

## QuEChERS-HPLC 法同时快速检测水溶肥中 10 种常见违禁添加杀虫剂

洪华, 阚晓丽, 张茜, 范琪, 余倩 (江苏省产品质量监督检验研究院, 江苏南京 210007)

**摘要** [目的]建立了采用 QuEChERS-HPLC 同时测定水溶肥中 10 种常见违禁添加杀虫剂的分析方法。[方法]样品经乙腈提取和前处理方法优化,以 PSA、 $C_{18}$ E 和 GCB 为分散固相萃取的吸附剂净化后过滤膜,采用 HPLC 检测。[结果]在 1.0~20.0 mg/L, 10 种杀虫剂的质量浓度与相应的峰面积间呈良好的线性关系,相关系数为 0.999 3~1.000 0,定量限(LOQ)在 0.02~0.09 mg/kg;在 1.0、2.0 和 5.0 mg/kg 添加水平下,10 种杀虫剂的平均回收率在 76.5%~99.4%,相对标准偏差(RSD)在 0.33%~2.56% ( $n=5$ )。[结论]经实际样品检测验证,该方法高通量、干扰少、效率高、环境友好、准确度高,适用于水溶肥中 10 种常见杀虫剂的测定。

**关键词** QuEChERS-HPLC; 水溶肥; 杀虫剂

中图分类号 O 657.7 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2021)18-0191-04

doi:10.3969/j.issn.0517-6611.2021.18.047



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

**Simultaneous and Rapid Determination of 10 Common Illegal Addition Insecticide in Water Soluble Fertilizers by QuEChERS-HPLC**

HONG Hua, KAN Xiao-li, ZHANG Qian et al (Jiangsu Product Quality Supervision and Inspection Institute, Nanjing, Jiangsu 210007)

**Abstract** [Objective] A QuEChERS-HPLC method was developed for the simultaneous determination of 10 common illegal addition insecticide in water-soluble fertilizers. [Method] The sample was extracted by acetonitrile and the pretreatment method was optimized. PSA,  $C_{18}$ E and GCB were used as adsorbents for dispersive solid phase extraction. After purification, the filter membrane was used for HPCL detection. [Result] In the range of 1.0~20.0 mg/L, there was a good linear relationship between the mass concentration of 10 kinds of insecticides and the corresponding peak area, the correlation coefficient was 0.999 3~1.000 0, the LOQ was 0.02~0.09 mg/kg; at the addition levels of 1.0, 2.0 and 5.0 mg/kg, the average recovery of 10 kinds of insecticides was 76.5%~99.4%, and RSD was 0.33%~2.56% ( $n=5$ ). [Conclusion] Tested by actual samples, the method has high throughput, less interference, high efficiency, environmental friendliness and high accuracy. It is suitable for the determination of 10 common insecticide in water-soluble fertilizer.

**Key words** QuEChERS-HPLC; Water soluble fertilizers; Insecticide

肥料是为农作物提供养分的,农药是为农作物防治病虫害的,这是 2 种完全不用的产品。然而,有的肥料生产企业为了在喷施水溶肥的同时又能达到杀虫的效果,使消费者觉得他们的产品好,从而达到占有市场的目的,他们会在水溶肥中添加杀虫剂等农药成分。按照《农药管理条例》的规定,如果肥料中添加了农药成分就需要领取农药登记证,按照农药管理。但是领取农药登记证需要做一系列的登记试验,周期长,费用也是一笔不小的开销,所以有些企业就选择铤而走险,在肥料中违规添加杀虫剂农药隐形成分,而不在包装中明示出来。消费者在不明实情的情况下使用了这种药肥就会存在对环境和生态系统造成伤害的风险。但是目前还没有水溶肥中杀虫剂的检测方法,所以也加大了执法部门在这方面的执法难度。因此开发一种快速高效的水溶肥中杀虫剂的检测方法显得尤为重要。

随着分析技术的日新月异,杀虫剂含量检测的方法也是多种多样,主要的检测方法有气相色谱法、气质联用法、液相色谱法、液质联用法和荧光光谱法等<sup>[1-7]</sup>。关于杀虫剂含量检测的前处理技术主要有固相萃取、快速溶剂萃取、加压流体萃取、多壁碳纳米管净化、微波辅助提取和 QuEChERS 等<sup>[8-16]</sup>。以上的样品前处理技术和仪器分析方法各有优缺点,但绝大多数都是关于农产品中农药残留检测的方法,缺少针对水溶肥中杀虫剂的检测方法。考虑到通用的检测方法应该低成本且高效,所以该研究拟采用 QuEChERS 技术进行样品前处理,采用高效液相色谱仪进行水溶肥中 10 种常

见杀虫剂的检测分析,实现样品的大批量快速检测,为市场和监管部门提供技术支持,减少因滥用药肥带来的环境安全问题。

**1 材料与方法**

**1.1 仪器** 1260 型高效液相色谱仪, DAD 检测器(美国安捷伦科技公司); XBridge BEH Shield RP<sub>18</sub> 液相色谱柱(130A, 4.6 mm×250 mm, 5 μm); 3-30KS 台式高速冷冻离心机(Sigma); BS224S 电子天平(赛多利斯)。

**1.2 试剂** 吡虫啉、啶虫脒、噻虫啉、噻虫磷、异丙威、辛硫磷、乙螨唑、毒死蜱、丁硫克百威、联苯菊酯,以上标准物质纯度均不小于 98.0%, 购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司; 甲醇, 分析纯; 甲酸, 优级纯; 甲醇, 色谱纯; 乙腈, 色谱纯; QuEChERS 萃取净化管, 月旭科技(上海)股份有限公司。

**1.3 标准溶液的配制** 首先分别称取 10 种杀虫剂标样各约 0.02 g(精确至 0.000 2 g), 分别用甲醇溶解定溶于 50 mL 容量瓶中, 得到浓度为 400 mg/L 的 10 种杀虫剂标样母液。再分别移取 5 mL 该母液于 100 mL 容量瓶中用甲醇稀释至刻度, 得到浓度为 20 mg/L 的混合标准溶液, 放置于冷藏箱中待用。

**1.4 色谱条件** XBridge BEH Shield RP<sub>18</sub> 液相色谱柱(130A, 4.6 mm×250 mm, 5 μm), 流动相为 0.1% 甲酸水溶液: 甲醇, 梯度洗脱程序见表 1; 柱温 35 °C; 进样体积 20 μL。

**1.5 样品处理** 准确称取 5 g(精确至 0.000 2 g) 样品于 50 mL 聚四氟离心管中, 先加入 20 mL 乙腈和 1 g NaCl, 剧烈振荡混匀, 再加入 4 g 无水 MgSO<sub>4</sub> 上下颠倒混匀。于 3 500 r/min 下离心 2 min, 取 1.5 mL 上清液置于 QuEChERS 萃取净化管中摇匀, 于 10 000 r/min 下离心 5 min, 取上清液经 0.22 μm 微孔滤膜过滤待测。

**作者简介** 洪华(1979—), 男, 江苏南京人, 高级工程师, 博士, 从事有毒有害物质检测研究。

**收稿日期** 2021-01-26

表1 梯度洗脱程序

Table 1 Gradient elution program

时间 Time min	流速 Flow velocity mL/min	0.1%甲酸水溶液 0.1% formic acid-water//%	甲醇 Methanol//%
0	1.0	90	10
5.00	1.0	40	60
10.00	1.0	2	98
12.00	1.0	2	98
12.01	1.0	90	10
18.00	1.0	90	10

## 2 结果与分析

**2.1 样品前处理的方法** 由于样品本身含水,所以考察了甲醇和乙腈的提取效果,乙腈的提取效果明显比甲醇高20%;有的水溶肥中含有大颗粒的固体悬浮物会吸附杀虫剂分子,所以试验加入NaCl,利用盐析效果使目标化合物能够充分溶解在溶剂中;由于水溶肥中含有大量的水,前处理中加入过量的无水MgSO<sub>4</sub>可以吸收样品溶液中的水,确保在净化过程中目标化合物不被PSA粉末吸附,从而降低试验过程中的基质干扰。

**2.2 流动相的选择** 通过试验反复考察了甲醇/水和乙腈/水在不同比例的梯度洗脱条件下作为流动相,结果发现甲醇/水作为流动相时能够较好地分离目标化合物且出峰速度快。但是如吡虫啉、啉虫脒、噻虫啉等出峰较早的目标化合物的峰形比较差,于是尝试通过在水中加甲酸来进行优化。比较了0.05%、0.10%、0.20%和0.30%甲酸水溶液后发现甲酸水溶液确实可以优化峰形,但是甲酸含量大了之后pH会降低,从而容易对色谱柱造成伤害,所以最终决定使用0.10%的甲酸水溶液。优化后色谱图见图1。

**2.3 检测波长的选择** 从等吸收线(图2)可以看出,这10种杀虫剂的最大吸收波长基本上集中在200~240nm,通过

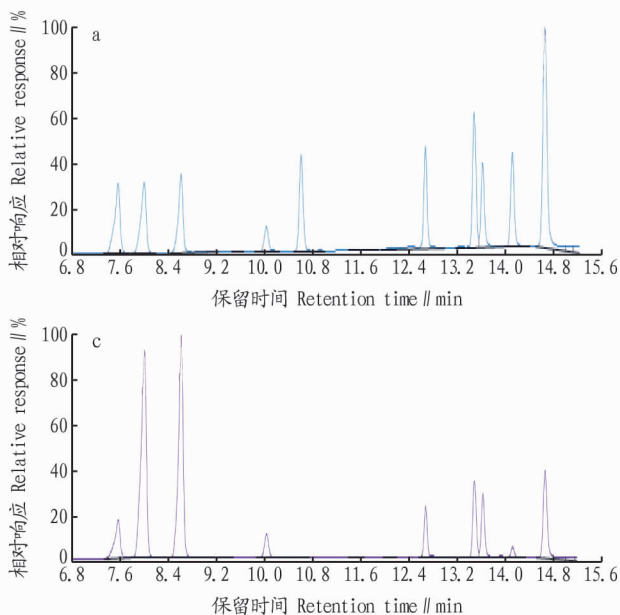
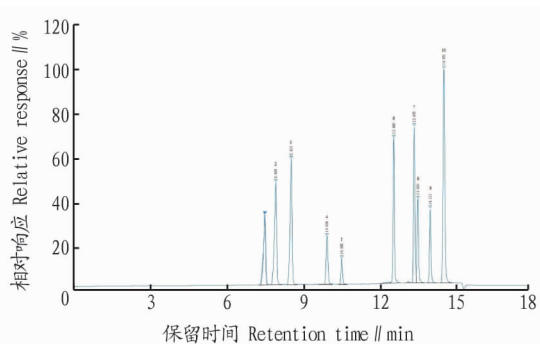


图3 200 nm(a)、210 nm(b)、220 nm(c)和240 nm(d)波长下10种杀虫剂混合标样色谱图

Fig.3 Chromatograms of mixed standard samples of 10 pesticides at 200 nm (a), 210 nm (b), 220 nm (c) and 240 nm (d) wavelengths



注:1.吡虫啉;2.啉虫脒;3.噻虫啉;4.噻啉啉;5.异丙威;6.辛硫磷;  
7.乙螨唑;8.毒死蜱;9.丁硫克百威;10.联苯菊酯

Note:1. Imidacloprid; 2. Acetamiprid; 3. Thiacloprid; 4. Lythidathion; 5. Isoprocarb; 6. Phoxim; 7. Etoxazole; 8. Chlorpyrifos; 9. Carbosulfan; 10. Bifenthrin

图1 10种杀虫剂混合标样色谱图

Fig.1 Chromatogram of mixed standard sample of 10 insecticide

对200、210、220和240 nm 4个波长下目标化合物的峰形(图3)进行比较,按照各组分均要有恰当的反应以保证足够的灵敏度及稳定性的原则,综合考虑最终确定220 nm作为检测波长。

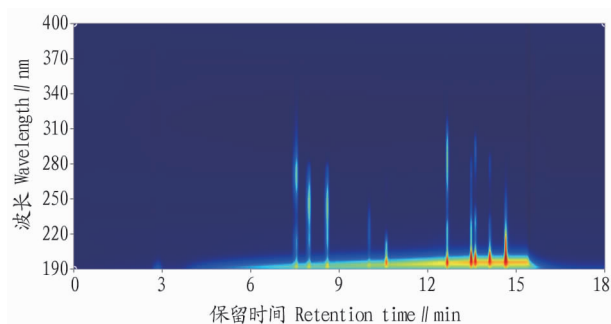


图2 10种杀虫剂混合标样等吸收线

Fig.2 Isoabsorption of mixed standard sample of 10 insecticide

**2.4 净化条件优化** 一般农药产品检测都会选择 PSA 为基础的净化剂,由于其对于检测样品中的金属离子、脂肪酸、糖类及少量脂溶性色素具有良好的吸附作用。有些微量元素水溶肥是透明液体,为了起到警示作用会添加一些人工色素,而 GCB 对色素具有较强的吸附能力,能有效去除水溶肥中的色素。但 GCB 具有六元环结构,会吸附一些具有平面或对称结构的农药,导致这些组分的回收率达不到要求。因此,净化剂中 GCB 的用量不宜过多。C<sub>18</sub> 可以吸附去除一些非极性杂质。该研究使用市售成品的 3 种 QuEChERS 萃取净化管 (Type1: 150 mg MgSO<sub>4</sub>, 50 mg PSA, 50 mg C<sub>18</sub>E, 50 mg GCB, 2 mL 净化管; Type2: 150 mg MgSO<sub>4</sub>, 50 mg PSA, 50 mg GCB, 2 mL 净化管; Type3: 50 mg PSA, 50 mg GCB, 2 mL 净化管) 来考察净化效果 (图 4)。结果表明 Type1 的净化效果明显好于其他 2 种。

**2.5 线性关系和检出限** 在仪器最佳工作条件下,按照优化后的前处理方法处理,将混合标准溶液逐级稀释配制 1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 mg/L 上机检测,以各杀虫剂目标化合物的色谱峰面积为纵坐标、各杀虫剂目标物的浓度为横坐标绘制标准工作曲线,外标法定量。以 3 倍信噪比 ( $S/N$ ) 计算检出限 (LOD),以 10 倍信噪比 ( $S/N$ ) 计算定量限 (LOQ)。线性方程及相关系数、检出限、定量限如表 2 所示。试验结果显

示,10 种杀虫剂的质量浓度在 1.0~20.0 mg/L 时与相应的峰面积呈良好的线性关系,相关系数 ( $r$ ) 在 0.999 3~1.000 0,该方法对杀虫剂的检出限为 0.01~0.03 mg/kg,定量限为 0.02~0.09 mg/kg。

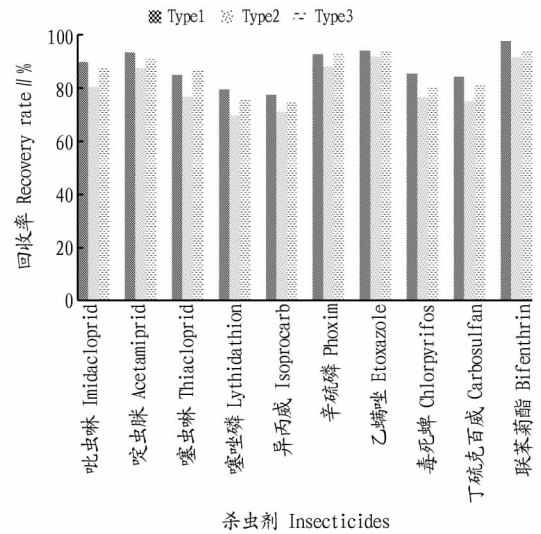


图 4 不同 QuEChERS 净化管条件下 10 种杀虫剂的回收率

Fig. 4 Recovery rate of 10 insecticides under different QuEChERS purification tube conditions

表 2 10 种杀虫剂的线性方程、相关系数、检出限及定量限

Table 2 Linear equations, correlation coefficients, LOD and LOQ of 10 insecticides

序号 No.	杀虫剂 Insecticides	保留时间 Retention time//min	线性方程 Linear equation	相关系数 Correlation coefficient	检出限 LOD mg/kg	定量限 LOQ mg/kg
1	吡虫啉	7.569	$y = 42.71x - 2.56$	0.999 8	0.02	0.05
2	啉虫脒	8.000	$y = 59.06x - 5.62$	0.999 9	0.01	0.04
3	噻虫啉	8.613	$y = 65.20x - 3.38$	1.000 0	0.01	0.03
4	噻啉磷	10.030	$y = 23.88x - 4.78$	0.999 5	0.03	0.08
5	异丙威	10.608	$y = 11.17x - 0.51$	0.999 3	0.03	0.09
6	辛硫磷	12.668	$y = 53.08x + 6.26$	0.999 9	0.01	0.03
7	乙螨唑	13.479	$y = 56.82x + 2.4$	0.999 9	0.01	0.03
8	毒死蜱	13.620	$y = 32.04x - 1.74$	0.999 6	0.03	0.07
9	丁硫克百威	14.111	$y = 30.30x - 0.26$	0.999 7	0.03	0.08
10	联苯菊酯	14.651	$y = 96.75x + 2.41$	1.000 0	0.01	0.02

**2.6 回收率和精密度** 为了验证方法的精密度和准确度,采用在空白样品中添加标准样品的方法,验证方法的精密度和回收率。取 15 份空白样品,分成 5 组,每组 3 个样品。每组分别添加混合标准工作溶液,配制成 1.0、2.0、5.0 mg/kg 含 10 种杀虫剂的样品溶液。5 次平行试验,计算出精密度和回收率,结果见表 3。结果表明,平均回收率为 76.5%~99.4%,相对标准偏差 (RSD) 为 0.33%~2.56%。

**2.7 实际样品的检测** 在市场上随机抽取了 26 个批次的水溶肥产品,利用该方法,检测发现目前市场上大部分企业的产品能较好地遵守国家的法律法规,按照合法登记的产品配方进行生产。然而,仍有企业出于各种目的,在肥料产品中添加了农药成分。此次检测问题产品检出率 8%,主要问题

集中在吡虫啉、啉虫脒等常用杀虫剂。

### 3 结论

该研究在利用 QuEChERS 的基础上,优选了净化剂的种类,结合 HPLC 建立了一种水溶肥中 10 种杀虫剂的快速检测方法。试验结果显示,10 种杀虫剂的质量浓度在 1.0~20.0 mg/L 时,与相应的峰面积呈良好的线性关系,相关系数  $\geq 0.999 3$ ,定量限  $\leq 0.09$  mg/kg,回收率为 76.5%~99.4%,相对标准偏差 (RSD) 在 0.33%~2.56%。该方法具有高通量、成本低、稳定性好、准确度高、环境友好等优点,能够满足市场和监管部门对水溶肥中杀虫剂含量检测的高通量、高效率的要求。

表3 10种杀虫剂的添加回收率和RSD( $n=5$ )

Table 3 The added recovery rates and RSD of 10 insecticides

%

序号 No.	杀虫剂 Insecticides	1.0 mg/kg		2.0 mg/kg		5.0 mg/kg	
		回收率 Recovery rate	RSD	回收率 Recovery rate	RSD	回收率 Recovery rate	RSD
1	吡虫啉	87.9	0.74	89.3	0.46	90.1	0.53
2	啶虫脒	91.6	0.59	93.1	0.87	94.2	0.48
3	噻虫啉	83.4	1.74	84.2	1.56	85.7	1.22
4	噻唑磷	78.9	2.56	80.1	2.19	82.3	2.33
5	异丙威	76.5	2.31	78.3	2.46	80.5	2.16
6	辛硫磷	91.8	0.61	92.4	0.73	94.6	0.44
7	乙螨唑	91.6	0.49	93.8	0.33	95.2	0.43
8	毒死蜱	83.3	2.01	85.7	1.49	87.6	1.53
9	丁硫克百威	82.5	1.68	84.9	1.46	85.3	1.02
10	联苯菊酯	96.0	0.43	97.3	0.43	99.4	0.38

## 参考文献

- [1] 王婷,李建兵,翟钰,等.GC-MS法快速筛查可湿性粉剂农药中34种非法添加杀虫剂[J].化学工程师,2020,34(12):28-32.
- [2] 雷涛,郭子源,黎少财,等.水中农药残留的二维相关荧光光谱检测[J].光谱学与光谱分析,2020,40(S1):217-218.
- [3] 赵生寿.气相色谱-串联质谱法检测土壤中的三唑类杀虫剂残留[J].中国测试,2020,46(9):69-73.
- [4] 张琳,骆姝,侯言东,等.QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定苦水玫瑰中6种氨基甲酸酯类及3种烟碱类杀虫剂[J].中国食品卫生杂志,2020,32(5):514-518.
- [5] 范思艺,王金花,许信.固相萃取-气相色谱-SPD法检测生活饮用水中的氧乐果、甲拌磷和二嗪磷残留量[J].环境与发展,2020,32(1):144-145.
- [6] 贾叶青,念琪循,张磊,等.磁固相萃取结合高效液相色谱检测农田灌溉水中4种苯甲酰胺类农药[J].分析测试学报,2019,38(1):46-51.
- [7] 吴俐,曹赵云,陈铭学,等.气相色谱-串联质谱法测定水稻中10种拟除虫菊酯类杀虫剂农药残留[J].安徽农业科学,2017,45(6):147-150.
- [8] 温韬,宁方尧,段玉林,等.快速溶剂萃取-GC-MS/MS法检测可食淡水螺中5种常用杀虫剂残留量分析方法的建立[J].分析仪器,2020(6):32-36.
- [9] 李清芳,邓茂,姚婧,等.加压流体萃取-液相色谱法测定土壤中4种新烟碱类杀虫剂[J].贵州师范大学学报(自然科学版),2020,38(6):28-32.
- [10] 沈霞.分散固相萃取/超高效液相色谱-串联质谱法测定食用菌中19种杀虫剂、杀菌剂及其代谢物[J].分析测试学报,2020,39(9):1105-1111.
- [11] 崔丽丽,朴向民,冯志伟,等.多壁碳纳米管 QuEChERS/气相色谱-质谱联用法快速检测黄芪中16种农药[J].分析测试学报,2020,39(8):1034-1039.
- [12] 后小龙,张文锦.加速溶剂萃取-气相色谱-串联质谱法测定叶菜类蔬菜种植土壤中5种杀虫剂的残留量[J].理化检验(化学分册),2020,56(7):822-826.
- [13] 张艳,陈国,吴银良.固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定鸡蛋中16种氨基甲酸酯类杀虫剂残留量[J].食品安全质量检测学报,2020,11(6):1728-1735.
- [14] 刘渊,邓正敏,刘春华,等.多壁碳纳米管净化-超高效液相色谱-串联质谱法测定香蕉中8种新烟碱类杀虫剂[J].江苏农业科学,2020,48(4):181-186.
- [15] 杨松,王瑶,禾丽菲,等.QuEChERS-气相色谱-串联质谱法分析鲜茶叶中6种杀虫剂的残留及消解动态[J].分析实验室,2019,38(12):1459-1464.
- [16] 文培勇,张惠,张光仁,等.微波辅助提取-分散固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定果蔬中20种农药的残留[J].食品安全质量检测学报,2019,10(21):7379-7386.
- [17] FORBES P D, URBACH F. Photocarcinogenesis: Lack of enhancement by fluorescent white agents [J]. Environ Qual Saf Suppl, 1975, 4: 212-222.
- [18] GILLBERG B O, AMAN J. Petite mutants induced in yeast by optical brighteners [J]. Mutat Res, 1971, 13(2): 149-154.
- [19] GLOXKUBER C. Zur toxikologie der grundstoffe in wasch-und reinigungsmitteln [J]. Fette Seifen Anstrichmittel, 1972, 74(1): 49-57.
- [20] Council of Europe Committee of Ministers Resolution AP.1 on paper and board materials and articles intended to come into contact with foodstuffs [S]. Council of Europe Committee of Ministers Resolution AP, 2002.
- [21] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品接触用纸和纸板材料及制品: GB 4806.8—2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [22] 姜楠, 刘思洁, 李青, 等. 2014年吉林省市售纸质食品包装材料中11种荧光增白剂含量分析 [J]. 中国卫生工程学, 2016, 15(3): 253-255.
- [23] 王海云, 李倩, 赵冬丽, 等. 2016年北京市食品用纸制品中荧光增白剂检测结果分析 [J]. 中国卫生检验检疫杂志, 2017, 27(22): 3310-3311.
- [24] 程龙凤, 童磊, 李艺芳, 等. 渝东北地区纸质食品包装材料中荧光增白剂含量调查 [J]. 现代预防医学, 2019, 46(10): 1769-1771.
- [25] 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. 纸、纸板和纸浆 蓝光漫反射因数 D65 亮度的测定 (漫射/垂直法, 室外日光条件): GB/T 7974—2013 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [26] 李健, 孙庆贺, 何兴波. 食品用纸包装中荧光增白剂的危害和来源浅析 [J]. 中国包装工业, 2013(2): 5-6.

(上接第183页)

约成本、利益最大化为主要目的,因此假烟包装纸大量使用含有荧光增白剂的包装纸,或使用漂白效果不佳偏纸浆纤维黄色的包装纸。

## 参考文献

- [1] 吉绍长,李元崇,刘红,等.卷烟真伪鉴别的相关技术研究[J].中国科技信息,2013(10):154-155.
- [2] 朱梅华,潘海波,梁洪波,等.卷烟真伪鉴别技术研究[J].中国科技信息,2016(5):50-51.
- [3] 聂磊,张福民,朱友,等.顶空-气相色谱-质谱技术应用于卷烟真伪鉴别[J].中国烟草学报,2012,18(3):16-20.
- [4] 田耀伟,杨雷玉,朱先约,等.电子鼻在卷烟真伪鉴别中的应用[J].食品工业科技,2011,32(4):376-378,382.
- [5] 唐雪梅,张薇,李慧.卷烟真伪鉴别的近红外定性分析方法[J].烟草科技,2008,41(11):5-8.
- [6] 魏中华.基于t假设检验及SVM神经网络的卷烟真伪判定[J].烟草科技,2015,48(2):75-78.
- [7] 聂磊,别振英,朱友,等.基于烟用材料的衰减全反射红外光谱无损鉴别真假卷烟[J].烟草科技,2019,52(5):31-39.
- [8] 钟宇,徐燕,刘德祥,等.基于计算机视觉和机器学习的真伪卷烟包装鉴别[J].烟草科技,2020,53(5):83-92.
- [9] 吴葆敦,李蔚.造纸用荧光增白剂[J].造纸化学品,1995,7(3):9-12.