

◆ 环境与残留 ◆

HPLC-MS/MS 技术检测稻田土、水中 阿维菌素等 5 种农药

黄兰淇¹, 张正炜¹, 陈 秀¹, 尹 军^{2*}

(1. 上海市农业技术推广服务中心, 上海 201103 2. 上海市浦东新区农技推广中心, 上海 201201)

摘要:建立了稻田土和水中阿维菌素等5种农药残留的高效液相色谱-串联质谱检测方法。稻田土采用乙腈振荡提取, 稻田水采用二氯甲烷液液萃取, 无需净化, 直接过膜后检测。结果表明: 阿维菌素、氯虫苯甲酰胺、噻嗪酮、啞菌酯、茚虫威在0.005~1.0 mg/L质量浓度范围内线性关系良好, 相关系数>0.99; 稻田土和水中5种农药回收率范围分别为82.89%~118.12%、87.55%~110.69%; 变异系数范围分别为0.95%~7.36%、1.12%~9.37%。该方法操作简单, 快速准确, 满足农药残留分析的要求。

关键词: 稻田土; 稻田水; 残留检测; HPLC-MS/MS; 阿维菌素; 氯虫苯甲酰胺; 噻嗪酮; 啞菌酯; 茚虫威

中图分类号: TQ 450.2+63 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2018.01.013

Determination of Five Pesticides Including Abamectin in Paddy Soil and Water by HPLC-MS/MS

HUANG Lan-qi¹, ZHANG Zheng-wei¹, CHEN Xiu¹, YIN Jun^{2*}

(1. Shanghai Agriculture Technology Extension & Service Center, Shanghai 201103, China; 2. Agricultural Technology Extension Center of Pudong New District of Shanghai, Shanghai 201201, China)

Abstract: A method was established for the residue determination of five pesticides including abamectin in paddy soil and water by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). The five pesticides in paddy soil were extracted with acetonitrile by mechanical shaking, the pesticides in paddy water were extracted with dichloromethane by liquid-liquid extraction. The results showed that the correlation coefficients of abamectin, chlorantraniliprole, buprofezin, azoxystrobin, indoxacarb were more than 0.99 in the concentration of 0.005-1.0 mg/L. The average recoveries of the five pesticides in paddy soil and water were 82.89%-118.12%, 87.55%-110.69%. The variation coefficients were 0.95%-7.36%, 1.12%-9.37%. The method was easy, fast and accurate.

Key words: paddy soil; paddy water; residual detection; HPLC-MS/MS; abamectin; chlorantraniliprole; buprofezin; azoxystrobin; indoxacarb

我国是水稻生产大国, 常年水稻种植面积约为3 000万hm²[1]。水稻上已登记的常用农药有效成分有阿维菌素、氯虫苯甲酰胺、啞菌酯、噻嗪酮、茚虫威等5种农药单剂或复配制剂可有效防治稻纵卷叶螟、二化螟、飞虱、稻瘟病等病虫害。我国农药使用量大, 其中大部分农药最终进入土壤环境, 土壤环

境污染严重。随着人们环境保护意识的逐渐增强, 土壤和水环境的安全越来越受到重视。因此, 有必要针对稻田土和水建立多残留检测方法。

上述5种农药的主要检测方法有液相色谱、气相色谱、液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)检测方法[2-10]。王思威等[2]采用甲醇提取稻田土中氯虫苯甲

收稿日期: 2017-09-21

基金项目: 沪农青字[(2016)第4-3号]

作者简介: 黄兰淇(1987—), 女, 黑龙江省伊春市人, 硕士, 农艺师, 主要从事农药残留分析研究。E-mail: huanglanqi0208@126.com

通讯作者: 尹军(1976—), 男, 上海市人, 农艺师, 主要从事农药残留分析工作。Tel: 021-64052865

酰胺,经弗罗里硅土固相萃取净化,液相色谱串联质谱测定。谢惠等^[3]分别用二氯甲烷和丙酮提取稻田水、土中嘧菌酯,气相色谱测定。何红梅等^[4]分别采用乙腈振荡提取和乙酸乙酯液液分配提取稻田土和水中阿维菌素,经C₁₈固相萃取小柱净化后,UPLC-MS/MS检测。目前未见高效液相色谱-串联质谱法同时检测稻田土和水中上述5种农药的报道。本文中稻田土采用乙腈振荡提取1 h,离心过膜后直接进样;稻田水采用二氯甲烷萃取,甲醇定容后直接过膜进样。对比文献[2-4],本方法缩减了样品净化步骤,且减少了大量溶剂的使用,节省了分析时间和成本。

本文旨在高效液相色谱-串联质谱技术基础上,建立一种科学、快速、简便的残留检测方法,同时满足定性和定量的要求,为合理规范用药提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 仪器设备与试剂

Agilent 6460三重四级杆液相色谱-质谱联用仪,美国Agilent公司;SHA-C恒温振荡器,常州国华电器有限公司。阿维菌素标样、氯虫苯甲酰胺标样、嘧菌酯标样、噻嗪酮标样、茚虫威标样(99%),由上海市农药研究所提供;乙腈、甲醇(色谱纯)。

1.2 实验方法

1.2.1 液相色谱条件

色谱柱:Poroshell 120 EC-C₁₈(3.0 mm × 100 mm 2.7 μm);柱温:30℃;进样体积:2.0 μL;流动相:A相为0.1%甲酸水溶液,B相为甲醇;流速:0.4 mL/min。梯度洗脱程序:0~1 min,5%B;1~5 min,5%~50%B;5~10 min,50%~95%B;10~15 min,95%B。

1.2.2 质谱条件

质谱条件:可加热的ESI源,多反应监测模式(MRM),正离子扫描,进样体积:2 μL;干燥气温度:300℃;干燥气流量:7 mL/min;雾化气压力:0.28 MPa;鞘气温度:350℃;鞘气流量:11 mL/min;其他质谱参数见表1。

1.2.3 样品前处理

称取10 g土壤样品至100 mL锥形瓶中,加入20 mL乙腈,在恒温振荡器上振荡1 h,转入离心管中离心3 min后静置,制成待测液。

准确量取稻田水50 mL,分别用30 mL、10 mL、

10 mL二氯甲烷萃取3次。分出下层有机相,置于旋转蒸发仪浓缩近干,甲醇定容至5 mL,制成待测液。

上述待测液无需净化,吸取2 mL直接过0.22 μm滤膜后于进样小瓶保存,待测。

表1 质谱检测参数表

名称	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞 电压/V	碰撞 能量/V	扫描 模式
阿维菌素	895.4	751.5*	200	42	+
		449.2	200	54	+
氯虫苯甲酰胺	484.0	453.0*	120	17	+
		286.0	120	23	+
嘧菌酯	404.1	372.0*	120	10	+
		344.0	120	15	+
噻嗪酮	306.2	201.1*	120	15	+
		116.1	120	10	+
茚虫威	528.0	249.0*	120	15	+
		218.0	120	20	+

注:表中加*数据为定量离子。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线绘制

准确称取阿维菌素等5种农药标样10 mg(精确至0.01 mg),用甲醇溶解并定容至10 mL,配制成质量浓度1 000 mg/L的标样母液。

取适量的标样母液用甲醇稀释成质量浓度0.005~1.0 mg/L系列标样溶液,并进样检测。以相应农药标样溶液质量浓度为横坐标,对应峰面积为纵坐标,进行线性回归。

在0.005~1.0 mg/L质量浓度范围内,阿维菌素等5种农药峰面积与质量浓度呈良好线性关系(见表2)。5种农药基质标样(0.01 mg/L)的总离子流图如图1所示。

表2 5种农药线性关系

农药名称	保留时间/min	线性关系	相关系数
阿维菌素	11.79	$y=4\ 387.3x-32.19$	0.999 8
氯虫苯甲酰胺	8.82	$y=35\ 724.0x+418.55$	0.997 9
嘧菌酯	8.97	$y=1.0 \times 10^6x+5\ 298.10$	0.999 3
噻嗪酮	10.85	$y=2.0 \times 10^6x+33\ 29$	0.996 9
茚虫威	10.50	$y=14\ 939.0x-84.78$	0.999 9

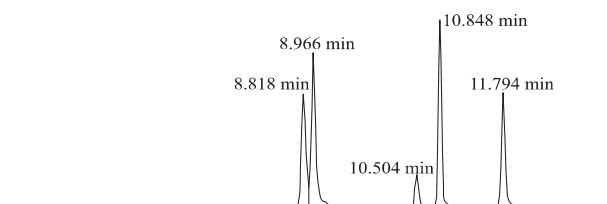


图1 5种农药总离子流图

2.2 基质效应

基质效应(M_i)是指从样品中与目标物同时提取出来的共萃物在分析时对目标物分析产生的影响和干扰,包括基质减弱和增强效应。基质效应通常与基质种类、色谱分离条件、目标分析物特性等诸多因素有关,可以按照下式进行量化评价^[1]。

$$Mi/\% = \left(\frac{\text{基质溶液中农药峰面积}}{\text{纯溶液中农药峰面积}} - 1 \right) \times 100$$

$|Mi| < 20\%$,为弱基质效应,可忽略,无需采取补偿措施; $20\% \leq |Mi| \leq 50\%$,为中等程度基质效应; $|Mi| > 50\%$,为强基质效应。中等程度基质效应和强基质效应需要采取补偿措施,通常采用的方法有基质匹配标样溶液校正法和样品稀释法。

配制低、中、高3种质量浓度(0.01 mg/L、0.1 mg/L、1.0 mg/L)基质标样溶液,以及甲醇配制的同质量浓度的纯溶剂标样溶液,按上述公式进行基质效应评价,结果见表3。

表3 5种农药基质效应参数

质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	基质效应/%				
	阿维菌素	氯虫苯甲酰胺	啉菌酯	噻嗪酮	茚虫威
0.01	39.3	53.9	41.9	63.4	49.5
0.10	4.2	-4.5	-3.3	-0.6	-1.9
1.00	-2.8	-2.1	-1.4	-0.2	-0.1

结果表明,5种农药在质量浓度为0.1 mg/L和1.0

表4 稻田土及水中阿维菌素等5种农药的添加回收结果

农药名称	基质	添加质量浓度0.02 mg/L		添加质量浓度0.20 mg/L		添加质量浓度1.00 mg/L	
		平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
阿维菌素	稻田土	87.67	6.98	82.89	3.19	100.75	2.63
	稻田水	105.91	8.11	93.63	4.81	87.55	2.75
氯虫苯甲酰胺	稻田土	96.71	3.82	102.18	4.20	105.03	2.25
	稻田水	97.49	2.82	91.72	1.99	94.70	1.80
啉菌酯	稻田土	110.20	2.58	107.23	5.83	109.80	2.74
	稻田水	110.69	8.83	94.40	1.51	91.66	2.23
噻嗪酮	稻田土	106.58	2.55	107.27	4.94	108.43	0.95
	稻田水	95.22	2.53	94.28	3.31	96.66	1.81
茚虫威	稻田土	109.95	7.36	111.77	4.34	118.12	1.97
	稻田水	106.37	7.67	99.14	9.37	94.33	1.12

3 结论

本文建立了稻田土和水中阿维菌素、氯虫苯甲酰胺、啉菌酯、噻嗪酮、茚虫威等5种农药残留高效液相色谱-串联质谱检测方法。稻田土采用乙腈作为提取溶剂,振荡提取1 h,离心后直接过膜检测。稻田水经二氯甲烷萃取,浓缩后甲醇定容直接过膜检测。稻田土和水中各农药的回收率和变异系数均符合农药残留试验要求。该方法无净化步骤,具有分

析速度快,操作简单,准确等优点,达到稻田土、水中5种农药残留分析检测的要求。

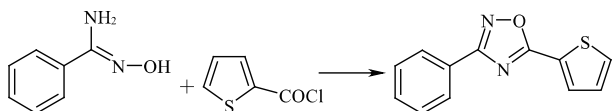
2.3 添加回收率

采用空白样品添加法测定5种农药回收率。分别向土壤、水中添加一定体积的阿维菌素、氯虫苯甲酰胺、啉菌酯、噻嗪酮、茚虫威标样,使其质量浓度为0.02、0.2、1.0 mg/L,按照上述方法进行处理。在0.02~1.0 mg/L范围内,稻田土和水中阿维菌素回收率分别为82.89%~100.75%、87.55%~105.91%;变异系数分别2.63%~6.98%、2.75%~8.11%。氯虫苯甲酰胺回收率分别为96.71%~105.03%、91.72%~97.49%;变异系数分别为2.25%~4.20%、1.80%~2.82%。啉菌酯回收率分别为107.23%~110.20%、91.66%~110.69%;变异系数分别为2.58%~5.83%、1.51%~8.83%。噻嗪酮回收率分别为106.58%~108.43%、94.28%~96.66%;变异系数分别为0.95%~4.94%、1.81%~3.31%。茚虫威回收率分别为109.95%~118.12%、94.33%~106.37%;变异系数分别为1.97%~7.36%、1.12%~9.37%(见表4)。结果表明,该方法达到农药残留分析要求。

参考文献

- [1] 柏亚罗,顾林玲.水稻用三大类农药市场及产品开[J].现代农药,2017,16(1):1-7.
- [2] 王思威,孙海滨,刘艳萍.氯虫苯甲酰胺颗粒剂在水稻环境中的残留行为与合理使用评价[J].农药,2013,52(12):899-902.
- [3] 谢惠,龚道新.啉菌酯在稻田水、土壤及水稻植株中的残留降解

(下转第49页)



7 小结

Tioxazafen作为孟山都公司最新研发的内吸性种子处理杀线虫剂,主要用于大豆、玉米和棉花三大作物,将成为有害生物综合治理和线虫抗性管理的重要工具。Tioxazafen以其全新的化学结构和作用机理,不仅能够广谱防治植物寄生线虫,还可以长时间滞留在作物根部,提供长达75 d的持效作用,防治2代线虫,具有广阔的市场前景。

参考文献

- [1] 张楠. 我国杀线虫剂登记现状及问题分析 [J]. 农药科学与管理, 2017, 38 (7): 23-30.
- [2] Slomczynska U, South M S, Bunkers G J, et al. Tioxazafen: A New Broad-Spectrum Seed Treatment Nematicide [C]//Bunkers G J. Development of Tioxazafen as a Next-generation Seed treatment Nematicide. Washington: Phytopathology, 2015: 129-147.
- [3] 柏亚罗. 最新杀线虫剂、全新化学结构——孟山都tioxazafen全球首发 [DB/OL]. [2017-12-18]. http://www.agroinfo.com.cn/other_detail_4529.html.
- [4] Dong L Q, Zhang K Q. Microbial Control of Plant-parasitic Nematodes: A Five-party Interaction [J]. Plant & Soil, 2006, 288 (1/2): 31-45.
- [5] PR Newswire. 孟山都公司Nemastrike Technology 获美环保署批准 [DB/OL]. [2017-12-18]. <http://www.prnasia.com/story/177107-1.shtml>.
- [6] 江绪文, 李贺勤. 植物内生菌防治植物寄生线虫的研究进展 [J]. 生物技术通报, 2014 (9): 7-12.

- [7] Royal Society of Chemistry. Tioxazafen [DB/OL]. [2017-12-19]. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.606158.html>.
- [8] EPA Department of Agriculture. New Active Ingredient Review: Tioxazafen [DB/OL]. [2017-12-19]. <http://www.mda.state.mn.us/chemicals/pesticides/regs/~media/Files/chemicals/reviews/nair-tioxazafen.pdf>.
- [9] Health Canada Pest Management Regulatory Agency. Tioxazafen and MON 102133 SC Nematicide Seed Treatment [FB/OL]. [2017-07-06]. http://publications.gc.ca/collections/collection_2017/sc-hc/H113-9/H113-9-2017-10-eng.pdf.
- [10] Monsanto Company. New Technology to Manage Nematodes [DB/OL]. (2017-07-06). [2017-12-19]. <http://www.channel.com/agronomics/Pages/New%20Technology%20to%20Manage%20Nematodes-170525070413.aspx>.
- [11] US EPA. Pesticide Product Label, Tioxazafen Technical (Wetcake) [EB/OL]. [2017-12-18]. <https://www3.epa.gov/pesticides/chemsearch/ppls/000524-00623-20170501.pdf>.
- [12] US EPA. Pesticide Product Label, MON 102133 SC; Nematicide Seed Treatment [EB/OL]. [2017-12-18]. https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/ppls/000524-00624-20170501.pdf.
- [13] Environmental Protection Agency. Tioxazafen; Pesticide Tolerances [J]. Federal Register, 2017, 82: 20279-20284.
- [14] Williams D J, Dimmic M W, Haakenson J R, et al. Compositions and Methods for Controlling Nematodes: US, 8435999B2 [P]. 2009-02-19.
- [15] Bas E, Edgington T, Wilhelm R, et al. Pesticidally Active Mixtures of Tioxazafen: WO, 2017178917A1 [P]. 2017-10-19.
- [16] Dahl B H, Peters D, Olsen A M, et al. Novel Oxadiazole Derivatives and Their Medical Use: US, 2009312347A1 [P]. 2009-12-17.
- [17] 刘安昌, 冯佳丽, 贺晓露, 等. 新型杀线虫剂Tioxazafen的合成 [J]. 农药, 2014, 53 (8): 561-563.

(责任编辑:顾林玲)

(上接第45页)

- [1] 行为研究 [J]. 湖南农业科学, 2013 (1): 80-83.
- [4] 何红梅, 赵华, 张春荣, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定水稻基质中阿维菌素残留量 [J]. 分析化学, 2012, 40 (1): 140-144.
- [5] 汪芙蓉, 张家俊, 吴萍, 等. 噻嗪酮-烯啶虫胺在水稻田样品中的残留检测方法 [J]. 南京农业大学学报, 2013, 36 (6): 128-134.
- [6] 刘檀, 任红波, 陈国峰, 等. 大米中吡虫啉和噻嗪酮残留分析方法 [J]. 中国粮油学报, 2012, 27 (2): 118-121.
- [7] 张永忠, 刘檀, 任红波, 等. 16%吡虫啉·噻嗪酮可湿性粉剂在水稻田中的残留动态研究 [J]. 东北农业大学学报, 2013, 44 (4): 88-93.

- [8] 刘龙腾, 龙胜基, 陈钟, 等. 超高效液相色谱法测定水稻中茚虫威的残留 [J]. 农药科学与管理, 2013, 34 (3): 33-38.
- [9] 杨方, 杨守深, 林永辉, 等. 超高效液相色谱-电喷雾电离串联质谱联用法检测茶叶中阿维菌素类药物残留 [J]. 色谱, 2009, 27 (2): 153-157.
- [10] 徐妍, 占瑞, 马超, 等. 30%噻虫嗪·氯虫苯甲酰胺悬浮剂高效液相色谱分析 [J]. 农药, 2009, 48 (7): 494-503.
- [11] 汪传炳, 黄秀根, 樊晓青, 等. 微量叠加定量法校准蔬菜农药残留色谱分析中的基质效应 [J]. 上海农业学报, 2013, 29 (4): 36-41.

(责任编辑:顾林玲)