

基于 QuEChERS 结合 LC-MS/MS 的稻田中双草醚残留快速检测方法研究

李丛荻^{1,2} 何裕建^{2,3} 袁龙飞^{1*} 许瑞翔¹ 李莉¹ 李薇¹

(1. 中国科学院动物研究所农业虫害鼠害综合治理研究国家重点实验室, 北京 100101;

2. 中国科学院大学化学与化工学院, 北京 100190;

3. 北京大学天然药物及仿生药物国家重点实验室, 北京 100191)

摘要:本研究建立了一种利用液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)快速检测稻田中双草醚农药残留的方法。该方法利用基质分散固相萃取技术(QuEChERS)进行样品前处理,实现了对稻田水、土壤及稻米 3 种基质中双草醚的快速检测。在添加回收浓度为 0.02 mg/kg 的条件下,土壤的添加回收率为 74.0~95.2%,稻米的添加回收率为 72.0~85.1%,稻田水的添加回收率为 77.4~97.3%。结果表明,该方法回收率及精密度均符合农药残留试验要求。

关键词:液相色谱-串联质谱 基质分散固相萃取 双草醚 水稻 快速检测

近年来,农药的大量不合理使用所引起的对人类和环境的危害引发了社会的高度关注,而农药残留快速检测技术由于其快速、简便、灵敏等特性,得以迅速发展和应用^[1]。双草醚化学名称 2,6-双(4,6-二甲氧嘧啶-2-氧基)苯甲酸钠,是一种嘧啶水杨酸类除草剂^[2],目前已获得了广泛的应用。目前,双草醚的残留分析检测方法多集中于气相色谱法^[3,4],常用的前处理方法较为复杂,因此建立更为快速简便的检测方法仍具有重要意义。

本实验利用 QuEChERS 方法对稻田水、土壤、稻米三种基质进行简单快速的前处理,利用 LC-MS/MS 对双草醚的添加回收进行检测,本方法具有前处理简单、出峰时间快、检测迅速等优点。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

仪器:Agilent 1200 液相色谱(美国 Agilent 公司);Agilent 6460 三重四级杆质谱仪(美国 Agilent 公司);配有电喷雾离子源(ESI);KQ-600 超声波清洗仪(昆山市超声仪器有限公司);EYELA OSB-

2000 旋转蒸发仪(日本东京理化器械株式会社);SC-3612 台式离心机(安徽中科中佳科学仪器有限公司);Thermo Scientific Heraeus Pico 17 微量台式离心机(美国赛默飞世尔科技公司)。

试剂:双草醚标准品(纯度 99.8%,购自德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司);甲酸、乙酸、乙腈、氯化钠为分析纯,均购自北京化工厂;十八烷基键合硅胶吸附剂(C₁₈)及 N-丙基乙二胺吸附剂(PSA)均购自美国 Agilent 公司;乙腈(色谱纯)购自美国 Sigma 公司。

1.2 样品制备

稻田水样:在随机的 10 个以上采样点取 500 mL 稻田水两份,分别装入样品瓶中,过滤待分析。

土壤样品:在实验小区中,随机选择 8 个以上采样点用土钻取 0~10 cm 的地表土 2 kg 以上,混合均匀后分取 200 g 两份装入样品容器中,放入 -20°C 冰箱中冻存,待分析。

稻米样品:在实验小区中随机剪取稻穗 2 kg,脱粒后取糙米 100 g 两份装入封口袋中,贴好标签,待分析。

基金项目:国家自然科学基金(31501667, 21272263);国家重点研发计划子课题(2016YFD0201200, 2016YFD0201207);北京大学天然药物及仿生药物国家重点实验室开放基金(K20140204);中国科学院大学课题基金(O8JT011J01)

作者简介:李丛荻,女,1992 年出生,硕士研究生。

* 通讯作者:袁龙飞,男,1986 年出生,博士,助理研究员,研究方向为农药残留分析与食品安全,E-mail:yuanlongfei@ioz.ac.cn。

1.3 样品前处理

准确称取样品 10 g(10g±0.05)置于 50 mL 塑料离心管内, 稻米样品中加入 0.1% 甲酸-水溶液(v:v)10 mL, 土壤样品中加入 5 mL 0.1% 甲酸-水溶液, 稻田水中不加。在样品管中加入 20 mL 酸性乙腈(乙酸-乙腈, 1:99, v:v), 超声 15 min。加入 7 g 氯化钠, 手摇 1 min。在 3000rpm 离心 5 min, 取上清液 10 mL, 于 35℃ 旋转蒸发至近干, 用 2 mL 酸性乙腈(色谱纯)准确定容至含 50 mg C₁₈ 的离心管中, 涡旋离心; 取上清液过 0.22 μm 有机相滤膜, 待分析。

1.4 色谱检测条件

实验所用色谱柱为 Agilent ZORBAX SB-C₁₈ 2.1×150 mm 色谱柱; 流动相为水(含 0.1% 甲酸): 乙腈=10:90(v:v); 流量 0.4 mL/min; 运行时

间为 2 min; 质谱条件为: 离子源 ESI 正离子模式; 多反应监测扫描模式(MRM); 双草醚定量离子 431.2/275.0 m/z(碰撞能量 CE=8 V), 定性离子 431.2/413.3 m/z(碰撞能量 CE=15 V); 源内碎裂电压 135 V; 进样量为 5 μL。

2 结果与讨论

2.1 实验方案优化

双草醚属于酸性农药, 易溶于乙腈等有机溶剂中^[5], 本实验选择乙酸-乙腈(1:99, v:v) 溶液作为提取溶剂; 进一步比较了 PSA 和 C₁₈ 两种分散固相萃取吸附剂对目标物的净化回收效果, 如图 1 所示。从图 1 中可以看出, PSA 对目标物的吸附能力较强, 响应明显更弱, 故实验中选择 C₁₈ 吸附剂。

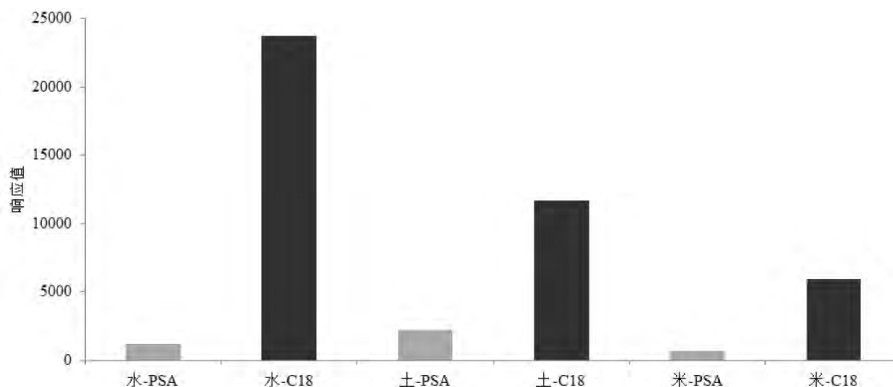


图 1 不同吸附剂对 3 种基质的响应值

2.2 添加回收实验

分别向空白对照稻田水、土壤、稻米中添加双草醚标准溶液, 并按照上述前处理方法进行处理和

检测, 测定其在 0.02 mg/kg 添加浓度的添加回收率, 详细结果如表 1 所示。

表 1 双草醚 0.02 mg/kg 添加回收实验结果

样品	回收率 (%)					平均回收率 (%)	RSD (%)
土壤	93.0	87.4	74.0	95.2	90.1	87.9	9.5
稻米	85.1	72.0	77.3	75.2	80.1	77.9	6.4
稻田水	77.4	82.7	93.6	90.4	97.3	88.3	11.7

本实验中, 在同一实验室, 由同一操作者使用相同仪器设备, 按相同的前处理方法和测试方法, 在短时间内对 3 种样品进行了 5 次同一添加水平的测定。从表 1 中可以看出, 土壤的添加回收率在

74.0~95.2% 之间, 稻米的添加回收率在 72.0~85.1% 之间, 稻田水的添加回收率在 77.4~97.3% 之间, 回收率与相对标准偏差值均符合农药残留分析的技术要求^[6]。添加回收样品典型色谱图如图 2

所示,保留时间在 1.1 min 左右。

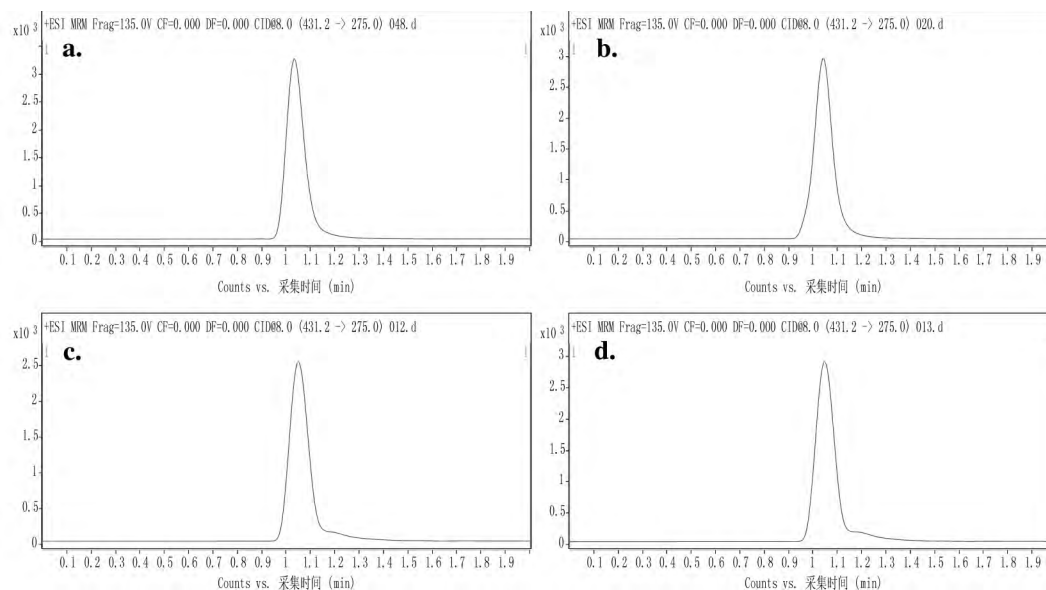


图 2 双草醚添加回收样品色谱图

a. 双草醚标准品 0.05 mg/kg; b. 土壤添加回收; c. 稻米添加回收; d. 稻田水添加回收

3 结论

本研究建立了在稻田水、土壤及稻米 3 种基质中双草醚的 QuEChERS 结合 LC-MS/MS 快速检测方法。该方法具有简便快捷,定量准确等特点。在添加回收浓度为 0.02 mg/kg 的条件下,土壤的添加回收率为 74.0~95.2%,稻米的添加回收率为 72.0~85.1%,稻田水的添加回收率为 77.4~97.3%,结果表明,该方法回收率及精密度均可满足农药残留分析的要求。

参考文献

[1] 李晓婷,王纪华,朱大洲,等. 果蔬农药残留快速检测方法研究进展[J]. 农业工程学报,2011(2):363-370.

[2] Zhang Q, Zhao Y, Fan S, et al. Dissipation and residues of bispyribac-sodium in rice and environment[J]. Environmental Monitoring & Assessment, 2013, 185(12): 9743-9749.

[3] 徐振元,金声超,李俊,等. 超高效除草剂双草醚合成研究[J]. 农药,2002,41(6):15-18.

[4] 白杰,谢强. 稻米和土壤中农美利残留量气相色谱分析方法的研究[J]. 化工环保,2003, 23(3):165-169.

[5] 金芬,史晓梅,于志勇,等. 分散固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定水果中 19 种酸性农药[J]. 分析化学, 2013,41(3):354-359.

[6] 郑丽英,杨仁斌,郭正元,等. 水土壤植株和稻米中双草醚残留分析的方法研究[J]. 农业环境科学学报,2005,24(2): 407-409.