

饮水中 57 种农药的 GC/MS 确证检验方法

高玲¹ 杨元¹ 景露¹ 罗晓飞² 谯斌宗³

(1. 成都市疾病预防控制中心, 成都 610041; 2. 四川大学华西公共卫生学院, 成都 610041;
3. 成都市食品药品检验中心, 成都 610045)

[摘要] 目的: 建立饮水中 57 种农药的 GC/MS 确证检验方法。方法: 采用液-液萃取(LLE)技术, 对水样中 57 种有机磷类、有机氯类、氨基甲酸酯类、菊酯类农药进行提取、净化、浓缩前处理。采用气相色谱/质谱(GC/MS)联用法进行定性测定。结果: 本法回收率为 89.1%~112.2%, 测定精密度的 2.4%~14.5%, SCAN 检测模式的检出限为 0.3 μg/L~4 μg/L, SIM 检测模式的检出限为 0.07 μg/L~8 μg/L。结论: 本法简便、快速、灵敏、定性准确, 适合于水样中农药的快速鉴定。

[关键词] 水; 农药残留; 气相色谱/质谱技术; 有机磷农药; 有机氯农药; 氨基甲酸酯农药; 菊酯农药

[中图分类号] R123.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1004-8685(2011)08-1847-04

Fast identification of 57 kinds of pesticide residues in drinking water by gas chromatography/mass spectrometry

GAO Ling¹, YANG Yuan¹, JING Lu¹, LUO Xiao-fei², QIAO Bin-zong³

(1. Chengdu Center for Disease Control and Prevention, Chengdu 610041, China; 2. West China School of Public Health, Sichuan University, Chengdu 610041, China; 3. Chengdu Testing Center for Food and Drug, Chengdu 610045, China)

[Abstract] **Objective:** To establish a method for identification of 57 kinds of organophosphorus, organochlorines, carbamates and pyrethroids pesticide multiresidues in drinking water by gas chromatography-mass spectrometry. **Methods:** The pesticide multiresidues in samples were extracted, purified and concentrated by liquid-liquid extraction (LLE), and the samples were identified by GC/MS. **Results:** The spiked recoveries and precision (RSD%) were 89.1%~112.2% and 2.4%~14.5%, respectively. The detection limit for Scan and SIM were 0.3 μg/L~4 μg/L and 0.07 μg/L~8 μg/L, respectively. **Conclusion:** The method is simple, rapid, sensitive, reliable and suitable for the identification of pesticide residues in drinking water.

[Key words] Drinking water; Pesticide residues; GC/MS; Organophosphorus pesticides; Organochlorine pesticides; Carbamate pesticides; Pyrethroid pesticides

农药广泛应用于世界各国,在促进农业生产发展的同时,对环境造成的污染也不容忽视。由于过度滥用、土壤渗漏、农药厂无序排污以及水灾、地震等自然灾害、运输泄漏、工厂事故等突发事件,产生的农药泄漏也会导致饮水污染,危及群众健康。

饮水中农药残留量的测定方法多采用气相色谱法^[1-7],我国新版饮用水标准检验方法中对农药残留给予一定程度关注^[8],涉及农药共计 18 项。但项目数太少,方法不具有定性确证能力,不能满足突发性公共卫生事件涉及毒物多样性的需求。此外,在突发性事件的特殊状况下,由于时限性的要求,不太容许花大量时间配制数十种或上百种标准物质来制作定量工作曲线。此时,准确的定性筛查方法显得尤为重要。在灾后或突发性公共卫生事件发生后,采用快速筛查方法,第一时间掌握污染物品类,查出有限种类的污染物再做定量分

析,这样事半功倍,对后续处理非常重要。

欧盟 2002-657-EC^[9]规定了有机残留物和污染物的确认方法。其中,气相色谱-质谱联用方法是有机污染物定性定量分析的重要方法。本文采用气相色谱-质谱技术,建立了饮水中农药多残留的快速筛查方法,本方法具有操作简单、准确、灵敏、重现性好,安全环保等优点,在 5.12 汶川大地震后饮水安全检测中发挥了重要作用。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器 HP6890GC/5973MS; DB-1701P 弹性石英毛细柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm, 14% 氰丙基-苯基-甲基聚硅氧烷); HP-5MS 弹性石英毛细柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm, 5% 苯基-甲基聚硅氧烷); MSD 检测器。

有机磷农药 25 种、有机氯农药 13 种、氨基甲酸酯类 13 种、拟除虫菊酯类农药 6 种均由德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司提供(表 1); 氯化钠(AR), 二氯甲烷(色谱纯), 甲醇(色谱纯), 丙酮(色谱纯), 苯(色谱纯)。

[基金项目] 四川省卫生厅医学重点实验室资助

[作者简介] 高玲(1973-),女,大学,主管技师,主要从事卫生理化检验应用研究工作。

1.2 色谱质谱条件

柱温: 程序升温, 起始温度 50℃, 保留 2 min, 以 20℃/min 升至 150℃, 以 3℃/min 升至 235℃, 以 30℃/min 升至 280℃, 保持 12 min; 载气: He 流量 1.2 ml/min, 线速度 40 cm/sec; 进样口温度 280℃, 脉冲进样, 不分流; MSD 检测器: 接口温度 280℃; 四极杆温度 150℃; 离子源温度 230℃, 70 eV。

1.3 实验方法

量取 200 ml 水样于 500 ml 分液漏斗中, 加氯化钠 1 g, 用 10 ml、7 ml、7 ml 二氯甲烷连续萃取三次, 并用二氯甲烷将萃取所得有机相准确定容至 20 ml 比色管中, 混匀(实验观察到, 三次萃取使用二氯甲烷量为 24 ml, 但萃取分离后二氯甲烷量不足 20 ml, 估计部分二氯甲烷溶于水)。按上述色谱-质谱工作条件稳定好仪器, 调谐合格后进样分析。采用 SCAN 监测模式, 检测结果经 HPPEST.L 库检索确证。

2 结果和讨论

2.1 色谱质谱条件的优化

2.1.1 色谱柱的选择 农药结构比较复杂, 不同的农药极性也不一样, 本文比较了 DB-1701P 弹性石英毛细柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, 14% 氰丙基-苯基-甲基聚硅氧烷) 和 HP-5MS 弹性石英毛细柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, 5% 苯基-甲基聚硅氧烷), 实验表明, DB-1701P 弹性石英毛细柱分离效果良好, 故选用 DB-1701P 弹性石英毛细柱为分析柱。色谱分离情况见图 1。

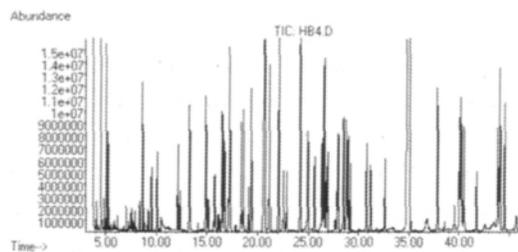


图 1 57 种农药的 TIC 图

2.1.2 进样口温度的选择 进样口温度过高, 可导致氨基甲酸酯及部分有机磷农药分解, 温度过低, 部分农药不能挥发进柱, 导致灵敏度下降。实验表明, 当进样口温度为 220℃ 时, 方法灵敏度低, 部分组分不能出峰, 随进样口温度升高, 方法灵敏度逐渐上升, 至进样口温度为 280℃ 时, 高沸点的氰戊菊酯也能被分离出来, 且其他农药分离效果良好, 灵敏度高, 考虑更高的进样口温度会对色谱柱产生一定程度的损伤, 故本法选用进样口温度为 280℃。

2.1.3 炉温的选择 本文涉及的 57 种农药分子量、极性、熔点、沸点等物理性质有的比较接近, 有的差异较大, 采用等温程序无法得到有效的分离, 其中部分组分色谱峰粘连、重叠, 无法准确定性定量。故本法采用程序升温模式。实验了多种程序升温条件, 其分离效果各不相同。实验表明, 当程序升温模式为起始温度 50℃, 保留 2 min, 以 20℃/min 升至 150℃, 以 3℃/min 升至 235℃, 以 30℃/min 升至 280℃, 保持 12 min, 在此条件下, 灵敏度、分离效果、峰形、耗用时间的综合评价最高, 故本法选用此升温程序。

2.1.4 柱流量的选择 实验表明, 当柱流量 1.2 ml/min, 线速度 40 cm/sec 时, 农药的分离效果良好, 灵敏度最高, 本法选用

柱流量为 1.2 ml/min。

2.1.5 进样模式选择 为保证方法灵敏度, 本法采用不分流进样, 在 280℃ 时, 可观察到部分氨基甲酸酯及部分有机磷农药分解, 采用脉冲不分流进样技术, 可使农药分解减小, 色谱峰变得更窄。

2.2 方法学指标考察

2.2.1 方法灵敏度实验 采用 SCAN 和 SIM 模式进行检测, 以 3 倍噪声所对应的农药浓度(mg/L) 计算检出限。因前处理时样品浓缩了 10 倍, 所以方法检出限比仪器检出限高 10 倍。结果 SCAN 检测模式的检出限在 0.3 μg/L ~ 4 μg/L 之间, SIM 检测模式的检出限在 0.07 μg/L ~ 8 μg/L 之间。其中灭多威、甲胺磷、扑派威、敌百虫、乙酰甲胺磷、氧化乐果、毒死蜱、乙噻硫磷、久效磷等 9 种农药估计因水解而未检出。

2.2.2 SIM 检测模式定性和定量准确度考察 欧盟 2002/657/EC 指令要求, 采用 SIM 定性其至少需要 3 个识别点, 也就是至少三个监测离子, 本实验选用三个以上离子作为定性离子, 见表 2。

2.2.2.1 方法定性准确度 在水样加入 57 种农药混标, 使每种农药浓度为 0.025 mg/L, 以下同实验方法, 通过表 1 可见本法采用 SIM 检测模式, 灵敏度高, 定性准确度高。

表 1 方法定性检测情况

编号	农药名称	保留时间 (min)	定性离子	直接进标准是否检出	提取后是否检出
1	灭多威	7.632	105, 106, 107, 162	+	-
2	敌敌畏	9.382	109, 145, 185, 220	+	+
3	克百威	9.874	149, 164, 165, 221	+	+
4	甲胺磷	10.820	94, 95, 141	+	-
5	扑派威	11.000	129, 143, 173, 188	+	-
6	速灭磷	12.909	127, 164, 192	+	+
7	敌百虫	14.891	109, 139, 145, 185, 221	+	-
8	乙酰甲胺磷	15.911	125, 136, 142, 168, 183	+	-
9	六氯苯	16.242	282, 284, 286	+	+
10	灭虫威	17.002	109, 153, 168, 225	+	+
11	仲丁威	17.312	107, 121, 160	+	+
12	残杀威	17.972	110, 111, 152	+	+
13	甲拌磷	18.095	121, 153, 231, 260	+	+
14	α-林丹	18.92	183, 219, 221, 254	+	+
15	五氯硝基苯	19.095	237, 249, 265, 295	+	+
16	恶虫威	19.169	126, 151, 166, 223	+	+
17	猛杀威	19.392	135, 136, 152, 207	+	+
18	氧化乐果	19.921	110, 141, 156, 213	+	-
19	二嗪磷	20.161	137, 179, 304	+	+
20	γ-林丹	21.15	183, 219, 221, 254	+	+
21	虫螨威	21.439	149, 164, 165, 221	+	+
22	乙噻硫磷	21.44	131, 149, 164, 221	+	-

续表

编号	农药名称	保留时间 (min)	定性离子	直接进标准 是否检出	提取后 是否检出
23	赛福丁已胺磷	21.948	138, 194, 222, 236	+	+
24	抗蚜威	22.884	138, 166, 238	+	+
25	久效磷	23.38	127, 164, 192, 223	+	-
26	乐果	23.674	125, 143, 157, 229	+	+
27	艾氏剂	23.792	261, 263, 293, 300, 329	+	+
28	虫螨磷	24.999	276, 290, 305	+	+
29	β-林丹	25.752	109, 181, 183, 219	+	+
30	毒死蜱	26.013	197, 258, 286, 314	+	-
31	甲基对硫磷	26.425	200, 233, 246, 263	+	+
32	δ-林丹	26.982	181, 217, 219, 254	+	+
33	倍硫磷	27.165	153, 169, 278	+	+
34	马拉硫磷	27.396	125, 158, 173, 256, 285	+	+
35	杀螟硫磷	27.601	109, 125, 260, 277	+	+
36	甲萘威	27.717	115, 116, 144, 201	+	+
37	七氯	28.046	217, 237, 253, 353	+	+
38	烯丙菊酯	28.622	107, 123, 136, 168	+	+
39	对硫磷	28.748	186, 235, 263, 291	+	+
40	喹硫磷	29.575	129, 146, 157, 241, 298	+	+
41	敌敌稗	29.81	161, 163, 217	+	+
42	稻丰散	29.961	246, 274, 320	+	+
43	P,P'-DDE	30.77	176, 246, 248, 318	+	+
44	狄氏剂	31.443	263, 277, 380, 345	+	+
45	杀虫威	31.569	109, 329, 331, 333	+	+
46	杀扑磷	31.97	125, 145, 146, 302	+	+
47	O,P'-DDT	33.302	165, 199, 235, 237	+	+
48	克线磷	33.393	154, 217, 288, 303	+	+
49	乙硫磷	35.548	153, 231, 233, 384	+	+
50	P,P'-DDT	36.073	165, 199, 235, 237	+	+
51	胺菊酯	37.97	164, 135, 232	+	+
52	甲氰菊酯	38.04	265, 181, 349	+	+
53	双氧威	38.174	116, 186, 255, 301	+	+
54	亚胺硫磷	38.868	160, 161, 192, 317	+	+
55	二氯苯醚菊酯	40.176	127, 163, 165, 183	+	+
56	氰戊菊酯	45.901	167, 181, 269, 419	+	+
57	α-氰戊菊酯	46.771	167, 181, 269, 419	+	+

注：“+”表示检出“-”表示未检出。

以上实验结果可见,当农药浓度为 0.025 mg/L 时,57 种农药中有 48 种农药准确检出,有 9 种农药估计因水解未能检出。

2.2.2.2 方法定量准确度、精密度考察 准确量取水样 200 ml 按 1.3 实验方法项下操作,试验结果表明,本法精密度 RSD 在 2.4% ~ 14.5% 之间(≤RSD10% 以内的占了 87.5%),

回收率在 89.1% ~ 112.2% 之间,方法准确度,精密度符合要求,见表 2。

表 2 样品测定结果

农药名称	样品本底测 定值(mg/L)	加标量 (mg/L)	加标后测定 均值(mg/L)	RSD (% n=5)	回收率 (%)
敌敌畏	ND	0.025	0.0242	14.49	103.31
克百威	ND	0.125	0.130	3.57	104.03
速灭磷	ND	0.025	0.028	9.27	112.19
六氯苯	ND	0.025	0.024	4.41	95.82
灭虫威	ND	0.050	0.0546	9.98	109.27
仲丁威	ND	0.025	0.0223	8.83	89.05
残杀威	ND	0.025	0.0229	7.98	91.72
甲拌磷	ND	0.025	0.0257	10.73	102.85
α-林丹	ND	0.025	0.0233	9.02	93.40
五氯硝基苯	ND	0.025	0.0241	5.69	96.49
恶虫威	ND	0.025	0.0234	7.98	93.53
猛杀威	ND	0.025	0.0248	10.40	99.05
二嗪磷	ND	0.025	0.0232	8.73	92.86
γ-林丹	ND	0.025	0.0232	6.71	92.78
虫螨威	ND	0.025	0.0231	6.47	92.45
赛福丁已胺磷	ND	0.025	0.0233	7.16	93.27
抗蚜威	ND	0.025	0.0251	3.99	100.25
乐果	ND	0.075	0.081	7.79	108.03
艾氏剂	ND	0.025	0.0234	7.15	93.64
虫螨磷	ND	0.025	0.0234	6.15	93.73
β-林丹	ND	0.025	0.0233	6.70	93.26
甲基对硫磷	ND	0.025	0.024	3.87	95.95
δ-林丹	ND	0.025	0.0238	4.56	95.25
倍硫磷	ND	0.025	0.0252	9.98	100.84
马拉硫磷	ND	0.025	0.0236	10.68	94.35
杀螟硫磷	ND	0.025	0.0238	4.28	95.07
甲萘威	ND	0.025	0.0254	5.02	101.51
七氯	ND	0.025	0.0243	2.59	97.07
烯丙菊酯	ND	0.025	0.0243	6.23	97.22
对硫磷	ND	0.025	0.0243	9.37	97.06
喹硫磷	ND	0.025	0.0237	4.62	94.77
敌敌稗	ND	0.025	0.0245	8.30	97.92
稻丰散	ND	0.025	0.0234	7.49	93.59
P,P'-DDE	ND	0.025	0.0243	2.39	97.16
狄氏剂	ND	0.025	0.0237	6.42	94.73
杀虫威	ND	0.025	0.0228	14.44	91.40
杀扑磷	ND	0.025	0.0234	4.73	93.78
O,P'-DDT	ND	0.025	0.0242	3.66	96.81

(下转第 1853 页)

旭^[7] 赵嘉咏^[8]等的研究报道存在差异。主要原因是各地流行的志贺菌血清型不同,不同血清型毒力因子的携带率不同。本研究中宋内志贺菌对两种志贺毒素的携带率明显低于福氏志贺菌,尤其是 *set1* 在宋内志贺菌的携带率仅为 8.9%, 就是一个很好的佐证。同时也提示志贺菌可能正经历着与进化相关的分子变异和基因的丢失与重排^[11]。与志贺菌致病性相关的毒力因子很多,由于本研究检测的毒力基因数量有限,个别基因的缺失是否会严重影响其致病性,还有待于进一步深入系统的研究志贺菌致病的分子机制。

[参考文献]

[1] Kotloff KL, Winickoff JP, Ivanoff B, et al. Global burden of Shigella infections: implications for vaccine development and implementation of control strategies[J]. Bull World Health Organ, 1999, 77(8): 651 - 666.
 [2] Qiu S, Wang Z, Chen C, et al. Emergence of a novel Shigella flexneri serotype 4s strain that evolved from a serotype X variant in China[J]. J Clin Microbiol, 2011, 49(3): 1148 - 1150.
 [3] 田耕, 王晶, 李全瑞, 等. 北京市重症感染性腹泻病原学和耐药性分析 289 例[J]. 世界华人消化杂志, 2008, 16(10): 1137 - 1139.
 [4] 刘桂荣, 刘元. 北京市 2001 - 2004 年志贺菌菌型分布及变迁分析[J]. 中国公共卫生 2005 21(6): 719.

[5] Shigellosis from National Center for Zoonotic, Vector - Borne, and Enteric Diseases <http://www.cdc.gov/nczved/divisions/dfbmd/diseases/shigellosis/>
 [6] Drews SJ, Lau C, Andersen M, et al. Laboratory based surveillance of travel - related Shigella sonnei and 4. Shigella flexneri in Alberta from 2002 to 2007[J]. Global Health, 2010, 6: 20.
 [7] 易旭, 夏胜利, 张锦, 等. 2007 年中国四省福氏志贺菌分离菌株的毒力基因检测和 PFGE 分析[J]. 中国人兽共患病学报, 2010, 26(8): 730 - 735.
 [8] 赵嘉咏, 罗琦, 李孟磊, 等. 河南省细菌性痢疾病原学特征研究[J]. 疾病监测, 2010, 25(12): 955 - 958.
 [9] Vargas M, Gascon J, Jimenez De Anta MT, et al. Prevalence of Shigella enterotoxins 1 and 2 among Shigella strains isolated from patients with travelers' diarrhea[J]. J Clin Microbiol, 1999, 37(11): 3608 - 3611.
 [10] 张晶波, 李达, 崔京辉, 等. 北京市西城区 2005 - 2007 年志贺菌毒力相关基因的检测与分析[J]. 中国人兽共患病学报, 2010, 26(3): 269 - 272.
 [11] Hershberg R, Tang H, Petrov DA. Reduced selection leads to accelerated gene loss in Shigella[J]. Genome Biol, 2007, 8(8): 164 - 174.

(收稿日期: 2011 - 07 - 04)

(上接第 1849 页)

续表

农药名称	样品本底测定值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标后测定均值 (mg/L)	RSD (%) (n=5)	回收率 (%)
克线磷	ND	0.025	0.0238	5.38	95.26
乙硫磷	ND	0.050	0.0474	3.89	94.71
P, P'- DDT	ND	0.025	0.0239	4.93	95.44
胺菊酯	ND	0.025	0.0236	6.74	94.56
甲氰菊酯	ND	0.025	0.0251	7.58	100.43
双氧威	ND	0.025	0.0254	13.55	101.63
亚胺硫磷	ND	0.025	0.0246	4.02	98.22
二氯苯醚菊酯	ND	0.025	0.0232	6.80	92.96
氰戊菊酯	ND	0.025	0.0232	7.09	92.95
α - 氰戊菊酯	ND	0.025	0.023	6.60	91.86

[参考文献]

[1] USEPA Method 1657 [S]. The determination of organo - phosphorus pesticides in municipal and industrial wastewater.

[2] 王若平. 饮用水源地的有机氯农药测定[J]. 中国环境监测, 2007, 23(5): 31 - 34.
 [3] S Rossia, AP Dalperoa, S Ghini, et al. Multiresidual method for the gas chromatography analysis of pesticides in honeybees cleaned by gel permeation chromatography[J]. Journal of Chromatography. Journal of Chromatography A, 2001, 905(1-2): 223 - 232.
 [4] 杨元, 高玲, 景露. SPE - GC/MS 法测定饮水中 20 种有机磷和氨基甲酸酯农药[J]. 中国测试技术, 2009, 35(2): 86 - 89.
 [5] 张潜, 黎源倩, 陈刚. 固相萃取 - 气相色谱法测定饮用水中 15 种农药残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(12): 2147 - 2150.
 [6] USEPA. Method 614: The determination of organo - phosphorus pesticides in municipal and industrial wastewater[S].
 [7] USEPA. Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater Methods 608—organic chlorine pesticides and PCBS.
 [8] GB/T5750.9 - 2006. 中华人民共和国国家标准[S].
 [9] EUROPEAN COMMUNITIES 2002/657/EC. Implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results[S].

(收稿日期: 2011 - 04 - 20)