

基于 QuEChERS-液相色谱-串联质谱法的农产品 农药残留能力验证关键控制点分析

高雯*

(忻州市综合检验检测中心, 忻州 034000)

摘要: 目的 系统分析从样品接收到数据上报全流程的关键控制点, 建立全流程精细化操作方案, 确保农产品农药残留检测结果的准确性, 提升能力验证的通过率。**方法** 以本实验室参加的 2025 年山西省农产品质量安全检测技术能力验证为例, 采用 GB 23200.121—2021《食品安全国家标准 植物源性食品中 311 种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱联用法》标准, 通过 QuEChERS 前处理结合液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)测定黄瓜和梨中 10 种农药残留, 并利用空白基质加标进行过程质量控制。**结果** 最终能力验证考核结果为“满意”, 黄瓜中检出啉虫脒、克百威、腐霉利, 梨中检出啉虫脒、克百威、腐霉利, 其余农药未检出。加标回收率为 90%~110%, 平行样品相对标准偏差均低于 5%, 表明方法精密度与准确度良好。**结论** 要确保能力验证结果准确可靠, 关键在于实施覆盖“人、机、料、法、环、测”的全流程精细化控制, 特别是在样品均质化、前处理操作规范性、基质效应校正、仪器状态监控及数据审核等环节。本研究总结的质控要点可为同类实验室提供系统性的实操参考。

关键词: 液相色谱-串联质谱法; 农产品; 检验检测; 能力验证; 农药残留; 质量控制

0 引言

随着我国对农产品质量要求的日益提高, 农药残留检测的准确性和可靠性备受关注。农产品中的农药残留问题受到社会广泛关注, 因为“菜篮子”“果篮子”直接关系到人民群众的身体健康, 极易引发舆情, 属于重大民生问题。长期摄入低剂量农药残留, 存在潜在的致癌、致畸风险, 可能干扰人体内分泌系统, 导致高血压和糖尿病等慢性病风险增加^[1]。因此, 对其含量进行准确定量是保障食品安全的技术基础。能力验证作为一种国际公认的外部质量控制评估活动, 是评价和证明实验室能力、确保其数据可靠的重要方式^[2]。本研究基于本实验室一次成功的能力验证经历, 详细阐述从准备到上报的完整流程, 并重点剖析各阶段的影响因素与质量控制措施, 以期同类检测机构提升农药残留检测能力和质量保证水平提供系统性的实践经验。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

能力验证样品为山西省农业农村厅发放的 A(蔬菜)、

B(水果)两组样品: 每组样品包含一个空白样、一个盲样, A 组样品基质为黄瓜, B 组样品基质为梨。采用塑料瓶包装, 瓶口密封, 每份质量 10 g, 冷链运输送到实验室。

克百威、3-羟基克百威、啉虫脒、除虫脒、吡虫啉、涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒、多菌灵(质量浓度 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)、腐霉利(质量浓度 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)(坛墨质检科技股份有限公司); 乙腈、甲醇(色谱纯)、乙酸(分析纯)、SHIMSEN QuEChERS 提取专用盐包(4 g MgSO_4 , 1 g NaCl , 1 g 柠檬酸钠, 0.5 g 柠檬酸氢二钠)、dSPE 净化管[150 mg MgSO_4 , 25 mg 乙二胺-N-丙基硅烷(primary secondary amine, PSA), 25 mg C_{18}](上海安谱实验科技有限公司); 甲酸铵(纯度 97%, 北京百灵威科技有限公司); 甲酸(色谱纯, 美国赛默飞世尔科技有限公司)。

1.2 仪器与设备

Triple Quad5500+(AB SCIEX)三重四极杆液相色谱-质谱联用仪、Kinetex[®] 2.6 μm C18 100 \AA 色谱柱(100 mm \times 3 mm, 2.6 μm)(美国 Phenomenex 公司); Vortex 2 涡旋振荡器(德国 IKA 公司); KDC-220HR 离心机(安徽中科中佳科学仪器有限公司); ME802 天平(精度 0.01 g, 瑞士梅特勒-托利多

仪器有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 测定方法

采用 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》^[3]开展实验。

1.3.2 溶液配制

标准溶液配制: 用乙腈逐级稀释配制成 1 mg/L 的混合标准溶液及系列工作溶液。

基质匹配标准曲线溶液制备: 分别用空白黄瓜和空白梨基质提取液, 将混合标准工作溶液稀释成 5、10、20、50、100、200 ng/mL 的系列基质匹配标准溶液, 以校正基质效应。

1.3.3 样品前处理

准确称量样品 10.00 g(精确至 0.01 g)已混匀的样品于 50 mL 离心管中。加入 10 mL 乙腈及一颗陶瓷均质子, 涡旋振荡 1 min。加入 QuEChERS 提取盐包, 立即手动剧烈振荡 1 min, 以防 MgSO₄ 水合结块, 随后以 4200 r/min 离心 5 min。取 6 mL 上清液至 dSPE 净化管中, 涡旋、离心, 取上清液过 0.22 μm 滤膜^[3]。

1.3.4 仪器条件

色谱条件: 柱温为 40 °C, 进样量为 2 μL, 流动相 A 为: 甲酸铵-甲酸甲醇溶液(浓度为 2 mmol/L), 流动相 B 为: 甲酸铵-甲酸水溶液(浓度为 2 mmol/L), 流速为 0.30 mL/min。流动相及其梯度条件见 GB 23200.121—2021。

质谱条件: 离子源是电喷雾离子源; 离子源温度为 600 °C; 扫描方式为多反应监测。

1.3.5 质量控制

在每批样品分析中, 均进行空白试验、平行样试验, 并采用空白基质加标回收实验(加标水平为 0.02 mg/kg)对全过程进行监控。所有样品随机顺序进样, 每针进样后穿插溶剂空白以监控交叉污染。

1.4 数据处理

根据本次能力验证作业指导书要求; 当检测结果小于 1 mg/kg 时, 保留 2 位有效数字; 检测结果大于 1 mg/kg 时, 保留 3 位有效数字; 考核盲样做 3 次平行实验。

2 结果与分析

2.1 线性范围与加标回收率

用梨和黄瓜空白基质配制标准曲线溶液, 线性范围为 5~200 ng/mL, 10 种农药目标物均线性关系良好, 相关系数(r)>0.999, 空白基质平均加标回收率在 90%~110%之间(如表 1 所示), 符合 GB 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》中对痕量分析的要求, 表明方法准确度

良好, 前处理过程可控。

表 1 空白样品加标回收率结果

加标成分	黄瓜	梨
	平均回收率/%	平均回收率/%
啶虫脒	100	100
多菌灵	95	90
吡虫啉	95	100
克百威	100	100
3-羟基克百威	100	100
涕灭威	95	105
涕灭威砒	95	100
涕灭威亚砒	95	100
除虫脒	100	110
腐霉利	110	105

2.2 能力验证样品检测结果

对考核盲样进行 3 次平行测定, 结果见表 2。其中, 黄瓜检出啶虫脒、克百威和腐霉利, 梨中检出啶虫脒、克百威和腐霉利, 其余 7 种农药均未检出(低于方法检出限)。平行样品间 RSDs 均小于 5%, 显示良好的重复性。最终上报结果获得“满意”评价。

表 2 考核盲样结果

目标农药	黄瓜		梨	
	平均值/(mg/kg)	RSDs/%	平均值/(mg/kg)	RSDs/%
啶虫脒	0.059	2.54	0.086	0.94
多菌灵	ND	—	ND	—
吡虫啉	ND	—	ND	—
克百威	0.058	1.97	0.097	1.67
3-羟基克百威	ND	—	ND	—
涕灭威	ND	—	ND	—
涕灭威砒	ND	—	ND	—
涕灭威亚砒	ND	—	ND	—
除虫脒	ND	—	ND	—
腐霉利	0.10	4.59	0.078	2.07

注: 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD); ND 表示未检出; —表示无此项。

3 讨论与结论

3.1 全流程关键控制点分析

3.1.1 准备阶段

(1)试剂及耗材。收到能力验证通知后, 提前准备实验所需试剂耗材。查询已有农药标准品的有效性, 及时购买有证标物, 并优先使用未开封的标准品。试剂保证合适的

级别和洁净度,如乙腈、甲醇、甲酸为色谱纯。通过空白样品加标或测定已知数值的质控样品,模拟实验过程,核查试剂耗材质量,确保不会对实验产生干扰。

(2)仪器设备。检查实验过程中使用的计量器具(如容量瓶、天平、移液管等)是否在检定或校准周期内^[4]。对能力验证涉及的仪器设备进行维护保养,使仪器处在最佳状态,满足实验对检测结果精密度和准确度的要求。可以根据考核的参数选择相应方法进行考核前的练习。

3.1.2 样品接收与状态管理

能力验证样品到达实验室后,首先检查样品是否完好、储存是否满足要求。随后按照作业指导书的要求进行冷冻存放,使用前解冻。

3.1.3 前处理过程

样品前处理过程是影响结果准确性的关键环节,因此要注意以下情况:(1)蔬菜、水果样品解冻后会出现分层现象,称取考核样品前一定要充分涡旋混匀;(2)配制混合标准工作液时核对标准溶液种类,避免遗漏。标准溶液通常为5~6个浓度点,最低点一般在检出限的1/2左右;(3)加入乙腈后,剧烈振荡,保证乙腈的提取效果;(4)加入提取包后,迅速振荡,防止无水硫酸镁遇水结块,导致局部温度过高影响检验结果;(5)安排双人进行实验,防止人员失误导致的误差。

3.1.4 仪器分析与数据处理

样品在上机检测时需规划合适的顺序:试剂空白、样品空白、标准溶液浓度从低到高、试剂空白、考核样品、质控样品,每个样品会进样两针,防止仪器运行不稳定。在进行数据分析时,对比新旧标液的响应值,掌握仪器及标液状态,对各目标农药的积分情况进行检查,得到相应浓度,确保使待测样品浓度落在标准曲线的中间位置,如果待测样品浓度超过标准曲线范围,应稀释后再进行测定。

3.1.5 结果计算与上报

提交结果前,仔细检查原始记录及谱图,如称样量、标准曲线、定容体积、计算过程等方面。按照作业指导书的修约要求进行结果计算,前期计算结果比报出值多一位有效数字,填写结果报告单时注意核对目标农药,避免填报错误^[5]。

3.2 结论与展望

本实验室参加2025年度山西省农业农村厅举办的农产品质量安全检测技术能力验证,选择GB 23200.121—2021开展实验,最终考核结果为“满意”。参加能力验证,不仅是对实验室质量控制情况的一次考核,也是对检验检测结果准确性的有效确认。为保证检验检测数据准确,需要从准备阶段、样品接收与状态管理、前处理过程、仪器分析与数据管理、结果计算与上报各环节进行质量控制,并且收集每次参加能力验证时出现的异常情况,通过分析整理,找到解决方案并构建案例分析库,以此提升农产品农药残留检验检测水平,保障农产品质量安全。与传统实验室检测相比,农药残留快检技术具有检测速度快、操作简便、特异性强等优点,可以探索将其融入实验室检测过程,提升实验室检测效率及准确率。例如,在前处理过程,使用胶体金免疫层析法^[6-8]、表面增强拉曼光谱法^[9-10]等快检方法对能力验证样品进行初筛,初步确定目标农药种类;在结果计算与上报阶段,可将实验室检测的结果与快检结果进行比对,将其作为一种辅助质控手段,进一步提升能力验证通过率。

参考文献

- [1] 牛清. 食品检测中农药残留检测技术要点分析[J]. 现代食品, 2022, 28(13): 119-121.
- [2] 姚瑜. UPLC-MS/MS法检测大米粉中克百威能力验证过程控制及结果分析[J]. 粮食加工, 2024, 49(6): 107-109, 113.
- [3] 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总量的测定 液相色谱-质谱联用法[S].
- [4] 刘宇涵, 余音, 王清, 等. 蔬菜盲样中多种农药残留的测定能力验证结果与分析[J]. 食品安全导刊, 2024(8): 99-104.
- [5] 杨雅雅, 周颖雪, 王琼妹, 等. 辣椒中多种农药残留筛查能力验证[J]. 食品安全导刊, 2024(19): 103-106.
- [6] 张继梅, 冯文霞, 白新明, 等. 胶体金免疫层析法在非菜农药残留检测中的应用研究[J]. 寒旱农业科学, 2024, 3(5): 476-481.
- [7] 柴维娜, 曹子玥, 谭皓元, 等. 胶体金免疫层析法检测3种有机磷农药残留[J]. 河北大学学报(自然科学版), 2025, 45(5): 497-506.
- [8] 李若南, 叶雪峰. 胶体金免疫层析法在基层农产品质量安全监管中的应用[J]. 食品安全导刊, 2025, 19(30): 14-16.
- [9] 封征. 基于表面增强拉曼光谱技术的烟叶多农残快检研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2024.
- [10] 韩晴宇. 基于表面增强拉曼光谱技术的农药残留快速检测研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2025.