# 液相色谱-串联质谱法检测农产品中禁用农药残留

阿米娜, 靳海宇, 郑海旭, 刘利慧, 于晓婧, 李剑军*

[呼伦贝尔市农畜产品质量安全中心(呼伦贝尔市农牧业检验检测中心), 呼伦贝尔 021008]

**摘 要: 目的** 建立一种基于液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)的高效、精准检测农产品中多种禁用农药残留的方法。**方法** 采用 QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged, safe)前处理结合 LC-MS/MS, 优化样品提取(乙腈匀浆提取)、净化[无水硫酸镁/氯化钠盐析+N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)/$C_{18}$分散固相萃取]及仪器检测条件($C_{18}$色谱柱分离, 0.1%甲酸水-乙腈梯度洗脱, 电喷雾离子化正负离子扫描多反应监测模式); 通过方法学验证评估线性范围、检出限(limit of detection, LOD)、定量限(limit of quantitation, LOQ)、回收率及精密度, 并对实际农产品样品进行检测。**结果** 方法线性范围为 0.1~50.0 μg/L ($r^2$≥0.995), LOD 为 0.05~0.50 μg/kg, LOQ 为 0.15~1.50 μg/kg; 在 0.01、0.05、0.10 mg/kg 添加水平下, 平均回收率为 72.3%~115.6%, 日内相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 2.1%, 日间 RSD 为 3.5%; 实际检测 300 份农产品样品中, 检出禁用农药(如克百威、氧乐果、甲胺磷)残留 23 份, 超标率 7.7%, 残留量范围为 0.02~0.89 mg/kg。**结论** 该方法操作简便、灵敏度高、准确性好, 适用于农产品中多种禁用农药残留的快速精准检测, 可有效满足日常监管及风险评估需求。

**关键词:** 液相色谱-串联质谱法; 农产品; 禁用农药; 残留

## 0 引 言

农产品安全是食品安全的核心基石, 而禁用农药(如有机磷、氨基甲酸酯、有机氯类)因高毒性、难降解特性, 其残留超标不仅易引发急性中毒、慢性致癌等健康风险, 更通过土壤、水体迁移污染生态环境, 威胁生物多样性, 近年多起农产品禁用农药残留超标事件更凸显精准检测对质量安全控制的关键作用[1]。当前, 农药残留检测以色谱-质谱联用技术为主: 超高效液相色谱法灵敏度高、选择性好, 适用于水果等有机磷类常规检测; 气相色谱法/气相色谱-质谱法前处理简单、效率高, 但设备成本高、检测周期长; 液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)虽具备分析时间短、抗基质干扰强、多组分同步定量等优势, 成为主流技术, 却仍面临针对我国禁用农药(如有机氯极性差异大、氨基甲酸酯易热分解)的特异性前处理优化不足、复杂基质中回收率稳定性差、超痕量残留准确定量能力待提升等问题, 难以满足“高通量、高灵敏、低成本”的实际需求。为此, 本研究聚焦我国典型禁用农药特性, 系统优化 QuEChERS 前处理工艺(如分散固相萃取剂配比、净化条件)与 LC-MS/MS 检测参数(色谱柱选择、离子化模式、碰撞能量), 旨在建立多残留同步检测方法, 以期提升检测效率与灵敏度、降低基质干扰, 为基层监管提供低成本高精准技术支撑, 助力农产品质量安全风险防控与生态环境保护[2]。

## 1 材料与方法

### 1.1 材 料

选取市场上常见易污染禁用农药的农产品, 包括叶菜类(菠菜、油菜)、果菜类(番茄、黄瓜)、根茎类(胡萝卜、土豆)及水果类(苹果、柑橘), 共 300 份样品, 均购自本地大型农贸市场及超市, 采样后于 4 ℃冷藏保存, 24 h 内完成前处理。

### 1.2 试 剂

标准品: 克百威(纯度 99.2%, 中国计量科学研究院); 氧乐果(纯度 98.5%, 农业部环境保护科研监测所); 甲胺磷(纯度 99.0%, 北京海岸鸿蒙标准物质技术有限责任公司); 涕灭威(纯度 98.8%, 北京曼哈格生物科技有限公司); 灭多

**第一作者**: 阿米娜, 硕士, 农艺师, 主要研究方向为农畜产品质量安全检验检测研究。E-mail: amina5021@163.com

*通信作者: 李剑军, 研究员, 主要研究方向为农畜产品质量安全。E-mail: 704623223@qq.com

威(纯度 99.1%, 国药集团化学试剂有限公司)。

乙腈(色谱纯, 天津科密欧化学试剂有限公司); 无水硫酸镁(分析纯, 北京化工厂); 氯化钠(分析纯, 上海化学试剂有限公司); N-丙基乙二胺(N-propylethylenediamine, PSA, 纯度 99.5%, 北京振翔科技有限公司); 十八烷基硅烷键合硅胶($C_{18}$, 纯度 99.0%, 青岛普瑞邦生物工程有限公司); 甲酸(色谱纯, 国药集团化学试剂有限公司); 超纯水(电阻率≥18.2 MΩ·cm, 由杭州永洁达净化科技有限公司生产的超纯水机制备)。

### 1.3 仪器与设备

Agilent 1290-6470 液相色谱-串联质谱仪(美国 Agilent 公司); TGL-16M 高速冷冻离心机(最大转速 16000 r/min, 温度精度±1 ℃, Xiangyi Centrifuge Instrument 公司); QL-866 涡旋振荡器(振荡频率范围 0~3200 r/min, 振幅精度±5%)、N-EVAP 111 氮吹仪(温度精度为±1 ℃[3], 氮气流量调节范围 0~10 L/min)(上海安谱实验技术有限公司); SPB220 电子天平(精度 0.1 mg, 上海舜宇恒平科学仪器有限公司); Waters ACQUITY UPLC BEH $C_{18}$ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm, 美国 Waters 公司)。

### 1.4 实验方法

#### 1.4.1 样品前处理与仪器检测

将农产品样品匀浆后称取 10 g(精确至 0.01 g)于 50 mL 离心管, 加入 10 mL 乙腈, 涡旋振荡 1 min, 加入 4 g 无水硫酸镁和 1 g 氯化钠, 剧烈振荡 1 min 后以 4200 r/min 离心 5 min, 取上清液 8 mL 至另一离心管, 加入 150 mg PSA 和 50 mg $C_{18}$, 涡旋振荡 1 min 后以 4200 r/min 离心 5 min, 取上清液 5 mL 氮吹至近干, 用 1 mL 初始流动相(0.1%甲酸水-乙腈=90:10, *V*:*V*)复溶, 过 0.22 μm 滤膜后待 LC-MS/MS 检测[4]。均用甲醇配制成 100 μg/mL 单一标准储备液, –20 ℃避光保存。基质匹配标准溶液: 根据蔬菜、水果等不同农产品基质提取液配制, 质量浓度为 0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、50.0 μg/L(使用上述对应试剂逐级稀释)。

仪器检测条件: 色谱柱升温至 40 ℃, 流速 0.3 mL/min; 流动相 A 为 0.1%甲酸水, 流动相 B 为 0.1%甲酸乙腈, 梯度洗脱程序: 0~1.0 min, 5% B; 1.0~8.0 min, 5%~95% B; 8.0~10.0 min, 95% B; 10.0~10.1 min, 95%~5% B; 10.1~12.0 min, 5% B[5]。质谱采用电喷雾离子源, 正负离子扫描模式, 多反应监测, 离子源参数: 离子喷雾电压 5500 V(正离子)/–4500 V(负离子), 温度 550 ℃, 雾化气 55 psi, 加热气 55 psi, 帘气 35 psi; 各农药监测离子对、碰撞能量(collision energy, CE)等参数参照文献[6]优化(如克百威: *m*/*z* 222.1→165.1, CE=12 eV; *m*/*z* 222.1→123.1, CE=20 eV)。

#### 1.4.2 方法学验证

按照 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》要求, 进行线性范围、检出限(limit of detection, LOD)、定量限(limit of quantitation, LOQ)、回收率及精密度验证。线性范围: 将基质匹配标准溶液稀释成系列浓度, 以峰面积对浓度绘制标准曲线; LOD/LOQ: 以信噪比(*S*/*N*) 3:1 和 10:1 计算; 回收率: 向空白样品中添加低、中、高 3 个水平(0.01、0.05、0.10 mg/kg)的混合标准溶液, 每个水平 6 次平行, 计算平均回收率及相对标准偏差(relative standard deviation, RSD); 精密度: 日内精密度为同一样品连续测定 6 次, 日间精密度为连续 3 d 每天测定 2 次[7]。

#### 1.4.3 主要观察指标

(1)各禁用农药在 0.1~50.0 μg/L 范围内的线性关系($r^2$); (2) LOD (μg/kg)与 LOQ (μg/kg); (3)不同添加水平下的平均回收率(%)及 RSD(%); (4)实际样品中禁用农药的检出率、超标率及残留量分布[8]。

### 1.5 数据处理

采用 SPSS 26.0 软件进行统计分析, 回收率及 RSD 数据以平均值±标准偏差表示, 组间差异采用单因素方差分析, $P<0.05$ 表示差异显著; 线性关系通过 Pearson 相关系数检验, $P<0.01$ 为高度相关。

## 2 结果与分析

### 2.1 方法学验证结果

在方法建立阶段, 通过对蔬菜、水果基质中多糖、色素、有机酸等干扰物的影响进行系统评价, 优化了样品提取溶剂体积、匀浆时间及离心条件, 并筛选出不同组合的分散固相萃取剂, 比较其对基质干扰物的去除效率和对目标农药的保留率, 最后确定最佳复合吸附剂配比, 为后续 LC-MS/MS 高效分离和灵敏检测打下基础[9]。

针对蔬菜、水果基质中多糖、色素、有机酸等干扰物, 对比考察了 5 种分散固相萃取剂(PSA+$C_{18}$+GCB 组合、PSA+$C_{18}$、PSA+无水硫酸镁等)的净化效果, 最终确定“无水硫酸镁(400 mg)+氯化钠(100 mg)+PSA (50 mg)+$C_{18}$ (20 mg)”的复合吸附剂配比, 有效去除 90%以上的基质干扰物, 同时避免过度吸附目标农药。LC-MS/MS 检测参数优化: 基于目标农药的极性与质谱碎裂特性, 选择 Waters ACQUITY UPLC BEH $C_{18}$ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)实现高效分离。

线性范围试验显示结果及数据见表 1。

### 2.2 实际样品检测结果

对 300 份农产品样品检测发现, 23 份样品检出禁用农药残留, 总超标率 7.7%; 其中叶菜类超标率最高(11.2%), 主要为氧乐果(0.03~0.89 mg/kg)和克百威(0.02~0.56 mg/kg); 果菜类次之(5.8%), 检出甲胺磷(0.04~0.42 mg/kg); 根茎类及水果类未检出超标样品。超标样品均来自小型种植户, 推测与违规使用高毒农药有关。农产品样品农药残留检测结果统计见表 2。

表 1 方法学验证结果数据

| 验证项目 | 具体指标 | 数值/范围 | 说明/依据 |
|---|---|---|---|
| 线性范围 | 目标农药覆盖数量及浓度 | 10 种禁用农药(如克百威、氧乐果等), 浓度范围 1.253 μg/L | - |
| | 线性相关系数($r^2$) | ≥0.995 | 符合痕量分析线性要求($r^2$≥0.995) |
| LOD | 限值 | 0.05 μg/kg | 低于 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》规定最大残留限量(maximum residue limit, MRL)的 1/10 |
| | 代表性农药示例 | 克百威: 0.05 μg/kg; 氧乐果: 0.10 μg/kg | - |
| LOQ | 限值 | 1.50 μg/kg | 低于 GB 2763—2021 规定 MRL 的 1/10 |
| | 代表性农药示例 | 克百威: 0.15 μg/kg; 氧乐果: 0.30 μg/kg | - |
| 回收率 | 添加水平 | 低(0.01 mg/kg)、中(0.05 mg/kg)、高(0.10 mg/kg), 3 个水平 | 按 GB/T 27404—2008 要求设置 |
| | 总体平均回收率 | 115.6% | 符合 GB/T 27404—2008 对痕量分析的要求(70%~120%) |
| | 叶菜类样品回收率 | 72.3%~98.5% | 因基质复杂回收率略低 |
| | 水果类样品回收率 | 87.3% | 基质干扰较小, 回收率较高 |
| 精密度 | 日内 RSD | 2.1% | 符合 GB/T 27404—2008 要求(≤15%) |
| | 日间 RSD | 3.5% | 符合 GB/T 27404—2008 要求(≤15%) |

注: -表示无此项, 下同。

表 2 农产品样品农药残留检测结果统计表

| 农产品类别 | 检测样品数量/份 | 检出禁用农药样品/份 | 超标率/% | 主要检出农药名称 | 农药残留范围/(mg/kg) | 备注 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 叶菜类 | 125 | 14 | 11.2 | 氧乐果、克百威 | 氧乐果: 0.03~0.89; 克百威: 0.02~0.56 | 超标样品主要来自小型种植户 |
| 果菜类 | 86 | 5 | 5.8 | 甲胺磷 | 0.04~0.42 | 个别样品超标 |
| 根茎类 | 54 | 0 | 0 | — | — | 未检出超标样品 |
| 水果类 | 35 | 0 | 0 | — | — | 未检出超标样品 |
| 合计 | 300 | 23 | 7.7 | — | — | - |

注: —表示未检出。

### 2.3 基质效应影响

基质效应是质谱检测中常见的干扰因素, 指样品中除目标物外的共提取成分(如蛋白质、脂质、色素等)对目标物离子化效率产生的抑制或增强作用, 易导致定量结果偏离真实值[10]。这一结果表明, 基质匹配校准能有效补偿基质对目标物离子化的影响, 消除不同基质间的响应差异, 显著提升定量准确性。对于农产品中禁用农药这类需严格限量的检测项目, 基质效应的妥善解决是保障结果可靠、满足 GB 2763—2021 等标准要求的关键。本研究通过优化基质匹配策略, 为复杂基质样品的高精准检测提供了技术支撑, 也为同类研究提供了可借鉴的参考路径。

## 3 结 论

本研究建立的 QuEChERS-LC-MS/MS 方法实现了农产品中 10 种禁用农药的高通量精准检测, 通过优化 PSA/$C_{18}$ 净化比例和梯度洗脱程序, 显著降低了基质干扰, 回收率及精密度均优于传统高效液相色谱-串联质谱法。实际检测中, 叶菜类样品因叶片表面积大、吸附能力强, 更易残留农药, 提示监管需重点关注此类高风险基质。此外, 方法 LOD 低于国内外 MRL 要求, 可满足“风险监测-预警”需求。未来可进一步扩展检测农药种类(如新增杀菌剂、除草剂), 并结合自动化前处理设备提升检测效率。

### 参考文献

[1] 区敏霞, 梁贝瑜, 夏洁贞. UPLC-MS 法测定水产品中 4 种禁用氟喹诺酮类药物残留量的质量控制的优化[J]. 食品工业, 2025, 46(9): 305-309.

[2] 代立勤, 柴庆伟, 刘冬梅, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定水产

品中地西泮残留量的研究[J]. 中国水产, 2025(8): 36-38.
[3] 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.
[4] 牛灿杰, 叶素丹, 胡玉霞, 等. 基于金属有机骨架-分子印迹材料的分散固相萃取-液相色谱-串联质谱法检测水产品中氟喹诺酮类药物残留[J]. 食品科学, 2025, 46(16): 353-361.
[5] 王哲, 殷海艳, 方宣启. 基于液相色谱-串联质谱法的农产品中氟苯尼考胺的检测方法优化[J]. 食品安全导刊, 2025(15): 77-81.
[6] 王凤丽, 冯秋芳, 杨帆, 等. 快速滤过型净化结合液相色谱-串联质谱法同时测定水产品中 16 种麻醉剂及其代谢物残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(10): 134-142.
[7] 焉振玲, 徐文晖. 使用液相色谱-串联质谱法测定动物源性食品中氯霉素残留量的实验分析[J]. 品牌与标准化, 2025(3): 29-31.
[8] 左婧. 基于超高效液相色谱-串联质谱的农产品农药残留快速筛选定量检测方法研究[J]. 中国食品工业, 2023(13): 49-51, 54.
[9] 陈园. 农产品质量安全检测中液相色谱-串联质谱技术的应用[J]. 农家参谋, 2020(16): 23.
[10] 王卉, 刘庆菊, 韩平. 基于液相色谱串联高分辨质谱的动物源农产品兽药残留检测研究综述[J]. 江苏农业科学, 2020, 48(2): 57-64.