

液质联用技术在食品农药残留检测中的应用研究

热沙来提·买买提江

伊犁科源检测技术有限公司, 中国·新疆 伊宁 835007

摘要: 液质联用技术作为一种高效的分析手段, 在食品农药残留检测领域展现出了显著的优势。本文旨在深入探讨液质联用技术在食品农药残留检测中的应用研究, 通过对其技术原理及特点的阐述, 进一步分析其在谷物、水果蔬菜、肉类和乳制品等不同食品类别中农药残留检测的具体应用要点。同时, 本文也指出了当前液质联用技术在应用过程中面临的主要问题, 如仪器设备成本高、样品前处理复杂以及质谱数据库覆盖不全等, 并针对这些问题提出了相应的解决建议, 以期为该技术在食品农药残留检测领域的更广泛应用提供参考。

关键词: 液质联用技术; 食品农药残留检测; 应用

Study on application of liquid chromatography-mass spectrometry in detection of pesticide residues in food

ReshaLaiti · MaiMaiTijiang

Yili Keyuan Testing Technology Co.,Ltd., China Xinjiang Yining 835007

Abstract: As an efficient analytical method, LC-MS has shown remarkable advantages in the detection of pesticide residues in food. The purpose of this paper is to deeply discuss the application of LC-MS in the detection of pesticide residues in food, and further analyze the specific application points of LC-MS in the detection of pesticide residues in different food categories, such as cereals, fruits and vegetables, meat and dairy products. At the same time, this paper also pointed out the main problems in the application of LC-MS technology, such as high equipment cost, complex sample pretreatment and incomplete coverage of mass spectrometry database, and put forward corresponding solutions to these problems, in order to provide reference for the wider application of this technology in the field of food pesticide residue detection.

Keywords: Liquid chromatography-mass spectrometry technology; Detection of pesticide residues in food; Applications

0 引言

液质联用技术, 作为一种结合了液相色谱的高分离能力与质谱的高灵敏度检测优势的分析手段, 近年来在食品农药残留检测领域得到了广泛的应用与研究。本文将从液质联用技术的原理及特点出发, 详细探讨其在不同食品类别中农药残留检测的具体应用, 并分析当前应用中存在的问题, 提出相应的解决建议, 以期为提升食品农药残留检测水平提供参考

1 液质联用技术概述

1.1 技术原理

液质联用(LC-MS)技术是将液相色谱(LC)的分离能力与质谱(MS)的定性和定量检测能力相结合的分析技术。其基本原理是样品通过液相色谱系统, 根据各组分在固定相和流动相之间的分配系数差异实现分离, 分离后的各组分依次进入质谱检测器。在质谱中, 组分分子在离

子源(如电喷雾离子源 ESI、大气压化学电离源 APCI 等)作用下被离子化, 生成带电荷的离子, 这些离子在质量分析器(如四极杆、离子阱、飞行时间等)中根据其质荷比(m/z)的不同进行分离, 最后由检测器记录离子信号, 得到质谱图。通过对质谱图的解析, 可以实现对目标化合物的定性鉴定(基于特征离子的质荷比、碎片离子信息等)和定量分析(基于特征离子的峰面积或峰高与浓度的线性关系)。

1.2 技术特点

1.2.1 高灵敏度

液质联用技术具有极高的灵敏度, 能够检测到食品基质中痕量甚至超痕量水平的农药残留。这主要得益于质谱检测器对目标离子的特异性识别和放大作用。例如, 采用选择离子监测(SIM)或多反应监测(MRM)模式时, 可以将检测限降低至纳克每千克(ng/kg)甚至皮克每千克

(pg/kg) 级别, 满足了当前对食品中农药残留限量日益严格的要求, 能够有效发现低浓度的农药污染情况。

1.2.2 高选择性

该技术的高选择性体现在能够从复杂的食品基质背景中准确识别和定量目标农药残留。液相色谱的分离作用首先减少了样品基质中干扰物的影响, 而质谱则通过精确的质荷比筛选以及多级质谱(如 MS/MS) 提供的特征碎片离子信息, 进一步排除了假阳性干扰。即使在目标物与其他化合物保留时间相近的情况下, 通过特征离子对的选择, 依然能够准确区分目标物, 大大提高了定性和定量结果的可靠性。

2 液质联用技术在食品农药残留检测中的应用要点

2.1 谷物中农药残留检测

2.1.1 样品前处理优化

提取溶剂选择: 针对谷物中极性差异较大的农药(如有机磷、氨基甲酸酯、拟除虫菊酯等), 常用乙腈-水体系(如乙腈: 水 = 80:20, 含 1% 乙酸)或酸化乙腈进行提取, 利用 QuEChERS 方法原理实现快速提取, 同时通过盐析(如加入无水硫酸镁和氯化钠)促进相分离, 减少水溶性杂质。

净化步骤强化: 采用分散固相萃取(d-SPE)净化, 根据目标农药性质选择吸附剂组合, 例如使用 N-丙基乙二胺(PSA)去除有机酸、糖类, 十八烷基硅烷(C18)去除脂类, 石墨化炭黑(GCB)去除色素和固醇类物质, 对于含硫代磷酸酯类农药需控制 GCB 用量(通常 <5%)以避免吸附损失。

基质效应控制: 谷物基质效应较强, 可通过基质匹配校准曲线、同位素内标校正(如添加 ^{13}C 标记的农药标准品)或稀释提取液(10-20 倍)降低基质干扰, 确保定量准确性。

2.1.2 色谱分离条件优化

色谱柱选择: 采用反相色谱柱(如 C18 柱, 100—150mm × 2.1mm, 1.8-3 μm), 流动相以水(含 0.1% 甲酸或 5mM 乙酸铵)和乙腈/甲醇为二元体系, 梯度洗脱程序需兼顾极性和非极性农药的分离, 例如初始 5% 有机相, 5min 内升至 95% 并保持 5min, 流速 0.3—0.4mL/min, 柱温 30—40°C。

峰形与保留时间控制: 对于碱性农药(如三嗪类), 可在流动相中加入 0.1% 氨水调节 pH, 改善峰形; 通过优化梯度斜率避免共流出, 确保目标物与基质干扰峰基线

分离。

2.1.3 质谱检测参数设置

离子源选择: 采用电喷雾离子源(ESI), 根据农药化学性质选择正离子(如有机磷、氨基甲酸酯)或负离子模式(如某些酸性除草剂), 对于极性较低的拟除虫菊酯可尝试大气压化学电离源(APCI)。

多反应监测(MRM)模式优化: 针对每种农药选择 2—3 对特征离子对(1 个母离子 + 2 个碎片离子), 优化碰撞能量(CE)和去簇电压(DP), 例如毒死蜱(母离子 355.9, 碎片离子 299.9/186.9, CE 分别为 15eV 和 30eV), 确保高灵敏度和特异性。

质量分辨率与扫描速度: 采用三重四极杆质谱时, 分辨率设置为单位质量数, 扫描速度 $\geq 1000\text{Da/s}$, 保证每个色谱峰至少有 10 个数据点, 满足定量要求。

2.1.4 方法验证与质量控制

线性范围与检出限: 目标农药在 1-100ng/mL 范围内建立校准曲线, 相关系数 $R^2 > 0.99$, 方法检出限(LOD)和定量限(LOQ)分别控制在 0.001—0.01mg/kg 和 0.003—0.03mg/kg, 满足国家标准(如 GB2763)要求。

回收率与精密度: 通过空白谷物基质加标实验(低、中、高 3 个水平, 如 0.01、0.05、0.1mg/kg), 确保回收率在 70%—120% 之间, 相对标准偏差(RSD) < 15% (n=6)。

阳性样品确证: 对疑似阳性样品, 通过保留时间匹配(偏差 < 0.1min)、特征离子对丰度比(与标准品偏差 < 20%)进行确证, 必要时采用高分辨质谱(如 Q-TOF)进一步验证化合物结构。

2.2 水果和蔬菜中农药残留检测

水果和蔬菜是农药使用量较大的作物, 直接关系到消费者健康。液质联用技术广泛应用于各类水果(如苹果、葡萄、草莓、柑橘等)和蔬菜(如叶菜类、根茎类、茄果类等)中多种农药残留的同时检测。例如, 可同时检测有机磷、有机氯、拟除虫菊酯、氨基甲酸酯等不同类别的农药。针对水果和蔬菜含水量高、基质相对复杂(含有色素、有机酸、维生素、多糖等)的特点, 常采用 QuEChERS(Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe)等前处理方法结合 LC-MS/MS 进行分析。该技术能够有效应对水果和蔬菜中农药残留水平低、基质干扰强的挑战, 为保障生鲜农产品安全提供了有力的技术支持。例如, 检测农药在质量浓度为 0.001~0.1mg/kg 范围内时, 仍能保持较高的准确度和精密度, 满足严格的限量要求。此外, 通过优化色谱

条件,如选择合适的色谱柱、流动相组成和梯度洗脱程序,可实现多种农药残留的良好分离,减少共流出物对检测的干扰。对于一些极性较强或热不稳定的农药,可采用衍生化技术或使用亲水作用色谱(HILIC)等特殊色谱模式,进一步拓展检测范围。

2.3 肉类和乳制品中农药残留检测

肉类和乳制品中的农药残留主要来源于动物饲料、养殖环境以及动物体对农药的富集。这些样品基质复杂,含有大量的蛋白质、脂肪、胆固醇等,对分析方法提出了更高要求。液质联用技术能够有效克服这些基质干扰,实现对肉类(猪肉、牛肉、鸡肉等)和乳制品(牛奶、奶酪、黄油等)中农药残留的检测。例如,可检测肉类中的有机氯农药、拟除虫菊酯类农药,以及乳制品中的某些除草剂和杀菌剂。前处理过程中,通常需要进行脱脂、去蛋白等步骤,如采用乙腈提取、正己烷脱脂、固相萃取净化等,再结合 LC-MS/MS 分析,可准确测定其中的农药残留量,保障动物性食品的安全。

3 液质联用技术在食品农药残留检测中应用存在的问题

3.1 仪器设备成本高

液质联用仪由高效液相色谱系统和质谱系统组成,其购置成本较高,尤其是高分辨率质谱仪(如 Q-TOF、Orbitrap)价格昂贵。此外,仪器的日常维护费用(如离子源的更换、真空泵油的更换、色谱柱的消耗等)和运行成本(如高纯气体、溶剂等)也较高。这使得一些中小型检测机构或经济欠发达地区的实验室难以承担,限制了该技术的普及和推广应用。

3.2 样品前处理复杂

食品样品基质多样且复杂,为了去除基质干扰、富集目标分析物,样品前处理过程往往较为烦琐。传统的前处理方法如液液萃取(LLE)、固相萃取(SPE)等操作步骤多、耗时较长,且需要使用大量有机溶剂,对操作人员的技能要求也较高。虽然 QuEChERS 等快速前处理方法有所发展,但对于某些复杂基质(如高脂肪、高蛋白样品),其净化效果仍有待提高,前处理过程仍是整个分析流程中的瓶颈,影响了检测效率。

3.3 质谱数据库覆盖不全

质谱数据库是液质联用技术进行定性分析的重要依据,包含了各种农药的标准质谱图、保留时间、特征离子对等信息。然而,目前现有的质谱数据库往往存在覆盖不全的问题,尤其是对于一些新型农药、农药代谢物以及一

些冷门农药,数据库中可能缺乏其相关信息。这导致在实际检测中,对于未知或数据库中未包含的农药残留,难以准确进行定性鉴定,可能造成漏检或误判,影响检测结果的准确性和全面性。

4 液质联用技术在食品农药残留检测中的应用建议

4.1 降低仪器设备使用成本

为降低液质联用技术的应用门槛,一方面,相关科研机构 and 仪器制造商应加大研发投入,开发性价比更高、维护成本更低的液质联用仪器,特别是针对中小型实验室的普及型设备。另一方面,可鼓励实验室之间的资源共享,建立区域性的分析测试中心,提高仪器的使用效率,通过资源整合来降低单个实验室的设备投入和运行成本。此外,政府部门可提供相应的政策支持和资金补贴,帮助有条件的实验室引进和更新设备。还可以通过开展技术培训与交流,提升实验室人员对液质联用技术的操作和维护能力,减少因操作不当导致的设备损耗和维修成本。

4.2 简化与自动化样品前处理方法

进一步研发和推广高效、快速、简便的样品前处理技术是提高液质联用检测效率的关键。应加强对现有前处理方法(如 QuEChERS)的优化和改进,提高其对复杂基质样品的净化效果和回收率。同时,大力发展自动化前处理设备,如自动固相萃取仪、在线固相萃取-液相色谱联用系统、分散固相萃取自动化装置等,减少人工操作,提高前处理的重复性和效率,降低人为误差。此外,探索无溶剂或少溶剂的前处理技术,如固相微萃取(SPME)、搅拌棒吸附萃取(SBSE)等,也是未来的发展方向。

4.3 健全质谱数据库

建立和完善一个全面、准确、动态更新的农药残留质谱数据库至关重要。相关部门应组织科研力量,系统收集和整理国内外已登记使用的农药及其代谢物的标准质谱信息,包括精确分子量、特征离子对、碰撞能量、保留时间等。同时,鼓励开展新型农药的质谱解析和数据库构建工作,及时将新出现的农药品种纳入数据库。此外,推动数据库的共享与标准化,建立统一的数据库平台,方便各实验室查询和使用,提高定性分析的准确性和可靠性,为食品农药残留检测提供更有力的技术支撑。

5 结语

综上所述,液质联用技术凭借其高灵敏度和高选择性,在食品农药残留检测领域展现出了巨大的应用潜力和价值。它不仅为食品安全监管提供了强有力的技术支持,

还有效保障了消费者的健康权益。未来,随着技术的不断进步和完善,液质联用技术有望在食品农药残留检测中发挥更加重要的作用。

参考文献:

[1] 李钰. 液质联用技术在农产品农残检测中的应用研究进展[J]. 世界热带农业信息, 2024,(01):86-89.

[2] 于海滨, 张培. 食品安全检测中液质联用技术的应用探究[J]. 食品安全导刊, 2022,(13):150-152.

[3] 周路明, 廖敏, 陈俊. 浅谈食品安全检测中液质联

用技术的价值[J]. 食品安全导刊, 2021,(29):119-120.

[4] 谭麟, 郭晓磊, 王圣博. 液质联用技术在食品安全检测内运用阐述[J]. 现代食品, 2021,(13):29-31.

[5] 杜锦旺. 气质联用和液质联用在农药残留检测中的应用[J]. 食品安全导刊, 2020,(18):140.

作者简介: 热沙来提·买买提江(1990.10-), 女, 维吾尔族, 新疆伊宁县, 中级工程师, 学士学位, 主要研究方向: 化工含制药。