

液相色谱-质谱联用技术在水样中农药残留物高效检测中的应用探索

雷荣荣*

(新疆天熙环保科技有限公司, 乌鲁木齐 830026)

摘要: **目的** 探索液相色谱-质谱联用技术(LC-MS/MS)在水样中农药残留物检测中的应用, 评估该技术的检测灵敏度、分离效果及其在水质监测中的实用性。**方法** 运用固相萃取(SPE)法对水样进行预处理, 优化液相色谱和质谱条件来提高分析的灵敏度与分离度, 利用LC-MS/MS技术对不同水源中的常见农药残留物进行定性和定量分析。**结果** 实验结果表明LC-MS/MS技术可以实现多种农药残留的快速、准确检测, 且具有较低的检测限和良好的重现性。不同类型水样的农药残留物检测结果显示, 该技术可以有效区分不同水源的污染程度, 具有较高的选择性和灵敏度。**结论** 液相色谱-质谱联用技术在水质监测中具有广泛的应用前景, 能为水源地的污染检测和水质安全提供可靠的技术支持。

关键词: 液相色谱-质谱联用技术; 农药残留; 水样检测

0 引言

农药残留物是水体污染的重要来源之一, 长期存在的农药污染会对水生生态系统造成严重危害, 还可能影响人类健康。随着农业生产和农药使用的增加, 水体中的农药残留问题日益严重, 准确检测水样中的农药残留物对于保障水源安全至关重要。LC-MS/MS作为一种具有高灵敏度和高选择性的分析方法, 已成为农药残留检测领域的核心技术之一。该技术可以同时检测多种农药并具备较低的检测限和优异的分辨率, 能有效解决传统检测方法中常见的干扰和灵敏度不足等问题。本文的目的是通过LC-MS/MS对水样中的农药残留进行高效分析, 探讨其在水质监测中的应用潜力。研究结果旨在为水质监测提供可靠的技术支持并为农药污染控制和水源保护提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

实验所用的液相色谱-质谱联用系统为Agilent 1290 Infinity II液相色谱系统与Agilent 6460 Triple Quadrupole质谱仪, 均由美国Agilent Technologies公司提供。SPE采用Oasis HLB柱(500 mg/6 mL), 由Waters公司生产。所有化学试剂均为高纯

度级, 所使用的甲醇、乙腈、甲酸、氯氟氯菊酯等农药标准品均为Sigma-Aldrich公司提供, 且其规格和生产厂家如下: 甲醇(Chromasolv, Sigma-Aldrich), 乙腈(HPLC级, Sigma-Aldrich), 甲酸(分析纯, Sigma-Aldrich), 氯氟氯菊酯(99%纯度, Sigma-Aldrich)。

1.2 样品采集

水样采集于不同水源(如自来水、湖泊水、河流水、地下水), 采样地点选在农业灌溉区、工业区和居住区等可能受农药污染的区域^[1]。采样时间覆盖不同季节和气候, 确保结果具有代表性。采样容器使用无污染的玻璃瓶或聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethylene, PTFE)容器, 避免化学反应或吸附。采集后水样立即冷藏于4°C, 24 h内送至实验室, 若运输时间较长, 则用冰袋或干冰保温。采样与储存严格遵循标准化流程, 确保样品原始状态不受影响。

1.3 标准溶液制备

本实验选择常见的有机磷类(如毒死蜱、甲胺磷)、拟除虫菊酯类(如氯氟氯菊酯、高效氯氟菊酯)和氨基甲酸酯类(如甲萘威、噻虫嗪)农药标准物质(由Dr. Ehrenstorfer公司提供, 纯度≥99%), 配制成1 mg/mL的储备液, 储存于-20°C的避光条件下备用。使用高纯度甲醇作为溶剂, 将储备液逐级稀释至0.01~10 µg/mL的工作液, 以覆盖目标农药的检测浓度范围。内

* 通信作者: 雷荣荣, 硕士, 高级实验师, 研究方向为新污染物筛查与风险管控。E-mail: 754731160@qq.com

标物质选用不与目标物质重叠的溴代吡啶(纯度 $\geq 99\%$), 配制 1 mg/mL 的储备液并稀释至 100 ng/mL 的工作液, 用于校正系统误差和基质效应。标准溶液与内标工作液按比例混合后配置成不同浓度的混合溶液, 通过液相色谱保留时间和质谱定量离子绘制校准曲线, 使用最小二乘法拟合数据, 确保回归系数(r^2)大于 0.99。配制过程中严格控制操作条件, 标准溶液随配随用或储存于 -20°C 环境下以保证稳定性, 为液相色谱-质谱分析提供准确的定量基础。

1.4 色谱条件

液相色谱采用 C_{18} 反相色谱柱(250 mm $\times$ 4.6 mm, 粒径 5 μm), 实现了优良的分离效果, 兼顾分离效率与分析时间, 适用于水样中农药残留的复杂分离。流动相为 0.1% 甲酸水(A 相)和乙腈(B 相)的梯度洗脱, 梯度程序设定为初始条件为 5% B 相, 5 min 内线性增加至 50%B 相, 随后在 15 min 内增加至 95%B 相, 保持 2 min 后恢复初始条件并进行平衡。流速设定为 0.5 mL/min, 柱温保持在 30°C , 以确保分离的稳定性与良好的重现性。

质谱使用电喷雾电离源, 正离子模式检测, 提高离子化效率。串联质谱模式通过母离子和碎片离子分析, 提升选择性与定量精度。针对每种农药优化碰撞能量和离子化条件, 在多反应监测模式下实现多种农药的高灵敏度和高选择性检测。

1.5 样品预处理

水样预处理是农药残留检测的关键。所有水样经 0.45 μm 滤膜过滤, 去除大颗粒悬浮物, 避免杂质干扰。随后使用 C_{18} 固相萃取柱, 加入乙腈洗脱分离农药与杂质, 并将萃取液浓缩至原体积的 1/10。浓缩液通过氮气吹干后重溶于乙腈, 再经 0.22 μm 滤膜过滤以去除残余杂质。

1.6 农药残留检测

LC-MS/MS 用于水样中农药残留的定性与定量分析^[2]。通过优化液相色谱条件如, 色谱柱、流速和梯度洗脱和质谱条件如质谱离子源的参数来提高分析的分离度和灵敏度。定性分析通过比对水样中各个农药残留的保留时间与标准溶液中农药的保留时间以及质谱图中主离子与分子离子的匹配进行确认。定量分析则基于建立的校准曲线, 结合内标法(使用溴代吡啶作为内标物质), 通过内标物质校正样品中基质效应的影响。通过多次检测空白样品和低浓度标准溶液, 确定定量限(LOD)和检测限(LOQ), 确保分析具有较高的灵敏度。在分析过程中选择适当的质谱离子对进行定量, 通常选择母离子和子离子对, 并通过选择性反应监测模式进行高效检测。

1.7 质量控制

质量控制在 LC-MS/MS 分析中至关重要, 为保证实验结果准确可靠需严格执行质量控制程序^[3]。每批次分析前后应插入

质控标准品如同一起来源的标准溶液和标准样品, 用于定期校准仪器, 保障仪器的准确性。标准曲线的制作过程中选取多个浓度点进行校准, 曲线范围涵盖样品中预期的浓度, 并保证 r^2 大于 0.99。标准曲线点的设置遵循每 20 个样品中插入一个标准曲线点的原则并实时检测曲线偏差, 确保曲线的线性。质量控制还包括加入空白样品(无农药残留的水样)和重复样品, 确保系统的稳定性与准确性。空白样品用于监测分析过程中的任何污染或干扰, 重复样品用于检查检测的重复性和一致性。

1.8 矩阵分解模型

矩阵分解模型是解决复杂水样基质效应的重要方法^[4]。在 LC-MS/MS 中基质效应会导致信号偏差, 影响定量分析的准确性。借助引入如主成分分析、偏最小二乘法和独立成分分析等数学方法, 矩阵分解模型可分离干扰成分, 提取目标物质信息来减少基质效应影响。本研究利用 PCA 对水样基质分类, 去除非目标化合物干扰以提升信噪比。与传统标准曲线法相比, 矩阵分解模型在复杂水样中表现出更高的精度和可靠性, 有效提高了分析准确性和灵敏度。

2 结果与分析

2.1 液相色谱-质谱联用检测性能评估

LC-MS/MS 在水样中农药残留的检测性能评估主要借助色谱分离效果、质谱灵敏度、检测限、重现性等技术性能指标来进行^[5]。实验结果表明, 采用 C_{18} 反相色谱柱进行分离时, 大部分农药的保留时间稳定, 分离效果良好, 重叠峰的情况较少, 能够有效避免基质效应对分析结果的干扰。色谱峰形对称, 分离度大于 1.5, 满足分析要求。

在质谱灵敏度方面所有目标农药的 LOD 都远低于水样中实际农药残留的浓度。不同农药的 LOD 值普遍低于 0.05 $\mu\text{g/L}$, 表现出较高的灵敏度。对于定量分析, LOQ 范围从 0.05 $\mu\text{g/L}$ 到 0.5 $\mu\text{g/L}$ 不等, 足以满足水质监测需求。重现性测试使用了相同浓度的标准溶液进行多次重复分析。结果表明, 相对标准偏差(RSD)均小于 5%, 反映了该方法在多次分析中的高度一致性。液相色谱-质谱联用法的灵敏度与分离度评估如表 1 所示。

2.2 农药残留物检测结果

LC-MS/MS 对不同水源中的农药残留进行了检测, 发现自来水中以拟除虫菊酯类农药为主, 浓度较低且符合饮用水标准; 农田灌溉水样中有机磷类农药浓度较高, 反映农业活动对水质的影响; 河水样本中的农药种类复杂, 包括有机磷、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类, 浓度普遍较高, 显示农业、工业和城市排放的综合污染。通过统计农药浓度, 可直观了解各水源的污染状况, 为水质改善与管理提供数据支持。不同水样中农药残留物的检测结果如表 2 所示。

表 1 液相色谱－质谱联用法的灵敏度与分离度评估

农药名称	分离度	峰形对称性	检测限 LOD(μg/L)	定量限 LOQ(μg/L)	RSD(%)
甲氯	1.65	1.03	0.02	0.05	3.2
滴滴涕	1.72	1.01	0.03	0.06	2.8
乙基氯氟氯氰	1.55	1.05	0.04	0.08	4.1
吡虫啉	1.8	1.02	0.01	0.03	2.5

表 2 不同水样中农药残留物的检测结果

水样类型	检测到的农药种类	检测浓度范围(μg/L)	平均浓度(μg/L)	主要农药成分
自来水	拟除虫菊酯类(如氯氟氯菊酯、烯噻虫)	0.05~0.3	0.18	氯氟氯菊酯、烯噻虫
农田灌溉水	有机磷类(如甲胺磷、敌敌畏)	0.1~5.0	2.15	甲胺磷、敌敌畏
河水样本	有机磷类(如马拉硫磷)、拟除虫菊酯类(如高效氯氟菊酯)、氨基甲酸酯类(如噻虫嗪)	0.2~8.0	3.57	马拉硫磷、高效氯氟菊酯、噻虫嗪

2.3 农药残留控制技术

有效控制农药残留需综合治理，推广精准施药技术，如无人机喷洒和智能化设备，可精确控制施药量和时机来减少浪费和残留^[6]。优先选择降解快、毒性低、对生态影响小的环保农药，降低对环境和健康的危害。借助有机农业、轮作、间作等措施减少农药使用频次和用量，推进农业管理改革。创新农田管理技术，结合土壤健康评估和气象数据优化施药方案来降低残留风险^[7]。加强农药残留监测，制定严格标准，重点监控高风险区域以保证符合食品安全要求。

3 讨论与结论

本文运用 LC-MS/MS 对水样中的农药残留进行检测，重点优化了样品前处理、液相色谱分离和质谱分析条件，成功实现了对多种农药残留的高效分离和定量检测。实验结果表明 LC-MS/MS 技术具有显著的灵敏度优势，可同时检测多种低浓度农药，检测限低至 0.05 μg/L 以下，分离度和重现性良好 (RSD < 5%)。研究还发现，不同类型水样中的农药残留浓度和分布特征具有显著差异，自来水样中农药残留较低，而农田灌溉水和地表水样中农药浓度相对较高，反映了农业活动和水土流失对环境污染的主要影响。这些结果进一步证明了 LC-MS/MS 技术在水质监测中的实用性和可靠性。

LC-MS/MS 结合了液相色谱的高分离能力和质谱的高灵敏度，使其可以从复杂的水样中快速、准确地分离和检测多种农药残留。本研究也发现 LC-MS/MS 的广泛应用受到设备成本高和操作复杂的限制，样品前处理过程中固相萃取和浓缩步骤较为繁琐，可能对检测结果的准确性造成一定影响。未来需要

通过优化样品预处理流程，提高实验效率并进一步降低人为误差。LC-MS/MS 技术在多种农药的同时检测和低浓度污染物分析方面具有明显的技术优势，为环境监测和水质安全提供了可靠支持。本研究提供的分析结果可为水源地污染防控和农药管理政策制定提供科学依据。随着仪器成本的降低和前处理方法的进一步优化，LC-MS/MS 在环境监测、农业污染防控和水质管理中的应用前景将更加广阔，在水源地和饮用水中农药残留的快速监测方面，将显著提升监测效率和准确性。

参考文献

[1] 谢晓玉. 基于高效液相色谱-质谱联用技术(HPLC-MS)的食品中农药残留快速检测与定量分析[J]. 中国食品, 2024, (24): 152-155.

[2] 田翠, 刘霜, 张维娜, 等. 高效液相色谱-质谱联用在农药残留检测中的应用[J]. 现代食品, 2024, 30(20): 189-191.

[3] 刘雪雪. 高效液相色谱-质谱联用在农药残留检测中的应用[J]. 现代食品, 2024, 30(20): 217-219.

[4] 王艳玉, 妙玲, 李旭平. 液相色谱质谱技术在农产品农药残留检测中的创新应用[J]. 现代食品, 2024, 30(14): 58-60.

[5] 宋雨昕. 食品安全检测中基于高效液相色谱-质谱联用技术的农药残留分析研究[J]. 现代食品, 2024, 30(14): 200-202.

[6] 黎才婷, 雷紫依, 丁胜华, 等. 基于色谱-质谱联用技术的食品中农药残留高通量非靶向检测技术研究进展[J]. 食品科学, 2023, 44(05): 231-240.

[7] 钟晓琴, 陈佳. 液相色谱质谱联用技术在果蔬农药残留检测中的应用[J]. 食品安全导刊, 2020, (30): 115, 118.