

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20241011001

引用格式: 杜远芳, 赵天宇, 平华, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定蔬菜废弃物中70种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(3): 154-161.

DU YF, ZHAO TY, PING H, *et al.* Simultaneous determination of 70 kinds of pesticide residues in vegetable wastes by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(3): 154-161. (in Chinese with English abstract).

# QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时 测定蔬菜废弃物中70种农药残留

杜远芳<sup>1,2</sup>, 赵天宇<sup>1,2</sup>, 平华<sup>1,2</sup>, 李杨<sup>1,2\*</sup>

[1. 北京市农林科学院, 北京 100097;  
2. 农业农村部农产品质量安全风险评估实验室(北京), 北京 100097]

**摘要: 目的** 建立一种基于 QuEChERS (Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe)前处理技术和超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)同时测定蔬菜废弃物中70种农药残留的分析方法。**方法** 蔬菜废弃物样品采用 QuChERS 方法提取净化, UPLC-MS/MS 测定, 采用电喷雾电离源扫描, 多反应监测模式检测, 基质匹配标准曲线, 外标法定量。**结果** 70种农药在 2.0~200.0  $\mu\text{g/L}$  质量浓度范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.99; 3个添加水平(0.002、0.004和0.020  $\text{mg/kg}$ )下的平均回收率为 61.7%~109.9%, 相对标准偏差为 0.4%~9.7%; 检出限为 0.0001~0.0020  $\text{mg/kg}$ , 定量限为 0.0003~0.0060  $\text{mg/kg}$ 。**结论** 该方法简单、快速、准确、灵敏度高, 可用于大批蔬菜废弃物中农药残留快速检测。

**关键词:** 蔬菜废弃物; 农药残留; QuEChERS; 超高效液相色谱-串联质谱法

## Simultaneous determination of 70 kinds of pesticide residues in vegetable wastes by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

DU Yuan-Fang<sup>1,2</sup>, ZHAO Tian-Yu<sup>1,2</sup>, PING Hua<sup>1,2</sup>, LI Yang<sup>1,2\*</sup>

[1. Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing 100097, China; 2. Risk Assessment Lab for Agro-products (Beijing), Ministry of Agriculture P.R. China, Beijing 100097, China]

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the simultaneous determination of 70 kinds of pesticide residues in vegetable wastes by QuChERS (Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe) and ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** Vegetable wastes samples were extracted

收稿日期: 2024-10-11

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFD2002101); 北京市农林科学院科技创新能力建设专项(KJCX20230217)

第一作者: 杜远芳(1987—), 女, 工程师, 主要研究方向为农产品质量安全。E-mail: duyuanfang@baafs.net.cn

\*通信作者: 李杨(1986—), 女, 硕士, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。E-mail: liyang@baafs.net.cn

and purified by QuChERS method, then the samples were detected by UPLC-MS/MS, and the electrospray ionization source was used simultaneous scanning, detected under multiple reaction monitoring mode, matrix-matched calibration curve, and quantified by external standard method. **Results** The 70 kinds of target pesticides exhibited great linear relationships within the concentration range of 2.0–200.0  $\mu\text{g/L}$ , with linear correlation coefficients were all greater than 0.99. The average recoveries ranged from 61.7% to 109.9%, the relative standard deviations were 0.4%–9.7%, with 3 addition levels at 0.002, 0.004 and 0.020 mg/kg. The limits of detection were in the range of 0.0001 to 0.0020 mg/kg, and the limits of quantification were in the range of 0.0003–0.0060 mg/kg. **Conclusion** This method is easy operation, fast, accurate, and good sensitivity, which is suitable for the simultaneous detection of pesticide residues in a large number of vegetable wastes samples.

**KEY WORDS:** vegetable wastes; pesticide residues; QuEChERS; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

## 0 引言

蔬菜产业的快速发展,使得我国蔬菜种植面积和产量逐渐增加。2020 年我国蔬菜产量占世界总产量的 52%,成为世界上蔬菜种植和生产最高的国家。2023 年,我国蔬菜产量达到 82868.11 万 t,比 2020 年增加 7955.21 万 t<sup>[1]</sup>。然而蔬菜产业在快速发展的同时,也因其自身特性,在生产、收获、储运等过程中产生大量蔬菜废弃物,包括植株残株、废弃果实等。据统计,我国蔬菜废弃物的年产量已超高 3.6 亿 t<sup>[2]</sup>。我国大部分蔬菜废弃物在生产基地随意堆放或者被焚烧,或者被当作生活垃圾进行集中掩埋。蔬菜废弃物具有含水量高、易降解的特点,如果处理不当或随意堆放将会产生臭气和大量的渗滤液,导致蚊蝇滋生,其携带的病原菌会通过农业生产传播,对土壤和水体等造成环境污染<sup>[3–5]</sup>。蔬菜废弃物中含有较高的有机质、N、P、K 等营养物质<sup>[6]</sup>,将其资源化利用如直接还田、饲料化、肥料化、基质化等,不仅可以增加农业经济效益,还可以变废为宝,避免资源浪费<sup>[7–9]</sup>。但是,蔬菜生产过程中因病虫害和杂草,会使用化学农药进行防治和防除。研究发现,化学农药大部分会残留在蔬菜植株中,并且蔬菜植株中农药含量高于其果实<sup>[10]</sup>。张圆圆等<sup>[11]</sup>在黄瓜秧中检出 9 种(包括多菌灵、腐霉利、啉菌酯、苯醚甲环唑、烯酰吗啉、虫螨腈、吡虫啉、啉虫脒、啉螨灵)在黄瓜上常用农药,其中多菌灵最高检出达 25.0 mg/kg,平均残留量 11.2 mg/kg,远高于黄瓜果实中的最大残留限量值(5 mg/kg),其他 8 种农药残留量平均值为 0.042–0.89 mg/kg。此外,将黄瓜秧静态好氧发酵后堆肥产品中仍有较高的农药残留,说明黄瓜秧中残留的农药对堆肥成品质量存在潜在威胁。和丽忠等<sup>[12]</sup>发现好氧堆沤无害化处理虽然会促进蔬菜废弃物中一部分农药的降解,但仍会有部分农药残留,而厌氧堆沤无害化处理对蔬菜废弃物中农药的降解效果更是有限。MAHMOUD 等<sup>[13]</sup>和 ARCO 等<sup>[14]</sup>分别在黄瓜和番茄副产物青贮饲料中检出农药啉菌灵和毒死蜱。将蔬菜废弃物直接还田,其中残留的农药可能进入土壤中。如蔬

菜上常用的吡虫啉、啉虫脒、多菌灵等其在土壤中半衰期较长,不仅会影响土壤微生物,也会被后茬作物吸收,造成蔬菜果实中残留污染<sup>[15–16]</sup>。蔬菜废弃物中含有的农药残留对其再利用存在安全风险,其中残留的农药可能会造成二次污染。但是,目前尚无关于蔬菜废弃物特别是蔬菜植株中农药残留的检测方法相关标准,并且对其中残留的农药安全风险意识认识有限。因此,本研究从样品前处理、质谱参数及基质效应等方面进行优化,建立了 QuEChERS 净化结合超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)测定蔬菜废弃物中 70 种农药残留的方法,以期对蔬菜废弃物再利用质量安全监管提供快速、可靠的检测技术。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料、试剂与仪器

蔬菜废弃物采集于北京郊区蔬菜种植基地,包括番茄秧和土豆秧等。

70 种农药标准品名称:阿特拉津、二甲戊灵、灭多威、异丙威、西维因、呋虫胺、涕灭威、涕灭威亚砷、涕灭威砷、敌敌畏、克百威、3-羟基克百威、啉虫脒、久效磷、甲基硫环磷、乐果、杀线威、灭线磷、地虫硫磷、啉虫脒、啉虫脒、硫环磷、吡虫啉、敌百虫、烯啉虫胺、水胺硫磷、啉虫脒、倍硫磷、倍硫磷亚砷、倍硫磷砷、甲基立枯磷、啉啉酮、除虫脒、氯唑磷、三唑磷、毒死蜱、虫酰肼、增效醚、蝇毒磷、啉螨灵、醚菊酯、虫螨腈、联苯菊酯、氯虫苯甲酰胺、氟啶脲、多杀霉素、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐(甲维盐)、霜霉威、三环唑、多菌灵、啉菌灵、乙霉威、敌菌灵、甲霜灵、腈菌唑、灭菌丹、戊唑醇、己唑醇、烯唑醇、苯霜灵、氟吗啉、恶唑酮菌、咪鲜胺、吡啶啉酯、烯酰吗啉、啉菌酯、苯醚甲环唑、氯吡脒、多效唑、氯苯胺灵(质量浓度为 100 mg/L,上海安谱试验科技股份有限公司);将 70 种标准品分别配成标准储备液,实验时用乙腈配制混合标准储备液,并用初始流动相配制不同质

量浓度的标准工作液。

无水硫酸镁(分析纯,北京亚太龙兴化工有限公司);氯化钠(优级纯,北京化工厂);键合硅胶固相萃取吸附剂 C<sub>18</sub>、N-丙基乙二胺吸附剂(primary secondary amine, PSA)(天津博纳艾杰尔科技有限公司);乙腈、甲醇、甲酸铵(色谱纯,美国 Thermo Fisher Scientific 公司);乙酸(优级纯,国药集团化学有限公司)。

无水硫酸镁用前马弗炉 500 °C 加热 5 h, 贮于干燥器中, 冷却后备用。

ACQUITY 高效液相色谱仪、Waters ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.8 μm)(美国 Waters 公司); Xevo TQ 三重四极杆质谱仪[配有电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI), 美国 Waters 公司]; 3K15 高速冷冻离心机(美国 Sigma 公司); HZQ-C 空气浴振荡器(哈尔滨市东联电子技术开发有限公司); SCIENTZ-18N 冷冻干燥机(宁波新芝生物科技股份有限公司); BS200S-WEI 分析天平(感量 0.1 mg, 北京赛多利斯天平有限公司)。

## 1.2 样品前处理

将采集的土豆秧(地上部分)和番茄秧(整株, 根部去除土壤和杂物)切成小段, 冷冻干燥后研磨成份。准确称取土豆秧和番茄秧样品 5.0 g(精确至 0.001 g)于 50 mL 塑料离心管中, 加入 10 mL 纯水, 涡旋混匀, 静置 30 min, 加入 15 mL 1%乙酸乙腈溶液, 振荡提取 30 min, 在离心管中加入 6.0 g 无水硫酸镁和 2.0 g 氯化钠, 剧烈振荡 1 min, 混匀后以 8000 r/min 离心 3 min。称取 750 mg 无水硫酸镁、125 mg PSA 置于 5 mL 具塞离心管中, 吸取 5.0 mL 上清液至此离心管中, 涡旋振荡 2 min, 以 8000 r/min 离心 3 min。上清液过 0.2 μm 滤膜, 装入样品瓶中, UPLC-MS/MS 测定。

## 1.3 仪器条件

色谱条件: Waters ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱

(100 mm×2.1 mm, 1.8 μm); 柱温: 40 °C; 进样体积: 5 μL; 流速 0.3 mL/min; 以 5 mmol/L 甲酸铵-0.1%甲酸水溶液(流动相 A)和 5 mmol/L 甲酸铵-甲醇溶液(流动相 B)为流动相进行梯度洗脱, 洗脱条件见表 1。

质谱条件: 采用电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI); 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式, 正离子扫描; 毛细管电压 2.5 kV; 离子源温度: 150 °C; 雾化气温度: 400 °C; 去溶剂气流量: 800 L/h。

表 1 流动相梯度洗脱条件

时间/min	流速/(mL/min)	流动相 A/%	流动相 B/%
0.0	0.3	95	5
0.5	0.3	95	5
2.0	0.3	60	40
7.0	0.3	5	95
7.5	0.3	5	95
10.0	0.3	95	5

## 1.4 数据处理

采用外标法定量。采用 Microsoft Excel 2010 软件对数据进行处理并作图表。

## 2 结果与分析

### 2.1 质谱条件选择

由于 70 种农药的化学结构不同, 电离方式不同, 选择正、负离子模式分别进行扫描。发现 70 种农药均为正离子模式。对 70 种农药的锥孔电压和碰撞能量进行优化, 使每种化合物的母离子与特征碎片离子的离子对强度达到最大, 将响应值最大的碎片离子设定为定量离子, 次级相应离子设定为定性离子。70 种化合物的质谱参数见表 2。总离子色谱图见图 1。

表 2 70 种农药质谱参数

Table 2 Mass spectral parameters of 70 kinds of pesticides

序号	中文名称	母离子( <i>m/z</i> )	子离子( <i>m/z</i> )	锥孔电压/V	碰撞能量/eV	离子扫描模式
1	阿特拉津	216.08	174.22*, 96.03	30	18, 25	正离子
2	二甲戊灵	282.30	212.19*, 194.19	14	10, 16	正离子
3	灭多威	162.94	106.15*, 88.06	15	10, 10	正离子
4	异丙威	194.10	95.10*, 137.10	15	14, 8	正离子
5	西维因	202.00	117.00*, 145.00	30	28, 20	正离子
6	呋虫胺	202.88	128.97*, 157.01	16	12, 8	正离子
7	涕灭威亚砷	207.17	132.04*, 89.04	16	6, 14	正离子
8	涕灭威	208.17	116.03*, 89.04	8	6, 18	正离子
9	涕灭威砷	223.00	148.00*, 86.00	30	14, 10	正离子
10	敌敌畏	221.00	109.00*, 79.00	30	22, 34	正离子
11	克百威	222.11	165.10*, 123.00	30	16, 16	正离子
12	3-羟基克百威	238.00	163.00*, 181.00	30	16, 10	正离子
13	啶虫脒	223.00	126.00*, 90.10	28	20, 35	正离子
14	久效磷	224.10	127.10*, 98.10	15	16, 12	正离子

表2(续)

序号	中文名称	母离子( <i>m/z</i> )	子离子( <i>m/z</i> )	锥孔电压/V	碰撞能量/eV	离子扫描模式
15	甲基硫环磷	228.00	109.00*, 168.00	25	25, 15	正离子
16	乐果	230.10	125.00*, 199.00	30	20, 10	正离子
17	杀线威	237.00	90.00*, 72.00	12	10, 10	负离子
18	灭线磷	243.20	97.00*, 131.00	18	31, 20	正离子
19	地虫硫磷	247.10	109.00*, 137.00	15	20, 10	正离子
20	噻虫胺	250.00	132.00*, 169.00	30	18, 12	正离子
21	噻虫啉	253.00	126.00*, 90.10	32	20, 40	正离子
22	硫环磷	256.00	140.00*, 168.00	17	20, 20	正离子
23	吡虫啉	256.10	175.10*, 209.10	22	20, 14	正离子
24	敌百虫	257.00	109.00*, 79.00	19	18, 30	正离子
25	烯啶虫胺	271.10	125.90*, 224.90	30	25, 12	正离子
26	水胺硫磷	273.20	121.00*, 231.20	20	25, 12	正离子
27	噻虫嗪	292.00	132.00*, 211.20	30	22, 12	正离子
28	倍硫磷	279.10	247.10*, 169.10	25	13, 16	正离子
29	倍硫磷亚砷	295.00	280.00*, 109.00	29	18, 32	正离子
30	倍硫磷砷	311.00	125.00*, 109.00	29	22, 28	正离子
31	甲基立枯磷	301.10	174.90*, 125.00	30	29, 17	正离子
32	噻嗪酮	306.25	201.16*, 57.03	20	12, 20	正离子
33	除虫脲	311.06	140.9*8, 158.01	18	28, 12	正离子
34	氯唑磷	314.00	162.10*, 120.00	17	16, 28	正离子
35	三唑磷	314.10	118.90*, 161.90	31	35, 18	正离子
36	毒死蜱	350.20	97.00*, 198.00	36	32, 20	正离子
37	虫酰肼	353.10	133.00*, 297.10	12	20, 8	正离子
38	增效醚	356.30	176.90*, 119.00	17	11, 37	正离子
39	蝇毒磷	363.00	289.00*, 307.00	21	24, 16	正离子
40	哒螨灵	365.15	309.10*, 147.10	28	15, 22	正离子
41	醚菊酯	349.49	107.05*, 177.20	16	44, 18	正离子
42	虫螨腈	406.20	251.00*, 152.00	34	22, 60	正离子
43	联苯菊酯	440.29	181.08*, 166.00	12	14, 40	正离子
44	氯虫苯甲酰胺	484.37	286.20*, 453.40	25	25, 18	正离子
45	氟酰胺	493.02	158.03*, 141.00	27	19, 35	正离子
46	多杀霉素	732.44	141.89*, 97.89	34	30, 60	正离子
47	甲维盐	886.60	158.00*, 302.10	40	37, 28	正离子
48	霜霉威	189.10	102.00*, 144.00	22	17, 12	正离子
49	三环唑	190.00	136.00*, 163.00	32	37, 22	正离子
50	多菌灵	192.10	160.10*, 132.10	30	18, 28	正离子
51	噻菌灵	202.00	131.00*, 175.00	42	30, 25	正离子
52	乙霉威	268.00	124.00*, 226.00	19	40, 10	正离子
53	敌菌灵	274.90	178.00*, 153.00	37	24, 26	正离子
54	甲霜灵	280.10	192.10*, 220.10	15	17, 13	正离子
55	腈菌唑	289.10	125.10*, 70.20	25	32, 18	正离子
56	灭菌丹	297.13	159.01*, 201.08	40	20, 16	正离子
57	戊唑醇	308.26	69.99*, 125.01	30	22, 34	正离子
58	己唑醇	314.00	70.01*, 159.00	31	22, 28	正离子
59	烯唑醇	326.10	70.20*, 159.00	37	25, 34	正离子
60	苯霜灵	326.10	148.00*, 91.00	17	20, 34	正离子
61	氟吗啉	371.99	164.86*, 284.95	28	36, 20	正离子
62	恶唑酮菌	375.35	225.17*, 203.26	34	18, 18	正离子
63	咪鲜胺	376.19	308.14*, 70.06	18	16, 34	正离子
64	吡唑醚菌酯	388.32	163.16*, 194.17	16	28, 14	正离子
65	烯酰吗啉	388.16	165.04*, 301.06	34	30, 20	正离子
66	啉菌酯	404.10	372.00*, 329.00	20	15, 35	正离子
67	苯醚甲环唑	406.40	251.20*, 111.10	35	25, 60	正离子
68	氯吡脞	248.10	93.00*, 129.00	25	35, 15	正离子
69	多效唑	294.10	70.20*, 125.10	27	20, 38	正离子
70	氯苯胺灵	214.10	154.00*, 172.00	9	18, 8	正离子

注: \*代表定量离子。

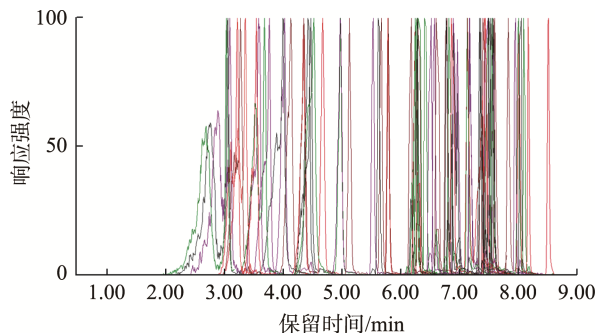


图 1 70 种农药的总离子色谱图

Fig.1 Total ion chromatogram of 70 kinds of pesticides

## 2.2 色谱条件选择

70 种农药的性质存在差异,为获得较好的峰形和分离效果需对色谱条件进行优化。由于 70 种农药均是正离子模式,因此考虑在水相中加入甲酸,有助于目标化合物离子化,提高灵敏度。同时在流动相中添加了甲酸铵,甲酸铵可以加强离子效率化并且提高分辨率<sup>[17]</sup>。不同浓度(1、2、5 mmol/L)的甲酸铵比较发现,在 5 mmol/L 甲酸铵浓度下,70 种农药的回收率均在 60%~110%之间。因此,选择以 5 mmol/L 甲酸铵-0.1%甲酸水溶液(A)和 5 mmol/L 甲酸铵-甲醇溶液(B)为流动相进行梯度洗脱,10 min 内可完成 70 种农药的快速检测,并且峰形尖锐、分离度和灵敏度均较好。

## 2.3 提取与净化方法选择

蔬菜植株基质比较复杂,含有大量的色素、糖类、胺类、脂类等,因此分析时要选择合适的净化技术<sup>[18]</sup>。QuEChERS 是目前使用比较广的前处理方法,适用于极性、非极性、高酸碱性等化合物,具有使用范围广、溶剂使用量小、污染少等优点<sup>[19-22]</sup>。而 C<sub>18</sub>、PSA 是 QuEChERS 中常用的净化填料,具有快速、简便、净化效率高等特点。C<sub>18</sub> 主要去除非极性干扰物,如脂类、固醇、类胡萝卜素等;PSA 主要去除极性干扰物,如色素、有机酸、氨基酸、糖类等,还可以通过氢键作用结合一些共提物<sup>[23-25]</sup>。本研究考虑了 PSA、C<sub>18</sub>、PSA+C<sub>18</sub> 3 种组合及不同添加量的净化效果。通过回收率比较发现,最终选择 PSA 添加量为 125 mg 时,实现去除杂质的同时对目标化合物不会造成影响。

## 2.4 基质效应评价

蔬菜废弃物品种繁多,其自身含有无机或者有机成分,如电解质、色素、酚类、糖类等,这些物质会干扰目标化合物的分析,影响分析结果的准确性。基质效应表现为增强或者抑制效应,如果基质效应强可能导致目标化合物定量结果不准确<sup>[26-28]</sup>。基质效应的计算如公式(1)所示:

$$ME/\% = \left( \frac{A_m}{A_s} - 1 \right) \times 100\% \quad (1)$$

其中,  $A_m$  是蔬菜废弃物基质溶液配制的标准溶液峰面积,  $A_s$  是纯溶剂配制的标准溶液峰面积。当  $|ME| \leq 20\%$ , 表明无明显基质效应;  $20\% < |ME| \leq 50\%$ , 表明基质效应中等;  $|ME| > 50\%$ , 表明对目标化合物有较强的基质效应<sup>[29-30]</sup>。实验中比较了 0.05 mg/L 溶剂标准溶液与土豆秧和番茄秧基质标准溶液的峰面积。由图 2 可知,土豆秧和番茄秧中无明显基质效应( $|ME| \leq 20\%$ )的农药数量一致,中等基质效应( $20\% < |ME| \leq 50\%$ )的土豆秧略高,而较强基质效应( $|ME| > 50\%$ )的则是番茄秧中略高。整体来说,两种蔬菜废弃物中具有中等和较强基质效应的农药比例达到 61.4%。因此,本研究选用空白基质配制标准溶液的方式来进行定量分析,从而降低基质干扰影响。

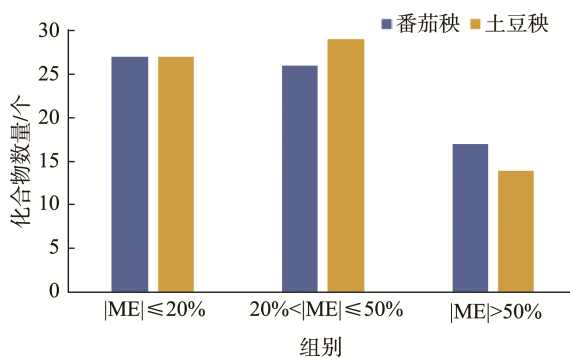


图 2 不同基质对 70 种农药的 MEs 影响

Fig.2 Effects of different matrices on MEs of 70 kinds of pesticides

## 2.5 方法的线性范围与检出限

为消除基质效应,本研究采用空白基质溶液配制 2.0~200.0  $\mu\text{g/L}$  系列质量浓度混合标准溶液,以质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线。结果表明,在土豆秧和番茄秧基质中 70 种化合物在 2.0~200.0  $\mu\text{g/L}$  质量浓度范围内线性关系良好,相关系数为 0.991~0.999,可以满足定量分析要求(表 3)。分别以 3 倍和 10 倍信噪比( $S/N$ )计算检出限和定量限,见表 3。70 种农药的检出限为 0.0001~0.0020 mg/kg,定量限为 0.0003~0.0060 mg/kg,低于 GB 23200.121—2021《食品安全国家标准 植物源性食品中 331 种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱联用法》的蔬菜中规定的对应农药的方法定量限。说明该检测方法有更低的灵敏度和定量限,对于蔬菜废弃物直接还田、堆肥或饲料化应用时,对其农药残留情况可以提供更加准确的残留量,对其可能造成的安全风险提供检测依据。

## 2.6 方法的精密度与准确度

选取经测定不含上述 70 种农药的土豆秧和番茄秧样品,分别添加 0.002、0.004 和 0.020 mg/kg 的 70 种农药混

合标准溶液,按照所建立的方法进行处理和测定。每个添加水平样品做6个平行,测定评价回收率及相对标准偏差。结果见表3,70种农药回收率在61.7%~109.9%之间,相

对标准偏差在0.4%~9.7%之间,基本满足GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》标准对回收率和相对标准偏差的要求。

表3 70种农药的线性范围、相关系数、检出限、定量限、平均回收率与相对标准偏差  
Table 3 Linear equations, correlation coefficients, limits of detection, limits of quantification, average recoveries and relative standard deviations of 70 kinds of pesticides

序号	中文名称	线性范围/( $\mu\text{g/L}$ )	相关系数	检出限/( $\text{mg/kg}$ )	定量限/( $\text{mg/kg}$ )	平均回收率/%	相对标准偏差/%
1	阿特拉津	2.0~200.0	0.991	0.0005	0.0015	69.5~102.2	0.5~5.8
2	二甲戊灵	2.0~200.0	0.999	0.0005	0.0015	82.7~105.7	2.1~4.6
3	灭多威	2.0~200.0	0.999	0.0020	0.0060	75.9~108.8	2.7~4.2
4	异丙威	2.0~200.0	0.994	0.0004	0.0012	67.5~86.5	2.3~5.1
5	西维因	2.0~200.0	0.991	0.0010	0.0030	65.9~105.2	4.5~5.8
6	呋虫胺	2.0~200.0	0.999	0.0020	0.0060	64.1~100.6	1.8~6.7
7	涕灭威亚砷	2.0~200.0	0.999	0.0020	0.0060	67.5~103.5	2.9~6.4
8	涕灭威	2.0~200.0	0.999	0.0020	0.0060	71.4~90.4	3.2~5.1
9	涕灭威砷	2.0~200.0	0.991	0.0020	0.0060	71.4~96.7	0.8~4.2
10	敌敌畏	2.0~200.0	0.993	0.0002	0.0006	61.7~99.1	2.4~4.1
11	克百威	2.0~200.0	0.992	0.0020	0.0060	64.1~109.2	3.0~5.6
12	3-羟基克百威	2.0~200.0	0.999	0.0020	0.0060	70.7~96.7	7.2~8.3
13	啶虫脒	2.0~200.0	0.999	0.0002	0.0006	91.8~95.8	0.4~6.2
14	久效磷	2.0~200.0	0.993	0.0010	0.0030	78.0~99.6	1.3~3.5
15	甲基硫环磷	2.0~200.0	0.999	0.0002	0.0006	75.3~106.2	2.4~3.7
16	乐果	2.0~200.0	0.991	0.0020	0.0060	78.1~92.8	2.1~3.1
17	杀线威	2.0~200.0	0.999	0.0020	0.0060	77.6~105.8	5.6~8.7
18	灭线磷	2.0~200.0	0.996	0.0002	0.0006	77.2~108.9	4.0~6.2
19	地虫硫磷	2.0~200.0	0.999	0.0020	0.0060	65.8~98.4	4.6~7.8
20	噻虫胺	2.0~200.0	0.999	0.0020	0.0060	90.1~107.2	1.6~7.5
21	噻虫啉	2.0~200.0	0.999	0.0002	0.0006	78.7~94.9	2.3~6.1
22	硫环磷	2.0~200.0	0.999	0.0002	0.0006	69.8~90.9	2.8~6.1
23	吡虫啉	2.0~200.0	0.997	0.0002	0.0006	65.6~107.6	1.3~3.4
24	敌百虫	2.0~200.0	0.999	0.0020	0.0060	92.2~109.9	2.2~4.5
25	烯啶虫胺	2.0~200.0	0.993	0.0020	0.0060	70.9~84.0	2.1~6.7
26	水胺硫磷	2.0~200.0	0.996	0.0002	0.0006	72.2~94.8	1.2~8.4
27	噻虫嗪	2.0~200.0	0.991	0.0020	0.0060	73.0~92.1	4.6~8.2
28	倍硫磷	2.0~200.0	0.996	0.0005	0.0015	69.4~93.9	4.2~7.2
29	倍硫磷亚砷	2.0~200.0	0.995	0.0005	0.0015	80.8~101.0	2.3~6.5
30	倍硫磷砷	2.0~200.0	0.994	0.0005	0.0015	66.1~109.3	4.2~6.5
31	甲基立枯磷	2.0~200.0	0.991	0.0020	0.0060	66.4~109.1	1.6~8.1
32	噻嗪酮	2.0~200.0	0.995	0.0001	0.0003	80.5~95.5	3.2~4.8
33	除虫脲	2.0~200.0	0.998	0.0002	0.0006	76.0~108.7	1.7~5.4
34	氯唑磷	2.0~200.0	0.998	0.0005	0.0015	74.2~108.3	2.3~4.1
35	三唑磷	2.0~200.0	0.997	0.0002	0.0006	62.8~103.1	1.4~3.5
36	毒死蜱	2.0~200.0	0.995	0.0001	0.0003	84.3~106.5	2.6~4.8
37	虫酰肼	2.0~200.0	0.996	0.0010	0.0030	72.7~106.5	2.1~6.2
38	增效醚	2.0~200.0	0.999	0.0002	0.0006	80.0~104.0	3.1~4.6
39	蝇毒磷	2.0~200.0	0.992	0.0020	0.0060	80.3~94.1	4.5~6.8
40	吡蚜灵	2.0~200.0	0.998	0.0001	0.0003	84.3~109.9	4.5~8.7
41	醚菊酯	2.0~200.0	0.996	0.0010	0.0030	80.8~107.4	1.6~7.6
42	虫螨腈	2.0~200.0	0.999	0.0010	0.0030	70.8~101.7	2.1~6.5
43	联苯菊酯	2.0~200.0	0.991	0.0020	0.0060	78.4~87.9	4.2~8.1
44	氯虫苯甲酰胺	2.0~200.0	0.995	0.0010	0.0030	71.0~108.3	2.7~6.5
45	氟啶脲	2.0~200.0	0.994	0.0020	0.0060	72.0~106.3	4.2~6.5
46	多杀霉素	2.0~200.0	0.995	0.0002	0.0006	81.0~87.1	3.1~8.2
47	甲维盐	2.0~200.0	0.996	0.0005	0.0015	81.0~108.2	3.6~7.1
48	霜霉威	2.0~200.0	0.995	0.0020	0.0060	75.1~106.4	4.5~6.5
49	三环唑	2.0~200.0	0.996	0.0001	0.0003	78.4~96.5	5.1~6.5
50	多菌灵	2.0~200.0	0.997	0.0002	0.0006	71.1~106.3	3.4~6.7
51	噻菌灵	2.0~200.0	0.992	0.0002	0.0006	66.6~95.9	5.3~9.1
52	乙霉威	2.0~200.0	0.996	0.0020	0.0060	74.9~86.6	4.2~8.4
53	敌菌灵	2.0~200.0	0.991	0.0020	0.0060	74.8~101.2	2.3~6.7
54	甲霜灵	2.0~200.0	0.998	0.0002	0.0006	73.2~102.3	1.5~6.7
55	腈菌唑	2.0~200.0	0.993	0.0020	0.0060	75.4~108.0	2.6~7.6
56	灭菌丹	2.0~200.0	0.995	0.0010	0.0030	70.2~105.2	3.5~7.4
57	戊唑醇	2.0~200.0	0.992	0.0020	0.0060	64.1~109.4	4.6~8.9

表 3(续)

序号	中文名称	线性范围/( $\mu\text{g/L}$ )	相关系数	检出限/( $\text{mg/kg}$ )	定量限/( $\text{mg/kg}$ )	平均回收率/%	相对标准偏差/%
58	己唑醇	2.0~200.0	0.992	0.0010	0.0030	71.7~109.2	3.8~8.4
59	烯唑醇	2.0~200.0	0.991	0.0010	0.0030	67.9~109.6	4.2~7.6
60	苯霜灵	2.0~200.0	0.991	0.0020	0.0060	78.4~108.3	3.7~6.8
61	氟吗啉	2.0~200.0	0.993	0.0002	0.0006	74.2~106.6	2.4~6.9
62	恶唑酮菌	2.0~200.0	0.994	0.0020	0.0060	68.5~109.0	5.1~9.7
63	咪鲜胺	2.0~200.0	0.998	0.0020	0.0060	70.5~85.7	4.5~8.6
64	吡唑醚菌酯	2.0~200.0	0.999	0.0010	0.0030	79.5~109.1	2.4~6.8
65	烯酰吗啉	2.0~200.0	0.999	0.0001	0.0003	88.0~107.8	1.5~5.2
66	啶菌酯	2.0~200.0	0.997	0.0002	0.0006	76.0~104.5	4.6~7.4
67	苯醚甲环唑	2.0~200.0	0.998	0.0005	0.0015	68.1~108.7	3.5~8.1
68	氯吡啶	2.0~200.0	0.998	0.0010	0.0030	68.9~98.1	4.1~7.9
69	多效唑	2.0~200.0	0.995	0.0010	0.0030	66.4~99.7	5.5~9.4
70	氯苯胺灵	2.0~200.0	0.991	0.0020	0.0060	65.5~109.9	4.2~9.6

## 2.7 实际样品测定

按最优的方法,采集蔬菜种植基地蔬菜废弃物 20 份,进行 70 种农药残留情况测定。共检出 7 种农药,分别为霜霉威、多菌灵、莠去津、噻虫胺、吡虫啉、氯虫苯甲酰胺和多杀菌素(表 4)。霜霉威、多菌灵、莠去津和吡虫啉的检出率最高均为 30%;而吡虫啉的检出浓度最高,最高为 3.290  $\text{mg/kg}$ 。吡虫啉是蔬菜种植中广泛使用的杀虫剂,主要用于防治蚜虫、飞虱、粉虱、叶蝉、蓟马等防治刺吸式口器害虫<sup>[31]</sup>。

表 4 实际蔬菜废弃物样品中 70 种农药检出结果

Table 4 Detection results of 70 kinds of pesticides in actual vegetable waste samples

化合物	检出率/%	检出范围/( $\text{mg/kg}$ )	平均残留量/( $\text{mg/kg}$ )
霜霉威	30	未检出~0.310	0.031
多菌灵	30	未检出~0.304	0.030
莠去津	30	未检出~0.010	0.002
噻虫胺	10	未检出~0.351	0.052
吡虫啉	30	未检出~3.290	1.230
氯虫苯甲酰胺	10	未检出~0.451	0.041
多杀菌素	10	未检出~0.012	0.006

## 3 结论

本研究通过对质谱参数、前处理条件以及基质效应等条件进行对比优化,确定最佳净化吸收组分和比例,去除基质带来的色素、糖类、有机酸等基质效应的干扰,减少了目标化合物的损失,建立了 QuEChERS 净化结合 UPLC-MS/MS 对蔬菜废弃物中 70 种农药残留的同时快速检测的方法,该方法具有前处理简单、样品用量少、分析速度快、准确、灵敏度高的特点,适用于大批量蔬菜废弃物中农药多残留的检测。利用该方法对实际蔬菜生产基地的蔬菜废弃植株进行筛查,检出 7 种农药,以杀虫剂和杀菌剂为主。说明蔬菜种植中大部分农药进入植株体内,对其再利用时,如直接还田或饲料化,其中残留的农药可能

会造成二次污染。因此,需加强对蔬菜废弃物再利用中农药安全筛查,以保证其安全性,避免农药二次污染造成的质量安全风险。

## 参考文献

- [1] 国家统计局. 国家数据[Z]. <http://data.stats.gov.cn>  
National Bureau of Statistics of the People's Republic of China. National data [Z]. <http://data.stats.gov.cn>
- [2] CHANG RX, LI YM, CHEN Q, *et al.* Comparing the effects of three in situ methods on nitrogen loss control, temperature dynamics and maturity during composting of agricultural wastes with a stage of temperatures over 70 °C [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 230: 119-127.
- [3] 罗娟, 赵立欣, 于佳动, 等. 我国蔬菜废弃物利用研究进展与发展建议[J]. *中国瓜菜*, 2024. <https://doi.org/10.16861/j.cnki.zggc.202423.0476>  
LUO J, ZHAO LX, YU JD, *et al.* Advances and suggestions on utilization of vegetable waste in China [J]. *China Cucurbits and Vegetables*, 2024. <https://doi.org/10.16861/j.cnki.zggc.202423.0476>.
- [4] JI C, KONG CX, MEI ZL, *et al.* A review of the anaerobic digestion of fruit and vegetable waste [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2017, 183(3): 906-922.
- [5] SHI C, WANG KJ, ZHENG MY, *et al.* The efficiencies and capacities of carbon conversion in fruit and VW two-phase anaerobic digestion: Ethanol-path vs. butyrate path [J]. *Waste Management*, 2021, 126: 737-746.
- [6] LI JP, WAN DD, JIN SR, *et al.* Fast treatment and recycling method of large-scale vegetable wastes [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 892: 164308.
- [7] 韩雪, 常瑞雪, 杜鹏祥, 等. 不同蔬菜种类的产废比例及性状分析[J]. *农业资源与环境学报*, 2015, 32(4): 377-382.  
HAN X, CHANG RX, DU PX, *et al.* Straw coefficient and properties of different vegetable wastes [J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2015, 32(4): 377-382.
- [8] MANIADAKIS K, LASARIDI K, MANIOS Y, *et al.* Integrated waste management through producers and consumers education: Composting of vegetable crop residues for reuse in cultivation [J]. *Journal of Environmental Science and Health*, 2004, 39(1): 169-183.
- [9] 孙可欣, 国冉冉, 王子铭, 等. 蔬菜废弃物资源化高效利用方式分析[J]. *中国农学通报*, 2023, 39(5): 92-99.  
SUN KX, GUO RR, WANG ZM, *et al.* Efficient resource utilization of vegetable waste [J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2023, 39(5):

- 92–99.
- [10] ZHANG SY, ZHANG Y, REN SH, *et al.* Uptake, translocation and metabolism of acetamiprid and cyromazine by cowpea (*Vigna unguiculata* L.) [J]. *Environmental Pollution*, 2023, 331(1): 121839.
- [11] 张圆圆, 李峰, 张宇娇, 等. 农田尾菜发酵过程中农药残留变化特征[J]. *农药学报*, 2020, 22(11): 122–130.  
ZHANG YY, LI F, ZHANG YQ, *et al.* Dissipation of pesticides residues during vegetable waste fermentation [J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2020, 22(11): 122–130.
- [12] 和丽忠, 陈喜, 陈锦玉, 等. 蔬菜废弃物无害化处理农药残留量变化研究[J]. *西南农业学报*, 2006, 19(增刊): 125–128.  
HE LZ, CHEN X, CHEN JY, *et al.* Study on change of pesticide residue with harmless treatment of vegetable wastes [J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2006, 19(Supplement): 125–128.
- [13] MAHMOUD H, ALEJANDRO B, ELISABETH J, *et al.* Evaluation of the nutritional value and presence of minerals and pesticides residues in agro-industrial by-products to replace conventional ingredients of small ruminant diets [J]. *Small Ruminant Research*, 2023, 229: 107117.
- [14] ARCO A, YANEZ-RUIZ DR, MARTIN-GARCIA AI. Is it safe using olive and green-house agroindustrial by-products in dairy goats feeding [J]. *Méditerranéennes. Série A, Séminaires Méditerranéens*, 2015, 115: 275–279.
- [15] 赵静, 崔旭, 吴加伦, 等. 多菌灵在杭白菊及其土壤中的残留消解动态[J]. *农药学报*, 2013, 15(4): 457–463.  
ZHAO J, CUI X, WU JL, *et al.* Residue and decline dynamics of carbendazim in chrysanthemum flower and soil [J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2013, 15(4): 457–463.
- [16] WANG ZH, HUANG W, LIU ZW, *et al.* The neonicotinoid insecticide imidacloprid has unexpected effects on the growth and development of soil amoebae [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 869: 161884.
- [17] 王萃苹, 侯广月, 王亭亭, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测果蔬中植物生长调节剂及残留规律研究[J]. *中国果菜*, 2024, 44(7): 11–16.  
WANG PP, HOU GY, WANG TT, *et al.* Residue determination of plant growth regulators in fruits and vegetables by UPLC-MS and studies the regulation of plant growth regulators [J]. *China Fruit & Vegetable*, 2024, 44(7): 11–16.
- [18] 赵超群, 金绍强, 岳超, 等. 改良 QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定水果蔬菜中 36 种农药残留[J]. *安徽农业科学*, 2024, 52(15): 197–214.  
ZHAO CQ, JIN SQ, YUE C, *et al.* Determination of 36 pesticide residue in fruits and vegetables by QuEChERS -ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2024, 52(15): 197–214.
- [19] RAHMAN MM, ABD EAAM, KIM SW, *et al.* Quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe sample preparation approach for pesticide residue analysis using traditional detectors in chromatography: A review [J]. *Journal of Separation Science*, 2017, 40: 203–212.
- [20] 高冉, 张文波, 吴义华, 等. QuEChERS 前处理结合超高效液相色谱-串联质谱法同时测定土壤中 11 种农药的残留量[J]. *理化检验-化学分册*, 2024, 60(7): 668–673.  
GAO R, ZHANG WB, WU YH, *et al.* Simultaneous determination of residues of 11 pesticides in soil by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with QuEChERS pretreatment [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2024, 60(7): 668–673.
- [21] DING GT, SUN P, REN DQ, *et al.* Terminal residue of fungicides in agro-products from north China: Assessment of human exposure potential [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2023, 117: 105138.
- [22] LIU W, SU Y, LIU J, *et al.* Determination of cyflufenamid residues in 12 foodstuffs by QuEChERS-HPLC-MS/MS [J]. *Food Chemistry*, 2021, 362: 130148.
- [23] 周非凡. 蔬菜水果农药残留中基质效应的分析[J]. *食品安全导刊*, 2021, 305(12): 114–115.  
ZHOU FF. Matrix effect analysis of pesticide residues in vegetables and fruits [J]. *China Food Safety Magazine*, 2021, 305(12): 114–115.
- [24] COLLIMORE WA, BENT GA. A newly modified QuEChERS method for the analysis of organochlorine and organophosphate pesticide residues in fruits and vegetables [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2020, 192(2): 128.
- [25] 杨黎, 蓝嫻嫻, 黄高武, 等. QuEChERS 结合超高效液相色谱-串联质谱法测定八角中 222 种农药及其代谢物残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(19): 54–67.  
YANG L, LAN YY, HUANG GW, *et al.* Determination of 222 kinds of pesticides and their metabolite residues in *Illicium verum* by QuEChERS combined with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2024, 15(19): 54–67.
- [26] 闫君, 陈婷, 张婕, 等. 农药残留检测的基质效应研究综述[J]. *食品科技*, 2024, 49(6): 335–341.  
YAN J, CHEN T, ZHANG J, *et al.* A review of matrix effects in pesticide residue detection [J]. *Food Science and Technology*, 2024, 49(6): 335–341.
- [27] BUDZINSKI H, COUDERCHET M. Environmental and human health issues related to pesticides: From usage and environmental fate to impact [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(15): 14277–14279.
- [28] BAI MK, TANG RX, LI GR, *et al.* High-throughput screening of 756 chemical contaminants in aquaculture products using liquid chromatography/quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. *Food Chemistry: X*, 2022, 15: 100380.
- [29] MENG H, LI YJ, ZHAO DN, *et al.* Determination of triazole fungicides by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UHPLC-MS/MS) with a lipophilicity-matched separation strategy for reducing matrix effects [J]. *Analytical Letters*, 2024, 57(13): 2132–2145.
- [30] BESIL N, CESIO V, HEINZEN H, *et al.* Matrix effects and interferences of different citrus fruit coextractives in pesticide residue analysis using ultrahigh-performance liquid chromatography-high-resolution mass spectrometry [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(23): 4819–4829.
- [31] 杜鹏辉, 饶钦雄, 王献礼, 等. 吡虫啉和啉虫脒在两种叶菜上残留的原始沉积行为及其影响因素[J]. *农药学报*, 2023, 25(2): 406–413.  
DU PH, RAO QX, WANG XL, *et al.* Original deposition behavior and influencing factors of imidacloprid and acetamiprid residues on two leafy vegetables [J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2023, 25(2): 406–413.

(责任编辑: 于梦娇 韩晓红)