DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20260127001
引用格式: 张蓉, 郑培, 代莹, 等. 吸头式改良 QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定蔬菜水果中 2 种新型吡啶酰胺类农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(8): 12–18.
ZHANG R, ZHENG P, DAI Y, *et al*. Determination of 2 kinds of new types picolinamide pesticide residues in vegetables and fruits by pipette-tip based modified QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(8): 12–18. (in Chinese with English abstract).

吸头式改良 QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定蔬菜水果中 2 种新型吡啶酰胺类农药残留

张 蓉[1], 郑 培[1], 代 莹[1], 辛璎航[2], 贾颖异[1], 李莎莎[1], 王金花[1*]
(1. 中国海关科学技术研究中心, 北京 100026; 2. 北京市通州区宋庄镇宋庄社区卫生服务中心, 北京 101118)

摘 要: 目的 建立吸头式改良 QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法检测蔬菜水果中苯哌沙米和吡啶菌酰胺两种新型吡啶酰胺类农药残留的方法。**方法** 蔬果样品中加入 QuEChERS 盐包后用乙腈振荡提取, 用装有净化吸附材料的一次性吸头净化。采用 HPLC column Shim-pack GIST C_{18} 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 2 μm)分离, 以乙腈-0.1%甲酸水为流动相进行梯度洗脱, 在多反应监测模式下对化合物进行高效液相色谱-串联质谱法检测, 以基质标准曲线外标法定量。**结果** 两种农药在 1~40 ng/mL 质量浓度范围内线性关系良好(相关系数 r>0.994), 定量限为 0.01 mg/kg; 添加水平为 0.01~0.10 mg/kg 时, 在沃柑、芹菜、苹果、大葱、葡萄干等 5 种基质中的平均回收率为 62.6%~119.1%, 相对标准偏差为 1.98%~13.10%。**结论** 该方法操作简便、快捷高效, 适用于蔬菜水果中两种新型吡啶酰胺类农药残留的快速筛查与准确定量。

关键词: 吸头式改良 QuEChERS; 高效液相色谱-串联质谱法; 苯哌沙米; 吡啶菌酰胺; 农药残留

Determination of 2 kinds of new types picolinamide pesticide residues in vegetables and fruits by pipette-tip based modified QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

ZHANG Rong[1], ZHENG Pei[1], DAI Ying[1], XIN Ying-Hang[2], JIA Ying-Yi[1], LI Sha-Sha[1], WANG Jin-Hua[1*]
(1. *Science and Technology Research Center of China Customs*, *Beijing* 100026, *China*; 2. *Songzhuang Community Health Service Center*, *Songzhuang Town*, *Tongzhou District*, *Beijing* 101118, *China*)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of fenpicoxamid and florylpicoxamid residues (2 kinds of new types picolinamide pesticide) in vegetables and fruits by pipette-tip based modified QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** The vegetable and fruit samples were extracted by shaking with acetonitrile assisted with QuEChERS salts, and purified using

收稿日期: 2026-01-27
基金项目: 海科中心自立科研课题项目(2023HZ07)
第一作者: 张蓉(1982—), 女, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: zhangr200708@189.cn
***通信作者:** 王金花(1968—), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: wangjh2008@aliyun.com

disposable tips packed with clean-up sorbents. The analytes were separated by a HPLC Shim-pack GIST C_{18} column (100 mm×2.1 mm, 2 μm) with acetonitrile-0.1% formic acid in water as the mobile phase by gradient elution mode. The target compounds were analyzed by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry in multiple reaction monitoring mode, and quantified by the external standard method with matrix-matched calibration curves. **Results** The linear relationship between the 2 kinds of pesticides was good within the mass concentration range of 1–40 ng/mL (correlation coefficient r>0.994), and the limits of quantitation were 0.01 mg/kg, could meet the requirements of residue detection. Method validation was conducted in 5 kinds of matrices including Wogan mandarin, celery, apple, scallion and raisin, and the average recovery rates at the spiked levels of 0.01–0.10 mg/kg were 62.6% to 119.1% with the relative standard deviation of 1.98% to 13.10%. **Conclusion** The proposed method is simple, rapid and efficient, and is suitable for the rapid screening and accurate quantitation of 2 kinds of novel picolinamide pesticide residues in vegetables and fruits.

KEY WORDS: pipette-tip based modified QuEChERS; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; fenpicoxamid; florylpicoxamid; pesticide residue

0　引　言

杀菌剂可保护农作物免受病害侵袭、促进其茁壮生长, 但病原体易对长期使用的杀菌剂产生抗性, 导致农药效用下降, 因此新型杀菌剂不断被研发应用。苯哌沙米和吡啶菌酰胺是科迪华(原陶氏益农)开发的新型吡啶酰胺类杀菌剂, 其中苯哌沙米由科迪华与日本明治制果联合开发, 化学结构源自天然抗菌化合物 UK-2A[1]; 吡啶菌酰胺为其二代升级产品, 是首个广谱吡啶酰胺类杀菌剂[2]。苯哌沙米作为质子抑制剂类杀菌剂, 为小麦赤霉病防控提供了新作用机制, 吡啶菌酰胺亦具有类似抗菌机制, 二者与传统杀菌剂无交互抗性, 成为抗性管理的理想选择[3–4]。苯哌沙米对谷物叶枯病、锈病防治率达 82%[1,3]; 吡啶菌酰胺杀菌谱更广, 覆盖葡萄、果蔬等作物的白粉病、炭疽病等多种病害, 兼具预防与治疗活性, 对灰霉病等病原菌的半数有效浓度值低至 0.0062 μg/mL[2,4–5]。

目前, 苯哌沙米已在欧盟、美国、加拿大、澳大利亚、新西兰等多国获批, 应用于谷物和香蕉[1,6]; 吡啶菌酰胺在澳大利亚、加拿大、美国、韩国完成登记, 用于葫芦、葡萄、小麦、油菜等作物的灰霉病、白粉病及叶斑病防控[5–9]。部分国家已制定苯哌沙米在农作物中的最大残留限量(maximum residue limits, MRLs), 美国仅在香蕉中设定 MRLs 为 0.15 mg/kg、小麦和黑麦中为 0.60 mg/kg; 澳大利亚则于 2022 年 1 月发布公告将吡啶酰胺类杀菌剂的 MRLs 在哺乳动物肉和可食用杂碎拟定为 0.02 mg/kg、禽蛋乳禽肉和禽类可食用杂碎均暂定为 0.01 mg/kg; 欧盟尚未设定明确的 MRLs, 一般将按 0.01 mg/kg 的一律标准限量监控。吡啶菌酰胺的相关限量指标尚未查到[5–9]。这两种农药都是较新使用的吡啶酰胺类杀菌剂, 在我国尚未完成登记和设定 MRLs, 但考虑到国外已将其投入农业生产, 尽管两种农药均为低毒化合物, 但作为新发污染物其残留仍可能对消费者健康造成潜在风险, 建立高效、可靠的检测方法, 可为进口农产品及国内农产品农药残留监测提供技术支撑。

农药残留检测方法目前多基于气相色谱-质谱技术[10–15]或液相色谱-质谱技术[16–23]。随着仪器灵敏度的提升, 前处理方法已从烦琐耗时的液液萃取, 逐渐转向便捷高效的固相萃取法[12,19–21]和 QuEChERS 法[11,13,15–16,18,22–23]。尽管苯哌沙米和吡啶菌酰胺作为新型吡啶酰胺类杀菌剂展现优异的防治效果, 但目前关于其在蔬果基质中的检测方法研究鲜有报道, 仅检索到欧盟在苯哌沙米风险评估中采用液相色谱-串联质谱技术[24], 以及 LU 等[25]采用吸头式固相萃取(disposable pipette extraction, DPX)技术结合超高效液相色谱-串联质谱法, 检测谷物中苯哌沙米、异丙噻菌胺和甲苯醚菌酯残留, 该研究将 QuEChERS 提取与填充氧化锆的 DPX 净化相结合, 成功将净化时间缩短至 1 min 以内。DPX 技术作为固相萃取的微型化革新方案, 通过将吸附剂分散于移液器吸头内, 使样品与吸附剂快速动态接触, 实现富集、选择性萃取及简易分离, 具有操作简便、溶剂消耗少、净化高效等优势, 近年来在样品前处理领域备受关注[26]。JÚNIOR 等[27]制备了选择性吸附多菌灵的 Si 吸附剂并装填于移液器吸头, 建立基于 DPX 技术的快速检测方法, 用于橙汁中多菌灵测定; ZHANG 等[28]建立 DPX 结合液相色谱-串联质谱法的多残留分析方法, 该方法兼具萃取与净化功能, 可同时测定葡萄酒中 28 种农药痕量残留, 作者应用该方法检测 47 份中国市售葡萄酒样品并检出农药残留质量浓度在 0.02~0.09 mg/L 之间。可见, DPX 技术为高效高通量农药残留检测样品前处理提供了新方向。

本研究旨在开发一种基于 DPX-QuEChERS 前处理结合高效液相色谱-串联质谱法的检测技术, 以解决传统方法在处理此类农药时的效率瓶颈, 为蔬果中新型吡啶酰胺类杀菌剂残留的日常监测提供可靠的技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

实验用蔬菜、水果样品均购自本地大型超市，涵盖沃柑、芹菜、苹果、大葱、葡萄干等典型基质，样品粉碎匀浆后–20 ℃冷藏保存备用。

乙腈、甲酸(色谱纯，美国 Thermo Fisher Scientific 公司)；无水硫酸镁(分析纯，国药集团化学试剂有限公司)；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 柠檬酸二钠盐倍半水合物)、QuEChERS 吸附剂(含 900 mg 无水硫酸镁、150 mg N-丙基乙二胺[N-(n-propyl)ethylenediamine, PSA]、15 mg 石墨化炭黑(graphitized carbon black, GCB)、定制一次性吸头式净化管(莱伯泰科仪器股份有限公司)；苯哌沙米、吡啶菌酰胺(纯度≥98.5%，德国 Dr.EhrensorferGmbH 公司)。

1.2 仪器与设备

LCMS-8050 高效液相色谱-三重四极杆质谱仪(配备 LabSolutions Ver.5.80 色谱工作站)、HPLC column Shim-pack GIST C_{18}色谱柱(100 mm×2.1 mm, 2 μm)(日本岛津公司)；MS3 漩涡混匀仪(德国 IKA 公司)；Multi Reax 多点旋涡振荡器(德国 Heidolph 公司)；ML204T 电子分析天平(感量 0.0001 g，上海梅特勒-托利多仪器有限公司)；SQP 电子天平(感量 0.01 g，北京赛多利斯科学仪器有限公司)；Universal 320R 高速冷冻离心机(德国 Hettich 公司)；0.22 μm 有机相滤膜(天津津腾实验设备有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液的配制

标准储备液：精确称取适量苯哌沙米和吡啶菌酰胺标准品，置于 10 mL 容量瓶中，用甲苯溶解并定容至刻度，配制质量浓度约为 1000 μg/mL 的标准储备液，于–20 ℃保存。

混合标准中间液和工作液：分别精确吸取适量标准储备液至 10 mL 容量瓶中，用乙腈定容至刻度，配制成质量浓度为 10 μg/mL 的混合标准中间液，4 ℃保存；再吸取适量混合标准中间液至 10 mL 容量瓶中，用乙腈定容至刻度，配制成质量浓度为 1 μg/mL 的混合标准工作液，4 ℃保存。

1.3.2 前处理方法

称取约 10 g 样品(干制蔬菜水果称样 2 g+8 g 水，室温静置 30 min)于 50.0 mL 具塞塑料离心管中，加入 QuEChERS 盐包，加入 10 mL 乙腈溶液，剧烈振荡 1 min，6000 r/min 离心 5 min。用装有净化吸附材料的一次性吸头直接吸取 2 mL 上清液、手动缓慢抽吸 5~10 次重复净化，打入一次性过滤器过 0.22 μm 有机相滤膜后，上机测定。

1.3.3 仪器条件

色谱条件：柱温：35 ℃；进样体积：1 μL，流速：0.25 mL/min。流动相 A 为 0.1%甲酸水溶液；流动相 B 为乙腈溶液；梯度洗脱程序：0~0.5 min，3% B；0.5~1.0 min，3%~40% B；1.0~1.5 min，40% B；1.5~6.5 min，40%~95% B；6.5~9.5 min，95% B；9.5~10.0 min，3% B。

质谱条件：检测模式：电喷雾正离子源(electrospray positive ion source, ESI+)；接口电压：1 kV；雾化气、加热气、干燥气均为氮气，流量分别为 3、15、3 L/min；接口温度：400 ℃；脱溶剂温度：650 ℃；DL 温度：250 ℃；加热模块温度：250 ℃；驻留时间：100 ms；扫描模式：多反应监测(multi reaction monitoring mode, MRM)。目标化合物的 MRM 参数见表 1。

1.4 数据处理

所有数据均使用岛津公司 LabSolutions Ver. 5.80 工作站软件采集并分析。图片由 LabSolutions Ver. 5.80 仪器工作站软件输出。

2 结果与分析

2.1 仪器条件的优化

采用全扫描模式对 1 μg/mL 混合标准溶液进行质谱分析，筛选响应强度高、质荷比(*m*/*z*)适宜的 3~4 组离子对；借助质谱工作站参数优化程序，对碰撞能量等关键质谱参数进行系统优化。以 10 ng/mL 混合标准溶液为对象，采用 MRM 模式采集数据，最终确定表 1 所列离子对作为定量与定性离子对(图 1)。实验发现，目标化合物质谱响应信号极强，即使进样体积低至 0.1 μL 仍可获得较高信噪比(*S*/*N*)，综合考量进样重复性与检测稳定性，确定最优进样体积为 1 μL。

进一步研究表明，目标化合物质量浓度超过 40 ng/mL 时，质谱检测器出现明显信号过载；在 1~40 ng/mL 质量浓度范围内，质谱响应值与质量浓度呈现良好线性关系(r>0.994)，满足定量分析要求。残留量高的样品，应逐级稀释待测液浓度至线性范围内。

表 1 目标化合物的 MRM 参数

Table 1 MRM parameters of target compounds

化合物	母离子(*m*/*z*)	子离子(*m*/*z*)	Q1 Pre 偏差/V	碰撞能量/V	Q3 Pre 偏差/V
苯哌沙米	615	239.05*	–22	–26	–15
	615	515.15	–22	–16	–26
吡啶菌酰胺	513	231.00*	–36	–24	–24
	513	109.05	–36	–46	–25

注：*为定量离子。

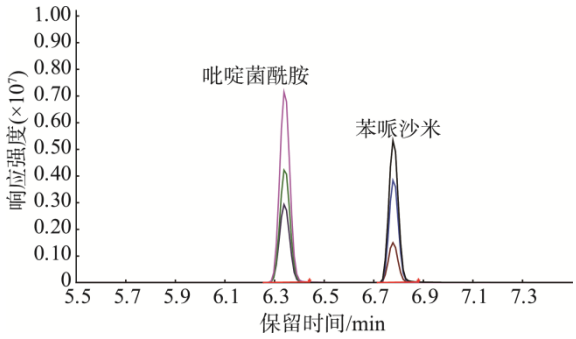


图 1　苯哌沙米和吡啶菌酰胺 MRM 的色谱图(10 ng/mL)

Fig.1　MRM chromatograms of fenpicoxamid and florylpicoxamid (10 ng/mL)

2.2　前处理条件的优化

2.2.1　吸附剂用量对前处理效果的影响

以盖菜为典型基质, 在 10 μg/kg 添加水平下进行回收率实验, 优化前处理关键条件。参考 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》蔬果的 QuEChERS 净化条件, 在一次性吸头中填入 8 组不同比例的 PSA 和 GCB 组合(表 2), 净化时抽吸 5 次, 将待测物峰面积与商品化 QuEChERS 吸附剂净化结果进行单因素方差分析, 评价吸附剂配比对目标化合物峰面积的影响。

单因素方差分析结果显示, 8 组净化组合的 F 均小于临界值, 表明在 PSA (25~100 mg)和 GCB (2.5~20.0 mg)的考察范围内, 吸附剂用量的变化对化合物回收率无显著影响(P>0.05)。但从净化液颜色看, GCB 用量增加可明显减轻提取液颜色: 抽吸 5 次条件下, “50 mg PSA+10.0 mg GCB”组合与 QuEChERS 吸附剂的色素去除效果相当, “50 mg PSA+20.0 mg GCB”组合的净化液颜色更浅, 基质干扰去除更彻底。

与传统 QuEChERS 方法不同, 本研究的吸头式净化管未添加无水硫酸镁。原因是实验发现, 硫酸镁在抽吸过程中易抱团, 既影响样品提取液与吸附剂的充分接触, 又增大抽吸阻力。如样品提取液需进一步除水以提高目标化合物回收率, 可在提取阶段适当增加除水剂用量。

2.2.2　吸头抽吸次数对净化效果的影响

以小白菜为基质, 采用“50 mg PSA+20 mg GCB”吸附剂组合, 考察抽吸 1、3、5、8、10、15 次对净化效果的影响。结果显示, 提取液颜色随抽吸次数增加显著变浅, 表明抽吸次数增多可促进待测液与净化剂的充分接触, 提高色素等干扰物的吸附去除效率。结合前序实验结果, 抽吸 5 次后提取液颜色已明显浅于传统 QuEChERS 方法, 为兼顾净化效果与检测效率, 建议手动抽吸次数为 5~10 次; 若使用多通道自动化 DPX 设备, 可适当增加抽吸次数以获得更优净化效果。

经条件优化, 吸头式净化的抽吸操作可在 1 min 内完成, 从样品提取到上机检测的全程前处理 5 min 之内即可完成, 省去了传统 QuEChERS 净化方法中“转移上清液-旋涡混匀 1 min-离心 5 min”等经典步骤, 在净化效率相当甚至更优的前提下, 显著提升了前处理效率。

2.3　基质效应的评价

选取沃柑、芹菜、苹果、大葱、葡萄干等 5 种日常消费较多的典型蔬菜水果基质, 通过配制基质匹配标准曲线和乙腈溶剂标准曲线, 按公式基质效应(matrix effect, ME)=[(基质匹配校准曲线斜率/纯溶剂标准曲线斜率)–1]×100%计算 ME。依据判定规则: |ME|<20%为弱 ME(可忽略), 20%≤|ME|≤50%为中等 ME, |ME|>50%为强 ME(需补偿)[29–30], 结果显示除大葱外其他样品基质中苯哌沙米和吡啶菌酰胺表现出中强 ME(表 3)。因此, 本研究采用基质匹配标准曲线定量, 以便有效消除 ME 对检测结果的干扰。

2.4　方法学验证

两种目标化合物在典型基质中的 MRM 色谱图显示, 其色谱分离效果良好、峰形对称, 保留时间无干扰峰(图 2)。以乙腈和空白基质提取液为溶剂配制标准曲线, 以质量浓度为横坐标(X, ng/mL)、峰面积为纵坐标(Y)绘制标准曲线, 结果表明: 苯哌沙米和吡啶菌酰胺在 1~40 ng/mL 质量浓度范围内线性关系良好, 相关系数 r>0.994(表 3); 依据文献[30], 两种化合物在蔬菜水果中的定量限(limit of quantitation, LOQ)均设为 0.01 mg/kg。

表 2　一次性吸头中净化剂组成和用量及净化后目标化合物平均峰面积

Table 2　Composition and amount of purifiers in disposable pipette extraction and average peak area of target compounds after purification

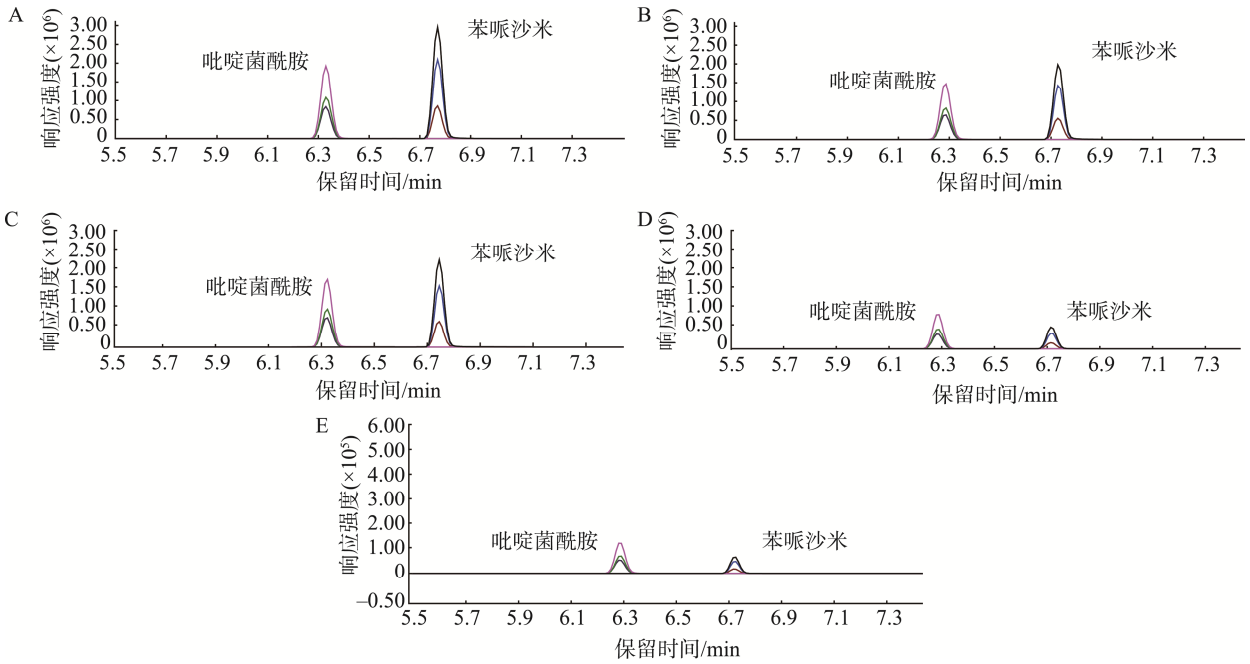
编号	PSA 用量/mg	GCB 用量/mg	苯哌沙米	吡啶菌酰胺
1	50	2.5	2595673	1923602
2	50	5.0	2683911	2001958
3	50	10.0	2826746	1962008
4	50	20.0	2663682	1850476
5	25	5.0	2728173	1820346
6	75	5.0	2693904	1973535
7	100	5.0	2735325	2097254
8	QuEChERS 吸附剂		2770623	2030072
方差分析($F_{临界}$=2.66)			F=1.20	F=1.68

表 3 苯哌沙米和吡啶菌酰胺的标准曲线方程和 MEs

Table 3 Calibration curve equations and MEs of fenpicoxamid and florylpicoxamid

化合物	基质	标准曲线方程	相关系数(r)	MEs/%
苯哌沙米	乙腈	Y=544912.4X+18207.05	0.9991	-
	沃柑	Y=833965.2X–9538.990	0.9983	53
	芹菜	Y=402100.5X–40764.48	0.9992	26
	苹果	Y=362233.0X–18706.79	0.9987	34
	大葱	Y =506637.0X–136060.1	0.9980	7
	葡萄干	Y=45201.81X–3998.347	0.9997	92
吡啶菌酰胺	乙腈	Y=587293.8X+118745	0.9981	-
	沃柑	Y=608702.1X+176154.3	0.9986	4
	芹菜	Y=482665.3X+1566.173	0.9996	18
	苹果	Y=326002.5X–46414.50	0.9989	44
	大葱	Y=518696.3X–63993.43	0.9987	12
	葡萄干	Y=124550.9X+6392.288	0.9998	79

注: -表示无此数据。



注: A~E 分别为沃柑、芹菜、苹果、大葱和葡萄干。

图 2 苯哌沙米和吡啶菌酰胺在 5 种典型基质中的 MRM 色谱图

Fig.2 MRM chromatogram of fenpicoxamid and florylpicoxamid in 5 kinds of typical matrices

在 5 种基质中进行 LOQ、2LOQ、10LOQ 3 水平添加回收实验(n=6), 计算回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。结果显示, 该方法在 5 种典型基质中表现出优异的准确度与精密度。在 0.01~0.10 mg/kg 的添加水平下, 苯哌沙米和吡啶菌酰胺的平均回收率介于 62.6%~119.1%之间, RSDs 为 1.98%~13.10%(表 4), 均符合文献[30]对农药残留检测方法的要求, 尤其是葡萄干基质在称样量为 2 g 的情况下仍然在低添加水平表现出良好的回收率和 RSDs、说明方法灵敏度高且稳定性好、基质适用范围较大, 可满足干制蔬菜水果中痕量农药的检测要求。

2.5 实际样品测定

采用本方法对 23 份市售蔬菜水果样品(包括柑橘、叶菜、苹果、梨、茄子等常见蔬菜水果)进行残留筛查, 所有样品均未检出苯哌沙米和吡啶菌酰胺残留, 这与我国目前尚未登记使用这两种农药的现状一致。

表 4　苯哌沙米和吡啶菌酰胺在 5 种基质中的添加回收率和 RSDs (*n*=6)

Table 4　Recovery rates and RSDs of fenpicoxamid and florylpicoxamid spiked in 5 kinds of matrices (*n*=6)

化合物	基质	添加浓度/(mg/kg)	平均测定值/(mg/kg)	回收率范围/%	RSDs/%
苯哌沙米	沃柑	0.01	0.0116	105.2~119.1	4.55
		0.02	0.0207	91.3~109.3	6.74
		0.10	0.1121	105.3~119.0	4.19
	芹菜	0.01	0.0103	83.4~110.2	9.96
		0.02	0.0178	76.7~98.8	10.29
		0.10	0.1067	102.4~111.6	3.24
	苹果	0.01	0.0109	93.7~117.8	7.86
		0.02	0.0206	92.4~107.1	5.23
		0.10	0.1027	94.4~116.4	7.53
	大葱	0.01	0.0113	100.0~118.8	6.25
		0.02	0.0214	102.2~109.5	2.51
		0.10	0.1002	96.2~104.7	3.41
	葡萄干	0.01	0.0095	88.5~99.6	5.48
		0.02	0.0208	93.9~110.0	5.65
		0.10	0.0969	89.5~103.7	6.00
吡啶菌酰胺	沃柑	0.01	0.0094	88.7~99.0	3.67
		0.02	0.0156	67.1~87.6	11.47
		0.10	0.0898	85.7~94.8	3.45
	芹菜	0.01	0.0085	62.6~92.0	13.10
		0.02	0.0176	81.5~91.2	4.78
		0.10	0.0845	80.4~87.8	3.76
	苹果	0.01	0.0077	71.8~82.8	6.39
		0.02	0.0148	70.4~79.6	4.74
		0.10	0.0814	75.8~85.8	5.38
	大葱	0.01	0.0089	85.0~91.4	3.23
		0.02	0.0168	78.1~86.2	3.63
		0.10	0.0868	79.8~90.2	4.44
	葡萄干	0.01	0.0090	85.3~91.9	2.71
		0.02	0.0149	73.0~76.4	1.98
		0.10	0.0901	83.6~94.7	4.73

3　结　论

本研究成功构建了吸头式改良 QuEChERS 与高效液相色谱-串联质谱法的检测技术, 实现了蔬菜水果中苯哌沙米和吡啶菌酰胺等两种新型吡啶酰胺类农药残留的快速、准确测定。在此技术上, 通过将净化吸附剂集成于移液器吸头内, 摒弃烦琐的离心与转移步骤、简化了传统 QuEChERS 方法的实验步骤, 实现了“转移上清液-旋涡混匀-离心分离”的一体化, 将前处理时间缩短至 5 min 以内, 为高通量检测提供了更快捷的技术范式, 也为自动化设备的引入奠定了基础。同时, 在研究过程中根据实验步骤的特点, 优化了吸附剂配方, 确定了 50 mg PSA+20 mg GCB 的最优吸附剂组合, 并去除了吸头内的无水硫酸镁, 有效避免了盐析效应导致的吸附剂在吸头狭小空间内的抱团问题, 显著提升了净化效率。本方法线性良好(r>0.994)、LOQs 达到 0.01 mg/kg, 可满足国内外残留分析的要求, 且在多种蔬果及干制蔬果基质中表现出良好的回收率与精密度。综上所述, 该方法兼具高效性与实用性, 为提高农药残留检测高通量快速筛查提供了新的前处理思路, 也为新型农药残留检测技术的微型化与自动化发展提供了参考。

参考文献

[1] OWEN WJ, YAO C, MYUNG K, *et al.* Biological characterization of fenpicoxamid, a new fungicide with utility in cereals and other crops [J]. Pest Management Science, 2017, 73(10): 2005–2016.

[2] YAO C, MEYER KG, GALLUP C, *et al*. Florylpicoxamid, a new picolinamide fungicide with broad spectrum activity [J]. Pest Management Science, 2021, 77(10): 4483–4496.

[3] YOUNG DH, WANG NX, MEYER S, *et al*. Characterization of the mechanism of action of the fungicide fenpicoxamid and its metabolite UK-2A [J]. Pest Management Science, 2018, 74(2): 489–498.

[4] LI X, YANG J, JIANG Q, *et al.* Baseline sensitivity and control efficacy of a new QiI fungicide, florylpicoxamid, against *Botrytis cinerea* [J]. Pest Management Science, 2022, 78(12): 5184–5190.

[5] MEYER KG, YAO C, LU Y, *et al.* Chapter 28-the discovery of florylpicoxamid, a new picolinamide for disease control [J]. Recent Highlights in the Discovery and Optimization of Crop Protection Products. Academic Press, 2021, 1: 433–442.

[6] European Commission. SANTE/10633/2017 Rev.2: Pesticide residues and maximum residue levels [EB/OL]. (2025-12-31) [2026-01-03]. https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/start/screen/mrls

[7] 世界农化网. 吡啶菌酰胺-科迪华新一代吡啶酰胺类谷物田杀菌剂[EB/OL]. (2025-02-05) [2026-01-03]. https://cn.agropages.com/news/NewsDetail---33960.htm
AgroPages. Pyridionamide: A new-generation picolinamide fungicide for cereal crops from Corteva. [EB/OL]. (2025-02-05) [2026-01-03]. https://cn.agropages.com/news/ NewsDetail---33960.htm

[8] U.S. Government Publishing Office. CFR-2024-title40-vol26-part180 [EB/OL]. (2024-07-01) [2026-01-06]. https://www.govinfo.gov/content/pkg/ CFR-2024-title40-vol26/xml/CFR-2024-title40-vol26-part180.xml#seqnum180.109

[9] 中华人民共和国商务部 WTO/FTA 咨询网.美国 EPA 最新批准 3 个含有新活性成分吡啶菌酰胺的农药产品登记.[EB/OL]. (2025-06-12) [2025-12-20]. http://chinawto.mofcom.gov.cn/article/jsbl/zszc/202506/20250603583909.shtml
Ministry of Commerce of the People's Republic of China. WTO/FTA Consultation Network. US EPA recently approved registration of three pesticide products containing the new active ingredient florylpicoxamid. [EB/OL]. (2025-06-12) [2025-12-20]. http://chinawto.mofcom.gov.cn/article/jsbl/zszc/202506/20250603583909.shtml

[10] 周康宁, 潘方方. 气相色谱-串联质谱法测定茶叶中二硫代氨基甲酸酯类农药残留[J]. 农药学学报, 2025, 27(5): 958–964.
ZHOU KN, PAN FF. Determination of dithiocarbamate pesticide residues in tea by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2025, 27(5): 958–964.

[11] 王德瑾, 吴兴强, 陈保, 等. 改进 QuEChERS 方法结合气相色谱-串联质谱同时快速测定烘焙咖啡中多类农药残留和多环芳烃[J]. 分析测试学报, 2025, 44(10): 2122–2133.
WANG DJ, WU XQ, CHEN B, *et al.* A modified QuEChERS method for the simultaneous and rapid determination of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in roasted coffee by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2025, 44(10): 2122–2133.

[12] 邹强, 张松艳, 杨希, 等. 改进的固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定茶叶中 44 种农药残留[J]. 农药, 2025, 64(8): 588–594, 600.

ZOU Q, ZHANG SY, YANG X, *et al.* Optimized SPE-GC-MS/MS method for determination of 44 pesticide residues in tea [J]. Agrochemicals, 2025, 64(8): 588–594, 600.

[13] 苏雅航, 车颖欣, 唐俊妮, 等. 改进 QuEChERS 技术结合气相色谱-质谱法检测蔬菜中6种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(6): 173–180.
SU YH, CHE YX, TANG JN, *et al.* Determination of 6 kinds of pesticide residues in vegetables by improved QuEChERS technology combined with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2023, 14(6): 173–180.

[14] 覃浩, 高芳, 卜汉萍, 等. 气相色谱-高分辨质谱法定性筛查小麦面粉中农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(4): 170–179.
QIN H, GAO F, BU HP, *et al.* Qualitative screening of pesticide residues in wheat flour by gas chromatography-high resolution mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2023, 14(4): 170–179.

[15] 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.* 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.

[16] 张秋云, 黄添豪, 杨洪生, 等. QuEChERS 结合液相色谱-串联质谱法检测水产品中 368 种农药残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(24): 357–364.
ZHANG QY, HUANG TH, YANG HS, *et al.* Determination of 368 kinds of pesticide residues in aquatic products by QuEChERS combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(24): 357–364.

[17] 黄景晟, 梁志森, 凌道. 低共熔溶剂液液萃取结合超高效液相色谱-串联质谱法同时测定药食同源食品中 10 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(24): 148–156.
HUANG JS, LIANG ZS, LING X. Simultaneous determination of 10 kinds of pesticide residues in medicinal and edible homologous food by deep eutectic solvent liquid-liquid extraction combined with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(24): 148–156.

[18] 张敏, 唐彬彬, 刘峰, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定牛奶中多组分兽药和新烟碱类农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(22): 152–159.
ZHANG M, TANG BB, LIU F, *et al*. Simultaneous determination of multi-component veterinary drug and neonicotinoid pesticide residues in milk by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(22): 152–159.

[19] 卓程梆, 唐俗, 冯琳琳, 等. 直通型固相萃取结合液相色谱-串联质谱法快速测定茶叶中 70 种农药残留量[J]. 粮食与油脂, 2025, 38(9): 153–162.
ZHUO CB, TANG S, FENG LL, *et al.* Rapid determination of 70 pesticides residues in tea by direct-pass-through solid-phase extraction combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Cereals & Oils, 2025, 38(9): 153–162.

[20] 钱晓敏, 万玲, 李卫国, 等. 全自动固相萃取-气相色谱-三重四极杆质谱法同时测定水中多类型农药残留[J]. 分析试验室, 2025, 44(4): 502–510.
QIAN XM, WAN L, LI WG, *et al.* Simultaneous determination of multi-types of pesticide residues in water by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry with automated solid phase extraction [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2025, 44(4): 502–510.

[21] 许嘉, 王硕, 王银会, 等. 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法同时测定水生蔬菜中的 5 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(23): 174–181.
XU J, WANG S, WANG YH, *et al.* Simultaneous determination of 5 kinds of pesticide residues in aquatic vegetables by solid phase extraction-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(23): 174–181.

[22] 周宏霞, 王秀丽, 王楠, 等. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法同时测定水产品中 15 种三嗪类和酰胺类农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(17): 68–76.
ZHOU HX, WANG XL, WANG N, *et al.* Simultaneous determination of 15 kinds of triazine and amide pesticides residues in aquatic products by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(17): 68–76.

[23] 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.* Optimization of hydroxylated carbon nanotubes in QuEChERS method combined with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for determination of 36 kinds of pesticide residues in *Actinidia chinensis* Planch [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(17): 31–39.

[24] European Food Safety Authority (EFSA), ARENA M, AUTERI D, *et al.* Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance fenpicoxamid (XDE-777) [J]. EFSA Journal, 2018, 16(1): 5146.

[25] LU Z, FANG N, ZHANG Z, *et al.* Residue analysis of fungicides fenpicoxamid, isofetamid, and mandestrobin in cereals using zirconium oxide disposable pipette extraction clean-up and ultrahigh-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2020, 1620: 461004.

[26] CARASEK E, MORÉS L, HUELSMANN RD. Disposable pipette extraction: A critical review of concepts, applications, and directions [J]. Analytica Chimica Acta, 2022, 1192: 339383.

[27] JÚNIOR CASA, SANTOS ALRD, FARIA AMD. Disposable pipette extraction using a selective sorbent for carbendazim residues in orange juice [J]. Food Chemistry, 2020, 309: 125756.

[28] ZHANG H, LI Y, ZHU J, *et al.* Disposable pipette extraction (DPX) coupled with liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the simultaneous determination of pesticide residues in wine samples [J]. Food Analytical Methods, 2019, 12: 2262–2272.

[29] 何春慧, 邱小元, 钟雪娥, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法评价果蔬中 77 种农药的基质效应[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(23): 182–191.
HE CH, QIU XY, ZHONG XE, *et al*. Evaluation of matrix effects of 77 kinds of pesticides in fruits and vegetables by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024,15(23): 182–191.

[30] European Commission. Guidance document on pesticide analytical methods for risk assessment and post-approval control and monitoring purposes. SANTE/2020/12830 Rev.2.1-51 [EB/OL]. (2023-04-19) [2025-12-22]. https://commission.europa.eu/index_en

(责任编辑: 蔡世佳 安香玉)