

GC-MS/MS 测定土壤中多农药残留

摘要：建立了三重四极杆气质联用仪 GC-MS/MS 结合改良的 QuEChERS 方法同时检测土壤中 42 种农药残留的分析方法。在 5.0~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，各农药组分相关系数均在 0.996 以上。对 30 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液连续 5 针进样，峰面积的 RSD% 均小于 5%。加标浓度为 60 $\mu\text{g/L}$ ，42 种农药的加标回收率在 94.4~128.1% 之间，完全满足日常检测对土壤中农药残留分析的要求。

关键词：GC-MS/MS QuEChERS 方法 土壤 农药残留

现代农业生产中，化学农药被大量使用，不但威胁消费者健康，也给环境带来巨大的破坏，危害了生物多样性，造成水体与土壤污染。故准确地测定土壤中的农药残留，对保护环境安全和人畜健康具有重要意义。然而土壤中农药残留检测是一种低水平含量物质的痕量检测分析，整个检测过程包括多个环节，多种因素干扰检测结果，使得检测结果重现性差，或方法检测限过高，严重影响了检测结果的准确性。目前国内外土壤中农药残留检测主要采用气相色谱法和气相色谱质谱联用法。样品前处理方法多采用索氏提取、超声提取和微波萃取等等，提取液通过固相萃取小柱净化，操作比较繁琐。QuEnChERS 前处理以一种快速、简便、价格低廉的分析方法已在众多领域得到了广泛应用。本实验采用改良的 QuEChERS 方法结合 GC-MS/MS 技术分析了土壤中 42 种农药残留，既简化了样品前处理又克服了测试中易受到土壤基质干扰的缺点，提高了方法的灵敏度。

1. 实验部分

1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8030（岛津公司）

1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rtx-5 MS，

30m \times 0.25mm \times 0.25 μm

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$ （1min）_（25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ）

_150 $^{\circ}\text{C}$ _

（10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ）_300 $^{\circ}\text{C}$ （7 min）

恒线速度方式：47.2 cm/sec

进样方式：不分流进样（1min）

进样量：1 μL

高压进样：250kpa（1min）

离子源：230 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

MRM 采集条件见表 1。

2. 样品制备

土壤样品风干，过 20 目筛，按以下步骤处理土壤样品。同时测定土壤含水量。

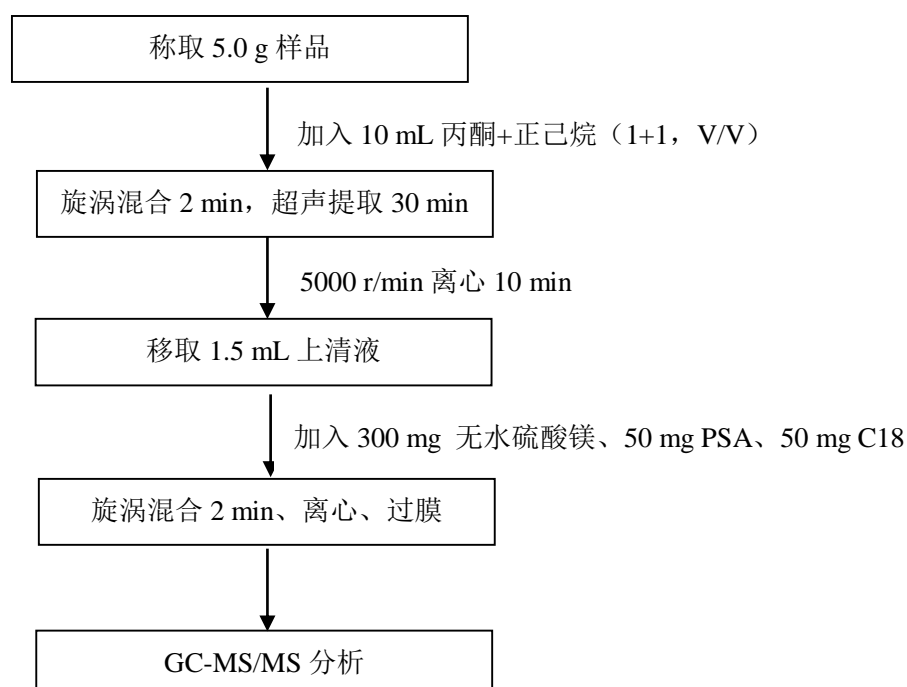


图 1 样品前处理流程图

表 1 农药组分保留时间及MRM参数

No.	中文名称	CAS 号	英文名称	保留时间	定量离子对	CE	定性离子对	CE
1	敌敌畏	62-73-7	Dichlorvos	6.226	185>93	14	185>109	14
2	氧化乐果	1113-02-6	Omethoate	9.938	156>110	8	156>80	22
3	灭线磷	13194-48-4	Ethoprophos	10.314	200>158	6	200>114	14
4	治螟磷	3689-24-5	Sulfotep	10.853	322>202	10	322>294	4
5	甲拌磷	298-02-2	Phorate	10.975	260>75	8	260>231	4
6	alpha-六六六	319-84-6	alpha-HCH	11.114	219>183	8	219>145	20
7	乐果	60-51-5	Dimethoate	11.365	125>79	8	125>47	14
8	beta-六六六	319-85-7	beta-HCH	11.663	219>183	8	219>145	20
9	gamma-六六六	58-89-9	gamma-HCH	11.796	219>183	8	219>145	20
10	特丁硫磷	13071-79-9	Terbufos	11.842	231>175	14	231>129	26
11	五氯硝基苯	82-68-8	Quintozene	11.892	295>237	16	295>265	12
12	二嗪农	333-41-5	Diazinon	12.064	304>179	10	304>162	8
13	delta-六六六	319-86-8	delta-HCH	12.274	219>183	10	219>145	20
14	甲基对硫磷	298-00-0	Parathion-methyl	13.052	263>109	14	263>136	8
15	杀螟硫磷	122-14-5	Fenitrothion	13.594	277>260	6	277>109	14
16	马拉硫磷	121-75-5	Malathion	13.776	173>99	14	173>127	6
17	倍硫磷	55-38-9	Fenthion	13.967	278>109	20	278>125	20
18	毒死蜱	2921-88-2	Chlorpyrifos	13.967	314>258	14	314>286	8
19	对硫磷	56-38-2	Parathion	14.001	291>109	14	291>137	6
20	三氯杀螨醇	115-32-2	Dicofol deg.	14.021	250>139	14	250>215	8
21	三泰芬	43121-43-3	Triadimefon	14.076	208>181	10	208>127	14

22	水胺硫磷	24353-61-5	Isocarbophos	14.070	289>136	14	289>113	6
23	甲基异柳磷	83733-82-8	Isofenphos-methyl	14.144	199>121	14	241>121	22
24	氟虫腴	120068-37-3	Fipronil	14.494	367>213	30	367>255	22
25	啶硫磷	13593-03-8	Quinalphos	14.783	157>129	14	157>93	10
26	杀扑磷	950-37-8	Methidathion	14.855	145>85	8	145>58	14
27	丙溴磷	41198-08-7	Profenofos	15.148	337>267	14	337>309	6
28	p,p'-滴滴伊	72-55-9	p,p'-DDE	15.730	246>176	30	246>211	22
29	p,p'-滴滴滴	72-54-8	p,p'-DDD	15.815	235>165	24	235>199	14
30	o,p'-滴滴涕	789-02-6	o,p'-DDT	16.604	235>165	24	235>199	14
31	三唑磷	24017-47-8	Triazophos	16.677	257>162	8	257>134	22
32	p,p'-滴滴涕	50-29-3	p,p'-DDT	16.900	235>165	24	235>199	16
33	联苯菊酯	82657-04-3	Bifenthrin	17.296	181>166	12	181>153	8
34	伏杀磷	2310-17-0	Phosalone	18.187	182>111	14	182>138	8
35	氯氟氰菊酯-1	68085-85-8	Cyhalothrin-1	18.881	197>161	8	197>141	12
36	氯氟氰菊酯-2	68085-85-8	Cyhalothrin-2	18.979	197>161	8	197>141	12
37	氯菊酯-1	52645-53-1	Permethrin-1	19.171	183>168	14	183>165	14
38	氯菊酯-2	52645-53-1	Permethrin-2	19.921	183>168	14	183>165	14
39	蝇毒磷	56-72-4	Coumaphos	20.046	362>109	16	362>226	14
40	氟氯氰菊酯-1	68359-3-5	Cyfluthrin-1	20.183	226>206	14	226>199	6
41	氟氯氰菊酯-2	68359-3-5	Cyfluthrin-2	20.498	226>206	14	226>199	6
42	氟氯氰菊酯-3,4	68359-3-5	Cyfluthrin-3,4	20.581	226>206	14	226>199	6
43	氯氰菊酯-1	52315-07-8	Cypermethrin-1	20.667	163>127	6	163>91	14
44	氯氰菊酯-2	52315-07-8	Cypermethrin-2	20.814	163>127	6	163>91	14
45	氯氰菊酯-3,4	52315-07-8	Cypermethrin-3,4	20.904	163>127	6	163>91	14
46	氟氰菊酯-1	70124-77-5	Flucythrinate-1	20.984	199>157	10	199>107	22
47	氟氰菊酯-2	70124-77-5	Flucythrinate-2	21.007	199>157	10	199>107	22
48	氰戊菊酯-1	51630-58-1	Fenvalerate-1	21.192	419>225	6	419>167	12
49	氰戊菊酯-2	51630-58-1	Fenvalerate-2	21.731	419>225	6	419>167	12
50	溴氰菊酯-1	52918-63-5	Deltamethrin-1	21.937	253>93	20	253>172	8
51	溴氰菊酯-2	52918-63-5	Deltamethrin-2	22.297	253>93	20	253>172	8

3. 结果与讨论

3.1 标准样品谱图

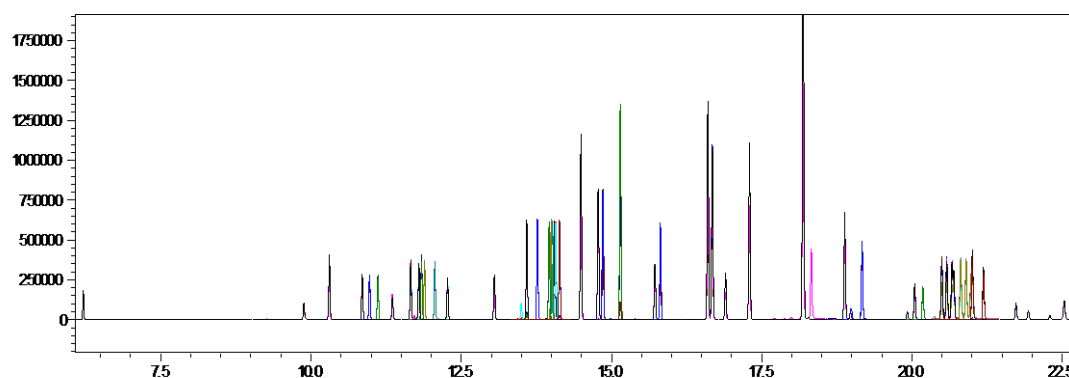


图2 100 µg/L 标样的MRM图

3.2 标准曲线

用土壤基质溶液分别配制浓度为 5、10、30、50、100 $\mu\text{g/L}$ 的混合农药标准溶液。以浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，绘制标准曲线，部分农药标准曲线和 MRM 质量色谱图如图 3 所示。检出限按照 3 倍的峰峰比计算。取浓度为 30 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液连续进样 5 次，计算各农药组分峰面积的相对标准偏差 (RSD)。标准曲线的相关系数、最低检出限 (LOD) 及峰面积的相对标准偏差 (RSD) 见表 2。

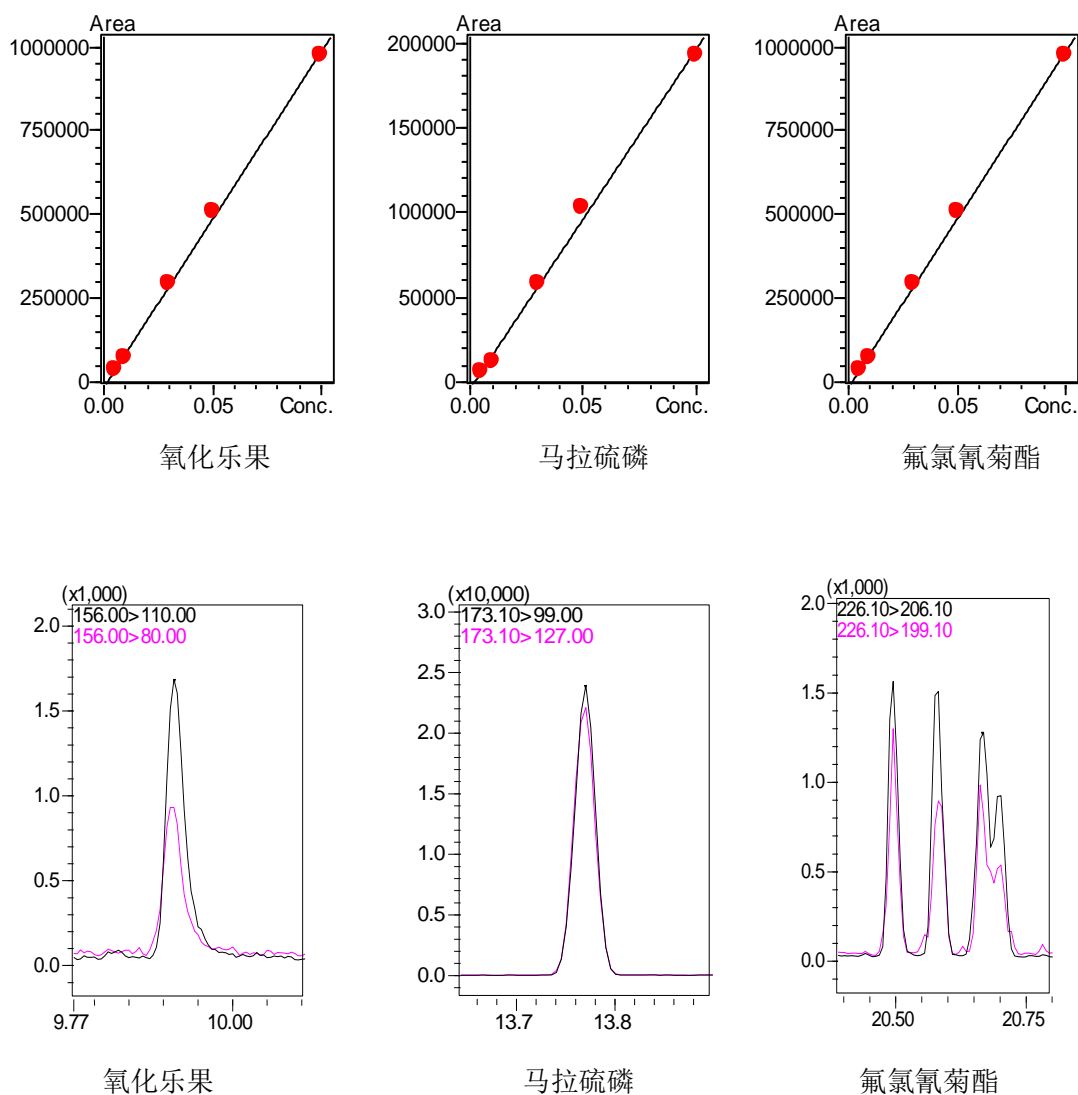


图 3 部分农药组分标准曲线及质量色谱图

表 2 各农药组分标准曲线相关系数、最低检出限 (LOD)、峰面积的相对标准偏差及加标平均回收率

编号	化合物名称	相关系数 r	LOD ($\mu\text{g/L}$)	峰面积 RSD (%) (%, n=5)	平均回收率 (%)
1	敌敌畏	0.9992	0.10	1.7	106.5
2	氧化乐果	0.9997	0.50	4.2	124.0
3	灭克磷	0.9992	0.12	1.9	107.9

4	治螟磷	0.9994	0.02	1.2	102.6
5	甲拌磷	0.9996	0.02	2.1	104.3
6	alpha-六六六	0.9984	0.02	1.4	94.4
7	乐果	0.9993	0.22	1.4	101.7
8	beta-六六六	0.9978	0.02	1.4	92.9
9	gamma-六六六	0.9985	0.04	1.6	95.3
10	特丁硫磷	0.9994	0.03	2.9	107.8
11	五氯硝基苯	0.9991	0.05	3.3	105.4
12	二嗪农	0.9992	0.02	1.1	104.0
13	delta-六六六	0.9993	0.06	1.5	95.2
14	甲基对硫磷	0.9993	0.07	2.0	113.8
15	杀螟硫磷	0.9998	0.02	2.7	116.8
16	马拉硫磷	0.9994	0.02	1.2	108.7
17	倍硫磷	0.9983	0.06	1.5	100.3
18	毒死蜱	0.9984	0.02	3.1	105.4
19	对硫磷	0.9999	0.05	2.7	124.5
20	三氯杀螨醇	0.9986	0.03	2.7	101.7
21	三唑酮	0.9994	0.20	2.7	104.6
22	水胺硫磷	0.9995	0.20	4.0	128.1
23	甲基异柳磷	0.9993	0.02	2.3	108.6
24	氟虫腈	0.9992	0.03	3.7	121.1
25	啶硫磷	0.9991	0.70	1.8	100.0
26	杀扑磷	0.9992	0.01	1.9	105.6
27	丙溴磷	0.9991	0.04	2.6	121.7
28	p,p'-DDE	0.9980	0.02	2.2	96.8
29	p,p'-DDD	0.9977	0.04	1.5	95.9
30	o,p'-DDT	0.9984	0.04	1.9	97.3
31	三唑磷	0.9990	0.08	1.5	105.1
32	p,p'-DDT	0.9992	0.04	1.9	99.4
33	联苯菊酯	0.9992	0.07	1.5	103.7
34	伏杀磷	0.9990	0.03	1.8	107.6
35	氯氟氰菊酯	0.9984	0.50	1.4	95.0
36	氯菊酯	0.9992	1.40	1.6	98.1
37	蝇毒磷	0.9994	0.20	1.6	105.7
38	氟氯氰菊酯	0.9987	0.60	3.5	110.9

39	氯氰菊酯	0.9994	0.70	2.7	103.9
40	氟氰菊酯	0.9996	0.40	2.0	109.9
41	氰戊菊酯	0.9992	0.30	2.1	118.8
42	溴氰菊酯	0.9995	0.90	1.0	110.6

3.3 回收率测试

在土壤样品中加入农药混合标准溶液，添加浓度为 60 $\mu\text{g/L}$ ，分别平行处理 5 份，土壤样品加标平均回收率结果见表 2。

3.4 样品测试

土壤样品色谱图见图 4，该样品未检测出上述 42 种农药。

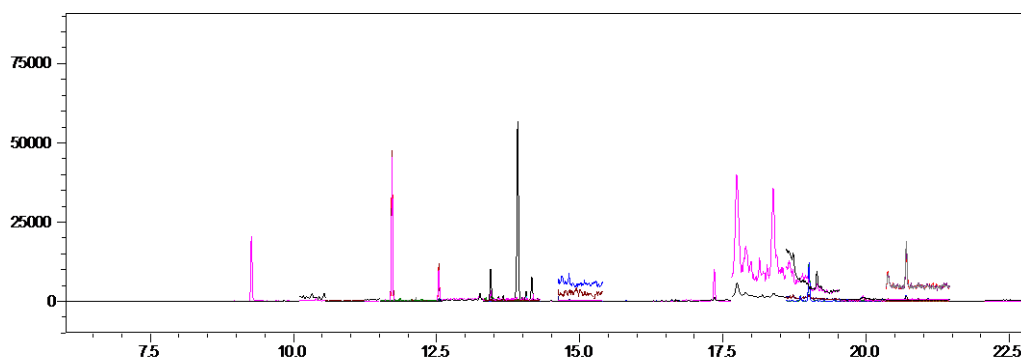


图 4 土壤样品 MRM 色谱图

4. 结论

使用岛津公司 GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪结合改良的 QuEChERS 前处理方法对土壤中 42 种农药残留进行分析。该方法前处理操作简单，重复性好，灵敏度高，加标浓度为 60 $\mu\text{g/L}$ ，42 种农药组分的加标回收率在 94.4~128.1% 之间，完全满足日常的农药残留痕量分析工作。实验表明，串联质谱的检测方法能够避免杂质的干扰，尤其是分析土壤等复杂样品时，能有效地消除基质干扰，减少假阳性的检出率，同时能提高分析的选择性和检测灵敏度，简化样品前处理过程，降低分析成本。