

液相色谱-串联质谱法测定土壤和氯化钙水溶液中莠去津的残留量

郑妍婕¹, 仇建飞¹, 顾月欣¹, 张俊姝², 樊慧梅^{1*}

(1. 吉林省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所/吉林省农业环境与农产品安全重点实验室, 长春 130033; 2. 梅河口市农业综合行政执法大队, 吉林 梅河口 135000)

摘要:【目的】建立超高效液相色谱-串联质谱法检测土壤和氯化钙水溶液中莠去津残留量的分析方法, 为土壤中莠去津的检测和吸附提供理论依据和技术手段。【方法】样品中莠去津经乙腈提取, 采用 QuEChERS 技术净化, 使用 Acquity UPLC®BEH C18 色谱柱进行分离, 以乙腈和 0.2% 甲酸水溶液为流动相进行梯度洗脱, 超高效液相色谱-串联质谱检测, 外标法定量。【结果】莠去津在 0.001~5.0 mg/L 线性关系较好 ($r>0.99$), 在 0.05~0.50 mg/kg 的添加水平下, 莠去津在土壤和 0.01 mol/L 氯化钙水溶液中的回收率为 80.9%~115.4%, 相对标准偏差为 1.5%~3.5%, 定量限 (LOQ) 为 0.3、0.06 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。【结论】该方法操作简便、灵敏度高、快速准确, 适用于土壤和氯化钙水溶液中莠去津的检测。

关键词: 超高效液相色谱-串联质谱; 莠去津; 残留量

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

文章编号: 2096-5877(2023)06-0137-04

Determination of Atrazine Residues in Soil and CaCl_2 aq by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

ZHENG Yanjie¹, QIU Jianfei¹, GU Yuexin¹, ZHANG Junshu², FAN Huimei^{1*}

(1. Institute of Agricultural Quality Standard and Testing Technology, Jilin Academy of Agricultural Sciences/Jilin Provincial Key Laboratory of Agro-environment and Agro-products Safety, Changchun 130033; 2. Agricultural Comprehensive Administrative Law Enforcement Unit of Meihokou City, Meihokou 135000, China)

Abstract: This study aims to establish the residue analysis method of atrazine on soil and CaCl_2 aq by UPLC-MS/MS in order to provide theoretical basis and technical means for the detection and adsorption of atrazine in soil. The samples were extracted with acetonitrile and purified with C18 powder by QuEChERS technology, they were separated on the Acquity UPLC® BEH C18 column, gradient eluted with acetonitrile and 0.2% formic acid, then detected by UPLC-MS/MS and quantified by external standard method. Atrazine showed a good linear relationship in the range of 0.001–5.0 mg/L ($r>0.99$). At addition levels of 0.05–0.50 mg/kg, the recoveries of atrazine in soil and 0.01 mol/L CaCl_2 aq were in the range of 80.9%–115.4% with relative standard deviations of 1.5%–3.5%. The limit of quantifications (LOQ) were 0.15 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 0.08 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The method is simple, high sensitivity, fast and accurate, which is suitable for the determination of atrazine in soil and CaCl_2 aq.

Key words: UPLC-MS/MS; Atrazine; Residue

莠去津 (atrazine) 是一种三嗪类除草剂^[1], 主要用于防治玉米、高粱和甘蔗等作物田中各种阔叶杂草及禾本科杂草, 具有成本低、除草效果好、杀草谱广、持续时间长等优点^[2]。在我国莠去津的使用量以每年 20% 的速度递增且使用面积不

断扩大^[3]。由于莠去津使用量较大, 对后茬作物的药害以及对生态环境的影响, 也是全球比较关注的问题之一^[4-5]。莠去津易溶于水, 在土壤中加入莠去津非常容易对土壤深部、地下水和周边的地表水造成污染, 并且莠去津对人和动物有毒性。莠去津的田间应用对环境有较高的风险, 因此, 建立莠去津的残留分析方法是十分必要的。

农药在土壤中存在吸附性, 通常认为有两种理论: 一是吸附理论, 可以理解成农药一般采用分子间作用力如诱导力、范德华力、氢键和色散

收稿日期: 2022-11-29

基金项目: 吉林省科技发展计划项目 (YDZJ202102CXJD031)

作者简介: 郑妍婕 (1993-), 女, 研究实习生, 硕士, 主要从事农产品质量安全检测及风险评估研究。

通讯作者: 樊慧梅, 女, 硕士, 副研究员, E-mail: 53360129@qq.com

力等黏附到土壤的表面颗粒上。二是分配理论,可以理解成农药一般与土壤有机质相关,通常指农药分别在溶液和土壤有机质之间的分配作用^[6]。吸附作用是分配作用和表面吸附共同作用的结果^[7]。吸附试验是在热力学理论的基础上,先探索出农药在土壤和液相中最后的平衡状态,再探索农药分别在各相间的分配过程和作用结果,常选用土壤-氯化钙水溶液进行振荡平衡法^[8]。

国内外有关莠去津的残留分析方法报道较多,经常采用液相色谱法^[9-12]和气相色谱法^[13-15],其对应的前处理方法一般是传统液液萃取法^[16-17]和超声萃取法^[18]。这类方法的缺点是步骤较为繁琐,并且消耗的有机溶剂数量较大,对于试验环境的要求也比较严格,目前,有关土壤和氯化钙水溶液中莠去津的检测方法并不多见。本研究利用农药残留检测性能更为优异的超高效液相色谱-串联四极杆液质联用仪作为分析仪器,利用方便快捷的 QuEChERS 前处理技术作为净化手段,建立莠去津在土壤和氯化钙水溶液中快速、灵敏的残留测定方法,以期土壤中莠去津的检测和吸附行为提供理论依据和技术手段^[9]。

1 材料与方 法

1.1 试剂和材料

莠去津标准品(纯度 $\geq 98.3\%$),购于北京勤诚亦信科技开发有限公司;色谱纯甲酸,购自德国 CNW Technologies 公司;色谱纯乙腈、甲醇,购自德国 Sigma-Aldrich 和 Steinheim 公司;超纯水, Milli-Q 系统(Bedford, MA, USA)制成;乙腈(提取用)、氯化钙、氯化钠、无水硫酸镁,均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;净化剂 C18 及 0.22 μm 滤膜,购自天津博纳艾杰尔科技有限公司。

1.2 仪器和设备

超高效液相色谱-串联四极杆液质联用仪 Acquity UPLC-TQD,沃特世(上海)有限公司;Acquity UPLC®BEH C18 色谱柱 1.7 μm , 2.1 mm \times 50 mm,沃特世(上海)有限公司;KQ-500 型超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;XW-80A 漩涡混合器,上海恒勤仪器设备有限公司;RVC 2-25 台式浓缩离心机,德国 CHRIST 公司;BSA12-4S-CW 电子分析天平,精确度 0.000 1 g, Sartorius 公司。

1.3 标准溶液配制

用电子分析天平准确称取莠去津标准品 0.010 00 g 于 100 mL 棕色容量瓶中,用甲醇(色

谱纯)溶解并定容,此标准储备液浓度为 100 mg/L,置于 4 °C 冰箱保存备用。临用前分别用甲醇(色谱纯)将其稀释为 5、1、0.5、0.1、0.05、0.01、0.005 mg/L 的标准溶液,现配现用。

1.4 液相色谱和质谱条件

1.4.1 液相条件

色谱柱:Acquity UPLC®BEH C18(2.1 mm \times 50 mm);流动相 A:乙腈,流动相 B:0.2% 甲酸水溶液;二元梯度洗脱程序见表 1。

表 1 莠去津流动相的梯度洗脱程序

时间 (min)	流速(mL/min)	流动相	
		A(%)	B(%)
0.00	0.30	10	90
0.50	0.30	50	50
1.50	0.30	90	10
3.00	0.30	90	10
3.10	0.30	10	90
5.00	0.30	10	90

1.4.2 质谱条件

监测模式:多反应离子监测(MRM);电喷雾扫描方式:ESI⁺;去溶剂气和锥孔气:高纯氮气;碰撞气:氩气;离子源温度:150 °C;去溶剂温度:350 °C;毛细管电压:3 kV;锥孔(Cone)电压:32 V;碰撞(Collision)电压:34 V(莠去津的定量离子),38 V(莠去津的定性离子);莠去津的定性离子对:216>95.97、216>174.02;莠去津的定量离子对:216>103.9。

1.5 样品前处理

1.5.1 土壤样品前处理

称取 5.0 g 土壤样品(精确到 0.000 1 g)于 50 mL 聚四氟乙烯具塞离心管中,加入 2 mL 超纯水润湿,再加入 10 mL 乙腈,振荡提取 10 min,加入 NaCl 1 g 和无水 MgSO₄ 4 g 使其分层,继续振荡 5 min,将离心管以 4 000 r/min 的速度离心 5 min,吸取 1.5 mL 的上层清液,注入 2 mL 离心管(含 C18 50 mg 和无水 MgSO₄ 150 mg)中,涡旋 1 min,将 2 mL 离心管再以 5 000 r/min 的速度离心 5 min,吸取 1 mL 的上层清液,过 0.22 μm 滤膜,注入色谱进样瓶,上机测定。

1.5.2 氯化钙水溶液前处理

称取 20.0 g 0.01 mol/L 氯化钙水溶液(精确到 0.000 1g),注入 50 mL 聚四氟乙烯具塞离心管中,倒入 10 mL 乙腈提取,振荡 10 min,加入 NaCl 4 g 和无水 MgSO₄ 4 g 使其分层,继续振荡 5 min,将离心管以 4 000 r/min 的速度离心 5 min,吸取 1.5 mL

上层清液,将其注入2 mL离心管(含C18 50 mg和无水MgSO₄ 150 mg)中,涡旋1 min,将2 mL离心管再次以5 000 r/min的速度离心5 min,提取1 mL的上层清液,过0.22 μm滤膜,注入进样的透明小瓶,上机测定。

2 结果与讨论

2.1 检测条件的确定

按照1.2中的仪器情况,配制浓度为0.1 mg/L的莠去津标准溶液采用直接进样的方式,进行质谱条件优化。经过液相色谱柱的分离,在ESI+模式下进行扫描,确定特异性和响应值较强的子离子作为碎片离子并得到相应的毛细管电压、碰撞能量等参数,相对丰度最高的子离子作为定量离

子,次之为定性离子^[20]。经上述条件优化后,在定量离子对碰撞电压为34 V,定性离子对碰撞电压为38 V,锥孔电压为32 V的条件下,莠去津的特征峰峰形对称、尖锐,响应灵敏度好。通过对流动相的洗脱梯度进行优化,此方法的可重复性能够得到验证,并且莠去津在残留定量分析方面的条件能够得到满意的结果。

2.2 分析方法的线性关系

分别以甲醇、空白土壤提取液、空白0.01 mol/L氯化钙提取液配制标准工作液,以莠去津的质量浓度x(mg/L)为横坐标,定量离子的峰面积y为纵坐标绘制工作曲线,结果显示:莠去津在0.001~5.0 mg/L范围内,线性关系良好,相关系数均大于0.99(见表2)。

表2 分析方法的线性关系

基质类型	药剂	线性方程	相关系数	线性范围(mg/L)
甲醇	莠去津	$y=286\ 910x+28\ 970$	0.995 3	0.001~5.0
空白土壤提取液	莠去津	$y=34\ 754x+1\ 147.3$	0.992 7	0.001~5.0
空白0.01 mol/L氯化钙水溶液	莠去津	$y=149\ 879x+15\ 514$	0.992 6	0.001~5.0

2.3 检出限、定量限

在空白样品中加入一定量的混合标准溶液,制成加标阳性样品,按照1.5的方法前处理,以信噪3:1比时目标化合物的质量浓度,确定检出限(LOD);以信噪比10:1时目标化合物的质量浓度,确定定量限(LOQ)。结果显示:莠去津在土壤和0.01 mol/L氯化钙水溶液中的检出限为0.1、0.02 μg/kg,定量限为0.3、0.06 μg/kg。

2.4 方法回收率、精密度

综合考虑莠去津的定量限和最高残留限量,取土壤和0.01 mol/L氯化钙水溶液,分别进行0.05、0.1、0.5 mg/kg 3个水平的加标回收率试验,每个添加水平测定5次,按照上述样品前处理方法进行试验,另设空白对照,测定结果见表3。结果表明:莠去津在土壤和0.01 mol/L氯化钙水溶液中的回收率在80.9%~115.4%,相对标准偏差在

表3 莠去津在土壤和0.01 mol/L氯化钙水溶液中的添加回收率、平均值和相对标准偏差

基质类型	添加浓度(mg/kg)	回收率(%)					平均值(%)	RSD(%)
		1	2	3	4	5		
土壤	0.05	82.2	83.0	84.9	80.9	82.9	82.8	1.8
	0.1	115.4	110.1	105.3	112.5	113.7	111.4	3.5
	0.5	93.2	87.6	90.5	89.4	92.4	90.6	2.5
0.01 mol/L氯化钙水溶液	0.05	88.5	88.6	89.7	89.5	86.3	88.5	1.5
	0.1	91.0	87.5	91.4	87.2	88.7	89.2	2.2
	0.5	86.9	86.7	84.7	88.8	92.6	87.9	3.4

1.5%~3.5%,符合《农药残留试验准则》的要求^[21]。

3 结论

本试验采用超高效液相色谱-串联质谱法在土壤和氯化钙水溶液建立了莠去津的残留分析方法。LOQ值分别为0.3、0.06 μg/kg,可以看出该方法具有较高灵敏度,从试验数据可以看出,该方

法适用于检测土壤和0.01 mol/L氯化钙水溶液中的莠去津残留。莠去津在0.001~5.0 mg/L范围内线性关系较好($r>0.99$),在0.05、0.1、0.5 mg/kg 3个不同浓度水平下,这两种基质的回收率在80.9%~115.4%,相对标准偏差在1.5%~3.5%。本试验结果表明:建立的莠去津残留分析方法具有相对较好的灵敏度、准确度和可重复性。满足残留分析

方法的要求,适用于土壤和氯化钙水溶液中的莠去津检测,为土壤中莠去津的检测和吸附提供了理论依据和技术手段。

参考文献:

- [1] Francis A G. The triazine herbicides[J]. Residue Review, 1970, 32: 40-42.
- [2] 张露文,宋述尧,陈姗姗,等. 莠去津土壤残留对下茬黄瓜幼苗生长和生理指标的影响[J]. 东北农业科学, 2021, 46(6): 74-77.
- [3] 司友斌,孟雪梅. 除草剂阿特拉津的环境行为及其生态修复研究进展[J]. 安徽农业大学学报, 2007, 34(3): 451-455.
- [4] 赵 滨,卢宗志. 莠去津在吉林省的应用和残留现状调查[J]. 东北农业科学, 2018, 43(3): 28-31.
- [5] 刘煜财,王 翌,王宏波,等. 25% 苯唑氟草酮·莠去津可分散油悬浮剂对玉米田恶性杂草防效及安全性研究[J]. 东北农业科学, 2020, 45(6): 82-85.
- [6] 黄家章. 氟虫腈在土壤中的吸附、淋溶以及降解特性研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2005.
- [7] Smith J A, Galan A. Sorption of nonionic organic contaminants to single and dual cation bentonites from water[J]. Environmental Science & Technology, 1995, 29(3): 685-692.
- [8] 王米道. 外源木炭对异丙隆在土壤中吸附、淋溶及降解的影响[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2009.
- [9] Leblanc A, Sleno L. Atrazine Metabolite Screening in Human Microsomes: Detection of Novel Reactive Metabolites and Glutathione Adducts by LC-MS[J]. Chemical Research in Toxicology, 2011, 24(3): 329-339.
- [10] Ji F, Zhao L, Yan W, et al. Determination of triazine herbicides in fruits and vegetables using dispersive solid-phase extraction coupled with LC-MS[J]. Journal of Separation Science, 2008, 31(6-7): 961-968.
- [11] Ross M K, Filipov N M. Determination of atrazine and its metabolites in mouse urine and plasma by LC-MS analysis[J]. Analytical Biochemistry, 2006, 351(2): 161-173.
- [12] Koivunen M E, Dettmer K, Vermeulen R, et al. Improved methods for urinary atrazine mercapturate analysis - Assessment of an enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) and a novel liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS) method utilizing online solid phase extraction (SPE)[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 572(2): 180-189.
- [13] Ferrer C, Gomez M J, Garcia-Reyes J F, et al. Determination of pesticide residues in olives and olive oil by matrix solid-phase dispersion followed by gas chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography/tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1069(2): 183-194.
- [14] Azevedo D D A, Lacorte S, Vinhas T, et al. Monitoring of priority pesticides and other organic pollutants in river water from Portugal by gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2000, 879(1): 13-26.
- [15] Jang H W, Lee J, Choi H, et al. Analytical method validation for terbutryn using gas chromatography/ion trap, gas chromatography/mass selective detector, and liquid chromatography/triple quadrupole mass spectrometers[J]. Food Science and Biotechnology, 2018, 27(5): 1525-1530.
- [16] 陈珏敏,李玲慧,范新峰. 液液萃取-高效液相色谱法测定地表水中阿特拉津[J]. 环境与发展, 2018, 30(4): 140-141.
- [17] 刘 畅. 液液萃取-高效液相色谱法测定地表水中阿特拉津和甲萘威[J]. 资源节约与环保, 2015(3): 79-81.
- [18] 张翠华,张菊花,范小振. 超声萃取高效液相色谱法检测土壤中烟嘧磺隆和莠去津的残留量[J]. 化学研究与应用, 2018, 30(1): 114-118.
- [19] 李 尧. 生物炭对土壤中乙草胺环境行为及生物有效性影响规律[D]. 北京: 中国农业科学院, 2017.
- [20] 龙家寰,张 盈,高 迪,等. 二氯喹啉酸及其代谢物和莠去津在高粱中的残留检测及膳食风险评估[J]. 农药, 2022, 61(7): 507-512.
- [21] 中华人民共和国农业农村部. (NY/T 788-2018) 农作物中农药残留试验准则[S]. 北京: 中国农业出版社, 2018.

(责任编辑:王 昱)

(上接第 120 页)

- [19] 惠俊爱,叶庆生. 长期 CO₂ 加富对玉米(粤甜 1 号)光合生理与生长发育的研究[J]. 吉林农业科学, 2013, 38(6): 11-13, 75.
- [20] 姜凤超,孙浩元,王玉柱,等. 四个南疆杏树品种的光合生理特性[J]. 干旱地区农业研究, 2015, 33(2): 102-105.
- [21] 王冬良,王洪礼,吕国华,等. 节能日光温室内 CO₂ 浓度对西葫芦生长及产量的影响[J]. 石河子大学学报(自然科学版), 2000, 4(2): 122-127.
- [22] 王全智,巫建华,冯英娜,等. 苗期 CO₂ 加富对设施甜瓜生长发育特性的影响[J]. 北方园艺, 2015(15): 40-42.

(责任编辑:王 昱)