



太湖东苕溪流域 农药面源污染控制与消减技术

单正军 卜元卿 等 著



科学出版社

太湖东苕溪流域农药面源污染 控制与消减技术

单正军 卜元卿 等 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书以太湖东苕溪流域为研究区域,以农药为研究对象,建立了环境样品农药多残留分析技术,摸清了东苕溪流域地表水中的农药污染状况,揭示了农药不同时期浓度变化规律及其对东苕溪河流水质与水生态效应的影响,建立了水稻种植农药使用面源污染控制和消减集成技术,并在东苕溪流域水稻种植区进行工程示范和技术推广。

本书阐述了流域农药面源污染分析、污染消减、风险控制和农药减量增效技术的应用,具有较强的学术性和良好的实用性,适合水污染防治的相关研究人员与环境保护管理相关人员作为参考。

图书在版编目(CIP)数据

太湖东苕溪流域农药面源污染控制与消减技术 / 单正军等著. —北京:科学出版社, 2018.11

ISBN 978-7-03-059523-2

I. ①太… II. ①单… III. ①太湖—流域—湖泊污染—农药污染—面源污染—污染防治—研究 IV. ①X524 ②X592

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 259061 号

责任编辑:王腾飞 / 责任校对:彭珍珍

责任印制:师艳茹 / 封面设计:许 瑞

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

天津文林印务有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019 年 6 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2019 年 6 月第一次印刷 印张:9 1/4

字数:190 000

定价:89.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《太湖东苕溪流域农药面源污染控制与消减技术》

编写组

主 编

单正军 生态环境部南京环境科学研究所

卜元卿 生态环境部南京环境科学研究所

编 者

孔德洋 生态环境部南京环境科学研究所

焦少俊 生态环境部南京环境科学研究所

宋宁慧 生态环境部南京环境科学研究所

吴文铸 生态环境部南京环境科学研究所

周军英 生态环境部南京环境科学研究所

程 燕 生态环境部南京环境科学研究所

韩志华 生态环境部南京环境科学研究所

谭丽超 生态环境部南京环境科学研究所

前 言

太湖是我国五大淡水湖之一，面积达 $2\,338\text{ km}^2$ ，总蓄水量 47.6 亿 m^3 ，是太湖水系中重要饮用水水源地。东苕溪是太湖的主要入湖河流，干流长 157.4 km ，其中在杭州市境内 96 km ，兼具渔业、灌溉、航运和旅游等多种功能，同时也是流域内居民饮用水的主要来源。东苕溪流域以农业产业为主，水稻是当地种植业的主要品种，浙江湖州市、杭州市的余杭区和临安区常年水稻种植面积超过 190 万亩 。稻田农药使用具有用量大、易经流的特点，是农药面源污染的重要来源。由于对化肥、农药过量施用导致的生态环境危害认识不足，2006 年，苕溪流域单位面积农药施用量达到 53.52 kg/hm^2 ，是浙江省平均水平的 1.4 倍以上。由于该地区地表水已发现的有机农药污染，不能被常规饮用水处理工艺有效去除，因此，苕溪作为饮用水水源时可能会对当地居民的健康产生风险。

为保护东苕溪水质安全，遏制太湖水质恶化，保障流域生态环境和居民健康，环境保护部南京环境研究所在 2017 年启动“太湖东苕溪流域农药面源污染控制与消减技术”研究。以农药为研究对象，通过统计资料调研和实地调查，摸清东苕溪流域地表水中的农药污染状况，揭示农药不同时期浓度变化规律及其对东苕溪流域水质与水生态效应的影响，建立水稻种植区农药使用面源污染控制和消减集成技术，在东苕溪流域示范和推广农药减量控害增效技术，对提高东苕溪流域饮用水安全保障能力具有重要意义，同时对解决太湖流域乃至南方地区农药面源污染问题具有示范和借鉴作用。

全书共 8 章，第 1 章建立不同介质中多种农药残留量测定的方法；第 2 章总结东苕溪流域农药使用状况；第 3 章阐明了东苕溪流域农药面源污染来源及污染时空特征；第 4 章详细比较了东苕溪流域与美国农药地表水污染的异同；第 5 章探索了 4 类典型农药对水生生物毒性和水生生态效应的影响；第 6 章示范了水稻种植农药面源污染控制与消减集成技术；第 7 章提出了农业面源污染农药生态风险管理技术；第 8 章是对全书的总结。

本书相关研究的开展和本书的编著过程中，得到生态环境部等相关部门的大力支持。在此致以衷心的感谢！

由于编者水平有限，本书难免存在不足之处，敬请读者批评指正！

作 者

目 录

前言

第 1 章 环境样品农药多残留检测技术	1
1.1 材料与方法	1
1.1.1 仪器与试剂	1
1.1.2 试验方法	2
1.2 结果与讨论	4
1.2.1 检测范围及检测限	4
1.2.2 样品的提取和净化	6
1.3 本章小结	14
本章主要参考文献	15
第 2 章 东苕溪流域农药使用状况调查	16
2.1 调查方法	16
2.2 结果与分析	17
2.2.1 主要农作物病虫草害发生情况	17
2.2.2 东苕溪流域农药使用情况	17
2.3 本章小结	26
本章主要参考文献	26
第 3 章 东苕溪流域农药面源污染特征	27
3.1 样品采集及分析方法	27
3.1.1 调查区域基本情况	27
3.1.2 采样区域与时间	28
3.1.3 样品采集与保存	28
3.1.4 样品分析与质量控制	29
3.2 东苕溪流域农药面源污染特征及溯源分析	29
3.2.1 东苕溪流域地表水农药残留特征	29
3.2.2 东苕溪流域底泥农药残留特征	31
3.2.3 东苕溪流域农药残留时空分布特征	35
3.2.4 东苕溪流域农药溯源分析	39
3.2.5 东苕溪流域主要农药品种污染特征	43
3.2.6 东苕溪流域地表水农药污染风险评价	47
3.3 本章小结	49
本章主要参考文献	50

第4章 东苕溪流域农药面源污染状况对比分析	51
4.1 美国农药对地表水污染状况	51
4.1.1 美国农药的使用量及主要品种	51
4.1.2 地表水中农药的残留情况及分布特征	52
4.2 东苕溪流域农药污染状况分析与评价	58
4.2.1 东苕溪地表水农药残留状况分析	58
4.2.2 农药残留美国水质标准评价结果	59
4.2.3 农药残留我国水质标准评价结果	60
4.3 本章小结	60
本章主要参考文献	61
第5章 典型农药对水生生物毒性及水生生态效应的影响	62
5.1 有机氯农药对水生生物毒性的影响	62
5.1.1 材料与方法	62
5.1.2 结果与讨论	65
5.1.3 小结	68
5.2 有机磷农药对水生生态系统的影响	68
5.2.1 材料与方法	68
5.2.2 结果与讨论	70
5.2.3 小结	71
5.3 菊酯类农药使用对水环境生态系统的影响	72
5.3.1 材料与方法	72
5.3.2 结果与讨论	75
5.3.3 小结	82
5.4 生物农药对水生生态系统的影响	83
5.4.1 材料与方法	83
5.4.2 结果与讨论	85
5.4.3 结论	89
5.5 本章小结	90
本章主要参考文献	91
第6章 水稻种植农药面源污染控制与消减技术及示范	92
6.1 水稻种植农药控源消减技术集成	92
6.1.1 水稻种植农药替代使用技术	92
6.1.2 水稻种植农药实时精准使用技术	95
6.1.3 农药污染末端控制技术体系	96
6.2 水稻种植农药污染控制与消减技术示范	99
6.2.1 示范区概况与示范技术优化集成思路	99
6.2.2 水稻种植农药实时精准用药技术示范	101

6.2.3 水稻种植农药使用替代消减技术示范	105
6.2.4 农田排水中农药生态拦截技术示范	108
6.2.5 农田排水农药生态处理技术示范	110
6.2.6 水稻种植农药使用统防统治管理技术示范	112
6.3 水稻种植农药污染控制与消减技术推广	115
6.3.1 技术体系示范的农药减排效果	115
6.3.2 技术推广应用效果	116
6.4 本章小结	117
本章主要参考文献	117
第 7 章 农业面源污染农药生态风险管理技术	119
7.1 农药风险评价技术建立	119
7.1.1 农药生态风险评价技术	119
7.1.2 农药健康风险评价技术	124
7.2 本章小结	133
本章主要参考文献	133
第 8 章 总结	135

第1章 环境样品农药多残留检测技术

化学农药是保障我国粮食生产的重要农业物资。由于农药的使用，我国每年平均挽回农作物损失为：粮食 2 500 万 t、棉花 40 万 t、蔬菜 800 万 t、果品 330 万 t，总值超过 300 亿元。然而，农药也是一把双刃剑，它在保障人类获得丰厚农产品的同时，也给环境和生态带来了严重的污染与危害。环境中农药普遍存在，相关研究显示我国诸多水体，甚至饮用水中也有有机氯农药残留，北京市主要自来水厂的进出水中有机氯农药定量调查结果显示六六六(HCHs)、滴滴涕(DDTs)、硫丹、七氯等 19 种有机氯农药及其异构体的总浓度为 1.8~12.7 ng/L，进水中平均浓度为 4.61 ng/L，出水中平均浓度为 3.46 ng/L。饮用水源水中残留农药可通过食物链途径进入人体，蓄积后可能对人类健康产生危害。农药环境暴露水平测试分析是识别污染风险、采取污染控制措施的关键步骤，但是当前对于环境中微量农药多残留的检测分析技术方面，仍然存在着准确性不高和灵敏度差的问题。本章建立了环境样品中农药多残留检测分析技术，为太湖地区东苕溪流域农药面源污染控制与消减工作提供科学依据和技术支撑。

固相萃取法(solid-phase extraction, SPE)是一种具有溶剂用量少、处理时间、净化效果好、回收率高等优点，对水中大多数化合物均有理想提取效果的方法。加速溶剂萃取法(accelerated solvent extraction, ASE)也是一种高效的自动化萃取方法，该方法用于提取固体或半固体样品中农药的残留，提取效果好且溶剂消耗少，已被美国环保局收录为处理固体样品的标准方法之一，并已应用于土壤、食品等样品中残留物的提取。本研究采用固相萃取法和加速溶剂萃取法综合研究了不同介质中多种微量农药残留的同时检测的方法。本书水样采用 Oasis^R HLB 和 Envi-18 小柱萃取，沉积物样采用加速溶剂萃取，气相色谱和液相色谱检测不同介质中多种农药的微量残留，方法准确度、精密度均能满足对环境中农药残留分析的要求。

1.1 材料与方法

1.1.1 仪器与试剂

本书采用的主要仪器设备见表 1-1。

表 1-1 主要仪器和设备

仪器名称 Name	型号 Model	生产商 Produce
气相色谱仪/PFPD 检测器	CP-3800	美国 Varian 公司
气相色谱仪/ μ -EC 检测器	6890N	美国 Agilent 公司
液相色谱仪/PDA 检测器	2695/2996	美国 Waters 公司
液相色谱-质谱联用仪	QUATTRO MICRO	美国 Waters 公司
加速溶剂萃取仪	ASE-300	美国 Dionex 公司

标准品 1 组: α -六六六 (α -HCH)、 β -六六六 (β -HCH)、 γ -六六六 (γ -HCH)、 δ -六六六 (δ -HCH)、2,4-滴滴涕 (2,4-DDT)、4,4-滴滴涕 (4,4-DDT)、4,4-滴滴滴 (4,4-DDD)、4,4-DDE、六氯苯 (hexachlorobenzene)、七氯 (heptachlor)、环氧七氯 (heptachlor epoxide)、 α -硫丹 (α -endosulfan)、 β -硫丹 (β -endosulfan)、三氟氯氰菊酯 (cyhalothrin)、氯氰菊酯 (cypermethrin)、溴氰菊酯 (deltamethrin)、毒死蜱 (chlorpyrifos)、苯醚甲环唑 (difenoconazole)、乙草胺 (acetochlor), 购自德国 Dr. Ehrenstorfer 实验室; 氟虫腈 (fipronil)、氟虫腈砜 (sulfone, MB46136)、氟甲腈 (fipronil-desulfinyl, MB46513)、氟虫腈硫醚 (sulfide, MB45950)。

标准品 2 组: 敌敌畏 (dichlorvos)、乐果 (dimethoate)、马拉硫磷 (malathion)、对硫磷 (parathion)、丙溴磷 (profenofos)、三唑磷 (triazophos)。

标准品 3 组: 氟乐灵 (trifluralin)、氟铃脲 (hexaflumuron)、百菌清 (chlorothalonil)、甲萘威 (carbaryl)、吡蚜酮 (pymetazine)、吡虫啉 (imidacloprid)、二嗪农 (diazinon)。

正己烷、甲醇等为色谱纯, 丙酮为分析纯。

1.1.2 试验方法

1.1.2.1 标准溶液的配制

标准品 1 组的各标准品用正己烷配成浓度为 200 mg/L 的储备液; 标准品 2 组的各标准品用丙酮配成浓度为 1 000 mg/L 的储备液; 标准品 3 组的各标准品用乙腈配成浓度为 1 000 mg/L 的储备液; 于 4℃ 下储存, 保存期为 1 年。然后再根据试验要求, 用对应的有机溶剂稀释成适当浓度的混合标准溶液。

1.1.2.2 样品的前处理

依据农药性质的不同, 将 36 种农药在不同介质中的处理分别采用两种模式进行, 对氟乐灵、氟铃脲、百菌清、甲萘威、吡蚜酮、吡虫啉、二嗪农 7 种农药测定采用 a 模式, 其余 29 种农药采用 b 模式, 具体处理方法如下:

1) 水样处理

(1) 上样前依次用 5 mL 乙腈和 5 mL 水预活化固相萃取小柱, 取 200 mL 水样以 2 mL/min 的流速通过经活化的小柱, 弃流出液, 最后以 5 mL 甲醇洗脱目标物, 氮气吹干, 以甲醇定容, 待高效液相色谱分析法 (HPLC) 分析。

(2) 上样前依次用 5 mL 丙酮-正己烷 (体积比 1:1) 和 5 mL 水预活化固相萃取小柱, 取 200 mL 水样以 2 mL/min 的流速通过经活化的小柱, 弃流出液, 最后以 5 mL 丙酮-正己烷 (体积比 1:1) 洗脱液洗脱目标物, 氮气吹干, 以正己烷定容, 待气相色谱分析法 (GC) 分析。

2) 沉积物样品处理

沉积物样品置于 -40℃ 的冻干机中 48 h, 去除水分。称取经活化处理的硅藻土 5 g 于

34 mL 的 ASE 萃取池中,再准确称取 (20 ± 0.05) g 沉积物样品和 5 g 无水硫酸钠、0.2 g 活性炭混合均匀,置于萃取池中的硅土上层。

(1) 用乙腈溶剂,于温度 100°C 、压强 $1\,500\text{Pa}$ 条件下,预热 1 min,加热 5 min,然后静态提取 10 min,50%溶剂快速冲洗样品,氮气吹扫萃取池 60 s,循环 2 次。收集全部溶剂,用旋转蒸发仪浓缩至近干,氮气吹干,乙腈定容,待 HPLC 分析。

(2) 用丙酮-正己烷(体积比 1:1)混合溶剂,于温度 80°C 、压强 $1\,500\text{Pa}$ 条件下,预热 1 min,加热 5 min,然后静态提取 5 min,50%溶剂快速冲洗样品,氮气吹扫萃取池 60 s,循环 2 次。收集全部溶剂,用旋转蒸发仪浓缩至近干,氮气吹干,乙酸乙酯定容,待 GC 分析。

1.1.2.3 仪器测定条件

按照农药性质的不同,将 36 种农药分不同仪器分别进行测定。难挥发和热不稳定性农药用液相色谱测定,挥发性农药用气相色谱测定。根据农药所含的不同特征官能团选择不同的检测器检测。

1) 液相色谱检测条件

(1) 高效液相色谱-紫外检测测定条件(HPLC-UV)。色谱柱 XTerra® RP 18 ($5\mu\text{m}$), $4.6\text{ mm} \times 250\text{ mm}$; 进样量 $10\mu\text{L}$; 波长 230 nm ; 柱温 30°C ; 流动相梯度洗脱 $0 \sim 3\text{ min}$, 乙腈/水 = 40/60; $3 \sim 6\text{ min}$, 乙腈/水 = 50/50; $6 \sim 8\text{ min}$, 乙腈/水 = 60/40; $8 \sim 9\text{ min}$, 乙腈/水 = 55/45; $9 \sim 15\text{ min}$, 乙腈/水 = 50/50; 流速 1.00 mL/min 。用于氟乐灵、氟铃脲、百菌清、甲萘威 4 种农药的测定,该 4 种农药上述色谱条件下,特征吸收波长为 274 nm , 254 nm , 232 nm , 221 nm 。

(2) 高效液相色谱-质谱检测测定条件(HPLC-MS)。色谱柱 Waters BEH C_{18} 色谱柱, $1.7\mu\text{m} \times 2.1\mu\text{m} \times 50\text{ mm}$; 柱温: 30°C ; 流动相为乙腈/水 = 55/45; 流速 0.3 mL/min ; 监测的母、子离子峰分别为吡虫啉 ($255 > 209$), 吡蚜酮 ($217 > 104$), 二嗪农 ($304 > 168$)。用于吡蚜酮、吡虫啉、二嗪农 3 种农药的测定。

2) 气相色谱检测条件

(1) 气相色谱分析法-脉冲火焰光度检测器检测条件(GC-PFPD)。进样口温度 250°C ; 检测器温度 280°C ; VF-1 ms 色谱柱, $15\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\mu\text{m}$; 柱温 60°C , 保持 2 min, 以 20°C/min 上升至 250°C , 保持 2 min; 载气为氮气, 流速 2 mL/min ; 不分流进样, 进样量 $1\mu\text{L}$ 。用于敌敌畏、乐果、马拉硫磷、对硫磷、丙溴磷、三唑磷 6 种农药的测定。

(2) 气相色谱分析法-电子捕获检测器检测条件(GC-ECD)。进样口温度 220°C ; 检测器温度 310°C ; HP-5 色谱柱, $30\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 0.25\mu\text{m}$; 程序升温, 其中柱温 100°C , 保持 2 min, 以 20°C/min 升至 150°C , 保持 2 min, 以 10°C/min 升至 280°C , 保持 10 min, 升至 300°C , 保持 0.5 min; 载气为氮气, 流速 2 mL/min ; 不分流进样, 进样量 $1\mu\text{L}$ 。用于对 α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、2,4-滴滴涕、4,4-滴滴涕、4,4-滴滴涕、4,4-DDE、六氯苯、七氯、环氧七氯、 α -硫丹、 β -硫丹、三氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯、毒死蜱、氟甲腈、苯醚甲环唑、乙草胺、氟虫腈、氟虫腈砒(MB46136)、氟虫腈硫醚(MB45950) 23 种农药的测定。

1.2 结果与讨论

1.2.1 检测范围及检测限

将标准样品的储备液分别稀释成相应质量浓度的标准溶液，按色谱操作条件进行测定。以标准样品的质量浓度为横坐标，相应的峰面积为纵坐标，得标准曲线及相关系数如表 1-2 所示。结果表明 36 种农药在相应的浓度范围内线性良好，相关系数 r 为 0.998 9~0.999 9。以信噪比（S/N）大于 3 时所检测出的农药量为仪器检出限，其范围为 0.001~50 ng/L，能够满足农药残留检测的要求。

表 1-2 供试农药线性范围及检测限

农药名称	线性范围/(mg/L)	线性方程	相关系数	仪器检出限/(ng/L)
α-六六六	0.01~1.0	$y = 9\,026x - 117.21$	0.999 8	5.0
β-六六六	0.01~1.0	$y = 3\,615.9x - 33.174$	0.999 9	10
γ-六六六	0.01~1.0	$y = 8\,229.4x - 49.885$	0.999 7	5.0
δ-六六六	0.01~1.0	$y = 8\,236.5x - 62.571$	0.999 7	5.0
六氯苯	0.01~1.0	$y = 7\,279.2x + 43.058$	0.999 9	4.0
乙草胺	0.01~1.0	$y = 860.75x + 11.484$	0.999 4	50
七氯	0.01~1.0	$y = 6\,147.5x + 45.623$	0.999 8	5.0
毒死蜱	0.01~1.0	$y = 2\,079.8x + 40.922$	0.999 4	10
环氧七氯	0.01~1.0	$y = 6\,083.4x + 15.663$	0.999 9	5.0
氟甲腈	0.01~1.0	$y = 3\,766.2x + 40.602$	0.999 9	10
氟虫腈硫酸酯	0.01~1.0	$y = 8\,944.6x + 40.75$	0.999 9	3.0
氟虫腈砒	0.01~1.0	$y = 5\,029.3x - 9.422\,8$	0.999 9	10
氟虫腈	0.01~1.0	$y = 4\,277.1x + 5.173\,6$	0.999 9	10
α-硫丹	0.01~1.0	$y = 3\,476.3x + 16.405$	0.999 9	10
β-硫丹	0.01~1.0	$y = 2\,998.4x + 18.035$	0.999 9	10
4, 4-DDE	0.01~1.0	$y = 8\,147.7x - 16.251$	0.999 8	5.0
4, 4-滴滴滴	0.01~1.0	$y = 3\,023.9x + 12.949$	0.999 9	10
2, 4-滴滴涕	0.01~1.0	$y = 2\,655.5x + 37.1$	0.999 9	16
4, 4-滴滴涕	0.01~1.0	$y = 4\,996x + 24.115$	0.999 8	10
三氟氯氟菊酯	0.01~1.0	$y = 3\,641.1x + 12.37$	0.999 7	10
氯氟菊酯	0.01~1.0	$y = 4\,180.2x + 48.862$	0.999 3	10
溴氟菊酯	0.01~1.0	$y = 3\,278.2x + 8.328\,6$	0.999 5	16
苯醚甲环唑	0.01~1.0	$y = 1\,145.1x + 5.337\,6$	0.999 5	50
敌敌畏	0.5~10.0	$y = 68.008x - 18.63$	0.999 8	15

续表

农药名称	线性范围/(mg/L)	线性方程	相关系数	仪器检出限/(ng/L)
乐果	0.5~10.0	$y = 77.42x + 4.667\ 6$	0.999 6	13
马拉硫磷	0.5~10.0	$y = 73.548x - 21.608$	0.999 9	14
对硫磷	0.5~10.0	$y = 72.967x - 18.977$	0.999 6	14
丙溴磷	0.5~10.0	$y = 58.766x - 16.803$	0.999 7	18
三唑磷	0.5~10.0	$y = 51.823x - 2.344\ 4$	0.999 9	20
氟乐灵	0.1~5.0	$y = 38\ 009x - 1\ 872.2$	0.999 9	6.25
氟铃脲	0.1~5.0	$y = 97\ 811x - 6\ 359.5$	0.999 8	2.0
百菌清	0.1~2.0	$y = 331\ 159x - 9\ 869.3$	0.999 4	0.5
甲萘威	0.1~2.0	$y = 552\ 009x - 10\ 992$	0.999 1	0.75
吡蚜酮	0.1~2.0	$y = 8\ 000\ 000x - 64\ 670$	0.999 2	0.2
吡虫啉	0.1~2.0	$y = 475\ 699x - 9\ 784.8$	0.998 9	1.75
二嗪农	0.1~2.0	$y = 10\ 000\ 000x - 240\ 510$	0.999 1	0.1

图 1-1~图 1-4 为 36 种农药标样的色谱图，由图可知 36 种农药在不同仪器所选择的检测条件下峰型均良好并无干扰，适合定性和定量。

GC-PFPD 测定的样品色谱图见图 1-1。

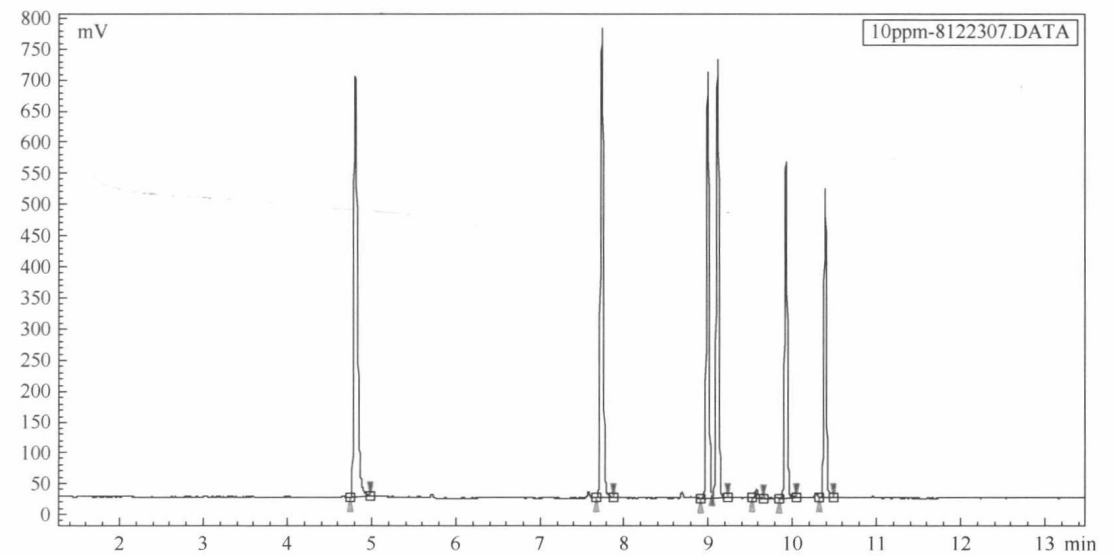


图 1-1 GC-PFPD 标样色谱图（1 mg/L）

样品的出峰时间分别为：敌敌畏，4.83 min；乐果，7.73 min；马拉硫磷，8.99 min；对硫磷，9.11 min；丙溴磷，9.92 min；三唑磷，10.39 min

GC-ECD 测定的样品色谱图见图 1-2。

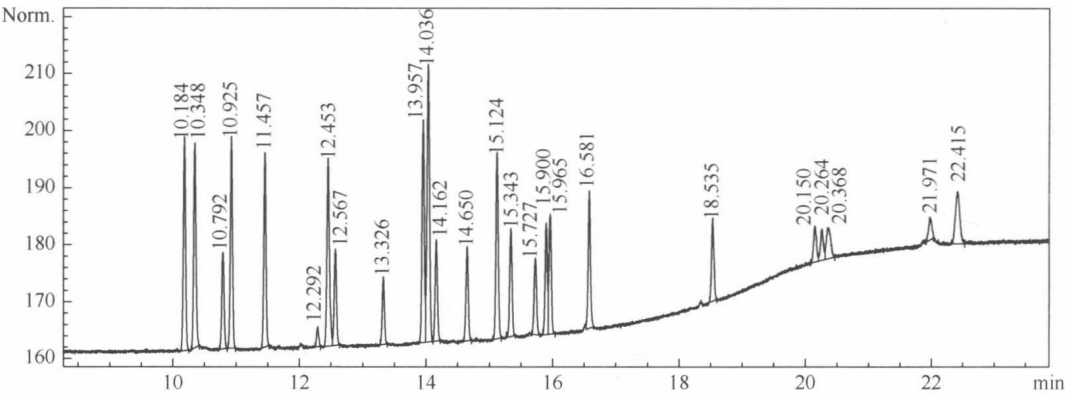


图 1-2 GC-ECD 标样色谱图（0.01 mg/L）

样品的出峰时间分别为： α -六六六，10.184 min；六氯苯，10.348 min； β -六六六，10.792 min； γ -六六六，10.925 min； δ -六六六，11.457 min；乙草胺，12.292 min；七氯，12.453 min；氟甲腈，12.567 min；毒死蜱，13.326 min；环氧七氯，13.957 min；氟虫腈硫醚，14.036 min；氟虫腈，14.162 min； α -硫丹，14.650 min；4,4-DDE，15.124 min；氟虫腈砒，15.343 min； β -硫丹，15.727 min；4,4-滴滴涕，15.900 min；2,4-滴滴涕，15.965 min；4,4-滴滴涕，16.581 min；三氟氯氟菊酯，18.535 min；氯氟菊酯，20.150 min、20.264 min、20.368 min；苯醚甲环唑，21.971 min；溴氰菊酯，22.415 min

HPLC-UV 测定的样品色谱图见图 1-3。

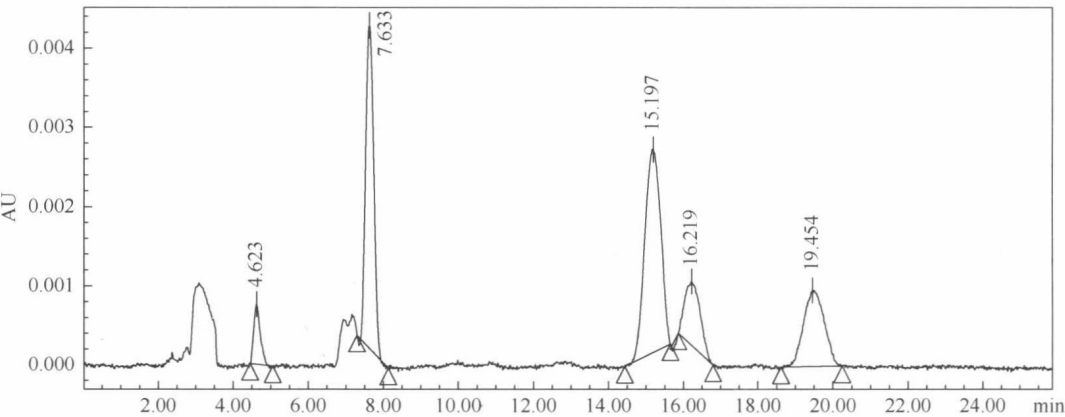


图 1-3 HPLC-UV 标样色谱图（1 mg/L）

样品的出峰时间分别为：甲萘威，4.623 min；百菌清，7.633 min；氟铃脲，15.197 min；氟乐灵，19.454 min

HPLC-MS 测定的样品色谱图及离子峰见图 1-4。

1.2.2 样品的提取和净化

1.2.2.1 水样的提取和净化

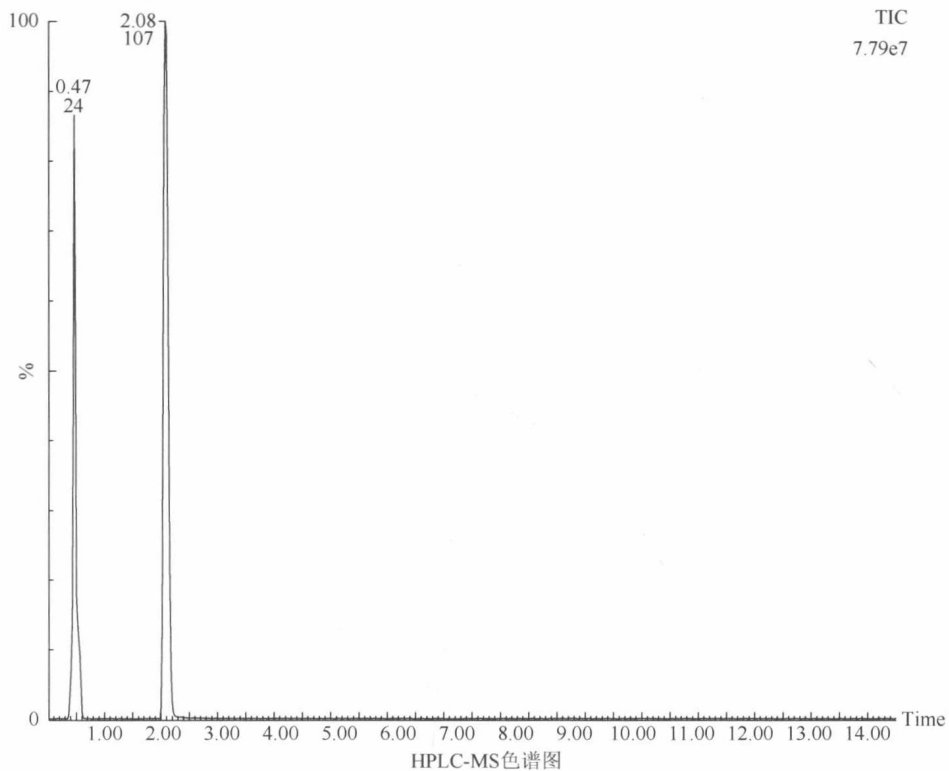
(1) SPE 小柱的选择。水样中农药的提取和净化采用固相萃取，我们采用 LC-18、Envi-18、

081218jsjwaterproject-all pesti

MRM of 11 Channels ES+

TIC

7.79e7

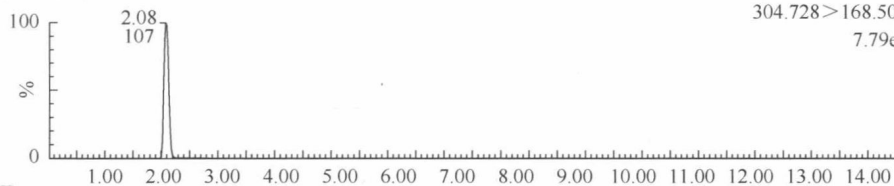


081218jsjwaterproject-all pesti

MRM of 11 Channels ES+

304.728 > 168.502

7.79e7

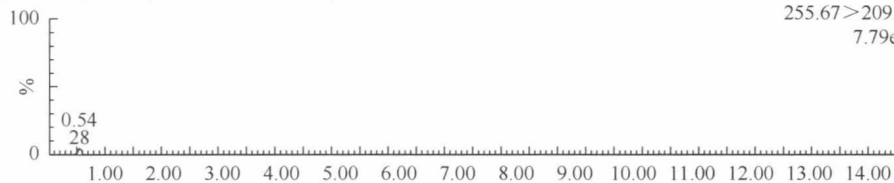


081218jsjwaterproject-all pesti

MRM of 11 Channels ES+

255.67 > 209.1

7.79e7

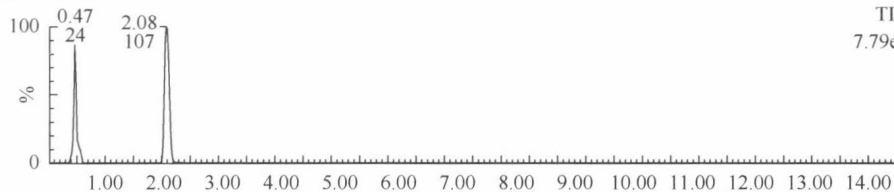


081218jsjwaterproject-all pesti

MRM of 11 Channels ES+

TIC

7.79e7



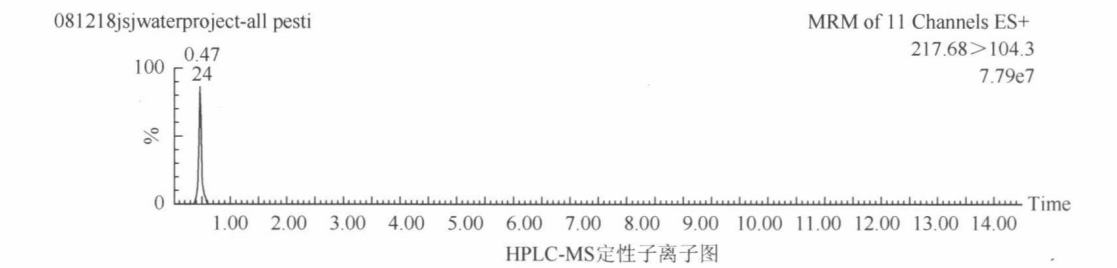


图 1-4 HPLC-MS 色谱图及定性子离子图

Oasis[®] HLB、Florisil、Sep-Pak 共 5 种模式（表 1-3），为了比较它们的添加标样于小柱中的净化效果和回收率情况，配制添加浓度为 0.1 mg/L 的混合农药水溶液，各取 200 mL 分别通过上述 5 种 SPE 小柱。

表 1-3 五种 SPE 小柱的物化参数比较

小柱	类型	表面特性	体积/mL	填充量/mg
A	LC-18	硅胶上键合十八烷基（10%含碳量）	3	500
B	Envi-18	硅胶上键合十八烷基（17%含碳量）	3	500
C	Oasis [®] HLB	N-乙 烯基吡咯烷酮和亲脂性二乙烯基苯聚合物	3	60
D	Florisil	硅酸镁	3	500
E	Sep-Pak	硅胶上键合十八烷基（单点键合相）	3	200

通过 5 种不同固相萃取小柱进行富集，用 5 mL 乙腈洗脱定容后测定，对水样中氟乐灵、氟铃脲、百菌清、甲萘威、吡蚜酮、吡虫啉、二嗪农 7 种农药的回收率试验比较，最终确定 Waters 生产的 3 mL 规格的 Oasis[®] HLB 小柱对水样中这 7 种农药有较好的回收率，且样品的杂质干扰较少。选用 Oasis[®] HLB 小柱对 7 种农药能获得较高并且稳定的回收率（图 1-5）。

用 10 mL 正己烷-丙酮的混合溶剂（体积比 1：1）洗脱定容后对水样中其余 29 种农药测定，结果表明 Florisil 小柱对水中 29 种农药的萃取效率最弱；LC-18、Envi-18、Oasis[®] HLB、Sep-Pak 4 种小柱对水中 29 种农药的萃取效率相近，其中 Envi-18 小柱对样品的回收率最高并能最大限度地将杂质去除，达到净化的目的。选用 6 mL、1 g 的 Envi-18 小柱进行水中 29 种农药残留量的前处理，测得回收率为 75%~111%，相对标准偏差为 1.3%~5.6%（图 1-6）。

（2）SPE 洗脱溶剂的选择。对水样中氟乐灵、氟铃脲、百菌清、甲萘威、吡蚜酮、吡虫啉、二嗪农 7 种农药的固相萃取选择用乙腈作为洗脱剂，发现接收的第 6 mL 洗脱液中未检测到这 7 种农药的存在，除氟铃脲回收率较低外，其他 6 种农药的回收率在 70.5%~102.4%，相对标准偏差在 1.0%~8.1%（表 1-4）。

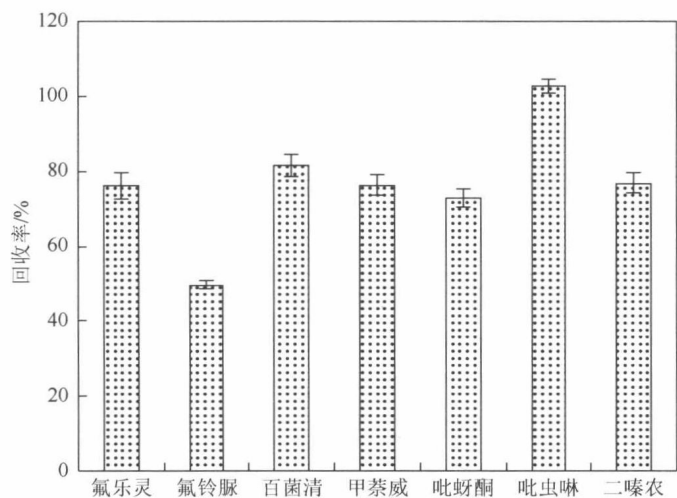


图 1-5 Oasis[®] HLB 小柱对水中 7 种农药的萃取效率

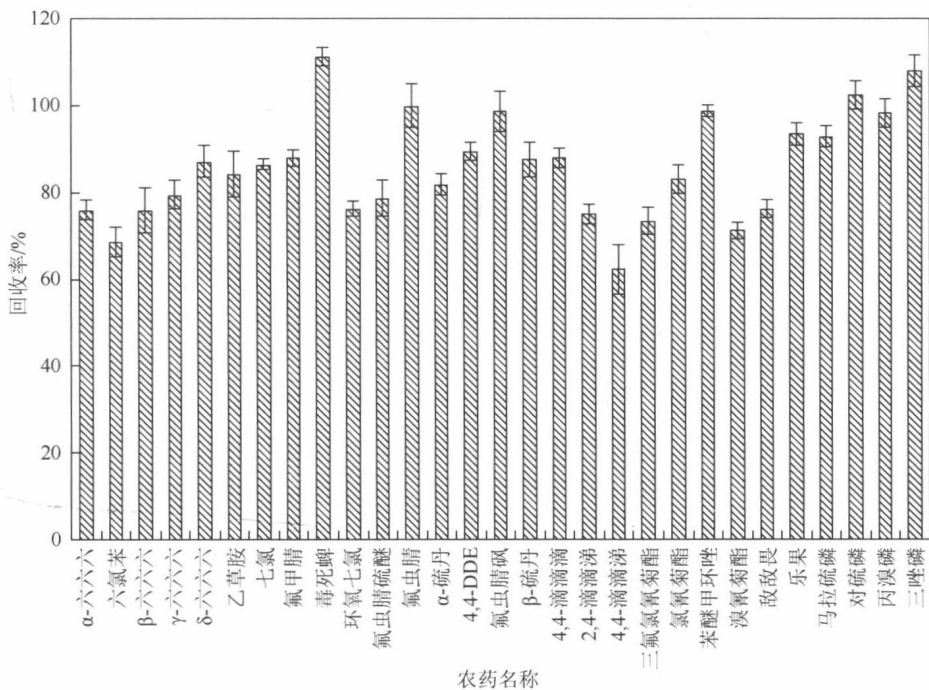


图 1-6 Envi-18 小柱对水中 29 种农药的萃取效率

表 1-4 水样中标加 7 种农药的回收率及相对标准偏差

农药种类	添加水平			
	0.01 mg/L		0.1 mg/L	
	回收率/%	相对标准偏差/%	回收率/%	相对标准偏差/%
氟乐灵	75.9	7.3	72.8	4.6
氟铃脲	49.4	4.6	45.3	2.1
百菌清	81.3	1.2	85.2	4.8
甲萘威	76.2	1.0	82.1	1.9