

高分辨质谱在食品农药残留检测中的研究进展

赵喜梅 乔青青 陈 蕾 冯琳琳 罗 莉

河南省产品质量检验技术研究院 河南 郑州 450001

摘 要: 本文综述了高分辨质谱 (HRMS) 在食品农药残留检测领域的研究进展。文章概述了 HRMS 的技术原理, 重点分析了其高通量非靶向筛查、未知物结构解析及数据回溯等核心优势。探讨了该技术在植物源、动物源及加工食品检测中的具体应用, 并总结了 QuEChERS 等前处理技术的优化策略。研究表明, HRMS 技术能有效解决复杂基质干扰, 显著提升检测灵敏度与准确性, 为食品安全风险监测提供了强有力的技术支持。

关键词: 高分辨质谱; 食品检测; 农药残留; 非靶向筛查; 食品安全

引言: 随着食品安全标准的日益严格, 农药残留检测面临基质复杂化与残留痕量化的双重挑战。传统检测技术在未知物筛查方面存在局限, 难以满足全方位监管需求。高分辨质谱 (HRMS) 凭借超高分辨率与质量精度, 成为解决复杂食品基质中多残留检测难题的关键工具。本文旨在系统阐述 HRMS 的技术优势、在各类食品检测中的应用现状及前处理技术进展, 以期提升食品农药残留检测水平与保障公众饮食安全提供科学参考。

1 高分辨质谱技术概述

高分辨质谱 (HRMS) 是一种能将质量数相差万分之一甚至更小的离子精确区分的先进分析技术, 分辨率可达百万分之一 (ppm 级), 质量精度外标法优于 3ppm, 内标法优于 1ppm。其核心流程包含三步: 首先通过电喷雾电离 (ESI) 等离子源将样品分子转化为气相离子; 继而借助轨道阱 (Orbitrap)、傅里叶变换离子回旋共振 (FT-ICR) 或飞行时间 (TOF) 等高精度质量分析器, 依据质荷比 (m/z) 实现超精细分离; 最终由检测器记录信号并生成质谱图, 据此精确推导分子式、推测结构^[1]。该技术优势极为突出: 对复杂混合物中痕量组分具备极高灵敏度, 可检出 ppb 级别杂质; 与色谱联用后, 已成为药物代谢研究、蛋白质组学、代谢组学、环境污染物筛查及食品安全检测等领域不可替代的核心工具。近年来, 国产质谱加速突破——2024 年安益谱推出首台傅里叶变换静电阱高分辨质谱仪, 关键部件国产化率超 93%; 赛默飞 Orbitrap Astral Zoom 扫描速度提升 35%, 推动技术向更高通量、更智能化方向持续演进。高分辨质谱正从实验室利器走向产业基座, 深刻重塑着精准科学的分析边界。

2 高分辨质谱在农药残留检测中的技术优势

2.1 高通量非靶向筛查能力

传统农药残留检测多为靶向检测, 仅能筛查预设已知农药组分, 存在检测范围局限、筛查效率低的问题, 难以适配食品中多类别、未知农药污染的检测需求。高分辨质谱具备极强的高通量非靶向筛查能力, 无需提前设定目标化合物, 可一次性覆盖有机磷、拟除虫菊酯、氨基甲酸酯等数百种不同理化性质的农药组分。该技术依托超高扫描速度与宽质量检测范围, 可在单次样品检测中完成多类别、多浓度农药残留的同步筛查, 大幅缩短检测周期。同时, 非靶向筛查模式不受现有检测标准局限, 能够捕捉样品中新型农药、禁限用农药及代谢产物的信号, 有效弥补传统靶向检测的漏洞。在大批量食品抽检、市场风险排查工作中, 可高效完成批量样品的广谱风险筛查, 显著提升食品农药残留检测的全面性与工作效率。

2.2 未知物鉴定与结构解析

食品基质成分复杂, 农药残留常存在降解产物、同分异构体及新型违规衍生物, 这类未知污染物无法通过传统低分辨质谱完成识别, 是食品安全检测的难点。高分辨质谱凭借超高分辨率与精准质量精度, 可获取化合物的精确分子量、元素组成、碎片离子图谱等多维关键信息, 为未知农药污染物鉴定提供核心数据支撑。通过比对标准质谱数据库、结合同位素丰度分布规律、分析离子碎裂机理, 可精准推导未知化合物的分子结构, 区分质量数相近的同分异构体与基质干扰物^[2]。针对农药在食品加工、储存过程中产生的未知代谢产物和降解产物, 高分辨质谱可完成结构解析与定性确认, 明确污染物的残留形态与毒性风险。该能力突破了传统检测仅能识别已知农药的局限, 为食品中未知农药污染风险预警

提供了核心技术支撑。

2.3 高分辨数据回溯分析能力

高分辨质谱区别于传统检测技术的核心优势之一为数据可回溯性,极大提升了食品农药残留检测的延展性与实用性。高分辨质谱在检测过程中会完整留存样品的全离子扫描原始数据,包含样品中所有可检测化合物的精准质量、保留时间、离子强度等全部信息,形成完整的样品质谱数据档案。检测完成后,无需重新处理样品、上机检测,可根据新增的农药标准数据库、新型污染物研究成果,对历史原始数据进行二次、多次回溯分析。在新型农药残留风险被发现、检测标准更新、新增管控农药品种的场景下,可快速筛查过往样品数据,排查潜在污染风险。该特性不仅节约了样品前处理与上机检测的成本,提升检测资源利用率,还可实现食品安全风险的事后追溯、复盘研判,为食品质量安全管理、风险溯源提供长效数据保障。

2.4 与其他技术的联用优势

高分辨质谱可与多种前处理技术、分离检测技术高效联用,取长补短,大幅提升复杂食品基质中农药残留的检测性能,适配各类复杂检测场景。目前最主流的联用模式为色谱-高分辨质谱联用,包括液相色谱-高分辨质谱、气相色谱-高分辨质谱,色谱技术可实现复杂样品中农药组分的有效分离,降低基质干扰,高分辨质谱完成精准定性定量,解决了单一技术分离差、精准度不足的问题。同时高分辨质谱可与固相萃取、加速溶剂萃取等前处理技术联用,实现样品净化、富集与检测的一体化衔接,提升痕量农药的检出能力。另外,其还可与光谱、快速筛查试纸等初筛技术结合,先通过快速技术完成批量初筛,再用高分辨质谱完成阳性样品确证。

3 高分辨质谱在食品农药残留检测中的应用

3.1 植物源性食品中的应用

植物源性食品是农药残留检测的重点品类,涵盖果蔬、谷物、茶叶等,这类食品基质差异大,部分样品含色素、多糖、有机酸等复杂杂质,易干扰农药残留检测。高分辨质谱凭借抗干扰能力强、多组分同步检测的优势,广泛应用于各类植物源性食品的农药残留筛查与检测。在果蔬检测中,可快速筛查叶菜、瓜果中高风险的有机磷、杀菌剂、杀虫剂等数百种残留农药,精准检出痕量超标组分。在谷物类食品检测中,可规避淀粉、脂质基质干扰,检测粮食储存、种植过程中的农药残留及熏蒸剂残留。在茶叶、中药材等特殊植物源性食品中,可有效区分茶多酚、生物碱等基质杂质与农药离

子,实现微量禁限用农药的精准定性。同时,该技术可同步检测植物源性食品中的农药代谢产物,全面评估食品污染风险,为果蔬、谷物等日常食用农产品的质量安全管控提供精准技术支撑。

3.2 动物源性食品中的应用

动物源性食品包括畜禽肉、蛋类、水产品、乳制品等,基质中富含蛋白质、脂肪、氨基酸等大分子物质,基质干扰极强,且农药可通过食物链富集形成痕量残留,检测难度极高。高分辨质谱凭借超高灵敏度与优异的抗基质干扰能力,完美适配动物源性食品的农药残留检测需求^[3]。畜禽肉类与水产品中,残留农药多为脂溶性,易与脂肪结合,常规检测方法易出现假阳性、检出限偏高的问题,高分辨质谱可通过精准质量筛选排除基质干扰,实现痕量富集农药的精准检测。在乳制品、蛋类检测中,可筛查养殖过程中环境残留农药、饲料污染农药的富集残留,覆盖有机氯、拟除虫菊酯等难降解农药。此外,该技术可实现动物源性食品中多类别农药的同步筛查,无需分组检测,大幅提升检测效率,有效解决了动物源性食品农药残留隐蔽性强、检测难度大的行业痛点,保障畜禽水产食品的食用安全。

3.3 加工食品中的应用

加工食品经过腌制、烘干、压榨、灭菌等工艺处理,基质成分发生复杂变化,同时可能存在农药残留降解、转化,且加工辅料会进一步增加基质复杂度,导致传统检测方法准确性大幅下降。高分辨质谱适用于饮料、罐头、干果、腌制食品、粮油加工品等各类加工食品的农药残留检测,可有效应对加工基质的复杂干扰。针对加工过程中产生的农药降解产物、结合态残留,该技术可通过结构解析能力完成识别与定性,避免残留风险漏检。同时,加工食品品类繁杂、污染农药种类不固定,高分辨质谱的非靶向筛查模式可实现无差别广谱检测,一次性筛查各类未知、已知农药残留。相较于传统方法,其可有效规避加工工艺带来的基质干扰、组分变异等问题,精准完成加工食品中痕量农药残留的定量检测,为深加工食品的质量安全风险排查提供可靠技术支撑。

3.4 有机食品与常规食品的差异分析

有机食品严禁使用化学合成农药,常规食品允许限量使用合规农药,两类食品的农药残留种类、含量存在明显差异,高分辨质谱为二者的差异化检测与溯源分析提供了精准手段。高分辨质谱可通过广谱筛查,全面检测有机食品中的微量外源农药残留、环境迁移残留及违规投入品残留,精准判定有机食品是否符合生产标准。

针对常规食品,可定量检测各类合规农药的残留量,判断是否超出国家限量标准,同时筛查超范围使用的禁限用农药。通过数据对比分析,可明确两类食品在农药残留种类、残留浓度、污染频次上的差异,精准区分有机食品与常规食品的质量区别。同时,依托数据回溯功能,可追溯农药污染来源,甄别有机食品种植、养殖、加工过程中的违规行为,为有机食品认证、市场监管、真伪鉴别提供科学、精准的检测依据。

4 样品前处理技术研究进展

4.1 QuEChERS 方法的发展与优化

QuEChERS 方法是食品农药残留检测中应用最广泛的前处理技术,具备快速、简便、低成本、高通量的优势,适配多类别食品样品处理。传统 QuEChERS 方法主要通过乙腈萃取、无水硫酸镁脱水、PSA 吸附剂净化,适用于常规果蔬样品处理,但针对高脂、高色素、高蛋白的复杂食品基质,存在净化不彻底、杂质残留多的问题。近年来该方法得到持续优化,在萃取体系上,通过调整萃取溶剂比例、添加缓冲盐、改良 pH 值,提升极性、弱极性农药的萃取回收率。在净化体系上,复合吸附剂成为优化重点,将 PSA、C18、石墨化炭黑复配使用,针对性去除色素、脂肪、蛋白质等杂质。同时,衍生化 QuEChERS、低温 QuEChERS 等改良方法相继出现,有效降低复杂基质干扰。优化后的 QuEChERS 方法适配果蔬、肉类、加工食品等多类样品,萃取效率、净化效果大幅提升,完美匹配高分辨质谱的痕量检测需求。

4.2 新型样品前处理技术

随着食品基质复杂化、农药残留痕量化发展,传统前处理技术已无法满足高精度检测需求,各类新型绿色、高效前处理技术逐步应用于食品农药残留检测领域。目前主流新型技术包括磁性固相萃取、分散液液微萃取、基质固相分散萃取、加速溶剂萃取等。磁性固相萃取依托功能化磁性纳米吸附材料,具备吸附效率高、分离速度快、可重复利用的优势,可精准富集痕量农药残留,大幅降低基质干扰。分散液液微萃取溶剂用量极少,绿色环保、富集倍数高,适配微量样品的痕量检测。基质固相分散萃取可实现样品研磨、萃取、净化一体化,简化操作流程,适合固体、半固体食品样品处理。加速溶剂萃取通过高温高压条件提升萃取效率,自

动化程度高、重复性好。

4.3 多类别农药残留的通用前处理策略

食品中农药残留种类繁多,涵盖极性、非极性、脂溶性、水溶性等不同理化性质的数百种农药,单一前处理方法难以适配多类别农药同步检测,多类别通用前处理策略成为研究热点。通用前处理策略以广谱萃取、高效净化、低目标损耗为核心原则,整合改良 QuEChERS 技术与新型微萃取技术,构建适配多基质、多农药的一体化处理体系^[4]。该策略采用广谱性混合萃取溶剂,兼顾不同极性农药的萃取需求,避免单一溶剂造成的部分农药回收率偏低问题。同时采用分级净化模式,通过复合吸附剂分步去除色素、脂肪、蛋白、多糖等各类基质杂质,最大程度保留多类别目标农药。另外,通过标准化参数优化,统一不同食品样品的前处理流程,简化操作步骤、缩短处理周期。该通用策略可实现一次前处理、多类别农药同步检测,适配高分辨质谱高通量筛查需求,为食品农药残留批量检测、广谱风险排查提供标准化、高效的技术方案。

结束语

高分辨质谱技术以其卓越的非靶向筛查与精准定性能力,已成为食品农药残留检测的核心手段,有效突破了传统方法的局限。结合 QuEChERS 等前处理技术的持续优化,其在复杂基质多残留检测中的优势愈发显著。未来,随着仪器性能提升与数据库完善,HRMS 将在未知风险预警与精准监管中发挥更关键作用,为构建严密的食物安全防护网提供坚实的技术保障。

参考文献

- [1] 张申平,周静,杜茹芸,等. 高分辨质谱在食品农药残留检测中的研究进展 [J]. 分析测试学报,2023,42(4):502-509.
- [2] 王一茹. 高分辨质谱在食品农药残留检测中的应用与展望 [J]. 中国食品, 2023(20): 92-94.
- [3] 孙冰心,孙铮,王简. 液相/气相色谱-高分辨质谱技术在食品农药残留分析中的应用比较 [J]. 食品安全质量检测学报,2025,16(24):13-22.
- [4] 苏敏,李红丽,白亚敏,等. 基于液相色谱-串联高分辨质谱技术的食品中污染物检测技术研究进展 [J]. 食品安全质量检测学报,2025,16(4):44-52.