

◆ 残留与环境 ◆

花生和土壤中噻虫胺超高效液相-串联质谱仪 检测及分析方法

李清华^{1,2}, 任立瑞¹, 尹明明¹, 陈福良¹, 李文明^{2*}

(1. 中国农业科学院植物保护研究所, 农业农村部作物有害生物综合治理重点实验室, 北京 100193; 2. 河南农业大学植物保护学院, 郑州 450000)

摘要: 建立花生和土壤中噻虫胺的提取净化方法及超高效液相-串联质谱仪(UPLC-MS/MS)检测噻虫胺方法。样品经乙腈提取, 氯化钠盐析离心分层, PSA与C₁₈吸附净化, UPLC-MS/MS多反应监测模式(MRM)测定。噻虫胺在0.005~2.000 mg/L范围内, R²≥0.999, 具有良好的线性关系。当添加浓度为0.01~1.00 mg/kg时, 噻虫胺在花生叶片中平均回收率为97.0%~110.6%, 相对标准偏差为2.72%~4.88%; 在花生仁中回收率为98.6%~99.6%, 相对标准偏差为1.38%~6.89%; 在花生壳中回收率为92.8%~97.4%, 相对标准偏差为4.49%~8.13%; 在土壤中回收率为93.2%~104.0%, 相对标准偏差为1.21%~1.41%。该方法简单可行, 灵敏度和准确度高, 适用于对花生和土壤中噻虫胺的检测。

关键词: 噻虫胺; 花生; 土壤; 超高效液相-串联质谱法; 残留检测

中图分类号: TQ 450.2+63 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2020.02.010

Determination and Analysis of Clothianidin Residues in Peanut and Soil by UPLC-MS/MS

LI Qinghua^{1,2}, REN Lirui¹, YIN Mingming¹, CHEN Fuliang¹, LI Wenming^{2*}

(1. Key Laboratory of Integrated Pest Management in Crop, Ministry of Agriculture, PRC, Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China; 2. College of Plant Protection, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450000, China)

Abstract: A method for the extraction and purification of clothianidin in peanuts and soil, and a method for the determination of clothianidin residues by UPLC-MS/MS were established. The samples were extracted by acetonitrile, centrifugalized by NaCl, purified by PSA and C₁₈, and determined by UPLC-MS/MS. In the linear range (0.005-2.000 mg/L) of clothianidin, the linearity correlation coefficient is more than 0.999. At the addition level of 0.01-1.00 mg/kg, the average recoveries of clothianidin in peanut leaves were 97.0%-110.6% with the relative standard deviations (RSD) of 2.72%-4.88%, in peanut kernel were 98%-100% with the RSD of 1.38%-6.89%; in peanut shell were 92.8%-97.4% with the RSD of 4.49%-8.13%, in soil were 93.2%-104.0% with the RSD of 1.21%-1.41%. The method is simple, feasible, sensitive, accurate, and suitable for the determination of clothianidin in peanut and soil.

Key words: clothianidin; peanut; soil; UPLC-MS/MS; residue determination

噻虫胺(clothianidin), 分子式为C₆H₈ClN₅O₂S, 是高效、安全、高选择性的一类新烟碱类农药, 具有卓越的内吸、触杀和胃毒作用。2012年, 噻虫胺在我

国取得登记, 已登记的噻虫胺剂型以颗粒剂和悬浮剂为主, 此外还有水分散粒剂、悬浮种衣剂和可湿性粉剂等。噻虫胺已被广泛用于水稻、番茄和茶树

收稿日期: 2019-12-13

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFD0200500)

作者简介: 李清华(1994—), 女, 河南项城人, 硕士, 主要从事农药剂型和农药应用研究。E-mail: 18838933520@163.com

通信作者: 李文明(1960—), 男, 河南开封人, 副教授, 博士, 主要从事农药剂型和农药应用研究。E-mail: liwenm99@126.com

等作物,用以防治稻飞虱、蚜虫等害虫^[1]。近年来,已报道关于噻虫胺的残留检测方法有:液相色谱法(LC)^[2-3],高效液相色谱法(HPLC)^[4-6],液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)^[7-9],超高效液相色谱-串联质谱法(UPLC-MS/MS)^[10-12]。前处理方法有:基质分散萃取法(MDE)^[13],固相萃取法(SPE)^[14],分散固相萃取(DSPE)^[15],液液微萃取法(LLMD)^[16]。检测作物有:韭菜^[17]、草莓^[18]、绿豆^[19]等。目前,关于噻虫胺在花生上的残留及分布情况尚未见报道,我国也尚未制定噻虫胺在花生中的MRL值^[20]。因此,本文建立了同时检测花生及土壤中噻虫胺残留的QuEChERS方法及超高效液相-串联质谱(UPLC-MS/MS)检测方法,为噻虫胺在花生中的残留检测提供参考依据。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

XevoTM TQ-S超高效液相-串联质谱仪(UPLC-MS/MS),美国沃特世公司;BSA224S-CW电子天平,德国Sartorius公司;Vottex QL-861涡旋仪,海门市其林贝尔仪器制造有限公司。

99.0%噻虫胺标样,德国Ehrenstorfer公司;18%噻虫胺包埋颗粒剂,中国农业科学院植物保护研究所;乙腈(色谱纯),美国Fisher Scientific公司;乙腈(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;NaCl(分析纯)、无水MgSO₄(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;PSA、C₁₈,美国安捷伦公司;纯净水,杭州娃哈哈集团有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 仪器条件

色谱条件:Acquity UPLC BEH C₁₈色谱柱(2.1 mm×50 mm,1.7 μm),美国沃特世公司;柱温:35℃;流动相:乙腈+0.2%甲酸水溶液(体积比90:10);流速:0.28 mL/min;进样量:3 μL。

质谱条件:ESI正离子源模式电离;多反应检测(MRM);毛细管电压:3.0 kV;锥孔电压:52 V;离子源温度:150℃;脱溶剂温度:300℃;脱溶剂气流量:500 L/h;锥孔气流量:50 L/h;定量离子对:168.80/249.90。

图1为0.1 mg/L噻虫胺乙腈溶剂标准溶液色谱图,在上述液相色谱条件下,噻虫胺的相对保留时间为1.33 min。

1.2.2 样品前处理

分别称取花生仁、花生壳、土壤各10.0 g,花生叶

片5.0 g,置于50 mL离心管中,加入5 mL超纯水(花生叶片不加水),加入10 mL乙腈,振荡10 min;再加1 g NaCl和4 g无水MgSO₄,振荡5 min,4 000 r/min离心5 min。取1.5 mL上清液至装有50 mg PSA和150 mg无水MgSO₄的2 mL离心管中(花生仁、叶片净化剂为50 mg PSA和50 mg C₁₈),涡旋2 min,以5 000 r/min速度离心5 min,将上清液过0.22 μm滤膜至2 mL进样瓶,待测。

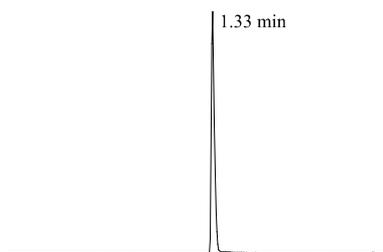


图1 0.1 mg/L 噻虫胺乙腈溶剂标准色谱图

1.3 标准溶液配制

称取噻虫胺标准品0.010 1 g于50 mL容量瓶中,用乙腈溶解并定容,制备200 mg/L的标准储备液,置于4℃冰箱保存。分别用乙腈将噻虫胺标准储备液梯度稀释至0.005、0.010、0.020、0.050、0.100、0.200、0.500、1.000、2.000 mg/L,作为噻虫胺溶剂标准工作溶液。用空白基质提取液配制相同浓度梯度的噻虫胺溶液,作为噻虫胺基质标准工作溶液。

2 结果与分析

2.1 方法标准曲线、线性相关性和基质效应

将噻虫胺标准溶液在上述仪器条件下测定,以噻虫胺浓度与对应峰面积绘制标准曲线,噻虫胺标准溶液进样质量浓度(x)为横坐标,峰面积(y)为纵坐标。结果表明,在0.005~2.000 mg/L质量浓度范围内, $y=294\ 824\ x+8\ 145.6$, $R^2=0.999\ 3$,线性关系良好。以方法的最低检测浓度0.005 mg/kg为定量限。基质效应(ME值)为基质标准曲线斜率/溶剂标准曲线斜率,当ME值大于1.1时,表现为基质增强效应;ME值小于0.9时,表现为基质减弱效应;当ME值介于0.9~1.1时,基质效应可以忽略^[21]。由表1可知,花生叶片和花生壳均存在基质增强效应,故需引入基质标准曲线校正。

2.2 添加回收率与精密度

分别在空白花生叶片、花生仁、花生壳及土壤样品中添加3个水平的噻虫胺标准溶液,使得噻虫

胺添加浓度分别为0.01、0.10、1.00 mg/kg,每个添加水平重复5次。将添加样品密封,静置2 h后,按照1.2.2操作,得到的添加回收样品,采用1.2.1分析方法进行测定,结果见表2。当添加浓度为0.01~1.00 mg/kg时,噻虫胺在3种花生基质中平均添加回收率为93.8%~110.6%,变异系数为1.38%~8.13%;在土壤中的添加回收率为93.2%~104.0%,变异系数为1.21%~1.41%。结果表明,本方法具有较高的回收

率与精确度,满足农药残留检测要求^[2]。

表1 噻虫胺标准曲线方程及相关系数

基质	线性范围/(mg·L ⁻¹)	线性方程	相关系数
噻虫胺乙腈	0.005~2.000	y=294 824 x+8 145.6	0.999 3
花生叶片	0.005~2.000	y=437 365 x+11 372	0.999 4
花生仁	0.005~2.000	y=296 679 x+12 180	0.999 8
花生壳	0.005~2.000	y=594 752 x-11 637	0.999 6
土壤	0.005~2.000	y=321 438 x+8 523.6	0.999 1

表2 添加回收率与相对标准偏差

样品	添加水平/(mg·kg ⁻¹)	添加回收率/%					平均回收率/%	相对标准偏差/%
		1	2	3	4	5		
花生叶片	0.01	98	101	105	97	98	99.8	3.32
	0.10	109	108	114	109	113	110.6	2.72
	1.00	92	93	97	99	104	97.0	4.88
花生仁	0.01	100	95	101	101	96	98.6	3.17
	0.10	100	99	99	98	102	99.6	1.38
	1.00	110	96	99	95	93	98.6	6.89
花生壳	0.01	96	87	93	93	100	93.8	4.49
	0.10	83	99	103	89	90	92.8	8.13
	1.00	94	96	103	103	91	97.4	5.39
土壤	0.01	97	98	97	95	96	96.6	1.21
	0.10	106	103	102	105	104	104.0	1.41
	1.00	92	95	92	94	93	93.2	1.36

2.3 方法应用

采用本文建立的方法,播种时,花生经18%噻虫胺包埋颗粒剂混土穴施且仅施药1次,收获期检测花生及土壤样品中噻虫胺残留量,河南和山东两地样品中,噻虫胺在花生叶片、花生壳、花生仁及土壤中均能检测到,并且其残留量由高到低的顺序依次为花生叶片、花生壳、土壤、花生仁,且花生叶片中残留量明显高于花生样品其他组织部位。检测结果见表3。

表3 噻虫胺在花生各部位及土壤中平均残留量

样品采集地	样品	残留量/(mg·kg ⁻¹)			平均残留量/(mg·kg ⁻¹)
		1	2	3	
河南新乡	花生叶片	0.670	0.770	0.750	0.730
	花生仁	0.017	0.017	0.016	0.017
	花生壳	0.250	0.230	0.290	0.260
	土壤	0.032	0.032	0.028	0.031
山东日照	花生叶片	0.270	0.330	0.310	0.300
	花生仁	0.008	0.007	0.007	0.007
	花生壳	0.120	0.130	0.120	0.120
	土壤	0.013	0.009	0.010	0.010

噻虫胺在河南新乡地区花生叶片中平均残留量为0.730 mg/kg,花生仁中为0.017 mg/kg,花生壳中为0.260 mg/kg,土壤中为0.031 mg/kg;山东日照

地区噻虫胺在花生叶片中平均残留量为0.300 mg/kg,花生仁中为0.007 mg/kg,花生壳中为0.12 mg/kg,土壤中为0.010 mg/kg。中华人民共和国国家标准《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》(GB 2763—2016)中规定,噻虫胺每日最大允许摄入量为0.1 mg/kg。而国内外对花生中噻虫胺最大残留限量标准尚未做明确规定。

3 结论与讨论

采用超高效液相-串联质谱仪检测花生及土壤中噻虫胺残留,结果表明,噻虫胺在花生及土壤中添加回收率为93.2%~110.6%,变异系数为1.21%~8.13%,定量限为0.005 mg/kg,符合农药残留检测要求。本文前处理方法简单可行,选用试剂经济易得,检测方法精确度及灵敏度高,能保证检测结果的精确度和可靠性,可为噻虫胺在花生中的残留检测提供参考依据。

参考文献

- [1] UNEME H. Chemistry of clothianidin and related compounds[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(7): 2932-2937.
- [2] CHOWDHURY S, SOUMYADEEP M, ANJAN B. Degradation dy-

- namics of the insecticide: clothianidin (dantop 50% WDG) in a tea field ecosystem[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2012, 89(2): 340-343.
- [3] 黄莹莹, 郭正元. 噻虫胺在水稻及其稻田环境中的消解动态研究[J]. 湖南农业科学, 2013(19): 71-73; 80.
- [4] 陈雁君, 王艳, 李宁, 等. HPLC法测定小白菜中噻虫胺农药残留量的方法研究[J]. 中国热带医学, 2009, 9(2): 361-362.
- [5] 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.
- [6] ZHANG P W, WANG S Y, HUANG C L, et al. Dissipation and residue of clothianidin in granules and pesticide fertilizers used in cabbage and soil under field conditions[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(1): 27-33.
- [7] RAHMAN M M, FARHA W, ABD EAM, et al. Dynamic behaviour and residual pattern of thiamethoxam and its metabolite clothianidin in swiss chard using liquid chromatography-tandem Mass Spectrometry[J]. Food Chemistry, 2015, 174: 248-255.
- [8] KM B M, PARK J S, CHOI J H, et al. Residual determination of clothianidin and its metabolites in three minor crops via tandem mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2012, 131: 1546-1551.
- [9] ALFORD A M, KRUPKE C H. Movement of the neonicotinoid seed treatment clothianidin into groundwater, aquatic plants, and insect herbivores[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(24): 14368-14376.
- [10] 张春荣, 何红梅, 徐玲英, 等. 噻虫胺在水稻中的残留分析方法及其消解动态[J]. 浙江农业学报, 2014, 26(5): 1263-1267.
- [11] 朱卫芳, 马琳, 陈建波, 等. 超高效液相色谱-质谱串联法测定双孢菇中噻虫胺及其代谢物噻虫胺残留量[J]. 现代农药, 2019, 18(2): 35-37; 49.
- [12] 李辛夷. UPLC-MS/MS测定14种农产品中噻虫胺和噻虫胺残留的研究[D]. 天津: 天津大学, 2010.
- [13] 李广领, 谷珊山, 刘博, 等. 基质分散萃取-高效液相色谱法对菠菜中噻虫胺残留的检测[J]. 湖北农业科学, 2016, 55(2): 465-468.
- [14] 兰丰, 柳璇, 李晓亮, 等. 噻虫胺在梨中的残留及消解动态[J]. 农药学报, 2018, 20(6): 814-818.
- [15] 张鹏, 金芬, 杨莉莉, 等. 噻虫胺在番茄和土壤中的残留及消解动态[J]. 农药学报, 2016, 18(4): 490-496.
- [16] WANG P, YANG X, WANG J, et al. Multiresidue method for determination of seven neonicotinoid insecticides in grains using dispersive solid-phase extraction and dispersive liquid-liquid microextraction by high performance liquid chromatography[J]. Food Chemistry, 2012, 134(3): 1691-1698.
- [17] LI X, CHEN X X, HU J Y. Dissipation behavior, residue distribution and dietary risk assessment of chlorfenapyr and clothianidin in leek using RRLC-QqQ-MS/MS technique[J]. Chinese Chemical Letters, 2019, 30(1): 107-110.
- [18] LIU N, PAN X L, YANG Q X, et al. The dissipation of thiamethoxam and its main metabolite clothianidin during strawberry growth and jam-making process[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 1-7.
- [19] ABDALLAH O I, ABD EL-HAMID R M, ABDEL RAHEEM E H. Clothianidin residues in green bean, pepper and watermelon crops and dietary exposure evaluation based on dispersive liquid-liquid microextraction and LC-MS/MS[J]. Journal of Consumer Protection and Food Safety. 2019, 14(3): 293-300.
- [20] 国家卫生和计划生育委员会, 农业部和国家食品药品监督管理局. 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量: GB 2763—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [21] 朱峰, 魏进, 张盈, 等. 50%硝·乙·莠去津悬浮剂在玉米及土壤中残留动态[J]. 贵州农业科学, 2017, 45(9): 60-64.
- [22] 农业部农药检定所. 农药残留试验准则(农业部行业标准): NY/T 788—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.

(责任编辑: 石凌波)

加拿大拟批准登记拜耳四唑虫酰胺类杀虫剂

加拿大害虫管理监管局(PMRA)批准了基于拜耳的新型杀虫活性成分四苯胺的4个产品,分别为Tetranilprole 200 SC、Tetranilprole 480 FS、Tetrino、Tetranilprole 200 SC Turf Insecticide。它们主要用于防治农作物、水果和蔬菜以及草坪上的一系列害虫。

Tetranilprole 200 SC用于大田、水果、坚果和蔬菜作物的叶面或沟渠施用。它可以通过地面设备对所有列出的作物进行叶面施用,也可以通过对马铃薯进行空中施用。该产品可用于块茎类、球茎类蔬菜的沟道加工,可防治的害虫包括蚜虫、科罗拉多马铃薯跳甲(*Leptinotarsa decemlineata*)和葡萄浆果蛾(*Paralobesia viteana*)。

Tetranilprole 480 FS可用于种子处理防治玉米和大豆土传害虫。可防治的害虫包括玉米蛆、线虫和欧洲金龟子、日本甲虫和六月甲虫的幼虫。PMRA指出,活性物质四唑虫酰胺为大豆害虫的防治提供了一种新的作用方式,可能有助于解决杀虫剂的抗性问题的。

Tetrino和Tetranilprole 200 SC可用于防治一年生蓝草象甲、谷象、高粱长蜡、结网毛虫以及一些甲虫等,为亚洲园林甲虫、北方独角仙和草坪上的东方丽金龟提供了一种新的作用机理。

(范小燕译自《AGROW》)