

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2022.06.020

赵悦, 黄碧嘉, 何秀琴, 等. GC-MS/MS 测定地表水中 32 种农药残留[J]. 粮油食品科技, 2022, 30(6): 159-168.

ZHAO Y, HUANG B J, HE X Q, et al. Determination of 32 pesticide residues in surface water by GC-MS/MS[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2022, 30(6): 159-168.

# GC-MS/MS 测定地表水中 32 种农药残留

赵悦<sup>1</sup>, 黄碧嘉<sup>2</sup>, 何秀琴<sup>2</sup>, 罗绮雯<sup>2</sup>

(1. 拱北海关技术中心, 广东 珠海 519000;

2. 中山海关技术中心, 广东 中山 528400)

**摘要:** 利用气相色谱-三重四级杆质谱(GC-MS/MS)技术, 实现了对地表水中 32 种农药残留量的定性定量分析。实验通过对前处理优化, 建立一次性提取出 32 种农残的方法; 对目标化合物的质谱参数优化, 筛选出多种定性离子进行确证, 确保结果的准确性; 引入环氧七氯 B 内标法消除了仪器离子化效率的不稳定影响; 用配制基质标曲避免了基质效应对农残检测造成干扰。实验结果表明, 待测农残在线性范围(10~600  $\mu\text{g/L}$ )内呈现良好的线性关系, 线性系数 $\geq 0.995$ , 检出限为 0.04~0.08  $\mu\text{g/L}$ , 定量限为 0.2  $\mu\text{g/L}$ , 加标回收率为 73.9%~108.8%。该方法具有前处理简单、仪器灵敏度高、选择性好的优点, 适用于地表水中多种农药残留的日常定量分析。

**关键词:** 农药残留; 地表水; 气相色谱-三重四级杆质谱法; 内标; 基质效应

中图分类号: X832 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2022)06-0159-10

## Determination of 32 Pesticide Residues in Surface Water by GC-MS/MS

ZHAO Yue<sup>1</sup>, HUANG Bi-jia<sup>2</sup>, HE Xiu-qin<sup>2</sup>, LUO Qi-wen<sup>2</sup>

(1. Gongbei Customs Technology Center, Zhuhai, Guangdong 519000, China;

2. Zhongshan Customs Technology Center, Zhongshan, Guangdong 528400, China)

**Abstract:** The qualitative and quantitative determination of 32 pesticide residues in surface water was established by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (GC-MS/MS). In the experiment, 32 kinds of pesticide residues were extracted at one time by optimizing the pre-treatment; and multiple qualitative ions were selected to ensure the accuracy of the results by optimizing the mass spectrometry parameters of the target compound; the unstable effect of ionization efficiency was eliminated by introducing internal standard of heptachlor B; the interference of matrix effect on pesticide residue detection was avoided by preparing standard curve of matrix. The results showed that the linear range (10~600  $\mu\text{g/l}$ ) of the tested residues had good linear relationship: the linear coefficient was  $\geq 0.995$ , the detection limit was 0.04~0.08  $\mu\text{g/L}$ , the quantitative limit was 0.2  $\mu\text{g/L}$ , and the recoveries were 73.9%~108.8%. The method

收稿日期: 2022-05-12

基金项目: 中山市重大公益项目(2017B1029); 中山市社会公益与基础研究项目(2021SYP08)

Supported by: Zhongshan's Major Public Welfare Project (No. 2017B1029); Zhongshan Social Welfare and Basic Research Project (No. 2021SPY08)

作者简介: 赵悦, 女, 1990 年出生, 本科, 助理工程师, 研究方向为食品检测。E-mail: 593869075@qq.com.

had the advantages of simple pretreatment, high instrument sensitivity and good selectivity, suitable for daily quantitative analysis of pesticide residues in surface water.

**Key words:** pesticide residues; surface water; gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry; internal standard; matrix effect

农药残留是指农药使用后一定时期内没有被分解而残留于生物体、收获物、土壤、水体、大气中的微量农药原体、有毒代谢物、降解物和杂质的总称<sup>[1]</sup>。作为农业大国,合理的使用农药,有助于我国的农业生产,保障我们的餐桌安全。但在实际生产中,乱用、滥用农药造成的农药残留问题却对我们的身体健康造成了巨大威胁。人们食用了含有农药残留的食物,严重者具有致畸性、致癌性、致突变性<sup>[2]</sup>。据调查,由于农药残留导致的癌症占比高达 60%,人体内的农残有 10%通过空气、饮用水进入<sup>[3]</sup>。

现在常用的农药包括有机磷农药、有机氯农药和拟除虫菊酯农药等。其中水溶性大、吸附性能弱的农药会随水渗入地下,从而对水体和地下水造成污染<sup>[4]</sup>。水污染又会影响到水生生物的养殖,造成鱼虾等产品的品质下降。为了保护人们的身体健康,强制性国家标准 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》对集中式生活饮用水地表水源部分农残项目的标准限值做出了明确的规定。

通过标准查新发现,国内目前指定水中农残的测定方法主要为 GB/T 5750.9—2006《生活饮用水标准检验方法农药指标》,标准中分为填充柱气相色谱法和毛细管柱气相色谱法<sup>[5]</sup>。但单纯的气相色谱法准确性、稳定性和灵敏度都不够高,而且测定不同农残项目不但需要不同的前处理,还需要更换不同的气相色谱柱,耗费大量的时间成本和人力成本。

近些年,气相色谱-三重四级杆质谱(GC-MS/MS)技术因为能够实现农残简单快速、灵敏、准确的筛查,具有良好的重现性,能完成定性定量同步分析<sup>[6]</sup>。方法拟通过对前处理、标准溶液的配制、质谱参数等方面进行优化的方式,建立一种方便、快捷、高效的测定容易通过除草剂、杀虫剂被代入地表水中常见 32 种农残 GC-MS/MS 的检测方法。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 材料与试剂

农残标准品:联苯菊酯、毒死蜱、氟氯氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、啉菌环胺、溴氰菊酯、二嗪磷、敌敌畏、苯醚甲环唑、乐果、烯啶醇、灭线磷、杀螟硫磷、甲氰菊酯、氰戊菊酯、氟氰菊酯、氟胺氰菊酯、地虫硫磷、水胺硫磷、甲基异柳磷、马拉硫磷、杀扑磷、对硫磷、甲基对硫磷、腐霉利、丙溴磷、五氯硝基苯、治螟磷、戊唑醇、三唑酮、三唑醇、三唑磷等 32 种农残混标(质量浓度为 50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ):曼哈格;环氧七氯 B(质量浓度为 100.3  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ):安谱。

实验试剂:乙酸乙酯:色谱纯,上海安谱实验科技股份有限公司;二氯甲烷:色谱纯,默克股份两合公司;石油醚、无水硫酸钠:分析纯,广州化学试剂厂。

### 1.2 仪器与设备

气相色谱串联质谱仪:赛默飞世尔 TSQ-8000 EV;万分之一天平:赛多利斯 QUINTIX124-1CN;台式冷冻离心机:赛默飞;自动浓缩仪:拜齐泰。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 标准溶液的配制

内标溶液:配制 7 mg/L 环氧七氯 B 内标溶液。  
农药混标:配制农残混合标准的储备液,于  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  保存。使用地表水的基质空白液将储备液逐级稀释为 10、50、100、200、400 和 600  $\mu\text{g}/\text{L}$  标准工作溶液。

基质匹配标准工作液<sup>[7]</sup>:移取上述各浓度标准工作溶液 980  $\mu\text{L}$ ,加入 20  $\mu\text{L}$  内标溶液,涡旋混匀。

#### 1.3.2 仪器条件

1.3.2.1 色谱条件 色谱柱: TG-WAXMS 气相色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ );升温程序:40  $^{\circ}\text{C}$  保持 1.5 min,以 25  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 90  $^{\circ}\text{C}$ ,保持

1.5 min; 以 25 °C/min 升至 180 °C; 以 5 °C/min 升至 280 °C; 以 10 °C/min 升至 300 °C 保持 5 min; 载气 (He) 流速 1.2 mL/min, 纯度  $\geq 99.999\%$ ; 进样量 1  $\mu$ L; 进样方式: 不分流进样。

1.3.2.2 质谱条件 电子轰击 (EI) 离子源; 电子能量 70 eV; 传输线温度 300 °C; 离子源温度 300 °C。

### 1.3.3 样品处理

准确量取 250.0 mL 试样于 500 mL 分液漏斗中, 分别加入 30 mL 二氯甲烷, 剧烈振荡 15 min, 静止 10 min 分层后收集上层萃取液; 再用 30 mL 二氯甲烷重复提取一次, 将两次萃取液合并, 离心吸去水分后, 经无水硫酸钠干燥后分批全部转移至玻璃管, 40 °C 水浴氮气吹至近干, 用 980  $\mu$ L 乙酸乙酯定容, 加入 20  $\mu$ L 环氧七氯 B 内标溶液<sup>[8]</sup>, 过 0.22  $\mu$ m 有机相滤膜后, 供 GC-MS/MS 测定。

### 1.4 数据分析

数据差异显著性通过 TraceFinder 软件和 Xcalibur 软件对检测结果进行分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 最佳目标离子对的选择

选择合适的程序升温条件, 采用 Fullscan 方式测定待测农残的总离子流谱图, 确定其各自保留时间和母离子。选择 SRM 模式, 为获得最佳质谱条件, 在 0~70 eV 调节碰撞能量, 选取丰度较高的离子碎片作为母离子。将母离子进一步裂解; 选取裂解离子为子离子, 优化碰撞能量<sup>[9]</sup>。由于本方法具有高选择性, 可对目标化合物的母离子、产物离子、碰撞能量等质谱参数进行优化, 可以筛选出多种定性离子进行确证, 确保结果的准确性。32 种待测农残经优化后质谱分析条件见表 1, SRM 模式下气相色谱串联质谱图见图 1。

### 2.2 前处理过程的优化

本方法通过对前处理过程中的提取试剂选择及提取次数进行优化。提取试剂选择: 实验中常见的将水中农残提取液二氯甲烷与石油醚分别作为提取液进行实验, 结果发现, 二氯甲烷能有效

的将 32 种农残全部提取, 而在同等情况下, 使用石油醚作为提取液仅能提取二氯甲烷作为提取液时敌敌畏项目的 30% 左右, 而乐果项目在石油醚作为提取液时完全未能有效提取, 相应的乐果项目定量离子及定性离子谱图见图 2 和图 3, 因此本实验最终选择二氯甲烷作为提取液。提取次数: 实验发现, 当提取一次时, 农残回收率很难稳定达到 60% 以上, 提取两次或者三次时, 农残回收率均能稳定达到 60%, 且两种提取次数的回收率相近, 因此, 本实验前处理采用两次提取。

### 2.3 内标的引入

在多次进平行样品的过程中, 发现由于离子化效率的不稳定导致 GC-MS/MS 的重复性差, 为了消除的离子化效率的不稳定影响, 尝试在乙酸乙酯定容后加入环氧七氯 B, 对环氧七氯 B 的响应值进行折算后定量, 两种方法对平行样品的响应值如下图 4。通过对比可以发现, 引入内标, 能有效减小离子化效率的不稳定影响, 避免偶然误差的发生, 提高实验结果的重复性。

### 2.4 基质效应

在质谱中基质效应明显, 基质效应对不同农残有不同的影响, 部分农残项目在不同基质效应影响下, 响应值能偏差数倍, 极易导致测定结果的偏差。本实验对基质效应对目标农残检测的影响进行了探讨。通过 1.5 步骤, 提取到地表水的基质, 并配制相应的基质标液, 与相同浓度下使用乙酸乙酯配制的溶剂标液做对比 (结果见图 5 和图 6), 发现此实验基质标液对乐果、甲基对硫磷、杀螟硫磷、水胺硫磷、苯醚甲环唑、三唑磷有明显的增强效应, 对敌敌畏、五氯硝基苯、二嗪磷、对硫磷有明显的抑制效应。为保证实验结果的准确性, 配制基质曲线, 进行最后的结果定量。

### 2.5 线性范围

本实验采用基质匹配内标标液在相同检测条件下进行定量。在 10~600  $\mu$ g/L 范围内, 水中 32 种农残的线性回归方程、相关系数及最低检出限如表 2 所示。结果表明该检测方法的线性良好,  $R^2 \geq 0.995$ , 满足 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》要求<sup>[10]</sup>。

表1 32种农残和内标化合物的质谱条件

Table 1 Mass spectrum conditions of 32 pesticide residues and internal standard compounds

序号	保留时间/min	农残项目	离子对/(m/z)	碰撞电压/eV	序号	保留时间/min	农残项目	离子对/(m/z)	碰撞电压/eV
内标	15.49	环氧七氯	354.8>264.9*	10	17	27.85、 27.97	氟胺氰菊酯	250.0>55.1* 180.8>152.1 250.0>199.9	16 22 18
1	21.11	联苯菊酯	181.0>165.2* 181.0>165.9 181.0>179.0 165.1>163.6	25 10 12 24	18	12.26	地虫硫磷	246.0>109.0* 137.0>109.0 246.0>137.0	14 6 6
2	14.49	毒死蜱	199.0>171.1* 313.9>257.9 196.7>107.0 196.7>168.9	15 12 36 12	19	14.90	水胺硫磷	136.0>108.0* 136.0>69.0 121.1>65.0	12 30 14
3	25.37、 25.53、 25.70、 25.75	氟氯氰菊酯	163.0>127.1* 163.0>91.1 198.9>170.0 226.0>206.1	6 12 25 10	20	15.24	甲基异柳磷	241.1>121.1* 199.0>65.0 241.1>199.0 199.0>121.0	20 34 10 10
4	22.50、22.92	高效氯氟氰菊酯	207.9>180.9* 197.1>141.1 197.0>161.0	8 10 5	21	14.31	马拉硫磷	127.0>99.0* 92.8>63.0 125.0>79.0	5 8 8
5	15.32	啉菌环胺	225.1>209.7* 224.1>208.0 224.1>196.9 225.0>224.0	16 18 20 10	22	16.36	杀扑磷	145.0>85.0* 302.6>284.9 145.0>58.0	6 14 14
6	29.02	溴氰菊酯	252.8>92.9* 181.0>152.1 252.8>172.0	16 22 8	23	14.62	对硫磷	124.9>97.0* 109.0>81.0 139.0>109.0 291.0>109.0	6 10 5 12
7	12.25	二嗪磷	179.1>121.5* 137.1>54.1 137.1>84.1	26 20 12	24	13.51	甲基对硫磷	263.0>109.0* 124.9>47.0 124.9>79.0 233.0>109.0	12 12 6 10
8	8.16	敌敌畏	109.0>79.0* 186.9>93.0 185.0>93.0	6 12 12	25	15.90	腐霉利	283.0>96.0* 283.0>255.0 285.0>96.0	10 10 10
9	28.55、 28.65	苯醚甲环唑	323.0>265.0* 265.0>139.0 265.0>202.1	14 36 16	26	17.02	丙溴磷	339.0>268.9* 296.7>268.9 208.0>63.0 336.9>266.9 336.9>308.9	15 10 10 12 8
10	11.86	乐果	143.0>111.0* 87.0>42.1 87.0>46.0 125.0>79.0 93.0>63.0	10 10 15 8 8	27	12.17	五氯硝基苯	213.8>178.9* 213.8>141.9 237.0>143.0 294.8>236.9	14 28 30 14
11	18.34	烯啶醇	270.0>232.0* 232.0>149.0 268.0>232.0 268.0>136.0	10 14 10 34	28	11.18	治螟磷	322.0>202.0* 202.0>145.9 237.8>145.9 265.9>145.9	10 10 10 15
12	10.77	灭线磷	200.0>158.0* 157.9>96.9 157.9>113.9	6 16 6	29	20.00	戊唑醇	250.0>125.0* 125.0>89.0 250.0>153.0 125.0>99.0	20 16 10 16
13	14.15	杀螟硫磷	277.0>109.0* 125.0>79.0 227.0>260.0	16 8 6	30	14.64	三唑酮	208.0>111.0* 208.0>180.8 208.0>126.7	20 8 12
14	21.39	甲氰菊酯	264.9>210.0* 97.1>55.1 207.9>181.0 181.0>126.8 181.0>151.9	10 6 6 28 22	31	15.79	三唑醇	168.2>70.0* 128.0>65.0 112.0>57.6	10 18 8
15	27.61、 27.96	氰戊菊酯	167.0>125.0* 125.0>89.0 167.0>89.0 225.0>119.0	10 18 32 15	32	19.16	三唑磷	172.0>77.0* 161.0>134.1 161.0>106.1 162.1>119.1	25 8 12 12
16	26.30、 26.68	氟氰戊菊酯	157.0>107.1* 199.1>157.1 199.1>107.1	12 8 22					

备注：\*表示定量离子对。

Note: \* Represents a quantitative ion pair.

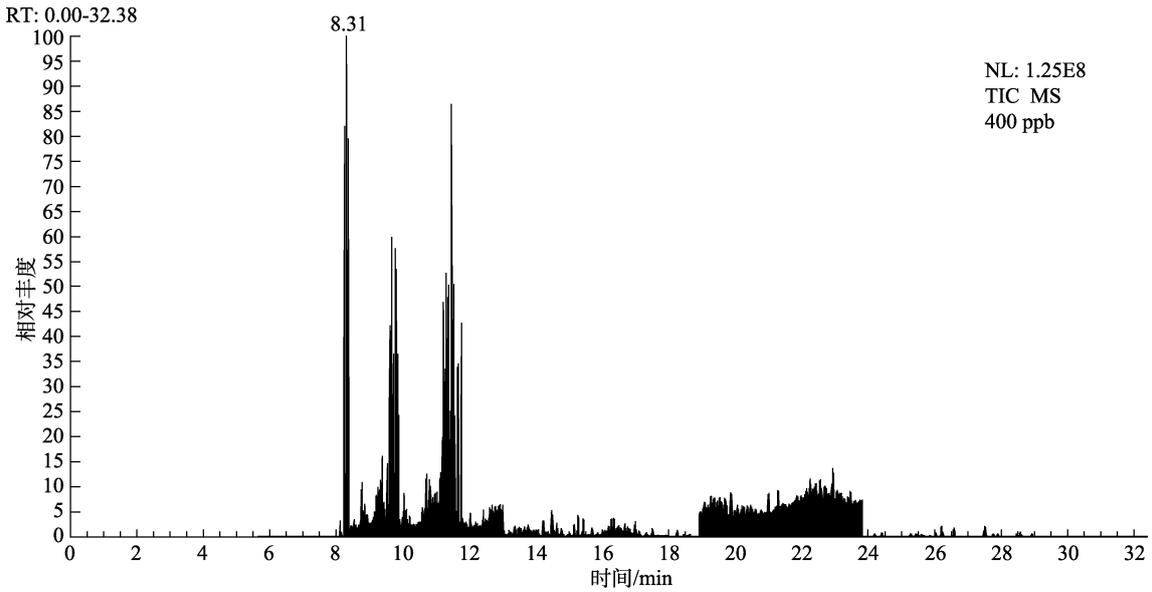


图 1 400 ng/mL 标准溶液谱图  
Fig.1 Spectrum of 400 ng/mL standard solution

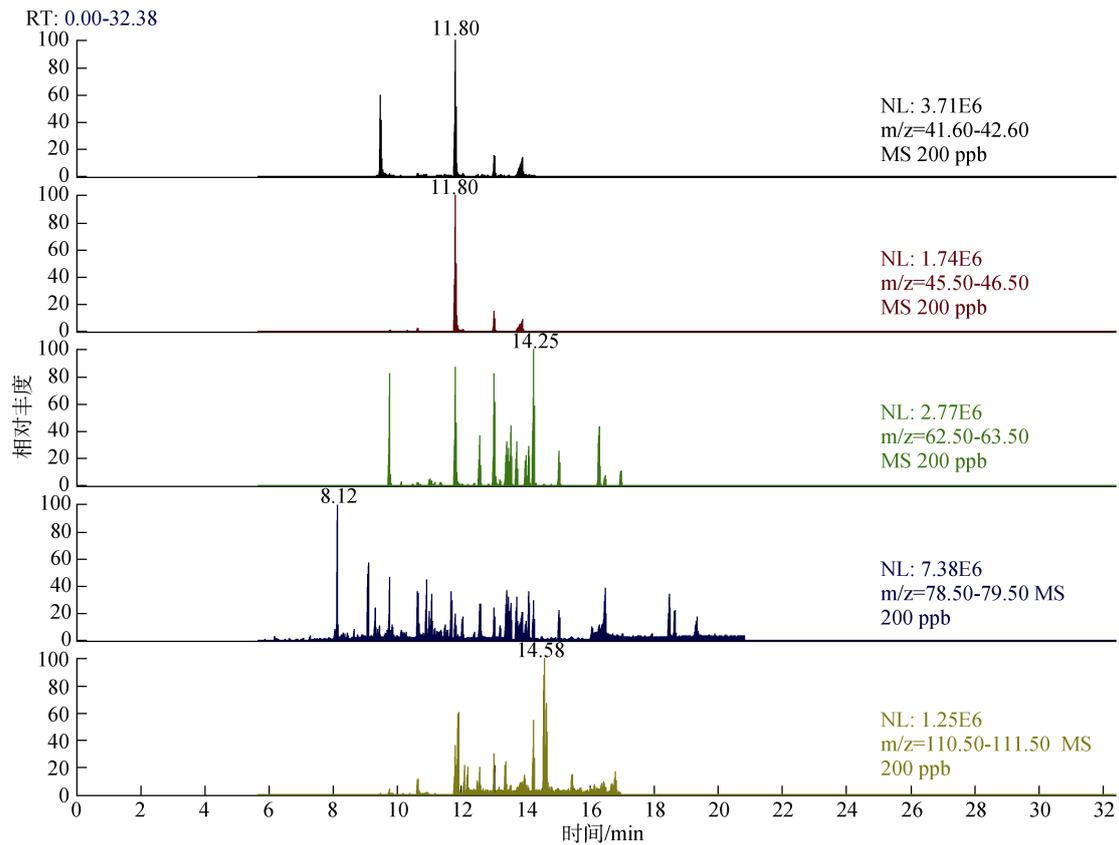


图 2 二氯甲烷作为提取液时标液中乐果项目 SRM 谱图  
Fig.2 SRM spectrum of dimethoate in the time standard solution with dichloromethane as the extraction solution

### 2.6 加标回收率、定量限及检出限

取空白地表水，分别添加不同浓度的混合标准溶液，获得 0.2、0.4、0.8、2  $\mu\text{g/L}$  添加水平样品<sup>[11]</sup>，每个加标水平进行 6 平行实验，计算各添

加水平下的回收率及相对标准偏差，见表 3。在 0.2  $\mu\text{g/L}$  添加水平下，各农残回收率 73.9%~105.0%，相对标准偏差 4.5%~17.9%；在 0.4  $\mu\text{g/L}$  添加水平下，各农残回收率 87.5%~107.5%，相对

标准偏差 1.9%~12.0%；在 0.8  $\mu\text{g/L}$  添加水平下，各农残回收率 80.0%~108.8%，相对标准偏差 3.6%~11.8%；在 2.0  $\mu\text{g/L}$  添加水平下，各农残回收率 76.0%~106.5%，相对标准偏差 1.3%~13.7%。

各项农残在 0.2~2.0  $\mu\text{g/L}$  添加水平下，均符合 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》要求，因此该方法各农药定量限为 0.2  $\mu\text{g/L}$ 。

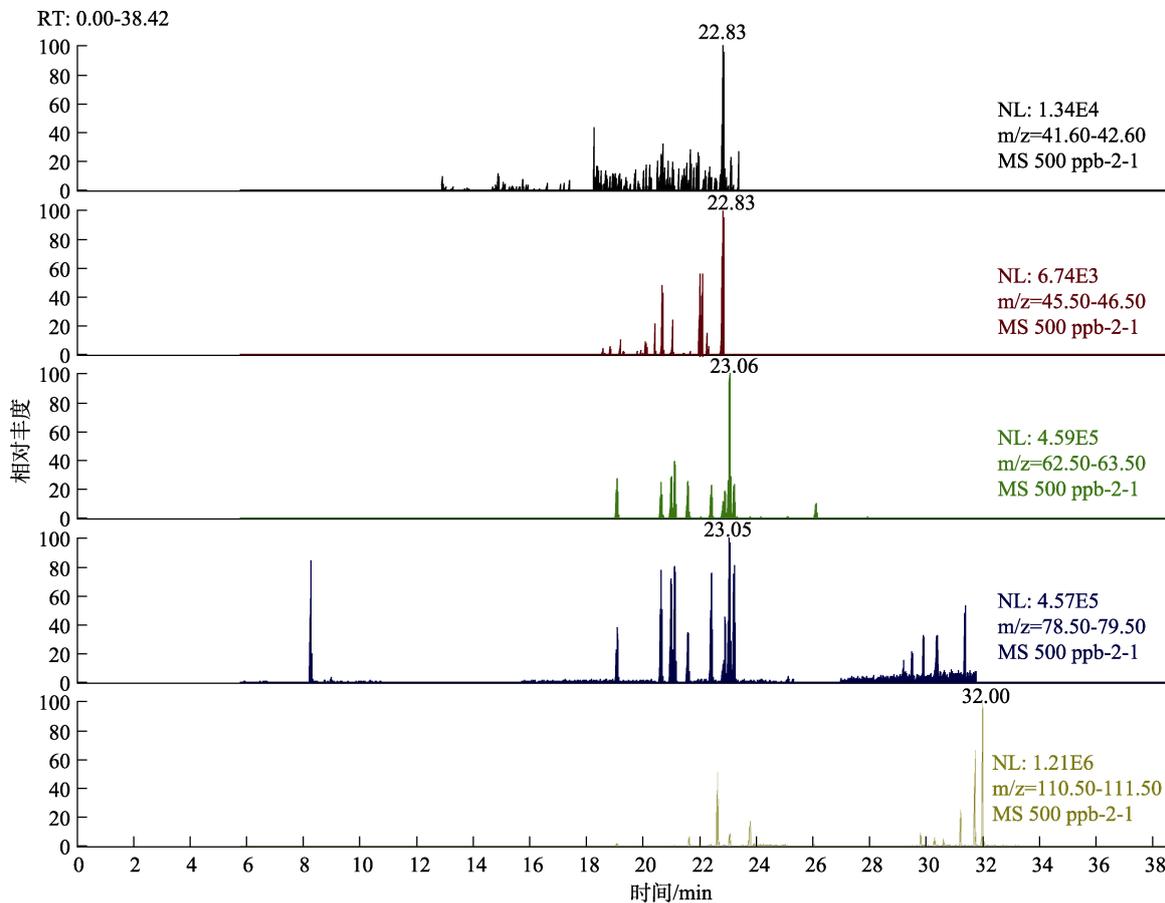


图 3 石油醚作为提取液时标液中乐果项目 SRM 谱图

Fig.3 SRM spectrum of dimethoate project in petroleum ether as extraction solution

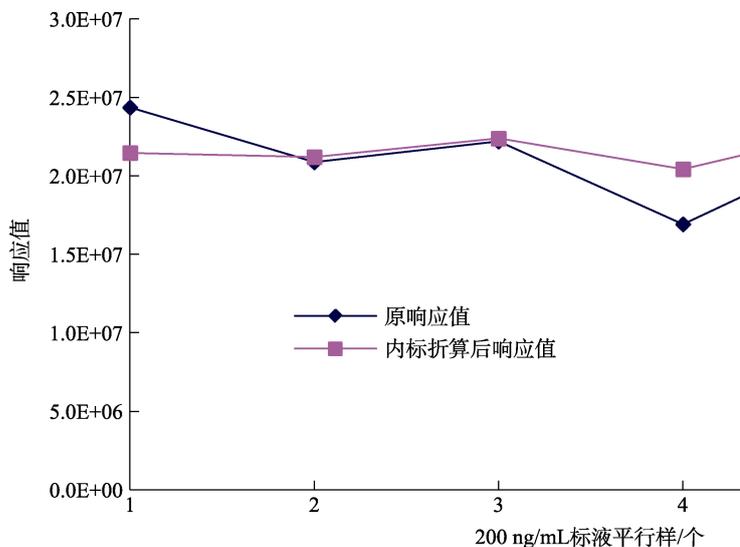


图 4 200 ng/mL 标液中联苯菊酯项目内标折算前后的响应值

Fig.4 Response value of bifenthrin in 200 ng/mL standard solution before and after internal standard conversion

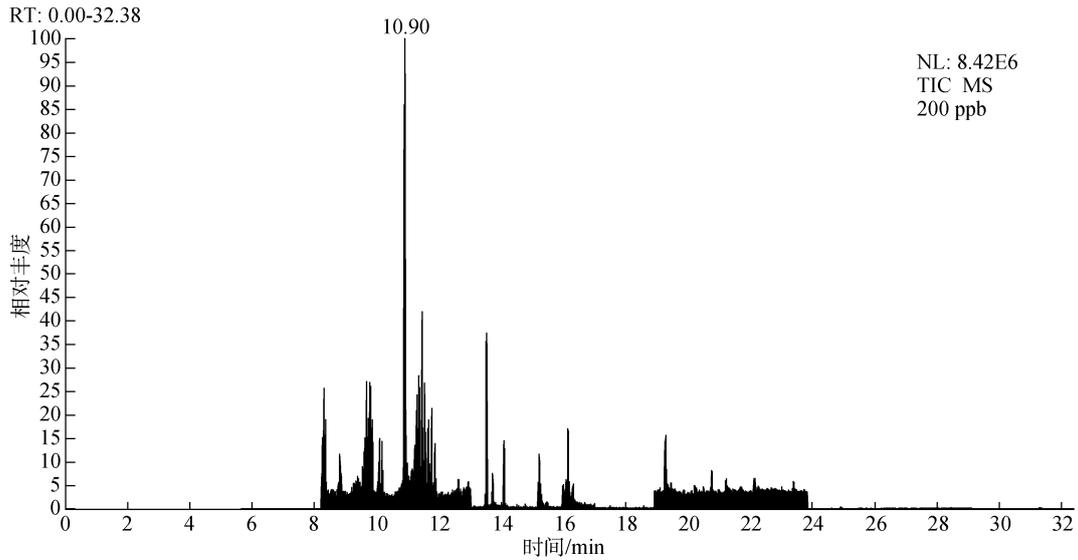


图 5 乙酸乙酯配制的溶剂标准溶液谱图

Fig.5 Spectrum of solvent standard solution prepared with ethyl acetate

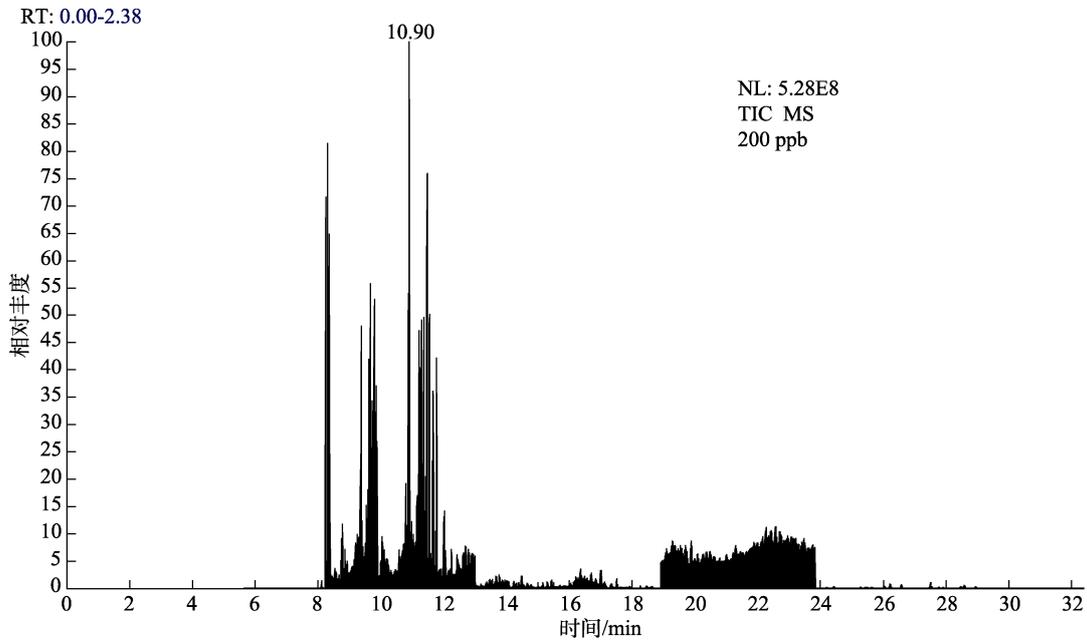


图 6 地表水基质溶液配制的标准溶液谱图

Fig.6 Spectrum of standard solution prepared by surface water matrix solution

表 2 水中 32 种农残标准曲线

Table 2 Standard curves of 32 kinds of agricultural residues in water

序号	农残项目	溶剂标准曲线	R <sup>2</sup>	最低检出限/(μg/L)
1	联苯菊酯	Y=0.749 7X-0.756 4	0.997 3	0.04
2	毒死蜱	Y=0.347 4X+0.272 2	0.998 3	0.04
3	氟氯氰菊酯	Y=0.999 5X+2.901 0	0.996 1	0.08
4	高效氯氟氰菊酯	Y=0.683 7X+0.423 2	0.997 9	0.04
5	啉菌环胺	Y=0.416 1X+2.599 4	0.997 2	0.04
6	溴氰菊酯	Y=0.136 7X+0.483 8	0.998 2	0.04
7	二嗪磷	Y=0.432 5X-0.399 5	0.998 1	0.04
8	敌敌畏	Y=0.717 8X+1.807 0	0.997 2	0.04
9	苯醚甲环唑	Y=0.659 8X-0.338 4	0.995 4	0.04

续表 2

序号	农残项目	溶剂标准曲线	R <sup>2</sup>	最低检出限/(μg/L)
10	乐果	Y=0.511 8X-0.989 6	0.996 3	0.04
11	烯唑醇	Y=0.611 0X-1.237 5	0.997 7	0.04
12	灭线磷	Y=0.444 6X-0.899 8	0.997 4	0.04
13	杀螟硫磷	Y=0.359 6X+0.829 6	0.996 5	0.04
14	甲氰菊酯	Y=0.445 5X+2.387 6	0.998 8	0.04
15	氰戊菊酯	Y=1.044 4X+0.692 8	0.996 2	0.04
16	氟氰戊菊酯	Y=0.396 6X-1.921 1	0.996 0	0.04
17	氟胺氰菊酯	Y=0.419 9X-0.850 9	0.995 7	0.04
18	地虫硫磷	Y=0.449 2X+0.692 6	0.997 8	0.04
19	水胺硫磷	Y=0.902 8X+1.283 7	0.996 7	0.08
20	甲基异柳磷	Y=0.505 8X-3.564 0	0.996 4	0.04
21	马拉硫磷	Y=1.034 5X-0.286 8	0.996 9	0.04
22	杀扑磷	Y=0.396 9X-3.489 3	0.997 2	0.04
23	对硫磷	Y=0.535 9X+2.136 3	0.998 8	0.04
24	甲基对硫磷	Y=0.393 1X+0.452 9	0.995 4	0.04
25	腐霉利	Y=1.071 6X+2.557 1	0.995 5	0.04
26	丙溴磷	Y=0.152 5X-0.232 2	0.997 5	0.04
27	五氯硝基苯	Y=0.175 4X-0.387 4	0.995 8	0.04
28	治螟磷	Y=0.490 2X-0.933 3	0.997 9	0.04
29	戊唑醇	Y=0.389 1X+0.173 7	0.997 2	0.04
30	三唑酮	Y=0.357 7X+0.589 0	0.998 9	0.04
31	三唑醇	Y=0.669 1X-0.866 3	0.999 1	0.04
32	三唑磷	Y=0.523 7X+0.451 9	0.999 0	0.04

表 3 加标回收测定结果

Table 3 Determination results of spiked recovery

%

序号	农残项目	加标水平							
		0.2 μg/L		0.4 μg/L		0.8 μg/L		2.0 μg/L	
		回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
1	联苯菊酯	73.9	14.4	100.0	6.8	106.2	6.7	94.0	7.0
2	毒死蜱	90.0	15.8	92.5	9.4	100.0	10.4	96.5	6.0
3	氟氯氰菊酯	82.6	12.4	100.0	6.2	98.8	10.3	92.5	8.7
4	高效氯氟氰菊酯	73.9	14.7	102.5	5.2	107.5	9.6	97.5	6.5
5	啉菌环胺	105.0	9.7	107.5	8.4	108.8	5.8	100.0	5.6
6	溴氰菊酯	90.0	17.9	102.5	7.0	101.2	10.9	103.5	5.2
7	二嗪磷	85.0	14.4	100.0	9.0	96.2	9.1	90.5	5.1
8	敌敌畏	95.0	16.9	95.0	5.3	96.2	9.7	91.0	13.7
9	苯醚甲环唑	85.0	14.5	100.0	7.4	101.2	10.7	104.0	1.3
10	乐果	105.0	4.5	95.0	8.6	100.0	8.2	76.0	8.8
11	烯唑醇	90.0	10.0	102.5	4.3	103.8	10.7	93.5	5.8
12	灭线磷	105.0	7.0	102.5	4.8	97.5	6.3	87.0	6.4
13	杀螟硫磷	80.0	13.4	102.5	7.0	102.5	4.4	98.5	6.6
14	甲氰菊酯	85.0	13.5	102.5	3.5	98.8	3.6	94.0	3.2
15	氰戊菊酯	105.0	6.9	105.0	4.8	97.5	6.1	99.5	6.3
16	氟氰戊菊酯	100.0	8.2	105.0	3.4	96.2	5.4	101.5	5.4
17	氟胺氰菊酯	95.0	13.0	95.0	1.9	91.2	10.5	100.0	6.2
18	地虫硫磷	100.0	11.3	100.0	4.0	87.5	5.1	89.0	6.0

续表 3

序号	农残项目	加标水平							
		0.2 μg/L		0.4 μg/L		0.8 μg/L		2.0 μg/L	
		回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
19	水胺硫磷	85.0	12.0	100.0	11.7	105.0	7.8	98.0	3.7
20	甲基异柳磷	95.0	6.0	90.0	3.1	80.0	5.5	91.5	6.7
21	马拉硫磷	85.0	10.0	90.0	7.1	83.8	4.1	90.0	6.0
22	杀扑磷	90.0	12.4	105.0	4.9	105.0	4.3	98.5	4.3
23	对硫磷	90.0	13.4	102.5	12.0	95.0	9.7	96.0	2.2
24	甲基对硫磷	90.0	12.4	105.0	4.9	105.0	4.3	106.5	3.1
25	腐霉利	95.0	12.5	100.0	9.7	102.5	8.6	96.0	5.1
26	丙溴磷	95.0	10.3	100.0	8.8	105.0	11.6	97.5	6.1
27	五氯硝基苯	75.0	10.8	87.5	11.7	92.5	11.8	84.5	6.5
28	治螟磷	80.0	13.4	90.0	8.0	96.2	8.8	82.5	5.8
29	戊唑醇	80.0	15.0	105.0	7.2	105.0	7.0	100.0	5.6
30	三唑酮	90.0	16.7	100.0	8.0	103.8	10.3	102.0	4.3
31	三唑醇	80.0	12.6	97.5	5.2	103.8	4.7	94.5	6.2
32	三唑磷	85.0	16.7	102.5	5.1	103.8	8.6	97.5	6.8

### 3 结论

本研究建立了同时测定地表水中 32 种农残气相色谱-三重四极杆质谱 (GC-MS/MS) 检测方法。本方法具有高选择性, 可对目标化合物的母离子、产物离子、碰撞能量等质谱参数进行优化, 筛选出多种定性离子进行确证, 确保结果的准确性; 具有高重复性和灵敏度, 一方面为避免基质效应对农残检测造成干扰, 采用空白基质配制标准溶液的方式, 对样品完成定量分析, 另一方面为了消除的离子化效率的不稳定影响, 引入环氧七氯 B 内标, 对样品进行折算定量, 因此即使方法的定量限和检出限远低于 GB/T 5750.9—2006《生活饮用水标准检验方法农药指标》和 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》要求的情况下, 准确度和精密度均能满足标准要求。同时, 该方法前处理简单, 使用一种提取方式, 能一次性提取 32 种农残进行检测, 节约大量人力和时间, 适用于地表水中多种农药残留的日常定量分析。

#### 参考文献:

- [1] 李单单. 我国农产品中农残的危害现状及去除方法的研究进展[J]. 农产品加工, 2021(9): 80-83.  
LI D. Research progress on hazard status and removal methods of agricultural residues in agricultural products in China[J]. Agricultural products processing, 2021 (9): 80-83.
- [2] 惠媛, 张丽. 蔬菜中农药残留的危害及预防措施[J]. 农业科技与信息, 2017(18): 45-46.  
HUI Y, ZHANG L. Harm and preventive measures of pesticide residues in vegetables. Agricultural science[technology and information], 2017 (18): 45-46.
- [3] 刘仁杰, 赵悦, 王玉华, 等. 有机磷农药残留现状及去除方法的研究进展[J]. 食品工业, 2019, 40(9): 299-302.  
LIU R J, ZHAO Y, WANG Y, et al. Research progress of organophosphorus pesticide residues and removal methods[J]. Food industry, 2019, 40 (9): 299-302.
- [4] 刘鹏举, 马云倩, 郭燕枝. 中国农产品农药残留现状及其对出口贸易的影响[J]. 中国农业科技导报, 2017, 19(11): 8-14.  
LIU P J, MA Y Q, GUO Y Z. Current situation of pesticide residues in agricultural products in China and its impact on export trade[J]. China Agricultural Science and technology guide, 2017, 19(11): 8-14.
- [5] 生活饮用水标准检验方法农药指标: GB/T 5750.9—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.  
Standard test method for drinking water—Pesticide Target: GB/t 5750.9—2006[S]. Beijing: China Standard Press, 2006.
- [6] 赛默飞. 赛默飞推出 ISQ GCMS 多农残快速筛查方法[J]. 色谱, 32: 1130.  
SEMERFIED. Semefied launched ISQ GCMS rapid screening method for multiple agricultural residues[J]. Chromatography, 32:1130.
- [7] 刘进玺, 秦珊珊, 冯书惠, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定食用菌中农药多残留的基质效应[J]. 食品科学, 2016, 37(18): 171-177.  
LIU J X, QIN S S, FENG S H, et al. Determination of matrix

effect of pesticide residues in edible fungi by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Food science, 2016, 37(18): 171-177.

- [8] 食品安全国家标准植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定: GB 23200.113—2018[S]. 北京: 中国农业出版社, 2018.

National Standard for Food safety-determination of residues of 208 pesticides and their metabolites in plant-derived foods: GB 23200.113—2018[S]. Beijing: China Agricultural Press, 2018.

- [9] 孟晓萌, 潘少香, 谭梦男, 等. 气相色谱-三重四级杆质谱法同时测定草莓中多种农残及其衍生物残留[J]. 食品科技, 2020, 45(8): 276-281.

MENG X M, PAN S X, TAN M N, et al. Simultaneous determination of pesticide residues and their derivatives in Strawberry by gas chromatography triple quadrupole mass spectrometry[J]. Food science and technology, 2020, 45(8): 276-281.

- [10] 国家质量监督检验检疫总局. 实验室质量控制规范食品理化检测, 国家标准: GB/T 27404—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine. Code for laboratory quality control physical and chemical examination of food, national standard: GB/T 27404—2008[S]. BEIJING: China Standard Press, 2008.

- [11] 地表水环境质量标准: GB 3838—2002[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.

Environmental Quality Standard for surface water: GB 3838—2002[S]. BEIJING: China Standard Press, 2002. ㊟

· 公益宣传 ·

**中文核心期刊**  
**中国科技核心期刊**

# 《中国调味品》 (月刊)

**欢迎订阅 发布广告**

- **办刊宗旨**  
服务行业、服务科技、服务专业人士、推动行业技术进步。
- **刊物特色**  
《中国调味品》杂志于1976年创刊, 刊载食品添加剂、酱油、食醋、食盐、酱腌菜、豆腐乳、方便面、香辛料、鲜味剂、甜味剂、核苷酸、复合调味料及有关调味品技术等领域的新技术、新工艺、新设备等内容。刊物发行历史长、范围广、行业知名度高、融理论性、先进性、时效性、可操作性、实践性于一体, 专业、可读。
- **中文核心期刊**
- **中国科技核心期刊**
- **RCCSE中国核心学术期刊**
- **入选《中国知识资源总库·科技精品期刊》**
- **《中国学术期刊综合评价数据库》来源期刊**
- **《中国期刊网》全文数据库收录期刊**
- **万方数据—数字化期刊群全文数据库**
- **俄罗斯《文摘杂志》(AJ, VINITI) 来源期刊**
- **美国《化学文摘(网络版)》(CA) 来源期刊**
- **《日本科学技术振兴机构(中国文献数据库)》(JSTChina) 来源期刊**
- **英国《食品科技文摘》(FSTA) 来源期刊**
- **英国《国际农业与生物科学研究中心》(CABI) 来源期刊**
- **美国《乌利希期刊指南(网络版)》(Ulrichweb) 注册期刊**

刊号: ISSN 1000-5976 邮发代号: 14-13 月刊 大16开 正文220页 20.00元/期 240.00元/年  
CN 23-1293/TS

来稿请寄:  
地址: 哈尔滨市南岗区西大直街331号方舟大厦B座602 邮编: 150080  
电话: 0451-53627188 53627988 E-mail: zgtwp1976@vip.163.com  
网站: www.zgtwp.cn