

◆ 环境与残留 ◆

高效液相色谱-串联质谱法检测水稻中吡嘧磺隆残留

潘金菊, 齐晓雪, 冯义志, 金杰, 韩济峰, 刘伟*

(山东省农药科学研究院 山东省化学重点实验室 济南 250033)

摘要:采用高效液相色谱-串联质谱法,建立了吡嘧磺隆在稻田水、土壤、动态植株、稻秆、稻壳、稻米等6种基质中的残留检测方法。样品采用乙腈提取, C₁₈净化, HPLC-MS/MS检测。结果表明,吡嘧磺隆在上述6种基质中的添加回收率在77.7%~105.0%之间, 相对标准偏差在0.9%~7.0%之间, 定量限(LOQ)为0.001~0.01 mg/kg。方法符合农药残留检测要求。

关键词:吡嘧磺隆; 高效液相色谱-串联质谱; 水稻; 残留

中图分类号: TQ 450.2⁺63 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2018.02.012

Determination of Pyrazosulfuron-ethyl Residue in Rice by HPLC-MS/MS

PAN Jin-ju, QI Xiao-xue, FENG Yi-zhi, JIN Jie, HAN Ji-feng, LIU Wei*

(Shandong Academy of Pesticide Sciences, Key Laboratory for Chemical Pesticide of Shandong Province, Jinan 250033, China)

Abstract: A high performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) method was established to determine the residue of pyrazosulfuron-ethyl in rice. The samples were extracted with acetonitrile, cleaned up by C₁₈. The average recoveries of pyrazosulfuron-ethyl in paddy water, paddy soil, rice plant, rice straw, rice husk and brown rice were 77.7%-105.0%, with the relative standard deviations of 0.9%-7.0%. The limits of quantification (LOQ) were 0.001-0.01 mg/kg.

Key words: pyrazosulfuron-ethyl; HPLC-MS/MS; rice; residue

吡嘧磺隆(pyrazosulfuron-ethyl)属于磺酰脲类除草剂,用于水稻移栽田、直播田,芽前、芽后均可使用,防除一年生和多年生阔叶杂草和莎草科杂草。其具有活性高,选择性好,毒性低等特点,因此得到越来越广泛的使用^[1]。

磺酰脲类除草剂的使用量通常较低,毒性也较小,但随着其使用范围扩大以及长期单一使用,其在农作物中的残留情况,以及对人类和环境的影响越来越为人们所关注。关于吡嘧磺隆在水稻上的残留检测方法已有报道,刘琛等^[2-4]均采用液相色谱法进行检测。液相色谱法对前处理要求苛刻,需要尽可能去除杂质干扰以达到有效检测目的,因此,前

处理多采用液液分配、固相萃取小柱净化或柱层析,不仅操作过程繁琐,而且需要消耗大量有机溶剂。而液相色谱-串联质谱法可以利用其对特征离子的选择性优势以简化前处理过程,且灵敏度高。陈鸽等^[5-6]采用高效液相色谱-串联质谱法检测了吡嘧磺隆在水稻中的残留及消解,前处理方法有了进一步的简化。但就高效液相色谱-串联质谱仪而言,不同仪器型号、不同使用背景对前处理以及分析检测方法有不同的要求。本文结合QuEChERS前处理方法和HPLC-MS/MS检测技术,就吡嘧磺隆在水稻中残留量的检测方法中仪器条件选择、吸附剂选择和基质效应等方面进行了详细研究,以期为今后吡

收稿日期: 2017-11-29

作者简介: 潘金菊,女,工程师,从事农药残留分析工作。E-mail: panjinju2008@163.com

通讯作者: 刘伟,女,研究员,从事农药残留分析工作。E-mail: liuwhx1988@163.com

吡嘧磺隆残留检测工作提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂及仪器

高效液相色谱-串联质谱仪(LCMS-8040), SHIMADU公司;电子天平(AL-204),梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;电子天平(JA21002),上海精密科学仪器有限公司;多功能食品加工机(XBILL-25A),上海帅佳电子科技有限公司;涡旋仪(MTV-100),杭州奥盛仪器有限公司;离心机(TDL-5-A),上海安亭科学仪器厂;纯水机(Exceed-Cd-08),成都唐氏康宁科技发展有限公司。

吡嘧磺隆标准品(99.2%),阿甘化学制造公司;乙腈(色谱纯),美国Fisher公司;乙腈(分析纯),科密欧有限公司;氯化钠(分析纯)、甲酸(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;*N*-丙基乙二胺(PSA)、键合硅胶吸附剂(C₁₈)、石墨化炭黑(GCB,分析纯),天津博纳艾杰尔科技有限公司。

1.2 样品的提取净化

1.2.1 稻田水和土壤

准确称取稻田水或土壤样品10.0 g于50 mL具塞离心管中,加入10 mL乙腈,涡旋1 min,再加入5 g氯化钠,剧烈振荡30 s,于4 000 r/min离心5 min。取上清液1 mL,过0.22 μm有机滤膜,待检测。

1.2.2 动态植株、稻秆、稻壳和稻米

准确称取粉碎的动态植株(水稻地上部分)样品5.0 g(稻秆和稻壳2.0 g,稻米10.0 g),置于50 mL具塞离心管中,加入10 mL超纯水和10 mL乙腈,涡旋1 min,再加入5 g氯化钠剧烈振荡30 s,于4 000 r/min离心5 min。取上清液1 mL,转移至装有50 mg C₁₈的离心管中,涡旋1 min。静置后,取上清液过0.22 μm有机滤膜,待检测。

1.3 仪器条件

1.3.1 色谱条件

色谱柱 Shim-pack XR-ODS 色谱柱(75 mm × 2.0 mm, 2.2 μm);流动相:乙腈+0.1%甲酸水溶液(体积比为70:30);流速:0.4 mL/min;进样体积:1 μL;柱温:室温(15℃)。

1.3.2 质谱条件

质谱采用ESI(+);干燥气(氮气)流速:15 L/min;雾化器流速:15 L/min;脱溶剂管(DL)温度:250℃;模块加热温度:400℃;碰撞气:氩气;检测方式:多反应监测;定性离子对415.10>139.15,碰撞能量38

eV;定量离子对415.10>182.10,碰撞能量22 eV。

2 结果与分析

2.1 仪器条件的确定

配制10 mg/L吡嘧磺隆标样溶液,在电喷雾电离ESI(+/-)方式下进行全扫描(*m/z* 50~400),在正离子采集模式下获得其[M+H]⁺峰(*m/z*)。通过进一步优化二级质谱参数,分别获得定量离子对415.10>182.10和定性离子对415.10>139.15,见图1。

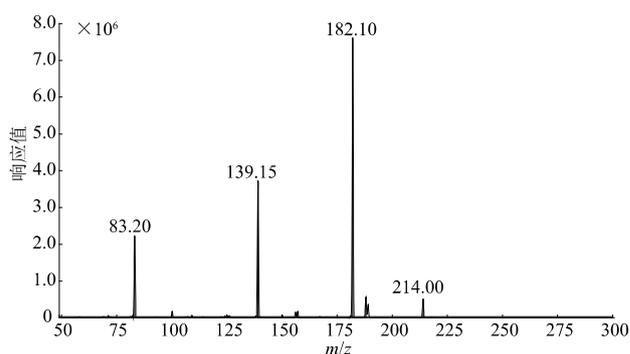


图1 吡嘧磺隆二级质谱图

2.2 吸附剂的选择

取0.1 mg/L吡嘧磺隆标样溶液1 mL,置于装有不同质量PSA、C₁₈、GCB的2 mL离心管中,涡旋1 min。静置后,取上清液过0.22 μm有机滤膜,检测。结果显示,PSA和GCB各用量均对吡嘧磺隆表现出明显的吸附作用,而C₁₈在较低用量下无吸附或吸附不明显,高用量下会有少量吸附。分别用30 mg和50 mg C₁₈对基质进行净化,发现50 mg C₁₈的净化效果最好,并且能够达到残留检测要求。

2.3 基质效应

基质效应是指样品基质中的某些共提取物组分对待测物质量分数等测定准确度的影响,它不包括基质干扰,即样品杂质对待测物出峰的干扰,或者与分析物的响应重叠^[7]。研究发现,吡嘧磺隆采用溶剂配制的标样溶液稳定性很好,改变流动相比例,峰形和保留时间变化不大。而使用空白基质配制其标样溶液,响应值明显变小,且忽高忽低。试验发现,吡嘧磺隆在稻田水、土壤、动态植株、稻秆、稻壳和稻米6种基质中,以乙腈+0.1%甲酸水溶液(体积比为70:30)为流动相时,响应值与溶剂配制标样溶液的响应无明显差异,从而排除了吡嘧磺隆存在基质效应的顾虑。

2.4 标准曲线及其检出限

配制0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1 mg/L吡

吡嘧磺隆标样溶液。分别以吡嘧磺隆标样溶液质量浓度及监测离子峰面积为横、纵坐标,作标准曲线。方法线性关系良好,线性方程为 $y=7\ 068\ 682.1x+7\ 108.3$,线性相关系数为0.999 9。

根据HPLC-MS/MS信噪比(S/N),得到吡嘧磺隆检出限(LOD)为 2.7×10^{-5} ng。其标样色谱图见图2。动态植株中的添加谱图见图3。

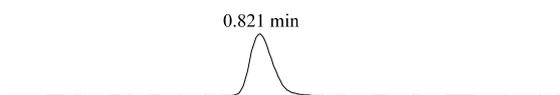


图2 吡嘧磺隆标样色谱图(0.001 mg/L)

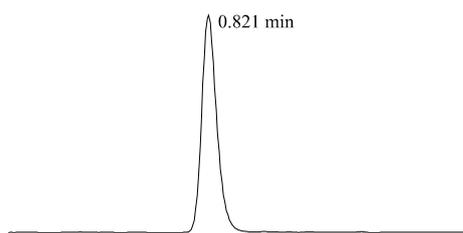


图3 吡嘧磺隆在动态植株中添加色谱图(0.005 mg/kg)

2.5 方法的添加回收率和精密度

分别考察不同添加质量分数下,吡嘧磺隆的添加回收率,结果见表1。由表1数据可知,吡嘧磺隆在各基质中的平均添加回收率为77.7%~105.0%,相对标准偏差(RSD)在0.9%~7.0%之间,符合我国农药残留分析与检测的技术要求^[8]。

表1 吡嘧磺隆在稻田水、土壤、动态植株、稻秆、稻壳和稻米中的添加回收率

基质	添加质量分数/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	添加回收率/%						RSD/ %
		1	2	3	4	5	6	
稻田水	0.001	77.7	80.7	89.6	78.2	80.8	81.4	5.9
	0.100	87.6	88.8	88.6	88.2	86.9	88.0	0.9
	1.000	93.7	103.2	91.7	96.2	92.3	95.4	4.9
土壤	0.001	88.2	94.9	89.1	93.0	88.0	90.6	3.4
	0.100	83.0	82.5	87.1	87.1	84.9	84.9	2.6
	1.000	91.2	90.8	90.3	90.5	86.6	89.9	2.1
植株	0.010	92.1	100.1	98.8	92.9	98.5	96.5	3.8
	0.100	100.0	96.7	98.7	102.0	96.6	98.8	2.3
	1.000	96.6	94.0	94.5	98.8	102.6	97.3	3.6
稻秆	0.010	96.5	105.0	91.3	87.5	93.4	94.7	7.0
	0.100	94.4	91.0	93.9	92.5	93.6	93.1	1.5
	0.500	88.9	88.8	88.2	89.3	87.3	88.5	0.9
稻壳	0.010	92.4	90.8	97.1	90.5	91.4	92.4	2.9
	0.100	82.1	84.5	84.8	83.0	82.8	83.4	1.4
	0.500	82.2	82.3	84.3	84.1	84.0	83.4	1.2
稻米	0.005	90.3	84.3	92.0	87.3	88.5	88.5	3.3
	0.100	97.5	92.9	95.4	93.1	96.9	95.2	2.2
	0.500	89.8	91.2	83.4	84.9	89.7	87.8	3.9

3 结论

本文结合QuEChERS前处理方法和HPLC-MS/MS检测技术,建立了一种快速、简便、灵敏度高的分析方法,检测稻田水、土壤、动态植株、稻秆、稻壳和稻米中吡嘧磺隆的残留。该方法在上述6种基质中的最低检测浓度分别为0.001, 0.001, 0.01, 0.01, 0.01, 0.005 mg/kg,均低于《食品中农药最大残留限量》(GB/T 2763—2016)^[9]中规定吡嘧磺隆在糙米中的MRL值0.1 mg/kg。

参考文献

- [1] 李鹏, 刘凤英, 李会芹. 除草剂吡嘧磺隆的研制 [J]. 精细与专用化学品, 2006, 14 (15): 11-12.
- [2] 刘琛, 朱文学, 吕笑天, 等. 吡嘧磺隆和苯噻酰草胺在水稻中的残留分析 [J]. 环境化学, 2013, 32 (9): 1653-1659.
- [3] 邓源, 郭正元. 吡嘧磺隆在稻田环境中的消解动态研究 [J]. 湖南农业科学, 2013 (19): 68-70.
- [4] 杨丽华, 龚道新, 罗俊凯, 等. 高效液相色谱法同时分析水稻和稻田中吡嘧磺隆和苯噻酰草胺的残留量 [J]. 湖南农业大学学报: 自然科学版, 2013, 39 (3): 291-297.
- [5] 陈鸽, 金茂俊, 杜鹏飞, 等. 高效液相色谱-质谱法检测水稻中吡嘧磺隆残留量方法研究 [J]. 农药科学与管理, 2015, 36 (10): 22-27.
- [6] 李慧晨, 尤祥伟, 刘丰茂, 等. 高效液相色谱-串联质谱法检测稻田中吡嘧磺隆和苯噻酰草胺残留 [J]. 农药学报, 2014, 16 (6): 728-733.
- [7] 黄宝勇, 欧阳喜辉, 潘灿平. 色谱法测定农产品中农药残留时的基质效应 [J]. 农药学报, 2005, 7 (4): 299-305.
- [8] 中华人民共和国农业部. NY/T 788—2004 农药残留试验准则 [S]. 北京: 中国农业出版社, 2004.
- [9] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 中华人民共和国农业部, 国家食品药品监督管理总局. GB 2763—2016 食品中农药最大残留限量 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.

(责任编辑: 顾林玲)

扫一扫下方二维码



微信号: M-pesticide-E

公众号: 现代农药

QQ: 906491600

电话: 025-86581148

传真: 025-86581147

网址: www.agroinfo.com.cn