

# QuEChERS-超高相液相色谱-串联质谱法测定果蔬中 38 种农药残留

李增明, 马春光\*, 李玉环\*, 甘瑛琳, 杨增亮

(西宁市疾病预防控制中心 青海 西宁 810000)

**摘要:** 建立了一种同时快速测定果蔬中 38 种农药残留的分析方法, 即基于 QuEChERS 的分散固相萃取结合超高效液相色谱-串联质谱 (UPLC-MS/MS) 测定。该方法以氨基化多壁碳纳米管作为核心净化材料。蔬菜水果样品经过均质用 10 mL 乙腈震荡提取 10 min, 离心提取上清液后用改进的 QuEChERS (氨基化多壁碳纳米管为净化试剂) 净化方法净化, 经浓缩定容后的提取液, 采用 Waters ACQUITY UPLC BEH C18 色谱柱进行分离, 在电喷雾正离子 (ESI+) 模式与多反应监测 (MRM) 条件下进行电离与信号采集, 并基于基质匹配标准曲线外标法进行定量。结果表明: 38 种农药残留量在 1~300  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的线性范围内有良好线性关系 ( $R^2 > 0.991$ )。方法的检出限为 0.001~0.003  $\text{mg}/\text{kg}$ , 定量限为 0.003~0.009  $\text{mg}/\text{kg}$ 。空白加标样品在 20、50 和 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  3 个浓度水平时, 38 种农药残留平均回收率为 63.3%~108.1%, 相对标准偏差为 1.20%~14.0% ( $n=8$ )。该方法快捷、重现性好、准确度高, 适合对果蔬中的多种农药痕量残留进行高效富集与灵敏检测。

**关键词:** 农药残留; QuEChERS; 超高效液相色谱质谱联用; 氨基化多壁碳纳米管; 果蔬

**中图分类号:** O65 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2026)--

**DOI:** 10.13822/j.cnki.hxsj.2025.0240

## Determination of 38 Pesticide Residues in Fruits and Vegetables by QuEChERS-Ultra Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry LI Zeng-Ming, MA Chun-guang\*, LI Yu-huan\*, GAN Ying-ling, YANG Zeng-liang (Xining Center for Disease Control and Prevention, Xining 810000, China)

**Abstract:** This study established a rapid analytical method for the simultaneous determination of 38 pesticide residues in fruits and vegetables. The method is based on a modified QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe) dispersive solid-phase extraction (d-SPE) cleanup procedure coupled with ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). Aminated multi-walled carbon nanotubes (NH<sub>2</sub>-MWCNTs) were employed as the primary purification material. Homogenized samples were extracted with 10 mL of acetonitrile by vortexing for 10 min. The supernatant, obtained after centrifugation, was purified using the improved QuEChERS method with NH<sub>2</sub>-MWCNTs. The purified extract was concentrated and reconstituted before separation on a Waters ACQUITY UPLC BEH C18 column. Detection was performed under electrospray ionization positive mode (ESI+) with multiple reaction monitoring (MRM). Quantification was achieved using a matrix-matched standard calibration curve with external standard method. The results demonstrated good linearity for all 38 pesticides in the range of 1-300  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ( $R^2 > 0.991$ ). The limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) ranged from 0.001 to 0.003  $\text{mg}/\text{kg}$  and 0.003 to 0.009  $\text{mg}/\text{kg}$ , respectively. For blank samples spiked at three concentration levels (20, 50, and 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), the average recoveries for the 38 pesticides ranged from 63.3% to 108.1%, with relative standard deviations (RSD,  $n=8$ ) between 1.20% and 14.0%. In conclusion, the developed method is rapid, reproducible, and accurate, suitable for the efficient enrichment and sensitive detection of multiple trace pesticide residues in fruits and vegetables.

**Key words:** pesticide residue; QuEChERS; ultra-performance liquid chromatography-mass spectrometry; aminated multi-walled carbon nanotubes; fruits and vegetables

随着现代农业的发展, 农药在蔬菜水果种植中的广泛应用导致农产品中农药残留问题日益突出。有机磷、拟除虫菊酯类等农药的长期摄入可能对人体造成神经毒性、内分泌干扰甚至致癌风险<sup>[1]</sup>。尽管各国制定了严格的农药残留最大限量标准<sup>[2]</sup>, 但传统检测方法在应对多残留、复杂基质样品时仍面临灵敏度不足、前处理步骤繁琐等挑战<sup>[3]</sup>。因此,

开发高效、灵敏且环保的农药多残留检测技术, 对保障食品安全和消费者健康具有重要意义。

当前, 农药残留分析工作主要依托于气相色谱-质谱 (GC-MS)<sup>[4]</sup>和液相色谱-质谱 (LC-MS) 技术<sup>[5]</sup>。然而, 蔬菜水果中的色素、有机酸等基质成分会干扰检测<sup>[6]</sup>。传统前处理方法如固相萃取 (SPE) 存在耗时长、溶剂用量大、回收率不稳定等问题<sup>[7]</sup>。QuEChERS 方法<sup>[8]</sup>因其快速高效的特点被广泛应

**收稿日期:** 2025-09-22; **修回日期:** 2026-01-08; **接收日期:** 2026-01-09

**作者简介:** 李增明 (1991), 男, 青海西宁市人, 硕士, 主管检验技师, 主要研究方向为食品检测。

**通讯作者:** 李玉环, E-mail: 1446430807@qq.com; 马春光 E-mail: 1352042238@qq.com。

用,但其传统吸附剂(如PSA、C18)对部分极性农药的净化效果有限,且难以兼顾多种农药的同步提取<sup>[9]</sup>。

氨基化多壁碳纳米管(NH<sub>2</sub>-MWCNTs)<sup>[10]</sup>因其独特的高比表面积、 $\pi$ - $\pi$ 共轭效应和表面氨基修饰,表现出优异的吸附性能<sup>[11]</sup>。研究表明,NH<sub>2</sub>-MWCNTs可通过氢键和静电作用选择性吸附果蔬中的干扰物(如有机酸、糖类),同时保留目标农药分子<sup>[12]</sup>。本研究将NH<sub>2</sub>-MWCNTs引入QuEChERS前处理流程,旨在解决传统方法净化效率低的问题,并结合超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)的高通量、高灵敏度特性,建立一种更高效的农药多残留分析方法。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与材料

XEVO-TQS Cronos 型超高效液相色谱-质谱联用仪、0.22 $\mu$ m 微孔滤膜(美国Waters公司);120S型电子天平(德国赛多利斯股份公司);组织捣碎机、5910R型高速冷冻离心机(eppeendorf)、VORTEX3型漩涡振荡仪(德国IKA公司);强力多管涡旋混匀仪(北京科德诺斯);陶瓷均质子(美国安捷伦科技有限公司)。

38种农药残留标准品(天津阿尔塔科技有限公司);质谱、乙腈(质谱级,德国默克公司);甲酸铵(色谱纯)、甲酸(色谱纯,美国迪马科技有限公司);氨基化多壁碳纳米管(纯度99%,直径8~20 nm,管长5~20 nm,徐州宏武新材料有限公司);无水硫酸镁(分析纯)、氯化钠(分析纯)、柠檬酸钠(分析纯)、柠檬酸氢二钠(分析纯)(国药集团化学试剂有限公司);乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(美国安捷伦科技有限公司);超纯水(美国Millipore公司产品自制)。

水果蔬菜样本来自于全省食品安全风险监测项目中实验室日常检测样本,样本来自于全青海省各区县中的农贸市场及超市等,包括蔬菜样品67份,水果样品36份。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 流动相的配制

(1) 0.1%甲酸+5 mmol 甲酸铵+V(水): V(甲醇)=98:2,量取979 mL去离子水,加入1 mL甲酸,加入0.315 g甲酸铵,超声溶解。再加入20 mL甲醇,超声混匀,过0.22  $\mu$ m滤膜备用。

(2) 0.1%甲酸+5 mmol 甲酸铵+ V(甲醇): V(水)=98:2,量取19 mL去离子水,加入1 mL甲酸,加入0.315 g甲酸铵,超声溶解。在980 mL甲

醇中加入上述液体,超声混匀,过0.22  $\mu$ m滤膜备用。

#### 1.2.2 基质匹配标准曲线的制备

(1) 中间液 1(10  $\mu$ g/mL): 移取1.0 mL(100  $\mu$ g/mL)各标准品储备液于10 mL容量瓶中,乙腈定容,混匀(临用现配)。

(2) 中间液 2(1  $\mu$ g/mL): 移取1.0 mL中间液1于10 mL容量瓶中,乙腈定容,混匀(临用现配)。

(3) 基质匹配标准工作溶液: 分别吸取适量中间液,用经1.2.3和1.2.4步骤前处理后的基质空白溶液稀释,按表1配制标准工作溶液。

表1 标准工作溶液配制表

Standard number	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
Concentration /( $\mu$ g·L <sup>-1</sup> )	5	10	50	100	200	300	500
Solution 1	/	/	/	/	20	30	50
Solution 2	5	10	50	100	/	/	/
Acetonitrile/ $\mu$ L	95	90	50	0	80	70	50
Matrix blank solution/ $\mu$ L	900	900	900	900	900	900	900

#### 1.2.3 样品的制备与保存

蔬菜与水果的取样按照《2025年国家食品污染物和有害因素风险监测工作手册》的程序进行采样和取样。样品前处理依据其物理形态差异分别进行:个体较小的样品取全部;个体较大的均匀样品分割为小块;组分不均的样品则从不同部位切取以保障代表性。随后,将所有样品一并均质化为匀浆,置于聚乙烯瓶中,于-18 $^{\circ}$ C条件下冷冻保存备用。

#### 1.2.4 样品的前处理

准确称取10.00 g试样于50 mL塑料离心管中,加入10 mL乙腈,涡旋振荡3 min以进行提取。随后,加入4 g无水硫酸镁、1 g氯化钠、1 g柠檬酸钠、0.5 g柠檬酸氢二钠及一颗陶瓷均质子,剧烈振荡1 min,随后于4200 r/min离心5 min。提取完成后,准确移取1 mL上清液至已装有150 mg无水硫酸镁与20 mg氨基化多壁碳纳米管的净化管中(用于脱水和净化),涡旋混合1 min。该混合物经4200 r/min再次离心5 min后,取0.3 mL上清液,用0.7 mL去离子水稀释并混匀,最终经0.22  $\mu$ m微孔滤膜过滤,转移至进样瓶以待仪器分析。

#### 1.2.5 色谱及质谱条件

##### 1.2.5.1 色谱条件

色谱分析在Waters ACQUITY UPLC BEH C18

色谱柱 (100 mm × 2.1 mm, 1.7 μm) 上进行。柱温箱温度维持在 40°C, 自动进样器的进样体积设定为 10 μL, 流动相流速为 0.3 mL/min。流动相由 A 相(含 0.1% 甲酸与 5 mmol/L 甲酸铵的水溶液(含 2% 甲醇))和 B 相(甲醇(含 2% 水))组成。洗脱方式为梯度洗脱, 具体程序见表 2。

表 2 流动相梯度洗脱程序

Tab.2 Mobile phase gradient elution procedure

Time (min)	A (%)	B (%)
0	100	0
4	80	20
5.5	60	40
10.5	0	100
12.9	0	100
15	100	0
20	100	0

### 1.2.5.2 质谱条件

质谱检测采用电喷雾离子源 (ESI), 在正离子模式下以多反应监测 (MRM) 方式进行扫描。关键仪器参数设定如下: 毛细管电压 2.0 kV, 离子源温度 150 °C, 脱溶剂温度 450 °C, 脱溶剂气流速 800 L/h。其他质谱参数见表 3。

表 3 38 种农药的多反应监测 (MRM) 优化参数

Tab.3 Optimized Parameters for Multi-Response Monitoring (MRM) of 38 Pesticides

Serial NO	Pesticide name	parent ion (m/Z)	Daughter ion (m/Z)	CE /V	CV /V
1	Dimethomorph	388	165	30	6
		.1	301.1	20	
2	Metalaxyl	280	192.1	16	28
		.1	220.1	10	
3	Difenoconazole	406	110.9	55	20
			251.1	25	
4	Morpholine	282	97.9	26	36
		.2	116.0	16	
5	Myclobutanil		70	14	40
		289	90	40	
6	Tebuconazole	308	70	20	20
		.2	125	30	

7	Triadimefon	294	69	20	20
			197	15	
8	Propiconazole	342	69	20	20
		.1	159	25	
9	Fluazinam	462	397.9	16	20
		.9	415.9	16	
10	3-Hydroxycarbofuran	238	107	24	28
			163	12	
11	Carbofuran	223	123	20	20
		.1	165	10	
12	Propoxur	210	111.0	12	4
		.1	3	8	
			168.0		
13	Aldicarb	208	89.2	16	20
		.1	116.2	5	
14	Aldicarb sulfone	223	86.07	18	15
		.1	148	8	
15	Aldicarb sulfoxide	207	89.06	12	22
		.1	132.0	4	
			5		
16	Imidacloprid	256	175	20	20
		.1	209	15	
17	Acetamiprid	223	56.0	12	32
			125.9	20	
18	Thiacloprid	252	90.1	34	42
		.9	126	20	
19	Thiamethoxam	292	181	22	20
		.0	211	8	
20	Clothianidin	250	132	10	20
		.0	169	10	
21	Dinotefuran	203	129	10	15
		.1	157	5	
22	Nitenpyram	271	126	25	20
		.0	237.1	17	
23	Imidaclothiz	262	122	30	20
		.0	181	13	

24	Piperidinyl	367	137.1	25	20
		.2	263.1	15	
25	Cycloxaprid	322	43.9	40	20
		.9	126	32	
26	Sulfoxaflor	278	154	30	20
		.1	174	5	
27	Flupyradifuro ne	289	90	38	38
		.0	126	16	
28	Pyridaben	364	147.1	24	2
		.9	364.9	10	
29	Etoxazole	360	141.1	35	20
		.2	304.1	15	
30	Spirodiclofen	411	71.0	15	28
		.1	313.0	10	
31	Propargite	368	175	15	20
			231	10	
32	Phorate	261	47	30	20
		.1	75	15	
33	Phorate sulfone	293	97	30	20
			171	10	
34	Phorate sulfoxide	276	96.9	28	2
		.9	143	16	
35	Dimethoate	230	125	20	20
			199	10	
36	Omethoate	214	125	20	20
			183	10	
37	Methamidoph os	141	93.9	12	4
		.9	125	14	
38	Acephate	183	94.8	20	20
		.9	142.9	6	

## 2 结果与讨论

### 2.1 QuEChERS 条件的选择和优化

#### 2.1.1 提取剂的选择

本实验分别用 10 mL 的乙酸乙酯、甲醇、乙腈作为提取试剂, 结果发现乙腈作为提取试剂时, 回收率在 80%~120% 之间的农药占比较多, 可达到 90% 以上。因此, 本实验选定乙腈作为提取溶剂。为优

化提取效率, 考察了 10 g 空白基质中乙腈用量(10、15、20、25、30 mL) 对目标农药回收率的影响如图 1 所示。结果表明, 回收率随溶剂用量增加而提升; 当用量达到 20 mL 时, 目标化合物的平均回收率高于 70%。然而, 过量溶剂不仅造成浪费, 还会因提取液浓缩后目标物相对浓度降低而影响检测灵敏度。因此, 最终确定采用 20 mL 乙腈提取 10 g 样品的优化方案。

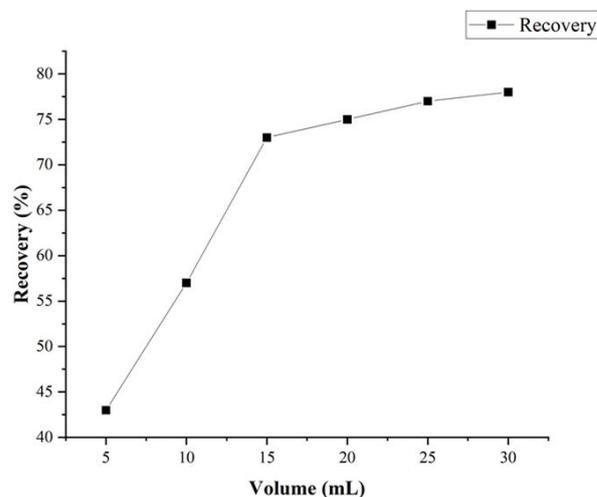


图 1 不同提取体积对回收率的影响

Fig.1 Effect of different extraction volumes on recovery

在 QuEChERS 提取过程中, 盐包的组成与用量通过影响水在有机相中的分配而直接关系到萃取效率<sup>[13]</sup>。为此, 本研究评估了四种不同的盐包配比 (3 g MgSO<sub>4</sub> + 2 g NaCl、3 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2 g NaCl、4 g MgSO<sub>4</sub> + 1 g NaCl、4 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 g NaCl) 对农药回收率的影响。结果表明, 采用 4 g MgSO<sub>4</sub> 与 1 g NaCl 的组合时, 可获得最佳的整体回收效果, 约 88% 的目标农药其回收率落在 80%~120% 的理想区间内。因此, 该配比被确定为最终优化条件。

#### 2.1.2 净化试剂的优化

在蔬菜水果中净化试剂的选择至关重要, 常用的净化试剂有 PSA<sup>[14]</sup>、GCB<sup>[15]</sup>、C18<sup>[16]</sup>等, GCB 能够强烈吸附平面结构的农药<sup>[17]</sup>, C18 能够吸附非极性类的农药, 对除虫菊酯类农药吸附较多<sup>[18]</sup>, PSA 粉能够除去一些有机酸、脂肪酸色素等<sup>[19]</sup>。氨基化多壁碳纳米管有较高的比表面积, 有较强的吸附能力, 能够实现多种杂质的定向吸附, 能够替代传统的吸附剂, 减少基质效应<sup>[20]</sup>。因此本实验在研究了每毫升提取液中组合使用了 PSA+氨基化多壁碳纳米管+MgSO<sub>4</sub> 进行回收率实验, 通过加入 50 mg 的 PSA、150 mg 的 MgSO<sub>4</sub> 和分别加入 10、15、20、25、30、35 mg 的氨基化多壁碳纳米管进行对比实验如图 2 所示。结果表明, 在配比为 50 mg PSA+25 mg 氨基化多壁碳纳米管+150mg MgSO<sub>4</sub> 时农药的

回收率均在 60%以上, 且平均回收率 >82%。

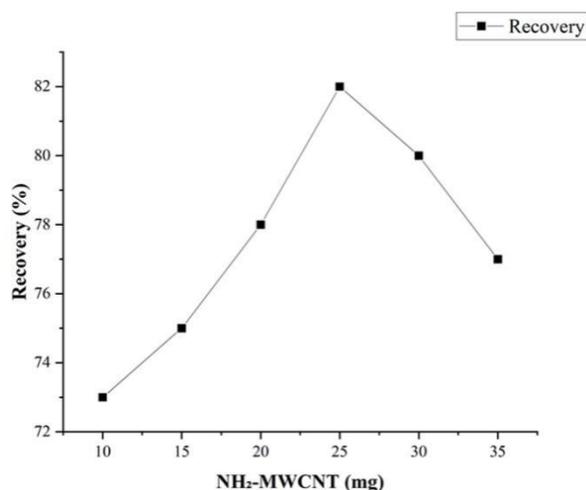


图 2 净化试剂含量对回收率的影响

Fig.2 Effect of purification reagent amount on recovery

### 2.1.3 流动相及流速的选择

在相同梯度下系统比较了以乙腈或甲醇作为有机相, 并与添加不同浓度甲酸或甲酸铵的水相组合的效果。初步实验表明, 仅使用甲醇/水或乙腈/水体系时, 多数农药响应微弱甚至无响应。通过引入添加剂, 其响应与峰形得到显著改善, 且作用机制因化合物类别而异: 甲酸的加入显著提升了有机磷农药的响应, 这源于其促进了目标物的质子化电离; 而甲酸铵则更利于有机氯及拟除虫菊酯类农药, 因该类化合物易在质谱中形成稳定的[M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>加合离子, 铵盐的存在有效促进了该过程。综合考虑到甲醇作为质子溶剂, 可通过氢键作用提供更优的分离选择性, 本研究最终选择甲醇作为有机相, 并进一步优化其水相中添加剂的浓度。实验表明, 随着甲酸浓度 (0.01%~0.2%, v/v) 升高, 甲胺磷的噪声增大, 峰形变差; 而当甲酸铵浓度超过 5 mmol/L (测试范围为 1~10 mmol/L) 时, 阿维菌素和多杀菌素等农药出现峰展宽和保留时间延迟。综合考量各农药的灵敏度与分离效果, 最终确定采用含 0.1% 甲酸和 5 mmol/L 甲酸铵的水溶液与甲醇作为流动相条件。分别对流速为 0.2、0.3、0.4 mL/min 进行测试, 结果发现流速为 0.2 mL/min 时部分化合物峰宽增加, 灵敏度降低。流速为 0.4 mL/min 时部分峰分离度降低。综合考虑灵敏度和分离度最终选择流速为 0.3 mL/min。

## 2.3 方法学评价

### 2.3.1 线性关系及检出限

本研究采用空白基质匹配标准溶液配制标准曲线, 以目标化合物的质量浓度为横坐标, 以其定量离子对的峰面积为纵坐标进行线性拟合。结果表

明, 各目标化合物在其相应浓度范围内线性关系良好, 标准曲线的线性回归相关系数 ( $R^2$ ) 均大于 0.991。方法的检出限 (LOD) 按信噪比 (S/N) 为 3 时对应的浓度进行测定。10 倍的信噪比 (S/N) 计算定量限, 检出限 (LOD) 与定量限 (LOQ) 范围分别为 0.001~0.003 mg/kg 和 0.003~0.009 mg/kg (表 4)。

表 4 38 种农药残留的线性范围、检出限与定量限

Tab.4 Linear range, detection limit and quantification limit for 38 pesticide residues

Ser ial NO	Pesticide name	Calibration equation	$R^2$	LOD/(m g·kg <sup>-1</sup> )	LOQ(m g·kg <sup>-1</sup> )
1	Dimethomor ph	y=2756.59x+1 199.67	0.99 871	0.003	0.009
2	Metalaxyl	y=5349.69x+7 090.73	0.99 912	0.001	0.003
3	Difenoconaz ole	y=2317.27x+1 201.75	0.99 914	0.001	0.003
4	Morpholine	y=13637.1x+3 296.83	0.99 672	0.003	0.009
5	Myclobutani l	y=1568.17x+2 675.06	0.99 169	0.002	0.006
6	Tebuconazol e	y=5191.42x+3 477.29	0.99 761	0.001	0.003
7	Triadimefon	y=3701.3x+34 99.64	0.99 687	0.003	0.009
8	Propiconazo le	y=2278.69x+2 531.29	0.99 526	0.002	0.006
9	Fluazinam	y=1333.016x+ 283.006	0.99 703	0.001	0.003
10	3- Hydroxycar bofuran	y=1136.94x+1 352.88	0.99 789	0.001	0.003
11	Carbofuran	y=442.076x+1 88.017	0.99 697	0.001	0.003
12	Propoxur	y=7992.01x- 347.534	0.99 646	0.001	0.003
13	Aldicarb	y=880.134x+9 28.292	0.99 679	0.002	0.006
14	Aldicarb sulfone	y=244.079x+2 16.655	0.99 495	0.001	0.003
15	Aldicarb sulfoxide	y=466.29x- 13.0516	0.99 853	0.003	0.009
16	Imidaclopri d	y=452.176x+4 76.866	0.99 750	0.002	0.006

17	Acetamiprid	y=3398.16x+4 380.4	0.99 791	0.001	0.003
18	Thiacloprid	y=6224.7x+64 32.51	0.99 597	0.002	0.006
19	Thiamethox am	y=1560.41x+2 939.08	0.99 547	0.001	0.003
20	Clothianidin	y=666.414x+1 114.22	0.99 686	0.001	0.003
21	Dinotefuran	y=1492.59x+7 82.805	0.99 740	0.001	0.003
22	Nitenpyram	y=478.036x+4 81.839	0.99 717	0.002	0.006
23	Imidaclothiz	y=1044.59x+3 44.085	0.99 825	0.003	0.009
24	Piperidinyl	y=287.228x+2 49.116	0.99 957	0.002	0.006
25	Cyclozaprid	y=1360.72x+1 457.63	0.99 716	0.002	0.006
26	Sulfoxaflor	y=1113.15x+2 02.225	0.99 754	0.002	0.006
27	Flupyradifur one	y=1734.52x+2 800.85	0.99 393	0.003	0.009
28	Pyridaben	y=13315.1x+1 3766.9	0.99 722	0.003	0.009
29	Etoxazole	y=11853.3x- 7298.64	0.99 657	0.002	0.006
30	Spirodiclofe n	y=5488.11x+5 721.95	0.99 671	0.002	0.006
31	Propargite	y=3935.26x+6 578.5	0.99 525	0.002	0.006
32	Phorate	y=1666.5x+41 9.635	0.99 975	0.003	0.009
33	Phorate sulfone	y=1272.9x+21 73.83	0.99 581	0.002	0.006
34	Phorate sulfoxide	y=6659.47x+4 88.274	0.99 677	0.003	0.009
35	Dimethoate	y=2645.76x+3 466.53	0.99 384	0.001	0.003
36	Omethoate	y=947.518x- 379.888	0.99 935	0.002	0.006
37	Methamidop hos	y=1454.62x+4 11.206	0.99 904	0.002	0.006
38	Acephate	y=795.8x+204 .76	0.99 952	0.002	0.006

### 2.3.2 准确度及精密度

为评估方法的准确度与精密度,进行了空白样

品添加回收试验。分别在 20、50 和 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  3 个水平进行 8 次平行实验,并采用标准曲线法定量。结果(表 5)表明,所有目标化合物的回收率为 63.3 %~108.1 %, 相对标准偏差(RSD)为 1.20 %~14.0 %。并且连续 3 d 进行了日间精密度的测试,相对标准偏差(RSD)为 3.22 %~13.06 %。该结果证明本方法具有良好的准确度和精密度。

表 5 目标化合物加标回收率与相对标准偏差

Tab.5 Recovery and relative standard deviation (RSD) of target compounds  $n=8$

Seri al NO	Pesticide name	Add scalar/ $(\mu\text{g}$ $\cdot\text{kg}^{-1})$	Average recovery rate /%	RSD/ %
		20	67.3	6.22
1	Dimethomorph	50	70.0	4.55
		100	77.0	5.40
		20	89.0	3.45
2	Metalaxyl	50	67.7	3.91
		100	75.5	4.61
		20	77.2	7.95
3	Difenoconazole	50	73.5	8.60
		100	76.3	4.59
		20	86.0	2.58
4	Morpholine	50	80.6	14.0
		100	65.4	3.83
		20	76.6	4.65
5	Myclobutanil	50	98.3	3.02
		100	77.0	1.20
		20	82.0	2.47
6	Tebuconazole	50	92.1	5.92
		100	81.4	10.45
		20	84.9	4.79
7	Triadimefon	50	86.9	12.65
		100	93.3	3.22
		20	86.0	5.52
8	Propiconazole	50	108.1	5.78
		100	98.5	1.69
		20	75.2	4.36
9	Fluazinam	50	88.0	13.5
		100	81.0	4.45
		20	87.1	10.6
10	Hydroxycarbofu ran	50	101.9	3.25
		100	84.2	2.19
		20	87.0	10.0
11	Carbofuran	50	90.6	13.7
		100	79.1	4.60

		20	71.2	4.21		50	102.8	2.95	
12	Propoxur	50	82.8	9.00		100	81.5	7.00	
		100	88.7	4.56		20	92.1	2.11	
		20	89.6	5.51	28	Pyridaben	50	91.6	2.47
13	Aldicarb	50	71.0	6.33		100	77.8	2.01	
		100	83.6	4.11		20	81.2	2.88	
		20	83.8	7.08	29	Etoazole	50	87.3	2.47
14	Aldicarb sulfone	50	88.2	6.56		100	81.1	3.56	
		100	71.2	4.76		20	65.1	3.58	
		20	82.1	7.13	30	Spirodiclofen	50	96.6	5.39
15	Aldicarb sulfoxide	50	83.2	9.99		100	84.6	2.69	
		100	86.7	1.76		20	66.2	5.53	
		20	92.0	7.84	31	Propargite	50	66.8	7.39
16	Imidacloprid	50	97.4	2.85		100	82.7	8.57	
		100	86.2	1.37		20	84.0	4.34	
		20	88.5	8.67	32	Phorate	50	79.6	6.76
17	Acetamiprid	50	88.1	3.33		100	75.0	2.62	
		100	92.5	7.05		20	87.0	3.66	
		20	88.9	3.47	33	Phorate sulfone	50	80.9	4.31
18	Thiacloprid	50	91.3	7.45		100	66.7	5.20	
		100	82.6	1.27		20	86.0	6.10	
		20	85.0	7.33	34	Phorate sulfoxide	50	82.8	4.81
19	Thiamethoxam	50	103.8	3.34		100	75.3	3.70	
		100	89.6	3.25		20	76.4	8.40	
		20	90.6	5.44	35	Dimethoate	50	88.3	8.60
20	Clothianidin	50	101.0	3.81		100	66.8	5.26	
		100	85.7	1.32		20	83.6	5.38	
		20	87.8	9.02	36	Omethoate	50	98.5	13.8
21	Dinotefuran	50	78.7	3.68		100	94.1	5.59	
		100	76.5	5.24		20	86.0	5.52	
		20	78.2	9.69	37	Methamidophos	50	82.0	6.15
22	Nitenpyram	50	95.2	2.57		100	93.4	6.54	
		100	87.2	2.21		20	95.5	8.29	
		20	91.0	5.75	38	Acephate	50	80.5	5.74
23	Imidaclothiz	50	88.0	7.72		100	81.7	2.34	
		100	75.8	9.60					
		20	63.3	3.21					
24	Piperidinyl	50	86.3	3.04					
		100	76.5	1.40					
		20	79.4	5.78					
25	Cyclozaprid	50	86.6	8.23					
		100	74.1	6.00					
		20	73.3	3.62					
26	Sulfoxaflor	50	92.9	6.26					
		100	84.7	1.82					
27	Flupyradifurone	20	80.0	2.88					

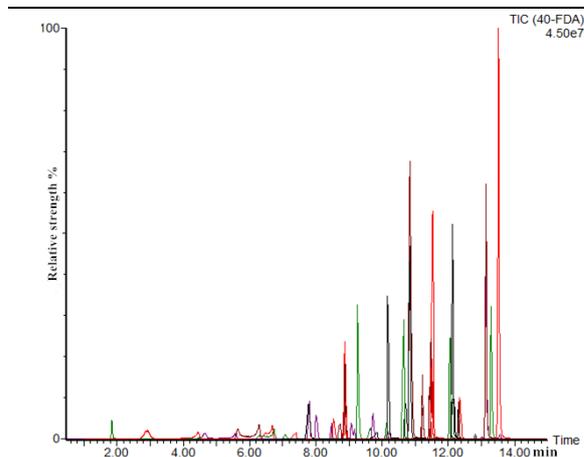
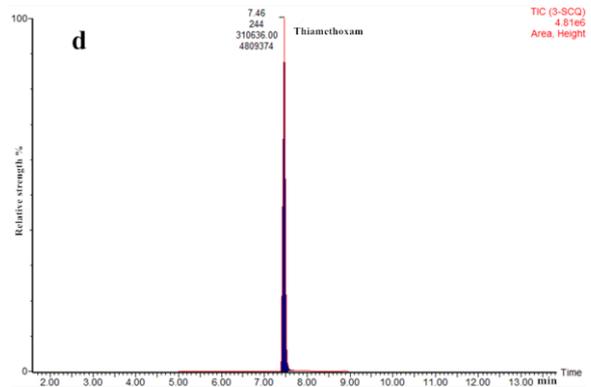
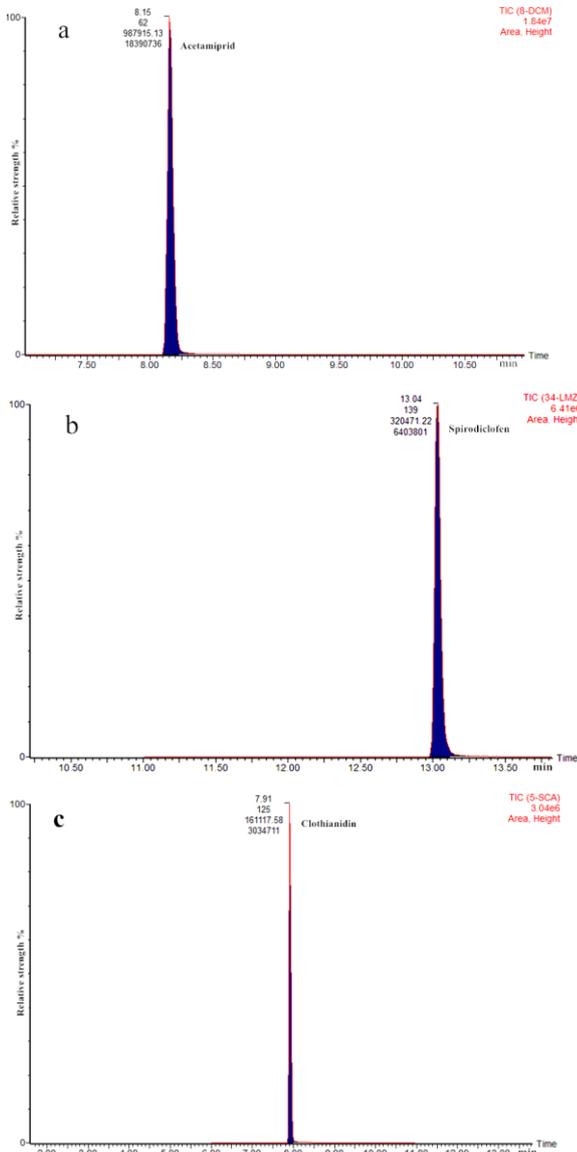


图3 加标 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的样品总离子流图

Fig.3 Total ion chromatogram of a sample spiked at 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$

## 2.4 实际样品的检测

本研究采集了 103 份蔬菜水果样品，样品均来自于青海省各区县各大农贸市场及超市，结果显示部分样品的啉虫脒、噻虫嗪、噻虫胺、乙螨唑等均有检出。阳性样本经过二次复检，通过对保留时间和特征离子比率进行了复核，并且报上级机构实验室进行了比对，相对相差 $<20\%$ ，部分阳性样本碎片离子色谱图如图 4 所示，根据国家标准 GB2763-2021《食品安全国家标准 食品中最大残留限量》<sup>[21]</sup>均小于国家限量。



a. 15 号样品啉虫脒色谱图； b. 33 号样品螺螨酯色谱图； c. 18 号样品噻虫胺色谱图； d. 11 号样品噻虫嗪色谱图

图4 部分阳性样品色谱图

Fig.4 Representative chromatograms of selected positive samples

## 3 结论

本研究构建了一个高效的分析体系：通过采用氨基化多壁碳纳米管改进 QuEChERS 前处理净化效果，并利用超高效液相色谱-串联质谱技术，实现了果蔬样品中 38 种农药残留的同步、快速分析。并且通过优化提取试剂、净化试剂、仪器条件等有效的提高了方法的回收率，降低了基质效应的影响。本方法准确、快速、灵敏度高，为蔬菜水果中农药残留的检测提供了方法参考，为市场监管有效管理提供了技术支撑。

## 参考文献:

- [1] Zhang S M, Wang X, Zheng Y N. *J. Chin. Inst. Food Sci. Technol.*, 2025, 1-11.  
张书鸣, 王欣, 郑亚楠. 中国食品学报, 2025, 1-11.
- [2] Malhat F, Abdel Salam Shokr S, Saber E S, Saber A N. *Food Control*, 2026, **179**: 111555.
- [3] An Q. Preparation of a New Magnetic Mesoporous Composite ODA@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MWCNTs and Its Application in the Analysis of Benzamide Pesticide Residues. Shenyang: China Medical University, 2023.  
安琪. 新型磁性介孔复合材料 ODA@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MWCNTs 的制备及其在苯甲酰胺类农药残留分析中的应用. 沈阳: 中国医科大学, 2023.
- [4] Hou C, Yuan M T, Chen J. *J. Instrum. Anal.*, 2025, 1-13.  
侯畅, 袁孟韬, 陈佳. 分析测试学报, 2025, 1-13.
- [5] Wang Y, Diao Z, Qu Y. *Sci. Rep.*, 2025, **15**(1): 277 28-27728.
- [6] Ye X M. Applications of Novel QuEChERS Protocols

- for Analysis of Pesticide Residues in Fruits and Vegetables. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2020.
- 叶学敏. 新型QuEChERS方法在果蔬农残分析中的应用研究. 杭州: 浙江工业大学, 2020.
- [7] Tong L Y, Li G R, Gong Y K, Jin M Y, Xiao Z J, Zhou C X, Zhang J, Li M W. *Chin. J. Anal. Lab.*, 2025, **44(5)**: 712-719.  
童兰艳, 李根容, 龚迎昆, 金梦瑶, 肖昭竞, 周朝旭, 章健, 李明伟. 分析试验室, 2025, **44(5)**: 712-719.
- [8] Xie N, Zhang M T, Liu Z R, Zhang P, Li D H, Ma X, Guo Z H, Yang P R. *Chem. Reagent*, 2021, **43(2)**: 196-203.  
谢楠, 张明童, 刘志荣, 张平, 李冬华, 马潇, 郭朝晖, 杨平荣. 化学试剂, 2021, **43(2)**: 196-203.
- [9] Tang Y, Wen S, Cao W C. *Chin. J. Chromatogr.*, 2025, **43(4)**: 309-316.  
唐艳, 闻胜, 曹文成. 色谱, 2025, **43(4)**: 309-316.
- [10] Meng L, Ma W, Chen W. *Polymer*, 2025, **321**: 128145-128145.
- [11] Xu R H, Xie Q W, Li X J. *Chin. J. Chromatogr.*, 2022, **40(5)**: 469-476.  
许芮菡, 谢倩文, 李旭军. 色谱, 2022, **40(5)**: 469-476.
- [12] Li S Y, Liu J F, Li M. *J. Zhejiang A F Univ.*, 2021, **38(2)**: 355-361.  
李思艳, 刘俊蕃, 李梅. 浙江农林大学学报, 2021, **38(2)**: 355-361.
- [13] Zhang S, Wang Y, Xie P F. *Food Sci.*, 2025, 1-15.  
张帅, 王钰, 谢鹏飞. 食品科学, 2025, 1-15.
- [14] Zhu W Y, Wang J H, Ni Y F. *Chin. J. Anal. Lab.*, 2025, 1-10.  
朱万燕, 王金花, 倪永付. 分析试验室, 2025, 1-10.
- [15] Huang X K, Zhou L, Yang C C. *Phys. Test Chem. Anal., Part B: Chem. Anal.*, 2025, **61(6)**: 716-721.  
黄小凯, 周雷, 杨聪聪. 理化检验 - 化学分册, 2025, **61(6)**: 716-721.
- [16] Wu W, Wang Z, Ye S R, Zhao A P, Wang G X, Feng D J. *China Meas. Test*, 2024, **50(S2)**: 84-93.  
吴微, 王智, 叶善蓉, 赵爱平, 王顾希, 冯德建. 中国测试, 2024, **50(S2)**: 84-93.
- [17] Zhang J W. The Study on the Determination of Neonicotinoid Insecticides and Their Metabolites by UPLC-Q Exactive Orbitrap HRMS. Beijing: Chinese People's Public Security University, 2024.  
张婧文. UPLC-Q Exactive Orbitrap HRMS检验新烟碱类杀虫剂及其代谢物的研究. 北京: 中国人民公安大学, 2024.
- [18] Yang S. Detection of Multiple Pesticide Residues in Complex Matrices by Dispersive Solid-Phase Extraction-UPLC-MS/MS Based on Modified New-Type Mesoporous Material. Taian: Shandong Agricultural University, 2020.  
杨松. 改性新型介孔材料分散固相萃取-UPLC-MS/MS法检测复杂基质中农药多残留. 泰安: 山东农业大学, 2020.
- [19] Liu Y X, Li M M, Bian K, Guan E Q, Liu Y F. *Food Sci.*, 2019, **40(13)**: 326-333.  
刘远晓, 李萌萌, 卞科, 关二旗, 刘远方. 食品科学, 2019, **40(13)**: 326-333.
- [20] Jiale H, Yunhang L, Fang L. *Ionics*, 2023, **29(8)**: 3407-3419.
- [21] GB 2763-2021. National Food Safety Standard - Maximum Residue Limits for Pesticides in Food, 2021.  
GB 2763-2021. 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量, 2021.