

**Waters**  
环境分析园地

# 用 LC-MS/MS 方法筛查饮用水 矿泉水和环境水中 PPT 级的 165 种农药

Dilier ORTELLI Patrick EDDER Joëlle NANÇOZ Claude CORVI

如今水环境中有机污染物对环境的影响已经远远超过以往。农业中广泛使用的农药往往会造成残留而污染土壤和地表水。目前,大多数水源都受到农药的污染,却仍然用于生产饮用水。作为日内瓦官方食品控制机构,我们实验室已经建立起一种快速、灵敏、耐用的分析方法,以测定环境和饮用水样品中的农药污染。该方法用于对包括农业中广泛使用的 165 种农药进行筛查和定量。这些农药主要包括除草剂,如三嗪类及其衍生物,杀菌剂和杀虫剂。

## 1 分析方法

### 1.1 样品的预处理

Oasis HLB 6cc/200mg 小柱,用 3mL 甲醇和 3mL 水活化;500mL 样品过柱(流速低于  $5\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ );4mL 甲醇洗脱;在氮气流下挥发溶剂至 1mL 将提取物转移至微型瓶中;挥干溶剂;用 100μL 甲醇溶解残留物质;LC-MS/MS 分析。

### 1.2 LC-MS/MS 条件

LC 系统: HP1100 (Agilent); 色谱柱: Atlantis dC<sub>18</sub> ( $3\mu\text{m} \times 2.1\text{mm} \times 100\text{mm}$ ), 带保护柱; 流动相: 含 0.1% 甲酸的水 (A) 和含 0.1% 甲酸的甲醇 (B); 梯度: 0min 100/0 (A/B), 3min 40/60, 11min 10/90 保持至 15min; 流速:  $300\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 梯度时间: 23min。

MS/MS 系统: Quattro Micro (Micromass Waters) 四极杆电喷雾检测器。MS/MS 参数: 毛细管电压 3.5kV; 离子源温度 120°C; 去溶剂化气流  $600\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ , 300°C; 锥孔气流  $50\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ ; 碰撞室压力  $5.0 \times 10^{-3}\text{mbar}$  氙气为碰撞气体。对各个化合物进行锥孔电压和碰撞电压的具体优化。

采集模式: 选择性反应监测 (SRM) 模式用于大多数 MS/MS 定量,其次用于物质鉴定。由于物质过多,分析往往需要两个 20min。前一个 20min 用于杀菌剂和农药的检测,后 20min 用于 75 种除草剂的分析。

### 1.3 方法的灵敏度和选择性

本方法在  $1\text{--}100\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$  浓度范围内有良好的灵敏度和选择性。方法回收率、RSD 和精确度数值均符合标准。在瑞士饮用水中,每种农药最大残留量 (MRLs)  $100\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , 总检出量  $500\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。方法完全适用于饮用水和环境水样品中农药含量的检测。

矿泉水中 11 种农药的定性和定量色谱图如图 1 所示。

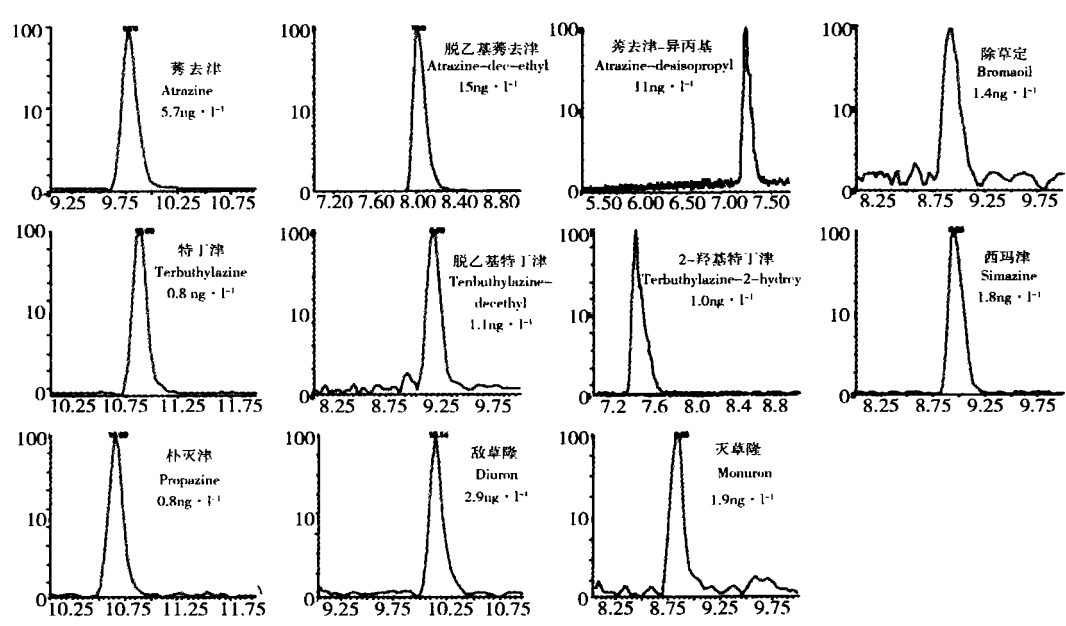


图 1 矿泉水中 11 种农药的色谱图

2 矿泉水、饮用水和环境水中的应用

2.1 矿泉水

农药残留的筛查已经成功用于常规检测. 对瑞士市场上的 26 种矿泉水样品进行分析 (图 2), 以此作为日内瓦 “Service de protection de la consommation” 农药监测项目的一部分.

14 个样品 (占总样品数 54%) 中没有检测到农药, 12 个样品 (占总样品数 46%) 中农药水平高于  $1\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ . 最多被发现的物质是莠去津和它的主要代谢产物, 西玛津, 噁菌环胺, 特丁津和它的代谢产物, 敌草隆以及利谷隆. 结果显示, 所有样品中农药水平符合瑞士法规对单个物质的规定 ( $< 100\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 以及对农药累积浓度的规定 ( $< 500\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

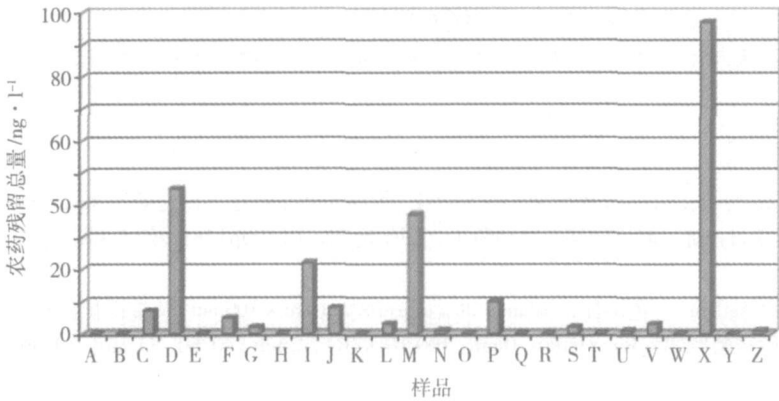
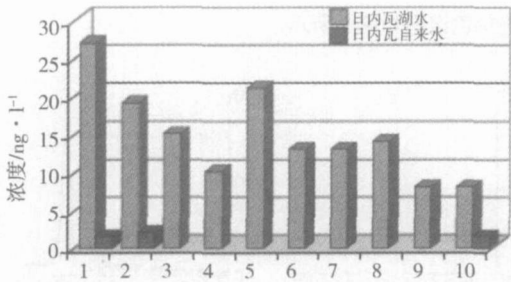


图 2 26种矿泉水中检测出的农药残留物总量

2.2 环境水和饮用水

今天, 日内瓦湖正被农药污染, 而湖水仍被周围城市用于制备自来水. 本分析方法用于日内瓦湖治理前后对水污染水平的检测. 图 3 结果显示, 某些物质的浓度高于  $1\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ , 包括主要的除草剂三嗪类及其代谢产物, 还有一些芳基脲类和异丙基草胺. 在水处理后 (预氧化, 酸化, 凝聚, 沙滤, 臭氧化, 活性炭过滤, 中性和氯化), 日内瓦自来水农药残留水平低, 说明水处理产生了良好的效力.



1. 莠去津, 2. 脱乙基莠去津, 3. 莠去津-异丙基, 4. 敌草隆, 5. 异丙基草胺, 6. 绿谷隆, 7. 西玛津, 8. 特丁津, 9. 2-羟基特丁津, 10. 脱乙基特丁津

图 3 日内瓦湖水治理前后农药污染水平