

李菊颖, 何健, 吴文铸, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定氟啶虫胺胍在黄瓜花粉上的残留[J]. 农药, 2016, 55(7): 524-526.

超高效液相色谱 - 串联质谱法测定氟啶虫胺胍 在黄瓜花粉上的残留

李菊颖, 何 健, 吴文铸, 孔德洋, 单正军, 陈全博

(环境保护部南京环境科学研究所 国家环境保护农药环境评价与污染控制重点实验室, 南京 210042)

摘要 [目的]建立黄瓜花粉中氟啶虫胺胍的残留分析方法,为氟啶虫胺胍的安全使用提供技术支撑。[方法]前处理方法利用乙腈为提取剂,正己烷作为脱脂剂,*N*-丙基乙二胺(PSA)和石墨化炭黑(GCB)为分散净化剂的QuEChERS方法,并利用超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)在多反应离子监测模式(MRM)下进行检测,外标法定量。[结果]氟啶虫胺胍在0.001~0.500 mg/L质量浓度范围内均具有良好的线性关系,在0.01~1.00 mg/kg添加水平范围内平均回收率为80.33%~99.55%,相对标准偏差为4.7%~7.5%,方法检出限(LOD)为0.0018 mg/kg,定量限(LOQ)在0.006 mg/kg。[结论]该方法分析速度快、灵敏度高、重现性好,适用于黄瓜花粉中氟啶虫胺胍的快速检测和确证。

关键词 氟啶虫胺胍; QuEChERS; 超高效液相色谱 - 串联质谱; 黄瓜; 花粉

中图分类号: TQ450.2 文献标志码: A 文章编号: 1006-0413(2016)07-0524-03

DOI:10.16820/j.cnki.1006-0413.2016.07.014

Determination of Sulfoxaflor Residues in Cucumber Pollen by Ultra Performance Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry

LI Ju-ying, HE Jian, WU Wen-zhu, KONG De-yang, SHAN Zheng-jun, CHEN Quan-bo

(Nanjing Institute of Environmental Science, Key Laboratory of Pesticide Environmental Assessment and Pollution Control,
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, Nanjing 210042, China)

Abstract: [Aims] A method for the determination of sulfoxaflor residues in cucumber pollen was developed to provide technical support for the safe use of sulfoxaflor. [Methods] The residues in samples were extracted with acetonitrile, degreased with hexane and cleaned up by QuEChERS dispersive method with PSA and GCB as cleaning agents, then detected by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry under multiple reaction monitoring mode, and quantified by external standard method. [Results] The results showed that the method has good linearity when the concentrations of sulfoxaflor were ranged from 0.001 to 0.500 mg/L. When the fortified levels were ranged from 0.01 to 1.00 mg/kg, the average fortified recoveries were in the range of 80.33 to 99.55% and the relative standard deviations were in the range of 4.7 to 7.5%. The limit of detection (LOD) was 0.0018 mg/kg, while limit of quantification (LOQ) was 0.006 mg/kg. [Conclusions] The method is rapid, simple with high sensitivity and good reproducibility, which is suitable for determination of sulfoxaflor residues in cucumber pollen.

Key words: sulfoxaflor; QuEChERS; ultra performance liquid chromatography- tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS); cucumber; pollen

氟啶虫胺胍(sulfoxaflor),又名虱虫啉,是美国陶氏益农2010年研发生产的一种新型烟碱类广谱杀虫剂,其化学名称为[1-[6-(三氟甲基)吡啶-3-基]乙基]- λ 4-巯基氨基。氟啶虫胺胍具有高效、广谱活性和使用量低等特点,且与其他化学类别的杀虫剂无交互抗性,所以同已上市的产品相比具有优越性^[1-5],已成为了当前杀虫剂市场上的最为炙手可热的杀虫剂之一。但是,众所周知,新烟碱类农药能破坏昆虫的中枢神经系统,对蜂群的生存和繁

殖影响巨大^[6-10]。陶氏益农2010年7月在我国取得了22%氟啶虫胺悬浮剂防治黄瓜粉虱的田间试验批准证^[11],所以建立高效准确的检测黄瓜花粉中氟啶虫胺胍残留量分析方法,不仅可以直观的反应氟啶虫胺胍在黄瓜花上施用的消解和残留情况,同时能够更好的了解施药后的黄瓜花粉对蜂群的影响。

目前国内外对于氟啶虫胺胍残留检测方法的研究较少,黄庆等^[12]应用GC-ECD建立了氟啶虫胺胍在柑橘

收稿日期 2016-03-17,修返日期 2016-03-28

作者简介 李菊颖(1988—),女,助理研究员,硕士,研究方向为农药残留检测。E-mail: ljjuying1988@126.com。

通讯作者 吴文铸(1983—),男,副研究员,硕士,主要从事农药环境行为与污染控制研究。E-mail: wwz@nies.org。

和土壤中的残留检测方法,秦旭等^[13]应用HPLC建立了氟啶虫胺胍在棉花田中的检测方法,陈九星等^[14]应用HPLC-MS和GC-ECD研究了氟啶虫胺胍的光化学降解趋势。美国环保署EPA公开文件中利用固相萃取方法对环境介质中的氟啶虫胺胍进行提取净化、LC-MS/MS测定^[15]。本文利用改进的QuEChERS法对黄瓜花粉进行前处理, UPLC-MS/MS测定,该方法具有简单、快捷、稳定、灵敏、通用性强等特点。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent Technologies 1290 Infinity超高效液相色谱-AB SCIEX Triple Quad 4500三重四极杆串联质谱仪(AB公司,USA),均质器(IKA T18 basic ULTRA-YURRAX, GER),高速离心机(Eppendorf Centrifuge 5804, GER)。

氟啶虫胺胍标准样品(纯度99.7%)由陶氏益农提供。PSA(Agilent Technologies, USA)、活性炭黑(Waters, Ireland)、无水硫酸镁(130℃烘烤4 h)、氯化钠、乙腈、甲苯、正己烷和甲酸均为色谱纯(TEDIA, USA),实验用水为Milli-Q超纯水(美国Millipore公司)。

1.2 样品处理

称取2 g的黄瓜花粉样品于80 mL离心管中,依次加入10.0 mL乙腈、8 mL水、3 mL正己烷^[16]、4 g无水硫酸镁、1 g氯化钠和1.5 g柠檬酸钠混匀,用均质器在15 000 r/min均质提取2 min,高速离心机8000 r/min离心5 min,取乙腈层2 mL于10 mL离心管中,加入0.05 g PSA、0.01 g活性炭黑和0.15 g无水硫酸镁净化,涡旋3 min,高速8000 r/min离心5 min,取上清液过0.22 μm滤膜,待UPLC-MS/MS测定。

1.3 仪器条件

1.3.1 液相色谱测定条件

色谱柱:Agilent EC-C₁₈ 2.7 μm, 2.7 mm×75 mm;流动相:乙腈/0.01%甲酸水溶液;流速0.4 μL/min,进样量10 μL,柱温30℃;运行时间5 min;梯度洗脱程序见表1。

表1 氟啶虫胺胍梯度洗脱程序

序号	时间 / min	流速 / (μL·min ⁻¹)	乙腈 / %	0.01%甲酸水溶液 / %
0	0.01	400	70.0	30.0
1	1.80	400	20.0	80.0
2	3.00	400	20.0	80.0
3	4.00	400	70.0	30.0
4	5.00	400	70.0	30.0

1.3.2 质谱条件

正离子扫描方式,多离子反应监测,离子源喷雾器电压(ESI) 5500 V;离子源温度(TEM) 500℃;帘帘气

(CUR) 241.3 kPa,雾化气(Gas 1) 344.7 kPa,辅助加热气(Gas 2) 379.2 kPa,碰撞气(CAD) Medium;定性离子对为279.0/174.0和279.0/154.5,定量离子对为279.0/174.0,碰撞能量分别为12、20 V,驻留时间100 msec,去簇电压100 V。

2 结论与分析

2.1 基质标准曲线

准确称取氟啶虫胺胍标准品0.0250 g,加至25 mL容量瓶中,用丙酮溶解并乙腈稀释至标线,配制成1000 mg/L氟啶虫胺胍标准储备溶液,4℃冷藏保存。根据步骤1.2所述制备黄瓜花粉的基质溶液备用。将氟啶虫胺胍标准储备溶液用基质溶液分别逐级稀释,得到黄瓜花粉的标准基质曲线,质量浓度分别为0.001、0.005、0.010、0.050、0.100、0.200、0.500 mg/L的标准溶液,在上述分析条件下进样,测定各组分的定量离子对强度。将色谱峰面积 y 对样品质量浓度 x (mg/L) 线性拟合得到标准曲线 $y = 881568x + 12865$, $r^2 = 0.9938$ 。由此可知该仪器条件下氟啶虫胺胍标准溶液质量浓度与相对应的色谱峰面积能够呈现出很好的线性关系。

2.2 回收率和精密度

称取2.0 g空白黄瓜花粉样品,分别加入一定量的氟啶虫胺胍标准溶液,混匀,分别设置0.01、0.1、1 mg/kg 3个添加质量分数,每个质量分数5组平行处理,进行添加回收率试验,结果见表2。黄瓜花粉中氟啶虫胺胍的平均添加回收率分别为88.18%、90.10%和93.99%,变异系数(相对标准偏差)分别为7.5%、5.2%和4.7%。

表2 黄瓜花粉中氟啶虫胺胍回收率测定结果

添加质量浓度 / (mg·L ⁻¹)	氟啶虫胺胍 / %					RSD / %	
	1	2	3	4	5	平均值	%
0.01	94.38	87.48	95.43	80.33	83.28	88.18	7.5
0.1	90.65	91.50	83.15	96.20	89.00	90.10	5.2
1	87.55	93.35	93.35	99.55	96.15	93.99	4.7

2.3 检出限和定量限

本试验中氟啶虫胺胍在黄瓜花粉中的检出限(LOD)和定量限(LOQ)是根据0.01 mg/kg添加回收试验计算而来。LOD为3倍标准偏差即0.0018 mg/kg, LOQ为10倍标准偏差,为0.006 mg/kg。

2.4 样品测定

为研究氟啶虫胺胍在黄瓜花上施用的消解和残留情况及其对蜂群的影响,在黄瓜盛花期施用氟啶虫胺胍,用量为75 g a.i./hm²,定期采集蜜蜂所收集的花粉,采用1.2中所述方法,检测黄瓜花粉样品中氟啶虫胺胍农药残留量,部分结果见图1和表3。

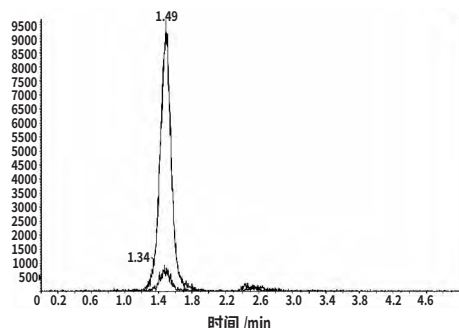


图1 黄瓜花粉样品中氟啶虫胺胍的MRM色谱图

表3 黄瓜花粉样品中氟啶虫胺胍测定结果

编号	含量/(mg·kg ⁻¹)				RSD/%
	1	2	3	平均值	
1	0.373	0.355	0.360	0.363	2.5
2	0.254	0.269	0.271	0.265	3.5
3	0.140	0.145	0.133	0.139	4.0
4	0.079	0.074	0.077	0.077	3.8
5	0.045	0.044	0.043	0.044	1.8

3 结论与讨论

本文利用QuEChERS法,采用乙腈作为提取溶剂,正己烷作为脱脂剂,通过PSA和活性炭黑净化样品,建立了高效、便捷的氟啶虫胺胍残留量检测方法。以0.01、0.1、1.0 mg/kg 3个质量分数为添加水平对该方法的进行了回收率、精密度试验,平均回收率为80.33%~99.55%,相对标准偏差为4.7%~7.5%,LOD为0.0018 mg/kg,LOQ为0.006 mg/kg。该方法简便快捷、灵敏度高、重现性好,适用于黄瓜花粉中氟啶虫胺胍的快速检测。

参考文献:

- [1] SPARKS T C, DEBOER G J, WANG N X, *et al.* Differential Metabolism of Sulfoximine and Neonicotinoid Insecticides by *Drosophila Melanogaster* Monooxygenase CYP6G1 [J]. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 2012, 103: 159-165.
- [2] PERRY T, CHAN J Q, BATTERHAM P, *et al.* Effects of Mutations in *Drosophila* Nicotinic Acetylcholine Receptor

- Subunits on Sensitivity to Insecticides Targeting Nicotinic Acetylcholine Receptors [J]. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 2012, 102: 56-60.
- [3] WATSON G B, LOSO M R, BABCOCK J M, *et al.* Novel Nicotinic Action of the Sulfoximine Insecticide Sulfoxaflor [J]. *Insect Biochemistry and Molecular Biology*, 2011, 41 (7): 432-439.
- [4] BABCOCK J M, GERWICK C B, JIM X H, *et al.* Biological Characterization of Sulfoxaflor, A Novel Insecticide [J]. *Pest Manag Sci*, 2011, 67: 328-334.
- [5] ZHU Y M, LOSO M R, WATSON G B, *et al.* Discovery and Characterization of Sulfoxaflor, A Novel Insecticide Targeting Sap-Feeding Pests[J]. *J Agric Food Chem*, 2011, 59: 2950-2957.
- [6] DAVE G. REVIEW: An Overview of the Environmental Risks Posed by Neonicotinoid Insecticides [J]. *Journal of Applied Ecology*, 2013, 50(4): 977-987.
- [7] 吴艳艳, 周婷, WUBIE A J, 等. 吡虫啉对成年意大利蜜蜂脑神经细胞致凋亡作用[J]. *昆虫学报*, 2014, 57(2): 194-203.
- [8] 周婷, 宋怀磊, 王强, 等. 吡虫啉对意大利蜜蜂脑乙酰胆碱受体分布的影响[J]. *昆虫学报*, 2013, 56(11): 1258-1266.
- [9] 代平礼, 周婷, 王强, 等. 吡虫啉对意大利蜜蜂学习行为的影响[J]. *农药*, 2013(7): 512-514.
- [10] 简哲广, 孟飞, 郑火青, 等. 新烟碱类杀虫剂对蜜蜂健康的影响[J]. *昆虫学报*, 2014, 57(5): 607-615.
- [11] 石小丽. 2010年世界农药会议新品种——氟啶虫胺胍[J]. *农药研究与应用*, 2010(6): 56.
- [12] 黄庆, 欧晓明, 陈力华, 等. 气相色谱法测定柑橘与土壤中氟啶虫胺胍的残留量[J]. *光谱实验室*, 2013, 30(2): 985-990.
- [13] 秦旭, 徐应明, 孙扬, 等. 氟啶虫胺胍在棉花和土壤中的检测方法与其残留动态研究[J]. *农业资源与环境学报*, 2014(4): 381-387.
- [14] 陈九星, 付启明, 陈力华, 等. 氟啶虫胺胍在不同有机溶剂中的光化学降解[J]. *环境科学学报*, 2012, 32(12): 3015-3020.
- [15] Dr W Donova n. Sulfoxaflor (252)[EB/OL]. http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation11/Sulfoxaflor.pdf.
- [16] LAURE WIESTA, AUDREY BULETÉA, BARBARA GIROUDA, *et al.* Multi-residue Analysis of 80 Environmental Contaminants in Honeys, Honeybees and Pollens by One Extraction Procedure Followed by Liquid and Gas Chromatography Coupled with Mass Spectrometric Detection [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(34): 5743-5756.

责任编辑 李新

Stoller 收购巴西 Rizoflora 并推出生物杀线虫剂 Rizotec

Stoller 近日收购了巴西米纳斯吉拉斯州维索萨州立大学生物防控实验室所设立的 Rizoflora 生物技术公司。收购后公司将最先推出一款生物杀线虫剂 Rizotec, 该产品是 Rizoflora 28 年的研究成果, 为分离的厚垣孢普可尼亚菌 (*Pochonia chlamydosporia*), 该菌种对线虫具有毒性, 并且具有很高的增殖能力。

Rizotec 可减少根结线虫、异皮线虫、肾状线虫、短体线虫等线虫种类, 其所含的菌种可迅速形成群落, 减少虫卵和雌性线虫数量。在没有线虫的情况下, 该菌种以土壤中的有机质为食生存。

除此之外, Stoller 表示 Rizotec 还可促进植物更好的生长发育, 可诱导植物对病原菌的内吸抗性。这是由于 Rizotec 可溶解和增加磷、钾、氮的吸收, 这些元素除了促进根系发展外, 还可促进植物的生长, 增强对干旱、盐分的耐受力。2015—2016 年种植季在巴西 4 个重要的农业生产州进行的田试表明, 使用 Rizotec 可使每公顷产量增加 4.5 袋。Stoller 巴西技术经理 Stella Cato 说道, “我们的初衷是为市场提供独特的产品, 该产品能同时整合高效线虫防控能力和生物制品的特性。”

Stoller 巴西 CEO Rodrigo Oliveira 确认说, “线虫的发生与产量受限相关联, 这项新的技术将推动巴西农业生产水平实现重要跳跃。这是 Stoller 为达成这一使命迈出的重要一步, 我们将创新知识利用与高效及可持续的农业。”