

# 水中有机农药分析方法研究进展

刘玉灿<sup>1\*</sup>, 王颖<sup>1</sup>, 董金坤<sup>1</sup>, 秦昊<sup>1</sup>, 张岩<sup>1</sup>, 张坤<sup>2</sup>

(1. 烟台大学 土木工程学院, 山东 烟台 264005; 2. 烟台大学 外国语学院, 山东 烟台 264005)

**摘要:** 随着我国农、林、牧及养殖业的发展, 有机农药的使用量显著增加。自然水体中有机农药污染程度日益严重, 已对水生生态和人类健康造成严重影响和潜在威胁。为深入了解水中有机农药污染物的检测方法, 该文全面系统地对水中有机农药分析方法(预处理方法和检测方法)的原理及优缺点进行了综述, 并对其发展方向及趋势进行了展望。通过总结和对比分析, 气相色谱和液相色谱法被认为是目前检测水中有机农药残留最有效的方法。该文可为水中有机农药污染物的检测方法选择提供重要参考。

**关键词:** 有机农药; 农药污染; 预处理方法; 检测方法

**中图分类号:** O657; G353.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2020)05-0688-09

## Research Progress on Determination Methods for Organic Pesticides in Water

LIU Yu-can<sup>1\*</sup>, WANG Ying<sup>1</sup>, DONG Jin-kun<sup>1</sup>, QIN Hao<sup>1</sup>, ZHANG Yan<sup>1</sup>, ZHANG Kun<sup>2</sup>

(1. School of Civil Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China; 2. School of Foreign Languages, Yantai University, Yantai 264005, China)

**Abstract:** The usage amount of organic pesticides has increased significantly with the development of agriculture, forestry, animal husbandry and aquaculture in China. The increasing level of organic pesticide contaminations to natural waters has posed a potential adverse effect to aquatic ecosystem and human health. The mechanisms, advantages and disadvantages of detection methods for organic pesticides in water, including pretreatment methods and detection methods, are summarized in this paper, and the development trends for these methods are prospected. Results of review and comparative analysis show that gas chromatography and liquid chromatography are the most effective methods for detection of organic pesticide residues in water. This paper provides an important reference for the detection of organic pesticides in water.

**Key words:** organic pesticide; pesticides pollution; pretreatment method; detection method

水是人类赖以生存的重要自然资源, 但为满足人口增长对粮食的需求, 有机农药和化肥被大量施用并通过地表径流和下渗作用等途径迁移至地表水和地下水中, 导致不同程度的环境水体污染<sup>[1]</sup>。

水体中的有机农药除来自农业外, 其主要来源于动物养殖场、垃圾填埋场及危险废物处理厂等。有机农药施用后一部分进入土壤, 另一部分残留在植物和土壤表面, 进入土壤中的有机农药可被植物吸收、土壤胶核吸附、微生物和化学降解, 通过下浸作用迁移进入地下水<sup>[2]</sup>(见图1)。有机农药的使用会对周围环境及生态系统造成一定影响。有机农药喷施产生的气溶胶可对周边的

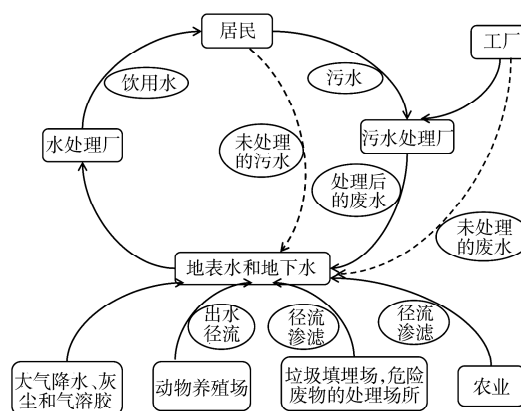


图1 水中有机农药的来源与迁移  
Fig. 1 Sources and migration of organic pesticides in water

收稿日期: 2019-12-31; 修回日期: 2020-01-30

基金项目: 山东省自然科学基金项目(ZR2017BEE016); 烟台大学科技项目(TM17B19); 国家自然科学基金项目(51609207)

\* 通讯作者: 刘玉灿, 博士, 讲师, 研究方向: 水中有机微污染物的定性、定量分析及迁移转化规律与机理研究, E-mail: liuyucan-fendou@163.com

生物及群落产生危害; 进入土壤后, 会对土壤中的微生物群落产生影响; 通过农业径流大量进入水生环境, 会对水质和水生态系统产生危害, 汇入饮用水水源还将影响饮用水安全。不合理的有机农药使用会造成土壤、空气和水体污染, 对害虫的天敌及其它有益生物产生危害; 进入食物链后不断富集, 对整个生态系统产生不良影响。

人类可通过多种途径暴露于有机农药, 如吸入、摄入和皮肤接触。研究表明, 在有机农药喷洒过程中, 约 97% 的人体部位会接触到有机农药, 此时的暴露主要为皮肤接触。露天田地和温室中的农业工人、农药行业的工人以及室内害虫的灭虫员常遭受有机农药的职业接触<sup>[3]</sup>。相比之下, 饮用水和娱乐用水中的有机农药残留对使用者具有最直接的危害。长期饮用含有机农药的饮用水可能产生严重的致癌作用, 主要包括白血病、淋巴瘤、脑癌、骨癌、乳腺癌、卵巢癌、前列腺癌、睾丸癌和肝癌等<sup>[4-5]</sup>。

为了人类安全以及动植物健康, 有必要对水体中含量较高的有机农药进行检测和去除。本文针对天然水体中有机农药污染现状, 对水中有机农药残留的分析技术进行了详细综述, 以期对水中有机农药污染的防治与处理工艺研究提供一定的理论参考。

## 1 有机农药的污染现状

大量研究表明, 世界上很多水生环境中的有机农药浓度已超过允许的限值<sup>[6-8]</sup>。在瑞典南部的 23 口公共供应井中, 有 18 口井检出有机农药<sup>[9]</sup>。在挪威水体中检测到 12 种化合物, 包括灭草松、敌敌畏、磺胺类药物、氯吡唑、二甲四氯(MCPA)、甲丙普和其他药物<sup>[10]</sup>。在加利福尼亚州的河流中, 频繁检出 2, 4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)、敌草隆、异丙隆、毒死蜱和二嗪磷等有机农药<sup>[11]</sup>。Sjerp 等<sup>[12]</sup>使用荷兰饮用水公司的常规监测数据, 分析了水源中存在的新型有机农药, 大多数饮用水源中均检出有机农药及其代谢物, 在 24 种监测农药中有 15 种被检出。Stone 等<sup>[13]</sup>分析了 1992~2011 年美国 39 条主要河流中国家要求的农药监测数据, 发现农业区许多河流(45%~69%)中的有机农药浓度超过水生生物的限值标准。

作为世界上最大的农药生产国和使用国, 有机农药的使用和控制已成为中国面临的一个重大问题, 中国有机农药残留总量远高于其他发达国家<sup>[14]</sup>。乐果、敌敌畏、马拉硫磷在我国的使用较为广泛, 导致地表水体中含量较高。湖北省地表水检出敌敌畏的平均浓度高达 94.9 ng/L, 远高于全国平均浓度水平。在杭嘉湖检出乐果的最大浓度达 30 180 ng/L, 黄河中检出马拉硫磷的最高浓度为 1 290 ng/L<sup>[15]</sup>。文献 [16] 采用同位素稀释高分辨气相色谱/双聚焦磁式质谱联用(HRGC/HRMS)法对长江中下游水源水、悬浮颗粒物和沉积物中的有机氯农药(OCPs)残留进行了评价, OCPs 的质量浓度分别为 0.52~92.97 ng/L、0.10~4.10 ng/L、0.038~11.36 ng/g。

有机农药的长期、大量、多种类使用, 导致其在我国环境水体中污染较为严重, 随着公众生态环境意识的增强, 水中有机农药污染问题得到了政府和科学工作者的重视。为防止或减轻有机农药污染的影响, 有必要对有机农药种类及浓度进行准确的定性和定量分析。

## 2 有机农药的分析

建立有机农药残留的准确可靠的分析方法是研究有机农药分布、含量及去除的前提。水中有机农药残留的分析方法主要由样品预处理方法和检测方法两部分组成。

### 2.1 样品预处理方法

一般而言, 无论选择何种检测方式, 均需对待测样品进行预处理。常用的预处理方法有液液萃取、固相萃取、固液萃取、固相微萃取和液相微萃取等。

**2.1.1 液液萃取** 液液萃取(LLE)是利用物质在互不相溶(或微溶)溶剂中溶解度或分配系数的差异, 将物质由一种溶剂转移到另一种溶剂中, 从而实现目标物分离富集和提取纯化的方法。

LLE 法是使用较早且较经典的样品处理技术, 实验装置简单, 应用范围较广, 已被广泛用于有机农药残留检测。例如, Tabaraki 等<sup>[17]</sup>采用 LLE 法对环境水体中的苯酚和氯酚进行了萃取, 在优化条件下对目标物具有较高的检测灵敏度(检出限 LOD=0.15~0.22 μg/L)、较高的测定准确度(回收率 REC=94.80%~106.1%)、较高的富集因子(78.12%~82.53%)。仇秀梅等<sup>[18]</sup>采用 LLE 法与气相色谱-电子

捕获检测器(GC-ECD)联用技术对地下水中的 16 种 OCPs 进行了检测,研究表明,在优化条件下对目标物具有较高的检测灵敏度(LOD = 0.6 ~ 1.5 ng/L)和准确度(REC = 80.1% ~ 109.0%)。

LLE 法虽存在溶剂用量大、耗时、操作强度大、萃取效率低、实际样品处理时易乳化等缺点,但回收率较高,能够满足实际水样中有机农药的检测要求。

**2.1.2 固相萃取** 固相萃取(SPE)是基于分析物在固相与液相之间的分配差异,从大量样品中萃取、更换溶剂、净化、浓缩、分馏有机化合物的最广泛使用的方法。

目前,已有大量采用 SPE 法检测水中有机农药残留的文献报道。例如,王鑫等<sup>[19]</sup>采用 SPE 法与高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)联用技术对水样中莠灭净、异丙隆、苯达松、多菌灵、戊唑醇、乐果及其降解产物进行了检测。在最佳条件下,该方法对加标水样及地表水样均具有较高的测定准确度(REC = 76% ~ 97%)和精密度(相对标准偏差 RSD = 1% ~ 9%)。宋伟等<sup>[20]</sup>采用 SPE 法与气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术对河水和海水中的 87 种有机农药进行了同时分析,在最优条件下具有较高的检测灵敏度(LOD = 0.1 ~ 6.6 ng/L),当加标 5 ng/L 和 20 ng/L 时,目标有机农药具有较高的测定准确度(REC = 60% ~ 120%)。该方法已应用于福建江河口区表层水样中多种有机农药的风险监测,其中 20 种有机农药被检出。贾叶青等<sup>[21]</sup>采用磁固相萃取(MSPE)与 HPLC-紫外检测联用技术对农田灌溉水中 4 种苯甲酰胺类杀虫剂(氯吡啶、氟吡啶、氟铃啶和虱螨啶)进行检测,该方法具有较高的检测灵敏度(LOD = 0.03 ~ 0.09 μg/L),较高的准确度(REC = 81.7% ~ 95.4%)和精密度(RSD < 10%)。

SPE 法适用性较强,对大多数有机农药均能取得较好的萃取效果,且可很好地与检测方法匹配。SPE 法具有 SPE 柱种类多、应用范围广、装置简单易于自动化、样品预处理程序简单、处理费用低、不产生乳化等优点,其缺点为操作繁琐、空白值高、吸附剂孔隙易堵塞、回收率低、重现性差,且需使用有机溶剂。随着新型 SPE 柱的生产及自动化设备的应用,SPE 法在水中有机农药检测中的应用范围会越来越广。

**2.1.3 固液萃取** 固液萃取(SLE)亦称为提取或浸提,是分离固体混合物中组分的方法。该方法首先使用有机或无机溶剂(萃取剂)将固体中的可溶解组分溶解,然后将未溶解的固体从溶液中分离,实质是溶质由固相传质至液相。

SLE 法作为一种重要的固体样品预处理方法,在河流或湖泊水体中有机农药残留检测方面的应用越来越多。Mesquita 等<sup>[22]</sup>采用 SLE 法与 GC-MS 联用技术对水样中 10 种 OCPs 进行了分析,该方法在优化条件下对目标物具有较高的测定准确度(REC = 70% ~ 115%)和精密度(RSD < 13%)。SLE 法具有预处理程序繁琐、操作强度大、需有毒有害溶剂等缺点,为缩短检测时间,提高检测效率,需针对实际样品建立一种更加简单、高效、准确的预处理程序。

**2.1.4 固相微萃取** 固相微萃取(SPME)是一种集采样、萃取、浓缩和进样于一体的无溶剂样品微萃取新技术。主要包括两步:第一步将涂有固定相的萃取头插入样品(或样品瓶内的气相)中,分析物将在固定相涂层与样品(或样品瓶内的气相)之间进行分配直至平衡;第二步将已富集分析物的萃取头插入色谱仪器的汽化室进行检测。

目前,SPME 法与 GC 和液相色谱(LC)能很好地联用。SPME-GC 联用技术可用于测定水样中挥发性和半挥发性有机化合物,但不适于热不稳定有机化合物、表面活性剂、药物、蛋白质等半挥发或不挥发组分。SPME-LC 联用技术可解决上述局限,扩大了 SPME 的应用范围。Kaur 等<sup>[23]</sup>采用 SPME 法与 GC-MS 联用技术快速提取并测定了水样中 19 种 OCPs,该方法具有较高的测定准确度(REC = 91.56% ~ 99.83%)。Celeiro 等<sup>[24]</sup>采用 SPME 法与 GC-MS/MS 联用技术对不同类型水中痕量的 11 种杀虫剂进行了同时检测,该方法具有较高的测定准确度(REC = 92% ~ 104%)和精密度(RSD < 10%)。

由上述报道可知,SPME 法在实际水样检测时具有较高的准确度、精确度和灵敏度,能够满足实际水样中痕量有机农药残留的检测要求。此外,还具有不用或少用溶剂、操作简便、携带方便、处理费用低、易与其它技术在线联用等优点,适用于水中微量至痕量有机污染物的富集浓缩。随着更优良 SPME 纤维种类的生产及萃取设备的自动化,SPME 法在水样中有机农药检测方面的应用必将更加广泛。

**2.1.5 液相微萃取** 液相微萃取(LPME)是一种环境友好的样品预处理技术,该方法无需特殊装置、

操作简单、富集倍数高、样品及有机溶剂用量少<sup>[25]</sup>。LPME 有多种操作模式, 本文对有机农药残留检测中常用的 LPME 模式进行了系统总结。

### (1) 悬滴微萃取(SDME)

该方法将一小滴萃取剂悬于微量注射器针头尖端, 采用浸入式或顶空式使分析物由水相转移至萃取剂中, 萃取一定时间后将有机萃取剂微滴抽回注射器并采用 GC 或 LC 进行测定。Anselmo 等<sup>[26]</sup>采用 SDME 法与 GC-MS 联用技术对自来水和旧金山河水中的乐果、甲基对硫磷、乙硫醇和拟除虫菊酯农药进行了检测。结果表明, 该方法在优化条件下具有较高的检测灵敏度(LOD = 0.05 ~ 0.38  $\mu\text{g/L}$ )和准确度(REC = 76.2% ~ 107%)。Cacho 等<sup>[27]</sup>采用 SDME 法与 GC-MS 联用技术对不同来源环境水中的 9 种有机磷农药(OPs)进行测定, 具有较高的准确度(REC = 85% ~ 118%)和精密度(RSD = 4.1% ~ 9.7%)。

SDME 法是一种集萃取、富集、进样于一体, 环境友好、快速、简便的样品预处理技术, 已被用作环境水体中痕量、超痕量物质的预处理方法。该方法的萃取效率与有机液滴用量存在密切关系, 单滴体积越大, 萃取效率越高。但液滴体积越大越难以操作, 液滴在萃取过程中易造成损失甚至掉落, 尤其是在为提高萃取效率而加速搅拌的情况下更难操作。此外, 对复杂基质样品萃取前的过滤操作, 也会影响检测的灵敏度和准确度。

### (2) 基于中空纤维的液相微萃取(HF-LPME)

该方法以多孔中空纤维为微萃取溶剂的载体, 将有机萃取剂固定到中空纤维壁内的微孔, 通过微量进样器将接收相注入中空纤维的空腔内。方法具有成本低、装置简单, 易与 GC、LC 和毛细管电泳(CE)联用, 且操作模式多、有机溶剂用量少、适用底物范围广、富集浓缩倍数高等优点, 是一种环境友好的样品预处理技术, 在水体中痕量有机污染物的检测方面应用广泛且效果较好。Jayanta 等<sup>[28]</sup>采用 HF-LPME 与 HPLC-MS 联用技术对水样中 4 种高极性除草剂(百草枯、敌草快、矮壮素和缩节胺)进行了检测分析。在最佳条件下, 该方法具有较高的测定准确度(REC = 71.6% ~ 78.7%)和精密度(RSD < 11%)。Lambropoulou 等<sup>[29]</sup>采用 HF-LPME 法与气相色谱-火焰离子检测器(GC-FTD)联用技术对环境水样中 8 种杀虫剂进行了检测分析, 结果表明, 该方法具有较高的检测灵敏度(LOD = 0.001 ~ 0.072  $\mu\text{g/L}$ ), 较好的测定精密度(RSD = 4.3% ~ 12.0%)和准确度(在自来水和河水中的 REC 分别为 84% ~ 105% 和 80% ~ 102%)。

HF-LPME 法具有较高的富集倍数、精密度和准确度, 但受体溶液与待测液之间有隔膜, 会导致萃取速率减慢。中空纤维表面的气泡也会降低萃取效率, 该方法的萃取时间(30 ~ 60 min)较 SDME 法长。

### (3) 分散液液微萃取(DLLME)

该方法将萃取剂和分散剂通过微量进样器快速注入含目标物的水溶液中, 混合液经振荡后形成水/丙酮/氯苯的乳浊液体系, 离心后的萃取剂沉积到离心管底部, 用微量进样器吸取 1.0  $\mu\text{L}$  萃取液进行检测<sup>[30]</sup>。

目前, DLLME 法可与 GC、LC、HPLC、超高效液相色谱(UPLC)、原子吸收和原子荧光等联用, 测定水中有机农药残留的 DLLME 法已有报道。Seebunrueng 等<sup>[31]</sup>采用 DLLME 法与 HPLC-紫外分光光度法对水样中 4 种 OPs(谷硫磷、甲基对硫磷、杀螟硫磷和二嗪磷)进行了检测, 优化条件下对目标物具有较高的浓缩提取效率(90% ~ 99%), 较宽的线性范围(0.5 ~ 500  $\text{ng/mL}$ ), 较高的检测灵敏度(LOD = 0.25 ~ 1  $\text{ng/mL}$ ), 较好的准确度(REC = 82% ~ 104%)和精密度(RSD < 5%)。Berijani 等<sup>[32]</sup>应用 DLLME 法与气相色谱-火焰光度检测器(GC-FPD)联用技术分析了水样中 13 种 OPs 残留, 该方法在优化条件下对目标物具有较高的检测灵敏度(LOD = 0.003 ~ 0.01  $\mu\text{g/L}$ ), 较高的测定准确度(REC = 78.9% ~ 107%)和富集倍数(789 ~ 1 070)。

与其他样品预处理方法相比, DLLME 法简单、易行、快速、廉价, 回收率和富集倍数高, 有机萃取剂用量少, 精确度和准确度高, 能够满足环境水体和自来水中有机农药残留的检测要求。但需使用毒性较大的卤代烃作萃取剂, 取出沉降于试管底部的萃取剂操作难度较大。此外, 该方法的选择性相对较差, 难以用于复杂基质样品分析。

#### (4) 悬浮固化液相微萃取(SFO-LPME)

2007 年, Zanjani 等<sup>[33]</sup>首次提出了悬浮固化液相微萃取(SFO-LPME)技术, 使用的萃取剂密度小于水, 熔点接近室温(10~30 °C), 萃取完成后悬浮于溶液表面的萃取剂经冰浴冷却后固化, 将固化萃取剂取出在室温下融化后即可直接进样检测。

SFO-LPME 法非常适合与 GC 联用, 用微量进样器吸取萃取溶剂可直接进样检测, 无需进一步处理。钱恒等<sup>[34]</sup>采用 SFO-LPME 法与 GC-MS 联用技术对水体中拟除虫菊酯类农药进行了检测, 研究表明, 该方法的 REC 为 87.5%~97.2%, RSD 为 1.68%~2.86%。胡露等<sup>[35]</sup>采用 SFO-LPME 法与 HPLC 联用技术对水样中 4 种苯甲酰胺进行了检测, 在最佳条件下 REC 为 90.2%~100.2%, RSD 为 1.3%~4.4%, 富集倍数在 206~228 之间。

SFO-LPME 法是集采样、萃取、浓缩于一体的样品预处理方法, 具有操作简单、低毒溶剂用量少、重复性好、成本低、预富集因子高、适合复杂基质样品分析等优点, 在检测环境水体中痕量污染物方面具有明显优势。但该技术也存在以下不足: 所用萃取剂的熔点接近室温, 沸点相对较高, 在 GC 中保留时间较长; 若溶剂选择不当, 溶剂峰会对保留时间相近的组分造成严重干扰; 与 LC 联用时, 萃取剂与流动相匹配较为困难。

#### (5) 超声乳化液相微萃取(USAEME)

该方法是基于超声作用使微量水不溶性萃取剂在水样中乳化, 使有机萃取相和水相形成均匀的乳浊液, 显著提高了两相的接触面积, 加快了两相间的传质作用, 经离心分层后, 样品中的分析物进入有机萃取相中, 用微量进样器取出萃取剂可直接进样检测。USAEME 法具有萃取效率高、操作简单、有机溶剂用量少、富集倍数高、易与检测仪器联用等优点。熊毅斌等<sup>[36]</sup>采用 USAEME 法结合 GC-FPD 对自来水中 8 种 OPs 进行了同时检测, 在优化条件下目标物具有较高的检测灵敏度(LOD = 0.005~0.05 µg/L)和精密度(RSD = 2.4%~9.3%)。该方法已成功应用于实际样品中 8 种 OPs 残留的测定, 具有较高的准确度(REC = 82.4%~96.7%)。

USAEME 法具有较好的萃取和富集效果, 但目前在水中有机农残检测分析中的应用较少, 且超声会导致部分有机农药分解, 因此需针对样品基质及有机农药性质确定是否采用 USAEME 技术对样品进行预处理。

#### (6) 超临界流体萃取(SFE)

该方法以超临界流体(SCF)作为萃取剂, 使 SCF 与样品混合, 通过改变混合体系的温度和压力, 将不同组分选择性地从体系中分离出来, 重复上述操作, 直至完成样品中所有分析物的提取分离。SFE 法作为一种环保、高效的提取固体样品中目标物的技术, 可对溶剂进行连续调制, 因此更加灵活且能显著降低溶剂用量。

目前, 使用 SFE 法预处理水体中有机农药残留已有文献报道。Al Mahmud 等<sup>[37]</sup>采用 SFE 法与 GC-ECD 联用技术对水样中的滴滴涕(DDT)及其代谢物进行了检测, 该方法的 REC 为 83%~110%, RSD 小于 15%, 定量下限(LOQ)为 0.016 5 mg/kg。

上述研究表明, SFE 法是一种快速、环境友好且价格低廉的预处理方法, 能够用于检测水体中有机农药残留。但需针对实际样品建立最优的预处理程序, 以提高萃取效率和富集倍数。

#### (7) 加速溶剂萃取(ASE)

加速溶剂萃取(ASE)是使用有机溶剂在高温、高压条件下对目标污染物进行萃取的方法, 其基本操作是将固体样品放入萃取池中与萃取剂混合, 在高温和高压条件下静态萃取 5~10 min; 然后用清洗剂清洗萃取池, 并用氮气进行吹扫; 最后对萃取液进行测定。

目前, ASE 法已被用于农药残留检测的预处理, 其应用范围不断扩大。例如, 邵阳等<sup>[38]</sup>采用 ASE 法结合硅胶固相萃取净化-GC-MS 联用技术同时检测地表水中 15 种 OCPs 和 82 种多氯联苯(PCBs)。结果表明, 加标水溶液的 REC 分别为 70.9%~130% 和 52.5%~89.1%。该方法萃取时间短、溶剂用量少, 具有较高的准确度、精确度和灵敏度, 能满足有机农药残留检测的要求。

#### (8) 浊点萃取(CPE)

浊点萃取(CPE)是基于表面活性剂与水溶液之间相分离现象的萃取浓缩技术。其基本原理是当溶

液中表面活性剂浓度达到某一数值时，表面活性剂会形成胶束；当溶液处于某一特定温度时，表面活性剂会出现浑浊、不溶的现象，此特定温度即为浊点温度。利用这一变浊的现象，可将样品中某些组分带入表面活性剂，而具有亲水性的组分则被留在水溶液中，从而达到分离溶液中某些组分的目的。待静置分层后，由于表面活性剂的体积较小，所以分析物的浓度较大，有利于分析物的检测分析。

除上述预处理方法外，其它预处理方法也被应用，如分散固相萃取、搅拌棒吸附萃取、膜辅助溶剂萃取，但在水中有机农药残留检测中的应用还相对较少。

## 2.2 样品检测方法

### 2.2.1 气相色谱法

气相色谱法(GC)是以气体作为流动相(载气)检测低沸点且难以分解的物质。该方法具有分离效率高、应用范围广、进样量少、设备简单、仪器价格低等优点，在分析低分子量、易挥发、热稳定性有机物方面具有很大优势，不宜用于非挥发性、极性、热不稳定性有机物的测定。例如，余沛芝等<sup>[39]</sup>采用LLE法与GC联用技术对水中1,2-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2,3-三氯苯、1,2,4-三氯苯、1,3,5-三氯苯、1,2,3,4-四氯苯、1,2,4,5-四氯苯、六氯苯、溴氰菊酯、百菌清、七氯、六六六和滴滴涕进行了同时检测，并对苏州市某自来水公司的出厂水、水源水样品进行低、中、高3种浓度的加标回收实验，REC达到72.12%~129.4%。该方法可用于饮用水、水源水中氯苯类化合物、溴氰菊酯、百菌清、七氯、六六六、滴滴涕的同时分析。

GC在农药残留分析中被广泛应用的重要原因是灵敏性、高选择性检测器的开发与应用。常用检测器及其特点见表1。

使用GC测定水中有机农药残留时，由于有机农药浓度一般较低且基质较复杂，有机农药易与其它有机物共洗脱，可能影响分析的准确度。因此，为避免错误的归属，常采用替代柱、检测器或替代检测技术对测定结果进行确认。早期，GC采用的分离柱通常为填充柱，其流速较大，因此不能保证质谱检测器(MS)电离室的真空度，使得GC-MS联用检测有机农残受到了限制。随着商业熔融石英毛细管柱的生产与使用，GC在分离能力上具有很大优势，且能够满足GC-MS的联用需求，使得GC的应用范围和分析优势不断扩大。

表1 几种常用检测器的特点  
Table 1 Characteristics of several common detectors

Detector	Characteristic
微波诱导原子发射检测器(MI-AED)	对多种有机农药残留进行检测时，需多次GC运行才能满足测定要求
电子捕获检测器(ECD)	对含卤素的有机农药具有较高的选择性和灵敏度，对不含卤素的有机农药无明显优势
火焰光度检测器(FPD)	对含磷、硫的化合物具有较高的选择性和灵敏度，但有机碳含量较高时，可导致硫、磷的特征光谱猝灭
脉冲火焰光度检测器(P-FPD)	灵敏度和选择性均优于FPD，且具有同时检测多种元素的能力

### 2.2.2 液相色谱法

液相色谱法(LC)是以液体作为流动相的色谱技术。该方法只要求待测样品为液体即可，洗脱分离过程中无需气化，不受分析物沸点的限制，可克服GC不能分离和检测高沸点非挥发性有机农药的局限性，具有分离效率高、选择性好、灵敏度高、分析速度快等优点。

LC可以分析水体中几乎所有的非挥发性有机农药，广泛用于环境污染分析。统计表明，80%~85%的有机物可采用LC测定，而GC可测定的有机物只占总量的20%左右。随着MS的不断改进和普及，以及前处理设备的自动化应用，使得LC与MS的结合日趋成熟。LC常用的检测器有紫外检测器、荧光检测器和电化学检测器，而LC与MS联用技术在复杂基质中极性和耐热性农药及其降解产物的定性和定量分析方面更具优势<sup>[40]</sup>。

HPLC和UPLC技术的发展，使得LC在水体有机农残检测分析中的优势日益凸显。HPLC常用于三嗪类有机农药的测定，一般采用紫外检测器(UV)或二极管阵列检测器(DAD)进行检测。Sambe等<sup>[41]</sup>使用实验室自制的分子印迹聚合物对样品进行提取和富集，采用HPLC-UV法对河水中西草净、莠灭净和扑草净等三嗪类除草剂进行检测，LOD为25 ng/L，REC分别为101%、95.6%、95.1%。UPLC法具有分析速度快、灵敏度高、分离度好等优点。刘玉灿等<sup>[42]</sup>采用UPLC-ESI-MS/MS技术对经UV光氧化处理后反应溶液中的二嗪磷及其光氧化降解产物进行定性、(半)定量分析，根据分析结

果,提出了二嗪磷水溶液在单独 UV 和 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺中的降解途径与机理。李红岩等<sup>[43]</sup>采用 UPLC-MS/MS 联用技术对北京市区供水中涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒进行了同时检测,在 3 个加标水平下,涕灭威及其代谢产物的 REC 为 93.5%~116.2%,RSD 为 2.3%~9.4%,LOQ 为 0.04~0.52 μg/L。HPLC 和 UPLC 技术可对复杂基质中有机农药及其降解产物进行分析,应用范围不断扩大。

**2.2.3 免疫测定法** 免疫测定法以抗体作为生物学检测器对化合物、酶或蛋白质等物质进行定性和定量分析,是一种简单、快速、灵敏的高通量分析方法,逐渐被用于检测有机硫代磷酸酯农药(如二嗪农、杀螟松、倍硫磷和对硫磷)。

免疫胶体金技术是一种以胶体金作为示踪标志物应用于抗原抗体的新型免疫标记技术,传统的胶体金免疫色谱法仅被用于定性分析,但与检测器联用后可用于分析物的定量分析。例如,George 等<sup>[44]</sup>采用胶体金作为标记的竞争性免疫色谱(ICA)检测技术对水中毒死蜱进行了分析,标准品和样品中毒死蜱的 LOD 分别为 10 ng/mL 和 50 ng/mL,测定时间小于 10 min,适用于毒死蜱的快速现场测试。但此方法的缺点为溶液不稳定、储存时间短。

**2.2.4 电化学检测法** 电化学检测法(ED)是采用电化学特性测定材料组成的方法,具有成本低、检测时间短等优点。目前,已有采用 ED 法检测天然水体中除草剂和杀虫剂的报道。也有采用不同电极表面分析水中有机农药残留的文献报道,如固体电极和 Nafion 膜修饰玻碳电极。

**2.2.5 毛细管电泳法与毛细管电色谱法** 毛细管电泳法(CE)是以石英毛细管为分离通道,以高压直流电场为驱动力,依据样品中各组分之间淌度和分配行为的差异,实现物质分离、分析的方法。目前,已有采用 CE 法检测有机农药残留的报道。例如,Amelin 等<sup>[45]</sup>提出毛细管电泳分离和定量分析极性有机农药的方法,采用 HLB 富集井水和饮用水中有机农药,在优化条件下方法检出限达 0.2~1 μg/L,对目标物具有较高的测定准确度(REC=80%~95%)和精密性(RSD<10%)。因存在 LOD 偏高的缺陷,未来 CE 法或将向与其他高灵敏度检测手段相结合的方向发展。

毛细管电色谱法(CEC)是以内含色谱固定相的毛细管为分离柱,利用电渗流或电渗流结合压力流推动流动相的一种液相色谱法,兼具 CE 及 HPLC 的双重分离机理,既可分离带电物质也可分离中性物质。CEC 克服了 HPLC 压力流中流速不均匀引起峰扩展的不足,其柱内无压降,峰扩展只与溶质扩散系数有关,从而获得了接近于 CE 水平的高柱效,且同时具备 HPLC 的选择性,因此具有较强的分离能力和较高的分辨率。

**2.2.6 酶抑制法** 酶抑制法是利用酶的功能基团受到某种物质的影响而导致酶活力降低或丧失作用的现象进行检测。该法具有反应时间短、检测迅速、操作简单等优点,但酶试剂易失活,结果不稳定且重复性较差,而且由于部分有机农药对酶抑制作用效果不明显或无作用,易造成假阳性,需用其他方法进行验证。OPs 和氨基甲酸酯类农药的高毒性归因于其抑制乙酰胆碱酯酶(AChE)活性的能力。根据 AChE 活性抑制引起的光强度变化,可对有机农药残留进行定性或半定量分析。基于对 AChE 活性的抑制,OPs 和氨基甲酸酯类农药检测探针因其良好的灵敏度和选择性而受到广泛关注,但此方法仅限于有机农药总量的测定。

**2.2.7 生物传感器** 生物传感器是一种先进的检测和分析设备,是化学和物理传感器的有机组合,能快速且价廉地对含有机农药的样品进行现场、实时分析。但此方法存在重现性和峰稳定性较差的不足。

近年来,各种新型生物传感器得到了迅速发展。Tao 等<sup>[46]</sup>合成了一维双金属 Pd@Au 核-壳纳米棒,并用于构建检测 OPs 的高灵敏 AChE 生物传感器,结果表明,在优化条件下该方法具有较高的检测灵敏度(LOD=3.6 pmol/L)和较宽的线性范围(3.6 pmol/L~100 nmol/L)。可见该生物传感器在灵敏度、重现性和稳定性等方面实现了进一步的突破。

微型化、集成化和智能化多功能免疫传感器是生物化学传感器的发展趋势,为更好地应用于水体有机农药残留的检测分析,开发一种低成本、高稳定性和长寿命的免疫传感器是目前研究的重点。

**2.2.8 红外光谱技术** 红外光谱吸收峰的位置反映了分子结构的特点,可用以鉴别未知化合物的结构组成或确定其化学基团;而吸收谱带的强度与化学基团含量有关,因此可在一定程度上用于物质的定量分析和纯度鉴定。红外光谱技术可用于固态、液态或气态样品的测定,可检测无机、有机和高分

子化合物。

目前, 已有利用红外光谱技术检测水中有机农药的研究报道。Armenta 等<sup>[47]</sup>评估了不同参数对近红外光谱检测有机农药的影响, 采用最优参数对敌草隆进行了测定。红外光谱具有测试快速、操作方便、重复性好、灵敏度高、试样用量少、仪器结构简单等优点, 已成为现代结构化学和分析化学最常用的方法之一。今后对红外光谱技术的研发应基于先进微纳技术研制小型化、高性价比的专用型仪器, 同时注重高效专用测量附件和在线光纤附件的开发<sup>[48]</sup>。

除上述方法外, 其它方法也被用于有机农药残留的测定, 但应用范围相对较小。

### 3 结论与展望

随着有机农药种类的日益增多, 有机污染物的检测分析更加困难, 故急需对水中有机农药的检测分析方法进行深入研究。本文对有机农药的污染现状进行了综述, 全面系统地介绍了水体中有机农药的预处理方法、检测方法及其优缺点。GC 法能实现挥发性有机农药的快速分离与检测; GC-MS 联用技术可有效检测分子量小于 1 000 的挥发性有机农药, 主要针对有机硫、OPs 等有机农药。HPLC 和 UPLC 是 LC 的重要组成部分, 其在水体农残分析检测中的应用使得 LC 更具优势; LC-MS 联用技术可有效提高分离效率和灵敏度。免疫测定法、生物传感器、酶抑制法等可对有机农药残留进行快速检测。

近年来科学技术高速发展, 有机农药残留检测分析技术也逐步完善, 未来对于水中有机农药残留检测应侧重于开发与应用快速、低有机溶剂、小劳动强度、高灵敏度和精确度的分析技术。目前, 进样前萃取的预处理方法与 LC-MS/MS 检测技术结合已被证明是分析水环境中痕量有机污染物的一种简单、经济和省时的方法<sup>[49]</sup>。然而, 在样品预处理过程中, 由于水样中目标分析物的亲/疏水性、溶解度以及赋存浓度等具有较大差别, 可能不同程度地降低分析物浓度, 从而影响检测方法的准确度。目前较为有效的方法是向水样中添加有机溶剂(如甲醇)作为改性剂, 以减轻甚至消除对洗脱后分析物信号强度的负面影响, 同时减少真实水样的基质效应<sup>[50]</sup>。

从我国目前水中有机农药残留检测分析技术整体来看, 主要是采用传统检测技术与现代化检测技术互补的方式。今后对于水中有机农药残留的检测应集中在快速检测技术, 例如, 免疫测定法、生物传感器、酶抑制法等, 同时重视研制高效检测器, 探究不同检测方法的高效性与精确性。因此, 将农药快速检测技术与其他新技术结合, 实现高灵敏度、快速化、小型化、集成化以及多通道检测是水中有机农药残留检测的未来发展方向。

#### 参考文献:

- [1] Liu Y C, Ma M Y, Zhang X Q, Zhang Z X, Geng M Z, Zhang K. *Water Purif. Technol.* (刘玉灿, 马明玉, 张晓倩, 张忠兴, 耿梦泽, 张坤. 净水技术), **2019**, 38(7): 65-70.
- [2] Liu Y C, Su M M, Zhang Y, Duan J M, Li W. *Acta Chim. Sin.* (刘玉灿, 苏苗苗, 张岩, 段晋明, 李伟. 化学学报), **2019**, 77(1): 72-83.
- [3] Singh N S, Sharma R, Parween T, Patanjali P K. *Modern Age Environmental Problems and Their Remediation*. Berlin: Springer International Publishing Company, **2018**: 49-68.
- [4] Youssef M, Kalia A, Nabi Z, Malik Z A. *Handbook of Research on the Adverse Effects of Pesticide Pollution in Aquatic Ecosystems*. Pennsylvania: IGI Global, **2019**: 105-122.
- [5] Liu Y C, Su M M, Zhang Y, Li W, Duan J M. *China Water Wastewater* (刘玉灿, 苏苗苗, 张岩, 李伟, 段晋明. 中国给水排水), **2019**, 35(5): 60-66.
- [6] Akesson M, Sparrenbom C J, Dahlgvist P, Fraser S J. *Ambio*, **2015**, 44(3): 226-238.
- [7] Estes T L, Pai N, Winchell M F. *Pest Manage. Sci.*, **2016**, 72(6): 1187-1201.
- [8] Wang R, Yuan Y P, Yen H, Grieneisen M, Arnold J, Wang D, Wang C Z, Zhang M H. *Sci. Total Environ.*, **2019**, 669: 512-526.
- [9] Akesson M, Sparrenbom C J, Dahlgvist P, Fraser S J. *Ambio*, **2015**, 44(3): 226-238.
- [10] Kolupaeva V N, Kokoreva A A, Belik A A, Pletenev P A. *Open Agric.*, **2019**, 4(1): 599-607.
- [11] Anderson B S, Phillips B M, Voorhees J P, Deng X, Geraci J, Worcester K, Tjeerdema R S. *Integr. Environ. Assess. Manage.*, **2018**, 14(2): 270-281.
- [12] Sjerps R, Kooij P J F, van Loon A, Van Wezel A P. *Chemosphere*, **2019**, 235: 510-518.
- [13] Stone W W, Gilliom R J, Ryberg K R. *Environ. Sci. Technol.*, **2014**, 48: 11025-11030.
- [14] Liu P, Guo Y. *Earth Environ. Sci.*, **2019**, 227(5): 052027-052035.



- [15] Ding H D, Wan H Y, Qin P, Liu X H, Liu T, Nan L, Guo X C, Bi B, Yang Y, Lu S Y. *Environ. Chem.* (丁浩东, 万红友, 秦攀, 刘晓晖, 刘涛, 南岚, 国晓春, 毕斌, 杨勇, 卢少勇. 环境化学), **2019**, 38(3): 463–479.
- [16] Jin X L, Liu Y, Qiao X C, Guo R, Liu C Y, Wang X, Zhao X R. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **2019**, 182: 109390–109395.
- [17] Tabaraki R, Heidarizadi E. *Spectrochim. Acta Part A*, **2019**, 215: 405–409.
- [18] Qiu X M, Dong X L, Liu Y D. *Environ. Pollut. Control*, **2016**, 38(11): 72–78.
- [19] Wang X, Jia R, Song Y, Wang M, Zhao Q, Sun S. *Microchem. J.*, **2019**, 149: 104013–104019.
- [20] Song W, Lin S S, Sun G D, Chen M, Yuan D X. *Chin. J. Chromatogr.* (宋伟, 林姗姗, 孙广大, 陈猛, 袁东星. 色谱), **2012**, 30(3): 318–326.
- [21] Jia Y Q, Nian Q X, Zhang L, Ji Q Q, Xu H J, Wang M M, Wang X S, Hao Y L. *J. Instrum. Anal.* (贾叶青, 念琪循, 张磊, 冀欠欠, 徐厚君, 王曼曼, 王学生, 郝玉兰. 分析测试学报), **2019**, 38(1): 46–51.
- [22] Mesquita T C R, Santos R R, Cacique A P, De S L J, Silvério F O, Pinho G P. *J. Environ. Sci. Health – Part B*, **2018**, 53(3): 199–206.
- [23] Kaur R, Kaur R, Rani S, Malik A K, Kabir A, Furton K G, Samanidou V F. *Molecules*, **2019**, 24(6): 1013–1029.
- [24] Celeiro M, Facorro R, Dagnac T, Llompart M. *Anal. Chim. Acta*, **2018**, 1020: 51–61.
- [25] Diuzheva A, Dejmková H, Fischer J, Andruch V. *Microchem. J.*, **2019**, 150: 104071–104076.
- [26] Anselmo D S P, Gisele O D R, Jailson B D A. *Microchem. J.*, **2011**, 99(2): 303–308.
- [27] Cacho J I, Campillo N, Viñas P, Hernández–Córdoba M. *J. Chromatogr. A*, **2018**, 1559: 95–101.
- [28] Jayanta S, Leepipatpiboon N. *Chiang Mai J. Sci.*, **2018**, 45(6): 2381–2396.
- [29] Lambropoulou D A, Albanis T A. *J. Chromatogr. A*, **2005**, 1072(1): 55–61.
- [30] Rezaee M, Assadi Y, Hosseini M R M, Aghae E, Ahmadi F, Berijani S. *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1116(1): 1–9.
- [31] Seebunrueng K, Santaladchaiyakit Y, Srijaranai S. *Chemosphere*, **2014**, 103: 51–58.
- [32] Berijani S, Assadi Y, Anbia M, Hosseini M R M, Aghae E. *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1123(1): 1–9.
- [33] Zanjani M R K, Yamini Y, Shariati S, Jönsson J A. *Anal. Chim. Acta*, **2007**, 585(2): 286–293.
- [34] Qian H, Liu C, Yang Q, Liu X, Gao H, Zhou W. *Anal. Methods*, **2019**, 11(38): 4923–4930.
- [35] Hu L, Qian H, Yang X L, Li S Q, Zhang S B, Lu R H, Zhou W F, Gao H X. *RSC Advances*, **2016**, 6(97): 95283–95291.
- [36] Xiong Y B, Zhao Y, Yang Z H. *J. Bra. Chem. Soc.*, **2017**, 28(12): 2421–2428.
- [37] Al Mahmud M N U, Khalil F, Rahman M M, Mamun M I R, Shoeb M, Abd El–Aty A M, Park J H, Shin H C, Nahar N, Shim J H. *Environ. Monit. Assess.*, **2015**, 187(12): 743–755.
- [38] Shao Y, Yang G S, Han S, Ma L L, Luo M, Liu W H, Xu D D. *Chin. J. Anal. Chem.* (邵阳, 杨国胜, 韩深, 马玲玲, 罗敏, 刘韦华, 徐殿斗. 分析化学), **2016**, 44(5): 698–706.
- [39] Yu P Z, Lu K, Cao Y Y, Gu Q Q, Xu X Y, Tang Q H. *China Water Wastewater*(余沛芝, 陆坤, 曹荣玉, 顾青清, 许小燕, 汤庆会. 中国给水排水), **2019**, 35(2): 114–118.
- [40] Kapsi M, Tsoutsis C, Paschalidou A, Albanis T. *Sci. Total Environ.*, **2019**, 650: 2188–2198.
- [41] Sambe H, Hoshina K, Haginaka J. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1152(1/2): 130–137.
- [42] Liu Y C, Su M M, Dong J K, Zhang Y, Duan J M, Li W. *China Environ. Sci.* (刘玉灿, 苏苗苗, 董金坤, 张岩, 段晋明, 李伟. 中国环境科学), **2019**, 39(4): 1602–1610.
- [43] Li H Y, Cheng Y L, Yu Z Y, Yang M. *China Water Wastewater*(李红岩, 程雅丽, 于志勇, 杨敏. 中国给水排水), **2019**, 35(14): 114–118.
- [44] George N, Chauhan P S, Sondhi S, Saini S, Puri N, Gupta N. *Int. J. Pure Appl. Sci. Technol.*, **2014**, 20(2): 79–94.
- [45] Amelin V G, Bolshakov D S, Tretyakov A V. *J. Anal. Chem.*, **2012**, 11: 904–924.
- [46] Tao L, Song D, Li Y, Gao F. *Sens. Actuators B*, **2018**, 255: 2575–2581.
- [47] Armenta S, Garrigues S, De La Guardia M. *Anal. Chim. Acta*, **2006**, 571(2): 288–297.
- [48] Chu X L, Shi Y Y, Chen P, Li J Y, Xu Y P. *J. Instrum. Anal.* (褚小立, 史云颖, 陈瀑, 李敬岩, 许育鹏. 分析测试学报), **2019**, 38(5): 603–611.
- [49] Li W, Liu Y C, Duan J M, Saint C P, Mulcahy D. *J. Chromatogr. A*, **2015**, 1389: 76–84.
- [50] Li W, Liu Y C, Duan J M. *Chin. J. Anal. Chem.* (李伟, 刘玉灿, 段晋明. 分析化学), **2015**, 43(11): 1761–1765.

(责任编辑: 丁岩)