

分析与监测

UPLC-MS/MS法测定饮用水中涕灭威及其代谢产物

李红岩, 程雅丽, 于志勇, 杨敏

(中国科学院生态环境研究中心 中国科学院饮用水科学与技术重点实验室,
北京 100085)

摘要: 建立了同时检测涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒的直接进样/超高效液相色谱/串联质谱(UPLC-MS/MS)方法。水样过膜后采用C18色谱柱分离,以10 mmol/L的甲酸铵水溶液和乙腈作为流动相进行梯度洗脱,采用多反应监测离子模式进行定性分析,外标法定量分析,线性范围分别在0.5~50、0.05~5和0.1~10 $\mu\text{g/L}$ 之间。在3个浓度添加水平下,涕灭威及其代谢产物的回收率为93.5%~116.2%,相对标准偏差为2.3%~9.4%。该方法的定量限为0.04~0.52 $\mu\text{g/L}$ 。利用此方法连续3年跟踪调查了北京市市区主力水厂及其对应管网点的水质情况,结果表明北京市市区供水不存在涕灭威及其代谢产物污染风险。

关键词: 涕灭威; 代谢产物; 饮用水; 超高效液相色谱/串联质谱法

中图分类号: TU991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2019)14-0114-05

Determination of Aldicarb and Its Metabolites in Drinking Water by Ultra High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

LI Hong-yan, CHENG Ya-li, YU Zhi-yong, YANG Min

(Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: A method was developed for the determination of aldicarb and its metabolites in drinking water by using ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). Water samples were separated by C18 column after membrane filtration. Aldicarb, aldicarb sulfone and aldicarb sulfoxide were separated through a reversed phase column according to a gradient elution program with 10 mmol/L ammonium formate aqueous solution and acetonitrile solution as mobile phase. Qualitative analysis was performed using multiple-reaction monitoring (MRM). The linear range of calibrations of aldicarb, aldicarb sulfone and aldicarb sulfoxide were 0.5–50 $\mu\text{g/L}$, 0.05–5 $\mu\text{g/L}$ and 0.1–10 $\mu\text{g/L}$, respectively. The recoveries were in a range of 93.5%–116.2%, and their relative standard deviations (RSDs) were 2.3%–9.4% at three spiked levels for all analytes. The limits of quantification (LOQ) for aldicarb and its metabolites were between 0.04 $\mu\text{g/L}$ and 0.52 $\mu\text{g/L}$. Based on this method, drinking water samples from the main water treatment plants and their control

stations in Beijing were analyzed for three years. Results showed that no pollution risk of aldicarb and its metabolites was found in the urban water supply of Beijing.

Key words: aldicarb; metabolites; drinking water; ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

涕灭威是1962年由美国联合碳化物公司开发的一种氨基甲酸酯类杀虫、杀螨、杀线虫剂,广泛用于棉花、花生、玉米等多种作物^[1-2]。涕灭威在施用后先迅速地被氧化为相对稳定且毒性较高的涕灭威亚砷,进而再氧化为更稳定的涕灭威砷。涕灭威是强烈的乙酰胆碱酯酶抑制剂,能导致副交感神经中毒,涕灭威及其有毒代谢产物还对脱氧核糖核酸(DNA)有潜在的损伤,为目前商业化农药中毒性最高的品种之一^[3-6]。涕灭威及其代谢产物的水溶性大且不容易降解,进入水体后会造成长期污染^[7]。

世界卫生组织(WHO)《饮用水水质准则》中规定饮用水中涕灭威(包括涕灭威砷和涕灭威亚砷)的准则值为10 $\mu\text{g/L}$ ^[8],美国国家环境保护局《饮用水标准和健康指导》中规定饮用水中三者的限值标准分别为3、2和4 $\mu\text{g/L}$,三者之和不能超过7 $\mu\text{g/L}$ ^[9]。我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中未规定涕灭威及其代谢产物的限值,相关基础数据仍缺乏。但由于涕灭威在我国年使用量在 $400 \times 10^4 \text{ t}$ 以上,因此其在水体中的残留也应引起重视。周艳明等^[7]于2011年—2012年对我国192个地下水样品采用固相萃取-液相色谱串联质谱法进行检测,结果表明,涕灭威砷的检出率为1.56%,涕灭威亚砷的检出率为4.69%,总涕灭威最高含量为0.47 $\mu\text{g/L}$,对比WHO《饮用水水质准则》和美国国家环境保护局《饮用水标准和健康指导》中的指标限值,我国地下水中涕灭威及其代谢产物处于低风险水平。为实现大规模地准确评估涕灭威及其代谢产物在饮用水及水源水中的污染暴露水平,有必要建立快速适用的痕量检测方法,以进一步满足我国对饮用水及水源水中日趋严格的监管需求。

目前国际上涕灭威及其代谢产物的检测方法主要有气相色谱法、液相色谱-柱后衍生法^[10]以及固相萃取-液相色谱串联质谱法^[11]。由于涕灭威热不稳定,采用气相色谱法会因热分解而使定量不准确,需要转化成涕灭威砷测定,因此只能测定总量。张雪燕等^[12]利用该方法分析土壤和烟草中的涕灭威砷,其检出限为0.005~0.01 mg/kg。柱后衍生

方法需要特殊衍生装置,操作较为复杂,并且因为特异性不强易出现假阳性,在超纯水中检出限为0.026~0.059 $\mu\text{g/L}$ ^[10]。液相色谱质谱法选择性好、抗干扰能力强,近年来其应用越来越多。固相萃取-液相色谱串联质谱法灵敏度更高,特异性强,但前处理需要富集1 L水样,不适合大规模的快速分析。因此,笔者提出利用超高效液相色谱-串联质谱法直接进样,以实现快速测定。同时,利用此方法连续3年跟踪调查了北京市主力水厂及其对应管网点的水质情况,为行业监管部门提供技术支撑。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

ACQUITY UPLC 超高效液相色谱仪(美国 Waters公司),Quattro Premier XE 串联四极杆质谱仪(美国 Waters公司),Waters BEH C18 色谱柱(50 mm \times 2.1 mm, 1.7 μm , 美国 Waters公司),puricw60 纯水机(中国,奥加诺<苏州>水处理有限公司)。

涕灭威、涕灭威砷和涕灭威亚砷标准样品(100 $\mu\text{g/mL}$, 美国 AccuStandard公司)和同位素内标涕灭威-13C2, D3、涕灭威砷-13C2, D3 和涕灭威亚砷-13C2, D3(纯度 $\geq 98.5\%$, 美国 Sigma-Aldrich公司)。甲醇和乙腈(LC/MS 纯, 美国 Fisher公司),抗坏血酸(分析纯, 北京国药集团化学试剂有限公司),甲酸铵(纯度为99%, 美国 J&K公司),超纯水(18.2 $\Omega \cdot \text{m}$)。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液的配制

分别取100 $\mu\text{g/mL}$ 的涕灭威、涕灭威砷、涕灭威亚砷标准溶液200、20、40 μL ,加入到10 mL棕色容量瓶中,用甲醇定容,配成涕灭威、涕灭威砷、涕灭威亚砷浓度分别为2、0.2、0.4 mg/L的混合标准储备液。3种内标分别用甲醇溶解配成1000 mg/L的储备液,再用甲醇稀释成1.0 mg/L的标准储备液。使用前移取适量混合标准溶液加入内标,以超纯水逐级稀释成工作液,现用现配。

1.2.2 色谱和质谱条件

采用 Waters BEH C18 色谱柱(50 mm \times 2.1

mm × 1.7 μm);柱温:40 ℃;进样体积:10 μL。流动相 A 为 10 mmol/L 的甲酸铵水溶液,流动相 B 为乙腈,流速为 0.3 mL/min,梯度洗脱程序:0 min, 90% A;0 ~ 4 min, 90% ~ 40% A;4 ~ 5 min, 40% ~ 0% A;5 ~ 6 min, 0% A;6 ~ 7.5 min, 0% ~ 90% A。

电喷雾正离子模式(ESI⁺);离子源温度:110 ℃;脱溶剂气温度:400 ℃;脱溶剂气流量:600 L/h;锥孔气流量:50 L/h;毛细管电压:3 kV;抽提电压:3 V;棱镜电压:0.5 V;碰撞气流量:0.15 mL/min。扫描方式:多反应监测 MRM 模式。监测离子对、锥孔电压、碰撞电压等参数见表 1。

表 1 涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒的质谱参数

Tab.1 Parameters of MS for the determination of aldicarb, aldicarb sulfone and aldicarb sulfoxide

项 目	保留时间/min	母离子(m/z)	锥孔电压/V	子离子(m/z)	碰撞电压/V
涕灭威	3.16	213.4	22	115.8 [*] 88.7	10 20
涕灭威砒	1.73	245.5	25	165.9 [*] 108.6	15 20
涕灭威亚砒	1.39	229.4	25	165.9 [*] 108.7	10 18
涕灭威-13C2, D3	3.16	218.1	23	116.1 88.7 [*]	12 15
涕灭威砒-13C2, D3	1.73	250.1	23	171.5 [*] 109.3	15 20
涕灭威亚砒-13C2, D3	1.39	234.4	25	171.1 [*] 108.9	10 18

注: * 定量离子。

2 结果与讨论

2.1 水样保存和前处理条件的选择

为了考察样品的保存条件,实验了管网水样中加抗坏血酸(200 mg/L)去除余氯和不去除余氯、室温和 4 ℃ 冷藏以及保存时间对样品中 3 种目标物的影响。结果表明,实际水样中含有余氯时,涕灭威 3 天后降解 50% 以上。室温保存 1 周时,3 种目标物降解 8% ~ 27%,而 4 ℃ 冷藏保存 3 天内 3 种目标物降解小于 10%,因此水样的保存条件是加抗坏血酸(200 mg/L)去除余氯、4 ℃ 冷藏、3 天内检测。

探索了水样过 0.45 μm 水系(聚醚砒)滤膜和 0.45 μm 有机系(玻璃纤维)滤膜的影响,结果表明过水系滤膜时 3 种目标物的回收率在 60% ~ 106% 之间,而过有机系滤膜时回收率在 90% 以上,因此

水样前处理采用过有机系(玻璃纤维)滤膜过滤。

2.2 质谱及色谱条件的选择

根据目标物的相对分子质量,在 m/z 50 ~ 300 范围内,分别用 1 mg/L 的标准溶液进行流动注射分析,采用 ESI 源正离子扫描,逐级考察涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒及其同位素内标物的质谱数据,确定特征碎片母离子及子离子。对锥孔电压、碰撞电压、离子源温度、脱溶剂气温度、脱溶剂气流量、锥孔气流量、毛细管电压、碰撞气流量等条件优化后的参数见表 1。文献报道^[1]基质效应对涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒的分析结果存在一定程度的影响,本研究中也发现不用内标校正时,3 种目标物的基质效应的影响达到 103% ~ 864%,因此本实验中分别用 3 种内标来校正基质效应的影响。

毛江胜等^[13]采用甲酸铵或乙酸铵溶液作为水相流动相测定粮食中的涕灭威及其代谢产物,丁葵英等^[14]采用甲酸溶液作为水相流动相测定白菜中的涕灭威及其代谢产物,刘艳等^[2]采用超纯水作为水相流动相测定地下水中的涕灭威及其代谢产物。本实验在上述优化条件下,分别对 3 种流动相条件进行了比较。实验结果表明(见图 1),采用甲酸溶液作为流动相时,涕灭威砒的响应只有甲酸铵溶液作为流动相时的 1/5,涕灭威和涕灭威亚砒的响应只有 1/2;采用超纯水作为流动相峰形拖尾严重,且涕灭威砒的响应只有甲酸铵作为流动相时的 1/3,涕灭威和涕灭威亚砒的响应只有 1/2,因此最终选择甲酸铵溶液和乙腈作为流动相。

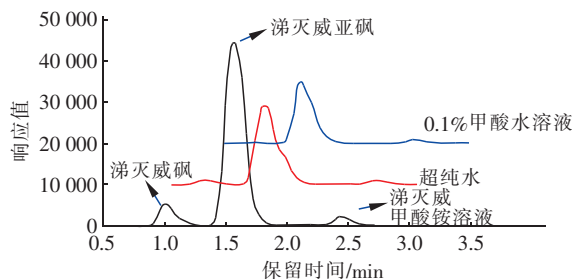


图 1 三种流动相条件下的总离子流图

Fig.1 Total ion chromatograms of aldicarb, aldicarb sulfone and aldicarb sulfoxide using three kinds of mobile phase

2.3 方法的线性范围

用超纯水配制不同浓度的目标物混合标准系列溶液,分别加入 10 μg/L 的涕灭威-13C2, D3、1 μg/L 的涕灭威砒-13C2, D3 和 2 μg/L 的涕灭威亚

砒-13C2,D3,按选定仪器条件上机测定。以目标物的质量浓度($x, \mu\text{g/L}$)对其峰面积(y ,内标校正后的峰面积)进行线性回归分析,结果见表2。

表2 三种目标物的测定结果

Tab. 2 Determine results of three target compounds

项目	线性范围/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回归方程	相关系数 r^2
涕灭威	0.5 ~ 50	$y = 287.6x + 59.0$	0.999 2
涕灭威砒	0.05 ~ 5	$y = 460.8x + 18.7$	0.995 1
涕灭威亚砒	0.1 ~ 10	$y = 133.8x + 61.3$	0.999 8

表3 准确度及精密度实验结果

Tab. 3 Accuracy and precision experimental results

样品	分析物	添加水平 1			添加水平 2			添加水平 3			检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	定量限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
		加标/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收 率/%	RSD/ %	加标/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收 率/%	RSD/ %	加标/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收 率/%	RSD/ %		
水源水	涕灭威	0.5	97.1	6.8	5	102.0	3.1	50	94.1	7.3	0.10	0.40
	涕灭威砒	0.05	94.4	8.7	0.5	116.0	3.1	5	95.4	5.3	0.01	0.04
	涕灭威亚砒	0.1	108.0	8.0	1	99.8	3.2	10	96.3	4.5	0.03	0.12
管网水	涕灭威	0.5	102.8	8.9	5	101.2	5.3	50	99.4	3.2	0.14	0.52
	涕灭威砒	0.05	96.0	9.4	0.5	116.2	4.7	5	103.4	2.7	0.01	0.04
	涕灭威亚砒	0.1	95.5	8.4	1	93.5	2.4	10	99.3	2.3	0.03	0.12

2.5 方法的检出限和定量限

按照样品分析的步骤,对添加低浓度样品进行7次平行测定,计算7次平行测定的标准偏差,按下式计算方法检出限并判断合理性:

$$\text{MDL} = t_{(n-1, 0.99)} \times S \tag{1}$$

式中 MDL——方法检出限
 n ——样品的平行测定次数
 t ——自由度为 $n-1$ 、置信度为 99% 时的 t 分布(单侧)
 S —— n 次平行测定的标准偏差

方法的定量限按 4 倍检出限计算,结果见表 3。可见,即使采用直接进样,3 种目标物的检出限也可达到 0.01 ~ 0.14 $\mu\text{g/L}$,相应的定量限为 0.04 ~ 0.52 $\mu\text{g/L}$ 。可满足美国国家环境保护局和世界卫生组织关于涕灭威及其代谢产物检测的需要。

2.6 实际样品测定

采用本方法于 2015 年—2017 年连续 3 年对北京市城区 5 个水厂的出厂水和管网水中涕灭威及其代谢产物进行检测,3 种目标物均未检出。对照河北、山东、河南和云南等长期使用涕灭威地区调查结果,其涕灭威砒的最高检出浓度为 0.25 $\mu\text{g/L}$,检出率为 1.56%,涕灭威砒和涕灭威亚砒的最高检出浓度为 0.47 $\mu\text{g/L}$,检出率为 4.69%^[7],说明北京地区

2.4 方法的精密度和准确度

采用水源水和管网水空白样品,进行加标回收和精密度实验。选择了高、中、低三种加标水平。以 7 次回收实验的相对标准偏差(RSD)表示方法的精密度,以 7 次加标实验的平均回收率表示准确度,实验结果见表 3。

由表 3 可见,3 种目标物的平均回收率为 93.5% ~ 116.2%,相对标准偏差为 2.3% ~ 9.4%,满足水质检测的要求。

的饮用水不存在涕灭威及其代谢产物的污染风险。

3 结论

建立了直接进样、快速测定饮用水中涕灭威及其代谢产物的超高效液相色谱-串联质谱方法,在优化样品前处理条件和仪器分析条件的基础上,3 种目标物的定量限为 0.04 ~ 0.52 $\mu\text{g/L}$,高、中、低 3 个加标水平下其回收率为 93.5% ~ 116.2%。本方法操作简单,灵敏度高,可满足分析要求,并且大大缩短了分析流程,便于实现大规模样品分析。

利用该方法调查了北京市城区主力水厂的出厂水和管网水中涕灭威及其代谢产物水平,结果表明北京地区不存在涕灭威及其代谢产物的污染风险。

参考文献:

[1] 杨欣,李鹏,赵云峰,等. 高效液相色谱-线性离子阱三级质谱法检测花生中涕灭威及其代谢物涕灭威砒、涕灭威亚砒[J]. 色谱,2012,30(3):309-313.
Yang Xin, Li Peng, Zhao Yunfeng, et al. Determination of aldicarb and its metabolites in peanuts by high performance liquid chromatography-linear ion trap triple stage mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2012, 30(3): 309-313 (in Chinese).
[2] 刘艳,饶竹,路国慧,等. 液相色谱串联质谱法直接测定地下水中痕量呋喃丹、涕灭威及其代谢物[J]. 分

- 析测试学报,2012,31(6):738-741.
- Liu Yan, Rao Zhu, Lu Guohui, *et al.* Trace determination of carbofuran, aldicarb and its metabolites in groundwater by LC-MS/MS with direct injection [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2012, 31 (6): 738 - 741 (in Chinese).
- [3] Blacker A M, Kelly I D, Lantz J L, *et al.* Aldicarb: Toxicity, Exposure and Risks to Humans [M]. USA: Academic Press, 2010.
- [4] Li Z J. Health and safety assessment and regulatory management of Aldicarb, Atrazine, Diuron, Glyphosate, and MCPA by theoretical maximum daily intake estimation [J]. J Chem Health Saf, 2017. DOI: 10.1016/j.jchas.2017.09.003.
- [5] 宋艳, 朱鲁生, 王军, 等. 涕灭威及其有毒代谢产物对DNA潜在损伤研究[J]. 生态毒理学报, 2006, 1(1): 40-44.
- Song Yan, Zhu Lusheng, Wang Jun, *et al.* The research of aldicarb and its toxic metabolites on DNA potential harm [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2006, 1(1): 40-44 (in Chinese).
- [6] 中华人民共和国农业农村部. 限制使用农药名录(2017版) [EB/OL]. http://www.moa.gov.cn/govpublic/ZZYGLS/201709/t20170911_5810706.htm, 2017-08-31.
- Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China. List of restricted pesticides (2017) [EB/OL]. http://www.moa.gov.cn/govpublic/ZZYGLS/201709/t20170911_5810706.htm, 2017-08-31 (in Chinese).
- [7] 周艳明, 周力, 武丽芬, 等. 长期使用农药涕灭威对地下水的影响研究[J]. 农药科学与管理, 2016, 37(11): 39-43.
- Zhou Yanming, Zhou Li, Wu Lifan, *et al.* Impact of long-term aldicarb use on groundwater safety [J]. Pesticide Science and Administration, 2016, 37 (11): 39-43 (in Chinese).
- [8] ISBN 978-92-4-154995-0, Guidelines for Drinking-water Quality [S]. 4th ed. Geneva, Switzerland: World Health Organization, 2017.
- [9] EPA 822-F-18-001, 2018 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories [S]. Washington D C: U. S. Environmental Protection Agency, 2018.
- [10] EPA Method 531. 2, Measurement of N-Methylcarbamoyloximes and N-Methylcarbamates in Water by Direct Aqueous Injection HPLC with Postcolumn Derivatization [S]. USA: EPA, 2008.
- [11] EPA Method 538, Determination of Selected Organic Contaminants in Drinking Water by Direct Aqueous Injection - Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (DAI-LC/MS/MS) [S]. USA: EPA, 2009.
- [12] 张雪燕, 陈静, 邓吉生, 等. 烟草和土壤中涕灭威残留量测定法[J]. 农药科学与管理, 1995(3): 2-4, 18.
- Zhang Xueyan, Chen Jing, Deng Jisheng, *et al.* Determination method of aldicarb residue in tobacco and soil [J]. Pesticide Science and Administration, 1995 (3): 2-4, 18 (in Chinese).
- [13] 毛江胜, 孟静静, 赵善仓, 等. 超高效液相色谱串联质谱法测定粮食中克百威和涕灭威及其代谢物的残留[J]. 分析化学, 2009, 37(12): 1857.
- Mao Jiangsheng, Meng Jingjing, Zhao Shancang, *et al.* Determination of carbofuran and aldicarb and its metabolites residue in grain [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2009, 37 (12): 1857 (in Chinese).
- [14] 丁葵英, 许文娟, 李凯, 等. 液相色谱-串联质谱法研究涕灭威及其代谢物在白菜中的动态行为[J]. 色谱, 2016, 34(2): 165-169.
- Ding Kuiying, Xu Wenjuan, Li Kai, *et al.* Dynamic behavior of aldicarb and its metabolites in cabbage by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2016, 34(2): 165-169 (in Chinese).



作者简介: 李红岩(1976-), 女, 山东威海人, 博士, 高级工程师, 从事水质分析与监测技术、水中病原微生物检测及风险评估技术研发工作, 已在专业期刊上发表相关学术论文40余篇。

E-mail: hyli@rcees.ac.cn

收稿日期: 2019-02-28