



QuEChERS-气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定 土壤中 33 种农药残留

马健生^{1,2}, 张泽宇^{1,2}, 李丽君^{1,2}, 赵雪娟^{1,2}

1. 中国地质调查局 沈阳地质调查中心, 辽宁 沈阳 110032;

2. 自然资源部 黑土地演化与生态效应重点实验室, 辽宁 沈阳 110034

摘 要: 利用优化的 QuEChERS 法提取冷冻干燥后土壤样品中的农药残留, 包括 24 种有机氯类、8 种有机磷类农药以及阿特拉津。采用气相色谱-三重四极杆串联质谱建立了同时测定土壤中 33 种农残的定性定量检测方法, 结果表明: 33 种农药残留浓度在 5.0~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内, 线性良好; 方法检出限 0.09×10^{-9} ~ 0.52×10^{-9} , 方法定量限 0.30×10^{-9} ~ 1.71×10^{-9} , 方法精密度 3.7%~17.2%, 回收率 51.6%~118.8%。该方法具有简洁快速、回收率高、灵敏度高、抗基质干扰能力强的特点, 适用于土壤中有机氯类、有机磷类农药的痕量分析检测。

关键词: 土壤; 农药残留; 串联质谱; QuEChERS; 化学分析

Determination of 33 pesticides residues in soil by QuEChERS-GC-MS/MS

MA Jian-sheng^{1,2}, ZHANG Ze-yu^{1,2}, LI Li-jun^{1,2}, ZHAO Xue-juan^{1,2}

1. Shenyang Center of China Geological Survey, Shenyang 110034, China;

2. Key Laboratory of Black Soil Evolution and Ecological Effect, Ministry of Natural Resources, Shenyang 110034, China

Abstract: The QuEChERS method is optimized to extract pesticide residues from frozen-drying soil samples, including 24 organochlorine pesticides (OCPs) and 8 organophosphorus pesticides (OPPs) as well as atrazine. An approach to simultaneous determination of 33 pesticide residues in soil is established by combining with gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). The results show that the concentration of 33 pesticide residues is 5.0~100 $\mu\text{g/L}$, in good linearity, with method limit of detection (LOD) 0.09×10^{-9} ~ 0.52×10^{-9} , limit of quantitation (LOQ) 0.30×10^{-9} ~ 1.71×10^{-9} , relative standard deviation (RSD) of precision 3.7%~17.2%, and recovery 51.6%~118.8%. The method is simple and rapid, characterized by high recovery and sensitivity, and strong resistance to matrix interference, which is suitable for trace analysis and detection of OCPs and OPPs in soil.

Key words: soil; pesticide residue; tandem mass spectrometry; QuEChERS; chemical analysis

收稿日期: 2023-07-03; 修回日期: 2023-09-07. 编辑: 黄欣.

基金项目: 中国地质调查局项目“松辽流域水文地质与水资源调查监测”(DD20221753).

作者简介: 马健生(1983—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事环境有机污染物分析与研究工作, 通信地址 辽宁省沈阳市皇姑区黄河北大街 280 号, E-mail//mjs1015@163.com

通信作者: 赵雪娟(1965—), 女, 高级工程师, 主要从事地质矿产、环境地质研究工作, 通信地址 辽宁省沈阳市皇姑区黄河北大街 280 号, E-mail//wkykjyhl@163.com

引用格式: 马健生, 张泽宇, 李丽君, 赵雪娟. QuEChERS-气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定土壤中 33 种农药残留[J]. 地质与资源, 2025, 34(1): 128-136.

Ma J S, Zhang Z Y, Li L J, Zhao X J. Determination of 33 pesticides residues in soil by QuEChERS-GC-MS/MS [J]. Geology and Resources, 2025, 34(1): 128-136.

0 引言

有机氯农药 (organochlorine pesticides, OCPs) 是农业上迄今为止生产量最大、使用面积最广的一类有机合成农药, 主要用于果蔬、粮食作物生产过程的病虫害防治。多数有机氯农药因难以通过物理、化学或生物等途径降解而在环境中长期留存, 其危害性早已引起国际社会的共同关注, 其中大部分如六六六、滴滴涕等在全球范围内均已禁用^[1-2]。有机磷农药 (organophosphorus pesticides, OPPs) 是一类具有烷基或芳族取代基的有机磷酸酯分子, 多用作杀虫剂, 部分用于杀菌剂、除草剂。有机磷农药是作为有机氯的替代产品产生的, 然而过量使用也给环境和农产品本身带来了农药残留的风险^[3]。有机磷农药一般都是脂溶性的, 很容易被植物吸收, 一旦在农作物本身残留, 将会通过食物链富集在畜禽甚至人体内, 最终给体健康带来危害^[4-5]。有机氯和有机磷农药都具有致癌、致畸、致突变的“三致”效应。

土壤中有机氯类及有机磷类农药残留的提取方法主要有索式提取法、固相萃取法、超声提取法、快速溶剂萃取法、微波提取法等^[6-8], 其中加速溶剂萃取法和固相萃取法在提取土壤中这两类农药残留中应用较为广泛。QuEChERS方法意为快速(Quick)、简易(Easy)、低廉(Cheap)、高效(Effective)、稳定(Rugged)、安全(Safe), 是国际上最新发展起来的一种用于农产品检测的快速样品前处理技术, 由美国农业部Anastassiades教授等于2003年开发, 原理与高效液相色谱(HPLC)和固相萃取(SPE)相似, 都是利用吸附剂填料与基质中的杂质相互作用、吸附杂质从而达到除杂净化的目的^[9-10]。其中的乙二胺-N-丙基甲基硅烷(PSA)可有效地除去有机酸、脂肪酸和糖类化合物, C18可去除脂类等非极性化合物。曾凯等^[11]利用QuEChERS法提取土壤中16种农药残留, 样品回收率在67.5%~97.9%; 徐宜宏等^[12]利用改良的QuEChERS法提取土壤中的毒杀芬, 样品回收率达到75%~92%; 谭华东等^[13]利用微量QuEChERS法提取测定了土壤中15种农药残留, 样品回收率达到73.2%~114.5%。

通常检测有机氯及有机磷类农药的方法主要为气相色谱法配ECD和FPD检测器, 由于两类农药不同的化学结构特征, 目前同时检测这两类农药的方法主要为色谱质谱联用法, 包括气相色谱-质谱法(GC-MS)、

气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)、液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)等。林刚建等^[14]利用GC-MS法测定类玉米中17种有机氯农药; 毕春磊^[15]建立了GC-MS/MS法同时测定土壤中5种有机磷农药残留的方法; 和莹等^[16]利用气相色谱三重串联四极杆质谱法同时检测了土壤中23种有机氯农药。气相色谱-串联质谱法具有灵敏性高、假阳性率低、抗干扰能力强等优点, 且采用动态多反应监测模式(dMRM)不仅解决了气相色谱法和液相色谱法在检测灵敏度和抗干扰能力上存在的不足, 还可以弥补气相色谱-质谱法中选择离子扫描(SIM)存在的离子信息少导致的定性不准的问题, 而且仪器价格相较于LC-MS/MS低, 仪器维护较为简便, 因此成为复杂基质样品中多组分农药残留检测分析的理想技术。

本研究采用优化的QuEChERS法快速处理基体较为复杂的土壤样品, 气相色谱-串联质谱法动态反应监测模式测定33种有机氯和有机磷类农残。

1 材料与方法

1.1 实验仪器与材料

仪器及型号: 气相色谱-三重串联四极杆质谱仪(Agilent8890-7010B, AEI源), 氮吹浓缩仪(Labtech Multivap-10), 多管涡旋振荡器(CM-100), 离心机(Anke TDL-40b), 超纯水仪(Merck Milli-Q), 电子天平(Sartorius), 冷冻干燥机(新芝SCIENTZ-30F)。

实验用试剂: 正己烷(农残级, Thermo Fisher Scientific), 乙酸(HPLC级, Honeywell), 乙腈(HPLC级, Thermo Fisher Scientific), 丙酮(农残级, Thermo Fisher Scientific), 甲醇(HPLC级, Thermo Fisher Scientific), 柠檬酸钠、乙酸钠、硫酸镁、氯化钠石英砂均为分析纯试剂。PSA即N-丙基乙二胺(SPE, Copure), C18(SPE, Copure), 24种有机氯混合标准溶液, 浓度1000 mg/L(坛墨质检-标准物质中心); 百菌清、甲拌磷、阿特拉津、甲基对硫磷、对硫磷、马拉硫磷、敌敌畏、内吸磷(o+s)等8种单元系标准溶液浓度均为100 mg/L(上海安普实验科技股份有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备

将新鲜土壤冷冻干燥后, 粉碎研磨, 过40目筛; 为保证样品均一性, 采用四分法取样混匀后装袋备用。

1.2.2 样品提取

精准称取土壤样品 5.0 g 于 50 mL 离心管中,加入 20.0 mL 酸化乙腈溶液(0.1%乙酸),涡旋混合 1 min,转移至离心机在转速 4 000 r/min 离心 10 min,取出后加入 1.2 g 柠檬酸钠和 1.2 g 乙酸钠,涡旋 1 min 后在转速 4 000 r/min 离心 10 min,分离取出上清液,分别加入 0.2 g PSA、0.2 g C18 和 0.4 g 无水硫酸镁(400 ℃烘干 2 h),涡旋 1 min,4 000 r/min 离心 10 min,取全部上清液,氮吹浓缩至近干后用正己烷复溶,定容至 1.0 mL。

1.2.3 色谱条件

色谱柱: TG-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 进样口: 250 ℃;进样量: 1 μL,不分流进样;升温程序: 初始温度 100 ℃,保持 1 min,10 ℃/min 升温至 120 ℃,9 ℃/min 升温至 225 ℃,5 ℃/min 升温至 300 ℃,保持 1 min;载气:高纯氮气(纯度 99.999%);碰撞气:高纯氮气(纯度 99.999%);恒流模式,流速: 1.0 mL/min。

1.2.4 质谱条件

离子源:高效电子轰击离子源(AEI);质谱传输线温度: 280 ℃;离子源温度: 280 ℃;电子能量: 70 eV;扫描模式:动态多反应监测。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件的建立

首先采用 FullScan 模式得到 33 种农药的总离子流图(图 1),观察各个化合物出峰情况,确定气相色谱端的条件,然后确定各个化合物的保留时间,再识别前级离子和产物离子,最后优化各个离子对的碰撞能,建立动态多反应监测方法,使用此方法对 33 种农药进行定性定量分析。33 种农药保留时间(RT),定性定量离子对(IP)及其碰撞能(CE)见表 1。

2.2 前处理方法的优化

2.2.1 提取试剂对比

分别使用丙酮和乙腈作为提取试剂,添加 100 μg 混合标准溶液到空白石英砂中,按 1.2.2 节进行全流程样品提取操作后上机检测,得到两种溶剂的回收率,见图 2。结果显示,以丙酮为提取溶剂时,有机磷类农药回收率整体较低,仅为 27.3%~45.9%,有机氯类农药回收率在 63.1%~114.4%;以乙腈作为提取试剂时,33 种农药回收率在 54.2%~103.7%。在乙腈溶剂中加入

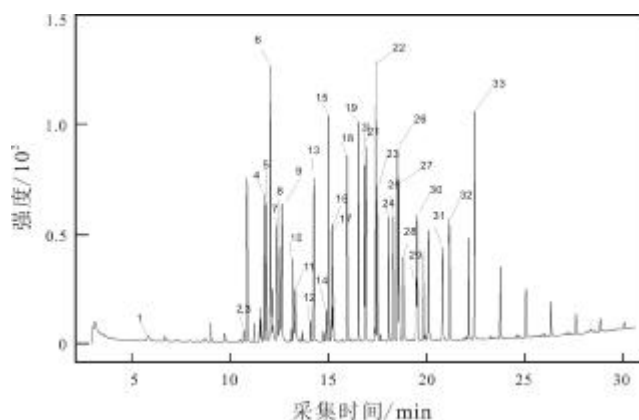


图 1 33 种农药总离子流图

Fig. 1 Total ion current diagram of 33 pesticides

1—敌敌畏(dichlorvos); 2—内吸磷-S(demeton-S); 3—内吸磷-O(demeton-O); 4—甲拌磷(phorate); 5—α-六六六(α-hexachlorocyclohexane); 6—六氯苯(hexachlorobenzene); 7—阿特拉津(atrazine); 8—β-六六六(β-hexachlorocyclohexane); 9—γ-六六六(γ-hexachlorocyclohexane); 10—δ-六六六(δ-hexachlorocyclohexane); 11—百菌清(chlorothalonil); 12—甲基对硫磷(parathion-methyl); 13—七氯(heptachlor); 14—马拉硫磷(malathion); 15—艾氏剂(aldrin); 16—对硫磷(parathion); 17—三氯杀螨醇(dicofol); 18—环氧七氯(heptachlor epoxide); 19—α-氯丹(α-chlordane); 20—α-硫丹(α-endosulfan); 21—γ-氯丹(γ-chlordane); 22—p,p'-滴滴伊(p,p'-DDE); 23—狄氏剂(dieldrin); 24—异狄氏剂(endrin); 25—β-硫丹(β-endosulfan); 26—p,p'-滴滴涕(p,p'-DDD); 27—o,p'-滴滴涕(o,p'-DDT); 28—异狄氏剂醛(endrin aldehyde); 29—硫丹硫酸盐(endosulfan sulfate); 30—p,p'-滴滴涕(p,p'-DDT); 31—异狄氏剂酮(endrin ketone); 32—甲氧氯(methoxychlor); 33—灭蚁灵(mirex)

0.1% (体积分数) 的乙酸可以提高对碱性敏感农药的回收率,故本研究使用 0.1% (体积分数) 的乙酸乙腈作为提取试剂。

2.2.2 提取和净化试剂加入量对比

使用 0.1% (体积分数) 乙酸乙腈提取剂分别加入 10 mL、20 mL、30 mL,经过全流程前处理后发现加入 10 mL 溶剂提取效果较差,分析原因可能试剂过少,土壤样品无法彻底分散使提取不够充分,20 mL、30 mL 溶剂提取后回收率差别不大,结果见图 3。因此选择 20 mL 作为本研究的溶剂提取体积。QuEChERS 法农药检测中主要应用的分散净化剂有 PSA、C18、GCB,其中 PSA 酸性的萃取体系中带正电荷,利用正负电荷的吸引作用来净化除杂,PSA 可以吸附基质中的碳水化合物、酚类化合物、脂肪酸和少量的色素。C18 主要官能团为十八碳烷基,C18 主要吸附脂肪和酯类等大分子非极性干扰物。GCB 因其结构原因,对平面结构和

表 1 33 种农药保留时间、离子对、碰撞能量

Table 1 Retention time, ion pairs and collision energy of 33 pesticides

序号	目标物	保留时间/min	定量离子对/(m/z)	碰撞能量/eV	定性离子/(m/z)	碰撞能量/eV
1	敌敌畏	5.813	109.0 - 79.0	5	184.0 - 93.0	10
2	内吸磷-S	10.691	88.0 - 60.0	5	60.0 - 45.0	15
3	内吸磷-O	10.696	88.0 - 60.0	5	60.0 - 45.0	15
4	甲拌磷	11.732	121.0 - 65.0	10	121.0 - 47.0	30
5	α-六六六	11.861	180.8 - 145.0	15	218.7 - 182.9	5
6	六氯苯	12.054	283.8 - 213.9	30	281.8 - 211.9	30
7	阿特拉津	12.385	214.9 - 58.1	10	200.0 - 94.0	20
8	β-六六六	12.516	181.0 - 145.0	15	183.0 - 147.0	15
9	γ-六六六	12.637	181.0 - 145.0	15	181.0 - 109.0	35
10	δ-六六六	13.21	181.1 - 145.1	15	183.1 - 147.1	15
11	百菌清	13.331	265.8 - 133.0	45	263.8 - 168.0	30
12	甲基对硫磷	14.088	125.0 - 47.0	10	262.9 - 109.0	10
13	七氯	14.266	99.9 - 65.0	15	271.7 - 236.9	15
14	马拉硫磷	14.896	126.9 - 99.0	5	172.9 - 99.0	15
15	艾氏剂	15.045	262.9 - 192.9	35	254.9 - 220.0	20
16	对硫磷	15.18	138.9 - 109.0	5	138.9 - 81.0	15
17	三氯杀螨醇	15.235	139.0 - 111.0	15	139.0 - 75.0	35
18	环氧七氯	15.968	352.8 - 262.9	15	262.9 - 193.0	35
19	α-氯丹	16.543	372.7 - 266.0	25	372.7 - 301.0	10
20	α-硫丹	16.851	236.8 - 118.9	25	194.9 - 160.0	5
21	γ-氯丹	16.912	271.7 - 236.9	15	372.8 - 265.8	15
22	p,p'-滴滴伊	17.419	245.8 - 176.1	35	247.8 - 176.1	35
23	狄氏剂	17.503	262.9 - 193.0	35	262.9 - 191.0	35
24	异狄氏剂	18.073	262.8 - 193.0	35	244.8 - 173.0	30
25	β-硫丹	18.321	206.9 - 172.0	15	194.9 - 158.9	10
26	p,p'-滴滴滴	18.522	234.8 - 165.1	30	164.9 - 115.0	40
27	o,p'-滴滴涕	18.613	234.8 - 165.1	30	236.8 - 165.1	30
28	异狄氏剂醛	18.831	67.0 - 41.1	15	242.8 - 173.0	35
29	硫丹硫酸盐	19.482	271.7 - 236.9	15	273.7 - 238.9	15
30	p,p'-滴滴涕	19.538	236.8 - 165.1	30	245.8 - 176.1	35
31	异狄氏剂酮	20.81	67.0 - 41.1	15	316.8 - 101.0	15
32	甲氧氯	21.183	227.0 - 169.1	30	227.0 - 141.0	40
33	灭蚁灵	22.446	271.7 - 236.9	20	236.8 - 118.9	35

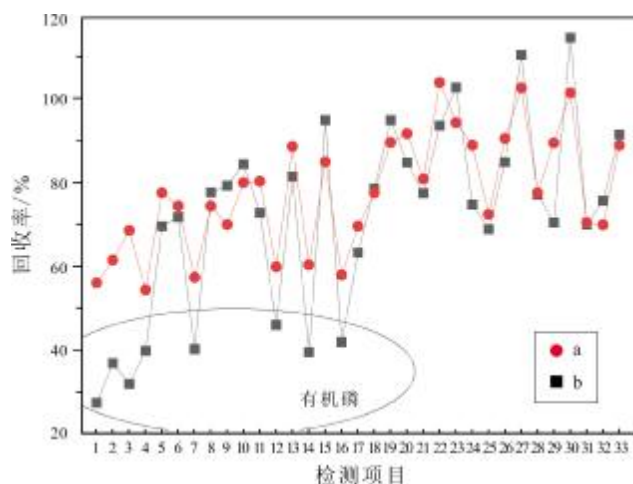


图2 不同提取试剂结果

Fig. 2 Results of different extracting solvents

a—丙酮(acetone); b—乙腈(acetonitrile); 1—敌敌畏(dichlorvos); 2—内吸磷-S (demeton-S); 3—内吸磷-O (demeton-O); 4—甲拌磷(phorate); 5— α -六六六(α -hexachlorocyclohexane); 6—六氯苯(hexachlorobenzene); 7—阿特拉津(atrazine); 8— β -六六六(β -hexachlorocyclohexane); 9— γ -六六六(γ -hexachlorocyclohexane); 10— δ -六六六(δ -hexachlorocyclohexane); 11—百菌清(chlorothalonil); 12—甲基对硫磷(parathion-methyl); 13—七氯(heptachlor); 14—马拉硫磷(malathion); 15—艾氏剂(aldrin); 16—对硫磷(parathion); 17—三氯杀螨醇(dicofol); 18—环氧七氯(heptachlor epoxide); 19— α -氯丹(α -chlordane); 20— α -硫丹(α -endosulfan); 21— γ -氯丹(γ -chlordane); 22—p,p'-滴滴伊(p,p'-DDE); 23—狄氏剂(dieldrin); 24—异狄氏剂(endrin); 25— β -硫丹(β -endosulfan); 26—p,p'-滴滴滴(p,p'-DDD); 27—o,p'-滴滴涕(o,p'-DDT); 28—异狄氏剂醛(endrin aldehyde); 29—硫丹硫酸盐(endosulfan sulfate); 30—p,p'-滴滴涕(p,p'-DDT); 31—异狄氏剂酮(endrin ketone); 32—甲氧氯(methoxychlor); 33—灭蚁灵(mirex)

对称性结构的农药具有较强的吸附作用,会导致部分农药回收率下降,故本研究未使用 GCB 作为净化剂。综合考虑 33 种农药回收率,最终确定本研究净化方案为 MgSO_4 加入量为 0.4 g, PSA 加入量为 0.2 g, C18 加入量为 0.2 g。

2.3 标准工作曲线

取 24 种有机氯农药混合标准溶液 1 mL、百菌清等单标溶液各 1 mL 至 100 mL 容量瓶中,加入正己烷定容,得到浓度为 1.0 mg/L 的 33 种农药混合标准储备液。分别吸取 5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 μL 标准储备液加正己烷定容至 1.0 mL,配制成标准工作曲线,浓度分别为 5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 $\mu\text{g/L}$ 。上机检测后得到 33 种农药线性回归方程如表 2 所示,相关系数

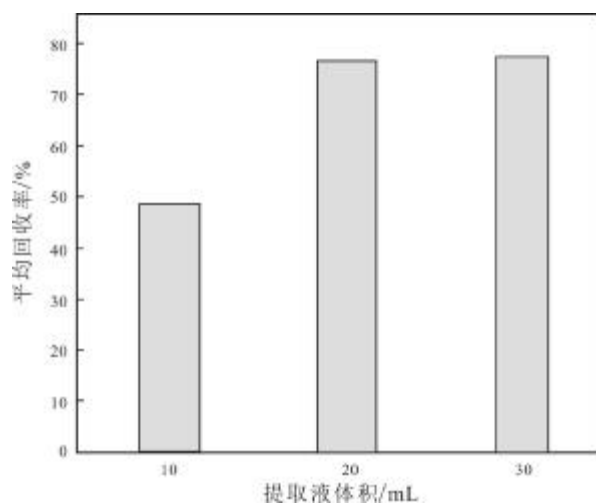


图3 试剂加入量对于回收率的影响

Fig. 3 Relationship between recovery and reagent dosage

R^2 均大于 0.995,线性关系良好。

2.4 方法检出限、定量限、精密度、回收率

以低浓度水平(5.0 $\mu\text{g/L}$)添加到空白石英砂样品中,按照 1.2.2 节操作处理样品并上机检测,以 3 倍信噪比(S/N)作为方法检出限(LOD),以 10 倍信噪比作为方法定量限(LOQ)。33 种农药的 LOD 范围为 0.09×10^{-9} ~ 0.52×10^{-9} , LOQ 的范围为 0.30×10^{-9} ~ 1.71×10^{-9} 。分别添加低(10.0 $\mu\text{g/L}$)、中(50.0 $\mu\text{g/L}$)、高(100.0 $\mu\text{g/L}$) 3 个浓度级别的标准,每组样品平行测定 7 次,得到精密度(RSD)范围为 3.7%~17.2%;回收率范围为 51.6%~118.8%。33 种农药的检出限、定量限、精密度、回收率见表 3。

2.5 实际样品测试

在不同地区采集 7 组土壤样品,经制样后按照 1.2.2 节处理后上机检测,其中 1 组土壤中检出有阿特拉津和百菌清,检出浓度分别为 0.06×10^{-6} 、 0.03×10^{-6} 。检出样品质谱图见图 4,表明本研究方法适用于土壤中农药的检测。

3 结论

本研究利用优化的 QuEChERS 法提取土壤中农药残留,并结合气相色谱三重串联四极杆质谱仪进行定性定量检测,建立了一套高效快速灵敏的检测土壤中 33 类农药的检测方法。采用冻干法制备新鲜土壤样品,样品含水量较低,称样量相对较少,同时也减小了 PSA、C18 等试剂的用量,达到了经济高效提取土壤

表 2 33 种农药基质曲线线性关系
Table 2 Linear relation of 33 pesticides

序号	目标物	线性方程	R ² 值
1	敌敌畏	y=954.971424x-2982.153453	0.9993
2	内吸磷-S	y=542.940276x-2149.645170	0.9994
3	内吸磷-O	y=546.862972x-2248.756143	0.9990
4	甲拌磷	y=3155.573236x-9953.105161	0.9995
5	α-六六六	y=4463.121959x-8201.176879	0.9996
6	六氯苯	y=4889.302916x-2846.450065	0.9995
7	阿特拉津	y=645.170046x-2003.351126	0.9993
8	β-六六六	y=2116.091199x-4650.044009	0.9990
9	γ-六六六	y=4679.588856x-2955.255333	0.9995
10	δ-六六六	y=1257.065089x-4818.657801	0.9990
11	百菌清	y=199.811442x-908.081958	0.9992
12	甲基对硫磷	y=153.757221x-543.189911	0.9990
13	七氯	y=4004.033239x-3091.692071	0.9997
14	马拉硫磷	y=340.136603x-1241.713805	0.9992
15	艾氏剂	y=1652.838794x-2444.855163	0.9997
16	对硫磷	y=242.753591x-873.749417	0.9986
17	三氯杀螨醇	y=7134.044840x-19021.881159	0.9987
18	环氧七氯	y=760.315969x-1080.065205	0.9997
19	α-氯丹	y=1018.977873x-1720.263715	0.9998
20	α-硫丹	y=193.640266x-183.437240	0.9989
21	γ-氯丹	y=1458.351695x-2581.447800	0.9997
22	p,p'-滴滴伊	y=9360.289091x-23005.017779	0.9995
23	狄氏剂	y=775.879428x-916.301725	0.9997
24	异狄氏剂	y=529.690512x-899.186118	0.9997
25	β-硫丹	y=425.642809x-455.163541	0.9991
26	p,p'-滴滴滴	y=7466.023972x-20809.797969	0.9989
27	o,p'-滴滴涕	y=6113.323815x-22885.997996	0.9984
28	异狄氏剂醛	y=835.183455x-1742.873843	0.9991
29	硫丹硫酸盐	y=432.646909x-1160.414848	0.9989
30	p,p'-滴滴涕	y=1743.835412x-6872.745864	0.9982
31	异狄氏剂酮	y=726.586263x-1383.384902	0.9991
32	甲氧氯	y=1561.131516x-6277.471208	0.9981
33	灭蚁灵	y=7074.680738x-7630.548028	0.9982

中农药残留的效果. 三重串联四极杆通过动态多反应监测模式能够大大降低基质效应带来的假阳性干扰, 实际应用效果良好, 适用于批量化土壤中多种农药残留的检测. 土壤是生态环境的重要载体, 土壤资源的保护是碳中和目标的重要一环, 不光要对土壤中重金属污染给予关注和治理, 同时对于有机农药的残留污染也要积极地进行监测和治理^[17-20].

参考文献(References):

[1]汪霞娟, 崔芬祺. 我国农田土壤有机农药污染现状及检测技术[J]. 黑龙江环境通报, 2019, 43(1): 32-33.
Wang X J, Cui F Q. Present situation and detection technology of organic pesticides pollution in farmland soils in China[J]. Heilongjiang Environmental Journal, 2019, 43(1): 32-33.

[2]王宝金, 张天民, 严冬, 等. 持久性有机污染物对环境的影响及对策[J]. 地质与资源, 2007, 16(4): 293-296, 315.
Wang B J, Zhang T M, Yan D, et al. Persistent organic pollutants: Influence on environment and countermeasures [J]. Geology and Resources, 2007, 16(4): 293-296, 315.

[3]缪宇腾, 卢一辰, 陆利霞, 等. 环境介质中有机磷农药残留检测方法的研究与进展[J]. 生物加工过程, 2022, 20(1): 95-103.
Liao Y T, Lu Y C, Lu L X, et al. Detection of organophosphorus pesticides in environmental matrices: A review[J]. Chinese Journal of Bioprocess Engineering, 2022, 20(1): 95-103.

[4]Grilo A, Moreira A, Carrapiço B, et al. Epidemiological study of pesticide poisoning in domestic animals and wildlife in Portugal: 2014-2020[J]. Frontiers in Veterinary Science, 2021, 7: 616293.

[5]沙鸥, 姚佳伟, 许丽, 等. 有机磷农药中毒患者体内有机磷检测研究进展[J]. 化学试剂, 2021, 43(7): 857-864.
Sha O, Yao J W, Xu L, et al. Research progress on organophosphorus detection in patients with organophosphorus pesticide poisoning in diagnosis[J]. Chemical Reagents, 2021, 43(7): 857-864.

[6]赵起越, 夏夜, 邹本东. 土壤中有机氯农药的前处理方法[J]. 分析试验室, 2022, 41(10): 1234-1240.
Zhao Q Y, Xia Y, Zou B D. Pretreatment of organochlorine pesticides in soil [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2022, 41(10): 1234-1240.

[7]朱霞萍, 王勇, 安艳, 等. 环境样中有机磷农药残留检测前处理技术研究进展[J]. 中国测试, 2021, 47(9): 52-60.
Zhu X P, Wang Y, An Y, et al. Development on pretreatment techniques for detection of organophosphorus pesticide residues in environmental samples[J]. China Measurement & Test, 2021, 47(9): 52-60.

[8]陈林昌, 胡雅琴, 王鑫, 等. 加压流体萃取气相色谱法测定茭实种植底泥中有机氯农药残留[J]. 环境科技, 2021, 34(3): 69-72.

表 3 33 种农药检出限、定量限、精密度、回收率
Table 3 Limit of detection, limit of quantitation, relative standard deviation of precision, and recovery of 33 pesticides

目标物	LOD/ 10^{-9}	LOQ/ 10^{-9}	10 $\mu\text{g/L}$		50 $\mu\text{g/L}$		100 $\mu\text{g/L}$	
			RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%
敌敌畏	0.15	0.50	5.5~14.2	54.0~104.4	3.9~11.2	65.1~110.3	3.9~9.6	72.4~118.5
内吸磷-S	0.15	0.50	5.4~13.4	63.8~118.2	3.7~10.9	66.6~113.0	3.9~11.2	74.8~100.1
内吸磷-O	0.19	0.63	6.5~16.3	73.4~110.3	6.9~11.5	85.6~111.5	4.4~15.1	73.3~110.2
甲拌磷	0.52	1.71	4.3~16.5	66.7~111.2	4.1~10.8	70.2~103.0	3.7~9.3	74.3~99.8
α -六六六	0.09	0.30	5.2~10.9	74.9~114.2	5.5~11.8	68.5~108.3	4.4~9.6	72.3~115.0
六氯苯	0.09	0.30	5.2~16.9	75.3~109.5	5.4~11.6	79.1~118.6	3.8~9.4	71.0~113.2
阿特拉津	0.15	0.50	4.4~12.6	65.3~123.3	5.2~17.1	70.4~103.5	4.1~9.4	73.8~116.2
β -六六六	0.15	0.50	5.9~11.7	66.7~99.7	4.2~11.5	72.9~103.1	3.8~12.2	73.3~95.2
γ -六六六	0.15	0.50	5.5~11.6	61.0~105.3	4.7~10.1	61.6~116.1	3.9~10.6	71.4~111.5
δ -六六六	0.09	0.30	5.0~13.0	68.7~105.5	4.2~10.2	65.2~106.9	4.1~8.8	82.6~105.2
百菌清	0.50	1.69	5.5~14.9	65.8~99.5	3.8~10.9	56.3~118.8	3.9~9.2	73.8~107.5
甲基对硫磷	0.38	1.27	4.3~12.7	64.7~117.3	4.4~11.9	79.2~115.3	3.7~12.9	71.9~98.2
七氯	0.10	0.33	6.9~16.4	57.5~113.8	4.2~11.8	63.5~114.6	4.3~12.2	71.9~98.9
马拉硫磷	0.28	0.93	5.0~10.6	67.3~113.9	5.2~8.5	76.0~100.9	4.4~16.5	74.7~112.8
艾氏剂	0.15	0.50	4.3~9.6	52.9~115.2	4.0~8.7	63.6~102.3	5.6~11.8	67.8~98.9
对硫磷	0.22	0.73	4.5~11.6	54.2~115.3	4.1~17.2	51.8~109.2	4.6~8.8	67.6~116.5
三氯杀螨醇	0.11	0.33	6.4~15.7	51.6~105.6	4.0~11.6	63.5~106.5	4.5~9.2	74.6~107.8
环氧七氯	0.13	0.41	4.1~12.1	76.2~113.1	4.6~10.9	64.2~118.2	5.6~8.9	72.6~113.9
α -氯丹	0.13	0.41	4.6~13.2	69.0~103.7	4.0~11.1	71.0~116.1	4.3~12.2	71.3~112.5
α -硫丹	0.17	0.57	4.3~15.6	69.6~104.4	3.8~12.1	77.8~114.9	4.9~9.6	72.2~116.2
γ -氯丹	0.15	0.50	4.5~9.6	70.9~98.7	5.2~10.7	71.4~96.5	4.1~10.6	73.4~116.5
p,p'-滴滴伊	0.15	0.50	4.3~9.3	62.2~110.3	4.0~8.8	78.1~111.2	5.2~11.2	79.8~115.2
狄氏剂	0.16	0.50	5.1~12.0	66.7~101.9	3.6~10.8	72.3~97.8	3.1~10.2	82.8~103.8
异狄氏剂	0.18	0.60	5.4~9.8	64.2~112.5	4.1~7.8	77.9~97.8	4.6~8.2	71.2~105.3
β -硫丹	0.18	0.60	4.3~9.6	68.3~116.8	6.3~10.3	74.8~108.5	5.1~8.9	87.1~105.4
p,p'-滴滴涕	0.10	0.30	3.9~15.7	60.2~95.5	5.7~10.3	61.9~110.3	5.2~10.4	71.0~114.6
o,p'-滴滴涕	0.13	0.41	5.7~14.3	74.0~118.0	3.7~9.7	65.1~104.2	4.3~9.2	72.4~117.2
异狄式剂醛	0.20	0.67	4.2~14.8	53.8~108.9	3.8~11.7	66.6~101.4	5.3~9.2	74.8~105.6
硫丹硫酸盐	0.17	0.56	4.1~9.7	53.4~98.5	6.0~14.9	75.6~100.9	4.4~10.1	73.3~113.9
p,p'-滴滴涕	0.15	0.50	4.5~8.1	66.7~103.5	5.1~10.7	70.2~114.8	5.3~12.6	74.3~105.2
异狄式剂酮	0.13	0.43	4.2~11.3	64.9~110.9	5.1~10.8	78.5~105.3	4.8~9.3	72.3~98.5
甲氧氯	0.13	0.43	5.9~13.2	55.3~94.3	4.1~9.9	69.1~108.2	4.2~8.6	71.0~116.3
灭蚁灵	0.11	0.30	4.3~10.4	55.3~98.6	4.5~11.2	70.4~97.6	4.6~9.1	73.8~100.8

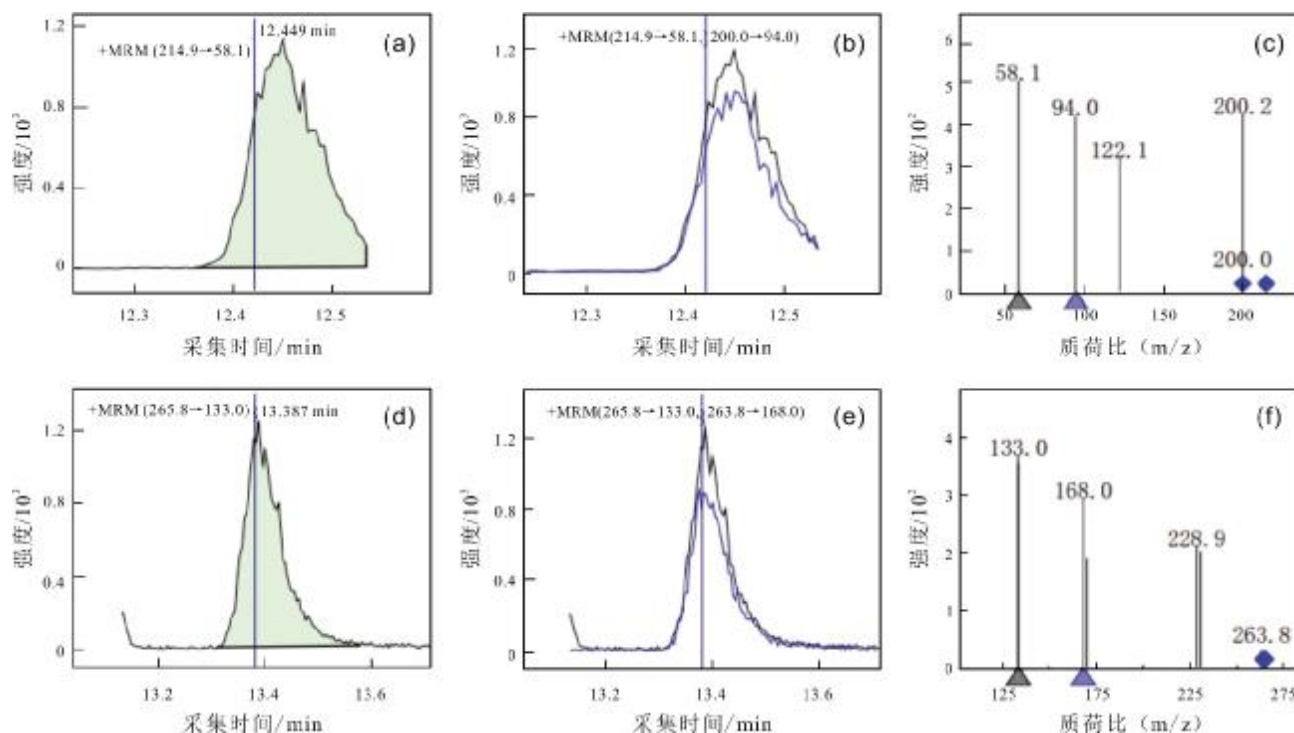


图 4 样品中阿特拉津和百菌清质谱图

Fig. 4 Mass spectrograms of atrazine and chlorothalonil in samples

a—阿特拉津 TIC 图 (TIC diagram of atrazine); b—阿特拉津 ESI 图 (ESI diagram of atrazine); c—阿特拉津离子碎片质荷比图 (fragment ion mass-to-charge ratio of atrazine); d—百菌清 TIC 图 (TIC diagram of chlorothalonil); e—百菌清 ESI 图 (ESI diagram of chlorothalonil); f—百菌清离子碎片质荷比图 (fragment ion mass-to-charge ratio of chlorothalonil)

- Chen L C, Hu Y Q, Wang X, et al. Pressurized fluid extraction GC residues of organochlorine pesticides in gorgon fruit planting sediment were determined[J]. Environmental Science and Technology, 2021, 34(3): 69–72.
- [9]王莎莎, 沈习习, 李曼曼, 等. QuEChERS-气相色谱-三重四级杆串联质谱法高通量检测生鲜肉中有机磷农药残留[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(5): 262–267.
- Wang S S, Shen X X, Li M M, et al. High-throughput detection of organophosphorus pesticide residues in fresh meat by QuEChERS-GC-MS/MS[J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48(5): 262–267.
- [10]蔡霖, 席普宇, 谢晴, 等. QuEChERS 方法联合 HPLC-MS/MS 和 GC-MS 测定土壤中 110 种农药残留[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(8): 1680–1688.
- Cai L, Xi P Y, Xie Q, et al. Development of a multiresidue method for determination of 110 pesticide residues in soil using QuEChERS-HPLC-MS/MS and QuEChERS-GC-MS[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2017, 36(8): 1680–1688.
- [11]曾凯, 孙国泉, 唐俊, 等. QuEChERS-气质联用法同时测定土壤中 16 种农药残留[J]. 农药, 2016, 55(7): 507–509, 523.
- Zeng K, Sun G Q, Tang J, et al. Determination of 16 kinds of pesticide residues in soil by QuEChERS and gas chromatography-mass spectrometer[J]. Agrochemicals, 2016, 55(7): 507–509, 523.
- [12]徐宜宏, 黄莹莹, 于丽, 等. 改良 QuEChERS 法测定土壤中的毒杀芬残留量[J]. 农药, 2018, 57(6): 435–437.
- Xu Y H, Huang Y Y, Yu L, et al. Detection of toxaphene in soil by modified QuEChERS technique[J]. Agrochemicals, 2018, 57(6): 435–437.
- [13]谭华东, 赵淑巧, 吴东明, 等. 微量 QuEChERS/气相色谱质谱法快速测定土壤中 15 种农药残留[J]. 化学试剂, 2020, 42(2): 147–153.
- Tan H D, Zhao S Q, Wu D M, et al. Simultaneous determination of 15 pesticides residue in soil by Micro-QuEChERS coupled with gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chemical Reagent, 2020, 42(2): 147–153.
- [14]林刚健, 杨挺, 方如意. GPC 净化-GC-MS 法测定甜玉米中 17 种有机氯类农药残留[J]. 现代食品, 2021, 27(10): 155–158.
- Lin G J, Yang T, Fang R Y. Determination of 17 organochlorine pesticide residues in sweet corn by GPC-GC-MS[J]. Modern Food, 2021, 27(10): 155–158.
- [15]毕春磊. 加速溶剂萃取-凝胶渗透色谱法净化-气相色谱-串联质谱法测定农作物土壤中 5 种有机磷类农药的残留量[J]. 理化检验-

- 化学分册, 2022, 58(4): 406–410.
- Bi C L. Determination of residues of 5 organophosphorus pesticides in crop soil by gas chromatography-tandem mass spectrometry with accelerated solvent extraction and gel permeation chromatography purification [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2022, 58(4): 406–410.
- [16]和莹, 孙谦, 张秦铭, 等. 气相色谱-三重四极杆质谱法测定土壤中有有机氯农药[J]. *环境化学*, 2022, 41(12): 4193–4196.
- He Y, Sun Q, Zhang Q M, et al. Determination of organochlorine pesticide in soil by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(12): 4193–4196.
- [17]王贵玲, 陆川. 碳中和目标驱动下地热资源开采利用技术进展[J]. *地质与资源*, 2022, 31(3): 412–425, 341.
- Wang G L, Lu C. Progress of geothermal resources exploitation and utilization technology driven by carbon neutralization target[J]. *Geology and Resources*, 2022, 31(3): 412–425, 341.
- [18]刘强, 林楠, 王长琪, 等. 松嫩平原湿地演变及其驱动因素分析[J]. *地质与资源*, 2023, 32(1): 96–103.
- Liu Q, Lin N, Wang C Q, et al. Wetland evolution and its driving factors in Songnen plain[J]. *Geology and Resources*, 2023, 32(1): 96–103.
- [19]息朝庄, 吴林锋, 张鹏飞, 等. 贵州省惠水土壤-灌溉水-雨水-大气降尘中 Cd、As 等微量元素特征及来源讨论[J]. *中国地质*, 2023, 50(1): 192–205.
- Xi C Z, Wu L F, Zhang P F, et al. Characteristics and sources of Cd and As trace elements in soil-irrigation-rainwater-atmospheric dust-fall in Huishui County, Guizhou province[J]. *Geology in China*, 2023, 50(1): 192–205.
- [20]赵建, 孔繁鹏, 刘洪博, 等. 黑龙江省宝清县万金山乡土壤硒分布特征及其与土壤性质关系[J]. *地质与资源*, 2023, 32(2): 233–237, 210.
- Zhao J, Kong F P, Liu H B, et al. Distribution of soil selenium and its relationship with soil properties in Wanjinshan of Baoqing county, Heilongjiang province [J]. *Geology and Resources*, 2023, 32(2): 233–237, 210.

(上接第 93 页/Continued from Page 93)

- [14]杨贺平. 典型黑土地土壤有机质含量空间变化特征研究——以绥化市北林区为例[J]. *地质与资源*, 2022, 31(4): 508–515, 499.
- Yang H P. Spatial variation characteristics of soil organic matter content in typical black soil: A case study of Beilin District in Suihua City, Heilongjiang Province[J]. *Geology and Resources*, 2022, 31(4): 508–515, 499.
- [15]翟富荣, 梁帅, 戴慧敏. 东北黑土地地球化学调查研究进展与展望[J]. *地质与资源*, 2020, 29(6): 503–509, 532.
- Zhai F R, Liang S, Dai H M. Geochemical survey of black land in Northeast China: Progress and prospect[J]. *Geology and Resources*, 2020, 29(6): 503–509, 532.
- [16]宋运红, 刘凯, 戴慧敏, 等. 松辽平原典型黑土-古土壤剖面 AMS ^{14}C 年龄首次报道[J]. *中国地质*, 2020, 47(6): 1926–1927.
- Song Y H, Liu K, Dai H M, et al. The first report of the AMS ^{14}C age of mollisol-paleosol profile of Songliao Plain [J]. *Geology in China*, 2020, 47(6): 1926–1927.
- [17]中华人民共和国国土资源部. DZ/T 0295—2016 土地质量地球化学评价规范[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China. DZ/T 0295—2016 Determination of land quality geochemical evaluation[S]. Beijing: China Standard Press, 2016.
- [18]龚子同, 黄荣金, 张甘霖. 中国土壤地理[M]. 北京: 科学出版社, 2014: 207.
- Gong Z T, Huang R J, Zhang G L. Soil geography of China [M]. Beijing: Science Press, 2014: 207.(in Chinese)
- [19]陈文轩, 李茜, 王珍, 等. 中国农田土壤重金属空间分布特征及污染评价[J]. *环境科学*, 2020, 41(6): 2822–2833.
- Chen W X, Li Q, Wang Z, et al. Spatial distribution characteristics and pollution evaluation of heavy metals in arable land soil of China [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(6): 2822–2833.
- [20]生态环境部, 国家市场监督管理总局. GB 15618—2018 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- Ministry of Ecology and Environment, State Administration for Market Regulation. GB 15618—2018 Soil environmental quality risk control standard for soil contamination of agricultural land[S]. Beijing: China Standard Press, 2018.