

超高效液相色谱-质谱测定水中灭多威的残留量

孟顺龙^{1,2}, 刘涛², 宋超¹, 张聪¹, 裘丽萍¹, 陈家长^{1,2*}, 徐跑^{1,2*} (1. 中国水产科学研究院淡水渔业研究中心, 中国水产科学研究院内陆渔业生态环境和资源重点开放实验室, 江苏无锡 214081; 2. 南京农业大学无锡渔业学院, 江苏无锡 214081)

摘要 [目的]应用超高效液相色谱-质谱(UPLC/MS/MS)串联技术,建立检测水体中灭多威农药残留的方法。[方法]水样经 HLB 固相萃取柱萃取,甲醇洗脱,洗脱液经旋转蒸发、氮吹至干,乙腈:水(V/V,19:1)溶解。[结果]该方法灭多威农药检出限为 0.063 μg/L,加标回收率为 87.90%~109.00%,相对标准偏差为 3.6%~8.5%。[结论]该方法能够满足常规检测地下水和生活饮用水中灭多威农药残留。

关键词 超高效液相色谱质谱串联法;固相萃取;灭多威

中图分类号 X832 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2018)23-0166-02

Determination of Methomyl Residue in Water by Ultra Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

MENG Shun-long^{1,2}, LIU Tao², SONG Chao¹ et al (1. Freshwater Fisheries Research Center of Chinese Academy of Fishery Science, Key Open Laboratory of Inland Fishery Ecological Environment and Resources of Chinese Academy of Fishery Science, Wuxi, Jiangsu 214081; 2. Wuxi Fishery College of Nanjing Agricultural University, Wuxi, Jiangsu 214081)

Abstract [Objective] To establish a method for determination of methomyl in water by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. [Method] The water sample was filtered through HLB column. Methomyl on the HLB column were eluted using methanol and the eluted solution was concentrated to 1 mL under rotary evaporation and was blown to dryness under nitrogen gas. The residue was dissolved with acetonitrile and water (V/V, 19:1). [Result] The detection limits, standard addition recoveries and RSD of methomyl was 0.063 μg/L, 87.90%~109.00% and 3.6%~8.5%, respectively. [Conclusion] The method could meet a demand for detecting methomyl residue in groundwater and drinking water.

Key words UPLC/MS/MS; Solid-phase extraction; Methomyl

灭多威(Methomyl)是一种内吸性高效杀虫剂,毒性强,属氨基甲酸酯类,呈白色晶状体,有轻微的硫磺气味。由于灭多威的化学结构特性使其具有雌激素样作用,1997年世界野生动物基金会将灭多威列为可疑内分泌干扰物^[1]。由于灭多威在农业方面的使用量较大,同时灭多威溶解性较强、在水中半衰期时间较长,导致在食品、土壤、地下水以及地表水均监测到灭多威残留^[2],对水生生物和人类的健康具有严重威胁。因此,测定水中灭多威残留含量具有重要的意义。

灭多威的检测方法主要有液相色谱法^[3-4],前处理方法主要有固相萃取^[5-7]和液液萃取^[8-10]。选用固相萃取-超高效液相色谱/质谱检测方法测定水中灭多威残留的含量,此方法具有稳定性好、灵敏度高和检测时间短的优点。

1 材料与方

1.1 试剂与材料 试剂:甲醇、乙腈均为色谱纯,Merck KGaA(默克,德国塔姆施塔特市);乙酸铵(优级纯);灭多威(农业部环境保护科研监测所);试验所用水均为超纯水;CNW Poly-Sery HLB 固相萃取柱(60 mg, 3 mL)。

1.2 仪器 超高效液相色谱串联质谱(UPLC/MS/MS, waters);固相萃取仪(CNW Technologies);旋转蒸发器(上海申顺生物科技有限公司);多功能氮吹仪(济南海能仪器有限公司);

超高效液相色谱柱 ACQUITY UPLC BEH(C₁₈ 1.7 μm, 2.1 × 50 column)。

1.3 方法

1.3.1 仪器条件。流动相:梯度洗脱,流动相参数见表1;柱温:40℃;进样量:10 μL;离子源:电喷雾离子源(ESI⁺);毛细管电压 3.2 kV;脱溶剂气温度 400℃;脱溶剂气流速 800 L/Hr;锥孔气流速 50 L/Hr;碰撞能量 8V。定量离子对及对应的锥孔电压、碰撞能量、保留时间等见表2。图1为在该试验条件下 50 μg/L 灭多威标准溶液的总离子流图。

表1 流动相及梯度洗脱条件

时间 Time min	流速 Flow mL/min	10 mmol/L 乙酸铵乙腈 Acetonitrile acetamide %	10 mmol/L 乙酸铵水 Ammonium acetate %	曲线模式 Curve model
0	0.100	95.0	5.0	初始值 Initial
3.50	0.100	45.0	55.0	6
4.50	0.100	56.0	44.0	6
4.60	0.100	95.0	5.0	6
6.00	0.100	95.0	5.0	1

表2 灭多威农药质谱分析条件参数及保留时间

Table 2 Condition parameter and retention time of UPLC/MS/MS for Methomyl

母离子 Parent ion m/z	子离子 Product ion m/z	锥孔电压 Cone voltage V	碰撞能量 Collision energy//V	保留时间 Retention time//min
163.07	88.06	22	8	1.38
163.07	106.20	22	12	

1.3.2 样品处理。用 10 mL 甲醇使 HLB 固相萃取小柱在低

基金项目 中国水产科学研究院基本科研业务费(2015C02XK01);江苏省青年自然科学基金(BK20150117);现代农业产业技术体系建设专项(CARS-46)。

作者简介 孟顺龙(1982—),男,安徽颍上人,副研究员,博士,硕士生导师,从事渔业生态环境方面研究。*通讯作者,陈家长,研究员,硕士生导师,从事渔业生态环境方面的研究;徐跑,研究员,博士生导师,从事鱼类遗传育种、淡水特色水产品绿色生态养殖、大水面净水渔业方面的研究。

收稿日期 2018-04-20; **修回日期** 2018-04-27

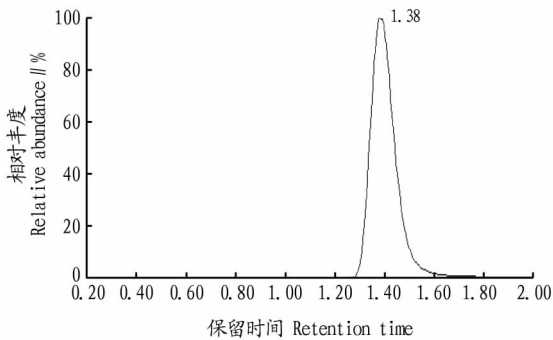


图1 50 µg/L 灭多威农药标准溶液的总离子流

Fig. 1 Total ion current of standard solution of 50 µg/L methomyl

真空状态下活化,再用 10 mL 超纯水平衡固相萃取柱,取水样 50 mL 并连续通过萃取柱,调节真空度控制流速在 0.8 mL/min 左右,水样全部抽完后,用 10 mL 超纯水洗涤,然后继续真空下抽干 5 min,最后用 15 mL 甲醇洗脱,收集洗脱液至梨形瓶,在 40 °C 水浴中旋转蒸发至 0.5~1.0 mL,于氮吹仪下氮气吹干,加入乙腈:水(V/V,19:1)1 mL 于梨形瓶中反复振荡溶解,0.22 µm 微孔滤膜过滤。按照 1.3.1 仪器条件检测。

2 结果与分析

2.1 标准曲线、线性范围、检出限和保留时间 配制标准工作液 5、10、50、100 µg/L 浓度系列,按照 1.3.1 仪器条件进行检测,以所得的峰面积(y)与浓度(x)进行回归分析,得出灭多威农药的标准曲线为 $y = 8\ 613.1x - 6\ 815.8$ ($r = 0.999\ 66$),灭多威保留时间为 1.38 min。

2.2 方法的回收率和精密度 根据标准曲线范围,于 50 mL 水样中加入标准工作液 10、50 µg/L 各 1 mL,测定方法精密度,结果见表 3。灭多威农药回收率为 87.90%~109.00%,灭多威检出限为 0.063 µg/L,相对标准偏差为 3.6%~8.5%。

2.3 实际样品加标试验 选取某处的自来水进行测定。在该自来水试样中加入灭多威标准溶液使其浓度为 1 µg/L,充分混匀,按试验条件和方法进行检测。计算实际样品和加标回收率,灭多威的加标回收率为 91.08%~107.60%。

3 结论

应用超高效液相色谱质谱串联法检测水中灭多威农药

(上接第 115 页)

生物防治中生物源杀虫剂的优势明显,符合绿色发展的生态理念,且效果较好,但使用时应考虑到环境因素,如避免高温、阳光直射等。

参考文献

[1] 朱家威. 谈黑龙江桦南七星峰国家森林公园开发条件分析[J]. 林业科技情报, 2012, 44(1): 20-21.
[2] 郑凤文. 七星峰国家级森林公园木本植物资源调查及其景观特色研究[J]. 防护林科技, 2014(2): 83-84.

残留含量,其回收率为 87.90%~109.00%,检出限为 0.063 µg/L,相对标准偏差为 3.6%~8.5%。

表 3 水中灭多威农药测定结果

Table 3 Determination results of methomyl in water

化合物 Compounds	加入量 Addition amount µg/L	测得量 Measured amount µg/L	RSD %	回收率 Recovery %
灭多威 Methomyl	10	8.85	8.5	88.50
		8.79		87.90
		10.32		103.20
		10.90		109.00
		9.66		96.60
	50	9.87	3.6	98.70
		49.38		98.76
		49.92		99.84
		48.70		97.40
		52.01		104.00
	51.52	103.00		
	47.11	94.22		

该方法能够满足常规检测地下水和生活饮用水中灭多威农药残留,并具有较好的实用性。

参考文献

[1] YI M Q, LIU H X, SHI X Y, et al. Inhibitory effects of four carbamate insecticides on acetylcholinesterase of male and female *Carassius auratus* in vitro[J]. Comparative biochemistry and physiology, part C, 2006, 143(1): 113-116.
[2] 孟顺龙, 徐跑, 瞿建宏, 等. 灭多威在环境中的残留与毒理效应研究进展[J]. 生态学杂志, 2013, 32(9): 2485-2493.
[3] 徐广通, 郑树学, 许崇娟. 灭多威及其合成中间体的高效液相色谱分析测试研究[J]. 山东化工, 1995(4): 38-40.
[4] 丁晨红, 骆冲, 邓义才, 等. 分散固相萃取-反相高效液相色谱法测定蔬菜、水果中 10 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 热带农业科学, 2014, 34(4): 77-82.
[5] 张学健, 程永红, 李世荣. 固相萃取/高效液相色谱法测定生活饮用水中氨基甲酸酯类农药[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(9): 1243-1245.
[6] 任飞, 张跃文, 董金龙. 高效液相色谱串联质谱法测定饮用水中辛硫磷和灭多威的农药残留[J]. 光谱实验室, 2011, 28(3): 1435-1437.
[7] 杨晓松, 余辉菊, 马子元. 固相膜萃取-高效液相色谱法测定饮用水中 12 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 22(7): 1539-1541.
[8] 代雪芳, 张雪燕, 杨韶松. 气相色谱法测定烟草中灭多威残留量[J]. 云南农业大学学报, 2007, 22(4): 507-509.
[9] 贺兰, 龚道新, 何宗桃, 等. 灭多威在棉田中的残留分析与检测方法[J]. 湖南农业科学, 2009(9): 94-96.
[10] 宋志法, 刘丽丽, 徐少才, 等. 液液萃取高效液相色谱法测定水中灭多威肟和灭多威[J]. 分析实验室, 2015, 34(9): 1042-1044.
[11] 李成德, 许青, 韩辉林. 动物学野外实习手册[M]. 北京: 高等教育出版社, 2011: 5-8.
[12] 许龙, 李晓庆, 刘方明, 等. 佳木斯地区农田害虫种群动态规律研究[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(15): 127-129.
[13] 李婷婷, 周文靖, 许龙. 佳木斯四丰山公园害虫种类调查[J]. 安徽农业科学, 2018, 46(9): 124-125, 128.
[14] 王凤霞, 卢旭弘. 中国大兴安岭蛾类图谱[M]. 北京: 中国林业出版社, 2015: 34-104.
[15] 韩永植, 郑丹丹. 昆虫识别图鉴[M]. 郑州: 河南科学技术出版社, 2013: 77-469.
[16] 朱弘复. 蛾类图谱[M]. 北京: 科学出版社, 1980: 19-129.