DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.H20260109010
引用格式: 周凤谊, 李敏如, 杨家迪, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法分析陈皮柑不同部位农药残留分布规律[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(15): 302–309.
Zhou Fengyi, Li Minru, Yang Jiadi, et al. Analysis of pesticide residue distribution law in different tissues of *Citrus reticulata* 'Chachi' by QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(15): 302–309. (in Chinese with English abstract).

QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法分析陈皮柑不同部位农药残留分布规律

周凤谊[1], 李敏如[2*], 杨家迪[1], 林瀚滨[1], 容玉瑶[2], 黄子亮[1], 吴勇谋[1], 胡晓荣[2], 余炳辉[1]
(1. 江门市农业环境监测站, 江门 529000; 2. 江门市农产品质量监督检验测试中心, 江门 529000)

摘 要: 目的 探究陈皮柑不同部位农药残留的分布特征及迁移规律, 建立适配陈皮柑基质的农药残留快速检测方法。**方法** 建立并验证 QuEChERS 前处理结合高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)的农药残留检测方法, 采用该方法分析 4 个研究基地陈皮柑果皮与果肉中 10 种常见农药的残留含量差异, 检测 40 个实际生产基地陈皮柑全果、果皮及果肉的农药残留状况, 同时通过 K-means 聚类分析对 10 种农药的迁移能力进行分级。**结果** 所建方法在 0.01~0.50 mg/L 质量浓度范围内线性关系良好($r^2 \geqslant 0.99215$), 加标回收率为 80.0%~110.0%, 相对标准偏差为 0.6%~6.3%; 陈皮柑农药残留存在显著部位差异, 检出种类与浓度均遵循"果皮>全果>果肉"的梯度规律, 果皮平均残留浓度为果肉的 2.7 倍, 且不同化学性质农药的迁移能力可分为高、中、低 3 级; 40 个实际生产基地样品的全果、果皮、果肉农药残留量均未超出 GB 2763—2026《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》限量标准。**结论** 本研究建立的 QuEChERS-HPLC-MS/MS 检测方法准确可靠, 可作为陈皮柑农药残留检测的专属技术手段; 明确的陈皮柑农药残留分布及迁移规律, 为陈皮柑种植过程中农药的科学选用与合理施用提供了直接科学依据, 对陈皮柑产业质量安全管控具有重要实践意义。

关键词: 陈皮柑; 农药残留; QuEChERS; 高效液相色谱-串联质谱法; 分布规律; 部位差异
中图分类号: TS207.3 **文献识别码:** A **文章编号:** 2095–0381(2026)15–0302–08

Analysis of pesticide residue distribution law in different tissues of *Citrus reticulata* 'Chachi' by QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

ZHOU Feng-Yi[1], LI Min-Ru[2*], YANG Jia-Di[1], LIN Han-Bin[1], RONG Yu-Yao[2], HUANG Zi-Liang[1], WU Yong-Mou[1], HU Xiao-Rong[2], YU Bing-Hui[1]
(1. *Jiangmen Agricultural Environment Monitoring Station*, *Jiangmen* 529000, *China*; 2. *Jiangmen Agricultural Products Quality Supervision Inspection and Testing Center*, *Jiangmen* 529000, *China*)

收稿日期: 2026-01-09
基金项目: 2022 年度江门市基础与应用基础研究重点项目(2220002000383)
第一作者: 周凤谊(1993—), 女, 工程师, 主要研究方向为农产品质量安全检测。E-mail: 420381104@qq.com
***通信作者:** 李敏如(1994—), 女, 工程师, 主要研究方向为农产品质量安全检测。E-mail: 745922595@qq.com

ABSTRACT: Objective　To investigate the distribution characteristics and migration rules of pesticide residues in different parts of *Citrus reticulata* 'Chachi', and establish a rapid pesticide residue detection method suitable for the matrix of *Citrus reticulata* 'Chachi'. **Methods**　A pesticide residue detection method combining QuEChERS pretreatment with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) was established and verified. This method was applied to analyze the differences in residual content of 10 kinds of common pesticides in the peel and pulp of *Citrus reticulata* 'Chachi' from 4 research bases, and detect the pesticide residue status in the whole fruit, peel and pulp from 40 actual production bases. Meanwhile, the migration capacity of the 10 kinds of pesticides was classified via K-means cluster analysis. **Results**　The established method showed a good linear relationship in the mass concentration range of 0.01–0.50 mg/L ($r^2 \geqslant 0.99215$), with the spiked recovery rate of 80.0%–110.0% and the relative standard deviation of 0.6%–6.3%. Pesticide residues in *Citrus reticulata* 'Chachi' presented significant differences in different parts, and both the detected types and concentrations followed the gradient rule of "peel>whole fruit>pulp", with the average residual concentration in peel being 2.7 times that in pulp. In addition, the migration capacity of pesticides with different chemical properties could be divided into 3 levels (high, medium and low). The pesticide residue content in the whole fruit, peel and pulp of samples from 40 actual production bases did not exceed the the limit requirements of GB 2763—2026 *National food safety standard-Maximum residue limits for pesticides in food*. **Conclusion**　The QuEChERS-HPLC-MS/MS detection method established in this study is accurate and reliable, which can serve as an exclusive technical means for the detection of pesticide residues in *Citrus reticulata* 'Chachi'. The clarified distribution and migration rules of pesticide residues in *Citrus reticulata* 'Chachi' provide direct scientific basis for the scientific selection and rational application of pesticides in the planting process of *Citrus reticulata* 'Chachi', and have important practical significance for the quality and safety control of the *Citrus reticulata* 'Chachi' industry.

KEY WORDS: *Citrus reticulata* 'Chachi'; pesticide residues; QuEChERS; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; distribution law; tissue differences

0　引　言

陈皮柑是制备药材陈皮的专属柑橘品种, 种植过程中化学农药的合理施用是防控病虫害、保障产量与品质的关键措施, 而农药残留的部位分布与迁移规律直接关乎陈皮柑及陈皮制品的质量安全, 是产业管控的核心研究方向[1–5]。目前农产品农药残留检测领域, QuEChERS 前处理技术具有快速、简便、高效的优势, 与高效液相色谱-串联质谱法 (high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS) 高灵敏度、高特异性的特点相结合, 成为多农药残留同步检测的优选技术[6–7], 该联用技术也已被应用于陈皮、普通柑橘等基质的农药残留检测[8–9]。但现有研究多聚焦于单一基质的检测方法建立, 针对陈皮柑这一专用品种, 鲜少有系统探究其不同部位农药残留分布特征, 及不同化学性质农药在果实中迁移规律的相关研究, 无法为陈皮柑种植中的农药科学选用、精准施用提供针对性理论支撑[3,10–14]。

本研究针对陈皮柑农药残留部位分布与迁移规律数据缺乏的问题, 建立适配其基质的 QuEChERS-HPLC-MS/MS 快速检测方法并验证。以 10 种常用农药为对象, 分析果皮、果肉、全果残留差异, 完成迁移能力分级, 为陈皮柑质量安全管控提供科学依据与技术支撑。

1　材料与方法

1.1　材料、试剂与仪器

1.1.1　样　品

空白样品: 选取无农药施用史试验田培育的陈皮柑, 采集成熟度一致、无病虫害、无机械损伤的果实, 去除杂质后分离果皮与果肉, 用于检测方法的建立与验证。

研究基地样品: 选取 4 个陈皮柑研究基地(编号 A、B、C、D), 采用棋盘式采样法, 在每个基地按网格交织点选取 10 个采样点, 每个采样点采集成熟度一致、无病虫害、无机械损伤的陈皮柑样品不少于 5 kg, 共采集样品 120 个(全果、果皮、果肉各 40 个)。所有样品均来自正常喷施目标农药后, 成熟期的果实。采集后立即带回实验室, 去除杂质, 分离全果、果皮、果肉, 分别用高速匀浆机匀浆, 置于 –20 ℃低温冰箱中冷冻保存备用[15]。

生产基地样品: 选取 40 个陈皮柑实际生产基地, 每个基地采用随机采样法采集成熟度一致、无病虫害、无机械损伤的陈皮柑样品不少于 3 kg, 共采集样品 120 个(全

果、果皮、果肉各 40 个), 覆盖主要种植区域, 确保样品的代表性。

1.1.2 标准品与试剂

苯醚甲环唑、啶虫脒、吡虫啉、毒死蜱、咪鲜胺、噻虫嗪、氯虫苯甲酰胺、吡唑醚菌酯、噻虫胺、戊唑醇农药标准品(质量浓度均为 1000 μg/mL, 农业部环境保护科研监测所); 乙腈、甲醇(色谱纯, 美国 Merck 公司); 氯化钠(优级纯, 天津市大茂化学试剂厂); 无水硫酸镁(分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司); Milli-Q 去离子水(美国 Millipore 公司); 0.22 μm 有机滤膜、QuEChERS 净化管(天津博纳艾杰尔科技有限公司)。

1.1.3 仪器与设备

Xevo-TQ 型高效液相色谱-串联质谱仪、Waters ACQUITY UPLC BEH C_{18} 柱(2.1 mm×50 mm, 1.7 μm)(美国 Waters 公司); TGL-16 型高速冷冻离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司); Heidolph Multi Reax 涡旋振荡器(德国 Heidolph 公司); Milli-Q 去离子水发生器(美国 Millipore 公司); JA2102 分析天平(精度 10 mg, 上海豪晟科学仪器有限公司)。

1.2 样品处理

1.2.1 样品提取

准确称取 10.00 g 匀浆后的试样, 置于 50 mL 具塞塑料离心管中, 加入 10 mL 乙腈, 涡旋振荡 1 min 使其充分混匀; 随后加入 1 g 氯化钠和 4 g 无水硫酸镁, 立即涡旋振荡 1 min(加速分层), 8000 r/min 离心 3 min, 取上清液待净化。该提取方法参考了 QuEChERS 技术的经典操作流程[16–17], 并结合陈皮柑基质特性进行了优化。

1.2.2 提取液净化

准确吸取上述提取液 6 mL 于 QuEChERS 净化管[主要成分: 1200 mg 无水硫酸镁, 400 mg 伯仲胺(primary secondary amine, PSA), 400 mg C_{18}]中, 涡旋振荡 2 min, 8000 r/min 离心 3 min; 吸取上清液 1 mL, 过 0.22 μm 有机滤膜后注入样品瓶, 供 HPLC-MS/MS 分析。净化过程可有效去除陈皮柑基质中的脂肪酸、色素等干扰成分[18–22]。

1.3 仪器检测条件

1.3.1 色谱条件

色谱柱: C_{18} 色谱柱(2.1 mm×50 mm, 1.7 μm); 柱温: 40 ℃; 流动相: A 相为 0.1% 甲酸水溶液, B 相为甲醇, 梯度洗脱程序: 0~1.5 min, 3~15% B; 1.5~2.5 min, 15%~50% B; 2.5~18.0 min, 50%~70% B; 18.0~23.0 min, 70%~98% B; 23.0~25.0 min, 3% B; 流速: 0.3 mL/min; 进样量: 2 μL。该色谱条件参考了柑橘类农药残留检测的优化参数[23–24]。

1.3.2 质谱条件

质谱条件: 电喷雾电离(electrospray ionization, ESI)源, 正离子模式; 离子源温度: 150 ℃; 脱溶剂气温度: 500 ℃; 脱溶剂气流速: 800 L/h; 锥孔气流速: 50 L/h; 采用多反应监测(multi-reaction monitoring, MRM)模式定量。MRM 模式可提高检测的特异性和灵敏度, 减少基质干扰。其他条件见表 1。

表 1 10 种农药的质谱参数

Table 1 Mass spectrometric parameters of 10 kinds of pesticides

农药名称	响应时间/min	母离子(*m*/*z*)	子离子(*m*/*z*)	去簇电压/V	碰撞能/V
苯醚甲环唑	12.51	406.1	251.0/337.0	35	60/40
啶虫脒	3.06	223.0	126.0/99.0	30	33/20
吡虫啉	2.94	256.1	175.0/209.0	25	20/12
毒死蜱	16.19	350.0	198.0/97.0	25	33/19
咪鲜胺	8.82	376.2	308.0/266.0	30	15/12
噻虫嗪	2.72	292.0	211.0/181.0	25	20/10
氯虫苯甲酰胺	5.08	483.9	452.9/285.9	30	20/18
吡唑醚菌酯	11.16	388.1	194.0/163.0	25	25/12
噻虫胺	2.96	250.0	169.1/132.0	30	12/8
戊唑醇	9.85	308.0	70.0/125.0	30	24/40

1.4 检测方法验证

1.4.1 标准曲线绘制

准确吸取适量 10 种农药标准品储备液(100 mg/L), 用甲醇稀释配制质量浓度为 10 mg/L 的混合标准中间液; 再用空白陈皮柑基质提取液(按 1.2 方法制备, 不含目标农药)稀释, 配制质量浓度为 0.01、0.02、0.05、0.10、0.20、0.50 mg/L 的系列混合标准工作液。按 1.3 仪器条件进行测定, 以峰面积为纵坐标(*Y*), 农药质量浓度为横坐标(*X*, mg/L)绘制标准曲线, 计算回归方程和决定系数(r^2)。

1.4.2 回收率与精密度

选取空白陈皮柑样品, 分别添加 0.02、0.10、0.20 mg/kg, 3 个水平的混合标准工作液, 每个添加水平设置 6 个平行样品, 按 1.2 样品处理和 1.3 仪器检测方法测定, 计算回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSDs), 验证方法的准确性与精密度。

1.4.3 检出限与定量限

以空白陈皮柑基质提取液为背景, 按 3 倍信噪比(*S*/*N*=3)计算检出限(limit of detection, LOD), 按 10 倍信噪比(*S*/*N*=10)计算定量限(limit of quantitation, LOQ), 验证方法的灵敏度。

1.5 数据处理

采用外标法计算样品中各农药的残留浓度。依据 GB 2763—2026《食品安全国家标准 食品中农药最大残留

限量》进行残留量判定。采用 SPSS 26.0 软件对 10 种农药的果肉-果皮迁移率进行 K-means 聚类分析, 以欧氏距离为度量标准, 结合碎石图与实际农业生产意义确定最佳聚类数为 3, 以此作为农药迁移能力高、中、低 3 级划分的客观统计依据。

2　结果与分析

2.1　空白基质影响

对空白陈皮柑基质进行检测, 结果显示, 经 QuEChERS 前处理后, 基质中无明显干扰峰, 目标农药的峰形良好, 无假阳性干扰, 且响应值较高的离子对可作为定量离子对(图 1), 表明该前处理方法能有效去除基质干扰, 适用于陈皮柑中 10 种农药残留的检测。

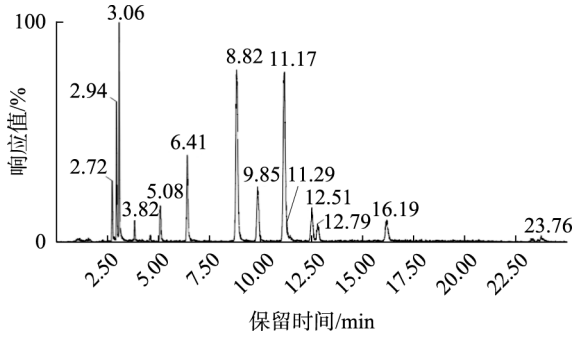


图 1　10 种农药混合标准溶液的总离子流图

Fig.1　Total ion chromatogram of 10 kinds of mixed pesticide standard solutions

2.2　方法学验证结果

10 种农药的标准曲线、回收率和精密度结果见表 2。由表 2 可知, 10 种农药在 0.01~0.50 mg/L 质量浓度范围内线性关系良好, 决定系数(r^2)均≥0.99215; 在 0.02、0.10、0.20 mg/kg 3 个添加水平下, 回收率为 80.0%~110.0%, RSDs 为 0.6%~6.3%, 符合 GB/T 27417—2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》的要求, 表明该检测方法准确可靠, 可用于陈皮柑中 10 种农药残留的定量分析。

2.3　陈皮柑不同部位农药残留分布规律

2.3.1　残留种类分布特征

对 4 个研究基地 40 批次陈皮柑 120 个样品的检测结果统计显示(表 3), 陈皮柑不同部位的农药检出种类存在差异: 果皮部位平均检出农药种类为 3.60 种/样品, 检出率比果肉高 3.21 倍; 全果平均检出 3.32 种/样品, 介于果皮与果肉之间; 果肉部位平均仅检出 1.12 种农药[25]。该结果明确了陈皮柑不同部位农药残留的种类分布特征, 为针对性开展质量管控提供了方向。

2.3.2　残留浓度分布特征

不同部位的农药残留浓度呈现梯度规律, 整体表现为“果皮>全果>果肉”。果皮的平均残留浓度为 0.2135 mg/kg, 最高残留浓度为 1.0634 mg/kg(戊唑醇), 浓度超过 0.1 mg/kg 的样品占比 38.5%; 全果平均残留浓度为 0.1572 mg/kg, 最高残留浓度为 0.9318 mg/kg(吡唑醚菌酯), 浓度超过 0.1 mg/kg 的样品占比 22.3%; 果肉平均残留浓度最低, 为 0.0786 mg/kg, 最高残留浓度为 0.4953 mg/kg(啶虫脒), 浓度超过 0.1 mg/kg 的样品占比仅 8.7%[14,26]。进一步分析表明, 果皮的农药残留浓度平均为果肉的 2.7 倍, 全果浓度约为果肉的 2.0 倍。

表 2　10 种农药的标准曲线、回收率和精密度结果

Table 2　Standard curves, recovery rates and precision results of 10 kinds of pesticides

编号	农药名称	曲线方程	r^2	0.02 mg/kg		0.10 mg/kg		0.20 mg/kg	
				回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%
1	苯醚甲环唑	Y=277129X+1026.23	0.99824	81.7	5.8	89.0	1.1	91.5	3.6
2	啶虫脒	Y=105068X+748.032	0.99924	99.5	4.9	101.6	3.6	108.3	2.7
3	吡虫啉	Y=325409X–579.129	0.99788	105.0	4.8	106.7	5.4	105.0	4.8
4	毒死蜱	Y=152541X–13723.2	0.99823	89.7	5.3	107.3	2.3	93.3	3.1
5	咪鲜胺	Y=206354X–1020.55	0.99958	80.0	6.3	96.7	1.6	85.0	5.9
6	噻虫嗪	Y=176386X+672.439	0.99215	105.3	2.6	110.0	4.2	91.7	3.1
7	氯虫苯甲酰胺	Y=266484X+1260.53	0.99362	95.7	3.4	89.7	5.0	86.7	3.3
8	吡唑醚菌酯	Y=115491X+1418.73	0.99811	101.7	3.7	99.7	0.6	95.8	1.5
9	噻虫胺	Y=51956.9X–62.0574	0.99355	96.7	3.0	81.3	1.4	101.8	2.3
10	戊唑醇	Y=338935X+454.76	0.99802	105.0	5.2	101.3	4.1	93.3	3.1

表 3 各部位残留种类数量分布统计表
Table 3 Statistics table on the distribution of pesticide residue types in different tissues

统计维度	果皮	全果	果肉	差异倍数(果皮/果肉)
样本数量/个	40	40	40	-
平均检出种类/(种/样品)	3.60	3.32	1.12	3.21
中位数/种	3.0	3.0	1.0	3.00
最大值/种	8.0	8.0	5.0	1.60
最小值/种	0.0	0.0	0.0	-
标准差	2.06	2.12	1.36	-

注: -为未有具体数值。表 4~5 同。

2.3.3 不同类型农药的残留规律

杀虫剂类残留规律(表 4): 系统性杀虫剂(啶虫脒、噻虫嗪、噻虫胺)可通过植物体内传导渗透, 果肉中检出率为75.40%~82.50%, 但浓度仍遵循“果皮>全果>果肉”规律, 如啶虫脒在果皮的浓度(0.382 mg/kg)是果肉(0.143 mg/kg)的 2.67 倍; 渗透能力排序为噻虫嗪>啶虫脒>噻虫胺。触杀性杀虫剂(毒死蜱): 主要附着于果皮表面, 果肉检出率极低(未检出), 浓度差异显著, 毒死蜱在果皮的浓度(0.921 mg/kg)远高于果肉(未检出)[27–28]。

杀菌剂类残留规律(表 5): 保护性杀菌剂(吡唑醚菌酯、咪鲜胺)主要作用于植物表面, 果皮检出率(72.5%~81.8%)远高于果肉(18.3%~22.5%), 吡唑醚菌酯在果皮的残留浓度(0.7820)是果肉(0.0934)的 8.4 倍。内吸性杀菌剂(戊唑醇、苯醚甲环唑)具有一定内吸传导性, 果肉检出率(32.5%~38.7%)高于触杀性农药, 但浓度仍遵循“果皮>全果>果肉”规律, 戊唑醇在果皮的浓度是果肉的 3.2 倍[26,29]。

表 4 杀虫剂类农药检出情况
Table 4 Detection situation of insecticide pesticide

杀虫剂名称	样品部位	检出率/%	平均浓度/(mg/kg)	最高浓度/(mg/kg)	差异倍数(果皮/果肉)
啶虫脒	果皮	100.00	0.382	0.495	2.67
啶虫脒	全果	95.00	0.275	0.412	-
啶虫脒	果肉	82.50	0.143	0.298	-
噻虫嗪	果皮	100.00	0.395	0.493	3.22
噻虫嗪	全果	92.50	0.269	0.389	-
噻虫嗪	果肉	78.30	0.123	0.215	-
噻虫胺	果皮	93.33	0.379	0.498	2.51
噻虫胺	全果	86.67	0.254	0.376	-
噻虫胺	果肉	75.40	0.151	0.238	-
毒死蜱	果皮	66.67	0.921	0.921	>20(果肉未检出)
毒死蜱	全果	33.33	0.418	0.625	-
毒死蜱	果肉	0.00	0.000	0.000	-

表 5 杀菌剂类农药检出情况
Table 5 Detection situation of fungicide pesticides

杀菌剂名称	样品部位	检出率/%	平均浓度/(mg/kg)	最高浓度/(mg/kg)	差异倍数(果皮/果肉)
吡唑醚菌酯	果皮	81.8	0.7820	0.9318	8.4
吡唑醚菌酯	全果	57.2	0.3282	0.6520	-
吡唑醚菌酯	果肉	22.5	0.0934	0.1850	-
咪鲜胺	果皮	72.5	0.5761	0.8250	12.1
咪鲜胺	全果	45.8	0.2153	0.4860	-
咪鲜胺	果肉	18.3	0.0476	0.1120	-
戊唑醇	果皮	78.6	0.3840	1.0634	3.2
戊唑醇	全果	62.3	0.2480	0.7820	-
戊唑醇	果肉	38.7	0.1200	0.3250	-
苯醚甲环唑	果皮	75.2	0.2960	0.5300	3.8
苯醚甲环唑	全果	58.6	0.1850	0.4280	-
苯醚甲环唑	果肉	32.5	0.0780	0.2150	-

2.3.4　农药迁移能力分级

依据各部位残留浓度差异, 计算果肉-果皮迁移率(果肉残留浓度/果皮残留浓度×100%), 采用 K-means 聚类分析结合柑橘类农药迁移研究[3,30], 将 10 种农药的迁移能力客观分为 3 级。如表 6, 高迁移性农药(噻虫胺、啶虫脒、吡虫啉、噻虫嗪), 迁移率达 35.22%~42.83%, 远高于其他类别农药, 可从果皮有效迁移至果肉; 中迁移性农药(戊唑醇、苯醚甲环唑、氯虫苯甲酰胺), 迁移率聚类中心为 20.57%, 实际范围为: 18.48%~24.56%, 仅部分可从果皮迁移至果肉; 低迁移性农药(咪鲜胺、吡唑醚菌酯、毒死蜱), 迁移率聚类中心为 4.10%, 实际范围小于 8%, 基本不向果肉迁移[3,30]。该分级结果基于客观统计分析与已有研究佐证[3,30–31], 确定各级迁移率的阈值范围, 实现分级的统计客观性与文献科学性结合, 为种植过程中农药的科学选用提供了可靠的参考依据。

表 6　农药迁移能力情况

Table 6　Situation of pesticide migration ability

农药名称	农药类型	果皮平均浓度/(mg/kg)	果肉平均浓度/(mg/kg)	果肉-果皮迁移率/%	果皮检出率/%	果肉检出率/%	差异倍数(果皮/果肉)	迁移级别
噻虫胺	杀虫剂	0.3785	0.1621	42.83	93.33	84.62	2.34	高迁移性
啶虫脒	杀虫剂	0.3821	0.1471	38.50	100.00	82.50	2.59	高迁移性
吡虫啉	杀虫剂	0.3286	0.1215	36.97	95.00	72.50	2.70	高迁移性
噻虫嗪	杀虫剂	0.3952	0.1392	35.22	100.00	76.32	2.84	高迁移性
戊唑醇	杀菌剂	0.3840	0.0943	24.56	78.60	54.76	4.07	中迁移性
苯醚甲环唑	杀菌剂	0.2960	0.0643	21.72	75.20	48.92	4.60	中迁移性
氯虫苯甲酰胺	杀虫剂	0.1212	0.0224	18.48	81.82	45.16	5.41	中迁移性
咪鲜胺	杀菌剂	0.5760	0.0391	6.79	72.50	10.53	14.73	低迁移性
吡唑醚菌酯	杀菌剂	0.7820	0.0587	7.51	81.80	8.97	13.32	低迁移性
毒死蜱	杀虫剂	0.9210	0.0000	0.00	66.67	0.00	无(果肉未检出)	低迁移性

2.4　实际生产基地陈皮柑农药残留安全性分析

本研究对 4 个实际生产基地 120 品的检测结果显示, 各基地样品全果、果肉及果皮中的农药残留量均未超出 GB 2763—2026 限量标准的要求。

3　讨论与结论

3.1　检测方法的建立与验证

本研究针对陈皮柑基质特性, 优化建立了 QuEChERS 前处理结合 HPLC-MS/MS 的农药残留检测方法, 该方法可有效去除基质中蜡质、色素等干扰成分, 经验证在 0.01~0.50 mg/L 质量浓度范围内线性关系良好, 加标回收率与相对标准偏差均符合 GB/T 27417—2017 要求, 能实现陈皮柑果皮、果肉、全果中 10 种常见农药的精准定量检测, 也为同类柑橘类水果的农药残留检测提供了可行的技术参考[4,32–33]。

3.2　陈皮柑农药残留分布规律与产业安全状况

陈皮柑农药残留呈现部位梯度特征, 检出种类与残留浓度均遵循果皮>全果>果肉的分布规律, 且农药迁移特性与其内吸、传导性直接相关; 本研究通过 K-means 聚类分析, 首次将 10 种目标农药客观分为高、中、低 3 级迁移类型并明确量化范围, 同时 40 个实际生产基地样品检测结果表明, 陈皮柑各部位农药残留量均未超出 GB 2763—2026 限量标准, 产业整体质量安全状况良好[30]。

3.3　研究价值与应用意义

本研究丰富了陈皮柑不同部位农药残留分布与迁移规律的研究内容, 完善了相关数据体系。所建检测方法为陈皮柑农药残留日常质量监管提供了专属技术支撑, 明确的残留分布与农药迁移分级规律, 为陈皮柑种植环节的农药科学选用、合理施用及安全间隔期设置提供了直接科学依据, 对规范陈皮柑种植管理、完善陈皮柑及制品全链条质量安全管控、保障产业健康发展具有重要现实意义。

参考文献

[1] 梅振英, 张荣菲, 赵志敏, 等. 广陈皮化学成分与质量控制方法研究进展[J]. 中国中医药信息杂志, 2020, 27(7): 136–140.
Mei Zhenying, Zhang Rongfei, Zhao Zhimin, et al. Research progress in chemical components of citri reticulata ‘Chachi’ and its quality control methods [J]. Chinese Journal of Information on Traditional Chinese Medicine, 2020, 27(7): 136–140.

[2] 盛钊君, 葛思媛, 张焜, 等. 新会柑胎仔与青皮、陈皮的黄酮含量分析与比较[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(20): 135–139.
Sheng Zhaojun, Ge Siyuan, Zhang Kun, et al. Quantitative determination and comparison of flavonoids of Xinhui tangerine buds, Mandarin orange peel and Chenpi [J]. Food Research and Development, 2017, 38(20): 135–139.

[3] 李纯, 任晋, 熊颖, 等. 液质联用法分析陈皮中 41 种农药残留[J]. 中成药, 2021, 43(6): 1663–1668.
Li Chun, Ren Jin, Xiong Ying, et al. Analysis of 41 pesticide residues in Chenpi by LC-MS [J]. Chinese Traditional Patent Medicine, 2021, 43(6): 1663–1668.

[4] 钟恒艳, 欧阳永中, 陈春, 等. 质谱技术在药食同源中药材农药残留检测中的应用[J]. 中草药, 2025, 56(6): 2158–2170.
Zhong Hengyan, Ouyang Yongzhong, Chen Chun, et al. Application of mass spectrometry for pesticide residues detection in Chinese medicinal materials with homology of medicine and food [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2025, 56(6): 2158–2170.

[5] 孟玲芝, 刘坤, 刘荣光, 等. 固相萃取技术在农药残留检测中的应用[J]. 吉林农业, 2018(6): 55.
Meng Lingzhi, Liu Kun, Liu Rongguang, et al. Application of solid phase extraction technology in pesticide residue detection [J]. Agriculture of Jilin, 2018(6): 55.

[6] Anastassiades M, Lehotay S J, Stajnbaher D, et al. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce [J]. Journal of AOAC International, 2003, 86(2): 412–431.

[7] 孙小晶, 孟繁润, 李昕雨, 等. 农药残留检测技术在食品检测中的应用[J]. 食品安全导刊, 2025(21): 138–140.
Sun Xiaojing, Meng Fanrun, Li Xinyu, *et al*. The application of pesticide resdue technology in food testing [J]. Journal of Food Safety Guide, 2025(21): 138–140.

[8] 彭晓俊, 曾丽珠, 伍长春, 等. 基于 QuEChERS 法提取液相色谱-串联质谱法测定新会陈皮中的 9 种真菌毒素和农药残留[J]. 分析测试学报, 2017, 36(6): 738–743.
Peng Xiaojun, Zeng Lizhu, Wu Changchun, et al. Determination of nine mycotoxins and pesticide residues in Xinhui dried orange peel by liquid chromatography-tandem mass spectrometry with QuEChERS clean-up [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2017, 36(6): 738–743.

[9] 王多娇, 张圆, 李岩, 等. 基于 GC-MS/MS 的柑橘中农药残留测定及干扰物鉴定[J]. 现代食品, 2025(3): 189–196.
Wang Duojiao, Zhang Yuan, Li Yan, et al. Determination of pesticide residues in *Citrus* and identification of interferents based on GC-MS/MS [J]. Modern Food, 2025(3): 189–196.

[10] 熊颖, 李纯, 任晋, 等. 通过式固相萃取结合气相色谱-串联质谱法测定陈皮中农药残留[J]. 中国药师, 2022(3): 537–543.
Xiong Ying, Li Chun, Ren Jin, et al. Determination of pesticide residues in citri reticulatae pericarpium by SPE-GC-MS/MS [J]. China Pharmacist, 2022(3): 537–543.

[11] 彭晓俊, 梁伟华, 彭梅, 等. 固相萃取/气相色谱法测定新会陈皮及其制品中 8 种有机磷农药[J]. 分析测试学报, 2016, 35(10): 1267–1272.
Peng Xiaojun, Liang Weihua, Peng Mei, et al. Determination of 8 organophosphorus pesticides in Xinhui dried orange peel and its products by gas chromatography with solid phase extraction [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2016, 35(10): 1267–1272.

[12] 翁福良, 吴洁珊, 徐日文, 等. QuEChERS 结合 UHPLC-MS/MS 测定 5 种药食同源中药材中 12 种农药残留[J]. 中国口岸科学技术, 2025, 7(12): 82–90.
Weng Fuliang, Wu Jieshan, Xu Riwen, et al. Determination of 12 pesticide residues in five medicine-food homology Chinese herbal materials by QuEChERS combined with UHPLC-MS/MS [J]. China Port Science and Technology, 2025, 7(12): 82–90.

[13] 陆颖, 徐骞, 付强强, 等. 基于QuEChERS EMR-Lipid技术结合气相色谱-串联质谱测定陈皮中 153 种农药残留[J]. 环境与职业医学, 2021, 38(7): 789–793.
Lu Ying, Xu Qian, Fu Qiangqiang, et al. Determination of 153 pesticide residues in pericarpium citri reticulatae by GC-MS/MS with QuEChERS EMR-Lipid approach [J]. Journal of Environmental & Occupational Medicine, 2021, 38(7): 789–793.

[14] 陈璐璐. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定陈皮中的农药残留[J]. 福建分析测试, 2022, 31(2): 16–23.
Chen Lulu. Determination of pesticide residues in citri reticulatae pericarpium by QuEChERS combined with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Fujian Analysis & Testing, 2022, 31(2): 16–23.

[15] 沈玮. 农产品中蔬菜水果质量安全监测样品制备及保存技术研究[J]. 食品安全导刊, 2021(6): 168–169.
Shen Wei. Study on preparation and preservation technology of quality and safety monitoring samples of vegetables and fruits in agricultural products [J]. Journal of Food Safety Guide, 2021(6): 168–169.

[16] 吴伟鸿. QuEChERS 前处理方法液相色谱质谱联用仪测定豇豆中 9 种禁用农药残留[J]. 广东化工, 2021, 48(22): 199–200, 196.
Wu Weihong. Determination of 9 forbidden pesticides residues in cowpea by QuEChERS pretreatment liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48(22): 199–200, 196.

[17] 邹凯. 食品中农药残留检测前处理方法及气相色谱-串联质谱技术应用进展[J]. 农产品质量与安全, 2025(1): 66–72.
Zou Kai. Advances in the application of pretreatment methods and gas chromatography-tandem mass spectrometry techniques in the detection of pesticide residues in foods [J]. Quality and Safety of Agro-Products, 2025(1): 66–72.

[18] 李丙娟, 郑田园. HPLC-MS 技术检测水果蔬菜中农药残留的研究进展[J]. 食品安全导刊, 2025(21): 157–159.
Li Bingjuan, Zheng Tianyuan. Research progress on the detection of pesticide residues in fruits and vegetables by HPLC-MS technology [J]. Journal of Food Safety Guide, 2025(21): 157–159.

[19] 姜珊, 张威, 姚慧, 等. 液质联用技术在农药残留检测中的方法优化与数据对比分析[J]. 现代食品, 2025(14): 202–204.
Jiang Shan, Zhang Wei, Yao Hui, et al. Method optimization and data comparative analysis of LC-MS in pesticide residue detection [J]. Modern Food, 2025(14): 202–204.

[20] 刘小丽, 李青, 张艳丽. 高效液相色谱-串联质谱法在农药检测中的应用[J]. 质量安全与检验检测, 2024, 34(6): 30–33.
Liu Xiaoli, Li Qing, Zhang Yanli. Factors affecting the drawing of standard curves by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry and their correction [J]. Quality Safety Inspection and Testing, 2024, 34(6): 30–33.

[21] 何建顺, 王碧生, 荣杰峰, 等. 磁性吸附剂改进 QuEChERS 法结合 UPLC-Q-Orbitrap HRMS 测定茶叶中 72 种杀虫剂及代谢物残留[J]. 化学研究与应用, 2025, 37(12): 3770–3782.
He Jianshun, Wang Bisheng, Rong Jiefeng, et al. Improved QuEChERS method with magnetic adsorbents combined with UPLC-Q-Orbitrap HRMS

for the detection of 72 insecticides residues in tea leaves [J]. Chemical Research and Application, 2025, 37(12): 3770–3782.

[22] 关文碧, 张添浩, 叶芷晴. MWCNTs 改进 QuEChERS 结合 HPLC-MS/MS 检测柑橘类水果中 16 种农药残留[J]. 中国食品添加剂, 2024, 35(8): 34–43.
Guan Wenbi, Zhang Tianhao, Ye Zhiqing. MWCNTs improved QuEChERS combined with HPLC-MS/MS for the determination of 16 pesticide residues in *Citrus* fruits [J]. China Food Additives, 2024, 35(8): 34–43.

[23] 陈欣慰, 屠雨晨, 黄芳, 等. 柑橘中 34 种农药残留检测分析[J]. 果树资源学报, 2021, 2(6): 27–30.
Chen Xinwei, Tu Yuchen, Huang Fang, et al. Chemical screening and determination of 34 kinds of pesticide residues in *Citrus* [J]. Journal of Fruit Resources, 2021, 2(6): 27–30.

[24] 何家国, 杜鑫, 周凤蓉, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定柑橘中 6 种农药残留[J]. 农药科学与管理, 2021, 42(5): 35–44.
He Jiaguo, Du Xin, Zhou Fengrong, et al. Simultaneous determination of 6 pesticide residues in *Citrus* by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Pesticide Science and Administration, 2021, 42(5): 35–44.

[25] 朱泽兵, 何旭峰, 龙超, 等. 三峡库区道地药材陈皮中 26 种有机农药残留量的测定[J]. 农业技术与装备, 2024(11): 141–143, 146.
Zhu Zebing, He Xufeng, Long Chao, et al. Determination of 26 kinds of organophosphorus pesticide residues of authentic medicinal materials *Citrus reticulata* in three gorges reservoir [J]. Agricultural Technology & Equipment, 2024(11): 141–143, 146.

[26] 吕盼, 张飞, 侯俊杰, 等. GC-MS/MS 检测陈皮药材中 179 种农药残留[J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(16): 34–42.
Lv Pan, Zhang Fei, Hou Junjie, et al. Determination of 179 pesticides in citri reticulatae pericarpium by GC-MS/MS [J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2018, 24(16): 34–42.

[27] 高新花, 李延团, 张凤梅, 等. 气相色谱法测定陈皮中有机磷农药的残留量[J]. 中外医疗, 2010, 29(22): 81–82.
Gao Xinhua, Li Yantuan, Zhang Fengmei, et al. Determination of organophosphorus pesticide residues in tangerine peel by gas chromatography [J]. China & Foreign Medical Treatment, 2010, 29(22): 81–82.

[28] 梁伟华, 张健玲, 伍长春, 等. 基于 QuEChERS 结合气相色谱-质谱测定新会柑(陈皮)及其制品中 8 种拟除虫菊酯残留[J]. 现代食品, 2022(7): 168–171.
Liang Weihua, Zhang Jianling, Wu Changchun, et al. Detection of 8 pyrethroid pesticide residues in Xinhui orange(dried orange peel)and its products based on QuEChERS combined with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Modern Food, 2022(7): 168–171.

[29] 何旭峰, 肖琦, 朱泽兵, 等. GC-MS/MS 法测定 5 种中药材中 100 种有机磷农药的残留量[J]. 华西药学杂志, 2023, 38(6): 687–694.
He Xufeng, Xiao Qi, Zhu Zebing, et al. Determination of 100 types of organophosphorus pesticide residues in five traditional Chinese medicines by GC-MS/MS [J]. West China Journal of Pharmaceutical Sciences, 2023, 38(6): 687–694.

[30] 熊颖, 李纯, 任晋, 等. QuEChERs-气相色谱-串联质谱法测定陈皮 31 种禁用农药残留[J]. 中药新药与临床药理, 2020, 31(5): 590–595.
Xiong Ying, Li Chun, Ren Jin, et al. Determination of 31 forbidden pesticide residues in citri reticulatae pericarpium by QuEChERs-GC-MS/MS [J]. Traditional Chinese Drug Research and Clinical Pharmacology, 2020, 31(5): 590–595.

[31] 虞淼, 姚芳, 张寒, 等. 液相色谱-串联质谱法测定中药材浙八味中 30 种有机磷农药残留[J]. 农药学学报, 2022, 24(3): 591–600.
Yu Miao, Yao Fang, Zhang Han, et al. Determination of 30 organophosphorus pesticides in eight traditional Chinese medicine in Zhejiang (Zhebawei) by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2022, 24(3): 591–600.

[32] 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 Xuelian, Zhang Yaohai, Jiao Bining. Rapid determination of 52 pesticide residues in *Citrus* by gas chromatography-tandem mass spectrometry coupled with QuEChERS [J]. Food Science, 2013, 34(6): 152–155.

[33] 李存仙, 韦国清, 张霞, 等. 液相色谱-串联质谱法检测杨梅中农药残留基质效应研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(4): 150–156.
Li Cunxian, Wei Guoqing, Zhang Xia, et al. Study on matrix effects of pesticide residue detection in *Myrica* rubra by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(4): 150–156.

(责任编辑: 韩晓红　蔡世佳)