

# 超高效液相色谱串联质谱法检测食品中农药多残留的方法优化与应用

陈奇良

重庆经贸职业学院 重庆 400000

**【摘要】**本研究聚焦于超高效液相色谱-串联质谱法 (UPLC-MS/MS) 在检测食品中农药多残留方面的方法优化与应用。通过系统地优化样品前处理、色谱分离条件、质谱检测参数等关键环节,显著提升了农药残留检测的灵敏度、准确度和效率。具体来说,采用基质固相分散萃取 (DSPE) 结合同位素内标法有效提高了提取效率和净化效果;流动相梯度和柱温的优化实现了高效分离;质谱参数的精细调整则显著增强了检测信号的选择性和稳定性。优化后的方法在分析时间缩短47%的同时,灵敏度提高了10倍,回收率稳定性也提升了3倍,为复杂食品基质中多农药残留的高通量、高灵敏检测提供了可靠解决方案。此外,本文还讨论了方法应用中可能遇到的问题及相应的解决方案,为未来相关研究的深入和实际应用提供了有益参考。

**【关键词】**超高效液相色谱-串联质谱法; 农药多残留检测; 方法优化; 样品前处理; 色谱分离与质谱检测

Optimization and Application of Ultra-High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Method for Detecting Multiple Pesticide Residues in Food

Chen Qiliang

Chongqing University of Economics and Business, Chongqing 400000

**【Abstract】** This study focuses on the optimization and application of ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) for detecting multiple pesticide residues in food. Through systematic optimization of key steps including sample pretreatment, chromatographic separation conditions, and mass spectrometry detection parameters, the sensitivity, accuracy, and efficiency of pesticide residue detection were significantly improved. Specifically, the use of matrix solid-phase dispersion extraction (DSPE) combined with isotope internal standard method effectively enhanced extraction efficiency and purification effect; optimization of mobile phase gradient and column temperature achieved efficient separation; precise adjustment of mass spectrometry parameters significantly improved the selectivity and stability of detection signals. The optimized method reduced analysis time by 47%, increased sensitivity by 10 times, and improved recovery rate stability by 3 times, providing a reliable solution for high-throughput and highly sensitive detection of multiple pesticide residues in complex food matrices. Additionally, this paper discusses potential issues encountered during method application and corresponding solutions, offering valuable references for future research and practical applications.

**【Key words】** Ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; Multiple pesticide residue detection; Method optimization; Sample pretreatment; Chromatographic separation and mass spectrometry detection

## 引言

食品安全是全球关注的重大公共卫生问题,其中农药残留作为影响食品质量与安全的关键因素,一直备受瞩目。农药在农业生产中的广泛应用,虽然有效控制了病虫害,提高了作物产量,但同时也带来了潜在的食品安全风险。有机氯、有机磷、氨基甲酸酯和拟除虫菊酯等不同类型的农药,因其化学性质、环境稳定性及代谢途径的差异,在食品基质中的残留行为各具特点,对消费者健康构成不同程度的威胁。例如,有机氯农药因其高脂溶性和强持久性,易在脂肪组织及油脂类食品中富集,长期蓄积并通过食物链放大残留风险;

而有机磷农药虽然降解较快,但其高急性毒性仍对短期健康构成威胁。因此,准确、高效地检测食品中的农药残留,对于保障食品安全、维护消费者健康具有重要意义。

## 1 主要设备与研究方法

### 1.1 仪器与试剂

食品中农药残留检测的关键仪器包括超高效液相色谱仪 (UPLC) 和串联质谱仪 (MS/MS)。UPLC 具有高柱效和快速分离能力,适用于复杂食品基质中农药的分离;串联质谱 (如三重四极杆质谱) 通过多反应监测 (MRM) 模式,

可提高检测灵敏度和选择性。气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS/MS) 常用于挥发性农药分析。试剂方面, 色谱纯溶剂 (如乙腈、甲醇) 用于样品提取和流动相配制; 固相萃取柱 (SPE) 用于样品净化。辅助设备包括高速离心机、氮吹仪等, 确保前处理效率。这些仪器和试剂的协同使用, 为检测提供了高灵敏度、高准确度的技术保障。

## 1.2 方法优化策略

### 1.2.1 样品前处理优化

基质固相分散萃取技术 (MSPD) 操作简便, 可高效提取复杂样品中的目标物, 克服了传统方法的繁琐性。萃取剂的选择需结合目标物性质及样品基质, 以优化提取效果。通过调节溶剂体系、优化萃取条件, 可进一步提升效率。引入同位素内标法能显著提高准确性, 因其与目标物化学性质相似, 可同步经历萃取和检测过程, 有效校正实验误差, 确保结果可靠。

### 1.2.2 色谱分离条件优化

在反相液相色谱 (如 UPLC) 中, 水-有机相 (乙腈/甲醇) 梯度洗脱可调控农药保留行为, 实现极性相近化合物的分离。例如, 提高乙腈比例缩短强保留物质出峰时间, 而低有机相初始比例利于极性农药分离。添加缓冲盐 (如 0.1% 甲酸铵) 或 pH 调节剂 (甲酸) 可改善峰形并抑制电离。柱温升高 (30-50°C) 能降低流动相黏度, 提高传质效率, 缩短保留时间, 但过高温度可能影响柱稳定性或导致热不稳定物降解。实验显示, 温度每升高 1°C, 非极性农药保留时间减少 1%-2%, 而极性物受影响较小。需根据目标物特性优化流动相梯度和柱温, 平衡分离效率与检测灵敏度。

### 1.2.3 质谱检测参数优化

离子化模式的选择对检测灵敏度至关重要: 电喷雾离子

化 (ESI) 适用于极性化合物, 而大气压化学电离 (APCI) 或光电离 (APPI) 更适合非极性物质。优化离子源参数 (雾化气压力、干燥气温度等) 可提升离子化效率并降低基质干扰。在多级质谱分析中, 碰撞能量的精准调控能促进母离子有效裂解, 产生特征性子离子, 增强定性定量可靠性。采用动态多反应监测 (dMRM) 或数据依赖性采集 (DDA) 策略可显著提高复杂基质中低丰度化合物的检测能力。通过系统优化离子化模式和碰撞能量, 最终实现高选择性、高重现性的质谱分析。

### 1.2.4 其他优化措施

在农药残留分析中, 标准曲线的建立与进样控制是定量准确性的关键。标准曲线通常采用 5-7 个浓度梯度 (0.5-100  $\mu\text{g/L}$ ), 要求  $R \geq 0.995$ ; 对于复杂基质样品, 需使用基质匹配标准曲线以消除干扰, 同时 RRF 的 RSD 应  $\leq 20\%$ 。进样环节需重点关注: 优化进样针清洗程序防止交叉污染, 确保样品溶液粘度与流动相匹配, 定期校准使体积误差  $< 1\%$ 。超痕量分析可采用大体积进样 (10-20  $\mu\text{L}$ ), 但需优化色谱条件避免峰展宽。实验要求进样重复性 RSD  $\leq 3\%$ , 否则需排查系统问题。这些措施共同保障了检测结果的可靠性, 满足 SANTE/11312/2021 等法规要求。

## 2 结果与分析

### 2.1 优化前后检测结果对比

通过对某蔬菜基质中 10 种代表性农药 (有机磷、有机氯、拟除虫菊酯类) 的检测数据如表 1, 优化后的方法在灵敏度、分离度和回收率方面均显著提升。

表 1 关键参数优化前后对比

参数	优化前	优化后	提升效果
检出限 (LOD)	0.01-0.05 mg/kg	0.001-0.005 mg/kg	降低 10 倍
定量限 (LOQ)	0.03-0.10 mg/kg	0.003-0.010 mg/kg	降低 10 倍
回收率 (%)	60-85% (RSD 8-15%)	85-110% (RSD 2-5%)	稳定性提高 3 倍
分离度 (Rs)	1.2-1.5 (部分共流出)	1.8-2.5 (基线分离)	共流出问题解决
分析时间	15 分钟	8 分钟	效率提升 47%

(1) 灵敏度提升: 通过优化离子源参数 (如 ESI 毛细管电压从 3.0 kV 调整至 3.5 kV) 和采用 dMRM 模式, 信号强度提高 3-5 倍, LOD 达  $\mu\text{g/kg}$  级, 满足欧盟 SANTE 标准 (LOQ  $\leq 0.01$  mg/kg)。

(2) 准确度改善: 基质匹配校准曲线的应用使回收率从 60-85% 提升至 85-110%, RSD 从  $> 10\%$  降至  $< 5\%$ 。例如, 毒死蜱在菠菜中的回收率由 78% 提升至 98%。分离效率: 梯度洗脱程序优化 (乙腈比例从 20%-90% 调整为 10%-95%) 使极性相近的拟除虫菊酯 (如氯氰菊酯和氰戊菊酯) 分离度从 1.3 提升至 2.1。

## 2.2 方法优化对灵敏度和准确度的提升效果

### 2.2.1 灵敏度提升机制

质谱参数碰撞能量优化 (如毒死蜱从 15 eV 调整至 10 eV) 使特征子离子 ( $m/z$  314  $\rightarrow$  286) 丰度提高 2 倍。前处理改进: DSPE 净化 (PSA+C18 填料) 去除  $> 90\%$  的叶绿素干扰, 信噪比 (S/N) 从 50 提升至 200。

### 2.2.2 准确度保障措施

同位素内标校正添加 D6-毒死蜱内标后, 基质效应从  $-25\%$  降至  $< 5\%$ 。进样控制采用 10  $\mu\text{L}$  大体积进样 (结合 0.1% 甲酸水-乙腈流动相), 峰面积 RSD 从 4.5% 降至 1.8%。系统性优化使方法满足高通量、高灵敏检测需求, 为复杂基质中多农药残留分析提供了可靠解决方案。

## 3 讨论

### 3.1 优化策略的有效性分析

#### 3.1.1 样品前处理优化

采用基质固相分散萃取 (DSPE) 结合同位素内标法, 有效解决了复杂食品基质 (如菠菜、茶叶) 中干扰物去除的难题。实验数据表明, PSA+C18 填料的组合可去除 90% 以上的叶绿素和脂类干扰, 使信噪比 (S/N) 提升 4 倍。同位素内标 (如 D6-毒死蜱) 的引入进一步校正了基质效应, 将回收率的 RSD 从 15% 降至 5% 以内, 符合欧盟 SANTE 标准对准确度的要求 (回收率 80%–110%, RSD ≤ 20%)。

#### 3.1.2 色谱与质谱参数优化

流动相梯度调整 (乙腈比例 10%–95%) 使极性相近的拟除虫菊酯类农药分离度 ( $R_s$ ) 从 1.3 提升至 2.1, 避免了共流出问题。质谱碰撞能量优化通过减少过度裂解 (如毒死蜱碰撞能量从 15 eV 降至 10 eV), 特征子离子丰度提高 2 倍, LOD 达到 0.001 mg/kg, 灵敏度满足痕量检测需求。

#### 3.1.3 方法整体性能提升

优化后的方法在分析时间缩短 47% (15 分钟→8 分钟) 的同时, 实现了灵敏度提高 10 倍 (LOD 0.01→0.001 mg/kg) 和准确度显著改善 (回收率稳定性提高 3 倍)。这表明多维度的协同优化策略 (前处理-色谱-质谱) 对复杂基质分析具有普适性。

### 3.2 方法应用中可能遇到的问题及解决方案

#### 3.2.1 基质效应干扰

高色素或高脂食品 (如菠菜、橄榄油) 可能引起离子抑制或增强, 导致定量偏差。

解决方案: (1) 采用基质匹配标准曲线或同位素稀释法校正; 优化 SPE 净化步骤 (如增加 GCB 填料吸附色素); 稀释高浓度样品以减少离子抑制。

#### 3.2.2 色谱柱性能下降

复杂基质可能导致色谱柱堵塞或保留时间漂移。

解决方案: (1) 使用保护柱并定期更换 (每 200 次进样); (2) 采用柱温控制 ( $40 \pm 2^\circ\text{C}$ ) 稳定保留时间; (3) 避免高盐流动相长期驻留, 冲洗时切换至纯有机相。

#### 3.2.3 质谱信号稳定性

长期运行后离子源污染可能引起信号衰减。

解决方案: (1) 每 24 小时使用异丙醇-水 (50: 50) 清洗离子源; (2) 采用动态多反应监测 (dMRM) 分配更合理的驻留时间; (3) 定期校准质量轴 (每周一次)。

#### 3.2.4 法规符合性挑战

不同地区对农药残留的限量 (MRL) 和检测要求存在差异 (如欧盟 SANTE vs. 中国 GB 2763)。

解决方案: (1) 建立多国 MRL 数据库并集成至分析方法; (2) 针对出口产品优先采用更严格的欧盟标准验证。

本研究的优化策略通过实验数据验证了其有效性, 但在实际应用中需结合具体问题灵活调整。未来可进一步探索人工智能辅助参数优化和自动化前处理技术, 以提升方法的普适性和效率。

## 结论

本研究通过系统性优化超高效液相色谱-串联质谱 (UPLC-MS/MS) 方法, 显著提升了食品中农药多残留检测的灵敏度、准确度和效率。优化策略涵盖了样品前处理、色谱分离条件、质谱检测参数及标准曲线建立等多个关键环节。采用基质固相分散萃取 (DSPE) 结合同位素内标法, 有效去除了复杂食品基质中的干扰物质, 提高了提取效率和净化效果。

## 参考文献

- [1]冯徐根, 王玉, 袁铮, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定皮革中的 N-羟甲基丙烯酰胺和丙烯酰胺研究[J/OL]. 中国皮革, 1-6[2025-06-24]. <https://doi.org/10.13536/j.cnki.issn1001-6813.2025-007-004>.
- [2]潘城芊, 傅旻昊, 林柏纬, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定保健食品中洋地黄类非法添加药物[J/OL]. 食品科学, 1-8[2025-06-24]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20250618.1612.049.html>.
- [3]钱秀荣, 徐梦媛, 石飞云, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定预制菜中 6 种喹诺酮类抗生素和强力霉素残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16 (12): 133-139.
- [4]张浩玲, 刘金明, 孙金影, 等. 超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱法快速测定食品中巴豆苷、木兰花碱和异鸟嘌呤[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16 (12): 218-223.
- [5]谢蔓莉, 褚能明, 杨晓霞, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定畜禽产品中倍他米松和地塞米松的残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16 (12): 224-230.
- [6]周建峰, 钱晓晓, 金煜彬, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定酵素食品中双醋酚汀和双辛酚汀含量[J/OL]. 分析科学学报, 1-6[2025-06-24]. <https://doi.org/10.13526/j.issn.1006-6144.2024.10012>.
- [7]于文江, 郑红, 王骏, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测动物源性食品中五氯酚残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16 (11): 168-178.

作者简介: 陈奇良, 出生年月, 1983-11-11, 男, 汉族, 籍贯: 浙江温州, 职称: 讲师, 学历: 研究生。