DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20251127007
引用格式: 宁晓盼, 余可垚, 高玲, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定棕榈油中 13 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(7): 257–266.
NING XP, YU KY, GAO L, *et al*. Simultaneous determination of 13 kinds of pesticides residues in palm oil by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(7): 257–266. (in Chinese with English abstract).

QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定棕榈油中 13 种农药残留

宁晓盼, 余可垚, 高 玲, 王 红, 殷 耀, 陈 磊, 胡国绅, 陆慧媛, 沈伟健*, 丁 涛*

(南京海关动植物与食品检测中心, 南京 210019)

摘 要: 目的 建立 QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)测定棕榈油中氯酞酸、草芽畏、茅草枯等 13 种农药残留的定量分析方法。**方法** 棕榈油样品在柠檬酸体系下, 经乙腈提取, 用十八烷基硅烷(C_{18})除脂净化, 采用三重四级杆液质联用仪进行检测, 外标法定量。以 5 mmol/L 乙酸铵水溶液-甲醇为流动相, 梯度洗脱, 用 Kinetex C_{18} 色谱柱(100 mm×4.6 mm, 2.6 μm)分离, 多反应监测模式, 电喷雾离子源(electrospray ionization source, ESI)正离子模式和负离子同时扫描。**结果** 在棕榈油和棕榈仁油 2 种食品基质中, 13 种农药在浓度范围内线性关系良好, 相关系数大于 0.990, 检出限为 0.003 mg/kg, 定量限为 0.01 mg/kg。方法验证实验对棕榈液油、棕榈仁油进行了 3 个不同加标水平, 结果表明 2 种基质的 13 种农药的回收率范围分别为 71.0%~112.0%、80.1%~108.5%, 相对标准偏差均小于 15%, 棕榈液油和棕榈仁油的精密度范围分别为 1.0%~9.3%、1.6%~8.8%, 日间精密度范围分别为 2.9%~15.6%和 2.6%~9.3%。**结论** 该方法前处理简便、灵敏度高、准确性好, 适用于棕榈油中 13 种农药残留的定性筛查和准确定量, 为进出口食品提供检测依据。

关键词: 超高效液相色谱-串联质谱法; 棕榈液油; 棕榈仁油; 农药残留

Simultaneous determination of 13 kinds of pesticides residues in palm oil by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

NING Xiao-Pan, YU Ke-Yao, GAO Ling, WANG Hong, YIN Yao, CHEN Lei, HU Guo-Shen, LU Hui-Yuan, SHEN Wei-Jian*, DING Tao*

(*Animal*, *Plant and Food Inspection Center*, *Nanjing Customs*, *Nanjing* 210019, *China*)

收稿日期: 2025-11-27
基金项目: 重庆市技术创新与应用发展专项重点项目(CSTB2025TIAD-KPX0080)
第一作者: 宁晓盼(1991—), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: nxpgxdx@163.com
***通信作者:** 沈伟健(1978—), 男, 硕士, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 45467447@qq.com
丁涛(1975—), 男, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: nanoding@sina.com

ABSTRACT: Objecive To establish a method for the quantitative determination of 13 kinds of pesticide residues, including chlorothalonil, chlorpropham and diquat, in palm oil by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** Palm oil samples were extracted with acetonitrile in a citric acid system. This method employed octadecylsilane-bonded silica gel (C_{18}) for defatting purification. This study employed liquid chromatography-tandem mass spectrometry for detection, with external standard quantification. Using a 5 mmol/L ammonium acetate aqueous solution-methanol mixture as the mobile phase, perform gradient elution. Chromatographic separation was performed using a Kinetex C_{18} column (100 mm×4.6 mm, 2.6 μm), multi-reaction monitoring mode. The electrospray ionization source (ESI) simultaneously scaned the positive ion mode and negative ions. **Results** In 2 kinds of food matrices—palm oil and palm kernel oil, 13 kinds of pesticides exhibited good linear relationships within their respective concentration ranges and the correlation coefficient was greater than 0.990. The limit of detection was 0.003 mg/kg, and the limit of quantitation was 0.01 mg/kg. Method validation experiments were conducted on palm oil and palm kernel oil at 3 different spiked levels. The results showed that the recovery rates of 13 kinds of pesticides on the 2 kinds of substrates ranged from 71.0% to 112% and 80.1% to 108.5%, respectively. With relative standard deviations all below 15%. The intraday precision ranges for palm oil and palm kernel oil were 1.0%–9.3% and 1.6%–8.8%, and the daytime precision ranges were 2.9%–15.6% and 2.6%–9.3%, respectively. **Conclusion** This method features simple pretreatment, high sensitivity, and good accuracy, making it suitable for the qualitative screening and precise quantitative analysis of 13 kinds of pesticide residues in palm oil. It provides a testing basis for food imports and exports.

KEY WORDS: ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; palm olein; palm stearin; pesticide residue

0 引 言

棕榈油富含维生素 A、维生素 E、生育三烯酚[1], 具有良好的抗氧化性和稳定性, 广泛应用于食品工业中, 如用于生产起酥油、人造奶油、煎炸油、巧克力、糖果等, 棕榈油是目前全球产量、消费量和贸易量最大的植物油品种[2–3], 也是我国主要植物油来源, 但我国棕榈油产量低, 主要依赖马来西亚等国家的进口[4]。棕榈树种植过程中, 同时使用一种或多种农药以防治病虫害、提高作物产量。农药使用不当可能导致农药残留, 长期摄入含有农药残留的棕榈油, 对人体健康造成危害[5]。GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中规定了油脂中农药的最大残留限量, 其中庚烯磷、氯酞酸、草芽畏、茅草枯、毒菌酚、特乐酚、戊硝酚、硝螨酚的最大残留量为 0.01 mg/kg, 氯磺隆、甲磺隆、胺苯磺隆的最大残留量为 0.02 mg/kg、氟吡甲禾灵、高效氟吡甲禾灵最大残留量为 1 mg/kg。目前国内未制定棕榈油中此 13 种农药的检测标准。建立有效的方法来监测棕榈油中 13 种农药残留有效保障我国进口棕榈油质量。

棕榈油中农药的测定方法常见有气相色谱法(gas chromatography, GC)[6–7]、气相色谱-质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)[8–9]、高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)[10]超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)[11–12]等。依据 GB 23200.113—2018 该 13 种 化合物的定量限最低达 0.01 mg/kg, HPLC 无法满足检测低限。付萌等[13]采用 GC-MS/MS 结合衍生化法测定植物油性食品中氯酞酸、草芽畏、茅草枯, 此方法衍生复杂、操作时间长。李霞雪等[14]采用 UPLC-MS/MS 结合非衍生化法测定茶叶中氯酞酸、草芽畏、茅草枯; 富维纳[15]采用液相色谱-质谱法测定植物油中戊硝酚、消螨酚、毒菌酚、茅草枯和草芽畏, 方法灵敏度高、前处理操作简单、快速, 但无法同时测定棕榈油中 13 种农药化合物。目前关于氯酞酸的非衍生液相色谱质谱方面的研究较少[16–17]。

油脂类样品基质复杂, 其中的油脂、色素、蜡质等成分容易影响目标化合物的分离和检测灵敏度, 需要对油脂进行净化。油脂类基质前处理常用的方法有凝胶渗透色谱法(gel permeation chromatography, GPC)[18]、固相萃取法(solid phase extraction, SPE)和 QuEChERS[19–21]。GPC 净化需要特定仪器操作复杂耗时长, SPE 操作时间长, QuEChERS 方法操作简单, 成本低, 可极大提高样品的前处理效率, 结合实际检测情况加入适量 C_{18} 可以有效去除油脂。本研究基于进口棕榈油样品, 建立了 UPLC-MS/MS 结合 QuEChERs 法同时测定棕榈油中 13 种农药的检测方法, 以期为我国棕榈油中农药残留的检测

提供科学依据。

1　材料与方法

1.1　材料、试剂与仪器

实验所用棕榈仁油和棕榈液油均为进口市售。

13 种农药标准品氟吡甲禾灵(CAS 号: 69806-40-2)、高效氟吡甲禾灵(CAS 号: 72619-32-0)、庚烯磷(CAS 号: 23560-59-0)、甲磺隆(CAS 号: 74223-64-6)、氯磺隆(CAS 号: 64902-72-3)、毒菌酚(CAS 号: 70-30-4)、消螨酚(CAS 号: 131-89-5)、草芽畏(CAS 号: 50-31-7)、戊硝酚(CAS 号: 4097-36-3)、胺苯磺隆(CAS 号: 97780-06-8)、氯酞酸(CAS 号: 2136-79-0)、茅草枯(CAS 号: 75-99-0)、特乐酚(CAS 号: 1420-07-1)(纯度>90%)、甲醇、乙腈、乙酸铵(色谱纯)、十八烷基硅烷键合硅胶(C_{18})(上海安谱实验科技股份有限公司); 硫酸镁、氯化钠、柠檬酸钠、柠檬酸氢二钠(分析纯, 广东爱捷控股集团股份有限公司); 陶瓷均质子(潍坊聚凯电子科技有限公司)。

AB SCIEX6500+QTRAP 三重四极杆液质联用仪(配电喷雾离子源, 上海爱博才思有限公司); XIR Pro 高速离心机(转速≥6000 r/min, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司); HP-30-2 多位集面振涡旋荡器(深圳华派科技创新有限公司); 德安特 2000 天平(精度 0.01 g, 天津市德安特传感技术有限公司)。

1.2　实验方法

1.2.1　标准曲线系列溶液配制

标准储备液: 准确称取 13 种农药标准溶液 1 mL 于 10 mL 容量瓶中, 用乙腈定容至刻度线, 配制成质量浓度为 10 μg/mL 的储备液, 4 ℃冰箱内避光保存, 有效期 6 个月。

标准中间溶液: 准确移取 1 mL 标准储备液于 10 mL 容量瓶中, 用乙腈定容至刻度线, 配制成质量浓度为 1.0 μg/mL 的中间液, 4 ℃冰箱内避光保存, 有效期 3 个月。

标准工作溶液: 采用空白基质提取液配制标准工作溶液质量浓度为 1、2、5、10、20、50 ng/mL, 现用现配。

1.2.2　样品前处理

准确称取 3 g 试样于 50 mL 聚四氟乙烯离心管中, 先加入 2 mL 超纯水, 振荡 30 s 使水与棕榈油初步混合; 随后加入 15 mL 乙腈及 1 颗陶瓷均质子, 置于涡旋振荡器上剧烈振荡 1 min; 接着依次加入 QuEChERS 盐包(含 4 g 无水硫酸镁、1 g 氯化钠、1 g 柠檬酸钠二水合物、0.5 g 柠檬酸二钠盐半水合物)立即剧烈振荡 1 min, 然后放入离心机中, 以 4500 r/min 的转速离心 5 min。吸取上清液 2 mL 至含 50 mg C_{18} 的塑料离心管中, 涡旋混合 1 min, 4500 r/min 离心 3 min, 吸取上清液过 0.22 μm 有机滤膜后用于测定。

1.2.3　色谱条件

流动相: A 为 5 mmol/L 乙酸铵水溶液, B 为甲醇; 色谱柱: Kinetex C_{18} (100 mm×4.6 mm, 2.6 μm); 柱温: 35 ℃; 进样量: 2 μL; 流动相梯队洗脱程序见表 1。

表 1　梯度洗脱程序
Table 1　Gradient elution procedure

时间/min	A/%	B/%	流速/(mL/min)
0	95	5	0.6
0.5	95	5	0.6
1.0	50	50	0.6
2.5	50	50	0.6
3.5	0	100	0.6
7.5	0	100	0.6
8.0	95	5	0.6
9.0	95	5	0.6

1.2.4　质谱条件

采用电喷雾离子源(electrospray ionization source, ESI)正负模式同时扫描; 毛细管温度: 300 ℃; 流速: 9 L/min; 离子源温度: 350 ℃; 喷雾电压: 5500 V (ESI+), 4500 V (ESI–); 多反应监测模式(multi reaction monitoring, MRM)获取母离子和子离子信息, 确定质谱分析参数, 离子化电压为 80 V。13 种农药定量和定性离子、碰撞能量参数见表 2。

表 2　13 种农药质谱参数
Table 2　Mass spectrometry parameters of the 13 kinds of pesticides

化合物名称	时间/min	离子方式化	离子对(*m*/*z*)	碰撞能量/V
氟吡甲禾灵	5.93	ESI+	376.0/316.0*	16.0
		ESI+	376.0/288.0	24.0
高效氟吡甲禾灵	5.93	ESI+	376.0/316.0*	16.0
		ESI+	376.0/288.0	24.0
胺苯磺隆	3.89	ESI+	411.1/196.3*	25.9
		ESI+	411.1/170.1	20.0
庚烯磷	5.58	ESI+	251.0/127.0*	22.0
		ESI+	251.0/125.0	24.7
甲磺隆	3.10	ESI+	382.0/167.0*	20.0
		ESI+	382.0/199.0	10.0
氯磺隆	3.28	ESI+	358.0/167.1*	25.0
		ESI+	358.0/141.1	25.0
毒菌酚	5.82	ESI–	404.8/368.8*	–30.0
		ESI–	404.8/196.8	–20.0
消螨酚	5.54	ESI–	265.0/218.3*	–36.1
		ESI–	265.0/190.3	–40.0
草芽畏	3.29	ESI–	224.8/180.9*	–12.0
		ESI–	222.8/178.9	–12.0

表 2(续)

化合物名称	时间/min	离子方式化	离子对	碰撞能量/V
氯酞酸	1.43	ESI–	258.9/178.8*	–15.0
		ESI–	256.9/176.8	–15.0
茅草枯	2.79	ESI–	140.9/96.9*	–12.0
		ESI–	140.9/104.9	–10.0
特乐酚	5.38	ESI–	239.1/207.1*	–36.0
		ESI–	239.1/194.1	–30.0
戊硝酚	5.50	ESI–	253/192.8*	–40.0
		ESI–	253/133.8	–30.0

注: *表示定量离子。

1.3 数据处理

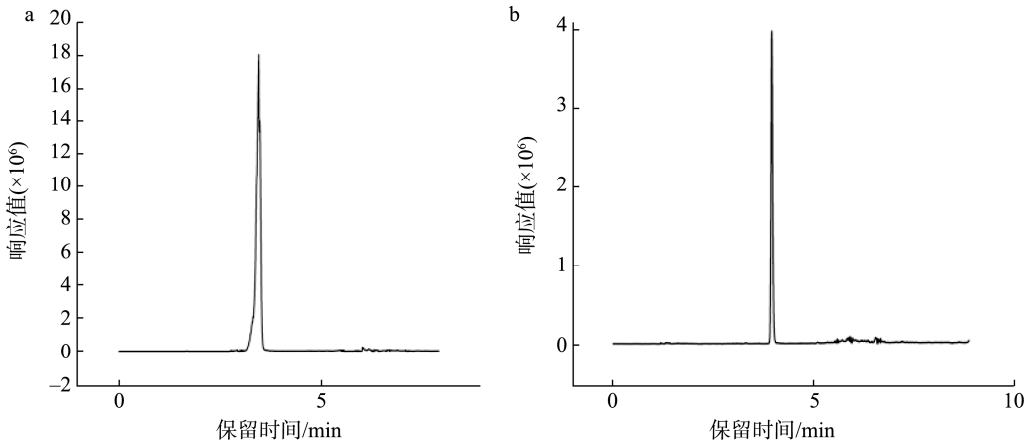
通过 SCIEX Triple Quad^{TM} 系统中 SCIEX OS 2.0 的定量软件工作站系统进行数据采集及定性、定量分析, 利用 WPS Office 2022 软件进行数据分析和 Origin 8.5 软件进行图谱绘制。

2 结果与分析

2.1 仪器条件的优化

2.1.1 色谱条件的优化

选取 0.1%甲酸水溶液、5 mmol/L 乙酸铵、水作为水相, 甲醇和乙腈作为有机相考察 13 种农药的测定情况。用 0.1%甲酸水溶液虽可以满足胺苯磺隆、庚烯磷等化合物的灵敏度要求, 但会大大降低氯酞酸、草芽畏、茅草枯的响应;此外胺苯磺隆在水相体系中易解离,可能导致峰形差, 如图 1 所示; 5 mmol/L 乙酸铵溶液的缓冲能力稳定流动相 pH, 抑制羧基解离, 增强与色谱柱固定相的疏水作用, 从而更好改善峰形, 同时低浓度乙酸铵溶液可减少质谱离子源中盐的沉积。甲醇和乙腈均能够满足分离度和灵敏度的要求, 对于强极性的茅草枯、草芽畏化合物使用甲醇可以有效延长目标峰的时间; 甲醇在 ESI 源中更容易形成氢键, 对含羧基、酚羟基的化合物负离子模式响应更好。综合考虑, 本研究选择 5 mmol/L 乙酸铵水溶液-甲醇作为流动相。



注: a. 0.1%甲酸水-甲醇; b. 5 mmol/L 乙酸铵水溶液-甲醇。

图 1 胺苯磺隆色谱图

Fig.1 Chromatogram of ambenflurone

2.1.2 质谱条件的优化

根据 MRM 模式, 在 ESI+、ESI–模式下对 13 种标准溶液(单标 1.0 μg/mL)进行质谱扫描, 采用针泵直接进样的方式, 在质荷比(m/z) 50~500 范围内进行一级扫描, 得到一级质谱峰及准分子离子峰[M+H]+、[M-H]$^-$; 以准分子离子为母离子进行二级质谱扫描, 选择响应较高的 2 个离子碎片作为定性离子, 其中丰度最高的作为定量子离子, 优化去簇电压、碰撞能量等参数。优化后的色谱质谱条件下 13 种农药标准溶液提取离子流色谱图如图 2 所示。

其中, 氯酞酸分子量为 303.91, ESI–模式下, 易失去 1 个质子形成稳定的准分子离子[M-H]$^-$, 其 m/z 为 302.9,

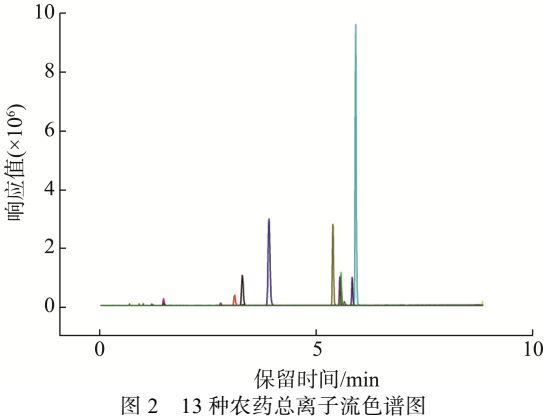
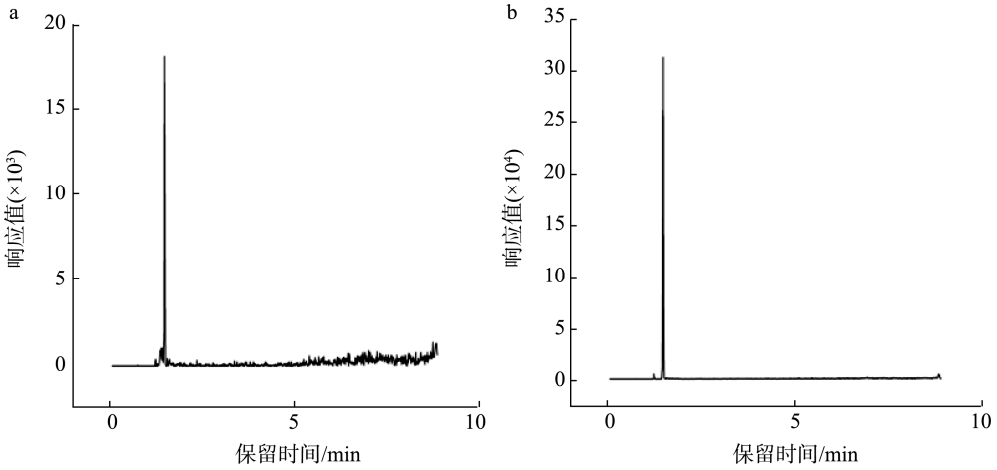


图 2 13 种农药总离子流色谱图

Fig.2 Total ion chromatogram of 13 kinds of pesticides

一级子离子 *m/z* 302.9 的二级质谱行为得到特征离子对 *m/z* 302.9/258.9、*m/z* 302.9/256.9 仪器分析时响应较低, 见图 3a; *m/z* 302.9 的裂解以脱除羧基(COO-)为特征, 生成 *m/z* 258.9 的碎片离子, 分子中含两个氯原子, 同位素效应(^{35}Cl 和 ^{37}Cl)导致同时出现 *m/z* 256.9 的伴随碎片。*m/z* 258.9、*m/z* 256.9 作为母离子时, 再次脱除羧基(COO-)与脱氯的协同反应, 最终生成 *m/z* 178.9、*m/z* 176.9 的碎片离子。双羧基的分步脱除与苯环稳定性形成最终碎片的共轭结构具有更高的检测响应,氯酞酸的高响应离子对为 *m/z* 258.9/178.9、*m/z* 256.9/176.99 见图 3b。草芽畏在负离子模式下, 易脱氢形成稳定的准分子离子[M-H]$^-$ *m/z* 为 224.8, 为一级特征离子, 草芽畏含有 1 个羧基和 3 个氯原子取代基, 利用氯原子同位素分子量的差异, 将 *m/z* 为 222.9 母离子产生的 *m/z* 178.8 碎片离子定为定量离子, 同时将 *m/z* 224.9 母离子产生的 *m/z* 180.9 碎片离子定为定性离子[22]。并优化去簇电压、碰撞能量, 结果表明, 二级离子产生的离子碎片灵敏度更高, 草芽畏的高响应离子对为 *m/z* 222.9/178.8、*m/z* 224.9/180.9。



注: a. *m/z* 302.9/258.9、302.9/256.9; b. *m/z* 258.9/178.9、256.9/176.99。

图 3　氯酞酸离子对色谱图

Fig.3　Chromatograms of chlorophthalate ion pairs

2.2　提取溶剂的选择

选定棕榈液油为典型基质选择合适提取溶剂。乙腈作为通用提取溶剂, 具有很好提取效率。本研究前期考察了 0.1%乙酸乙腈、乙腈、柠檬酸体系(含无水硫酸镁、氯化钠、柠檬酸钠二水合物、柠檬酸二钠盐倍半水合物)对 13 种农药的提取效情况, 回收率如图 4 所示。乙腈直接提取时, 戊硝酚、特乐酚的回收率较低范围为 55.2%~65.4%, 分析原因毒菌酚、消螨酚、特乐酚、戊硝酚含有酚羟基容易电离出 H+, 更容易溶于水, 难以被乙腈等有机溶剂萃取, 需抑制酚羟基的电离, 使目标化合物保持分子状态。部分农药对酸碱敏感, 可显著提升对碱性农药的提取效率[23]。0.1%乙酸乙腈溶液提取时, 除氯酞酸外其他 12 种农药的回收率明显上升, 氯酞酸无回收; 酸性条件下氯酞酸呈解离状态难溶于有机溶剂, 且羧基易与棕榈油中的甘油酯或离心管内壁发生吸附, 从而影响回收率; 乙腈提取时加入无水硫酸镁、氯化钠、柠檬酸钠二水合物、柠檬酸二钠盐倍半水合物, 提供稳定的弱酸环境, 柠檬酸盐缓冲体系有利于 pH 的稳定, 使目标物与乙腈很好地互溶, 提高提取效率, 实际结果表明含酚羟基类化合物回收率范围为 88.2%~97.4%, 氯酞酸的回收率范围达 92.1%。综合考虑提取溶剂选择柠檬酸体系的乙腈进行提取。

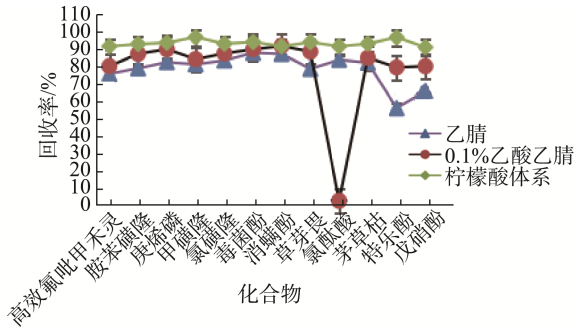


图 4　农药化合物在不同溶剂提取回收情况

Fig.4　Extraction effects of pesticide compounds in different solvents

2.3　净化方式的选择

棕榈液油与棕榈仁油油脂含量较高, 净化剂净化后有效去除基质干扰, 准确对化合物进行定量[24]、也可避免油脂堵塞仪器管路或污染离子源。棕榈油样品经过乙腈提取后中主要是极性的杂质脂肪酸、色素、不皂化物等[25]。GB 23200.121—2021《食品安全国家标准 植物源性食品中 331 种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱联用法》针对油脂类样品使用 GPC 进行分离纯化, 该法存在操作时间长的问题。农药残留前处理最常用的吸附剂有 N-丙基乙二胺(primary-secondary amine, PSA)、C_{18}, 其中 C_{18}

比表面积大、吸附能力强，主要去除脂类和固醇等杂质的干扰[26–27]；PSA 氨键作用可以有效去除基质中主要是去除脂肪酸、有机酸、色素、糖类等干扰杂质[28]。农药残留常采用 C_{18} 结合 PSA 混合净化体系(质量比 1:1)，实验结果发现同时使用 C_{18} 和 PSA 氯酞酸、茅草枯、草芽畏均无回收，原因是这类化合物为酸性有机农药[29]，PSA 的氨键作用有效去除基质中糖基团与酸性农药形成氢键吸附导致回收率显著下降；仅采用 C_{18} 净化时，13 种农药回收率均保持在 80%以上，操作简单、油脂去除率较好，因此确定净化材料为单一 C_{18} 吸附剂。

2.4 C_{18} 用量的选择

油脂样品中脂肪含量高，加入吸附剂的多少对回收率和脱色效果有显著影响。量过少可能去除不彻底，在静置或者冷却条件下有明显析出物，说明 C_{18} 用量不够未彻底去除杂质，用量过多造成浪费，影响目标化合物的回收率。本研究以棕榈仁油为样品，考察了在 0.2 mg/kg 添加水平下 C_{18} 含量(30、40、50、60、70 mg)对 13 种农药的净化效果。当 C_{18} 含量小于 30 mg，不同油脂基质出现析出；C_{18} 用量在 50 mg 时，回收率最高，回收率范围为 81.2%~102.5%，用量大于 50 mg 时，部分化合的回收率反而下降，说明可能有待测物被吸附，13 种化合物 C_{18} 用量的回收率情况见图 5。

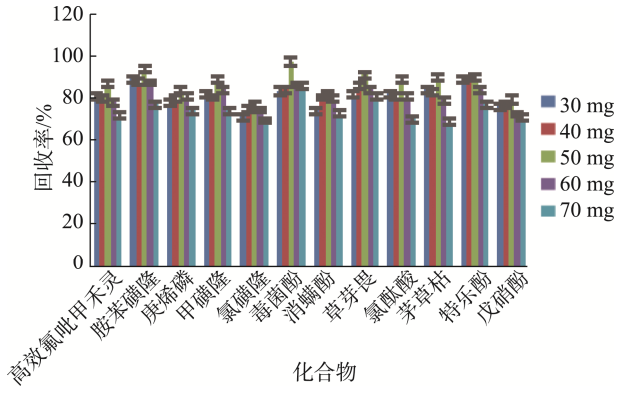


图 5 C_{18} 用量对 13 种化合物的回收率情况

Fig.5 Recovery rate of 13 kinds of compounds with different amounts of C_{18}

2.5 基质效应

因棕榈油成分较为复杂，油脂基质组分可能对目标提取物产生离子抑制或者增强效应。基质效应(matrix effects，ME)=(基质匹配标准曲线斜率/溶剂标准曲线斜率–1)×100%[30]，ME 正值为基质增强效应，ME 负值为基质抑制效应。|ME|≤20%为弱基质效应、20%<|ME|≤50%为中等基质效应、|ME|>50%属于强基质效应(|ME|>50%)[31]。草芽畏、氯酞酸、茅草枯有强基质效应，氟吡甲禾灵、高效氟吡甲禾灵、氯磺隆有中等基质效应，实验采用空白基质提取液配制标准曲线的方式进行定量，13 种农药 MEs 见表 3。

表 3 棕榈液油和棕榈仁油中 13 种农药的 MEs

Table 3 MEs of 13 kinds of pesticides in palm olein and palm kernel oil

化合物	|ME|/%	
	棕榈液油	棕榈仁油
氟吡甲禾灵	29.3	27.4
高效氟吡甲禾灵	29.3	27.4
胺苯磺隆	2.5	5.8
庚烯磷	6.4	10.2
甲磺隆	17.5	15.6
氯磺隆	27.2	30.2
毒菌酚	18.8	10.6
消螨酚	19.5	14.5
草芽畏	46.2	42.1
氯酞酸	66.6	54.5
茅草枯	53.4	46.2
特乐酚	5.6	15.6
戊硝酚	8.9	12.7

2.6 方法学验证

2.6.1 线性关系与检出限、定量限

以各农药基质匹配标准工作溶液的质量浓度为横坐标(X，mg/kg)，对应的峰面积为纵坐标(Y)，绘制标准曲线并计算线性回归方程与相关系数(r^2)。结果表明，13 种农药在 1~50 ng/mL 质量浓度范围内线性关系良好，r^2 均大于 0.990，满足标准可接受要求。以 3 倍信噪比(S/N=3)对应的浓度为检出限，10 倍信噪比(S/N=10)对应的浓度为定量限。13 种农药的检出限为 0.003 mg/kg，定量限为 0.010 mg/kg(表 4)。符合国家对棕榈油中农药残留的限量标准，方法灵敏度可满足实际检测需求。

2.6.2 精密度与回收率

选取空白棕榈液油、棕榈仁油样品，分别添加低、中、高 3 个水平的标准工作溶液(0.01、0.02、0.05 mg/kg)，每个添加水平进行 6 次平行实验，计算各添加水平回收率与相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)(表 5)。结果表明，13 种农药在棕榈液油和棕榈仁油样品中的平均回收率分别为 71.0%~112.0%、80.1%~108.5%，2 种基质 RSDs 为 1.0%~9.3%、1.6%~8.8%。通过连续 3 d 内重复测定 6 次来验证该方法的日间精密度。 棕榈液油和棕榈仁油日间精密度分别为 2.9%~15.6%和 2.6%~9.3%，表明所建立方法具有良好的准确度和精密度，可满足棕榈油和棕榈仁油中农药残留的检测要求。

2.6.3 实际样品检测

在实际样品检测中，35 批次市售样品均未检出农药超标残留，验证了方法的实用性与可靠性。

表 4　13 种农药线性方程、相关系数、定量限、检出限

Table 4　Linear equations, correlation coefficients, limits of quantitation and limits of detection for 13 kinds of pesticides

化合物	线性方程	相关系数(r^2)	定量限/(mg/kg)	检出限/(mg/kg)
氟吡甲禾灵	Y=1.87264e9X–3.76083e5	0.99901	0.010	0.003
高效氟吡甲禾灵	Y=1.87264e9X–3.76083e5	0.99901	0.010	0.003
胺苯磺隆	Y=9.52467e8X–11951.29569	0.99820	0.010	0.003
庚烯磷	Y=1.96657e8X+17752.45799	0.99819	0.010	0.003
甲磺隆	Y=7.90677e7X+4.06524e4	0.99801	0.010	0.003
氯磺隆	Y=2.72287e8X+5.21362e4	0.99877	0.010	0.003
毒菌酚	Y=1.75732e8X+8.01608e4	0.99631	0.010	0.003
消螨酚	Y=1.65141e8X–6.31536e4	0.99341	0.010	0.003
草芽畏	Y=2.40776e6X+3780.64547	0.99708	0.010	0.003
氯酞酸	Y=1.42280e7X+684.78220	0.99852	0.010	0.003
茅草枯	Y=5.04864e6X+13992.48504	0.99243	0.010	0.003
特乐酚	Y=5.37966e8X–3.77820e4	0.99862	0.010	0.003
戊硝酚	Y=4.30632e7X+6.28550e4	0.99838	0.010	0.003

表 5　13 种农药在棕榈液油和棕榈仁油中的加标回收率(n=6)

Table 5　Spiked recovery rates of 13 kinds of pesticides in palm oil and palm kernel oil (n=6)

化合物	添加水平/(mg/kg)	棕榈液油			棕榈仁油		
		平均值/(mg/kg)	回收率范围/%	RSDs/%	平均值/(mg/kg)	回收率范围/%	RSDs/%
茅草枯	0.01	0.02300	74.7~81.0	3.9	0.00953	91.5~97.5	2.2
	0.02	0.05500	82.1~97.8	6.3	0.02030	91.8~103.2	5.8
	0.05	0.15000	96.3~105.0	2.9	0.04800	92.4~100.3	4.1
草牙畏	0.01	0.02700	84.0~97.7	7.0	0.08970	80.7~95.6	5.7
	0.02	0.05560	88.7~97.3	3.5	0.01980	82.2~108.1	8.8
	0.05	0.15600	101.0~109.0	2.6	0.05000	95.7~108.5	8.0
消螨酚	0.01	0.01080	101.0~110.0	2.1	0.01010	94.7~105.4	3.9
	0.02	0.02150	104.0~112.0	3.0	0.02010	97.1~104.4	2.6
	0.05	0.05250	103.0~108.0	2.2	0.05010	96.0~105.0	3.5
毒菌酚	0.01	0.00909	71.0~85.0	5.5	0.01110	94.7~99.6	1.8
	0.02	0.01870	87.5~100.0	4.7	0.02000	97.2~103.2	2.1
	0.05	0.04880	101.0~109.0	4.3	0.04790	91.7~102.0	4.6
特乐酚	0.01	0.00984	91.9~106.0	5.2	0.01010	97.2~104.4	3.1
	0.02	0.02090	82.1~97.8	1.0	0.02040	96.2~105.5	3.2
	0.05	0.04970	96.3~105.0	3.4	0.04910	95.1~100.6	2.7
戊硝酚	0.01	0.00856	80.3~92.3	5.8	0.00867	81.0~90.0	3.9
	0.02	0.01990	97.0~107.0	4.2	0.01850	84.6~101.6	7.6
	0.05	0.04680	86.6~99.6	5.8	0.05010	86.9~107.7	7.4
氯酞酸	0.01	0.02750	85.7~98.3	4.8	0.00883	81.3~95.5	8.3
	0.02	0.05510	86.3~97.8	5.4	0.02010	94.5~101.7	3.3
	0.03	0.14800	91.3~101.0	6.0	0.05130	98.8~107.0	2.9
氟吡甲禾灵	0.01	0.10000	94.8~107.0	4.6	0.01010	94.3~108.5	5.5
	0.02	0.01990	94.9~107.0	2.8	0.02010	96.8~104.6	2.8
	0.05	0.04730	85.4~103.0	7.1	0.04790	90.5~101.7	4.2

表 5(续)

化合物	添加水平/(mg/kg)	棕榈液油			棕榈仁油		
		平均值/(mg/kg)	回收率范围/%	RSDs/%	平均值/(mg/kg)	回收率范围/%	RSDs/%
胺苯磺隆	0.01	0.09800	93.2~107.0	5.4	0.00964	91.4~103.3	4.7
	0.02	0.01950	92.0~104.0	4.3	0.01980	93.6~104.2	3.9
	0.05	0.04510	84.8~94.2	4.0	0.04750	91.1~100.5	4.1
庚烯磷	0.01	0.00956	91.9~101.0	3.5	0.09740	92.0~103.1	4.7
	0.02	0.01960	94.0~104.0	3.6	0.01960	93.2~100.8	3.5
	0.05	0.04750	92.8~99.8	2.9	0.04760	91.7~97.6	3.4
甲磺隆	0.01	0.00814	75.1~95.4	9.3	0.09380	87.1~105.0	7.4
	0.02	0.01860	85.0~99.5	5.6	0.01950	87.8~104.3	6.5
	0.05	0.04680	88.8~99.6	4.8	0.04920	96.5~100.8	1.6
氯磺隆	0.01	0.00906	83.9~98.7	6.6	0.09410	80.1~102.6	8.6
	0.02	0.01880	106.0~112.0	4.0	0.01800	83.3~91.8	3.9
	0.05	0.04370	94.4~110.0	4.7	0.04280	80.1~89.1	4.2

3 结 论

本研究采用UPLC-MS/MS结合QuEChERS检测技术，建立了棕榈油中 13 种农药的快速检测方法，对提取溶剂和净化剂的种类及净化剂的添加量进行优化，并进行 ME 评价和方法学验证，结果表明，该方法对棕榈油中农药的检测灵敏度高，准确度与精密度也呈现良好结果，满足棕榈油中存在配套检测标准缺失或参考检测标准不适用的氟吡甲禾灵、高效氟吡甲禾灵、氯磺隆、甲磺隆、胺苯磺隆、特乐酚、戊硝酚、消螨酚、毒硝酚、氯酞酸、草芽畏、茅草枯、庚烯磷 13 种农药残留量同时测定的需求。该方法为棕榈油中农药残留的筛查提供了高效、准确的技术方案，对完善我国棕榈油质量安全标准体系具有重要参考价值。

参考文献

[1] 祁潇哲, 伍先绍, 谭波, 等. 中国与东盟主要棕榈油生产国棕榈油产品标准比对研究[J]. 中国粮油学报, 2025, 40(11): 210–217.
QI XZ, WU XS, TAN B, *et al*. Comparative study on palm oil product standards between china and major palm oil producing countries in ASEAN [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2025, 40(11): 210–217.

[2] 胡明明, 季敏, 马银辉, 等. 马来西亚棕榈油在食品和饲料中的应用及油棕行业可持续发展的研究进展[J]. 中国油脂, 2021, 46(8): 123–130.
HU MM, JI M, MA YH, *et al*. Research progress on the application of malaysian palm oil in food and feed and the sustainable development of the oil palm industry [J]. China Oils and Fats, 2021, 46(8): 123–130.

[3] 盖争艳, 马传国, 娄丽娟. 棕榈油的最新研究进展[J]. 粮油加工, 2010(11): 6–9.
GAI ZY, MA CG, LOU LJ. Latest research progress on palm oil [J]. Cereals and Oils Processing, 2010(11): 6–9.

[4] 曹娜. 当前我国棕榈油进口快速增长的原因分析[J]. 中国油脂, 2020, 45(11): 1–4.
CAO N. Reasons for the rapid growth of palm oil import in China [J]. China Oils and Fats, 2020, 45(11): 1–4.

[5] 郭栩威, 粟有志, 陆奕娜, 等. 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. [2025-11-27]. https://link.cnki.net/urlid/11.2017.TF.20251023.1752.004
GUO XW, SU YA, LU YN, *et al*. Determination of seven novel pesticide residues in food by an improved QuEChERS method coupled with HPLC-MS/MS [J/OL]. Chinese Journal of Analysis Laboratory: 1-11. [2025-11-27]. https://link.cnki.net/urlid/11.2017.TF.20251023.1752.004

[6] 乔支卫, 余晓玲, 曾芳发, 等. 气相色谱-质谱法测定水中五氯苯甲醚[J]. 化学工程师, 2025, 39(11): 26–29, 86.
QIAO ZW, YU XL, ZENG FF, *et al*. Determination of pentachlorophenol in water by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chemical Engineer, 2025, 39(11): 26–29, 86.

[7] 李子起, 周昊, 贾忠健, 等. 气相色谱-质谱联用法测定水体环境中 2, 6-二叔丁基对甲酚[J]. 中国测试, 2025, 51(S1): 144–149.
LI ZQ, ZHOU H, JIA ZJ, *et al*. Determination of 2,6-di-tert-butyl-p-cresol in aquatic environments by gas chromatography-mass spectrometry [J]. China Measurement & Test, 2025, 51(S1): 144–149.

[8] 董昱昇, 杨晨蕾, 牛灿杰, 等. 高效液相色谱法测定蔬菜水果中的氟虫腈农药残留[J]. 农产品加工, 2024(11): 79–82.
DONG YS, YANG CL, NIU CJ, *et al*. Determination of fipronil pesticide residues in vegetables and fruits by high-performance liquid chromatography [J]. Agricultural Products Processing, 2024(11): 79–82.

[9] 杨晶晶, 赵云雄, 刘宝贵, 等. 基于顶空固相微萃取-气质联用技术结合香气活度值分析 4 种干燥方式花果香型红茶的香气组分差异[J]. 食

品与发酵工业, 2025, 51(17): 357–366.
YANG JJ, ZHAO YX, LIU BG, *et al.* Analysis of aroma component differences in four dried floral-fruity black teas using headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry combined with aroma activity values [J]. Food and Fermentation Industries, 2025, 51(17): 357–366.

[10] 梁艳, 雷春妮, 王波, 等. 分散液液微萃取结合气相色谱-四极杆-飞行时间质谱法测定橄榄油中 180 种农药残留[J]. 分析测试学报, 2024, 43(3): 393–404.
LIANG Y, LEI CN, WANG B, *et al.* Determination of 180 pesticide residues in olive oil by dispersive liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography-quadrupole-time-of-flight mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2024, 43(3): 393–404.

[11] 杨丽, 王珂, 魏哲文, 等. QuEChERS 结合 PTV-GC-MS/MS 测定进口植物油籽及原油中 109 种农药[J]. 农产品加工, 2024(21): 86–99.
YANG L, WANG K, WEI ZW, *et al.* Determination of 109 pesticides in imported oilseeds and crude oils using QuEChERS combined with PTV-GC-MS/MS [J]. Agricultural Products Processing, 2024(21): 86–99.

[12] 魏一婷. 高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶、三七中胺苯磺隆和甲基胺苯磺隆的残留量[J]. 分析科学学报, 2023, 39(4): 492-496.
WEI YT. Determination of amidosulfuron and methylamidosulfuron residues in tea and panax notoginseng by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Science, 2023, 39(4): 492–496.

[13] 付萌, 毕瑞锋, 张伟伟, 等. 气相色谱-串联质谱法测定 5 种植物源性食品中氯酞酸和草芽畏残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(11): 237–243.
FU M, BI RF, ZHANG WW, *et al*. Determination of chlorothalonil and chlorpyrifos residues in five plant-based foods by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(11): 237–243.

[14] 李霞雪, 杨巧慧, 郑云华, 等. 非衍生化结合液相色谱-串联质谱技术测定茶叶中氯酞酸、茅草枯和草芽畏[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(11): 146–153.
LI XX, YANG QH, ZHENG YH, *et al*. Non-derivatization combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry for determining chlorothalonil, paraquat, and atrazine in tea leaves [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(11): 146–153.

[15] 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.
FU WN. Determination of five pesticide residues in vegetable oils by QuEChERS-HPLC-MS/MS method [J]. Food Safety Guide, 2025(14): 84–87.

[16] 巫立健. 酯化反应-气相色谱-质谱联用法测定茶叶中氯酞酸残留[J]. 现代食品, 2024, 30(3): 178–181, 185.
WU LJ. Determination of chlorothalonil residues in tea leaves by esterification reaction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 30(3): 178–181, 185.

[17] 黄锦殷. 气相色谱-串联质谱法测定茶叶中的氯酞酸甲酯残留量[J]. 现代食品, 2022, 28(19): 205–208.
HANG JY. Determination of methyl chlorothalonate residues in tea leaves by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 28(19): 205–208.

[18] 史晓梅, 章晴, 杨永坛, 等. 凝胶渗透色谱净化结合气相色谱-三重四极杆质谱法测定植物油中多农药残留量[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(10): 156–162.
SHI XM, ZHANG Q, YANG YT, *et al.* Determination of multiple pesticide residues in vegetable oils by gel permeation chromatography purification combined with gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2017, 32(10): 156–162.

[19] MUHAMMAD R, AHAD K, MEHBOOB F. Extraction tech-niques for pesticide residues analysis in edible oils and role of sorbents in cleanup [J]. Separation Scinece Plus, 2020(3): 51–62.

[20] WANG S, LI XQ, LI M, *et al*. Emulsification/demulsification method coupled to GC MS/MS for analysis of multi class pesticide residues in edible oils [J]. Food Chemistry, 2022(37): 132098–132107.

[21] 钟冬莲, 岳超, 喻宁华, 等. QuEChERS-高效液相色谱串联质谱法同时测定茶油中 21 种农药残留[J]. 分析试验室, 2021, 40(10): 201–205.
ZHONG DL, YUE C, YU NH, *et al*. Simultaneous determination of 21 pesticide residues in tea oil by QuEChERS-HPLC/MS/MS [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2021, 40(10): 201–205.

[22] 陈月龙. UPLC-MS/MS 测定茶叶中茅草枯、草芽畏、戊消酚、消螨酚和毒菌酚 5 种农药残留[J]. 福建分析测试, 2023, 32(2): 44–49.
CHEN YL. Determination of five pesticide residues (paraquat, diuron, pentachlorophenol, dicofol, and chlorpyrifos) in tea leaves by UPLC-MS/MS [J]. Fujian Analysis & Testing, 2023, 32(2): 44–49.

[23] 刘铭扬, 贾晓菲, 邹学仁, 等. 分散固相萃取-气相色谱三重四极 杆串联质谱法测定玫瑰花中 13 种菊酯类农药残留[J]. 绿色科技, 2019, 4(8): 107–110.
LIU MY, JIA XF, ZOU XR, *et al*. Determination of 13 pyrethroid pesticide residues in roses by dispersive solid-phase extraction coupled with gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. Journal of Green Science and Technology, 2019, 4(8): 107–110.

[24] 杨晓凤, 洪雪华, 陈敏, 等. 凝胶渗透色谱净化/气相色谱-串联质谱法同时测定大豆中 23 种酰胺类除草剂残留量[J]. 农药, 2021, 60(3): 207–210.
YANG XF, HONG XH, CHEN M, *et al.* Simultaneous determination of 23 amide herbicide residues in soybeans by gel permeation chromatography purification/gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Agrochemicals, 2021, 60(3): 207–210.

[25] 何攀, 刘博, 李枣枣, 等. HPLC-MS/MS 法测定植物油中氟吡甲禾灵和高效氟吡甲禾灵[J]. 食品科技, 2021, 46(3): 313–317.
HE P, LIU B, LI ZZ, *et al*. Determination of flupyrimidol and flupyrimidol-p in vegetable oils by HPLC-MS/MS [J]. Food Science and Technology, 2021, 46(3): 313–317.

[26] 邵丽, 王晓, 徐淑飞, 等. QuEChERS-三重四极杆液相色谱质谱联用法快速筛查花生中 52 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(15): 6077–6083.
SHAO L, WANG L, XU SF, *et al*. Rapid screening of 52 pesticide residues in peanuts using QuEChERS-triple quadrupole liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(15): 6077–6083.

[27] 刘娅婷, 王宇, 张仁正, 等. 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, *et al*. Determination of 36 pesticide residues in kiwifruit using an optimized QuEChERS method combined with multi-walled carbon nanotubes and HPLC-MS/MS [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(17): 31–39.

[28] 孔锋, 黄宁, 袁丽, 等. QuEChERS/超高效液相色谱-串联质谱法同时测定柑橘和稻谷中植物生长调节剂残留[J]. 南昌大学学报(理科版), 2024, 48(02): 122-129
.KONG F, HUANG N, YUAN L, *et al*. Simultaneous determination of plant growth regulator residues in citrus and rice by QuEChERS/ ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Nanchang University (Natural Science), 2024, 48(2): 122.

[29] 尹航, 谢瑜杰, 史孟杰, 等. QuEChERS-液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法同时筛查干枸杞和桑葚中的农药和真菌毒素[J]. 色谱, 2025, 43(12): 1327–1341.
YIN H, XIE YJ, SHI MJ, *et al*. Simultaneous screening of pesticides and mycotoxins in dried goji berries and mulberries using QuEChERS-liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight mass spectrometry [J]. Chromatography, 2025, 43(12): 1327–1341.

[30] 陈婷, 续艳丽, 张文, 等. 全自动 QuEChERS 样品制备系统结合高效液相色谱-串联质谱法检测植物源性食品中 34 种农药残留[J]. 色谱, 2019, 37(9): 1019–1025.
CHEN T, XU YL, ZHANG W, *et al*. Detection of 34 pesticide residues in plant-based foods using a fully automated QuEChERS sample preparation system coupled with HPLC-MS/MS [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2019, 37(9): 1019–1025.

[31] 陈璐, 赵爱平, 邹燕, 等. 液相色谱-串联质谱法同时测定茶叶中灭草松及其代谢物、特乐酚等 7 种农药残留[J]. 农药, 2025, 64(9): 662–666.
CHEN L, ZHAO AIP, ZOU Y, *et al*. Simultaneous determination of 7 pesticide residues including metolachlor and its metabolites, and telofen in tea leaves by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Agrochemicals, 2025, 64(9): 662–666.

(责任编辑: 蔡世佳 韩晓红)