高效液相色谱串联质谱法测定生乳中83 种农药残留

范光彩[1]，周 欢[1]，宋艳梅[1]，李清清[2]，骆 敏[1]，马 静[1]，夏忠悦[1*]

1 新希望乳业股份有限公司，四川成都 610000
2 成都市金福猴食品股份有限公司，四川成都 610000

摘 要：[目的]建立一种生乳中多种农药残留快速定性定量的高效液相色谱串联质谱分析方法。[方法]生乳样品经乙腈提取后，用含有150 mg N–丙基乙二胺（PSA）、900 mg硫酸镁、15 mg C18净化，后经液相梯度洗脱。在电喷雾（ESI+/ESI–）下使用质谱进行检测，通过基质匹配外标法定量，建立生乳中83 种农药残留快速定性定量分析方法。[结果]经验证，83 种农药残留在0.5～100 μg/L范围内线性良好，相关系数R^2＞0.99。在 3 水平添加（0.010 mg/L、0.020 mg/L、0.100 mg/L）回收率为32%～134%，相对标准偏差为0.3%～8.5%。[结论]该试验方法操作简单、耗时短，适用于生乳中农药残留快速筛查和定量分析，具有实际应用价值。用该方法检测50 批次生乳中83 种农药残留，均满足《GB 2763—2021 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》对生乳的要求。

关键词：高效液相色谱串联质谱；农药残留；生乳

文章编号：1671–4393（2025）01–0071–09 DOI:10.12377/1671–4393.25.01.12

0 引言

乳制品在居民生活占比越来越高，保障乳制品质量安全尤为重要。乳制品质量指标中，农药残留占很大比重。《GB 2763—2021 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》涉及乳制品农药残留项目130 项，限量范围0.001～1.000 mg/kg。

目前检测生乳中农药残留方法主要有气相色谱法、气相色谱串联质谱法、液相色谱串联质谱法等，使用方法种类多，且未包含全部限量项目。近年我国对乳制品中农药残留监管力度不断加大。已

基金项目：四川省科技计划资助，改善慢性肠道炎症益生菌的作用机制及其产业化研究，2024YFHZ0007

作者简介：范光彩（1995–），男，四川广元人，本科，中级工程师，研究方向为乳制品质量安全及控制；
周 欢（1996–），女，四川南充人，本科，中级工程师，研究方向为乳制品质量安全及控制；
宋艳梅（1982–），女，四川乐山人，本科，高级工程师，研究方向为乳制品质量安全及控制；
李清清（1993–），女，四川绵阳人，本科，中级工程师，研究方向为调味品质量安全及控制；
骆 敏（1992–），女，四川内江人，本科，中级工程师，研究方向为乳制品质量安全及控制；
马 静（1994–），女，河北唐山人，硕士，中级工程师，研究方向为乳制品质量安全及控制。
*通信作者：夏忠悦（1971–），女，四川内江人，本科，高级工程师，研究方向为乳制品质量安全及控制。

中国乳业线上阅读

颁布多项国家标准大多只检测单种或单一类别农药残留，覆盖范围窄。部分检测标准虽涉及项目较多，但前处理方法较繁琐，且限定样品基质，无法满足《GB 2763—2021 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》对生乳限量要求。基于此，乳及乳制品中农药残留快速检测方法研究已逐渐成为热点。乳及乳制品因组成成分多、基质干扰较严重，常用液液萃取法、固相萃取法、低温冷冻除脂法、QuEChERS法等前处理方法。其中，QuEChERS法具有操作简单、快速、实用、高效等优点，可满足快速处理大批量农药残留样品需求。

本方法结合相关文献资料[1~11]及国标[12~17]，梳理并优化质谱条件，借鉴QuEChERS样品前处理方法，并适当优化，建立一种适用于生乳中83 种农药残留检测的超高效液相色谱串联质谱法。

1 材料与方法

1.1 仪器与设备

超高效液相色谱串联质谱仪、SPE净化柱、陶瓷均质子（安捷伦），高速冷冻离心机（四川蜀科LG-22）、涡旋混合器（上海跃进）。

1.2 试剂与标品

甲醇（色谱纯）、乙腈（色谱纯）、甲酸（色谱纯）、甲酸铵（优级纯）、氟化铵（优级纯）、无水乙酸钠（优级纯）、无水硫酸镁（优级纯）、去离子水。

83 种农药残留混标，天津阿尔塔。

1.3 样品前处理方法

试验采用改进后的QuEChERS法，提取、净化生乳中83 种农残。准确移取5 mL生乳至50 mL离心管中，加入10 mL乙腈及两个陶瓷均质子，再加入无水硫酸镁粉末、无水乙酸钠粉末（4∶1）7.5 g，振荡5 min后，10 ℃下4 000 r/min 离心5 min，取4.8 mL上清液至新的15 mL离心管中，加入1.2 mL去离子水，涡旋混匀后，直接加入SPE净化柱中，重力自流。然后加入1.5mL淋洗液（乙腈/水=80/20），将淋洗液全部抽干至接收管中，得到最终净化液。取1 mL 净化液，过0.45 μm滤膜后供HPLC-MSMS上机检测。

2 仪器分析条件

2.1 LC-MSMS 法色谱参数

色谱柱：Agilent ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18，3 mm×150 mm，1.8 μm。

柱温：45 ℃。

进样量：5 μL。

流动相：A：水，含有4.5 mM甲酸铵，0.5 mM氟化铵，0.1%甲酸；移取1.0 mL甲酸、0.900 mL 5 M 甲酸铵水溶液、0.100 mL 5 M氟化铵水溶液到900 mL水中，用水稀释并定容到1 L。B：甲醇，含有4.5 mM甲酸铵，0.5 mM氟化铵，0.1%甲酸；移取1.0 mL 甲酸、0.900 mL 5 M甲酸铵水溶液、0.100 mL 5 M氟化铵水溶液到900 mL甲醇中，用甲醇稀释并定容到1 L。

洗脱梯度：见表1。

表 1 LC-MSMS 法色谱梯度洗脱表

	时间（min）	A（%）	B（%）	流速（mL/min）
1	0.50	98.00	2.00	0.45
2	1.00	50.00	50.00	0.45
3	4.00	35.00	65.00	0.45
4	16.00	0.00	100.00	0.45
5	18.00	0.00	100.00	0.45
6	18.10	98.00	2.00	0.45
7	20.00	98.00	2.00	0.45

2.2 HPLC-MSMS 法质谱参数

电喷雾正离子（ESI+/ESI-）扫描、毛细管电压3 500 V、喷雾压力40 psi、干燥气温度250 ℃、干燥气流量11 L/min、鞘气温度350 ℃、鞘气流速12 L/min、多重串联扫描（MRM）（每种化合物至少选择2 个子离子，所需检测子离子按照出峰顺序，分时段分别检测）。每种化合物保留时间、母离子、子离子及对应质谱参数见表2。

中国乳业线上阅读

表 2 HPLC–MSMS 法中农药残留保留时间、离子对及质谱参数

化合物名称	CAS 号	离子对 1	CE/V	离子对 2	CE/V	Frag	保留时间（min）	极性
环丙氨嗪	66215–27–8	167.1/125	16	167.1/108.1	20	125	2.65	正
甲胺磷	10265–92–6	142/125	10	142/94	10	85	2.77	正
杀线威	23135–22–0	237.1/90	0	237.1/72	12	60	2.99	正
噻虫嗪	153719–23–4	292.03/211.1	8	292.03/181.1	20	85	3.18	正
氟吡呋喃酮	951659–40–8	288.8/125.8	22	288.8/89.8	34	165	3.72	正
啶虫脒	135410–20–7	223.1/126	27	223.1/90	45	80	3.73	正
噻苯哒唑	148–79–8	202/175	24	202/131	36	130	3.77	正
乐果	60–51–5	230/198.8	0	230/125	16	70	3.87	正
氟啶虫胺腈	946578–00–3	279/174	12	279/154.5	20	100	3.96	正
甲氧咪草烟	114311–32–9	306.1/86.1	25	306.1/69.1	25	135	4.03	正
噻虫啉	111988–49–9	253/126	16	253/90	40	100	4.04	正
麦草畏	1918–00–9	220.96/176.97	0	218.96/174.97	0	60	4.50	负
涕灭威	116–06–3	208.1/116.2	0	208.1/89.1	12	70	4.69	正
咪唑乙烟酸	81335–77–5	290.15/245.13	20	290.15/230	25	120	4.89	正
灭草松	25057–89–0	241/199	4	241/80.1	44	75	4.93	正
甲萘威	63–25–2	202.1/145.1	4	202.1/127.1	28	65	5.69	正
溴氰虫酰胺	736994–63–1	473/442	10	473/284	15	100	5.75	正
2，4– 滴	94–75–7	220.8/162.9	16	218.6/160.9	16	65	6.33	负
粉唑醇	76674–21–0	302.1/122.9	28	302.1/95	56	90	6.34	正
2 甲 4 氯	94–74–6	201.01/143	15	199.02/141.01	15	100	6.69	负
杀扑磷	950–37–8	302.9/145	0	302.9/85.1	15	55	7.04	正
氯虫苯甲酰胺	500008–45–7	483.9/452.9	16	483.9/285.9	8	105	7.11	正
丁苯吗啉	67564–91–4	304.3/147.1	30	304.3/130	25	165	7.33	正
苯嘧磺草胺	372137–35–4	501.1/349	24	501.1/198	52	160	7.34	正
嘧菌酯	131860–33–8	404.1/372.1	8	404.1/344.1	24	110	7.44	正
嘧霉胺	53112–28–0	200.1/106.9	20	200.1/82	25	120	7.62	正
咪唑菌酮	161326–34–7	312/236.1	8	312/92.2	28	100	7.86	正
啶酰菌胺	188425–85–6	343/271.2	32	/	0	145	8.02	正
氟噻唑吡乙酮	1003318–67–9	540.3/500.2	34	540.3/163.1	59	142	8.13	正
敌草腈	1194–65–6	173.1/145	28	173.1/109	40	124	8.31	正
氟吡菌胺	239110–15–7	382.9/172.9	20	382.9/144.9	56	110	8.32	正
氯苯胺灵	101–21–3	214.06/172.02	5	/	0	80	8.45	正
腈菌唑	88671–89–0	289.1/125.1	32	289.1/70.1	16	110	8.51	正
三唑酮	43121–43–3	294.1/225.1	20	294.1/197.2	8	90	8.52	正
联苯肼酯	149877–41–8	301.1/198.2	4	301.1/170.1	16	95	8.69	正
氟吡菌酰胺	658066–35–4	397.1/208	17	397.1/173.1	29	107	8.83	正
三唑醇	55219–65–3	296.1/99.1	8	296.1/70	8	70	8.84	正
螺虫乙酯	203313–25–1	374.2/330.2	12	374.2/302.2	12	120	9.07	正
灭线磷	13194–48–4	243.1/130.9	15	243.1/97	30	90	9.36	正
除虫脲	35367–38–5	311/158	8	311/141	32	80	9.56	正
氟虫腈	120068–37–3	435/399	10	435/330	12	70	9.61	负
氟硅唑	85509–19–9	316.1/247.1	12	316.1/165	24	120	9.64	正
灭草烟	81334–34–1	262.1/217.1	20	/	0	120	9.71	正
苯线磷	22224–92–6	304.1/234	12	304.1/217.1	20	120	9.71	正

中国乳业线上阅读

续表 2

化合物名称	CAS 号	离子对 1	CE/V	离子对 2	CE/V	Frag	保留时间（min）	极性
联苯吡菌胺	581809–46–3	412/280	32	412/130.8	36	87	9.81	负
虫酰肼	112410–23–8	353.2/297.1	0	353.2/133	16	95	9.82	正
嘧菌环胺	121552–61–2	226.1/91.1	36	226.1/76.9	50	140	9.87	正
氟苯虫酰胺	272451–65–7	683/408	10	683/273.9	35	160	9.96	正
吡噻菌胺	183675–82–3	360.1/275.9	12	360.1/255.9	20	110	10.13	正
醚菌酯	143390–89–0	314.1/267	0	314.1/222.1	10	85	10.13	正
戊菌唑	66246–88–6	284.1/206.1	8	284.1/159	30	70	10.22	正
苯并烯氟菌唑	1072957–71–1	395.9/368	20	395.9/131	35	140	10.27	负
噁唑菌酮	131807–57–3	392.1/330.9	4	392.1/286.2	12	85	10.49	正
丙环唑	60207–90–1	342.1/159	32	342.1/69.1	16	115	10.57	正
丙硫菌唑	178928–70–6	344.04/189	40	344.04/154	40	90	10.66	正
多杀菌素	168316–95–8	732.4/142.2	45	732.4/98.1	96	48	10.67	正
二嗪磷	333–41–5	305.1/169.1	32	305.1/153.1	28	105	10.68	正
吡唑醚菌酯	175013–18–0	388.11/193.8	8	388.11/163.1	20	95	10.80	正
四螨嗪	74115–24–5	303/138	12	303/102	40	110	10.94	正
联苯三唑醇	55179–31–2	338.2/269.2	5	338.2/99.1	10	70	10.95	正
苯菌酮	220899–03–6	409.1/226.9	16	409.1/209.1	8	110	11.21	正
苯醚甲环唑	119446–68–3	406.1/337	10	406.1/251	20	120	11.36	正
甲基毒死蜱	5598–13–0	321.9/289.9	14	321.9/125	16	110	11.45	正
吡唑萘菌胺（异构体混合物）	881685–58–1	360/320	20	360/244.4	20	110	11.48	正
氟酰脲	116714–46–6	493/158.1	16	493/141.1	56	90	11.87	正
丙溴磷	41198–08–7	374.9/347	5	374.9/304.9	15	120	12.35	正
氰氟虫腙	139968–49–3	507.1/287.1	24	507.1/267.1	40	150	12.63	正
甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	155569–91–8	886.5/158	40	886.5/126	45	150	12.73	正
噻嗪酮	69327–76–0	306.2/201.1	5	306.2/116.1	10	105	12.78	正
喹氧灵	124495–18–7	308/196.9	36	308/161.9	45	115	13.27	正
毒死蜱	2921–88–2	352/200	20	349.93/198	20	100	13.37	正
噻螨酮	78587–05–0	353.1/227.9	8	353.1/168.1	24	90	13.45	正
二甲戊灵	40487–42–1	282.1/212.1	4	282.1/194.1	16	85	13.51	正
氟虫脲	101463–69–8	489.1/158	20	489.1/140.9	56	100	13.64	正
螺甲螨酯	283594–90–1	371.2/273.1	12	371.2/255.1	24	120	13.83	正
炔螨特	2312–35–8	368.1/231.2	0	368.1/175.2	8	80	13.85	正
甲氰菊酯	39515–41–8	350.2/125.1	10	350.2/97.1	32	115	14.05	正
螺螨酯	148477–71–8	411.1/313	5	411.1/71.2	15	110	14.40	正
双甲脒	33089–61–1	294.2/163.1	12	294.2/122.1	32	90	14.50	正

3 结果与分析

3.1 HPLC–MSMS 法检测农药残留标准曲线、方法检出限

配制用于LC–MSMS检测83 种农残混标，以100 mg/L为母液，采用乙腈逐级稀释，最终用空白基质（经检测不含农残生乳，经过前处理后得到上机溶液）配制工作曲线，浓度梯度分别为0 μg/L、0.5 μg/L、1 μg/L、2 μg/L、4 μg/L、10 μg/L、20 μg/L、50 μg/L、100 μg/L，采用外标法定量。检出限采用平行测定20 次空白样品，计算各化合物

中国乳业线上阅读

表 3 HPLC–MSMS 法检测农药残留的相关系数、检出限、 3 水平添加相对偏差、回收率

化合物名称	R^2	0.010 mg/L 水平添加		0.020 mg/L 水平添加		0.100 mg/L 水平添加		LOD（mg/L）
		RSD（%）	回收率（%）	RSD（%）	回收率（%）	RSD（%）	回收率（%）	
除虫脲	0.992 0	1.00	99.85	1.54	98.30	1.66	96.75	0.003 0
三唑醇	0.992 5	1.10	83.61	1.23	88.44	1.84	93.26	0.003 3
腈菌唑	0.992 6	1.00	82.52	1.03	87.96	1.05	93.40	0.003 0
啶虫脒	0.993 0	0.34	87.33	1.12	88.13	0.72	88.92	0.001 0
氟吡呋喃酮	0.993 5	1.17	75.50	1.02	82.29	0.77	89.08	0.003 5
噻虫嗪	0.994 1	0.86	72.43	1.13	72.03	1.19	71.63	0.002 6
联苯三唑醇	0.994 9	0.59	86.07	1.44	86.33	1.48	86.59	0.001 8
噁唑菌酮	0.995 1	0.56	77.63	1.03	80.26	1.77	82.89	0.001 7
噻虫啉	0.995 4	0.51	94.88	1.62	93.98	1.04	93.07	0.001 5
螺虫乙酯	0.995 9	1.53	75.71	1.94	74.35	1.77	72.99	0.004 6
苯嘧磺草胺	0.996 1	1.20	83.11	1.08	82.73	1.02	82.34	0.003 6
乙烯利	0.996 2	6.53	95.03	4.81	68.72	4.55	42.41	0.019 7
丙硫菌唑	0.996 4	3.50	39.77	2.45	64.32	1.95	75.29	0.010 5
溴氰虫酰胺	0.996 5	0.72	87.96	1.48	87.60	0.75	87.24	0.002 2
氟硅唑	0.997 0	1.25	94.76	1.39	91.41	0.89	88.05	0.003 8
氰氟虫腙	0.997 1	1.82	80.91	4.08	81.04	0.82	81.18	0.005 5
苯线磷	0.997 8	0.79	94.80	1.18	91.26	1.23	87.72	0.002 4
甲氧咪草烟	0.997 8	0.91	96.44	0.99	91.76	0.97	87.07	0.002 7
灭草烟	0.997 8	2.60	109.50	3.32	96.23	1.23	94.28	0.007 8
吡噻菌胺	0.997 8	0.53	94.20	0.95	89.99	1.36	85.79	0.001 6
咪唑菌酮	0.997 9	0.67	93.96	0.92	90.64	0.67	87.32	0.002 0
氟苯虫酰胺	0.997 9	8.20	101.15	7.57	86.59	5.80	72.03	0.024 6
三唑酮	0.997 9	1.70	96.85	1.51	95.09	0.87	93.32	0.005 1
粉唑醇	0.998 0	0.33	96.11	0.56	91.81	1.12	87.51	0.001 0
啶酰菌胺	0.998 1	0.84	94.36	0.65	90.18	1.23	86.01	0.002 5
甲胺磷	0.998 3	0.47	79.58	1.70	74.05	1.70	68.52	0.001 4
氯虫苯甲酰胺	0.998 5	0.89	98.86	1.51	93.56	0.40	88.26	0.002 7
联苯肼酯	0.998 6	0.42	91.95	0.63	88.52	0.95	85.09	0.001 2
虫酰肼	0.998 6	1.02	95.67	1.28	90.54	0.89	85.41	0.003 1
戊菌唑	0.998 6	0.46	102.16	0.84	96.60	0.86	91.03	0.001 4
双甲脒	0.998 8	1.35	46.38	0.72	32.62	3.49	38.85	0.004 0
噻草酮	0.998 9	0.94	84.29	0.98	79.36	0.93	74.44	0.002 8
丁氟螨酯	0.998 9	1.05	97.10	1.07	90.29	0.74	83.48	0.003 1
噻苯哒唑	0.998 9	1.19	99.88	0.96	93.94	0.92	88.01	0.003 6
乐果	0.998 9	0.41	100.65	0.77	94.12	0.85	87.59	0.001 2
苯醚甲环唑	0.998 9	1.53	96.03	1.36	89.72	1.89	83.40	0.004 6
醚菌酯	0.999 0	0.58	98.74	1.94	93.06	1.56	87.37	0.001 7
苯菌酮	0.999 0	0.59	99.01	0.88	91.24	1.02	83.47	0.001 8
吡唑萘菌胺（异构体混合物）	0.999 1	0.59	98.26	0.79	92.35	0.80	86.43	0.001 8
炔螨特	0.999 2	1.13	91.67	1.39	89.59	0.91	87.51	0.003 4
敌草腈	0.999 2	1.79	106.57	0.61	98.64	0.94	90.71	0.005 4
灭线磷	0.999 3	0.61	102.62	0.43	95.25	1.17	87.88	0.001 8

中国乳业线上阅读

续表 3

化合物名称	R^2	0.010 mg/L 水平添加		0.020 mg/L 水平添加		0.100 mg/L 水平添加		LOD（mg/L）
		RSD（%）	回收率（%）	RSD（%）	回收率（%）	RSD（%）	回收率（%）	
氟酰脲	0.999 3	0.46	83.14	1.73	81.01	1.12	78.88	0.001 4
氟噻唑吡乙酮	0.999 3	1.33	93.42	1.80	85.33	0.56	77.24	0.004 0
丙环唑	0.999 3	1.17	64.42	6.55	61.01	2.61	57.61	0.003 5
氟吡菌胺	0.999 4	0.85	102.28	0.51	95.09	0.85	87.90	0.002 6
丙溴磷	0.999 4	0.94	98.60	0.49	91.48	0.76	84.37	0.002 8
氟啶虫胺腈	0.999 4	1.19	103.61	3.16	95.29	1.26	86.96	0.003 6
氟吡菌酰胺	0.999 5	0.52	100.14	0.42	93.17	0.81	86.19	0.001 6
麦草畏	0.999 5	5.36	113.25	4.56	99.96	2.03	86.67	0.016 1
吡唑醚菌酯	0.999 5	0.95	96.71	0.93	89.81	0.86	82.92	0.002 9
环丙氨嗪	0.999 5	4.78	101.34	3.51	93.59	4.98	85.84	0.014 3
丁苯吗啉	0.999 5	0.70	99.26	0.60	90.96	0.67	82.66	0.002 1
多杀菌素	0.999 5	0.43	97.20	1.51	89.62	0.95	82.04	0.001 3
咪唑乙烟酸	0.999 6	0.98	95.76	1.22	87.54	1.23	79.32	0.002 9
苯并烯氟菌唑	0.999 6	2.32	109.17	8.49	99.44	1.44	89.71	0.007 0
甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	0.999 6	0.65	100.28	1.47	93.39	0.55	86.49	0.002 0
螺甲螨酯	0.999 6	1.27	87.10	2.24	83.27	1.72	79.44	0.003 8
噻嗪酮	0.999 6	0.82	93.77	0.32	86.28	0.46	78.79	0.002 4
四螨嗪	0.999 6	0.95	106.89	0.85	99.71	1.68	92.54	0.002 9
螺螨酯	0.999 6	0.87	92.19	0.47	85.55	0.60	78.91	0.002 6
嘧菌酯	0.999 7	0.47	99.86	0.69	90.81	0.51	81.76	0.001 4
二嗪磷	0.999 7	0.42	104.77	1.55	99.32	1.59	93.88	0.001 3
甲基毒死蜱	0.999 7	3.44	134.34	6.93	127.82	3.15	121.30	0.010 3
杀扑磷	0.999 7	0.45	108.54	0.71	100.20	0.85	91.85	0.001 3
氟虫腈	0.999 7	1.51	102.52	1.41	93.66	0.91	84.80	0.004 5
嘧菌环胺	0.999 7	0.80	108.51	1.22	101.45	1.29	94.40	0.002 4
联苯吡菌胺	0.999 8	2.01	96.57	1.93	91.77	1.34	86.98	0.006 0
甲萘威	0.999 8	0.42	108.05	0.79	98.41	1.05	88.76	0.001 3
氟虫脲	0.999 8	0.66	89.19	1.15	87.73	0.71	86.27	0.002 0
2 甲 4 氯	0.999 8	2.50	100.12	3.51	91.63	1.49	83.14	0.007 5
甲氰菊酯	0.999 8	1.11	82.33	2.38	79.76	1.29	77.20	0.003 3
氯苯胺灵	0.999 9	4.09	129.88	3.75	118.48	3.00	107.07	0.012 3
嘧霉胺	0.999 9	0.55	115.92	2.05	108.19	1.73	100.45	0.001 6
噻螨酮	0.999 9	0.88	95.30	0.89	88.54	0.81	81.78	0.002 6
灭草松	0.999 9	2.19	108.71	1.91	99.14	2.13	89.56	0.006 6
涕灭威	0.999 9	1.23	108.08	1.75	101.01	2.56	93.93	0.003 7
氟苯脲	0.999 9	1.11	51.08	1.46	55.36	1.94	59.65	0.003 3
喹氧灵	0.999 9	0.93	104.59	0.62	96.66	1.28	88.73	0.002 8
2，4– 滴	0.999 9	1.50	113.14	1.68	101.20	1.19	89.25	0.004 5
毒死蜱	0.999 9	1.07	108.84	2.50	102.67	2.45	96.49	0.003 2
二甲戊灵	0.999 9	2.10	131.65	6.95	117.40	3.01	103.14	0.006 3
杀线威	0.999 9	0.63	102.69	0.39	91.59	1.29	80.49	0.001 9

中国乳业线上阅读

表 4 HPLC–MSMS 法检测生乳中农残基质效应

农残名称	R^2 基质	R^2 溶剂	基质效应 /ME（%）
除虫脲	0.992 0	0.999 8	–0.78
三唑醇	0.992 5	0.998 5	–0.60
腈菌唑	0.992 6	0.998 1	–0.55
啶虫脒	0.993 0	0.999 7	–0.67
氟吡呋喃酮	0.993 5	0.998 3	–0.48
噻虫嗪	0.994 1	0.999 8	–0.57
联苯三唑醇	0.994 9	0.999 8	–0.49
噁唑菌酮	0.995 1	0.999 5	–0.44
噻虫啉	0.995 4	0.999 8	–0.45
螺虫乙酯	0.995 9	0.999 9	–0.40
苯嘧磺草胺	0.996 1	0.999 9	–0.38
乙烯利	0.996 2	0.987 2	0.92
丙硫菌唑	0.996 4	0.994 3	0.21
溴氰虫酰胺	0.996 5	0.999 9	–0.34
氟硅唑	0.997 0	0.999 6	–0.26
氰氟虫腙	0.997 1	0.999 6	–0.25
苯线磷	0.997 8	0.999 4	–0.17
甲氧咪草烟	0.997 8	0.999 1	–0.14
灭草烟	0.997 8	0.998 4	–0.06
吡噻菌胺	0.997 8	0.999 3	–0.15
咪唑菌酮	0.997 9	0.999 4	–0.16
氟苯虫酰胺	0.997 9	0.998 0	–0.01
三唑酮	0.997 9	0.999 8	–0.19
粉唑醇	0.998 0	0.999 3	–0.13
啶酰菌胺	0.998 1	0.999 5	–0.13
甲胺磷	0.998 3	0.994 7	0.37
氯虫苯甲酰胺	0.998 5	0.998 8	–0.02
联苯肼酯	0.998 6	0.999 5	–0.09
虫酰肼	0.998 6	0.998 9	–0.03
戊菌唑	0.998 6	0.998 9	–0.02
双甲脒	0.998 8	0.996 4	0.24
噻草酮	0.998 9	0.999 5	–0.06
丁氟螨酯	0.998 9	0.997 7	0.12
噻苯哒唑	0.998 9	0.998 5	0.04
乐果	0.998 9	0.998 5	0.04
苯醚甲环唑	0.998 9	0.998 0	0.09
醚菌酯	0.999 0	0.998 7	0.02
苯菌酮	0.999 0	0.997 9	0.11
吡唑萘菌胺（异构体混合物）	0.999 1	0.998 6	0.05
炔螨特	0.999 2	0.999 8	–0.06
敌草腈	0.999 2	0.997 0	0.22
灭线磷	0.999 3	0.997 5	0.17

续表 4

农残名称	R^2 基质	R^2 溶剂	基质效应 /ME（%）
氟酰脲	0.999 3	0.999 7	–0.04
氟噻唑吡乙酮	0.999 3	0.996 9	0.25
丙环唑	0.999 3	0.999 6	–0.03
氟吡菌胺	0.999 4	0.998 1	0.13
丙溴磷	0.999 4	0.997 8	0.16
氟啶虫胺腈	0.999 4	0.997 8	0.16
氟吡菌酰胺	0.999 5	0.998 1	0.14
麦草畏	0.999 5	0.994 1	0.54
吡唑醚菌酯	0.999 5	0.998 1	0.14
环丙氨嗪	0.999 5	0.992 9	0.66
丁苯吗啉	0.999 5	0.997 4	0.21
多杀菌素	0.999 5	0.997 6	0.19
咪唑乙烟酸	0.999 6	0.997 7	0.18
苯并烯氟菌唑	0.999 6	0.995 0	0.46
甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	0.999 6	0.997 8	0.18
螺甲螨酯	0.999 6	0.999 3	0.03
噻嗪酮	0.999 6	0.997 9	0.17
四螨嗪	0.999 6	0.997 2	0.24
螺螨酯	0.999 6	0.998 5	0.11
嘧菌酯	0.999 7	0.996 4	0.33
二嗪磷	0.999 7	0.998 4	0.13
甲基毒死蜱	0.999 7	0.997 9	0.18
杀扑磷	0.999 7	0.997 1	0.26
氟虫腈	0.999 7	0.997 1	0.27
嘧菌环胺	0.999 7	0.997 2	0.25
联苯吡菌胺	0.999 8	0.998 5	0.13
甲萘威	0.999 8	0.997 0	0.27
氟虫脲	0.999 8	0.999 9	–0.01
2 甲 4 氯	0.999 8	0.997 5	0.23
甲氰菊酯	0.999 8	0.999 6	0.02
氯苯胺灵	0.999 9	0.995 5	0.44
嘧霉胺	0.999 9	0.997 1	0.28
噻螨酮	0.999 9	0.997 7	0.22
灭草松	0.999 9	0.996 6	0.33
涕灭威	0.999 9	0.996 5	0.34
氟苯脲	0.999 9	0.999 4	0.05
喹氧灵	0.999 9	0.996 8	0.31
2，4– 滴	0.999 9	0.995 1	0.48
毒死蜱	0.999 9	0.997 2	0.27
二甲戊灵	0.999 9	0.996 2	0.37
杀线威	0.999 9	0.994 7	0.53

中国乳业线上阅读

的标准偏差，采用3 倍标准偏差与曲线斜率的比值计算该化合物的检出限。另外采用空白生乳为本底， 3 水平浓度添加，进行6平行试验，计算回收率、变异系数。各化合物相关系数、检出限、 3 水平添加相对偏差、回收率数据见表3。

结合《GB/T 27404—2008 实验室质量控制规范 食品理化检测》附录F对相关系数、加标回收率、精密度的要求，由表3可知，

83 种农残检测的相关系数均大于0.99，符合标准要求。

精密度方面，10 μg/L添加水平相对偏差范围0.33～8.20，20 μg/L添加水平相对偏差范围0.32～8.49，100 μg/L添加水平相对偏差范围0.40～5.80。上述 3 水平添加精密度均符合标准要求。

从加标回收率数据分析可知：

A :添加水平10 μg/L时甲基毒死蜱、氯苯胺灵、二甲戊灵、丙硫菌唑、双甲脒、氟苯脲 6 种农残加标回收率超出60%～120%范围。B :添加水平20 μg/L时甲基毒死蜱、双甲脒、氟苯脲 3 种农残加标回收率超出60%～120%范围。C :添加水平100 μg/L时甲基毒死蜱、双甲脒、氟苯脲、丙环唑、乙烯利 5 种农残回收率超出60%～120%范围。

综合相关系数、精密度、加标回收率的数据分析，除部分物质加标回收率不满足要求外，其他项目均符合标准要求。

3.2 基质效应

通过溶剂标、基质标的标准曲线斜率值，计算本试验的基质效应[18～20]，HPLC-MSMS法基质效应数据见表4。

由表4可知，生乳基质对上述83 种农残的基质效应不明显，可不配制基质标曲。

3.3 样品检测

将建立方法用于50 批次生乳中83 种农药残留检测，结果满足《GB 2763—2021 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》对生乳的要求。

4 结论

本试验建立高效液相色谱串联质谱法检测生乳中农药残留方法，同时对线性关系、检出限、精密度、加标回收率 4 个方面数据分析，大部分农药残留项目采用本方法分析，符合《GB/T 27404—2008 实验室质量控制规范 食品理化检测》对精密度、回收率、相关系数要求。该方法简便、快速、灵敏，适用于生乳中农药残留高通量筛查确证分析。

参考文献

[1] 李菊颖，何健，吴文铸，等.超高效液相色谱-串联质谱法测定氟啶虫胺腈在黄瓜花粉上的残留[J].农药，2016，55（7）：524-526.

[2] 田海，冯玉洁，张艳玲，等.超高效液相色谱串联质谱法测定鸡肉中噻节因残留[J].现代农药，2017，16（4）：39-41.

[3] 张云，程立军，侯杰，等.UPLC-MS/MS测定葡萄酒中3 种双酰胺类杀虫剂[J].中国酿造，2016，35（9）：172-175.

[4] 陈倩娟.超高效液相色谱-串联质谱法测定黄豆中丙硫菌唑和甲氧咪草烟[J].食品工程，2017（4）：44-46，49.

[5] 毛佳，代雪芳，李文希，等.超高效液相色谱-串联质谱法测定动物源食品中敌草腈及其代谢物残留[J].农药，2019，58（9）：664-667.

[6] 张月，韩丙军，李萍萍，等.超高效液相色谱-串联质谱法测定氟噻唑吡乙酮及其代谢产物在热带水果中的残留量[J].分析科学学报，2020，36（3）：431-434.

[7] 钟青，罗逢健，陈宗懋，等.超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱法分析茶叶中联苯肼酯残留与风险评估[J].质谱学报，2019，40（1）：32-41.

[8] 马有宁，陈铭学，曹赵云，等.高效液相色谱-串联质谱法分析蔬菜中残留的麦草畏[J].农药学学报，2012，14（3）：349-352.

[9] 张缙，杨黎忠，林立毅，等.高效液相色谱-串联质谱法测定食品中多杀菌素A和D的残留量[J].色谱，2011，29（7）：637-642.

[10] 韩超，杨兰花，陈祥准，等.葡萄酒中多种吡唑类杀菌剂的固相萃取-液相色谱-串联质谱检测方法[P].浙江省：CN104713977B，2016-05-11.

[11] 胡礼，王胜翔，薄瑞.氯丙嗪啶酸原药及其杂质的高效液相色谱-质谱联用法分析[J].农药科学与管理，2011，32（2）：45-47.

[12] GB 23200.121—2021 食品安全国家标准 植物源性食品中331

中国乳业线上阅读

种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱—质谱联用法[S].
[13] GB/T 20769—2008 水果和蔬菜中450 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法[S].
[14] GB/T 20770—2008 粮谷中486 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法[S].
[15] GB/T 23204—2008 茶叶中519 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法[S].
[16] GB 23200.8—2016 食品安全国家标准 水果和蔬菜中500 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法[S].
[17] NY/T 1434—2007 蔬菜中2，4-D等13 种除草剂多残留的测定 液相色谱质谱法[S].
[18] 蔡振辉.QuEChERS结合GC-MS/MS检测食用菌中20 种有机磷农药的基质效应[J].亚热带农业研究，2022，18（2）：136-141.
[19] 党娟.基质效应对六盘水6 种蔬菜中20 种农药残留检测的影响[J].农技服务，2022，39（6）：67-72.
[20] 王连珠，王瑞龙，王登飞，等.QuEChERS-LC-MS/MS测定果蔬中氟吡呋喃酮方法优化及基质效应的消除[J].现代食品科技，2020，36（8）：347-353.

中国乳业线上阅读

Determination of 83 Pesticide Residues in Raw Milk by High Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry

FAN Guangcai[1]，ZHOU Huan[1]，SONG Yanmei[1]，LI Qingqing[2]，LUO Ming[1]，MA Jing[1]，XIA Zhongyue[1*]

[1]New Hope Dairy Co.，Ltd.，Chengdu Sichuan 610000

[2]Chengdu Jinfu Monkey Food Co.，Ltd.，Chengdu Sichuan 610000

Abstract：[Objective]To establish a high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry analysis method for multiple pesticide residues in raw milk.[Method]Raw milk samples were extracted with acetonitrile，purified with 150 mg of N-propylethylenediamine（PSA），900 mg of magnesium sulfate and 15 mg of C18，and then eluted with liquid phase gradient.The samples were detected by electric spray（ESI+/ESI-），and quantified by matrix matching external standard method.A rapid qualitative and quantitative analysis method for 83 pesticide residues in raw milk was established.[Result] The results of method validation showed that 83 pesticide residues exhibited good linearity within the range of 0.5 μg/L to 100 μg/L，with a correlation coefficient $R^2 > 0.99$.The recovery rate of adding at three levels（0.010 mg/L，0.020 mg/L，0.100 mg/L） is 32%～134%，with a relative standard deviation of 0.3%～8.5%.[Conclusion]This experimental method is simple to operate，time-consuming，and suitable for rapid screening and quantitative analysis of pesticide residues in raw milk.It has practical application value. Using this method，83 pesticide residues were detected in 50 batches of raw milk，all of which meet the requirements of the GB 2763—2021 National Food Safety Standard Maximum Residue Limits for Pesticides in Food for raw milk.

Keywords：HPLC-MS/MS；pesticide residue；raw milk