

UPLC-线性离子阱串联质谱法测定水中新烟碱类杀虫剂

虞霖¹,徐枫^{1*},袁卫冕²,代倩子¹,胡心慕¹,范妙立¹

(1.太湖流域水文水资源监测中心(太湖流域水环境监测中心),江苏 无锡 214024;

2.无锡瀚澜水利科技有限公司,江苏 无锡 214024)

摘要:水样经离心后,采用直接进样-超高效液相色谱-线性离子阱串联质谱法快速测定水中9种新烟碱类杀虫剂。试验表明,该方法在20.0 ng/L~200 ng/L范围内线性良好,方法检出限为2.9 ng/L~8.4 ng/L,实际水样的加标回收率为81.2%~109%,测定6次结果的RSD为4.1%~13.9%,基质效应不明显。将该方法用于测定太湖22条主要入湖河道,结果呋虫胺、噻虫胺、吡虫啉、氯噻啉、噻虫嗪等5种新烟碱类杀虫剂均有不同程度检出。

关键词:新烟碱类杀虫剂;超高效液相色谱;线性离子阱串联质谱法;水质

中图分类号:O657.63

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2022)02-0042-04

Determination of Neonicotinoid Insecticides in Water by High Performance Liquid Chromatography-Quadrupole Linear Ion Trap Tandem Mass Spectrometry

YU Lin¹, XU Feng^{1*}, YUAN Wei-mian², DAI Qian-zi¹, HU Xin-mu¹, FAN Miao-li¹

(1. Taihu Basin Hydrology & Water Resources Monitoring Center (Taihu Basin Environment Monitoring Center), Wuxi, Jiangsu 214024, China; 2. Wuxi Hanlan Water Conservancy Technology Co., Ltd., Wuxi, Jiangsu 214024, China)

Abstract: After centrifugation, 9 kinds of neonicotinoid insecticides in water were rapidly determined by direct injection-high performance liquid chromatography-linear ion trap tandem mass spectrometry. The experimental results showed that the method had good linearity at 20.0 ng/L to 200 ng/L of the target compounds. The detection limits were between 2.9 ng/L and 8.4 ng/L. The recoveries of actual water samples were from 81.2% to 109%, and the RSDs were from 4.1% to 13.9% ($n=6$). The matrix effect was not obvious. Applying this method in determining 22 main rivers in Taihu Lake, 5 kinds of neonicotinoid insecticides such as dinotefuran, clothianidin, imidacloprid, chlorothianidin and thiamethoxam were detected to some extent.

Key words: Neonicotinoid insecticide; Ultra performance liquid chromatography; Linear ion trap tandem mass spectrometry; Water quality

新烟碱类杀虫剂对同翅目蚜虫和半翅目飞虱有较好的防治效果,其高效、广谱、作用方式新颖、根部内吸性好、低哺乳动物毒性和对环境相容性好等特点^[1],使其逐步成为世界上使用最广泛的一类杀虫剂^[2]。近年来有研究发现^[3-4],新烟碱类杀虫剂会对蜜蜂、蝴蝶和水生生物等构成高度威胁,世界各国及相关组织已经开始重视,加拿大、欧盟等先后对新烟碱类杀虫剂采取了一些限制^[5-6]。

目前,我国尚未颁布关于水环境中新烟碱类

杀虫剂监测的国家标准或行业标准。对新烟碱类杀虫剂的研究主要集中在农产品中,检测方法

收稿日期:2021-03-01;修订日期:2022-03-04

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金资助项目(41601509);水利部太湖流域管理局水资源监测预算基金资助项目(12620700900218002)

作者简介:虞霖(1993—),男,江苏丹阳人,助理工程师,本科,从事水资源监测工作。

*通信作者:徐枫 E-mail: 1444161496@qq.com

相对较为成熟,主要为液相色谱法^[7]和液相色谱-串联质谱法^[8]。因此,有必要建立一种准确度和精密度高、便捷可靠的用于水环境的检测方法。

今采用直接进样-超高效液相色谱-线性离子阱串联质谱法测定水中9种新烟碱类杀虫剂,并将该方法用于太湖22条主要入湖河道^[9]的监测,结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

UPLC-5500 Qtrap 型高效液相色谱串联四级杆质谱仪,美国 Sciex 公司;BEH C₁₈ 色谱柱(50 mm × 3.0 mm, 1.7 μm),美国 Waters 公司;Nylon、PES、PTFE、PVDF 滤膜(0.22 μm),美国 Agilent 公司;D3024R 型高速离心机,中国大龙。

100 mg/L 的呋虫胺、啶虫脒、噻虫胺、吡虫啉、氯噻啉、烯啶虫胺、氟啶虫胺胍、噻虫啉、噻虫嗪等9种新烟碱类杀虫剂标准溶液,中国天津阿尔塔科技有限公司;甲醇、乙腈(质谱纯),德国 Merck 公司;蒸馏水。

1.2 样品采集与前处理

用不锈钢采样器于水下 0.5 m 处采集水样,保存在 40 mL 棕色玻璃瓶中。样品于冰箱中 4 °C 下冷藏保存,在 3 d 内完成分析。取 1.0 mL 样品置于 GC 小瓶中,10 000 r/min 离心 5 min 后,尽快上机检测。

1.3 仪器条件

液相色谱:流动相 A 为纯水,B 为乙腈,流量为 0.4 mL/min,初始流动相比例 φ(B) 为 10%,保持 0.5 min,3.0 min 时升至 95%,保持至 4.5 min,4.7 min 时降为 10%,6.0 min 结束。进样体积为 20 μL,柱温 40 °C。

质谱:电喷雾电离源(ESI);气帘气为 241 316 Pa;碰撞气为 High;离子化电压为 5 500 V;离子源温度为 550 °C;喷雾气为 379 212 Pa;辅助加热气为 344 738 Pa;检测方式为多反应监测(MRM);检测窗口为 60 s;正离子模式,分段扫描,扫描时间为 0.30 s。

线性离子阱:信息依赖采集(IDA)条件为强度超过 1 000 的离子,是否排除离子(Exclude former target ions)为 Never;增强子离子扫描(EPI)扫描分子量为 50 Da ~ 300 Da 的离子;扫描速率为 10 000 Da/s;去簇电压为 80 V,射入电压为 10 V,

碰撞气能量为 35 eV,碰撞能量叠加为 15 eV;源参数和 MRM 参数一致。

2 结果与讨论

2.1 前处理方法的选择

根据相关报道^[10],滤膜过滤会对目标化合物加标回收率有影响。为选取最合适的前处理方式,试验用未检出目标物的地表水样品配制一定浓度的基质空白加标样品,每个前处理方式设置 6 个平行样品,对比滤膜过滤和离心两种前处理方式。结果表明,4 种常见材质的滤膜前处理对目标化合物加标回收率(41.6% ~ 119%)影响较大,高速离心进行样品预处理时,方法加标回收率(84.1% ~ 98.6%)最优。

2.2 流动相的选择

试验首先对比分析了甲醇和乙腈作为有机相的分离效果。当使用甲醇时色谱峰峰宽较宽,灵敏度低;当使用乙腈时柱效明显提升,色谱峰窄,灵敏度更高,且基线更平稳。有研究表明^[11],在流动相中加入甲酸有利于准分子离子的生成,试验分别考察乙腈与体积分数为 0.1%、0.05% 和 0 的甲酸水溶液作为流动相的分离效果。结果表明,当乙腈和添加甲酸水溶液作流动相时,大部分化合物响应较低,噻虫啉最为显著;以乙腈和纯水作流动相,除呋虫胺响应比加甲酸时响应低外,其他化合物之间的分离效果与响应值明显高于其他两种条件。故最终选择乙腈与纯水作为流动相。

2.3 MRM 参数优化

将 9 种新烟碱类杀虫剂配制成 100 μg/L 标准溶液,通过针泵进样方式注入离子源。ESI 正离子模式下进行母离子扫描(Q1 MS),得到每一种物质的 [M + H]⁺ 分子离子峰(母离子),然后进行子离子扫描(Product Ion),对母离子进行打碎处理,改变碰撞电压调整母离子强度(为最强子离子的 25% 最佳),此时选取丰度相对最大的两个子离子分别作为定性离子和定量离子。采用多反应监测模式(MRM),优化得到 9 种新烟碱类杀虫剂的质谱检测参数,见表 1。

在 MRM 基础上增加信息依赖采集(IDA)和增强子离子扫描(EPI),根据建立的方法对标准物质进行扫描,利用得到的增强二级离子全扫描质谱图建立标准物质 EPI 谱库。相较于传统的 MRM 模

式,线性离子阱技术增强了二级碎片离子扫描,提高了灵敏度,且可通过获得的二级碎片全扫描质谱图,对低浓度样品辅助定性,解决了传统三重四级杆对低浓度样品定性难的问题。

表1 MRM检测参数
Table 1 MRM parameters

化合物	定性(定量)离子 对质荷比	碰撞气能量 E/eV	去簇电压 U/V
呋虫胺	203.1,129.1	39	16
	(203.1,114.1)	39	12
啶虫脒	223.0,99.0	60	26
	(223.0,126.0)	60	48
噻虫胺	250.0,131.6	57	22
	(250.0,169.1)	57	16
吡虫啉	256.1,209.0	93	29
	(256.1,175.0)	93	24
氯噻啉	261.9,122.0	65	36
	(261.9,181.0)	65	26
烯啶虫胺	271.2,237.0	60	34
	(271.2,126.1)	60	35
氟啶虫胺脒	278.0,154.0	74	13
	(278.0,174.1)	74	34
噻虫啉	253.1,99.1	23	36
	(253.1,126.1)	23	57
噻虫嗪	292.0,181.0	74	14
	(292.0,211.0)	74	30

2.4 方法效能验证

用体积分数为10%的甲醇水溶液配制20.0 ng/L、40.0 ng/L、80.0 ng/L、120 ng/L、160 ng/L、200 ng/L的9种新烟碱类杀虫剂混合标

准系列,在1.3条件下测定,以质量浓度为横坐标,对应的峰面积响应值为纵坐标进行线性回归。200 ng/L的9种新烟碱类杀虫剂标准溶液总离子流见图1。

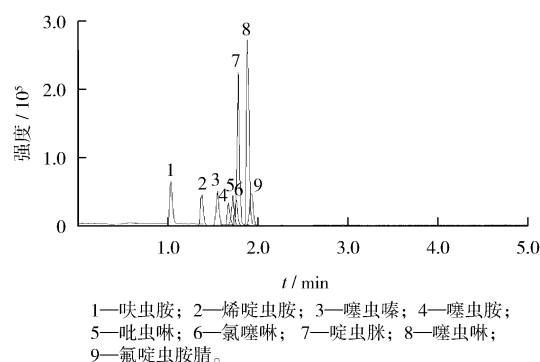


图1 9种新烟碱类杀虫剂标准溶液总离子流

Fig. 1 Total ion current of 9 neonicotinoid insecticides standard solution

重复测定7次3~5倍检出限浓度的空白加标样品,计算标准偏差 S ,按照公式 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S^{[12]}$ 计算方法检出限,结果见表2。由表2可知,方法检出限为2.9 ng/L~8.4 ng/L,与已有文献相比^[13-14],该方法的定量限(4倍检出限)处于较优的水平,可满足水中新烟碱类杀虫剂的检测需求。

分别对未检出目标物的地表水样品做低、中、高3个质量浓度水平的加标回收试验($n=6$),结果见表2。

表2 方法效能验证结果

Table 2 Method effectiveness verification results

化合物	回归方程	相关系数 R	检出限 $\rho/$ ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	定量限 $\rho/$ ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标量 0.030 $\mu\text{g/L}$		加标量 0.100 $\mu\text{g/L}$		加标量 0.160 $\mu\text{g/L}$	
					回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
呋虫胺	$Y = 38.9x + 109$	0.999	5.4	21.6	88.8	8.3	99.6	6.8	100	4.5
啶虫脒	$Y = 445x + 1668$	0.999	3.1	12.4	81.2	11.8	94.0	7.6	95.1	4.1
噻虫胺	$Y = 44.4x + 453$	0.999	5.6	22.4	87.6	12.3	91.2	6.7	94.5	5.8
吡虫啉	$Y = 111x - 40.2$	0.999	4.2	16.8	82.2	8.5	108	5.7	98.2	5.2
氯噻啉	$Y = 67.2x - 448$	0.999	7.7	30.8	88.1	9.6	109	7.3	99.9	4.8
烯啶虫胺	$Y = 24.5x - 43.0$	0.999	8.4	33.6	85.4	13.9	108	9.3	98.4	5.7
氟啶虫胺脒	$Y = 91.6x + 537$	0.999	4.8	19.2	94.6	12.5	95.3	7.3	96.2	5.6
噻虫啉	$Y = 600x + 1393$	0.999	2.9	11.6	86.0	10.7	108	7.5	99.2	4.6
噻虫嗪	$Y = 74.5x + 253$	0.999	5.2	20.8	88.2	12.5	91.3	5.3	96.5	4.8

由表2可知,9种新烟碱类杀虫剂的平均回收率为81.2%~109%,RSD为4.1%~13.9%。该

方法准确度与精密度良好,满足水环境监测规范^[15]质量控制的要求。

2.5 基质效应分析

基质效应 (ME) 是样品中的干扰物与目标化合物竞争电离所致^[16]。以太湖流域典型饮用水、地表水作为试验对象, 分别配制 20.0 ng/L、40.0 ng/L、80.0 ng/L、120 ng/L、160 ng/L 和 200 ng/L 的基质加标曲线和溶剂曲线。基质效应计算公式^[17]: $ME = (S_m/S_s - 1) \times 100\%$ (其中, S_m 和 S_s 分别表示基质标准曲线和溶剂标准曲线的斜率)。结果太湖流域典型饮用水、地表水 ME 为 -18.6% ~ 12.4%, 介于 -20% ~ 20% 之间, 说明样品基质效应不明显。

2.6 太湖主要入湖河道监测

基于优化后的方法, 2020年10月对22条主要入太湖河道样品进行检测。结果表明, 9种新烟碱类杀虫剂除啶虫脒、烯啶虫胺、氟啶虫胺脒和噻虫啉外, 其余5种新烟碱类杀虫剂均有不同程度检出, 其中吡虫啉值为 4.2 ng/L ~ 88.3 ng/L, 检出率为 100%。根据周怡彤等^[18]、臧路^[19]报道的长江 (未检出 ~ 1 022.2 ng/L) 和黄河 (未检出 ~ 43.43 ng/L) 中 9 种新烟碱类杀虫剂测定结果, 太湖主要入湖河道中 9 种新烟碱类杀虫剂含量整体处于较低水平。

3 结语

结合太湖流域水质情况和 9 种新烟碱类杀虫剂特征, 采用直接进样-液相色谱-线性离子阱串联质谱法快速测定水中 9 种新烟碱类杀虫剂。该方法前处理简便、分析时间短、灵敏度高, 通过 EPI 谱库对疑似阳性样品进行定性准确性更高, 可为太湖流域水资源保护提供理论依据和技术支撑。

[参考文献]

[1] 王霞, 张小刚, 丰东升, 等. 农产品中新烟碱类农药前处理和检测技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(8): 2462-2468.

[2] 仇是胜, 张一宾. 新烟碱类杀虫剂的发展及趋向[J]. 世界农药, 2014, 36(5): 5-6.

[3] 张俊杰. 环境水体中新烟碱类杀虫剂的分析方法及其在广州城市典型河涌毒性评价中的应用[D]. 广州: 暨南大

学, 2017.

[4] 李敏, 赵会君, 屈欢, 等. 新烟碱类杀虫剂潜在环境风险及光降解行为研究进展[J]. 农药, 2019, 58(3): 170-173.

[5] 段丽芳. 欧盟通过决议禁止新烟碱类农药噻虫胺、吡虫啉及噻虫嗪的户外使用[J]. 农药科学与管理, 2018, 39(5): 29.

[6] 杨光. 加拿大卫生部计划在 5 年内禁用新烟碱类杀虫剂噻虫胺和噻虫嗪[J]. 农药市场信息, 2018(28): 40.

[7] 檀笑昕, 李享, 李楠, 等. 在线固相萃取-HPLC 法测定公共绿地土壤中新烟碱类农药残留[J]. 环境监测管理与技术, 2016, 28(5): 48-51.

[8] 赵妍, 杨军, 辛少颀, 等. 超高效液相色谱-高分辨质谱法测定牛奶中新烟碱类农药残留[J]. 中国食品卫生杂志, 2020, 32(2): 139-145.

[9] 李钟瑜. UPLC-MS/MS 法同时测定地表水中多种药物及个人护理品[J]. 环境监测管理与技术, 2019, 31(2): 54-57.

[10] 太湖流域管理局. 太湖流域管理条例[N]. 中国水利报, 2011-09-20(2).

[11] 唐才明, 黄秋鑫, 余以义, 等. 高效液相色谱-串联质谱法对水环境中微量磺胺、大环内酯类抗生素、甲氧苄啶嘧啶与氯霉素的检测[J]. 分析测试学报, 2009, 28(8): 909-913.

[12] 吴洁珊, 倪清泉, 任永霞, 等. HPLC-高分辨飞行时间质谱测定水中多种微囊藻毒素[J]. 环境监测管理与技术, 2020, 32(6): 54-57.

[13] 庄乾坤, 郑和辉, 卞战强, 等. 饮用水中 5 种新烟碱类杀虫剂的液相色谱质谱检测法[J]. 环境卫生学杂志, 2015, 5(5): 472-474, 478.

[14] 金苗, 陶泽榕, 赵中华, 等. 在线固相萃取-超高效液相色谱/串联质谱法测定水中新烟碱类杀虫剂[J]. 分析试验室, 2021, 40(1): 12-16.

[15] 中华人民共和国水利部. 水环境监测规范: SL 219—2013[S]. 北京: 中国水利水电出版社, 2013.

[16] TAYLOR P J. Matrix effects: the Achilles heel of quantitative high-performance liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry[J]. Clinical Biochemistry, 2005, 38(4): 328-334.

[17] PEREREZ M L G, ROMERO G R, VIDAL J L M, et al. Analysis of veterinary drug residues in cheese by ultra-high-performance LC coupled to triple quadrupole MS/MS[J]. Journal of Separation Science, 2014, 36(7): 1223-1230.

[18] 周怡彤, 李清雪, 王斌, 等. 太湖流域西北部地表水中农药的污染特征及生态风险评估[J]. 生态毒理学报, 2020, 15(3): 171-183.

[19] 臧路. 我国主要流域新烟碱类农药时空分布、来源及生态风险[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2019.