

固相萃取-超高效液相色谱-三重四极杆质谱法同时 测定海水中8种新烟碱类农药的残留

吴 艳¹, 黄丹瑜¹, 熊曾恒¹, 杨昕蕊¹, 程 龙², 何书海¹

(1.海南省生态环境监测中心, 海南 海口 571126; 2.SCIEX 公司, 上海 200335)

摘 要: 本文建立了海水中 8 种新烟碱类农药的固相萃取-超高效液相色谱-三重四极杆质谱 (Ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry, UPLC-MS/MS) 测定方法。样品经固相萃取小柱富集、净化、浓缩后, 采用电喷雾离子源 (electro-spray ionization, ESI)、正离子多反应监测 (multiple reaction monitoring, MRM) 模式进行分析, 内标法定量。结果表明: 8 种新烟碱类农药在 100 ~ 5000 ng/L 范围内线性良好 ($r^2 > 0.9990$), 方法检出限为 0.08 ~ 0.14 ng/L, 测定下限为 0.32 ~ 0.56 ng/L。低、中、高 3 个水平的加标回收率分别为 81.5%~98.5%、83.7%~96.8% 和 83.1%~96.9%, 相对标准偏差分别为 3.0%~7.8%、2.1%~8.8% 和 2.6%~8.7%。利用本方法对近岸海域 12 个海水样品进行检测, 共检出 5 种不同浓度的新烟碱类农药, 浓度范围为 nd~82.1 ng/L, 且检出的各目标化合物的 MRM 通道均没有明显干扰。该方法具有检出限低、灵敏度高、准确度高等优点, 可以满足海水中新烟碱类农药痕量检测的要求。

关键词: 固相萃取; 超高效液相色谱-三重四极杆质谱法; 新烟碱类农药; 海水

中图分类号: P734.4 文献标识码: A 文章编号: 1007-6336(2025)03-0462-09

Simultaneous determination of 8 neonicotinoids pesticides in seawater by solid phase extraction-ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

WU Yan¹, HUANG Danyu¹, XIONG Zengheng¹, YANG Xinrui¹,
CHENG Long², HE Shuhai¹

(1.Hainan Ecological Environmental Monitoring Center, Haikou 571126, China; 2.SCIEX Analytical Instrument Trading Co., Ltd, Shanghai 200335, China)

Abstract: A method was developed for the determination of 8 neonicotinoids in seawater by automatic solid phase extraction, ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (UPLC-MS/MS). After the samples were enriched, purified and concentrated by solid phase extraction (SPE), the samples were analyzed by ESI and multiple reaction selective ion monitoring (MRM) mode, and quantified by internal standard method. The results showed that 8 neonicotinoids had a good linear relationship in the range of 100–5000 ng/L ($r^2 > 0.9990$), the detection limit of the method was between 0.08–0.14 ng/L, and the determination limit was between 0.32–0.56 ng/L. The recoveries of low, middle and high levels were 81.5%–98.5%, 83.7%–96.8% and 83.1%–96.9%, respectively, and the relative standard deviations were

收稿日期: 2024-04-12, 修订日期: 2024-06-26

基金项目: 海南省自然科学基金高层次人才基金项目 (420RC755); 海南省自然科学基金青年基金项目 (424QN362)

作者简介: 吴 艳 (1990—), 女, 海南海口人, 工程师, 主要研究方向为新污染物监测, E-mail: 546746804@qq.com

通信作者: 何书海 (1981—), 男, 海南万宁人, 研究员, 主要研究方向为新污染物监测及环境行为研究, E-mail: heshuhai1981@163.com

3.0%–7.8%、2.1%–8.8% and 2.6%–8.7%, respectively. The method was used to detect 12 seawater samples in coastal waters, and a total of 5 neonicotinoids with different concentration ranges were detected, the concentration range was nd–82.1 ng/L, and there was no obvious interference in MRM channels of each substance detected. The method has the characteristics of low detection limit, good sensitivity and high accuracy, and is suitable for the detection of neonicotinoid pesticides in seawater.

Key words: solid phase extraction; ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry; neonicotinoid pesticides; seawater

新烟碱类农药(neonicotinic pesticides)是继有机磷农药(organophosphorus)、氨基甲酸酯(carbamate)和拟除虫菊酯类(pyrethroid)杀虫剂之后的第四大类杀虫剂。该类农药具有广谱、高效、内吸性良好等优点^[1],成为全球使用量最大的一类杀虫剂^[2-4]。新烟碱类农药在提高农作物产量的同时也带来了生态环境风险问题。有研究表明,新烟碱类农药的使用会对蜜蜂、蝴蝶等昆虫的传粉、繁殖行为造成负面影响^[5],对水生和陆生无脊椎动物也有致命影响^[6-8]。新烟碱类农药施用后大约 5% 的有效成分被植物吸收,其余都残留在土壤中^[1]。该类农药由于分子量小、水溶性极高和土壤中半衰期长,易经雨水冲刷随地表径流排入自然水体中^[9-10]。近年来,在不同水体中均检测出新烟碱类农药,包括地下水^[11]、地表水^[12-13]、自来水^[13],甚至在海水^[14]中也有检出。已有多项研究表明新烟碱类农药对海洋生物造成了生态风险,例如,Naumann 等^[14]在渤海湾海水及周边地表水中检出吡虫啉、啉虫脒、噻虫胺、噻虫啉、噻虫嗪 5 种新烟碱类农药,研究表明新烟碱类农药的累积增加了海洋生物物的潜在生态风险;He 等^[15]在山东胶州湾中检出啉虫脒、烯啉虫胺、噻虫胺、噻虫啉等新烟碱类农药,基于物种敏感度分布法(SSD)评价结果显示,新烟碱类农药检出浓度已对海洋生物造成一定的慢性生态风险;Ying 等^[16]对象山港中的新烟碱类农药连续监测 4 年,其浓度为 63.30 ~ 1684.14 ng/L,对海洋生物构成潜在的慢性生态风险。相关研究表明新烟碱类农药所引发的海洋生态环境问题已引起国内外学者的高度关注。

目前新烟碱类农药的检测方法主要有快速估量检测法^[17-18]、气相色谱-质谱联用法^[19-20]、液相色谱法^[21-22]和液相色谱-质谱联用法^[23-24]。现

有的检测方法主要集中于水果、蔬菜、饮用水、地表水等介质,有关海水中新烟碱类农药的检测方法报道较少,Li 等^[25]采用固相萃取膜盘富集-LC-MS/MS 法测定海水中 7 种新烟碱类农药和氟虫腈,外标法定量。鉴于新烟碱类农药在海水中浓度相对较低,部分化合物定性定量离子对会受到干扰,使用外标法定量结果误差较大,有必要对海水中新烟碱类农药的检测方法进行系统研究,重点解决痕量检测、基质复杂、盐度干扰等难题。本研究结合新烟碱类农药的物理、化学特性,选择 HLB 固相萃取柱-超高效液相色谱-三重四极杆质谱仪(UPLC-MS/MS)建立了海水中新烟碱类农药的检测方法,本方法具有灵敏度高、准确度好、检出限低、干扰小等优点,可满足海水中新烟碱类农药痕量检测的要求。

1 材料与方法

1.1 仪器与材料

LC-30 AD 超高效液相色谱仪(日本岛津); Triple Quad 6500⁺三重四极杆质谱仪(美国 AB SCIEX 公司); Kinetex F₅(50 × 30 mm, 2.6 μm); Kinetex C₁₈(50 × 30 mm, 2.6 μm); ACQUITY UPLC BEH C₁₈(100 × 30 mm, 2.6 μm); 固相萃取仪(岛津 GL); 超纯水机(美国 Millipore 公司); 固相萃取小柱(Waters-C₁₈ 固相小柱、Waters-HLB 固相小柱、Waters-Wax 固相小柱)。

1.2 标准样品及试剂

吡虫啉、噻虫嗪、呋虫胺、噻虫胺、啉虫脒、氯噻啉、烯啉虫胺、噻虫啉 8 种新烟碱类农药标准物质储备液浓度为 100 mg/L; 吡虫啉-d₄、呋虫胺-d₃、噻虫啉-d₄、啉虫脒-d₃、噻虫嗪-d₃、噻虫胺-d₃、烯啉虫胺-d₃、氯噻啉-d₄ 8 种新烟碱类农药内标标准物质浓度为 100 mg/L。所有标准物

质及内标均采购于阿尔塔科技有限公司(First Standard)。

乙腈(色谱纯,美国霍尼韦尔公司)、甲醇(色谱纯,美国霍尼韦尔公司)、甲酸铵(色谱纯,阿拉丁有限公司)、乙酸铵(色谱纯,阿拉丁有限公司)、甲酸(色谱纯,阿拉丁有限公司)、氨水(优级纯,国药集团有限公司)。

1.3 标准溶液配置

使用甲醇分别将 8 种标准物质储备液(100 mg/L)、8 种新烟碱类农药内标标准物质储备液(100 mg/L)稀释浓度至 100 μg/L 后,再使用甲醇水溶液(1:9)作为溶剂,逐级稀释成 100 ng/L、500 ng/L、1000 ng/L、2000 ng/L、3000 ng/L、5000 ng/L 系列标准曲线,并于配置好的标准曲线中加入 5 μL 内标(100 μg/L),使得内标物浓度为 500 ng/L。

1.4 样品采集

海水样品严格按照《海洋监测规范 第 3 部分:样品采集、贮存与运输》(GB 17378.3—2007)^[26]、《近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测》(HJ 442.3—2020)^[27]的相关规定采集与运输。采用 500 mL 棕色采样瓶采集海水样品,满瓶采集,不留空气。

1.5 样品处理

准确量取 500 mL 海水样品,使用固相萃取仪进行萃取。萃取流程为:采用 5 mL 甲醇和 10 mL 纯水活化 HLB 固相小柱,样品以 8 mL/min 的流速通过固相小柱后,用 15 mL 的纯水和 20 mL 甲醇水溶液(5:95)去除小柱上保留较弱的杂质,之后用氮气吹干小柱,紧接着用 8 mL 甲醇:乙腈(1:1)以 3 mL/min 的流速洗脱富集后的小柱,收集洗脱液。洗脱液经浓缩装置浓缩至 0.2 mL,用纯水定容至 2.0 mL。经滤膜过滤后,取 1.0 mL 滤液于进样瓶中,加入 5.0 μL 内标使用液,混匀待测。

1.6 分析条件

1.6.1 色谱条件

流动相 A: 1 nmol/L 甲酸铵-0.05% 甲酸水溶液;流动相 B: 乙腈。采用梯度洗脱程序,5% B(0~0.5 min),5% B 升至 95% B(0.5~3.5 min),95% B(3.5~5.0 min),95% B 降至 5% B(5.1~6.0 min);流速:0.35 mL/min;柱温:40 ℃;进样体

积: 20 μL。

1.6.2 质谱条件

采用电喷雾离子源(ESI)、正离子多反应监测(MRM)扫描模式,分段扫描;离子源电压为 4500 V,离子源温度为 600 ℃;喷雾气压力(GS₁)为 60 psi,加热辅助气压力(GS₂)为 60 psi,气帘气压力为 30 psi;各化合物的质谱参数见表 1。

表 1 8 种新烟碱类农药及 8 种内标的多反应监测条件
Tab.1 MS parameters for the 8 neonicotinoid pesticides and 8 internal standards

目标物	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	去簇 电压/V	碰撞 能量/V	定量内标
呋虫胺	203.1	129.1*	60	17	呋虫胺- <i>d</i> ₃
		157.1		11	
噻虫啉	253.0	186.1*	81	20	噻虫啉- <i>d</i> ₄
		126.0		28	
啉虫脒	223.5	126.1*	90	27	啉虫脒- <i>d</i> ₃
		90.0		48	
噻虫嗪	292.0	211.1*	66	19	噻虫嗪- <i>d</i> ₃
		181.1		34	
噻虫胺	250.0	169.1*	68	24	噻虫胺- <i>d</i> ₃
		132.0		27	
吡虫啉	256.0	209.1*	80	25	吡虫啉- <i>d</i> ₄
		175.1		28	
烯啶虫胺	271.0	225.0*	70	23	烯啶虫胺- <i>d</i> ₃
		237.1		16	
氯噻啉	261.9	181.1*	75	23	氯噻啉- <i>d</i> ₄
		122.1		39	
呋虫胺- <i>d</i> ₃	206.1	132.1* 160.1	20	19 12	/
噻虫啉- <i>d</i> ₄	257.1	190.1* 126.1	35	21 35	/
啉虫脒- <i>d</i> ₃	226.2	126.1* 59.1	45	30 35	/
噻虫嗪- <i>d</i> ₃	295.1	214.2* 184.1	35	15 26	/
噻虫胺- <i>d</i> ₃	253.1	172.1* 132.0	35	17 20	/
吡虫啉- <i>d</i> ₄	260.1	213.1* 179.3	35	25 20	/
烯啶虫胺- <i>d</i> ₃	274.1	228.1* 192.1	40	18 21	/
氯噻啉- <i>d</i> ₄	266.1	185.1* 126.1	30	22 43	/

注:带*的为定量离子对;对于不同质谱仪器,参数可能存在差异,测定前应将质谱参数优化到最佳

2 结果与讨论

2.1 仪器条件优化

2.1.1 色谱柱的选择

新烟碱类农药水溶性强, 对色谱柱要求比较高, 不同规格类型的色谱柱对新烟碱类农药的分离效果和响应强度影响也比较大。本研究比较了 KINETEX F₅ 柱、KINETEX C₁₈ 柱和 ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 柱对 8 种新烟碱类农药分离效果和灵敏度的影响, 结果如图 1 所示。结果表明, 所选择的色谱柱对目标化合物均能获得较好的分离效果, 峰形对称且尖锐, 但在相同浓度条件下, 使用 KINETEX C₁₈ 柱分离新烟碱类农药能获得更高的灵敏度, 其中呋虫胺、烯啶虫胺等目标化合物的响应值增加较为显著。综合考虑保留时间、分离度和灵敏度, 选用 KINETEX C₁₈ 柱作为液相分离色谱柱。

2.1.2 流动相的选择

本研究比较了甲醇体系与乙腈体系对新烟碱类农药分离效果的影响, 发现 8 种目标化合物在乙腈体系的响应值均高于甲醇体系, 其中乙腈体系中呋虫胺、噻虫胺、吡虫啉的响应为甲醇体系的 2~4 倍, 且呋虫胺在甲醇体系中背景噪声干扰较大, 最终选择乙腈体系作为有机相。同

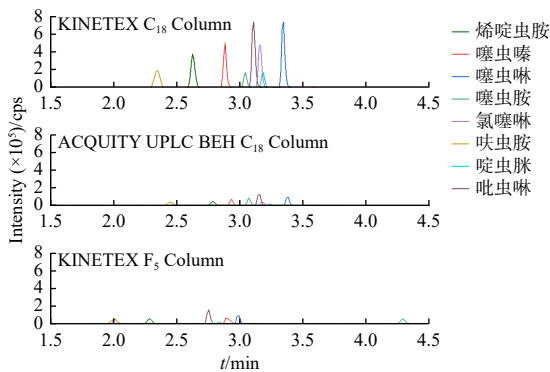


图 1 不同色谱柱对新烟碱类农药分析效果的影响

Fig. 1 Effect of different chromatographic columns on the analysis of neonicotinoid pesticides

时, 为了提高新烟碱类农药在 ESI 条件下的电离效率, 考察了酸和缓冲盐体系, 比较了 0.05% 甲酸水溶液-乙腈、0.1% 甲酸水溶液-乙腈、0.5 nmol/L 甲酸铵-0.05% 甲酸水溶液-乙腈、1 nmol/L 甲酸铵-0.05% 甲酸水溶液-乙腈、2 nmol/L 甲酸铵-0.05% 甲酸水溶液-乙腈、1 nmol/L 乙酸铵-0.05% 甲酸水溶液-乙腈 6 种不同流动相对目标化合物响应值的影响, 结果如图 2 所示。使用 1 nmol/L 甲酸铵-0.05% 甲酸水溶液-乙腈作流动相时, 新烟碱类农药目标化合物响应值较高。因此, 选择 1 nmol/L 甲酸铵-0.05% 甲酸水溶液-乙腈溶液作为最终流动相。

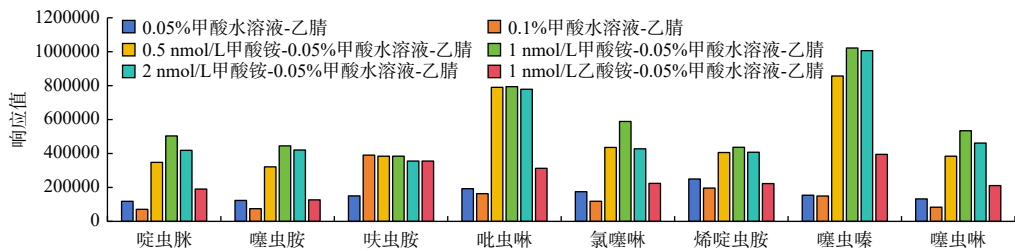


图 2 不同流动相对新烟碱类农药响应值的影响

Fig. 2 Effects of different flow relative response values of neonicotinoid pesticides

2.1.3 质谱条件的优化

根据新烟碱类农药的分子结构特征, 选择 ESI 正离子扫描模式。通过流动注射法把目标物注入质谱进行特征离子质谱扫描, 重点考虑离子响应强度较强、干扰较少等因素^[13], 选择合适的母离子和子离子, 再优化对应的去簇电压和碰撞能量, 以减少干扰, 增大目标物的响应值。定

量离子对、定性离子对以及对应的去簇电压和碰撞能量见表 1。8 种新烟碱类农药及对应内标物的提取离子流色谱如图 3 所示。

2.2 固相萃取条件优化

2.2.1 固相萃取小柱的选择

海水中含盐量极高, 基质复杂, 前处理需要富集净化后才能检测。本研究分别考察了

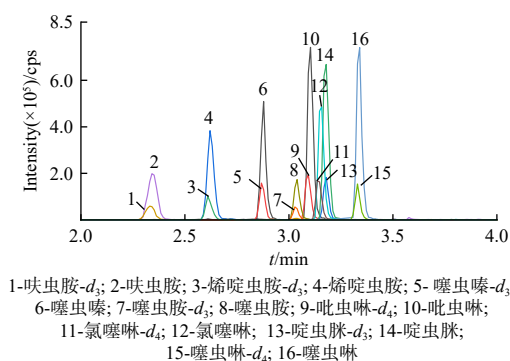


图3 8种新烟碱类农药和8种内标提取离子色谱

Fig. 3 Extract ion chromatogram of the 8 neonicotinoid pesticides and 8 internal standard

Waters-C₁₈、Waters-HLB、Waters-Wax 3种不同类型填料的固相小柱对新烟碱类农药的富集效果,结果如图4所示,使用 Waters-HLB 小柱富集

新烟碱类农药回收率为 86%~93%,获得较好的效果,富集效果优于 Waters-C₁₈(24%~71%)和 Waters-Wax 小柱(51%~87%)。Waters-C₁₈ 小柱适用于吸附极性较弱的目标物质,新烟碱类农药等极性较强的化合物不易被 C₁₈ 柱吸附; Waters-Wax 小柱及 Waters-HLB 小柱均为反相色谱柱, Waters-Wax 小柱填料为混合型弱阴离子交换反相吸附剂,适合强酸性化合物(酸度系数<1),因此酸度系数均大于3的吡虫啉、氯噻啉、呋虫胺在 Wax 小柱上的富集效果不佳,而 HLB 小柱填料由亲水基及疏水基组成,对目标物质的极性具有很好的兼容性,因此其对新烟碱类农药的综合富集效果最佳,并且能够很好地解决海水复杂基质的问题。因此最终选择使用 HLB 小柱富集海水中新烟碱类农药。

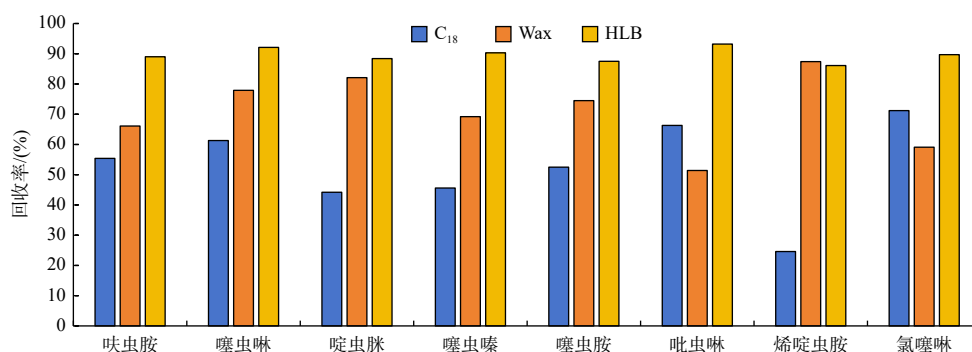


图4 不同固相萃取小柱对8种新烟碱类农药回收率对比

Fig. 4 Comparison of recovery rates of 8 neonicotinoid pesticides with different solid phase extraction columns

2.2.2 洗脱溶剂的选择

在选用 Waters-HLB 小柱的基础上,考察了以甲醇、乙腈、二氯甲烷、二氯甲烷:丙酮

(1:1)、甲醇:乙腈(1:1)作为洗脱液对洗脱效果的影响,结果如图5所示。使用二氯甲烷、二氯甲烷:丙酮(1:1)作为洗脱液时,目标化合物

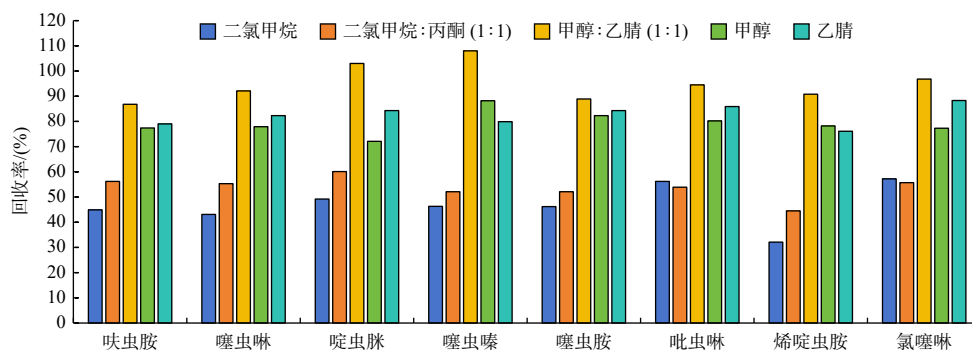


图5 不同洗脱溶剂对8种新烟碱类农药回收率对比

Fig. 5 Comparison of recovery rates of 8 neonicotinoid pesticides with different eluting solvents

的洗脱效果较差,回收率均小于60%;使用甲醇、乙腈、甲醇:乙腈(1:1)作为洗脱液时,目标化合物的回收率均为72.1%~108%,其中甲醇:乙腈(1:1)作为洗脱液时回收效果最优,在洗脱剂用量为8 mL时,目标化合物的回收率为86.8%~108%,因此最终选用甲醇:乙腈(1:1)作为洗脱液。

2.2.3 固相萃取淋洗剂的选择

对海水样品检测时发现,目标化合物烯啶虫胺的定量离子对(m/z : 271/225)受海水基质干扰

影响严重,无法进行准确定性定量分析(图6a)。为了降低海水基质对烯啶虫胺测定的干扰,实验采用了5%、10%、25%、35%的甲醇水溶液分别淋洗富集HLB小柱中的杂质。结果表明,当甲醇比例从5%升至35%时,杂质干扰去除效果较佳,但目标化合物的回收率下降明显。综合考虑,采用5%甲醇水溶液淋洗杂质时,当淋洗液体积达到20 mL时,可获得较好的去除杂质干扰的效果(图6b)。

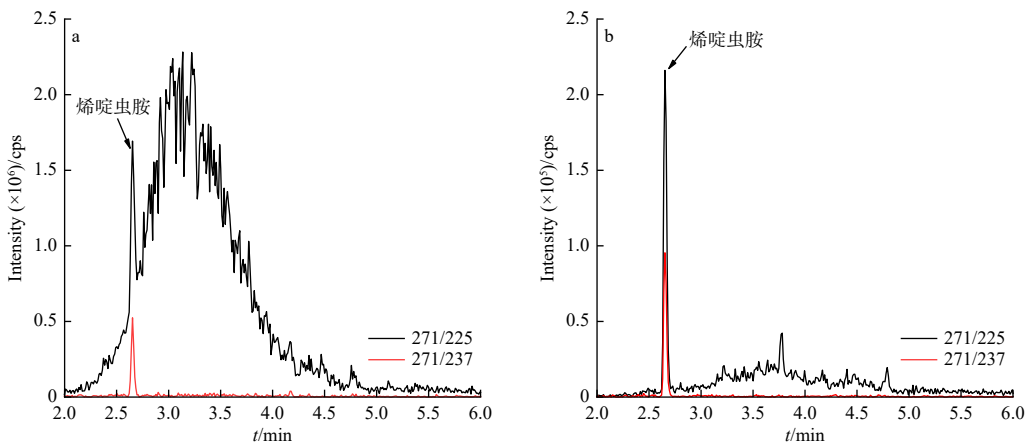


图6 实际样品杂质去除前后比较

Fig. 6 Comparison of actual samples before and after impurity removal

2.3 方法学验证

2.3.1 标准曲线及检出限

配制新烟碱类农药的混合标准溶液,按照最终优化后的仪器条件进行检测。以新烟碱类农

药的浓度(ng/L)为横坐标,以响应值为纵坐标,建立标准曲线。8种新烟碱类农药的相关系数(r^2)为0.9990~0.9998,线性关系良好(表2)。

表2 8种新烟碱类农药的线性范围、回归方程、相关系数、检出限和测定下限

Tab.2 Linear ranges, regression equations, correlation coefficients (r^2), detection limit and determination limit of 8 neonicotinoid pesticides					
化合物	线性范围/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	线性方程	相关系数(r^2)	检出限/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	测定下限/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$
呋虫胺	100~5000	$y = 0.0024x - 0.0710$	0.9994	0.12	0.48
噻虫啉	100~5000	$y = 0.0021x + 0.186$	0.9992	0.14	0.56
啉虫脒	100~5000	$y = 3.74\text{e}^{-4}x + 0.0248$	0.9992	0.12	0.48
噻虫嗪	100~5000	$y = 0.00254x + 0.340$	0.9990	0.14	0.56
噻虫胺	100~5000	$y = 0.00195x + 0.109$	0.9994	0.12	0.48
吡虫啉	100~5000	$y = 0.00222x + 0.0072$	0.9991	0.11	0.44
烯啶虫胺	100~5000	$y = 0.00194x - 0.101$	0.9996	0.11	0.44
氯噻啉	100~5000	$y = 0.00115x + 0.065$	0.9998	0.08	0.56

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)^[28] 的相关规定,以 0.50 ng/L 的水样浓度作为检出限测定的浓度,配制 7 份平行水样,经全过程分析,计算方法检出限(MDL)及测定下限(MQL)。当取样量为 500 mL 时,方法检出限为 0.08~0.14 ng/L,方法测定下限为 0.32~0.56 ng/L(表 2)。

2.3.2 方法精密度和准确度

选择实验空白、海水样品进行低、中、高

3 个不同浓度水平的加标样品进行回收实验,加标浓度分别为 1.00 ng/L、10.0 ng/L 和 45.0 ng/L,每个浓度水平的加标样品平均配制 6 份平行样,如表 3 所示,低、中、高 3 个水平的加标回收率分别为 81.5%~98.5%、83.7%~96.8% 和 83.1%~96.9%,相对标准偏差分别为 3.0%~7.8%、2.1%~8.8% 和 2.6%~8.7%,说明该法准确度高、重现性好,适用于海水样品分析。

表 3 样品中 8 种新烟碱类农药在 3 个水平下的加标回收率及相对标准偏差($n=6$)
Tab.3 Spiked recoveries and RSDs of 8 neonicotinoid pesticides spiked in seawater at three levels ($n=6$)

化合物	加标浓度/ng·L ⁻¹	空白加标		海水加标	
		回收率/(%)	相对标准偏差/(%)	回收率/(%)	相对标准偏差/(%)
呋虫胺	1.00	96.9	6.9	93.7	6.1
	10.0	85.6	5.1	92.1	8.1
	45.0	86.5	5.0	89.5	7.8
噻虫啉	1.00	81.5	6.8	94.7	4.3
	10.0	85.6	6.1	96.0	3.9
	45.0	86.9	8.0	92.4	3.7
啉虫脒	1.00	93.4	3.6	86.6	7.6
	10.0	95.1	4.0	83.7	8.8
	45.0	92.4	5.6	87.6	8.7
噻虫嗪	1.00	94.7	7.1	86.1	6.8
	10.0	93.2	3.7	85.8	5.3
	45.0	96.6	6.5	84.8	6.2
噻虫胺	1.00	98.5	3.0	89.2	6.9
	10.0	90.2	5.0	88.4	5.1
	45.0	96.6	2.6	83.8	4.3
吡虫啉	1.00	95.4	7.8	88.7	6.8
	10.0	96.8	4.1	90.0	6.1
	45.0	83.1	5.5	92.4	8.0
烯啶虫胺	1.00	95.3	5.6	91.7	5.2
	10.0	95.4	2.1	89.7	6.6
	45.0	96.9	3.7	84.6	6.5
氯噻啉	1.00	97.2	7.8	91.1	3.0
	10.0	112	8.0	93.2	3.1
	45.0	88.4	8.7	88.3	7.5

2.4 实际样品测试

根据优化后的实验条件,对海南省近岸海域 12 个海水样品进行测定(表 4)。结果显示,海

水样品中共检出吡虫啉、呋虫胺、啉虫脒、噻虫嗪、噻虫胺 5 种新烟碱类农药,浓度范围为 nd~82.1 ng/L,其中吡虫啉、噻虫嗪、噻虫胺的

检出率为 100%。选取检出样品的最低浓度图谱进行分析后发现, 检出新烟碱类农药的 MRM 通道均未出现干扰峰(图 7), 表明本方法特异性强。

表 4 12 份实际海水样品中 8 种新烟碱类农药的检测结果(ng/L)
Tab.4 Detection results of 8 neonicotinoid pesticides in 12 seawater samples

化合物	SW ₁	SW ₂	SW ₃	SW ₄	SW ₅	SW ₆	SW ₇	SW ₈	SW ₉	SW ₁₀	SW ₁₁	SW ₁₂
吡虫啉	1.37	0.59	2.86	0.68	4.31	5.13	1.11	2.45	0.83	33.8	6.05	1.66
呋虫胺	nd	nd	nd	nd	nd	5.50	nd	4.77	3.28	23.2	8.37	6.17
啉虫脒	nd	nd	nd	nd	nd	0.66	nd	0.35	0.2	7.95	nd	nd
烯啶虫胺	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
氯噻啉	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
噻虫啉	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
噻虫嗪	1.84	1.22	1.61	0.98	5.92	6.59	0.31	4.20	0.74	82.1	11.3	1.97
噻虫胺	1.48	2.21	7.73	1.09	8.05	10.5	0.82	6.06	0.51	81.8	9.15	5.24

注: nd表示未检出

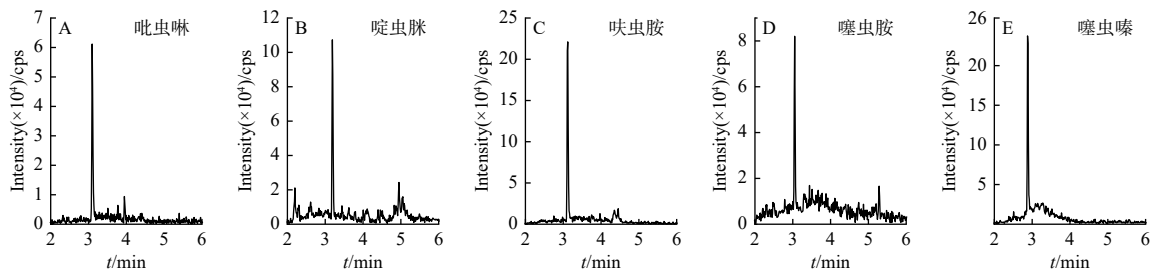


图 7 海水中检测到的 5 种新烟碱类农药的 MRM 色谱图
Fig. 7 MRM spectra of 5 neonicotinoid pesticides detected in seawater samples

3 结论

(1)本研究通过优化固相萃取前处理条件及质谱条件,建立了适用于测定海水中 8 种新烟碱类农药的固相萃取-超高效液相色谱-三重四极杆质谱法,方法检出限和测定下限范围分别为 0.08 ~ 0.14 ng/L 和 0.32 ~ 0.56 ng/L;低、中、高 3 个水平的加标回收率分别为 81.5% ~ 98.5%、83.7% ~ 96.8% 和 83.1% ~ 96.9%,相对标准偏差分别为 3.0% ~ 7.8%、2.1% ~ 8.8% 和 2.6% ~ 8.7%,重现性较好且准确度高,可满足低浓度海水分析要求。

(2)利用本方法对 12 个海水样品测定结果表明,该方法的检出限、测定下限、相关系数、加标回收率等都很好地满足了海水的测定需求,并在实际样品中检出 5 种新烟碱类农药。因此,本

研究可为后期海水中新烟碱类农药的监测与监管提供强有力的技术支撑。

参考文献:

[1] 贺 艳,邓月华. 水环境中新烟碱类农药去除技术研究进展[J]. 环境化学, 2020, 39(7): 1963-1976.

[2] STEHLE S, BUB S, SCHULZ R. Compilation and analysis of global surface water concentrations for individual insecticide compounds[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 639: 516-525.

[3] TOMIZAWA M, CASIDA J E. Neonicotinoid insecticide toxicology: mechanisms of selective action[J]. *Annual Review of Pharmacology and Toxicology*, 2005, 45: 247-268.

[4] TSVETKOV N, SAMSON-ROBERT O, SOOD K, et al. Chronic exposure to neonicotinoids reduces honey bee health near corn crops[J]. *Science*, 2017, 356(6345): 1395-1397.

[5] FORISTER M L, COUSENS B, HARRISON J G, et al. Increasing neonicotinoid use and the declining butterfly fauna of

- lowland California[J]. *Biology Letters*, 2016, 12(8): 20160475.
- [6] VAN DIJK T C, VAN STAALDUINEN M A, VAN DER SLUIJS J P. Macro-invertebrate decline in surface water polluted with imidacloprid[J]. *PLoS One*, 2013, 8(5): e62374.
- [7] 梁 禄, 白 雪, 华祖林. 烟碱类农药对水生生物的毒理研究进展 [J]. 河海大学学报 (自然科学版), 2017, 45(2): 122-128.
- [8] WANG K, MU X Y, QI S Z, et al. Toxicity of a neonicotinoid insecticide, guadipyr, in earthworm (*Eisenia fetida*)[J]. *Eco-toxicology and Environmental Safety*, 2015, 114: 17-22.
- [9] HAN W C, TIAN Y, SHEN X M. Human exposure to neonicotinoid insecticides and the evaluation of their potential toxicity: an overview[J]. *Chemosphere*, 2017, 192: 59-65.
- [10] ZHANG P, REN C, SUN H W, et al. Sorption, desorption and degradation of neonicotinoids in four agricultural soils and their effects on soil microorganisms[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 615: 59-69.
- [11] HUSETH A S, GROVES R L. Environmental fate of soil applied neonicotinoid insecticides in an irrigated potato agroecosystem[J]. *PLoS One*, 2014, 9(5): e97081.
- [12] 范丹丹, 刘红玲, 杨柳燕. 我国地表水新烟碱类杀虫剂对水生生物安全的威胁 [J]. 环境科学, 2022, 43(6): 2987-2995.
- [13] MONTIEL-LEÓN J M, DUY S V, MUNOZ G, et al. Evaluation of on-line concentration coupled to liquid chromatography tandem mass spectrometry for the quantification of neonicotinoids and fipronil in surface water and tap water[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2018, 410(11): 2765-2779.
- [14] NAUMANN T, BENTO C P M, WITTMANN A, et al. Occurrence and ecological risk assessment of neonicotinoids and related insecticides in the Bohai Sea and its surrounding rivers, China[J]. *Water Research*, 2022, 209: 117912.
- [15] HE X P, CHEN J H, LI X T, et al. Pollution status, influencing factors and environmental risks of neonicotinoids, fipronil and its metabolites in a typical semi-closed bay in China[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 291: 118210.
- [16] YING Z T, WANG C, HU S T, et al. Neonicotinoids persisting in the sea pose a potential chronic risk to marine organisms: a case from Xiangshan Bay, China (2015–2019)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(7): 3173-3181.
- [17] ETTIENE G, BAUZA R, PLATA M R, et al. Determination of neonicotinoid insecticides in environmental samples by micellar electrokinetic chromatography using solid-phase treatments[J]. *Electrophoresis*, 2012, 33(19/20): 2969-2977.
- [18] ZHAO S T, DONG J H, JEONG H J, et al. Rapid detection of the neonicotinoid insecticide imidacloprid using a quench-body assay[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2018, 410(17): 4219-4226.
- [19] MATEU-SÁNCHEZ M, MORENO M, ARREBOLA F J, et al. Analysis of acetamiprid in vegetables using gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Analytical Sciences*, 2003, 19(5): 701-704.
- [20] MACDONALD L M, MEYER T R. Determination of imidacloprid and triadimefon in white pine by gas chromatography/mass spectrometry[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1998, 46(8): 3133-3138.
- [21] 檀笑听, 李 楠, 李 享, 等. 在线净化-高效液相色谱双检测器法测定土壤中多菌灵、磺胺类、新烟碱类农药残留 [J]. 分析试验室, 2016, 35(8): 874-879.
- [22] SÁNCHEZ-BAYO F, HYNÉ R V. Detection and analysis of neonicotinoids in river waters: development of a passive sampler for three commonly used insecticides[J]. *Chemosphere*, 2014, 99: 143-151.
- [23] 江 阳, 陈雨露, 赵咏梅, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定生活饮用水中 9 种新烟碱类农药 [J]. 预防医学情报杂志, 2023, 39(12): 1513-1519.
- [24] 王 霞, 张维谊, 王 敏, 等. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定蔬菜中 10 种新烟碱类农药残留 [J]. 分析试验室, 2023, 42(7): 897-902.
- [25] LI X T, CHEN J H, HE X P, et al. Simultaneous determination of neonicotinoids and fipronil and its metabolites in environmental water from coastal bay using disk-based solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chemosphere*, 2019, 234: 224-231.
- [26] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 海洋监测规范 第 3 部分: 样品采集、贮存与运输: GB 17378.3—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [27] 中华人民共和国生态环境部. 近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测: HJ 442.3—2020[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2020.
- [28] 中华人民共和国生态环境部. 环境监测分析方法标准制订技术导则: HJ 168—2020[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2020.

(本文编辑: 胡莹莹)