

《土壤中 200 种农药及其代谢物残留量的测定》
编制说明

(征求意见稿)

农业农村部环境质量监督检验测试中心（天津）
农业农村部环境保护科研监测所
2022 年 11 月

目录

一、工作简况，包括任务来源、标准起草单位、标准验证单位、主要起草人、简要起草过程；	3
1.1 研究背景	3
1.2 起草过程	4
1.2.1 前期准备工作	4
1.2.2 制定计划	4
二、与我国有关法律法规和其他标准的关系	6
三、国外有关法律、法规和标准情况的说明	7
四、起草原则	7
五、农药品种的选择	8
六、仪器条件的优化与确立	18
6.1 第1部分：气相色谱-SPD 仪器条件的优化与确立	18
6.2 第2部分：气相色谱-ECD 仪器条件的优化与确立	19
6.3 第3部分：液相色谱-FLD 仪器条件的优化与确立	20
6.4 第4部分：气相色谱串联质谱仪器条件的优化与确立	21
6.5 第5部分：液相色谱串联质谱仪器条件的优化与确立	22
七、样品前处理条件的优化	23
7.1 提取条件的优化	23
7.2 净化条件的优化	24
八、方法适用性考察	34
8.1 老化土壤样品 ASE 和 QuEChERS（本方法）提取结果比较	34
8.2 农药土壤基体标准物质 ASE 和 QuEChERS（本方法）提取结果比较	42
8.3 不同类型土壤的方法适用性	43
九、方法学考察	55
9.1 线性考察	55
9.1.1 气相色谱-SPD	55
9.1.2 气相色谱-ECD	56
9.1.3 液相色谱-FLD	56
9.1.4 气相色谱串联质谱	57
9.1.5 液相色谱串联质谱	60
9.2 基质效应	64
9.3 正确度和精密度	69
9.3.1 第1部分：气相色谱-有机磷正确度和精密度	70
9.3.2 第2部分：气相色谱-有机氯正确度和精密度	73
9.3.3 第3部分：液相色谱-氨基甲酸酯正确度和精密度	76
9.3.2 第4部分：气相色谱-串联质谱正确度和精密度	78
9.3.2 第5部分：液相色谱-串联质谱正确度和精密度	88
9.4 定量限和检出限	104
十、方法应用	104
十一、标准验证	106
十二、征求意见和修改情况	131
原理	141
十三、参考文献	158

一、工作简况，包括任务来源、标准起草单位、标准验证单位、主要起草人、简要起草过程；

根据农财发[2011]53号文件《关于下达2011年农业行业标准制定和修订项目资金的通知》中的附件《2011年农业行业标准制定和修订项目计划和资金分配表》的通知，《土壤中50种农药残留量的测定》由农业部环境质量监督检验测试中心（天津）（农业农村部环境质量监督检验测试中心（天津））负责起草。

标准主要起草单位：农业农村部环境保护科研监测所。

标准验证单位：中国检验检疫科学研究院、北京市疾病预防控制中心、山东省农业科学院、浙江省农业科学院。

主要起草人：贺泽英、蒋治国、王璐、徐亚平、刘潇威、史小萌、王策、何沛侨、张珊、谷静

1.1 研究背景

农药作为重要的生产资料，在防治病虫害、提高农产品品质和产量方面起着重要作用，但是其使用也带来了农药残留的问题。我国是农药使用大国，国家统计局数据显示2018年我国农药使用量为150万吨，大量使用的农药绝大部分最终会进入土壤，造成土壤污染。2018年由本团队承担的《产地环境农药残留持久性风险隐患对农产品质量安全影响评估项目》调查了我国四个省份不同市县蔬菜基地的500余个土壤样品，发现检测的137种农药中有20多种农药有不同程度检出，部分农药品种检测率和检出浓度都较高。农作物能够通过根部吸收将土壤中的农药转运至植物体的各个器官和组织中，间接造成农产品中的农药残留，影响农产品质量和安全^[1]。因此为了保护农田土壤和农产品质量需对土壤中的农药残留进行有效监测。

土壤中的农药残留分析前处理传统上一般采用加速溶剂提取、索氏提取、超声/微波辅助提取、震荡提取等方法进行农药的提取，结合固相萃取进行净化^[2,3]，这些方法耗时长、溶剂消耗量大、且需要专门的仪器设备，前处理效率非常低。

在检测方法标准方面，国内涉及土壤中农药残留检测的方法标准如国家推荐标准如GB/T 14550-2003、农业行业标准NY/T 1616-2008、环境标准HJ 1052-2019，以及EPA的方法标准如EPA 8141B-2007、EPA 8081B-2007、EPA 8270E-2018均是采用上述的前处理方法，前处理效率严重影响检测效率，而且复杂的前处理流程导致结果重现性较差。在农药种类方法，目前上述标准涉及的农药品种主要有有机氯类杀虫剂、磺酰脲类除草剂、酰胺类除草剂等，农药品种较少，无法满足目前土壤中农药残留的检测需求。

鉴于传统方法在样品前处理方法、农药目标物种类存在的局限性，这些方法逐渐被其他新型前处理方法替代。QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) 方法是2003年由美国农业部科学家Anastassiades等提出了一种新的快速样品前处理技术^[4]，最初用于高含水量蔬菜水果中农药残留的检测。该前处理方法简单高效，结合液相/气相色谱-串联质谱的强抗干扰能力，非常适合于农药的多残留检测。因此方法发布以后很快得到了科学界的认可，得到了飞速发展。此后Anastassiades及Lehotay等人又对该方法进行了深入研究和验证，分别开发了EN（柠檬酸盐缓冲体系）^[5]和AOAC（醋酸盐缓冲体系）^[6]的官方方法。目前QuEChERS方法经过进一步发展已广泛应用于植

物源性食品中农药残留检测以及其他环境基质中农药残留和其他有机污染物的检测。

近年来基于 QuEChERS 方法的土壤中农药残留检测方法已有研究报道。本实验室前期开发了基于 QuEChERS 前处理结合液相色谱-串联质谱和气相色谱-串联质谱的多残留检测方法，可用于土壤中 50 余种农药的检测^[7, 8]，此后，又进一步对方法进行了改进和升级用于土壤中 200 余种农药残留的测定^[9]。尹君等使用 QuEChERS 方法结合液相色谱-串联质谱测定了土壤中 67 种农药残留^[10]。蔡霖等利用气相色谱-串联质谱和液相色谱-串联质谱相结合，使用 QuEChERS 前处理方法建立了土壤中 110 种农药残留检测方法^[11]。

为进一步提高土壤中农药残留检测效率，本研究开发了基于 QuEChERS 前处理方法。并且开发了基于气相色谱-SPD、气相色谱-ECD、液相色谱 FLD、气相色谱三重四极杆串联质谱和液相色谱三重四极杆串联质谱的测定土壤中 200 种农药残留的快速检测方法。可适用于不同仪器配制的实验室。农药种类选择目前最常用最具有代表性的农药品种。在方法开发过程中，对不同提取方法、提取时间、缓冲盐和净化方式进行了系统的优化，并对包括回收率、线性、精密度和基质效应等方法学参数进行了考查，最后进行了实际样品检测。结果表明本方法快速简单高效、适用目标广泛，可用于土壤中农药残留的快速筛查和准确定量。

1.2 起草过程

本标准起草人通过查阅大量的相关资料和文献，在本团队前期研究基础上，开发了土壤中 200 种农药的测定方法，分为五个部分。

- 第 1 部分：土壤中 17 种有机磷类农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱法；
- 第 2 部分：土壤中 10 种有机氯类农药残留量的测定 气相色谱法；
- 第 3 部分：土壤中 7 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱-柱后衍生法；
- 第 4 部分：土壤中 93 种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法；
- 第 5 部分：土壤中 147 种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱联用法；

开发了《土壤中 200 种农药及其代谢物残留量的测定》。该方法测定的农药品种多、前处理简单、成本低、检测效率高同时具有较高的准确性和可靠性。

本标准经中国检验检疫科学研究院、北京市疾病预防控制中心、山东省农业科学院、浙江省农业科学院 4 个实验室验证，农药的回收率、实验室内重现性、实验室间再现性均符合要求。

1.2.1 前期准备工作

本项目工作组在 2012 年 8 月组织了标准起草小组，专门组织技术人员成立研究工作组，通过各种途径查阅收集了相关的技术资料，制定了开展研究的技术路线。

1.2.2 制定计划

2012 年 12 月 31 日：完成实验所需材料的收集工作；

2013 年 05 月 20 日：完成色谱仪器条件的优化；

2014年08月20日：完成前处理方法建立；
 2018年09月15日：完成气相色谱串联质谱和液相色谱串联质谱的仪器方法优化
 2020年04月20日：完成前处理方法的优化工作；
 2021年10月08日：完成所有的方法学考察；
 2022年07月10日：完成方法验证；
 2022年07月15日：征求意见。

1.2.3 实验室间方法的验证

2021年10月15日，工作组会同中国检验检疫科学研究院、北京市疾病预防控制中心、山东省农业科学院、浙江省农业科学院4家单位，共同验证方法的正确度（回收率）和精密度（详见附件2）。

1.2.4 征求意见

2021年7月15日，工作组将《土壤中200种农药及其代谢物残留量的测定》（征求意见稿）发送给有关单位20位专家广泛地征求意见。其中提出修改意见243条，已采纳修改209条，未采纳修改34条。

1.2.5 技术路线

在大量文献调研的基础上，使用乙腈提取，提取液经相分离后，进行固相萃取净化，用于色谱测定；经分散固相萃取净化，用于质谱测定。通过优化完善的分析程序和参数进行定量定性方法学实验和验证，建立最终方法。具体技术路线见图1.1。

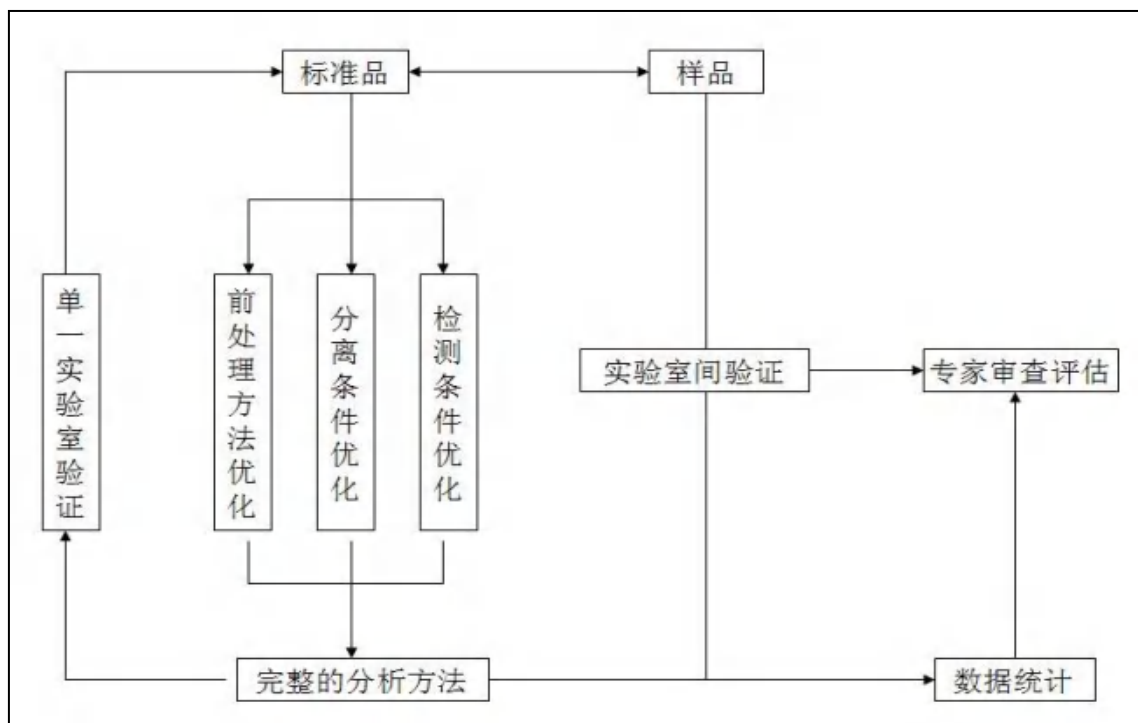


图 1.1 方法标准建立的技术路线

二、与我国有关法律法规和其他标准的关系

目前我国涉及土壤中的农药残留检测方法标准有 17 个，其中国家标准 2 个，农业行业标准 2 个，烟草标准 1 个，以及环境标准 12 个。这些标准的具体信息见表 2.1。

表 2.1 我国现行的土壤中农药残留检测方法标准

编号	标准号	标准名称
1	GB/T 14550-2003	土壤中六六六和滴滴涕测定的气相色谱法
2	GB/T 14552-2003	水、土中有机磷农药测定的气相色谱法
3	NY/T 1616-2008	土壤中 9 种磺酰胺类除草剂残留量的测定 液相色谱-质谱法
4	NY/T 2067-2011	土壤中 13 种磺酰胺类除草剂残留量的测定 液相色谱串联质谱法
5	YC/T 386-2011	土壤中有机氯农药残留量的测定 气相色谱法
6	HJ 1052-2019	土壤和沉积物 11 种三嗪类农药的测定 高效液相色谱法
7	HJ 1053-2019	土壤和沉积物 8 种酰胺类农药的测定 气相色谱-质谱法
8	HJ 1054-2019	土壤和沉积物 二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药总量的测定 顶空/气相色谱法
9	HJ 1023-2019	土壤和沉积物 有机磷类和拟除虫菊酯类等 47 种农药的测定 气相色谱-质谱法
10	HJ 1022-2019	土壤和沉积物 苯氧羧酸类农药的测定 高效液相色谱法
11	HJ 961-2018	土壤和沉积物 氨基甲酸酯类农药的测定 高效液相色谱-三重四级杆质谱法
12	HJ 960-2018	土壤和沉积物 氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-高效液相色谱法
13	HJ 921-2017	土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱法
14	HJ 834-2017	土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法
15	HJ 835-2017	土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法
16	HJ 783-2016	土壤和沉积物有机物的提取加压流体萃取法
17	HJ 911-2017	土壤和沉积物 有机物的提取 超声波萃取法

上述标准在前处理方面，采用索氏提取、加速溶剂萃取、微波辅助提取和超声波提取等前处理方式（见图 2.1），在检测技术方面，绝大部分采用色谱法和气相色谱-质谱法，在检测农药品种方面，主要涉及的品种为有机氯类农药、三嗪类、酰胺类等品种，整体农药品种较少。

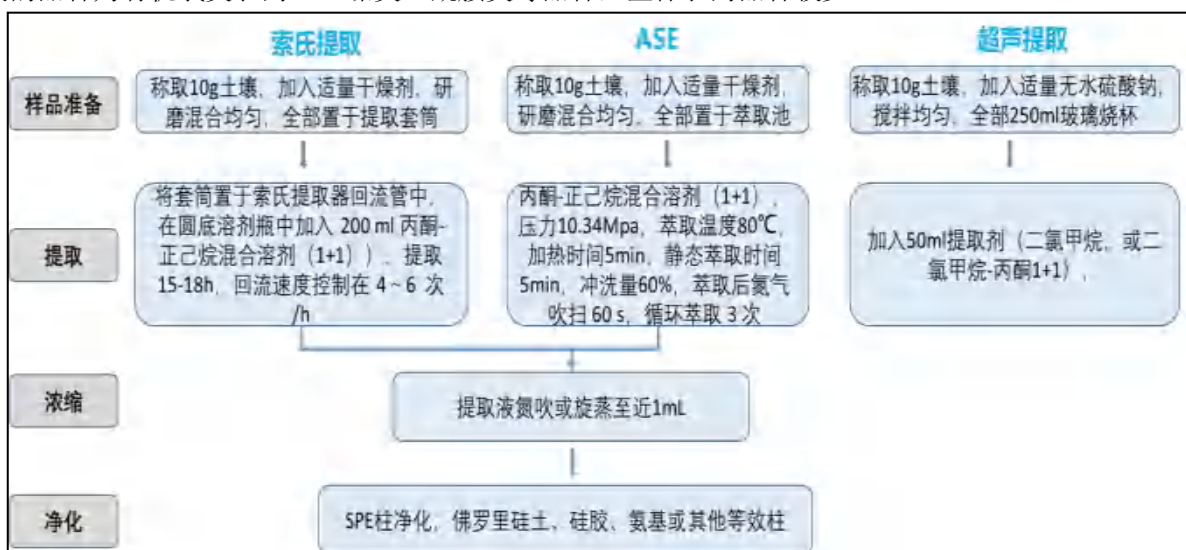


图 2.1 传统标准的前处理方法示意图

本标准方法在前处理方面采用目前最常的快速提取方法，并进行了前处理方法的系统优化，前处理

效率和方法参数表现明显高于上述方法（图 2.2）。为适用于不同层次不同仪器配制的实验室应用，本方法在检测技术方法采用 5 个不同类型的仪器，分别为气相色谱-SPD 用于有机磷类农药的测定，气相色谱-ECD 用于有机氯类农药的测定，液相色谱-FLD 用于氨基甲酸酯类农药的测定，气相色谱串联质谱用于气质适用的农药品种的残留检测，液相色谱串联质谱用于土壤中液质适用的农药多残留检测。因此本方法具有更好的应用效果。

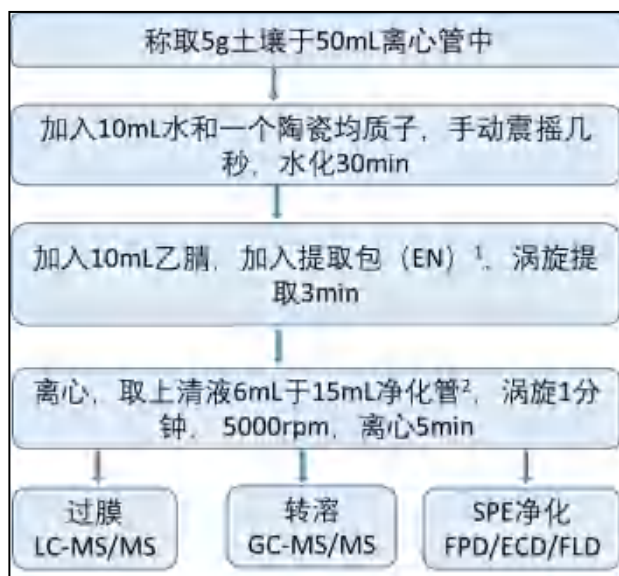


图 2.2 本方法前处理技术示意图

三、国外有关法律、法规和标准情况的说明

国外的农药的多残留检测方法标准主要有美国环保署的 EPA 8141B—2007、EPA 8081B—2007、EPA 8270E—2018 三个方法，具体见表 3.1。EPA 方法采用的前处理和检测方法与国内相关标准基本一致，在检测效率、农药种类等方面存在相同的局限性。

表 3.1 EPA 土壤中农药残留检测方法标准

编号	标准号	标准名称
1	U. S. EPA 8141B—2007	气相色谱法测定有机磷化合物
2	U. S. EPA 8081B—2007	气相色谱法测定有机氯农药
3	U. S. EPA 8270E—2018	半挥发性有机物的测定 气相色谱 - 质谱法

四、起草原则

本标准的编写制定过程中以提高方法的选择性、精密度、检测限、正确度和分析效率为总原则，反映科学技术的先进成果和先进经验。

本标准的编写是按照 GB/T1.1-2020《标准化工作导则第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》

和 GB/T20001.4-2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》和 GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》的要求编写的。

五、农药品种的选择

根据目前我国农药登记和实际使用情况，结合第二部分介绍的现行标准涉及的农药品种，以及参考我国目前主流的农药残留检测项目，包括国家市场监督管理总局的国家食品安全抽样检验和农业农村部的国家农产品质量安全例行监测（风险监测）涵盖的农药品种，最终选择了 200 种常用的农药及其相关代谢物 26 种，共计 226 种目标物。这些农药包括有机磷杀虫剂及代谢物 46 种、磺酰脲类除草剂 27 种、有机氯杀虫剂及代谢物 22 种、氨基甲酸酯类杀虫剂及代谢物 21 种、酰胺类除草剂 17 种、三唑类杀菌剂 16 种、菊酯类杀虫剂 11 种、三嗪类除草剂 9 种、新烟碱类杀虫剂 5 种，以及其他各类农药 52 种。所选农药均为常用的代表性农药品种，其中包括国抽农药 62 种、例行监测农药 66 种。这些农药及代谢物的具体信息，包括在每部分方法中的编号、中文名、农药类型、涉及的国抽和例行监测项目见表 5.1。

表 5.1 选择的农药品种具体信息

序号						农药	农药类别	监测项目	
	第 1 部分	第 2 部分	第 3 部分	第 4 部分	第 5 部分			国抽	例行监测
1			2-2		19	3-羟基克百威	氨基甲酸酯类杀虫剂	国抽	例行监测
2					1	阿维菌素	生物农药	国抽	例行监测
3					2	乙酰甲胺磷	有机磷杀虫剂	国抽	例行监测
4					3	啶虫脒	新烟碱类杀虫剂	国抽	例行监测
5		5		1	4	乙草胺	酰胺类除草剂		
6				2	5	甲草胺	酰胺类除草剂		
7			1-1		6	涕灭威	氨基甲酸酯类杀虫剂	国抽	例行监测
8			1-2		6	涕灭威砒	氨基甲酸酯类杀虫剂	国抽	例行监测
9			1-3		6	涕灭威亚砒	氨基甲酸酯类杀虫剂	国抽	例行监测
10		6		3		艾氏剂	有机氯杀虫剂		
11				4	7	莠灭净	三嗪类除草剂		
12					8	啶嘧磺隆	磺酰脲类除草剂		
13	16					莎稗磷	有机磷类除草剂		
14				5	9	莠去津	三嗪类除草剂		
15				5		脱乙基莠去津	三嗪类除草剂		
16				6		益棉磷	有机磷杀虫剂		
17				7	10	苯霜灵	酰胺类杀菌剂		
18					11	苄嘧磺隆	磺酰脲类除草剂		
19					12	苯并烯氟菌唑	吡唑酰胺类杀菌剂		
20		1-1		8		α-六六六	有机氯杀虫剂		
21		1-2		8		β-六六六	有机氯杀虫剂		
22		1-4		8		δ-六六六	有机氯杀虫剂		
23		1-3		8		γ-六六六	有机氯杀虫剂		

24			9	13	联苯菊酯	菊酯类杀虫剂	国抽	例行监测
25			10		啶酰菌胺	吡唑酰胺类杀菌剂		
26			11		除草定	三嗪酮类除草剂（杂环类）		
27				14	噻嗪酮	昆虫生长调节剂（杂环类）		
28	9		12	15	丁草胺	酰胺类除草剂		
29				16	仲丁灵	二硝基苯胺类除草剂		
30	3				硫线磷	有机磷杀虫剂		
31		5		17	甲萘威	氨基甲酸酯类杀虫剂		例行监测
32				18	多菌灵	苯并咪唑类杀菌剂	国抽	例行监测
33		2-1		19	克百威	氨基甲酸酯类杀虫剂	国抽	例行监测
34				20	氯虫苯甲酰胺	双酰胺类杀虫剂		例行监测
35				21	灭幼脲	苯甲酰脲类杀虫剂		例行监测
36			13		氯丹-顺式	有机氯杀虫剂		
37			13		氯丹-反式	有机氯杀虫剂		
38				22	氟啶脲	苯甲酰脲类杀虫剂		例行监测
39				23	氯嘧磺隆	磺酰脲类除草剂		
40	4				百菌清	有机氯杀虫剂	国抽	例行监测
41	10		14	24	毒死蜱	有机磷杀虫剂	国抽	例行监测
42	9		15	25	甲基毒死蜱	有机磷杀虫剂		
43				26	氯磺隆	磺酰脲类除草剂		
44				27	绿麦隆	取代脲类除草剂		
45				28	醚磺隆	磺酰脲类除草剂		
46				29	噻虫胺	新烟碱类杀虫剂	国抽	
47				30	氰草津	三嗪类除草剂		
48				31	氰霜唑	咪唑类杀菌剂		
49				32	环丙嘧磺隆	磺酰脲类除草剂		
50				33	噻草酮	环己烯酮类除草剂		
51			16		氟氯氰菊酯	菊酯类杀虫剂	国抽	例行监测

52			17		氯氰菊酯	菊酯类杀虫剂	国抽	例行监测
53			18		环丙唑醇	三唑类杀菌剂		
54			19	34	嘧菌环胺	嘧啶类杀菌剂		
55		7-3	20		2,4'-滴滴滴	有机氯杀虫剂		
56		7-4	20		4,4'-滴滴滴	有机氯杀虫剂		
57		7-1	20		2,4'-滴滴伊	有机氯杀虫剂		
58		7-2	20		4,4'-滴滴伊	有机氯杀虫剂		
59		7-5	20		2,4'-滴滴涕	有机氯杀虫剂		
60		7-6	20		4,4'-滴滴涕	有机氯杀虫剂		
61			21	35	溴氰菊酯	菊酯类杀虫剂	国抽	例行监测
62	7		22	36	二嗪磷	有机磷杀虫剂		例行监测
63			23		除线磷	有机磷杀虫剂		
64				37	敌敌畏	有机磷杀虫剂	国抽	例行监测
65			24	38	禾草灵	芳氧苯氧基丙酸酯类除草剂		
66		10	25		三氯杀螨醇	有机氯杀虫剂	国抽	例行监测
67			26		百治磷	有机磷杀虫剂		
68			27		狄氏剂	有机氯杀虫剂	国抽	
69			28	39	苯醚甲环唑	三唑类杀菌剂	国抽	例行监测
70				40	除虫脲	苯甲酰脲类杀虫剂		例行监测
71				41	吡氟酰草胺	酰胺类除草剂		
72				42	二甲吩草胺	酰胺类除草剂		
73		8		43	乐果	有机磷杀虫剂	国抽	例行监测
74				44	烯酰吗啉	吗啉类杀菌剂	国抽	例行监测
75			29		烯唑醇	三唑类杀菌剂	国抽	
76				45	呋虫胺	新烟碱类杀虫剂		
77			30		敌瘟磷	有机磷杀虫剂		
78				46	甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	生物农药	国抽	

79		8-1		31		α-硫丹	有机氯杀虫剂		
80		8-2		31		β-硫丹	有机氯杀虫剂		
81				32		异狄氏剂	有机氯杀虫剂		
82					47	烯肟菌酯	甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂		
83				33		苯硫磷	有机磷杀虫剂		
84				34	48	氟环唑	三唑类杀菌剂	国抽	
85	2			35	49	灭线磷	有机磷杀虫剂	国抽	
86					50	乙氧磺隆	磺酰胺类除草剂		
87					51	醚菊酯	菊酯类杀虫剂		例行监测
88					52	乙螨唑	三唑类杀菌剂	国抽	
89				36		腈苯唑	三唑类杀菌剂	国抽	
90				37		杀螟硫磷	有机磷杀虫剂		例行监测
91		7		38	53	仲丁威	氨基甲酸酯类杀虫剂		
92				39	54	苯硫威	氨基甲酸酯类杀虫剂		
93					55	苯氧威	氨基甲酸酯类杀虫剂		
94				40		甲氰菊酯	菊酯类杀虫剂	国抽	例行监测
95					56	唑螨酯	杂环类	国抽	
96				41		倍硫磷	有机磷杀虫剂	国抽	
97				41		倍硫磷砒	有机磷杀虫剂		
98				41		倍硫磷亚砒	有机磷杀虫剂		
99				42		氰戊菊酯-1	菊酯类杀虫剂		
100					57	氟虫腈	苯基吡唑类杀虫剂	国抽	例行监测
101					57	氟甲腈	苯基吡唑类杀虫剂	国抽	例行监测
102					57	氟虫腈硫醚	苯基吡唑类杀虫剂	国抽	例行监测
103					57	氟虫腈砒	苯基吡唑类杀虫剂	国抽	例行监测
104				43		吡氟禾草灵	芳氧苯氧基丙酸酯类除草剂		
105					58	氟唑磺隆	磺酰胺类除草剂		
106					59	氟吡磺隆	磺酰胺类除草剂		

107			44	60	氟氰戊菊酯	菊酯类杀虫剂		例行监测
108			45	61	咯菌腈	杂环类		
109				62	氟噻草胺	酰胺类除草剂		
110				63	唑啉磺草胺	三唑并嘧啶磺酰胺类除草剂		
111				64	氟硅唑	三唑类杀菌剂	国抽	
112			46		氟胺氰菊酯	菊酯类杀虫剂		例行监测
113			47	65	地虫硫磷	有机磷杀虫剂		
114				66	氯吡啶	植物生长调节剂（杂环）	国抽	例行监测
115	12		48	67	噻唑膦	有机磷杀虫剂		
116				68	呋线威	氨基甲酸酯类杀虫剂		
117				69	氯吡啶磺隆	磺酰胺类除草剂		
118		2	49		六氯苯	有机氯杀虫剂		
119			50	70	己唑醇	三唑类杀菌剂	国抽	
120				71	吡虫啉	新烟碱类杀虫剂	国抽	例行监测
121				72	甲基磺隆钠盐	磺酰胺类除草剂		
122			51	73	异菌脲	二羧酰亚胺类杀菌剂	国抽	例行监测
123			52	74	氯唑磷	有机磷杀虫剂	国抽	
124	11		53		水胺硫磷	有机磷杀虫剂	国抽	例行监测
125			54	75	甲基异柳磷	有机磷杀虫剂	国抽	例行监测
126		6	55	76	异丙威	氨基甲酸酯类杀虫剂	国抽	
127				77	依维菌素	生物农药		
128			56		高效氯氟氰菊酯	菊酯类杀虫剂		
129				78	利谷隆	取代脲类除草剂		
130				79	虱螨脲	苯甲酰脲类杀虫剂		
131			57	80	马拉硫磷	有机磷杀虫剂	国抽	例行监测
132				81	苯噻酰草胺	酰胺类除草剂		
133			58		地胺磷	有机磷杀虫剂		
134				82	甲基二磺隆	磺酰胺类除草剂		

135			59		甲霜灵	酰胺类杀菌剂		例行监测
136				83	噁唑酰草胺	酰胺类除草剂		
137				84	吡唑草胺	酰胺类除草剂		
138				85	噻吡嘧磺隆	磺酰胺类除草剂		
139	1			86	甲胺磷	有机磷杀虫剂	国抽	例行监测
140				87	甲硫威	氨基甲酸酯类杀虫剂		
141				87	甲硫威砒	氨基甲酸酯类杀虫剂		
142				87	甲硫威亚砒	氨基甲酸酯类杀虫剂		
143		3		88	灭多威	氨基甲酸酯类杀虫剂	国抽	例行监测
144			60		甲氧滴滴涕	有机氯杀虫剂	国抽	
145				89	异丙甲草胺	酰胺类除草剂		
146		4		90	速灭威	氨基甲酸酯类杀虫剂		
147			61	91	噻草酮	三嗪酮类除草剂（杂环类）		
148				92	甲磺隆	磺酰胺类除草剂		
149			62		速灭磷	有机磷杀虫剂		
150				93	禾草敌	杂环类		
151				94	久效磷	有机磷杀虫剂		
152			63		绿谷隆	磺酰胺类除草剂		
153				95	单嘧磺隆	磺酰胺类除草剂		
154			64		腈菌唑	三唑类杀菌剂	国抽	
155				96	敌草胺	酰胺类除草剂		
156				97	烟嘧磺隆	磺酰胺类除草剂		
157	5			98	氧乐果	有机磷杀虫剂	国抽	例行监测
158				99	嘧苯胺磺隆	磺酰胺类除草剂		
159				100	噁草酮	杂环类		
160				101	杀线威	氨基甲酸酯类杀虫剂		
161				101	杀线威肟	氨基甲酸酯类杀虫剂		
162			65		多效唑	三唑类杀菌剂		例行监测

163				66	102	对硫磷	有机磷杀虫剂		例行监测
164				67		甲基对硫磷	有机磷杀虫剂		例行监测
165				68		戊菌唑	三唑类杀菌剂		
166				69	103	二甲戊灵	二硝基苯胺类除草剂	国抽	
167					104	五氟磺草胺	三唑并嘧啶磺酰胺类除草剂		
168		3		70		五氯硝基苯	有机氯杀虫剂		例行监测
169				71		氯菊酯	菊酯类杀虫剂		例行监测
170	4-1				106	甲拌磷	有机磷杀虫剂	国抽	例行监测
171	4-2				106	甲拌磷砒	有机磷杀虫剂		例行监测
172					106	甲拌磷亚砒	有机磷杀虫剂		例行监测
173				72		伏杀硫磷	有机磷杀虫剂		例行监测
174		14				硫环磷	有机磷杀虫剂		
175		17		73		亚胺硫磷	有机磷杀虫剂		例行监测
176					107	磷胺	有机磷杀虫剂		
177					108	辛硫磷	有机磷杀虫剂	国抽	例行监测
178					109	氟吡酰草胺	酰胺类除草剂		
179					110	增效醚	苯并杂环类		
180				74	111	抗蚜威	氨基甲酸酯类杀虫剂		
181				75	112	丙草胺	酰胺类除草剂		
182				76		腐霉利	二羧酰亚胺类杀菌剂	国抽	例行监测
183		13			113	丙溴磷	有机磷杀虫剂	国抽	例行监测
184					114	猛杀威	氨基甲酸酯类杀虫剂		
185				77	115	扑草净	三嗪类除草剂		
186					116	毒草胺	酰胺类除草剂		
187				78		敌稗	酰胺类除草剂		
188					117	炔螨特	有机硫杀螨剂	国抽	
189				79		丙环唑	三唑类杀菌剂		
190					118	异丙草胺	酰胺类除草剂		

191			80	119	残杀威	氨基甲酸酯类杀虫剂		
192				120	丙嗪嘧磺隆	磺酰胺类除草剂		
193				121	炔苯酰草胺	酰胺类除草剂		
194				122	吡唑醚菌酯	甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂	国抽	例行监测
195				123	吡嘧磺隆	磺酰胺类除草剂		
196			81	124	哒螨灵	杂环类	国抽	例行监测
197			82	125	嘧霉胺	嘧啶类杀菌剂	国抽	例行监测
198				126	喹禾灵	芳氧苯氧基丙酸酯类除草剂		
199				127	砒嘧磺隆	磺酰胺类除草剂		
200				128	苯嘧磺草胺	酰胺类除草剂(磺酰胺)		
201				129	烯禾啶	环己烯酮类除草剂, 脲类		
202			83	130	西玛津	三嗪类除草剂		
203				131	西草净	三嗪类除草剂		
204				132	甲磺草胺	三唑啉酮类除草剂(含磺胺基团)(杂环类)		
205			84		治螟磷	有机磷杀虫剂		
206			85	133	戊唑醇	三唑类杀菌剂	国抽	
207				134	虫酰肼	双酰肼类昆虫生长调节剂		例行监测
208	6			135	特丁硫磷	有机磷杀虫剂		
209				135	特丁硫磷砒	有机磷杀虫剂		
210				135	特丁硫磷亚砒	有机磷杀虫剂		
211			86	136	特丁津	三嗪类除草剂		
212			87		特丁净	三嗪类除草剂		
213			88		杀虫畏	有机磷杀虫剂		
214				137	噻虫嗪	新烟碱类杀虫剂	国抽	例行监测
215				138	噻酮磺隆	磺酰胺类除草剂		
216				139	噻吩磺隆	磺酰胺类除草剂		
217			89	140	三唑酮	三唑类杀菌剂		例行监测
218			90	141	三唑醇	三唑类杀菌剂		

219					142	醚苯磺隆	磺酰胺类除草剂		
220	15			91	143	三唑磷	有机磷杀虫剂	国抽	例行监测
221					144	苯磺隆	磺酰胺类除草剂		
222				92		毒壤磷	有机磷杀虫剂		
223					145	氟胺磺隆	磺酰胺类除草剂		
224					146	三氟甲磺隆	磺酰胺类除草剂		
225					147	烯效唑	三唑类杀菌剂		
226				93		乙烯菌核利	二羧酰亚胺类杀菌剂		例行监测

六、 仪器条件的优化与确立

本方法分为五个部分，其中色谱部分主要基于本团队制定的 NY/T761-2008《蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定》、GB 23200.112-2018《食品安全国家标准 植物源性食品中 9 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱-柱后衍生法》、GB 23200.116-2019《食品安全国家标准 植物源性食品中 90 种有机磷类农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱法》三个标准的基础上进行进一步的开发与优化。这几项标准已经得到广泛的应用，且 NY/T761 标准已应用十多年，应用效果很好，目前仍然是农药残留分析的主流分析方法之一。质谱部分主要基于本团队制定的 GB 23200.113-2018《食品安全国家标准 植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法》、GB 23200.121-2021《食品安全国家标准 植物源性食品中 331 种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱联用法》进行开发和优化。因具有良好的应用基础，本方法涉及的 5 部分内容在仪器方法方面具有很好的适用性。

6.1 第 1 部分：气相色谱-FPD 仪器条件的优化与确立

由于被测农药具有大致相同的物理化学性质，所以在色谱柱上保留时间较为集中，因此采用以下温度程序：进样口温度 250℃，检测器温度 300℃，柱温 150℃ 保持 2min 以 8℃/min 升温至 210℃ 再以 5℃/min 升温至 250℃ 保持 15min。在此升温程序下选择的 18 种目标物在 A 柱上可以实现完全的基线分离。同时我们提供 B 柱的分离色谱图，可供定性参考。由于部分代谢物和农药的沸点较高，本方法进样口温度设置为 250℃。图 6.1 和 6.2 分别为最终色谱条件下 18 种目标物在 A 柱和 B 柱上的色谱图。

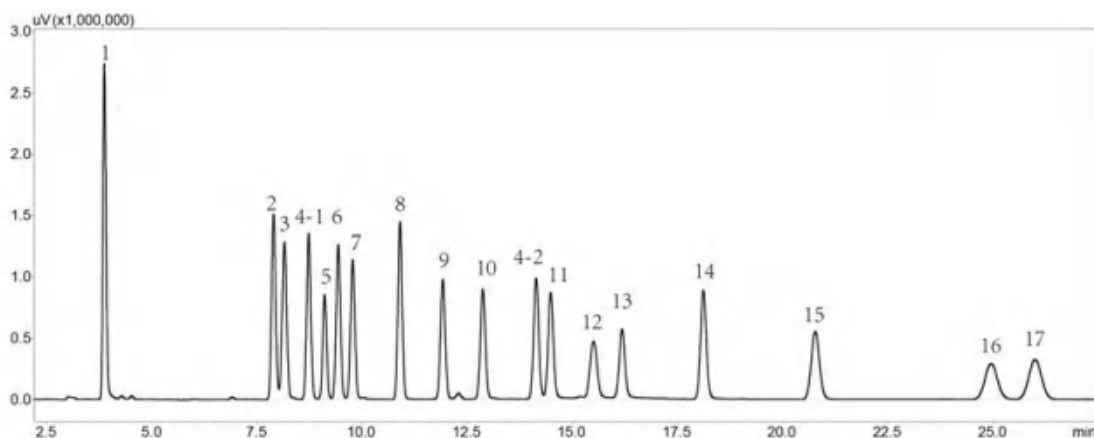


图 6.1 有机磷农药色谱图 (A 柱)

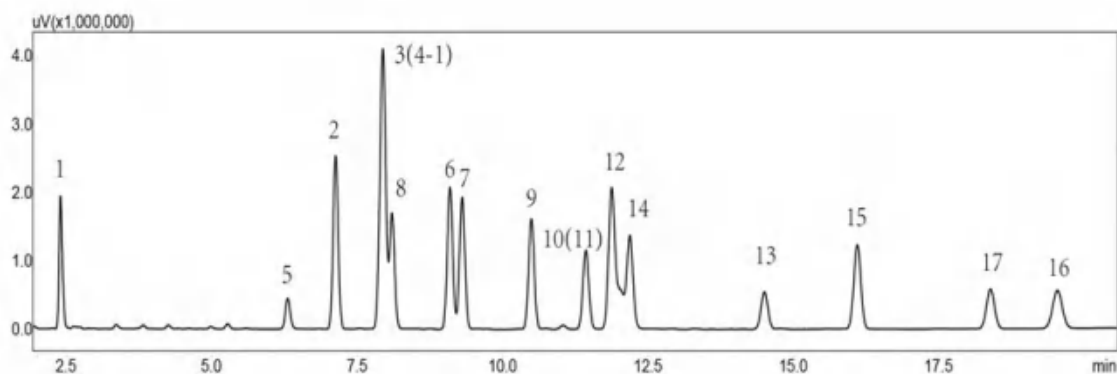


图 6.2 有机磷农药色谱图 (B 柱)

说明:

- | | |
|-----------|----------|
| 1 ——甲胺磷 | 9——甲基毒死蜱 |
| 2 ——灭线磷 | 10——毒死蜱 |
| 3 ——硫线磷 | 11——水胺硫磷 |
| 4-1 ——甲拌磷 | 12——噻唑磷 |
| 4-2——甲拌磷砒 | 13——丙溴磷 |
| 5 ——氧乐果 | 14——硫环磷 |
| 6 ——特丁硫磷 | 15——三唑磷 |
| 7 ——二嗪磷 | 16——莎稗磷 |
| 8 ——乐果 | 17——亚胺硫磷 |

6.2 第 2 部分：气相色谱-ECD 仪器条件的优化与确立

在 NY/T761-2018 有机氯部分的色谱条件的基础上进行了升温程序的优化, 为了保证较好的拆分效果, 降低了初始柱温箱温度, 由原来的 150℃ 降低至 100℃。确立的最终升温程序为: 100℃ 保持 2 min, 然后以 6℃/min 程序升温至 270℃, 保持 8 min。在此条件下选择的 19 种目标物在 A 柱上能够全部实现基线分离, 同时我们提供 B 柱的分离色谱图, 可供定性参考。图 6.3 和 6.4 分别为最终色谱条件下 19 种目标物在 A 柱和 B 柱上的色谱图。

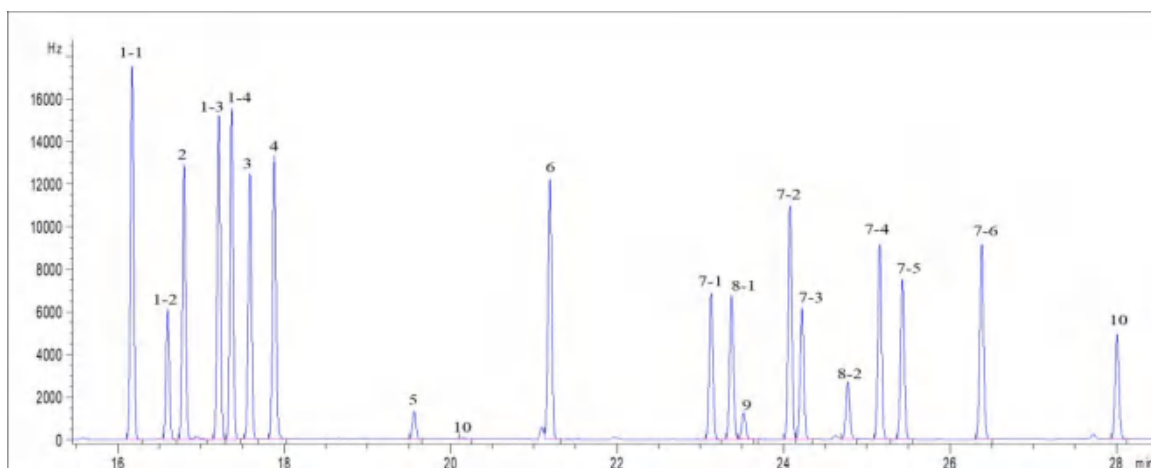


图 6.3 有机氯农药色谱图 (A 柱)

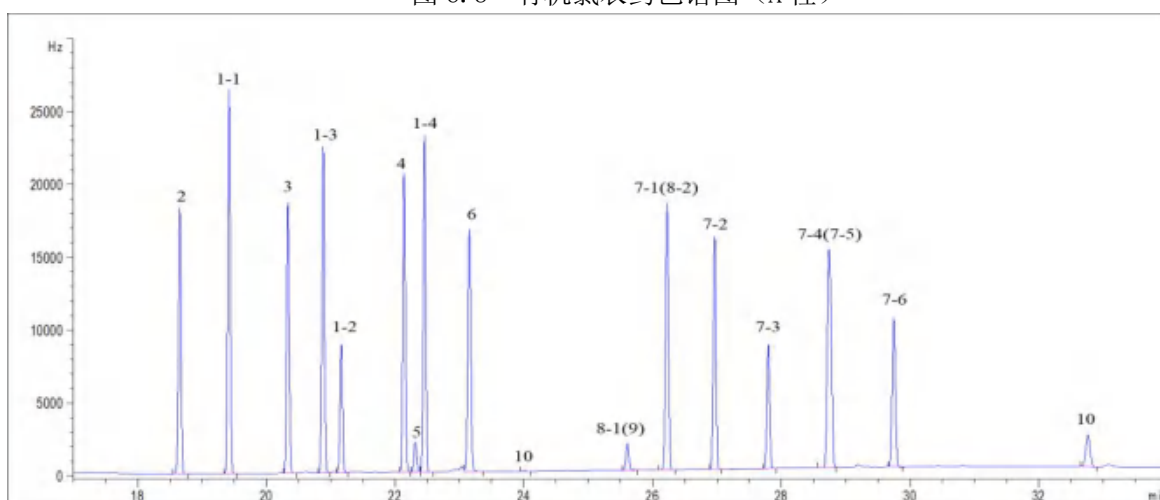


图 6.4 有机氯农药色谱图 (B 柱)

说明:

- | | |
|----------------------|---------------------------------------|
| 1-1 —— α -六六六 | 8-1—— α -硫丹 |
| 1-2 —— β -六六六 | 9——丁草胺 |
| 2 ——六氯苯 | 7-2——4,4'-滴滴伊 |
| 1-3 ——林丹 | 7-3——2,4'-滴滴滴 |
| 1-4 —— δ -六六六 | 8-2—— β -硫丹 |
| 3 ——五氯硝基苯 | 7-4——4,4'-滴滴滴 |
| 4 ——百菌清 | 7-5——2,4'-滴滴涕 |
| 5 ——乙草胺 | 7-6——4,4'-滴滴涕 |
| 6 ——艾氏剂 | 10——三氯杀螨醇, 前 4,4'-三氯杀螨醇, 后 2,4'-三氯杀螨醇 |
| 7-1 ——2,4'-滴滴伊 | |

6.3 第 3 部分: 液相色谱-FLD 仪器条件的优化与确立

在 NY/T761 氨基甲酸酯类农药测定的仪器方法基础上进行了色谱条件的优化, 为保障色谱稳定性, 流速调整为等度 1 mL/min, 并对流动相梯度进行了调整, 建立最终的流动相梯度见表 6.1。10 种目标