9
18	乙烯菌核利	112.0	2.1	85.8	1.8	104.9	2.0	93.5	1.6	74.4	1.9
19	甲基对硫磷	69.1	0.9	79.6	0.6	71.3	0.8	81.2	0.4	65.0	0.7
20	甲草胺	62.6	3.3	80.9	3.0	90.1	3.2	85.3	2.9	72.2	3.1
21	七氯	81.7	2.0	76.8	1.7	98.5	1.9	87.7	1.5	76.0	1.8
22	甲霜灵	72.7	2.2	76.6	1.9	93.5	2.1	76.7	1.8	74.3	2.0
23	皮蝇磷	59.9	4.4	66.4	4.1	75.4	4.3	68.8	3.9	66.8	4.2
24	八氯二丙醚	-	-	68.6	12.6	94.4	12.8	81.8	12.5	76.9	12.7
25	甲基嘧啶磷	80.3	5.5	68.9	5.2	86.2	5.4	76.8	5.0	75.1	5.3
26	去乙基-N-甲基嘧啶磷	80.2	6.3	79.4	6.0	69.9	6.2	67.1	5.8	97.7	6.1
27	杀螟硫磷	73.7	4.3	86.4	4.0	82.8	4.2	78.6	3.8	85.7	4.1
28	甲基五氯苯基硫醚	68.9	4.3	67.7	4.0	74.6	4.2	64.0	3.9	60.2	4.1
29	马拉硫磷	85.1	2.1	69.7	1.8	61.6	2.0	60.3	1.6	66.0	1.9
30	甲拌磷砜	96.0	11.1	99.5	10.8	74.4	11.0	61.6	10.6	81.0	10.9
31	艾氏剂	77.8	4.7	68.2	4.4	103.1	4.6	95.2	4.3	76.3	4.5
32	倍硫磷	75.4	4.3	67.0	4.0	97.6	4.2	85.8	3.9	77.5	4.1
33	对硫磷	113.5	2.8	89.0	2.5	87.4	2.7	70.7	2.4	69.6	2.6
34	敌草索	95.1	3.8	89.6	3.5	97.3	3.7	88.9	3.4	78.3	3.6
35	三氯杀螨醇	120.6	2.1	96.8	1.8	107.6	2.0	87.7	1.6	75.7	1.9
36	乙基虫螨磷/嘧啶磷	90.1	2.6	82.6	2.3	94.1	2.5	84.8	2.1	74.6	2.4
37	溴硫磷	67.4	3.6	66.4	3.3	66.9	3.5	75.1	3.1	67.0	3.4
38	二甲戊灵	110.4	2.6	90.7	2.3	93.0	2.5	75.7	2.2	70.7	2.4

表 2(续)

序号	化合物	10 μg/kg		20 μg/kg		40 μg/kg		100 μg/kg		200 μg/kg	
		回收率/%	RSDs/%	回收率%	RSDs/%	回收率%	RSDs/%	回收率%	RSDs/%	回收率%	RSDs/%
39	(*E*)-毒虫畏	72.4	3.1	72.8	2.8	61.0	3.0	63.3	2.6	69.2	2.9
40	嘧菌环胺	84.6	4.1	82.6	3.8	82.5	4.0	72.4	3.7	76.1	3.9
41	噻虫嗪	68.0	12.7	70.3	12.4	86.0	12.6	63.5	12.2	70.4	12.5
42	(*Z*)-毒虫畏	66.9	6.3	83.9	6.0	73.6	6.2	71.0	5.8	70.1	6.1
43	喹硫磷	86.2	10.2	87.5	9.9	98.0	10.1	77.3	9.7	80.4	10.0
44	腐霉利	93.8	8.3	85.5	8.0	109.2	8.2	83.9	7.9	76.6	8.1
45	三唑醇	107.3	10.1	81.3	9.8	91.4	10.0	79.2	9.7	87.1	9.9
46	乙基溴硫磷	104.0	1.9	90.5	1.6	86.9	1.8	67.8	1.5	69.9	1.7
47	杀扑磷	80.8	10.5	72.8	10.2	83.6	10.4	83.3	10.1	85.6	10.3
48	氯丹	94.3	3.7	74.9	3.4	86.5	3.6	74.5	3.2	77.2	3.5
49	o,p'-DDE	92.1	2.8	82.0	2.5	92.5	2.7	81.6	2.4	75.9	2.6
50	丙硫磷	74.9	2.2	81.1	1.9	80.7	2.1	68.3	1.8	73.7	2.0
51	丙溴磷	61.3	3.0	75.1	2.7	77.2	2.9	86.6	2.5	68.3	2.8
52	p,p'-DDE	86.7	2.0	83.6	1.7	87.9	1.9	75.0	1.5	75.1	1.8
53	狄氏剂	104.9	2.3	90.3	2.0	97.9	2.2	81.2	1.9	83.0	2.1
54	腈菌唑	104.5	1.3	96.5	1.0	101.4	1.2	82.8	0.8	90.2	1.1
55	o,p'-DDD	95.4	1.0	89.9	0.7	103.2	0.9	89.4	0.6	85.2	0.8
56	α-硫丹	-	-	111.7	10.7	122.6	10.9	118.8	10.6	106.0	10.8
57	溴虫腈	-	-	104.5	12.8	104.1	13.0	69.2	12.6	88.8	12.9
58	异狄氏剂	105.1	5.1	88.8	4.8	90.3	5.0	71.2	4.6	83.1	4.9
59	丰索磷	75.0	3.4	104.9	3.1	80.9	3.3	60.2	2.9	94.7	3.2
60	乙硫磷	89.2	1.5	92.7	1.2	82.5	1.4	72.9	1.1	83.4	1.3
61	p,p'-DDD	94.4	3.1	96.0	2.8	108.0	3.0	94.5	2.6	89.1	2.9
62	o,p'-DDT	105.5	2.6	90.8	2.3	83.3	2.5	60.5	2.2	69.8	2.4
63	三唑磷	-	-	79.8	4.5	61.4	2.3	65.0	2.0	92.2	2.2
64	*β*-硫丹	-	-	63.1	3.8	72.5	10.8	70.1	10.4	79.2	10.7
65	硫丹硫酸酯	-	-	97.5	5.2	62.2	5.4	69.9	5.1	97.1	5.3
66	丙环唑	60.0	1.9	63.3	1.6	77.0	1.8	71.3	1.4	89.5	1.7
67	p,p'-DDT	129.1	2.5	95.6	2.2	85.5	2.4	60.5	2.0	70.4	2.3
68	戊唑醇	-	-	65.4	2.3	72.3	5.7	70.8	5.3	71.2	5.6
69	增效醚	109.6	1.9	104.7	1.6	104.7	1.8	88.1	1.4	87.0	1.7
70	亚胺硫磷	87.8	7.4	91.9	7.1	106.5	7.3	111.7	6.9	91.2	7.2
71	联苯菊酯	69.9	2.3	88.0	2.0	87.3	2.2	77.7	1.8	84.5	2.1
72	溴螨酯	98.4	2.4	99.4	2.1	105.2	2.3	85.7	1.9	90.7	2.2
73	甲氧滴滴涕	129.1	1.6	103.9	1.3	91.7	1.5	66.4	1.1	76.4	1.4
74	甲氰菊酯	104.7	4.1	60.9	3.8	95.5	4.0	76.5	3.7	82.4	3.9
75	三氯杀螨砜	101.1	3.4	95.4	3.1	100.7	3.3	82.4	3.0	87.3	3.2
76	伏杀硫磷	72.0	8.3	100.4	8.0	64.5	8.2	75.7	7.9	93.2	8.1
77	氯氟氰菊酯	75.4	4.6	76.8	4.3	90.4	4.5	67.9	4.2	88.5	4.4
78	灭蚁灵	86.2	2.9	89.2	2.6	69.4	2.8	72.4	2.4	82.5	2.7
79	乙基谷硫磷	-	-	96.5	7.5	70.5	7.7	70.3	7.3	121.0	7.6
80	哒螨灵	111.0	2.3	118.5	2.0	103.5	2.2	81.7	1.9	94.4	2.1
81	二氯苯醚	62.5	5.1	86.4	3.5	74.2	13.9	66.2	13.5	92.8	13.8
82	氟氯氰菊酯	61.3	4.8	115.5	4.2	103.4	3.0	83.7	2.7	104.3	2.9
83	啶酰菌胺	77.1	4.8	103.3	4.5	72.4	4.7	64.2	4.4	99.6	4.6
84	氯氰菊酯	-	-	66.6	9.5	71.4	9.7	76.8	9.3	76.1	9.6
85	氟氰戊菊酯	107.8	2.1	104.7	1.8	101.0	2.0	81.7	1.7	101.7	1.9
86	氰戊菊酯	64.2	4.7	82.6	2.5	62.2	4.0	72.8	3.7	98.6	3.9
87	苯醚甲环唑	62.7	4.9	87.5	3.8	74.9	3.3	72.4	2.9	89.5	3.2
88	溴氰菊酯	120.5	2.0	122.6	1.7	90.4	1.9	83.6	1.5	104.6	1.8
89	嘧菌酯	/	/	79.4	11.5	65.7	11.7	62.4	11.3	98.7	11.6

注: -表示无此数据。



注: A、B. 葛根植物提取物检出甲胺磷; C、D. 甘草植物提取物检出醚菌酯; E、F. 五味子植物提取物检出苯醚甲环唑; A、C、E. 总离子色谱图; B、D、F. MRM 色谱图。

图 3 3 种植物提取物中检出农药残留的总离子色谱图及 MRM 色谱图

Fig.3 Total ion chromatograms and MRM chromatograms of pesticide residues detected in 3 kinds of plant extracts

3 结 论

本研究采用水分散植物提取物，乙腈提取，QuEChERS 法净化，内标基质标准曲线法定量，建立了食源性植物提取物中 89 种农药残留的快速筛查检测方法。通过前处理及仪器条件的优化，有效去除了杂质干扰，保证了结果的准确性和稳定性。结果表明, 89 种农药在 10~200 ng/mL 浓度范围内线性关系良好(r^2均大于 0.99)，定量限为 2~20 μg/kg，样品加标回收率为 59.9%~129.1%，RSDs 为 0.4%~13.9%。方法可靠，简便，可实现食源性植物提取物中农药残留量定性定量检测。

参考文献

[1] 李富安, 江林. 对植物提取物生产过程中的食品安全风险控制. 质量与认证[J], 2024(12): 69–72.
LI FAN, JIANG L. Food safety risk control in the production process of plant extracts [J]. China Quality Certification, 2024(12): 69–72.

[2] SHOILY MSA, ISLAM ME, RASEL NM, *et al*. Unveiling the biological activities of *Heliotropium indicum* L. plant extracts: Anti-inflammatory activities, GC-MS analysis, and in-silico molecular docking [J]. Scientific Reports, 2025, 15(1): 1–16.

[3] 杨媛媛, 包丽娜, 吴树妍, 等. 药用植物提取物对动物免疫功能影响的研究进展[J]. 天然产物研究与开发, 2025, 37(1): 168–181.
YANG YY, BAO LN, WU SY, *et al*. Research progress on the effects of medicinal plant extracts on animal immune function [J]. Natural Product Research and Development, 2025, 37(1): 168–181.

[4] 庞小童, 魏欣, 吴妍妍, 等. 不同饲用植物提取物的抗氧化能力及其复合配比研究[J]. 饲料研究, 2024, 47(21): 93–97.
PANG XT, WEI X, WU YY, *et al*. Study on antioxidant capacity of different forage plant extracts and their complex ratios [J]. Feed Research, 2024, 47(21): 93–97.

[5] UYARLAR C, RAHMAN A, OZCINAR U, *et al*. Effect of *Myrtus communis* L. plant extract as a milk supplement on the performance, selected blood parameters and immune response of holstein calves [J]. Animals, 2024, 14(5): 2076–2615.

[6] 杨晓晶. 我国植物提取物企业需关注新兴市场[J]. 中国食品报, 2024, 6: 1–2.
YANG XJ. Chinese plant extract enterprises need to pay attention to emerging markets [J]. China Snacknews Weekly, 2024, 6: 1–2.

[7] 罗诗慧. 植物提取物在功能性食品中的应用研究[J]. 现代食品, 2024, 30(22): 153–155.
LUO SH. Application of plant extracts in functional foods [J]. Modern Food, 2024, 30(22): 153–155.

[8] 肖湘黔, 章茂林. 植物提取物频遭退运原因在哪[J]. 中国检验检疫, 2016(7): 92–93.
XIAO XQ, ZHANG ML. The reason for frequent rejection of plant

extracts China [J]. Port Science and Technology, 2016(7): 92–93.

[9] 李云, 宋瑞, 张梦雪, 等. 植物提取物饲料添加剂及违法添加抗生素监管建议[J]. 今日畜牧兽医, 2023, 39(12): 2–4.
LI Y, SONG R, ZHANG MX, *et al*. Plant extract feed additives and regulatory recommendations on illegal antibiotic additions [J]. Today Animal Husbandry and Veterinary, 2023, 39(12): 2–4.

[10] 范小燕. 植物提取物全球市场对比研究与我国发展对策[D]. 上海: 上海交通大学, 2018.
FAN XY. Comparative study of global market on botanic extracts and thedevelopment strategy for China [D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2018.

[11] 周建峰, 隋玉杰, 张碧宇, 等. 含植物提取物类化妆品中 7 种禁用农药残留量的 UPLC-MS/MS 方法的研究[J]. 农产品加工, 2021, 5: 63–67.
ZHOU JF, SUI YJ, ZHANG BY, *et al*. Determination of 7 kinds of forbidden pesticide residues in plant extract cosmetics by high performance liquid chromatography- tandem mass spectrometry [J]. Farm Products Processing, 2021, 5: 63–67.

[12] 胡守江, 杨晋青, 顾宇翔. 气相色谱-质谱法测定含植物提取物类化妆品中 35 种农药残留[J]. 香料香精化妆品, 2021, 5: 83–91.
HU SJ, YANG JQ, GU YX. Measurement of thirty-five pesticide residues in cosmetics containing plant extracts by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Flavour Fragrance Cosmetics, 2021, 5: 83–91.

[13] 吕悦广, 赵佳宇, 薛宏宇, 等. 扇形纸喷雾离子化-小型便携式质谱法现场快速筛查含植物提取物类化妆品中 6 种农药残留[J]. 分析化学, 2024, 6: 838–845.
LV YG, ZHAO JY, XUE HY, *et al*. Rapid on-site screening of six kinds of pesticide residues in cosmetics containing plant extracts by fan-shaped paper spray ionization and miniature mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2024, 6: 838–845.

[14] 赵悦, 夏飞飞. 新时期食品农药残留检测中样品前处理技术分析[J]. 中外食品工业, 2024, 10: 81–83.
ZHAO Y, XIA FF. Analysis of sample pretreatment techniques in pesticide residue detection of food in the new era. Global food industry [J]. Food Industries at Home and Abroad, 2024, 10: 81–83.

[15] 邹凯. 食品中农药残留检测前处理方法及气相色谱-串联质谱技术应用进展[J]. 农产品质量与安全, 2025, 1: 66–72.
ZOU K. Pesticide residue pretreatment methods in food and application advances of gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Quality and Safety of Agro-products, 2025, 1: 66–72.

[16] 周结祥, 彭会娟, 艾珊, 等. 食品中农药残留检测前处理技术的研究进展[J]. 粮食与食品工业, 2025, 32: 57–61.
ZHOU JX, PENG HJ, AI S, *et al*. Research progresson pre-treatment technology for pesticide residue detection in food [J]. Cereal and Food Indutstry, 2025, 32: 57–61.

[17] 李凯菲, 周建国, 黄玉佳. 不同前处理方式对豇豆中有机磷农药残留测定的影响[J]. 种子科技, 2024, 42(1): 1–3.
LI KF, ZHOU JG, HUANG YJ. The impact of different sample preparation methods on the determination of organophosphorus pesticide residues in cow peas has been extensively studied [J]. Seed Science & Technology, 2024, 42(1): 1–3.

[18] 罗俊霞, 赵建波, 张刚, 等. 茶叶农药残留色谱质谱法分析中常规前处理方法对检测结果的影响[J]. 茶叶学报, 2022, 63(3): 189–198.
LUO JX, ZHAO JB, ZHANG G, *et al*. Influence of detection result on conventional pretreatment method during GC or GC-MS analysis of pesticide resdues in tea [J]. Acta Tea Sinica, 2022, 63(3): 189–198.

[19] ABDULRA'UF LB, JUNAID AM, LAWAL AR, *et al*. Determination of pesticide residues in beans using QuEChERS technique coupled to gas chromatography-mass spectrometry: Multivariate optimization of CEN and AOAC methods [J]. Food Chemistry, 202, 463. DOI: 10.1016/j.foodchem.2024.141464

[20] 王璨璨, 房新宇. 浅谈 QuEChERS 前处理技术在食品农药残留检测中的应用[J]. 现代食品, 2023, 29(24): 64–66.
WANG CC, FANG XY. Application of QuEChERS pre-treatment technology in food pesticide residue detection [J]. Modern Food, 2023, 29(24): 64–66.

[21] 赵宝梅, 唐俊妮, 刘俊. QuEChERS-三重四极杆气相色谱-串联质谱法测定果蔬中 5 种新型农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(21): 47–56.
ZHAO BM, TANG JN, LIU J. Determination of 5 kinds of new pesticide residues in fruits and vegetables by QuEChERS-triple quadrupole gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(21): 47–56.

[22] 蔡燕斌, 丁萍, 雷春妮. QuEChERS-气相色谱-三重四极杆质谱法同时测定食用植物油中 10 种农药残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(21): 14–20.
CAI YB, DING P, LEI CN. Simultaneous determination of 10 kinds of pesticide residues in edible vegetable oils by QuEChERS-gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(21): 14–20.

[23] 张新中, 王雪梅, 陈军. 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[J]. 色谱, 2025, 43(10): 1145–1153.
ZHANG XZ, WANG XM, CHEN J. 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 [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2025, 43(10): 1145–1153.

[24] 刘一平, 梁京芸, 马守红. 改良 QuEChERS/UPLC-MS/MS 法检测参类中药材中杂环酰胺类杀菌剂及其代谢物残留[J]. 山东农业科学, 2025, 57(8): 139–148.

LIU YP, LIANG JY, MA SH. Improved QuEChERS/UPLC-MS/MS method for detecting residues of seven heterocyclic amide fungicides and one metaolin in ginseng and similar herbal medicines [J]. Shandong Agricultural Science, 2025, 57(8): 139–148.

[25] 刘娅婷, 王宇, 张仁正. 多壁碳纳米管优化 QuEChERS 法结合高效液相色谱-串联质谱法测定猕猴桃中 36 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(17): 31–39.
LIU YT, WANG Y, ZHANG RZ. Determination of 36 kinds of pesticide residues in *Actinidia chinensis* Planch by multi walled carbon nanotubes optimized QuEChERS method coupled with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(17): 31–39.

[26] 谭洁, 韦卓才, 黄丽. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法检测 10 种绿叶菜中 21 种农药残留的基质标准曲线研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(17): 40–47.
TAN J, WEI ZC, HUANG L. Matrix-matched calibration curves for determination of 21 kinds of pesticide residues in 10 kinds of green leafy vegetables by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(17): 40–47.

[27] 王家瑶, 朱杰丽, 柴振林, 等. 色谱法测定农药残留量的基质效应的研究进展[J]. 理化检验-化学分册, 2024, 60(6): 635–642.
WANG JY, ZHU JL, CHAI ZL, *et al*. Research progress on matrix effect in chromatography for determination of pesticide residues [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2024, 60(6): 635–642.

[28] 康超, 刘凤听, 沈慧香. 液相色谱-串联质谱法测定畜肉中 18 种 β-受体兴奋剂残留[J/OL]. 分析试验室, 1-10. [2025-10-10]. https://link.cnki.net/urlid/11.2017.TF.20251031.1812.012
KANG C, LIU FT, SHEN HX. Determination of 18 β-agonist residues in livestock meat by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 1-10. [2025-10-10]. https://link.cnki.net/urlid/11.2017.TF.20251031.1812.012

[29] 李佳雯, 吴微, 冯德建. 茶叶中 31 种吡咯里西啶类生物碱的检测方法研究[J/OL]. 食品与发酵工业, 1-13. [2025-10-10]. https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.043879
LI JW, WU W, FENG DJ. Research on the detection method of 31 pyrrolizidine alkaloids in tea [J]. Food and Fermentation Industries, 1-13. [2025-10-10]. https: //doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.043879

[30] 郭栩威, 粟有志, 陆奕娜. 改进的 QuEChERS 结合高效液相色谱-串联质谱法测定食品中 7 种新型农药残留[J/OL]. 分析试验室, 1-11. [2025-10-10]. https: //link.cnki.net/urlid/11.2017.TF.20251023.1752.004
GUO XW, SU YZ, LU YN. Determination of 7 kinds of pesticide residues in foods by improved QuEChERS-high performance liquid chromatogra-phy-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 1-11. [2025-10-10]. https: //link.cnki.net/urlid/11.2017.TF.20251023.1752.004

(责任编辑: 蔡世佳 安香玉)