

# 土壤中74种农药及其代谢物的液质快速检测方法

## Determination of 74 Pesticides and metabolites in Soil By LC-MS/MS

张景然, 刘冰洁, 李立军, 郭立海  
Zhang Jingran, Liu Bingjie, Li Lijun, Guo Lihai

SCIEX中国应用支持中心  
SCIEX China, Shanghai

**Key Words:** Pesticides and metabolites; Soil; QuEChERS; LC-MS/MS;

### 引言

为贯彻落实《中共中央国务院关于全面加强生态环境保护 坚决打好污染防治攻坚战的意见》和全国生态环境保护大会精神, 农业农村部于2018年出台了《关于深入推进生态环境保护工作的意见》, 意见中指出应完善农业资源环境监测网络, 开展农业面源污染例行监测, 摸清农业污染源基本信息, 掌握农业面源污染的总体状况和变化趋势。

为了了解和掌握我国典型农业区农药面源污染的现状, 并探索建立农药面源污染定点监测机制, 农药使用面源污染定点监测工作已全面开展。在监测规定的90多种农药清单中, 有74农药及其代谢物适用于LC-MS/MS的检测分析。本方法基于SCIEX Triple Quad™仪器, 结合QuEChERS前处理技术, 建立了土壤中74种农药及其代谢物的快速检测方法。

### 实验方法特点

1. 本方法采用正负模式同时采集, 一针进样即可完成74种农药及其代谢物的数据采集工作, 简单方便, 省时省力。
2. 本方法提供了74种农药及其代谢物完整的液相和质谱方法, 缩短方法开发时间, 提高工作效率。

### 仪器设备

液质系统: SCIEX ExionLC™液相 + Triple Quad™ 质谱系统

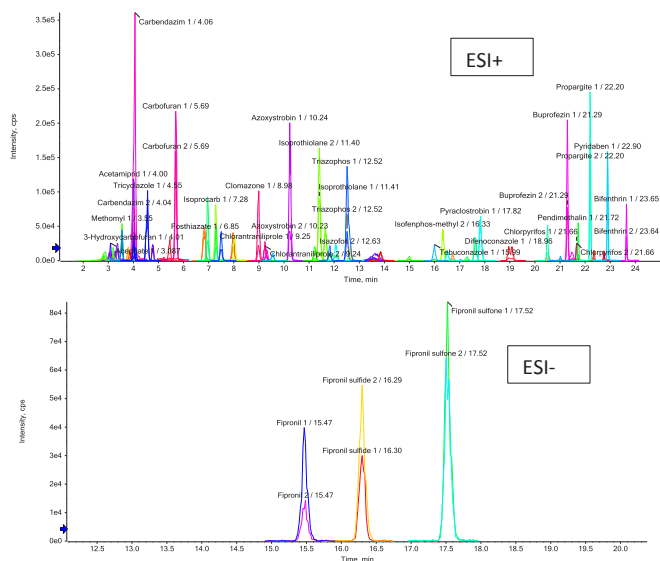


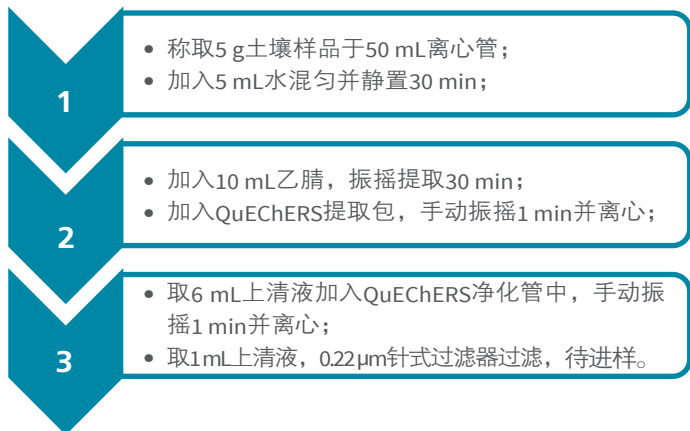
图1. 74种农药及其代谢物MRM提取离子流色谱图。



液质系统: SCIEX ExionLC™液相 + Triple Quad™ 质谱系统

## 实验方法

### 前处理方法:



### 液相方法:

色谱柱: Phenomenex Kinetex Biphenyl  
100 × 3.0 mm, 2.6 µm

流速: 0.4mL/min;

柱温: 40 °C;

进样量: 5 µL;

洗脱方式: 梯度洗脱;

### 质谱方法:

扫描方式: 多反应监测 (MRM);

离子源: ESI+/-源

IS电压: 5500 V (+) / -4500 V (-)

源温度 TEM: 450 °C

气帘气 CUR: 25 psi          碰撞气 CAD: 7

雾化气 GS1: 50 psi          辅助气 GS2: 40 psi

## 结果与讨论

### 标准曲线及检出限

将空白土壤样品按照“前处理方法”提取净化后, 得到空白基质, 使用空白基质配制线性范围为0.1-100 ng/mL的基质标准溶液。实验结果表明(见表1), 各目标化合物的线性关系良好, 相关系数均大于0.995, 检测结果满足果蔬中农药残留的检测要求。

表1. 74种农药及其代谢物的线性方程及定量限。

编号	名称	Name	相关系数 r	定量限 ng/mL
1	三羟克百威	3-Hydroxycarbofuran	0.9976	0.03
2	乙酰甲胺磷	Acephate	0.9995	0.03
3	啉虫脒	Acetamiprid	0.9958	0.01
4	乙草胺	Acetochlor	0.9999	0.10
5	甲草胺	Alachlor	0.9999	0.10
6	涕灭威	Aldicarb	0.9996	0.01
7	涕灭威砒	Aldicarb Sulfone	0.9988	0.02
8	涕灭威亚砒	Aldicarb sulfoxide	0.9999	0.02
9	莠去津	Atrazine	0.9950	0.02
10	脱乙基莠去津	Atrazine-desethyl	0.9996	0.02
11	脱异丙基莠去津	Atrazine-desisopropyl	0.9988	0.02
12	羟基莠去津	Atrazine-hydroxy	0.9996	0.02
13	啉菌酯	Azoxystrobin	0.9976	0.01
14	苄嘧磺隆	Bensulfuron-methyl	0.9999	0.01
15	联苯菊酯	Bifenthrin	0.9999	0.01
16	噁嗪酮	Buprofezin	0.9950	0.02
17	丁草胺	Butachlor	0.9981	0.04
18	多菌灵	Carbendazim	0.9959	0.02
19	克百威	Carbofuran	0.9996	0.02
20	氯虫苯甲酰胺	Chlorantraniliprole	0.9996	0.02
21	毒死蜱	Chlorpyrifos	0.9997	0.02
22	异噁草松	Clomazone	0.9996	0.01
23	噁虫胺	Clothianidin	0.9993	0.05
24	氟氯氰菊酯	Cyfluthrin	0.9920	0.10
25	氯氟氰菊酯	Cyhalothrin	0.9990	0.05
26	溴氰菊酯	Deltamethrin	0.9996	0.02
27	敌敌畏	Dichlorvos	0.9980	0.05
28	苯醚甲环唑	Difenoconazole	0.9999	0.01
29	氟环唑	Epoxiconazole	0.9987	0.02
30	甲氰菊酯	Fenpropathrin	0.9992	0.01
31	氰戊菊酯	Fenvalerate	0.9990	0.10
32	氟虫脒	Fipronil	0.9995	0.02
33	氟虫脒亚砒	Fipronil sulfide	0.9998	0.02
34	氟虫脒砒	Fipronil sulfone	0.9998	0.01
35	氟苯虫酰胺	Flubendiamide	0.9954	0.10
36	氯吡脞	Forchlorfenuron	0.9990	0.02

表1. 74种农药及其代谢物的线性方程及定量限。(续)

编号	名称	Name	相关系数 r	定量限 ng/mL
37	噻唑磷	Fosthiazate	0.9996	0.01
38	己唑醇	Hexaconazole	0.9999	0.02
39	氟铃脲	Hexaflumuron	0.9984	0.01
40	吡虫啉	Imidacloprid	0.9992	0.02
41	氯唑磷	Isazofos	0.9999	0.01
42	水胺硫磷	Isocarbofos	0.9980	0.01
43	甲基异柳磷	Isufenphos-methyl	0.9989	0.05
44	异丙威	Isoprocarb	0.9999	0.03
45	稻瘟灵	Isoprothiolane	0.9984	0.01
46	马拉硫磷	Malathion	0.9988	0.01
47	甲胺磷	Methamidophos	0.9999	0.02
48	灭多威	Methomyl	0.9979	0.02
49	氧乐果	Omethoate	0.9999	0.05
50	多效唑	Paclobutrazol	0.9998	0.01
51	对硫磷	Parathion	0.9982	0.10
52	甲基对硫磷	Parathion-methyl	0.9994	0.04
53	二甲戊灵	Pendimethalin	0.9970	0.01
54	甲拌磷	Phorate	0.9995	0.01
55	甲拌磷砒	Phorate sulfone	0.9981	0.01
56	甲拌磷亚砒	Phorate sulfoxide	0.9989	0.01
57	辛硫磷	Phoxim	0.9999	0.01
58	腐霉利	Procymidone	0.9994	0.10
59	丙溴磷	Profenofos	0.9954	0.01
60	炔螨特	Propargite	0.9956	0.01
61	丙环唑	Propiconazole	0.9994	0.02
62	吡唑醚菌酯	Pyraclostrobin	0.9998	0.01
63	吡啶磺隆	Pyrazosulfuron-ethyl	0.9999	0.05
64	啉螨灵	Pyridaben	0.9999	0.02
65	嘧霉胺	Pyrimethanil	0.9999	0.02
66	戊唑醇	Tebuconazole	0.9999	0.02
67	特丁硫磷	Terbufos	0.9970	0.02
68	氯氟菊酯	theta-Cypermethrin	0.9999	0.05
69	噻虫嗪	Thiamethoxam	0.9995	0.02
70	三唑酮	Triadimefon	0.9999	0.02
71	三唑磷	Triazophos	0.9992	0.01
72	苯磺隆	Tribenuron-methyl	0.9999	0.01
73	敌百虫	Trichlorfon	0.9952	0.02
74	三环唑	Tricyclazole	0.9997	0.01

### 方法重现性

使用阴性土壤样品进行添加回收实验，添加浓度为5 ng/g，平行6份。实验结果表明（见表2），该方法的重现性满足农残检测要求。

表2. 74种农药的重现性结果（n=6）。

编号	名称	Name	RSD,%
1	三羟基克百威	3-Hydroxycarbofuran	5.39
2	乙酰甲胺磷	Acephate	2.04
3	啉虫脒	Acetamiprid	8.34
4	乙草胺	Acetochlor	2.23
5	甲草胺	Alachlor	3.54
6	涕灭威	Aldicarb	12.49
7	涕灭威砒	Aldicarb Sulfone	6.42
8	涕灭威亚砒	Aldicarb sulfoxide	8.09
9	莠去津	Atrazine	5.29
10	脱乙基莠去津	Atrazine-desethyl	9.74
11	脱异丙基莠去津	Atrazine-desisopropyl	13.50
12	羟基莠去津	Atrazine-hydroxy	11.89
13	嘧菌酯	Azoxystrobin	8.77
14	苄嘧磺隆	Bensulfuron-methyl	6.55
15	联苯菊酯	Bifenthrin	5.16
16	噻嗪酮	Buprofezin	5.86
17	丁草胺	Butachlor	4.21
18	多菌灵	Carbendazim	3.03
19	克百威	Carbofuran	10.16
20	氯虫苯甲酰胺	Chlorantraniliprole	1.74
21	毒死蜱	Chlorpyrifos	6.35
22	异噁草松	Clomazone	4.27
23	噻虫胺	Clothianidin	4.05
24	氟氯氟菊酯	Cyfluthrin	4.20
25	氯氟氟菊酯	Cyhalothrin	3.70
26	溴氟菊酯	Deltamethrin	3.99
27	敌敌畏	Dichlorvos	5.51
28	苯醚甲环唑	Difenoconazole	7.52
29	氟环唑	Epoxiconazole	4.81
30	甲氧菊酯	Fenpropathrin	10.54
31	氰戊菊酯	Fenvalerate	3.30
32	氟虫腈	Fipronil	7.88
33	氟虫腈亚砒	Fipronil sulfide	7.86
34	氟虫腈砒	Fipronil sulfone	9.24
35	氟苯虫酰胺	Flubendiamide	6.86

表2. 74种农药的重现性结果 (n=6)。(续)

编号	名称	Name	RSD,%
36	氯吡脞	Forchlorfenuron	4.12
37	噻唑磷	Fosthiazate	3.77
38	己唑醇	Hexaconazole	4.20
39	氟铃脞	Hexaflumuron	8.42
40	吡虫啉	Imidacloprid	9.11
41	氯唑磷	Isazofos	5.61
42	水胺硫磷	Isocarbophos	5.04
43	甲基异柳磷	Isofenphos-methyl	5.18
44	异丙威	Isoprocarb	3.43
45	稻瘟灵	Isoprothiolane	5.45
46	马拉硫磷	Malathion	5.16
47	甲胺磷	Methamidophos	1.45
48	灭多威	Methomyl	3.76
49	氧乐果	Omethoate	3.39
50	多效唑	Paclobutrazol	4.52
51	对硫磷	Parathion	10.85
52	甲基对硫磷	Parathion-methyl	11.50
53	二甲戊灵	Pendimethalin	10.25
54	甲拌磷	Phorate	6.45
55	甲拌磷砜	Phorate sulfone	5.76
56	甲拌磷亚砷	Phorate sulfoxide	2.75
57	辛硫磷	Phoxim	5.43
58	腐霉利	Procymidone	9.47
59	丙溴磷	Profenofos	7.44
60	炔螨特	Propargite	7.58
61	丙环唑	Propiconazole	5.58
62	吡唑醚菌酯	Pyraclostrobin	8.00
63	吡啶磺隆	Pyrazosulfuron-ethyl	4.54
64	啶螨灵	Pyridaben	8.24
65	嘧霉胺	Pyrimethanil	4.33
66	戊唑醇	Tebuconazole	8.34
67	特丁硫磷	Terbufos	6.32
68	氯氰菊酯	theta-Cypermethrin	3.30
69	噻虫嗪	Thiamethoxam	6.84
70	三唑酮	Triadimefon	6.77
71	三唑磷	Triazophos	8.23
72	苯磺隆	Tribenuron-methyl	7.74
73	敌百虫	Trichlorfon	5.06
74	三环唑	Tricyclazole	5.32

## 总结

1. 本文应用SCIEX Triple Quad™系统，正负模式同时采集，建立了土壤中74种农药及其代谢物的定量检测方法。一针进样即可同时采集所有农药的数据，省时省力。
2. SCIEX 专利技术的Turbo V™离子源，专利的离子源温度设计和主动排空功能带来高离子化效率和极强的抗污染能力。在日常大批量样本检测过程中仍保证的稳定的高灵敏度和重现性。
3. 该方法能快速准确的对土壤中74种农药及其代谢物进行定量分析，化合物灵敏度远高于标准要求。

## 参考文献

1. Multiresidue analysis of 36 pesticides in soil using a modified quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method by liquid chromatography with tandem quadruple linear ion trap mass spectrometry[J]. Journal of Separation Science, 2015, 38(17):3047-3054.

附录 74种农药及其代谢物的MRM列表。

名称	Q1	Q3	DP	CE
三羟基克百威	238	181	70	16
	238	163	70	18
乙酰甲胺磷	184	143	50	12
	184	125	50	25
啶虫脒	223	126	65	28
	223	99	65	60
乙草胺	270.1	224.1	20	15
	270.1	148.1	20	22
甲草胺	270	238	50	13
	270	162	50	28
涕灭威	208	116	20	11
	208	89	20	25
涕灭威砜	240.1	148	30	17
	240.1	166	30	16
涕灭威亚砷	207	132	55	9
	207	89	55	20
莠去津	216.1	174	85	23
	216.1	104	85	39
脱乙基莠去津	188.1	146	85	20
	188.1	104	85	37

附录 74种农药及其代谢物的MRM列表。(续)

名称	Q1	Q3	DP	CE
脱异丙基莠去津	174.1	132	85	24
	174.1	146	85	22
羟基莠去津	198.1	156	85	24
	198.1	114	85	30
噻菌酯	404.1	372	80	20
	404.1	344.1	80	34
苄嘧磺隆	411.1	149	40	26
	411.1	182	40	26
联苯菊酯	440.3	181.1	40	22
	440.3	166.2	40	58
噻嗪酮	306.2	201.1	60	17
	306.2	116.2	60	22
丁草胺	312.1	238	20	15
	312.1	162	20	32
多菌灵	192	160	80	25
	192	132	80	41
克百威	222.1	165	70	16
	222.1	123.1	70	29
氯虫苯甲酰胺	483.9	452.9	45	25
	483.9	285.9	45	19
毒死蜱	350	198	75	28
	350	97	75	45
异噁草松	240.1	125	73	28
	240.1	89.1	73	65
噻虫胺	250	169.1	35	17
	250	132	35	21
氟氯氰菊酯	451	191	40	19
	453	193	40	19
氯氟氰菊酯	467.1	225	45	20
	469.1	227	45	20
溴氰菊酯	523	281	55	23
	523	506	55	16
敌敌畏	221	109	70	23
	221	127	70	27
苯醚甲环唑	406.1	251	105	35
	406.1	337	105	24
氟环唑	330	121	85	55
	330	101	85	70

名称	Q1	Q3	DP	CE
甲氰菊酯	350.3	125.2	85	23
	350.3	97.2	85	46
氰戊菊酯	437	167	40	19
	439	169	40	19
氟虫腈	435	330	-25	-24
	435	250	-25	-38
氟虫腈亚砷	419	262	-20	-35
	419	383	-20	-22
氟虫腈砷	451	415	-28	-26
	451	282	-28	-38
氟苯虫酰胺	705.1	531.1	150	55
	705.1	571.1	150	45
氯吡脞	248.1	129	50	23
	248.1	93	50	47
噻唑磷	284	228	65	14
	284	104	65	30
己唑醇	314.1	70.1	85	45
	314.1	159	85	40
氟铃脞	460.9	158	90	24
	460.9	141	90	59
吡虫啉	256.1	175	45	27
	256.1	209	45	22
氯唑磷	316	164	70	23
	316	122	70	35
水胺硫磷	231	121	100	26
	231	109	100	38
甲基异柳磷	332	121	20	43
	332	231	20	19
异丙威	194	95	57	19
	194	137	57	12
稻瘟灵	291.1	231.1	35	16
	291.1	189	35	30
马拉硫磷	331	127	70	16
	331	99	70	32
甲胺磷	142	94	57	19
	142	125	57	18
灭多威	163	88	38	12
	163	106	38	14

附录 74种农药及其代谢物的MRM列表。(续)

名称	Q1	Q3	DP	CE
氧乐果	214	182.9	60	16
	214	109	60	36
多效唑	294	70	90	40
	294	125	90	45
对硫磷	292	236	73	20
	292	264	73	15
甲基对硫磷	264	232	78	21
	264	125	78	26
二甲戊灵	282.1	212	40	15
	282.1	194	40	28
甲拌磷	261	75	51	21
	261	47	51	53
甲拌磷砒	293	96.9	65	50
	293	114.7	65	35
甲拌磷亚砒	277	199	25	13
	277	153	25	19
辛硫磷	299	129	55	18
	299	153	55	10
腐霉利	284	256	90	24
	286	258	90	24
丙溴磷	373	302.9	80	25
	373	345.2	80	18
炔螨特	368	231	20	14
	368	175	20	21
丙环唑	342.1	159	70	43
	344.1	161	70	43

名称	Q1	Q3	DP	CE
吡唑醚菌酯	388.1	194	50	18
	388.1	163	50	36
吡啶磺隆	415.1	182	30	25
	415.1	139	30	59
哒螨灵	365	309	77	17
	365	147	77	34
啉霉胺	200	183	30	33
	200	168	30	40
戊唑醇	308	70	95	49
	308	125	95	47
特丁硫磷	289.1	103.1	53	13
	289.1	233.2	53	9
氯氰菊酯	433.1	191	45	20
	435.1	193	45	20
噻虫嗪	292	211	30	16
	292	181	30	30
三唑酮	294	197	70	21
	294	225	70	17
三唑磷	314	162	80	24
	314	119.1	80	50
苯磺隆	396.1	155	30	18
	396.1	181	30	27
敌百虫	256.9	109	65	21
	256.9	221	65	16
三环唑	190	163.1	70	32
	190	136	70	38

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。

获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅 <https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。

本文提及的商标和/或注册商标的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。AB SCIEX™ 商标经许可使用。

© 2019 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-10608-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

上海公司及中国区应用支持中心  
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：sciex.com.cn 官方微信：ABSciex-China