DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20251112001
引用格式: 苟圆, 刘逸丰, 孙千然, 等. 气相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 6 种新型农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(8): 298–306.
GOU Y, LIU YF, SUN QR, *et al*. Determination of 6 kinds of new types of pesticide residues in vegetables by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(8): 298–306. (in Chinese with English abstract).

气相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 6 种新型农药残留

苟　圆[1], 刘逸丰[1,2], 孙千然[1], 陈　琴[1], 刘　俊[1*]
(1. 成都海关技术中心, 成都　610041; 2. 成都大学食品与生物工程学院, 成都　610106)

摘　要: 目的　建立 QuEChERS-气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)检测蔬菜中的吡唑酰苯胺、苯啶菌酮等 6 种农药的残留。**方法**　采用改进 QuEChERS-GC-MS/MS 进行检测。样品经乙腈提取, SH-1-5SILMS 毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)分离, 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)扫描模式, 对农药目标离子进行监测。**结果**　6 种农药在 0.002~0.200 mg/L 范围内线性关系良好, 相关系数(r^2)均大于 0.998, 检出限为 0.33~1.23 μg/kg, 定量限为 1.10~4.09 μg/kg, 平均回收率为 93.66%~111.29%, 相对标准偏差为 2.79%~11.27%。**结论**　该方法能够对蔬菜中吡唑酰苯胺、苯啶菌酮等 6 种农药残留进行定性、定量分析, 重复性好、成本低、便捷高效, 为我国对此种农药残留的日常检测提供方法参考, 为推动农药残留检测技术的优化升级及相关行业的安全监管工作提供了有力技术支撑。

关键词: 蔬菜; 气相色谱-串联质谱法; 新型农药; 多基质

Determination of 6 kinds of new types of pesticide residues in vegetables by gas chromatography-tandem mass spectrometry

GOU Yuan[1], LIU Yi-Feng[1,2], SUN Qian-Ran[1], CHEN Qin[1], LIU Jun[1*]
(1. *Chengdu Customs Technology Center*, *Chengdu* 610041, *China*; 2. *College of Food and Biological Engineering*, *Chengdu University*, *Chengdu* 610106, *China*)

ABSTRACT: Objective　To establish a method for the detection of residues of 6 kinds of pesticides such as pyrazolimide and benzophenone in vegetables by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). **Methods**　Adopted the improved QuEChERS-GC-MS/MS for detection. The samples were extracted with acetonitrile, separated by SH-1-5SILMS capillary chromatographic column (30 m×0.25 mm, 0.25 μm), and the multiple reaction monitoring (MRM) scanning mode was used to monitor the target ions of pesticides. **Results**　The linear relationship of the 6 kinds of pesticides was good within the range of 0.002–0.200 mg/L, and the correlation

收稿日期: 2025-11-12
基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFF1100804)
第一作者: 苟圆(1982—), 女, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为跨境食品和轻工消费品的检验技术。E-mail: 30769595@qq.com
***通信作者:** 刘俊(1978—), 男, 硕士, 正高级工程师, 主要研究方向为食品安全。E-mail: 47575290@qq.com

coefficient (r^2) was all greater than 0.998. The limits of detection were 0.33–1.23 μg/kg, the limits of quantitation were 1.10–4.09 μg/kg, and the average recovery rates were 93.66%–111.29%. The relative standard deviation ranged from 2.79% to 11.27%. **Conclusion** This method enables qualitative and quantitative analysis of 6 kinds of pesticide residues, including pyrazoleanilide and benomyl, in vegetables. Characterized by good repeatability, low cost, and efficient convenience, it provides a methodological reference for routine testing of such residues in China. It offers robust technical support for advancing pesticide residue detection techniques and enhancing safety oversight within relevant industries.

KEY WORDS: vegetable; gas chromatography-tandem mass spectrometry; new types of pesticide; multimatrix

0　引　言

蔬菜农药残留是我国食品安全面临的关键问题之一, 其不仅对人体健康构成潜在威胁, 还制约我国蔬菜产业的国际竞争力。从健康风险来看, 蔬菜中残留的农药成分可通过食物链累积进入人体, 长期摄入农药化合物, 会产生一系列影响人体健康的毒性, 如神经毒性、肝毒性和生殖毒性, 还会造成致畸、致癌、致突变等严重后果[1–3], 对人类健康构成严重威胁。在产业出口层面, 农药残留超标已成为我国蔬菜进入欧美日等国际市场的主要贸易壁垒, 不仅造成了显著的经济损失, 也在一定程度上削弱了我国蔬菜产业的国际竞争力[4]。为应对上述问题, 我国已逐步构建起较为完善的监管与检测体系, 先后出台了 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》、GB 2763.1—2022《食品安全国家标准 食品中 2,4-滴丁酸钠盐等 112 种农药最大残留限量》等限量标准, 并形成“国标-行标-地标-企标”多层级检测体系。然而, 由于农药品种更新迅速, 现有标准仍与发达国家存在一定差距, 尤其体现在部分新型农药尚未设立明确的残留限量要求, 也缺乏配套的高效检测方法。因此, 有必要系统对比分析国内外相关标准, 在此基础上进一步完善我国农药残留检测体系, 加快填补技术空白, 提升标准体系的科学性与适用性。

本研究所涉及的 6 种农药物质分别是吡唑酰苯胺、联苯吡嗪菌胺、苯啶菌酮、苯噻菌胺异丙酯、三唑酰草胺、烯草胺, 覆盖杀菌、除草两类功能, 理化性质差异显著, 应用广泛[5]、残留风险突出且纳入国内外限量标准, 是蔬菜出口欧盟、日本等国际组织的质量安全抽检与贸易通关的必检项目, 该类农药是国际农产品贸易中残留检测的重点, 需建立标准化方法应对贸易壁垒[6]。从单种农药的特性及现有检测研究来看, 各农药物质的功能定位、作用机制及现有检测技术存在明显差异: 吡唑酰苯胺作为一种新型甲酰胺类杀螨剂, 对叶螨属及全爪螨属害螨具有良好的杀灭效果[7], 目前研究多采用液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)检测其在蔬菜、水果等农产品中的残留[8–9]; 苯啶菌酮属于苯甲酰吡啶类杀菌剂, 主要用于防治作物白粉病, KIM 等[10]采用 LC-MS/MS 与气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)相结合的方式, 建立了该农药在农产品中的检测方法; 三唑酰草胺为高效三唑啉酮类除草剂, 通过抑制植物脂肪酸合成阻断杂草生长, JANG 等[11]采用气相色谱-电子捕获检测器(gas chromatography-electron capture detector, GC-ECD)进行初步分析, 并结合 GC-MS 完成结果确认; 联苯吡嗪菌胺属于新型琥珀酸脱氢酶抑制剂(succinate dehydrogenase inhibitor, SDHI)类杀菌剂, 可防治水稻及果蔬上的多种病害[12], TIAN 等[13]采用超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS), 建立了其在谷物、蔬菜、水果中的残留检测方法; 苯噻菌胺异丙酯属氨基甲酸酯类杀菌剂, 通过抑制孢子囊形成与细胞壁合成发挥作用, 现有研究多采用 LC-MS/MS 检测其在葡萄、西瓜、草莓、番茄、黄瓜等作物中的残留情况[14–15]; 烯草胺则是一种长效内吸性除草剂, 可通过杂草根和幼芽吸收, 对禾本科杂草与阔叶杂草均具有高效防除效果。针对上述物质, 日本[16]、美国[17]与欧盟[18]均已出台明确的限量标准(表 1), 但我国出台的 GB 2763—2021、GB 2763.1—2022 等限量标准中均未查询到这 6 种农药在蔬菜中的限量标准, 并且只有少部分农药物质有文献报道其检测方法[19–20]。这一现状凸显了我国在该类农药残留监管领域存在的标准空白与检测技术短板, 亟待通过系统性研究建立配套的标准化检测方法, 以完善我国农药残留管控体系。

与 LC-MS/MS 相比, GC-MS/MS 测定蔬菜中吡唑酰苯胺等 6 种农药物质具有仪器购置与维护成本更低, 对三唑酰草胺、烯草胺等挥发性热稳定品种的分离重复性良好; 电子轰击电离源碎片信息丰富, 谱库匹配度高, 定性确证能力强, 方法开发周期短等显著优势[19–20]。因此, 本研究选择 CG-MS/MS 测定蔬菜中吡唑酰苯胺等 6 种农药残留物质, 优化了仪器参数及 QuEChERS 前处理方法中的提取溶剂种类及用量、净化粉末等关键参数, 构建了一种适用于蔬菜中的新型农药残留的检测方法, 为我国蔬菜中吡唑酰苯胺、苯啶菌酮等 6 种农药的进口和出口检验提供可借鉴的方法。

表 1 新型农药在美国、日本、欧盟法规中的最低农药残留限量要求(mg/kg)

Table 1 Minimum pesticide residue limit requirements for new pesticides in the regulations of the United States, Japan and the European Union (mg/kg)

名称	美国 MRLs	日本 MRLs	欧盟 MRLs	中国 MRLs
吡唑酰苯胺	0.01	0.30	-	-
联苯吡嗪菌胺	0.01	0.30	0.09	-
苯啶菌酮	0.20	1.00	-	-
苯噻菌胺异丙酯	0.01	0.01	0.01	-
三唑酰草胺	-	0.05	-	-
烯草胺	0.01	0.01	0.01	-

注: 最大残留限量(maximum residue limit, MRLs); -为在此国标准中未制定具体限量标准的农药。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

乙腈、丙酮、乙酸乙酯(色谱纯, 上海安谱试验科技股份有限公司); N-丙基乙二胺(N-propylethylenediamine, PSA)、石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)、无水硫酸镁($MgSO_4$)、氯化钠(NaCl)、柠檬酸钠($C_6H_5Na_3O_7$)、柠檬酸二钠($Na_2HC_6H_5O_7$)(分析纯, 山东青云试验耗材有限公司); 吡唑酰苯胺(质量浓度 1000 μg/mL, $C_{25}H_{31}F_6N_3O_3$, 926914-55-8)、苯啶菌酮(质量浓度 100 μg/mL, $C_{18}H_{20}ClNO_5$, 688046-61-9)、三唑酰草胺(质量浓度 100 μg/mL, $C_{18}H_{14}Cl_2F_2N_4O_2$, 212201-70-2)、联苯吡嗪菌胺(质量浓度 100 μg/mL, $C_{18}H_{10}F_5N_3O$, 942515-63-1)、苯噻菌胺异丙酯(质量浓度 100 μg/mL, $C_{18}H_{24}FN_3O_3S$, 177406-68-7)、烯草胺(质量浓度 100 μg/mL, $C_{16}H_{22}ClNO_2$, 106700-29-2)标准品(天津阿尔塔科技有限公司)。

实验所用蔬菜类样品为大白菜、小白菜、白萝卜、包菜, 共 200 份样品均来自成都海关技术中心送检样品。

1.2 仪器与设备

GCMS-TQ8040 气相色谱-三重四极杆质谱联用仪、SH-I-5Sil MS 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)(日本岛津公司); 3H2RI 型离心机、3H2RI 台式冷冻离心机(中国赫西公司); AE240 型电子天平(精度 0.0001 mg, 瑞士梅特勒-托利多公司); MTV-100 多管涡旋振荡器(中国 HUXI 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 色谱条件

色谱柱: SH-I-5Sil MS 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 升温程序: 起始温度设为 50 ℃, 并维持 1.0 min; 随后, 按照 25 ℃/min 的升温速率, 将温度提升至 125 ℃; 接着, 再以 10 ℃/min 的速率, 升温至 300 ℃; 流量: 1.6 mL/min; 进样体积: 1.0 μL; 载气为氦气, 碰撞气为氩气; 进样口温度为 280 ℃。

1.3.2 质谱条件

仪器参数设置如下: 离子源选用电子轰击电离源(electron ionization source, EI); 扫描方式: 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式; 检测电压相较于调谐结果设定为 0.3 kV; 溶剂延迟时长设为 5.0 min; 离子源工作温度控制在 230 ℃。

1.4 溶液的配制

单一标准储备溶液: 将标准品移至棕色进样瓶中, 于–20 ℃遮光保存, 有效期 2 年。

混合标准中间溶液: 精确移取一定体积的各农药标准储备液, 以乙腈为稀释剂配制成质量浓度 10 μg/mL 的混合标准中间溶液。该溶液需在–20 ℃避光条件下储存, 保存期限约为 6 个月。

混合标准工作液: 准确量取混合标准中间溶液, 用乙腈稀释为具有不同浓度梯度的混合标准工作溶液, 现配现用。

空白基质标准溶液: 用空白样品稀释混合标准中间液制成空白基质标准溶液。

1.5 样品的前处理

在离心管内放入 10 g 样品(精确至 0.01 g), 加入 15.0 mL 乙腈, 振荡提取 20 min, 加入 4 g $MgSO_4$、1 g NaCl、1 g $C_6H_5Na_3O_7$、0.5 g $Na_2HC_6H_5O_7$ 并进行涡旋混匀, 以 7800 r/min 离心 15 min。

取 6.0 mL 上清液, 加入装有 0.15 g PSA 和 0.9 g $MgSO_4$ 的离心管中, 摇晃混合均匀 5 min, 再以 7800 r/min 离心 10 min, 用 0.22 μm 微孔滤膜过滤 1.0 mL 上清液, 待 GC-MS/MS 测定。

1.6 数据处理

数据采用岛津 LabSolutions 4.30 对样品及标准品的谱图进行分析, 通过 Microsoft Excel 2019、Origin 2021 制表绘图, 每组实验做 6 个平行。

2 结果与分析

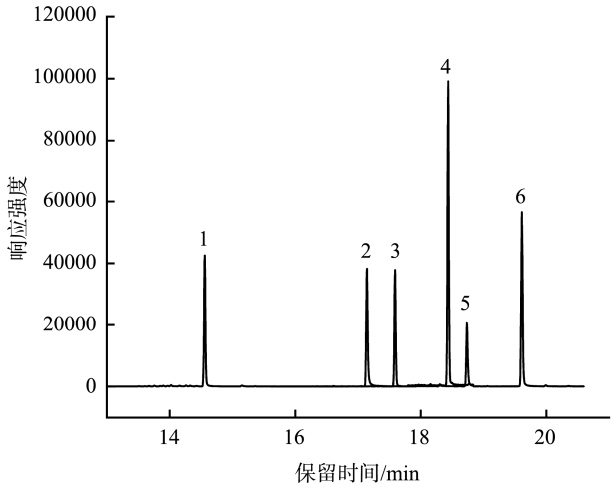
2.1 仪器条件优化

分别移取适量各农药标准储备液, 用乙腈稀释配制为 1 μg/mL 的单组分标准工作液, 供仪器分析使用。实验采用 *m/z* 45~500 的全扫描模式采集数据, 以确定各目标农药的保留时间及前体离子信息; 随后通过设置 3~45 eV 的碰撞能量范围进行自动优化, 筛选出最佳碰撞电压。最终选取质荷比大、丰度高且特异性强的离子对, 分别作为定量与定性离子对。各目标化合物的保留时间、离子对及碰撞能量参数详见表 2, 6 种农药在优化条件下的色谱分离图如图 1 所示。

表 2　6 种农药物质的质谱分析参数

Table 2　Mass spectrometry analysis parameters of 6 kinds of pesticide substances

序号	化合物	CAS 号	定性离子对(*m/z*)	定量离子对(*m/z*)	电离电压/eV	保留时间/min
1	烯草胺	106700-29-2	260.00>119.10	260.0>147.10	18 21	14.57
2	联苯吡嗪菌胺	942515-63-1	148.00>101.00	148.00>128.00	9 15	17.15
3	苯啶菌酮	688046-61-9	334.00>304.00	350.00>320.00	18 21	17.60
4	吡唑酰苯胺	926914-55-8	137.00>56.10	137.00>66.10	24 24	18.44
5	苯噻菌胺异丙酯	177406-68-7	116.00>57.10	116.00>55.10	15 30	18.73
6	三唑酰草胺	212201-70-2	198.00>156.00	198.00>128.10	24 24	19.62



注: 1. 烯草胺; 2. 联苯吡嗪菌胺; 3. 苯啶菌酮; 4. 吡唑酰苯胺; 5. 苯噻菌胺异丙酯; 6. 三唑酰草胺。

图 1　6 种农药在优化条件下的色谱图

Fig.1　Chromatograms of 6 kinds of pesticides under optimized conditions

2.2　前处理条件优化

2.2.1　提取溶剂的选择

基于各个目标农药物质的物化特性和在溶剂中的溶解特性等[15–21], 本研究选用的是 QuEChERS 法处理样品, 常用且更适合各个农药物质的提取溶剂有乙腈、丙酮、乙酸乙酯[22–23], 结果见图 2。根据结果可知, 当提取溶剂采用丙酮时, 只有吡唑酰苯胺、苯噻菌胺异丙酯达到了 70%以上的回收率, 猜测主要问题是样品中的一些干扰物质会随着丙酮的提取一起被提出, 从而影响了结果输出[24–25]; 当采用乙酸乙酯为提取剂的时候, 6 种农药物质的回收率都在 70%到 120%之间, 但是苯啶菌酮、苯噻菌胺异丙酯、三唑酰草胺 3 种物质的回收率波动较大, 猜测是 3 种物质在乙酸乙酯中的溶解度欠佳[26–28]; 当采用乙腈为提取剂的时候, 6 种农药物质回收率均在欧盟对农药平均回收率位于 70%到 120%之间的要求。在处理水分含量较高的农产品时, 相较于乙酸乙酯和丙酮这两种溶剂, 乙腈作为提取溶剂展现出了更为突出的优势[28]。乙腈对高水分农产品中的农药具备更强的选择性, 能够通过盐析作用较为容易地从基体中分离出来, 进而有效规避了因与流动相相互作用而引发的溶剂扩散现象[29], 故选择乙腈为提取溶剂。

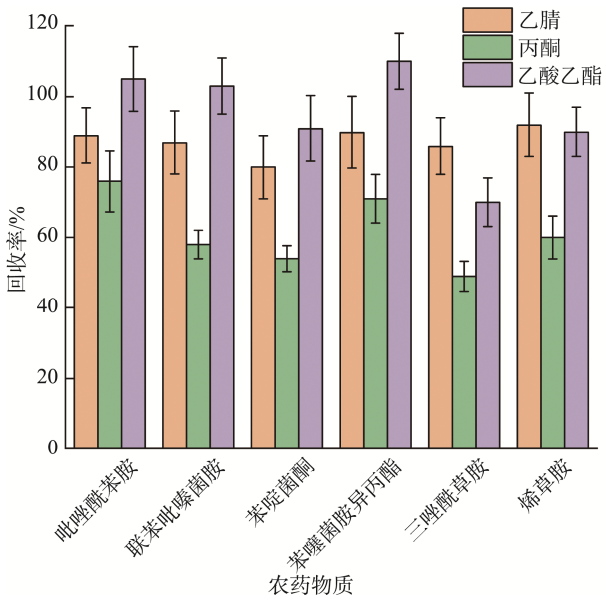


图 2　6 种农药在不同提取溶剂下的回收率

Fig.2　Recovery rates of 6 kinds of pesticides in different extraction solvents

2.2.2　提取剂用量的选择

在确定以乙腈为提取剂的基础上, 需进一步优化其使用量。提取剂用量不足时, 目标农药难以被充分萃取,

易导致检测结果偏低，影响数据准确性；而用量过多则会造成乙腈试剂的浪费，同时增加前处理阶段浓缩、净化步骤的耗时与操作负荷，还可能带入更多基质杂质，干扰最终检测结果的可靠性[22,30–31]。本研究探究了 5、10、15、20 mL 4 个不同提取剂剂量对样品回收率的影响，且每组梯度做 3 个平行试验，前处理步骤采用 1.5 的方法。根据图 3 可以得出结论，随着剂量的增加，所有目标农药物质的回收率都在上升，且 15 mL 组和 20 mL 组的回收率结果都是符合欧盟所规定的范围内，考虑到方法的通用性，本研究选用 15 mL 为溶剂的提取剂量。

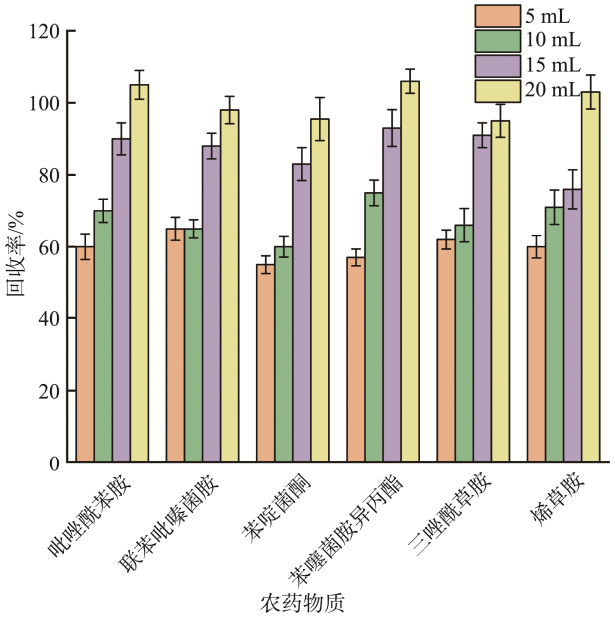


图 3 不同提取剂用量下农药回收率

Fig.3 Pesticide recovery rates at different extraction agent dosages

2.2.3 PSA 用量优化

PSA 是在样品前处理等领域广泛应用的吸附材料。它以硅胶为基体，通过化学键合连接 PSA 官能团，硅胶提供稳定多孔基体和较大比表面积，其中的氨基和亚氨基是关键活性位点[32–33]。PSA 常为白色或类白色粉末，呈中等极性，在常见有机溶剂和一定 pH 范围内化学稳定性良好，能确保吸附效果一致。其吸附原理丰富，可与含羟基、羧基的化合物形成氢键，在特定 pH 条件下，表面氨基和亚氨基质子化后与阴离子型化合物发生离子交换，还能通过偶极相互作用吸附极性化合物[34]。在其他净化剂的剂量一样的条件下，每个水平做 3 组平行试验，其他的试验操作过程均与之前相同，用 5 个剂量梯度筛选不同剂量对结果的影响：100、125、150、175、200 mg。结果见图 4，根据结果可知，随着 PSA 用量的增加，整体趋势都是先上升而后下降，在 150 mg 用量的时候，回收率达到峰值，故本研究 PSA 用量采用 150 mg。

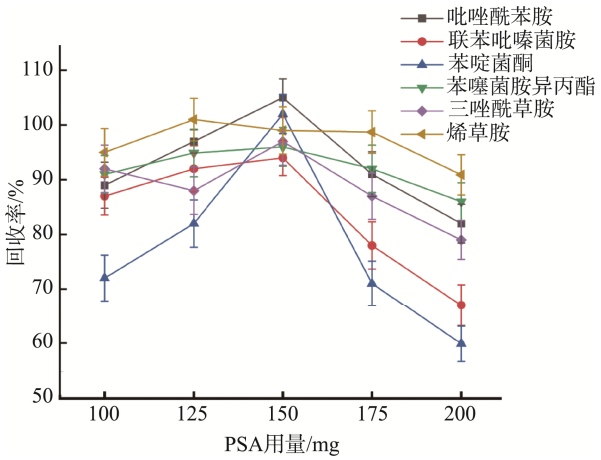


图 4 不同 PSA 用量下农药回收率(n=3)

Fig.4 Pesticide recovery rates at different PSA dosages (n=3)

2.2.4 GCB 用量优化

作为 QuEChERS 方法中典型的吸附剂，GCB 通过碳材料高温石墨化制备，拥有特殊的片状六元环结构和较大比表面积[35–36]。在净化过程中，它主要用于去除样品中的色素及部分极性化合物—尤其对色素这类平面结构分子吸附能力突出，能显著降低基质带来的干扰，进而保障目标农药检测结果的准确性与灵敏度。选取 5 个剂量的 GCB：0、5、10、15 和 20 mg，前处理与 1.5 相同。如图 5 所示，6 种农药回收率均在 70%~120%之间，符合欧盟对农药平均回收率的要求，并且根据结果可知，吡唑酰苯胺、联苯吡嗪菌胺、苯啶菌酮、苯噻菌胺异丙酯、三唑酰草胺、烯草胺等农药最高回收率的 GCB 剂量分别为 10、5、10、15、10、10 mg，由此可见，GCB 的剂量大小与农药的回收率之间没有明显的相关性，考虑到节约耗材，因此不添加 GCB。

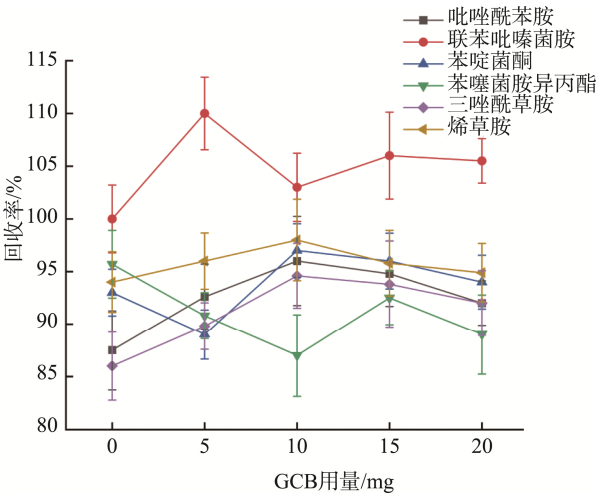


图 5 不同 GCB 用量下农药回收率(n=3)

Fig.5 Pesticide recovery rates at different GCB dosages (n=3)

2.2.5 基质效应评价

为探究样品的基质效应(matrix effect, ME)，依据 1.4 的方法配制空白基质溶液，进而绘制标准曲线，ME/%=(基

质标准曲线斜率/溶剂标准曲线斜率–1)×100%, 当 ME=0 时表明无 ME, |ME|<20%为弱 ME, 20%<|ME|<50%为中等 ME, |ME|>50%为强 ME[37], 结果见表 3, 有 5 种物质的|ME|在 3.49%~14.24%, 因|ME|低于 20%, 所以可以认为对实验无影响, 烯草胺的|ME|为 24.49%, 表现为中等 ME, 为减少干扰, 本研究开展定量分析时, 以空白基质溶液所配制的标准曲线作为依据。

表 3　6 种农药的 MEs

Table 3　MEs of 6 kinds of pesticides

序号	农药名称	MEs/%
1	吡唑酰苯胺	–4.19
2	联苯吡嗪菌胺	–8.59
3	苯啶菌酮	–3.49
4	苯噻菌胺异丙酯	–8.62
5	三唑酰草胺	–14.24
6	烯草胺	–24.49

2.3　方法学验证

2.3.1　方法的线性范围、检出限及定量限

在本次研究中, 混合标准工作溶液是以小白菜阴性样品基质进行配制的。运用优化后的最优前处理方法和仪器参数, 借助 GC-MS/MS 展开测定工作。以峰面积为纵坐标(Y)、质量浓度为横坐标(X, μg/kg)来绘制标准曲线, 进而获得了 6 种农药的线性回归方程。各农药的线性范围以及相关系数等详细信息, 详见表 4。质量浓度范围在 0.002~0.200 mg/L 之内, 6 种目标农药在基质标准曲线下呈现出极为良好的线性关系, 相关系数皆高于 0.998。依据 3 倍信噪比确定检出限, 10 倍确定定量限, 经测定, 检出限均处于 1.23 μg/kg 以下, 定量限均在 4.09 μg/kg 以下。与欧盟和日本等国在关于农药残留“一律标准”中低于 0.01 mg/kg 的要求相符合[38]。

2.3.2　回收率及精密度

取空白样品 5、10、20 μg/kg 3 个剂量加入混合标准工作液, 按 1.5 方法前处理, 每种剂量重复 6 次, 确定了精确度和精密度, 6 种目标农药的加标回收率为 93.66%~111.29%, 相对标准差(relative standard deviation, RSD)为 2.79%~11.27%(表 5), 所有实验得出的结果均满足欧盟对农药平均回收率的要求, 回收率处于 70%至 120%的区间范围内, 且相对标准差均小于 20%[39]。

表 4　6 种农药线性范围、线性方程、相关系数、检出限、定量限

Table 4　Linear ranges, linear equations, correlation coefficients, limits of detection and limits of quantification of 6 kinds of pesticides

序号	农药名称	线性范围/(mg/L)	线性方程	相关系数(r)	检出限/(μg/kg)	定量限/(μg/kg)
1	吡唑酰苯胺	0.002~0.200	Y=564.268X–787.43463	0.9982	0.38	1.28
2	联苯吡嗪菌胺	0.002~0.200	Y=315.12126X–128.71991	0.9999	0.42	1.39
3	苯啶菌酮	0.002~0.200	Y=259.35956X–205.22522	0.9999	0.33	1.10
4	苯噻菌胺异丙酯	0.002~0.200	Y=142.55583X–236.88772	0.9998	1.23	4.09
5	三唑酰草胺	0.002~0.200	Y=245.75485X–439.22557	0.9996	0.40	1.33
6	烯草胺	0.002~0.200	Y=153.75362X–23.703963	0.9997	0.39	1.29

表 5　6 种农药混合标准品添加量、平均回收率与精密度(n=6)

Table 5　Addition amounts, average recovery rates and precisions of 6 kinds of pesticide mixed standard products (n=6)

农药名称	5 μg/kg		10 μg/kg		20 μg/kg	
	平均回收率/%	RSDs/%	平均回收率/%	RSDs/%	平均回收率/%	RSDs/%
烯草胺	103.87	5.82	93.66	10.19	95.11	7.89
联苯吡嗪菌胺	105.96	11.27	108.28	4.25	98.44	7.95
苯啶菌酮	111.29	4.57	103.74	5.73	109.80	2.79
吡唑酰苯胺	108.78	7.90	106.61	5.13	108.02	7.00
苯噻菌胺异丙酯	105.48	6.22	107.67	2.81	94.58	10.39
三唑酰草胺	103.62	4.80	110.05	4.77	107.53	6.19

2.4　实际样品

基于确定的检测方法, 对 2024 年 12 月—2025 年 3 月期间来自成都市、绵阳市、乐山市、眉山市、都江堰市的大白菜、小白菜、白萝卜以及包菜 4 类蔬菜, 总计 200 批次样品进行了检测。依据 GB 2763—2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》里规定的制样准则, 选取蔬菜的可食用部分, 借助料理机将其打碎并充分混匀。把混匀后的样品转移至洁净的样品瓶内, 详细标注好各类信息, 放置于温度设定为–20 ℃的冰箱中妥善保存, 以备后续实验使用。最终的检测结果显示, 这 200 份实际样品均

未检出目标物质。

2.5 与现有研究对比

目前，我国核心农药限量标准 GB 2763—2021 与 GB 2763.1—2022 中，尚未针对上述 6 种农药制定蔬菜中的残留限量要求，部分农药亦缺乏配套检测方法。现有研究中，上述农药的检测多依赖 LC-MS/MS, ZUO 等[8]采用 LC-MS/MS 检测果蔬中的吡唑酰苯胺及其代谢物，但是其检测效率低于本研究使用的方法。KWON 等[9]则通过 LC-MS/MS 建立了农产品中吡唑酰苯胺的检测方法，但是该方法的检出限和定量限的数值比本方法检测的数值高，说明灵敏度低于本方法。KIM 等[10]联合 LC-MS/MS 与 GC-MS/MS 检测农产品中的苯啶菌酮，相关系数为 0.998，低于本方法检测的相关系数 0.9999。GB 23200.12—2020 虽已建立蔬菜中烯草胺的 LC-MS/MS 检测方法(定量限 0.01 mg/kg)，但未涵盖 GC-MS/MS 技术。三唑酰草胺的检测虽有 JANG 等[11]采用 GC-ECD 分析并结合 GC-MS 确证(定量限 0.01 mg/kg)，但方法灵敏度仍有提升空间。本研究建立的 GC-MS/MS 检测方法，相较于现有文献中普遍采用的 LC-MS/MS 技术，在目标农药残留分析中展现出多方面的性能提升：在灵敏度方面具有更低的定量限，尤其针对三唑酰草胺实现了更优的检测能力；在分析效率上缩短了检测周期，并减少了有机溶剂的使用量；在前处理步骤上亦表现出更高的工作效率[40–42]。

3 讨论与结论

本研究将优化的 QuEChERS 前处理方法与 GC-MS/MS 联用，建立了一种可同时精准检测蔬菜中 6 种新型农药残留的分析方法，并对仪器参数、提取溶剂及其用量、净化材料等关键环节进行了系统优化。在此基础上，通过基质匹配标准曲线评估并控制了 ME 的干扰。该方法平均回收率为 93.66%~111.29%，RSDs 为 2.79%~11.27%，检出限与定量限分别为 0.33~1.23 μg/kg 和 1.10~4.09 μg/kg，各项性能指标均满足欧盟、日本、美国等国际相关限量标准要求，具备良好的准确度、可靠性与灵敏度，可用于蔬菜中该 6 种农药残留的日常检测，为我国蔬菜质量安全监管提供了有效技术支撑。然而，本研究仍存在一定的局限性：(1)只涉及蔬菜基质类型，基质种类覆盖范围较窄；(2)未涉及相关农药代谢物的检测分析，这些因素在一定程度上影响了方法结论的普适性与完整性。在后续工作中，将进一步拓展该方法在更多类型农产品及其他农药残留检测中的应用，并逐步完善代谢物检测等方面的研究，以提升方法的适用性与说服力。

参考文献

[1] 雷紫依, 苏光林, 李跑, 等. 植物源性食品中多农药残留 GC-MS 高通量快速检测技术研究进展[J]. 分析测试学报, 2023, 42(10): 1370–1380.
LEI ZY, SU GL, LI P, *et al.* Research progress of high-throughput and rapid detection of multipesticide residues in plant-derived food samples based on GC-MS [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2023, 42(10): 1370–1380.

[2] 杨明, 涂凤琴, 伊鋆, 等. 蔬菜中农药残留分析检测技术的研究进展[J]. 河南工业大学学报自然科学版, 2020, 41(6): 119–128.
YANG M, TU FQ, YI J, *et al.* Advances on pesticide residues analysis and detection techniques for vegetables [J]. Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition), 2020, 41(6): 119–128.

[3] 武杨柳, 唐健, 卞艳丽, 等. 作物中农药残留代谢研究与应用进展[J]. 农药学学报, 2025, 27(2): 177–195.
WU YL, TANG J, BIAN YL, *et al.* Progress in the research and application of pesticide residue metabolism in crops [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2025, 27(2): 177–195.

[4] 刘逸丰. 针对主要贸易国植物源中新型农残的定性识别和定量检测研究[D]. 成都: 成都大学, 2025.
LIU YF. Research on qualitative identification and quantitative detection of novel pesticide residues in plant sources for major trading countries [D]. Chengdu: Chengdu University, 2025.

[5] HARISCHANDRA RN, BHEEMANNA M, PALLAVI SM, *et al.* Determination of 77 multiclass pesticides and their metabolitesin capsicum and tomato using GC-MS/MS and LC-MS/MS [J]. Molecules, 2021, 26(7): 1837–1837.

[6] JAN I, RASHIED F, MALIK AN, *et al.* Detection of pesticide residues in fruits and vegetables involving different chromatographic techniques (LC-MS/MS, GC-MS/MS, GC and HPLC) [J]. Biomedical Chromatography: BMC, 2025, 39(11): e70224.

[7] FURUYA T, MACHIYA K, FUJIOKA S, *et al.* Development of a novel acaricide, pyflubumide [J]. Journal of Pesticide Science, 2017, 42(3): 132–136.

[8] ZUO W, DONG C, JIAO B, *et al.* Simultaneous determination of pyflubumide and its metabolite in vegetables and fruits by ultrahigh performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Separation Science, 2022, 45(13): 2190–2199.

[9] KWON H, JO YJ, MOON SH, *et al.* Analytical method development for determination of pyflubumide residue in agricultural commodities by high-performance liquid chromatography [J]. Proceedings of the Korean Society of Pesticide Science Academic Conference, 2016, 2016: 112.

[10] KIM YK, BAEK EJ, NA TW, *et al.* LC–MS/MS and GC–MS/MS cross-checking analysis method for 426 pesticide residues in agricultural products: A method validation and measurement of uncertainty [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2024, 72(41): 22814–22821.

[11] JANG J, KIM H, LEE EH, *et al.* Development and validation of an official analytical method for determination of ipfencarbazone in agricultural products using GC-ECD [J]. The Korean Journal of Pesticide Science, 2015, 19(3): 210–217.

[12] 赵非凡. 氟唑菌酰羟胺和联苯吡嗪菌胺对草莓灰霉病菌的生物活性及其抗性风险评估[D]. 南京: 南京农业大学, 2021.
ZHAO FF. Biological characteristics and resistance risk assessment of pydiflumetofen and pyraziflumid against *Botrytis cinerea* [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2021.

[13] TIAN F, QIAO C, WANG C, *et al.* Development and validation of a method for the analysis of trifludimoxazin, picarbutrazox and pyraziflumid residues in cereals, vegetables and fruits using ultra-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. Microchemical Journal, 2021, 168: 106477.

[14] WU C, ZHENG Y, SUN T, *et al.* Simultaneous determination of benthiavalicarb-isopropyl and its four metabolites in fruits and vegetables using ultrahigh-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2024, 104(11): 2523–2533.

[15] DONG B, LIU T, HU J. Residues determination and dietary risk assessment of dimethomorph and benthiavalicarb-isopropyl in table grape using QuEChERS and liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2018, 98(11): 1038–1048.

[16] The Japan Food Chemical Research Foundation [DB/OL]. [2025-04-30]. http://db.ffcr.or.jp/front/pesticide_detail?id=80017

[17] U.S. Food & Drug [DB/OL]. [2025-04-30]. https://www.fda.gov/

[18] European Union [DB/OL]. [2025-04-30]. https://eur-lex.europa.eu/search.html?name=collection:eu-law-legislation&qid=1500268190424&type=named

[19] 邓惠丹, 何嘉玲, 陈艺锋, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定粮谷中烯草胺、嘧氟磺草胺和三唑酰草胺[J]. 分析测试学报, 2026, 45(1): 170–176.
DENG HD, HE JL, CHEN YF, *et al*. Determination of atrazine, flumeprosate and triazolamide in cereals by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2026, 45(1): 170–176.

[20] 赵宝梅, 唐俊妮, 刘俊, 等. 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, *et al*. QuEChERS-triple quadrupole gas chromatography-tandem mass spectrometry for determining five novel pesticide residues in fruits and vegetables [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(21): 47–56.

[21] 张雪莲, 张耀海, 焦必宁. 气相色谱-串联质谱法结合 QuEChERS 方法快速检测柑橘中 52 种农药多残留[J]. 食品科学, 2013, 34(6): 152–155.
ZHANG XL, ZHANG YH, JIAO BN. Rapid determination of 52 pesticide residues in citrus by gas chromatography-tandem mass spectrometry coupled with QuEChER [J]. Food Science, 2013, 34(6): 152–155.

[22] KARDANI F, JELYANI AZ, DAHANZADEH M, *et al.* Modified QuEChERS sample preparation method and applied for the analysis of 30 pesticide residues in iran tea in 2020—2021 using gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Applied Food Research, 2022, 2(2): 100197.

[23] 孟晓萌, 潘少香, 谭梦男, 等. 气相色谱-三重四级杆质谱法同时测定草莓中多种农残及其衍生物残留[J]. 食品科技, 2020, 45(8): 276–281.
MENG XM, PAN SX, TAN MN, *et al.* Determination of pesticide residues in strawberry by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. Food Science and Technology, 2020, 45(8): 276–281.

[24] FU Y, DOU X, ZHANG L, *et al.* A comprehensive analysis of 201 pesticides for different herbal species-ready application using gas chromatography–tandem mass spectrometry coupled with QuEChERs [J]. Journal of Chromatography B, 2019, 1125: 121730.

[25] 邓永丽. QuEChERS-气相色谱质谱法快速检测三七等中药材中部分有机磷农药残留的方法研究[D]. 大理: 大理大学, 2019.
DENG YL. QuEChERS-gas chromatography mass spectrometry for rapid detection of organophosphorus pesticide residues in panax notoginseng and other traditional Chinese medieines [D]. Dali: Dali University, 2019.

[26] AUTHORITY SFE. Scientific support for preparing an EU position for the 45supthsup session of the codex committee on pesticide residues CCPR [Z]. 2013.

[27] GARCIA FA, PIERNAS MBA, GONZÁLEZ MD, *et al*. Occurrence and risk assessment of pesticides and their transformation products related to olive groves in surface waters of the Guadalquivir River basin [J]. Chemosphere, 2024, 357: 142075.

[28] BLAKE S, JORDAN H, KEITH W, *et al.* Degradation of boscalid, pyraclostrobin, fenbuconazole, and glyphosate residues by an advanced oxidative process utilizing ultraviolet light and hydrogen peroxide [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2021 (prepublish): 113382.

[29] 蒋康丽. 自动 QuEChERS 结合 GC-MS/MS 测定花生及花生油中农药多残留[D]. 泰安: 山东农业大学, 2021.
JIANG KL. Detection of multiple pesticide residues in peanut and peanut oil using automatic QuEChERS with GC-MS/MS [D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2021.

[30] 黎天勇, 李菊, 陈姿竹, 等. QuEChERS-气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定动物源食品中苯菌酮残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(5) : 1554–1559.
LI TY, LI J, CHEN ZZ, *et al.* Determination of metrafenone residue in animal-derived foods by QuEChERS combined with gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2022, 13(5) : 1554–1559.

[31] IZCARA S, CASADO N, MORANTE-ZARCERO S, *et al.* Miniaturized and modified QuEChERS method with mesostructured silica as clean-up sorbent for pyrrolizidine alkaloids determination in aromatic herbs [J]. Food Chemistry, 2022, 380: 132189.

[32] 郑坤明. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定中药材水蛭中 73 种农药残留[J]. 农药学学报, 2022, 24(3): 601–609.
ZHENG KM. Determination of 73 pesticides in traditional Chinese medicine *Hirudo* by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2022, 24(3): 601–609.

[33] 赵丽萍, 陈浩, 宋敏. QuEChERS-GC-MS/MS 法测定新疆黑桑椹干中 14 种农药残留[J]. 食品工业, 2021, 42(11): 330–333.
ZHAO LP, CHEN H, SONG M. Determination of pesticide residues in dried black mulberry in Xinjiang paste by QuEChERS-triple quadrupole gas chromatography-mass spectrometry [J]. The Food Industry, 2021, 42(11): 330–333.

[34] GUO X, DAI Z, ZHANG W. Pollution, exposure and risk of biogenic amines in canned sea fish: Classification of analytical methods based on carbon spheres QuEChERS extraction combined with HPLC [J]. Molecules, 2022, 27(19): 6243.

[35] 陈玲, 刘霜霜, 王锡兰, 等. QuEChERS 技术净化材料在果蔬农药残留检测中的应用进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(3): 1–9.
CHEN L, LIU SS, WANG XL, *et al*. Application progress of QuEChERS technique purify agent in pesticide residue detection of fruit and vegetables [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2023, 14(3): 1–9.

[36] LI L, LI W, QIN D, *et al*. Application of graphitized carbon black to the QuEChERS method for pesticide multiresidue analysis in spinach [J]. Journal of AOAC International, 2009, 92(2): 538–547.

[37] MATUSZEWSKI BK, CONSTANZER M, CHAVEZ-ENG C. Strategies for the assessment of matrix effect in quantitative bioanalytical methods based on HPLC-MS/MS [J]. Analytical Chemistry, 2003, 75(13): 3019–3030.

[38] 苏雅航, 车颖欣, 李永丽, 等. 6 种非标农药的改进 QuEChERS 结合 GC-MS/MS 技术检测方法的建立与应用[J]. 现代食品科技, 2024, 40(1): 272–280.
SU YH, CHE YX, LI YL, *et al*. Establishment and application of an improved QuEChERS combined with GC-MS/MS method for the detection of six non-standard pesticides [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(1): 272–280.

[39] 邱伟芬, 张昌娟, 文良, 等. 气相色谱-质谱联用结合 QuEChERS 法快速筛查大米中多种农药残留[J]. 食品科学, 2015(12): 221–225.
QIU WF, ZHANG CJ, WEN L, *et al*. Rapid determination of pesticide multi-residues in rice by QuEChERS and GC-MS [J]. Food Science, 2015(12): 221–225.

[40] KIM KY, BAEK JE, NA WT, *et al*. LC-MS/MS and GC-MS/MS cross-checking analysis method for 426 pesticide residues in agricultural products: A method validation and measurement of uncertainty [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2024. DOI: 10.1021/acs.jafc.4c01992

[41] VIRGÍNIA CF, STEVEN JL, LUCÍA GA, *et al*. Analysis of pesticide residues in strawberries and soils by GC-MS/MS, LC-MS/MS and two-dimensional GC-time-of-flight MS comparing organic and integrated pest management farming [J]. Food Additives & Contaminants. Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment, 2014, 31(2): 262–270.

[42] HE P, AGA SD. Comparison of GC-MS/MS and LC-MS/MS for the analysis of hormones and pesticides in surface waters: Advantages and pitfalls [J]. Analytical Methods, 2019, 11(11): 1436–1448.

(责任编辑: 韩晓红 蔡世佳)