

## QuEChERS LC-MS/MS法检测土壤中氨基甲酸酯类农药的解决方案

### QuEChERS LC-MS/MS Solutions for Detecting Carbamate Pesticides in Soils

于洁, 李立军, 郭立海

Yu Jie, Li Lijun, Guo Lihai

SCIEX 中国应用支持中心, 上海

SCIEX China, Shanghai

**Key words:** QuEChERS; QTRAP® 4500; Soils; Carbamate pesticides

#### 引言

随着《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准GB15618-2018》和《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准GB36600-2018》的发布, 国家对土壤环境的质量监管力度越来越大。农药作为农业生产的重要投入物对农业发展和粮食供给做出了重大贡献, 但在人们通常所使用的农药中, 90%可以在土壤中形成残留。氨基甲酸酯农药, 这类农药作为杀虫剂、除草剂, 具有杀虫效果显著、分解快、残留期短、代谢迅速的特点, 因此被大量使用; 由于经常被大量不科学的使用, 从而使土壤中产生了较多的残留, 对生态环境和人类健康也产生了严重的危害, 因此土壤中该类农药的检测备受关注。

QuEChERS方法是一种快速、简单、高效、耐用安全的前处理, 常用于农产品的检测。

为了使土壤分析快速、方便, 本方法使用QuEChERS--SCIEX QTRAP® 4500建立了针对土壤中17种氨基甲酸酯类农药的LC-MS/MS方法。

#### 该方法具有以下优势:

1. 样品前处理简单, 使用QuEChERS方法, 快速、简单和高效。简化了传统土壤样品复杂的样品前处理过程。
2. 分析方法快速, 一针样品10 min即可完成分析。
3. 17种氨基甲酸酯农药的定量限0.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 灵敏度高, 优于国标。

#### 仪器设备



SCIEX ExionLC™液相色谱系统 + QTRAP® 4500质谱系统

#### 样品前处理

本次实验选取不同区域的代表性土壤样品, 如图所示;



图1. 具有代表性的不同土壤样品。

样品前处理方法如下:

按照HJ/T 166的相关要求采集和保存土壤样品。

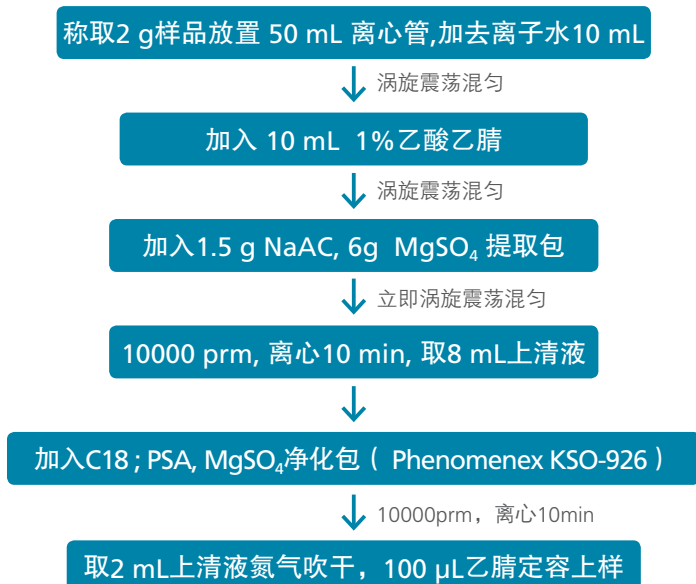


图2. QuEChERS 土壤样品前处理过程。

## 实验方法

### 1. 液相条件：

色谱柱：Phenomenex Kinetex F5, 2.6  $\mu\text{m}$ , 3.0mm  $\times$  100mm;

流动相：A相：0.1% 甲酸 +5 mM乙酸铵水溶液

B相：乙腈

流速：0.45 mL/min;

色谱柱温度：40  $^{\circ}\text{C}$ ;

进样量：2  $\mu\text{L}$ ;

洗脱程序：

Time(min)	A (%)	B (%)
0.00	95	5
2	95	5
6	5	95
8	5	95
8.1	95	5
10	95	5

### 2. 质谱方法：

离子源：ESI源，正离子模式

气帘气 CUR: 35 psi

离子化电压: 5500 V

雾化气GS1: 55psi

MRM detection window: 60sec

化合物MRM参数见表1

碰撞气 CAD: Medium

离子源温度 TEM: 550 $^{\circ}\text{C}$

辅助雾化气GS2: 55psi

Target Scan time: 0.35sec

表1. 17种氨基甲酸酯农药的MRM离子对参数。

中文名	英文名	Q1	Q3	Time (min)	DP	CE
灭多威	Methomyl	163	88	4.32	20	14
		163	106	4.32	20	15
杀线威	Oxamyl	237.1	72	4.26	43	25
		237.1	90.1	4.27	43	11
二氧威	Dioxacarb	224	123	4.8	61	22
		224	167.1	4.79	61	13
呋喃丹	Carbofuran	222.1	165	5.35	40	17
		222.1	123	5.35	40	28
甲萘威	Carbaryl	202.1	145	5.48	20	16
		202.1	127	5.48	20	38
恶虫威	Bendiocarb	224.1	167	5.37	25	13
		224.1	109	5.36	25	25
涕灭威	Aldicarb	116.1	89	5.07	25	14
		116.1	70	5.07	25	14
猛杀威	Promecarb	208.2	109.2	5.83	36	21
		208.2	151.2	5.83	36	12
残杀威	Propoxur	210	111	5.33	20	19
		210	168	5.33	20	12
仲丁威	Fenobucarb	208.1	95	5.75	30	19
		208.1	152	5.75	30	12
甲硫威	Methiocarb	226.1	121.1	5.8	61	23
		226.1	169.2	5.79	61	13
苯硫威	Fenothiocarb	254.1	72.1	6.09	61	35
		254.1	160.2	6.09	61	14
茚虫威	Indoxacarb	528.1	203	6.51	71	51
		528.1	293.1	6.51	90	20
异丙威	Isoprocarb	194	95	5.57	30	20
		194	152	5.57	30	12
呋线威	Furathiocarb	383.2	194.9	6.5	84	26
		383.2	252.1	6.5	84	17
灭多威-D3	Methomyl_D3	165.9	87.9	4.32	40	15
		165.9	106	4.31	40	15
乙硫苯威	Ethiofencarb	225.9	107.2	5.46	71	21
		225.9	164	5.46	71	11
抗蚜威	Pirimicarb	239.1	72.2	5.06	57	37
		239.1	182.2	5.05	57	22

## 实验结果

### 1. 土壤中17种氨基甲酸酯类农药0.5 µg/kg的LC-MSMS色谱图

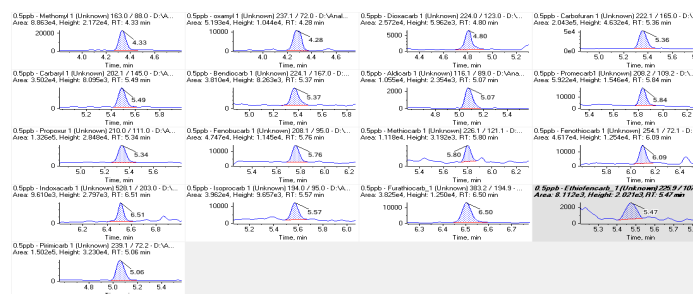


图3. 17种氨基甲酸酯农药土壤样品中0.5ug/kg色谱图。

2. 土壤中17种氨基甲酸酯农药0.5 µg/kg-20 µg/kg的线性曲线，以灭多威-D3为内标，内标法定量，线性关系良好 $r > 0.99$ ，且各个浓度点准确度均在80%-120%之间（以甲萘威和抗蚜威为例），保证不同浓度水平的准确定量。考虑到各种不同土壤基质的差异，实验中应选择自身基质标线做为定量标线。

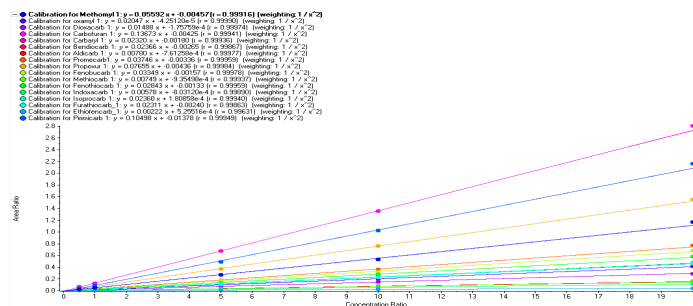


图4. 17种氨基甲酸酯农药土壤样品中0.5 µg/kg-20 µg/kg线性曲线。

Index	Sample Name	Sample Type	IS	Component Name	Actual Concentration	Area	Height	Ret. Time	Used	Calculated Concentration	Accuracy
9	0.5ug_kg	Standard	☑	Carbaryl	3.501e4	9.261e3	5.48	0.488	☑	0.488	97.60
52	1ug_kg	Standard	☑	Carbaryl	1.00	8.097e4	2.249e4	5.47	☑	1.051	105.09
95	5ug_kg	Standard	☑	Carbaryl	5.00	4.174e5	1.158e5	5.47	☑	4.977	99.54
138	10ug_kg	Standard	☑	Carbaryl	10.00	7.813e5	2.177e5	5.47	☑	9.816	98.16
181	20ug_kg	Standard	☑	Carbaryl	20.00	1.553e6	4.536e5	5.47	☑	19.921	99.60

Index	Sample Name	Sample Type	IS	Component Name	Actual Concentration	Area	Height	Ret. Time	Used	Calculated Concentration	Accuracy
42	0.5ug_kg	Standard	☑	Pirimicarb	0.50	1.419e5	3.437e4	5.06	☑	0.499	99.83
85	1ug_kg	Standard	☑	Pirimicarb	1.00	3.305e5	8.053e4	5.05	☑	1.010	100.97
128	5ug_kg	Standard	☑	Pirimicarb	5.00	1.605e6	4.299e5	5.04	☑	4.813	96.26
171	10ug_kg	Standard	☑	Pirimicarb	10.00	3.557e6	8.689e5	5.05	☑	9.931	99.31
214	20ug_kg	Standard	☑	Pirimicarb	20.00	7.291e6	1.863e6	5.05	☑	20.725	103.62

图5. 以甲萘威、抗蚜威为例，线性浓度点准确度都在80%-120%之间。

3. 配置 1 µg/kg、10 µg/kg基质加标样品，三天重复试验，17种氨基甲酸酯农药的样品回收率在70%-130%之间，且日内和日间精密密度在20%以内，可放心使用。

表2. 17种氨基甲酸酯农药的日间相对标准偏差。

中文名	英文名	浓度 (µg/kg)	样本数	RSD (%)
灭多威	Methomyl	1	6	9
杀线威	Oxamyl	1	6	6.3
二氧威	Dioxacarb	1	6	12.1
呋喃丹	Carbofuran	1	6	8.1
甲萘威	Carbaryl	1	6	8.2
恶虫威	Bendiocarb	1	6	8.2
涕灭威	Aldicarb	1	6	8.9
猛杀威	Promecarb	1	6	9.3
残杀威	Propoxur	1	6	7.6
仲丁威	Fenobucarb	1	6	7.9
甲硫威	Methiocarb	1	6	15.9
苯硫威	Fenothiocarb	1	6	13.1
茚虫威	Indoxacarb	1	6	12.5
异丙威	Isoprocarb	1	6	11.9
呋线威	Furathiocarb	1	6	5
乙硫苯威	Ethiofencarb	1	6	12.1
抗蚜威	Pirimicarb	1	6	6.9

## 实际样品测试

分别采集上海某菜园土壤和苏州某果园土壤样品，除去样品中的异物（叶片、石子等）

先用干燥仪干燥，然后按照图2样品前处理步骤处理样品，2份土壤样品检测结果如下：

测定药物色谱峰如下：

表3. 两份实际土壤样品的测定结果。

测定药物	上海土测定值 (µg/kg)	苏州土测定值 (µg/kg)
灭多威	0.996	
杀线威	0.544	
呋喃丹	0.684	0.644
残杀威	0.512	0.612

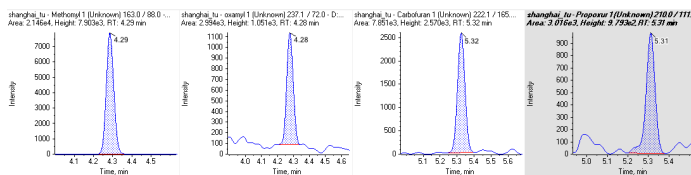


图6. 上海土壤样品测定药物的色谱图。

## 总结

结合SCIEX QTRAP® 4500超高的灵敏度、稳定、耐用的优势，本次实验将快速、简单、高效的QuEChERS前处理应用到土壤基质中，一针进样即可完成土壤中17种氨基甲酸酯农药的检测，且定量灵敏度0.5 µg/kg，灵敏度优于国标。

该方法具有快速高效、高通量、高灵敏度的特点，简化了传统土壤检测复杂的样品前处理过程，为土壤中农药的检测和监控提供了新的技术选择。

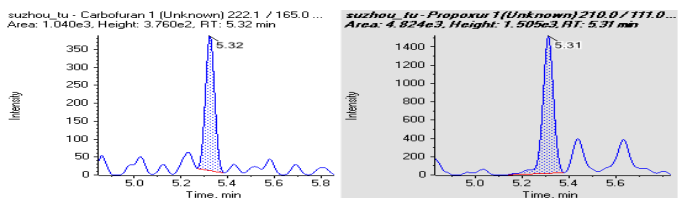


图7. 苏州土壤样品测定药物的色谱图。

For Research Use Only. Not for use in Diagnostics Procedures.

AB Sciex is operating as SCIEX.

© 2019. AB Sciex. The trademarks mentioned herein are the property of AB Sciex Pte.

Ltd. or their respective owners. AB SCIEX™ is being used under license.

RUO-MKT-02-10010-ZH-A



### SCIEX中国公司

北京分公司  
地址：北京市朝阳区酒仙桥中路24号院  
1号楼5层  
电话：010-5808 1388  
传真：010-5808 1390

上海公司及亚太区应用支持中心  
地址：上海市长宁区福泉北路518号  
1座502室  
电话：021-2419 7200  
传真：021-2419 7333

广州分公司  
地址：广州市天河区珠江江西路15号  
珠江城1907室  
电话：020-8510 0200  
传真：020-3876 0835

全国免费垂询电话：800 820 3488, 400 821 3897

网址：www.sciex.com.cn

微博：@SCIEX