

# GCMS 负化学电离法测定蔬菜和水果中 88 种农药残留量

GCMS-469

**摘要：** 本文使用岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 NX 结合负化学离子源（NCI），建立了蔬菜和水果中 88 种农药残留量的检测方法。88 种农药标准曲线在合适浓度范围内，线性相关系数均大于 0.995。取校准曲线最低浓度标准溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD% 均不超过 7.0%。在加标回收实验中，低、中、高三个加标浓度为 0.008、0.02 和 0.1 mg/kg，88 种农药加标回收率分布在 62%~119% 之间，对应的 RSD%（n=3）均不超过 14%。实验结果证明：该方法准确，灵敏度高，为蔬菜和水果中 88 种农药残留量测定提供可靠的参考。

**关键词：** 气质联用仪 NCI 源 农药残留 蔬菜 水果

气相色谱质谱联用的离子化方式可分为电子轰击电离 (EI) 和化学电离 (CI)，采用 GCMS (EI) 分析复杂样品时，易受样品基质影响，分析结果常存在干扰现象，所以样品前处理中需要较严格的净化过程。GCMS (NCI) 法是只对含 -Cl、-OR、-O-、=S、-P=O 等电负性基团化合物有响应的分析方法，基团电负性愈强，灵敏度愈高，因此，NCI 源受到色谱柱柱流失和绝大多数基质成分响应较小，具有较强的抗干扰性。因此利用 GCMS (NCI) 分析电负性化合物，能获得比 EI 源更好的选择性和灵敏度。

食品安全监督抽查实施细则（2022 年版）中加入了 SN/T 4138-2015《出口水果和蔬菜中敌敌畏、四氯硝基苯、丙线磷等 88 种农药残留的筛选检测 QuEChERS- 气相色谱 - 负化学源质谱法》，此检测标准为 GCMS (NCI) 方法。

本文使用气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2020 NX 结合 NCI 源，参考 SN/T 4138-2015，建立了蔬菜和水果中 88 种农药残留量的检测方法，可为蔬菜和水果中农药残留的检测提供参考。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪（配 NCI 源）

### 1.2 分析条件

色谱柱：SH-I-5Sil MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)

柱温程序：105°C (3 min)\_15°C /min\_180°C \_4°C /min\_260°C \_10°C /min\_300°C (5 min)

进样口温度：270°C

载气控制方式：恒流量

柱流量：1.0 mL/min

进样方式：不分流进样

进样量：1 μL

离子化方式：NCI

反应气：甲烷，200 kPa

电离能量：200 eV

离子源温度：200°C

色谱质谱接口温度：280°C

检测器电压：调谐电压 +0.5 kV

采集模式：SIM，离子信息见表 1

## ■ 样品前处理

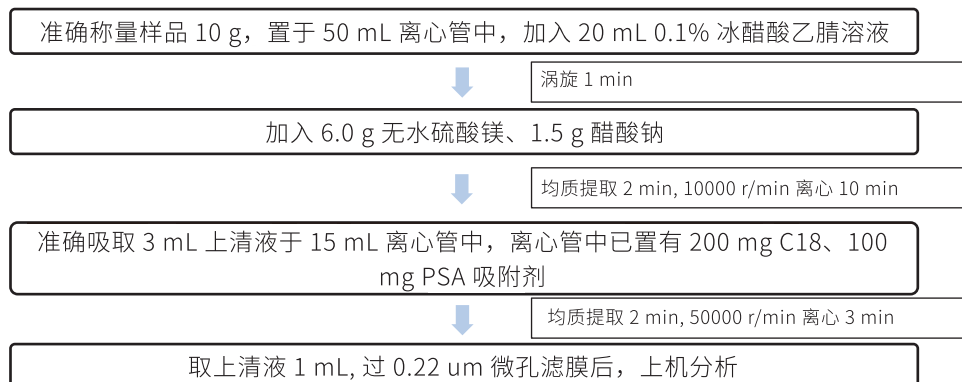


图 1 样品前处理流程图

## ■ 结果与讨论

### 3.1 标准品色谱图

88 种农药标准溶液色谱图见图 2，详细信息见表 1。

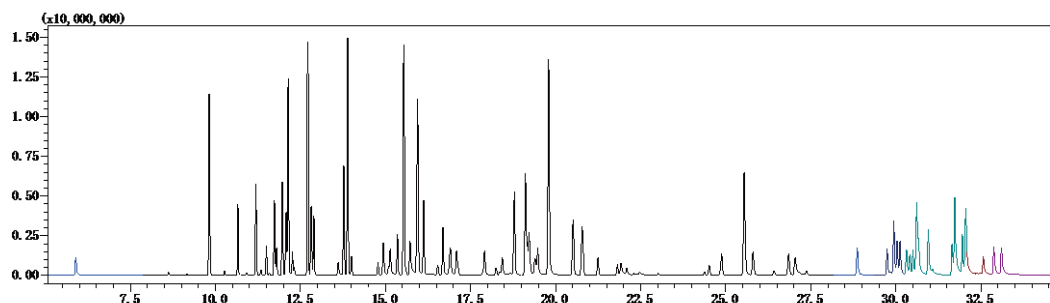


图 2 88 种农药标准溶液色谱图 (0.1 mg/L)

表 1 88 种农药 (103 个色谱峰) 信息表

序号	农药名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	参考离子 (m/z)
1	敌敌畏	Dichlorvos	62-73-7	5.898	125	134
2	四氯硝基苯	Tecnazene	117-18-0	9.819	215	213、231
3	丙线磷	Ethoprofos	13194-48-4	10.274	199	201
4	氟草胺	Benfluralin	1861-40-1	10.664	335	305、336
5	硫线磷	Cadusaphos	95465-99-9	10.922	213	215
6	α-六六六	alpha-BHC	319-84-6	11.212	71	73、255
7	甲基乙拌磷	Thiometon	640-15-3	11.340	157	159
8	氯硝铵	Dicloran	99-30-9	11.500	206	208、210
9	噻节因	Dimethipin	55290-64-7	11.737	128	64、210
10	β-六六六	beta-BHC	319-85-7	11.802	71	73、255
11	五氯硝基苯	Quintozene	82-68-8	11.968	249	247、265
12	γ-六六六	gamma-BHC	58-89-9	12.079	71	73、255

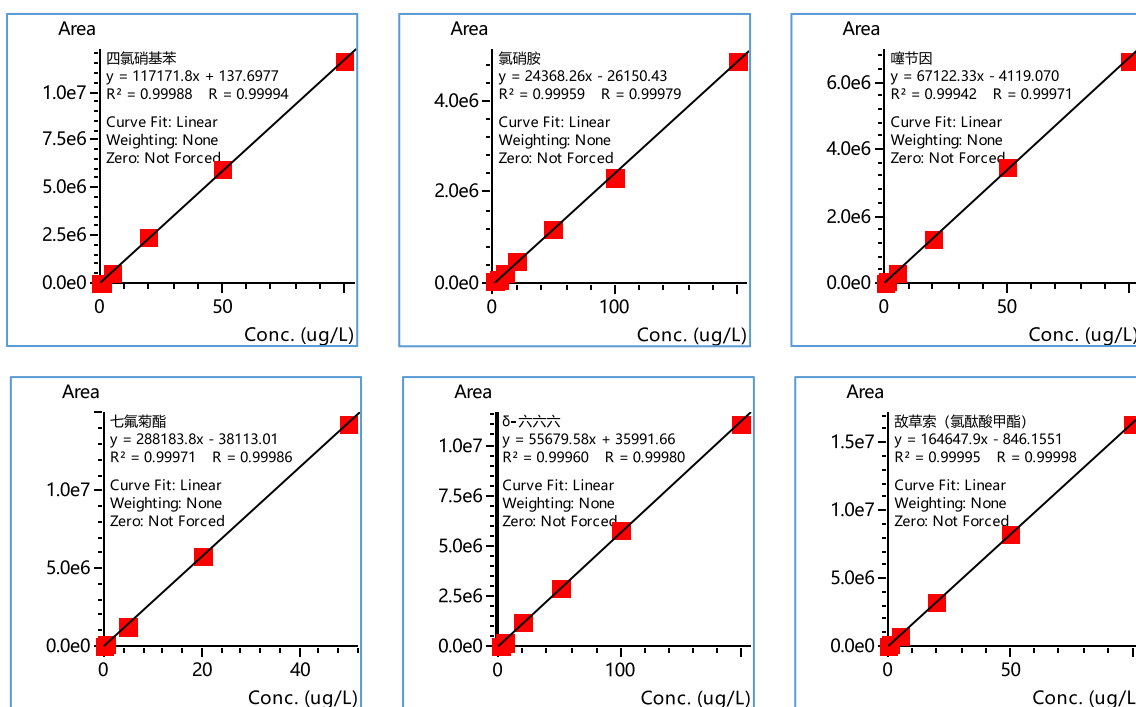
13	杀螟腈	Cyanophos	2636-26-2	12.141	134	141、135
14	戊炔草胺	Propyzamide	23950-58-5	12.265	255	257
15	二嗪农	Diazinon	333-41-5	12.347	169	171
16	七氟菊酯	Tefluthrin	79538-32-2	12.717	241	243、205
17	δ-六六六	delta-BHC	319-86-8	12.817	71	73、255
18	野麦畏	Triallate	2303-17-5	12.895	160	161、162
19	敌稗	propanil	709-98-8	13.609	217	219、221
20	溴丁酰草胺	bromabutide	74712-19-9	13.769	79	81
21	甲基毒死蜱	chlorpyrifos-methyl	5598-13-0	13.777	141	214、212
22	乙烯菌核利	vinclozolin	50471-44-8	13.889	241	243、245
23	甲基立枯磷	tolclofos-methyl	57018-04-9	14.003	95	141、250
24	杀螟硫磷	fenitrothion	122-14-5	14.781	168	141、277
25	甲基毒虫畏	dimethylvinphos	71363-52-5	14.936	125	35
26	马拉硫磷	malathion	121-75-5	15.087	157	159
27	灭藻醌	quinoclamine	2797-51-5	15.141	207	209
28	毒死蜱	chlorpyrifos	2921-88-2	15.353	313	212、169
29	敌草索 (氯钛酸甲酯)	chlorthal-dimethyl	1861-32-1	15.538	332	330、334
30	对硫磷	parathion	56-38-2	15.595	154	169、291
31	三唑酮	triadimefon	43121-43-3	15.722	127	166、129
32	酞菌酯	nitrothal-isopropyl	10552-74-6	15.903	295	296
33	四氯苯酞	fthalide	27355-22-2	15.941	228	272、226
34	溴磷松	bromophos	4824-78-6	16.124	257	81、255
35	二甲戊乐灵	pendimethalin	40487-42-1	16.536	281	46、251
36	氟虫腈	fipronil	120068-37-3	16.687	331	366、333
37	Z-啞斑肟	pyrifenox	88283-41-4	16.875	226	228
38	杀螟威	chlorfenvinphos	470-90-6	16.907	153	154
39	丙烯菊酯 -1,2	allethrin	584-79-2	17.077	167	168、134
40	稻丰散	phenthoate	2597-03-7	17.089	157	159
41	喹硫磷	quinalphos	13593-03-8	17.126	169	298
42	丙烯菊酯 -3,4	allethrin	584-79-2	17.128	167	168、134
43	杀扑磷	methidathion	950-37-8	17.671	157	159
44	E-啞斑肟	pyrifenox	88283-41-4	17.855	226	228
45	杀虫畏	tetrachlorvinphos	22248-79-9	17.909	125	126
46	α-硫丹	alpha-endosulfan	959-98-8	18.249	406	408、240
47	甲基咪草酯	imazamethabenz-methyl	81405-85-8	18.432	256	258
48	氟担菌宁	flutolanil	66332-96-5	18.630	303	304
49	丙硫磷	prothiofos	34643-46-4	18.782	237	269、301

50	稻瘟灵	isoprothiolane	50512-35-1	18.797	262	263、264
51	p,p'-滴滴伊	p,p'-DDE	72-55-9	19.116	35	37
52	恶草酮	oxadiazon	19666-30-9	19.170	267	346、269
53	脱叶磷	tribufos	78-48-8	19.218	257	259、258
54	麦草氟甲酯	flamprop-methyl	52756-25-9	19.232	248	250、249
55	乙氧氟草醚	oxyfluorfen	42874-03-3	19.385	296	361、332
56	乙嘧酚磺酸酯	bupirimate	41483-43-6	19.418	208	124
57	苯氧菊酯	kresoxim-methyl	143390-89-0	19.476	107	174
58	溴虫腈	chlorfenapyr	122453-73-0	19.793	349	347、351
59	恶唑磷	isoxathion	18854-01-8	19.863	169	171
60	β-硫丹	beta-endosulfan	33213-65-9	20.516	406	370、242
61	p,p'-滴滴滴	p,p'-DDD	72-54-8	20.774	35	71、73
62	乙硫磷	ethion	563-12-2	20.808	185	187、186
63	啞螨酯	fluacrypyrim	229977-93-9	21.243	221	222
64	啞草酮	carfentrazone-ethyl	128639-02-1	21.815	375	377、288
65	氟草敏	norflurazon	27314-13-2	21.924	267	268
66	肟菌酯	trifloxystrobin	141517-21-7	22.096	202	190、301
67	丙环唑 -1	propiconazole	60207-90-1	22.304	256	220、258
68	丙环唑 -2	propiconazole	60207-90-1	22.472	256	220、258
69	禾草灵	diclofop	51338-27-3	23.014	217	219
70	苯硫磷	EPN	2104-64-5	24.375	138	154、323
71	联苯菊酯	bifenthrine	82657-04-3	24.512	205	386、241
72	哌草磷	piperophos	24151-93-7	24.517	213	215
73	三氯杀螨砜	tetradifon	116-29-0	25.543	320	318、245
74	伏杀硫磷	phosalone	2310-17-0	25.802	185	187、186
75	咪唑菌酮	fenamidone	161326-34-7	24.849	296	297
76	甲氰菊酯	fenpropathrin	64257-84-7	24.880	141	142
77	氯氟氰菊酯 -1	cyhalothrin	68085-85-8	26.418	241	205、243
78	氯氟氰菊酯 -2	cyhalothrin	68085-85-8	26.844	241	205、243
79	氯苯嘧啶醇	fenarimol	60168-88-9	27.040	276	278、277
80	吡菌磷	pyrazophos	13457-18-6	27.177	373	169
81	氟丙菊酯	acrinathrin	101007-06-1	27.370	333	167、305
82	啞螨酮	pyridaben	96489-71-3	28.863	217	219
83	氟氯氰菊酯 -1	cyfluthrin	68359-37-5	29.740	207	209、171
84	氟氯氰菊酯 -2	cyfluthrin	68359-37-5	29.936	207	209、171
85	氟氯氰菊酯 -3	cyfluthrin	68359-37-5	30.035	207	209、171
86	氟氯氰菊酯 -4	cyfluthrin	68359-37-5	30.122	207	209、171
87	氯氰菊酯 -1	cypermethrin	52315-07-8	30.311	207	209、171

88	溴氟醚菊酯	halfenprox	111872-58-3	30.408	79	81
89	氯氰菊酯 -2	cypermethrin	52315-07-8	30.500	207	209、171
90	氯氰菊酯 -3	cypermethrin	52315-07-8	30.587	207	209、171
91	氟氰戊菊酯 -1	fenvalerate	70124-77-5	30.615	243	244、199
92	氯氰菊酯 -4	cypermethrin	52315-07-8	30.665	207	209、171
93	氟氰戊菊酯 -2	fenvalerate	70124-77-5	30.950	243	244、199
94	丙炔氟草胺	flumioxazin	103361-09-7	31.651	354	355
95	氟戊菊酯 -1	fenvalerate	51630-58-1	31.730	211	213、167
96	氟胺氰菊酯 -1	fluvalinate	69409-94-5	31.951	294	296、258
97	氟戊菊酯 -2	fenvalerate	51630-58-1	32.042	211	213、167
98	氟胺氰菊酯 -2	fluvalinate	69409-94-5	32.060	294	296、258
99	苯醚甲环唑 -1	difenoconazole	119446-68-3	32.367	310	348、312
100	苯醚甲环唑 -2	difenoconazole	119446-68-3	32.486	310	348、312
101	溴氰菊酯 -1	deltamethrin	52918-63-5	32.567	79	81、297
102	溴氰菊酯 -2	deltamethrin	52918-63-5	32.879	79	81、297
103	氟亚胺草酯	flumiclorac-pentyl	87546-18-7	33.102	423	425、424

### 3.2 标准曲线及质量色谱图

以空白蔬菜（大白菜）提取液为溶剂，配制 88 种农药标准溶液，各农药浓度梯度请见表 2，取 1  $\mu\text{L}$  进样，以浓度值为横坐标，化合物定量离子峰面积为纵坐标绘制标准曲线。88 种农药标准曲线（由于篇幅所限，仅列出一部分）如图 3 所示，各农药线性相关系数见表 2。目标物质质量色谱图（由于篇幅所限，仅列出一部分）如图 4 所示。



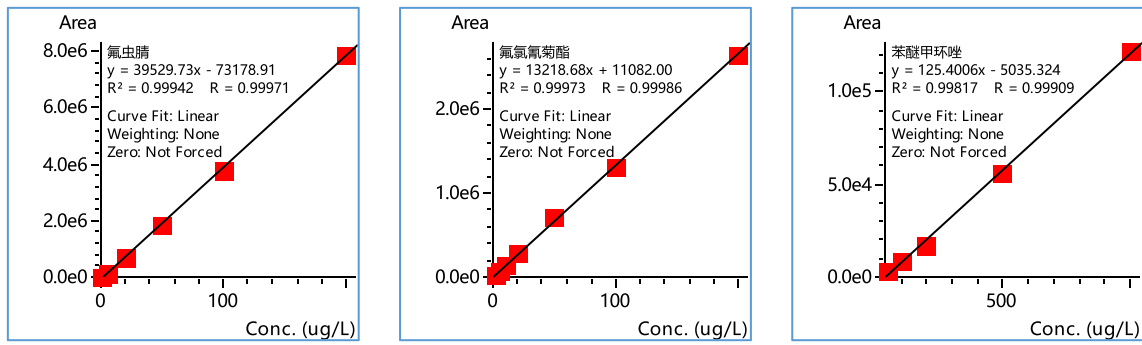


图 3 88 种农药（部分）标准曲线

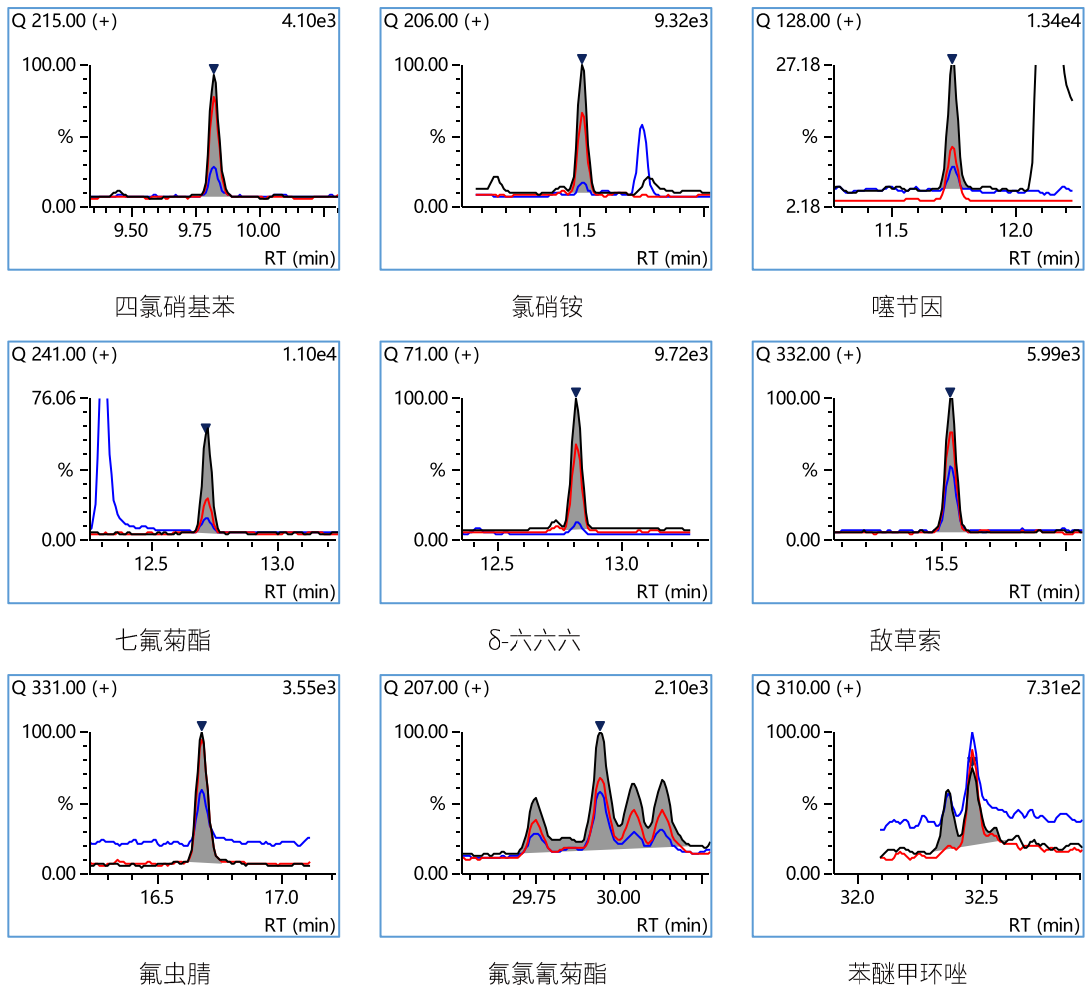


图 4 88 种农药（部分）质量色谱图（具体浓度见表 2 中 \* 标记）

表2 蔬菜基质中 88 种农药标准曲线浓度范围、线性相关系数 r、仪器检出限

序号	农药名称	浓度范围 (μg/L)	相关系数 (R)	检出限 (μg/L)
1	敌敌畏	1*、5、10、20、50、100、200	0.9998	0.447
2	四氯硝基苯	0.1*、0.5、5、20、50、100	0.9999	0.012
3	丙线磷	1*、5、10、20、50、100、200	0.9996	0.159
4	氟草胺	0.1*、0.5、5、20、50、100	0.9997	0.016
5	硫线磷	1*、5、10、20、50、100、200	0.9991	0.102
6	α-六六六	0.5*、5、10、20、50、100、200	0.9994	0.003
7	甲基乙拌磷	1*、5、10、20、50、100、200	0.9994	0.082
8	氯硝铵	1*、5、10、20、50、100、200	0.9997	0.018
9	噻节因	0.1*、0.5、5、20、50、100	0.9997	0.008
10	β-六六六	0.5*、5、10、20、50、100、200	0.9999	0.005
11	五氯硝基苯	0.1*、0.5、5、20、50、100	0.9998	0.007
12	γ-六六六	0.5*、5、10、20、50、100、200	0.9998	0.008
13	杀螟腈	0.1*、0.5、5、20、50、100	0.9999	0.004
14	戊炔草胺	1*、5、10、20、50、100、200	0.9996	0.048
15	二嗪农	1*、5、10、20、50、100、200	0.9996	0.132
16	七氟菊酯	0.1*、0.5、1、5、10、20、50	0.9998	0.002
17	δ-六六六	0.5*、5、10、20、50、100、200	0.9998	0.011
18	野麦畏	1*、5、10、20、50、100、200	0.9999	0.006
19	敌稗	1*、5、10、20、50、100、200	0.9990	0.022
20	溴丁酰草胺	0.5*、5、10、20、50、100、200	0.9996	0.024
21	甲基毒死蜱	0.5*、5、10、20、50、100、200	0.9993	0.014
22	乙烯菌核利	0.1*、0.5、5、20、50、100	0.9999	0.004
23	甲基立枯磷	1*、5、10、20、50、100、200	0.9998	0.040
24	杀螟硫磷	1*、5、10、20、50、100、200	0.9989	0.062
25	甲基毒虫畏	1*、5、10、20、50、100、200	0.9997	0.006
26	马拉硫磷	1*、5、10、20、50、100、200	0.9992	0.053
27	灭藻醌	1*、5、10、20、50、100、200	0.9998	0.024
28	毒死蜱	0.5*、5、10、20、50、100、200	0.9991	0.034
29	敌草索	0.1*、0.5、5、20、50、100	0.9999	0.004
30	对硫磷	1*、5、10、20、50、100、200	0.9986	0.110
31	三唑酮	1*、5、10、20、50、100、200	0.9997	0.011
32	酞菌酯	1*、5、10、20、50、100、200	0.9992	0.084
33	四氯苯酞	0.1*、0.5、5、20、50、100	0.9998	0.003
34	溴磷松	0.1*、0.5、5、20、50、100	0.9998	0.015
35	二甲戊乐灵	1*、5、10、20、50、100、200	0.9993	0.064

36	氟虫腈	0.5*、5、10、20、50、100、200	0.9997	0.020
37	啶斑肟	1*、5、10、20、50、100、200	0.9986	0.147
38	杀螟威	1*、5、10、20、50、100、200	0.9987	0.009
39	丙烯菊酯	1*、5、10、20、50、100、200	0.9985	0.059
40	稻丰散	1*、5、10、20、50、100、200	0.9968	0.094
41	噻硫磷	1*、5、10、20、50、100、200	0.9961	0.290
42	杀扑磷	1*、5、10、20、50、100、200	0.9971	0.094
43	杀虫畏	1*、5、10、20、50、100、200	0.9987	0.018
44	$\alpha$ -硫丹	1*、5、10、20、50、100、200	0.9993	0.323
45	甲基咪草酯	1*、5、10、20、50、100、200	0.9999	0.002
46	氟担菌宁	5*、10、20、50、100、200	0.9970	2.333
47	丙硫磷	0.5*、5、10、20、50、100、200	0.9996	0.004
48	稻瘟灵	1*、5、10、20、50、100、200	0.9987	0.013
49	p,p'-滴滴伊	0.1*、0.5、5、20、50、100	0.9999	0.003
50	恶草酮	1*、5、10、20、50、100、200	0.9999	0.112
51	脱叶磷	1*、5、10、20、50、100、200	0.9976	0.007
52	麦草氟甲酯	1*、5、10、20、50、100、200	0.9994	0.046
53	乙氧氟草醚	1*、5、10、20、50、100、200	0.9995	0.022
54	乙嘧酚磺酸酯	1*、5、10、20、50、100、200	0.9987	0.075
55	苯氧菊酯	1*、5、10、20、50、100、200	0.9996	0.018
56	溴虫腈	0.1*、0.5、5、20、50、100	0.9999	0.005
57	恶唑磷	1*、5、10、20、50、100、200	0.9996	0.333
58	$\beta$ -硫丹	1*、5、10、20、50、100、200	0.9987	0.122
59	p,p'-滴滴滴	1*、5、10、20、50、100、200	0.9996	0.002
60	乙硫磷	1*、5、10、20、50、100、200	0.9958	0.039
61	噻螨酯	1*、5、10、20、50、100、200	0.9990	0.041
62	唑草酮	1*、5、10、20、50、100、200	0.9996	0.065
63	氟草敏	1*、5、10、20、50、100、200	0.9990	0.228
64	肟菌酯	1*、5、10、20、50、100、200	0.9986	0.103
65	丙环唑	5*、10、20、50、100、200	0.9995	0.534
66	禾草灵	1*、5、10、20、50、100、200	0.9994	0.442
67	苯硫磷	1*、5、10、20、50、100、200	0.9987	0.148
68	联苯菊酯	1*、5、10、20、50、100、200	0.9970	0.055
69	啶草磷	5*、10、20、50、100、200	0.9964	1.440
70	三氯杀螨砜	0.1*、0.5、5、20、50、100	0.9999	0.006
71	伏杀硫磷	1*、5、10、20、50、100、200	0.9987	0.011
72	咪唑菌酮	1*、5、10、20、50、100、200	0.9968	0.186
73	甲氧菊酯	1*、5、10、20、50、100、200	0.9969	0.024

74	氯氟氰菊酯	1*、5、10、20、50、100、200	0.9991	0.164
75	氯苯嘧啶醇	1*、5、10、20、50、100、200	0.9997	0.066
76	吡菌磷	5*、10、20、50、100、200	0.9985	1.205
77	氟丙菊酯	1*、5、10、20、50、100、200	0.9990	0.261
78	哒螨酮	1*、5、10、20、50、100、200	0.9958	0.127
79	氟氯氰菊酯	1*、5、10、20、50、100、200	0.9998	0.359
80	氯氰菊酯	1*、5、10、20、50、100、200	0.9995	0.241
81	溴氟醚菊酯	1*、5、10、20、50、100、200	0.9984	0.528
82	氟氰戊菊酯	1*、5、10、20、50、100、200	0.9993	0.065
83	丙炔氟草胺	1*、5、10、20、50、100、200	0.9973	0.091
84	氰戊菊酯	1*、5、10、20、50、100、200	0.9991	0.196
85	氟胺氰菊酯	1*、5、10、20、50、100、200	0.9991	0.196
86	苯醚甲环唑	50*、100、200、500、1000	0.9990	9.967
87	溴氰菊酯	1*、5、10、20、50、100、200	0.9995	0.18
88	氟亚胺草酯	1*、5、10、20、50、100、200	0.9993	0.178

注：标记 \* 浓度基质标准溶液用于 3.3 检出限及重复性实验

### 3.3 检出限及重复性

取 88 种农药校准曲线最低浓度标准溶液（见表 2 中标记 \*），连续进样 6 次，考察峰面积重复性，测定结果见表 3。根据该标准溶液数据计算 88 种农药的仪器检出限（3 倍信噪比，峰至峰），88 种农药在大白菜基质中检出限见上表 2。

表 3 蔬菜基质中 88 种农药峰面积重复性

序号	农药名称	峰面积 1	峰面积 2	峰面积 3	峰面积 4	峰面积 5	峰面积 6	峰面积 RSD (%) (n=6)
1	敌敌畏	1937	1824	1956	1900	1835	1805	3.4
2	四氯硝基苯	9567	9244	9523	9249	10712	9753	5.6
3	丙线磷	4349	4465	4428	4679	4455	4646	2.9
4	氟草胺	2492	2322	2325	2429	2424	2674	5.3
5	硫线磷	3451	3761	3489	3355	3543	4017	6.8
6	$\alpha$ -六六六	35996	38184	39826	38645	35826	39205	4.4
7	甲基乙拌磷	4491	4422	4072	4454	4259	4576	4.2
8	氯硝铵	22964	23738	22621	22296	23477	24705	3.7
9	噻节因	8804	8808	9536	9345	9267	8363	4.9
10	$\beta$ -六六六	10082	9832	10722	9972	10107	10707	3.7
11	五氯硝基苯	4976	4926	5536	4943	5180	5241	4.6
12	$\gamma$ -六六六	21847	23192	23764	23597	21889	23724	3.9
13	杀螟腈	15403	14826	16084	15313	16574	15277	4.1
14	戊炔草胺	14005	14419	14212	14646	15222	15131	3.4
15	二嗪农	4823	5128	4846	4683	5310	5446	6.0

16	七氟菊酯	27578	27329	28290	27111	28669	28410	2.3
17	δ-六六六	26006	27145	27501	27562	28106	28415	3.1
18	野麦畏	54413	57839	56333	56967	60860	60096	4.2
19	敌稗	10643	11978	11588	10326	10899	11145	5.5
20	溴丁酰草胺	6034	6037	6230	6064	5807	6090	2.3
21	甲基毒死蜱	12272	12649	13889	12917	12741	13405	4.5
22	乙烯菌核利	20158	19986	20668	19979	20463	20333	1.4
23	甲基立枯磷	6271	6934	6974	6652	7312	6611	5.6
24	杀螟硫磷	11982	11828	11351	11181	11895	11167	3.2
25	甲基毒虫畏	50622	48191	47208	44738	47704	46815	4.0
26	马拉硫磷	12109	12439	11406	10962	11151	10998	5.4
27	灭藻醌	33543	34810	34214	31401	32723	30580	5.0
28	毒死蜱	8513	9020	9231	8926	9375	8869	3.4
29	敌草索	17635	16842	18177	16708	17797	16477	4.0
30	对硫磷	4950	5000	5162	4628	4984	4471	5.4
31	三唑酮	39823	41986	38430	36049	38989	37815	5.1
32	酞菌酯	5594	6186	5349	5947	5597	5388	5.8
33	四氯苯酞	10455	10905	10212	9800	10624	10476	3.6
34	溴磷松	3524	3372	3575	3144	3191	3273	5.3
35	二甲戊乐灵	7357	6884	7375	6920	6657	6872	4.1
36	氟虫腈	10782	11634	12087	10804	11112	11399	4.5
37	Z-啶斑肟	11385	11265	10877	10746	11487	10179	4.4
38	杀螟威	38716	40008	37387	35662	38682	38794	3.9
39	丙烯菊酯 -1,2	7702	8558	8568	8038	8858	8642	5.2
40	稻丰散	18264	18863	18026	18129	18393	18804	1.9
41	啶硫磷	2588	2992	2751	2861	2666	2619	5.7
42	丙烯菊酯 -3,4	8476	8322	8280	8812	8810	8935	3.3
43	杀扑磷	17588	18107	17693	17213	17547	18091	1.9
44	E-啶斑肟	3786	3941	3815	3875	3814	3486	4.2
45	杀虫畏	48820	48672	47165	42537	44759	44708	5.4
46	α-硫丹	3830	3831	3490	3447	3776	3846	5.0
47	甲基咪草酯	31051	30113	29663	31140	30163	31748	2.6
48	氟担菌宁	5377	5676	5258	6121	5193	5691	6.3
49	丙硫磷	12882	13410	14571	14655	13263	14049	5.3
50	稻瘟灵	23491	22898	23272	21654	22800	22669	2.8
51	p,p'-滴滴伊	15045	14528	15851	15003	14551	16594	5.3
52	恶草酮	3596	4050	3857	4192	4175	4020	5.6
53	脱叶磷	50233	48222	46079	45692	46093	43740	4.8

54	麦草氟甲酯	8202	8296	8050	7794	7426	8327	4.4
55	乙氧氟草醚	13863	13723	13061	11798	12928	12868	5.7
56	乙噁酚磷酸酯	6489	7130	6272	7086	6455	6341	5.7
57	苯氧菊酯	18923	19163	20702	19546	20245	19729	3.8
58	溴虫脲	34462	33199	35351	31893	34432	33393	3.6
59	恶唑磷	2270	2363	2303	2303	2241	2154	3.1
60	$\beta$ -硫丹	5364	5650	5554	5792	5558	5803	3.0
61	p,p'-滴滴滴	55750	59018	57235	58406	61383	61887	4.0
62	乙硫磷	22326	22536	21913	21099	21841	21933	2.2
63	噁螨酯	25774	26192	24632	24480	24149	24723	3.2
64	唑草酮	11328	11073	10736	10366	10208	10164	4.5
65	氟草敏	26398	23315	25335	23752	25242	26493	5.3
66	肟菌酯	5884	5993	5768	5810	5178	5384	5.6
67	丙环唑-1	6837	6338	6608	6255	6004	5959	5.4
68	丙环唑-2	11277	11361	10051	10189	9832	10372	6.2
69	禾草灵	2631	2800	2950	2699	2917	2831	4.4
70	苯硫磷	5688	5985	5767	5792	5700	5544	2.5
71	联苯菊酯	7955	8207	8098	7341	8245	8096	4.2
72	呱草磷	3445	3743	3391	3487	3407	3393	3.9
73	三氯杀螨砜	9649	9650	9325	9651	9613	9178	2.2
74	伏杀硫磷	38947	39255	38321	36197	36944	37533	3.1
75	咪唑菌酮	4197	4331	4468	4312	4314	4048	3.3
76	甲氧菊酯	27709	28461	27880	27101	27455	27596	1.7
77	氯氟氰菊酯-1	12177	12431	12788	12503	13069	13474	3.7
78	氯氟氰菊酯-2	35478	34154	32473	30754	31508	30688	6.0
79	氯苯嘧啶醇	31115	30917	28329	28272	28181	27708	5.2
80	吡菌磷	2793	2853	2897	2839	2816	2725	2.1
81	氟丙菊酯	6801	6490	6595	5839	6738	6658	5.4
82	哒螨酮	2981	3140	2938	2943	3143	3001	3.1
83	氟氯氰菊酯-1	2797	2709	2732	2541	2619	2409	5.4
84	氟氯氰菊酯-2	5616	6035	6031	6000	5626	5296	5.3
85	氟氯氰菊酯-3	3527	3837	3719	3406	3608	3375	5.0
86	氟氯氰菊酯-4	3387	3243	3345	3200	3661	3714	6.3
87	氯氟菊酯-1	2671	2469	2478	2271	2485	2522	5.2
88	溴氟醚菊酯	1076	1143	1197	1096	1190	1189	4.6
89	氯氟菊酯-2	2392	2294	2333	2172	2134	2211	4.4
90	氯氟菊酯-3	2260	2407	2376	2283	2081	2333	5.1
91	氟氟戊菊酯-1	10964	10281	10602	10084	10333	9925	3.6

92	氯氰菊酯 -4	2331	2357	2414	2308	2151	2265	3.9
93	氟氰戊菊酯 -2	7241	7778	7751	7300	6990	7262	4.2
94	丙炔氟草胺	4002	4387	4006	4055	4364	4412	4.8
95	氰戊菊酯 -1	11835	12025	11542	10865	12501	11719	4.6
96	氟胺氰菊酯 -1	6693	6527	6017	5865	5905	6048	5.6
97	氰戊菊酯 -2	6145	5796	5824	5963	5555	5838	3.3
98	氟胺氰菊酯 -2	6191	6027	6147	5642	5650	5879	4.1
99	苯醚甲环唑 -1	1418	1472	1297	1354	1322	1355	4.7
100	苯醚甲环唑 -2	1201	1330	1384	1280	1295	1347	4.9
101	溴氰菊酯 -1	1466	1273	1355	1311	1287	1350	5.2
102	溴氰菊酯 -2	3313	3042	3187	2900	2972	2927	5.3
103	氟亚胺草酯	3368	3243	3256	3077	2960	3347	5.0

### 3.4 加标回收率实验

加标回收率实验中, 选取空白蔬菜(大白菜)添加 88 种农药标准溶液, 低、中、高三个加标水平分别为 0.008、0.02 和 0.1 mg/kg, 每个浓度加标样品按前述样品处理流程平行处理 3 份, 上机分析。88 种农药回收率结果分布在 62%~119% 之间, 各浓度加标回收率 RSD% (n=3) 均不超过 14%, 加标回收率详细结果见表 4, 大白菜加标 88 种农药样品谱图如图 5。

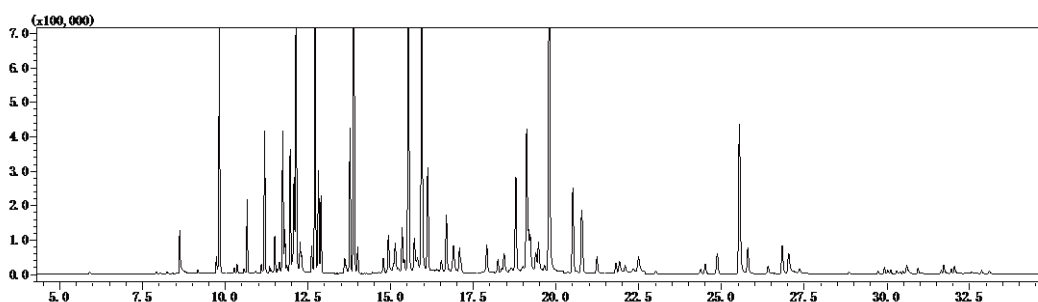


图 5 蔬菜样品加标 88 种农药谱图 (加标浓度 0.02 mg/kg)

表 4 88 种农药加标回收率结果 (n=3)

序号	农药名称	0.008 mg/kg		0.02 mg/kg		0.1 mg/kg	
		平均回收率 %	RSD%(n=3)	平均回收率 %	RSD%(n=3)	平均回收率 %	RSD%(n=3)
1	敌敌畏	79.73	2.8	79.87	4.5	79.33	4.5
2	四氯硝基苯	76.82	2.8	76.54	3.4	76.44	6.0
3	丙线磷	88.13	2.8	83.92	1.5	83.19	5.6
4	氟草胺	75.68	6.6	76.79	1.7	77.23	6.2
5	硫线磷	96.75	6.9	86.82	2.7	89.93	4.9
6	α-六六六	77.93	5.4	74.64	3.0	76.35	5.2
7	甲基乙拌磷	82.55	6.3	80.74	1.9	80.24	5.3
8	氯硝铵	82.22	6.9	85.24	0.9	77.90	6.8
9	噻节因	67.39	6.6	77.13	1.9	74.19	10.7

10	β- 六六六	82.17	3.9	77.95	1.3	77.64	4.5
11	五氯硝基苯	75.81	7.0	77.65	3.3	75.91	5.7
12	γ- 六六六	77.94	4.6	75.09	2.6	76.82	4.8
13	杀螟腈	81.39	4.6	78.81	1.3	79.63	5.3
14	戊炔草胺	84.34	3.7	78.35	0.3	78.81	5.5
15	二嗪农	81.31	4.8	80.33	3.8	81.24	4.8
16	七氟菊酯	78.88	4.5	75.63	2.5	79.19	3.8
17	δ- 六六六	77.23	5.0	72.69	2.1	74.49	5.5
18	野麦畏	76.44	3.8	72.48	3.7	76.69	4.2
19	敌稗	79.39	2.7	77.85	1.0	78.87	5.0
20	溴丁酰草胺	86.96	4.8	84.00	1.7	83.33	4.9
21	甲基毒死蜱	79.17	4.4	76.58	1.9	79.06	5.1
22	乙烯菌核利	83.05	3.7	77.31	1.8	79.23	4.1
23	甲基立枯磷	84.19	3.3	77.24	2.2	79.52	4.7
24	杀螟硫磷	88.88	5.6	87.22	2.5	82.02	7.0
25	甲基毒虫畏	78.50	4.9	77.19	0.8	80.77	7.7
26	马拉硫磷	78.38	5.2	79.68	1.2	83.56	7.4
27	灭藻醌	81.95	4.0	83.32	2.9	79.92	6.2
28	毒死蜱	77.85	4.2	75.62	2.6	78.85	4.5
29	敌草索	83.95	3.8	78.09	2.3	79.75	3.6
30	对硫磷	76.61	5.7	85.35	3.0	79.40	8.2
31	三唑酮	84.68	3.2	81.11	0.4	83.57	6.1
32	酞菌酯	76.95	6.7	79.98	4.5	79.21	7.6
33	四氯苯酞	81.25	2.9	76.59	2.3	78.89	4.0
34	溴磷松	78.40	4.0	75.79	2.5	79.59	5.0
35	二甲戊乐灵	72.79	4.0	77.97	4.6	78.15	7.3
36	氟虫腈	77.28	2.7	80.28	0.4	82.19	7.7
37	啶斑肟	66.60	6.0	71.30	1.8	79.06	6.0
38	杀螟威	80.67	5.9	81.29	1.7	85.28	7.8
39	丙烯菊酯	82.99	5.9	82.82	4.1	96.52	6.9
40	稻丰散	80.62	5.4	79.15	0.5	81.92	7.7
41	喹硫磷	80.24	8.0	78.07	1.4	83.71	6.7
42	杀扑磷	80.20	5.0	79.55	2.9	82.91	5.2
43	杀虫畏	62.67	4.0	66.97	1.7	70.89	6.2
44	α- 硫丹	79.46	6.0	76.73	2.1	82.00	2.9
45	甲基咪草酯	92.69	9.7	88.76	7.2	93.51	6.8
46	氟担菌宁	80.40	3.6	80.71	4.7	73.42	4.2
47	丙硫磷	75.56	2.5	72.92	2.4	75.43	4.1

48	稻瘟灵	90.19	4.2	84.56	1.6	88.79	6.4
49	p,p'-滴滴伊	80.05	0.8	73.31	2.2	76.48	2.2
50	恶草酮	84.54	5.9	80.05	1.4	82.21	2.4
51	脱叶磷	84.39	4.0	79.36	4.0	87.54	5.2
52	麦草氟甲酯	89.23	3.4	88.78	3.8	89.47	4.4
53	乙氧氟草醚	78.15	4.8	83.18	2.9	80.40	7.4
54	乙噁酚磺酸酯	95.47	9.5	89.02	4.7	90.23	4.0
55	苯氧菊酯	86.76	2.1	84.95	4.4	86.44	4.7
56	溴虫腈	87.37	2.6	80.32	1.1	81.86	3.5
57	恶唑磷	84.87	10.2	88.85	4.7	92.14	7.6
58	β-硫丹	84.83	1.9	81.33	3.3	83.07	3.9
59	p,p'-滴滴滴	80.46	3.0	74.67	2.1	77.15	4.0
60	乙硫磷	86.77	3.0	80.84	1.7	86.66	6.1
61	啞螨酯	97.84	1.7	91.28	0.5	96.72	4.6
62	唑草酮	77.20	2.4	75.29	0.4	83.72	7.1
63	氟草敏	89.77	8.4	86.29	2.5	85.88	7.3
64	肟菌酯	88.77	3.2	86.47	2.3	90.73	5.6
65	丙环唑	118.13	10.6	101.71	9.8	105.67	5.3
66	禾草灵	98.76	4.2	87.76	3.6	84.13	4.0
67	苯硫磷	84.99	5.0	85.40	3.6	81.20	8.2
68	联苯菊酯	97.51	2.9	92.25	1.2	101.28	6.6
69	啶草磷	81.35	4.5	82.15	5.0	89.04	7.8
70	三氯杀螨砜	82.99	2.6	75.79	2.4	78.49	4.1
71	伏杀硫磷	83.55	2.7	80.22	1.1	86.42	7.3
72	咪唑菌酮	92.56	3.6	83.81	1.8	90.70	5.8
73	甲氰菊酯	90.59	0.8	84.41	1.1	89.33	5.1
74	氯氟氰菊酯	81.68	10.8	89.02	5.5	100.17	8.4
75	氯苯啞啉醇	80.92	4.8	82.64	0.8	86.80	6.0
76	吡菌磷	90.24	7.5	78.45	7.7	94.44	8.5
77	氟丙菊酯	64.20	7.7	71.58	2.5	83.81	10.4
78	哒螨酮	86.81	2.9	82.15	3.4	88.37	3.9
79	氟氯氰菊酯	76.63	6.6	72.57	2.2	85.72	10.4
80	氯氰菊酯	76.45	2.2	70.38	1.6	84.09	8.3
81	溴氟啞菊酯	75.45	2.9	68.39	2.4	78.89	5.8
82	氟氟戊菊酯	76.65	6.7	76.53	1.1	88.80	7.8
83	丙炔氟草胺	78.82	4.8	77.09	0.9	87.04	7.5
84	氟戊菊酯	76.36	6.5	76.82	2.1	85.05	9.9
85	氟胺氰菊酯	69.94	6.3	63.58	4.3	74.04	9.0

86	苯醚甲环唑	-	-	-	-	84.82	8.8
87	溴氰菊酯	86.64	13.1	83.58	9.5	75.27	9.8
88	氟亚胺草酯	70.77	3.7	72.02	1.2	87.78	5.2

### 3.5 实际样品分析结果

选取市售大白菜和苹果作为样品，按前述样品处理流程进行样品制备，并采用上述仪器条件测定，88种农药残留量检测结果如表5所示。

表5 蔬菜和水果样品中88种农药残留量测定结果

序号	农药名称	含量 (µg/kg)		序号	农药名称	含量 (µg/kg)	
		大白菜	苹果			大白菜	苹果
1	敌敌畏	N.D.	N.D.	45	甲基咪草酯	N.D.	N.D.
2	四氯硝基苯	N.D.	N.D.	46	氟担菌宁	N.D.	N.D.
3	丙线磷	N.D.	N.D.	47	丙硫磷	N.D.	N.D.
4	氟草胺	N.D.	N.D.	48	稻瘟灵	N.D.	N.D.
5	硫线磷	N.D.	N.D.	49	p,p'-滴滴伊	N.D.	N.D.
6	α-六六六	N.D.	N.D.	50	恶草酮	N.D.	N.D.
7	甲基乙拌磷	N.D.	N.D.	51	脱叶磷	N.D.	N.D.
8	氯硝铵	N.D.	N.D.	52	麦草氟甲酯	N.D.	N.D.
9	噻节因	N.D.	N.D.	53	乙氧氟草醚	N.D.	N.D.
10	β-六六六	N.D.	N.D.	54	乙啶酚磺酸酯	N.D.	N.D.
11	五氯硝基苯	N.D.	N.D.	55	苯氧菊酯	N.D.	N.D.
12	γ-六六六	N.D.	N.D.	56	溴虫腈	0.197	N.D.
13	杀螟腈	N.D.	N.D.	57	恶唑磷	N.D.	N.D.
14	戊炔草胺	N.D.	N.D.	58	β-硫丹	N.D.	N.D.
15	二嗪农	N.D.	N.D.	59	p,p'-滴滴滴	N.D.	N.D.
16	七氟菊酯	N.D.	N.D.	60	乙硫磷	N.D.	N.D.
17	δ-六六六	N.D.	N.D.	61	啞螨酯	N.D.	N.D.
18	野麦畏	N.D.	N.D.	62	唑草酮	N.D.	N.D.
19	敌稗	N.D.	N.D.	63	氟草敏	N.D.	N.D.
20	溴丁酰草胺	N.D.	N.D.	64	肟菌酯	N.D.	N.D.
21	甲基毒死蜱	N.D.	N.D.	65	丙环唑	3.82	2.49
22	乙烯菌核利	N.D.	N.D.	66	禾草灵	N.D.	N.D.
23	甲基立枯磷	N.D.	N.D.	67	苯硫磷	N.D.	N.D.
24	杀螟硫磷	N.D.	N.D.	68	联苯菊酯	N.D.	N.D.
25	甲基毒虫畏	N.D.	N.D.	69	呱草磷	N.D.	N.D.
26	马拉硫磷	N.D.	N.D.	70	三氯杀螨砒	N.D.	N.D.
27	灭藻醌	N.D.	N.D.	71	伏杀硫磷	N.D.	N.D.
28	毒死蜱	N.D.	0.42	72	咪唑菌酮	N.D.	N.D.

29	敌草索	N.D.	N.D.	73	甲氰菊酯	N.D.	N.D.
30	对硫磷	N.D.	N.D.	74	氯氟氰菊酯	2.56	N.D.
31	三唑酮	N.D.	N.D.	75	氯苯嘧啶醇	N.D.	N.D.
32	酞菌酯	N.D.	N.D.	76	吡菌磷	N.D.	N.D.
33	四氯苯酞	N.D.	N.D.	77	氟丙菊酯	N.D.	N.D.
34	溴磷松	N.D.	N.D.	78	哒螨酮	N.D.	N.D.
35	二甲戊乐灵	N.D.	N.D.	79	氟氯氰菊酯	N.D.	N.D.
36	氟虫腈	N.D.	N.D.	80	氯氰菊酯	N.D.	N.D.
37	啶斑肟	N.D.	N.D.	81	溴氟醚菊酯	N.D.	N.D.
38	杀螟威	N.D.	N.D.	82	氟氰戊菊酯	N.D.	N.D.
39	丙烯菊酯	N.D.	N.D.	83	丙炔氟草胺	N.D.	N.D.
40	稻丰散	N.D.	N.D.	84	氰戊菊酯	N.D.	N.D.
41	啶硫磷	N.D.	N.D.	85	氟胺氰菊酯	N.D.	N.D.
42	杀扑磷	N.D.	N.D.	86	苯醚甲环唑	N.D.	N.D.
43	杀虫畏	N.D.	N.D.	87	溴氰菊酯	N.D.	N.D.
44	$\alpha$ -硫丹	N.D.	N.D.	88	氟亚胺草酯	N.D.	N.D.

注：N.D. 表示未检出

## ■ 结论

本文使用岛津气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2020 NX 结合负化学离子源 (NCI) 建立了蔬菜和水果中 88 种农药残留量的检测方法。88 种农药标准曲线在合适浓度范围内 (见表 2)，线性相关系数均大于 0.995。取校准曲线最低浓度点 (具体浓度见表 2) 标准溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD% 均不超过 7.0%。在低、中、高三种加标浓度下，88 种农药加标回收率分布在 62%~119% 之间，对应回收率实验结果 RSD% (n=3) 均不超过 14%。对 2 种市售蔬菜和水果样品进行测定，大白菜样品中检测出丙环唑和氯氟氰菊酯，含量分别为 3.82  $\mu\text{g}/\text{kg}$  和 2.56  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，苹果样品中检测出毒死蜱和丙环唑，含量分别为 0.42  $\mu\text{g}/\text{kg}$  和 2.49  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。实验结果证明：在简化样品前处理过程同时，该方法抗基质干扰能力强，灵敏度高，结果准确，为蔬菜和水果中 88 种农药残留测定提供参考。

岛津应用云

