

# 液相色谱-串联质谱法测定芹菜和土壤中噻虫嗪及其代谢物噻虫胺的残留

蒲继锋

(西藏自治区农牧科学院农业质量标准与检测研究所/西藏自治区农畜产品工程技术研究中心, 西藏 拉萨 850032)

**摘要:** 为建立一种高原环境下测定芹菜和土壤中噻虫嗪及其代谢物噻虫胺残留的检测分析方法。芹菜样品用乙腈提取,在高速匀浆静置后吸取待测,土壤样品用乙腈提取,经过震荡高速离心后吸取待测。本方法前处理步骤简单快速,损失小,测定的两种不同基质的标准工作曲线在0.001~1.0 mg/L范围内两种农药线性关系均良好,相关系数 $r$ 为0.995 4~0.999 2,添加浓度为0.10、0.50、1.00 mg/L的2种混合标准工作溶液进行回收率试验,回收率为88.25%~106.98%,RSD为0.18%~5.08%,能够满足仪器分析要求。该方法重现性较好,精密度和准确度符合农药残留检测分析要求,检出限较低,可适合于高原环境下大批量测定芹菜和土壤中噻虫嗪及其代谢物的残留。

**关键词:** 液相色谱-串联质谱法; 芹菜; 土壤; 农药残留  
**中图分类号:** TS207.5      **文献标志码:** A

## Determination of Thiamethoxam and Its Metabolite in Celery and Soil by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

PU Jifeng

(Institute of Agricultural Product Quality Standard and Testing Research, Tibet Academy of Agricultural and Animal Husbandry Sciences / Tibet Engineering Research Center of Agricultural and Livestock Products, Tibet Lhasa 850032, China)

**Abstract:** To establish a determination method of thiamethoxam and its metabolite in celery and soil under plateau environment. Celery samples were extracted with acetonitrile and then absorbed to be measured in high speed homogenate. Soil samples were extracted with acetonitrile and then absorbed to be measured after shock and high speed centrifugation. The pretreatment procedure of this method is simple and rapid, and the loss is small. The standard working curves of the two different substrates measured are in the range of 0.001~1.0 mg/L, and the linear relationship between the two pesticides is good, and the correlation coefficient  $r$  is in the range of 0.99541~0.99928. Two kinds of mixed standard working solutions with concentrations of 0.10, 0.50 and 1.00 mg/L were added to carry out recovery tests. The recovery rates ranged from 88.25% to 106.98%, and RSD ranged from 0.18% to 5.08%, which could meet the requirements of instrument analysis. The method has good reproducibility, precision and accuracy, and low detection limit. It is suitable for the determination of thiamethoxam and its metabolites in celery and soil in large quantities under plateau environment.

**Key Words:** liquid chromatography-tandem mass spectrometry; celery; soil; pesticide residue

噻虫嗪(Thiamethoxam)作为一种第二代新结构的烟碱类低毒高效类杀虫剂,主要用于对蚜虫、飞虱、叶蝉等刺吸式害虫的防治,对于这类害虫,噻虫嗪具有胃毒、触杀及内吸活性作用<sup>[1-4]</sup>。噻虫胺作为噻虫嗪的主要代谢物,也是一种新烟碱类杀虫剂,同样具有触杀、胃毒及内吸活性作用,其性能相比于传统的烟碱类杀虫剂来说更为优异<sup>[5-6]</sup>。芹菜,别名旱芹、香

芹、蒲芹、野茺荽等,是伞形科芹中一、二年生草本植物,其富含较多的钙、磷、铁以及多种维生素,是我国生产和消费量较大的蔬菜<sup>[7-13]</sup>。

我国尚未制订噻虫嗪及其代谢物噻虫胺在土壤中的残留测定方法。国内外目前对于噻虫嗪及其代谢物的检测方法主要是低海拔环境下的液相色谱法、气相色谱-串联质谱法、液相色谱-串联质谱法等<sup>[14-21]</sup>,但是对于其在高原环境下的残留测定研究尚未见报道。另因高原环境下检测仪器性能参数以及农药残留和消解规律与低海拔环境存在差异<sup>[22-23]</sup>。本研究采用液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS),同时测定芹菜及其土壤中的噻虫嗪及其代谢物噻虫胺的残留检测,为高原环境下噻虫

收稿日期:2023-12-13

基金项目:西藏自治区财政预算内项目(XZNKYZBS-2024-C-001)。

作者简介:蒲继锋(1995-),男,助理研究员,主要从事农产品质量与安全风险评估研究,E-mail:15289146385@163.com。

噻及其代谢物噻虫胺在芹菜-土壤系统中的残留和消解规律的研究提供了良好的基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

1.1.1 农药及标准品

1 000 mg/L 噻虫嗪、噻虫胺标准溶液,农业农村部环境质量监督检验测试中心(天津)生产。

1.1.2 试剂耗材:

乙腈、甲醇:色谱纯,美国 Fisher 公司生产;水:屈臣氏蒸馏水;氯化钠:分析纯,成都市科隆化学品有限公司生产;滤膜,0.22 μm,美国安捷伦公司生产。

1.1.3 样品

芹菜及土壤样品从西藏自治区拉萨市堆龙德庆区羊达蔬菜种植专业合作社采集。

1.2 仪器与设备

液相色谱-串联质谱联用仪:QTRAP4500,美国 AB 公司生产;高速匀浆机:IKA T25,德国 IKA 公司生产;高速冷冻离心机:3-18KS,德国西格玛公司生产。

1.3 试验方法

1.3.1 样品前处理

芹菜样品:准确称取 20.00 g 样品于 250 mL 烧杯中,加入 40 mL 乙腈溶液,15 000 r/min 高速匀浆机 2 min。将上述溶液全部通过定量滤纸过滤至装有 7 g 氯化钠的 100 mL 具塞试管中,剧烈震荡 1 min,静置 30 min,准确吸取上清液 1 mL,加入 1:1 甲醇水溶液(v:v)1mL,混匀后过 0.22 μm 滤膜,待测。

土壤样品:准确称取 10.00 g 样品于 50 mL 塑料离心管中,加入 10 mL 蒸馏水,震荡至土壤样品与水完全混匀,加入 20 mL 乙腈溶液,涡旋混匀 2 min。加入 7 g 氯化钠后,剧烈震荡 1 min,6 000 r/min 高速离心 5 min,准确吸取上清液 1 mL,加入 1:1 甲醇水溶液(v:v)1mL,混匀后过 0.22 μm 滤膜,待测。

1.3.2 色谱条件

色谱柱:ACQUITY UPLC BEH C18(2.0 mm×100 mm,3 μm);柱温 40 ℃;进样体积 3 μL;流动相 A 为 0.1% 甲酸水溶液,B 为甲醇,流速为 0.3 mL/min。洗脱梯度:初始 30%B,0.5 min 20%B,3 min 30%B。

1.3.3 质谱条件

采用 ESI 正离子 MRM 监测模式,雾化气 50.0 L/h,辅助加热气 50.0 L/h,气帘气 30.0 L/h,喷雾电压 5 500 V,辅助加热气 550 ℃。离子对和碰撞能量参数见表 1。

表 1 离子对和碰撞能力参数

化合物	离子对 /(m·z <sup>-1</sup> )	保留时间 /min	碰撞能力 /eV	去簇电压 /V
噻虫嗪	292.0>211.2*	1.31	20	29
	292.0>181.1		21	28
噻虫胺	250.2>169.0*	1.66	19	25
	250.2>132.1		24	25

1.3.4 标准溶液制备

将噻虫嗪、噻虫胺用乙腈配置成 100 mg/L 的标准储备液,-20 ℃储存备用。

1.4 数据处理

本试验数据采用 WPS365 进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 总离子流色谱图

按照上述仪器条件,对 0.1 mg/L 的噻虫嗪、噻虫胺混合标准品进行检测,2 min 以内能够很好的进行分离,未出现杂质干扰峰(图 1)。

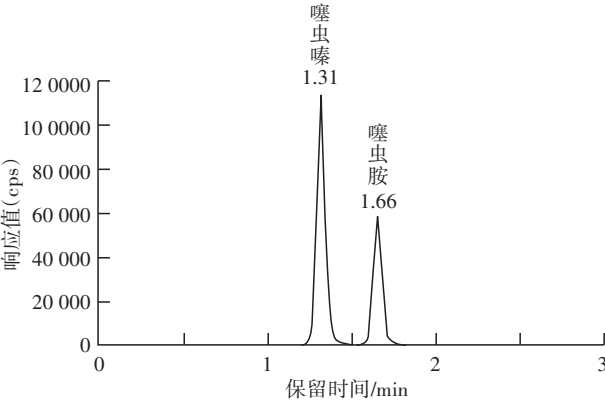


图 1 噻虫嗪、噻虫胺总离子流色谱图

2.2 方法线性范围、相关系数及检出限

用芹菜和土壤空白样品基质溶液分别配置质量浓度为 0.001、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1.0 mg/L 的混合标准溶液进行检测,以农药的质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准工作曲线。两种不同基质的标准工作曲线在 0.001~1.0 mg/L 范围内两种农药线性关系均良好,相关系数 r 为 0.995 41~0.999 28,能够满足仪器分析要求。检出限以 3 倍信噪比计算,定量限以 10 倍信噪比计算(表 2)。

2.3 方法准确度和精密度

在芹菜和土壤样品中分别添加成浓度为 0.10、0.50、1.00 mg/L 的 2 种混合标准工作溶液进行回收率试验(n=3),得到平均回收率和相对标准偏差(Relative standard deviation,RSD)。结果表明,噻虫嗪和噻虫胺的回收率为 88.25%~106.98%,RSD 为 0.18%~5.08%,符合农药残留检测分析要求(表 3)。

表2 噻虫嗪和噻虫胺在芹菜及土壤中的线性方程、  
相关系数和检出限

化合物	基质	保留时间/min	线性范围/mg·L <sup>-1</sup>	线性方程	相关系数 $r$	检出限/(mg·kg <sup>-1</sup> )	定量限(mg·kg <sup>-1</sup> )
噻虫嗪	芹菜	1.31	0.001~1.0	$y = 20\,354\,590x + 457\,842$	0.997 77	$1.02 \times 10^{-4}$	$3.41 \times 10^{-4}$
	土壤	1.31	0.001~1.0	$y = 24\,548\,867x + 545\,692$	0.997 60	$6.17 \times 10^{-5}$	$2.06 \times 10^{-4}$
噻虫胺	芹菜	1.66	0.001~1.0	$y = 11\,411\,812x + 128\,489$	0.999 28	$1.51 \times 10^{-4}$	$5.04 \times 10^{-4}$
	土壤	1.66	0.001~1.0	$y = 10\,433\,595x + 237\,555$	0.995 41	$1.09 \times 10^{-4}$	$3.63 \times 10^{-4}$

表3 噻虫嗪、噻虫胺在不同基质中回收率  
及相对标准偏差(n=3) %

基质	添加水平	噻虫嗪		噻虫胺	
		平均回收率	RSD	平均回收率	RSD
芹菜	0.10	91.56	3.01	94.70	2.12
	0.50	98.25	0.18	92.64	1.59
	1.00	96.03	1.02	99.30	2.14
土壤	0.10	88.25	3.88	94.51	3.57
	0.50	92.34	2.56	106.31	5.08
	1.00	96.61	0.89	106.98	1.43

3 讨论与结论

本研究建立了高原环境下简单、稳定、高效测定芹菜和土壤中噻虫嗪及其代谢物噻虫胺残留的液相色谱-串联质谱法,该方法前处理简单快速,结果重现性较好,精密度和准确度符合农药残留检测分析要求,检出限较低,可适合于高原环境下大批量测定芹菜和土壤中噻虫嗪及其代谢物的残留。对下一步研究高原环境下噻虫嗪及其代谢物噻虫胺在芹菜-土壤系统中的残留和消解规律研究提供了良好的基础。

参考文献:

[1] 孙晓妮,曹蓓蓓,束长龙,等.对半翅目害虫具有活性的Bt杀虫蛋白研究进展[J].植物保护,2023,49(5):390-398,409.

[2] 郭志慧,宋天玮,钱磊,等.化学发光酶免疫分析法检测黄瓜、青菜和水中的噻虫嗪残留[J].农药学报,2023,25(4):906-914.

[3] 李昌兴,刘东东,高一星,等.新烟碱类杀虫剂的研究与开发进展[J].化学试剂,2023,45(3):29-36.

[4] 陈星茹,方诗琦,万爽,等.可降解新烟碱类杀虫剂微生物及其代谢途径的研究进展[J].生物工程学报,2022,38(12):4462-4497.

[5] 潘莉璇,毛连纲,张兰,等.噻虫嗪及其代谢物噻虫胺在土壤中的环境归趋及对非靶标生物的毒性效应研究进展[J].现代农药,2022,21(3):20-24.

[6] 赵婷婷.新烟碱类杀虫剂噻虫嗪和噻虫胺对小鼠代谢和肠道菌群影响研究[D].呼和浩特:内蒙古大学,2022.

[7] HUANG Z, WANG L P, MENG S L, et al. The Physiological Responses of Celery (*Apium graveolens* L.) and Its Ability to Accumulate Selenium when Inoculated with Funneliformis Mosseae [J]. Scientia Horticulturae, 2024, 326: 112752.

[8] 贾敏,朱胜琪,王雅慧,等.不同贮藏条件下芹菜可溶性糖质量分数及相关基因变化分析[J].食品与生物技术学报,2023,42(11):34-41.

[9] ZHENG Z J, ZHOU W P, YANG Q Q, et al. Effect of Furrow Straw Mulching and Straw Decomposer Application on Celery (*Apium graveolens* L.) Production and Soil Improvement [J]. Agronomy, 2023, 13(11):52-61.

[10] BLANCO-MENESES M, SERRANO-PORRAS M, CALDERÓN-ABARCA A, et al. Tolerance Evaluation of Celery Commercial Cultivars and Genetic Variability of *Fusarium oxysporum* F. Sp. apii [J]. Microorganisms, 2023, 11(11):2732.

[11] LI X Y, LI M Y, LI W L, et al. Comparative Analysis of the Complete Mitochondrial Genomes of *Apium graveolens* and *Apium leptophyllum* Provide Insights into Evolution and Phylogeny Relationships [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2023, 24(19):14615.

[12] LI M Y, HOU X L, WANG F, et al. Advances in the Research of Celery, an Important Apiaceae Vegetable Crop [J]. Critical Reviews in Biotechnology, 2018, 38(2):172-183.

[13] 马子甲.芹菜籽ACE抑制活性成分筛选鉴定及其降血压功效研究[D].金华:浙江师范大学,2022.

[14] 平华,赵天宇,马智宏,等.分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定土壤中新烟碱类农药及其代谢物的残留量[J].理化检验-化学分册, 2023, 59(11):1276-1283.

[15] 尹硕,罗雪婷,李秋梅,等.噻虫嗪及其代谢物噻虫胺在茶树菇及其菌棒上的残留及消解动态[J].农药科学与管理, 2023, 44(4):44-55.

[16] 徐小军,付岩.超高效液相色谱-串联质谱法测定噻虫嗪及其代谢物在油菜籽中的残留[J].浙江农业科学, 2021, 62(4):784-786.

[17] 李迎东,侯新港,齐颖慧,等.QuEChERS结合高效液相色谱串联质谱法同时测定马铃薯中的噻虫嗪、氟啶虫酰胺及其代谢物[J].农药, 2019, 58(3):199-203.

[18] 朱卫芳,马琳,陈建波,等.超高效液相色谱-质谱串联法测定双孢菇中噻虫嗪及其代谢物噻虫胺残留量[J].现代农药, 2019, 18(2):35-37,49.

[19] JYOT G, SINGH B. Development and Validation of an HPLC Method for Determination of Thiamethoxam and Its Metabolites in Cotton Leaves and Soil[J]. Journal of AOAC International, 2017, 100(3):796-803.

[20] 刘佳悦,徐军,张云慧,等.噻虫嗪及其代谢物噻虫胺在麦叶和麦穗中的痕量检测方法及其应用[J].农药学报, 2022, 24(1):133-141.

[21] 朱富伟,叶倩,黄玉芬,等.噻虫嗪及其代谢物噻虫胺在苦瓜上的残留及膳食风险评估[J].西北农林科技大学学报(自然科学版), 2020, 48(10):92-98,107.

[22] 才四芳,丁小仙,王占海,等.国产DNA检测设备在高海拔环境的应用[J].刑事技术, 2019, 44(1):83-86.

[23] 代艳娜,潘虎,刘青海,等.海拔对四种叶类蔬菜中吡虫啉和啉虫脒的残留及消解动态的影响[J].食品工业科技, 2021, 42(10):242-247.