

# GC-MS/MS 法测定葱和韭菜中 多农药残留

GCMSMS-002

**摘要:** 建立了气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)同时检测葱和韭菜中50多种农药残留分析方法。试样用乙腈提取后,离心分离,用SPE柱净化、浓缩,以环氧七氯为内标,采用GC-MS/MS对多种农药残留进行定性与定量分析。结果表明:在1~100 µg/L的范围内,各农药的相关系数r均在0.999以上。对1.0 µg/L的葱基质配制标准溶液进行重复性实验,其峰面积的相对标准偏差(RSD%)在7.0%(n=6)以下。在1.0 µg/kg和5.0 µg/kg的加标浓度下,多数农药的加标回收率在60.0~120.0%之间,完全满足日常检测对农药残留分析的要求。

**关键词:** GC-MS/MS 农药残留 葱 韭菜

农药残留的污染问题日益受到全球的关注,日本于2006年提出肯定列表制度,规定了数百种农业化学品在食品中的最高残留限量,对于限量标准未涉及的其他所有农业化学品则参照“一律标准”,即10 µg/kg。欧盟于2008年实施欧洲议会第396/2005法令,统一了欧盟各成员国所规定的农药最高残留量,并设定0.01 mg/kg为最高残留限量农药的默认限值。

目前用于农药残留分析的主要技术为单四级杆气相色谱质谱联用仪,对于复杂基质,例如葱、韭菜等,单四级杆质谱分析受到基质干扰大,选择性差,结果存在很大的不确定性。本文采用岛津新推出的GCMS-TQ8030三重四极杆气质联用仪/多反应监测(MRM)模式测定葱和韭菜中的50多种农药残留,此方法能有效减少基质干扰,提高灵敏度,定性准确,定量能满足残留限量的要求。

(10°C/min)-300°C(15 min)

恒线速度方式:47.6 cm/sec

进样方式:不分流进样 不分流时间:1min

高压进样:250kpa(1min)

MS条件

离子源温度:230°C

测定模式:MRM(见表1)

接口温度:250°C

检测器电压:调谐电压+0.4kv

## 实验部分

### 1. 仪器

三重四极杆气质联用仪:GCMS-TQ8030

#### 1.1 分析条件

GC条件

色谱柱:Rxi-5 Sil ms(30m×0.25mm×0.25µm)

进样口温度:250°C

柱温程序:50°C(1min)-(25°C/min)-150°C-

表1 农药组分保留时间及MRM参数

ID	Compound Name	中文名称	保留时间	定量离子	CE	定性离子	CE
1	Methamidophos	甲胺磷	5.913	141.00>95.00	8	141.00>126.00	4
2	Dichlorvos	敌敌畏	6.033	185.00>93.00	14	185.00>109.00	14
3	Trichlorfon	敌百虫	6.033	185.00>93.00	14	185.00>109.00	14
4	Omethoate	氧化乐果	9.686	156.00>110.00	8	156.00>141.00	4
5	Ethoprophos	灭线磷	10.168	158.00>97.00	15	158.00>114.00	5
6	Sulfotep	治螟磷	10.559	322.00>294.00	4	322.00>202.00	10
7	Monocrotophos	久效磷	10.635	127.00>109.00	12	127.00>95.00	16
8	Phorate	甲拌磷	10.799	260.00>75.00	8	260.00>231.00	4
9	alpha-HCH	$\alpha$ -六六六	10.916	219.00>183.00	8	219.00>145.00	18
10	Dimethoate	乐果	11.157	125.00>79.00	8	125.00>47.00	14
11	beta-HCH	$\beta$ -六六六	11.447	219.00>183.00	8	219.00>147.00	20
12	Quintozene	五氯硝基苯	11.502	295.00>237.00	16	295.00>265.00	12
13	gamma-HCH	$\gamma$ -六六六	11.598	219.00>183.00	8	219.00>147.00	20
14	Terbufos	特丁硫磷	11.672	231.00>129.00	26	231.00>175.00	14
15	Fonofos	地虫硫磷	11.761	246.00>109.00	18	246.00>137.00	6
16	Diazinon	二嗪农	11.797	304.00>179.00	10	304.00>162.00	8
17	Phosphamidon-1	磷胺-1	11.814	264.00>127.00	14	264.00>193.00	8
18	Pyrimethanil	嘧霉胺	11.908	198.00>183.00	14	198.00>158.00	18
19	delta-HCH	$\delta$ -六六六	12.171	219.00>183.00	10	219.00>145.00	22
20	Phosphamidon-2	磷胺-2	12.572	264.00>127.00	14	264.00>193.00	8
21	Vinclozolin	乙烯菌核利	12.828	285.00>212.00	12	285.00>178.00	14
22	Parathion-methyl	甲基对硫磷	12.869	263.00>109.00	14	263.00>136.00	8
23	Fenitrothion	杀螟硫磷	13.365	277.00>260.00	6	277.00>109.00	14
24	Malathion	马拉硫磷	13.535	173.00>127.00	6	173.00>99.00	14
25	Chlorpyrifos	毒死蜱	13.683	314.00>258.00	14	314.00>286.00	8
26	Parathion	对硫磷	13.828	291.00>109.00	14	291.00>137.00	6
27	Triadimefon	三唑酮	13.895	208.00>181.00	10	208.00>127.00	14
28	Isocarbophos	水胺硫磷	13.909	289.00>136.00	14	289.00>113.00	6
29	dicofol	三氯杀螨醇	13.988	251.00>216.00	8	251.00>139.00	16
30	Isofenphosmethyl	甲基异硫磷	14.217	241.00>199.00	8	241.00>121.00	22
31	Fipronil	氟虫腈	14.414	367.00>213.00	30	367.00>255.00	22
32	Phosfolan	硫环磷	14.524	196.00>140.00	12	196.00>168.00	6

33	Heptachlor-endo-epoxide	环氧七氯	14.536	353.00>289.00	6	353.00>253.00	26
34	Phenthoate	稻丰散	14.62	274.00>125.00	20	274.00>246.00	6
35	Quinalphos	喹硫磷	14.643	157.00>129.00	14	157.00>93.00	10
36	Procymidone	腐霉利	14.714	283.00>96.00	10	283.00>255.00	12
37	Methidathion	杀扑磷	14.915	145.00>85.00	8	145.00>58.00	14
38	a-Endosulfan	a-硫丹	15.249	195.00>160.00	10	195.00>125.00	25
39	Profenofos	丙溴磷	15.549	337.00>267.00	14	337.00>309.00	6
40	p,p'-DDE	p,p'-DDE	15.643	246.00>176.00	28	246.00>211.00	22
41	p,p'-DDD	p,p'-DDD	16.436	235.00>165.00	24	235.00>199.00	14
42	o,p'-DDT	o,p'-DDT	16.491	235.00>165.00	24	235.00>199.00	16
43	Triazophos	三唑磷	16.685	257.00>162.00	8	257.00>134.00	22
44	p,p'-DDT	p,p'-DDT	17.146	235.00>165.00	22	235.00>199.00	14
45	Iprodione	异菌脲	17.853	314.00>245.00	12	314.00>56.00	22
46	Phosmet	亚胺硫磷	17.989	160.00>133.00	14	160.00>77.00	24
47	Bifenthrin	联苯菊酯	18.007	181.00>166.00	12	181.00>153.00	8
48	Fenpropathrin	甲氰菊酯	18.192	265.00>210.00	12	265.00>172.00	14
49	Cyhalothrin-1	氯氟氰菊酯-1	18.982	197.00>161.00	8	197.00>141.00	12
50	Permethrin-1	氯菊酯-1	19.8	183.00>168.00	14	183.00>165.00	12
51	Permethrin-2	氯菊酯-2	19.929	183.00>168.00	14	183.00>165.00	14
52	coumaphos	蝇毒磷	19.929	362.00>109.00	14	362.00>226.00	12
53	Pyridaben	吡螨灵	19.969	147.00>117.00	22	147.00>132.00	14
54	Cyfluthrin-1	氟氯氰菊酯-1	20.331	226.00>206.00	14	226.00>199.00	6
55	Cyfluthrin-2	氟氯氰菊酯-2	20.428	226.00>206.00	12	226.00>199.00	6
56	Cyfluthrin-3	氟氯氰菊酯-3	20.488	226.00>206.00	14	226.00>199.00	6
57	Cyfluthrin-4	氟氯氰菊酯-4	20.529	226.00>206.00	14	226.00>199.00	6
58	Cypermethrin-1	氯氰菊酯-1	20.655	163.00>127.00	5	181.00>152.00	22
59	Cypermethrin-2	氯氰菊酯-2	20.756	163.00>127.00	5	181.00>152.00	22
60	Flucythrinate-1	氟氰菊酯-1	20.815	199.00>157.00	10	199.00>107.00	22
61	Cypermethrin-3	氯氰菊酯3	20.813	163.00>127.00	5	181.00>152.00	22
62	Cypermethrin-4	氯氰菊酯4	20.854	163.00>127.00	5	181.00>152.00	22
63	Flucythrinate-2	氟氰菊酯-2	21.007	199.00>157.00	8	199.00>107.00	22
64	Fenvalerate-1	氰戊菊酯-1	21.546	419.00>225.00	6	419.00>167.00	12
65	Fluvalinate-1	氟胺氰菊酯-1	21.66	250.00>200.00	20	250.00>55.00	18
66	Fluvalinate-2	氟胺氰菊酯-2	21.724	250.00>200.00	20	250.00>55.00	20
67	Fenvalerate-2	氰戊菊酯-2	21.755	419.00>225.00	6	419.00>167.00	12
68	Difenoconazole-1	苯醚甲环唑-1	22.02	323.00>265.00	14	323.00>202.00	28
69	Difenoconazole-2	苯醚甲环唑-2	22.089	323.00>265.00	14	323.00>202.00	28
70	Deltamethrin-1	溴氰菊酯-1	22.126	253.00>172.00	4	253.00>93.00	20
71	Deltamethrin-2	溴氰菊酯-2	22.345	253.00>172.00	4	253.00>93.00	20

## 1.2 样品制备

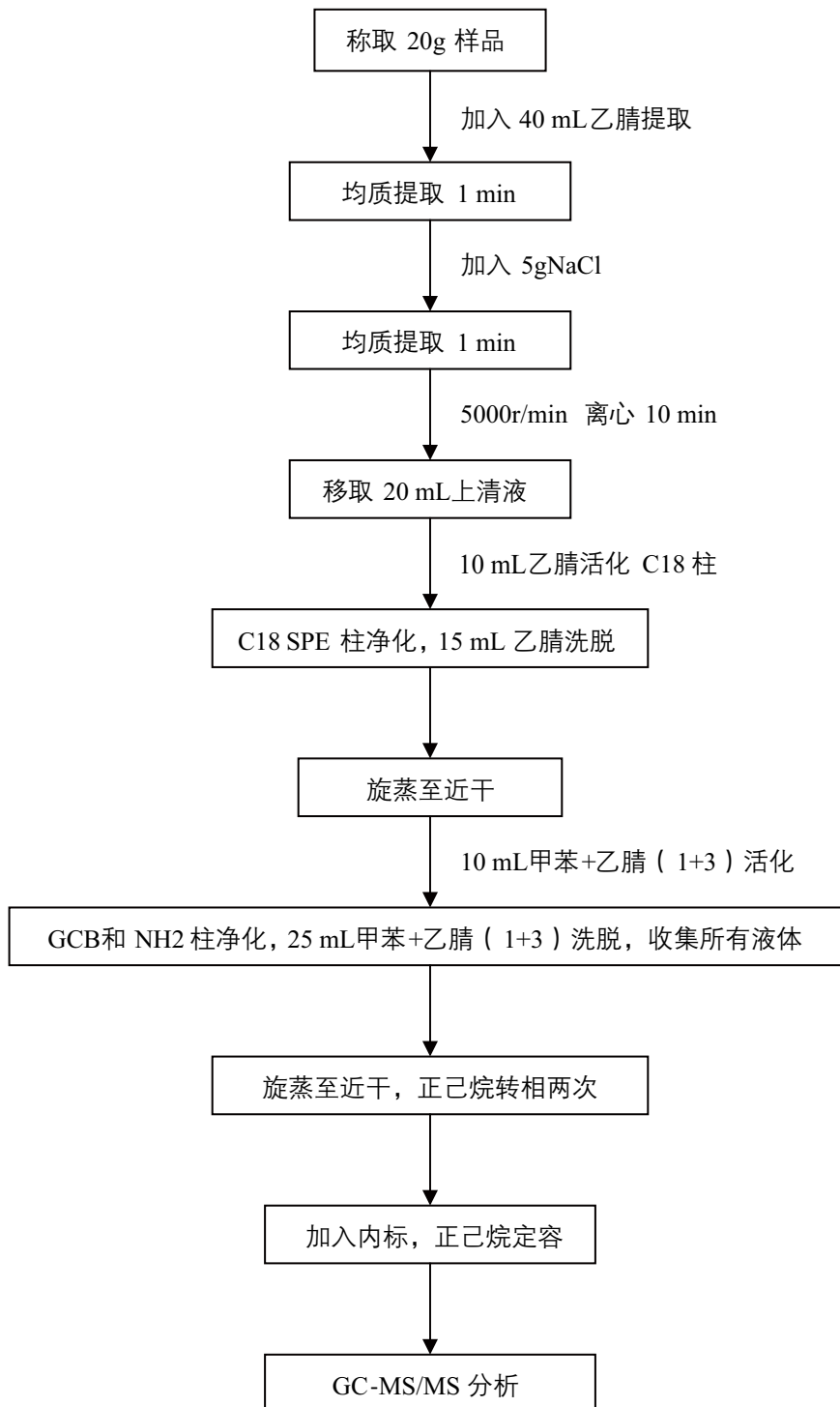


图1 样品前处理流程图

## ■ 结果讨论

### 2.1 标准样品的 MRM 图

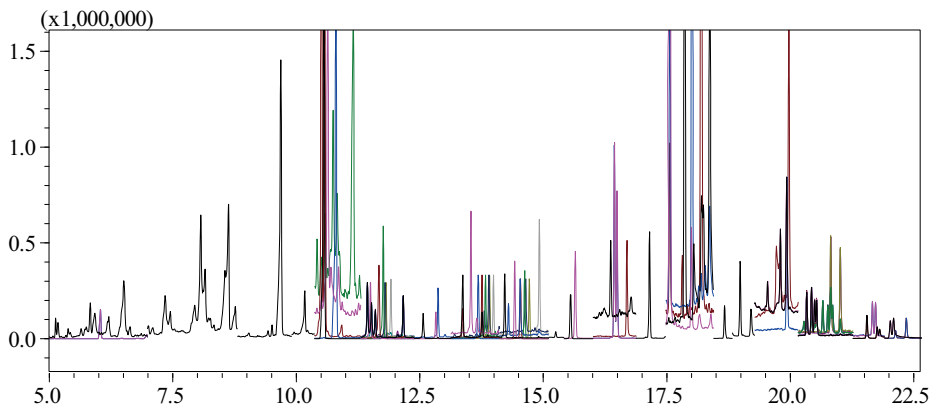
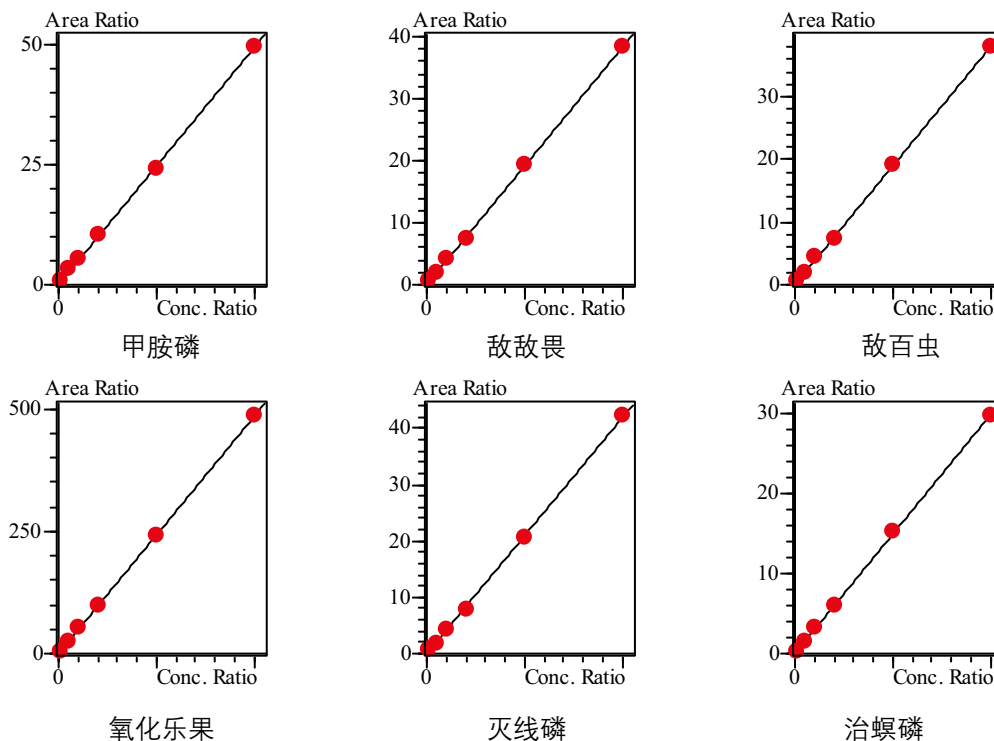
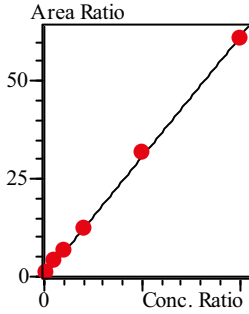


图2 20 µg/L 混合标液的MRM图

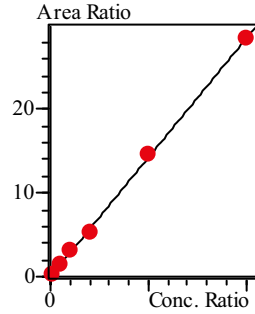
### 2.2 标准曲线与检出限

采用不含上述农药样品作为空白基质，前处理方法同样品处理，采用基质溶液，分别配制浓度为 1、5、10、20、50、100 µg/L 的混合农药标准溶液，分别加入内标（最终内标环氧七烷的浓度为 28 µg/L），以农药组分与内标浓度比作为横坐标，峰面积比作为纵坐标，绘制标准曲线如图 3 所示，相关系数及检出限（根据 1 µg/L 的混合农药标准溶液 3 倍信噪比计算得到）见表 2。

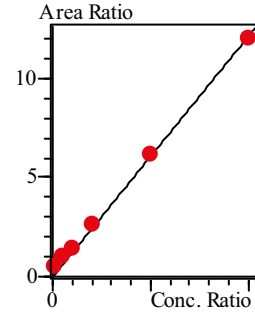




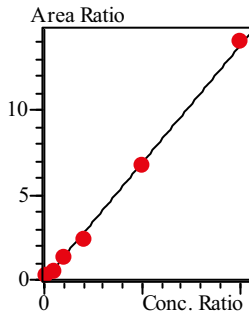
久效磷



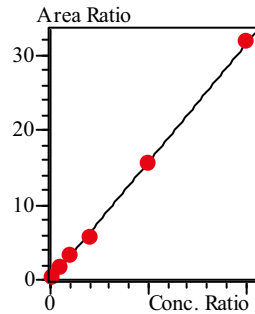
甲拌磷



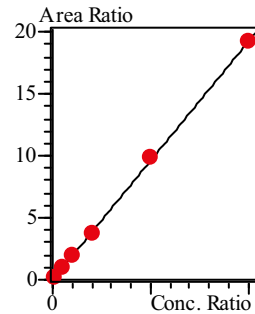
α-六六六



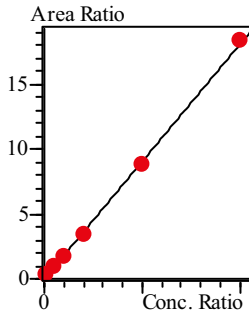
乐果



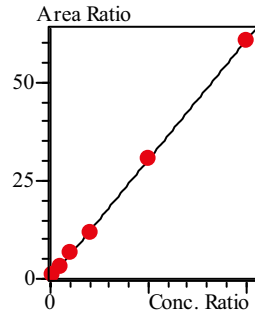
β-六六六



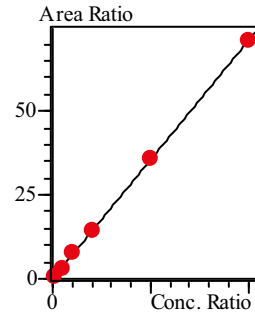
五氯硝基苯



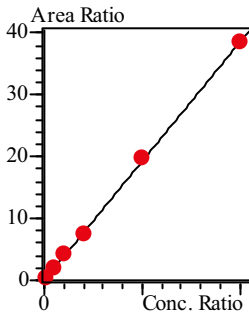
γ-六六六



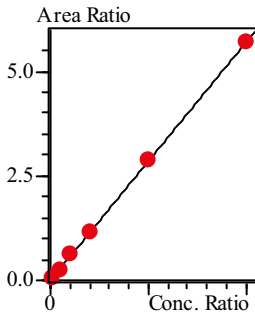
特丁硫磷



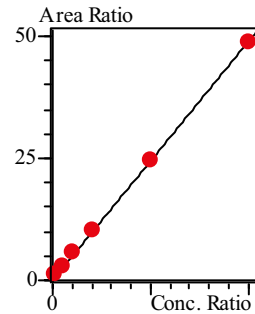
地虫硫磷



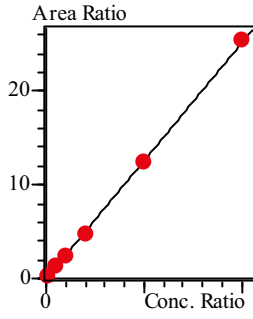
二嗪农



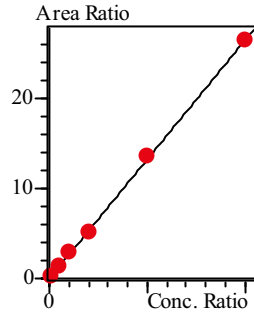
磷胺



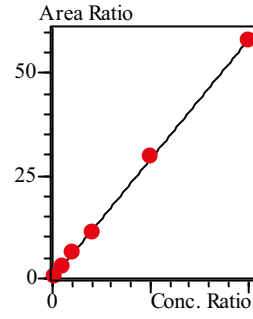
啉霉胺



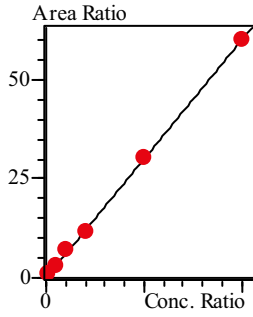
δ-六六六



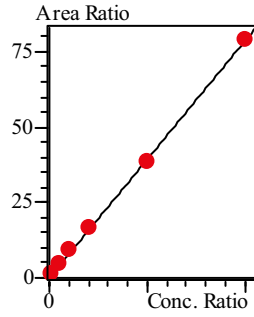
乙烯菌核利



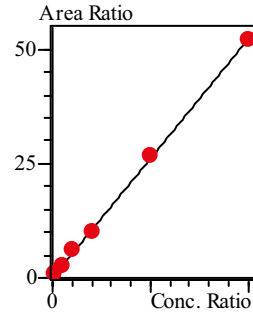
甲基对硫磷



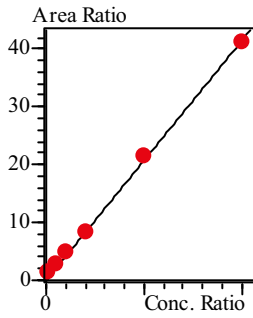
杀螟硫磷



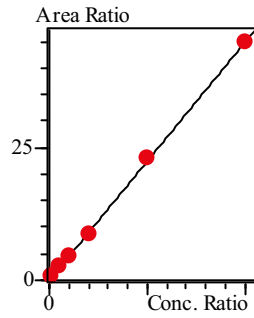
马拉硫磷



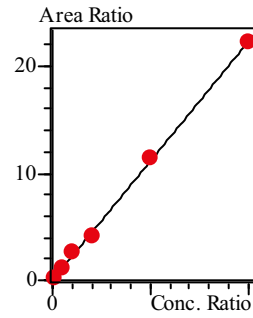
毒死蜱



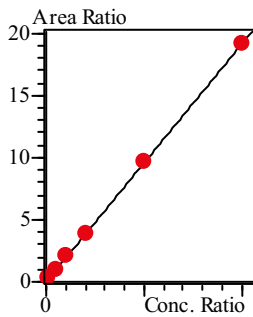
对硫磷



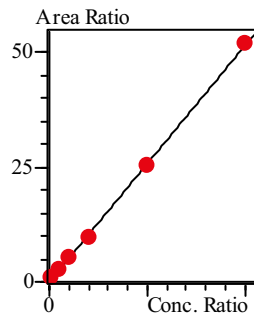
三唑酮



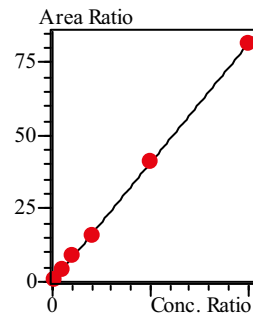
水胺硫磷



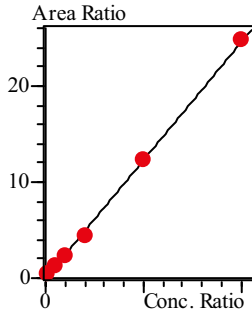
三氯杀螨醇



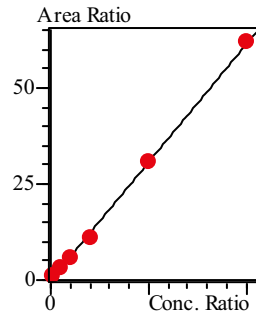
甲基异硫磷



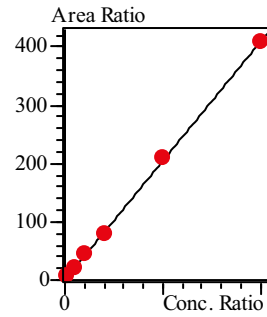
氟虫腴



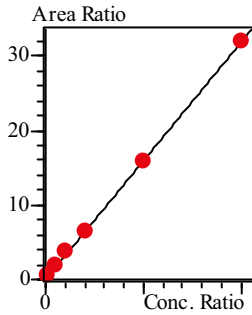
异菌脲



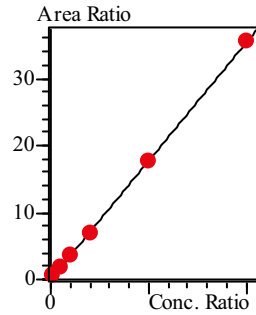
亚胺硫磷



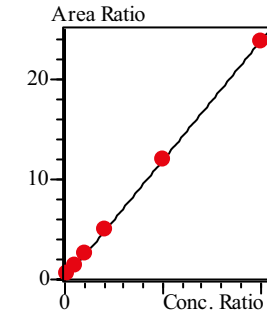
联苯菊酯



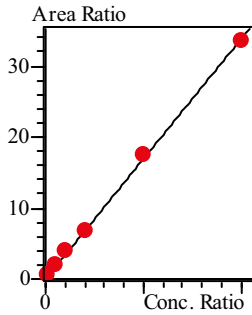
甲氰菊酯



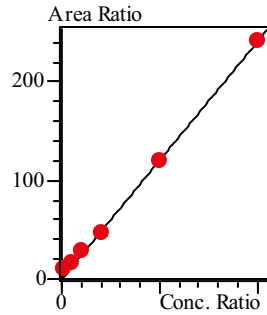
氯氟氰菊酯



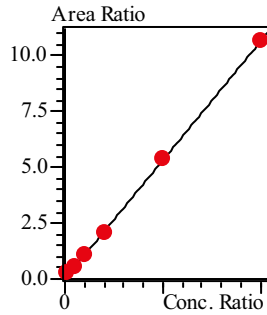
氯菊酯



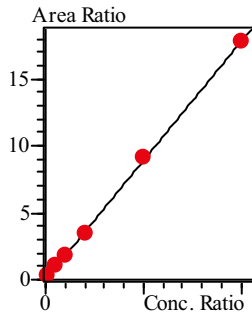
蝇毒磷



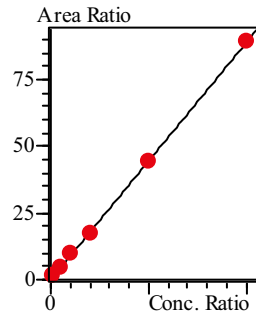
吡螨灵



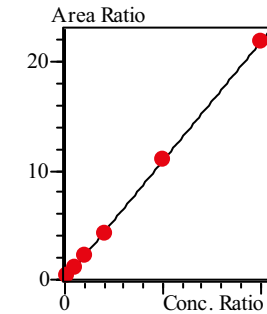
氟氯氰菊酯



氯氰菊酯



氟氰菊酯



氰戊菊酯

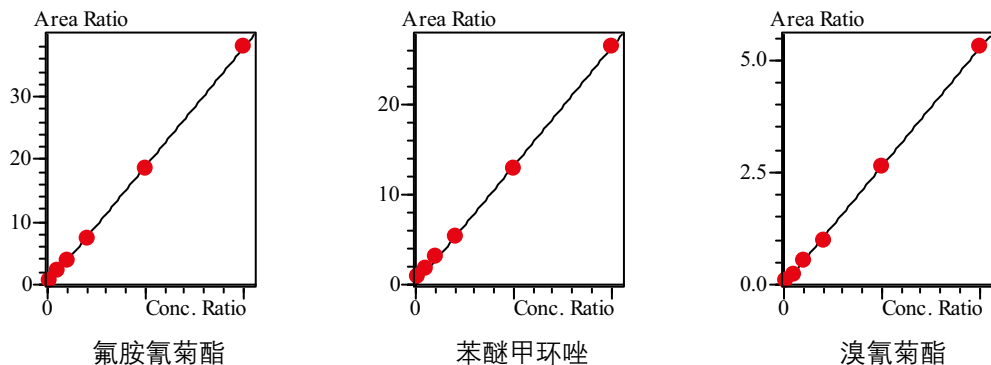


图3 各农药组分的标准曲线

表2 各农药组分的线性系数和检出限

No.	化合物名称	相关系数	检出限 (μg/L)	No.	化合物名称	相关系数	检出限 (μg/L)
1	甲胺磷	0.9998	0.92	30	氟虫腈	0.9999	0.01
2	敌敌畏	0.9999	0.02	31	硫环磷	0.9996	0.34
3	敌百虫	0.9998	0.02	32	稻丰散	0.9998	0.06
4	氧化乐果	0.9999	0.06	33	啶硫磷	0.9998	0.52
5	灭线磷	0.9998	0.23	34	腐霉利	0.9997	0.06
6	治螟磷	0.9999	0.01	35	杀扑磷	0.9993	0.11
7	久效磷	0.9998	0.40	36	硫丹	0.9999	0.17
8	甲拌磷	0.9998	0.01	37	丙溴磷	0.9997	0.01
9	α-六六六	0.9999	0.04	38	p,p'-DDE	0.9996	0.03
10	乐果	0.9994	0.86	39	p,p'-DDD	0.9996	0.02
11	β-六六六	0.9996	0.05	40	o,p'-DDT	0.9992	0.05
12	五氯硝基苯	0.9999	0.01	41	三唑磷	0.9998	0.16
13	γ-六六六	0.9996	0.04	42	p,p'-DDT	0.9999	0.03
14	特丁硫磷	0.9999	0.14	43	异菌脲	0.9992	0.10
15	地虫硫磷	0.9999	0.05	44	亚胺硫磷	0.9997	0.26
16	二嗪农	0.9998	0.01	45	联苯菊酯	0.9999	0.05
17	磷胺	0.9999	0.04	46	甲氰菊酯	0.9999	0.16
18	啉霉胺	0.9999	0.60	47	氯氟氰菊酯	0.9999	0.35
19	δ-六六六	0.9938	0.03	48	氯菊酯	0.9999	0.50
20	乙烯菌核利	0.9998	0.03	49	蝇毒磷	0.9997	0.35
21	甲基对硫磷	0.9999	0.14	50	哒螨灵	0.9996	0.16
22	杀螟硫磷	0.9999	0.08	51	氟氯氰菊酯	0.9998	0.86
23	马拉硫磷	0.9997	0.13	52	氯氰菊酯	0.9998	0.71
24	毒死蜱	0.9998	0.01	53	氟氰菊酯	0.9999	0.47
25	对硫磷	0.9998	0.28	54	氰戊菊酯	0.9999	0.30
26	三唑酮	0.9998	0.61	55	氟胺氰菊酯	0.9998	0.26
27	水胺硫磷	0.9996	0.22	56	苯醚甲环唑	0.9999	0.20
28	三氯杀螨醇	0.9999	0.04	57	溴氰菊酯	0.9999	0.59
29	甲基异硫磷	0.9998	0.23				

### 2.3 重复性测试

取葱空白基质配制的 1  $\mu\text{g/L}$  的混合标准溶液，重复进样 6 次，重复性结果见表 3。

表 3 峰面积重复性结果

	化合物	面积1	面积2	面积3	面积4	面积5	面积6	RSD%
1	甲胺磷	50886	59804	55334	59410	59380	60465	6.49
2	敌敌畏	16036	16243	16667	16891	16704	16520	1.92
3	敌百虫	16154	16404	16430	16282	16565	16620	1.06
4	氧化乐果	145660	144810	148321	148127	145264	140748	1.89
5	灭线磷	64505	68674	72262	69572	67252	68677	3.74
6	治螟磷	9989	9910	9320	9894	9618	10136	3.00
7	久效磷	21236	22187	20635	22020	22165	20709	3.37
8	甲拌磷	9341	9104	9104	9431	9400	9288	1.55
9	$\alpha$ -六六六	20653	22088	21246	22206	22752	23243	4.32
10	$\beta$ -六六六	14866	14852	15339	15408	14112	13026	6.16
11	五氯硝基苯	6543	6247	7010	6658	6139	6439	4.79
12	$\gamma$ -六六六	5689	5472	6447	5994	5918	5456	6.43
13	特丁硫磷	23264	21408	22937	21857	24902	24683	6.16
14	地虫硫磷	25679	25809	24818	24796	25206	26828	3.00
15	二嗪农	12515	12468	11935	11381	12827	12431	4.22
16	磷胺	8396.00	8451.00	8016.00	859000	8417.00	8613.00	2.33
17	噁霉胺	37853	35724	34335	36705	34943	34919	3.69
18	$\delta$ -六六六	8780	8966	8534	8788	8882	8660	1.76
19	乙烯菌核利	8559	8352	8963	8802	9255	8762	3.57
20	甲基对硫磷	21022	20549	20047	21139	21591	20631	2.58
21	杀螟硫磷	22829	22575	22686	22069	22727	22423	1.22
22	马拉硫磷	45792	46059	49107	44363	44830	45576	3.63
23	毒死蜱	21425	21182	21017	21684	22171	21943	2.06
24	倍硫磷	21225	23327	21986	21466	22927	23867	4.75
25	对硫磷	35346	35474	35918	33655	35290	34814	2.23
26	三唑酮	26622	26443	28230	26953	24891	28435	4.83
27	水胺硫磷	8583	8963	8416	7847	8010	8899	5.40
28	三氯杀螨醇	8897	8442	7488	8434	7785	7935	6.34
29	甲基异硫磷	20359	22581	20837	23289	21747	20860	5.28
30	氟虫腈	29070	28127	30325	29641	28667	29262	2.62
31	硫环磷	13239	13386	12884	12566	12369	13289	3.23
32	稻丰散	20473	21024	21484	20817	19940	20775	2.51
33	啶硫磷	14511	14096	14856	14000	14224	13736	2.78
34	腐霉利	27079	27194	28285	28078	28503	28410	2.25
35	杀扑磷	55049	55959	57123	53944	58631	56520	2.91
36	硫丹	5728.0	5636.0	5731	5883	5789	5838	1.40
37	丙溴磷	16294	16097	16131	16447	16442	16488	1.04
38	p,p'-DDE	36435	37372	38907	38323	39886	38257	3.13
39	p,p'-DDD	73928	72803	75345	77548	74924	76887	2.36
40	o,p'-DDT	49670	54561	51548	50595	50812	49340	3.68

41	三唑磷	19132	18459	17557	18979	20229	18982	4.63
42	p,p'-DDT	51237	48250	49238	50764	48369	48302	2.69
43	异菌脲	184242	184601	184942	184627	186831	187606	0.75
44	亚胺硫磷	30849	30739	29168	30273	30592	28913	2.79
45	联苯菊酯	178626	174725	176445	169014	172934	172781	1.91
46	甲氰菊酯	14279	14422	15082	14986	14382	14605	2.29
47	氯氟氰菊酯	15005	14816	15194	15861	14656	14962	2.80
48	氯菊酯	42308.0	43015.0	42327.0	407970	42382.0	41375.0	1.70
49	蝇毒磷	15241	15732	16139	15549	15703	15095	2.41
50	哒螨灵	284522	287468	293466	290853	303958	293012	2.29
51	氟氯氰菊酯	25932.0	25504.0	25246	25202	26576	25255	1.93
52	氯氰菊酯	40297.0	39349.0	37882.0	402100	39997.0	39278.0	2.08
53	氟氰菊酯	86237.0	91747.0	94501	87275	91195	89674	3.08
54	氰戊菊酯	9802	9718	9759	9916	9483	9576	1.61
55	氟胺氰菊酯	41243.0	42079.0	41508	40710	43916	42072	2.41
56	苯醚甲环唑	61048	62647	58346	60725	60556	61327	2.10
57	溴氰菊酯	8361	7494	7616	7723	8314	8204	4.40

#### 2.4 回收率测试

分别在葱及韭菜样品中添加农药混标，添加浓度为 1 μg/kg 及 5 μg/kg，平行处理 3 份，两种样品的加标回收率结果见表 4。

表4 加标回收率

编号	化合物名称	加标量1 μg/kg		加标量5 μg/kg	
		葱	韭菜	葱	韭菜
1	甲胺磷	90.5	64.9	90.8	71.8
2	敌敌畏	92.2	68.8	92.1	77.7
3	敌百虫	92.1	69.1	92.6	77.6
4	氧化乐果	57.9	77.7	58.5	77.6
5	灭线磷	97.5	95.4	114.9	109.5
6	治螟磷	116.3	110.8	115.8	119.7
7	久效磷	83.2	89.4	75.5	107.0
8	甲拌磷	86.6	92.4	99.2	91.1
9	α-六六六	106.0	95.8	100.2	86.1
10	β-六六六	92.9	99.2	98.1	91.1
11	五氯硝基苯	92.4	94.7	101.0	92.3
12	γ-六六六	99.6	91.8	94.0	86.7
13	特丁硫磷	123.2	114.8	94.2	117.4
14	地虫硫磷	120.7	110.6	89.0	120.5
15	二嗪农	91.2	93.3	100.0	92.9
16	磷胺	95.53	109.5	116.02	117.27
17	噻霉胺	109.4	107.9	104.2	103.9
18	δ-六六六	97.4	82.2	95.2	77.3
19	乙烯菌核利	86.2	91.6	98.6	89.7

20	甲基对硫磷	85.5	99.5	100.6	95.2
21	杀螟硫磷	89.6	97.2	104.7	95.4
22	马拉硫磷	122.2	108.9	110.5	98.3
23	毒死蜱	91.4	135.6	96.3	89.5
24	倍硫磷	91.8	98.4	104.5	94.4
25	对硫磷	105.8	117.7	114.9	100.9
26	三唑酮	105.4	101.7	108.3	113.4
27	水胺硫磷	92.8	90.2	100.9	92.0
28	三氯杀螨醇	105.5	96.1	106.6	92.9
29	甲基异硫磷	109.3	110.2	110.7	98.9
30	氟虫腈	90.5	83.1	96.4	85.5
31	硫环磷	105.5	108.3	102.0	119.4
32	稻丰散	114.7	114.1	101.3	121.8
33	啶硫磷	113.7	108.9	105.3	123.8
34	腐霉利	104.9	106.2	105.0	94.5
35	杀扑磷	111.8	111.4	102.6	115.2
36	硫丹	121.5	107.9	104.81	116.88
37	丙溴磷	84.0	84.7	93.1	84.0
38	p,p'-DDE	123.3	105.6	100.3	118.0
39	p,p'-DDD	127.4	122.4	107.7	132.5
40	o,p'-DDT	105.2	73.6	83.3	69.3
41	三唑磷	100.6	112.6	110.7	103.0
42	p,p'-DDT	82.2	80.0	79.3	54.0
43	异菌脲	91.6	64.1	76.6	93.9
44	亚胺硫磷	60.9	90.9	58.7	82.0
45	联苯菊酯	101.3	106.7	112.6	98.5
46	甲氰菊酯	101.2	111.2	94.9	96.2
47	氯氟氰菊酯	104.7	76.1	106.2	79.1
48	氯菊酯	124.8	108.8	103.06	103.84
49	蝇毒磷	112.2	116.5	93.3	129.1
50	吡螨灵	113.6	103.7	110.4	110.0
51	氟氯氰菊酯	116.1	103.9	113.89	95.85
52	氯氰菊酯	115.8	119.9	116.60	99.07
53	氟氰菊酯	113.1	109.4	117.58	102.08
54	氰戊菊酯	108.6	108.0	117.37	100.90
55	氟胺氰菊酯	105.5	90.0	120.33	91.44
56	苯醚甲环唑	110.5	81.2	78.90	83.04
57	溴氰菊酯	112.4	91.4	97.52	83.31

## ■ 结论

采用岛津公司三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8030 对葱和韭菜中 50 多种农药残留进行测定。通过多反应监测扫描 (MRM) 模式,可有效去除基质干扰,减少假阳性,进一步保证定量的准确性。本方法灵敏度高,在 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  和 5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的加标浓度下,大部分农药的回收率在 60.0~120.0% 之间,可完全满足肯定列表等国际法规对检测的要求。