

郭婕, 张燕, 胡振国, 等. 环境水样中农药污染分析技术研究进展[J]. 岩矿测试, 2021, 40(1): 16 - 32.

GUO Jie, ZHANG Yan, HU Zhen - guo, et al. A Review of Pesticide Pollution Analysis Techniques for Environmental Water Samples [J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(1): 16 - 32.

[DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202008110111]

环境水样中农药污染分析技术研究进展

郭婕¹, 张燕¹, 胡振国², 刘菲^{1*}

(1. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 水资源与环境工程北京市重点实验室, 北京 100083;
2. 中石化石油工程地球物理有限公司, 北京 100029)

摘要: 随着农业集约化和城市化的推进, 世界上大量水环境中农药残留量已超过规定的限值, 水环境中农药污染问题受到社会各界的广泛关注。作为世界上最大的农药生产国和使用国, 中国水环境中农药残留量远高于其他发达国家, 已有研究表明在我国七个典型流域(长江、太湖、黄河、松花江、黑龙江、大运河和东江)中检测到 19 种农药, 平均浓度范围为 0.02 ~ 332.75 ng/L。农药及其转化产物对生态环境和人体健康具有潜在威胁, 水环境中农药残留的研究是水质评估中必不可少的组成部分, 而靶向筛查难以检测未知农药及其转化产物。因此, 环境中农药残留及其转化产物的非靶向筛查亟需完善。本文依据农药组分非靶向筛查的分析流程, 对近五年水质样品中农药残留靶向及非靶向筛查方法进行综述, 梳理了近年来国内外食品与水环境中农药残留限量的相关法律法规, 对水环境中农药残留分析方法的研究进展进行概述; 总结了液液萃取(LLE)、固相萃取(SPE)、固相微萃取(SPME)等样品前处理方法的特点, 在这些方法中, 固相萃取是农药非靶向筛查的主要前处理方法, 具有良好应用前景。本文还探讨了分析仪器从色谱检测到色谱-质谱联用的发展趋势, 多种高分辨率质谱的产生为农药非靶向筛查提供了多层次的分析需求; 同时通过总结近年来农药筛查确证相关的指导标准、质谱数据库与多种鉴定方法, 指出水环境中农药污染分析技术的发展趋势。

关键词: 高分辨质谱; 非靶向筛查; 农药; 数据库

要点:

- (1) 基于固相萃取-高效液相色谱串联质谱的靶向筛查方法在环境农药检测领域应用广泛。
- (2) 农药非靶向筛查在环境领域尚处于发展阶段, 高分辨率质谱与质谱数据库为非靶向筛查技术提供了支持。
- (3) 多种前处理技术联用与高效、自动化的数据处理技术是未来环境水样中农药非靶向筛查方法的发展趋势。

中图分类号: P641; S482; O657.63

文献标识码: A

农药的使用有助于提高农产品的产量和质量, 但随着其广泛使用、滥用, 农药残留问题已引起国内外广泛关注。我国《农药中文通用名称》(GB 4839—2009)中列出 1274 种农药, 其中常用农药超过 300 种, 登记的农药产品近 30000 个, 但我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中的农药仅有 19 种。美国《国家饮用水水质标准》(EPA 822 - F - 18 - 001)也只对 23 种农药规定了限值, 《WHO 饮用水水质准则》

(第四版)对 25 种农药及其代谢物设定准则值, 对农药的相关管理均不足。尽管随着科学技术的发展, 出现了农药多残留的痕量分析, 农药残留限量标准不断被更新, 但在过去的几年中, 在环境中检测到的新兴的和不受管制的污染物的数量和类型一直在增加, 包括药物、破坏内分泌的化合物、表面活性剂、农药和通过生物或非生物作用产生的转化产物等, 农药残留限量标准修订的速度远远不及新兴污染物的检出速度,

收稿日期: 2020 - 08 - 11; **修回日期:** 2020 - 10 - 08; **接受日期:** 2020 - 11 - 11

基金项目: 国家自然科学基金项目(41731282); 中国地质调查局地质调查项目“地下水中有有机污染组分对补给方式的响应——水样测试分析质量控制”(DD20190323)

作者简介: 郭婕, 硕士研究生, 环境工程专业。E-mail: 1085245060@qq.com。

通讯作者: 刘菲, 博士, 教授, 从事有机物污染监测与地下水污染治理研究。E-mail: feiliu@cugb.edu.cn。

对环境污染监测和生态风险评估工作带来新的挑战^[1-2]。

据报道,大多农药残留研究均是对确定数量的目标物进行靶向分析,其中气相色谱-质谱(GC-MS)、液相色谱-质谱(LC-MS)分析技术的应用广泛^[3-5]。然而,靶向分析需要购买标准物质建立明确的分析方法,对于那些没有标准物质市售或价格昂贵的目标物,往往不在筛查清单中,且无法检测环境中的未知污染物。因此,高灵敏度、高选择性、高抗干扰能力、筛查快速的多农残高通量筛查确证分析方法应运而生。高分辨率质谱(HRMS)与气相色谱或液相色谱联用技术,如气相色谱串联四极杆飞行时间质谱(GC-Q-TOF/MS)^[1]、液相色谱串联四极杆飞行时间质谱(LC-Q-TOF/MS)^[6]、液相色谱串联离子淌度飞行时间质谱(LC-IM-TOF/MS)^[7]、超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱(UHPLC-Q/Orbitrap MS)^[8]等,是当前非靶向筛查的主要分析技术,具有灵敏度高、选择性强、筛查结果可靠性高等优势。Shao 等^[9]详细阐述了当前食品基质中非靶向检测方法的研究现状和趋势,指出样品制备和分析技术是提高食品质量和安全研究的关键,数据分析和未知物识别是食品基质非靶向筛查分析的“瓶颈”,可通过开发先进的数据处理工具和建立综合质谱(MS)或质谱-质谱(MS/MS)数据库加以改进。随着人们对食品基质中有机污染物非靶向筛查技术研究的不断深入,环境水样中农药的非靶向筛查方法的开发也成为目前检测工作者的研究热点。国外已有学者基于高分辨质谱将靶向筛查与非靶向筛查方法结合,表征海洋^[1,10-11]、河流^[12]、地下水^[13]以及工业废水^[7]等水环境中的新兴污染物,利用质谱数据库和多种数据分析软件鉴定出农药、药品及个人护理品、阻燃剂等多种新型污染物。再如,Meng 等^[2]对我国淀山湖潜在污染物进行了目标和非目标分析,并识别出农药、药物、表面活性剂、塑料添加剂等潜在污染物。许惠等^[14]利用超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱技术,对长江和乌江涪陵段的表层水、土壤及沉积物样品进行非靶向筛查,经全扫描非靶向筛查和 Compound Discoverer 3.0 软件定性分析,初步共发现 137 种有机污染物,包括农药、药物及个人护理产品(PPCPs)、塑料添加剂三类。但相比于食品领域,非靶向筛查在环境领域的关注度仍然较低。

本文概述了国内外食品与水质中农药残留限量标准法规的变迁,评述了近年来水质中农药筛查方

法的研究进展。同时,系统总结了近五年来水质样品中农药非靶向筛查方法的样品前处理和检测技术、质谱数据筛查确证技术现状,并对相关技术特点进行了比较和展望。

1 国内外农药残留限量相关法规

环境中农药残留一直是国际社会关注和研究的热点,国内外对其使用及残留量已有严格的规定。许多国家和世界组织规定了食品和水质中农药的最大残留限量(MRLs),如国际食品法典委员会、欧盟(EU)、美国、日本、中国、韩国、加拿大等都制定了严格的规定。欧盟是世界上较早制定农药最大残留限量标准的地区,20 世纪 70 年代欧盟开始对食品中农药残留立法管理,经过不断地修改和调整,许多农药最大残留限量越来越低,同时一些新的农药被添加到法令中。1976 年欧盟发布 76/395/EEC《部分水果和蔬菜中的农药残留最大限量》指令,该指令确定了 43 种农药活性物质在部分水果和蔬菜上的 MRLs 标准。随后又相继发布 86/362/EEC《谷物中农药最大残留限量》、86/363/EEC《动物源性食品中农药最大残留限量》以及 90/642/EEC《植物源性食品中农药最大残留限量》法令,明确规定谷物及谷物加工品、水果和蔬菜等农产品中农药的 MRLs。1997 年欧盟理事会发布 97/41/EEC 指令,将制定 MRLs 的范畴由蔬菜水果等初级植物源农产品扩大到加工食品、合成食品和动物源食品^[15]。2002 年欧盟委员会又发布 2002/66/EC《动植物产品农药残留最高限量》,该指令修订了林丹、五氯硝基苯、氯菊酯和对硫磷 4 种农药在水果、蔬菜及谷物中的限值,要求最大残留限量应低于分析检出限。

截至 2003 年,欧盟共发布 37 个有关农药 MRLs 的指令,制定出 194 种农药活性物质在 190 种食品中共 28689 项农药的 MRLs 标准,其中有 3/4 以上的 MRLs 标准设定在检测限之上^[16]。2008 年 9 月欧盟实施了新的农药残留法规(EC)396/2005,涉及 315 种食品和农产品中 471 种农药,条例中农药残留限量数量增加到 118000 多个,对于没有设立残留限量的农药要求其含量小于 0.01mg/kg。2015 年欧盟对 1998 年颁布实施的饮用水水质指令 98/83/EC 进行修订,其中农药指标通过单一农药和农药总量两项指标进行限定,限值分别为 0.1 μ g/L 和 0.5 μ g/L,规定艾氏剂、狄氏剂、七氯和环氧七氯的浓度不能超过 0.03 μ g/L,所有检出农药的总浓度不能超过 0.5 μ g/L。

1975 年美国环境保护署(EPA)首次发布具有

强制性的《饮用水一级规程》，并于1979年发布《饮用水二级规程》，随后的几年内该标准进行了多次修订。2009年5月美国EPA颁布《国家饮用水水质标准》(EPA 816-F-09-004)，该标准将指标分为两大类：一级饮用水规程，为强制实施标准；二级饮用水规程，为非强制性标准，该国各州可以根据实际情况采纳部分指标作为强制指标。其中一级饮用水规程共包含88项指标，含有农药21项，该规程中MRLs值最低的农药为林丹及环氧七氯，残留限量仅为0.0002mg/L；MRLs值最高的农药为草甘膦，其残留限量为0.7mg/L。2012年美国EPA颁布《国家饮用水水质标准》(EPA 822-S-12-001)，共有112项指标，与2009年的标准相比，增加了3项涕灭威类农药指标(涕灭威、得灭克、涕灭威亚砷)，由于类似的作用方式，三种化学物质中的两种或多种的任何组合的MRLs值不应超过0.007mg/L。2018年3月美国EPA发布《国家饮用水水质标准》(EPA 822-F-18-001)并一直沿用至今，该标准修订了2012年饮用水标准中健康建议(DWSHA)表内相关指标限值。

我国《地表水环境质量标准》(GB 5749-85)发布于1985年，该标准并未包含农药。2001年6月，卫生部颁布《生活饮用水卫生规范》(GB/T 5750-2001)，该规范中共包含水质指标96项，分别为34项常规检测项目及62项非常规检测项目。与《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-85)相比，加强了对有机污染的监测，增加了甲草胺、灭草松、林丹等18种农药，相关限值范围为0.001~0.5mg/L。2006年，GB 5749-85修订为《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)，与《生活饮用水卫生规范》(GB/T 5750-2001)相比，该标准删去了甲草胺、叶枯唑、内吸磷等农药指标，添加了莠去津(0.002mg/L)、呋喃丹(0.007mg/L)、毒死蜱(0.03mg/L)等农药。1993年，我国发布《地下水质量标准》(GB/T 14848-1993)，该标准将地下水划分为五类，并对不同类别地下水检测指标规定了相应限值。该标准仅含六六六及滴滴涕两种农药指标，Ⅱ类水标准下限值分别为 $\leq 0.05\mu\text{g/L}$ 及 $\leq 0.005\mu\text{g/L}$ 。2017年，我国发布《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)，替代GB/T 14848-1993，水质指标增加至93项，其中六六六及滴滴涕分别用六六六(总量)及滴滴涕(总量)替代，并调整Ⅱ类水标准限值为 $\leq 0.5\mu\text{g/L}$ 及 $\leq 0.1\mu\text{g/L}$ ，同时该标准中增添了克百威、敌敌畏、乐果等多种农药指标。这些法律

法规的实施，加强了对农药的监管，确保了农药的规范使用，从而保护人体健康。但是，如此众多的最大残留限量法律法规对农药残留的筛查分析提出了新的挑战性问题。

2 水环境中农药筛查进展

水资源污染是环境保护和可持续性面临的主要问题之一，随着农药的广泛使用，农药滥用等情况导致农药残留进入水环境中，对环境和人类健康构成潜在威胁。因此，调查水质中微量农药的存在情况对评估水环境污染十分重要。据报道，农业生产中使用了1300种农药和化学药品^[17]，农药残留不同领域已有许多研究报道^[18-19]，这些研究仅针对某些靶向化合物，不足以明确评估环境的质量，必须考虑同时存在的潜在有害的未知污染物。因此，针对水质中农药残留建立一套全面的筛查方法十分必要。

样品前处理是农药残留筛查过程中的重要步骤之一，是筛查结果的可靠性、准确性和重现性的基础与保障，可分为样品的提取和净化过程。因此，开发简便、快速、准确的前处理方法对于农药残留筛查工作尤为重要。传统的样品前处理技术如液液萃取，由于萃取剂用量多、操作复杂和回收率低等问题，逐步被新兴的样品前处理方法所取代。现有水质中农药残留的前处理方法主要包括液相微萃取技术^[20-21]、固相萃取技术^[22]、固相微萃取技术^[23]、分散固相萃取技术^[24]等。新兴的样品前处理方法有效降低了基质干扰，提高了分析的重现性和准确度，同时一次可提取化合物的种类显著提升，为水质中农药的非靶向筛查分析提供支撑。

气相色谱(GC)与高效液相色谱(HPLC)是传统的农药检测技术，通过使用不同的检测器可实现对多种物质的检测。但这些检测器大多只适合某一类农药检测，很难实现多残留分析。气相色谱-电子俘获检测器广泛应用于有机氯、拟除虫菊酯、氨基甲酸酯类农药检测；气相色谱-火焰光度检测器仅用于检测含硫、磷的农药残留；高效液相色谱-紫外吸收检测器只能检测对紫外有吸收的农药；大部分农药本身并不发射荧光，限制了高效液相色谱-荧光检测器在农药分析中的应用。随着分析方法逐渐向高通量方向发展，单一气相色谱法应用范围越来越少，色谱与质谱联用技术结合了色谱的高分离性能和质谱的结构准确鉴定特点，逐步代替传统检测器，成为农药残留检测方面最有效的检测手段。

基于高分辨率质谱(HRMS)的出现，农药残留

的靶向筛查可扩展至未知物的非靶向筛查。目前,几种基于高分辨率质谱的分析策略已被报道用于环境样品的分析^[1,25-26]:①靶向筛查。其目的是检测和定量特定物质;②可疑筛查。用于从可疑靶标列表中鉴定已知化合物;③非靶向筛查。指在没有有关化合物任何信息的情况下对未知化合物进行筛查鉴定。高分辨率质谱可使用包含化学式和质谱信息

的数据库进行未知化合物的非目标筛查,为快速鉴定水环境中没有参考标准物质的化合物提供了有效和实用的方法^[27-28]。近些年来,已经发表了越来越多的相关分析方法研究成果(表 1)。随着农药残留标准的日益严格及农药残留检测项目的不断增多,研发简便、高效、高通量的农药多残留全面筛查确证分析技术迫在眉睫。

表 1 基于高分辨率质谱(HRMS)不同分析方法的应用

Table 1 Application of different analysis methods based on high-resolution mass spectrometry (HRMS)

方法应用	发表时间	筛查策略	样品基质	检测物质	样品前处理方法	检测仪器	数据分析软件	数据库	参考文献
非靶向筛查涪陵地区有机污染物	2020	非靶向筛查	表层水、土壤及沉积物	农药、药物及个人护理产品、塑料添加剂	固相萃取(HLB柱)	超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱	Compound Discoverer 3.0	mzCloud 数据库	[14]
检测青菜中 214 种农药残留	2020	靶向筛查	青菜样品	农药	QuEChERS 方法	超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱	-	-	[29]
婴儿配方食品中兽药和农药的多残留筛选	2020	靶向筛查	婴儿配方奶粉	兽药、农药	分散固相萃取(CleanertLipoNo管)	超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱联用	TraceFinder 4.0、MZvault 2.0	-	[30]
非靶向筛查谷物中农药残留	2020	非靶向筛查	谷物	农药	QuEChERS 方法	超高效液相色谱串联三重四极杆质谱-液相色谱-四极杆飞行时间质谱	-	-	[31]
定量检测加工水果中的 250 种农药	2020	靶向筛查	加工水果	农药	QuEChERS 方法	超高效液相色谱-串联质谱	-	-	[3]
可疑和非靶向筛查表征普吉特海湾近海海洋环境中新兴污染物	2020	可疑和非靶向筛查	水	除草剂、药物、增塑剂、阻燃剂等	固相萃取(HLB柱)	液相色谱-四极杆飞行时间质谱	MassHunterProfiler (B.08.00)、Profiler Professional (B.13.00,MPP)、MassHunter 定性分析 (B.08.00)、XCMS Online	NORMAN 数据库、内部数据库、mzCloud 数据库、EU MassBank 数据库	[1]
中国淀山湖潜在污染物的非目标和目标分析	2020	靶向和非靶向筛查	水	农药、药物、表面活性剂、塑料添加剂	固相萃取(Oasis WAX, MCX, HLB)	超高效液相色谱-四极杆/轨道阱质谱	Composite Discoverer 3.0	mzCloud 数据库	[2]
水中 2316 种新兴污染物的综合定量分析方法	2020	靶向筛查	水	农药、药物、工业化学品等	固相萃取(Oasis HLB、Isolute ENV+、Strata-X-AW、Strata-X-CV)	超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱	-	-	[6]
食品样品中农药多残留综合筛选和鉴定	2020	靶向和非靶向筛查	食品	农药	QuEChERS 方法	气相色谱-串联质谱、超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱	Compound Discoverer	在线数据库(ChenSpider、Massbank 和 mzCloud 等)	[32]
可疑和非目标筛查评估德涅斯特河流域的化学污染状况	2020	可疑和非靶向筛查	水	农药、药物、兴奋剂等	固相萃取(HLB圆盘)	超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱	TASQ Client 2.1、DataAnalysis 5.1	内部数据库	[12]
可疑筛查分析废水处理过程中的微量污染物	2019	可疑筛查	水	阻燃剂、农药、抗氧化剂、多环芳烃	固相萃取(Elut-Bond C18 滤筒)	气相色谱-四极杆飞行时间质谱	Agilent Unknown Analysis software (B.08.00)	NIST 14、大型个人化合物数据库(PCDL)	[33]

(续表 1)

方法应用	发表时间	筛查策略	样品基质	检测物质	样品前处理方法	检测仪器	数据分析软件	数据库	参考文献
茶叶中农药的非靶向筛选和靶向测定	2019	靶向和非靶向筛查	茶叶	农药	分散固相萃取	液相色谱 - 四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱仪	-	内部数据库	[24]
可疑筛查表征受污染的地下水和径流中的新兴污染物	2019	可疑筛查	水	杀真菌剂、除草剂、抗生素等	固相膜萃取 (SDB-RPS、SDB-XC)	液相色谱 - 四极杆飞行时间质谱联用	Data Analysis® 4.4、TASQ® 1.4	Pesticide Screener 2.1、ToxScreener 2.1	[13]
海洋环境中的新兴有机污染物的靶向和非靶向筛查	2019	靶向和非靶向筛查	水	药物个人护理产品农药	固相萃取	超高效液相色谱 - 四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱	Compound Discoverer 2.1、SIMCA 2.2	ChemSpider 数据库	[11]
目标和可疑筛查表征瑞士地下水样中的农药及农药转化产物	2019	靶向和可疑筛查	水	农药及农药转化产物	真空辅助蒸发浓缩	超高效液相色谱 - 四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱	MetFrag	ChemSpider 数据库	[8]
宽范围筛选地表水及地下水中的农药	2019	非靶向筛查	水	农药及农药转化产物	固相萃取 (HLB 柱)	液相色谱 - 四极杆飞行时间质谱	MassLynx v4.1	自制数据库	[34]
宽范围筛选和定量分析综合调查巴西地表水中的农药	2019	靶向和非靶向筛查	水	农药及农药转化产物	固相萃取	气相色谱 - 四极杆飞行时间质谱、液相色谱 - 四极杆飞行时间质谱	商业软件	气相、液相色谱专用数据库	[35]
目标分析和可疑分析评估农业食品工业废水中农药水平	2019	靶向和可疑筛查	水	农药及农药转化产物	固相萃取 (HLB 柱)	液相色谱 - 四极杆线性离子阱串联质谱、液相色谱 - 四极杆飞行时间质谱	MasterView™ 1.1、PeakView™、Analyst™ TF 1.5、PathPred、EAWAG - BBD	MassBank 数据库	[36]
可疑、非目标和目标筛查评估地中海流域中新兴污染物	2019	靶向、可疑和非靶向筛查	水	农药、药物、个人护理产品及其他毒素	固相萃取 (HLB 柱)	液相色谱 - 四极杆飞行时间质谱	Waters UNIFI 软件	ChemSpider 数据库	[10]
非靶向快速筛查茶饮料中未知农药残留	2019	非靶向筛查	茶饮料	农药	分散液液微萃取	超高效液相色谱 - 四极杆飞行时间质谱	PeakView2.0、ChemDraw Ultra 14.0	-	[37]
利用果蔬中 485 种农药的精确质量数据库和光谱库直接进行定性鉴定的新方法	2018	非靶向筛查	水果	农药	固相萃取	液相色谱 - 四极杆飞行时间质谱	Agilent MassHunter PCDL Manager (B.04.00)、Qualitative MassHunter	自制数据库	[17]
圣华金河三角洲的目标化合物和可疑化合物筛查	2017	靶向和可疑筛查	水	药物、阻燃剂、转化产物等	固相萃取 (HLB、Strata XAW、Strata XCW、Isolute ENV +)	液相色谱 - 飞行时间质谱、气相色谱 - 飞行时间质谱	Agilent MassHunter 定性分析 B.07、Eawag 途径预测系统 (EAWAG - PPS25)、安捷伦分子结构关联器 (MSC, B.07)	Agilent LC/MS 农药 PCDL、Agilent GC/Q - TOF - 农药 PCDL	[38]
快速筛查和识别地表和饮用水中的化学危害	2017	靶向、可疑和非靶向筛查	水	农药、药品、个人护理产品	直接进样/固相萃取 (HLB 柱)	液相色谱 - 四极杆飞行时间串联质谱	PeakView、MultiQuant	ChemSpider 数据库	[39]
综合分析水样中符合 LC - MS 要求且具有广泛理化性质的有机化学品	2017	靶向筛查	水	农药	固相萃取	液相色谱 - 飞行时间质谱	-	-	[40]
非靶向快速筛查进口粮食中未知的农药残留	2017	非靶向筛查	粮谷	农药	快速提取农药	超高效液相色谱 - 四极杆飞行时间质谱	Agilent MassHunter 定性软件、PCDL (Personal Compound Database & Library)	自制数据库	[41]

(续表 1)

方法应用	发表时间	筛查策略	样品基质	检测物质	样品前处理方法	检测仪器	数据分析软件	数据库	参考文献
废水样品的非目标分析	2016	非靶向筛查	水	农药、药物等	固相萃取 (Oasis MAX 和 Oasis MCX 柱)	超高效液相色谱 - 离子淌度 - 四极杆串联飞行时间质谱仪、二维液相色谱 - 离子淌度 - 四极杆串联飞行时间质谱仪	Agilent IMMS Browser B.07.01 software	CCS 数据库	[7]
华北地区北京和天津地下水中 1300 种有机污染物的筛选	2016	靶向筛查	水	农药、多环芳烃、香料等	固相萃取膜取 (玻璃膜纤维盘、苯乙烯二乙烯基苯圆盘、活性炭圆盘)	液相色谱 - 飞行时间质谱	-	-	[42]
非目标筛查方法检测合法和非法药物以及个人护理产品	2016	非靶向筛查	水	药物、农药、多酚等	固相萃取	超高效液相色谱 - 四极杆飞行时间二级质谱	Analyst、Peak View 1.0、XICmanager、MultiQuant 2.0	-	[43]
水果、蔬菜中 208 种农药残留筛查确证能力的对比	2015	靶向和非靶向筛查	蔬菜、水果	农药	QuEChERS 方法	气相色谱 - 三重四极杆质谱仪、气相色谱 - 四极杆飞行时间质谱仪	-	NIST 数据库	[26]

3 样品前处理方法

筛查确证分析是在满足一定分析灵敏度基础上的定性分析,而当进行痕量水平分析时,样品的提取和净化是极其重要的步骤。优化样品前处理过程,旨在减少基质干扰并提高准确度、灵敏度、回收率和低检测限水平,这对于仪器分析至关重要^[44]。水环境中的农药残留具有种类多、浓度低等特点,需要采集较大体积的水样进行富集与浓缩,这决定了水环境中农药的前处理方法不同于食品样品而种类繁多。传统的前处理方法如液液萃取^[45]、固相萃取广泛应用于水环境中的农药残留的靶向分析中^[46-47]。随着技术的发展,基于传统的前处理方法衍生出液相微萃取^[48-49]、固相微萃取^[50]、分散固相萃取^[51-52]、磁分散固相微萃取^[53]、加速溶剂萃取^[54]、搅拌棒吸附萃取^[55]等技术,这些萃取技术在近几年水体中农药残留检测方面的应用逐渐增多。

3.1 液液萃取

液液萃取(LLE),是一种利用物质在两相的溶解性差异实现分离和富集的前处理技术。目前常用的萃取剂有二氯甲烷、正己烷、苯、卤代烃等。该方法具有分离效果好、处理量大、操作简单等优点。陈峰等^[56]采用液液萃取分析地表水中 25 种有机氯农药(OCPs),使用正己烷萃取,25 种 OCPs 方法检出限范围为 0.32 ~ 1.34ng/L,样品加标回收率为 74.0% ~ 103%,满足地表水中有机氯的检测要求。Murrell 等^[57]对比了传统的液液萃取和搅拌棒吸附

萃取(SBSE)两种技术在废水和地表水样品中的应用。对于分析的 14 种目标化合物,以二氯甲烷为萃取剂的液液萃取能够提取所有目标化合物,回收率为 19% ~ 159%;SBSE 的回收率在 19% ~ 117%,但其只能提取 8 种化合物,此提取方法的极性偏差。同时这项研究将全面的提取方法与 GC × GC - TOFMS 结合进行可疑筛查分析,在实际水样中筛查出杀虫剂和除草剂的降解产物。相较于 SBSE,液液萃取可以提取的化合物类别范围更大,但其溶剂消耗大、选择性差、耗时且不够自动化。

3.2 固相萃取

固相萃取技术基于液 - 固相色谱理论,采用选择性吸附、选择性洗脱的方式对样品进行富集、分离和纯化,包括固相柱萃取及固相膜萃取。常见的固相萃取材料有 HLB 柱、C18 柱和 SDB - XC 柱、C18 萃取膜、HLB 萃取膜等。白雪媛^[58]利用 C18 固相萃取膜结合全自动固相萃取仪建立了 82 种农药检测方法,萃取剂为乙酸乙酯 - 丙酮(3 : 1,体积比),农药回收率为 50% ~ 130%,所有农药的相对标准偏差(RSD)均小于 30% (n = 8),方法检出限低于 200ng/L。同时该研究与传统液液萃取的前处理方法进行了对比分析,固相萃取方法可自动化、受人为操作影响小、富集倍数高、萃取剂消耗小且毒性小。近几年,新型吸附材料逐渐受到关注,固相萃取材料的开发成为研究热点,如功能化的石墨烯材料等。Amini 等^[59]将石墨化炭黑(GCB - 4)颗粒嵌入聚四

氟乙烯(PTFE)网络中制成圆盘,将固相萃取(SPE)和表面辅助激光解吸电离质谱结合,应用于农业排水中的农药分析。

3.3 其他前处理方法

Akbarzade 等^[53]制备了零价铁还原氧化石墨烯量子点,作为一种新型高效的吸附剂,利用磁性分散固相萃取对真实水样中的五种有机磷农药进行预浓缩和测定,该方法检出限低至 0.07 ng/L,所有真实样品的相对回收率为 82.9% ~ 113.2%, RSD 平均值小于 5.8%。该方法采用磁性粒子材料作为萃取剂,可与分析物充分接触,从而提高回收率,且可利用磁铁回收吸附材料,操作快速简单;张洋阳等^[60]采用顶空固相微萃取方法,以二甲基硅氧烷/二乙烯基苯(PDMS/DVB)萃取纤维头检测水中 34 种有机氯农药和氯苯类化合物。方法检出限为 3.5 ~ 8.5 ng/L,样品加标回收率为 70.2% ~ 108%, RSD 为 0.98% ~ 15.8%。该方法利用萃取头(纤维)吸附样品中的挥发性或半挥发性有机污染物,将萃取头置于仪器进样口,进行热解吸或溶解。提取、净化一步完成,减少了萃取过程中目标物质的损失,方法的选择性强。

大部分前处理方法只能提取分离单个或某类性质相似的农药,多种新兴前处理方法还在发展之中,存在较大的局限性,客观制约了农药多残留分析的开展。QuEChERS 前处理技术是目前水果、蔬菜等食品基质中农药残留筛查最常见的前处理方法,该方法采用乙腈进行提取分离,加入无水硫酸镁等盐类除水,再加入吸附剂去除杂质,最后吸取上清液进行检测,具有溶剂用量少、操作简便、分析速度快等优点,是一种发展潜力很大的前处理方法。而固相萃取因其具有有机溶剂的低消耗、高浓缩系数、多种吸附剂的可选择性以及应用的多样性等特点,成为水质中非靶向筛查最常用的前处理方法^[36,43,59,61]。常见的固相萃取小柱有 HLB 柱、C18 柱和 SDB-XC 柱等,其中 HLB 小柱是水质检测中农药残留非靶向筛查最常用的净化材料之一^[10,34,39,62]。Moschet 等^[38]以 HLB 小柱为净化材料,使用固相萃取-液相色谱和气相色谱-飞行时间质谱法筛查加利福尼亚北部萨克拉曼多-圣华金河三角洲的 5000 多种目标化合物和可疑化合物。Tian 等^[1]使用 HLB 固相萃取柱结合高分辨率质谱仪进行可疑物和非目标物筛查来表征普吉特海湾(美国华盛顿州)近海海洋环境中新出现的污染物,识别出两种新型的农药转化产物。

在非靶向筛查中,高选择性的固相萃取(SPE)

净化过程中可能会发生分析物损失,且化合物的极性和化学性质不同,仅通过一种 SPE 萃取无法多种化合物,因此基于吸附材料的样品前处理优化成为非靶向筛查的优势,这是未来非靶向检测研究的热点方向。Chau 等^[40]分别对五种萃取材料(C18、PS2、HLB、AC2、PLS-3)进行探究,C18 以十八烷基二氧化硅为吸附剂,PS2、HLB 和 PLS-3 主要以苯乙烯-二乙烯基苯为吸附剂,而 AC2 以活性炭为吸附剂。使用 128 种农药及 190 种模型化合物进行方法优化表征,最终以采用苯乙烯-二乙烯基苯聚合物和活性炭固相萃取柱串联可萃取具有广泛理化特性($\log P_{ow}$ 值为 -2.2 ~ 8.53)的有机化合物。所开发的方法在添加水平为 0.05 $\mu\text{g/L}$ 的条件下提取 190 种模型化合物,平均回收率为 87.1%, RSD 平均值为 10.8%。Gao 等^[63]使用具有不同吸附剂(HLB、MAX 和 MCX)的平行 SPE 来萃取和纯化多类多残留农药和药物,并选择了 25 种性质不同的农药和药物评估该方法的可行性,萃取效果良好。此外,金属有机骨架(MOF)因其可调节的孔径和较大的表面积成为一种新型吸附材料,引起了人们广泛的关注^[64-66]。但是,某些 MOF 的水稳定性较差,其结构易于在溶液中坍塌。因 MOF 中结构缺陷的存在限制了 MOF 吸附剂在水质检测中的应用^[67],对其结构缺陷的控制尚需进一步改进。

4 仪器分析技术

4.1 气相色谱-质谱联用技术

气相色谱-质谱联用技术适用于挥发性或半挥发性物质的痕量分析,既具有气相色谱的高分离效能,又利用了质谱准确鉴定化合物结构的特点,是农药残留靶向分析的常规检测手段,采用气相色谱-串联质谱(GC-MS)技术可分析食品、水体、土壤等多种基质中的农药残留,在国内外农药残留检测领域的应用十分广泛^[68-70]。罗晓飞等^[46]建立了同时测定饮用水中 67 种农药残留的固相膜萃取-气相色谱串联质谱法。除敌敌畏、速灭威等部分农药外,该方法线性范围为 0.05 ~ 5 $\mu\text{g/L}$,大多数农药的检出限小于 0.2 $\mu\text{g/L}$,方法回收率为 81.0% ~ 125.0% ($n=3$), RSD 平均值为 1.5% ~ 21.4% ($n=6$)。该方法准确灵敏、操作简便且环保,适用于生活饮用水中多种农药残留的同时快速分析。Cacho 等^[71]使用原位离子分散微萃取技术结合气相色谱-质谱联用法(GC-MS)测定了不同来源的环境水中定 9 种有机磷农药。该方法使用热脱附注射器作为样品引入

系统,优化了影响微萃取和样品进样步骤的参数,所提出的方法显示出良好的精密密度,RSD 值在 4.1%~9.7%之间,回收率为 97%~113%。

气相色谱串联二级质谱(GC-MS/MS)在气相色谱串联一级质谱(GC-MS)的基础上增加了子离子的质谱信息,增强了结构解析和定性能力^[72]。GC-MS/MS法较GC-MS法具有更强的抗干扰能力,能有效排除基质干扰,具有高选择性、高灵敏度、高和定量准确等优点,在农药多残留靶向分析中被广泛应用^[73-74]。王乙震等^[73]采用固相萃取-气相色谱串联二级质谱(SPE-GC-MS/MS)对地表水中 18 种有机磷残留物进行分析测定,结合 Bond ElutC18 和 Oasis HLB 两种固相萃取柱,有效富集其中的 16 种有机磷农药(OPPs)。结果表明,16 种 OPPs 的回收率为 46.1%~117.2%,RSD 为 1.1%~15.8%,方法检出限为 0.09~0.82ng/L,该方法满足地表水水质检测需求。

4.2 液相色谱-质谱联用技术

液相色谱-质谱联用技术相比于气相色谱-质谱联用技术的应用范围更广泛,因为它适用于极性、不稳定、不易衍生化、不易挥发和分子量较大的化合物,几乎能检测所有的化合物^[75]。气相色谱-质谱联用技术可分为单级的 LC-MS 和多级的 LC-MS/MS。相对于 LC-MS,LC-MS/MS 技术可产生更多的质谱信息,提供更多的结构信息,为复杂体系中痕量组分的定性、定量分析提供了可能性。因此,液相色谱-质谱联用技术被广泛地应用于复杂样品基质中农药多残留检测,成为目前最常用的分析工具之一。杨敏娜等^[76]采用超高效液相色谱-串联质谱法(UPLC-MS/MS)测定地表水中 21 种氨基甲酸酯和有机磷农药,在 8min 内实现 21 种化合物的分离检测,对空白水样做 3 个质量浓度水平的加标回收试验,5 次测定结果的 RSD 值为 0.3%~9.5%,回收率为 82.0%~113.0%。

Hernandez 等^[77]基于在线固相萃取(SPE)与液相色谱(LC)电喷雾(ESI)串联质谱(MS-MS)相结合,分析环境地下水和地表水中 29 种杀虫剂和 6 种代谢物,所有化合物在 0.5mg/L 和 0.1mg/L 浓度下可准确定量。液相色谱-质谱联用技术的使用已从检测优先污染物转变为对转化产物的识别和检测^[78]。Richardson^[79]在对环境质谱的综述中也指出这种趋势,提出降解产物(通常为水解产物)在环境中的含量可能比母体农药本身更高。但液相色谱-质谱联用技术具有一定的局限性,难以对未知转

化产物进行识别与定量。

4.3 高分辨质谱快速筛查定性分析技术

环境中农药种类繁多、极性差异较大,常规的分析方法如 GC-MS、GC-MS/MS、LC-MS/MS 等,具有一定的局限性,需要通过对定量离子、定性离子及保留时间确认待测化合物,且难以产生信息丰富的二级质谱图,常用于目标物分析,并且需要参考标准物质对照,忽略了潜在的未知化合物。虽然也可以设定全扫描模式,但该类方法在此扫描模式下灵敏度有限,分辨率差,难以准确定性,达不到农残检测的要求。因此,快速、高分辨率的高分辨率质谱(HRMS)非靶向分析手段应运而生。HRMS 具有高分辨率、精确的质量测定和全扫描模式下的高灵敏度等优点,将高分辨质谱与 LC 或者与 GC 联用,高速扫描功能可以打破检测过程中分析物数量的限制,从而达到同时筛查多种农药残留的目的。此外,全扫描模式具有非目标物质筛选和数据跟踪的功能。因此,它被广泛应用于土壤、水和食物中农药残留的筛查和确认^[80-82]。气相色谱-四极杆飞行时间质谱法(GC-Q-TOF/MS)、液相色谱-四极杆飞行时间质谱法(LC-Q-TOF/MS)、超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱(UPLC-Q-orbitrap/MS)以及液相色谱-三重四极杆/线性离子阱质谱法(LC-Q-TRAP/MS)等高分辨率质谱(HRMS)分析技术,已成为近年来非靶向筛查分析的发展趋势。

四极杆飞行时间质谱(Q-TOF/MS)具有质量范围宽、分辨率高、分析速度快等特点,Q-TOF/MS 仪器极高的数据采集速率可与超高效液相色谱完全兼容,一次运行即可高通量检测所有预期和未预期的分析物,无需预先调整某些预测物种的检测数量,并且无需进行各种采集后数据过滤和处理选项,就可以直接对未知物进行筛查识别。因此,GC-Q-TOF/MS 及 LC-Q-TOF/MS 在水中非靶向农药残留分析领域中具有突出优势^[10,36]。Campos-Mañas 等^[36]利用 LC-Q-TOF/MS 检测技术,结合固相萃取前处理方法,对农业食品废水中的未知农药及其可能的转化产物进行鉴定。将质量误差小于 5ppm 和至少含有两个特征子离子,用作阳性鉴定标准。此外,与自制的保留时间(RT)预测模型相比,保留时间的 $\pm 2\text{min}$ 的差异对于阳性鉴定也很有帮助^[83]。Wang 等^[33]使用 GC-Q-TOF/MS 结合大型数据库 PCDL 及 NIST14 全面分析了废水处理过程中的微量污染物,在处理过程中鉴定出 117 种化

合物,包括农药、抗氧化剂和多环芳烃等,这些化合物可能通过污水处理厂的废水处理而对水环境和人类造成威胁。

静电场轨道阱高分辨质谱(Orbitrap/MS)通过测定离子的运动频率,可计算分子离子的质荷比,具有分辨率高、与强度无关的高质量准确度、质量范围广、不需要内部校准等优点。此外,在静电场轨道阱前面串联四极杆,将四极杆特有高选择性与高分辨、高准确度的轨道阱检测技术相结合,提供了高质量的全扫描和MS/MS数据,通过单次分析可对成百上千种痕量组分进行识别、定量和确认^[84-85]。与Q-TOF/MS相比,线性离子阱静电场轨道阱高分辨质谱(LTQ-Orbitrap/MS)的优势在于更高的分辨能力,这使其具有更好的质量准确性。该技术自面世以来,被广泛应用于未知物分析^[86]。Cotton等^[87]开发了一种新型的全自动污染物筛查方法,该方法将样品净化、预浓缩和超高效液相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱(UHPLC-Orbitrap/MS)线上结合,通过优化在线固相萃取、色谱和质谱参数,获得目标分析物的最佳分离和最低检测限。该方法可以同时检测539种化合物(农药和药物)进行半定量分析,发现了法国巴黎及其周边地区收集的20个自来水样品中有34种不同化合物存在检出,浓度均低于0.1mg/L,符合欧盟对饮用水的限量要求。此外,Cotton等还评价了该方法的重复性、选择性、线性和基质效应等以实现方法验证。

5 数据筛查确证技术

严格来说,非靶向筛查可分为广义和狭义两类。广义的非靶向筛查主要是指根据组学方法(例如代谢组学、蛋白质组学和食品组学)筛查污染物并识别样品基质中化学成分的差异,而狭义的非靶向筛查则主要利用已建立的数据库筛查污染物。所以,狭义的非靶向筛查技术的实用性取决于数据库的大小,并且需要使用其他筛查确证方法如化学计量统计学工具来实现广义的非靶向筛查。

数据筛查确证分析的流程通常包括:①提取质谱峰,获得准确质量数;②对照空白样品排除无关杂峰;③利用相关软件,使用如去卷积等功能分离共流出组分,使用软件设置相应参数(如精确质量差、峰面积、保留时间差等)筛查未知峰;④检索数据库初步鉴定未知物;⑤使用其他筛查确证方法再次鉴定未知物。

5.1 筛查确证相关指导标准

不同类型的质谱检测器具有不同的选择

性,这关系到鉴别的可靠性。目前,国内外相关组织尚未发布针对未知物筛查确证的鉴定标准,但是有部分指南可以被视为鉴定的指导标准,而不是证明存在或不存在分析物的绝对标准。

欧盟发布的《食品和饲料中农药残留和分析的分析质量控制和方法验证程序指南》(SANTE/11813/2017),根据不同质谱分析技术提出不同的识别要求:①四极杆、离子阱、TOF等一级质谱技术的最少定量离子数为3,而三重四极杆、离子阱、Q-TOF、Q-Orbitrap等二级质谱技术在识别标准中要求最少含有2个产物离子数。②高分辨率质谱技术如(Q-)TOF、(Q-)Orbitrap、FT-ICR-MS等要求最少含有2个离子且质量精度 $\leq 5\text{ppm}$ 。此外,所有质谱技术均要求信噪比(S/N) ≥ 3 ,且在提取的离子色谱图中,两个产物离子的分析峰必须完全重叠;美国FDA《在美国食品和兽药管理局办公室使用精确质量数据确认化学残留物的验收标准》文件中也提出相似的标准,详细要求列于表2。另外,根据欧盟方法学标准2002/657/EC,质谱方法定性确证必须达到4个定性点,定性点越多定性越准确,反之则容易出现假阳性结果。近年来,这些指导标准被广泛应用于食品及水质中非靶标筛查研究^[1,88-89]。

表2 质谱数据确认化学残留物的验收标准

Table 2 Acceptance criteria for confirmation of identification of chemical residues using exact mass data

MS 模式	MS 数据 验收标准	MS/MS 数据 验收标准	MS 和 MS/MS 数据 验收标准
信噪比	$S/N \geq 3$	$S/N \geq 3$	$S/N \geq 3$
保留时间	$\leq 0.2\text{min}$, 或 2.5% 以内(不超过 0.5min), 或在建立的误差范围内(不超过 0.5min)		
具有结构 意义的离子数	2	2	2
质量精度	$\leq 5\text{ppm}$	$\leq 10\text{ppm}$	$\text{MS} \leq 5\text{ppm};$ $\text{MS/MS} \leq 10\text{ppm}$

5.2 高分辨质谱数据库

高分辨质谱数据库是非靶向分析技术的基础,数据库为化合物建立的电子识别标准,以电子识别标准取代利用参考标准物质的靶向分析方法,实现了农药残留由靶向筛查向非靶向筛查的发展。常用的高分辨质谱数据库主要有 Chembook、ChemSpider、PubChem、DAIOS database 和 NIST 等商业数据库以及内部开发数据库。

非靶向筛查的确证范围受限于数据库的大小,

通过结合化学计量统计学工具等可实现广义的非靶向筛查。Konstantina 等^[12]使用内部开发的 2273 种污染物数据库及软件 TASQ Client 2.1 和 DataAnalysis 5.1, 基于特定的筛选参数(质量准确度小于 2mDa, 保留时间偏移 ± 0.2 min, 同位素谱图拟合度小于 100mSigma), 在地表水样品中总共检测出 44 种农药及其相关转化物。Feng 等^[32]同时使用 GC-MS/MS 和 UHPLC-Q-Orbitrap/MS 检测技术, 系统、快速并高通量分析食品基质中多种农药残留。利用仪器内部数据库的自动数据挖掘软件(TraceFinder v4.1), 使用正负两种电离模式分别检测出 800 种和 140 种化合物。基于 Compound Discoverer 软件和多个在线数据库(ChemSpider、Massbank 和 mzCloud 等)提取、筛选并初步鉴定了未知农药及其相关转化产品。

5.3 其他筛查确证方法

除了上述筛选流程外, 已有研究者提出了其他的筛选策略。云莉芬^[90]通过氯元素同位素比例筛查氯代有机物, 并利用 XCalibur 软件, 计算出化学组成, 再通过氮规则以及氯原子的数量进行排除, 得到未知物可能的化学组成。当存在大量卤代化合物时, 同位素模式识别在确定农药的化学式中起着至关重要的作用^[91]。Marina 等^[36]使用自制的保留时间预测模型与实际值相比, 通过保留时间 ± 2 min 的误差筛选未知峰, 且该预测模型先前已在实验室中使用。除了高分辨质谱数据库外, 在没有结构信息的情况下预测和注释化合物片段的计算机预测软件能够提供快速、准确和高效的数据挖掘, 帮助鉴定未知物。Feng 等^[32]因内部数据库中保留时间及碎片信息的不可用, 使用非靶标筛查方法筛选了红甘蓝中的美托芬酮的特征, 将其作为可疑结果。然后使用两个计算机内片段预测系统对美托芬酮的碎片信息进行暂定注释, 其中片段预测系统的拟合度为 69.7, 成功注释了四个美托芬酮的碎片信息。针对非靶标筛查, 网络上有许多免费的资源和商业软件, 包括 MZmine、XCMS、EnviMass 和 Agilent MassHunter 等。在某些情况下, 可以购买分析标准品对阳性结果进行最终确认。

6 结论与展望

水质中农药非靶向筛查研究还处于发展阶段, 面临着一系列的问题。本文通过调研近五年水质中农药非靶标筛查技术研究情况, 分别从农药残留限量法规与标准、水质中农药非靶向筛查样品前处理

方法、仪器分析技术等方面进行阐述, 进一步展示了该研究的现状: ①非靶向农药筛查水质分析样品前处理技术种类单一, 主要集中在固相萃取材料的开发, 对于水质样品中种类繁多、性质差异较大的农药组分, 一种前处理技术或单一的萃取材料很难实现多种农药的高效提取和净化。②高分辨质谱能同时得到样品中所有化合物的母离子和子离子的精确质量数, 可同时检测大量化合物, 但是对于所得数据进一步的筛查确证一方面受限于数据库的大小, 另一方面只能通过部分质谱相关指导标准以及化合物特征信息(如碎片信息、同位素比例、氮规则等)进行验证, 缺乏标准化的评价指标。

综上所述, 高分辨质谱是非靶向农药筛查的有力工具, 但该技术以下方面还需要进一步开展研究: ①高分辨质谱分析技术对样品前处理净化过程提出挑战, 在水样前处理过程中考虑多种技术联用是将来的发展趋势; ②高分辨质谱非靶向农药组分筛查研究在食品检测领域比较广泛, 而在环境领域的关注度低, 国内外相关组织尚未发布针对未知物筛查确证的相关标准, 当前的未知物筛查确证主要通过人工进行数据分析, 还需要提高其自动化水平。

7 参考文献

- [1] Tian Z, Peter K T, Gipe A D, et al. Suspect and nontarget screening for contaminants of emerging concern in an Urban Estuary [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(2): 889-901.
- [2] Meng D, Fan D L, Gu W, et al. Development of an integral strategy for non-target and target analysis of site-specific potential contaminants in surface water: A case study of Dianshan Lake, China [J]. Chemosphere, 2020, 243: 125367.
- [3] Valera-Tarifa N M, Santiago-Valverde R, Hernandez-Torres E, et al. Development and full validation of a multiresidue method for the analysis of a wide range of pesticides in processed fruit by UHPLC-MS/MS [J]. Food Chemistry, 2020, 315: 126304.
- [4] Salvador A, Romain Carrière, Ayciriex S, et al. Scout-multiple reaction monitoring: A liquid chromatography tandem mass spectrometry approach for multi-residue pesticide analysis without time scheduling [J]. Journal of Chromatography A, 2020, 1621: 461046.
- [5] Zhang H, Watts S, Philix M C, et al. Occurrence and distribution of pesticides in precipitation as revealed by targeted screening through GC-MS/MS [J].

- Chemosphere, 2018, 211: 210 – 217.
- [6] Gago – Ferrero P, Bletsou A A, Damalas D E, et al. Wide – scope target screening of > 2000 emerging contaminants in wastewater samples with UPLC – Q – ToF – HRIVIS/MS and smart evaluation of its performance through the validation of 195 selected representative analytes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 387: 121712.
- [7] Stephan S, Hippler J, Koehler T, et al. Contaminant screening of wastewater with HPLC – IM – qTOF – MS and LC plus LC – IM – qTOF – MS using a CCS database [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2016, 408 (24): 6545 – 6555.
- [8] Kiefer K, Mueller A, Singer H, et al. New relevant pesticide transformation products in groundwater detected using target and suspect screening for agricultural and urban micropollutants with LC – HRMS [J]. Water Research, 2019, 165 (15): 114972.
- [9] Shao B, Li H, Shen J, et al. Nontargeted detection methods for food safety and integrity [J]. Annual Review of Food Science and Technology, 2019, 10 (1): 429 – 455.
- [10] Cancapa C A, Pico Y, Ortiz X, et al. Suspect, non – target and target screening of emerging pollutants using data independent acquisition: Assessment of a Mediterranean River Basin [J]. Science of the Total Environment, 2019, 687: 355 – 368.
- [11] Vanryckeghem F, Huysman S, van Langenhove H, et al. Multi – residue quantification and screening of emerging organic micropollutants in the Belgian Part of the North Sea by use of speedisk extraction and Q – orbitrap HRMS [J]. Marine Pollution Bulletin, 2019, 142: 350 – 360.
- [12] Diarnanti I K S, Alygizakis N A, Nika M C, et al. Assessment of the chemical pollution status of the Dniester River Basin by wide – scope target and suspect screening using mass spectrometric techniques [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2020, 412 (20): 4893 – 4907.
- [13] Pinasseau L, Wiest L, Fildier A, et al. Use of passive sampling and high resolution mass spectrometry using a suspect screening approach to characterise emerging pollutants in contaminated groundwater and runoff [J]. Science of the Total Environment, 2019, 672: 253 – 263.
- [14] 许惠, 汪贞, 古文, 等. 超高效液相色谱 – 四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱技术非靶向筛查涪陵地区有机污染物 [J]. 生态与农村环境学报, 2020, 36 (3): 406 – 412.
- Xu H, Wang Z, Gu W. Non – target analysis of organic pollutants based on ultra – high performance liquid chromatography – quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry (UPLC – Q Orbitrap HRMS) at Fuling City [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2020, 36 (3): 406 – 412.
- [15] 简秋, 朱光艳. 欧盟农药残留立法管理的制度简介和启示 [J]. 农药科学与管理, 2011, 32 (1): 35 – 38.
- Jian Q, Zhu G Y. Introduction and enlightenment of the EU pesticide residue legislation management system [J]. Pesticide Science and Administration, 2011, 32 (1): 35 – 38.
- [16] 张志恒, 陈丽萍. 欧盟农药 MRL 标准及中国的主要差距 [J]. 世界农业, 2004 (10): 47 – 48.
- Zhang Z H, Chen L P. EU pesticide MRL standards and the main gaps in China [J]. World Agriculture, 2004 (10): 47 – 48.
- [17] Pang G F, Fan C L, Chang Q Y, et al. Screening of 485 pesticide residues in fruits and vegetables by liquid chromatography – quadrupole – time – of – flight mass spectrometry based on TOF accurate mass database and QTOF spectrum library [J]. Journal of AOAC International, 2018, 101 (4): 1156 – 1182.
- [18] Campo J, Masi A, Blasco C, et al. Occurrence and removal efficiency of pesticides in sewage treatment plants of four Mediterranean River basins [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 263: 146 – 157.
- [19] Koeck S M, Villagrasa M, Alda M L D, et al. Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact [J]. Science of the Total Environment, 2013, 458 – 460: 466 – 476.
- [20] Shamsipur M, Yazdanfar N, Ghambarian M. Combination of solid – phase extraction with dispersive liquid – liquid microextraction followed by GC – MS for determination of pesticide residues from water, milk, honey and fruit juice [J]. Food Chemistry, 2016, 204: 289 – 297.
- [21] Caldas S S, Rombaldi C, de Oliveira A J L, et al. Multi – residue method for determination of 58 pesticides, pharmaceuticals and personal care products in water using solvent demulsification dispersive liquid – liquid microextraction combined with liquid chromatography – tandem mass spectrometry [J]. Talanta, 2016, 146: 676 – 688.
- [22] 吴春英, 谷风, 白鹭, 等. 固相萃取 – 超高效液相色谱 – 三重四极杆质谱联用同时测定水中菊酯类农药多残留 [J]. 分析科学学报, 2017, 33 (1): 57 – 62.
- Wu C Y, Gu F, Bai L, et al. Simultaneous determination of pyrethroid pesticides residues in water using solid phase extraction – ultra performance liquid

- chromatography – tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Science*, 2017, 33(1): 57 – 62.
- [23] Wu J, Mei M, Huang X. Fabrication of boron – rich multiple monolithic fibers for the solid – phase microextraction of carbamate pesticide residues in complex samples [J]. *Journal of Separation Science*, 2019, 42(4): 878 – 887.
- [24] Wang F, Li S, Feng H, et al. An enhanced sensitivity and cleanup strategy for the nontargeted screening and targeted determination of pesticides in tea using modified dispersive solid – phase extraction and cold – induced acetonitrile aqueous two – phase systems coupled with liquid chromatography – high resolution mass spectrometry [J]. *Food Chemistry*, 2019, 275: 530 – 538.
- [25] Li J X, Li X Y, Chang Q Y, et al. Screening of 439 pesticide residues in fruits and vegetables by gas chromatography – quadrupole – time – of – flight mass spectrometry based on TOF accurate mass database and Q – TOF spectrum library [J]. *Journal of AOAC International*, 2018, 101(5): 1631 – 1638.
- [26] 曹新悦, 庞国芳, 金铃和, 等. 气相色谱 – 四极杆 – 飞行时间质谱和气相色谱 – 串联质谱对水果、蔬菜中 208 种农药残留筛查确证能力的对比 [J]. *色谱*, 2015, 33(4): 389 – 396.
- Cao X Y, Pang G F, Jin L H, et al. Comparison of the performances of gas chromatography quadrupole time of flight mass spectrometry and gas chromatography – tandem mass spectrometry in rapid screening and confirmation of 208 pesticide residues in fruits and vegetables [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2015, 33(4): 389 – 396.
- [27] Gago – Ferrero P, Krettek A, Fischer S, et al. Suspect screening and regulatory databases: A powerful combination to identify emerging micropollutants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(12): 6881 – 6894.
- [28] Gago – Ferrero P, Schymanski E L, Bletsou A A, et al. Extended suspect and non – target strategies to characterize emerging polar organic contaminants in raw wastewater with LC – HRMS/MS [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(20): 12333 – 12341.
- [29] 朱峰, 于洁, 霍宗利, 等. QuEChERS – 超高效液相色谱 – 四极杆飞行时间质谱法检测青菜中 214 种农药残留 [J]. *中国食品卫生杂志*, 2020, 32(1): 25 – 31.
- Zhu F, Yu J, Huo Z L, et al. Determination of 214 pesticide residues in green vegetables using QuEChERS – ultrahigh performance liquid chromatography coupled with quadrupole time of flight mass spectrometry [J]. *Chinese Journals of Food Hygiene*, 2020, 32(1): 25 – 31.
- [30] Zhang L Q, Zhang X M, Zhang H W, et al. Multiclass and multiresidue screening of veterinary drugs and pesticides in infant formula using quadrupole – orbitrap MS with PRM scan mode [J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2020, 55(3): e4497.
- [31] Wang T, Liigand J, Frandsen H L, et al. Standard substances free quantification makes LC/ESI/MS non – targeted screening of pesticides in cereals comparable between labs [J]. *Food Chemistry*, 2020, 318: 126460.
- [32] Feng C, Xu Q, Qiu X, et al. Comprehensive strategy for analysis of pesticide multi – residues in food by GC – MS/MS and UPLC – Q – orbitrap [J]. *Food Chemistry*, 2020, 320: 126576.
- [33] Wang Y, Gao W, Wang Y, et al. Suspect screening analysis of the occurrence and removal of micropollutants by GC – QTOF × MS during wastewater treatment processes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 376: 153 – 159.
- [34] Fonseca E, Renau P A, Ibanez M, et al. Investigation of pesticides and their transformation products in the Jucar River hydrographical basin (Spain) by wide – scope high – resolution mass spectrometry screening [J]. *Environmental Research*, 2019, 177: 108570.
- [35] Della F A, Wielens B R, Frederigi B S, et al. Comprehensive investigation of pesticides in Brazilian surface water by high resolution mass spectrometry screening and gas chromatography – mass spectrometry quantitative analysis [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 669: 248 – 257.
- [36] Campos – Mañas M C, Plaza B P, Belen M A, et al. Determination of pesticide levels in wastewater from an agro – food industry: Target, suspect and transformation product analysis [J]. *Chemosphere*, 2019, 232: 152 – 163.
- [37] 伍颖仪, 陈中, 张思群, 等. 非靶向快速筛查茶饮料中未知农药残留 [J]. *食品工业科技*, 2019, 40(15): 188 – 195.
- Wu Y Y, Chen Z, Zhang S Q, et al. Non – target rapid screening of unknown pesticide residues in tea beverage [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2019, 40(15): 188 – 195.
- [38] Moschet C, Lew B M, Hasenbein S, et al. LC – and GC – QTOF – MS as complementary tools for a comprehensive micropollutant analysis in aquatic systems [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(3): 1553 – 1561.

- [39] Kaserzon S L, Heffernan A L, Thompson K, et al. Rapid screening and identification of chemical hazards in surface and drinking water using high resolution mass spectrometry and a case - control filter [J]. *Chemosphere*, 2017, 182: 656 - 664.
- [40] Chau H T C, Kadokami K, Ifuku T, et al. Development of a comprehensive screening method for more than 300 organic chemicals in water samples using a combination of solid - phase extraction and liquid chromatography - time - of - flight - mass spectrometry [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24 (34): 26396 - 26409.
- [41] 周秀锦, 陈宇, 杨赛军, 等. 超高效液相色谱 - 四极杆飞行时间质谱法非靶向快速筛查进口粮谷中未知的农药残留 [J]. *色谱*, 2017, 35 (8): 787 - 793.
Zhou X J, Chen Y, Yang S J, et al. Rapid screening of pesticide residues in imported grains by ultra - performance liquid chromatography - quadrupole - time of flight mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2017, 35 (8): 787 - 793.
- [42] Kong L, Kadokami K, Hanh T D, et al. Screening of 1300 organic micro - pollutants in groundwater from Beijing and Tianjin, North China [J]. *Chemosphere*, 2016, 165: 221 - 230.
- [43] Andr C M J, Carmona E, Pico Y. Universal method to determine acidic licit and illicit drugs and personal care products in water by liquid chromatography quadrupole time - of - flight [J]. *Methods*, 2016, 3: 307 - 314.
- [44] Omar T F T, Ahmad A, Aris A Z, et al. Endocrine disrupting compounds (EDCs) in environmental matrices: Review of analytical strategies for pharmaceuticals, estrogenic hormones, and alkylphenol compounds [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2016, 85: 241 - 259.
- [45] 刘慧杰, 张平允, 姜蕾, 等. 液液萃取气相色谱 - ECD 法同时测定饮用水中的 13 种农药 [J]. *净水技术*, 2018, 37 (6): 45 - 48.
Liu H, Zhang P Y, Jiang L, et al. Simultaneous determination of 13 pesticides in drinking water by liquid liquid extraction gas chromatography - ECD method [J]. *Water Purification Technology*, 2018, 37 (6): 45 - 48.
- [46] 罗晓飞, 吴凌, 孙成均, 等. 固相膜萃取 - 气相色谱 - 串联质谱法测定饮用水中 67 种农药残留 [J]. *卫生研究*, 2019, 48 (1): 120 - 128.
Luo X F, Wu L, Sun C J, et al. Determination of 67 pesticides in drinking water by solid phase extraction disk extraction - gas chromatography - tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Hygiene Research*, 2019, 48 (1): 120 - 128.
- [47] 许小茜. 固相膜萃取 - 高效液相色谱法对饮用水中农药残留的检测分析 [J]. *山东工业技术*, 2015 (11): 240 - 241.
Xu X Q. Detection and analysis of pesticide residues in drinking water by solid phase extraction disk extraction - high performance liquid chromatography [J]. *Shandong Industrial Technology*, 2015 (11): 240 - 241.
- [48] 王雷, 张艳霞. 分散液液微萃取 - 气相色谱法快速测定水中十五种有机磷类农残 [J]. *能源环境保护*, 2016, 30 (2): 58 - 61.
Wang L, Zhang Y X. An analysis of fifteen organophosphorus pesticide residues in water samples by dispersive liquid - liquid microextraction coupled with gas chromatography [J]. *Energy Environmental Protection*, 2016, 30 (2): 58 - 61.
- [49] Albishri H M, Aldawsari N A M, Abd E D. Ultrasound - assisted temperature - controlled ionic liquid dispersive liquid - phase microextraction combined with reversed - phase liquid chromatography for determination of organophosphorus pesticides in water samples [J]. *Electrophoresis*, 2016, 37 (19): 2462 - 2469.
- [50] 于佩, 甘志永, 徐蕾. 固相微萃取 - 气相色谱 - 三重四极杆质谱法同时测定饮用水中 8 种有机氯 [J]. *环境科技*, 2020, 33 (1): 70 - 73.
Yu P, Gan Z Y, Xu L. Simultaneous determination of 8 kinds of OCPs in water by automated solid - phase microextraction coupled with gas chromatography - triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Environmental Science and Technology*, 2020, 33 (1): 70 - 73.
- [51] 王国强, 张婷, 孙桂进, 等. 分散固相萃取净化 - GPC - GC/MS 快速分析鱼塘水中 21 种农药 [J]. *中国刑警学院学报*, 2016 (3): 74 - 76.
Wang G Q, Zhang T, Sun G J, et al. Dispersive solid phase extraction purification - GPC - GC/MS rapid analysis of 21 pesticides in fish pond water [J]. *Journal of Criminal Investigation Police University of China*, 2016 (3): 74 - 76.
- [52] Aladaghlo Z, Fakhari A R, Alvaioon S I, et al. A mesoporous nanosorbent composed of silica, graphene, and palladium (II) for ultrasound - assisted dispersive solid - phase extraction of organophosphorus pesticides prior to their quantitation by ion mobility spectrometry [J]. *Microchimica Acta*, 2020, 187 (4): 209.
- [53] Akbarzade S, Chamsaz M, Rounaghi G H, et al. Zero valent Fe - reduced graphene oxide quantum dots as a novel magnetic dispersive solid phase microextraction sorbent for extraction of organophosphorus pesticides in

- real water and fruit juice samples prior to analysis by gas chromatography – mass spectrometry [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2018, 410(2): 429 – 439.
- [54] 邵阳, 杨国胜, 韩深, 等. 加速溶剂萃取 – 硅胶萃取净化 – 气相色谱/质谱法检测地表水中有机氯农药和多氯联苯 [J]. *分析化学*, 2016, 44(5): 698 – 706.
- Shao Y, Yang G S, Han S, et al. Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in surface water using accelerate solvent extraction coupling with gas chromatography – mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2016, 44(5): 698 – 706.
- [55] Aparicio I, Martin J, Luis S J, et al. Stir bar sorptive extraction and liquid chromatography – tandem mass spectrometry determination of polar and non – polar emerging and priority pollutants in environmental waters [J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1500: 43 – 52.
- [56] 陈峰, 张宝锋, 何平, 等. 液液萃取 – 程序升温大体积进样 – 气相色谱串联质谱法测定地表水中 25 种痕量有机氯农药 [J]. *分析实验室*, 2020, 39(8): 969 – 973.
- Chen F, Zhang B F, He P, et al. Trace analysis of 25 organochlorine pesticides in surface water by liquid liquid extraction – programmed temperature vaporization and large volume injection gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2020, 39(8): 969 – 973.
- [57] Murrell K, Dorman F. A suspect screening analysis for contaminants of emerging concern in municipal wastewater and surface water using liquid – liquid extraction and stir bar sorptive extraction [J]. *Analytical Methods*, 2020, 12(36): 4487 – 4495.
- [58] 白雪媛. 地下水中 82 种农药测试方法开发与应用 [D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2017.
- Bai X Y. Development and application for test method of 82 kinds of pesticides in groundwater [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2017.
- [59] Amini N, Shariatgorji M, Crescenzi C, et al. Screening and quantification of pesticides in water using a dual – function graphitized carbon black disk [J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(1): 290 – 296.
- [60] 张洋阳, 邵娟, 杨存满, 等. 顶空 – 固相微萃取 – 气相色谱三重四极杆质谱联用测定水中有机氯农药和氯苯类化合物 [J]. *四川环境*, 2020, 39(2): 111 – 119.
- Zhang Y Y, Shao J, Yang C M, et al. GC/MS/MS determination of organochlorine pesticides and chlorobenzene in water by headspace solid phase micro – extraction and gas chromatography – triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Sichuan Environment*, 2020, 39(2): 111 – 119.
- [61] Bade R, Rousis N I, Bijlsma L, et al. Screening of pharmaceuticals and illicit drugs in wastewater and surface waters of Spain and Italy by high resolution mass spectrometry using UHPLC – QTOF MS and LC – LTQ – Orbitrap MS [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2015, 407(30): 8979 – 8988.
- [62] Casado J, Brigden K, Santillo D, et al. Screening of pesticides and veterinary drugs in small streams in the European Union by liquid chromatography high resolution mass spectrometry [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 670: 1204 – 1225.
- [63] Gao L, Qin D, Huang X, et al. Determination of pesticides and pharmaceuticals from fish cultivation water by parallel solid – phase extraction (SPE) and liquid chromatography – quadrupole time – of – flight mass spectrometry (LC – QTOF – MS) [J]. *Analytical Letters*, 2019, 52(6): 1 – 15.
- [64] Vikrant K, Tsang D C W, Raza N, et al. Potential utility of metal – organic framework – based platform for sensing pesticides [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(10): 8797 – 8817.
- [65] Chun S L, Chun X S, Jia Y T, et al. Highly stable aluminum – based metal – organic frameworks as biosensing platforms for assessment of food safety [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2017, 91: 804 – 810.
- [66] Ma J, Yao Z, Hou L, et al. Metal organic frameworks (MOFs) for magnetic solid – phase extraction of pyrazole/pyrrole pesticides in environmental water samples followed by HPLC – DAD determination [J]. *Talanta*, 2016, 161: 686 – 692.
- [67] Ren J, Ledwaba M, Musyoka N, et al. Structural defects in metal – organic frameworks (MOFs): Formation, detection and control towards practices of interests [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2017, 349: 169 – 197.
- [68] Bulguruoglu A E, Yilmaz B, Chormey D S, et al. Simultaneous determination of estrone and selected pesticides in water medium by GC – MS after multivariate optimization of microextraction strategy [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2018, 190(4): 252.
- [69] Chullasat K, Huang Z, Bunkoed O, et al. Bubble – in – drop microextraction of carbamate pesticides followed by gas chromatography – mass spectrometric analysis [J]. *Microchemical Journal*, 2020, 155: 104666.
- [70] 黄伟华, 胡美华. 全自动固相萃取 – 气质联用法测定水中 14 种农药残留 [J]. *现代预防医学*, 2015, 42(21): 3965 – 3968.
- Hang W H, Hu M H. Simultaneous determination of 14 pesticides in water by automatic solid – phase extraction – gas chromatography – mass spectrometry [J]. *Modern Preventive Medicine*, 2015, 42(21): 3965 – 3968.
- [71] Cacho J I, Campillo N, Vinas P, et al. *In situ* ionic liquid dispersive liquid – liquid microextraction coupled to gas

- chromatography - mass spectrometry for the determination of organophosphorus pesticides[J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1559:95 - 101.
- [72] 单晓梅. MS/MS原理及GC/MS/MS技术在农残检测中应用[J]. *安徽预防医学杂志*, 2008, 14(6): 425 - 428.
- Shan X M. MS/MS principle and application of GC/MS/MS technology in pesticide residue detection[J]. *Anhui Journal of Preventive Medicine*, 2008, 14(6): 425 - 428.
- [73] 王乙震, 孟宪智, 罗阳, 等. SPE - GC/MS/MS测定地表水中有机磷农药[J]. *环境科学与技术*, 2016, 39(8): 94 - 98.
- Wang Y Z, Meng X Z, Luo Y. Determination of organophosphorus pesticides in surface water by SPE - GC/MS/MS[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 39(8): 94 - 98.
- [74] Issa M M, Taha S, El M A M, et al. Acetonitrile - ethyl acetate based method for the residue analysis of 373 pesticides in beeswax using LC - MS/MS and GC - MS/MS[J]. *Journal of Chromatography B*, 2020, 1145: 122106.
- [75] Masi A, Blasco C, Pic Y. Last trends in pesticide residue determination by liquid chromatography - mass spectrometry[J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2014, 2: 11 - 24.
- [76] 杨敏娜, 高翔云, 汤志云. UPLC - 串联质谱法快速测定地表水中多种农药残留[J]. *环境监测管理与技术*, 2019, 31(1): 54 - 57.
- Yang M N, Gao X Y, Tang Z Y. Rapid determination of pesticide residues in surface water by ultra performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry[J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2019, 31(1): 54 - 57.
- [77] Hernandez F, Sancho J V, Pozo O, et al. Rapid direct determination of pesticides and metabolites in environmental water samples at sub - $\mu\text{g/L}$ level by on - line solid - phase extraction - liquid chromatography - electrospray tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, 939(1): 1 - 11.
- [78] Hern N F, Pozo Ó J, Sancho J V, et al. Strategies for quantification and confirmation of multi - class polar pesticides and transformation products in water by LC - MS² using triple quadrupole and hybrid quadrupole time - of - flight analyzers[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2005, 24(7): 596 - 612.
- [79] Richardson S D. Environmental mass spectrometry: Emerging contaminants and current issues[J]. *Analytical Chemistry*, 2004, 76(12): 3337 - 3364.
- [80] Almeida M B, Madeira T B, Watanabe L S, et al. Pesticide determination in water samples from a rural area by multi - target method applying liquid chromatography - tandem mass spectrometry[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2019, 30(8): 1657 - 1666.
- [81] Amelin V G, Bolshakov D S, Andorlov A M. Screening and determination of pesticides from various classes in natural water without sample preparation by ultra HPLC - high - resolution quadrupole time - of - flight mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 73(3): 257 - 265.
- [82] Arsand J B, Hoff R B, Jank L, et al. Wide - scope determination of pharmaceuticals and pesticides in water samples: Qualitative and confirmatory screening method using LC - qTOF - MS[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2018, 229(12): 1 - 20.
- [83] Mart P A B, Plaza B P, Garc G E, et al. Determination of organic microcontaminants in agricultural soils irrigated with reclaimed wastewater: Target and suspect approaches[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1030: 115 - 124.
- [84] 王勇为. 确证定量分析新工具——ThermoScientific Q Exactive 台式四极杆 - 轨道阱高分辨质谱仪[J]. *现代科学仪器*, 2011(5): 138 - 140.
- Wang Y W. Confirmation of a new tool for quantitative analysis—ThermoScientific Q Exactive benchtop quadrupole - orbitrap high resolution mass spectrometer[J]. *Modern Scientific Instruments*, 2011(5): 138 - 140.
- [85] Gosetti F, Mazzucco E, Gennaro M C, et al. Contaminants in water: Non - target UHPLC/MS analysis[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2016, 14(1): 51 - 65.
- [86] 孟志娟, 孙文毅, 赵丽敏, 等. 气相色谱 - 静电场轨道阱高分辨质谱快速筛查农产品中 70 种农药残留[J]. *分析化学*, 2019, 47(8): 1227 - 1243.
- Meng Z J, Sun W Y, Zhao L M, et al. Gas chromatography - electrostatic field orbitrap high - resolution mass spectrometry for rapid screening of 70 pesticide residues in agricultural products[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 47(8): 1227 - 1243.
- [87] Cotton J, Leroux F, Broudin S, et al. Development and validation of a multiresidue method for the analysis of more than 500 pesticides and drugs in water based on on - line and liquid chromatography coupled to high resolution mass spectrometry[J]. *Water Research*, 2016, 104: 20 - 27.
- [88] Ieda T, Hashimoto S, Isobe T, et al. Evaluation of a data - processing method for target and non - target screening using comprehensive two - dimensional gas chromatography coupled with high - resolution time - of - flight mass spectrometry for environmental samples[J]. *Talanta*, 2019, 194: 461 - 468.
- [89] 郭冬冬, 杨方, 李捷, 等. 气相色谱 - 四极杆/飞行时间质谱法快速筛查茶叶中 350 种农药残留[J]. *分析实验室*, 2019, 38(10): 1177 - 1188.
- Guo D D, Yang F, Li J, et al. Rapid screening of 350 pesticide residues in tea by gas chromatography coupled with quadrupole time - of - flight mass spectrometry[J].

Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2019, 38 (10): 1177 - 1188.

[90] 云莉芬. 液相色谱串联高分辨质谱筛查鉴定未知卤代有机物的策略及应用研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2018.

Yun L F. Strategy for the screening and identification of unknown halogenated organic compounds based on liquid

chromatography tandem high resolution mass spectrometry and the application [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2018.

[91] Lu D, Zhang S, Wang D, et al. Identification of flurochloridone metabolites in rat urine using liquid chromatography/high resolution mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2016, 1445: 80 - 92.

A Review of Pesticide Pollution Analysis Techniques for Environmental Water Samples

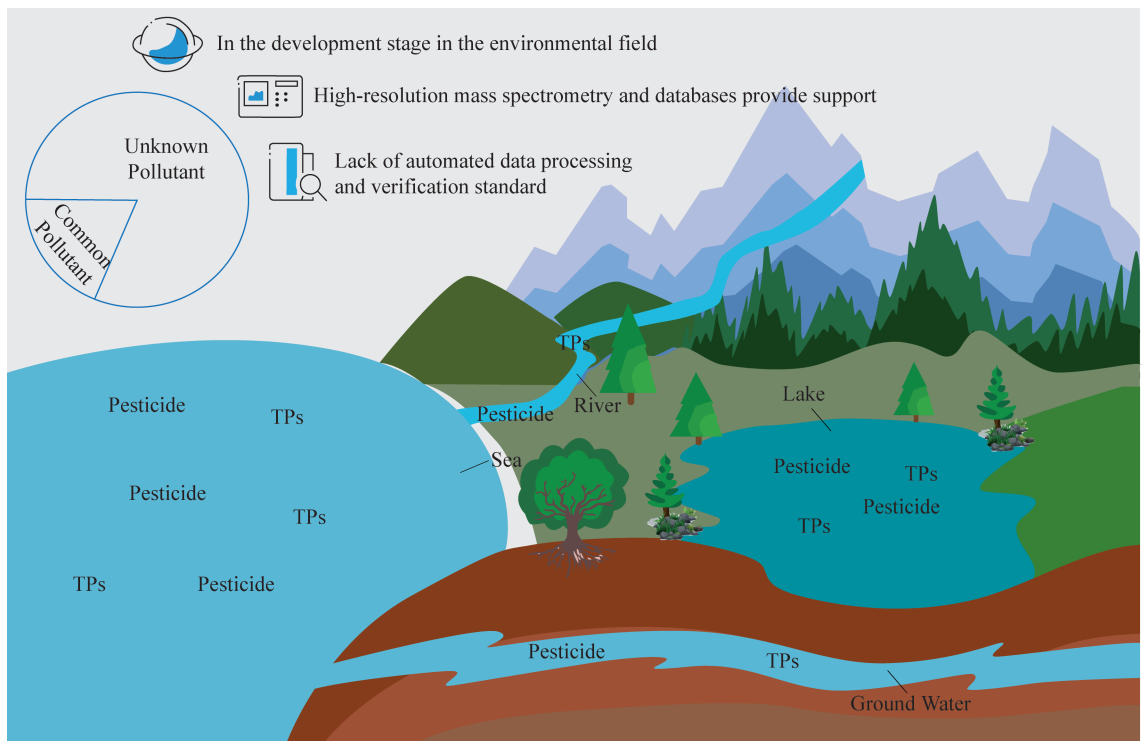
GUO Jie¹, ZHANG Yan¹, HU Zhen-guo², LIU Fei^{1*}

(1. Beijing Key Laboratory of Water Resources and Environmental Engineering, School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;

2. SINOPEC Petroleum Engineering Geophysics Co., LTD, Beijing 100029, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The targeted screening method based on solid phase extraction - high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry is widely used in the field of environmental pesticide detection.
- (2) Non - targeted screening of pesticides is still in the development stage in the environmental field, and high - resolution mass spectrometry and mass spectrometry databases provide support for non - targeted screening technologies.
- (3) The combination of multiple preparation technologies and efficient and automated data processing technologies is the development trend of non - targeted screening methods for pesticides in environmental water samples in the future.



ABSTRACT

BACKGROUND: With the advancement of agricultural intensification and urbanization, pesticide residues in a large numbers of water environments in the world have exceeded the prescribed limit. The issue of pesticide pollution in the water environment has received extensive attention from all sectors of society. As the largest pesticide producer and user country in the world, the amount of pesticide residues in the water environment in China is much higher than other developed countries. Available studies have detected 19 pesticides in seven typical river basins in China (the Yangtze River, Taihu Lake, Yellow River, Songhua River, Heilongjiang, Grand Canal and Dongjiang), with an average concentration ranging from 0.02 to 332.75ng/L. Pesticides and their transformation products pose potential threats to the ecological environment and human health. Research on pesticide residues in the water environment is an indispensable part of water quality assessment. However, targeted screening is difficult to detect unknown pesticides and their transformation products. Therefore, the non-targeted screening of pesticide residues and their transformation products in the environment needs to be improved.

OBJECTIVES: To understand the pesticide pollution analysis techniques for environmental water samples.

METHODS: According to the analysis process of non-targeted screening of pesticide components, the targeted and non-targeted screening methods for pesticide residues in water quality samples in the past 5 years were reviewed, and the regulations and standards for pesticide residue limits and non-targeted screening of pesticides in water quality were summarized. The research progress of pesticide residue analysis methods in water environment in recent years was summarized.

RESULTS: The characteristics of liquid-liquid extraction (LLE), solid-phase extraction (SPE), solid-phase microextraction (SPME) and other pre-treatment methods were reviewed. Among them, solid-phase extraction was the main pre-treatment method for non-targeted pesticide screening and had good applications prospects. The development trend of analytical instruments from chromatography to chromatography mass spectrometry was discussed, and the production of a variety of high-resolution mass spectrometry provided multi-level analysis requirements for non-targeted pesticide screening. Finally, the guidelines, mass spectrometry database and various identification methods related to pesticide screening confirmation in recent years were summarized, and the development trend of pesticide pollution analysis technology in the water environment was prospected.

CONCLUSIONS: High resolution mass spectrometry technology poses a challenge to the sample pretreatment and purification process. The combination of multiple technologies in the water sample pretreatment process is the future development trend. Research on non-targeted pesticide screening based on high-resolution mass spectrometry is widely studied in the field of food testing although it has low priority in the environmental field. Relevant organizations at home and abroad have not yet issued relevant standards for screening and confirmation of unknown substances. Currently, the confirmation of unknown screening requires manual data analysis, which cannot be fully automated.

KEY WORDS: high resolution mass spectrometry; non-targeted screening; pesticide; database