**渔业环境中有机磷农药多组分残留量测定**

**气相色谱-串联质谱法**

**编制说明**

**一、项目背景**

（一）产业现状

水产养殖在我国国民经济和社会民生方面占有举足轻重的地位，养殖提供的各类水产品，如淡水中的大宗鱼类、特色经济甲壳类动物，以及海产品中的螺虾贝类鱼等不仅是菜篮子工程的重要组成部分，更为丰富食料组成，配合营养均衡，以及补充足够的优质蛋白能量提供了重要的来源。然而，近年来随着现代农业经济迅猛发展，农药作为不可或缺的农业生产资料和救灾物质，对防治有害生物、应对爆发性病虫灾害，保障农业发展具有重要作用。在浙江省，农药原药产量一直居于全国前列，产量达到全国总产量的10%，因受栽培条件、气候、作物布局等因素影响，该区域病虫害经常偏重发生，且发生范围广、程度重，对产量影响大，农药的用量也很大，2014年全省农药用量在五万吨以上，由于不合理使用，约有70%的农药散落到环境中，对土壤、地表水、地下水和农产品造成污染。农药中毒是仅次于酒精中毒和药物中毒的人体伤害中毒因素。有机磷农药在理论上被认为是易降解、不易生物富集、对生态影响较小的农药，曾一度被认为是有机氯农药的替代农药。而事实上，有机磷农药可以在生物体内与胆碱酯酶形成磷酰化胆碱酯酶，从而对生物体产生毒性。2010年年初轰动全国的“毒豇豆”事件，在豇豆中检出有机磷超标。在2014-2-27青岛连现三起韭菜中毒事件，确为农药中毒。在2014年初日本最大水产企业丸羽日朗旗下公司曝出食品农药污染，在生产的冷冻食品中检出农药马拉硫磷，致800多人中毒。毒死蜱是一种高效低毒的有机磷杀虫剂，被广泛用于一系列作物上，包括柑橘、苹果、樱桃、葡萄、花椰菜和芦笋等。自1965年开始使用以来，尤其是最近几年，毒死蜱已导致许多农场工人患病。另外，研究人员在水渠中也发现了毒死蜱的痕迹，威胁着鱼类的生存。监管人员表示，过度使用毒死蜱可导致靶标害虫产生抗药性，并且毒死蜱能够影响胎儿及儿童的大脑发育。毒死蜱和三唑磷虽为中等毒有机磷杀虫剂，但农药残留验证试验结果表明，毒死蜱即使按照正确的方法和剂量使用，仍存在农残超标的风险；根据大份额膳食数据短期膳食风险评估结果，三唑磷在结球甘蓝上使用对儿童、普通群体的风险不可接受。同时，近几年农产品质量安全例行监测发现，使用毒死蜱、三唑磷易造成蔬菜农残超标。所以，为更好地保障公众的生命健康，最大限度降低风险，农业部决定在蔬菜上逐步禁用这两种农药。国际上如日本就强化对中国产蔬菜中三唑磷、毒死蜱的监控检查。在2019年度的食品安全抽检中就存在火柑丙溴磷超标、茶叶中水胺硫磷超标的现象。

大量的化学农药物质因为使用和管理等问题进入到环境中，其归趋机制和生物学效应严重影响着人类生存环境。水产养殖业，严重依赖于水体环境，更是深受水环境污染物带来的被动影响。对渔业环境农药残留检测和影响评价研究，迫在眉睫，它是一项基础性和社会公益性研究任务。从本检测中心2009-2019年间的社会和政府委托的渔业污染事故鉴定工作看，每年均有多起水产品农药污染事故，主要是有机磷和菊酯类农药。对这些事故的鉴定主要是某一个点的样品分析，并没有形成一个区域农药残留状况的系统分析和水产品农药残留风险的追踪，且相应水体和底泥中有机磷残留检测的标准缺失，对渔业污染事故原因和鉴定的证据链分析不够明确，总体对渔业污染事故鉴定工作造成困扰。

在我省开展的浙江沿岸重要渔业水域生态环境监测和浙江省渔业水域环境监测工作仅是水质、沉积物常规参数的监测和生物重金属残留，没有农药残留的数据。目前，我国的渔业环境监测和水产品质量安全检测主要针对重金属、抗菌剂、抗生素、持久性杀虫剂等机污染物，而对有机磷残留的监控尚未启动，渔业环境中有机磷农药残留检测方法标准基本空白。因此，为了保护渔业生态环境，实施水产健康养殖，确保质量安全，积极应对国际贸易中的技术壁垒，对减少因此类药残引起的渔业经济损失，制定渔业环境中有机磷农药残留检测方法标准有重要的现实意义。

标准起草小组成员多年来一直关注各种类型农药的使用以及对环境的影响问题，先后承担了“农产品中农兽药的色谱与质谱仪仪器法高效确诊技术研发”、“浙江沿岸重要渔业水域生态环境监测”“浙江省典型养殖环境中有机磷、菊酯类农药残留对水产品质量安全影响及风险评价”等项目的研究工作，并修订实施了浙江省地方标准“渔业环境中三唑磷的测定”，通过研究积累了一定的水体和底泥中有机磷农药测定的相关经验。由于调查与有机磷农药相关的渔业水域污染事故和开展有机磷农药对环境生态效应的影响研究的需要，需要对水体和底泥中常见且残留量明显的29种有机磷的测定方法进行制定和规范。

（二）与有关的现行法律、法规和强制性标准的关系

环境介质中有机磷农药的残留直接影响水产品的品质，目前我国已经制定较全面的食品和农产品中有机磷农药的残留限值，但是环境介质中该类目标物的限值较少，具体见表1。

表1 一些标准限值

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 农药名称 | 标准限值 | 介质 | 标准号 |
| 甲基对硫磷 | 0.0005 mg/L | 淡水养殖用水 | NY/T 5361-2016 |
| 乐果 | 0.1 mg/L |
| 马拉硫磷 | 0.005 mg/L | 海、淡水 | GB11607-1989 |
| 乐果 | 0.1 mg/L |
| 马拉硫磷 | 0.25 mg/L | 饮用水 | GB 5749-2006 |
| 乐果 | 0.08 mg/L |
| 对硫磷 | 0.003 mg/L |
| 甲基对硫磷 | 0.02 mg/L |
| 有机磷农药（以P计） | 不得检出（一级标准） | 废水 | GB 8978-2002 |
| 0.5 mg/L（二级标准） |
| 0.5 mg/L（三级标准） |
| 乐果 | 不得检出（一级标准） | 废水 | GB 8978-2002 |
| 1.0 mg/L（二级标准） |
| 2.0 mg/L（三级标准） |
| 0.08 mg/L | 地表水 | GB 3838-2002 |
| 对硫磷 | 不得检出（一级标准） | 废水 | GB 8978-2002 |
| 1.0 mg/L（二级标准） |
| 2.0 mg/L（三级标准） |
| 0.003 mg/L | 地表水 | GB 3838-2002 |
| 甲基对硫磷 | 不得检出（一级标准） | 废水 | GB 8978-2002 |
| 1.0 mg/L（二级标准） |
| 2.0 mg/L（三级标准） |
| 0.005 mg/L | 地表水 | GB 3838-2002 |
| 马拉硫磷 | 不得检出（一级标准） | 废水 | GB 8978-2002 |
| 1.0 mg/L（二级标准） |
| 2.0 mg/L（三级标准） |
| 0.05 mg/L | 地表水 | GB 3838-2002 |
| 敌敌畏 | 0.05 mg/L | 地表水 | GB 3838-2002 |

我国已经制定较完备的食品、粮食、水果、蔬菜、动物肌肉、烟草、纺织品中有机磷的分析方法标准，见表2。所用的仪器包括气相色谱、气相色谱质谱、液相色谱和液相色谱质谱。在现有标准中，环境介质水体和底泥中有机磷农药的分析方法很少，基本以气相为主。《GB/T 5009.20-2003 食品中有机磷农药残留量的测定》本标准规定了水果、蔬菜、谷类中敌敌畏、速灭磷、久效磷、甲拌磷、巴胺磷、二嗪磷、乙嘧硫磷、甲基嘧啶磷、甲基对硫磷、稻瘟净、水胺硫磷、氧化喹硫磷、稻丰散、甲喹硫磷、克线磷、乙硫磷、乐果、喹硫磷、对硫磷、杀螟硫磷的残留量分析方法。《GB/T 14552-2003 水、土中有机磷农药测定的气相色谱法》本标准规定了地面水、地下水及土壤中速灭磷(mevinphos)、甲拌磷(phorate)、二嗪磷(diazinon)、异稻瘟净(iprObenfos)、甲基对硫磷(parathion-methyl)、杀螟硫磷(fenitrothion)、溴硫磷(bromophos)、水胺硫磷(isocarbophos)、稻丰散(phenthoate)杀扑磷等(methidathion)多组分残留量的气相色谱测定方法。《GB/T 13192-1991 水质 有机磷农药的测定 气相色谱法》本标准适用于地面水、地下水及工业废水中甲基对硫磷、对硫磷、马拉硫磷、乐果，敌敌畏、敌百虫的测定。《SL 739-2016 水质 有机磷农药的测定 固相萃取-气相色谱法》本标准规定了测定水中有机磷农药的固相萃取-气相色谱法，本标准适用于地表水、地下水及饮用水中敌敌畏、速灭磷、乐果、毒死婢、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷、稻丰散8种有机磷农药的测定。

表2 国内不同介质中农药的分析标准

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 标准 | 介质 | 目标物 |
| GB/T14552-2003（气相） | 水和土壤 | 甲拌磷等10种有机磷杀虫剂 |
| GB/T14550-93（气相） | 土壤 | 六六六和滴滴涕 |
| GB/T13192-91（气相） | 水 | 有机磷 |
| GB 5085.3-2007（气相、气质） | 浸出液 | 有机磷、有机氯 |
| GB/T5085.6-2007（气质） | 固废 | 有机磷和有机氯 |
| GB/T5750.9-2006（气相） | 生活饮用水 | 氨基甲酸酯、有机磷、有机氯和菊酯 |
| GB/T13595-2004 | 烟草及烟草制品 | 菊酯类、有机磷、含氮农药 |
| GB/T14553-2003（气相） | 粮食、水果和蔬菜 | 有机磷 |
| GB/T19426-2006（气质） | 蜂蜜、果汁和果酒 | 菊酯类、有机磷、氨基甲酸酯、有机氯、杂环类 |
| GB/T19648-2006（气质） | 水果和蔬菜 |
| GB/T19649-2006（气质） | 粮谷 |
| GB/T19650-2006（气质） | 动物肌肉 |
| GB/T20769-2008（液质） | 水果和蔬菜 |
| GB/T20770-2008（液质） | 粮谷 |
| GB/T20771-2008（液质） | 蜂蜜 |
| GB/T20772-2008（液质） | 动物肌肉 |
| GB/T23200-2008（气质） | 桑枝、金银花等 | 菊酯类、有机磷、氨基甲酸酯、有机氯、杂环类 |
| GB/T23201-2008（液质） | 桑枝、金银花等 |
| GB/T23202-2008（液质） | 食用菌 |
| GB/T23204-2008（气质） | 茶叶 |
| GB/T23205-2008（液质） | 茶叶 |
| GB/T23206-2008（液质） | 果蔬汁、果酒 |
| GB/T23207-2008（气质） | 河豚鱼、鳗鱼和对虾 |
| GB/T23208-2008（液质） | 河豚鱼、鳗鱼和对虾 |
| GB/T23210-2008（气质） | 牛奶和奶粉 |
| GB/T23211-2008（液质） | 牛奶和奶粉 |
| GB/T23214-2008（液质） | 饮用水 |
| GB/T23216-2008（气质） | 食用菌 | 菊酯类、有机磷、氨基甲酸酯、有机氯、杂环类 |
| GB/T2795-2008（气质） | 冻兔肉 | 有机磷和菊酯 |
| GB/T23376-2009（气质） | 茶叶 | 有机磷、有机氯和菊酯 |
| GB/T23744-2009（气质） | 饲料 | 氨基甲酸酯、有机磷、有机氯和菊酯 |
| GB/T5009.145-2003 | 植物性食品 | 有机磷和氨基甲酸酯 |
| GB/T5009.161-2003 | 动物性食品 | 有机磷 |
| GB/T5009.20-2003 | 食品 | 有机磷农药 |
| GB/T5009.207-2008 | 糙米 | 有机磷 |
| GB/T5009.218-2008 | 水果和蔬菜 | 氨基甲酸酯、有机磷、有机氯和菊酯 |

现行的国标、行标中关于水环境中有机磷农药残留的检测方法标准有：《GB/T 14552-2003 水、土中有机磷农药测定的气相色谱法》、《GB/T 13192-1991 水质 有机磷农药的测定 气相色谱法》和《SL 739-2016 水质 有机磷农药的测定 固相萃取-气相色谱法》。本标准与上述现行相关标准就适用范围、检测目标物、所用检测仪器、灵敏度等方面进行比较如表3所示：

表3本标准与现行相关标准的比较

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准名称 | 适用范围 | 检测目标物 | 所用检测仪器 | 灵敏度 |
| 1 | 渔业环境中有机磷农药多组分残留量测定气相色谱-串联质谱法 | 标准适用于渔业环境水体及底泥中29种有机磷农药多组分残留量的测定。 | 甲胺磷、敌敌畏、乙酰甲胺磷、氧化乐果、灭线磷、硫线磷、治螟磷、甲拌磷、乐果、特丁硫磷、地虫硫磷、磷胺、二嗪磷、甲基对硫磷、皮蝇磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、倍硫磷、毒死蜱、对硫磷、水胺硫磷、喹硫磷、杀扑磷、苯线磷、丙溴磷、三唑磷、亚胺硫磷、伏杀磷、蝇毒磷等29种有机磷农药 | 气相色谱质谱联用仪 | 水体中有机磷的定量限为0.003~0.02µg / L，底泥中有机磷的定量限为0.3~2.0 µg / kg |
| 2 | GB/T 14552-2003 水、土中有机磷农药测定的气相色谱法 | 标准适用于地面水、地下水及土壤中有机磷农药的残留量分析 | 速灭磷、甲拌磷、二嗪磷、异稻瘟净、甲基对硫磷、杀螟硫磷、溴硫磷、水胺硫磷(isocarbophos)、稻丰散和杀扑磷等10种有机磷农药 | 带氮磷检测器或火焰光度检测器的气相色谱仪 | 土壤0.4308×10-3~0.2860×10-2mg/kg；水体中0.8600×10-4~0.572×10-3mg/L。 |
| 3 | GB/T 13192-1991 水质 有机磷农药的测定 气相色谱法 | 标准适用于地面水、地下水及工业废水中有机磷的测定 | 甲基对硫磷、对硫磷、马拉硫磷、乐果、敌敌畏、敌百虫等5种有机磷 | 配备有火焰光度检测器的气相色谱仪 | 检出限水体中5.1×10-5~6.4×10-4mg/L。 |
| 4 | SL 739-2016 水质 有机磷农药的测定 固相萃取-气相色谱法 | 标准适用于地表水、地下水及饮用水中有机磷的测定 | 敌敌畏、速灭磷、乐果、毒死蜱、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷、稻丰散 | 具氮磷检测器的气相色谱仪 | 检出限敌敌畏1.32ng/L、速灭磷1.81ng/L、乐果2.79 ng/L、毒死蜱1.17 ng/L、甲基对硫磷1.21 ng/L、马拉硫磷1.08 ng/L、对硫磷1.16 ng/L、稻丰散1.02 ng/L、 |

本标准有如下的先进性和实用性：（1）检测目标物不同，本标准针对渔业环境常见的29种有机磷农药残留，一次性同时检测，较现行的部分有机磷类化合物方法标准，大大提高了检测效率；（2）标准的适用范围不同，适用于有机物含量较丰富的渔业环境（水体、底泥）：（3）本准确采用气相色谱质谱联用法检测方法定性准确，定量灵敏度高于现行标准。灵敏度优于GB/T 13192-1991气相色谱方法水中有机磷5x10-4~10-5的定量限，也优于GB/T 14552-2003中的定量限。未见底泥中有机磷类农药残留检测的国标和行标。综上所述，本标准的检测目标物均为渔业环境中常见的28种拟有机磷类农药，检测方法适用于富营养化程度高、有机质含量丰富的渔业环境，包括水体和底，和现行的国标、行标在标准的适用范围、检测目标物、检测方法方面存在实质上的不同，且检测灵敏度优于国标，具有较大的创新性和实用性。

**二、工作简况**

（一）任务来源

根据浙江省质量技术监督局关于下达2017年第二批浙江省地方标准制修订计划的函（浙质函〔2017〕88号），并依据浙江省质量技术监督局对浙江省地方标准制（修）订项目的招标采购【采购项目编号：ZJ-177857】结果，由浙江省海洋水产研究承担浙江省地方标准制（修）订项目ZJ-177857中渔业环境中有机磷农药多组分残留量测定 气相色谱-串联质谱法的标准制定。

（二）主要工作过程

第一阶段制定实施方案。查找国内外有关渔业环境中有机磷农药多组分残留量测定的标准和资料，成立标准起草小组，确立小组成员和各成员分工安排，并初步逐步完善起草小组拟采用的测定方法。因起草小组开展过农业部科技教育司项目“晋陕豫鲁片区典型化学物污染水产品质量安全综合防治技术研究”和浙江省科技厅院所项目“浙江省典型养殖环境中有机磷、菊酯类农药残留对水产品质量安全影响及风险评价”，在起草小组原有渔业环境中有机磷农药残留监测工作基础上，确定了标准适用的的范围，规范性应用文件等规范性一般要素和标准原理、试剂材料、仪器设备、试验步骤、数据处理和精密度等规范性技术要素，形成标准草案稿；

第二阶段完善检测方法。通过各种前处理方法和测定方法的分析测试比较，进行水体和底泥提取、净化及仪器分析条件的优化试验，从方法检出限、准确度和精密度等方面进行方法评价，确定了样品前处理方法和仪器分析条件，确定标准的分析测试最优方法；

第三阶段完成征求意见稿。根据前期工作所掌握的资料，完成标准的征求意见稿的编写；将标准编制说明和标准文本的征求意见稿向12家有关科研单位、大专院校、检测单位、管理单位的12位专家征求意见，共收回反馈意见12份，征询范围较广，符合《浙江省地方标准管理办法实施细则》的相关要求。具体的意见采纳情况见《征求意见汇总表》。根据各方面的意见补充开展工作，编写标准的送审稿；

第四阶段开展标准方法的验证。请中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所、浙江省舟山海洋生态环境监测站和舟山市渔业检验检测中心3家单位进行标准方法验证工作，并形成验证报告。

第五阶段召开标准审定会，对标准进行审定。根据《浙江省地方标准管理办法》，由浙江省市场监督管理局、浙江省农业农村厅共同组织的省地方标准的评审。根据评审意见对标准送审稿进行修改，并根据GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和和起草规则》、GB 20001.4-2015 《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》要求修改完善，尽快形成报批稿，作为推荐性标准，经浙江省农业农村厅审核后，报浙江省市场监督管理局批准发布。

（三）主要起草人及其承担的任务

孙秀梅：项目主持人，负责制定实施方案，方法开发；

郭远明：项目执行负责人，负责项目的具体实施工作，，专家意见征求；

李铁军：参加者，实验室间方法比对；

金衍健：参加者，负责水体前处理方法优化，起草标准征求意见稿和标准的编制说明；

郝青：参加者，负责底泥前处理方法和检测方法优化，起草标准征求意见稿和标准的编制说明；

胡红美：参加者，建立检测方法，起草标准送审稿和标准的编制说明送审稿；

尤炬炬：参加者，收集资料参与标准送审和专家意见征求。

**三、标准编制原则和确定标准主要内容的依据**

1. 标准编制原则

标准制定的原则是：首先尽可能快速、简单、有效地对水体、底泥和生物体中多种有机磷农药残留量进快速准确的进行定量分析，保证标准的适用性、先进性、统一性和协调性，并且与国际标准和国外先进标准接轨。其次编制过程中要注意符合法律法规的规定以及与相关标准协调，避免与法律法规、相关标准之间出现矛盾，给标准的实施造成困难。 制定标准时要以满足实际需要出发，不要一味地追求高性能、高指标，避免造成经济浪费。标准编制小组查找了相关有机磷农药的性质和测定方法及其发展历史，通过大量的试验，考察了水体、底泥和生物体中有机磷残留量测定的精密度、准确度、检出限、检测范围等，并写入了标准；最后格式上按照标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则GB/T 1.1-2020的规定进行编写。

（二）标准主要内容的确定依据

1 标准适用范围的说明

本标准适用于渔业环境水体及底泥中甲胺磷、敌敌畏、乙酰甲胺磷、氧化乐果、灭线磷、硫线磷、治螟磷、甲拌磷、乐果、特丁硫磷、地虫硫磷、磷胺、二嗪磷、甲基对硫磷、皮蝇　磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、倍硫磷、毒死蜱、对硫磷、水胺硫磷、喹硫磷、杀扑磷、苯线磷、丙溴磷、三唑磷、亚胺硫磷、伏杀磷、蝇毒磷等29种有机磷农药残留量的测定。

2 方法原理

水体中残留的有机磷农药经正己烷和二氯甲烷提取，PSA-硅胶固相萃取柱净化；底泥中残留的有机磷农药残留经正己烷-乙酸乙酯混合溶剂超声提取，铜粉除去硫化物，PSA-硅胶固相萃取柱净化。气相色谱-质谱/质谱仪测定，外标法定量。

3 样品的制备与保存

样品采集、贮存和运输按照GB 17378.3、SC/T 9102.3、HJ493执行。水体样品采集以棕色磨口玻璃瓶封装后4℃冷藏保存，24 h内完成样品萃取；在采集与保存过程中，应防止样品受到污染或发生残留物含量的变化，提取液在5 d内完成分析测定。底泥样品采集后剔除砾石和杂物，混合均匀，于棕色玻璃瓶中4 ℃冷藏保存，保存时间7 d；在采集与保存过程中，应防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。提取液在5 d内完成分析测定。按照GB17378.5进行底泥样品含水率测定。

4 方法主要参数及试验条件的确定依据

4.1 提取与净化条件的确定

4.1.1 溶剂的的确定

有机磷农药的提取包括萃取和净化等步骤。萃取剂的选择较为重要，色谱分析中萃取剂的选择考虑因素有：萃取剂是否会与被测物发生反应；欲分析农药的极性；在不同溶剂中农药的溶解性；欲提取的样品类型；溶剂的毒性、挥发性、纯度、价格等。由于28种有机磷农药极性强弱不一，所已本次实验选择了正己烷、二氯甲烷、丙酮、乙腈和乙酸乙酯等不同极性溶剂进行提取实验。

水体中有机磷提取溶剂确定。因丙酮、乙腈和乙酸乙酯等在水体中溶解度较大，无法进行液液萃取。所以水体中有机磷采取先二氯甲烷提取，再加入20毫升正己烷溶剂进行二次提取，或者以其混合溶液提取，将提取液合并浓缩至干，以1毫升正己烷定容，供GC-MS/MS分析检测，有机磷各组分理论加标浓度为0.5μg / L，以加标回收率考察提取效果，结果如表4所示，回收率在71.14%-110.06%之间，回收率较好，能满足分析的需要。

表4 二氯甲烷和正己烷对水体中有机磷的提取效率

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 化合物 | 测定值 (μg / L) | 平均回收率% | 相对标准偏差% |
| 甲胺磷 | 0.4450 | 0.4043 | 0.4066 | 0.4231 | 0.4268 | 0.4209 | 84.22  | 2.97  |
| 敌敌畏 | 0.4291 | 0.4103 | 0.3921 | 0.4073 | 0.3628 | 0.3564 | 78.60 | 7.25  |
| 乙酰甲胺磷 | 0.4135 | 0.4032 | 0.4203 | 0.3917 | 0.4257 | 0.4346 | 82.96  | 3.11  |
| 氧化乐果 | 0.3939 | 0.3936 | 0.4147 | 0.3721 | 0.4161 | 0.4291 | 80.64  | 4.11  |
| 灭线磷 | 0.4333 | 0.4279 | 0.4212 | 0.4114 | 0.4504 | 0.4355 | 85.98  | 2.66  |
| 硫线磷 | 0.4395 | 0.4476 | 0.4231 | 0.4177 | 0.4701 | 0.4374 | 87.84  | 3.75  |
| 治螟磷 | 0.4237 | 0.4408 | 0.4082 | 0.4018 | 0.4633 | 0.4225 | 85.34  | 4.50  |
| 甲拌磷 | 0.4431 | 0.4400 | 0.4284 | 0.4213 | 0.4625 | 0.4427 | 87.93  | 2.84  |
| 乐果 | 0.3720 | 0.3596 | 0.3661 | 0.3502 | 0.3821 | 0.3804 | 73.67  | 2.47  |
| 特丁硫磷 | 0.4448 | 0.4185 | 0.4229 | 0.4230 | 0.4410 | 0.4373 | 86.24  | 2.22  |
| 地虫硫磷 | 0.4429 | 0.4425 | 0.4211 | 0.4210 | 0.4650 | 0.4355 | 87.60  | 3.29  |
| 二嗪磷 | 0.4466 | 0.4405 | 0.4257 | 0.4247 | 0.4630 | 0.4401 | 88.01  | 2.84  |
| 磷胺 | 0.377 | 0.3698 | 0.3729 | 0.3552 | 0.3623 | 0.3573 | 71.14  | 2.71  |
| 甲基对硫磷 | 0.5031 | 0.4962 | 0.4928 | 0.4813 | 0.5187 | 0.5071 | 99.97  | 2.57  |
| 皮蝇磷 | 0.4237 | 0.4408 | 0.4082 | 0.4018 | 0.4633 | 0.4225 | 85.34  | 4.50  |
| 杀螟硫磷 | 0.4935 | 0.4660 | 0.4690 | 0.4717 | 0.4885 | 0.4834 | 95.73  | 2.27  |
| 马拉硫磷 | 0.4711 | 0.4646 | 0.4395 | 0.4493 | 0.4871 | 0.4539 | 92.18  | 3.40  |
| 倍硫磷 | 0.3319 | 0.3037 | 0.3474 | 0.3100 | 0.3262 | 0.3617 | 73.15  | 2.41  |
| 毒死蜱 | 0.4427 | 0.4571 | 0.4227 | 0.4209 | 0.4796 | 0.4371 | 88.66  | 4.45  |
| 对硫磷 | 0.4427 | 0.4571 | 0.4227 | 0.4209 | 0.4796 | 0.4371 | 88.66  | 4.45  |
| 水胺硫磷 | 0.4524 | 0.4121 | 0.4110 | 0.4305 | 0.4346 | 0.4253 | 85.52  | 3.09  |
| 喹硫磷 | 0.4678 | 0.4871 | 0.4553 | 0.4460 | 0.5096 | 0.4696 | 94.51  | 4.58  |
| 杀扑磷 | 0.4576 | 0.4584 | 0.4335 | 0.4357 | 0.4809 | 0.4478 | 90.46  | 3.50  |
| 苯线磷 | 0.3769 | 0.3837 | 0.4196 | 0.3551 | 0.4062 | 0.4340 | 79.18  | 5.86  |
| 丙溴磷 | 0.5383 | 0.5749 | 0.5303 | 0.5164 | 0.5974 | 0.5446 | 110.06  | 6.03  |
| 三唑磷 | 0.4668 | 0.4649 | 0.4501 | 0.4450 | 0.4874 | 0.4644 | 92.62  | 2.98  |
| 亚胺硫磷 | 0.4645 | 0.4542 | 0.4448 | 0.4427 | 0.4767 | 0.4592 | 91.40  | 2.55  |
| 伏杀磷 | 0.4719 | 0.4689 | 0.4510 | 0.4501 | 0.4914 | 0.4654 | 93.28  | 3.05  |
| 蝇毒磷 | 0.4818 | 0.4467 | 0.4418 | 0.4600 | 0.4692 | 0.4562 | 91.85  | 2.94  |

底泥或沉积物中有机磷农药残留提取溶剂确定。因29种有机磷的稳定性不一样，采取以湿样进行提取，减少化合物在制干样中损失。同时按照GB17378.5进行湿样的含水率测定。因为湿样中含有大约30%-60%的水，假如使用亲水性有机溶剂（丙酮、乙腈和乙酸乙酯）或者疏水性和亲水性有机溶剂按比例进行提取，涡旋震荡时就能充分的接触；假如用非极性疏水性有机溶剂（正己烷）提取，会出现排斥现象。本次考察的有机溶剂有丙酮、正己烷、乙酸乙酯等的单独使用和组合使用，有机磷各组分理论加标浓度为20µg/kg。回收率和RSD结果如表5，正己烷和乙酸乙酯的结果相对最好，基线更稳定，回收率更高，回收率在73 % - 113 %之间，且RSD值较小。所以本次实验结合操作步骤繁简及提取效率，选择乙酸乙酯和正己烷共同进行底泥中有机磷的提取。

表5 不同溶剂对底泥中有机磷的提取效率

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 正己烷 | 正己烷+丙酮（1+1） | 正己烷+乙酸乙酯（1+1） |
| 化合物 | 平均浓度(µg/kg) | 回收率 | RSD | 平均浓度(µg/kg) | 回收率 | RSD | 平均浓度(µg/kg) | 回收率 | RSD |
| 甲胺磷 | 15.85 | 79% | 4.70% | 14.30 | 72% | 5.60% | 17.26 | 86% | 9.60% |
| 敌敌畏 | 14.66 | 73% | 2.90% | 14.72 | 74% | 3.40% | 14.87 | 74% | 1.20% |
| 乙酰甲胺磷 | 13.37 | 67% | 1.30% | 11.17 | 56% | 2.10% | 14.56 | 73% | 4.70% |
| 氧化乐果 | 16.28 | 81% | 4.10% | 16.26 | 81% | 1.70% | 16.68 | 83% | 7.30% |
| 灭线磷 | 15.36 | 77% | 3.77% | 14.62 | 73% | 3.39% | 17.48 | 87% | 2.33% |
| 硫线磷 | 15.75 | 79% | 4.57% | 15.15 | 76% | 2.77% | 17.26 | 86% | 1.32% |
| 治螟磷 | 15.22 | 76% | 3.20% | 14.94 | 75% | 3.40% | 17.05 | 85% | 4.40% |
| 甲拌磷 | 12.13 | 61% | 0.09% | 9.58 | 48% | 4.29% | 14.72 | 73% | 3.27% |
| 乐果 | 15.19 | 76% | 4.10% | 14.13 | 71% | 6.30% | 15.68 | 78% | 6.60% |
| 特丁硫磷 | 14.47 | 72% | 7.91% | 11.74 | 59% | 2.07% | 15.75 | 79% | 3.60% |
| 地虫硫磷 | 15.72 | 79% | 4.82% | 14.83 | 74% | 2.19% | 16.82 | 84% | 0.39% |
| 二嗪磷 | 17.12 | 86% | 3.38% | 16.25 | 81% | 1.63% | 17.94 | 90% | 1.57% |
| 磷胺 | 16.80 | 84% | 9.70% | 15.17 | 76% | 12.40% | 17.10 | 85% | 2.10% |
| 甲基对硫磷 | 15.72 | 79% | 4.39% | 14.84 | 74% | 2.38% | 16.96 | 85% | 1.17% |
| 皮蝇磷 | 16.06 | 80% | 5.11% | 14.69 | 73% | 1.59% | 16.92 | 85% | 0.51% |
| 杀螟硫磷 | 18.36 | 92% | 5.41% | 17.12 | 86% | 1.95% | 22.58 | 113% | 2.21% |
| 马拉硫磷 | 17.46 | 87% | 1.27% | 16.21 | 81% | 1.16% | 18.07 | 90% | 1.37% |
| 倍硫磷 | 12.93 | 65% | 8.09% | 9.64 | 48% | 2.81% | 14.37 | 72% | 2.90% |
| 毒死蜱 | 12.92 | 65% | 4.04% | 9.84 | 49% | 6.74% | 14.21 | 71% | 3.29% |
| 对硫磷 | 17.42 | 87% | 4.04% | 16.86 | 84% | 6.74% | 19.37 | 97% | 3.29% |
| 水胺硫磷 | 14.77 | 74% | 3.94% | 11.53 | 58% | 8.40% | 15.78 | 79% | 5.12% |
| 喹硫磷 | 17.39 | 87% | 3.04% | 16.53 | 83% | 1.15% | 18.26 | 91% | 0.78% |
| 杀扑磷 | 16.62 | 83% | 2.46% | 15.13 | 76% | 5.42% | 18.79 | 94% | 1.89% |
| 苯线磷 | 15.38 | 77% | 5.80% | 14.79 | 74% | 8.20% | 15.90 | 79% | 6.40% |
| 丙溴磷 | 16.80 | 84% | 6.40% | 15.76 | 79% | 1.95% | 17.38 | 87% | 1.89% |
| 三唑磷 | 16.84 | 84% | 4.30% | 15.20 | 76% | 9.40% | 18.36 | 92% | 0.80% |
| 亚胺硫磷 | 13.82 | 69% | 5.60% | 10.56 | 53% | 4.20% | 17.14 | 86% | 2.60% |
| 伏杀磷 | 17.89 | 89% | 5.41% | 17.16 | 86% | 4.79% | 16.11 | 81% | 0.82% |
| 蝇毒磷 | 13.99 | 70% | 5.53% | 15.21 | 76% | 12.64% | 14.33 | 72% | 4.97% |

4.1.2固相萃取净化条件的选择

经过提取过程的样品中含有较多的杂质，成分也比较复杂，需要进一步对样品进行净化处理。对于环境样品、水产品的净化处理，常用的方法是固相萃取柱净化法。养殖水体中由于藻类和饵料残渣等有机物质丰富，提取时基质较为复杂；底泥样品基质则更为复杂，所以选择合适的固相萃取柱净化试样，减少对仪器的污染和检测物质的干扰是十分有必要的。尤其是底泥样品，在前处理过程中通常加入活化铜粉脱硫。PSA可去除各种糖类、脂肪酸、有机酸、酚类和亲脂性色素等极性物质，并能螯合大多数金属离子。在农残检测中，使用的固相萃取柱大多是佛罗里硅土柱、硅胶柱和氧化铝柱。本次实验对比了同等容量的三种柱子在相似的净化条件下，对试样中杂质的去除效率及29种有机磷的回收率。结果表明硅胶固相萃取柱效果最好，加入0.5g PSA，可以更好的净化样品中的杂质。

本实验采用将一定量标准溶液加到固相萃取柱上，以正己烷、正己烷 + 乙酸乙酯（1 + 1）、正己烷 + 二氯甲烷（1 + 1）、正己烷 + 乙酸乙酯 + 丙酮（8 + 1 + 1）各5 mL洗脱，每5 mL单独收集进样。结果显示：正己烷 + 二氯甲烷（1 + 1）洗脱时，杂质流出较多。正己烷、正己烷 + 乙酸乙酯（1 + 1）洗脱时，部分有机磷不能被洗脱。正己烷 + 乙酸乙酯 + 丙酮（8 + 1 + 1）洗脱10 mL后几乎无目标化合物被检出，各目标化合物回收率最好，因此净化时，选用10 mL正已烷-乙酸乙酯-丙酮洗脱（8 + 1 + 1）作为洗脱溶剂，收集全部洗脱剂，氮吹后重新以正己烷定容至1 mL，以气相色谱串联质谱分析。

4.1.3 提取液浓缩方式的选择

所测的29种有机磷沸点差距较大，实验结果表明，氮吹浓缩和旋蒸浓缩，其回收率均满足检测要求，且溶剂体积较大时，旋转蒸发浓缩的速度相对更快，且具有环保的优势，一次大体积溶剂适合采用旋转蒸发的方式进行浓缩；体积小时，采用氮吹浓缩方式。

4.1.4 盐度、有机碳和硫化物对有机磷提取效率的影响

取500 mL空白水样，分别添加0 g、1 g、5 g、10 g氯化钠，每个添加水平做三个平行，向其中添加有机磷使用溶液(1.0μg/mL)10 μL，以二氯甲烷和正己烷提取，实验结果表明，盐的含量在0～10 g，对有机磷的提取效率基本上无影响。

取系列标准海水，盐度分别为2、5、20、30、35、40，每个添加水平做三个平行，向其中添加有机磷使用溶液(1.0μg/mL)10 μL，以二氯甲烷和正己烷提取，实验结果显示，在盐度2～40范围内，对有机磷的提取效率无显著影响。

取二种类型泥样，淡水养殖底泥和海水养殖底泥，分别测定其有机碳含量。并进行正己烷-乙酸乙酯提取，将提取液分成二等份，氮吹干，依次向其中添加适量标准工作溶液并用正己烷定容至1 mL，得到浓度分别为10 μg / L、20 μg / L、50 μg / L、100 μg / L的基质标准工作溶液。两条不同的基质标准工作溶液的相关参数见表6。从表中可以看出，不除杂时，不同有机碳含量的基质对三唑磷的定量存在一定的基质效应。

表6不同基质标准曲线的相关参数

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 类别 | 有机碳含量（%） | 线性方程斜率K | 相关系数R2 |
| 淡水养殖底泥 | 1.340 | 0.64187 | 0.99928 |
| 海水养殖底泥 | 0.630 | 0.60735 | 0.99976 |
| 标准工作溶液曲线 | / | 0.52184 | 0.99965 |

取淡水养殖底泥样10 g，用乙酸乙酯和正己烷提取后，将提取液分成2组，每组做三个平行样，一组氮吹至干，加入1.00 μg/mL的混合标准储备溶液50 μL，用正己烷定容至1 mL，得到理论浓度为50 μg / L的溶液；另一组加入活化铜粉脱硫，并经过硅胶固相萃取柱净化后，氮吹至干，加入同样量的有机磷标准溶液。分别进行仪器检测，用标准工作溶液曲线定量，所得谱图各化合物保留时间偏移交大，且对离子源污染较大，三次进样后化合物信号可下降50%。

4.1.5前处理方法小结

水体：摇匀并准确量取500mL试样于1 L分液漏斗中，加入20 mL二氯甲烷，振荡摇匀2 min（注意放气），静置，下层有机相过无水硫酸钠柱，收集于旋蒸瓶中；用20 mL正己烷）重复提取样品一次，静置分层后收集正己烷相过无水硫酸钠柱，与二氯甲烷相合并。用10 mL正己烷淋洗无水硫酸钠柱，收集淋洗液于旋蒸瓶。提取液于40 ℃水浴中旋转蒸发至近干，加入2 mL正己烷溶出提取物，待净化。

底泥：称取试样5g（精确到0.01 g）于50 mL具塞离心管中，加20 mL正已烷-乙酸乙酯混合液，涡旋混合，浸泡30mim，超声萃取30 min；5000 r/min离心5 min，上层有机相过无水硫酸钠柱收集于旋蒸瓶中；再加入20 mL正已烷-乙酸乙酯混合液，重复提取1次, 合并有机相。

净化：底泥样品向提取液中中加入适量铜粉，充分涡旋混合脱硫，静置1 - 2 h，期间多次充分涡旋后进行固相萃取柱净化。将PSA-硅胶固相萃取柱（在硅胶固相萃取柱上加0.5g的PSA填料）用5 mL 正已烷预淋洗，弃去淋洗液；待正己烷液面与萃取柱填料相平时，将提取液全部转移至萃取柱上，并用3 mL正已烷分3次洗涤旋蒸瓶，洗涤液并入萃取柱中；用10 mL正已烷-乙酸乙酯-丙酮洗脱，收集上述洗脱液至离心管中，氮吹至近干，用正己烷溶解并定容至1.0 mL，充分涡旋后过有机滤膜转移至进样小瓶中，供气相色谱-串联质谱分析。

4.2色谱质谱条件的选择

色谱条件的选择是方法开发的关键，毛细管色谱柱的固定液、柱长、内径、膜厚等参数均会对测定结果产生影响。对固定液选择，即选择适合于被测组分的分配系数，也即不同极性的选择。非极性毛细管柱一般具有明显的稳定性、高使用温度、良好的色谱峰形等有利因素，而且极性小的柱子固定相流失低，因此它们可以保证较低的检测基线和噪声水平，适用于大多数化合物的检测，通常做农药分析方法确证时，选用- 5MS和 - 1701 / - 35的色谱柱；对于柱内径，一般使用标准孔径（内径为0.2～0.35 mm）的柱子；对于膜厚，应尽量选择柱流失少的柱子如弱极性色谱柱。基于上述因素，一般对于中等挥发性物质，优先选择的色谱柱应该是：固定相为甲基硅烷或 5 %苯基-95 %甲基硅烷的色谱柱；长度为25～30 m；内径为0.2～0.32 mm；膜厚为0.1～0.5 µm。在气相色谱质谱分析中选择可以选择 - 5或 - 35的MS柱，以减少柱流失，本次选择商品毛细管色谱柱DB - 5 MS毛细管色谱柱（30 m x 0.32 mm x 0.25 µm）。

经过对文献的查阅及结合本实验室仪器情况，对29种有机磷检测的进样口温度选为270 oC。样品在毛细管气相色谱柱中分离后经过接口进入质谱离子源。传输线的温度设得不当，会产生冷凝或热分解，导致灵敏度、再现性下降。故接口的温度要设定在不使被测组分冷凝同时也不致发生热分解。一般情况下，接口温度设定比进样口温度略高或相当。本标准中传输线温度为300 oC，与进样口温度略高。

升温程序的选择，因为几种有机磷沸点不同，选择梯度升温的方式使其顺序出峰，根据出峰快慢，调整升温速率，使每个目标化合物峰分离良好，峰形完整。用DB - 5 MS（30 m x 0.32 mm x 0.25 µm）的柱子，为保证所有有机磷出峰后，柱子里其他杂质也能出来，柱后时间5min，使最终分离效果好，无干扰，污染降到最低。升温程序初始温度70℃，保持1 min；以20 ℃/min升至200 ℃，保持4min；再以15 ℃/min 升至250 ℃，保持1min；然后以10℃/min 升至280℃，保持2min。在此条件下，29种有机磷的响应和峰形达到最佳。其分离效果达到检验要求（详见图1）。

图1 29种有机磷农药标准溶液的总离子流色谱图（5µg/L）；

1. 甲胺磷，2. 敌敌畏，3. 乙酰甲胺磷，4. 氧化乐果，5. 灭线磷，6. 硫线磷，7. 治螟磷，8. 甲拌磷，9. 乐果，10. 特丁硫磷，11. 地虫硫磷，12. 二嗪磷，13. 磷胺， 14. 甲基对硫磷，15. 皮蝇　磷，16. 杀螟硫磷，17. 马拉硫磷，18. 倍硫磷，19. 毒死蜱，20.对硫磷，21. 水胺硫磷，22. 喹硫磷，23. 杀扑磷，24. 苯线磷，25. 丙溴磷，26. 三唑磷，27. 亚胺硫磷，28. 伏杀磷，29. 蝇毒磷

对29种农药的前级离子、产物离子、碰撞能量等一系列质谱参数进行了优化。首先选择前级离子，对每一种农药以适量的浓度进行全扫描，并从一级质谱图中选择适当的离子作为前级离子；其次选择产物离子，对选定的前级离子用产物离子扫描的方式确定二级质谱图，从中选择适宜的离子作为产物离子；经优化的气相色谱质谱条件分析得到28种有机磷的均得到较好的分离如图1所示。对每一组前级离子/产物离子分别选择不同的碰撞能量进行扫描，最终获得MRM扫描的监测离子如表7 所示。

表7 29种有机磷农药的保留时间、CAS、定性离子对、定量离子对及碰撞能量

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 中文名称 | 英文名称 | CAS | 保留时间/min | 定量离子/（m/z） | 碰撞能量/eV | 定性离子/（m/z） | 碰撞能量/eV | 定量限LOQ/(μg/L)/水体 | 定量限LOQ/(μg/kg)/底泥 |
| 1 | 甲胺磷 | Methamidophos | 10265-92-6 | 5.746 | 141/95 | 5 | 95/79 | 10 | 0.015 | 1.5 |
| 2 | 敌敌畏 | Dichlorvos | 62-73-7 | 5.881 | 109/79 | 5 | 184.9/93 | 10 | 0.005 | 0.5 |
| 3 | 乙酰甲胺磷 | Acephlate | 30560-19-1 | 7.763 | 136/94 | 10 | 142/96 | 5 | 0.02 | 2.0 |
| 4 | 氧化乐果 | Omethoate | 1113-02-6 | 10.198 | 155.9/110 | 5 | 109.9/79 | 10 | 0.003 | 0.3 |
| 5 | 灭线磷 | Ethoprophos | 13194-48-4 | 10.944 | 157.9/97 | 15 | 157.9/114 | 5 | 0.007 | 0.7 |
| 6 | 硫线磷 | Cadusafos | 95465-99-9 | 11.944 | 158.8/97 | 15 | 158.8/131 | 5 | 0.005 | 0.5 |
| 7 | 治螟磷 | Sulfotep | 3689-24-5 | 12.027 | 237.8/145.9 | 10 | 201.8/145.9 | 10 | 0.005 | 0.5 |
| 8 | 甲拌磷 | Phorate | 298-02-2 | 12.198 | 121/65 | 10 | 121/47 | 30 | 0.013 | 1.3 |
| 9 | 乐果 | Dimethoate | 60-51-5 | 12.977 | 86.9/46 | 15 | 92.9/63 | 10 | 0.011 | 1.1 |
| 10 | 特丁硫磷 | Terbufos | 13071-79-9 | 14.075 | 203.9/129 | 20 | 203.9/175 | 10 | 0.006 | 0.6 |
| 11 | 地虫硫磷 | Fonofos | 944-22-9 | 14.191 | 136.9/109 | 5 | 108.9/80.9 | 5 | 0.004 | 0.4 |
| 12 | 二嗪磷 | Diazinon | [333-41-5](https://www.chemicalbook.com/CAS_333-41-5.htm) | 14.745 | 137.1/84 | 20 | 137.1/54 | 10 | 0.011 | 1.1 |
| 13 | 磷胺 | PhosphamidonⅠ | 13171-21-6 | 16.551 | 127/109 | 15 | 127/95 | 10 | 0.009 | 0.9 |
| 14 | 甲基对硫磷 | Parathion-methyl | 298-00-0 | 16.982 | 262.9/109 | 10 | 125/47 | 10 | 0.015 | 1.5 |
| 15 | 皮蝇磷 | Ronnel | 299-84-3 | 17.72 | 285/269.9 | 15 | 286.9/272 | 15 | 0.012 | 1.2 |
| 16 | 杀螟硫磷 | Fenitrothion | 122-14-5 | 18.482 | 125.1/79 | 5 | 125.1/47 | 15 | 0.015 | 1.5 |
| 17 | 马拉硫磷 | Malathion | 121-75-5 | 19.163 | 126.9/99 | 5 | 172.9/99 | 15 | 0.005 | 0.5 |
| 18 | 倍硫磷 | Fenthion | 55-38-9 | 19.537 | 278/109 | 15 | 124.9/47 | 10 | 0.01 | 1.0 |
| 19 | 毒死蜱 | Chlorpyrifos | 2921-88-2 | 19.642 | 196.9/169 | 15 | 198.9/171 | 15 | 0.005 | 0.5 |
| 20 | 对硫磷 | Parathion | 56-38-2 | 19.696 | 138.9/109 | 5 | 290.9/109 | 10 | 0.006 | 0.6 |
| 21 | 水胺硫磷 | Isocarbophos | 24353-61-5 | 20.062 | 135.9/108 | 15 | 120/92 | 10 | 0.006 | 0.6 |
| 22 | 喹硫磷 | Quinalphos | 13593-03-8 | 22.109 | 146/118 | 10 | 146/91 | 30 | 0.005 | 0.5 |
| 23 | 杀扑磷 | Methidathion | 950-37-8 | 22.732 | 144.9/85 | 5 | 144.9/58.1 | 15 | 0.004 | 0.4 |
| 24 | 苯线磷 | Fenamiphos | 22224-92-6 | 23.963 | 154/139 | 10 | 217/202.1 | 10 | 0.017 | 1.7 |
| 25 | 丙溴磷 | Profenofos | 41198-08-7 | 24.281 | 207.9/63 | 30 | 338.8/268.7 | 15 | 0.013 | 1.3 |
| 26 | 三唑磷 | Triazophos | 24017-47-8 | 26.789 | 161.2/134.2 | 5 | 161.2/106.1 | 10 | 0.006 | 0.6 |
| 27 | 亚胺硫磷 | Phosmet | 732-11-6 | 28.838 | 160/133.1 | 10 | 160/77.1 | 20 | 0.003 | 0.3 |
| 28 | 伏杀磷 | Phosalone | 2310-17-0 | 29.999 | 182/111 | 15 | 182/102.1 | 15 | 0.003 | 0.3 |
| 29 | 蝇毒磷 | Coumaphos | 56-72-4 | 31.985 | 210/182 | 10 | 361.9/109 | 15 | 0.009 | 0.9 |

4.4有机磷含量计算

4.4.1水体中有机磷的含量按公式（1）计算，结果保留三位有效数字。

  (1)

式中：

*CS*—样品中有机磷各组分含量，μg/L；

*C*—从标准曲线得对应的有机磷浓度，μg/L；

*V*—样品定容体积，mL；

*VS*—样品取样体积，mL。

4.4.2底泥中有机磷的含量按公式（2）计算，结果保留三位有效数字。

  (2)

式中：

*CS*——底泥干样中有机磷各组分含量，μg/kg，干重；

*C*——从标准曲线得对应的有机磷浓度，μg/L；

*V*——样品定容体积，mL；

*m—*—样品质量，g；

W——含水率，%。

5 方法评价

5.1 方法准确度和精密度

本方法以海水、淡水、海水底泥和淡水底泥为测定样品，采用标准添加法分别进行加标回收和精密度实验，以考察方法的准确度和精密度。各基质加标色谱图如图2、图3、图4、图5所示。水样中选择0.10 μg / L**、**0.50 μg / L和1.0 μg / L三个添加水平，测定其回收率并计算相对标准偏差。底泥中选择2.0 μg / kg**、**10.0 μg / kg和20.0 μg / kg三个添加水平，测定其回收率并计算相对标准偏差，实验结果见表8、表9。从表中可知，不同浓度的添加水平下，样品的回收率在72.94 % - 115.9 %之间，相对标准偏差在15 %以下。从试验结果可以看出，该方法的准确度和精密度可以满足水体和底泥29种有机磷农药的气相色谱串联质谱法检测要求。

图2 淡水中29种有机磷农药加标的总离子流色谱图（0.1µg/L）；

1. 甲胺磷，2. 敌敌畏，3. 乙酰甲胺磷，4. 氧化乐果，5. 灭线磷，6. 硫线磷，7. 治螟磷，8. 甲拌磷，9. 乐果，10. 特丁硫磷，11. 地虫硫磷，12. 二嗪磷，13. 磷胺， 14. 甲基对硫磷，15. 皮蝇　磷，16. 杀螟硫磷，17. 马拉硫磷，18. 倍硫磷，19. 毒死蜱，20.对硫磷，21. 水胺硫磷，22. 喹硫磷，23. 杀扑磷，24. 苯线磷，25. 丙溴磷，26. 三唑磷，27. 亚胺硫磷，28. 伏杀磷，29. 蝇毒磷

图3 海水中29种有机磷农药加标的总离子流色谱图（0.1µg/L）；

1. 甲胺磷，2. 敌敌畏，3. 乙酰甲胺磷，4. 氧化乐果，5. 灭线磷，6. 硫线磷，7. 治螟磷，8. 甲拌磷，9. 乐果，10. 特丁硫磷，11. 地虫硫磷，12. 二嗪磷，13. 磷胺， 14. 甲基对硫磷，15. 皮蝇　磷，16. 杀螟硫磷，17. 马拉硫磷，18. 倍硫磷，19. 毒死蜱，20.对硫磷，21. 水胺硫磷，22. 喹硫磷，23. 杀扑磷，24. 苯线磷，25. 丙溴磷，26. 三唑磷，27. 亚胺硫磷，28. 伏杀磷，29. 蝇毒磷

图4 淡水底泥中29种有机磷农药加标的总离子流色谱图（10µg/kg）；

1. 甲胺磷，2. 敌敌畏，3. 乙酰甲胺磷，4. 氧化乐果，5. 灭线磷，6. 硫线磷，7. 治螟磷，8. 甲拌磷，9. 乐果，10. 特丁硫磷，11. 地虫硫磷，12. 二嗪磷，13. 磷胺， 14. 甲基对硫磷，15. 皮蝇　磷，16. 杀螟硫磷，17. 马拉硫磷，18. 倍硫磷，19. 毒死蜱，20.对硫磷，21. 水胺硫磷，22. 喹硫磷，23. 杀扑磷，24. 苯线磷，25. 丙溴磷，26. 三唑磷，27. 亚胺硫磷，28. 伏杀磷，29. 蝇毒磷

图5 海水底泥中29种有机磷农药加标的总离子流色谱图（5µg/kg）；

1. 甲胺磷，2. 敌敌畏，3. 乙酰甲胺磷，4. 氧化乐果，5. 灭线磷，6. 硫线磷，7. 治螟磷，8. 甲拌磷，9. 乐果，10. 特丁硫磷，11. 地虫硫磷，12. 二嗪磷，13. 磷胺， 14. 甲基对硫磷，15. 皮蝇　磷，16. 杀螟硫磷，17. 马拉硫磷，18. 倍硫磷，19. 毒死蜱，20.对硫磷，21. 水胺硫磷，22. 喹硫磷，23. 杀扑磷，24. 苯线磷，25. 丙溴磷，26. 三唑磷，27. 亚胺硫磷，28. 伏杀磷，29. 蝇毒磷

表8 海水中添加29种有机磷农药的回收率及相对标准偏差

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 化合物 | 添加量μg/L | 测定值 (μg / L) | 平均回收率% | 相对标准偏差% |
| 敌敌畏 | 0.1 | 0.0966 | 0.0836 | 0.0865 | 0.093 | 0.1058 | 0.1014 | 94.48 | 8.81 |
| 0.5 | 0.458 | 0.4213 | 0.4225 | 0.4543 | 0.4435 | 0.4374 | 87.90 | 1.82 |
| 1 | 0.9027 | 0.9062 | 0.9012 | 0.899 | 0.9284 | 0.9161 | 90.89 | 1.53 |
| 甲胺磷 | 0.1 | 0.104 | 0.1098 | 0.1077 | 0.1003 | 0.0983 | 0.0926 | 102.12 | 5.91 |
| 0.5 | 0.3821 | 0.3773 | 0.388 | 0.3385 | 0.3495 | 0.3529 | 72.94 | 6.75 |
| 1 | 0.7533 | 0.8634 | 0.7478 | 0.9497 | 0.8856 | 0.7628 | 82.71 | 7.84 |
| 乙酰甲胺磷 | 0.1 | 0.096 | 0.0878 | 0.0972 | 0.0923 | 0.11 | 0.0921 | 95.90 | 12.75 |
| 0.5 | 0.4265 | 0.4202 | 0.4362 | 0.4229 | 0.4424 | 0.4511 | 86.64 | 3.41 |
| 1 | 0.8012 | 0.7922 | 0.8127 | 0.7975 | 0.8144 | 0.8276 | 80.76 | 1.90 |
| 氧化乐果 | 0.1 | 0.091 | 0.0839 | 0.0865 | 0.0874 | 0.0911 | 0.0874 | 87.88 | 6.13 |
| 0.5 | 0.4069 | 0.4106 | 0.4306 | 0.4033 | 0.4328 | 0.4456 | 84.33 | 5.09 |
| 1 | 0.8135 | 0.7867 | 0.7539 | 0.8099 | 0.8089 | 0.7688 | 79.03 | 2.56 |
| 灭线磷 | 0.1 | 0.1073 | 0.0821 | 0.0936 | 0.1037 | 0.1043 | 0.1085 | 99.92 | 6.52 |
| 0.5 | 0.4463 | 0.4449 | 0.4371 | 0.4426 | 0.4671 | 0.452 | 89.67 | 2.61 |
| 1 | 0.8933 | 0.8703 | 0.9064 | 0.8897 | 0.8925 | 0.9214 | 89.56 | 2.01 |
| 硫线磷 | 0.1 | 0.0943 | 0.0978 | 0.1031 | 0.0907 | 0.1 | 0.088 | 95.65 | 8.20 |
| 0.5 | 0.4525 | 0.4646 | 0.439 | 0.4489 | 0.4868 | 0.4539 | 91.52 | 4.07 |
| 1 | 0.8807 | 0.8742 | 0.8826 | 0.8771 | 0.8964 | 0.8976 | 88.48 | 1.34 |
| 皮蝇磷 | 0.1 | 0.0968 | 0.1058 | 0.1062 | 0.0931 | 0.098 | 0.0912 | 98.52 | 6.03 |
| 0.5 | 0.4367 | 0.4578 | 0.4241 | 0.433 | 0.48 | 0.439 | 89.02 | 5.19 |
| 1 | 0.8805 | 0.8516 | 0.8537 | 0.8768 | 0.8738 | 0.8686 | 86.75 | 0.55 |
| 甲拌磷 | 0.1 | 0.1036 | 0.1 | 0.1036 | 0.0999 | 0.0922 | 0.0904 | 98.28 | 7.68 |
| 0.5 | 0.4561 | 0.457 | 0.4443 | 0.4525 | 0.4792 | 0.4592 | 91.61 | 2.77 |
| 1 | 0.7272 | 0.71 | 0.7693 | 0.7235 | 0.7322 | 0.7842 | 74.11 | 6.54 |
| 乐果 | 0.1 | 0.1024 | 0.0997 | 0.1052 | 0.0988 | 0.0919 | 0.0902 | 98.03 | 7.13 |
| 0.5 | 0.385 | 0.3766 | 0.382 | 0.3814 | 0.3988 | 0.3969 | 77.36 | 2.61 |
| 1 | 0.8124 | 0.7991 | 0.8191 | 0.8087 | 0.8213 | 0.834 | 81.58 | 1.65 |
| 特丁硫磷 | 0.1 | 0.0999 | 0.0974 | 0.1089 | 0.0962 | 0.1196 | 0.0939 | 102.65 | 10.77 |
| 0.5 | 0.4578 | 0.4355 | 0.4388 | 0.4542 | 0.4577 | 0.4538 | 89.93 | 0.97 |
| 1 | 0.8449 | 0.7977 | 0.7674 | 0.8412 | 0.8199 | 0.7824 | 80.89 | 3.21 |
| 地虫磷 | 0.1 | 0.1019 | 0.0983 | 0.1093 | 0.0983 | 0.1005 | 0.1143 | 103.77 | 9.80 |
| 0.5 | 0.4559 | 0.4595 | 0.437 | 0.4522 | 0.4817 | 0.452 | 91.28 | 3.34 |
| 1 | 0.8676 | 0.8496 | 0.8533 | 0.8639 | 0.8718 | 0.8682 | 86.24 | 0.63 |
| 二嗪磷 | 0.1 | 0.0931 | 0.078 | 0.0918 | 0.0894 | 0.1002 | 0.0984 | 91.82 | 6.06 |
| 0.5 | 0.4596 | 0.4575 | 0.4416 | 0.4559 | 0.4797 | 0.4566 | 91.70 | 2.64 |
| 1 | 0.9111 | 0.9182 | 0.9093 | 0.9074 | 0.9404 | 0.9243 | 91.85 | 1.67 |
| 磷胺 | 0.1 | 0.0932 | 0.1061 | 0.0977 | 0.0895 | 0.0883 | 0.0927 | 94.58 | 5.55 |
| 0.5 | 0.39 | 0.3568 | 0.3588 | 0.3864 | 0.379 | 0.3738 | 74.83 | 4.35 |
| 1 | 0.745 | 0.8197 | 0.8067 | 0.7414 | 0.8419 | 0.8217 | 79.61 | 6.12 |
| 甲基对硫磷 | 0.1 | 0.1244 | 0.1035 | 0.1031 | 0.1208 | 0.1257 | 0.118 | 115.92 | 4.47 |
| 0.5 | 0.5161 | 0.5132 | 0.5087 | 0.5125 | 0.5354 | 0.5236 | 103.65 | 2.14 |
| 1 | 0.8888 | 0.8538 | 0.849 | 0.8852 | 0.876 | 0.864 | 86.95 | 1.07 |
| 皮蝇磷 | 0.1 | 0.0968 | 0.0758 | 0.1025 | 0.0931 | 0.098 | 0.0912 | 92.90 | 6.03 |
| 0.5 | 0.4367 | 0.4578 | 0.4241 | 0.433 | 0.48 | 0.439 | 89.02 | 5.19 |
| 1 | 0.8805 | 0.8516 | 0.8537 | 0.8768 | 0.8738 | 0.8686 | 86.75 | 0.55 |
| 杀螟松 | 0.1 | 0.1096 | 0.0918 | 0.1031 | 0.106 | 0.114 | 0.1181 | 107.10 | 8.15 |
| 0.5 | 0.5065 | 0.483 | 0.4849 | 0.5029 | 0.5052 | 0.4999 | 99.41 | 0.85 |
| 1 | 1.1638 | 1.0604 | 1.17 | 1.1601 | 1.0826 | 1.185 | 113.70 | 4.90 |
| 马拉硫磷 | 0.1 | 0.0949 | 0.1052 | 0.0934 | 0.0913 | 0.1074 | 0.0884 | 96.77 | 12.13 |
| 0.5 | 0.4841 | 0.4816 | 0.4554 | 0.4805 | 0.5038 | 0.4704 | 95.86 | 3.09 |
| 1 | 0.9387 | 0.922 | 0.8986 | 0.9351 | 0.9442 | 0.9135 | 92.54 | 1.44 |
| 对硫磷 | 0.1 | 0.1282 | 0.106 | 0.1028 | 0.1046 | 0.0981 | 0.1178 | 109.58 | 4.82 |
| 0.5 | 0.4549 | 0.4207 | 0.3633 | 0.4412 | 0.3829 | 0.3782 | 81.37 | 7.66 |
| 1 | 1.0165 | 0.9412 | 0.9964 | 1.0129 | 0.9634 | 1.0113 | 99.03 | 2.71 |
| 倍硫磷 | 0.1 | 0.0987 | 0.1039 | 0.0991 | 0.095 | 0.0961 | 0.0841 | 96.15 | 8.26 |
| 0.5 | 0.4557 | 0.4741 | 0.4386 | 0.4521 | 0.4963 | 0.4536 | 92.35 | 4.85 |
| 1 | 0.7635 | 0.7367 | 0.7039 | 0.7599 | 0.7589 | 0.7188 | 74.03 | 2.73 |
| 毒死蜱 | 0.1 | 0.099 | 0.094 | 0.0921 | 0.0953 | 0.0962 | 0.087 | 93.93 | 6.73 |
| 0.5 | 0.4557 | 0.4741 | 0.4386 | 0.4521 | 0.4963 | 0.4536 | 92.35 | 4.85 |
| 1 | 0.7635 | 0.7367 | 0.7039 | 0.7599 | 0.7589 | 0.7188 | 74.03 | 2.73 |
| 水胺硫磷 | 0.1 | 0.0987 | 0.084 | 0.0933 | 0.0951 | 0.1062 | 0.0882 | 94.25 | 9.95 |
| 0.5 | 0.4654 | 0.4291 | 0.4269 | 0.4617 | 0.4513 | 0.4418 | 89.21 | 2.01 |
| 1 | 0.8632 | 0.7638 | 0.7881 | 0.8595 | 0.786 | 0.8031 | 81.06 | 4.34 |
| 喹硫磷 | 0.1 | 0.1038 | 0.1009 | 0.091 | 0.1002 | 0.1031 | 0.096 | 99.17 | 5.40 |
| 0.5 | 0.4808 | 0.5041 | 0.4712 | 0.4772 | 0.5263 | 0.4861 | 98.19 | 4.80 |
| 1 | 0.9489 | 0.9147 | 0.9243 | 0.9452 | 0.9369 | 0.9392 | 93.49 | 0.61 |
| 杀扑磷 | 0.1 | 0.0973 | 0.0861 | 0.0849 | 0.0937 | 0.1083 | 0.0999 | 95.03 | 9.31 |
| 0.5 | 0.4706 | 0.4754 | 0.4494 | 0.4669 | 0.4976 | 0.4643 | 94.14 | 3.47 |
| 1 | 0.9614 | 0.9363 | 0.9688 | 0.9577 | 0.9585 | 0.9837 | 96.11 | 1.63 |
| 苯线磷 | 0.1 | 0.0884 | 0.0986 | 0.0978 | 0.0847 | 0.0908 | 0.0828 | 90.52 | 6.21 |
| 0.5 | 0.3899 | 0.4007 | 0.4355 | 0.3863 | 0.4229 | 0.4505 | 82.86 | 7.55 |
| 1 | 0.8266 | 0.8306 | 0.8362 | 0.823 | 0.8528 | 0.8511 | 83.67 | 1.94 |
| 丙溴磷 | 0.1 | 0.0987 | 0.0889 | 0.1067 | 0.0968 | 0.1064 | 0.1017 | 99.87 | 6.89 |
| 0.5 | 0.5513 | 0.5919 | 0.5462 | 0.5476 | 0.5141 | 0.4611 | 107.07 | 6.05 |
| 1 | 0.9075 | 0.8595 | 0.8882 | 0.9038 | 0.8817 | 0.9032 | 89.07 | 1.47 |
| 三唑磷 | 0.1 | 0.1086 | 0.0894 | 0.0837 | 0.1049 | 0.1116 | 0.0987 | 99.48 | 6.92 |
| 0.5 | 0.4798 | 0.4819 | 0.466 | 0.4762 | 0.5041 | 0.4809 | 96.30 | 10.17 |
| 1 | 0.943 | 0.9161 | 0.9431 | 0.9394 | 0.9383 | 0.958 | 93.97 | 1.31 |
| 亚胺硫磷 | 0.1 | 0.1093 | 0.0994 | 0.1031 | 0.1057 | 0.1116 | 0.0981 | 104.53 | 7.09 |
| 0.5 | 0.4775 | 0.4712 | 0.4607 | 0.4739 | 0.4934 | 0.4757 | 95.08 | 2.10 |
| 1 | 0.899 | 0.8355 | 0.8853 | 0.8954 | 0.8577 | 0.9003 | 87.89 | 2.61 |
| 伏杀磷 | 0.1 | 0.0901 | 0.0999 | 0.0877 | 0.0864 | 0.0921 | 0.0937 | 91.65 | 5.72 |
| 0.5 | 0.4849 | 0.4859 | 0.4669 | 0.4813 | 0.5081 | 0.4819 | 96.97 | 10.33 |
| 1 | 0.828 | 0.816 | 0.8204 | 0.8244 | 0.8382 | 0.8353 | 82.71 | 0.97 |
| 蝇毒磷 | 0.1 | 0.1126 | 0.1042 | 0.1073 | 0.109 | 0.1164 | 0.1123 | 110.30 | 5.56 |
| 0.5 | 0.4948 | 0.4637 | 0.4577 | 0.4912 | 0.4859 | 0.4727 | 95.53 | 1.79 |
| 1 | 0.7102 | 0.8459 | 0.7127 | 0.7566 | 0.7681 | 0.8261 | 76.99 | 4.73 |

表9 底泥中添加29种有机磷农药的回收率及相对标准偏差

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 化合物 | 添加量μg/kg | 测定值 (μg / kg) | 平均回收率% | 相对标准偏差% |
| 敌敌畏 | 2 | 1.54 | 1.79 | 1.88 | 1.41 | 1.63 | 1.51 | 81.33 | 10.96 |
| 10 | 8.76 | 8.55 | 8.6 | 8.63 | 8.39 | 8.23 | 85.27 | 2.21 |
| 20 | 17.66 | 18.25 | 18.17 | 17.53 | 18.09 | 17.8 | 89.58 | 1.65 |
| 甲胺磷 | 2 | 1.68 | 1.64 | 1.7 | 1.55 | 1.48 | 1.72 | 81.42 | 5.79 |
| 10 | 8.94 | 8.67 | 7.91 | 7.67 | 7.51 | 8.54 | 82.07 | 7.16 |
| 20 | 14.82 | 14.39 | 15.11 | 15.54 | 16.23 | 14.74 | 75.69 | 4.36 |
| 乙酰甲胺磷 | 2 | 1.52 | 1.88 | 1.69 | 1.39 | 1.72 | 1.63 | 81.92 | 10.34 |
| 10 | 8.14 | 8.53 | 8.87 | 8.01 | 8.37 | 8.5 | 84.03 | 3.64 |
| 20 | 15.63 | 15.97 | 16.4 | 15.5 | 15.81 | 16.03 | 79.45 | 2.01 |
| 氧化乐果 | 2 | 1.73 | 1.5 | 1.6 | 1.53 | 1.84 | 1.49 | 80.75 | 8.76 |
| 10 | 7.74 | 8.33 | 8.76 | 7.61 | 8.17 | 8.39 | 81.67 | 5.25 |
| 20 | 15.88 | 15.86 | 15.23 | 15.75 | 15.7 | 14.86 | 77.73 | 2.65 |
| 灭线磷 | 2 | 1.75 | 1.76 | 2.02 | 1.62 | 1.6 | 1.65 | 86.67 | 8.96 |
| 10 | 8.53 | 9.02 | 8.89 | 8.4 | 8.86 | 8.52 | 87.03 | 2.89 |
| 20 | 17.47 | 17.53 | 18.28 | 17.34 | 17.37 | 17.91 | 88.25 | 2.10 |
| 硫线磷 | 2 | 1.49 | 1.68 | 1.61 | 1.36 | 1.52 | 1.24 | 74.17 | 10.89 |
| 10 | 8.66 | 9.42 | 8.93 | 8.53 | 9.26 | 8.56 | 88.93 | 4.24 |
| 20 | 17.22 | 17.61 | 17.8 | 17.09 | 17.45 | 17.43 | 87.17 | 1.47 |
| 皮蝇磷 | 2 | 1.54 | 1.64 | 1.67 | 1.41 | 1.48 | 1.58 | 77.67 | 6.30 |
| 10 | 8.34 | 9.28 | 8.63 | 8.21 | 9.12 | 8.26 | 86.40 | 5.33 |
| 20 | 17.21 | 17.16 | 17.22 | 17.08 | 17 | 16.85 | 85.43 | 0.84 |
| 甲拌磷 | 2 | 1.68 | 1.52 | 1.66 | 1.55 | 1.46 | 1.79 | 80.50 | 7.56 |
| 10 | 8.73 | 9.26 | 9.04 | 8.6 | 9.1 | 8.67 | 89.00 | 3.02 |
| 20 | 14.15 | 14.32 | 16.54 | 14.02 | 14.16 | 15.17 | 73.63 | 6.66 |
| 乐果 | 2 | 1.65 | 1.52 | 1.65 | 1.52 | 1.53 | 1.48 | 77.92 | 4.69 |
| 10 | 7.31 | 7.65 | 7.79 | 7.18 | 7.49 | 7.42 | 74.73 | 2.98 |
| 20 | 15.85 | 16.1 | 16.53 | 15.72 | 15.94 | 16.16 | 80.25 | 1.78 |
| 特丁硫磷 | 2 | 1.6 | 1.97 | 1.73 | 1.47 | 1.91 | 1.72 | 86.67 | 10.78 |
| 10 | 8.76 | 8.83 | 8.93 | 8.63 | 8.67 | 8.56 | 87.30 | 1.57 |
| 20 | 16.5 | 16.08 | 15.5 | 16.37 | 15.92 | 15.13 | 79.58 | 3.28 |
| 地虫磷 | 2 | 1.64 | 1.69 | 1.54 | 1.51 | 1.53 | 1.57 | 79.00 | 4.46 |
| 10 | 8.72 | 9.31 | 8.89 | 8.59 | 9.15 | 8.52 | 88.63 | 3.55 |
| 20 | 16.96 | 17.11 | 17.22 | 16.83 | 16.95 | 16.85 | 84.93 | 0.89 |
| 二嗪磷 | 2 | 1.47 | 1.68 | 1.62 | 1.34 | 1.52 | 1.45 | 75.67 | 8.10 |
| 10 | 8.8 | 9.27 | 8.98 | 8.67 | 9.11 | 8.61 | 89.07 | 2.90 |
| 20 | 17.83 | 18.49 | 18.34 | 17.7 | 18.33 | 17.97 | 90.55 | 1.77 |
| 磷胺 | 2 | 1.47 | 1.59 | 1.7 | 1.54 | 1.42 | 1.43 | 76.25 | 7.07 |
| 10 | 7.41 | 7.66 | 7.33 | 7.28 | 8.1 | 7.46 | 75.40 | 4.04 |
| 20 | 14.51 | 16.52 | 16.28 | 14.38 | 16.36 | 15.91 | 78.30 | 6.15 |
| 甲基对硫磷 | 2 | 2.09 | 2.19 | 2.21 | 1.96 | 2.03 | 1.84 | 102.67 | 6.86 |
| 10 | 9.93 | 10.39 | 10.32 | 9.8 | 10.23 | 9.95 | 101.03 | 2.39 |
| 20 | 17.38 | 17.2 | 17.13 | 17.25 | 17.04 | 16.76 | 85.63 | 1.24 |
| 皮蝇磷 | 2 | 1.54 | 1.64 | 1.67 | 1.41 | 1.48 | 1.51 | 77.08 | 6.37 |
| 10 | 8.34 | 9.28 | 8.63 | 8.21 | 9.12 | 8.26 | 86.40 | 5.33 |
| 20 | 17.21 | 17.16 | 17.22 | 17.08 | 17 | 16.85 | 85.43 | 0.84 |
| 杀螟松 | 2 | 1.8 | 1.96 | 2.21 | 1.67 | 1.8 | 1.84 | 94.00 | 9.92 |
| 10 | 9.74 | 9.78 | 9.85 | 9.61 | 9.62 | 9.48 | 96.80 | 1.39 |
| 20 | 21.88 | 20.33 | 19.55 | 20.75 | 21.17 | 19.18 | 102.38 | 4.93 |
| 马拉硫磷 | 2 | 1.5 | 1.56 | 1.62 | 1.37 | 1.83 | 1.73 | 80.08 | 10.25 |
| 10 | 9.29 | 9.75 | 9.26 | 9.16 | 9.59 | 8.89 | 93.23 | 3.30 |
| 20 | 18.38 | 18.56 | 18.12 | 18.25 | 18.4 | 17.75 | 91.22 | 1.55 |
| 对硫磷 | 2 | 2.17 | 2.24 | 2.21 | 2.04 | 2.08 | 1.84 | 104.83 | 7.01 |
| 10 | 7.5 | 8.54 | 7.42 | 8.37 | 7.38 | 7.05 | 77.10 | 7.78 |
| 20 | 19.94 | 18.95 | 20.08 | 19.81 | 18.79 | 19.71 | 97.73 | 2.77 |
| 倍硫磷 | 2 | 1.58 | 1.6 | 1.53 | 1.45 | 1.44 | 1.64 | 77.00 | 5.31 |
| 10 | 8.72 | 9.6 | 8.92 | 8.59 | 9.44 | 8.55 | 89.70 | 4.99 |
| 20 | 14.88 | 15.76 | 14.63 | 14.75 | 14.7 | 16.46 | 75.98 | 4.91 |
| 毒死蜱 | 2 | 1.58 | 1.6 | 1.59 | 1.45 | 1.44 | 1.22 | 74.00 | 9.87 |
| 10 | 8.72 | 9.6 | 8.92 | 8.59 | 9.44 | 8.55 | 89.70 | 4.99 |
| 20 | 14.88 | 14.86 | 17.23 | 15.75 | 14.82 | 15.56 | 77.58 | 5.99 |
| 水胺硫磷 | 2 | 1.58 | 1.8 | 1.62 | 1.45 | 1.64 | 1.55 | 80.33 | 7.21 |
| 10 | 8.91 | 8.7 | 8.69 | 8.78 | 8.54 | 8.32 | 86.57 | 2.36 |
| 20 | 16.87 | 15.4 | 15.91 | 16.74 | 15.24 | 15.54 | 79.75 | 4.39 |
| 喹硫磷 | 2 | 1.68 | 1.74 | 1.77 | 1.55 | 1.58 | 1.4 | 81.00 | 8.53 |
| 10 | 9.22 | 10.2 | 9.57 | 9.09 | 10.04 | 9.2 | 95.53 | 4.92 |
| 20 | 18.58 | 18.42 | 18.64 | 18.45 | 18.26 | 18.27 | 92.18 | 0.84 |
| 杀扑磷 | 2 | 1.55 | 1.85 | 1.85 | 1.62 | 1.69 | 1.78 | 86.17 | 7.21 |
| 10 | 9.02 | 9.63 | 9.14 | 8.89 | 9.47 | 8.77 | 91.53 | 3.66 |
| 20 | 18.83 | 18.85 | 19.53 | 18.7 | 18.69 | 19.16 | 94.80 | 1.72 |
| 苯线磷 | 2 | 1.6 | 1.49 | 1.51 | 1.51 | 1.68 | 1.57 | 78.00 | 4.62 |
| 10 | 7.4 | 8.14 | 8.86 | 7.27 | 7.98 | 8.49 | 80.23 | 7.66 |
| 20 | 16.14 | 16.74 | 16.87 | 16.01 | 16.58 | 16.5 | 82.37 | 2.04 |
| 丙溴磷 | 2 | 2.21 | 2.11 | 2.48 | 2.08 | 1.93 | 2.11 | 107.67 | 8.54 |
| 10 | 10.63 | 9.94 | 11.07 | 10.5 | 11.8 | 10.7 | 107.73 | 5.78 |
| 20 | 17.75 | 17.31 | 17.91 | 17.62 | 17.15 | 17.54 | 87.73 | 1.60 |
| 三唑磷 | 2 | 1.78 | 1.91 | 1.82 | 1.65 | 1.75 | 1.45 | 86.33 | 9.27 |
| 10 | 9.2 | 9.76 | 9.47 | 9.07 | 11.6 | 9.1 | 97.00 | 9.97 |
| 20 | 18.47 | 18.44 | 19.01 | 18.34 | 18.28 | 18.64 | 92.65 | 1.43 |
| 亚胺硫磷 | 2 | 1.79 | 1.91 | 1.81 | 1.66 | 1.75 | 1.44 | 86.33 | 9.40 |
| 10 | 9.16 | 9.55 | 9.36 | 9.03 | 9.39 | 8.99 | 92.47 | 2.40 |
| 20 | 17.59 | 16.83 | 17.86 | 17.46 | 16.67 | 17.49 | 86.58 | 2.68 |
| 伏杀磷 | 2 | 1.91 | 1.82 | 1.72 | 1.78 | 1.66 | 1.54 | 86.92 | 7.44 |
| 10 | 8.25 | 9.84 | 9.49 | 11.17 | 9.68 | 9.12 | 95.92 | 9.99 |
| 20 | 16.17 | 16.44 | 16.56 | 16.04 | 16.28 | 16.19 | 81.40 | 1.17 |
| 蝇毒磷 | 2 | 1.86 | 2.01 | 2.1 | 1.73 | 1.85 | 1.73 | 94.00 | 7.95 |
| 10 | 9.5 | 9.4 | 9.3 | 9.37 | 9.24 | 8.93 | 92.90 | 2.12 |
| 20 | 16.81 | 15.04 | 15.63 | 14.68 | 15.88 | 16 | 78.37 | 4.80 |

5.2方法的定量限及线性范围

考虑海水、淡水和底泥存在基质效应，因此标准工作溶液配制时，选用空白样品提取液进行梯度稀释，配制基质匹配标准工作溶液，利用基质匹配标准工作曲线定量。配制有机磷标准工作溶液，准确移取适量有机磷标准使用溶液用净化过的空白样品提取液分别配制成浓度梯度为5 μg / L、10 μg / L、20 μg / L、50 μg / L、100 μg / L的有机磷标准工作溶液，供气相色谱串联质谱分析，以标准溶液中被测组分峰面积为纵坐标，被测组分浓度为横坐标绘制标准工作曲线，计算回归方程及相关系数（R2）。方法线性范围：29种有机磷标准工作溶液线性范围均为5 μg / L～100 μg / L，均达到相关标准，相关系数为0.996 - 0.999，如表10所示。本方法水体中29种有机磷的定量限如表7所示；本方法底泥中29种有机磷的定量限如表7所示。

表10 29种有机磷标准工作溶液的线性方程及相关系数

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 中文名称 | 英文名称 | 线性方程 | 相关系数/R2 |
| 1 | 甲胺磷 | Methamidophos | y=1715.315134x-236.570934 | 0.99956 |
| 2 | 敌敌畏 | Dichlorvos | y=959.906356x-286.889936 | 0.99965 |
| 3 | 乙酰甲胺磷 | Acephlate | y=853.568210x-314.793432 | 0.99944 |
| 4 | 氧化乐果 | Omethoate | y=4312.777726x-3148.497821 | 0.99990 |
| 5 | 灭线磷 | Ethoprophos | y=1359.888699x+1662.574369 | 0.99947 |
| 6 | 硫线磷 | Cadusafos | y=2730.579422x+2061.565339 | 0.99957 |
| 7 | 治螟磷 | Sulfotep | y=2530.579422x+1961.565339 | 0.99937 |
| 8 | 甲拌磷 | Phorate | y=1739.480946x+982.865472 | 0.99962 |
| 9 | 乐果 | Dimethoate | y=961.808236x+1469.946152 | 0.99888 |
| 10 | 特丁硫磷 | Terbufos | y=3201.880197x+386.844881 | 0.99973 |
| 11 | 地虫硫磷 | Fonofos | y=3088.806965x-1690.516369 | 0.99970 |
| 12 | 二嗪磷 | Diazinon | y=864.592699x+421.278742 | 0.99983 |
| 13 | 磷胺 | PhosphamidonⅠ | y=1683.294664x+1693.109056 | 0.99940 |
| 14 | 甲基对硫磷 | Parathion-methyl | y=953.431606x-3084.606175 | 0.99764 |
| 15 | 皮蝇磷 | Ronnel | y=1414.373701x+1848.164998 | 0.99934 |
| 16 | 杀螟硫磷 | Fenitrothion | y=723.799181x-3576.182018 | 0.99877 |
| 17 | 马拉硫磷 | Malathion | y=1895.523388x+733.421361 | 0.99965 |
| 18 | 倍硫磷 | Fenthion | y=348.793914x-1645.692817 | 0.99827 |
| 19 | 毒死蜱 | Chlorpyrifos | y=1518.338921x+1366.758521 | 0.99925 |
| 20 | 对硫磷 | Parathion | y=1518.338921x+1366.758521 | 0.99925 |
| 21 | 水胺硫磷 | Isocarbophos | y=2270.188574x+1391.763847 | 0.99951 |
| 22 | 喹硫磷 | Quinalphos | y=2685.725608x-86.189760 | 0.99945 |
| 23 | 杀扑磷 | Methidathion | y=3851.361751x-504.827370 | 0.99975 |
| 24 | 苯线磷 | Fenamiphos | y=595.587739x+424.253974 | 0.99998 |
| 25 | 丙溴磷 | Profenofos | y=513.384461x-6357.062822 | 0.99682 |
| 26 | 三唑磷 | Triazophos | y=1051.186676x+722.075600 | 0.99995 |
| 27 | 亚胺硫磷 | Phosmet | y=1929.796416x-3027.487360 | 0.99984 |
| 28 | 伏杀磷 | Phosalone | y=1692.446114x+478.401570 | 0.99964 |
| 29 | 蝇毒磷 | Coumaphos | y=422.065195x+235.052672 | 0.99854 |

**四、实验室验证结果分析**

本标准在中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所、浙江省舟山海洋生态环境监测站和舟山市渔业检验检测中心三家单位进行标准方法验证试验，该三家单位都是通过计量认证的检验实验室，分别对标准方法的线性范围、定量限和方法准确度和精密度进行的验证，结果如下。

中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所验证结果：通过配制系列标准溶液，绘制标准曲线，验证标准曲线方程和相关系数，确定气相色谱串联质谱法有机磷在5 μg / L～100 μg / L浓度范围内，线性关系良好，R2>0.996；通过空白样品加标的方法，以10倍信噪比（S/N）计算，气相色谱质谱法检出限为水体中有机磷的定量限为0.003-0.02µg / L，底泥中有机磷的定量限为0.3-2.0 µg / kg。不同添加水平下，气相色谱串联质谱法测定29种有机磷在水体中的平均回收率在73.21%-112.9%之间，相对标准偏差在0.90%-10.71%（n=6）之间，在底泥中的平均回收率为72.90%-112.7%，相对标准偏差在0.60%-10.94%（n=6）之间。

浙江省舟山海洋生态环境监测站验证结果：通过配制系列标准溶液，绘制标准曲线，验证标准曲线方程和相关系数，确定气相色谱串联质谱法有机磷在5 μg / L～100 μg / L浓度范围内，线性关系良好，R2>0.996。通过空白样品加标的方法，以10倍信噪比（S/N）计算，气相色谱质谱法检出限为水体中有机磷的定量限为0.003-0.02µg / L，底泥中有机磷的定量限为0.3-2.0 µg / kg。不同添加水平下，气相色谱串联质谱法测定29种有机磷在水体中的平均回收率在72.27%-113.3%之间，相对标准偏差在0.48%-11.69%（n=6）之间，在底泥中的平均回收率为72.70%-114.6%，相对标准偏差在0.47%-9.97%（n=6）之间。

舟山市渔业检验检测中心验证结果：通过配制系列标准溶液，绘制标准曲线，验证标准曲线方程和相关系数，确定气相色谱串联质谱法有机磷在5 μg / L～100 μg / L浓度范围内，线性关系良好，R2>0.996。通过空白样品加标的方法，以10倍信噪比（S/N）计算，气相色谱质谱法检出限为水体中有机磷的定量限为0.003-0.02µg / L，底泥中有机磷的定量限为0.3-2.0 µg / kg。不同添加水平下，气相色谱串联质谱法测定29种有机磷在水体中的平均回收率在73.33%-112.80%之间，相对标准偏差在0.96%-11.59%（n=6）之间，在底泥中的平均回收率为73.52%-107.2%，相对标准偏差在0.55%-12.75%（n=6）之间。

通过以上验证实验，认为此方法灵敏度高、检测结果重复性好，在“标准”规定的技术范围内，灵敏度、准确度、精密度符合制定残留分析标准的技术要求，本标准适用于渔业环境水体及底泥中甲胺磷、敌敌畏、乙酰甲胺磷、氧化乐果、灭线磷、硫线磷、治螟磷、甲拌磷、乐果、特丁硫磷、地虫硫磷、磷胺、二嗪磷、甲基对硫磷、皮蝇磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、倍硫磷、毒死蜱、对硫磷、水胺硫磷、喹硫磷、杀扑磷、苯线磷、丙溴磷、三唑磷、亚胺硫磷、伏杀磷、蝇毒磷等29种有机磷农药残留量的测定。

**五、重大分歧意见的处理经过和依据**

无。

**六、预期社会经济效益及贯彻标准的要求和措施**

（一）预期的社会经济效益

本标准的制定将为水体和底泥中有机磷的检测提供统一的气相色谱串联质谱方法，该方法可操作性强，准确度高，精密性好，且检出限低，能减少假阳性及假阴性样品的判断误差，在各类环境监测和污染事故调查工作中均能取得满意的结果；对评价区域环境质量、水体和底泥中有机磷的污染控制工作及环保部门制定环境保护规章制度等均具有重要意义。本标准的开展和实施为全面监测环境水体和底泥中有机磷的分布状态提供技术保障，有利于了解环境水体和底泥中有机磷的分布情况，促进国内相关领域检测技术标准体系的建立完善、风险评估研究的拓展和深化。对保护生态环境、实施水产健康养殖、防止有机磷污染带来生态风险及食品安全问题，积极应对国际贸易中的越来越严格的检查制度、减少因此类药残引起的经济损失，促进各行业可持续发展有重要现实意义，经济社会效益显著。

（二）贯彻标准的要求和措施

建议相关的管理部门及时组织各级质量监督检验机构的质量检验人员进行培训和交流，提高检测技术水平，保护渔业生态环境，确保广大消费者安全。并且，在贯彻该标准时应严格遵守实验室规范（包括试验条件和人员操作等因素），保证标准执行的规范性和权威性。

**七、标准作为强制性标准与推荐性标准的建议**

建议本标准作为推荐性标准，用于指导对渔业生态环境调查、渔业污染事故调查鉴定时测定水体和底泥中有机磷含量使用。

**八、废止或替代现行有关标准文件的建议**

无。

**九、其他应予说明的事项**

无。