

◆ 环境与残留 ◆

高效液相色谱-串联质谱检测小麦中噻虫胺残留量

冯义志,潘金菊,齐晓雪,韩济峰,金杰,梁林,刘伟*

(山东省农药科学研究院 山东省化学农药重点实验室 济南 250033)

摘要:建立了高效液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS)快速检测小麦及其秸秆中噻虫胺残留。样品经乙腈提取, C₁₈吸附剂净化, 多反应监测模式检测, 基质匹配标准品外标法定量。当质量浓度为0.01~1 mg/L时, 噻虫胺在基质中的质量浓度与峰面积呈良好的线性关系, 相关系数为0.999 3~0.999 9。在0.02~1 mg/kg添加水平下, 噻虫胺在小麦、最终秸秆和青秸秆中的平均回收率为87%~105%, 相对标准偏差为2%~18%。噻虫胺在小麦中的定量限为0.02 mg/kg。该方法简便、快速、准确, 可用于小麦中噻虫胺的残留检测。

关键词:噻虫胺; 小麦; 残留; 检测; 高效液相色谱-串联质谱法

中图分类号:TQ 450.2+63 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2019.01.008

Analysis of Clothianidin Residue in Wheat by HPLC-MS/MS

Feng Yi-zhi, Pan Jin-ju, Qi Xiao-xue, Han Ji-feng, Jin Jie, Liang Lin, Liu Wei*

(Key Laboratory for Chemical Pesticide of Shandong Province, Shandong Academy of Pesticide Sciences, Jinan 250033, China)

Abstract: A method for the determination of clothianidin residues in wheat and straw was established by HPLC-MS/MS. The samples were extracted with acetonitrile and purified with C₁₈. The clothianidin residues were quantified by the external standard method using the matched standard solution to compensate for matrix effect. The results indicated that the calibration curves of clothianidin were linear in the range of 0.01-1 mg/L with the correlation coefficients of 0.999 3-0.999 9. When the addition level ranged from 0.02 to 1 mg/kg, the average recoveries of clothianidin in wheat, straw and green straw were 87%-105%, and the relative standard deviations were 2%-18%. The limits of quantitation (LOQ) were all 0.02 mg/kg. This method was simple, rapid and accurate, and could be adapted for the confirmation of clothianidin residues in wheat samples.

Key words: clothianidin; wheat; residue; determination; HPLC-MS/MS

噻虫胺化学名称为(*E*)-1-(2-氯-1,3-噻唑-5-基甲基)-3-甲基-2-硝基胍。其为新烟碱类杀虫剂, 具有内吸性, 主要用于水稻、玉米、油菜等, 有效防治半翅目、鞘翅目和某些鳞翅目害虫^[1-2]。目前, 我国已有多家农药企业获得噻虫胺登记, 涉及作物主要有水稻、小麦和番茄等^[3]。鉴于噻虫胺对蜜蜂的高毒性, 以及可能引起哺乳动物神经行为的变化^[4], 我国已制定了噻虫胺在稻谷、蔬菜等多种作物中的最大残

留限量^[5]。虽然噻虫胺在小麦上已有登记, 但有关噻虫胺在小麦中的残留分析方法尚未见报道。

本文采用改进的QuEChERS方法提取净化小麦样品, 采用高效液相色谱-电喷雾串联四极杆质谱快速检测小麦各基质中噻虫胺的残留。该方法具有较好的特异性, 且操作简便, 分析时间短, 灵敏度高, 定性定量准确, 可用于大量小麦样品中噻虫胺残留的快速检测。

收稿日期: 2018-08-24

基金项目: 山东省农业科学院农业科技创新工程(CXGC2018E19)

作者简介: 冯义志, 男, 山东省潍坊市人, 工程师, 主要从事农药残留分析工作。E-mail: 1984fengyizhi@163.com

通讯作者: 刘伟, 女, 济南市人, 研究员, 主要从事农药残留分析工作。E-mail: liuwvhx1988@163.com

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

高效液相色谱质谱联用仪(Agilent 1290 - 6460) Agilent公司;九阳料理机(JYL-C020E)九阳股份有限公司;电子天平(JA21002)上海精密科学仪器有限公司;台式通风离心机(Sorvall ST16)赛默飞世尔科技有限公司。

氯化钠(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;乙腈(色谱纯)Fisher化学公司; C_{18} 填料(40~60 μm)天津博纳艾杰尔科技有限公司;噻虫胺标准品(97%)购自德国Dr. Ehrenstorfer公司。

1.2 样品前处理方法

准确称取捣碎样品5.0 g(秸秆2.0 g)于50 mL具塞离心管中,加入5 mL超纯水(秸秆样品加10 mL)和10 mL乙腈,涡旋2 min。加入4 g氯化钠,剧烈振荡1 min,4 000 r/min离心5 min。取1 mL上层清液至加有50 mg C_{18} 填料的2 mL离心管中,涡旋1 min,取上清液过0.22 μm 微孔滤膜,待测。

1.3 色谱条件

色谱柱:Eclipse Plus C_{18} RRHD(50 mm \times 2.1 mm, 1.8 μm);柱温:室温;流动相:0.1%甲酸水溶液+乙腈(体积比30:70);流速:0.3 mL/min;毛细管电压:4 kV;干燥气温度:300 $^{\circ}\text{C}$;干燥气流量:11 L/min;雾化气压力:0.1 MPa;反应气: N_2 ;采集方式:多反应监测模式;定量离子对(m/z):250.00/169.00;定性离子对(m/z):250.00/132.00;驻留时间:100 ms;碰撞能量(CE):15 eV。

1.4 标准曲线制作

将质量浓度1 000 mg/L的标样储备溶液,分别用乙腈、麦粒空白基质、最终秸秆和青秸秆空白基质稀释配制成1、0.5、0.1、0.05、0.01 mg/L标样溶液,在1.3色谱条件下进行测定。每个质量浓度重复3次。以标样工作溶液的质量浓度为横坐标,对应色谱峰面积为纵坐标作图。

1.5 添加回收率测定

在空白麦粒中添加质量分数为0.02、0.1、0.5 mg/kg的噻虫胺标准品,在最终秸秆和青秸秆中添加质量分数为0.05、0.2、1 mg/kg的噻虫胺标准品,每个浓度5次平行,测定回收率及相对标准偏差。

2 结果与分析

2.1 噻虫胺仪器条件的确定

电喷雾电离(ESI)方式对10 mg/L噻虫胺标样溶

液进行全扫描(m/z 50~300)在正离子采集模式下获得其[M+1]峰(m/z 250.00)为母离子(图1~图2)。试验中对碰撞电压等参数进行了详细研究,发现25 eV时169.00(m/z)和132.00(m/z)响应值较大,最后选择定量离子对为250.00/169.00(m/z),定性离子对为250.00/132.00(m/z)。

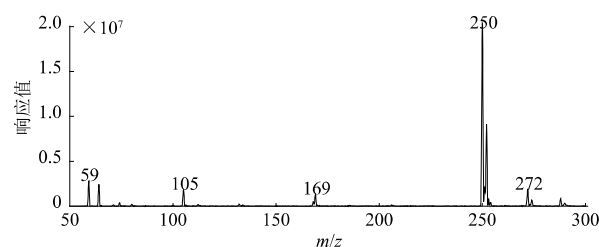


图1 噻虫胺全扫描质谱图

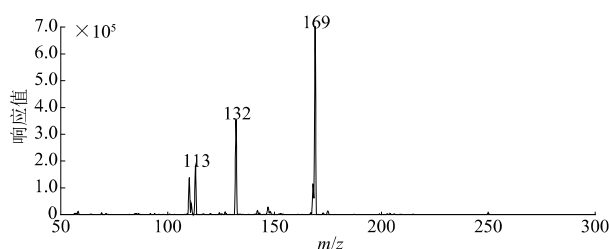


图2 噻虫胺二级质谱图

2.2 提取方法选择

本试验采用QuEChERS方法对噻虫胺进行了提取净化。但由于QuEChERS方法适用于含水量较高的水果、蔬菜等样品,且样品量和提取剂的体积比多采用1:1^[6]。本试验考虑到小麦样品含水量较低,故在样品中加入5 mL去离子水,并用体积相当于2倍样品量的提取剂进行提取,回收率和相对标准偏差均能得到满意的结果。

2.3 方法线性范围及基质效应

质量浓度为0.01~1 mg/L时,噻虫胺在乙腈、麦粒空白基质溶液、最终秸秆和青秸秆空白基质溶液中的定量离子峰面积与进样质量浓度间均呈良好的线性关系,相关系数为0.999 3~0.999 9(见表1)。

表1 噻虫胺的线性方程、相关系数、斜率比和定量限

基质	线性方程	相关系数	斜率比	定量限/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
乙腈	$y=2\ 896.50x-4\ 908.2$	0.999 9		0.02
麦粒	$y=1\ 003.8x+1.475\ 3$	0.999 9	0.35	0.02
秸秆	$y=641.38x-1.471\ 3$	0.999 7	0.22	0.02
青秸秆	$y=583.06x-1.377\ 1$	0.999 3	0.20	0.02

采用基质标准曲线斜率和溶剂标准曲线斜率之比(k)来评价基质效应。当 $k>1.1$ 时,表现出基质增强效应; $k<0.9$,呈基质减弱效应;而当 k 为0.9~

1.1时表现出基质效应不明显^[7]。本研究中噻虫胺在小麦和秸秆中均存在不同程度的基质效应。小麦各基质有显著减弱效应。为保证方法的通用性和适用性,本研究采用基质匹配标准溶液校正消除基质效应影响。

2.4 噻虫胺的添加回收率和精密度

添加不同质量分数的噻虫胺于空白基质中,进行添加回收试验,结果见表2。噻虫胺在3种小麦基质中平均回收率为87%~105%,相对标准偏差(RSD)为2%~18%。典型谱图见图3~图6。

表2 噻虫胺在基质中的添加回收率及相对标准偏差

基质	添加水平/ (mg·kg ⁻¹)	添加回收率/%					平均回 收率/%	RSD/ %
		1	2	3	4	5		
麦粒	0.02	107	104	95	102	117	105	8
	0.10	100	108	98	99	97	100	4
	0.50	98	96	99	99	96	98	2
秸秆	0.05	103	99	119	73	85	96	18
	0.20	92	81	87	83	93	87	6
	1.00	105	107	101	100	98	102	4
青秸秆	0.05	110	93	106	97	111	103	8
	0.20	89	92	88	83	94	89	5
	1.00	103	101	106	97	96	101	4

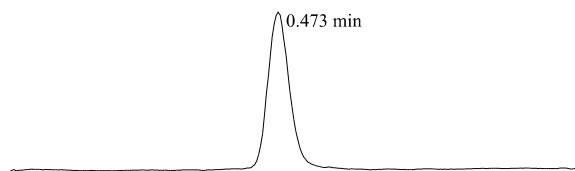


图3 噻虫胺溶剂标样色谱图(0.01 mg/L)

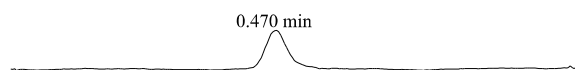


图4 噻虫胺小麦基质标样色谱图(0.01 mg/kg)

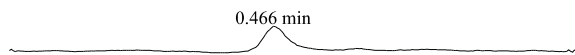


图5 噻虫胺最终秸秆基质标样色谱图(0.01 mg/kg)

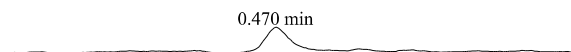


图6 噻虫胺青秸秆基质标样色谱图(0.01 mg/kg)

3 结论

本研究应用QuEChERS前处理方法,建立了高效液相色谱-串联质谱快速检测小麦和小麦秸秆样品中噻虫胺残留量的分析方法。该方法简单快速、准确可靠,可满足农药残留分析要求,适用于大量样品的快速检测。

参考文献

- [1] 李贤贤, 马晓丹, 薛明, 等. 噻虫胺等药剂对韭菜迟眼蕈蚊的致毒效应[J]. 植物保护学报, 2014, 41 (2): 225-229.
- [2] 管欢, 黄慧俐, 行艳景, 等. 噻虫胺在甘蔗和土壤中的残留分析及消解动态[J]. 现代农药, 2015, 14 (2): 42-45.
- [3] 中国农药信息网. 农药登记数据 [EB/OL]. [2018-08-09]. <http://www.chinapesticide.org.cn/hysj/index.jhtml>.
- [4] Oliveira I M, Nunes B V F, Barbosa D R, et al. Effects of the Neonicotinoids Thiametoxam and Clothianidin on *in Vivo* Dopamine Release in Rat Striatum [J]. Toxicol Lett, 2010, 192 (3): 294-297.
- [5] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 中华人民共和国农业部, 国家食品药品监督管理局. GB 2763—2016 国家食品安全标准 食品中农药最大残留限量 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [6] Anastassiades M, Lehotay S J, Štajnbaher D, et al. Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and "Dispersive Solid-Phase Extraction" for the Determination of Pesticide Residues in Produce [J]. J AOAC Int, 2003, 86 (2): 412-431.
- [7] Liu X G, Xu J, Li Y B, et al. Rapid Residue Analysis of Four Triazolopyrimidine Herbicides in Soil, Water, and Wheat by Ultra-Performance Liquid Chromatography Coupled to Tandem Mass Spectrometry [J]. Anal Bioanal Chem, 2011, 399 (7): 2539-2547.

(责任编辑:陈晨)

巴斯夫除草剂 Basta 将在韩国生产销售

巴斯夫与韩国公司NongHyup Chemical和Sungbo Chemicals就非选择性除草剂Basta(草铵膦)达成了独家分销和商标许可协议。这两家公司将在韩国生产并销售除草剂Basta。

巴斯夫将提供其在德国工厂生产的原药,两公司按照本地使用规格加工成制剂产品,并以商品名Basta销售。首批产品将于2018年12月底上市。

巴斯夫韩国业务区域经理Jin-Woo Lee介绍说,他们很高兴与两家领先企业长期合作,为了解和信任他们的种植者提供高品质产品。

为满足收购孟山都监管要求,除草剂Basta被拜耳剥离,2018年8月由巴斯夫收购。

(陈晨译自《AGROW》)