

Technical Report

大麻中的农药

Jeff Dahl,¹ Julie Kowalski,² Jason Zitzer,³ 和 Gordon Fagras³

¹岛津科学仪器有限公司；哥伦比亚，马里兰州

²Restek Corporation；贝尔丰特，宾夕法尼亚州

³Trace Analytics；斯波坎，华盛顿州

摘要：利用 QuEChERS 萃取技术，开发了一种检测大麻中农药的 LC-MS 方法。

背景：近年来，药用和娱乐用大麻不断涌现。与其他作物一样，大麻易受昆虫、霉菌和化学残留的污染。已广泛使用农药和抗真菌药来增加大麻产量，但如果使用者摄入了这些物质，则可能会对人体造成伤害。因此有必要对这些残留物进行灵敏度和选择性检测，从而保护消费者。QuEChERS 萃取技术和 LC-MS 分析能够高效检测这些化合物残留物。

方法：由华盛顿州斯波坎市的许可种植者提供大麻样品，并在该州的认证实验室中制备和分析样品。无农药有机大麻用于加标研究和标准曲线。还分析了用于零售的各种大麻样品中的农药残留。

使用自动研磨仪研磨大麻干花样品，以1.5克一份为单位进行称量，以用于分析。使用15mL 1% 乙酸水溶液润湿经研磨的样品，并搅拌30分钟。样品中加入适量内标和加标标准品。

使用多残留农药混合（Restek 部件编号 31971）。

样品润湿后，向每个样品加入 15mL 含 1% 乙酸的乙腈，振荡30分钟。向每个样品加入 AOAC QuEChERS Packet（Restek 部件编号 26237）内容物，剧烈混合2分钟并离心。

用分散的 SPE 提纯样品提取物，以用于 LCMS 分析。测试几种提纯试剂配方，根据基质去除和回收效果确定最佳组合。



图1：发霉的大麻花。白色粉末是生长的霉菌，它在高湿环境中会迅速繁殖。



图2：用于农药检测的代表性干大麻花样品（匿名）。

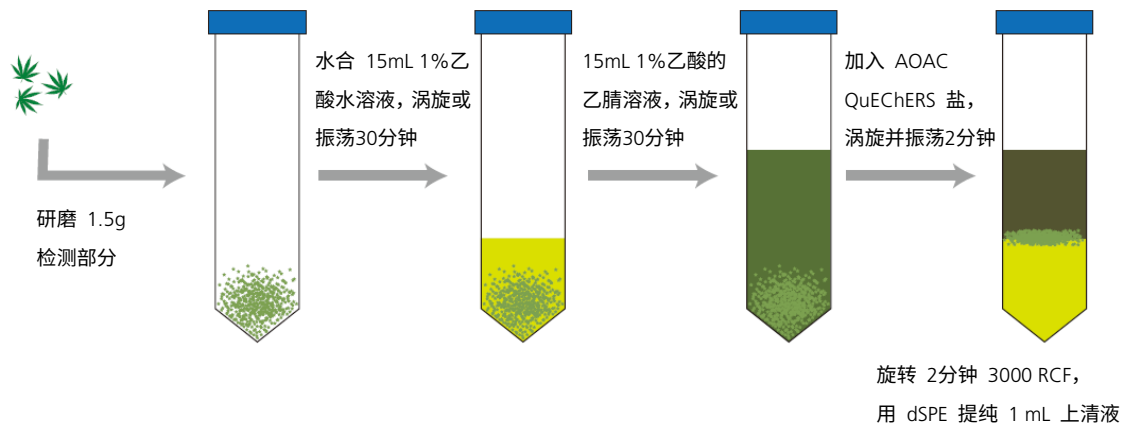


图 3: QuEChERS 萃取干大麻花以用于农药分析。

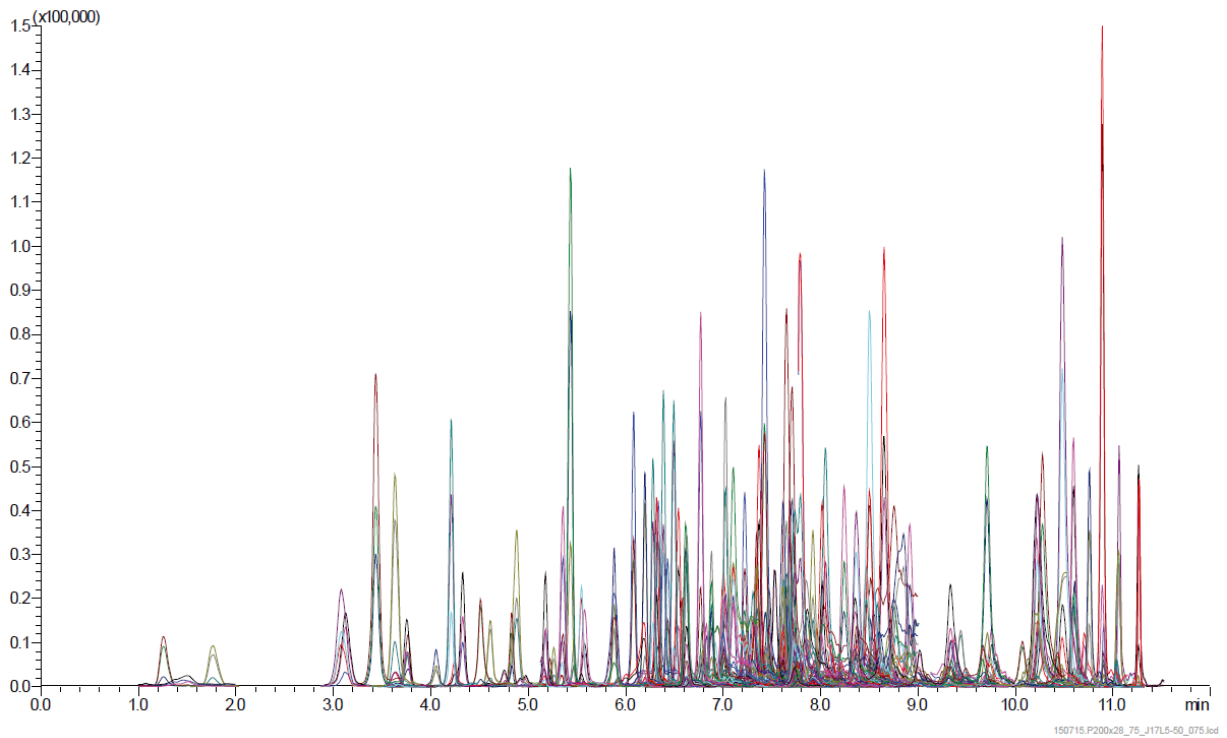


图4: 中等水平下(31 ppb), 大麻基质加标的代表性色谱图。

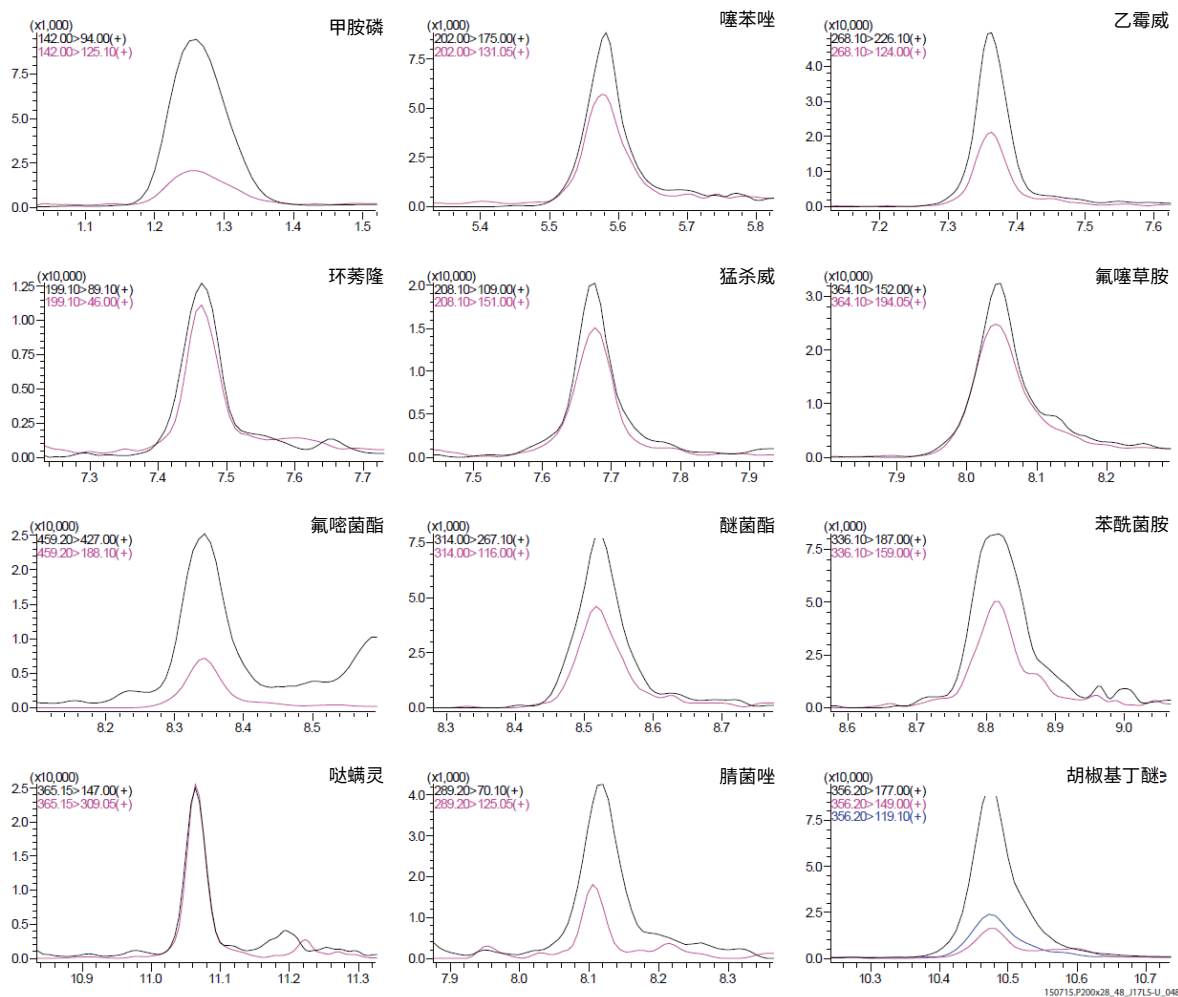


图 5：所选农药的单个代表性色谱图。

最佳配方是 50:50:7.5 的 PSA、C18、碳的比例组合，再加入 MgSO₄ (Restek 部件编号 26243)。将上清液加入分散的 SPE 试剂，剧烈混合并离心。移取上清液，在分析前蒸发浓缩约5倍。离心每个样品以除去颗粒，然后将其置于自动进样瓶中。

采用LCMS-8040 三重四极杆质谱仪和岛津 Prominence HPLC联用进行 LCMS 分析。

LC 柱采用 Restek Ultra-AQ C18 柱(3 μm, 2×100 mm)，使用 5mM 甲酸铵的 0.1% 甲酸水溶液 (泵A) 和甲醇 (泵B) 的二元梯度。流速 0.5 mL/min，柱温 40℃，总运行时间15 分钟。使用切换阀将不保留和再平衡的梯度部分送至废液处，以减少仪器污染，进样体积限制为 1μL。

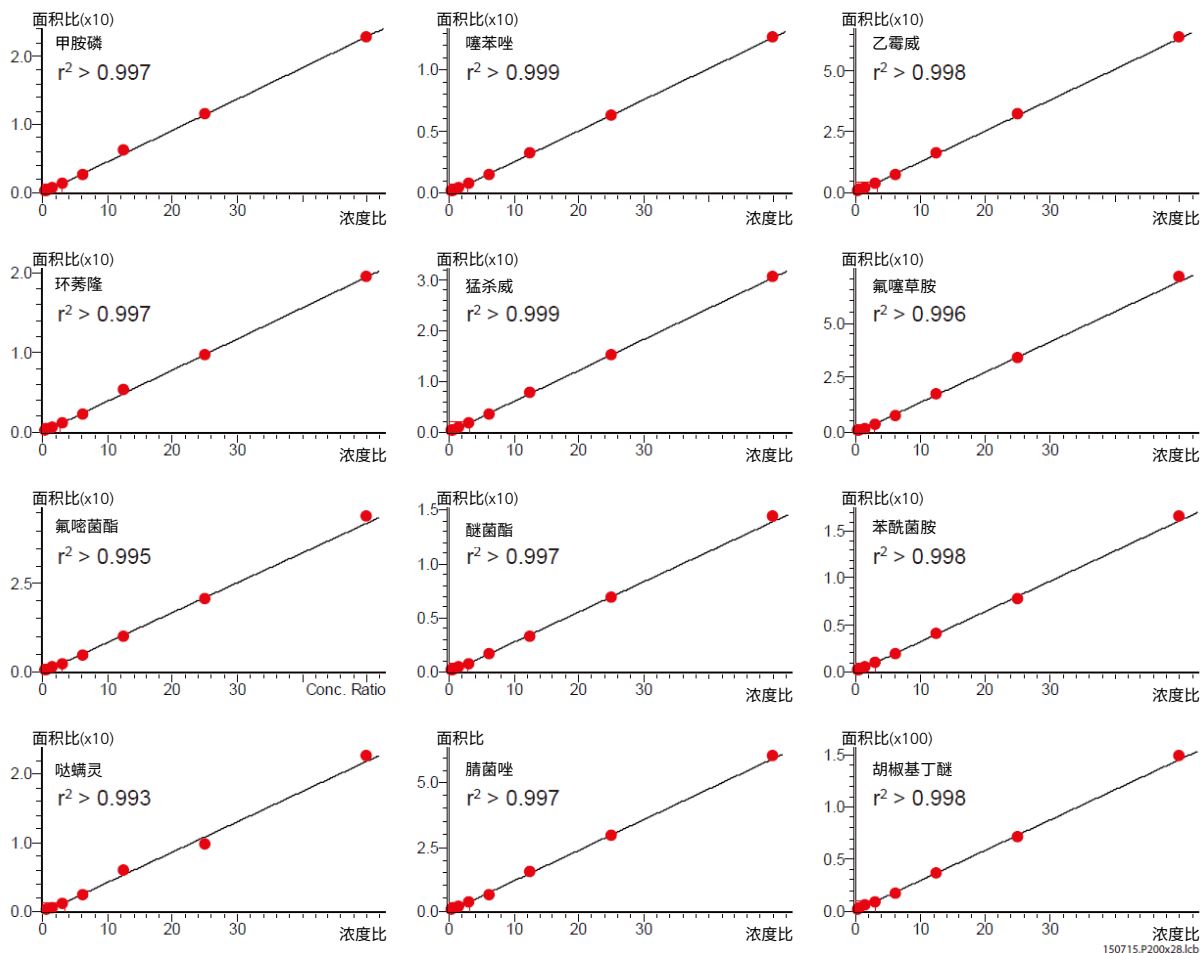


图 6：所选农药的单个代表性标准曲线。

电喷雾离子源以连续极性切换模式进行检测。每种化合物均使用优化的 MRM 参数，至少选择一对定量和一对定性离子对。在获得保留时间的基础上，对 MRM 进行分段采集，以获得最佳的采集时间。

结果和讨论：图中显示了制备的加标大麻样品的代表性色谱图。总运行时间15分钟，色谱峰峰形和保留时间重复性良好。

图中显示了所选农药的单个色谱图。还显示了所选化合物的单独标准曲线，线性范围为3.91至 500 ppb 的基质加标。

通过比较 50 ppb 加标样品的峰面积和加标空白溶剂来测量每种化合物的总回收率，分析哪些化合物回收率接近100%且无基质效应。

3-羟基咪喃丹	19.5	环酰菌胺	126	烯啶虫胺	19.6
乙酰甲胺磷	4.6	仲丁威	8.3	氟酰胺	4.9
啶虫脒	4.1	苯氧威	10.6	氧乐果	4.5
涕灭威	4.1	唑螨酯	1.3	恶霜灵	5.4
涕灭威亚砷	17.8	非草隆	4.3	草氨酰	2.1
涕灭砒威	4.3	氟虫清	9.7	多效唑	11.8
灭害威	2.1	氟啶虫酰胺	25.8	戊菌唑	27.4
啉菌酯	4.5	氟啶胺	7.4	啶氧菌酯	1.1
本达乐	2.6	咯菌腈	38.5	胡椒基丁醚	1.2
恶虫威	4.3	氟噻草胺	5.0	抗蚜威	2.1
联苯肼酯	2.2	氟草隆	8.6	咪鲜胺	12.9
联苯三唑醇	13.4	氟啉菌酯	5.1	猛杀威	9.9
啶酰菌胺	52.8	氟啶唑	119	扑灭通	19.1
糠菌唑异构体 1	67.4	氟硅唑	62.0	霜霉威	9.5
糠菌唑异构体 2	67.4	氟酰胺	5.0	炔螨特	2.3
乙啉酚磺酸酯	199	粉唑醇	20.5	丙环唑	70.6
氟丙啉草酯	2.5	伐虫脒	2.4	残杀威	2.1
西维因	19.5	麦穗宁	5.0	吡蚜酮	6.7
多菌灵	5.7	咪霜灵	2.3	吡喃灵	2.3
草长灭	2.2	咪线威	1.2	啉菌胺酯	10.2
克百威	2.3	己唑醇	21.5	哒螨灵	11.5
萎锈灵	4.7	氟铃脲	3.0	吡丙醚	1.3
啉酮草酯	45.3	噻螨酮	11.2	啉氧灵	3.1
氯虫苯甲酰胺	16.8	抑霉唑	180	鱼藤酮	13.3
氯麦隆	4.8	吡虫啉	33.7	环草隆	20.5
枯草隆	2.4	茚虫威	36.9	乙基多杀菌素	6.1
烯草酮异构体 1	50.2	种菌唑	23.2	多杀菌素 A	7.4
四螨嗪	51.3	丙森锌	18.8	多杀菌素 D	12.3
噻虫胺	9.2	异丙威	4.6	螺虫乙酯	10.9
氟霜唑	4.5	异丙隆	2.6	甲磺草胺	8.2
环莠隆	11.4	醚菌酯	10.9	戊唑醇	5.5
环唑醇	62.5	利谷隆	33.9	虫酰肼	5.2
灭蝇胺	90	双炔酰菌胺	7.7	吡螨胺	62.5
百治磷	9.1	苯噻草胺	2.7	丁噻隆	1.1
乙霉威	2.4	啉菌胺	92.6	双硫磷	24.5
苯醚甲环唑	62.5	灭锈胺	31.6	四氟醚唑	22.5
除虫脲	38.8	氟氟虫脞	2.2	噻虫啉	2.1
乐果	4.4	甲霜灵	4.1	噻虫嗪	4.3
烯酰吗啉	50.1	叶菌唑	43.1	噻苯隆	25.1
醚菌胺	2.3	甲基苯噻隆	2.5	灭草丹	5.1
烯唑醇	41.3	甲胺磷	4.9	甲基硫菌灵	4.9
呋虫胺	4.4	甲硫威	9.6	三唑酮	33.6
敌草隆	4.5	灭多威	4.4	三唑醇	8.9
阿维菌素 B1a	1.6	盖草津	21.2	敌百虫	7.2
氟环唑	40.1	甲氧虫酰肼	5.0	三环唑	9.1
依普菌素	5.6	秀谷隆	15.5	肟菌酯	2.5
乙硫苯威	9.1	噻草酮	15.4	氟菌唑	2.8
乙虫腈	33.9	速灭磷	18.2	杀铃脲	52.7
乙螨唑	1.3	自克威	4.2	灭菌唑	89.0
咪唑菌酮	10.1	久效磷	181	蚜灭多	1.1
氯苯啉啶醇	125	绿谷隆	4.2	苯酰菌胺	10.3
啉啉醚	1.4	腈菌唑	9.0		
腈苯唑	12.4	草不隆	150		

表 1: 基于干花重量的 LCMS-8040 化合物列表和估计的定量限(ppb)

3-羟基咪喃丹	0.74	仲丁威	0.85	草不隆	0.41
乙酰甲胺磷	0.94	苯氧威	0.75	烯啶虫胺	0.88
啶虫脒	0.87	啶螨酯	1.16	氟酰胺	1.43
涕灭威	0.83	非草隆	0.74	氧乐果	0.96
涕灭威亚砷	1.02	氟虫清	0.93	恶霜灵	0.67
涕灭砒威	0.98	氟啶虫酰胺	0.91	草氨酰	0.95
灭害威	0.86	氟啶胺	0.98	多效唑	0.67
啉菌酯	0.71	咯菌腈	0.73	戊菌唑	0.50
本达乐	0.66	氟噻草胺	0.70	啶氧菌酯	0.80
恶虫威	0.71	氟草隆	0.65	胡椒基丁醚	0.82
联苯肼酯	7.08	氟啉菌酯	0.66	抗蚜威	0.63
联苯三唑醇	1.00	氟啶唑	0.46	咪鲜胺	0.57
啶酰菌胺	0.52	氟硅唑	0.63	猛杀威	0.73
糠菌唑异构体 1	0.43	氟酰胺	0.64	扑灭通	0.34
糠菌唑异构体 2	0.54	粉唑醇	0.80	霜霉威	0.75
乙嘧酚磺酸酯	0.27	伐虫脒	0.78	炔螨特	0.57
氟丙嘧草酯	0.80	麦穗宁	0.44	丙环唑	1.00
西维因	0.55	呋霜灵	0.67	残杀威	0.75
多菌灵	0.27	呋线威	0.84	吡蚜酮	0.75
草长灭	0.84	己唑醇	0.84	吡喃灵	0.68
克百威	0.59	氟铃脲	0.81	唑菌胺酯	0.66
萎锈灵	0.68	噻螨酮	0.43	哒螨灵	0.27
唑啉草酯	0.82	抑霉唑	0.27	吡丙醚	0.74
氯虫苯甲酰胺	1.01	吡虫啉	1.19	啶氧灵	0.49
氯麦隆	0.67	茚虫威	0.79	鱼藤酮	0.71
枯草隆	0.73	种菌唑	0.76	环草隆	0.65
烯草酮异构体 1	0.42	丙森锌	0.74	乙基多杀菌素	0.59
四螨嗪	0.37	异丙威	0.66	多杀菌素 A	0.47
噻虫胺	1.02	异丙隆	0.59	多杀菌素 D	0.47
氟霜唑	0.85	醚菌酯	0.64	螺虫乙酯	0.81
环莠隆	0.52	利谷隆	0.65	甲磺草胺	4.74
灭蝇胺	0.56	双炔酰菌胺	0.89	戊唑醇	0.71
百治磷	0.93	苯噻草胺	0.59	虫酰肼	0.72
乙霉威	0.94	啉菌胺	0.34	丁噻隆	0.71
除虫脲	0.82	灭锈胺	0.72	双硫磷	0.84
乐果	0.77	氟氟虫脞	0.67	四氟醚唑	0.61
烯啶吗啉	0.84	甲霜灵	0.72	噻虫啉	0.64
醚菌胺	0.72	叶菌唑	0.70	噻虫嗪	1.08
烯啶唑	0.89	甲基苯噻隆	0.65	噻苯隆	0.43
呋虫胺	1.03	甲胺磷	0.74	灭草丹	0.66
敌草隆	0.64	甲硫威	0.81	甲基硫菌灵	0.68
阿维菌素 B1a	0.62	灭多威	0.79	三唑酮	0.79
氟环唑	0.75	盖草津	0.27	三唑醇	0.89
依普菌素	1.30	甲氧虫酰肼	0.81	敌百虫	1.64
乙硫苯威	0.70	秀谷隆	0.65	三环唑	0.54
乙虫腈	1.20	噻草酮	0.63	肟菌酯	0.75
乙螨唑	0.73	速灭磷	0.81	氟菌唑	0.61
咪唑菌酮	0.86	自克威	0.60	杀铃脲	0.62
啉螨醚	0.54	久效磷	0.67	灭菌唑	0.52
腈苯唑	0.73	绿谷隆	0.62	蚜灭多	0.77
环酰菌胺	0.79	腈菌唑	0.83	苯酰菌胺	0.71

表 2: 干花基质中每种农药的 LCMS-8040 总回收率。

总计	总回收率			
	25-50%	50-70%	70-120%	>120%
151	18	49	81	3

表 3: 按总回收率范围统计的化合物数量。

样品代码	农药检测
A	未检测到农药
B	未检测到农药
C	未检测到农药
D	未检测到农药
E	未检测到农药
F	未检测到农药
G	534 ppb 胡椒基丁醚
H	45 ppb 胡椒基丁醚
I	未检测到农药
J	19 ppb 多杀菌素 A, 21 ppb 多杀菌素 D, 1.1 ppb 胡椒基丁醚
K	8.4 ppb 腈菌唑, 2.7 ppb 胡椒基丁醚
L	21 ppb 腈菌唑

表 4: 市售大麻样品中检测到的农药。

可以看出,只有少数化合物的回收率小于50%或大于120%。其中联苯肼酯值得注意,它表现出强烈的基质增强效应。通过在各种大麻样本中进行加标实验,证实了这种效应。每当检测到联苯肼酯的信号时都应考虑这种效应。

在不同水平下,通过三个平行样测定了定量限。在定量限下,至少满足10:1的信噪比和RSD小于或等于20%。具体定量限见图表1。

我们匿名分析并测量了用于零售的各种大麻样品的农药残留。

本文由美国岛津科学仪器有限公司提供。

结果见图表4。检测到的最常见农药是胡椒基丁醚,其在样品中浓度范围分布的非常广。胡椒基丁醚被广泛用于农药制剂,以增强主要成分的活性。还在许多样品中检测到腈菌唑,它是一种用于大麻种植的抗真菌药。

结论: 经证明,利用 QuEChERS 样品萃取技术以及分散的 SPE 提纯,同时使用三重四极杆质谱仪进行 LC-MS 分析,是检测大麻中农药的有效方法。该方法可用于检测市售大麻样品中的众多农药残留。



岛津企业管理(中国)有限公司
岛津(香港)有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439
400-650-0439

免责声明:

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;
* 本资料中的所有信息仅供参考,不予任何保证。
如有变动,恕不另行通知。

第一版发行日:2019年4月