

## 液相色谱质谱法直接进样测定饮用水中6种常用农药残留

郑和辉 于建 查玉娥 卞战强 田向红 张娟

**摘要:**目的 建立同时测定生活饮用水中氯吡啶、丁草胺、乙草胺、敌敌畏、莠去津和多菌灵6种常用农药的超高效液相色谱串联质谱(UPLC-MS/MS)分析方法。方法 采用Waters公司Acquity UPLC BEH C<sub>18</sub>柱(2.1 mm × 50 mm),以乙腈/甲醇和0.1%甲酸水溶液为流动相,进行梯度洗脱分离。经正离子电喷雾(ESI<sup>+</sup>)电离及多反应监测(MRM)模式检测。结果 氯吡啶和敌敌畏的质量浓度在2.5~100 μg/L,丁草胺和乙草胺的质量浓度在0.5~20 μg/L,莠去津的质量浓度在0.125~5 μg/L,多菌灵的质量浓度在0.05~2 μg/L范围时,线性相关系数 $r \geq 0.999$ ;氯吡啶、丁草胺、乙草胺、敌敌畏、莠去津和多菌灵的最低检测质量浓度分别为7,21,10,5和1 ng/L。平均回收率为84.7%~105.0%,相对标准偏差为1.5%~6.1%。用该方法检测了7个地下水样品,都检出了莠去津残留,浓度在0.01~0.03 μg/L。结论 该方法具有操作简便、灵敏度高、抗干扰能力强、样品分析时间短等特点,可用于饮用水中6种农药残留水平和残留动态的日常监测。

**关键词:**液相色谱质谱;氯吡啶;丁草胺;乙草胺;敌敌畏;莠去津;多菌灵;饮用水

**DOI:**10.13421/j.cnki.hjwsxzz.2016.01.014

### Determination of 6 Pesticides Simultaneously in Drinking Water by Liquid Chromatography-Mass Spectrometry

ZHENG Hehui, YU Jian, ZHA Yu'e, BIAN Zhanqiang, TIAN Xianghong, ZHANG Juan

**Abstract: Objectives** An ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometric method (UPLC-MS/MS) was established for the simultaneous determination of chlorpyrifos, butachlor, acetochlor, dichlorvos, atrazine and carbendazim residues in drinking water. **Methods** Water samples were separated by a Acquity UPLC BEH(2.1 mm × 50 mm) C<sub>18</sub> column with a gradient elution of acetonitrile/methanol and 0.1% formic acid, and detected by UPLC-MS/MS. The identification was achieved by electrospray ionization (ESI<sup>+</sup>) in multiple reactions monitoring (MRM) mode. **Results** There was a good linear relationship while the levels of chlorpyrifos and dichlorvos were 2.5~100 μg/L, the levels of butachlor and acetochlor were 0.5~20 μg/L, the levels of atrazine were 0.125~5 μg/L and that of carbendazim were 0.05~2 μg/L in tested samples; the correlation coefficients were not less than 0.999. The detection limits were 7, 21, 10, 5 and 1 ng/L for chlorpyrifos, butachlor, acetochlor, dichlorvos, atrazine and carbendazim, respectively. The recoveries were in the ranged of 84.7%~105.0% with relative standard deviations of 1.5%~6.1%. The results indicated that the method was easy, rapid, efficient, and suitable for simultaneous determination of six pesticide residues in drinking water. Atrazine was detected in all 7 underground water samples by the method, and the concentration was 0.01~0.03 μg/L. **Conclusions** The

基金项目:卫生行业科研专项(No.201302004)

作者简介:郑和辉,研究员,主要从事分析化学和环境化学方向研究

作者单位:中国疾病预防控制中心农村改水技术指导中心

联系方式:北京市昌平区政府街13号;邮编:102201;Email:zhenghh@sina.com

通信作者:张娟,研究员,主要从事环境卫生学和饮用水安全研究;Email:zhangjuand119@126.com

method was simple and rapid with good accuracy and high sensitivity. The method could meet the needs for the determination of these 6 pesticides in drinking water.

**Keywords:** liquid chromatography-mass spectrometry; chlorpyrifos; butachlor; acetochlor; dichlorvos; atrazine; carbendazim; drinking water

毒死蜱、敌敌畏、丁草胺、乙草胺、莠去津和多菌灵 6 种农药均属于高效、广谱的杀虫剂、除草剂和杀菌剂,是我国使用量较大的几种农药,用量均在万吨以上<sup>[1]</sup>。毒死蜱是应用广泛的有机磷杀虫剂之一,可有效防治粮食、蔬菜等多种作物的百余种害虫,还可以用来防治白蚁和蟑螂等<sup>[2]</sup>。乙草胺、丁草胺和莠去津是近年来应用较多的除草剂,灭除杂草效果好<sup>[3]</sup>。多菌灵是我国用量最大的一种杀菌剂,用于叶面喷洒和种子处理,对菌核病、炭疽病、枯萎病等都有防治效果。敌敌畏是一类重要的杀虫剂,对害虫具有触杀、胃毒和熏蒸作用,主要用于蔬菜、果林、烟草、水稻等作为害虫的防治<sup>[4]</sup>。

目前,国内外文献报道的检测这 6 种农药残留的方法主要有气相色谱法<sup>[5]</sup>、液相色谱法<sup>[6]</sup>、气相色谱—质谱法<sup>[7-8]</sup>、液相色谱—质谱法等<sup>[9-11]</sup>。已有的方法针对单一农药检测的研究多,而同时检测这 6 种农药残留的分析方法未见报道。本文建立了一种同时检测饮用水中 6 种农药的超高效液相色谱—串联质谱方法。该方法具有操作简便、灵敏度高、抗干扰能力强、样品分析时间短等特点,可用于饮用水中 6 种农药残留水平和残留动态的日常监测,是一种具有推广价值的分析方法。

## 1 材料和方法

### 1.1 仪器

高效液相色谱质谱仪:液相色谱是 Waters 公司的 Acquity UPLC,自动进样器是 Waters 公司的 2777C,所配置的质谱是 Waters 公司的 XEVO TQ 串联质谱。

### 1.2 试剂

甲醇、乙腈等均为色谱纯,购自德国 Merck 公司。甲酸为色谱纯,购自美国 TEDIA 公司。水取自 Milli-Q 超纯水机。

### 1.3 标准溶液的配制

乙草胺:98.2%, 计量院国家标物中心, GBW (E)061615, 批号:20130415; 丁草胺:99.6%, 计量院国家标物中心, GBW (E)061616, 批号:20120312; 敌敌畏:99.3%, 计量院国家标物中心, GBW (E)

061623, 批号:20130528; 毒死蜱:99.5%, 计量院国家标物中心, GBW (E)061459, 批号:20130422; 莠去津:98.4%, 计量院国家标物中心, 货号:SPL-BG-031, 批号:20121221; 多菌灵:99.2%, Fluka 公司。

单标标准溶液的配制:将毒死蜱、丁草胺、乙草胺、敌敌畏、莠去津等标准品,分别用甲醇配制成质量浓度为 100 mg/L 的标准储备液,将多菌灵用甲醇配制成质量浓度为 10.0 mg/L 的标准储备液,于 -18℃ 下避光保存。

混合标准溶液的配制:分别取适量的各农药储备液,根据实验需要用纯水稀释配制成混标,混标中毒死蜱、丁草胺、乙草胺、敌敌畏、莠去津和多菌灵的质量浓度分别为 100.00, 20.00, 20.00, 100.00, 5.00, 2.00 μg/L, 再以此溶液为母溶液,依次用纯水稀释 2, 5, 10, 20, 50 倍,配制成系列混合标准溶液。

### 1.4 色谱质谱条件

1.4.1 超高效液相色谱条件 色谱柱:Waters 公司 Acquity UPLC BEH C<sub>18</sub> (2.1 mm × 50 mm) 柱;柱温:40℃。流动相:A,超纯水(含 0.1% 甲酸);B,85% 乙腈 + 15% 甲醇,梯度洗脱。初始流动相含 15% 的 B,到第 4 min 时线性增加至 80% 的 B,保持 0.8 min,再恢复初始流动相,平衡 1.2 min。流速:0.4 mL/min;进样量:10 μL。

1.4.2 质谱条件 电喷雾三重四极杆串联质谱,正离子 ESI 模式,脱溶剂温度 550℃;脱溶剂气流量:800 L/h;毛细管电压:0.8 kV;锥孔电压:18 V;碰撞气(氩气)流量:0.16 mL/min。检测方式:多反应监测(MRM)。

### 1.5 工作曲线的制作

在设定的色谱和质谱条件下,分别取 10 μL 在 1.3 中配制的系列混合标准溶液,进样分析,以农药的浓度为横坐标,以农药的响应值为纵坐标进行回归分析,得到 6 种农药的线性方程和相关系数(表 1)。结果表明:毒死蜱和敌敌畏的质量浓度在 2.5 ~ 100 μg/L,丁草胺和乙草胺的浓度在 0.5 ~ 20 μg/L,莠去津的浓度在 0.125 ~ 5 μg/L,多菌灵的浓度在 0.05 ~ 2 μg/L 范围时,他们的线性相关系数  $r \geq 0.999$ 。

表 1 6种农药的线性方程及相关系数

农药名称	线性方程	r
毒死蜱	$Y = 2\ 611.87X + 8\ 762.55$	0.9997
丁草胺	$Y = 12\ 557.7X + 7\ 040.19$	0.9992
乙草胺	$Y = 5\ 929.96X + 2\ 354.79$	0.9991
敌敌畏	$Y = 10\ 774.1X + 20\ 857.8$	0.9992
莠去津	$Y = 424\ 083X + 38\ 581.9$	0.9990
多菌灵	$Y = 453\ 741X + 19\ 400.8$	0.9996

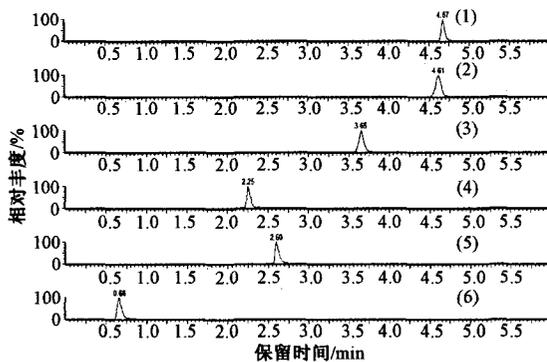
1.6 样品的制备

用 1 mL 一次性无菌注射器(不带针)取待测定的样品水,直接过 0.22 μm 滤膜,装样品瓶,进样 10 μL。

2 结果

2.1 液相色谱条件优化

比较几种流动相,分别为(15% 甲醇—85% 乙腈)/(0.1% 甲酸水)(15: 85)、(15% 甲醇—85% 乙腈)/(0.1% 甲酸水)(20: 80)、(10% 甲醇—90% 乙腈)/(0.1% 甲酸水)(15: 85)、(20% 甲醇—80% 乙腈)/(0.1% 甲酸水)(15: 85)和(30% 甲醇—70% 乙腈)/(0.1% 甲酸水)(15: 85)对 6 种农药的分离效果。结果发现,在有机相中加入一定比例的甲醇,可以提高有机磷农药毒死蜱和敌敌畏的灵敏度,但保留时间延长。经几种流动相比较研究,流动相为(15% 甲醇—85% 乙腈)/(0.1% 甲酸水)(15: 85)、流速为 0.4 mL/min 的条件下,6 种农药的色谱峰峰形优于其他流动相的峰形,且各农药之间分离效果最好,无拖尾现象(图 1)。



注:(1)毒死蜱总离子流图;(2)丁草胺总离子流图;(3)乙草胺总离子流图;(4)敌敌畏总离子流图;(5)莠去津总离子流图;(6)多菌灵总离子流图。

图 1 6种农药添加在自来水中的总离子流图

2.2 质谱条件优化

根据毒死蜱、丁草胺、乙草胺、敌敌畏、莠去津、

多菌灵 6 种农药化合物的结构特征,选择 ESI<sup>+</sup> 作为电离模式,采用流动注射泵进样,分别对 6 种农药进行一级质谱扫描,确定每种农药的准分子离子峰,并分别优化其锥孔电压。然后分别以其准分子离子为母离子,通过氩气碰撞产生碎片离子进行二级质谱扫描,同时优化碰撞能量,以响应值最大的碎片离子(子离子)为定量离子,次级响应离子为定性离子。通过实验优化,最佳质谱条件:去溶剂温度 550℃;去溶剂气流量:800 L/h;毛细管电压:0.8 kV;锥孔电压:18V;碰撞气(氩气)流量:0.16 mL/min;6 种农药的定性定量特征离子及优化的 MRM 参数如表 1 所示,所有离子对的驻留时间都为(Dwell)0.05 s。

表 2 6种农药的 MS/MS 质谱采集参数

农药名称	保留时间/min	母离子/(m/z)	子离子/(m/z)	碰撞电压/V	锥孔电压/V
毒死蜱	4.67	349.97	349.97 > 96.90, 349.97 > 197.90*	24.0, 18.0	24.0
丁草胺	4.61	312.20	312.20 > 162.07, 312.20 > 238.08*	26.0, 18.0	32.0
乙草胺	3.65	270.15	270.15 > 148.07, 270.15 > 224.02*	16.0, 16.0	32.0
敌敌畏	2.25	220.97	220.97 > 108.98*, 220.97 > 144.96	22.0, 10.0	20.0
莠去津	2.60	216.10	216.10 > 96.00, 216.10 > 174.02*	20.0, 12.0	24.0
多菌灵	0.66	192.03	192.03 > 132.05, 192.03 > 160.01*	34.0, 18.0	26.0

注:\*为定量离子对

2.3 最低检测质量浓度

在饮用水中分别添加毒死蜱、丁草胺、乙草胺、敌敌畏、莠去津和多菌灵,以 10 倍信噪比(S/N)计算,在进样量为 10 μL 时,得到的本方法的最低检测质量浓度分别是:毒死蜱 7 ng/L;丁草胺 21 ng/L;乙草胺 10 ng/L;敌敌畏 5 ng/L;莠去津 1 ng/L;多菌灵 1 ng/L。计算的方法是:在水样中添加质量浓度 50 ng/L 的毒死蜱、丁草胺、乙草胺、敌敌畏、莠去津和多菌灵,进样分析,根据测定的色谱图,通过仪器软件直接计算各色谱峰 S/N 值分别为 71, 24, 49, 102, 417, 498。然后计算得到最低检测质量浓度。

2.4 精密度和回收率

对 6 种农药分别进行两个添加水平的测定,每个水平重复测定 6 次。当毒死蜱、丁草胺、乙草胺、敌敌畏、莠去津和多菌灵在水中的添加水平分别为

10.0, 2.0, 2.0, 10.0, 0.5 和 0.2  $\mu\text{g/L}$  时, 测定值分别为  $8.47 \pm 0.35$ 、 $1.80 \pm 0.06$ 、 $2.00 \pm 0.06$ 、 $9.85 \pm 0.19$ 、 $0.49 \pm 0.01$  和  $0.202 \pm 0.004$   $\mu\text{g/L}$ 。添加水平分别为 50, 10, 10, 50, 2.5 和 1  $\mu\text{g/L}$  时, 测定值分别为  $51.60 \pm 2.16$ 、 $10.25 \pm 0.35$ 、 $10.40 \pm 0.14$ 、 $50.75 \pm 0.35$ 、 $2.55 \pm 0.07$  和  $1.05 \pm 0.06$   $\mu\text{g/L}$ 。添加回收率及相对标准偏差 (RSD) 见表 3。6 种农药的平均回收率为 84.7% ~ 105.0%, 相对标准偏差为 0.7% ~ 6.1%。

表 3 6 种农药测定精密度和回收率 ( $n=6$ )

农药名称	测定范围/ ( $\mu\text{g/L}$ )	添加水平/ ( $\mu\text{g/L}$ )	相对 标准偏差/%	回收率/ %
毒死蜱	2.5 ~ 100	10.0	4.1	84.7
		50.0	4.2	103.2
丁草胺	0.5 ~ 20	2.0	3.5	90.0
		10.0	3.4	102.5
乙草胺	0.5 ~ 20	2.0	3.2	100.0
		10.0	1.4	104.0
敌敌畏	2.5 ~ 100	10.0	1.9	98.5
		50.0	0.7	101.5
莠去津	0.125 ~ 5	0.5	1.5	98.0
		2.5	2.8	102.0
多菌灵	0.05 ~ 2	0.2	2.0	101.0
		1.0	6.1	105.0

### 2.6 实际样品的测定

对某市采集到的 7 个压把井地下水样品, 过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜, 装样品瓶, 用本分析方法进行分析检测, 在所有样品中均检测出莠去津, 质量浓度 0.01 ~ 0.03  $\mu\text{g/L}$ , 其他 5 种农药均未检出。

### 3 讨论

本文建立了一种同时检测饮用水中 6 种常用农药的超高效液相色谱—串联质谱方法。由于检测器采用质谱 MRM 模式, 对目标化合物有很强的选择性和抗干扰能力。经试验, 采用自来水, 地下水和地表水源水作为基质, 都不影响 6 种农药的分析测定。该方法具有操作简便、灵敏度高、抗干扰能力强、样品分析时间短等特点, 可用于饮用水中 6 种农药残留水平和残留动态的日常监测, 是一种具有推广价值的分析方法。在实际样品测定中, 所有样品中都检测出莠去津, 质量浓度在 0.01 ~ 0.03  $\mu\text{g/L}$ , 其他 5 种农药都没有检出。莠去津在饮用水中的卫生标

准限值是 2  $\mu\text{g/L}$ <sup>[12]</sup>, 检测结果比饮用水卫生标准低近百倍, 在安全范围内, 但也应该引起足够的重视, 说明莠去津的残留已经进入地下水。需要注意的是本研究所用水样采样时间不在用药高峰期, 用药高峰期 6 种农药对饮水的污染情况还需要进一步研究。

### 参考文献

- [1] 汪洋. 第 28 届中国植保信息交流暨农药械交易会, 郑州 [EB/OL]. (2012-12-25). [2014-7-25]. [http://www.farmer.com.cn/jjpd/nz/ny/201212/t20121213\\_783909.htm](http://www.farmer.com.cn/jjpd/nz/ny/201212/t20121213_783909.htm).
- [2] 韩畅, 朱鲁生, 王军, 等. HPLC 测定水体中毒死蜱及其有毒降解产物 TCP[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(7): 1552-1556.
- [3] 陈武瑛, 廖晓兰, 徐军, 等. 分散固相萃取—超高效液相色谱—串联质谱联用快速检测玉米及土壤中莠去津残留[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(3): 604-608.
- [4] 刘新清, 李征, 李景新, 等. 敌敌畏在桑叶中的残留动态研究[J]. 西北农林科技大学学报, 2011, 39(8): 109-113.
- [5] 黄碧燕, 韦宇宁, 李小夏, 等. 气相色谱法同时测定土壤中毒死蜱、乙草胺和丁草胺残留量[J]. 广西科学院学报, 2010, 26(3): 255-257.
- [6] 张琦, 董慧茹, 黄丽丽, 等. 固相萃取—高效液相色谱法测定河水中的多菌灵含量[J]. 环境化学, 2008, 27(1): 119-120.
- [7] Djozan D, Ebrahimi B. Preparation of new solid phase micro extraction fiber on the basis of atrazine-molecular imprinted polymer: Application for GC and GC/MS screening of triazine herbicides in water, rice and onion [J]. Anal Chim Acta, 2008, 616(2): 152-159.
- [8] Tan W, Hu XX, Yang M, et al. Analysis of residues of prometryne and acetochlor in soil-water system by solid-phase extraction and gas chromatography/mass spectrometry [J]. Desalination and Water Treatment: Science and Engineering, 2014, 52(4): 1177-1182.
- [9] 石飞云, 王正. 饮用水中莠去津的固相萃取—液相色谱—质谱法测定[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 22(12): 2827-2828.
- [10] Huang SB, Mayer TJ, Yokley RA. Direct aqueous injection LC-ESI/MS/MS analysis of water for 11 chloro- and thiomethyltriazines and metolachlor and its ethanesulfonic and oxanilic acid degradates [J]. J of Agriculture and Food Chem, 2008, 56(8): 2595-2602.
- [11] Morales A, Ruiz I, Oliva J, et al. Determination of sixteen pesticides in peppers using high-performance liquid chromatography/mass spectrometry [J]. J of Environ Sci and Health, Part B, Pesticides, Food Contaminants and Agricultural Wastes, 2011, 46(6): 525-529.
- [12] 原中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 5750-2006 生活饮用水标准检验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.