

QuEChERS/超高效液相色谱-串联质谱法测定土壤中31种磺酰脲类除草剂残留

李莹, 韩梅, 邱世婷, 雷绍荣, 郭灵安, 侯雪*

(四川省农业科学院分析测试中心, 农业部农产品质量安全风险评估实验室(成都), 四川 成都 610066)

摘要: 建立了一种基于 QuEChERS 前处理技术和超高效液相色谱-串联质谱(UHPLC-MS/MS)同时测定土壤中 31 种磺酰脲类除草剂残留的方法。通过对色谱条件、提取溶剂、净化剂等进行优化, 确定以甲醇和 0.1% 甲酸 + 5 mmol/L 乙酸铵为流动相, 1% (体积分数) 乙酸-乙腈为提取溶剂, C_{18} (25.00 mg/mL) 为净化剂。31 种磺酰脲类除草剂的线性关系良好, 相关系数(r^2)均不小于 0.998 0, 定量下限($S/N = 10$)为 0.012 ~ 2.321 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。3 个加标水平(10、100、400 $\mu\text{g}/\text{kg}$)下的平均回收率为 71.8% ~ 119%, 相对标准偏差(RSD)为 0.62% ~ 13%。除烟嘧磺隆、三氟啶磺隆钠、玉嘧磺隆、啶嘧磺隆、氯吡嘧磺隆为中等强度基质效应外, 其余待测物均表现为弱基质效应。该方法简便易操作, 具有较好的灵敏度和准确度, 适用于土壤中 31 种磺酰脲类除草剂残留的同时检测。

关键词: QuEChERS; 超高效液相色谱-串联质谱(UHPLC-MS/MS); 土壤; 磺酰脲类除草剂

中图分类号: O657.7; S482.4 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2020)03-0343-08

Determination of 31 Sulfonylurea Herbicide Residues in Soil by QuEChERS/ Ultra High Performance Liquid Chromatography - Tandem Mass Spectrometry

LI Ying, HAN Mei, QIU Shi-ting, LEI Shao-rong, GUO Ling-an, HOU Xue*

(Center of Analysis and Testing, Sichuan Academy of Agricultural Sciences, Laboratory of Risk Assessment for Agricultural Product(Chengdu), Ministry of Agriculture, Chengdu 610066, China)

Abstract: A method based on QuEChERS pretreatment technique and ultra high performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry (UHPLC - MS/MS) was developed for the simultaneous determination of 31 sulfonylurea herbicide residues in soil. After optimizing the pretreatment and chromatographic conditions, methanol and 0.1% formic acid + 5 mmol/L ammonium acetate, 1% acetic acid - acetonitrile and 25.00 mg/mL C_{18} were used as the mobile phases, extraction solvents and purification agents, respectively. There were good linear relations for 31 sulfonylurea herbicides with their correlation coefficients(r^2) no less than 0.998 0. The limits of quantitations($S/N = 10$) were in the range of 0.012 - 2.321 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Average recoveries for the analytes at three spiked levels of 10, 100 and 400 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ranged from 71.8% to 119% with their relative standard deviations (RSD) of 0.62% - 13%. Except for nicosulfuron, trifloxysulfuron sodium, rimsulfuron, flazasulfuron and halosulfuron methyl, other compounds showed weak matrix effects. With easy operation, good sensitivity and accuracy, this method is suitable for the simultaneous detection of 31 sulfonylurea herbicide residues in soil.

Key words: QuEChERS; ultra high performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry (UHPLC - MS/MS); soil; sulfonylurea herbicides

自 1982 年美国杜邦公司报道第一个磺酰脲类除草剂品种氯磺隆后, 磺酰脲类除草剂正式走进人们的视野^[1]。由于磺酰脲类除草剂具有高效、低用量、低成本、高选择性等特点, 自开发以来得到了广泛应用和快速发展^[2-3]。目前, 已被广泛应用于防治水稻、麦类、大豆、玉米、油菜、草坪和其他非耕地的杂草。研究表明, 磺酰脲类除草剂在土壤中的降解方式主要有化学水解和生物降解, 但其降解

收稿日期: 2019-06-16; 修回日期: 2019-11-28

基金项目: 2019 年国家农产品质量安全风险评估项目(GJFP2019041)

* 通讯作者: 侯雪, 博士, 副研究员, 研究方向: 农产品质量安全风险评估, E-mail: houxue127@163.com

速度受化合物结构、土壤 pH 值、温湿度、土壤类别、土壤有机物含量等影响较大^[4]。不同磺酰脲类除草剂具有不同的残效期,一些残效期较长的除草剂(如甲磺隆、绿磺隆、氯嘧磺隆、嘧磺隆等),即使在土壤中微量残留,也会对后茬敏感农作物、环境以及人体健康造成较大的影响^[5-7]。土壤中磺酰脲类除草剂的消解及暴露风险评估研究表明:除草剂的原始残留量和施药量成正相关,而除草剂的残留量直接影响致癌风险值的大小^[6]。目前,已有 50 多种磺酰脲类除草剂被大量推向市场。2008 年,苯磺隆等除草剂被列入美国环境保护署(EPA)公布的 171 种对人体具有潜在致癌作用的农药目录中^[6,8-9]。因此,建立一种简便、快速、灵敏、高效的土壤中磺酰脲类除草剂残留的分析方法具有重要意义。

磺酰脲类除草剂的分析方法主要有毛细管电泳法(CE)^[10-11]、高效液相色谱法(HPLC)^[12-13]、高效液相色谱-质谱联用法(HPLC-MS 或 HPLC-MS/MS)^[14-15]与酶联免疫吸附法(ELISA)^[16]等,其中 HPLC-MS/MS 法因具有较高的选择性和灵敏度,比较适合环境中痕量磺酰脲类除草剂的分析检测。但土壤样品基体比较复杂,含有不同大小的矿物颗粒,不同分解程度的有机残体、腐殖质及生物活体、各种养分、水分、空气等。同时,磺酰脲类除草剂在土壤中的残留量通常较低,因此选择一种高效、快速、稳定的样品前处理方法,对于实现目标分析物的提取和分析至关重要。本研究参考美国 AOAC 2007.01 QuEChERS 标准方法^[17],对提取溶剂、净化材料等加以优化,并结合超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用法,对土壤中 31 种磺酰脲类除草剂进行分析,建立了一种快速、简便、高灵敏度的磺酰脲类除草剂的多残留分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

LC-30AD 超高效液相色谱仪与 LC MS-8060 三重四极杆质谱仪联用系统(日本岛津公司); Multi Reax 多位试管涡旋振荡器(德国海道夫公司); Neofuge 18R 台式高速冷冻离心机(上海力申科学仪器有限公司)。31 种磺酰脲类除草剂标准品(纯度 $\geq 97\%$,德国 Dr. Ehrenstorfer 公司);乙腈、甲醇(色谱纯,美国 Fisher 公司);甲酸、乙酸、乙酸铵、甲酸铵、氨水(色谱纯,上海安谱实验科技股份有限公司); NaCl(分析纯,四川西陇科学有限公司);无水 $MgSO_4$ ($\geq 98\%$,德国 CNW 科技公司); N-丙基乙二胺(PSA)、 C_{18} 、石墨化碳黑(GCB)(上海安谱实验科技股份有限公司);实验用水为纯净水(由 Milli-Q 超纯水仪制备)。

1.2 色谱与质谱条件

色谱条件: Shim-pack XR-ODS III PKA- C_{18} 色谱柱(2.0 mm \times 150 mm, 2.2 μm); 流动相: A 为 0.1% 甲酸+5 mmol/L 乙酸铵, B 为甲醇; 总流速: 0.3 mL/min; 柱温: 40 $^{\circ}C$; 进样体积: 1 μL 。梯度洗脱程序: 0~2 min, 10%~50% B; 2~8 min, 50%~85% B; 8~9 min, 85%~95% B; 9~10 min, 95% B; 10~10.1 min, 95%~10% B; 10.1~12 min, 10% B。

质谱条件: ESI 源; 正、负离子模式同时扫描; 接口电压: 4 000 V; 多反应监测(MRM)模式; 雾化气(N_2)流速: 3.0 L/min; 干燥气(N_2)流速: 10.0 L/min; 加热气(空气)流速: 10.0 L/min; 接口温度: 300 $^{\circ}C$; 脱溶剂管温度: 250 $^{\circ}C$; 加热模块温度: 400 $^{\circ}C$; 碰撞气(Ar)压力: 270 kPa。

1.3 标准溶液配制

称取适量各标准品,分别用甲醇配制成 1 000 $\mu g/mL$ 储备液,储存于 -20 $^{\circ}C$ 冰箱。分别准确量取一定体积的不同磺酰脲类除草剂储备液,用乙腈定容配成 20 $\mu g/mL$ 的混合标准溶液,保存于 -4 $^{\circ}C$ 冰箱。根据实验需要,用乙腈或土壤空白基质溶液稀释混合标准溶液,配成不同质量浓度的标准工作溶液。

1.4 样品前处理

1.4.1 样品制备 取土壤样品 500 g,人工除去石块、树枝等杂物,捣碎、研磨、混匀,过 60 目样品筛,备用。

1.4.2 提取与净化 称取 5.0 g 土壤样品于 50 mL 离心管中,加 3.0 mL 水,常温静置 10 min。加入 20.0 mL 1% 乙酸-乙腈、4 g 无水硫酸镁和 1 g 氯化钠,涡旋 1 min,以 10 000 r/min 离心 5 min; 取

6.0 mL 上层有机相于 10 mL 离心管中, 加入 900 mg 无水硫酸镁和 150 mg C_{18} , 涡旋 1 min, 8 000 r/min 离心 5 min, 取 2 mL 上清液, 过 0.22 μm 滤膜后, 装瓶待测。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

磺酰脲类除草剂由芳环、磺酰脲桥和氮杂环组成^[18], 在 ESI 源的正离子模式下易形成 $[M + H]^+$ 母离子^[19]。在流动相中加入甲酸有助于提高化合物的正离子化效率^[14], 进而提高目标分析物的灵敏度, 加入甲酸铵和乙酸铵可改善色谱峰峰形。分别考察了以甲醇-0.1% 甲酸、甲醇-0.1% 甲酸+5 mmol/L 乙酸铵、甲醇-0.1% 甲酸+3 mmol/L 甲酸铵、乙腈-0.1% 甲酸、乙腈-0.1% 甲酸+5 mmol/L 乙酸铵为流动相时, 对各待测化合物的峰形、分离效果以及离子化效率的影响。

结果表明: 以甲醇-0.1% 甲酸和乙腈-0.1% 甲酸为流动相时, 待测物的响应度较低, 氯嘧磺隆在乙腈-0.1% 甲酸体系中受杂质干扰严重。以甲醇-0.1% 甲酸+3 mmol/L 甲酸铵为流动相时, 甲酰胺磺隆的峰拖尾, 酰嘧磺隆和玉嘧磺隆的峰形较差。以乙腈-0.1% 甲酸+5 mmol/L 乙酸铵为流动相时, 唑吡嘧磺隆和氯嘧磺隆与杂质的分离效果差, 三氟啶磺隆钠、苯磺隆、乙氧磺隆等的响应低。而甲醇-0.1% 甲酸+5 mmol/L 乙酸铵体系中, 待测物的峰形、响应度及受干扰程度均有改善, 因此最终选择甲醇-0.1% 甲酸+5 mmol/L 乙酸铵为流动相。

2.2 质谱条件的优化

采用正负离子同时扫描模式, 对 31 种磺酰脲类除草剂的单标准溶液进行一级全扫描, 得到稳定的母离子, 大多数待测物均得到 $[M + H]^+$ 母离子, 氯吡嘧磺隆得到 $[M - H]^-$ 母离子。经仪器自动优化, 筛选出碰撞能量 (CE) 和信号较强的二级碎片离子作为子离子, 确定最优质谱条件, 使各待测物的离子化效率最佳。31 种磺酰脲类除草剂的 MRM 参数见表 1, 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 混合标准溶液的 MRM 色谱图见图 1。

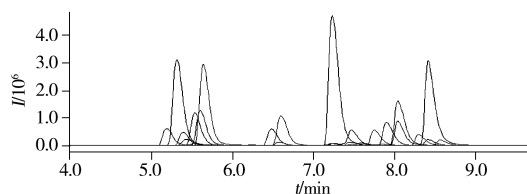


图1 MRM 模式下 31 种除草剂混合标准溶液 (0.1 $\mu\text{g/mL}$) 的总离子流色谱图

Fig.1 Total ion chromatogram of 31 herbicides' mixed standard solution (0.1 $\mu\text{g/mL}$) in MRM mode

表 1 31 种磺酰脲类除草剂的质谱参数

Table 1 MS/MS parameters of 31 sulfonylurea herbicides

No.	Compound	Retention time (min)	Parent ion (m/z)	Product ions (m/z)	Collision energy (V)
1	Oxasulfuron (环氧嘧磺隆, OSF)	5.321	407.00	149.95 [*] , 107.00	-20, -47
2	Chlorsulfuron (氯磺隆, CSF)	6.045	358.10	167.10 [*] , 141.10	-19, -18
3	Nicosulfuron (烟嘧磺隆, NSF)	5.527	411.40	182.10 [*] , 212.85	-20, -17
4	Triasulfuron (醚苯磺隆, TSF)	5.394	402.10	167.00 [*] , 141.05	-18, -22
5	Cinosulfuron (醚磺隆, CNSF)	5.189	414.10	183.10 [*] , 157.10	-17, -21
6	Thifensulfuron methyl (噻吩磺隆, TFSSM)	5.443	388.10	167.10 [*] , 141.10	-17, -24
7	Flucarbazone sodium (氟酮磺隆钠, FBZS)	5.456	419.10	152.05 [*]	-15
8	Sulfometuron methyl (甲嘧磺隆, SMTM)	5.649	365.00	150.05 [*] , 107.05	-20, -41
9	Amidosulfuron (酰嘧磺隆, ADSF)	6.240	370.40	261.05 [*] , 217.75	-11, -22
10	Metsulfuron methyl (甲磺隆, MSFM)	5.613	382.10	167.10 [*] , 135.10	-16, -33
11	Foramsulfuron (甲酰胺磺隆, FSF)	6.036	453.20	182.05 [*] , 408.10	-25, -14
12	Trifloxysulfuron sodium (三氟啶磺隆钠, TFSFS)	6.579	460.10	178.10 [*] , 304.90	-20, -18
13	Rimsulfuron (玉嘧磺隆, RSF)	6.297	432.00	182.10 [*] , 325.10	-16, -21
14	Tribenuron methyl (苯磺隆, TBM)	6.604	396.10	155.05 [*] , 181.10	-18, -20
15	Mesosulfuron - methyl (甲磺胺磺隆, MSSFM)	6.484	504.10	182.10 [*] , 139.05	-24, -50
16	Orthosulfamuron (嘧苯胺磺隆, OTSF)	6.749	425.45	199.20 [*] , 120.15	-15, -34
17	Iodosulfuron - methyl sodium (甲基碘磺隆钠盐, ISFMS)	7.233	530.00	163.00 [*] , 389.80	-18, -16
18	Flucetosulfuron (氟吡磺隆, FTF)	7.486	488.10	156.00 [*] , 272.90	-21, -28
19	Triflusaluron - methyl (氟酰胺磺隆, TRFSFM)	7.752	493.00	263.95 [*] , 95.90	-21, -54
20	Sulfosulfuron (磺酰磺隆, SFSF)	7.451	470.90	211.00 [*] , 260.90	-15, -17
21	Flazasulfuron (啶嘧磺隆, FZSF)	7.162	408.35	181.90 [*] , 139.15	-16, -37

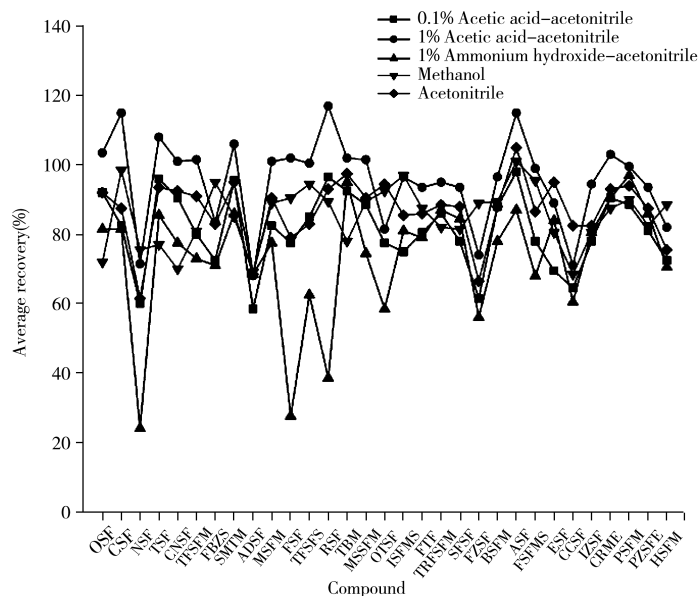
(续表1)

No.	Compound	Retention time (min)	Parent ion (m/z)	Product ions (m/z)	Collision energy (V)
22	Bensulfuron methyl(苄嘧磺隆, BSFM)	7.247	411.05	149.15 [*] , 182.15	-19, -20
23	Azimsulfuron(四唑嘧磺隆, ASF)	6.813	425.20	182.05 [*] , 139.05	-19, -42
24	Flupyralsulfuron - methyl sodium(氟啶嘧磺隆, FSFMS)	7.598	488.10	178.05 [*] , 332.90	-20, -21
25	Ethoxysulfuron(乙氧磺隆, ESF)	8.081	399.10	261.00 [*] , 139.00	-17, -40
26	Cyclosulfamuron(环丙嘧磺隆, CCSF)	8.322	422.45	261.05 [*] , 217.80	-16, -23
27	Imazosulfuron(唑吡嘧磺隆, IZSF)	8.021	413.10	153.10 [*] , 156.10	-13, -20
28	Chlorimuron - ethyl(氯嘧磺隆, CRME)	7.914	415.00	186.00 [*] , 83.05	-21, -42
29	Primisulfuron - methyl(甲基氟嘧磺隆, PSFM)	8.046	469.00	253.95 [*] , 198.90	-20, -22
30	Pyrazosulfuron - ethyl(吡嘧磺隆, PZSFE)	8.421	415.00	182.00 [*] , 139.00	-20, -42
31	Halosulfuron methyl(氯吡嘧磺隆, HSFM)	8.578	433.00	252.20 [*] , 154.25	17, 28

* quantitative ion

2.3 提取溶剂的优化

磺酰脲类化合物易受结构和体系 pH 值的影响而发生水解, 尤其是苯磺隆受 pH 值的影响非常大^[20]。为提高易水解化合物的稳定性, 分别考察了乙腈、甲醇、0.1% 乙酸-乙腈、1% 乙酸-乙腈、1% 氨水-乙腈作为提取溶剂的提取效果(图 2)。结果表明, 采用 1% 氨水-乙腈提取时, 烟嘧磺隆、甲酰胺磺隆、玉嘧磺隆的回收率仅为 24.0%、27.5%、38.5%。采用 0.1% 乙酸-乙腈、甲醇、乙腈提取时, 31 种待测物的回收率分别为 58.5%~98.0%、68.5%~101%、61.5%~105%。而采用 1% 乙酸-乙腈提取时, 31 种待测物的提取效果总体较好, 回收率为 68.0%~117%, 各待测物的回收率在 100% 附近波动。因此, 本实验选择 1% 乙酸-乙腈为提取溶剂。

图 2 31 种除草剂在不同提取溶剂中的平均回收率(加标 400 $\mu\text{g}/\text{kg}$)Fig. 2 Average recoveries of 31 herbicides spiked with 400 $\mu\text{g}/\text{kg}$ in different extraction solvents

2.4 净化剂种类及用量的优化

土壤样品基体较复杂, 需采用净化剂对样品进行净化, 以避免土壤中有机质等对除草剂残留量分析的影响。参考美国 AOAC 2007.01 QuEChERS 标准方法^[17], 对净化材料的种类(C_{18} 、PSA、GCB)和用量加以优化。

考察了分别以 C_{18} (25.00 mg/mL)、PSA (25.00 mg/mL) 和 GCB (5.00 mg/mL) 为净化剂时的净化效果(图 3), 结果表明, C_{18} 的净化效果相对较好, 各待测物的回收率在 70%~120% 范围内, PSA 的净化效果次之。GCB 对各待测物的净化效果差异较大, 烟嘧磺隆(52.5%)、玉嘧磺隆(49.5%)、氟胺磺隆(56.0%)、苄嘧磺隆(40.5%)、乙氧磺隆(14.0%)、环丙嘧磺隆(46.0%)的回收率偏低。

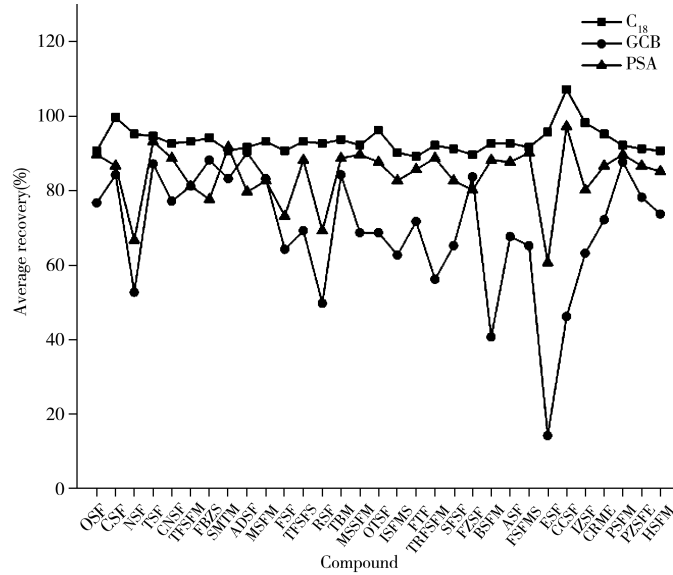


图3 31种除草剂在不同净化剂下的平均回收率(加标400 µg/kg)

Fig. 3 Average recoveries of 31 herbicides spiked with 400 µg/kg under different purificants

进一步对 C_{18} 用量(8.33、16.67、25.00、33.33 mg/mL)进行优化。结果表明, C_{18} 用量对各待测物的回收率影响不大, 不同用量 C_{18} 净化后的回收率均为 87.5%~114%。但在 8.33、16.67、33.33 mg/mL C_{18} 用量下, 环丙嘧磺隆、啶嘧磺隆回收率的相对标准偏差(RSD)大于 15%。因此, 最终选择 C_{18} 用量为 25.00 mg/mL。

2.5 定容溶剂与定容方式的影响

实验对定容溶剂及定容方式进行了考察。按照“1.4.2”的提取净化过程, 取 2 mL 上清液, A 组溶液过 0.22 µm 微孔滤膜后装瓶; B 组溶液于 40 °C 氮吹至近干, 再用 2 mL 甲醇-水(1:1, 体积比)定容, 过 0.22 µm 微孔滤膜后装瓶; C 组溶液取出 1 mL 上清液, 用 1 mL 甲醇-水(1:1)稀释, 过 0.22 µm 微孔滤膜后装瓶。分别测定其回收率, 结果表明: A 组各待测物的回收率为 83.5%~120%, C 组和 A 组的回收率基本一致, 但 C 组中氟酮磺隆钠的回收率偏低; B 组的回收率为 56.5%~98.0%, 尤其是玉嘧磺隆和乙氧磺隆在氮吹后受影响较大, 可能是由于氮吹导致部分待测物损失, 同时乙氧磺隆在甲醇中的溶解度较低所致。考虑到实验的简便性和各待测物回收率的稳定性, 最终采用 A 方案, 即取上清液直接过 0.22 µm 微孔滤膜后装瓶测定。

2.6 基质效应

基质效应(M_E)是指由于共洗脱杂质的干扰导致分析物信号的增强和减弱现象^[19]。在复杂样品的分析中, 基质效应会影响离子的电离程度, 进而对目标化合物的定量结果造成影响^[7]。本实验按照“1.3”配制基质匹配标准溶液, 并以 1% 乙酸-乙腈配制相同质量浓度的各待测物标准溶液, 采用本方法进行样品前处理和测定, 分别以峰面积和质量浓度绘制标准曲线, 通过比较两条标准曲线的斜率判断基质效应的强弱。当 $|M_E| < 20\%$ 时为弱基质效应; 当 $20\% \leq |M_E| < 50\%$ 时为中等强度基质效应; 当 $|M_E| \geq 50\%$ 时为强基质效应^[21], 计算公式如下: $M_E(\%) = (S_m/S_s - 1) \times 100$, 式中: S_m 和 S_s 分别表示基质标准曲线和溶剂标准曲线的斜率。

结果表明: 除烟嘧磺隆、三氟啶磺隆钠、玉嘧磺隆、啶嘧磺隆、氯吡嘧磺隆表现为中等强度基质效应外, 其余待测物表现为弱基质效应, 可忽略基质效应的影响(见表 2), 说明 QuEChERS 法的净化效果较好。对于烟嘧磺隆等 5 种中等基质效应的待测物, 需配制基质匹配标准溶液进行定量分析, 其余待测物则采用试剂标准溶液进行定量。

2.7 方法学考察

2.7.1 方法的线性与定量下限 按照“1.3”配制质量浓度为 0.001~0.5 µg/mL 的 31 种磺酰胺类除草剂混合基质标准溶液, 采用本方法进行样品前处理和测定。以各待测物的质量浓度(x , µg/mL)为横

坐标, 对应峰面积(y)为纵坐标绘制校准曲线, 结果显示, 31种除草剂的线性关系良好, 相关系数(r^2)均不小于0.998 0。按10倍信噪比($S/N=10$)计算定量下限(LOQ), 31种除草剂的LOQ为0.012~2.321 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (表2), 方法灵敏度可满足土壤中目标物的检测要求。

表2 31种除草剂的线性范围、线性方程、相关系数、基质效应、定量下限和标准定量下限
Table 2 Linear ranges, linear equations, correlation coefficients(r^2), matrix effects, limits of quantitation(LOQ) and limits of quantitation in NY/T 2067-2011 of 31 herbicides

Compound	Linear range ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	Linear equation	r^2	Matrix effect (%)	LOQ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	NY/T 2067-2011 ^[22] ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
OSF	0.001~0.5	$y=4.44 \times 10^8 x + 6.70 \times 10^3$	0.999 8	-7.099	0.098	0.5
CSF	0.005~0.5	$y=2.13 \times 10^6 x + 1.28 \times 10^4$	0.999 1	-12.13	0.443	0.5
NSF	0.005~0.5	$y=7.07 \times 10^6 x + 2.43 \times 10^4$	0.999 7	-41.10	0.863	1.0
TSF	0.001~0.5	$y=5.24 \times 10^7 x - 1.14 \times 10^5$	0.999 5	8.920	0.201	0.5
CNSF	0.001~0.5	$y=8.93 \times 10^7 x - 2.03 \times 10^5$	0.999 6	6.309	0.434	-*
TFSFM	0.001~0.5	$y=3.49 \times 10^7 x - 2.49 \times 10^3$	0.999 6	5.645	0.186	0.5
FBZS	0.001~0.5	$y=8.41 \times 10^6 x - 4.89 \times 10^4$	0.999 0	13.65	0.813	-
SMTM	0.001~0.4	$y=3.38 \times 10^8 x + 2.25 \times 10^5$	0.999 7	-9.182	0.435	0.5
ADSF	0.005~0.5	$y=8.10 \times 10^5 x - 1.16 \times 10^3$	0.999 5	9.491	0.996	-
MSFM	0.001~0.5	$y=1.84 \times 10^8 x - 1.41 \times 10^5$	0.999 7	5.775	0.471	0.5
FSF	0.001~0.5	$y=5.84 \times 10^6 x + 1.38 \times 10^4$	0.999 2	0.159 0	0.421	-
TFSFS	0.001~0.5	$y=2.72 \times 10^7 x - 1.62 \times 10^5$	0.998 7	24.18	0.298	-
RSF	0.005~0.5	$y=5.98 \times 10^5 x + 7.67 \times 10^3$	0.998 2	-25.03	0.852	-
TBM	0.001~0.5	$y=1.75 \times 10^8 x + 1.07 \times 10^5$	0.999 5	1.117	0.030	-
MSSF	0.001~0.5	$y=9.78 \times 10^7 x - 7.77 \times 10^4$	0.999 8	11.33	0.019	-
OTSF	0.005~0.5	$y=1.12 \times 10^6 x - 3.93 \times 10^3$	0.998 6	10.41	0.308	-
ISFMS	0.001~0.5	$y=8.07 \times 10^6 x - 1.81 \times 10^4$	0.998 3	5.802	0.431	-
FTF	0.001~0.5	$y=8.48 \times 10^7 x + 1.33 \times 10^5$	0.999 8	2.390	0.012	-
TRFSFM	0.001~0.5	$y=7.34 \times 10^7 x + 1.70 \times 10^3$	0.999 9	-1.814	0.023	-
SFSF	0.001~0.5	$y=1.35 \times 10^7 x - 3.16 \times 10^4$	0.999 3	3.559	0.154	-
FZSF	0.001~0.5	$y=1.66 \times 10^7 x + 4.98 \times 10^4$	0.998 6	-39.41	0.058	-
BSFM	0.001~0.4	$y=5.92 \times 10^8 x + 5.27 \times 10^5$	0.998 8	3.245	0.263	0.5
ASF	0.001~0.5	$y=2.72 \times 10^7 x + 9.65 \times 10^3$	0.999 4	-4.139	0.417	-
FSFMS	0.001~0.5	$y=2.11 \times 10^7 x + 2.12 \times 10^4$	0.999 4	9.536	0.455	-
ESF	0.005~0.5	$y=5.99 \times 10^5 x + 1.74 \times 10^2$	0.999 8	-0.118 0	1.899	-
CCSF	0.002 5~0.4	$y=5.62 \times 10^6 x - 7.64 \times 10^3$	0.999 4	13.82	0.429	-
IZSF	0.005~0.5	$y=1.24 \times 10^6 x + 2.94 \times 10^4$	0.998 0	-1.728	2.321	-
CRME	0.001~0.5	$y=1.11 \times 10^8 x + 1.07 \times 10^4$	0.999 8	-1.330	0.467	0.5
PSFM	0.001~0.5	$y=1.91 \times 10^8 x + 1.09 \times 10^5$	0.999 8	-7.604	0.085	-
PZSFE	0.001~0.5	$y=3.96 \times 10^8 x + 3.38 \times 10^5$	0.999 0	-0.787 0	0.017	0.5
HSFM	0.001~0.5	$y=9.29 \times 10^7 x + 1.48 \times 10^5$	0.999 3	26.47	0.106	-

* no data

2.7.2 方法准确度与精密度 在空白土壤样品中添加10、100、400 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的31种除草剂混合标准溶液进行回收率实验, 每个加标浓度重复测定6次。由表3可知, 31种除草剂的平均回收率为71.8%~119%, 相对标准偏差(RSD)为0.62%~13%, 表明所建立的方法具有较好的准确度和精密度, 能够满足实际样品分析的需求。

表3 31种除草剂在土壤中的加标回收率及相对标准偏差(RSD)($n=6$)
Table 3 Spiked recoveries and relative standard deviations(RSD) of 31 herbicides in soil($n=6$)

Compound	Spiked 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$		Spiked 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$		Spiked 400 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
	Recovery(%)	RSD(%)	Recovery(%)	RSD(%)	Recovery(%)	RSD(%)
OSF	78.7	2.4	81.0	2.9	71.8	4.3
CSF	105	8.8	101	7.0	90.3	4.2
NSF	96.5	2.8	98.8	8.5	91.1	8.3
TSF	101	6.2	98.5	4.4	94.7	1.4
CNSF	109	2.7	100	3.2	90.7	1.1
TFSFM	99.1	7.3	94.3	3.6	91.5	4.0
FBZS	98.4	8.4	105	5.1	77.1	4.5

(续表3)

Compound	Spiked 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$		Spiked 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$		Spiked 400 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
SMTM	93.0	2.6	94.9	2.3	85.3	0.62
ADSF	110	8.0	95.9	6.2	101	5.0
MSFM	102	4.8	97.6	2.0	89.3	2.2
FSF	87.9	8.5	88.6	6.5	80.1	2.8
TFSFS	100	1.5	97.7	2.1	74.7	5.2
RSF	109	13	91.0	8.2	80.2	7.8
TBM	94.7	5.6	91.1	4.7	85.7	4.1
MSSFMS	99.6	7.6	96.8	0.69	88.8	3.2
OTSF	97.5	9.7	86.5	6.4	88.0	5.0
ISFMS	99.3	8.3	99.7	4.6	79.4	5.6
FTF	98.1	5.8	101	1.9	82.8	3.7
TRFSFM	94.2	7.8	104	3.9	82.0	2.0
SFSF	97.5	4.8	102	4.3	85.2	1.4
FZSF	98.9	5.6	86.2	9.8	90.1	3.3
BSFM	99.8	2.5	98.5	3.2	82.9	1.6
ASF	96.4	8.8	92.6	2.9	85.8	1.9
FSFMS	95.5	6.9	90.4	5.6	79.7	5.7
ESF	102	11	104	6.7	90.0	5.1
CCSF	115	7.2	107	11	89.8	8.0
IZSF	98.5	13	96.8	7.2	83.3	4.8
CRME	119	3.5	113	2.8	88.2	2.0
PSFM	103	3.7	102	3.3	83.7	3.6
PZSFE	96.6	8.8	95.2	11	80.4	1.4
HSFM	103	7.0	72.0	3.3	102	3.7

2.8 实际样品的测定

采用本方法对随机选取的200份土壤样品进行测定,结果显示:共有6个样品有检出,其中4个样品检出烟嘧磺隆,检出值分别为3.04、1.64、2.64、2.64 $\mu\text{g}/\text{kg}$;1个样品检出噻吩磺隆(3.92 $\mu\text{g}/\text{kg}$),1个样品检出苄嘧磺隆(8.44 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。土壤空白基质添加0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准溶液,按照本方法进行前处理和测定,加标回收率为73.4%~103%,其中烟嘧磺隆、噻吩磺隆、苄嘧磺隆的回收率分别为103%、91.2%、95.4%。分析表明:烟嘧磺隆、噻吩磺隆、苄嘧磺隆的检出值均大于本方法的LOQ,且该方法的LOQ低于目前标准规定的LOQ,表明该方法具有较高的灵敏度。

3 结论

本文建立了一种结合QuEChERS前处理技术和UHPLC-MS/MS测定土壤中31种磺酰脲类除草剂残留的分析方法。该方法前处理简单,样品用量少,分析速度快,线性范围宽,准确度、精密度及灵敏度好,适用于大批量土壤中磺酰脲类除草剂残留的筛查和风险监测。

参考文献:

- [1] Pei M, Zhu X Y, Huang X J. *J. Chromatogr. A*, **2018**, 1531: 3-21.
- [2] Wu C Y, Bai L, Gu F, Lu W L. *J. Anal. Sci.* (吴春英, 白鹭, 谷风, 陆文龙. 分析科学学报), **2016**, 32(6): 783-788.
- [3] Yang J H, Cui C X, Qu L B, Chen J, Zhou X M, Zhang Y P. *Microchem. J.*, **2018**, 141: 369-376.
- [4] Zhang X W. *J. Shandong Agric. Eng. Univ.* (张晓玮. 山东农业工程学院学报), **2017**, 34(10): 164-165.
- [5] Qiu X X, Zhong Q S, Zhan S, Huang T H, Yuki H. *Environ. Chem.* (邱雄雄, 钟启升, 詹松, 黄涛宏, 端裕树. 环境化学), **2015**, 34(7): 1386-1388.
- [6] Sun H Q, Qiu J, Zhang J G, Kong F Y. *Agrochemicals* (孙惠青, 邱军, 张继光, 孔凡玉. 农药), **2017**, 56(1): 52-55.
- [7] Ni Y X, Yang H, Zhang H T, He Q, Huang S Q, Qin M L, Chai S S, Gao H H, Ma Y N. *J. Chromatogr. A*, **2018**, 1537: 27-34.
- [8] Zhang H J, Liu X, Sha H Q, Zhang J, Zhou X X. *Weed Sci.* (张宏军, 刘学, 沙虎全, 张佳, 周欣欣. 杂草科学), **2011**, 29(1): 7-11, 16.

- [9] Wang Q, Zhang W R, Wang X P. *Heilongjiang Agric. Sci.* (王茜, 张婉如, 王晓萍. 黑龙江农业科学), **2017**, (1): 146 - 149.
- [10] Zhu J, Li M X, Wang Q, Ren L, Zheng B, Yong L, Zou X L. *Chin. J. Chromatogr.* (朱婧, 李明昕, 王倩, 任琳, 郑波, 雍莉, 邹晓莉. 色谱), **2016**, 34(11): 1120 - 1125.
- [11] Quesada - Molina C, del Olmo - Iruela M, García - Campaña A M. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2010**, 397(6): 2593 - 2601.
- [12] Jiang L H, Ma J P, Hou L W, Hu G Q. *J. Qingdao Technol. Univ.* (姜莲华, 马继平, 侯丽玮, 胡刚强. 青岛理工大学学报), **2015**, 36(5): 73 - 79.
- [13] Han Y, Gu L L, Zhang M X, Zheng Y L, Li Z J, Kong G H, Shi J L. *Chemistry*(韩毅, 顾丽莉, 张梦晓, 郑亚丽, 李志君, 孔光辉, 师君丽. 化学通报), **2017**, 80(9): 829 - 834.
- [14] Wang X F, Li P W, Wang X P, Sun X M, Zhang L X, Ma F. *Chin. J. Oil Crop Sci.* (汪雪芳, 李培武, 王秀嫔, 孙晓曼, 张良晓, 马飞. 中国油料作物学报), **2016**, 38(4): 529 - 533.
- [15] Liu C. *Heilongjiang Agric. Sci.* (刘畅. 黑龙江农业科学), **2015**, (7): 124 - 126.
- [16] Zhao J, Yi G X, He S P, Wang B M, Yu C X, Li G, Zhai Z X, Li Z H, Li Q X. *J. Agric. Food Chem.*, **2006**, 54(14): 4948 - 4953.
- [17] Lehotay S J, O'Neil C M, Tully J, Garca A V, Contreras M, Mol H, Heinke V, Anspach T, Lach G, Fussell R, Mastovska K, Poulsen M E, Brown A, Hammack W, Cook J M, Alder L, Lindtner K, Gamn V M, Hopper M, de Kok A, Hiemstra M, Schenck F, Williams A, Parker A. *J. Assoc. Off. Anal. Chem. Int.*, **2007**, 90(2): 485 - 520.
- [18] Wang X, Sun S Y, Zhang H W. *Chin. J. Ecol.* (王新, 孙诗雨, 张惠文. 生态学杂志), **2018**, 37(11): 3449 - 3457.
- [19] Peng X T, Xia H, Hu X Z, Peng L J, Qi Z H, Shen J. *Hubei Agric. Sci.* (彭西甜, 夏虹, 胡西洲, 彭立军, 祁志红, 沈菁. 湖北农业科学), **2014**, 53(23): 5843 - 5847.
- [20] Wang L Z, Huang X Y, Wang D F, Chen Y, Xu D M, Zhou Y. *Chin. J. Chromatogr.* (王连珠, 黄小燕, 王登飞, 陈泳, 徐敦明, 周昱. 色谱), **2015**, 33(5): 501 - 507.
- [21] Meng M H, He Z Y, Xu Y P, Wang L, Peng Y, Liu X W. *J. Agro - Environ. Sci.* (孟明辉, 贺泽英, 徐亚平, 王璐, 彭伟, 刘潇威. 农业环境科学学报), **2017**, 36(8): 1672 - 1679.
- [22] NY/T 2067 - 2011. Determination of 13 Sulfonylurea Herbicides Residues in Soil by LC/MS/MS. Agricultural Sandards of the People's Republic of China(土壤中13种磺酰脲类除草剂残留量的测定 液相色谱串联质谱法. 中华人民共和国农业行业标准).

(责任编辑: 丁 岩)