

LC-MS/MS 法测定生活饮用水中 6 种农药的残留量

1 前言

农残是指在蔬菜、瓜果、茶叶和中草药材等农作物成长过程中为了提高农作物的产量，防止植物病虫害的发生，对农作物进行高毒性、难降解的农药的喷洒，导致其土壤、水质中农药残留，随着食物链到达人体，造成伤害。长期摄入农残的蔬菜水果会诱发慢性病症，农药残留会导致人类大脑功能紊乱，会诱发一些无法医治的疾病发生，如帕金森病、早发性痴呆、心脑血管病、糖尿病、神经疾病等；也可以引发肝脏病变，严重甚至诱发癌症。《生活饮用水卫生标准》是我国开展饮用水水质监督管理的重要依据。现行的《生活饮用水卫生标准》

（以下简称“原标准”）自2007年7月1日实施以来，已近15年，对提升我国饮用水水质、保障饮用水水质安全发挥了重要作用。近年来，我国农村人居环境显著改善，人民群众对提升饮用水质量的需求也日益强烈。《中华人民共和国国民经济和社会发展第十四个五年规划和2035年远景目标纲要》提出：要健全城乡基础设施统一规划、统一建设、统一管护机制，推进城乡基本公共服务标准统一、制度并轨；到2035年，城乡区域发展差距和居民生活水平差距显著缩小。因此，面对我国发展形势的新变化、人民群众对美好生活的新期待和原标准实施过程中出现的新问题，有关部门适时对原标准进行了修订，并于2022年3月5日发布《生活饮用水卫生标准》（以下简称“新标准”），将于2023年4月1日正式实施。

本文依据饮用水标准《GB/T 5750.9-2022 生活饮用水标准检验方法 第9部分：农药指标》，建立了使用超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱仪（EXPEC 5210）测定生活饮用水中克百威、莠去津、甲基对硫磷、乙草胺、灭草松和2,4-D六种农残含量的方法。该方法快速简单、灵敏度高，为生活饮用水中克百威、莠去津、甲基对硫磷、乙草胺、灭草松和2,4-D含量检测提供参考。

2 实验部分

2.1 标准品、试剂和设备

仪器：ULC 510 超高效液相色谱仪（具体配有二元超高压输液泵、超高压自动进样器、柱温箱）、EXPEC 5210 三重四极杆串联质谱仪。

标准品：6 种农药标准品均购自坛墨质检科技股份有限公司，于-20°C冰箱保存。

试剂：甲酸和乙腈均为色谱级、甲酸为 LC-MS 级别。



2.2 液相和质谱条件

表1 液相和质谱条件参数

LC 条件	流动相	A: 0.1%甲酸溶液 B: 乙腈 (B), 梯度洗脱		
	流速	0.3mL/min		
	色谱柱	CNWShell C18 (2.1 x 100mm, 1.8 μ m)		
	进样量	10 μ L		
	运行时间	4.5min		
	梯度方法	Time (min)	A (%)	B (%)
		0	95	5
0.5		95	5	
1		10	90	
3		10	90	
3.1		95	5	
4.5	95	5		
MS 条件	运行模式	ESI+	ESI-	
	毛细管高压	4.8kV	-4.0kV	
	去溶剂气流量	1.0L/min		
	反吹气流量	2.0L/min		

	去溶剂气温度	500°C
	碰撞气流量	0.35mL/min
	雾化气流量	1.2L/min

监测模式为多反应监测(MRM), 各化合物监测离子对、碰撞电压(CE)等参数见下图 1。

方法片段信	开始时间(min)	结束时间(min)	离子化模式	扫描模式
1	0	4.5	ESI+	MRM
2	0	4.5	ESI-	MRM

化合物名称	母离子质量	子离子质量	驻留时间(s)	锥孔电压	碰撞能量	分辨率
1 甲基对硫磷	264	232	0.02	30	12	Unit-Unit
2 甲基对硫磷	264	125	0.02	30	24	Unit-Unit
3 乙草胺	270.1	224.1	0.02	50	15	Unit-Unit
4 乙草胺	270.1	148.1	0.02	50	22	Unit-Unit
5 克百威	222.1	165	0.02	50	16	Unit-Unit
6 克百威	222.1	123.1	0.02	50	29	Unit-Unit
7 莠去津	216.1	174	0.02	50	23	Unit-Unit
8 莠去津	216.1	104	0.02	50	39	Unit-Unit

方法片段信	开始时间(min)	结束时间(min)	离子化模式	扫描模式
1	0	4.5	ESI+	MRM
2	0	4.5	ESI-	MRM

化合物名称	母离子质量	子离子质量	驻留时间(s)	锥孔电压	碰撞能量	分辨率
1 2, 4-D	219.04	160.99	0.02	50	10	Unit-Unit
2 2, 4-D	220.96	163	0.02	50	10	Unit-Unit
3 灭草松	239.16	132	0.02	50	28	Unit-Unit
4 灭草松	239.16	196.9	0.02	50	21	Unit-Unit

图1 各目标化合物质谱参数

2.3 样品前处理

水样经 0.22 μ m 微孔滤膜过滤后直接进样分析。

3 结果

3.1 线性和检出限

用甲醇稀释得到一系列浓度的 6 种农残混标溶液, 按照上述方法进样, 以各目标物的定量离子色谱峰面积为纵坐标(Y), 目标物标准溶液的质量浓度(X)为横坐标, 采用外标法拟合后的标准曲线如下图 2-图 8 所示, 线性的浓度范围见表 2。线性最低点标品的 MRM 叠加色谱图 (0.1 ng/ml) 如图 9 所示。配制线性最低点浓度标准溶液进样, 按照 S/N=10 和 S/N=3 计算定量限和检出限, 结果如下表 3 所示。

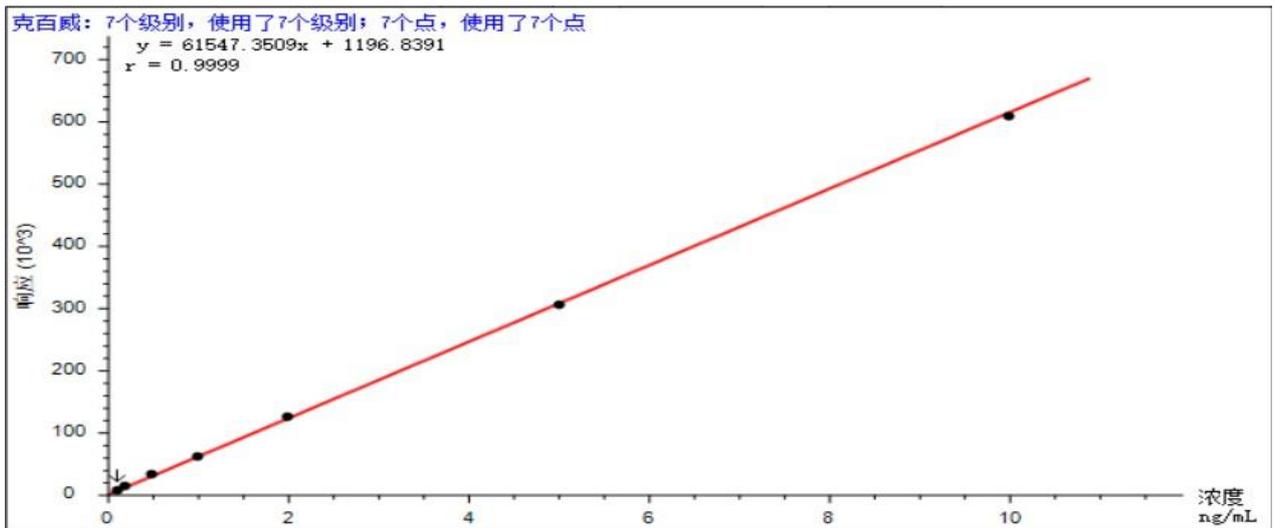


图2 克百威标准曲线

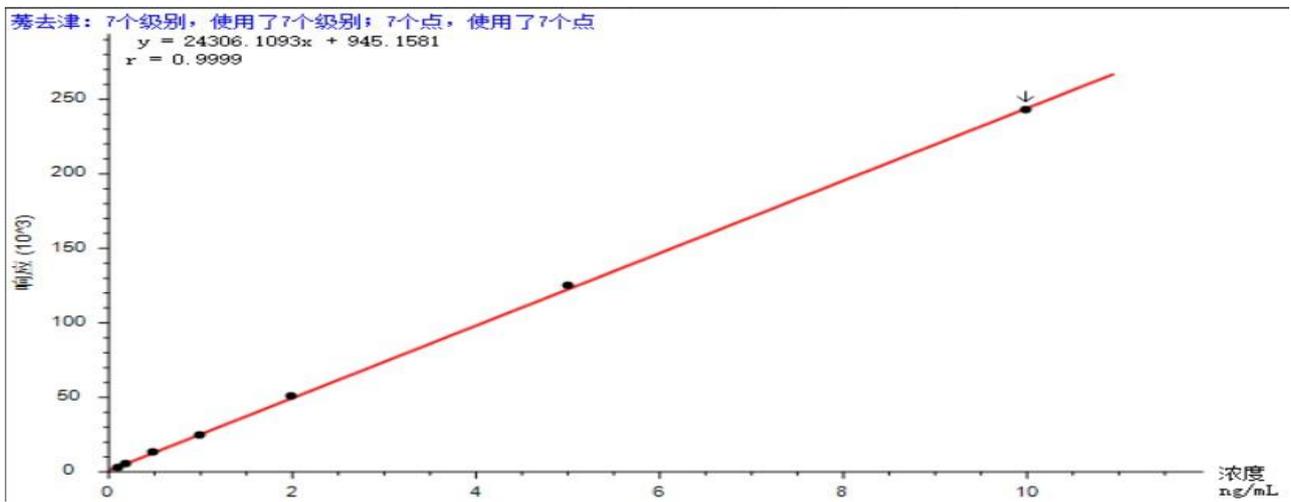


图3 莠去津标准曲线

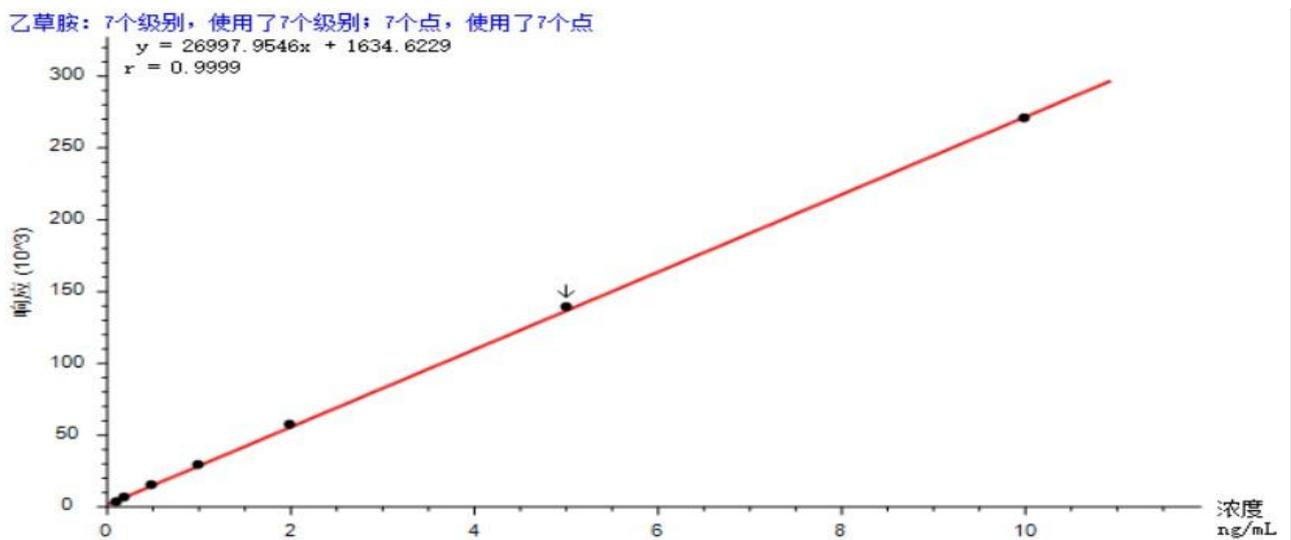


图4 乙草胺标准曲线

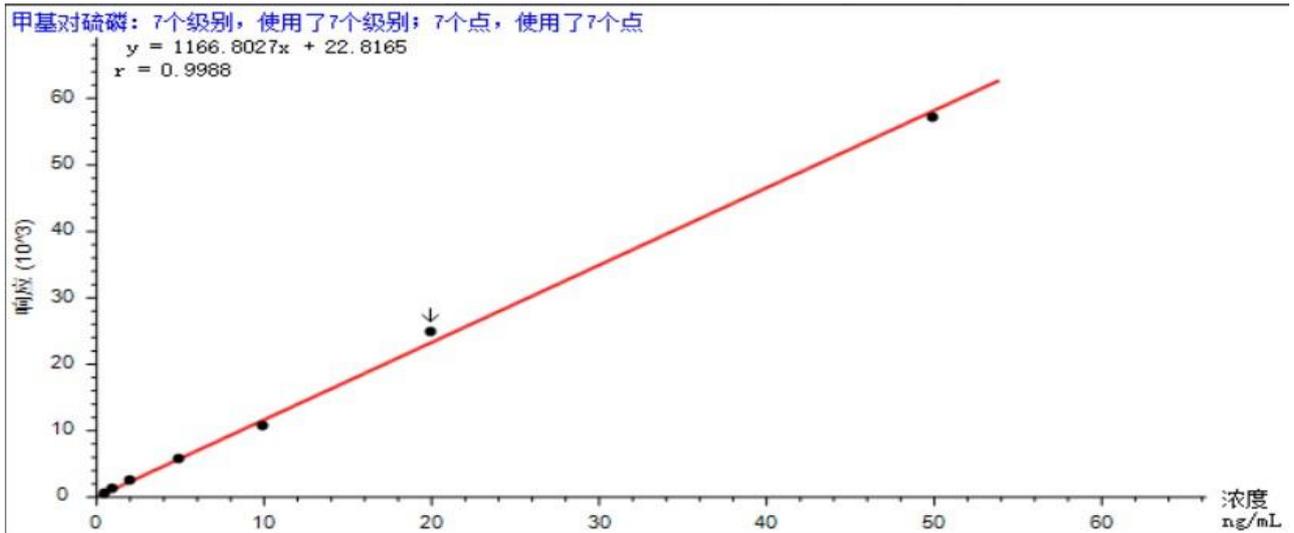


图5 甲基对硫磷标准曲线

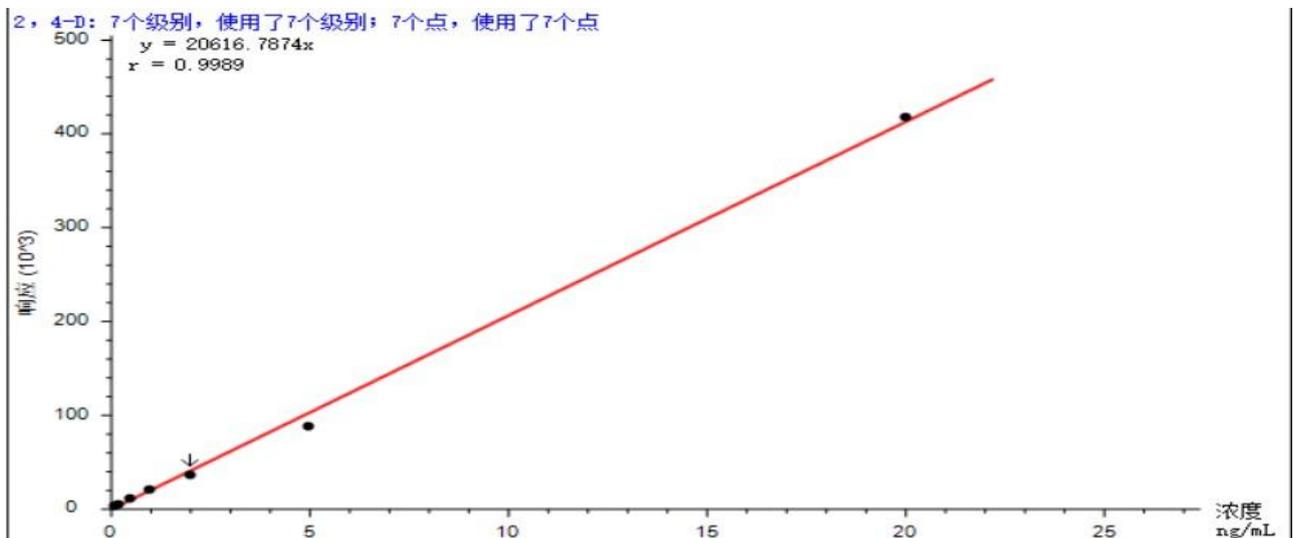


图6 2,4-D 标准曲线

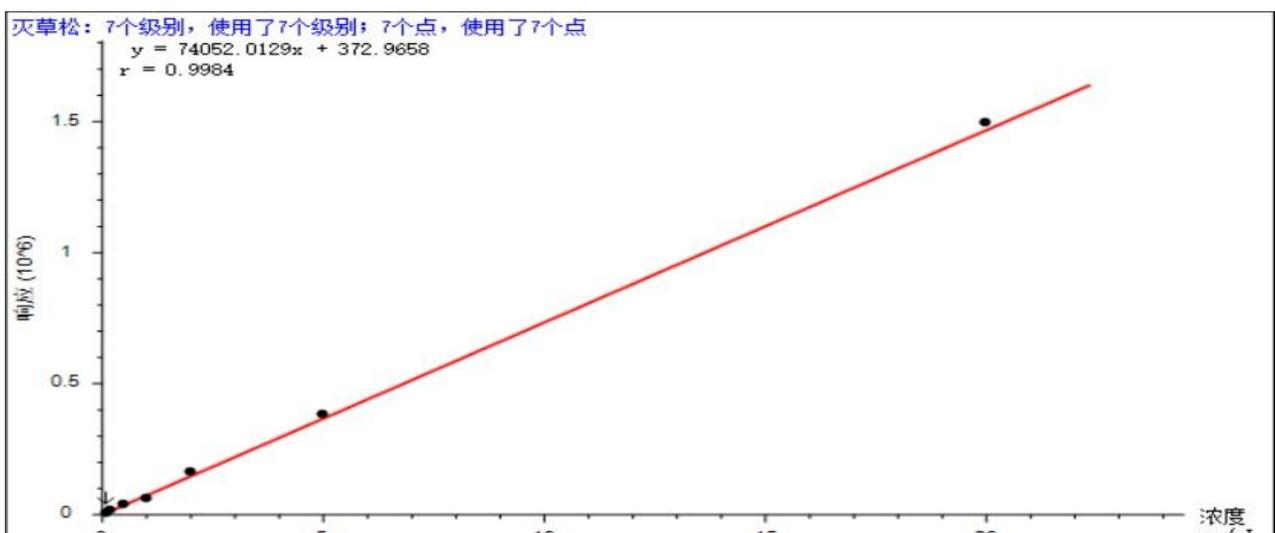


图7 灭草松标准曲线

表2 六种农药的线性信息

序号	化合物名称	拟合曲线方程	相关系数	浓度范围 (ng/ml)
1	克百威	$y=61547.3509x+1196.8391$	0.9999	0.1-10
2	莠去津	$y=24306.1093x+945.1581$	0.9999	0.1-10
3	甲基对硫磷	$y=1166.8027x+22.8165$	0.9988	0.5-50
4	乙草胺	$y=26997.9546x+16346229$	0.9999	0.1- 10
5	灭草松	$y=74052.0129x+372.9658$	0.9984	0.1-20
6	2,4-D	$y=20616.7874x$	0.9989	0.1-20

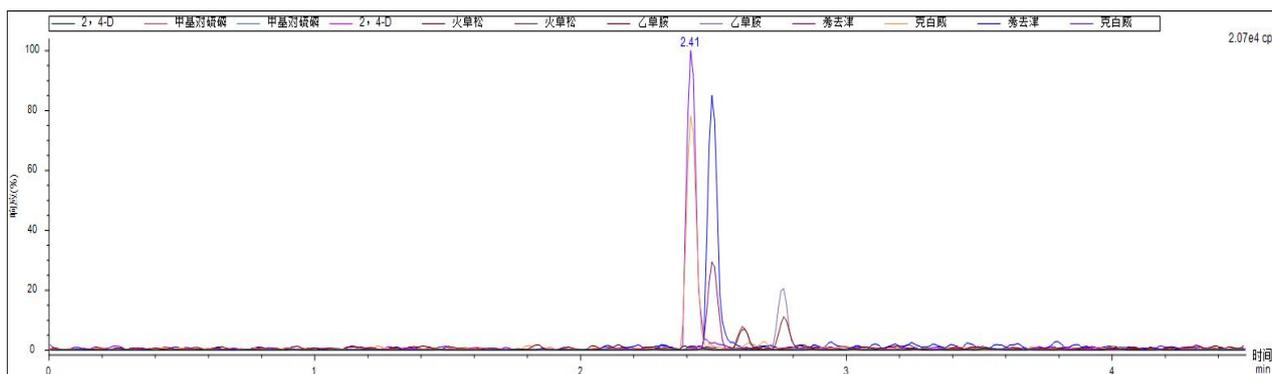


图8 0.1 ng/ml 标准品6 种农药残留的MRM 叠加色谱图

表2 六种农药残留检出限和定量限

序号	化合物名称	标品浓度 (ng/ml)	S/N	定量限 (ng/ml)	检出限 (ng/ml)
1	克百威	0.1	185	0.0054	0.0018
2	莠去津	0.1	66	0.0152	0.0051
3	甲基对硫磷	1	14	0.71	0.0407
4	乙草胺	0.1	108	0.0093	0.0031
5	灭草松	0.1	82	0.0122	0.0041
6	2, 4-D	0.1	65	0.0154	0.0051

3.2 重复性

配制浓度为 10 ng/ml 的对照品溶液，连续进样 6 次，考察保留时间和峰面积的重复性，结果如下所示。

10 ng/ml 重复性：峰面积的 RSD 值在 2.38%~4.81%之间，保留时间的 RSD 值在 0.0%~0.21% 之间。

克百威		2, 4-D		莠去津		灭草松		甲基对硫磷		乙草胺	
保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
2.42	4494118.00	2.45	260063.10	2.51	2867776.00	2.57	841464.90	2.58	21731.15	2.77	805030.10
2.42	4735669.00	2.45	251594.50	2.51	3159858.00	2.57	898825.60	2.58	21123.36	2.78	755838.00
2.42	4765474.00	2.45	248021.30	2.50	3190108.00	2.57	884391.10	2.58	19788.39	2.77	816666.10
2.42	4758598.00	2.45	253023.80	2.50	3161680.00	2.57	846792.10	2.58	20335.66	2.78	831971.90
2.42	4690342.00	2.45	260262.80	2.51	3052505.00	2.57	890355.10	2.58	22530.97	2.78	788765.60
2.42	4343107.00	2.45	263672.90	2.50	3150769.00	2.57	889808.10	2.59	20461.91	2.77	838245.50
2.42	4343107.00	2.45	248021.30	2.50	2867776.00	2.57	841464.90	2.58	19788.39	2.77	755838.00
2.42	4765474.00	2.45	263672.90	2.51	3190108.00	2.57	898825.60	2.59	22530.97	2.78	838245.50
2.42	4631218.00	2.45	256123.10	2.50	3097116.00	2.57	875272.80	2.58	20995.24	2.77	806086.20
0.00	173470.70	0.00	6103.30	0.01	121834.50	0.00	24620.14	0.00	1009.20	0.01	30470.39
0.00	3.75	0.00	2.38	0.21	3.93	0.00	2.81	0.15	4.81	0.19	3.78
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

可知所有化合物的峰面积 RSD 和保留时间 RSD 均在 5%和0.21%以下，精密度较好。

4 结论

本文考察了生活饮用水中克百威、莠去津、甲基对硫磷、乙草胺、灭草松和 2,4-D 六种农药残留测定的线性、精密度、灵敏度等指标。实验结果表明：6 种农药残留在检测范围内线性良好，相关系数 r 均大于 0.998，在 10 ng/ml 浓度下连续进样六针的峰面积和保留时间 RSD 分别在 4.81%和 0.21%以下，精密度良好。六种农残的检出限范围约为 0.0018~0.0407 ng/ml，定量限范围约为 0.005-0.71 ng/ml；灵敏度符合标准要求。使用谱育科技自主研发生产的高灵敏、高抗污染的超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱仪 EXPEC 5210 系统，可以对生活饮用水中克百威、莠去津、甲基对硫磷、乙草胺、灭草松和 2,4-D 六种农药残留残留进行灵敏、准确的定量检测。