

# GC-MS/MS 法测定花生中多农药残留

## GCMSMS-136

**摘要：**本文利用岛津 GCMS-TQ8050 三重四极杆气质联用仪建立了花生中 59 种农药残留的检测方法。在 5~200  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内建立内标曲线，线性关系良好，相关系数  $r$  大于 0.995，待测组分检测限低于 5  $\mu\text{g/L}$ ，峰面积的相对标准偏差小于 5%。该方法适用于花生中农药残留量的快速定量测定。

**关键词：**GC-MS/MS 花生 农药残留

花生是我国重要的粮油作物之一，我国是世界上花生总产量和花生油总产量最大的国家，同时，我国也是世界第一花生出口大国。随着国际花生贸易的发展，工业发达国家越来越将农药残留作为限制花生出口的技术性贸易壁垒，同时更加严格地规定了对进口花生的检验检疫标准，这些规定对我国花生

生出口产生了较大压力，也对我国花生中农药残留的检测技术提出了挑战。

花生含有大量油脂，蛋白和色素，这些物质在前处理过程中如不能去除完全，将给后续的农药多残留检测造成很多干扰。而且我国尚未对花生中的农药多残留分

析形成统一的标准，花生中的农药多残留分析涉及到的样品前处理和分析方法有分散固相萃取、固相萃取、凝胶渗透色谱、液相色谱、气相色谱以及色谱-质谱联用等。

本文采用 QuEChERS 前处理方法，结合三重四极杆气质联用仪测定了花生中的农药残留。该方法能有效去除基质中的油脂、色素、蛋白，减少干扰。检测结果表明：待测组分检测限均低于 5  $\mu\text{g/L}$ ，峰面积重复性相对标准偏差小于 5%，该法满足花生中多农药残留检测的要求。

## 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-TQ8050 三重四极杆气质联用仪

### 1.2 分析条件

GC-MS/MS 参数：

色谱柱：SH-Rxi-5sil MS, 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$  (1 min)\_25 $^{\circ}\text{C}$  /min \_125 $^{\circ}\text{C}$  \_10 $^{\circ}\text{C}$  /min \_300 $^{\circ}\text{C}$  (5 min)

进样方式：不分流进样

进样体积：1.0  $\mu\text{L}$

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

采集模式：MRM，MRM 参数见表 1

检测器电压：调谐电压 +0.6 kv

### 1.3 样品前处理

称取 5 g 花生 (精确至 0.01 g) 于 50 mL 塑料离心管中，加入 10 mL 水涡旋混匀，冷藏静置 30 min。加入 15 mL 乙腈-醋酸溶液 (99+1)、6g 无水硫酸镁、1.5 g 醋酸钠，盖上离心管，剧烈震荡 2 min 后 4200 r/min 离心 5 min。吸取 4 mL 上清液加到含 600 mg 硫酸镁、200 mg PSA 及 200 mg C18 的 15 mL 塑料离心管中，涡旋混匀 2 min。4200 r/min 离心 5 min，准确吸取 2 mL 上清液于 2 mL 离心管中，40 $^{\circ}\text{C}$  水浴中氮吹至近干。加入 1 mL 正己烷复溶，加入 100  $\mu\text{g/L}$  的环氧七氯 B 内标溶液，过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜，上机测定。

## 结果与讨论

### 2.1 标准样品谱图

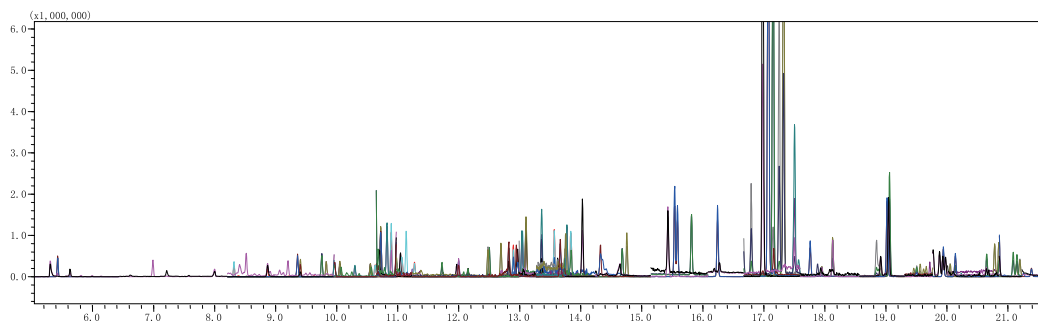


图1 农残标样MRM图 (50 µg/L)

表1 农药组分保留时间及MRM参数

No.	化合物	保留时间 (min)	CAS 号	定量离子对	碰撞电压	定性离子对	碰撞电压
1	甲胺磷	5.299	10265 - 92 - 6	141.00>95.00	8	141.00>79.00	22
2	乙酰甲胺磷	7.199	30560 - 19 - 1	136.00>94.00	14	94.00>64.00	6
3	氧乐果	8.865	1113 - 02 - 6	156.00>110.00	8	110.00>79.00	10
4	灭线磷	9.353	13194 - 48 - 4	200.00>158.00	6	158.00>97.00	18
5	治螟磷	9.752	3689 - 24 - 5	322.00>202.00	10	322.00>174.00	18
6	久效磷	9.821	6923 - 22 - 4	127.10>109.00	12	127.10>95.00	16
7	甲拌磷	9.962	298 - 02 - 2	260.00>75.00	8	231.00>129.00	24
8	alpha-六六六	10.049	319 - 84 - 6	218.90>182.90	8	218.90>144.90	20
9	乐果	10.293	60 - 51 - 5	125.00>79.00	8	125.00>47.00	14
10	beta-六六六	10.547	319 - 85 - 7	218.90>182.90	8	218.90>144.90	20
11	五氯硝基苯	10.626	82 - 68 - 8	264.80>236.80	10	294.80>236.80	16
12	gamma-六六六	10.718	58 - 89 - 9	218.90>182.90	16	218.90>144.90	20
13	特丁硫磷	10.821	13071 - 79 - 9	231.00>128.90	26	231.00>174.90	14
14	地虫硫磷	10.888	944 - 22 - 9	137.10>109.10	8	246.00>137.10	6
15	二嗪磷	10.974	333 - 41 - 5	304.10>179.10	10	179.10>137.10	18
16	磷胺-1	10.971	13171 - 21 - 6	127.10>109.10	12	127.10>95.10	18
17	啉霉胺	11.051	53112 - 28 - 0	198.10>183.10	14	198.10>118.10	28
18	delta-六六六	11.268	319 - 86 - 8	218.90>182.90	10	218.90>144.90	20
19	磷胺-2	11.718	13171 - 21 - 6	127.10>109.10	12	127.10>95.10	18
20	乙烯菌核利	11.963	50471 - 44 - 8	212.00>172.00	16	285.00>212.00	12
21	甲基对硫磷	11.993	298 - 00 - 0	263.00>109.00	14	263.00>246.00	12
22	杀螟硫磷	12.497	122 - 14 - 5	277.00>260.00	6	277.00>109.10	14
23	马拉硫磷	12.687	121 - 75 - 5	173.10>99.00	14	173.10>127.00	6
24	毒死蜱	12.815	2921 - 88 - 2	313.90>257.90	14	313.90>285.90	14
25	倍硫磷	12.890	55 - 38 - 9	278.00>109.00	20	278.00>169.00	14
26	对硫磷	12.958	56 - 38 - 2	139.00>109.00	8	291.10>109.00	14
27	三唑酮	13.026	43121 - 43 - 3	208.10>181.00	10	208.10>111.00	22
28	水胺硫磷	13.036	24353 - 61 - 5	289.10>136.00	14	230.00>212.00	10
29	三氯杀螨醇 分解物	13.097	0 - 00 - 0	139.00>111.00	16	139.00>75.00	28
30	甲基异柳磷	13.353	99675 - 03 - 3	199.00>121.00	14	241.10>121.10	22
31	氟虫腈	13.558	120068 - 37 - 3	366.90>212.90	30	368.90>214.90	30
32	环氧七氯 B	13.615	1024 - 57 - 3	352.80>262.90	14	354.80>264.90	20

33	硫环磷	13.648	947 - 02 - 4	255.00>227.00	6	255.00>140.00	22
34	稻丰散	13.747	2597 - 03 - 7	273.90>125.00	20	273.90>246.00	6
35	啉硫磷	13.764	13593 - 03 - 8	146.10>118.00	10	146.10>91.00	24
36	腐霉利	13.831	32809 - 16 - 8	283.00>96.00	10	285.00>96.00	10
37	杀扑磷	14.021	950 - 37 - 8	145.00>85.00	8	145.00>58.00	14
38	alpha-硫丹	14.317	959 - 98 - 8	194.90>125.00	8	194.90>160.00	24
39	丙溴磷	14.668	41198 - 08 - 7	338.90>268.90	18	336.90>266.90	14
40	p,p'-DDE	14.749	72 - 55 - 9	246.00>176.00	30	317.90>248.00	24
41	beta-硫丹	15.423	33213 - 65 - 9	194.90>160.00	8	194.90>125.00	24
42	p,p'-DDD	15.532	72 - 54 - 8	235.00>165.00	24	237.00>165.00	28
43	o,p'-DDT	15.578	789 - 02 - 6	235.00>165.00	24	237.00>165.00	28
44	三唑磷	15.807	24017 - 47 - 8	161.00>134.00	8	161.00>106.00	14
45	p,p'-DDT	16.236	50 - 29 - 3	235.00>165.00	24	237.00>165.00	28
46	异菌脲	16.975	36734 - 19 - 7	314.00>245.00	12	314.00>56.00	22
47	亚胺硫磷	17.067	732 - 11 - 6	160.00>77.00	24	160.00>133.00	14
48	联苯菊酯	17.145	82657 - 04 - 3	181.10>166.10	12	181.10>179.10	12
49	甲氰菊酯	17.318	39515 - 41 - 8	265.10>210.10	22	181.10>127.10	12
50	伏杀硫磷	17.752	2310 - 17 - 0	182.00>111.00	14	182.00>138.00	8
51	氯氟氰菊酯-1	17.948	68085 - 85 - 8	197.00>141.00	8	197.00>161.00	12
52	氯氟氰菊酯-2	18.125	68085 - 85 - 8	197.00>141.00	8	197.00>161.00	12
53	氯菊酯-1	18.911	52645 - 53 - 1	183.10>153.10	14	183.10>168.10	14
54	蝇毒磷	19.016	56 - 72 - 4	362.00>109.00	16	362.00>226.00	14
55	氯菊酯-2	19.041	52645 - 53 - 1	183.10>153.10	14	183.10>168.10	14
56	哒螨灵	19.055	96489 - 71 - 3	147.10>117.10	22	147.10>132.10	14
57	氟氯氰菊酯-1	19.457	68359 - 37 - 5	163.10>127.10	6	163.10>91.00	14
58	氟氯氰菊酯-2	19.558	68359 - 37 - 5	163.10>127.10	6	163.10>91.00	14
59	氟氯氰菊酯-3	19.615	68359 - 37 - 5	163.10>127.10	6	163.10>91.00	14
60	氟氯氰菊酯-4	19.656	68359 - 37 - 5	163.10>127.10	6	163.10>91.00	14
61	氯氰菊酯-1	19.773	52315 - 07 - 8	163.10>127.10	6	163.10>91.00	14
62	氯氰菊酯-2	19.875	52315 - 07 - 8	163.10>127.10	6	163.10>91.00	14
63	氯氰菊酯-3	19.929	52315 - 07 - 8	163.10>127.10	6	163.10>91.00	14
64	氟氰戊菊酯-1	19.937	70124 - 77 - 5	199.10>157.10	10	157.10>107.10	12
65	氯氰菊酯-4	19.973	52315 - 07 - 8	163.10>127.10	6	163.10>91.00	14
66	氟氰戊菊酯-2	20.134	70124 - 77 - 5	199.10>157.10	10	157.10>107.10	12
67	氰戊菊酯-1	20.648	51630 - 58 - 1	225.10>119.10	20	225.10>147.10	10
68	氟胺氰菊酯-1	20.777	69409 - 94 - 5	250.10>55.00	20	250.10>200.00	20
69	氟胺氰菊酯-2	20.844	69409 - 94 - 5	250.10>55.00	20	250.10>200.00	20
70	氰戊菊酯-2	20.853	51630 - 58 - 1	225.10>119.10	20	225.10>147.10	10
71	苯醚甲环唑-1	21.082	119446 - 68 - 3	323.00>265.00	14	265.00>202.00	20
72	苯醚甲环唑-2	21.143	119446 - 68 - 3	323.00>265.00	14	265.00>202.00	20
73	溴氰菊酯-1	21.194	52918 - 63 - 5	180.90>151.90	22	252.90>93.00	20
74	溴氰菊酯-2	21.382	52918 - 63 - 5	180.90>151.90	22	252.90>93.00	20

## 2.2 标准曲线

使用基质空白配制农药混合标准系列，浓度分别为 5、10、20、50、100、200  $\mu\text{g/L}$ 。以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标，制作内标曲线。因篇幅所限，仅列出部分农药组分内标曲线，内标曲线如图 2 所示，部分农药组分 MRM 图见图 3。

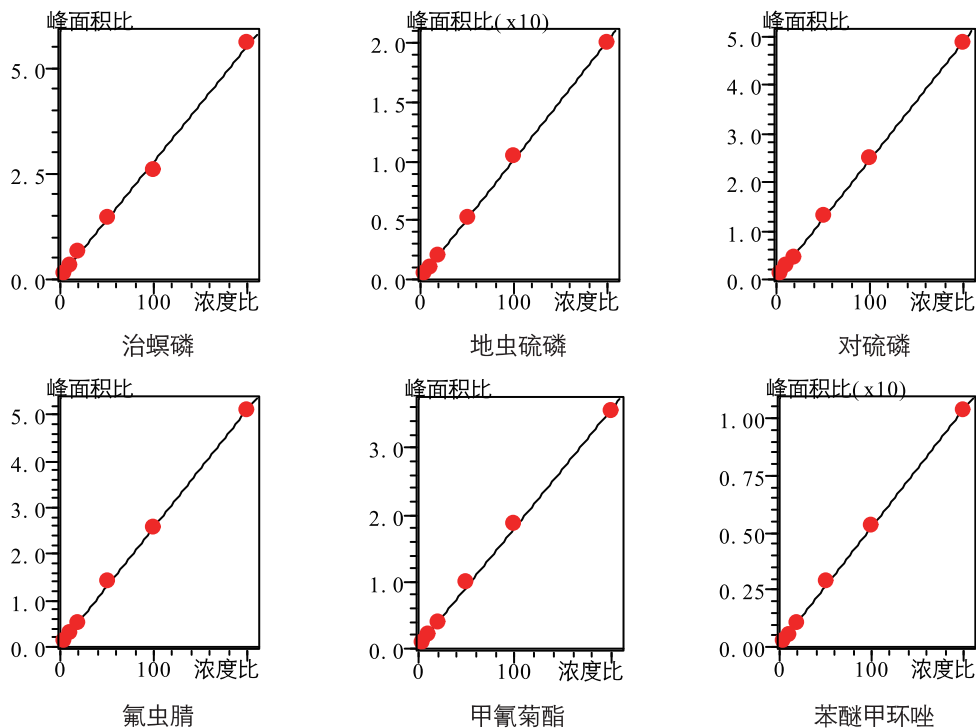


图2 部分组分标准曲线

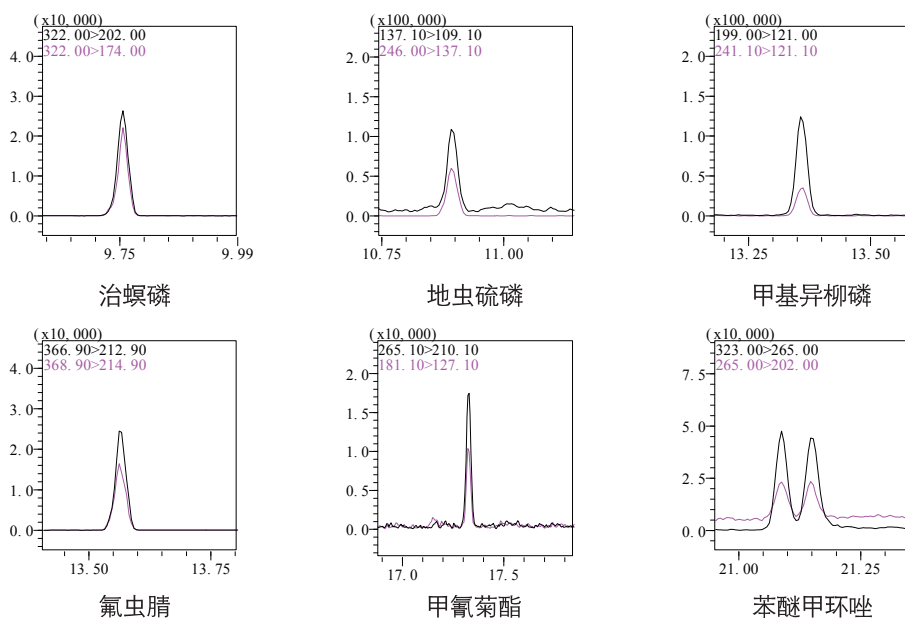


图3 部分组分MRM图(5.0  $\mu\text{g/L}$ )

### 2.3 检测限及重复性

根据 5  $\mu\text{g/L}$  标准溶液数据, 计算检测限 (3 倍信噪比计算), 10  $\mu\text{g/L}$  标准溶液重复测定 6 次, 计算重复性。各组分相关系数、检测限及重复性测定结果见表 2。

表2 相关系数、检测限和重复性

No.	化合物	相关系数	LOD ( $\mu\text{g/L}$ )	峰面积 RSD%	No.	化合物	相关系数	LOD ( $\mu\text{g/L}$ )	峰面积 RSD%
1	甲胺磷	0.997	0.67	2.95	31	硫环磷	0.9995	0.42	2.80
2	乙酰甲胺磷	0.998	1.40	4.48	32	稻丰散	0.997	0.01	2.90
3	氧乐果	0.9990	0.20	4.24	33	啶硫磷	0.998	0.44	2.99
4	灭线磷	0.997	0.36	4.40	34	腐霉利	0.998	0.32	3.82
5	治螟磷	0.998	0.01	1.26	35	杀扑磷	0.9994	0.08	2.70
6	久效磷	0.9995	0.47	3.07	36	alpha-硫丹	0.9990	0.31	4.39
7	甲拌磷	0.998	0.01	4.10	37	丙溴磷	0.998	0.01	3.66
8	alpha-六六六	0.998	0.01	3.36	38	p,p'-DDE	0.998	0.02	2.39
9	乐果	0.997	2.11	3.92	39	beta-硫丹	0.998	2.56	4.56
10	beta-六六六	0.997	0.01	4.06	40	p,p'-DDD	0.997	0.03	2.37
11	五氯硝基苯	0.998	0.17	3.91	41	o,p'-DDT	0.997	0.04	3.15
12	gamma-六六六	0.998	0.01	4.81	42	三唑磷	0.998	0.78	3.85
13	特丁硫磷	0.998	0.09	2.61	43	p,p'-DDT	0.9997	0.03	2.89
14	地虫硫磷	0.9993	0.71	2.00	44	异菌脲	0.9997	0.02	3.36
15	二嗪磷	0.998	0.01	4.44	45	亚胺硫磷	0.998	0.11	4.65
16	磷胺	0.997	0.91	3.15	46	联苯菊酯	0.9994	0.07	2.71
17	噁霉胺	0.998	0.56	4.66	47	甲氰菊酯	0.998	0.32	3.74
18	delta-六六六	0.9996	0.01	3.14	48	伏杀硫磷	0.997	0.49	3.15
19	乙烯菌核利	0.997	0.01	0.95	49	氯氟氰菊酯	0.998	1.06	3.99
20	甲基对硫磷	0.9993	0.10	4.34	50	氯菊酯	0.998	0.94	3.62
21	杀螟硫磷	0.998	0.01	4.03	51	蝇毒磷	0.998	0.18	3.66
22	马拉硫磷	0.998	0.04	2.31	52	哒螨灵	0.997	0.13	3.21
23	毒死蜱	0.9992	0.01	4.65	53	氟氯氰菊酯	0.9991	0.25	3.49
24	倍硫磷	0.998	0.22	4.52	54	氯氰菊酯	0.998	0.21	3.44
25	对硫磷	0.9993	1.18	3.81	55	氟氰戊菊酯	0.998	0.35	3.61
26	三唑酮	0.998	0.50	2.91	56	氰戊菊酯	0.998	0.23	2.30
27	水胺硫磷	0.997	0.02	4.30	57	氟胺氰菊酯	0.9991	0.50	3.79
28	三氯杀螨醇分解物	0.998	0.14	2.25	58	苯醚甲环唑	0.998	0.12	2.42
29	甲基异柳磷	0.998	0.08	1.73	59	溴氰菊酯	0.996	1.51	3.00
30	氟虫腓	0.999	0.01	3.43					

### 2.2 加标回收

对空白样品进行 30  $\mu\text{g/kg}$  加标回收测试, 所得色谱图如图 4 所示, 回收率见表 3。

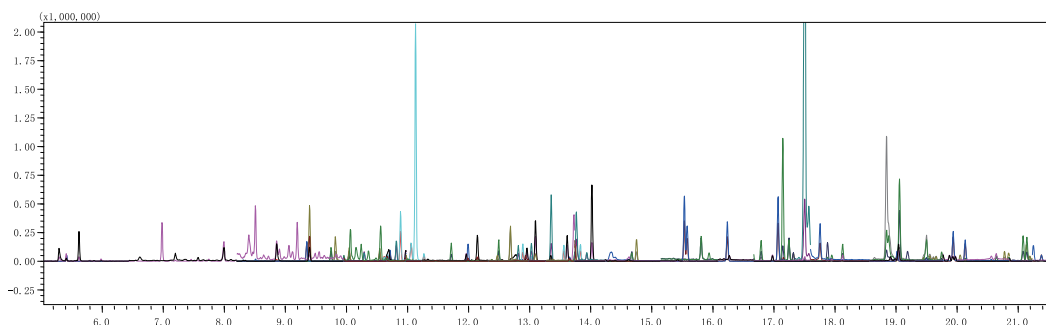


图4 30 µg/kg加标样品MRM图

表3 30 µg/kg加标样品回收率

No.	化合物	回收率% 平均值	RSD% (n=3)	No.	化合物	回收率% 平均值	RSD% (n=3)
1	甲胺磷	92.4	2.99	31	硫环磷	105.5	4.72
2	乙酰甲胺磷	108.3	7.89	32	稻丰散	93.5	1.51
3	氧乐果	112.8	3.96	33	啶硫磷	81.7	0.64
4	灭线磷	83.7	5.30	34	腐霉利	88.0	3.44
5	治螟磷	91.4	3.99	35	杀扑磷	100.8	0.63
6	久效磷	120.5	0.56	36	alpha-硫丹	75.8	6.74
7	甲拌磷	79.8	4.73	37	丙溴磷	87.1	2.82
8	alpha-六六六	81.3	3.14	38	p,p'-DDE	68.7	1.47
9	乐果	109.4	2.99	39	beta-硫丹	76.2	6.18
10	beta-六六六	71.1	4.78	40	p,p'-DDD	88.3	1.64
11	五氯硝基苯	64.4	1.83	41	o,p'-DDT	66.3	3.56
12	gamma-六六六	98.6	4.37	42	三唑磷	101.3	5.21
13	特丁硫磷	76.7	2.43	43	p,p'-DDT	61.9	1.59
14	地虫硫磷	85.5	1.55	44	异菌脲	99.0	4.00
15	二嗪磷	84.9	1.02	45	亚胺硫磷	107.4	2.02
16	磷胺	119.7	3.93	46	联苯菊酯	71.4	0.57
17	啉霉胺	85.8	5.57	47	甲氧菊酯	79.9	3.29
18	delta-六六六	88.3	2.97	48	伏杀硫磷	103.8	3.51
19	乙烯菌核利	84.1	5.20	49	氯氟氰菊酯	85.8	5.38
20	甲基对硫磷	99.6	4.30	50	氯菊酯	71.5	4.09
21	杀螟硫磷	91.9	3.17	51	蝇毒磷	94.8	0.90
22	马拉硫磷	96.2	1.78	52	哒螨灵	69.8	3.28
23	毒死蜱	82.5	2.34	53	氟氯氰菊酯	88.9	6.02
24	倍硫磷	87.3	2.81	54	氯氰菊酯	89.0	2.52
25	对硫磷	91.0	2.79	55	氟氰戊菊酯	88.4	0.74
26	三唑酮	92.1	4.34	56	氰戊菊酯	81.2	3.03
27	水胺硫磷	93.6	1.21	57	氟胺氰菊酯	87.1	0.68
28	三氯杀螨醇	68.0	1.42	58	苯醚甲环唑	97.4	3.50
	分解物						
29	甲基异柳磷	91.4	1.50	59	溴氰菊酯	89.7	5.24
30	氟虫腈	102.8	3.68				

## ■ 结论

采用岛津公司 GCMS-TQ8050 三重四极杆气质联用仪分析花生中农药残留，方法操作简单。在 5~200  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内，待测组分线性良好，相关系数大于 0.995，检测限小于 5  $\mu\text{g/L}$ ，加标回收率为 61.9~120.5%，3 次加标回收相对标准偏差小于 10%，该方法可用于花生中农残的检测。