

分析与监测

DOI: 10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.20.024

# UPLC-MS/MS法测定水中135种农药及代谢产物

陈永艳, 吕佳, 张岚, 叶必雄, 金宁

(中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所 中国疾病预防控制中心环境与健康重点实验室, 北京 100050)

**摘要:** 建立了直接进样-超高效液相色谱串联质谱法快速筛查和检测水体中135种农药及代谢产物的方法。样品经0.22  $\mu\text{m}$  亲水性聚四氟乙烯滤膜过滤后直接进样,以乙腈和0.05%甲酸水溶液为流动相进行梯度洗脱,经HSS T<sub>3</sub>色谱柱进行分离,采用电喷雾离子源正离子及负离子模式分析检测,外标法定量。实验结果表明:135种农药及代谢产物在各自范围内线性关系良好,线性相关系数 $r^2 > 0.995$ ,方法检出限(LOD,  $S/N=3$ )为0.015~1.5  $\mu\text{g/L}$ ,定量限(LOQ,  $S/N=10$ )为0.05~5  $\mu\text{g/L}$ 。将目标化合物在0.5、5、50  $\mu\text{g/L}$ 浓度水平下加标,水源水和饮用水水样的加标回收率分别在62.9%~123.7%、59.3%~122.3%,相对标准偏差(RSD,  $n=6$ )分别在0.3%~17.4%、0.3%~17.6%。该方法解决了多种类农药直接进样时滤膜吸附目标化合物的问题,样品前处理简单,上机后检测完成135种农药及代谢产物仅耗时15 min,具有分析快速、灵敏度高、重现性好的优点,适用于水源水和饮用水中痕量农药类污染物的分析测定,为快速筛查水体中农药污染水平提供了可靠的技术支撑。

**关键词:** 超高效液相色谱串联质谱; 农药; 水源水; 饮用水

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2023)20-0143-12

## Ultra High Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry for Determination of 135 Pesticides and Metabolites in Water

CHEN Yong-yan, LÜ Jia, ZHANG Lan, YE Bi-xiong, JIN Ning

(China CDC Key Laboratory of Environment and Population Health, National Institute of Environmental Health, China CDC, Beijing 100050, China)

**Abstract:** This paper established a method of direct injection coupled with ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry for rapid screening and detection of 135 pesticides and metabolites in water. The samples were filtered through hydrophilic polytetrafluoroethylene (PTFE) filter membrane with aperture of 0.22  $\mu\text{m}$ , directly injected into the chromatographic column in which acetonitrile and 0.05% formic acid aqueous solution were used as mobile phase for gradient elution, and separated by HSS T<sub>3</sub> column. The samples were detected by electrospray ionization in positive and negative ion modes, and quantified by external standard method. The 135 pesticides and metabolites had good linear relationship in their respective ranges. The linear correlation coefficient  $r^2$  was greater than 0.995. The limits of detection (LOD,  $S/N$  ratio of 3) were between 0.015 and 1.5  $\mu\text{g/L}$ , and the limits of

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC3200804)

通信作者: 张岚 E-mail: zhanglan@nieh.chinacdc.cn

quantification (LOQ, S/N ratio of 10) were from 0.05 to 5  $\mu\text{g/L}$ . The target compounds were spiked at concentrations of 0.5  $\mu\text{g/L}$ , 5  $\mu\text{g/L}$ , and 50  $\mu\text{g/L}$ , respectively. The recoveries of water samples from source water and drinking water were in the ranges of 62.9%–123.7% and 59.3%–122.3%, respectively, and the relative standard deviations (RSD,  $n=6$ ) were in the ranges of 0.3%–17.4% and 0.3%–17.6%, respectively. This method solved the problem of target compounds adsorbed by filter membrane when many kinds of pesticides were directly injected. The sample pretreatment is simple, and the detection of 135 kinds of pesticides and metabolites takes only 15 min. Therefore, the method has the advantages of fast analysis, high sensitivity and good reproducibility, and is suitable for the analysis and determination of trace pesticide pollutants in source water and drinking water, which provides reliable technical support for rapid determination of pesticide pollution in water bodies.

**Key words:** ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry; pesticide; source water; drinking water

我国是农药生产和使用大国,其中未能有效利用部分会通过土壤、空气向环境水体中迁移或直接进入环境水体<sup>[1-8]</sup>,同时水体中农药类污染物会通过生物降解、光解、氧化等方式降解或衍生产物,其毒性可能更强或更难降解。

为保证我国饮水安全,在饮用水风险监测中应全面了解各类农药污染物浓度水平。日本、欧盟等国家地区除对饮用水中单一农药指标有限值要求外,还对饮用水中各农药指标总浓度有限值,现有文献报道多为对有机磷、有机氯、氨基甲酸酯类<sup>[9-11]</sup>等水体中单一类别农药污染物进行分析检测,难以满足农药类污染物复合污染检测,从而限制了水体中农药类污染物风险监测数据分析的全面性。本研究遴选了十几年来我国生产量及使用量较大,检出频率较高的除草剂、杀虫剂、杀菌剂等农药进行研究,既包含了传统的有机磷、有机氯、苯氧羧酸、氨基甲酸酯等类别农药,还包含新烟碱类等近年来大量使用的新型农药,同时兼顾了国内外饮水标准中有限值的农药指标,包含《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)中新增的乙草胺、敌百虫、甲基硫菌灵、稻瘟灵、氟乐灵、甲霜灵、西草净、乙酰甲胺磷等八种农药。除此以外,本研究还对涕灭威砒、苯线磷砒、脱乙基莠去津等20余种典型农药代谢产物进行检测,以对其母体污染水平监测进行补充,更有利于全面开展农药类污染物暴露风险评估。

目前水体中农药类污染物测定常采用液液萃取、固相萃取等前处理方式,液液萃取操作繁琐、有机试剂用量较大且重现性差;固相萃取所需样品体

积大、上样及氮吹耗时较长。本研究采用直接进样的方式结合超高效液相色谱串联质谱测定水源水、饮用水中135种典型农药及代谢产物,方法灵敏度高,同时通过优化滤膜过滤条件解决了多种类农药直接进样时滤膜吸附的问题。本方法所需样品量小、试剂种类少,操作简单、快速,上机后检测完成135种农药及代谢产物仅耗时15 min。本方法可用于水源水及饮用水中的农药类污染物快速筛查,有助于全面了解水体中农药类污染物分布特征,可为饮用水安全管理提供技术支撑,应用价值较高。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱(ACQUITY UPLC-XEVO Micro TQS,美国Waters公司);乙腈(德国Merck公司);甲酸(HPLC-MS级,美国Fisher公司);抗坏血酸(分析纯,阿拉丁试剂有限公司);色谱柱(ACQUITY UPLC HSS T<sub>3</sub>, 2.1 mm×100 mm, 1.8  $\mu\text{m}$ ,美国Waters公司);0.22  $\mu\text{m}$ 亲水性聚四氟乙烯滤膜(美国Pall公司);135种农药标准物质溶液(1 000  $\mu\text{g/mL}$ ,溶剂为乙腈或甲醇或丙酮,天津阿尔塔科技有限公司)。

### 1.2 仪器条件

#### 1.2.1 液相色谱条件

色谱柱为HSS T<sub>3</sub>, 2.1 mm×100 mm, 1.8  $\mu\text{m}$ ;柱温40  $^{\circ}\text{C}$ ;进样量10  $\mu\text{L}$ ;流动相为乙腈(A)-0.05%甲酸水(B)溶液,流速为0.45 mL/min。采用梯度洗脱程序:0~0.5 min, 5%A;0.5~10 min, 5%A~95%A;10~13 min, 95%A;13~13.2 min, 95%A~5%A;13.2~

15 min, 5% A。

### 1.2.2 质谱条件

电喷雾离子源,正离子及负离子扫描模式。采集方式:多反应监测(MRM)。离子源温度 150 °C,去溶剂气温度 500 °C,去溶剂气为高纯氮气,流量

1 000 L/h。锥孔气为高纯氮气,流量 50 L/h。碰撞气为高纯氩气,毛细管电压 1.0 kV。

135种典型农药的保留时间、采集模式、化合物定性及定量离子对、锥孔电压、碰撞能量等质谱采集参数如表1所示。

表1 135种农药及代谢产物的保留时间与质谱参数

Tab.1 Retention times and MS parameters of the 135 pesticides and metabolites

序号	农药	保留时间/min	电离模式	定量离子对、定性离子对( <i>m/z</i> )	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
1	2,4-滴丁酸	6.58	-	247.0>160.9, 247.0>124.9	2	10, 26
2	2,4-滴	5.73	-	218.9>160.9, 221.0>162.9	28	12, 12
3	2,4-滴丙酸	6.30	-	233.0>160.9, 233.0>124.8	22	12, 27
4	2甲4氯	5.79	-	199.0>140.9, 199.0>104.9	2	12, 30
5	2甲4氯丙酸	6.33	-	213.0>140.9, 213.0>70.9	16	12, 10
6	2甲4氯丁酸	6.62	-	227.0>140.9, 227.0>104.9	2	10, 28
7	3-羟基克百威	3.76	+	238.1>181.0, 238.1>163.0	38	10, 16
8	4-羟基百菌清	5.92	-	244.9>181.9, 244.9>209.9	56	24, 24
9	阿维菌素	10.09	+	873.5>145.0, 873.5>113.0	82	32, 38
10	氨基吡啶酸	3.19	+	240.9>195.0, 240.9>167.8	12	20, 28
11	白僵菌素	10.22	+	784.4>134.0, 784.4>244.1	50	62, 28
12	倍硫磷	8.04	+	279.0>168.9, 279.0>246.9	40	16, 10
13	倍硫磷砒	6.19	+	311.0>124.8, 311.0>109.0	44	22, 28
14	倍硫磷亚砒	5.40	+	295.0>108.9, 295.0>279.9	48	30, 16
15	苯并烯氟菌唑	7.92	+	396.0>342.1, 396.0>378.1	32	16, 12
16	苯菌灵	7.44	+	291.0>160.0, 291.0>192.0	10	26, 10
17	苯硫磷	8.59	+	324.0>296.0, 324.0>156.9	14	12, 22
18	苯噻酰草胺	7.04	+	299.1>148.0, 299.1>120.0	42	14, 26
19	苯线磷	6.95	+	304.0>216.9, 304.0>201.9	50	22, 32
20	苯线磷砒	5.31	+	336.1>266.0, 336.1>308.0	45	18, 18
21	苯线磷亚砒	4.67	+	320.1>107.9, 320.1>171	42	40, 25
22	吡虫啉	3.87	+	256.0>209.1, 256.0>175.0	40	12, 14
23	吡虫啉尿素	3.37	+	212.0>127.9, 212.0>98.9	54	16, 18
24	吡虫啉-羟基	3.23	+	272.0>225.1, 272.0>83.9	38	12, 16
25	吡虫啉-烯炔	3.24	+	254.0>171.0, 254.0>205.7	38	18, 12
26	吡蚜酮	1.82	+	218.0>104.9, 218.0>78.4	32	18, 36
27	丙草胺	8.67	+	312.1>252.0, 312.1>176.1	30	16, 28
28	丙硫克百威	9.06	+	411.2>195.0, 411.2>252.0	28	24, 14
29	虫螨腈	9.01	-	453.0>349.0, 451.0>347.0	5	5, 5
30	除虫脲	7.29	+	311.0>157.9, 311.0>140.9	25	12, 32
31	哒螨灵	9.93	+	365.1>147.0, 365.1>309.1	10	24, 12
32	稻丰散	8.10	+	320.9>163.0, 320.9>135.0	26	10, 22
33	稻瘟灵	7.42	+	291.0>230.9, 291.0>188.9	30	10, 20
34	敌百虫	3.52	+	257>108.9, 257>220.9	40	16, 10
35	敌草隆	5.87	+	233.0>71.9, 233.0>45.9	32	18, 14
36	敌敌畏	5.04	+	220.9>108.9, 220.9>144.9	42	14, 10
37	敌螨普	9.73	-	295.0>209.0, 295.0>134.0	30	28, 55
38	地虫硫磷	8.30	+	246.9>108.8, 246.9>136.9	8	16, 10
39	地乐酚	7.96	-	239.0>194.1, 239.0>134.0	54	20, 46

续表 1 (Continued)

序号	农药	保留时间/min	电离模式	定量离子对、定性离子对( $m/z$ )	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
40	丁草胺	9.21	+	312.2>238.0, 312.2>162.1	36	12, 21
41	啉虫脒	4.09	+	223.0>125.8, 223.0>98.9	24	20, 38
42	毒死蜱	9.29	+	350.0>197.9, 350.0>96.9	20	16, 28
43	对硫磷	8.01	+	291.9>235.9, 291.9>93.9	32	14, 34
44	多菌灵	2.56	+	192.0>160.0, 192.0>132.0	48	16, 26
45	二甲戊灵	9.30	+	282.0>212.0, 282.0>194.1	28	10, 18
46	呋虫胺	2.45	+	203.2>129.0, 203.2>157.1	18	10, 6
47	氟虫腈	7.85	-	435.0>329.9, 435.0>249.9	30	14, 26
48	氟虫腈砒	8.30	-	450.9>282.0, 450.9>414.9	54	26, 16
49	氟虫腈硫化物	8.31	-	418.9>382.9, 418.9>261.9	30	10, 28
50	氟甲腈	8.02	-	386.9>350.9, 386.9>281.9	32	10, 30
51	氟乐灵	5.33	+	336.1>249.00, 336.1>294.1	30	14, 20
52	腐霉利	7.48	+	284.0>256.0, 286.0>258.0	50	16, 16
53	禾草敌	6.99	+	188.0>126.0, 188.0>54.9	32	12, 22
54	甲胺磷	1.28	+	142.0>93.9, 142.0>125.0	20	14, 10
55	甲拌磷	8.42	+	261.0>74.9, 261.0>46.9	6	10, 38
56	甲拌磷砒	6.52	+	293.0>96.9, 293.0>247.0	21	36, 6
57	甲拌磷亚砒	5.67	+	277.0>198.9, 277.0>142.9	26	8, 18
58	甲草胺	7.52	+	270.1>238, 270.1>162.2	30	10, 20
59	甲磺隆	5.32	+	382.0>167.0, 382.0>141.0	26	14, 12
60	甲基毒死蜱	8.42	+	321.9>124.8, 321.9>289.8	32	20, 10
61	甲基对硫磷	7.06	+	264.0>124.8, 264.0>108.8	42	16, 24
62	甲基硫环磷	3.17	+	228.0>167.9, 228.0>108.8	22	12, 24
63	甲基硫菌灵	5.24	+	343.1>150.9, 343.1>311.0	38	18, 10
64	甲萘威	5.64	+	202.1>145.0, 202.1>126.9	24	6, 24
65	甲霜灵	5.91	+	280.1>220.0, 280.1>192.1	26	12, 18
66	异丙甲草胺	7.53	+	284.1>252.1, 284.1>176.1	20	12, 24
67	久效磷	2.93	+	224.0>126.9, 224.0>192.9	32	14, 6
68	克百威	5.44	+	222.1>122.9, 222.1>165.0	32	18, 12
69	乐果	3.96	+	230.0>198.9, 230.0>124.8	28	8, 20
70	磷胺	4.75	+	300.0>174.0, 300.0>126.9	46	12, 20
71	硫双威	5.39	+	355.0>87.9, 355.0>107.8	10	14, 16
72	硫线磷	8.22	+	271.0>158.9, 271.0>130.8	32	14, 24
73	绿麦隆	5.59	+	213.0>71.9, 213.0>45.9	46	18, 14
74	氯磺隆	5.57	+	358.0>141.0, 358.0>167.0	30	16, 14
75	氯噻啉	4.04	+	262.1>181.0, 262.1>122.3	25	14, 28
76	马拉硫磷	7.41	+	331.0>126.9, 331.0>98.9	30	12, 20
77	马拉氧磷	5.37	+	315.0>98.9, 315.0>126.9	30	24, 12
78	茅草枯	2.08	-	140.8>104.8, 140.8>96.9	6	6, 9
79	灭草松	5.49	-	239.0>197.0, 239.0>175.1	20	20, 18
80	灭多威	2.98	+	163.0>87.9, 163.0>105.9	22	6, 10
81	灭锈胺	7.36	+	270.1>118.9, 270.1>90.9	46	20, 42
82	灭幼脲	7.51	+	309.0>156.0, 309.0>138.9	38	14, 29
83	内吸磷	6.21	+	259.0>88.9, 259.0>60.9	10	10, 35
84	内吸磷-S-甲基-砒	3.21	+	263.0>168.9, 263.0>124.9	40	14, 23
85	内吸磷-S-亚砒	3.73	+	275.0>197.0, 275.0>140.9	30	12, 22

续表1 (Continued)

序号	农药	保留时间/min	电离模式	定量离子对、定性离子对( <i>m/z</i> )	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
86	氰草津	5.07	+	241.1>214.0, 241.1>103.9	40	16, 28
87	噻苯哒唑	2.79	+	202.0>175.0, 202.0>131.0	44	24, 32
88	噻虫胺	3.71	+	250.0>168.9, 250.0>132.0	22	10, 14
89	噻虫啉	4.56	+	253.1>125.9, 253.1>185.9	20	18, 12
90	噻虫嗪	3.33	+	292.0>211.0, 292.0>181.1	20	10, 22
91	噻嗪酮	8.59	+	306.1>201.1, 306.1>115.9	24	10, 14
92	噻唑磷	5.75	+	284.0>103.9, 284.0>228.0	20	20, 10
93	三氟羧草醚	7.28	-	360.0>316.0, 360.0>195.0	15	10, 24
94	三环唑	4.14	+	190.0>136.0, 190.0>163.0	44	26, 22
95	三唑磷	7.46	+	314.0>162.0, 314.0>119.0	40	18, 34
96	三唑酮	7.03	+	294.0>197.0, 294.0>225.0	36	14, 12
97	杀虫脍	3.29	+	197.1>116.9, 197.1>124.9	30	24, 30
98	杀铃脲	7.92	+	359.1>155.9, 359.1>138.9	32	16, 30
99	杀扑磷	6.67	+	302.9>144.9, 302.9>85.0	2	8, 21
100	杀线威	2.83	+	237.0>71.9, 237.0>89.9	10	12, 6
101	莎稗磷	8.08	+	368.1>198.9, 368.1>124.9	28	12, 32
102	特丁津	6.66	+	230.1>174, 230.1>104	26	14, 32
103	特丁磷亚砷	6.47	+	305.0>186.9, 305.0>130.8	16	8, 28
104	特丁硫磷	9.17	+	288.9>102.9, 288.9>232.9	18	10, 4
105	特丁硫磷砷	7.21	+	321.0>96.9, 321.0>114.8	46	42, 26
106	涕灭威	4.65	+	213.1>97.9, 213.1>89.0	30	8, 18
107	涕灭威砷	2.79	+	223.0>86.0, 223.0>147.9	42	12, 8
108	涕灭威亚砷	2.35	+	207.0>131.9, 207.0>88.9	24	6, 10
109	五氯苯酚	8.03	-	264.8>34.8, 264.8>36.9	6	24, 27
110	戊菌隆	8.38	+	329.1>124.9, 329.1>218.0	20	22, 16
111	戊唑醇	7.21	+	308.1>70.0, 308.1>124.9	44	20, 38
112	西草净	4.49	+	214.0>124.0, 214.0>96.1	22	18, 24
113	西玛津	4.95	+	202.0>123.9, 202.0>131.9	24	16, 18
114	烯啶虫胺	2.90	+	271.2>225.1, 271.2>99.0	32	10, 16
115	辛硫磷	8.39	+	299.0>128.9, 299.0>152.9	8	12, 6
116	溴氰菊酯	10.02	+	505.9>280.9, 523.1>280.9	28	16, 16
117	烟嘧磺隆	4.75	+	411.1>182.0, 411.1>213.0	52	18, 14
118	氧乐果	2.14	+	214.0>182.9, 214.0>124.9	14	10, 20
119	乙拌磷	8.54	+	274.9>88.9, 274.9>60.9	8	6, 30
120	乙拌磷砷	6.46	+	307.0>124.8, 307.0>152.9	30	16, 10
121	乙拌磷亚砷	5.64	+	291.0>184.9, 291.0>212.9	32	12, 8
122	乙草胺	7.56	+	270.1>224.0, 270.1>148.1	32	6, 16
123	乙酰甲胺磷	1.82	+	184.0>142.9, 184.0>94.9	10	10, 22
124	异丙隆	5.85	+	207.1>71.9, 207.1>165	42	20, 10
125	异丙威	6.04	+	194.1>94.9, 194.1>137.0	26	12, 8
126	异稻瘟净	7.43	+	289.1>90.9, 289.1>205.0	20	18, 8
127	蝇毒磷	8.28	+	363.0>226.9, 363.0>307.0	40	24, 14
128	莠去津	5.73	+	216.1>174.0, 216.1>103.9	36	15, 28
129	莠去津-2-羟基	2.84	+	198.1>85.9, 198.1>113.9	34	24, 22
130	莠去津-脱乙基	3.84	+	188.0>145.9, 188.0>103.9	36	18, 24
131	莠去津脱乙基脱异丙基	1.30	+	146.0>78.9, 146.0>103.8	25	15, 15



续表 1 (Continued)

序号	农药	保留时间/min	电离模式	定量离子对、定性离子对( <i>m/z</i> )	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
132	莠去津-脱异丙基	3.07	+	174.0>95.9, 174.0>103.9	76	16, 20
133	鱼藤酮	7.56	+	395.2>192.1, 395.2>213.1	37	25, 24
134	治螟磷	8.36	+	323.0>171.0, 323.0>114.8	20	12, 30
135	仲丁威	6.62	+	208.1>94.9, 208.1>151.8	22	12, 8

1.3 样品采集及处理

使用螺口棕色玻璃瓶满瓶采样, 1 L 样品中添加 50 mg 抗坏血酸, 去除余氯等干扰。冷藏避光保存、运输至实验室后尽快测定。测定前, 用 0.22 μm 亲水性聚四氟乙烯滤膜过滤, 舍弃初滤液 10 mL 后, 取滤液上机测定。如有泥沙、藻类等悬浮物则需离心后取清液过滤。

1.4 标准溶液配制

将质量浓度为 1 000 μg/mL 的 135 种农药及其代谢产物标准物质溶液用乙腈配制成 5 μg/mL 的标准物质混合储备液, -18 ℃ 避光保存备用。

准确移取 200 μL 浓度为 5 μg/mL 的标准物质混合储备液至 10 mL 容量瓶中, 用纯水定容后混匀, 即为 100 μg/L 的混合标准物质中间液, 现用现配。

2 结果与分析

2.1 仪器条件优化

本研究采用电喷雾离子源, 正离子与负离子模式下同时测定, 流动相中适当添加甲酸有助于正离子模式下加氢电离, 在流动相的水溶液中分别添加 0.01%、0.05%、0.1% 的甲酸进行比较, 发现 0.05% 甲酸水溶液效果最佳。流动相以 5% 的乙腈为梯度洗脱程序起点, 保证极性大、在色谱柱上不易保留的化合物能够进行色谱分离。由于质谱对目标化合物的分子离子选择性通过是交替进行的, 需在所有目标化合物离子通道之间快速切换, 随着所需检测离子对数量的增加, 每个离子所占用的检测时间缩短, 这会影响到其检测灵敏度及重现性, 因此根据 135 种目标化合物保留时间设置质谱分段采集, 以保证质谱采集中有足够的驻留时间, 提高数据采集重现性。

2.2 样品储存条件优化

目前已有的农药类污染物检测方法中, 对目标化合物稳定性研究较少。样品采集后的保存、运输, 直至检测, 对样品检测结果的准确性影响较大。样品中添加少量酸有抑制样品中细菌生长的作用, 本研究在样品中添加不同体积的甲酸, 使样品中甲

酸含量分别为 0%、0.05%、0.10%、0.25%, 4 ℃ 冷藏避光保存, 以 24 h 为间隔, 考察目标化合物的稳定性, 结果见图 1。可见, 随着样品保存时间的延长, 农药及其代谢产物在以上存储条件下均发生不同程度的降解或转化。在 0%~0.25% 甲酸浓度下, 样品保存 3 d 后目标化合物总响应值分别下降 5.3%、9.8%、15.2%、22.2%。样品保存 5 d 后目标化合物总响应值分别下降 23.7%、13.0%、16.3%、23.6%。

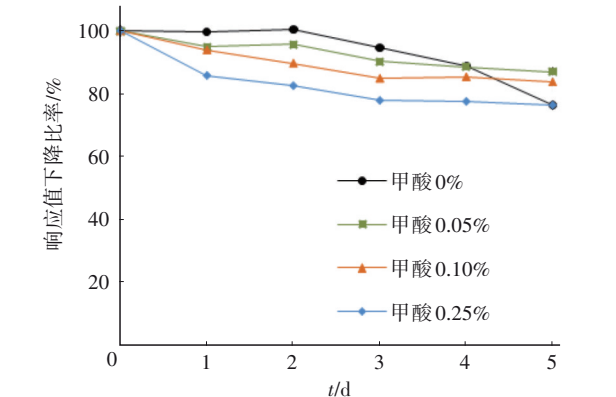


图 1 样品中添加甲酸对化合物稳定性的影响  
Fig.1 Influence of formic acid added in sample on stability of compounds

酸性条件下储存样品, 实验初始阶段目标化合物总响应值下降较为明显, 主要是由于丙硫克百威、吡蚜酮、甲磺隆、氯磺隆等部分化合物酸性条件下不稳定, 发生降解。若在中性条件下储存, 除苯菌灵外, 其他化合物 48 h 内无显著降解。因此, 样品采集后应选取中性条件下保存并尽快测定。

2.3 样品前处理优化

2.3.1 滤膜材质对目标化合物吸附性的影响

本研究采用直接进样法, 即样品过膜后直接上机测定。因此滤膜对目标化合物的吸附情况对检测结果的准确性影响较大。本研究比较了玻璃纤维滤膜、亲水性聚四氟乙烯滤膜、混合纤维素滤膜、聚醚砜滤膜、尼龙滤膜等不同材质滤膜对样品中目标化合物的吸附情况。将样品过膜后测定的响应值与过膜前测定的响应值进行对比, 计算水样过膜后目标化合物的损失比例, 以此为该滤膜的吸

附率。不同材质滤膜的吸附率见图2。可见,不同滤膜材质对目标化合物的吸附率不同,其中亲水性聚四氟乙烯滤膜对目标化合物的吸附率小于其他滤膜。亲水性聚四氟乙烯滤膜对124种目标化合物吸附率小于20%,占总数量的91.9%;9种目标化合物吸附率在20%~50%,2种目标化合物吸附率大于50%。因此本研究选取对目标化合物吸附率最小的亲水性聚四氟乙烯滤膜进行样品过膜处理。

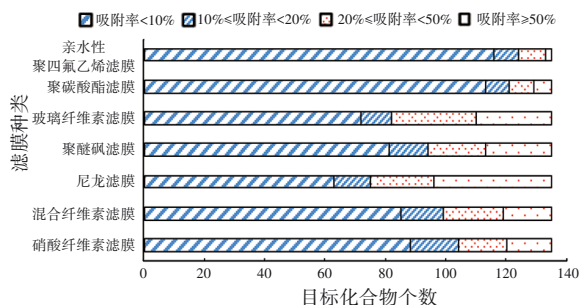


图2 滤膜对135种农药及代谢产物吸附的影响

Fig.2 Influence of filter membrane on adsorption of 135 pesticides and metabolites

### 2.3.2 有机试剂添加比例的影响

本研究虽然选取了对135种农药及代谢产物吸附率最小的亲水性聚四氟乙烯滤膜进行样品处理,但仍有部分目标化合物吸附率较高,因此重点针对亲水性聚四氟乙烯滤膜吸附率较大(>20%)的11种化合物进行进一步实验,在水样中加入不同比例的有机试剂,考察有机试剂对滤膜吸附性的影响。经实验对比发现,添加甲醇或乙腈均可减少滤膜吸附效应。

本研究选取添加乙腈来进行优化,分别以0%、2%、5%、10%、15%、20%乙腈水溶液为溶剂,配制浓度为5 μg/L的农药混合标准溶液,对比不同乙腈浓度的溶剂对亲水性聚四氟乙烯滤膜吸附的影响,结果见图3。

由图3可见,吸附效应越大的化合物,随着乙腈比例的增加,改善越明显。135种农药及代谢产物中有11种目标化合物吸附率大于20%,样品中添加10%的乙腈溶液后,滤膜对目标化合物吸附率基本降至10%以下。若待测农药类污染物中包含图3中的11种目标化合物时,应在样品处理时添加10%乙腈,以确保样品测定的准确性,检测结果定量时应乙腈添加对样品造成的稀释作用进行校正。

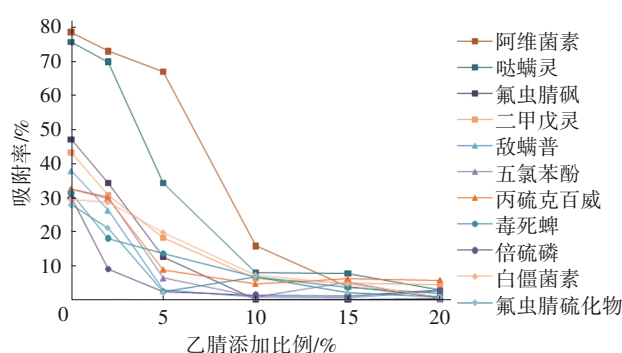


图3 乙腈添加对亲水性聚四氟乙烯膜吸附农药的影响

Fig.3 Influence of acetonitrile addition on pesticides adsorption on hydrophilic PTFE membrane

### 2.3.3 过滤体积对目标化合物吸附的影响

微孔滤膜在达到吸附饱和状态之前均会对目标化合物有不同程度的吸附作用,通常需要适当舍弃一定体积的初滤液。初滤液的舍弃体积与滤膜的面积、孔径等均有相关性,本研究使用0.22 μm孔径、25 mm直径的亲水性聚四氟乙烯滤膜开展相关实验,将样品用滤膜过滤后以2 mL为间隔分段收集滤液,并进行测定。测定结果表明,增加样品过滤体积可有效减少滤膜吸附作用,当滤液体积大于10 mL后,各目标化合物检测浓度均不再发生显著变化,因此,本研究采用了样品前处理时舍弃10 mL初始滤液的操作方式。

### 2.4 线性范围和检出限

水体中农药类污染物分析通常采用外标法或内标法进行定量,本方法测定135种农药及其代谢产物,样品过膜后直接进样,目标化合物损失较少,同时水体中基质干扰相对较小,经实验验证使用外标法定量可以满足方法学要求,因此本研究选用外标法定量。用纯水将浓度为100 μg/L的混合标准溶液分别稀释配制成浓度为0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、20、50、100 μg/L的系列混合标准溶液,按照浓度从低到高的顺序依次上机测定,以响应值( $y$ )对浓度( $x$ )绘制标准曲线,根据135种农药及其代谢产物的响应值确定各自线性范围,结果见表2。可见,135种农药及其代谢产物在各自的浓度范围内线性关系良好, $r^2 > 0.995$ 。根据各目标化合物的检测灵敏度,对低浓度加标样品进行重复测定,分别以各目标化合物3倍和10倍信噪比( $S/N$ )对应的质量浓度确定方法检出限( $LOD, S/N=3$ )和定量限( $LOQ, S/N=10$ )。为防止溶剂、试剂、器皿可能带来

本底污染,本研究在每次测定前都先进行了空白样品测定,确保空白结果低于目标化合物的检出限。

表 2 135 种农药及代谢产物的线性范围、回归方程、检出限和定量限

Tab.2 Linear ranges, regression equations, limits of detection(LOD)and limits of quantification(LOQ) of 135 pesticides and metabolites

序号	农药	线性范围/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	线性方程	$r^2$	检出限/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	定量限/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
1	2,4-滴	0.1~100	$y=719.676x+6.85616$	0.9998	0.03	0.1
2	2,4-滴丙酸	0.1~100	$y=701.035x+9.33691$	0.9997	0.03	0.1
3	2,4-滴丁酸	1~50	$y=18.1881x-8.54895$	0.9984	0.3	1
4	2甲4氯	0.1~100	$y=1106.57x+26.8392$	0.9996	0.03	0.1
5	2甲4氯丙酸	0.1~100	$y=1490.78x+5.1708$	0.9995	0.03	0.1
6	2甲4氯丁酸	1~100	$y=65.0664x-17.0428$	0.9994	0.3	1
7	3-羟基克百威	0.1~50	$y=4965.43x+1638.12$	0.9985	0.03	0.1
8	4-羟基百菌清	1~100	$y=43.0273x+18.4352$	0.9999	0.3	1
9	阿维菌素	0.5~100	$y=306.975x-136.376$	0.9956	0.15	0.5
10	氨基吡啶酸	0.2~100	$y=2039.46x+133.774$	0.9976	0.06	0.2
11	白僵菌素	0.1~100	$y=2556.85x-238.247$	0.9952	0.03	0.1
12	倍硫磷	0.2~100	$y=2043.61x-135.717$	0.9997	0.06	0.2
13	倍硫磷砒	0.5~100	$y=1584.2x+6.36486$	0.9999	0.15	0.5
14	倍硫磷亚砒	0.5~100	$y=6607.75x-44.428$	0.9999	0.15	0.5
15	苯并烯氟菌唑	0.1~100	$y=4484.03x-180.195$	0.9990	0.03	0.1
16	苯菌灵	1~100	$y=8973.03x-28.9649$	0.9983	0.3	1
17	苯硫磷	0.5~100	$y=1060.55x-143.226$	0.9994	0.15	0.5
18	苯噻酰草胺	0.1~100	$y=38951.3x+188.122$	0.9997	0.03	0.1
19	苯线磷	0.1~100	$y=16259.4x-1405.33$	0.9994	0.03	0.1
20	苯线磷砒	0.1~100	$y=8867.15x-700.937$	0.9998	0.03	0.1
21	苯线磷亚砒	0.1~100	$y=7701.45x-668.485$	0.9997	0.03	0.1
22	吡虫啉	0.1~100	$y=7754.76x+1105.75$	0.9999	0.03	0.1
23	吡虫啉尿素	0.1~100	$y=16451.1x+166.157$	0.9999	0.03	0.1
24	吡虫啉-羟基	0.1~50	$y=7739.04x+1513.6$	0.9993	0.03	0.1
25	吡虫啉-烯炔	0.2~50	$y=728.298x+150.739$	0.9992	0.06	0.2
26	吡蚜酮	0.05~100	$y=37572.4x+1356.46$	0.9996	0.015	0.05
27	丙草胺	0.1~100	$y=35521.4x-2781.56$	0.9991	0.03	0.1
28	丙硫克百威	0.1~50	$y=9055.74x-844.199$	0.9989	0.03	0.1
29	虫螨腈	5~100	$y=1170.69x+27.6835$	0.9982	1.5	5
30	除虫脲	0.1~100	$y=7432.81x-157.582$	0.9999	0.03	0.1
31	哒螨灵	0.1~100	$y=37496.5x-4795.82$	0.9962	0.03	0.1
32	稻丰散	0.1~100	$y=4080.66x-308.893$	0.9987	0.03	0.1
33	稻瘟灵	0.1~100	$y=20602.5x+543.475$	0.9996	0.03	0.1
34	敌百虫	0.05~100	$y=10454.6x+461.215$	0.9998	0.015	0.05
35	敌草隆	0.1~100	$y=12107.9x+132.522$	0.9999	0.03	0.1
36	敌敌畏	0.05~100	$y=12517.8x-215.84$	0.9997	0.015	0.05
37	敌螨普	0.5~100	$y=29.4573x+14.3161$	0.9973	0.15	0.5
38	地虫硫磷	0.1~100	$y=10096.3x-605.666$	0.9996	0.03	0.1
39	地乐酚	0.1~100	$y=357.58x+47.1246$	0.9991	0.03	0.1
40	丁草胺	0.5~100	$y=5219.74x-652.776$	0.9985	0.15	0.5
41	啉虫脒	0.05~100	$y=12613.2x+155.785$	0.9998	0.015	0.05
42	毒死蜱	0.5~100	$y=1280.07x-121.159$	0.9995	0.15	0.5
43	对硫磷	0.5~100	$y=1100.82x-59.5731$	0.9989	0.15	0.5



续表2 (Continued)

序号	农药	线性范围/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	线性方程	$r^2$	检出限/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	定量限/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
44	多菌灵	0.05~100	$y=78\,063.4x+1\,234.73$	0.999 9	0.015	0.05
45	二甲戊灵	0.1~100	$y=10\,383.8x-1\,003.08$	0.999 0	0.03	0.1
46	呋虫胺	0.1~100	$y=7\,580.73x+1\,707.38$	0.999 7	0.03	0.1
47	氟虫腈	0.5~100	$y=593.124x-66.094$	0.999 7	0.15	0.5
48	氟虫腈砒	0.1~100	$y=877.779x-27.110\,4$	0.998 3	0.03	0.1
49	氟虫腈硫化物	0.1~100	$y=828.946x-17.847\,7$	0.999 1	0.03	0.1
50	氟甲腈	0.1~100	$y=1\,887.31x-11.818\,1$	0.999 8	0.03	0.1
51	氟乐灵	5~100	$y=1\,011.63x-52.424\,2$	0.999 5	1.5	5
52	腐霉利	1~100	$y=580.605x-44.854\,6$	0.999 6	0.3	1
53	禾草敌	0.05~100	$y=16\,841.9x-361.492$	0.999 9	0.015	0.05
54	甲胺磷	0.1~50	$y=6\,195.19x+470.379$	0.999 9	0.03	0.1
55	甲拌磷	0.1~100	$y=3\,902.69x-280.443$	0.998 2	0.03	0.1
56	甲拌磷砒	0.1~100	$y=4\,733.29x+9.797\,19$	0.999 9	0.03	0.1
57	甲拌磷亚砒	0.1~100	$y=16\,778.1x-306.524$	0.999 9	0.03	0.1
58	甲草胺	0.5~100	$y=5\,971.63x-322.965$	0.999 9	0.15	0.5
59	甲磺隆	0.1~50	$y=37\,843.8x+3\,645.47$	0.999 8	0.03	0.1
60	甲基毒死蜱	0.5~100	$y=1\,220.18x-73.437\,7$	0.999 8	0.15	0.5
61	甲基对硫磷	2~100	$y=140.208x-5.459\,27$	0.999 9	0.6	2
62	甲基硫环磷	0.1~50	$y=17\,014.8x+2\,029$	0.999 9	0.03	0.1
63	甲基硫菌灵	0.1~100	$y=5\,706.8x-137.356$	0.999 6	0.15	0.5
64	甲萘威	0.1~100	$y=5\,820.56x+1\,064.91$	0.999 3	0.03	0.1
65	甲霜灵	0.1~100	$y=34\,538.6x-2\,229.44$	0.999 7	0.03	0.1
66	异丙甲草胺	0.05~100	$y=32\,321.2x-887.377$	0.999 9	0.015	0.05
67	久效磷	0.1~100	$y=21\,904.7x+844.482$	0.999 9	0.03	0.1
68	克百威	0.1~100	$y=39\,724.6x+1\,585.19$	0.999 9	0.03	0.1
69	乐果	0.05~100	$y=26\,239.1x+1\,326.25$	0.999 9	0.015	0.05
70	磷胺	0.1~100	$y=23\,659.4x-803.02$	0.999 8	0.03	0.1
71	硫双威	0.1~100	$y=18\,388.4x-1\,323.2$	0.999 8	0.03	0.1
72	硫线磷	0.1~100	$y=34\,834.2x-2\,485.31$	0.999 0	0.03	0.1
73	绿麦隆	0.1~100	$y=23\,804.2x+263.907$	0.999 9	0.03	0.1
74	氯磺隆	0.1~100	$y=22\,421.4x+1\,415.84$	0.999 7	0.03	0.1
75	氯噻啉	0.1~100	$y=8\,188.45x+908.787$	0.999 8	0.03	0.1
76	马拉硫磷	0.1~100	$y=18\,752.1x+901.531$	0.999 5	0.03	0.1
77	马拉氧磷	0.1~100	$y=37\,690.4x-364.977$	0.999 9	0.03	0.1
78	茅草枯	5~100	$y=11.755\,5x-7.621\,79$	0.999 6	1.5	5
79	灭草松	0.5~50	$y=266.162x+63.473\,9$	0.998 6	0.15	0.5
80	灭多威	0.1~100	$y=2\,143.71x+260.846$	0.999 9	0.03	0.1
81	灭锈胺	0.1~100	$y=47\,004x-28.142\,5$	0.999 9	0.03	0.1
82	灭幼脲	0.1~100	$y=5\,203.1x+9.566\,72$	0.999 9	0.03	0.1
83	内吸磷	0.5~100	$y=1\,465.73x-141.341$	0.999 8	0.15	0.5
84	内吸磷-S-甲基-砒	0.1~100	$y=6\,255.99x+1\,168.33$	0.999 8	0.03	0.1
85	内吸磷-S-亚砒	0.1~100	$y=14\,521.9x+97.679\,3$	0.999 9	0.03	0.1
86	氰草津	0.1~100	$y=46\,556.6x-1\,685.17$	0.999 8	0.03	0.1
87	噻苯哒唑	0.05~100	$y=14\,024.7x-278.072$	0.999 7	0.015	0.05
88	噻虫胺	0.1~100	$y=5\,451.34x+650.688$	0.999 9	0.03	0.1
89	噻虫啉	0.1~100	$y=17\,443.3x+221.893$	0.999 9	0.03	0.1

续表 2 (Continued)

序号	农药	线性范围/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	线性方程	$r^2$	检出限/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	定量限/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
90	噻虫嗪	0.1~100	$y=5\,462.65\,x+1\,046.4$	0.999 9	0.03	0.1
91	噻嗪酮	0.1~100	$y=75\,811.9\,x-7\,493.38$	0.998 1	0.03	0.1
92	噻唑磷	0.1~100	$y=44\,567.1\,x-1\,505.1$	0.999 9	0.03	0.1
93	三氟羧草醚	0.1~100	$y=1\,277.49\,x-13.572\,7$	0.999 4	0.03	0.1
94	三环唑	0.05~100	$y=16\,129.4\,x-77.273\,6$	0.999 9	0.015	0.05
95	三唑磷	0.1~100	$y=27\,483.6\,x-1\,332.95$	0.999 6	0.03	0.1
96	三唑酮	0.1~100	$y=19\,099.5\,x-565.622$	0.999 9	0.03	0.1
97	杀虫脒	0.2~100	$y=5\,311.87\,x-518.851$	0.999 1	0.06	0.2
98	杀铃脲	0.1~100	$y=6\,492.13\,x-337.519$	0.999 9	0.03	0.1
99	杀扑磷	0.1~100	$y=5\,716.37\,x+226.937$	0.999 9	0.03	0.1
100	杀线威	0.2~50	$y=2\,654.55\,x+2\,208.81$	0.996 2	0.06	0.2
101	莎稗磷	0.1~100	$y=28\,435\,x-1\,342.78$	0.999 0	0.03	0.1
102	特丁津	0.05~100	$y=91\,898.3\,x-2\,501.91$	0.999 9	0.015	0.05
103	特丁磷亚砷	0.1~100	$y=26\,989.9\,x-1\,072.95$	0.999 9	0.03	0.1
104	特丁硫磷	0.1~100	$y=1\,907.22\,x-146.721$	0.999 3	0.03	0.1
105	特丁硫磷砷	0.1~100	$y=2\,940.62\,x+106.751$	0.999 8	0.03	0.1
106	涕灭威	1~50	$y=250.897\,x+62.668\,3$	0.998 1	0.3	1
107	涕灭威砷	0.1~50	$y=2\,470.07\,x+1\,522.73$	0.995 1	0.03	0.1
108	涕灭威亚砷	0.1~100	$y=2\,042.36\,x+653.419$	0.999 4	0.03	0.1
109	五氯苯酚	5~50	$y=26.456\,4\,x+66.862\,4$	0.996 5	1.5	5
110	戊菌隆	0.1~100	$y=41\,798.3\,x-1\,671.58$	0.999 1	0.03	0.1
111	戊唑醇	0.05~100	$y=48\,854.3\,x-2\,319.78$	0.999 8	0.015	0.05
112	西草净	0.1~100	$y=35\,588.1\,x-1\,422.52$	0.999 9	0.03	0.1
113	西玛津	0.1~100	$y=20\,579.3\,x-648.331$	0.999 9	0.03	0.1
114	烯啶虫胺	0.1~100	$y=12\,605.7\,x+1\,391.55$	0.999 9	0.03	0.1
115	辛硫磷	0.1~100	$y=4\,653.22\,x-366.34$	0.998 8	0.03	0.1
116	溴氰菊酯	5~100	$y=10.450\,3\,x-1.135\,48$	0.996 3	1.5	5
117	烟嘧磺隆	0.1~100	$y=25\,145.4\,x+4\,856.8$	0.999 6	0.03	0.1
118	氧乐果	0.1~100	$y=12\,201.7\,x+1\,577.59$	0.999 9	0.03	0.1
119	乙拌磷	1~100	$y=349.103\,x-27.779\,4$	0.999 5	0.3	1
120	乙拌磷砷	0.1~100	$y=7\,243.19\,x+222.824$	0.999 9	0.03	0.1
121	乙拌磷亚砷	0.1~100	$y=15\,663.4\,x-379.946$	0.999 9	0.03	0.1
122	乙草胺	0.5~100	$y=2\,715.71\,x-80.339\,5$	0.999 9	0.15	0.5
123	乙酰甲胺磷	0.1~100	$y=14\,537.3\,x+2\,190.2$	0.999 6	0.03	0.1
124	异丙隆	0.1~100	$y=46\,581.3\,x+2\,477\,38$	0.999 9	0.03	0.1
125	异丙威	0.1~100	$y=34\,633.2\,x-108.387$	0.999 9	0.03	0.1
126	异稻瘟净	0.1~100	$y=49\,618.3\,x-738.84$	0.999 3	0.03	0.1
127	蝇毒磷	0.1~100	$y=5\,042.61\,x-444.382$	0.999 1	0.03	0.1
128	莠去津	0.05~100	$y=47\,687.7\,x-1\,209.98$	0.999 9	0.015	0.05
129	莠去津-2-羟基	0.1~100	$y=6\,283.06\,x-9.426\,2$	0.999 9	0.03	0.1
130	莠去津-脱乙基	0.05~100	$y=23\,111.4\,x+272.252$	0.999 8	0.015	0.05
131	莠去津脱乙基脱异丙基	0.1~100	$y=2\,098.89\,x+297.856$	0.999 9	0.03	0.1
132	莠去津-脱异丙基	0.1~100	$y=4\,382.89\,x-13.578\,7$	0.999 9	0.03	0.1
133	鱼藤酮	0.5~50	$y=4\,234.55\,x+299.084$	0.998 3	0.15	0.5
134	治螟磷	0.1~100	$y=7\,634.7\,x-540.496$	0.999 2	0.03	0.1
135	仲丁威	0.05~100	$y=39\,953.8\,x-35.521\,8$	0.999 9	0.015	0.05

2.5 回收率和精密度

分别在本底浓度较低的饮用水及水源水中添加低、中、高3种浓度(分别为0.5、5、50 μg/L)的混合标准溶液进行加标回收实验,每个浓度平行进行6组,计算回收率及相对标准偏差。饮用水中135种农药及代谢产物3个浓度水平下的加标回收率( $n=6$ )分别为66.2%~122.3%、59.3%~116.0%、63.5%~115.9%,相对标准偏差分别为1.6%~17.6%、0.7%~15.0%、0.3%~8.3%。水源水中135种农药及代谢产物3个浓度水平下的加标回收率( $n=6$ )分别为70.9%~123.7%、62.9%~120.6%、79.7%~117.4%,相对标准偏差分别在0.7%~17.4%、0.3%~16.4%、0.5%~11.3%。

2.6 方法的实际应用

应用本方法测定某地水源水及饮用水中的135种农药及代谢产物,在10份水源水样品中共检出21种农药,其中包含5种代谢产物;在10份饮用水样品中共检出8种农药,其中包含3种代谢产物,检出种类及浓度范围见表3,上述结果与报道中<sup>[12]</sup>的农药残留测定检出浓度接近。以上结果表明,水源水及饮用水均存在农药类污染物的暴露问题,有必要进一步开展水体中农药类污染物监测工作。实际样品测定结果中有不同种类的代谢产物检出,在后续研究中还需要将更多的农药代谢产物纳入监测范围,为开展农药类污染物的暴露监测及评估提供数据支撑。

表3 样品中农药及代谢产物检出情况  
Tab.3 Detection of pesticides and metabolites in samples μg·L<sup>-1</sup>

类型	样品	检出浓度	检出种类
水源水	样品1	0.05~0.40	白僵菌素、苯硫磷、毒死蜱、腐霉利、噻苯哒唑、辛硫磷、多菌灵、莠去津-2-羟基、三环唑
	样品2	0.05~0.56	噻苯哒唑、辛硫磷、稻丰散、多菌灵、噻苯哒唑、倍硫磷亚砷、三环唑、莠去津-2-羟基、莠去津、稻瘟灵、噻嗪酮、戊唑醇、异丙隆、异丙甲草胺
	样品3	0.05~0.17	多菌灵、三环唑、莠去津-2-羟基、莠去津、噻苯哒唑、戊唑醇、异丙隆
	样品4	0.05~0.11	多菌灵、莠去津、三环唑、多菌灵、戊唑醇、异丙隆
	样品5	0.05~0.11	多菌灵、莠去津、莠去津-2-羟基、三环唑、戊唑醇、异丙隆
	样品6	0.05~0.13	吡虫啉尿素、莠去津、多菌灵
	样品7	0.05~0.13	吡虫啉尿素、莠去津-脱乙基、莠去津、多菌灵、戊唑醇
	样品8	0.05~0.10	莠去津-脱乙基、莠去津脱乙基脱异丙基
	样品9	0.05~0.11	莠去津-脱乙基、莠去津
	样品10	0.05~0.29	多菌灵、莠去津-2-羟基、莠去津-脱乙基、莠去津、莠去津脱乙基脱异丙基、吡蚜酮
饮用水	样品1	0.06~0.08	莠去津、莠去津-2-羟基
	样品2	0.05~0.07	噻苯哒唑、莠去津-2-羟基、三环唑、莠去津
	样品3	0.05~0.07	三环唑、莠去津-2-羟基、莠去津、戊唑醇
	样品4		未检出
	样品5	0.05~0.08	三环唑、莠去津-2-羟基、莠去津、戊唑醇、异丙甲草胺
	样品6	0.05~0.07	莠去津、莠去津-2-羟基、戊唑醇
	样品7		未检出
	样品8	0.05~0.11	吡虫啉尿素、莠去津-2-羟基、莠去津、莠去津-脱乙基
	样品9		未检出
	样品10		未检出

3 结论

本研究建立了水源水及饮用水中135种农药及代谢产物的超高效液相色谱串联质谱快速筛查和定量的分析方法。样品过膜后直接测定,简单快速,灵敏度好,方法定量限在0.05~5 μg/L,上机后在15 min内可实现对135种典型农药及代谢产物的色谱分离和质谱定量分析。本方法不但满足《生活饮

用水卫生标准》(GB 5749—2022)内有限值要求的20种农药的检测,还可对标准外115种农药及其代谢产物进行快速筛查、准确测定,对《生活饮用水卫生标准》起到很好的补充作用,可为标准外农药类优控污染物筛选及饮水健康风险评估提供有效数据,同时对饮水卫生标准中指标优化、检测方法更新等提供技术支撑。

## 参考文献:

- [1] 中华人民共和国农业农村部.“十四五”全国农药产业发展规划(农农发〔2022〕3号)[EB/OL]. (2022-02-16) [2022-07-20]. <http://www.moa.gov.cn/xw/bmdt/202202/P020220216450062986207.doc>.  
Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China. National pesticide industry development plan during the “14th Five Year Plan” ([2022] No. 3) [EB/OL]. (2022-02-16) [2022-07-20]. <http://www.moa.gov.cn/xw/bmdt/202202/P020220216450062986207.doc> (in Chinese).
- [2] TAYLOR A C, MILLS G A, GRAVELL A, *et al.* Pesticide fate during drinking water treatment determined through passive sampling combined with suspect screening and multivariate statistical analysis [J]. *Water Research*, 2022, 222: 118865.
- [3] 马麟. 水中典型农药的深度处理去除特性研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2016.  
MA Lin. Study on Removal of Typical Pesticides in Water by Advanced Treatment [D]. Beijing: North China Electric Power University, 2016 (in Chinese).
- [4] SYAFRUDIN M, KRISTANTI R A, YUNIARTO A, *et al.* Pesticides in drinking water—a review [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2021, 18(2): 468.
- [5] 齐志业, 宋肖肖, 肖霞, 等. 农村妇女孕全程拟除虫菊酯类农药暴露对2岁儿童神经发育影响的队列研究[J]. *中华预防医学杂志*, 2022, 56(3): 270–279.  
QI Zhiye, SONG Xiaoxiao, XIAO Xia, *et al.* Prenatal pyrethroid pesticides exposure and neurodevelopment of 2-year-old children: a birth cohort study [J]. *Chinese Journal of Preventive Medicine*, 2022, 56(3): 270–279 (in Chinese).
- [6] PANIS C, CANDIOTTO L Z P, GABOARDI S C, *et al.* Widespread pesticide contamination of drinking water and impact on cancer risk in Brazil [J]. *Environment International*, 2022, 165: 107321.
- [7] LI Z, JENNINGS A. Global variations in pesticide regulations and health risk assessment of maximum concentration levels in drinking water [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 212: 384–394.
- [8] KIM K H, KABIR E, JAHAN S A, *et al.* Exposure to pesticides and the associated human health effects [J]. *The Science of the Total Environment*, 2017, 575: 525–535.
- [9] 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 Chunlei. 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 (in Chinese).
- [10] 刘欣, 孙秀兰, 曹进. 在线固相萃取/净化-高效液相色谱-串联质谱法同时测定番茄、大米和圆白菜中8种氨基甲酸酯类农药残留[J]. *色谱*, 2021, 39(12): 1324–1330.  
LIU Xin, SUN Xiulan, CAO Jin. Simultaneous determination of eight carbamate pesticide residues in tomato, rice, and cabbage by online solid phase extraction/purification-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2021, 39(12): 1324–1330 (in Chinese).
- [11] NECIBI M, ABDELAUI D, MZOUGH N. Organochlorine pesticide residues in agricultural draining water in Tunisia [J]. *Nucleosides Nucleotides Nucleic Acids*, 2022, 41(11): 1109–1126.
- [12] 周怡彤, 李清雪, 王斌, 等. 太湖流域西北部地表水中农药的污染特征及生态风险评价[J]. *生态毒理学报*, 2020, 15(3): 171–183.  
ZHOU Yitong, LI Qingxue, WANG Bin, *et al.* Distribution and ecotoxicological risk assessment of pesticides in surface water of the northwest of Taihu Lake basin [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2020, 15(3): 171–183 (in Chinese).

作者简介: 陈永艳(1981–), 女, 河北邯郸人, 硕士, 副主任技师, 从事饮水与健康相关研究工作。

E-mail: chenrongyan@nieh.chinacdc.cn

收稿日期: 2022-11-21

修回日期: 2022-12-01

(编辑: 孔红春)