

高冉, 饶竹, 郭晓辰. 地下水中 91 种农药多残留气相色谱 - 质谱分析方法研究及应用[J]. 岩矿测试, 2021, 40(6): 973 - 986.  
GAO Ran, RAO Zhu, GUO Xiao - chen. Analysis of 91 Pesticide Residues in Groundwater by Gas Chromatography - Mass Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(6): 973 - 986. [DOI: 10. 15898/j. cnki. 11 - 2131/td. 202011170148]

## 地下水中 91 种农药多残留气相色谱 - 质谱分析方法研究及应用

高冉<sup>1,2</sup>, 饶竹<sup>2,3\*</sup>, 郭晓辰<sup>2,3</sup>

(1. 中国冶金地质总局山东局测试中心, 山东 济南 250014;

2. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;

3. 自然资源部生态地球化学重点实验室, 北京 100037)

**摘要:** 地下水中多种农药快速检测是全面表征地下水水质、确保地下水安全的重要技术支持。本文结合现有检测标准和文献中农药需分类分别前处理和测试的问题, 采用气相色谱 - 质谱仪, 通过对水样前处理方法和气相色谱 - 质谱分析条件进行选择和优化, 建立了地下水中 91 种农药气相色谱 - 质谱同时测定的快速分析方法。经优化, 目标物采用脉冲不分流进样, Zebron Multiresidue - 2 色谱柱分离, 分段选择离子扫描, 内标法定量, 多数农药在 1.0 ~ 1000  $\mu\text{g}/\text{L}$  浓度范围内线性良好, 相关系数在 0.9901 ~ 0.9997 之间。水样经二氯甲烷液液萃取浓缩后上机测试, 各农药方法检出限为 3.1 ~ 12.5  $\text{ng}/\text{L}$ , 平均加标回收率在 54.3% ~ 129% 之间, 相对标准偏差 (RSD) 为 1.2% ~ 20%。本方法快速、简单, 准确度高, 不仅显著提高了地下水中多种类农药残留分析效率, 降低了分析成本; 而且方法更适合大批量地下水样品的快速筛查, 从而保证了样品分析的时效性。该方法已成功应用于全国地下水污染调查专项。

**关键词:** 地下水; 农药多残留; 气相色谱 - 质谱法; 快速分析

**要点:**

(1) 采用液液萃取结合气相色谱 - 质谱法, 建立了地下水中 91 种农药多残留快速分析方法。

(2) 该方法对农药涵盖的种类和数量多, 且检出限低、灵敏度高, 可用于地下水中多类别农药快速筛查。

(3) 对中国 7 个省市 231 个地下水样品分析, 杀虫剂和除草剂都有检出, 提出有必要加强对全国地下水中农药残留分析和监测。

中图分类号: O657.63; P641

文献标识码: A

农药广泛用于农业生产, 对保证农业产量和农产品质量提升发挥了重要作用。中国《农药中文通用名称》(GB 4839—2009) 中登记在册农药 1274 种, 其中常用农药超过 300 种, 每年农药使用量在 50 ~ 60 万吨<sup>[1-2]</sup>。但农药有效利用率低, 大部分残留在土壤或漂浮于大气中, 再通过干湿沉降、地表径流等途径进入地表和地下, 从而造成地下水多种农药污染<sup>[3-6]</sup>。地下水作为重要的饮用水源, 为保证地下水用水安全, 需要对其进行调查、监测和评价。中国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006) 和《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017) 分别明确规定了 21 种和 17 种

农药限值。按照传统分析方法, 水中农药残留分析需要按不同类别分别前处理和测定, 不仅耗时长、效率低、分析成本高, 且难以保证样品分析的时效性。

近年来, 农药多残留分析技术以其快速、简便、多种类同时检测等优点成为农药残留分析发展的热点和方向。但目前农药多残留分析主要集中在果蔬<sup>[7]</sup>、中药材<sup>[8]</sup>、谷物<sup>[9]</sup>、水产品<sup>[10]</sup>、土壤<sup>[11-12]</sup>等基质, 地下水中农药多残留分析文献报道较少。检测方法主要有气相色谱法 (GC)<sup>[13-14]</sup>、高效液相色谱法 (HPLC)<sup>[15-16]</sup>、气相色谱 - 质谱法 (GC - MS)<sup>[17-18]</sup> 及高效液相色谱 - 串联质谱法 (HPLC -

收稿日期: 2020 - 11 - 17; 修回日期: 2021 - 04 - 22; 接受日期: 2021 - 11 - 16

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目 (DD20190323, DD20189627)

第一作者: 高冉, 硕士研究生, 主要从事环境有机污染物分析方法研究。E-mail: 1015933139@qq.com。

通信作者: 饶竹, 硕士, 研究员, 主要从事环境有机污染物监测。E-mail: raozhu@126.com。

MS/MS)<sup>[19-20]</sup>等。常规色谱法采用专用检测器检测,干扰因素多,准确定性难,目前应用范围有限。色谱-质谱法是以质谱为检测器,能够保证检测结果准确定性,已成为当前农药残留分析的主要手段。Nasiri等<sup>[18]</sup>对环境水样中有机磷农药采用磁性固相萃取,GC-MS分析,检出限为20~80ng/L。赖国银等<sup>[20]</sup>对地表水26种农药采用超高液相色谱-四极杆-飞行时间质谱测定,检出限为0.03μg/L,分析时间短,灵敏度高。其中,GC-MS仪器使用和维护相对较为方便,在实验室多有使用和推广。在水样前处理方法上,目前常用大体积水样前处理方法主要有液液萃取法<sup>[21]</sup>和固相萃取法<sup>[22-23]</sup>。仇秀梅等<sup>[21]</sup>采用液液萃取法对地下水中16种含氯农药进行萃取浓缩,气相色谱法测定,其检出限在0.6~1.5ng/L,回收率为80.1%~109.0%,该方法操作简便。张莉等<sup>[23]</sup>采用苯乙烯/二乙烯苯膜对地下水中6种有机磷农药进行前处理,气相色谱法测定,方法检出限均小于0.01μg/L。固相萃取法因有机溶剂使用少,易于商品化,在实验室多有使用,但其应用受限于膜或小柱填料,选择性小;相比于固相萃取法,液液萃取法更为经典、广谱,操作简便,应用较广。

本文结合文献、国家和行业标准、国际公约等,选取对人体和环境风险较高、检出率较高的91种农药作为研究目标物,分别对水样前处理方法和GC-MS分析参数进行选择和优化,建立了地下水中多种类农药残留GC-MS分析方法,提高了现阶段地下水中农药分析检测效率,从而保证了样品分析的时效性,便于在实验室推广使用。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和主要试剂

Trace GC Ultra<sup>TM</sup>-DSQ<sup>TM</sup> II气相色谱-质谱仪(美国ThermoFisher公司),配有AS3000自动进样器;Zebtron Multiresidue-2弹性石英毛细管柱(30m×0.25mm×0.20μm);6位圆盘固相萃取装置(美国3M公司);LABOROTA-4003型旋转蒸发器(德国Heidolph公司);Milli-Q超纯水系统(美国Millipore公司);不同规格的气密性微量注射器(美国Hamilton公司)。

有机氯、有机磷、氨基甲酸酯、菊酯类、三唑类、酰胺类、三嗪类等七类91种农药标准品(具体名称见表1)均来自有证标准物质供应商,分别由Dr. Ehrenstorfer公司(德国)、O2Si公司(美国)、农业部环境保护科研监测所(天津)和上海市农药研究所提供,其纯度均大于95%。所有标准品均在

-18℃以下的冰箱中保存备用。

内标物(IS):萘-D<sub>10</sub>、菲-D<sub>10</sub>、蒽-D<sub>12</sub>、茈-D<sub>12</sub>、4,4'-DDT-D<sub>8</sub>和4,4'-DDE-D<sub>8</sub>(浓度500μg/mL,德国Dr. Ehrenstorfer公司),替代物(SS):4,4'-二溴联苯、2,4,5,6-四氯间二甲苯和二丁基氯菌酸酯(浓度2000μg/mL,美国Restek公司)。

氯化钠(分析纯);无水硫酸钠(分析纯):分别于650℃马弗炉中烘4h,冷却后放入干燥器备用;正己烷(色谱纯,北京J&K百灵威科技公司);丙酮(色谱纯,美国Fisher Scientific公司);二氯甲烷(农残级,韩国Duksan公司);ENVI-C<sub>18</sub>固相萃取膜(47mm,美国Supulco公司);Empore-C<sub>18</sub>固相萃取膜(47mm,美国3M公司);1L分液漏斗,带聚四氟乙烯活塞;高纯氮气和氦气(纯度均为99.999%)。

### 1.2 气相色谱-质谱分析条件

气相色谱条件:ZB-Multiresidue 2(30m×0.25mm×0.20μm)毛细管色谱柱;柱升温程序:起始温度50℃,保留1min;以20℃/min升温至160℃,继续以3℃/min升温至190℃,保留2min,再以3℃/min升温至210℃,保留2min,最后以8℃/min升温至300℃,保留5min;载气流速1.2mL/min;进样口温度250℃;脉冲不分流进样,脉冲压力250kPa,时间1min;进样量1μL。

质谱条件:电子轰击源(EI),电离电压70eV;离子源温度230℃;接口温度280℃;溶剂延迟时间4.5min;全扫描定性,扫描质量范围m/z 50~500,选择离子监测(SIM)定量。

### 1.3 实验方法

取1000mL水样于2L分液漏斗中,加入10.0g氯化钠摇匀至完全溶解,加入50μL替代物混合标准使用液(浓度2.0μg/mL),混匀后,加入50mL萃取溶剂二氯甲烷,放气后于振荡器上振荡萃取10min,静置分层,将下层有机相转移至250mL平底烧瓶中;再加入30mL二氯甲烷,重复萃取,步骤同上,合并两次有机相经无水硫酸钠脱水、旋转蒸发浓缩至2~3mL;浓缩液转移至25mL K·D浓缩瓶,于氮吹仪上浓缩,加入50μL内标物混合标准使用液(浓度2.0μg/mL),二氯甲烷定容至1.0mL,上机测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 检测组分的筛选

综合高毒、高残留、广泛使用以及部分有毒理学意义的农药及其代谢产物且适合气相色谱-质谱检测等因素最终选择了91种农药作为检测目标物,具体组分和检测结果见表1。

表 1 不同化合物的保留时间、定量及定性离子、线性范围、检出限、平均回收率和相对标准偏差

Table 1 Retention time, quantitative and qualitative ions, linear ranges, correlation coefficients, method detection limits, average spiked recoveries and the relative standard deviations

of different compounds

峰号	化合物	$t_R$ (min)	定量及定性离子 ( $m/z$ )	线性范围 ( $\mu\text{g/L}$ )	相关系数 $r$	MDLs ( $\text{ng/L}$ )	US EPA 525.2 MDLs ( $\text{ng/L}$ )	GB/T 14848—2017 I 类限值 ( $\text{ng/L}$ )	20 $\text{ng/L}$ ( $n=7$ )		100 $\text{ng/L}$ ( $n=5$ )		1000 $\text{ng/L}$ ( $n=5$ )	
									R (%)	RSD (%)	R (%)	RSD (%)	R (%)	RSD (%)
1	绿麦隆	6.35	132*, 167, 169	1~1000	0.9993	6.8	/	/	97.9	6.9	98.7	2.3	81.2	11
2	敌敌畏	6.50	109*, 185, 187	1~1000	0.9997	3.7	92	50	72.9	4.2	110	2.8	108	8.0
3	速灭磷	8.35	127*, 109, 192	1~1000	0.9948	3.2	79	/	113	4.0	106	7.7	90.5	7.8
4	苄-D <sub>10</sub> (IS <sub>1</sub> )	9.21	164*, 162, 160	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	2,4,5,6-四氯间二甲苯 (SS <sub>1</sub> )	10.88	244*, 242, 209	—	—	—	—	—	63.9	8.6	70.1	2.3	99.5	2.4
6	治螟磷	11.96	97*, 322, 202	1~1000	0.9952	5.9	/	/	96.5	8.8	101	4.2	124	5.7
7	甲拌磷	12.46	75*, 121, 260	5~1000	0.9957	4.0	/	/	102	5.4	111	5.9	94.0	4.5
8	脱乙基莠去津	12.66	172*, 174, 187	1~1000	0.9932	8.0	/	/	116	13	88.7	8.7	62.9	6.8
9	六氯苯	12.94	284*, 286, 282	1~1000	0.9984	4.1	120	10	83.5	6.6	84.7	2.2	89.0	2.6
10	$\alpha$ -六六六	13.32	181*, 183, 219	1~1000	0.9995	6.1	200	10**	98.3	7.5	94.7	2.0	91.9	3.2
11	内吸磷	10.67, 13.51	88*, 60, 89	1~1000	0.9940	10.5	/	/	112	13	98.9	9.6	90.0	3.6
12	特丁硫磷	13.78	231*, 153, 97	1~1000	0.9963	4.3	77	/	117	6.5	109	8.7	96.6	2.3
13	二嗪磷	14.06	137*, 179, 304	1~1000	0.9983	3.5	110	/	122	1.9	109	3.4	98.0	2.0
14	扑灭津	14.13	214*, 172, 229	1~1000	0.9941	5.6	88	/	134	7.4	111	3.0	96.6	2.8
15	莠去津	14.34	200*, 215, 217	1~1000	0.9963	7.9	65	50	112	15	93.4	4.6	97.0	6.0
16	五氯硝基苯	14.66	237*, 249, 295	1~1000	0.9918	6.1	/	/	96.8	7.6	101	2.5	94.9	2.3
17	乐果	15.03	87*, 93, 125	5~1000	0.9922	7.5	/	50	93.7	6.8	99.4	6.2	70.0	7.4
18	$\beta$ -六六六	15.06	181*, 183, 219	0.2~1000	0.9972	6.8	280	10**	92.4	8.3	94.2	2.3	93.6	3.5
19	乙拌磷	15.06	88*, 89, 97	0.2~1000	0.9910	3.5	1300	/	108	4.5	99.8	6.3	93.0	3.4
20	菲-D <sub>10</sub> (IS <sub>2</sub> )	15.45	188*, 189, 184	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
21	杀螟腈	15.72	109*, 125, 243	1~1000	0.9933	6.0	/	/	107	9.0	105	2.8	94.6	2.9
22	异稻瘟净	15.75	91*, 204, 123	1~1000	0.9922	5.1	/	/	118	7.1	112	5.6	93.2	2.3
23	抗蚜威	16.75	166*, 72, 238	1~1000	0.9925	10.5	/	/	50.6	18	71.5	15	74.7	7.1
24	七氯	16.81	272*, 100, 274	1~1000	0.9916	6.3	140	10	113	9.5	93.4	4.7	93.3	2.8
25	乙草胺	16.84	146*, 162, 174	1~1000	0.9921	4.8	/	/	125	4.9	108	4.7	94.2	3.0
26	$\gamma$ -六六六	17.05	181*, 183, 219	1~1000	0.9994	6.6	120	10	97.2	6.3	98.2	1.6	94.0	3.0
27	甲草胺	17.39	160*, 188, 146	1~1000	0.9921	6.9	87	/	125	6.6	110	3.5	95.9	2.4
28	甲基毒死蜱	17.63	286*, 125, 288	1~1000	0.9934	3.6	/	/	128	5.9	110	4.1	117	2.2
29	$\delta$ -六六六	18.34	181*, 183, 219	1~1000	0.9983	5.0	150	10**	99.5	5.0	97.9	1.5	93.7	2.7
30	艾氏剂	18.52	66*, 263, 261	1~1000	0.9965	3.8	160	/	87.0	5.4	95.8	6.2	91.7	4.7
31	甲基对硫磷	18.87	109*, 125, 263	1~1000	0.9906	3.9	/	50	115	5.1	101	3.3	97.5	1.6
32	百菌清	19.09	266*, 264, 268	1~1000	0.9979	4.2	110	50	107	3.6	111	4.1	94.4	2.1

(续表1)

峰号	化合物	$t_R$ (min)	定量及定性离子 ( $m/z$ )	线性范围 ( $\mu\text{g/L}$ )	相关系数 $r$	MDLs ( $\text{ng/L}$ )	US EPA 525.2 MDLs ( $\text{ng/L}$ )	GB/T 14848—2017 I类限值( $\text{ng/L}$ )	20 $\text{ng/L}$ ( $n=7$ )		100 $\text{ng/L}$ ( $n=5$ )		1000 $\text{ng/L}$ ( $n=5$ )	
									R(%)	RSD(%)	R(%)	RSD(%)	R(%)	RSD(%)
33	特丁净	19.16	226*, 185, 241	1~1000	0.9902	4.0	/	/	103	3.1	109	6.7	95.5	2.1
34	异丙甲草胺	19.56	162*, 238, 240	5~1000	0.9901	5.0	840	/	112	4.4	119	5.8	98.5	1.6
35	马拉硫磷	19.92	127*, 93, 173	5~1000	0.9905	5.0	/	50	103	4.4	116	3.5	95.5	2.1
36	毒死蜱	20.05	197*, 199, 314	1~1000	0.9972	6.0	120	/	114	11	116	5.4	112	1.3
37	杀螟硫磷	20.19	125*, 109, 277	1~1000	0.9936	5.4	/	/	120	10	94.6	9.6	93.2	1.2
38	乙霉威	20.30	124*, 225, 267	5~1000	0.9908	7.1	/	/	113	13	110	3.6	103	1.5
39	三唑酮	20.50	208*, 181, 210	5~1000	0.9924	4.5	160	/	95.1	7.9	113	9.2	104	3.0
40	倍硫磷	21.19	278*, 125, 109	1~1000	0.9910	5.9	/	/	101	6.0	118	5.2	96.6	2.2
41	对硫磷	21.22	291*, 109, 97	10~1000	0.9906	5.9	/	/	112	7.3	106	3.8	96.6	2.0
42	溴硫磷	21.51	125*, 331, 329	1~1000	0.9978	3.4	/	/	113	4.3	110	3.8	99.5	3.043
43	甲基异柳磷	21.71	199*, 121, 231	1~1000	0.9940	5.8	/	/	121	10	115	8.2	99.8	1.6
44	水胺硫磷	22.08	136*, 121, 120	1~1000	0.9925	5.9	/	/	121	2.9	108	1.9	118	2.0
45	外环氧七氯 B	22.24	81*, 353, 355	10~1000	0.9992	4.1	93	/	99.8	7.1	101	2.2	99.1	4.2
46	4,4'-二溴联苯(SS <sub>2</sub> )	22.45	152*, 312, 314	—	—	—	—	—	96.2	6.7	93.2	3.1	99.8	1.9
47	内环氧七氯 A	22.68	81*, 183, 253	10~1000	0.9989	5.7	/	/	97.4	11	95.4	2.8	96.6	4.4
48	氟菌唑	23.07	73*, 278, 179	5~1000	0.9936	8.6	/	/	72.9	9.8	121	6.6	62.6	15.1
49	丁草胺	23.72	176*, 160, 188	1~1000	0.9908	6.6	39	/	90.8	9.7	105	9.4	95.2	3.0
50	稻丰散	23.85	121*, 125, 274	1~1000	0.9940	7.6	/	/	123	11	105	6.0	109	3.8
51	唑硫磷	23.90	146*, 156, 157	1~1000	0.9928	3.8	/	/	106	6.0	113	7.7	109	3.8
52	$\gamma$ -氯丹	24.05	373*, 375, 377	1~1000	0.9979	6.4	50	/	94.5	12	95.7	4.5	97.5	3.7
53	三唑醇	23.60, 24.06	112*, 168, 128	5~1000	0.9932	5.1	/	/	85.1	6.3	74.3	9.1	97.8	3.8
54	$\alpha$ -氯丹	24.49	373*, 375, 377	1~1000	0.9976	5.9	61	/	95.8	11	100	2.9	98.0	3.9
55	硫丹 I	24.65	195*, 241, 237	5~1000	0.9967	4.6	200	/	101	8.4	104	3.4	94.0	2.4
56	多效唑	24.97	236*, 125, 167	5~1000	0.9949	6.8	/	/	95.1	9.6	95.7	6.6	102	3.1
57	己唑醇	26.10	83*, 175, 214	5~1000	0.9911	6.6	/	/	84.6	12	93.3	8.4	102	3.4
58	杀扑磷	26.17	145*, 93, 125	5~1000	0.9919	5.4	/	/	117	5.4	128	8.5	97.2	3.3
59	4,4'-DDE-D <sub>8</sub> (IS <sub>3</sub> )	26.31	254*, 256, 327	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
60	$p, p'$ -DDE	26.48	246*, 248, 318	5~1000	0.9976	7.1	70	10*	94.8	14	98.6	3.1	94.8	4.2
61	狄氏剂	26.65	79*, 263, 380	1~1000	0.9995	5.0	120	/	99.7	9.0	95.2	3.4	96.2	5.3
62	丙溴磷	26.76	139*, 339, 337	5~1000	0.9931	4.9	/	/	92.0	8.1	108	3.9	107	2.7
63	烯效唑	27.54	234*, 70, 236	1~1000	0.9913	8.8	/	/	93.9	16	89.0	3.4	102	3.9
64	氟硅唑	28.32	233*, 234, 315	1~1000	0.9931	6.7	/	/	90.1	12	99.7	6.3	104	1.7
65	异狄氏剂	28.55	81*, 263, 265	5~1000	0.9971	8.5	310	/	127	11	118	3.2	102	3.0
66	腈菌唑	29.11	179*, 150, 152	10~1000	0.9918	4.5	/	/	120	7.5	98.7	2.3	103	4.5
67	$o, p'$ -DDT	29.22	235*, 165, 237	1~1000	0.9929	8.1	/	10*	79.0	15	101	6.0	104	4.8
68	乙硫磷	29.55	231*, 125, 153	1~1000	0.9905	7.6	/	/	107	11	106	4.3	103	4.0

(续表 1)

峰号	化合物	$t_R$ (min)	定量及定性离子 ( $m/z$ )	线性范围 ( $\mu\text{g/L}$ )	相关系数 $r$	MDLs (ng/L)	US EPA 525.2 MDLs (ng/L)	GB/T 14848—2017 I 类限值 (ng/L)	20 ng/L ( $n=7$ )		100 ng/L ( $n=5$ )		1000 ng/L ( $n=5$ )	
									R (%)	RSD (%)	R (%)	RSD (%)	R (%)	RSD (%)
69	$p,p'$ -DDD	30.16	235*,165,237	1~1000	0.9964	6.0	280	10**	80.5	11	95.4	5.3	96.6	5.5
70	硫丹 II	30.36	195*,241,237	5~1000	0.996	4.8	380	/	91.5	5.7	94.1	5.1	97.6	5.4
71	三环唑	30.74	189*,162,161	5~1000	0.9911	8.2	2400	/	62.1	12	76.0	8.0	81.4	8.8
72	4,4'-DDT-D <sub>8</sub> (IS <sub>4</sub> )	31.15	243*,245,173	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
73	异狄氏剂醛	31.29	67*,250,345	5~1000	0.9980	5.8	240	/	82.3	11	94.9	5.7	104	4.7
74	$p,p'$ -DDT	31.27	235*,165,237	1~1000	0.9958	6.5	90	10**	75.5	12	101	3.2	102	4.3
75	丙环唑	31.42,31.63	69*,173,259	10~1000	0.9962	12.5	/	/	63.0	20	80.1	12.9	97.0	4.7
76	三唑磷	31.84	161*,162,172	1~1000	0.9913	9.2	/	/	99.6	15	119	4.9	117	3.7
77	硫丹硫酸盐	32.25	272*,274,387	1~1000	0.9946	4.6	120	/	90.7	8.7	101	7.5	97.9	6.3
78	戊唑醇	32.23	125*,250,252	1~1000	0.9941	8.3	/	/	68.0	16	105	8.6	99.8	4.8
79	联苯菊酯	32.18	181*,166,165	1~1000	0.9972	6.1	/	/	103	12	109	3.6	99.7	3.5
80	甲氧菊酯	33.22	181*,97,125	1~1000	0.9908	9.0	/	/	97.9	16	100	5.7	101	3.7
81	二丁基磷酰酯(SS <sub>3</sub> )	33.28	388*,390,99	—	—	—	—	—	116	11	107	2.7	100	2.4
82	三氯杀螨醇	33.78	139*,251,253	5~1000	0.9923	8.4	/	/	74.9	15	103	5.3	108	3.0
83	甲氧滴滴涕	33.75	227*,228,152	1~1000	0.9926	6.2	330	/	99.0	12	106	4.0	101	3.8
84	苯硫磷	33.76	157*,169,141	1~1000	0.9947	6.7	/	/	93.1	12	105	5.5	118	2.7
85	异狄氏剂酮	34.00	67*,317,139	1~1000	0.9984	6.2	/	/	87.5	12	94.5	2.5	99.8	4.3
86	肼-D <sub>12</sub> (IS <sub>5</sub> )	34.20	240*,236,241	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
87	灭蚊灵	34.42	272*,274,237	1~1000	0.9984	6.1	/	/	90.4	11	91.9	5.9	94.6	3.3
88	三氟氧菊酯	34.34	181*,197,208	5~1000	0.9957	8.5	/	/	94.8	16	110	3.4	98.6	2.2
89	三氯杀螨砜	34.81	159*,111,227	1~1000	0.9964	3.1	/	/	108	5.6	105	3.5	96.4	3.5
90	反式氧菊酯	35.92	183*,163,184	1~1000	0.9970	5.6	510	/	105	10	117	1.6	98.4	2.6
91	顺式氧菊酯	36.16	183*,163,184	1~1000	0.9972	7.2	31	/	96.0	13	111	3.0	98.2	3.2
92	氟氧菊酯	36.82,36.99, 37.06,37.12	206*,163,165	1~1000	0.9956	8.5	/	/	88.0	7.0	108	9.2	100	3.6
93	氧菊酯	37.36,37.54, 37.63,37.84	181*,163,165	1~1000	0.9933	6.5	/	/	113	9.2	94.8	7.8	96.7	6.5
94	氟氧戊菊酯	37.63,37.89	157*,199,181	1~1000	0.9971	10.2	/	/	104	19	102	2.4	103	2.6
95	醚菊酯	37.83	163*,135,107	1~1000	0.9994	4.8	/	/	115	8.2	110	4.6	102	3.2
96	氟胺氧菊酯	38.36,38.48	250*,252,181	1~1000	0.9946	8.7	/	/	83.4	16	108	3.1	103	2.5
97	氧戊菊酯	38.83,39.12	125*,167,419	1~1000	0.9982	6.0	/	/	89.7	12	105	3.6	102	3.1
98	花-D <sub>12</sub> (IS <sub>6</sub> )	39.61	264*,260,265	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
99	溴氧菊酯	40.16	181*,253,255	1~1000	0.9945	5.7	/	/	106	9.7	88.9	6.0	102	3.2
100	苯醚甲环唑	40.22,40.30	265*,323,325	1~1000	0.9936	3.7	/	/	86.9	4.1	99.5	7.3	110	3.3

注：“IS”表示内标物；“SS”表示替代物；“\*”表示定量离子；US EPA 525.2 方法检出限值数据来源于 US EPA 525.2 中 C<sub>18</sub> 圆盘固相萃取-四极杆质谱准确度和精密度的检出限值数据；“/”表示该方法未检测相应组分；“※”表示 GB/T 14848—2017 中其限值为总量，非单体。“—”表示没有相关数据。

## 2.2 萃取方法的选择和优化

### 2.2.1 圆盘萃取法

本方法覆盖了有机氯、有机磷、氨基甲酸酯、菊酯类、三唑类、酰胺类、三嗪类等物理化学性质差异较大的多类别农药,目前很难有一种前处理方法适用于上述农药分析。因圆盘萃取法具有萃取时间短、有机试剂使用少,可适用于大体积水样分析等优点,所以实验优先考察了圆盘萃取法对91种农药萃取富集效果。取水样1000mL,加入5mL甲醇,采用ENVI-C<sub>18</sub>和Empore-C<sub>18</sub>两种萃取膜,上样前分别用10mL丙酮、10mL甲醇、10mL水活化,之后水样以100mL/min的流速流经萃取膜,二氯甲烷和丙酮-乙酸乙酯(1:3,V:V)两种溶剂分别洗脱,收集洗脱液,于氮吹仪上浓缩,加入内标定容至1.0mL,上机测定。采用正交法试验,对比ENVI-C<sub>18</sub>和Empore-C<sub>18</sub>两种膜和两种洗脱溶剂对各农药萃取富集效果,以加标回收率衡量。研究发现,采用Empore-C<sub>18</sub>膜、15mL丙酮-乙酸乙酯(1:3,V:V)

作洗脱溶剂时,萃取富集效果较佳,91种目标物中有76种平均回收率在60.7%~130%之间,结果见表2。但是圆盘萃取法不能实现91种农药完全萃取富集;且六氯苯、艾氏剂、七氯等目标物平均回收率远低于30%,很难满足《地下水污染地质调查评价规范》中水样调查必测和选测测试指标要求。

### 2.2.2 液液萃取法

目前,水体中农药残留液液萃取常用的溶剂有正己烷、二氯甲烷、丙酮、乙酸乙酯等单一或混合溶剂萃取体系。本文实验以农药加标回收率为指示,考察了正己烷、二氯甲烷、二氯甲烷-正己烷(1:1,V:V)三种溶剂体系对各农药萃取效率,每种萃取溶剂分别进行3次平行实验,结果见表2。从表中可以看出采用二氯甲烷作萃取溶剂时,萃取效果较好,所有组分平均回收率在54.3%~129%之间;二氯甲烷-正己烷(1:1,V:V)体系次之;正己烷萃取效果最差。综上,实验选用液液萃取法,二氯甲烷作萃取溶剂,实现对91种农药的萃取浓缩。

表2 91种农药及替代物圆盘萃取法和液液萃取法平均加标回收率对比(加标浓度100ng/L,n=3)

Table 2 Average recoveries of 91 pesticides and substitutes by disc extraction and liquid-liquid extraction at the spiked concentration of 100ng/L (n=3)

化合物	圆盘萃取法加标回收率(%)				液液萃取法加标回收率(%)		
	Empore膜, 二氯甲烷洗脱	ENVI膜, 二氯甲烷洗脱	Empore膜, 乙酸乙酯-丙酮(3:1,V:V)洗脱	ENVI膜, 乙酸乙酯-丙酮(3:1,V:V)洗脱	二氯甲烷	正己烷	二氯甲烷-正己烷(1:1,V:V)
绿麦隆	73.1	49.4	106	69.7	95.3	3.6	42.2
敌敌畏	64.8	45.5	119	78.9	86.9	15.5	51.0
速灭磷	72.4	47.6	124	82.0	114	3.4	49.3
2,4,5,6-四氯间二甲苯(SS)	13.5	12.8	20.8	10.1	74.8	82.7	82.8
治螟磷	64.8	53.1	98.7	67.3	104	121	119
甲拌磷	94.1	80.7	44.9	43.2	98.4	123	128
脱乙基莠去津	73.6	40.8	80.4	61.2	62.7	0	0
六氯苯	12.6	12.3	19.5	14.7	76.7	81.1	76.2
α-六六六	54.1	44.9	92.7	61.1	89.2	84.5	80.7
内吸磷	120	81.9	5.4	2.7	94.5	44.0	92.1
特丁硫磷	79.7	70.8	39.4	34.0	96.7	110	113
二嗪磷	62.2	50.0	97.4	64.4	99.7	94.0	107
扑灭津	68.8	46.8	104	67.8	97.0	64.1	95.2
莠去津	70.3	43.7	106	64.9	98.0	18.5	62.8
五氯硝基苯	37.7	33.4	68.8	49.4	87.6	90.2	89.0
乐果	41.0	23.4	60.7	40.3	82.9	13.2	28.6
β-六六六	52.4	44.2	90.6	60.5	88.9	83.4	77.4
乙拌磷	102	86.5	6.0	6.4	101	101	105
杀螟腈	63.8	53.0	107	69.9	112	107	121

(续表2)

化合物	圆盘萃取法加标回收率(%)				液液萃取法加标回收率(%)		
	Empore膜, 二氯甲烷 洗脱	ENVI膜, 二氯甲烷 洗脱	Empore膜,乙酸乙酯- 丙酮(3:1,V:V) 洗脱	ENVI膜,乙酸乙酯- 丙酮(3:1,V:V) 洗脱	二氯 甲烷	正己烷	二氯甲烷-正己烷 (1:1,V:V)
异稻瘟净	68.8	50.3	108	73.6	92.0	38.4	101
抗蚜威	48.7	23.8	91.6	57.9	80.2	0	46.2
七氯	69.8	73.2	20.1	16.2	87.5	84.8	82.6
乙草胺	64.0	49.3	106	66.1	102	86.4	95.4
$\gamma$ -六六六	55.4	44.4	93.5	61.4	94.9	87.9	82.5
甲草胺	61.4	49.4	106	68.9	106	98.7	105
甲基毒死蜱	54.6	46.7	89.0	61.0	102	108	109
$\delta$ -六六六	58.6	46.8	93.3	61.5	96.9	92.1	87.8
艾氏剂	1.9	2.2	3.2	3.4	94.0	85.0	84.1
甲基对硫磷	65.3	55.7	102	71.6	106	113	115
百菌清	63.6	49.4	119	78.1	107	116	114
特丁净	61.2	35.7	97.1	60.6	108	24.4	98.1
异丙甲草胺	67.9	50.8	104	68.5	108	75.3	101
马拉硫磷	95.2	78.8	130	87.0	104	93.0	107
毒死蜱	56.2	45.1	88.6	60.7	104	106	111
杀螟硫磷	61.5	48.6	96.3	62.5	104	107	107
乙霉威	52.6	51.5	78.2	59.6	88.3	78.5	106
三唑酮	62.5	57.4	98.2	64.7	125	54.9	113
倍硫磷	104	88.9	23.7	39.3	113	111	117
对硫磷	61.9	54.7	97.3	64.0	103	109	107
溴硫磷	54.2	48.3	93.3	61.2	114	108	114
甲基异柳磷	96.2	79.9	124	78.7	108	104	113
水胺硫磷	65.1	49.4	101	68.5	112	62.0	91.7
外环氧七氯 B	52.9	44.8	83.4	58.6	108	90.7	90.0
4,4'-二溴联苯(SS)	47.7	41.1	71.1	45.4	99.8	103	100
内环氧七氯 A	56.2	48.3	80.9	57.8	108	82.9	84.5
氟菌唑	74.3	31.1	84.4	49.8	86.4	0	24.4
丁草胺	69.7	59.1	97.9	64.7	116	103	109
稻丰散	69.7	60.7	95.9	63.8	129	111	116
啶硫磷	66.2	55.3	96.0	61.3	115	119	119
$\gamma$ -氯丹	90.5	77.7	60.8	41.2	94.3	96.1	90.6
三唑醇	57.0	40.4	93.3	61.9	105	12.0	36.4
$\alpha$ -氯丹	85.4	80.4	73.9	48.8	95.3	101	95.6
硫丹 I	55.3	51.6	91.9	60.9	92.6	102	95.2
多效唑	60.7	43.5	94.5	57.2	82.8	0	102
己唑醇	52.9	45.6	85.6	60.5	85.4	0	95.6
杀扑磷	69.3	55.4	94.4	62.9	115	97.2	109
<i>p,p'</i> -DDE	88.3	81.9	48.9	36.5	96.5	104	95.8
狄氏剂	57.2	49.8	88.5	62.6	95.5	99.8	93.3
丙溴磷	70.8	61.1	96.8	66.1	85.9	85.7	139
烯效唑	51.8	49.5	89.2	63.7	92.0	0	58.4
氟硅唑	75.3	51.7	93.8	63.5	100	3.9	72.2
异狄氏剂	61.0	47.8	84.7	66.4	107	99.5	104
腈菌唑	71.5	49.4	98.0	65.1	114	0	35.3
<i>p,p'</i> -DDD	48.4	44.2	59.8	43.6	94.4	97.0	91.4
乙硫磷	90.5	80.3	87.0	63.1	98.4	97.3	91.4
<i>o,p'</i> -DDT	57.5	49.3	82.0	60.1	93.8	96.6	92.2
硫丹 II	59.6	74.1	86.9	56.4	97.8	92.4	83.5
三环唑	58.3	39.4	87.5	51.0	54.3	0	0
异狄氏剂醛	59.3	42.5	87.9	61.8	99.1	90.0	71.3
<i>p,p'</i> -DDT	55.4	47.7	70.2	54.3	94.7	100.0	93.3
丙环唑	44.5	11.3	85.8	68.1	87.7	28.6	44.5

(续表2)

化合物	圆盘萃取法加标回收率(%)				液液萃取法加标回收率(%)		
	Empore膜, 二氯甲烷 洗脱	ENVI膜, 二氯甲烷 洗脱	Empore膜,乙酸乙酯- 丙酮(3:1,V:V) 洗脱	ENVI膜,乙酸乙酯- 丙酮(3:1,V:V) 洗脱	二氯 甲烷	正己烷	二氯甲烷-正己烷 (1:1,V:V)
三唑磷	62.0	61.7	82.5	56.7	94.8	53.3	95.3
硫丹硫酸盐	98.8	84.3	93.5	61.7	98.2	97.5	92.9
戊唑醇	59.1	63.7	79.4	58.1	77.9	29.7	57.5
联苯菊酯	58.5	44.9	66.3	48.3	114	93.5	91.7
甲氰菊酯	72.5	61.5	54.0	47.8	115	102	99.1
二丁基氯菌酸酯(SS)	61.2	39.8	47.1	41.0	125	99.1	90.5
三氯杀螨醇	68.7	54.4	125	83.2	77.9	131	147
甲氧滴滴涕	65.6	53.1	93.9	63.8	115	102	105
苯硫磷	63.8	54.1	91.6	62.7	107	92.7	93.3
异狄氏剂酮	65.5	63.5	97.7	72.1	112	110	111
灭蚊灵	102	89.6	50.4	45.9	94.1	87.6	78.9
三氟氯氰菊酯	61.2	47.9	55.2	42.6	95.4	106	97.5
三氯杀螨砜	60.9	50.8	97.4	66.0	105	97.8	95.9
反式氯菊酯	61.6	47.0	62.6	54.7	99.0	89.7	90.4
顺式氯菊酯	64.4	47.8	65.1	54.3	107	89.4	93.7
氟氯氰菊酯	73.1	54.6	63.5	55.9	81.6	59.0	60.9
氯氰菊酯	70.3	47.3	67.7	55.4	94.5	73.1	75.3
氟氰戊菊酯	66.3	51.1	59.0	52.2	101	80.2	83.0
醚菊酯	61.3	46.0	57.9	46.0	101	96.3	94.2
氟胺氰菊酯	55.2	37.1	69.5	48.6	94.0	79.0	78.1
氰戊菊酯	61.0	57.7	66.0	51.1	97.8	82.8	79.8
溴氰菊酯	70.0	50.4	63.1	47.8	110	148	131
苯醚甲环唑	89.5	83.9	94.4	90.7	97.7	84.0	88.6

### 2.2.3 液液萃取盐浓度的影响

在1L水样中加入不同浓度的氯化钠(0%~5%,g/L)考察盐浓度对萃取效率的影响。结果表明,随着氯化钠含量的增加,多数目标物回收率没有明显的变化,少数有减小的趋势。原因可能在于随着离子强度的增加,有机相在水相中的溶解度降低,相应的萃取效率也下降;若不加入氯化钠,容易产生乳化现象。综合考量,实验选择加入1%的氯化钠,即1L水样中加入10.0g氯化钠。

## 2.3 气相色谱-质谱条件的优化

### 2.3.1 色谱柱的优选

对于多组分分析,为了获得近百种农药在一根色谱柱有较理想的分离效果,提高定性定量的准确度,色谱柱的优选则非常关键。实验对比研究了DB-5MS(30m×0.25mm,0.25 $\mu$ m)、DB-XLB(30m×0.25mm,0.25 $\mu$ m)和ZB-Multiresidue 2(30m×0.25mm,0.20 $\mu$ m)三种不同类型的毛细管柱对91种农药的分离效果。实验结果表明,ZB-Multiresidue 2色谱柱对各分析农药均有较好的分离效果,峰形对称,分离度高,灵敏度高且基线低,柱流失小;而DB-5MS色谱柱对相同特征离子的

$o,p'$ -DDT和 $p,p'$ -DDT等分离度差、且整体灵敏度较低;DB-XLB色谱柱基线高,柱流失大,噪音高。故实验选用ZB-Multiresidue 2作为本方法的分析柱。总离子流色谱图见图1,各组分出峰顺序见表1。

### 2.3.2 进样方式的选择

溶剂在衬管内有很大的膨胀体积,普通压力下进样有体积限制,在痕量分析中需要加大进样量来保证灵敏度<sup>[24]</sup>,结合气相进样口参数配置,实验对比了常用不分流和脉冲不分流两种进样方式对各目标物的响应。研究发现,采用脉冲不分流进样方式,即在进样期间进样口维持较高压力(250kPa,维持1.0min),快速将样品吹入色谱柱,之后压力恢复至初始柱流量对应的压力,各目标物响应明显增强。以脉冲不分流进样和不分流进样峰面积响应比值制图,结果见图2。可以看出,采用脉冲不分流进样方式与不分流进样,峰面积响应比值为1.2~2.4,各农药检测灵敏度大大提升。因此,实验采用脉冲不分流进样方式进样。

### 2.3.3 特征离子和分段扫描的选择

由于本实验涉及农药种类多、组分数量多,为保证每个组分的灵敏度和更好地分离,需要按照组分

的出峰顺序, 进行分段(segment)分别监测; 同时控制每个时间段内监测的离子数目和驻留时间(dwell time), 以保证每个目标物都有足够的数据采集点。优化后的特征离子、保留时间等参数见表 1, 分段扫描离子数、驻留时间见表 3。

### 2.4 方法有效性评价

分别配制 0.20、1.00、5.00、10.0、50.0、100、500

和 1000 μg/L 8 个浓度的 91 种混合农药标准系列, 采用优化后的分析条件测定, 内标法定量, 建立标准曲线。大部分农药在 1.00 ~ 1000 μg/L 浓度范围内具有良好的线性, 相关系数(*r*) 在 0.9901 ~ 0.9997 之间。

参考 EPA 方法检出限  $MDLs = t_{(n-1, 0.99)} \times s$  定义, 进行了 7 个低浓度(20 ng/L) 水平地下水基体加

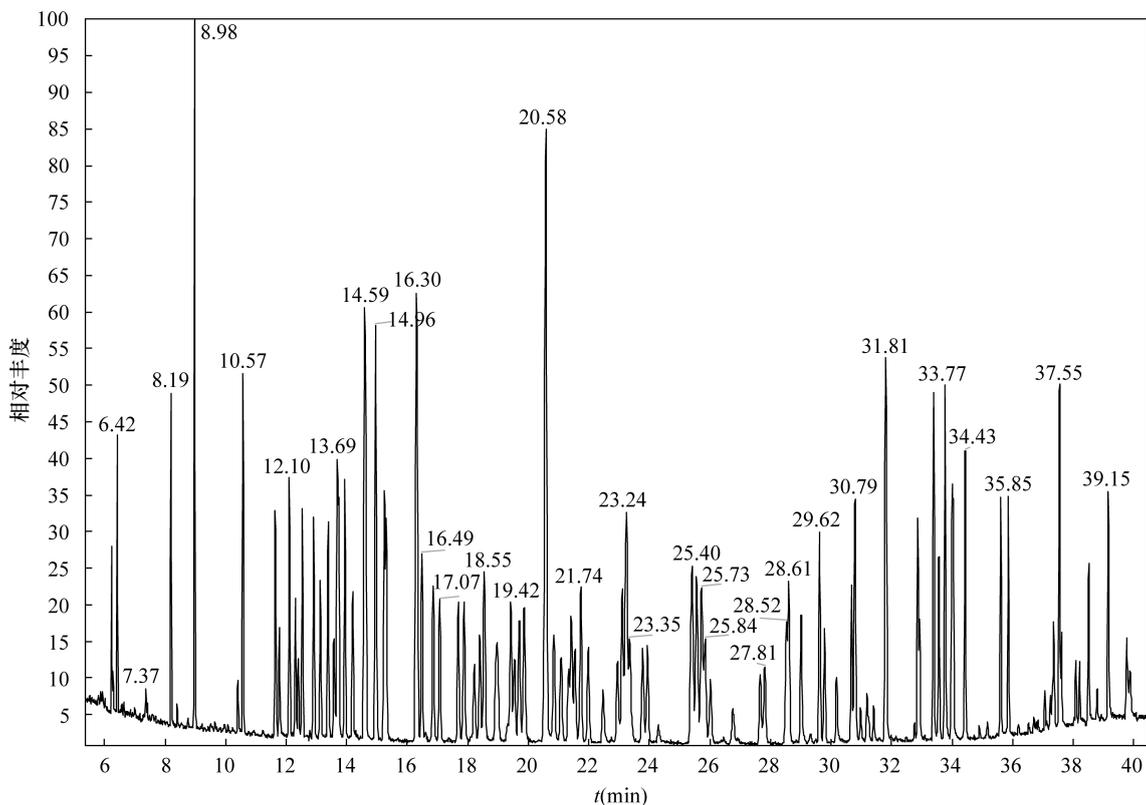


图 1 91 种农药全扫描总离子流色谱图(ZB—Multiresidue 2)

Fig. 1 Total ions chromatogram of 91 pesticides in fullscan mode (ZB—Multiresidue 2)

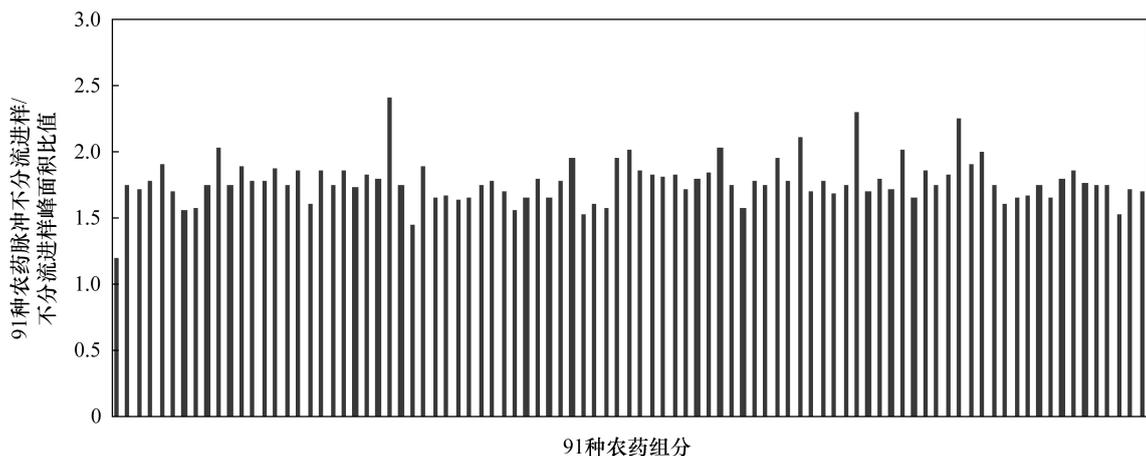


图 2 91 种农药脉冲不分流进样和不分流进样峰面积响应比值柱状图

Fig. 2 Response ratio in splitless with surge and splitless of 91 pesticides

表3 化合物分段扫描离子和驻留时间

Table 3 Scanning ions in segments and dwell time of each compound

段数	扫描离子( $m/z$ )	切割时间(min)	驻留时间(ms)
1	109,127,132,167,169,185,187,192	4.5~7.5	100
2	160,162,164	7.5~9.0	100
3	60,88,89,209,242,244	9.0~10.0	100
4	97,202,322	10.0~11.5	100
5	75,121,172,174,187,260,282,284,286	11.5~12.3	50
6	60,88,89,181,183,219	12.3~13.1	100
7	97,137,153,172,179,200,214,215,217,229,231,304	13.1~13.65	50
8	87,88,89,93,97,125,181,183,219,237,249,295	13.65~14.9	50
9	91,109,123,125,184,188,189,204,243	14.9~15.3	50
10	72,100,146,162,166,174,181,183,219,238,272,274	15.3~16.5	50
11	125,146,160,188,286,288	16.5~17.25	100
12	66,181,183,219,261,263	17.25~18.1	100
13	109,125,162,185,226,238,240,241,263,264,263,268	18.1~19.4	50
14	93,109,124,125,127,173,181,197,199,208,210,225,267,277,314	19.4~19.8	50
15	97,109,121,125,199,231,278,291,329,331	19.8~21.0	50
16	81,120,121,136,152,183,253,312,314,353,355	21.0~21.9	50
17	73,179,278	21.9~22.9	100
18	112,121,125,128,146,156,157,160,168,176,188,274,373,375,377	22.9~23.45	50
19	125,167,195,236,237,241,373,375,377	23.45~24.85	100
20	79,83,93,125,139,145,175,214,246,248,254,256,263,318,327,337,339,380	24.85~25.8	50
21	70,81,233,234,236,263,265,315	25.8~28.1	100
22	125,150,152,153,165,179,195,231,235,237,241	28.1~28.9	50
23	67,69,161,162,165,172,173,189,235,237,243,245,250,259,345	28.9~31.0	50
24	97,99,125,165,166,181,250,252,272,274,387,388,390	31.0~33.1	50
25	67,139,141,152,157,169,227,228,251,253,317	33.1~33.6	50
26	181,197,208,236,237,240,241,272,274	33.6~34.1	50
27	111,159,163,183,184,227	34.1~35.8	100
28	107,135,157,163,165,181,199,206	35.8~36.6	100
29	125,167,181,250,252,419	36.6~38.2	100
30	181,253,255,260,264,265,323,325	38.2~40.0	100

标平行样,经液液萃取后,气相色谱-质谱法测定,计算组分 MDLs,结果见表1。1L水样经前处理上机测定后,91种农药方法检出限在3.1~12.5ng/L之间,对比国际标准《饮用水中有机物的测定》(US EPA 525.2)中农药方法检出限和《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)中I类水农药限值,本方法灵敏度明显提高,且涵盖农药种类较为齐全。

为验证方法的准确性和稳定性,分别进行了20ng/L、100ng/L和1000ng/L低、中、高三个浓度水平的地下水基体加标实验,用优化后的前处理和仪器分析条件测定,平行测定5次。各目标物平均加标回收率和相对标准偏差结果见表1。各农药平均回收率均在50.6%~134%之间,RSD均小于等于20%。以《饮用水中有机物的测定》(US EPA 525.2)中的要求判定,本方法的准确度和精密度均在允许范围内。

## 2.5 实际样品测定

采用本文建立的液液萃取,气相色谱-质谱测定方法分析了来自中国7个省市231个地下水调查样品。231个地下水样品中共检出15种农药:敌敌畏、速灭磷、莠去津、脱乙基莠去津、 $\alpha$ -六六六、六氯苯、 $\gamma$ -六六六、 $\beta$ -六六六、 $\delta$ -六六六、乙草胺、甲基异柳磷、顺式氯菊酯、 $o,p'$ -DDT、 $p,p'$ -DDT、 $p,p'$ -DDD(表4)。其中,杀虫剂检出种类最多(8种有机氯、3种有机磷和1种菊酯类农药),除草剂中莠去津、脱乙基莠去津和乙草胺有检出。因此,有必要加强对全国地下水中农药残留调查和监测。

## 3 结论

本研究以中国常用农药为研究目标物,以地下水为研究对象,通过对气相色谱-质谱仪分析

表4 中国7个省市231个地下水样品农药检出汇总

Table 4 Pesticides detected in 231 groundwater samples of 7 provinces in China

采样地区 序号	样品数	样品检出数	农药检出数	农药检出种类	样品检出率 (%)	总样品检出率 (%)
地区1	13	2	2	莠去津、脱乙基莠去津	15.39	
地区2	28	11	3	莠去津、乙草胺、顺式氯菊酯	39.29	
地区3	112	17	12	敌敌畏、速灭磷、六氯苯、乙草胺、 $\alpha$ -六六六、 $\gamma$ -六六六、 $\beta$ -六六六、 $\delta$ -六六六、 $o,p'$ -DDT、 $p,p'$ -DDT、 $p,p'$ -DDD、顺式氯菊酯	15.18	15.58
地区4	34	3	3	敌敌畏、莠去津、脱乙基莠去津	8.82	
地区5	19	2	1	莠去津	10.53	
地区6	2	0	0	/	0.00	
地区7	23	1	1	甲基异柳磷	4.35	
总计	231	36	15	/	/	

注:“/”表示没有检出农药。

参数进行优化,并对水样液液萃取和圆盘固相萃取两种前处理方法进行选择和优化,研究建立了地下水中91种农药液液萃取,气相色谱-质谱定性和定量分析方法。水样经液液萃取后,各农药方法检出限为3.1~12.5ng/L,平均加标回收率在54.3%~129%间,RSD $\leq$ 20%,方法检出限明显低于《饮用水中有机物的测定》(US EPA 525.2)方法检出限和《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)中I类水农药限值,且准确度和精密度均满足《饮用水中有机物的测定》(US EPA 525.2)规范要求。

本研究采用气相色谱-质谱法分析地下水中91种农药多残留,不仅能够在规定时间内完成91种农药的有效分离,有较好的灵敏度、准确度和精密度,且方法适用性较广,更适合大体积水样分析,具有较高的应用价值。另外,方法的建立可为地下水中农药残留快速筛查和准确定量提供可靠的技术支持。

#### 4 参考文献

[1] 郭婕,张燕,胡振国,等. 环境水样中农药污染分析技术研究进展[J]. 岩矿测试,2021,40(1):16-32.  
Guo J, Zhang Y, Hu Z G, et al. A review of pesticide pollution analysis techniques for environmental water samples[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(1): 16-32.

[2] 孙肖瑜,王静,金永堂. 我国水环境农药污染现状及健康影响研究进展[J]. 环境与健康杂志,2009,26(7):649-652.  
Sun X Y, Wang J, Jin Y T. Advances in research on pesticide pollution to the aquatic environment and health impact in China[J]. Journal of Environmental Health,

2009,26(7):649-652.

[3] 叶凯,孙玉川,贾亚男,等. 岩溶地下水水体中有机氯农药和多氯联苯的残留特征及健康风险评估[J]. 环境科学,2020,41(12):5448-5457.  
Ye K, Sun Y C, Jia Y N, et al. Residual characteristics and health assessment analysis of OCPs and PCBs in karst groundwater[J]. Environmental Science, 2020, 41(12):5448-5457.

[4] 周洋,朱恒华,刘治政,等. 山东省海岸带地区地下水有机污染特征分析[J]. 山东国土资源,2020,36(8):40-47.  
Zhou Y, Zhu H H, Liu Z Z, et al. Analysis on organic pollution characteristics of groundwater in coastal area of Shandong Province[J]. Shandong Land and Resources, 2020, 36(8):40-47.

[5] Mahai G, Wan Y J, Xia W, et al. Neonicotinoid insecticides in surface water from the central Yangtze River, China [J]. Chemosphere, 2019, 229:452-460.

[6] Zhou Y T, Wu J X, Wang B, et al. Occurrence, source and ecotoxicological risk assessment of pesticides in surface water of Wujin District (northwest of Taihu Lake), China [J]. Environmental Pollution, 2020, 265: 114953.

[7] Rahman M, Hoque M S, Bhowmik S, et al. Monitoring of pesticide residues from fish feed, fish and vegetables in Bangladesh by GC-MS using the QuEChERS method [J]. Heliyon, doi. org/10. 1016/j. heliyon. 2021. e06390.

[8] 朱仁愿,丁辉,杨志敏,等. 当归、党参、黄芪和甘草中农药多组分残留检测技术的研究进展[J]. 中国现代应用医学,2021,38(3):371-376.  
Zhu R Y, Ding H, Yang Z M, et al. Research advances in the detection technology of pesticide residues in

- Angelicae Sinensis Radix, Codonopsis Radix, Astragali Radix and Glycyrrhizae Radix et Rhizoma [J]. Chinese Journal of Modern Applied Pharmacy, 2021, 38 (3): 371 - 376.
- [9] 吴剑平,张婧,周悦榕,等.超高效液相色谱-静电轨道阱质谱正负切换同时筛查定量谷物饲料中的51种农药残留[J].中国兽药杂志,2018,52(11):47-58.  
Wu J P,Zhang J,Zhou Y R,et al. Synchronous screening and quantitation of 51 pesticides residue in grain feed by ultra performance liquid chromatography - orbitrap mass spectrometry with positive and negative switching mode [J]. Chinese Journal of Veterinary Drug,2018,52(11): 47 - 58.
- [10] 叶茂盛,孙秀梅,郝青,等.水产品中有机磷农药多残留的固相萃取-气相色谱串联质谱测定[J].浙江海洋大学学报(自然科学版),2019,38(2):174-179.  
Ye M S, Sun X M, Hao Q, et al. Determination of organophosphorus pesticide residues in aquatic products by solid phase extraction coupled with gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. Journal of Zhejiang Ocean University (Natural Science), 2019, 38(2):174 - 179.
- [11] Acosta - Dacal A, Rial - Berriel C, Díaz - Díaz R, et al. Optimization and validation of a QuEChERS - based method for the simultaneous environmental monitoring of 218 pesticide residues in clay loam soil [J]. Science of the Total Environment, 2021, 753:142015.
- [12] Tan H D, Li Q F, Zhang H J, et al. Pesticide residues in agricultural topsoil from the Hainan tropical riverside basin; Determination, distribution, and relationships with planting patterns and surface water [J]. Science of the Total Environment, 2020, 722:137856.
- [13] 郭晓辰,饶竹,高冉.气相色谱法测定地下水中拟除虫菊酯有机氯百菌清等24种农药残留[J].岩矿测试,2014,33(3):406-412.  
Guo X C, Rao Z, Gao R. Determination of 24 pesticides including pyrethroids, organochlorines and chlorothalonil in underground water by gas chromatography [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(3):406 - 412.
- [14] Xiao Z W, He M, Chen B B, et al. Polydimethylsiloxane/metal - organic frameworks coated stir bar sorptive extraction coupled to gas chromatography - flame photometric detection for the determination of organophosphorus pesticides in environmental water samples [J]. Talanta, 2016, 156 - 157:126 - 133.
- [15] 王红斌,赵田甜,李桂镇,等.多壁碳纳米管固相萃取-高效液相色谱法测定水中7种三唑类农药残留[J].环境污染与防治,2015,37(4):42-46.  
Wang H B, Zhao T T, Li G Z, et al. Determination of seven triazole pesticides residues in water by MWCNTs - SPE - HPLC [J]. Environmental Pollution and Prevention, 2015, 37(4):42 - 46.
- [16] Zhou Q X, Wu Y L, Sun Y, et al. Magnetic polyamidoamine dendrimers for magnetic separation and sensitive determination of organochlorine pesticides from water samples by high - performance liquid chromatography [J]. Journal of Environmental Sciences, 2021, 102: 64 - 73.
- [17] 严妍,谢飞.固相萃取GC-MS法测定生活饮用水中有机磷和拟除虫菊酯类农药残留[J].绿色科技,2020(2):98-100.  
Yan Y, Xie F. Determination of organophosphorus and pyrethroid pesticides residues in domestic water by solid phase extraction - GC - MS [J]. Journal of Green Science and Technology, 2020(2):98 - 100.
- [18] Nasiri M, Ahmadzadeh H, Amiri A. Organophosphorus pesticides extraction with polyvinyl alcohol coated magnetic graphene oxide particles and analysis by gas chromatography - mass spectrometry: Application to apple juice and environmental water [J]. Talanta, 2021, 227:122078.
- [19] Liu S Y, Huang X H, Hu K J, et al. Development of a multiresidue method for endocrine - disrupting pesticides by solid phase extraction and determination by UHPLC - MS/MS from drinking water samples [J]. Journal of Chromatographic Science, 2020, 58(3):195 - 202.
- [20] 赖国银,林立毅,丁亦男,等.固相萃取-超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法分析地表水中26种农药[J].环境化学,2019,38(5):1065-1073.  
Lai G Y, Lin L Y, Ding Y N, et al. Determination of 26 pesticides in surface water by solid phase extraction - ultra high performance liquid chromatography - quadrupole time - of - flight mass spectrometry [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(5):1065 - 1073.
- [21] 仇秀梅,董学林,刘亚东,等.液液萃取-气相色谱法同时测定地下水中16种有机氯农药[J].环境污染与防治,2016,38(11):72-78.  
Qiu X M, Dong X L, Liu Y D, et al. Simultaneous determination of 16 organochlorine pesticides in groundwater by liquid - liquid extraction/gas chromatography [J]. Prevention and Control of Environmental Pollution, 2016, 38(11):72 - 78.
- [22] 陆一夫,胡小键,丁昌明,等.地表水中23种有机氯农药的自动固相萃取-气相色谱-高分辨质谱联用测定法[J].环境与健康杂志,2017,34(2):146-148.  
Lu Y F, Hu X J, Ding C M, et al. Determination of 23

- organochlorine pesticides in surface water by automatic solid phase extraction - gas chromatography - high resolution mass spectrometry [J]. *Journal of Environmental Health*, 2017, 34(2): 146 - 148.
- [23] 张莉, 刘佳, 李晓亚, 等. 固相萃取膜富集-超声解吸-气相色谱法测定地下水中有有机磷农药的含量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2019, 55(7): 745 - 749.
- Zhang L, Liu J, Li X Y, et al. Determination of organophosphorus pesticides in groundwater by gas chromatography with enrichment on solid phase extraction membrane[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2019, 55(7): 745 - 749.
- [24] 常青, 马虹英, 王方杰, 等. 脉冲不分流进样气相色谱-质谱法分析血浆中的10种镇静催眠药[J]. *理化检验(化学分册)*, 2011, 29(11): 1082 - 1086.
- Chang Q, Ma H Y, Wang F J, et al. Determination of 10 sedative - hypnotics in human plasma using pulse splitless injection technique and gas chromatography - mass spectrometry [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2011, 29(11): 1082 - 1086.

## Analysis of 91 Pesticide Residues in Groundwater by Gas Chromatography - Mass Spectrometry

GAO Ran<sup>1,2</sup>, RAO Zhu<sup>2,3\*</sup>, GUO Xiao - chen<sup>2,3</sup>

1. The Testing Center of Shandong Bureau, China Metallurgical Geology Bureau, Jinan 250014, China;
2. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;
3. Key Laboratory of Eco - Geochemistry, Ministry of Natural Resources, Beijing 100037, China)

### HIGHLIGHTS

- (1) A rapid method for the determination of 91 pesticides in groundwater was established, by liquid - liquid extraction - gas chromatography - mass spectrometry.
- (2) The method not only covers more types and quantities of pesticides, but also has a lower method detection limit, high sensitivity, and good accuracy. It can be used for rapid screening of multiple types of pesticides in groundwater.
- (3) The established method was used to analyze 231 groundwater samples from 7 provinces in China. Insecticides and herbicides were found, which strengthens the need for analysis and monitoring of pesticide residues in groundwater.

**ABSTRACT**

**BACKGROUND:** Fast screening of multiple pesticides in groundwater is an important technical support for comprehensively characterizing groundwater quality and ensuring groundwater safety.

**OBJECTIVES:** To establish a rapid, easy and highly efficient method for the determination of 91 pesticides in groundwater.

**METHODS:** By selecting and optimizing the water sample pretreatment method and gas chromatography – mass spectrometry analysis conditions, a rapid analysis method for the simultaneous determination of 91 pesticides in groundwater by gas chromatography – mass spectrometry (GC – MS) was established. The targets were determined by GC – MS and quantified by an internal standard. After optimization, the target substance adopts pulsed splitless injection, separated by Zebron Multiresidue – 2 chromatographic column, and segmented selective ion scanning.

**RESULTS:** Under the optimized conditions, pesticides showed good linearity with the correlation coefficient between 0.9901 and 0.9997 in the concentration range of 1.0 – 1000 $\mu\text{g/L}$ . The water sample was subjected to liquid – liquid extraction and concentration of dichloromethane and then tested on the machine, yielding method detection limits (MDLs) of 3.1 – 12.5 $\text{ng/L}$ , the average recoveries of 54.3% – 129%, and the relative standard deviation (RSD) of 1.2% to 20%.

**CONCLUSIONS:** Compared to previous studies, the method not only greatly improves the efficiency, reduces the cost of analysis, ensures the effectiveness of sample analysis, but also has wide applicability, high accuracy and high sensitivity. The method is more suitable for analysis of large batches of samples, which ensures the timeliness of sample analysis. The method has been successfully applied to the national groundwater pollution survey.

**KEY WORDS:** groundwater; pesticide residues; gas chromatography – mass spectrometry; fast analysis