

超高效液相色谱-串联质谱法测定 环境样品中烟嘧磺隆残留量

陈国峰, 孙悦萍, 刘峰, 金海涛, 马文琼, 任红波, 张晓波

(黑龙江省农业科学院农产品质量安全研究所暨农业部农产品质量安全
风险评估实验站(哈尔滨), 黑龙江 哈尔滨 150086)

Determination of Nicosulfuron Residue in Environmental Samples by UPLC-MS/MS

Chen Guofeng, Sun Yueping, Liu Feng, Jin Haitao, Ma Wenqiong, Ren Hongbo, Zhang Xiaobo (Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences Safety and Quality Institute of Agricultural Products, Harbin Heilongjiang 150086, China)

Abstract: AUPLC-MS/MS analytic method was established to determine nicosulfuron residue in water, soil and corn straw by using a couple of different pretreatment methods. Residues in water were enriched and purified by C₁₈ Solid Phase Extraction Microcolumn; Soil samples and Corn straw samples were extracted by acetonitrile and purified by a SPE-Amino. Then, nicosulfuron residues in samples were determined by UPLC-MS/MS. The linear range was 0.01~1mg/L with correlation coefficients of 0.999 9. The recoveries were in the range of 81.6%~90.9%, 107.9%~111.5%, 99.0%~105.2%, with relative standard deviations (RSDs) of 1.7%~15.7% for water, soil and corn straw samples, respectively.

Key words: nicosulfuron; UPLC-MS/MS; environment

摘要: 利用高效液相色谱-串联质谱技术, 采用不同的前处理方法处理土壤、植株和水样品, 建立了环境中烟嘧磺隆残留的分析方法。水样品直接用C₁₈固相萃取小柱富集和净化; 土壤样品和玉米植株样品以乙腈为提取剂, 振荡提取, 氨基柱净化。样品中烟嘧磺隆的残留量采用UPLC-MS/MS测定。烟嘧磺隆在0.01~1mg/L范围内线性良好, 相关系数为0.999 9。水、土壤和植株的平均加标回收率分别为81.6%~90.9%、107.9%~111.5%、99.0%~105.2%, 相对标准偏差在1.7%~15.7%之间。

关键词: 烟嘧磺隆; 超高效液相色谱-串联质谱; 环境

中图分类号: S482.4; O657.7⁺²; S481⁺⁸ 文献标识码: A 文章编号: 1002-5480 (2015)11-43-03

收稿日期: 2015-06-04

作者简介: 陈国峰, 男, 助理研究员, 主要从事农药残留及环境毒理研究工作。联系电话: 15114549296, 0451-86617148; E-mail: 15114549296@163.com。

1 前言

烟嘧磺隆，是由日本石原公司开发的磺酰脲类除草剂。英文通用名为：Nicosulfuron，化学名称：2-(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基氨基甲酰氨基磺酰)-N,N-二甲基烟酰胺。纯品外观为无色晶体^[1]。

烟嘧磺隆为内吸传导型除草剂，其靶标为乙酰乳酸合成酶 (ALS)/乙酰羟丁酸合成酶 (AHAS)，通过抑制支链氨基酸的合成^[2-3]，导致蛋白质合成受阻而造成植物死亡，能有效防除多种一年生禾本科杂草、阔叶杂草及莎草科杂草^[4-5]。

本研究针对不同的环境样品采用不同的处理方式，水样中直接固相萃取分离、净化UPLC-MS/MS测定；土壤和植株中以乙腈振荡提取，氨基固相萃取小柱净化，UPLC-MS/MS测定。该方法简便、快速、经济，准确度和精密度均能满足环境中的农药残留分析。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂 超高效液相色谱-串联质谱仪：Waters AQUITY Premier UPLC-MS/MS, Maslynx 4.0 工作站；电子天平：Sartorius；过滤器：滤膜孔径约0.22 μ m；IKA HS501型振荡器；IKA 旋转蒸发器；常用玻璃器皿。

烟嘧磺隆标准品 (99.2%) 由农药检定所提供；乙腈 (分析纯、色谱纯)；甲酸 (色谱纯)；NaCl (分析纯)；甲醇 (色谱纯)；二氯甲烷 (分析纯)；去离子水 (过0.22 μ m滤膜)。

2.2 仪器分析条件

2.2.1 色谱条件 色谱柱：Acquity UPLC[®] BEH T3 (100mm \times 2.1mm, 1.7 μ m)；柱温：35 $^{\circ}$ C；样品室温度：10 $^{\circ}$ C；进样体积：2.0 μ L；流速：0.3mL/min；流动相：0.1%乙酸 (A) 和乙腈 (B)；梯度洗脱程序：0min时，10%至2min，线性增加至 90% B，4~4.1min 迅速降至10% B，之后进行系统平衡。

2.2.2 质谱条件 大气压电喷雾离子源 (ESI)，正离子模式；毛细管电压 3.5kV；离子源温度 110 $^{\circ}$ C；锥孔气流量 150L/Hr；脱溶剂气温度

450 $^{\circ}$ C；脱溶剂气流量 1 000L/Hr；采用多反应检测模式 (MRM)，定性离子对为 411/182，对应碰撞能量为22 eV，定量离子对为411/106，对应碰撞能量为32 V。

烟嘧磺隆的保留时间2.21min，质谱图 (图1)。

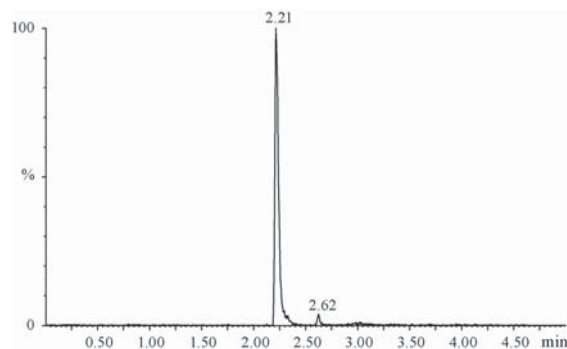


图1 烟嘧磺隆标样质谱图

上述操作条件系典型操作参数，可根据仪器特点，对给定操作参数作适当调整，以获得最佳效果。

2.3 方法

2.3.1 水样品前处理 水样采自于肇东市五站镇农田附近的水渠，过滤后待用。

准确量取上述水样品20mL，分次倒入通过活化过的C₁₈固相萃取小柱 (先后以5mL甲醇、5mL水活化)，待上样完毕，抽干固相萃取小柱中的水分，最后用5mL甲醇洗脱，并收集洗脱液，定容至20mL后，过0.22 μ m滤膜，待测。

2.3.2 植株样品和土壤样品前处理 水稻植株样品采自黑龙江省肇东市五站镇无污染稻田，将采集的植株样品切碎，充分混匀，用四分法缩分样品，分取100g样品2份，待测。土壤样品除去碎石、杂草和植株根茎等杂物、风干后过40目筛，待测。

称取上述植株、土壤样品20g置于250mL具塞三角瓶中，加入20mL水和40mL乙腈，浸泡30min后，振荡1h，抽滤，滤液全部移至盛有10g NaCl的100mL具塞容量筒中，用力振荡5min后静止30min，移取上层乙腈相10mL至鸡心瓶中旋转蒸发至干，残渣用2mL。

用5mL体积比10:90的甲醇/二氯甲烷预饱和氨基固相萃取柱；用10mL体积比10:90的甲醇/二氯甲烷分3次溶解残渣后上样，开始收集，收集液在40℃下真空浓缩至干，残渣用5mL甲醇溶解，过0.22μm滤膜，待测。

2.3.3 加标回收率测定 向空白水样中添加烟嘧磺隆标准溶液，使水样中添加浓度分别为0.01、0.1和1mg/L，采用2.3.1项下方法测定空白及加标水样品。向空白植株和土壤样品中添加烟嘧磺隆标准溶液，使植株和土壤样品中添加浓度达到0.01、0.1和1mg/L，采用2.3.2项下方法测定空白及加标植株和土壤样品。

3 结果与讨论

3.1 标准曲线的绘制 准确称取10mg烟嘧磺隆标准品，用甲醇配制成浓度为100mg/L的储备液，再用甲醇逐级稀释成0.01、0.05、0.1、0.2、1mg/L的标准溶液。在上述色谱条件下测定，以烟嘧磺隆峰面积 (y)，浓度 (x) 作标准曲线。线性方程： $y=22\ 495x+175.7$ ($R^2=0.999\ 9$)。在试验的浓度范围内，仪器对烟嘧磺隆有较好的线性相关。

该测定条件下仪器烟嘧磺隆的标准曲线，最低检出浓度为0.01mg/kg，最低检出量为 2×10^{-11} g。

3.2 色谱条件的优化 烟嘧磺隆在以水相和乙腈相做流动相时最低检出浓度仅为0.1mg/kg，考虑到烟嘧磺隆采用的是ESI正离子源的扫描方式，因此在流动相的水相中加入了0.1%的甲酸，使得烟嘧磺隆电离更加容易，最低检出浓度由原来的0.1mg/kg降低至0.01mg/kg。

3.3 方法精密度 在水、植株和土壤等空白对照样本中添加烟嘧磺隆标准溶液，测得不同浓度下的添加回收率和相对标准偏差 (表1)。在添加浓度为0.01、0.1及1mg/kg时，水回收率为81.6%~90.9%，变异系数为1.7%~8.9%；土壤回收率为107.9%~111.5%，变异系数为4.0%~15.7%；植株回收率为99.0%~105.2%，变异系数为2.2%~8.4%。

4 结论

本文采用不同的样品前处理方法对土壤和

表1 水、植株和土壤中添加烟嘧磺隆的回收率

样本	添加浓度 (mg/kg)	平均回收率 (%)	RSD (%)
水	0.01	81.6	8.9
	0.1	94.1	1.7
	1	90.9	4.2
土壤	0.01	111.2	15.7
	0.1	107.9	4.0
	1	111.5	12.3
植株	0.01	99.0	3.2
	0.1	105.2	2.2
	1	103.2	8.4

玉米植株以及玉米中样品进行了处理。建立了环境中烟嘧磺隆在UPLC-MS/MS上的测定方法，水样直接用 C_{18} 固相萃取小柱分离、净化，植株和土壤分别采用 NH_2 固相萃取小柱净化，避免了大量有机溶剂的使用，缩短了前处理时间。研究结果为不同环境介质中除草剂烟嘧磺隆的残留量检测提供了有效的前处理方法和检测手段。

参考文献

- [1] 刘长令. 世界农药大全除草剂卷[M]. 化学工业出版社, 2002:173-174.
- [2] 朴秀英, 胡俊栋, 周艳明, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测土壤中烟嘧磺隆的残留[J]. 农药科学与管理, 2012, 33(8): 25-28.
- [3] 梁林, 潘金菊, 刘伟. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定玉米及土壤中烟嘧磺隆和2甲4氯残留[J]. 农药学报, 2012, 14(6): 659-663.
- [4] 邓立刚, 李增梅, 赵善仓, 等. 超高效液相色谱-串联质谱分析烟嘧磺隆在玉米和土壤中的残留消解动态[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(19): 10127-10128, 10189.
- [5] 吴艳娇, 付旭维, 杨红. 磺酰胺类除草剂在水、土壤及小麦中残留分析的前处理方法研究[J]. 分析科学学报, 2010, 26(5): 517-520.
- [6] 汤婕, 岳永德, 汤锋. 戊唑醇在小麦中残留分析方法的研究[J]. 安徽农业大学学报, 2011, 38(3): 434-438.
- [7] 刘晓明, 郭平毅, 冯翠萍, 等. 高效液相色谱法检测玉米及玉米叶中乙草胺的残留量[J]. 山西农业大学学报: 自然科学版, 2012, 32(2): 5-8.