

doi: 10.12452/j.fxcxb.26041802

基于孢粉素净化材料结合液相色谱-四极杆-飞行时间质谱快速测定4种热带果蔬中8种极性农药

吴兴强¹, 常巧英¹, 魏 静^{2*}, 仝凯旋¹, 谢瑜杰¹, 范春林¹, 陈 辉^{1*}

(1. 中国质量检验检测科学研究院, 北京 100176; 2. 海南省检验检测研究院 国家市场监督管理总局重点实验室 (热带果蔬质量与安全), 海南 海口 570314)

摘要: 该研究将孢粉素净化材料(S-Pollen)与自组装针头式固相萃取(Needle-SPE)前处理技术相结合, 建立了检测香蕉、芒果、莲雾和水芹4种热带果蔬样品中草甘膦、草铵膦等8种极性农药的液相色谱-四极杆-飞行时间质谱(LC-Q-TOF-MS)方法。在最优条件下, 所有化合物的线性关系良好, 相关系数(r^2)均大于0.99, 定量下限(LOQ)为10~50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。在1、2和10倍LOQ添加水平下, 8种化合物的回收率为73.3%~116%, 相对标准偏差(RSD, $n=6$)均不大于8.0%, 日内精密度 $\leq 4.1\%$, 日间精密度 $\leq 7.0\%$ 。该方法成功用于20批市售热带果蔬样品检测, 检出4种极性农药, 残留量为37.4~91.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。该方法在灵敏度、准确度和选择性上具有优势, 可满足果蔬样品中极性农药的定量分析要求。

关键词: 极性农药; 液相色谱-四极杆-飞行时间质谱; 孢粉素净化材料; 针头式固相萃取; 热带果蔬

中图分类号: O657.7; TS207.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)10-0001-09

Rapid Detection of Eight Polar Pesticides in Four Tropical Fruits and Vegetables Using Sporopollenin-based Purification Materials and Liquid Chromatography-Quadrupole-Time-of-flight Mass Spectrometry

WU Xing-qiang¹, CHANG Qiao-ying¹, WEI Jing^{2*}, TONG Kai-xuan¹, XIE Yu-jie¹,
FAN Chun-lin¹, CHEN Hui^{1*}

(1. Chinese Academy of Quality and Inspection & Testing, Beijing 100176, China; 2. Key Laboratory of Tropical Fruits and Vegetables Quality and Safety, State Administration for Market Regulation, Hainan Academy of Inspection and Testing, Haikou 570314, China)

Abstract: Polar pesticides significantly influence agricultural production, with herbicides such as glyphosate being among the most widely used pesticides in China. The widespread use of these polar pesticides in the agricultural and non-agricultural sectors has led to the accumulation of their active ingredients and metabolites in water bodies, soil, crops, food, and even living organisms. Because of their unique structural characteristics, highly polar pesticide residues exhibit virtually no retention on reverse-phase chromatography columns, thereby posing certain analytical challenges. Therefore, a simple, rapid, and sensitive method to detect multiple residues of highly polar pesticides is urgently required. In this study, an effective pretreatment method was developed to detect eight polar pesticides in mangoes, bananas, wax apples, and water celery. Accelerated solvent extraction (ASE) was employed to prepare pollen-based purification material (S-Pollen) with hydrophilic adsorption capabilities. Subsequently, the spore powder purification material was characterized using electron microscopy and infrared spectroscopy. The results indicated that a unique combination of chemical functional groups formed during the preparation of the spore powder material, and the material met the requirements for subsequent validation. This study innovatively combines spore powder purification materials with self-assembled needle-type SPE (Needle-SPE) for sample preparation. The experimental

收稿日期: 2026-04-18; 修回日期: 2026-08-13

基金项目: 中国检科院基本科研业务费项目(2022JK05); 重点实验室2025年基础应用研究课题(KF-2025004)

* 通讯作者: 魏 静, 硕士, 正高级工程师, 研究方向: 食品检验及研究, E-mail: Weijing0128@126.com
陈 辉, 博士, 研究员, 研究方向: 农产品质量安全检测, E-mail: ciquhuichen@163.com

parameters affecting extraction efficiency were optimized and applied to fruit and vegetable matrix samples. The experimental results indicate that the S-Pollen- (Needle-SPE) method can effectively reduce the use of organic solvents while saving time and labor costs. The combination of the S-Pollen- (Needle-SPE) pretreatment technique with liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight mass spectrometry demonstrated good precision (intra-day precision $\leq 4.1\%$, inter-day precision $\leq 7.0\%$) and high sensitivity (limit of quantification (LOQ): $10\text{--}50\text{ }\mu\text{g/kg}$). Validation results demonstrated excellent linear relationships ($r^2 > 0.99$) for the eight compounds within their respective linear ranges. The mean recoveries of the eight compounds at 1-, 2-, and 10-fold LOQ spiking levels were 73.3%–116%, with relative standard deviations ($n=6$) less than 8.0%. This method was successfully applied to analyze 20 batches of commercially available tropical fruit and vegetable samples, with residues of four polar pesticides detected in the matrices at concentrations ranging from 37.4 to 91.2 $\mu\text{g/kg}$. Thus, the pretreatment method offers advantages in sensitivity, accuracy, and selectivity, thereby serving as a reference for samples from other fruit and vegetable matrices.

Key words: polar pesticides; LC-Q-TOF-MS; S-pollen; Needle-SPE; tropical fruits and vegetables

农药虽能显著提高农业生产效率,但可能导致水源、土壤和农产品污染,并对人体健康与生态环境构成潜在风险^[1-5]。因此,一些组织和地区已开展农药残留监测,并制定了相应的最大残留限量(MRL)^[6-7]。现有高通量质谱方法可有效监测常规农药残留,但对强极性农药的检测仍存在局限^[8]。国内最常见的强极性农药主要为草甘膦和草铵膦等,它们也是我国使用量较大的除草剂之一^[9]。这类极性农药的广泛应用,使得其母体及代谢物可在各类环境介质(如水体、土壤)与生物链环节(农作物、食用农产品乃至生物体内)中被检出^[10-11]。我国《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》(GB 2763-2026)对食用农产品中草甘膦、草铵膦等农药制定了MRL^[12]。然而,草甘膦等极性农药(膦酸类化合物)因极性极强、水溶性高、无特征紫外吸收,且含有氨基、羧基和膦酸基等多个可电离基团,在常规反相色谱上难以保留,与多数极性内源性物质及结构类似物难以分离^[13-15]。因此,急需建立一种针对强极性农药的简便、快速、灵敏的多残留检测方法。

热带果蔬具有较高的营养价值,例如香蕉富含淀粉及糖分,芒果含较多果胶与纤维,莲雾果肉疏松含水量极高,水芹粗纤维含量较多,不同品种之间的基质差异较大对极性农药检测带来一定干扰^[16]。多残留样品处理方法(如QuEChERS、mini-Luke和液液萃取)对极性农药的回收率非常有限,需要采用特定的净化材料^[17-18]。目前,已证实有效的净化材料包括阳离子交换固相萃取材料(CAX)、混合型阴离子交换固相萃取材料(MAX)和聚苯乙烯-二乙烯基苯材料(HLB),但存在价格昂贵、稳定性欠佳等缺点。因此,急需针对草甘膦、草铵膦等强极性农药制备高效净化材料。强极性农药的检测多采用柱前衍生方法,但存在步骤繁琐、时效性差、资源浪费等问题^[19]。虽然文献报道了离子色谱法无需衍生即可灵敏分析极性农药,但方法存在兼容性差、适用范围窄等局限性^[20]。Sonia等^[21]利用亲水作用色谱质谱技术,测定了14种极性农药及其代谢物,证实了亲水作用色谱柱(HILIC)可以直接测定未衍生化的极性化合物及其代谢物。

当前国内针对热带果蔬基质中强极性农药残留的研究鲜有报道^[22]。Yang等^[14]报道了芒果样品中三乙膦酸铝的残留量为0.05~0.119 mg/kg, Zhang等^[23]监测了香蕉样品中草甘膦和草铵膦的残留量,但均未检出。为弥补热带果蔬基质中强极性农药残留检测空白,本文通过合成以植物孢粉为基底的净化材料,开发自组装针头式固相萃取(Needle-SPE)前处理技术,利用液相色谱-四极杆-飞行时间质谱(LC-Q-TOF-MS)技术实现复杂基质中8种强极性农药的快速筛查,以及时发现食品安全风险隐患,为生产安全、优质的食品提供技术支撑。

1 实验部分

1.1 设备与仪器

Agilent 1290-6550 液相色谱-四极杆-飞行时间质谱仪,具有双喷雾ESI源(美国Agilent公司); Milli-Q 超纯水系统(美国Millipore公司); N-EVAP112 氮吹仪(美国Organomation Associates公司); Sigma 3-30K 冷冻高速离心机(德国Sigma公司); KDC-40 台式离心机(中国中佳科学仪器有限公司);

旋涡混合器(中国上海靳澜仪器制造有限公司); MS204S 电子微量分析天平(瑞士 Mettler Toledo 公司); EDS X-MAX50 场发射扫描电镜(美国 FEI 公司); Nicolet-iS50 型傅里叶红外光谱仪(美国赛默飞公司); UNICUBE 元素分析仪(德国 Elementar 公司); ASAP 2460 比表面积分析仪(美国 Micromeritics 公司)。

1.2 化学品与试剂

8 种农药化合物标准品(纯度大于 98%, 天津 Alta Scientific 公司)。甲醇(色谱级, 上海安谱实验科技有限公司); 质谱级乙腈及甲酸(美国霍尼韦尔国际公司); 十八烷基键合硅胶(C_{18})填料(45~50 μm , 天津 Agela Technologies 公司); 石松孢子粉(中国上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。

1.3 标准溶液制备

准确称量每种标准品(10 ± 0.1 mg), 分别用甲醇、水或乙腈等溶剂进行溶解, 并定容至 10 mL 容量瓶中, 制备成 1 000 mg/L 的标准储备液, 置于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下遮光储存; 依据实验需求, 量取一定量的上述标准储备液, 使用对应的溶剂将标准溶液稀释至所需浓度, 即得标准工作液, 于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下遮光储存。

1.4 实验方法

1.4.1 孢粉素净化材料(S-pollen)的合成 孢粉素的制备参照本课题组前期专利(ZL202310997864.4)^[24], 具体制备过程如下: 将石松孢粉进行筛选并去除杂质, 取 100 g 石松孢子用 167 mL 甲醇浸润; 在 34 mL 萃取池底部附上一片垫片(直径 30.0 mm), 拧紧萃取池。准确称取甲醇浸润的石松孢子样品 16.5 g, 从萃取池顶部加入到 34 mL 萃取池中, 上层加垫片后拧紧池帽。剩余石松孢子填充到其他萃取池中, 以实现批量处理。以甲醇为萃取溶剂, 在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 10.34 MPa 条件下静态萃取 5 min, 重复萃取 2 次。之后以相当于萃取池体积 60% 的甲醇进行淋洗, 并采用氮气吹扫, 将全部提取液收集至 250 mL 收集瓶中, 弃去全部提取液。收集萃取后的孢粉素粗制品。将孢粉素粗制品按如下步骤洗涤: 配制 1 000 mL 乙腈-水-甲酸(70:28:2, 体积比)混合溶液, 以其为洗涤溶剂分 4 次洗涤。最后, 将上述制备的孢粉素样品于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 12 h, 即得。

1.4.2 样品制备 热带果蔬样品均购于海南当地市场, 通过样品溯源信息选取市售成熟度一致的可食用部分, 每个品种取样质量为 1 000 g。为确保样品的代表性与均匀性, 称取约 200 g 样品用食品搅拌机研磨, 直至获得充分均质的粉碎物。所得匀浆样品密封后置于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下冷藏保存, 经验证, 30 d 内目标物稳定, 超期后需重新制备。向空白基质中加入适量标准溶液, 充分涡旋混匀后, 于室温避光静置过夜使其达到平衡, 即得加标样品。

提取: 将 5 g(精准至 0.01 g)均质样品放入 50 mL 聚丙烯离心管中, 管中加入 10 mL 1%(体积分数)甲酸甲醇溶液及 1 颗陶瓷均质子。在振荡器上振荡 10 min, 振荡频率为 250 r/min, 以 10 000 r/min 离心 10 min。取 2 mL 上清液, 氮气吹干, 用 1 mL 乙腈复溶。

净化: Needle-SPE 由 1 个 1 mL 空柱管、1 个接头、1 个压圈及 2 个筛板组成。空柱管中填充 S-pollen 400 mg。在操作前, 采用 3.0 mL 乙腈-水混合液(90:10, 体积比)和 2.0 mL 乙腈对 Needle-SPE 系统进行活化, 随后将 1.0 mL 浓缩提取液加入注射器内, 选择 1.0 mL 乙腈作为淋洗液, 1.5 mL 乙腈-水-甲酸(70:28:2)作为洗脱液。收集洗脱液, 氮气吹干后用 1.0 mL 乙腈-甲醇(10:90, 体积比)复溶, 待 LC-Q-TOF-MS 分析。

1.5 LC-Q-TOF-MS 分析

1.5.1 色谱条件 色谱柱: Poroshell HILIC-Z 色谱柱(2.1 mm $\times$ 150 mm, 2.7 μm); 柱温箱: $35\text{ }^{\circ}\text{C}$; 流动相: 0.1% 甲酸水溶液为 A 相, 乙腈为 B 相; 样品进样体积: 10 μL 。梯度洗脱程序: 0~1 min, 95% B; 1~2 min, 95%~20% B; 2~6 min, 20% B; 6~6.5 min, 20%~95% B; 6.5 min, 95% B; 保持 2 min; 流速为 0.5 mL/min。

1.5.2 质谱条件 离子源: Dual AJS ESI⁺; 采用具有负离子检测功能的全扫描模式。毛细管电压为 4 000 V。使用氮气作为雾化气(压力 0.14 MPa), 干燥气温度为 $325\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。鞘气参数: 流速 11.0 L/min, 温度 $375\text{ }^{\circ}\text{C}$; 干燥气流速 12.0 L/min; 碎裂电压 145 V; 质量扫描范围 m/z 50~300。在 All Ions MS/MS 工作模式下, 0 min 碰撞能量为 0 V, 至 0.5 min 时, 以 0 V 和 10 V 两种碰撞能量交替采集数据。

2 结果与讨论

2.1 S-pollen 的表征

净化材料的比表面积和颗粒均匀性在化合物吸附过程中的选择性和稳定性方面起着至关重要的作用。目前,孢粉素亲水材料制备已有文献报道^[25-26],本研究采用加速溶剂萃取(ASE)的方式批量获得具有亲水性吸附能力的孢粉素净化材料^[27]。

采用扫描电子显微镜(SEM)对S-pollen的形貌进行观察(见图1),结果显示其分散性良好,呈单分散特征和蜂窝状球形,粒径约为 $(29 \pm 0.5) \mu\text{m}$,表面保留疏松多孔性状,其BET比表面积为 $4.4160 \text{ m}^2/\text{g}$ 。此外,小颗粒材料更有利于结合或释放目标分子。未经处理天然石松孢粉的SEM图

如图1A3所示,细胞质内容物存于核心内;石松孢粉经ASE萃取后,显示出干净的空腔,如图1B3所示,细胞质、细胞核等杂质已去除。

对比天然石松孢粉和S-pollen的傅里叶变换红外光谱(FT-IR)(图2)可以看出,天然孢粉在 3007 cm^{-1} 处的振动是脂肪族中的C—H伸展振动,可能来自不饱和脂肪酸酯,经加速溶剂萃取处理后该振动的强度明显消失,表明这类物质被有效去除; 2926 、 2855 cm^{-1} 处的振动分别归因于亚甲基($-\text{CH}_2-$)中不对称和对称的C—H伸缩,化学处理未显著影响其振动强度; 1745 cm^{-1} 处的强烈振动是脂肪族酯基的C=O伸展,主要来自脂肪酸或脂类,经加速溶剂萃取处理后,该振动消失; 1713 cm^{-1} 处的振动是羰基(C=O)伸展振动,可能来自烷基酯或羧酸。 1657 cm^{-1} 处的振动属于孢粉素材料芳香环中的C=C振动, 1607 cm^{-1} 处的振动出现在所有石松属孢子光谱中。 997 cm^{-1} 处的振动归因于碳水化合物中的C—O—C伸缩,经加速溶剂萃取处理后完全消失。结果表明,在制备孢粉素材料的过程中形成了独特的化学官能团组合。

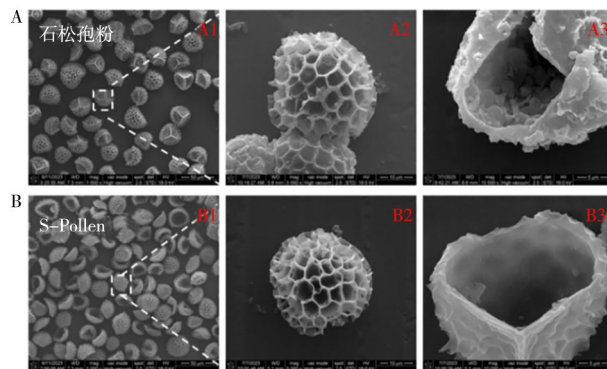


图1 石松孢粉(A)与S-pollen(B)样品的扫描电镜图
Fig. 1 Scanning electron microscope images of lycopodium spore powder(A) and S-pollen(B) samples
A1, B1: surface; A2, B2: cross-section; A3, B3: cavity

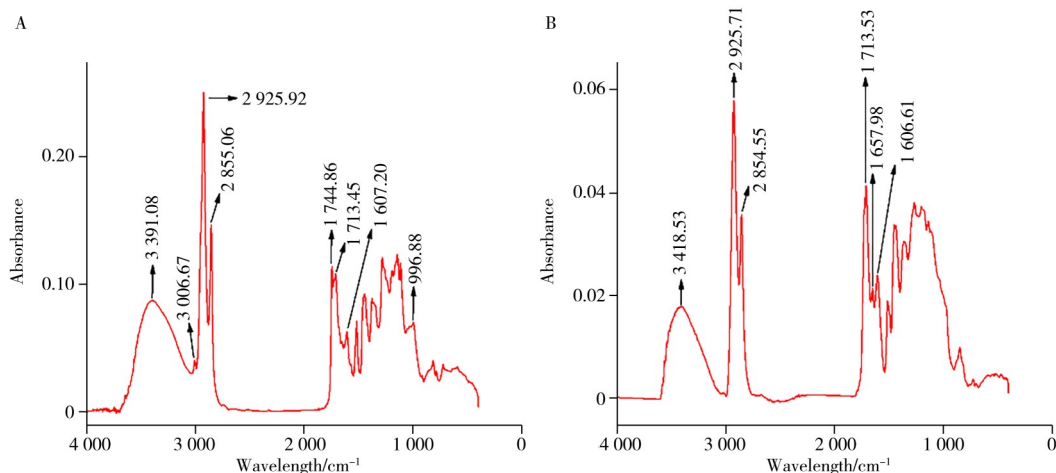


图2 天然石松孢粉(A)与孢粉素材料(B)的傅里叶变换红外光谱
Fig. 2 FT-IR spectra of lycopodium clavatum pollen(A) and S-pollen(B)

2.2 S-Pollen-(Needle-SPE)程序的优化

针对极性农药残留检测,植源性农产品的样品前处理首先参照欧盟 QuPPE 萃取程序^[28],选取1%甲酸甲醇(1:99,体积比)溶液作为提取溶剂对萃取方法进行了优化。考察了不同的上样方式,包括提取后直接上样和氮吹复溶上样。直接上样:将2.0 mL提取液(1%甲酸甲醇)直接加入到Needle-SPE装置中;氮吹复溶上样:将2.0 mL提取液(1%甲酸甲醇)在40℃水浴下氮气吹干,用1 mL乙腈复溶后上样。结果表明,氮吹复溶上样能够很好地体现S-Pollen对极性农药的吸附能力,所有目标化合物的回

收率均在80%~120%范围内。而直接上样时，酸化甲醇作为上样溶液展现出一定的洗脱性能，进而降低了材料的吸附性能。所以，最终选择将2.0 mL提取液氮气吹干后1.0 mL乙腈复溶上样。

吸附剂用量是影响Needle-SPE效率的另一关键参数。本研究对添加100、200、300、400、500 mg不同S-Pollen量的Needle-SPE装置进行了评估。结果表明，随着S-Pollen添加量增加，满足回收率的目标化合物数量增加，当使用400 mg吸附剂时，分析物保持稳定，未出现显著损失，8种化合物的回收率均满足70%~120%，当S-Pollen量进一步增加为500 mg时，N-乙酰草甘膦的回收率低于70%，实验结果进一步验证了S-Pollen的吸附特性^[25]。因此，为使所有极性农药达到最佳提取效率，选择S-Pollen用量为400 mg。

在Needle-SPE过程中，淋洗与洗脱阶段所用溶剂的体积亦属关键参数。根据文献调研，尽管不同植物源孢粉素的材质不同，但其主要成分是孢粉素，孢粉素主要通过其表面羟基与强极性分析物发生氢键作用。参考文献报道^[25-26, 29]，本文选择1.0 mL乙腈作为淋洗溶剂，1.5 mL乙腈-水-甲酸(70:28:2)作为洗脱溶剂。S-Pollen-(Needle-SPE)实验过程如图3所示。

2.3 仪器分析条件的优化

本研究考察了Hypersil GOLD HILIC(2.1 mm×100 mm, 1.9 μm)、UPLCR HSS T3(2.1 mm×100 mm, 1.8 μm)和Poroshell HILIC-Z(2.1×150 mm, 2.7 μm)色谱柱对8种极性农药的分离和保留效果。结果表明，GOLD HILIC柱和HSS T3柱的峰形不理想，峰展宽，拖尾严重。而HILIC-Z色谱柱主要应用于极性小分子物质的保留与分离分析，具有独特的HILIC固定相，可以很好地分离极性和带电的分析物。与GOLD HILIC柱和HSS T3柱相比，HILIC-Z色谱柱对草甘膦、草铵膦等极性农药的保留率更高，峰形更好(见图4)，本文选择该柱进行色谱分离。

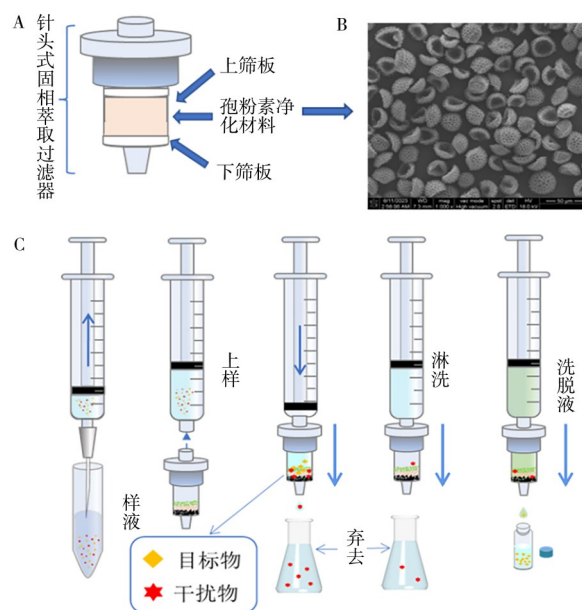


图3 Needle-SPE装置(A)、石松孢粉素的扫描电镜图像(B)和Needle-SPE净化过程(C)

Fig. 3 Needle-SPE device (A); surface morphology of S-pollen captured using scanning electron microscopy (B); process of Needle-SPE (C)

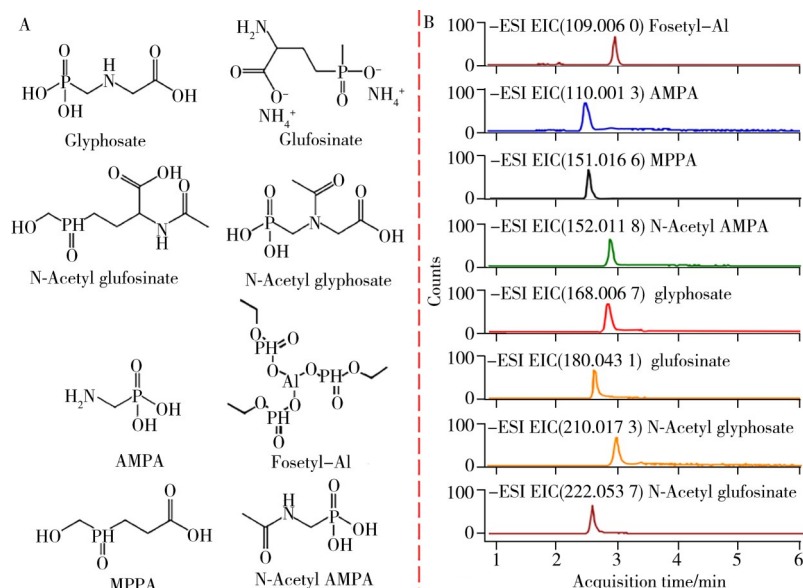


图4 8种极性农药的分子结构(A)与标准溶液(100 μg/L)的提取离子色谱图(B)

Fig. 4 Molecular structures of polar pesticides (A); extracted ion chromatograms of a standard solution (100 μg/L) (B)

针对目标极性农药的电离规律,为实现理想的灵敏度与重复性,采用ESI⁻模式进行离子化。将0.1 mg/L的8种农药标准液以LC-Q-TOF-MS在 m/z 40~300 范围内进行全扫描,发现样品主要形成 $[M-H]^-$ 离子。根据总离子流图与提取离子流图确认保留时间,并以该离子作为母离子,开展子离子扫描参数优化。碰撞能量由5 eV递增至40 eV,以5 eV为步长,依据离子丰度与特征碎片离子确定最优能量。综合全部化合物的离子丰度、响应强度和质量精度,选择最佳碰撞能为10 V。表1汇总了8种极性农药的分子式、色谱保留时间和特征离子等信息。

表1 8种极性农药的色谱质谱参数
Table 1 LC-Q-TOF-MS parameters for polar pesticides

No.	Compound	Chinese name	Formula	Adduct ion	Theoretical (m/z)	t_R /min	Fragment ion 1	Fragment ion 2
1	Glyphosate	草甘膦	C ₃ H ₈ NO ₅ P	$[M-H]^-$	168.006 7	2.88	61.988 4	149.996 2
2	Glufosinate	草铵膦	C ₅ H ₁₅ N ₂ O ₄ P	$[M-H]^-$	180.043 1	2.68	94.990 4	136.053 3
3	AMPA	氨甲基膦酸	CH ₆ NO ₃ P	$[M-H]^-$	110.001 3	2.42	44.998 2	61.988 4
4	Fosetyl-Al	三乙膦酸铝	C ₆ H ₁₈ AlO ₉ P ₃	$[M-H]^-$	109.006 0	2.99	62.964 1	80.974 7
5	N-Acetyl glufosinate	N-乙酰草铵膦	C ₇ H ₁₄ NO ₅ P	$[M-H]^-$	222.053 7	2.68	59.013 9	178.063 9
6	N-Acetyl glyphosate	N-乙酰草甘膦	C ₅ H ₁₀ NO ₆ P	$[M-H]^-$	210.017 3	3.10	149.996 2	192.006 7
7	MPPA	3-(甲基膦基)丙酸	C ₄ H ₉ O ₄ P	$[M-H]^-$	151.016 6	2.66	133.006 0	107.026 7
8	N-Acetyl AMPA	N-乙酰氨甲基膦酸	C ₃ H ₈ NO ₄ P	$[M-H]^-$	152.011 8	2.94	110.001 3	134.001 3

2.4 方法验证

2.4.1 基质效应评价 基质效应(ME)反映了共提取物对检测信号的干扰程度。本实验在0.01~2 mg/kg 范围内配制基质及溶剂标准溶液,构建了8种目标农药的校准曲线。基质效应值按下式计算: $ME = (\text{Slope}_{\text{matrix}}/\text{Slope}_{\text{solvent}} - 1) \times 100\%$ 。当 $|ME| \leq 20\%$ 时基质效应较弱, $|ME|$ 在20%~50%之间为中等基质效应,而 $|ME|$ 超过50%则属于强基质效应。4种果蔬基质中8种极性农药的基质效应分别为:香蕉-62%~-32%;芒果-59%~-6%;莲雾-64%~-4%;水芹-61%~-10%。在4种基质中,8种目标农药均呈现基质抑制效应,而香蕉中极性农药呈现明显的中等或强基质效应,可能与香蕉中较高的糖类和淀粉含量有关。本研究采用基质匹配标准溶液,以减少基质对分析物测定的干扰。

2.4.2 方法线性与定量下限 制备4种热带果蔬空白基质标准溶液(0.01~2 mg/kg),在最佳实验条件下进行测定。结果表明,8种极性农药的线性关系良好,相关系数(r^2)为0.990 8~0.999 9。以符合要求的回收率和精密度判定目标化合物的最低添加浓度水平(回收率在70%~120%范围内,对应的相对标准偏差(RSD) $\leq 20\%$),确定8种化合物在芒果、香蕉、莲雾和水芹中的定量下限(LOQ)为10~50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (见表2)。该方法检测灵敏度较高,可满足果蔬样品分析的需要。

表2 8种极性农药的线性参数、线性范围与定量下限

Table 2 Information on linear correlation coefficients, linear ranges, and LOQ for eight polar pesticides

No.	Compound	Mangoes			Bananas			Wax apple			Water celery		
		LOQ/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Linear range/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	r^2	LOQ/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Linear range/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	r^2	LOQ/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Linear range/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	r^2	LOQ/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Linear range/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	r^2
1	Glyphosate	50	50~2 000	0.990 8	50	50~2 000	0.999 8	50	50~2 000	0.992 2	50	50~1 000	0.999 3
2	Glufosinate	50	50~2 000	0.991 5	50	50~2 000	0.995 4	50	50~2 000	0.998 9	50	50~1 000	0.999 5
3	AMPA	50	50~2 000	0.998 4	50	50~2 000	0.995 1	50	50~2 000	0.992 6	50	50~1 000	0.994 4
4	Fosetyl-Al	50	50~2 000	0.992 8	50	50~2 000	0.993 8	10	10~2 000	0.994 4	50	50~1 000	0.994 3
5	N-Acetyl glufosinate	10	10~2 000	0.996 2	50	50~2 000	0.998 0	10	10~2 000	0.998 8	50	50~1 000	0.998 3
6	N-Acetyl glyphosate	50	50~2 000	0.998 0	10	10~2 000	0.999 5	10	10~2 000	0.996 4	10	10~1 000	0.998 3
7	MPPA	50	50~2 000	0.997 7	10	10~2 000	0.998 4	10	10~2 000	0.999 1	50	50~1 000	0.997 9
8	N-Acetyl AMPA	50	50~2 000	0.995 1	10	10~2 000	0.999 4	10	10~2 000	0.994 6	50	50~1 000	0.999 9

2.4.3 回收率与精密度 选取空白基质样品进行加标回收率测试,设定加标水平为1、2和10倍LOQ,各水平进行6次平行实验。由表3可知,8种目标化合物在4种果蔬基质中的回收率为73.3%~116%, $RSD \leq 8.0\%$ 。该方法的准确度及精密度符合方法学验证要求,能够用于实际样品中极性农药的准确定量。

表3 果蔬基质中 8 种极性农药的加标回收率和相对标准偏差(n=6)

Table 3 Spiked recoveries and relative standard deviations of eight polar pesticides determined in fruits and vegetables(n=6)

No.	Compound	Mangoes			Bananas			Wax apples			Water celery		
		Recovery/(% (RSD/%))			Recovery/(% (RSD/%))			Recovery/(% (RSD/%))			Recovery/(% (RSD/%))		
		1× LOQ	2× LOQ	10× LOQ	1× LOQ	2× LOQ	10× LOQ	1× LOQ	2× LOQ	10× LOQ	1×LOQ	2× LOQ	10× LOQ
1	Glyphosate	109 (5.5)	97.7 (1.2)	88.6 (4.8)	104 (3.5)	95.5 (0.60)	87.2 (1.7)	100 (3.0)	101 (1.7)	102 (2.4)	102 (3.9)	100 (4.3)	92.4 (3.2)
2	Glufosinate	90.2 (1.9)	98.7 (4.8)	95.1 (3.5)	114 (4.7)	107 (3.8)	91.1 (1.3)	108 (1.6)	104 (4.3)	103 (1.4)	104 (4.0)	99.5 (3.4)	85.1 (3.0)
3	AMPA	83.0 (1.7)	93.8 (1.8)	101 (1.3)	76.0 (2.9)	83.7 (2.8)	91.4 (3.3)	73.3 (8.0)	96.4 (4.5)	90.6 (0.40)	109 (6.8)	98.1 (3.3)	87.7 (2.0)
4	Fosetyl-Al	111 (7.3)	97.8 (4.4)	95.3 (1.2)	87.0 (0.80)	96.8 (4.0)	101 (0.90)	85.8 (1.6)	100 (2.9)	93.5 (1.6)	100 (6.0)	101 (5.1)	82.9 (1.5)
5	N-acetyl Glufosinate	93.3 (2.4)	101 (1.8)	100 (5.3)	88.3 (5.8)	102 (4.2)	86.4 (4.3)	83.6 (2.3)	102 (4.4)	103 (1.6)	101 (2.8)	94.5 (4.0)	89.3 (3.1)
6	N-acetyl glyphosate	113 (3.4)	104 (4.1)	103 (0.90)	99.4 (6.6)	92.0 (5.4)	97.4 (2.7)	91.2 (4.6)	99.1 (3.1)	91.1 (0.20)	116 (3.0)	113 (2.0)	101 (3.7)
7	MPPA	105 (4.6)	97.4 (1.0)	98.4 (0.40)	112 (2.7)	103 (2.4)	98.8 (1.0)	87.4 (4.4)	102 (2.2)	112 (7.1)	98.0 (4.4)	112 (4.1)	98.8 (1.2)
8	N-acetyl AMPA	111 (1.2)	95.6 (0.60)	87.5 (1.8)	91.7 (4.1)	96.7 (2.2)	83.7 (1.7)	96.9 (2.3)	99.1 (2.6)	91.5 (0.90)	94.7 (1.5)	104 (2.5)	99.7 (0.90)

对芒果空白样品进行 100 μg/kg 加标实验，样品采用本方法进行前处理和测定。结果显示，日内精密密度 RSD 在 0.40%~4.1% 范围内，日间精密密度 RSD 在 1.1%~7.0% 范围内。通过实验验证，该方法的重现性良好，精密密度结果满足方法学的评价标准。

2.5 与其他方法的比较

将本方法与文献报道的方法进行对比分析，结果如表 4 所示。在农药残留检测维度，本方法的灵敏度优于欧盟采用 QuPPe-PO-Method 结合液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)测定植源性食品中 10 种极性农药的方案(定量下限降低 50%)^[28]，同时与 Yang 等^[14]采用两步法溶剂提取结合 LC-MS/MS 检测芒果中 14 种极性化合物的方法灵敏度相当，但本方法的样品前处理步骤更简单，操作更简便。在分析检测速度方面，本方法的分析时间明显低于文献^[20,30-31]。值得注意的是，针对草甘膦等极性除草剂难分离和检测这一瓶颈，传统方法通常采用衍生化处理实现分析检测^[30,32]，而本方法通过优化 Needle-SPE 前处理步骤实现了该类化合物的有效提取，利用 LC-Q-TOF-MS 提供的高精确质量数据，极大降低了假阳性的出现，且 8 种目标物的回收率与精密密度满足痕量分析要求。此外，本方法应用 LC-Q-TOF-MS 非靶向数据采集方式，理论上可纳入更多数量和类别的极性污染物，为果蔬质量安全监测提供了可拓展的技术支撑。

表4 与已报道的植物源性食品中测定极性农药残留方法的对比

Table 4 Comparison of methods for determining polar pesticide residues in previously reported plant-based foods

Sample processing	Analytical method	Sample	Residue (quantities)	Analysis time/min	LOQ/(μg·kg ⁻¹)	Recovery/%	Ref.
Two-step extraction-SPE	LC-MS/MS	Mango	14	15	10~50	72.3~115	[14]
Solvent extraction	IC-Q-Orbitrap/MS	Fruits and vegetables	8	22	10	84.0~110	[20]
QuPPe-PO-Method(Freeze-out>90 min at -18℃)	LC-MS/MS	Food of plant origin	10	23	20~100	82.0~115	[28]
Derivative with FMOC Cl	LC-MS/MS	Food of plant origin	1	25	10	70.0~120	[30]
QuPPe-PO-Method	LC-MS/MS	Apple, mushrooms, grapefruit	3	18	10	84.0~120	[31]
Needle-SPE	LC-Q-TOF-MS	Tropical vegetables and fruits	8	6.5	10~50	73.3~116	本方法

*QuPPe-PO-Method: quick polar pesticide method for plant origin

2.6 果蔬样品分析

采用本方法对海南本地采集的 20 例果蔬样品(4 种果蔬×5 例样品)进行了分析，实际样品的典型提取离子色谱图(EIC 图)如图 5 所示。在 20 例果蔬样品中检测到 4 种目标农药，残留量为 37.4~91.2 μg/kg，

均未超出限量值要求(见表5)。与其他基质相比,香蕉的检出样品数相对较多,但均未超标,这也表明草甘膦类除草剂在当地种植体系中使用频率较高,或存在混药或复配使用等问题,值得关注。

表5 果蔬样品中8种极性农药的检出情况

Table 5 Detection of eight polar pesticides in fruit and vegetable samples

No.	Compound	Matrix	Detected quantity	Concentration range/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	GB 2763-2026 MRL/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
1	Glyphosate	Bananas, mango	3	37.4~40.5	100
2	Glufosinate	Bananas, wax apples	2	39.6~91.2	200
3	AMPA	/	/	/	/
4	Fosetyl-Al	/	/	/	/
5	N-Acetyl glufosinate	Mango	1	41.7	/
6	N-Acetyl glyphosate	/	/	/	/
7	MPPA	Bananas	1	52.4	/
8	N-Acetyl AMPA	/	/	/	/

/: no data

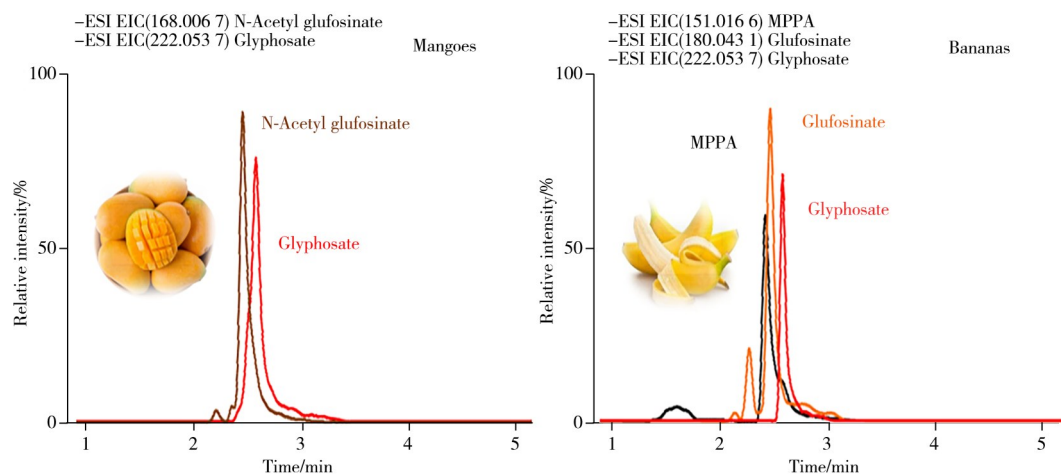


图5 实际样品的提取离子色谱图

Fig. 5 Ion chromatogram of actual sample extraction

3 结 论

本研究建立的 S-Pollen-(Needle-SPE) 前处理方法结合 LC-QTOF-MS, 可高效、准确测定4种热带果蔬中8种极性农药残留, 同时具有溶剂用量少、操作简便、精密度高等优势。该方法能够有效解决草甘膦、草铵膦等除草剂难分离的问题, 适用于基质复杂的果蔬样品, 具有良好的推广潜力。后续研究将进一步拓展检测农药种类, 优化材料与前处理流程, 以适配更广泛的果蔬及农产品样品, 并探索与自动化或在线检测系统的集成, 以实现更加高效、绿色和智能化的农药残留分析。

参考文献:

- [1] Liang Z, Mahmoud A A, Luo Z, Belwal T, Lin X, Xu Y, Wang L, Yang M, Qi M, Dong Y, Li L. *Food Chem.*, **2022**, 384: 132494.
- [2] Li C, Zhu H, Li C, Qian H, Yao W, Guo Y. *Food Chem.*, **2021**, 354: 129552.
- [3] Yang H, Zheng G, Qin G, Zhang Q, Zhang Z, Chen B, Qian H. *J. Hazard. Mater.*, **2025**, 489: 137676.
- [4] Li L W, Zhang W Q, Huang B, Wu M M, Gao W. *J. Instrum. Anal.* (李丽微, 张巍青, 黄保, 吴曼曼, 高伟. 分析测试学报), **2026**, 45(2): 382-389.
- [5] Li J, Huang H, Yang Y, Wang C, Zhang Q. *Sci. Total Environ.*, **2025**, 997: 180169.
- [6] Codex Alimentarius Committee on Pesticide Residues, Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues, **2021**.
- [7] NoRegulationEC)149/2008 Amending Regulation(EC) No. 396/2005 of the European Parliament and of the Council by Establishing Annexes II, III and IV Setting Maximum Residue Levels for Products Covered by Annex I thereto Official Journal of the European Communities. **2008**, 58: 1-56.
- [8] Pang G, Chang Q, Bai R, Fan C, Zhang Z, Yan H, Wu X. *Engineering*, **2020**, 6(4): 432-441.
- [9] Maggi F, Tang F H M, la Cecilia D, McBratney A. *Sci. Data*, **2019**, 6: 170.

- [10] Vicini J L, Jensen P K, Young B M, Swarthout J T. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, **2021**, 20: 5226–5257.
- [11] GB 2763–2026. National Food Safety Standard–Maximum Residue Limits for Pesticides in Food. National Standards of the People’s Republic of China(食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量. 中华人民共和国国家标准).
- [12] de Moraes Valentim J M B, Coradi C, Viana N P, Fagundes T R, Micheletti P L, Gaboardi S C, Panis C. *Foods*, **2024**, 13(11): 1697.
- [13] Zhang W, Zhu R Y, Chen T, Yang Z M, Yan J, Wang H Z. *Sci. Technol. Food Ind.* (张文, 朱仁愿, 陈婷, 杨志敏, 闫君, 王行智. 食品工业科技), **2021**, 42(11): 356–364.
- [14] Yang H, Geng Y, Lin S, Xu Y, Wang L, Peng Y, Xu Y, Liu X, He Z. *Food Chem.*, **2026**, 512: 148830.
- [15] González–Cruz A D, Anaya–Esparza L M, Valenzuela–Chavira I, Martínez–Esquivias F, Ruvalcaba–Gómez J M, Silva–Jara J M, Velázquez–Carriles C A, Balderas–León I, Arteaga–Garibay R I, Villagrán Z. *Appl. Sci.*, **2025**, 15(13): 6979.
- [16] Kaczyński P. *Food Chem.*, **2017**, 230: 524–531.
- [17] Kim Y, Lee J, Shin I S. *Sci. Rep.*, **2019**, 9: 10293.
- [18] Zhou Y, Zhao M, Meng Z, Wang Z, Men X, Li J, Li H, Yang J. *Microchim. Acta*, **2019**, 186: 486.
- [19] Rocío–Bautista P, Moreno–González D, Martínez–Piernas A B, García–Reyes J F, Molina–Díaz A. *Trends Environ. Anal. Chem.*, **2022**, 36: e00186.
- [20] Rajski Ł, Díaz G, Cutillas V, Fernández–Alba A R. *J. AOAC Int.*, **2018**, 101(2): 352–359.
- [21] Sonia H, Jonatan D, Hans M, André de K. *J. Chromatogr. A*, **2020**, 1625.
- [22] Wu T, Li B, Wu L. *J. Food Saf. Qual.* (伍婷, 李备, 吴龙. 食品安全质量检测学报), **2023**, 14(13): 117–125.
- [23] Zhang W, Yan J, Zhao B, Zhang X, Zhang J, Chen T. *Chin. J. Anal. Lab.* (张文, 闫君, 赵波, 张新中, 张婕, 陈婷. 分析试验室), **2025**, 44(4): 573–578.
- [24] Chinese Academy of Inspection and Quarantine. China Patent(中国检验检疫科学研究院. 中国专利), ZL20230997864.4. [2026–03–27].
- [25] Lu Q, Wu J, Yu Q, Feng Y. *J. Chromatogr. A*, **2014**, 1367: 39–47.
- [26] Li J, Cho H, Kwon S, Lee S. *Anal. Methods*, **2021**, 13: 1295–1301.
- [27] Andreu V, Picó Y. *Trends Anal. Chem.*, **2019**, 118: 709–721.
- [28] Anastassiades M, Kolberg D, Eichhorn E, Wachtler A, Benkenstein A, Zechmann S, Mack D, Wildgrube C, Barth A, Sigalov I, Görlisch S, Dörk D, Cerchia G I. *Food Plant Orig.*, **2024**, Version 12.3. Available online: https://www.quppe.eu/quppe_doc.asp [2025–12–29].
- [29] Lu Q, Zhao Q, Yu Q W, Feng Y. *J. Agric. Food Chem.*, **2015**, 63: 4771–4776.
- [30] GB 23200.108–2018. National Food Safety Standard. Determination of Glufosinate Ammonium Residue in Foods of Plant Origin. Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry. National Standards of the People’s Republic of China(食品安全国家标准 植物源性食品中草铵膦残留量的测定 液相色谱-质谱联用法. 中华人民共和国国家标准).
- [31] Amberger M A, Schröder M, Kuballa J, Jantzen E. *J. Chromatogr. A*, **2023**, 1687: 463631.
- [32] GB/T 23750–2009. National Food Safety Standard. Determination of Glufosinate Ammonium Residue in Plant Products–GC–MS Method. National Standards of the People’s Republic of China(食品安全国家标准 植物性产品中草甘膦残留量的测定 气相色谱-质谱法. 中华人民共和国国家标准).

(责任编辑：丁 岩)