

• 专栏 •

超高效液相色谱-串联质谱法 测定甘蓝和土壤中的醚菊酯残留

纪 然^{* 1}, 朱光艳², 刘 冰¹

(1 中国石油化工股份有限公司 北京化工研究院 环境保护研究所, 北京 100013)

2 农业部 农药检定所, 北京 100125)

摘 要: 建立了测定甘蓝和土壤中醚菊酯残留量的超高效液相色谱-串联质谱联用分析方法。在 0.02、0.20 和 2.00 mg/kg 3 个添加水平范围内, 平均回收率为 80.3%~105.5%, 相对标准偏差 < 6.9%, 样本中醚菊酯的最低检测浓度为 0.02 mg/kg。该方法简便易行、干扰少、分离效果好、准确度和灵敏度较高。采用所建立方法测定了北京、浙江杭州和云南昆明 3 地甘蓝和土壤中醚菊酯的残留消解动态及最终残留量。结果表明, 醚菊酯在甘蓝和土壤中的消解半衰期分别为 1.9~2.1 和 14~16 d。10% 醚菊酯水乳剂于甘蓝生长旺期施药 3~4 次 (间隔 7 d), 有效施药剂量为 60 和 90 g/hm², 收获期距末次施药间隔 7、14、21 d 时, 甘蓝和土壤中醚菊酯的最终残留量均低于 0.02 mg/kg。

关键词: 液-质联用; 甘蓝; 土壤; 醚菊酯; 残留分析

DOI: 10.3969/j.issn.1008-7303.2010.03.08

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2010)03-0283-06

Determination of ethofenprox residue in cabbage and soil by UPLC-MS

JIRan^{* 1}, ZHU Guang-yan², LU Bing¹

(1. Environmental Protection Research Institute,

Beijing Research Institute of Chemical Industry, SINOPEC, Beijing 100013, China;

2. Institute for Pesticide Control, Ministry of Agriculture, Beijing 100125, China)

Abstract A UPLC-MS method for determination of ethofenprox residue in cabbage and soil has been established. The mean recoveries of the method varied from 80.3% to 105.5% and the relative standard deviation (RSD) was less than 6.9%, at three spiked levels (0.02, 0.20 and 2.00 mg/kg). The limit of quantification of ethofenprox in cabbage and soil was 0.02 mg/kg. The method was characterized by simplicity, higher sensitivity and accuracy. This method was applied to study the residue and decline dynamics of ethofenprox in Beijing, Hangzhou and Kunming. Results of decline study showed that the half-life of ethofenprox in cabbage and soil were 1.9 to 2.1 d and 14 to 16 d respectively. When sprayed for 3 to 4 successive times at application dosage of 60 or 90 g(ai)/ha at interval time of 7 d, the final residue of ethofenprox in cabbage and soil were not detected from 7, 14, 21 d after the last spray.

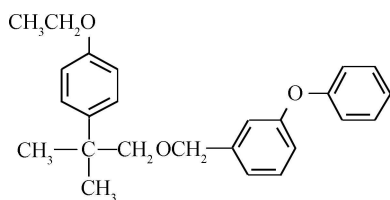
Key words UPLC-MS; cabbage; soil; ethofenprox; residue analysis

收稿日期: 2010-06-29 修回日期: 2010-08-22

作者简介: * 纪然 (1974-), 女, 通讯作者 (Author for correspondence), 北京人, 硕士研究生, 高级工程师, 主要从事农药残留测定与环境检测
方法的研究, 电话: 010-59202288 E-mail: jian1024@126.com

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

醚菊酯 (ethofenprox), 化学名称为 2-(4-乙氧苯基)-2-甲基丙基-3-苯氧基苯基醚, 分子式 $C_{25}H_{28}O_3$, 相对分子质量 376.5 化学结构式见 (I)。其难溶于水, 易溶于丙酮、乙酸乙酯、三氯甲烷、乙腈等有机溶剂, 对光稳定, 在酸性和碱性介质中稳定^[1]。



(I)

醚菊酯为仅含有碳、氢、氧基团的拟除虫菊酯类内吸性杀虫剂, 是新近开发并推广使用的丙基苯醚衍生物新农药, 具有触杀和胃毒作用, 杀虫谱广、活性高、击倒速度快、持效期较长、对作物安全, 是更新和替代甲胺磷等几种高毒有机磷杀虫剂的理想农药品种。醚菊酯对鱼类和鸟类低毒, 但对蜜蜂和家禽毒性较高, 对人类的健康和环境安全存在潜在威胁。建立简便准确的残留分析方法, 是研究醚菊酯在作物和土壤中的残留和消解行为以及制定其合理使用准则的基础, 也是研究和评价其对农产品和环境风险的基础。

目前有关醚菊酯残留分析方法的研究较少, 多为采用气相色谱或液相色谱法对其原药含量直接进行测定^[1-3]。已有的醚菊酯残留分析报道则主要采用丙酮提取、中性氧化铝/活性炭柱层析净化、经与三甲基碘硅烷衍生化反应后用气相色谱 (GC-ECD) 测定^[4-8]。已报道方法均存在前处理过程繁琐、费用高、分析周期长、有机溶剂用量多等不足, 所用三甲基碘硅烷为易燃且具腐蚀性液体, 对实验人员的健康和环境安全存在一定的潜在危害。液-质联用具有高灵敏度和高选择性的优势, 增强了定性及定量的可靠性。本试验通过乙腈提取、SPE- C_{18} 柱净化后, 采用超高效液相色谱-单四级杆质谱 (UPLC-SQD) 在选择离子监测模式下对甘蓝和土壤中醚菊酯的残留量进行了分析测定, 该方法具有简便易行、干扰少、分离效果好、准确度和灵敏度较高的特点。采用所建立方法测定了甘蓝和土壤实际样本中醚菊酯的残留量, 取得了较满意的结果。

1 材料与方法

1.1 药剂与主要仪器

醚菊酯 (ethofenprox) 标准品 (纯度 98.0%, Dr.

Ehrenstorfer GmbH); 10% 醚菊酯水乳剂 (EW, 南京红太阳股份有限公司)。乙腈为农残级, 其余试剂为分析纯; 淋洗剂: 乙腈-水 (80:20 体积比)。

液-质联用仪 (UPLC-MS Acquity-SQD) 及 ACQUITY UPLC BEH C_{18} 色谱柱 (Waters 公司); SPE- C_{18} 柱: 500 mg 3 mL (J.T. BAKER); 固相萃取装置 (美国 SUPELCO 公司)。

1.2 样品前处理

1.2.1 预处理 甘蓝样品切碎; 土壤样品去除碎石、杂草后过孔径 1 mm 筛。均于 -20°C 条件下保存。

1.2.2 提取 分别取 20 g 预处理好的甘蓝或土壤样品, 置于 250 mL 具塞三角瓶中, 加入 40 mL 乙腈, 振荡提取 30 min。提取液用中速定性滤纸过滤于事先加有 5 g 氯化钠的 50 mL 具塞量筒中, 剧烈振荡 2 min, 静置 10 min。待分层后, 取上层提取液 2 mL 于 25 mL 平底烧瓶中, 40°C 下减压浓缩至干, 待净化。

1.2.3 净化 依次用 5 mL 乙腈和 10 mL 超纯水活化处理 SPE- C_{18} 柱, 备用。每次用 3 mL 淋洗液分 3 次溶解平底烧瓶中的残余物并转移至 SPE- C_{18} 柱上, 弃去前 4 mL 流出液, 收集后 5 mL, 混匀后直接用 0.2 μm 滤膜过滤, 待 UPLC-SQD 测定。

1.3 液相色谱及质谱检测条件

1.3.1 液相色谱条件 ACQUITY UPLC BEH C_{18} 柱 (2.1 mm $\times$ 50 mm, 1.7 μm)。流动相: 乙腈-含体积分数 0.1% 甲酸的水 (80:20 体积比); 流速 0.4 mL/min; 进样量 5 μL ; 柱温 40°C ; 样品室温度 25°C , 保留时间 1.4 min。

1.3.2 质谱条件 采用电喷雾电离正离子采集模式; 毛细管电压为 3.0 kV; 锥孔电压为 2.5 V; 离子源温度为 140°C ; 脱溶剂温度为 400°C ; 脱溶剂气流量为 800 L/h; 锥孔气流量为 30 L/h; 选择监测离子为 394.34。

采用外标法, 以峰面积定量。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件的选择

为获得最佳的灵敏度, 首先将醚菊酯标准品用直接进样的方式, 在 m/z 为 190~500 的范围内进行扫描, 以选择合适的离子源。确定在正离子扫描模式下, 电喷雾离子化可使醚菊酯具有较好的电离效果并获得可用于定性、定量的特征离子为 394.34 (见图 1)。在此基础上对毛细管电压、锥孔电压、离

子源温度、脱溶剂温度、脱溶剂气流量、锥孔气流量等质谱参数进行了优化。结果表明,在 1.3 节所述质谱条件下采用选择离子模式获得的色谱图,基质

干扰显著改善,背景信号大大降低,从而使灵敏度得到显著改善,可满足甘蓝及土壤样本中醚菊酯残留测定的要求。

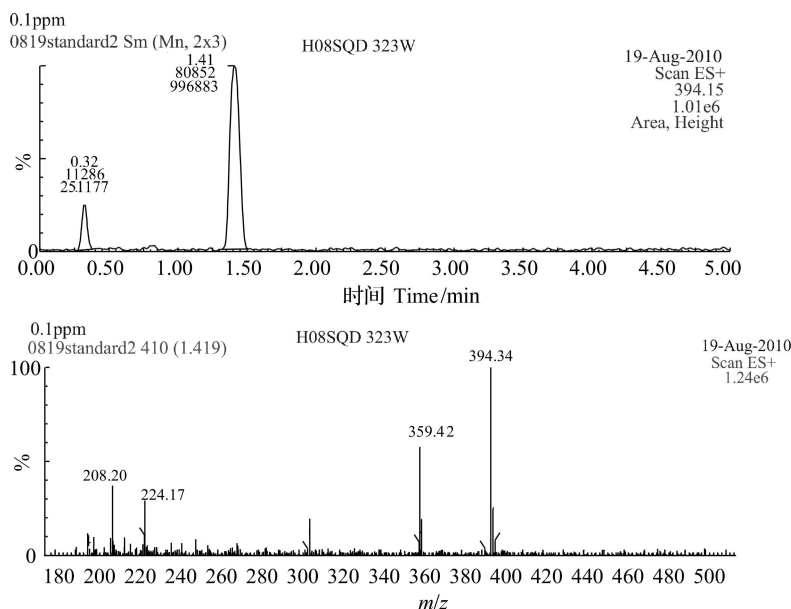


图 1 醚菊酯标准品的液相色谱及质谱图

Fig 1 Chromatogram and mass spectra of ethofenprox

2.2 色谱条件的确定

本研究中采用的超高效液相色谱分离技术与传统的高效液相色谱相比,具有超高的分离度和灵敏度、超高的分析速度以及可作为质谱的最佳入口等优点,其在基质条件复杂或同时对多种农药残留进行快速筛查等方面具有良好的应用前景。

研究了在不同配比的甲醇-水、乙腈-水和乙腈-甲酸水溶液(加甲酸调节酸性)流动相体系下,醚菊酯在 ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱上的保留行为。试验表明,以甲醇-水作为流动相时,难以将醚菊酯由色谱柱上洗脱;只有选用乙腈-水体系且其中乙腈的体积分数大于 70% 时,才能将其在 5 min 内自色谱柱上洗脱;而在流动相中加入少量的甲酸可使样品中的醚菊酯更容易离子化,从而提高其检测灵敏度。当流动相中的乙腈与水(含体积分数 0.1% 的甲酸)的体积比为 80:20 时洗脱效果最佳,保留时间仅为 1.4 min。在此条件下既有足够高的灵敏度,又可在很短的时间内完成检测,提高了分析效率。

2.3 样品提取方法的选择

对实验室常用溶剂的提取效率进行了比对试验,结果表明:用甲醇作提取剂时因醚菊酯的溶解度

(0.066 kg/L, 25 °C)相对较低,提取效率低于 70%;用丙酮作提取剂时提取效率很高,但同时被提取的色素等杂质也较多,增加了样品净化的难度;选用乙腈作提取剂时则不但提取完全,而且大大降低了杂质的提取量,有利于进一步的净化操作。

2.4 样品净化条件的选择

采用 SPE-C₁₈ 柱对样品提取溶液进行净化,并选用与色谱流动相组成一致的乙腈-水(80:20 体积比)作为淋洗剂,绘制淋洗曲线(见图 2)。试验结果表明,弃去前 4 mL 淋洗剂,收集后 5 mL 即可,不仅醚菊酯回收完全、净化效果好、溶剂消耗少,而且简

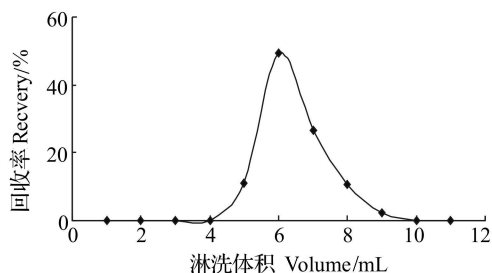


图 2 醚菊酯标准品在 SPE-C₁₈ 柱上的淋洗曲线

Fig 2 Elution profile of ethofenprox using SPE-C₁₈

化了操作流程,省去净化后样品的浓缩及溶剂转换步骤,可直接进行液-质测定。

2 5 线性相关性

准确称取醚菊酯标准品,用乙腈溶解并定容至 100 mL,配制成质量浓度为 1 000 mg/L 的标准储备液,再逐级稀释至所需浓度。在 1 3 节液-质联用条件下进行测定,以标准品进样量 m (ng)-峰面积 A 绘制标准曲线(见图 3)。结果表明,目标物质在 0.05~4 ng 范围内线性关系良好,回归方程为 $y = 1.03 \times 10^6 x + 5\,249$ 相关系数为 $r = 0.999\,2$ 。

2 6 方法的准确性、灵敏度和精密度

采用对照样品标准加入法测得醚菊酯在甘蓝和土壤中的回收率和相对标准偏差,结果见表 1。当添加水平为 0.02~2.00 mg/kg 时,平均回收率为 80.3%~105.5%,相对标准偏差为 3.4%~6.9%。方法的最小检出量为 6×10^{-3} ng。当取样量为

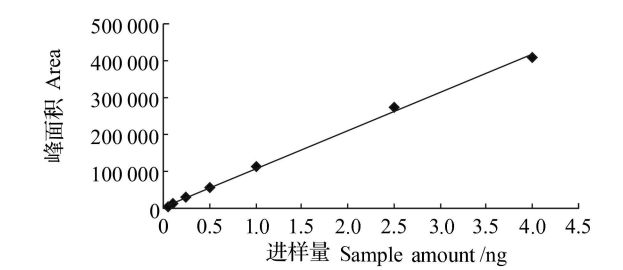


图 3 醚菊酯标准曲线 (0.05~4 ng)

Fig 3 Standard calibration curve of Ethofenprox (0.05–4 ng)

20 g 时,对样本中醚菊酯残留的最低检测浓度为 0.02 mg/kg。该方法的准确性、精密度和灵敏度均符合农药残留分析要求,土壤及甘蓝样本中的杂质对醚菊酯的测定无干扰。特征离子流 (EIC) 图见图 4。

表 1 醚菊酯在甘蓝和土壤中的添加回收率

Table 1 The recovery of ethofenprox in cabbage and soil

样品类型 Sample type	添加水平 Spiking level/(mg/kg)	平均回收率 Average recovery/(%)	相对标准偏差 RSD % (n=6)
甘蓝 Cabbage	0.02	105.5	6.8
	0.20	91.3	6.9
	2.00	83.5	4.2
土壤 Soil	0.02	88.5	5.4
	0.20	84.6	4.8
	2.00	80.3	3.4

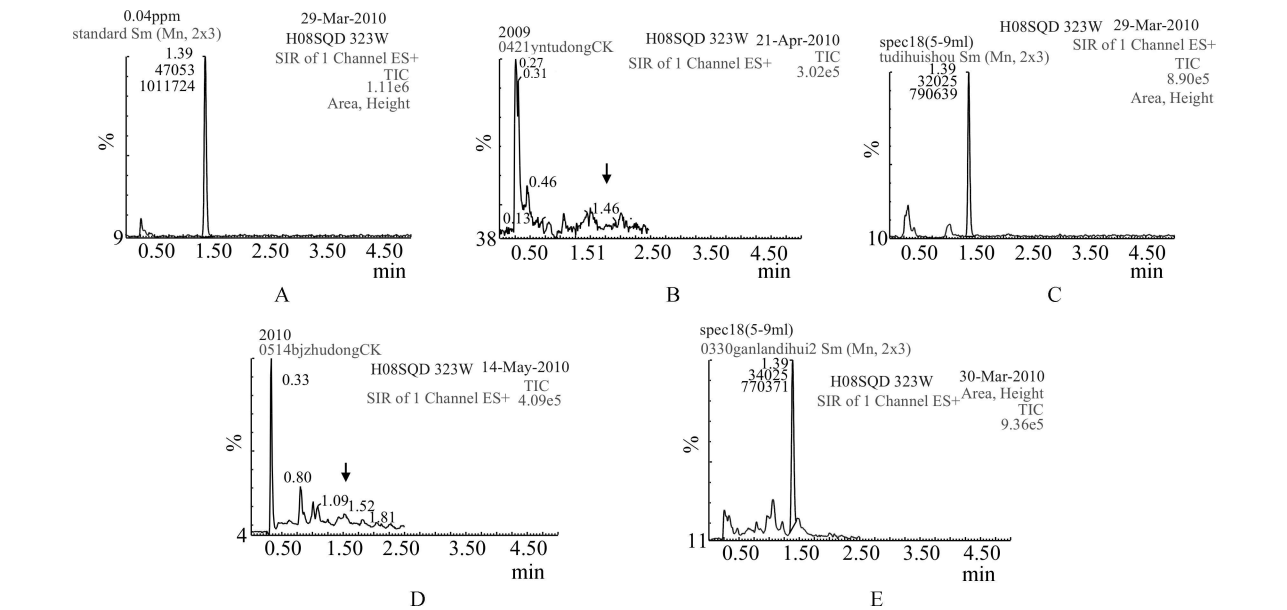


图 4 醚菊酯超高效液相色谱-单四级杆质谱测定色谱图

Fig 4 Chromatogram of ethofenprox using UPLC-SQD

A: 醚菊酯标准品; B: 土壤空白样品; C: 在土壤中添加 0.02 mg/kg 醚菊酯;
D: 甘蓝空白样品; E: 在甘蓝中添加 0.02 mg/kg 醚菊酯。

A: Standard chromatogram at 0.04 mg/L; B: Blank sample of soil; C: Soil sample fortified with ethofenprox (0.02 mg/kg);
D: Blank sample of cabbage; E: Cabbage sample fortified with ethofenprox (0.02 mg/kg).

3 田间实际样本测定

于 2009 年在北京、浙江杭州和云南昆明 3 地, 进行了 10% 醚菊酯 EW 在甘蓝上的田间残留试验。10% 醚菊酯 EW 分别按 600 和 900 g/hm² (有效剂量 60 和 90 g/hm²), 于甘蓝生长旺期施药 3~4 次, 施药间隔 7 d 距末次施药后 7, 14, 21 d 分别采集成熟的甘蓝和土壤样品, 采用所建立方法测得上述样品中醚菊酯的最终残留量均低于 0.02 mg/kg。于

甘蓝生长至半大时以 10% 醚菊酯 EW 按 900 g/hm² (有效剂量 90 g/hm²) 对甘蓝和土壤施药 1 次, 采用所建立方法测定了土壤和甘蓝中醚菊酯的残留消解动态 (表 2 和表 3), 醚菊酯在 3 地土壤中的消解半衰期在 14~16 d 之间, 在甘蓝中的消解半衰期均为 2 d 左右。

4 结论

研究并建立了一种 UPLC-SQD 联用分析方法,

表 2 醚菊酯在供试 3 地甘蓝和土壤中的残留量

采样时间 Sampling time/d	甘蓝中残留量 Residue in cabbage/(mg/kg)			土壤中残留量 Residue in soil/(mg/kg)		
	北京 Beijing	杭州 Hangzhou	昆明 Kunming	北京 Beijing	杭州 Hangzhou	昆明 Kunming
0	2.74	4.37	2.31	2.02	1.55	1.36
1	2.42	2.24	2.29	1.73	1.46	1.19
2	1.86	1.32	1.62			
3	1.83	1.00	0.73	1.50	1.34	1.02
5	0.40	0.56	0.38			
7	0.26	0.28	0.23	1.36	1.14	0.80
10	0.10	0.09	0.12			
14	ND	0.04	ND	0.91	0.84	0.71
21				0.59	0.58	0.50
30				0.43	0.32	0.42
45				0.21	0.18	0.26
60				0.09	0.10	0.12

注 (Note): ND 表示未检出 (Not detected)。

表 3 醚菊酯在甘蓝和土壤中的消解动态方程、相关系数及半衰期

地点 Area	样品 Samples	消解动态方程 Decline dynamics equation	相关系数 R ²	半衰期 Half-life/d
北京 Beijing	甘蓝 (cabbage)	$c_t = 3.52e^{-0.37t}$	0.973 3	1.9
	土壤 (soil)	$c_t = 1.70e^{-0.05t}$	0.872 7	14
杭州 Hangzhou	甘蓝 (cabbage)	$c_t = 3.42e^{-0.37t}$	0.924 4	2.1
	土壤 (soil)	$c_t = 1.48e^{-0.04t}$	0.874 3	14
昆明 Kunming	甘蓝 (cabbage)	$c_t = 2.72e^{-0.36t}$	0.961 2	1.9
	土壤 (soil)	$c_t = 1.00e^{-0.04t}$	0.838 0	16

用于测定甘蓝和土壤中醚菊酯的残留量。本方法采用了全新的超高效液相色谱与质谱联用技术, 大大缩短了分析时间, 省去了繁琐的衍生化步骤, 具有简便易行, 干扰少, 分离效果好, 准确性、精密度和灵敏度均较高的特点。在醚菊酯添加水平为 0.02~

2.00 mg/kg 范围内时, 方法的添加回收率为 80.3%~105.5%, 相对标准偏差为 3.4%~6.9%, 样本中醚菊酯的最低检测浓度为 0.02 mg/kg, 可满足农药残留测定要求。运用该方法测定了种植地甘蓝和土壤样本中醚菊酯的残留量, 均取得了满意的结果。

谨以此文敬贺钱传范教授八十华诞!

参考文献:

- [1] WANG M ing-hua(王鸣华), MAO Guo-ping(毛国平). 醚菊酯的反相高效液相色谱分析 [J]. Pesticide (农药), 1990, 30(5): 25- 26
- [2] TU Hai-lan(涂海兰). 醚菊酯的气相色谱分析 [J]. Modern Agrochemicals(现代农药), 1003, 2(3): 17- 18
- [3] ZHANG Qun-feng(张群峰), LI Chang-ping(李常平), PAN Hong-ji(潘洪吉). 醚菊酯原药的气相色谱分析方法研究 [J]. Pestic SciAdm i(农药科学与管理), 2001, 22(3): 15- 16
- [4] GONG Dao-xin(龚道新), YANG Ren-bin(杨仁斌), GUO Zheng-yuan(郭正元). 三种不同剂型的醚菊酯在稻田中的残留降解研究 [J]. Agro-environmental Protection(农药环境与保护), 2002, 21(2): 146- 149
- [5] GONG Dao-xin(龚道新), GUO Zheng-yuan(郭正元), GE Da-bing(葛大兵). 醚菊酯在模拟水生系和稻田中的残留行为 [J]. JHunan Agric Univ(湖南农业大学学报), 1998, 24(2): 123- 128
- [6] GONG Dao-xin(龚道新), YANG Ren-bin(杨仁斌), GUO Zheng-yuan(郭正元). 环境和生物样品中多来宝残留量的气相色谱分析方法研究 [J]. J Chromatog(色谱), 2002, 21(2): 146- 149
- [7] LI Ben-chang(李本昌), GAO Xiao-hui(高晓辉). Handbook of Practical Methods for the Determination of Pesticide Residues Vol 11(农药残留量实用检测方法手册①) [M]. Beijing(北京): China Agriculture Press(中国农业出版社), 1995 175- 179.
- [8] YANG R B, GONG D X. Method of Detection Trebon Residue [M]// Chinese Society of Chromatography. Proceedings of Fifth BCEIA and Third Sino-germany Seminar on Chromatography. Beijing Peking University Press 1993 25- 26.

(责任编辑: 唐 静)

欢迎订阅 2011 年

《农药快讯》和《现代农药》

(半月刊)

(双月刊)

《农药快讯》始创于 1985 年, 是国内创刊最早的农药信息类期刊。经过 20 多年的深厚积累, 已发展成为我国农化行业享有很高声誉、深受广大读者喜爱、颇具影响的专业刊物。《农药快讯》依托强大的技术后盾、凭靠资深的作者群落、借助先进的网络系统, 将自己打造成“准确、快速、全面、实用”的信息使者。

《农药快讯》着重报道农药的政策法规和管理动态; 及时传播我国农药工业的科技创新和科研成果; 详实再现海外农药公司和研发的最新动态; 研究探讨业内热点话题; 广泛采集植物保护和农技推广的最新信息; 系列介绍农药的相关知识; 全年免费为订户发布供求信息。是农资系统、植保领域、科研院所、生产企业、农技推广部门等以及越来越多的个体经营和种植者乐于查阅的宝贵资料。

“农药快讯信息网”(www. agroinfo. com. cn)是农药快讯的全真网络版, 创建于 2006 年 1 月, 收录了《农药快讯》自 2005 年第 23 期开始的上百期内容, 信息量大, 内容丰富, 查询方便。《农药快讯》的订户可免费获赠信息网的用户名和密码, 本网亦可单独订阅。

《现代农药》是中国科技核心期刊、中国农药行业科技类重点刊物, 网站 <http://nyxx.chinajournal.net.cn> 刊号 CN 32-1639/TQ(国内)、ISSN 1671-5284(国际)。《现代农药》发行量大, 影响面广, 是美国化学文摘 CA 收录期刊、中国核心期刊(遴选)数据库收录期刊、中国学术期刊综合评价数据库统计源期刊、万方数据数字化期刊群收录期刊、中国期刊网、中国学术期刊(光盘版)全文收录期刊、中国期刊全文数据库收录期刊、中文科技期刊数据库收录期刊。

《现代农药》及时报道中国农药研究技术最新进展, 密切关注国内外农药机构、农药品种及市场的最新动态, 着力展示中国农药行业发展水平、促进农药界的技术交流与进步。主要栏目有: 专论与综述、研究与开发、创制与生测、分析与残留、环境与毒理、加工与助剂、生物农药与生物技术、新品种新技术、原料与中间体、工艺与设备、药效试验、专题讲座、国外信息等。本刊是展示现代农药最新科技进展的前沿平台, 适合于广大从事农药生产、科研、开发、教学、管理、销售、推广及应用等人员订阅。

《农药快讯》定价 200.00 元/年, 8.50 元/期, 自办发行。

“农药快讯信息网”(www. agroinfo. com. cn)定价 100.00 元/年。

《现代农药》邮发代号 28-304 定价 60.00 元/年, 10.00 元/期。邮局和本刊编辑部均可订阅。

请订阅者按下列地址汇款:

信汇地址:

开户行: 工商银行南京汉中门支行 帐号: 4301030109100015508

收款单位: 江苏省农药研究所股份有限公司

邮汇地址: 南京市北京西路 17 号 407 室《农药快讯》《现代农药》编辑部 邮编: 210024

联系电话: 025-86581148 传真: 025-86581147 联系人: 顾 群 柏亚罗

E-mail nyxx@263.net agrochem@263.net agrochem_xdny@163.com 网址: <http://www. agroinfo. com. cn>