DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20251105004
引用格式: 梁香, 成婧, 白雪, 等. 气相色谱-三重四极杆质谱法同时测定植物源性食品中 6 种新型农药残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(8): 37–45.
LIANG X, CHENG J, BAI X, *et al*. Simultaneous determination of 6 kinds of novel pesticides residue in plant-derived foods by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(8): 37–45. (in Chinese with English abstract).

气相色谱-三重四极杆质谱法同时测定植物源性食品中 6 种新型农药残留量

梁 香[1], 成 婧[1], 白 雪[1], 聂 众[1], 焦艳娜[1], 云 环[2], 陆 静[1*]

(1. 长沙海关技术中心, 食品安全科学技术湖南省重点实验室, 长沙 410004;
2. 中国海关科学技术研究中心, 北京 100026)

摘 要: 目的 建立气相色谱-三重四极杆质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)测定植物源性食品中氟噻唑菌腈、异氟苯诺喹、曼地洛宾、甲氧苯唳菌、苯嘧虫噁烷、吡氟丁胺 6 种新型农药残留的检测方法。**方法** 样品以 1%甲酸乙腈进行振荡提取, 然后加入无水硫酸镁、氯化钠、柠檬酸二水合物、柠檬酸二钠盐倍半水合物, 振荡后离心。定量吸取上清液进行 QuEChERS 净化, 净化材料为无水 $MgSO_4$、N-丙基乙二胺、十八烷基三甲氧基硅烷、石墨化碳黑, 涡旋混匀后离心, 吸取 2 mL 上清液于离心管中, 氮吹至近干, 用 1 mL 正己烷溶解, 过有机滤膜后供 GC-MS/MS 测定, 以基质匹配标准曲线定量。本研究对样品的提取、净化以及测定步骤进行了优化和探讨。**结果** 植物源性食品中氟噻唑菌腈、异氟苯诺喹等 6 种新型农药的定量限为 0.005~0.050 mg/kg, 回收率为 71.1%~119.7%, 相对标准偏差为 0.6%~12.8%。**结论** 该方法操作简单、快速、结果准确, 适用于植物源性食品中 6 种新型农药多残留的分析和检测。

关键词: 气相色谱-三重四极杆质谱法; 新型农药; 植物源性食品

Simultaneous determination of 6 kinds of novel pesticides residue in plant-derived foods by gas chromatography-tandem mass spectrometry

LIANG Xiang[1], CHENG Jing[1], BAI Xue[1], NIE Zhong[1], JIAO Yan-Na[1], YUN Huan[2], LU Jing[1*]

(1. *Technology Center of Changsha Customs*, *Hunan Key Laboratory of Food Safety Science & Technology*, *Changsha* 410004, *China*; 2. *Science and Technology Research Center of China Customs*, *Beijing* 100026, *China*)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of residual levels of 6 kinds of novel pesticides (flutianil, ipflufenoquin, mandestrobin, benzpyrimoxan, pyriofenone and pyflubumide) in plant-derived foods by gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). **Methods** Samples were extracted by shaking with 1% formic acid in acetonitrile. Anhydrous magnesium sulfate, sodium chloride, citric acid dihydrate and

收稿日期: 2025-11-05
基金项目: 海关总署科技计划项目(2024HK114); 海科中心自立课题项目(2024HX05)
第一作者: 梁香(1990—), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全与检测。E-mail: 370977340@qq.com
***通信作者:** 陆静(1986—), 女, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全与检测。E-mail: 363617561@qq.com

disodium citrate sesquihydrate were then added to the extract; after shaking, the mixture was centrifuged. A quantitative volume of the supernatant was purified using the QuEChERS method, with the purification materials including anhydrous magnesium sulfate ($MgSO_4$), primary secondary amine, octadecyltrimethoxysilane and graphitized carbon black. After vortex mixing and centrifugation, 2 mL of the supernatant was transferred to a centrifuge tube, concentrated to near dryness under nitrogen, dissolved in 1 mL of *n*-hexane, and filtered through an organic phase filter membrane before GC-MS/MS analysis. Quantification was performed using a matrix-matched standard curve. In this study, the sample extraction, purification and determination procedures were optimized and discussed. **Results** For the 6 kinds of novel pesticides (including flutianil and ipflufenoquin) in plant-derived foods, the limits of quantitation ranged from 0.005 mg/kg to 0.050 mg/kg, the recoveries were between 71.1% and 119.7%, and the relative standard deviations were 0.6% to 12.8%. **Conclusion** This method is simple, rapid and accurate, and is suitable for the analysis and detection of multi-residues of the 6 kinds of novel pesticides in plant-derived foods.

KEY WORDS: gas chromatography-tandem mass spectrometry; novel pesticides; plant-derived foods

0 引 言

全球每年约有 200 万吨农药用于农作物, 以提高产量并减少病虫害造成的损失[1–2]。然而, 农药残留问题也成为农产品质量安全的关键挑战[3–5]。氟噻唑菌腈是开发用于防治农作物重要病害白粉病的新颖药剂, 2013 年 2 月在日本、韩国获得登记, 日本规定其在番茄中的最大残留限量为 0.3 mg/kg, 加拿大规定其在南瓜和黄瓜中的最大残留限量为 0.2 mg/kg。异氟苯诺喹是日本曹达株式会社开发的喹啉类杀菌剂, 2021 年在美国完成登记, 美国规定其在杏仁中的最大残留限量为 0.01 mg/kg。曼地洛宾是日本住友化学株式会社开发的甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂, 2015 年在欧盟登记用于油菜, 2016 年在加拿大登记, 美国规定其在块茎和球茎中的最大残留限量为 0.01 mg/kg, 新西兰规定其在莴苣类蔬菜中的限量为 1.5~10 mg/kg。苯嘧虫噁烷是日本农药株式会社研发的新型杀虫剂, 我国于 2022 年对其完成农药品种登记, 目前已广泛用于水稻种植过程中的稻飞虱和叶蝉等病虫害的防治, 日本规定大米中其最大残留限量为 0.9 mg/kg, 同时也对其在肉及水产品中也进行了限量规定。美国环保署于 2022 年发布 2022-04019 号公告, 拟制定大米中苯嘧虫噁烷的最大残留限量为 0.9 mg/kg。甲氧苯唳菌是日本石原产业株式会社研发的芳基苯基酮类杀菌剂, 主要用于防治白粉病和灰霉病, 新西兰规定果菜类蔬菜中甲氧苯唳菌的限量为 0.2 mg/kg。吡氟丁胺对于所有生育阶段的二斑叶螨、神泽氏叶螨、柑橘红蜘蛛等农业重要害螨类具有特异性和高效性, 已在日本、韩国登记和上市, 美国规定其在茶叶中的最大残留限量为 80 mg/kg[6–11]。

植物源性食品种类繁多且样品基质复杂, 糖类、色素、脂类、有机酸等杂质会导致样品净化不彻底, 检测仪器被污染。同时, 农药残留的多样性和痕量性, 使得检测方法的灵敏度和富集系数亟待提高[12–13]。植物源性食品中农药残留常用的净化方法有固相萃取、固相微萃取、固相分散萃取等[14–17]。近年来, 学者对 QuEChERS 方法细致研究, 并逐渐扩大该方法的应用范围, 现如今, QuEChERS 方法已成为数百种农兽药残留检测的首选方法。QuEChERS 前处理方法简单、快速且回收率高, 已被广泛用于大米、果蔬、茶叶等植物源性样品的前处理。SHIN 等[18]以 QuEChERS 结合液相色谱-质谱法测定菠菜、大米和柑橘样品中曼地洛宾、甲氧苯唳菌、吡氟丁胺等 275 种农药残留, 平均回收率为 101.3%~105.8%。MARTÍN-POZO 等[19]以 QuEChERS 法测定玉米产品中氟噻唑菌腈等 112 种农药残留的含量。SU 等[20]以 QuEChERS-液相色谱-质谱法测定食品中甲氧苯唳菌等 51 种农药残留, 其中采用的净化材料为多壁碳纳米管, 强阴离子交换硅胶, 以及十八烷基三甲氧基硅烷(C_{18})。

目前国内外对上述 6 种新型农药尚无统一的检测标准, 对相关检测方法的文献报道也较少。随着新型农药在各国的登记和注册使用, 各国在农产品和食品的国际贸易中要求检验的农药残留项目越来越多、检出限越来越低、检验技术越来越高[21–22], 因此, 建立植物源性食品中多种新型农药残留高通量快速检测技术尤为重要。本研究拟建立一种 QuEChERS 结合气相色谱-三重四极杆质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)测定植物源性食品中氟噻唑菌腈、异氟苯诺喹、曼地洛宾、甲氧苯唳菌、苯嘧虫噁烷、吡氟丁胺 6 种新型农药残留的检测方法, 作为应对国外技术壁垒的技术储备, 对保障我国食品安全具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 材料、仪器与试剂

本研究中所用植物源性样品均从当地市场购得。

8040 气相色谱-三重四极杆质谱仪(日本岛津公司); DB-5MS 石英毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm, 美国 Agilent 公司); Universal 320R 高速离心机(德国 Hettich 公司); Elga R200AD+FLEX 2AD 超纯水系统(法国 Elga 公司); SA300 振荡器(日本 Yamato 公司); N-EVAP 34 氮吹仪(美国 Organomation 公司); PL403 电子天平(d=0.001 g, 瑞士梅特勒-托利多公司)。

正己烷、乙腈(色谱纯)、C_{18} (40~63 μm)、N-丙基乙二胺(N-propyl ethylenediamine, PSA, 40~63 μm)、石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB, 120~400 目)、无水 $MgSO_4$、柠檬酸钠、柠檬酸二钠倍半水合物(分析纯)、氟噻唑菌腈、异氟苯诺喹、曼地洛宾、甲氧苯唳菌、苯嘧虫噁烷、吡氟丁胺(质量浓度 100 mg/L)(上海安谱实验公司); 甲酸、NaCl(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

1.2　实验方法

1.2.1　样品前处理方法

(1)蔬菜、水果、食用菌、糖料

称取 10 g 试样于 50 mL 塑料离心管中, 加入 10 mL 1%甲酸乙腈提取溶剂, 剧烈振荡 1 min, 加入 1 颗陶瓷均质子, 2 g 无水 $MgSO_4$、1 g NaCl、1 g 柠檬酸钠二水合物、0.5 g 柠檬酸二钠倍半水合物, 剧烈振荡 1 min 后以 4200 r/min 离心 5 min。吸取 6 mL 上清液至内含除水剂和净化材料的塑料离心管中(每毫升提取液使用 150 mg 无水 $MgSO_4$、30 mg PSA、60 mg C_{18}、5 mg GCB), 涡旋混匀 1 min。4200 r/min 离心 5 min, 吸取 2 mL 上清液于离心管中, 氮吹至近干, 用 1 mL 正己烷溶解, 过 0.22 μm 微孔滤膜, 待 GC-MS/MS 测定。

(2)谷物、油料、坚果

称取 5 g 试样于 50 mL 塑料离心管中, 加入 10 mL 水涡旋混匀, 静置 30 min。其余步骤同 1.2.1(1)。

(3)植物油

称取 2 g 试样于 50 mL 塑料离心管中, 加入 4 mL 水涡旋混匀, 静置 30 min。其余步骤同 1.2.1(1)。

(4)标准中间液

取上述标准储备液适量, 用正己烷配制成 1.0 μg/mL 的标准工作液, 4 ℃下保存。基质空白溶液: 将阴性空白样品按照样品前处理方法净化处理后得到的溶液。基质标准工作液: 根据实验需要吸取适量的标准中间液, 用基质空白溶液稀释成适当浓度的标准工作溶液。现用现配。

1.2.2　仪器分析条件

DB-5MS 石英毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 进样口温度 280 ℃; 柱升温程序: 120 ℃保持 1 min, 以 20 ℃/min 程序升温至 250 ℃, 保持 2 min, 以 15 ℃/min 程序升温至 320 ℃, 保持 3 min; 接口温度 280 ℃; 载气为氦气(纯度不小于 99.999%), 流量为 1.0 mL/min, 恒流模式; 离子化方式电子电离(electron ionization, EI); 离子源温度 250 ℃; 电离能量 70 eV。进样方式, 不分流; 进样量 1.0 μL; 溶剂延迟时间 3.0 min。采集方式: 多反应离子监测模式(multiple reaction monitoring, MRM), MRM 条件见表 1。

1.3　数据处理

采用 GCMSsolution 工作站(4.5.3)采集 GC-MS/MS 数据, 获取色谱/质谱图谱, 绘制标准工作曲线, 计算样品检测结果; 采用 Excel (Microsoft, 2010 版)软件对数据进行统计和制表; 采用 Origin 9.0 版进行图形绘制。所有实验重复次数为 3 次。

2　结果与分析

2.1　仪器分析条件的建立

适合 GC-MS/MS 测定的化合物需同时满足“GC 可气化分离”和“MS/MS 可电离碎裂”两大核心条件。配制 10.0 mg/L 的标准溶液, 首先对其一级谱图扫描, 确定母离子, 然后对其进行二级质谱分析, 选取离子强度最高的 3 个离子对, 优化并得到各子离子响应最高时的碰撞能, 建立 MRM 方法, 优化后的质谱条件如表 1 所示。图 1 为 6 种新型农药的 MRM 图。

表 1　6 种新型农药 GC-MS/MS 的 MRM 测定条件

Table 1　MRM determination conditions of GC-MS/MS for 6 kinds of new types of pesticides

序号	化合物	CAS 号	保留时间/min	定量离子对	碰撞能/eV	定性离子对	碰撞能/eV	定性离子对	碰撞能/eV
1	苯嘧虫噁烷	1449021-97-9	8.404	181.00>123.00	12	181.00>55.10	24	123.00>55.10	9
2	异氟苯诺喹	1314008-27-9	10.135	332.00>286.00	21	332.00>314.10	9	332.00>179.00	27
3	甲氧苯唳菌	688046-61-9	10.198	350.00>320.00	18	334.05>303.90	21	334.05>319.00	12
4	曼地洛宾	173662-97-0	10.325	160.00>91.10	24	192.10>160.10	9	160.00>119.10	9
5	吡氟丁胺	926914-55-8	10.873	137.05>66.10	21	137.05>56.10	21	137.05>79.10	21
6	氟噻唑菌腈	958647-10-4	13.239	231.05>216.10	9	426.00>231.00	15	231.05>200.10	12

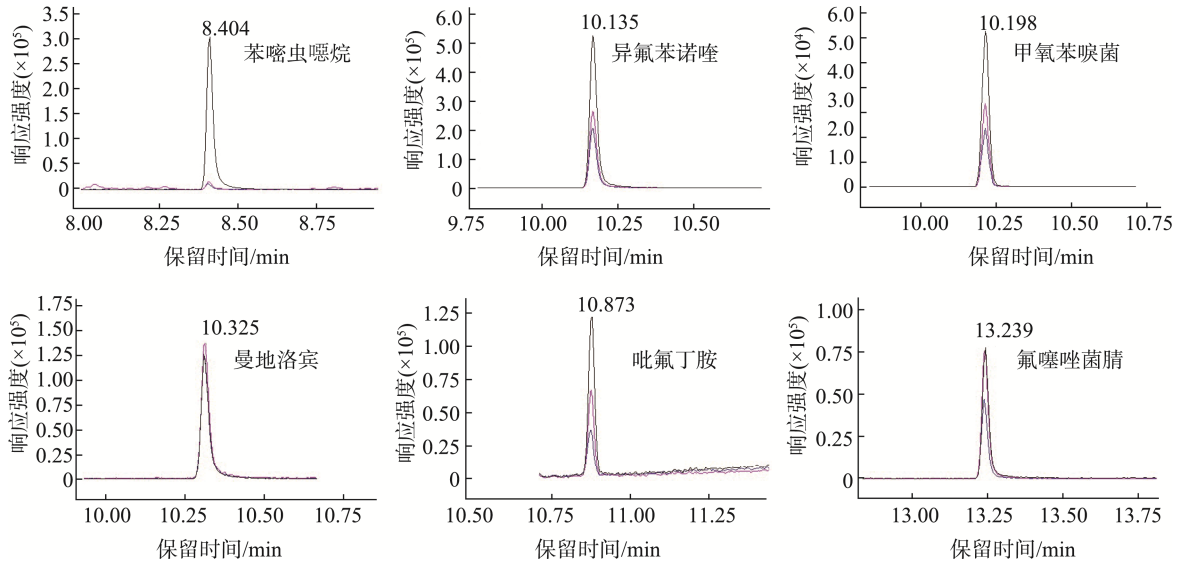


图 1 6 种新型农药的 MRM 图(20.0 ng/mL)

Fig.1 MRM chromatograms of 6 kinds of novel pesticides (20.0 ng/mL)

色谱柱固定相的理化性质直接决定了色谱峰形及目标分析物的分离度。选择合适的固定相是成功开发色谱分析方法的基础[23]。本研究试验了 DB-5MS (5%苯基-95%甲基聚硅氧烷, 30 m×0.25 mm, 0.25 μm)、DB-35MS (35%苯基-65%甲基聚硅氧烷, 30 m×0.25 mm, 0.25 μm)两种型号的毛细管色谱柱对目标化合物色谱峰形和峰响应的影响, 发现使用 DB-35MS 色谱柱时各化合物的拖尾严重, 而 DB-5MS 色谱柱的峰形对称, 测定效果最好。

对离子源温度进行了优化, 探讨其分别为 210、230、250、280、300 ℃时对目标化合物响应的影响。结果显示, 各化合物随着离子源温度的升高, 响应增强, 在 250 ℃达到最佳, 温度继续升高, 各目标化合物响应呈下降趋势。可能跟离子源温度过高, 导致化合物发生不可逆的热分解和破坏, 最终无法生成目标离子有关, 因此离子源温度设定为 250 ℃。

对进样口温度进行了优化, 探讨其分别为 240、260、280、300、320 ℃时对目标化合物响应的影响。结果显示, 各化合物的响应受进样口温度的影响不大, 而 300~320 ℃高温需要特殊的隔垫, 因此, 最终选定的进样口温度为 280 ℃。

若初始温度过低, 部分高沸点化合物可能无法完全气化, 从而无法进入色谱柱和检测器, 响应值偏低; 升高初始温度, 能让所有目标化合物充分气化, 且气化后的分子在载气中分布更均匀, 更多样品分子能到达检测器, 最终表现为响应值(峰面积)显著增强[24]。本研究对升温程序的初始温度进行单因素优化, 初始温度分别设置为 40、60、80、100、120、140、160 ℃。结果显示, 随着初始温度的升高, 各化合物响应增强, 同时可以缩短保留时间。初始温度为 120 ℃, 各化合物响应达到最优, 且保留时间适中, 故选择初始温度为 120 ℃。

2.2 样品前处理条件优化

2.2.1 样品提取条件优化

实验对比研究甲醇、1%甲酸甲醇、1%乙酸甲醇、乙腈、1%甲酸乙腈、1%乙酸乙腈提取溶剂对上述 6 种目标化合物回收率的影响。结果发现, 采用甲醇、1%甲酸甲醇、1%乙酸甲醇进行提取, 各化合物回收率均低于 40%, 而采用 1%乙酸乙腈进行提取, 大部分目标化合物回收率偏高, 超过 120%, 采用乙腈和 1%甲酸乙腈进行提取回收率较好, 因此选择 1%甲酸乙腈为提取溶剂, 结果见图 2。

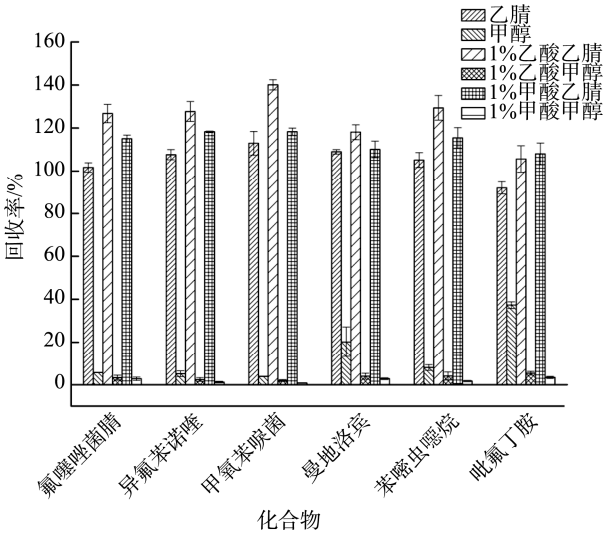


图 2 提取溶剂的选择

Fig.2 Optimization of extraction solvents

在提取操作过程中加入缓冲盐, 可以提高有机溶剂的提取效率避免目标化合物的降解, 进一步提高提取效

率[25]。本研究对比研究不加缓冲盐、加柠檬酸缓冲盐、加乙酸钠缓冲盐 3 种方式对目标化合物提取效率的影响。结果显示, 在测定过程中, 3 种方式对目标化合物的回收率影响不大, 本研究选择檬酸缓冲盐。

和提取缓冲盐一起加入的还有除水剂, 一般为无水 $MgSO_4$、NaCl 等, $MgSO_4$ 可以吸收样品中的水分, NaCl 能够促使样品分层, 降低 $MgSO_4$、柠檬酸钠等其他盐类对目标物的吸附, 从而提高有机溶剂的提取效率[25]。本研究对提取盐包中 $MgSO_4$、NaCl 的使用量进行了优化, 研究了 $MgSO_4$ 的加入量分别为 0、2、4、6、8 g 时对目标物回收率的影响(图 3), 当不加入 $MgSO_4$ 时, 一些水溶性的杂质被共萃取出来, 对目标物的测定产生基质增强效应, 回收率大于 120%, 特别是氟噻唑菌腈、曼地洛宾的回收率异常偏高。当加入 $MgSO_4$ 时, 回收率为 80%~110%, 随着加入量的增加, 对回收率的影响不大, 为了节省 $MgSO_4$ 的用量, $MgSO_4$ 的加入量为 2 g。NaCl 的加入量对回收率的影响不大, 当加入 NaCl 时, 提取液较清亮, 本研究选择加入的量为 1 g。

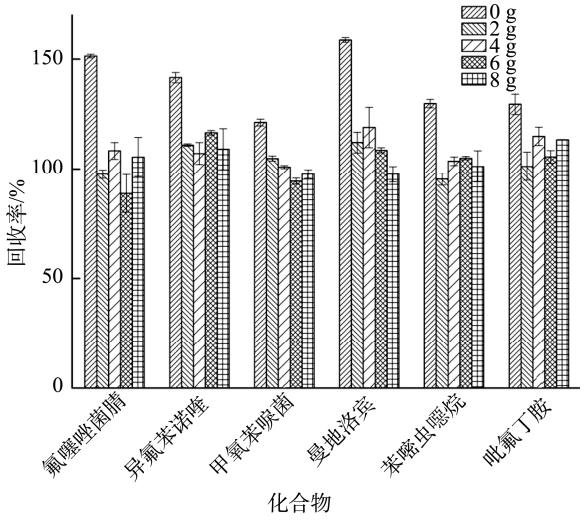


图 3　提取剂中 $MgSO_4$ 用量优化

Fig.3　Optimization of $MgSO_4$ dosage in extracted materials

2.2.2　样品净化条件优化

在进行痕量农药残留的检测过程中, 去除与目标物共存的杂质干扰, 避免检测器和色谱柱污染, 选择合适的净化材料至关重要。根据文献调研, 有 PSA、C_{18} 和 GCB 3 种常见的净化材料[26–27], C_{18} 属于反向硅胶键合吸附剂, 具有优良的疏水作用, 对脂肪酸、氨基酸、脂肪和脂类等非极性的组分和弱极性的干扰物有较好的吸附效果, 因此使用 C_{18} 可以去除植物油、油料等含脂肪成分高的非极性油脂, 效果显著[28]。此外, 使用 PSA 可有效去除糖类、脂肪酸和亲脂性色素等极性物质, 而 GCB 可以有效去除样品中的色素成分[29]。在每毫升提取液中分别添加 0、10、15、20、25、30、35 mg 7 种不同用量的 PSA, 考察其对目标化合物的回收率影响, 结果显示当不添加 PSA 时, 提取液得不到较好的净化, 测定时有基质干扰, 氟噻唑菌腈的回收率大于 140%; 而吡氟丁胺的回收率小于 50%。随着 PSA 用量的增加, 氟噻唑菌腈的基质干扰降低, 回收率正常; 吡氟丁胺的回收率增加, 其他化合物受 PSA 的用量影响不大, 综合前两个化合物的结果, PSA 用量为每毫升提取液添加 30 mg, 各化合物回收率较好且稳定, 具体见图 4。

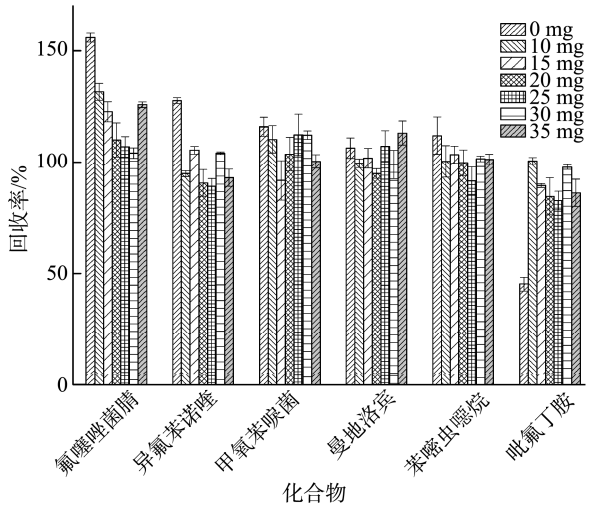


图 4　净化材料中 PSA 用量优化

Fig.4　Optimization of PSA dosage in purification materials

对净化材料中 C_{18} 的用量进行优化选择, 分别于每毫升提取液中添加 0、15、30、45、60、75 mg 6 种不同用量的 C_{18}, 结果发现, 低脂肪含量的样品中目标物的回收率基本不受 C_{18} 用量的影响, 回收率在 70%~120%。C_{18} 对植物油、油料等高脂肪含量的样品影响较大, 随着用量的增加, 目标化合物的回收率增加, 因此最终选择 C_{18} 的用量为每毫升提取液为 60 mg。

对净化材料中 GCB 的用量进行优化选择, 分别于每毫升提取液添加 0、5、10、15、20、25、30 mg 7 种不同用量的 GCB。结果显示, 当不使用 GCB 净化时, 吡氟丁胺受基质增强的影响, 回收率大于 120%。但是随着 GCB 含量的增加, 其对苯嘧虫噁烷、异氟苯诺唑、甲氧苯唳菌、曼地洛宾具有一定的吸附作用, 回收率反而逐渐降低。如图 5 所示, GCB 用量为每毫升提取液 5 mg 较合适, 各化合物回收率正常且深色样品中提取液颜色澄清。

2.3　方法的线性和定量限

对上述已经优化的方法进行了线性和定量限的考察。在上述优化好的提取和仪器条件下, 用空白基质的提取液配制浓度为 5、10、20、50、100、200 ng/mL 的标准曲线。结果表明, 6 种新型农药在 5~200 ng/mL 质量浓度范围内, 线性关系良好, 相关系数大于 0.995, 见表 2。本研究的定

量限采用样品添加法进行实际测定得到，结果显示对于蔬菜、水果、食用菌、糖料样品在 0.005 mg/kg 的加标水平下；谷物、坚果、油料样品在 0.010 mg/kg 的加标水平下，植物油样品在 0.050 mg/kg 的加标水平下各化合物的信噪比均大于 10，因此确定定量限分别为 0.005、0.010、0.050 mg/kg，满足国内外限量标准对目标化合物残留量的检测要求。

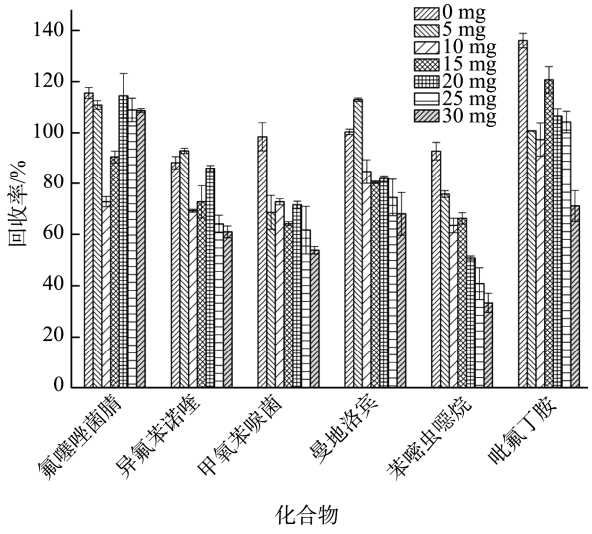


图 5 净化材料中 GCB 用量优化

Fig.5 Optimization of GCB dosage in purification materials

2.4 方法的基质效应

基质效应(matrix effect, ME)是指检测样品中的分析物时，样品基质中的共提取物对目标物测定结果的影响，是分析复杂样品时不容忽视的因素。基质效应源于样品中非目标组分对分析过程的干扰，主要表现为信号抑制或信号增强，严重影响结果的准确度和精密度(relative standard deviations, RSD)[30]。因此，为了研究该方法的基质效应，我们分别选取了空白白菜、橙子、食用菌、油麦菜、南瓜、甘蔗、大麦、大米、杏仁、大豆、瓜子仁、花生、玉米油等 13 种植物源性样品，按上述处理步骤，以空白基质的提取液配制质量浓度为 5、10、20、50、100、200 ng/mL 的标准曲线。同时以溶剂直接配制 5、10、20、50、100、200 ng/mL 的标准曲线。对配制的试剂与基质标准工作溶液进行上机测定，绘制标准曲线，拟合获得标准曲线线性方程，记录线性方程的斜率。则 ME=(基质标曲斜率/溶剂标曲斜率–1)×100%。当|ME|<20%为弱 ME，可忽略而无需采取补偿措施；当 20%≤|ME|≤50%为中等程度 ME，|ME|>50%为强 ME，两者均须采取措施补偿基质效应[26]。6 种目标化合物在上述 13 种样品中的 ME 见表 3。大部分化合物在上述 13 种样品中的 ME>20%，为消除基质影响，提高测定准确度，试验选择采用基质标准曲线进行定量。

表 2 方法的线性方程、相关系数及定量限

Table 2 Linear equation, correlation coefficient and limits of quantitation of the method

序号	化合物	线性范围/(ng/mL)	线性方程	相关系数(r)	定量限/(mg/kg)		
					蔬菜、水果、食用菌、糖料	谷物、坚果、油料	植物油
1	苯嘧虫噁烷	5~200	Y=318.2142X–598.7415	0.9983	0.005	0.010	0.050
2	异氟苯诺喹	5~200	Y=83.22416X–369.7168	0.9984	0.005	0.010	0.050
3	甲氧苯唳菌	5~200	Y=37.42875X–203.6389	0.9996	0.005	0.010	0.050
4	曼地洛宾	5~200	Y=133.2975X+109.241	0.9987	0.005	0.010	0.050
5	吡氟丁胺	5~200	Y=71.01842X+51.15139	0.9997	0.005	0.010	0.050
6	氟噻唑菌腈	5~200	Y=51.86674X–79.28218	0.9988	0.005	0.010	0.050

表 3 6 种新型农药在各样品中的 MEs(%)

Table 3 MEs of 6 kinds of novel pesticides in different samples (%)

化合物	苯嘧虫噁烷	异氟苯诺喹	甲氧苯唳菌	曼地洛宾	吡氟丁胺	氟噻唑菌腈
白菜	117.3	139.6	106.3	96.2	32.2	81.5
橙子	88.9	99.0	85.6	75.6	17.0	41.8
食用菌	82.3	87.3	62.5	48.9	–42.9	50.4
油麦菜	17.7	–83.6	–5.3	6.1	–46.3	–7.3
南瓜	52.7	32.4	15.5	22.8	42.2	21.7
甘蔗	55.6	35.7	23.1	23.2	46.4	21.9
大麦	67.9	–78.3	24.6	49.0	50.4	25.6
大米	51.9	–77.8	48.6	80.0	20.6	52.5
杏仁	43.5	–79.0	41.6	69.7	22.4	48.0
大豆	61.2	–75.6	70.9	101.7	36.4	67.5
瓜子仁	85.5	–76.0	70.2	89.7	95.6	52.2
花生	83.6	–72.4	88.7	122.0	14.4	85.5
玉米油	98.2	80.9	86.1	95.4	142.6	65.8

2.5　方法的回收率和精密度

分别以空白白菜、橙子、食用菌、油麦菜、南瓜、甘蔗、大麦、大米、杏仁、大豆、瓜子仁、花生、玉米油等 13 种植物源性样品为例, 其中白菜、橙子、食用菌、油麦菜、南瓜、甘蔗的添加浓度为 0.005、0.010、0.050 mg/kg, 大麦、大米、杏仁、大豆、瓜子仁、花生的添加浓度为 0.01、0.02、0.10 mg/kg, 玉米油的添加浓度为 0.05、0.10、0.50 mg/kg, 按上述方法进行样品前处理并分析测定, 设 6 组平行实验, 实验结果见表 4。各添加水平, 回收率为 71.1%~119.7%, RSDs 为 0.6%~12.8%。因此, 该方法准确可靠, 可以满足实际植物源性食品中 6 种新型农药残留的测定要求。

表 4　6 种新型农药在植物源性食品中的加标回收率和 RSDs (n=6)

Table 4　Recoveries and RSDs of 6 kinds of novel pesticides in plant-derived foods (n=6)

样品	添加水平 /(mg/kg)	苯嘧虫噁烷		异氟苯诺喹		甲氧苯唳菌		曼地洛宾		吡氟丁胺		氟噻唑菌腈	
		回收率 /%	RSDs /%	回收率 /%	RSDs /%	回收率 /%	RSDs /%	回收率 /%	RSDs /%	回收率 /%	RSDs /%	回收率 /%	RSDs /%
白菜	0.005	95.4	2.4	101.7	2.8	111.4	5.2	78.3	6.3	107.1	7.5	93.8	5.9
	0.010	78.0	8.4	82.3	7.8	89.0	7.3	75.2	10.8	88.6	10.9	73.9	3.7
	0.050	87.3	7.2	89.5	7.1	97.0	11.4	91.5	6.4	76.2	5.9	82.9	8.0
橙子	0.005	113.6	1.9	109.6	4.8	101.7	11.3	105.8	5.8	95.4	5.0	114.9	3.8
	0.010	108.1	3.1	104.0	5.3	98.3	7.6	103.3	5.1	95.2	11.9	110.5	4.6
	0.050	100.9	2.3	99.9	2.4	94.4	3.7	97.6	2.7	98.9	6.6	99.3	3.2
食用菌	0.005	101.6	8.8	104.1	6.7	100.5	9.9	97.8	5.2	102.5	9.4	102.2	5.4
	0.010	88.9	5.3	99.8	2.9	90.6	3.9	96.1	2.5	93.1	9.8	96.3	6.3
	0.050	94.3	4.1	98.3	4.9	96.9	4.5	98.5	4.0	100.5	11.3	99.4	6.7
油麦菜	0.005	94.2	2.8	89.5	3.9	105.0	2.9	98.2	3.9	86.4	12.8	81.3	10.9
	0.010	106.3	5.4	105.6	7.9	117.1	4.5	112.0	7.0	97.8	8.3	99.5	5.1
	0.050	101.7	9.6	97.7	11.4	113.5	5.7	102.0	11.8	112.5	3.7	85.5	10.4
南瓜	0.005	82.2	1.8	78.7	2.1	78.8	4.7	78.5	1.5	89.8	6.9	73.4	3.9
	0.010	107.8	7.7	107.7	8.4	107.0	11.0	109.2	8.8	107.7	6.8	100.4	9.2
	0.050	96.9	8.3	98.7	7.4	94.0	7.8	97.1	8.9	95.9	7.1	92.4	6.7
甘蔗	0.005	79.5	4.8	85.5	2.9	80.6	4.0	104.4	3.0	110.0	4.5	102.7	5.6
	0.010	89.2	1.5	89.5	2.0	84.4	2.5	92.2	4.4	89.2	2.4	89.2	2.4
	0.050	72.1	5.0	74.1	4.4	79.0	6.2	80.9	3.5	80.1	2.4	80.6	5.4
大麦	0.010	100.9	2.9	100.6	4.2	98.2	3.4	103.7	3.3	104.7	7.5	101.5	5.1
	0.020	73.2	4.3	72.1	3.7	79.0	2.4	81.6	2.0	91.4	7.7	80.7	2.8
	0.100	88.2	2.9	91.9	3.4	97.3	3.7	97.2	4.1	102.8	3.2	98.4	3.8
大米	0.010	103.1	5.7	89.4	7.8	113.6	3.2	116.0	2.3	107.8	5.9	115.6	2.9
	0.020	102.5	3.1	94.3	4.0	117.0	2.3	115.0	1.9	114.3	4.7	116.8	2.1
	0.100	95.5	1.0	95.2	0.9	103.6	1.2	103.7	1.8	101.3	0.6	107.9	3.8
杏仁	0.010	95.3	3.7	89.9	5.1	78.4	10.0	93.2	6.1	90.4	7.1	97.2	4.9
	0.020	100.5	6.4	97.6	5.7	82.8	3.9	97.0	4.8	98.4	11.0	101.4	5.4
	0.100	94.0	2.0	94.8	3.9	80.3	4.7	98.2	2.8	101.5	2.7	93.4	3.8
大豆	0.010	110.2	2.2	108.9	3.7	113.2	2.5	108.3	2.9	111.2	4.7	114.3	2.9
	0.020	92.9	12.1	100.9	9.0	86.7	7.1	106.4	8.8	87.3	10.4	111.2	5.1
	0.100	112.1	5.3	112.2	5.4	104.9	4.7	106.4	6.0	110.5	6.8	112.4	3.6
瓜子仁	0.010	77.2	6.0	73.7	2.0	75.0	3.8	86.4	2.2	81.1	10.8	80.6	3.8
	0.020	77.5	7.2	73.5	8.3	75.5	4.9	82.0	7.9	89.4	7.9	73.7	8.2
	0.100	72.1	1.0	78.6	0.9	73.0	1.6	80.6	1.0	89.5	1.8	76.3	1.1
花生	0.010	100.2	3.7	97.8	3.0	89.1	3.8	114.1	1.0	112.2	4.8	115.1	1.5
	0.020	101.8	4.2	95.2	2.1	85.9	1.4	114.4	1.7	119.7	5.3	114.1	2.1
	0.100	100.1	2.3	93.9	1.9	87.2	1.9	113.4	2.0	114.2	3.6	115.2	2.0
玉米油	0.050	77.9	2.3	84.6	2.2	75.4	1.3	85.1	1.5	90.1	5.7	86.6	3.1
	0.100	79.5	1.9	74.2	1.8	72.5	2.3	73.9	1.8	76.7	2.5	71.1	2.4
	0.500	73.7	1.2	78.8	1.0	78.9	1.2	76.0	1.4	76.8	1.3	77.4	1.7

2.6 实际样品的测定

在市场随机购买 10 个植物源性样品，其中包括 2 个大米、2 个菠菜、1 个大豆、1 个苹果、2 个食用菌、2 个杏仁。利用本研究方法对上述样品中的 6 种新型农药含量进行检测，采取基质标准溶液校正和测定，10 份样品中均未检出目标化合物。

3 结 论

本研究通过优化色谱条件和样品前处理条件，建立了一种 QuEChERS 结合气相色谱-三重四极杆质谱法测定植物源性食品中氟噻唑菌腈、异氟苯诺喹、曼地洛宾、甲氧苯唳菌、苯嗪虫噁烷、吡氟丁胺 6 种新型农药残留的检测方法。6 种新型农药的回收率为 71.1%~119.7%，RSD 为 0.6%~12.8%。方法定量限为 0.005~0.050 mg/kg。本研究操作简便、快捷，灵敏度、准确度和精密度满足农药残留检测要求，适用于大量植物源性样品中新型农药残留的高通量分析和检测，可在实际中应用和推广，为保障进出口食品安全提供技术保障。

参考文献

[1] ANDREJA L, SANDRA P. Pesticide use and degradation strategies: Food safety, challenges and perspectives [J]. Foods (Basel, Switzerland), 2023, 12(14): 2709.

[2] RAJMOHAN KS, RAMYA C, SUNITA V. A review on occurrence of pesticides in environment and current technologies for their remediation and management [J]. Indian Journal of Microbiology, 2020, 60(2): 125–138.

[3] 王志成. 蔬菜农药残留的风险分析与全程防控研究[J]. 食品安全导刊, 2025, 10: 172–175.
WANG ZC. Risk analysis and comprehensive prevention and control research of pesticide residues in vegetables [J]. Journal of Food Safety Guide, 2025, 10: 59–75.

[4] 蒋成, 林树花, 何双, 等. 市售荔枝农药残留风险评估[J]. 中国食品学报, 2023, 23(12): 209–218.
JIANG C, LIN SH, HE S, *et al*. Risk assessment of pesticide residues in *Litchi* on the market [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2023, 23(12): 209–218.

[5] PENAGOS-TABARES F, SULYOK M, FAAS J, *et al*. Residues of pesticides and veterinary drugs in diets of dairy cattle from conventional and organic farms in Austria [J]. Environmental Pollution, 2023, 316: 120626.

[6] 日本发布《食品、添加剂等的规格标准》修改单(农兽药残留)[J]. 食品与机械, 2020, 36(9): 182.
Japan issues amendment to the *Specifications and standards for foods, food additives, etc*. (concerning agricultural chemical and veterinary drug residues) [J]. Food & Machinery, 2020, 36(9): 182.

[7] 筱禾. 新颖杀虫剂 Benzpyrimoxan[J]. 世界农药, 2017, 39(6): 59–61.
XIAO H. Novel insecticide Benzpyrimoxan [J]. World Pesticides, 2017, 39(6): 59–61.

[8] 李勤古. 推介八款新型农药杀虫杀菌剂[J]. 农村新技术, 2020, 11: 42–43.
LI QG. Promote eight new types of pesticides [J]. New Rural Technologies, 2020, 11: 42–43.

[9] 刘安昌, 吴子豪, 陈典富, 等. 异噁唑虫酰胺合成工艺研究[J]. 现代农药, 2024, 23(1): 51–54.
LIU ANC, WU ZH, CHEN DF, *et al*. Study on the synthesis process of isocycloseram [J]. Modern Agrochemicals, 2024, 23(1): 51–54.

[10] 郭春晓, 常秀辉, 徐靖博, 等. 新型杀虫剂Isocycloseram的合成与杀虫活性[J]. 农药, 2021, 60(3): 162–165.
GUO CX, CHANG XH, XU JB, *et al*. The synthesis and insecticidal activity of isocycloseram [J]. Agrochemicals, 2021, 60(3): 162–165.

[11] 张佳琦. 白粉病特效药 Pyriofenone[J]. 世界农药, 2018, 40(6): 62–64.
ZHANG JQ. Special efficacy fungicide for powdery mildew: Pyriofenon [J]. World Pesticides, 2018, 40(6): 62–64.

[12] 李晓慧, 李建洪, 王洪萍, 等. 植物源性食品中化学性危害物质的色谱-质谱检测技术研究进展[J]. 分析测试学报, 2023, 42(10): 1357–1369.
LI XH, LI JH, WANG HP, *et al*. Research progress of detection techniques of chemically hazardous substances in plant-derived foods based on chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2023, 42(10): 1357–1369.

[13] 原海越. 基于串联质谱的植物源性食品中 100 余种农药多残留检测方法研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2023.
YUAN HY. Development of multi-residue analysis method for determination of more than 100 pesticides in plant-derived food based on tandem mass spectrometry [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences Thesis, 2023.

[14] 许旭, 赵世平, 刘雨萌, 等. 基于还原氧化石墨烯三聚氰胺海绵的QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法快速测定草莓中 45 种农药残留[J]. 分析试验室, 2025, 44(6): 836–844.
XU X, ZHAO SP, LIU YM, *et al*. Rapid determination of 45 pesticide residues in strawberries using QuEChERS-ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry based on reduced graphene oxide melamine sponge [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2025, 44(6): 836–844.

[15] 谢志恒. 食品检测前处理中固相萃取技术研究进展[J]. 食品安全导刊, 2025, 19(27): 184–186.
XIE ZH. Research progress of solid phase extraction technology in food detection pretreatment [J]. Journal of Food Safety Guide, 2025, 19(27): 184–186.

[16] 龙彩云, 赵海玲, 雷琼, 等. 毒死蜱残留前处理及检测技术研究进展[J]. 分析试验室, 2024, 43(8): 1211–1222.
LONG CY, ZHAO HL, LEI Q, *et al*. Advance in pretreatment and detection technologies for chlorpyrifos residues [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2024, 43(8): 1211–1222.

[17] 王彩蓉, 吴江瑞, 王楠, 等. SPE-HPLC 法测定蔬菜、水果、食用菌中 7 种农药残留方法[J]. 食品工业, 2025, 46(7): 337–340.
WANG CR, WU JR, WANG N, *et al*. Determination of 7 pesticide residues in vegetables, fruits and edible fungi by PE-HPLC method and its application [J]. The Food Industry, 2025, 46(7): 337–340.

[18] SHIN JM, CHOI SJ, PARK YH, *et al*. Comparison of QuEChERS and

liquid–liquid extraction methods for the simultaneous analysis of pesticide residues using LC-MS/MS [J]. Food Control, 2022, 141: 109202.

[19] MARTÍN-POZO L, ARENA K, CACCIOLA F, *et al*. Development and validation of a multi-class analysis of pesticides in corn products by comprehensive two-dimensional liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2023, 1701: 464064.

[20] SU Y, LU J, LIU J, *et al*. Optimization of a QuEChERS-LC-MS/MS method for 51 pesticide residues followed by determination of the residue levels and dietary intake risk assessment in foodstuffs [J]. Food Chemistry, 2024, 434: 137467.

[21] 刘欢, 黄思瑜, 陈世奇, 等. 2019 年进出口辣椒、辣椒粉中农药残留情况[J]. 现代食品, 2020, 13: 197–198.
LIU H, HUANG SY, CHEN SQ, *et al*. Pesticide residues in capsicum and capsicum powder imported and exported in 2019 [J]. Modern Food, 2020, 13: 197–198.

[22] 刘逸丰, 刘俊, 张锐, 等. QuEChERS 法结合高效液相色谱-三重四级杆质谱同时测定植物源食品中 9 种新型农药残留[J]. 现代食品科技, 2025, 41(7): 351–358.
LIU YF, LIU J, ZHANG R, *et al*. Simultaneous determination of nine pesticide residues in plantderived foods by QuEChERS coupled with high-performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(7): 351–358.

[23] 徐翔, 孙涛, 蔡志强, 等. 新型色谱固定相研究进展[J]. 辽宁化工, 2025, 54(6): 999–1003.
XU X, SUN T, CAI ZQ, *et al*. Research progress in new chromatographic stationary phases [J]. Liaoning Chemical Industry, 2025, 54(6): 999–1003.

[24] 王争争, 范丽丽, 常建军, 等. 气相色谱仪柱温箱升温程序的调试方法[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(3): 1147–1153.
WANG ZZ, FAN LL, CHANG JJ, *et al*. Debugging method of temperature rising program in column incubator of gas chromatography [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(3): 1147–1153.

[25] 徐悦, 方紫薇, 杨红菊, 等. 超滤型净化-QuEChERS 结合气相色谱串联质谱法快速测定韭菜中 49 种农药残留[J]. 分析试验室, 2025, 44(5): 725–731.
XU Y, FAGN ZW, YANG HJ, *et al*. Rapid determination of 49 pesticide residues in leek by MPFC-QuEChERS com bined with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2025, 44(5): 725–731.

[26] 陆静, 朱绍华, 付善良, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定植物油中吡噻菌胺残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(18): 7261–7266.
LU J, ZHU SH, FU SL, *et al*. Determination of penthiopyrad in vegetable oil by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(18): 7261–7266.

[27] 富维纳. QuEChERS-HPLC-MS/MS 法测定植物油中 5 种农药残留[J]. 食品安全导刊, 2025, 14: 84–87, 92.
FU WN. Determination of five pesticide residues in plant oil by QuEChERS-HPLC-MS/MS method [J]. Journal of Food Safety Guide, 2025, 14: 84–87, 92.

[28] 沈祥震, 张红霞, 王艳丽, 等. QuEChERS-气相色谱-质谱法对植物油中农药残留的快速检测[J]. 中国粮油学报, 2019, 34(9): 125–129.
SHEN XZ, ZHANG HX, WANG YL, *et al*. QuEChERS-gas chromatography-mass spectrometry method for rapid determination of pesticide residues in vegetable oil [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2019, 34(9): 125–129.

[29] 谭洁, 韦卓才, 黄丽, 等. 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, *et al*. 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.

[30] 杨香娟, 赵阿璇, 亓文娟, 等. QuEChERS 结合气相色谱-质谱联用技术测定六类茶叶中农药残留的基质效应研究[J]. 食品安全导刊, 2024, 26: 62–65.
YANG XJ, ZHAO AX, QI WJ, *et al*. Study on matrix effect of determination of pesticide residues in six types of tea by QuEChERS combined with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety Guide, 2024, 26: 62–65.

(责任编辑: 蔡世佳　安香玉)