

白小军,吴 燕,牛 艳,等. 玉米中乙草胺和莠去津残留量 GC-MS/MS 分析法的建立[J]. 江苏农业科学,2014,42(11):334-336.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2014.11.119

玉米中乙草胺和莠去津残留量 GC-MS/MS 分析法的建立

白小军,吴 燕,牛 艳,赵子丹,王晓菁

(宁夏农林科学院,宁夏银川 750002)

摘要:为准确分析玉米中乙草胺、莠去津的残留量,建立试样用乙酸乙酯-石油醚(1:1,V/V)提取、弗罗里硅土柱净化、正己烷定容后,通过 GC-MS/MS(EI 源)测定,采用面积外标法定量检测。结果表明,乙草胺平均回收率为 75.1%~87.3%,相对标准偏差为 1.7%~8.5%;莠去津平均回收率为 73.5%~80.5%,相对标准偏差为 1.9%~5.6%;方法快速准确。

关键词:玉米;乙草胺;莠去津;残留量;气质联用仪;优化测定方法

中图分类号: TQ450.2⁺63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)11-0334-03

乙草胺是一种选择性芽前处理除草剂,属内吸性农药,施药后经单子叶植物的胚芽鞘或双子叶植物的下胚轴吸收后向上传导,通过阻碍蛋白质合成而抑制细胞生长,使杂草幼芽、幼根生长停止,进而死亡,用于防治一年生禾本科杂草和部分小粒种子的阔叶杂草。莠去津是一种选择性苗前、苗后封闭性除草剂,属内吸性农药,施药后被植物根部吸收,然后在植

物体内传导,抑制杂草的光合作用,导致枯死,用于防治一年生禾本科杂草和阔叶杂草。乙草胺和莠去津均为我国运用较广泛的除草剂,为了全面评价乙草胺、莠去津 2 种农药的环境效应,指导其科学合理使用,开发乙草胺、莠去津的残留分析方法显得十分重要^[1-2]。目前,国内外分析方法主要有 GC-NPD、GC-ECD、GC/MS、HPLC、LC/MS 测定莠去津残留量^[3-8],GC-ECD、GC/MS 测定乙草胺残留量^[9-13],然而对于玉米中乙草胺、莠去津残留量用 GC-MS/MS 同时测定还未见报道。本研究建立了以乙酸乙酯/石油醚为提取剂,经硅镁型固相柱净化,采用 GC-MS/MS(EI 源)测定玉米中乙草胺和莠去津残留量的分析方法,与现有方法相比,操作简单快速、测定准确、精密度高。

收稿日期:2013-12-03

基金项目:农业部农药残留课题资助项目(编号:2011H220)。

作者简介:白小军(1972—),男,宁夏固原人,副研究员,主要从事植物保护方面的研究。E-mail:nxnkybxj@163.com。

通信作者:吴 燕,实验师,主要从事农产品质量监测相关研究。

E-mail:wfsnow_1985@163.com。

分别为 2.71%、2.62%、2.54%、2.48%($n=3$),与宁夏隆德人工种植的金莲花多糖提取率没有显著性差异。

3 结论

利用直观法分析微波辐射下提取金莲花多糖,影响因素大小依次为微波辐射时间>微波辐射功率>浸泡时间>料液比,金莲花多糖提取最佳工艺条件为料液比 1:20、微波辐射功率 400 W、微波辐射时间 30 min、浸泡时间 60 min。

与河北、山西、内蒙古、长白山产野生金莲花多糖含量比较,宁夏隆德西北中药材有限公司人工种植的金莲花多糖含量与野生差异不大,完全能满足药用。不过,影响金莲花多糖含量的因素比较多,除人工种植与野生栽培方式能引起多糖含量差异之外,可能还与产地气候、采摘时间、土壤养分等因素有关。

参考文献:

[1] Lee B C, Bae J T, Pyo H B, et al. Biological activities of the polysaccharides produced from submerged culture of the edible basidiomycete *Grifola frondosa* [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2003, 32(5): 574-581.

[2] Du X J, Zhang J S, Yang Y, et al. Purification, chemical modification and immunostimulating activity of polysaccharides from *Tremella aurantialba* fruit bodies [J]. Journal of Zhejiang University - Science B, 2010, 11(6): 437-442.

[3] (清) 赵学敏, 闫 冰. 本草纲目拾遗[M]. 北京: 中国中医药出版社, 1998: 256.

[4] 刘召阳, 罗都强. 金莲花的化学成分研究[J]. 中草药, 2010, 41(3): 370-373.

[5] 张丽娟, 张贵君, 李仁伟. 金莲花蛋白超声提取工艺优化及其抑菌活性的初步测定[J]. 天津中医药, 2007, 24(1): 63-65.

[6] 朱登祥, 安 芳, 王书华. 牡荆苷对人食管癌 EC-109 细胞生长及凋亡的影响[J]. 中草药, 2012, 43(9): 1781-1784.

[7] An F, Yang G D, Tian J M, et al. Antioxidant effects of the orientin and vetixin in *Trollius chinensis* Bunge in D-galactose-aged mice [J]. Neural Regeneration Research, 2012, 7(33): 2565-2575.

[8] 梁永锋. 金莲花中绿原酸提取工艺的优化及其含量比较[J]. 湖北农业科学, 2013, 52(21): 5296-5298, 5302.

[9] 梁永锋. 不同产地野生与人工种植金莲花黄酮含量的比较及提取工艺[J]. 江苏农业科学, 2013, 41(9): 253-255.

[10] 董钰明, 唐兴文, 张树江, 等. 红毛五加多糖的含量测定条件和提取工艺优选[J]. 中南药学, 2006, 4(2): 86-88.

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

乙酸乙酯、石油醚(分析纯,天津市光复精细化工研究所),丙酮、正己烷(色谱纯,美国 Fisher 公司),Florisil 固相柱(6cc/1g,美国 Agilent 公司),乙草胺标准品(纯度为 98.5%,德国 Dr.),莠去津标准品(100 mg/L,国家标准物质中心)。

1.2 仪器设备

Thermo TSQ Quantum GC 气质联用仪(EI 源,美国 Thermo 公司),电子天平(精度 0.01 g,PL202-L 型,瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司),匀浆机(T18basic 型,德国 IKA 公司),旋转蒸发器(R-215 型,瑞士步琪有限公司),离心机(TD-40L,上海安亭科学仪器有限公司)。

1.3 样品制备

玉米籽粒用高速粉碎机粉碎,于 -20℃ 低温保存。

1.4 样品分析

称取试样 10.00 g 于 100 mL 离心管,加入 15.0 mL 水,浸泡 30 min,加入乙酸乙酯/石油醚(1:1,V/V)40 mL,在匀浆机中高速匀浆 2 min,盖上盖子,放入离心机,4 000 r/min 离心 5 min,吸取乙腈液 10.0 mL,旋转蒸发器上浓缩干,加入 2.0 mL 丙酮-石油醚(5:95,V/V)溶解残渣。用 5.0 mL 丙酮-石油醚(5:95,V/V)预淋洗 Florisil 小柱,待液面近干时,将溶解液加入 Florisil 小柱,并用 10.0 mL 丙酮-石油醚(5:95,V/V)洗脱,洗脱液浓缩干,5.0 mL 正己烷定容,待测。

1.5 色谱条件

采用 DB-5MS UI 色谱柱(0.25 mm×30 mm,0.25 μm,Agilent 公司);扫描方式 SRM;灯丝电流 30 μA;进样口温度 250℃;辅助传输线温度 280℃;柱温:初始温度 60℃,保持 1 min,以 25℃/min 速率升到 160℃,再以 10℃/min 的速率升到 280℃,保持 6 min。载气:氮气 1.2 mL/min,不分流进样。扫描离子对见表 1。

表 1 扫描离子对

名称	保留时间 (min)	离子对 (m/z)	碰撞能量 (eV)
乙草胺	8.95	224.10/148.07	20
		223.10/146.06	20
		146.06/129.06	20
		146.06/117.05	20
莠去津	10.06	215.09/200.09	10
		215.09/173.08	10
		200.09/122.05	20
		200.09/104.05	20

按照上述色谱条件,对标准工作液和样品等体积进样,用外标法定量。标准色谱图见图 1。

2 结果与分析

2.1 标准工作曲线

准确称取乙草胺标准品 0.050 8 g 于 50 mL 容量瓶中,用正己烷定容,得 1 000 mg/L 乙草胺标准溶液母液。用上述乙草胺标准母液和 100 mg/L 莠去津标准液稀释配制成 10 mg/L 的混合标准溶液。将上述混合标准溶液用正己烷稀释成

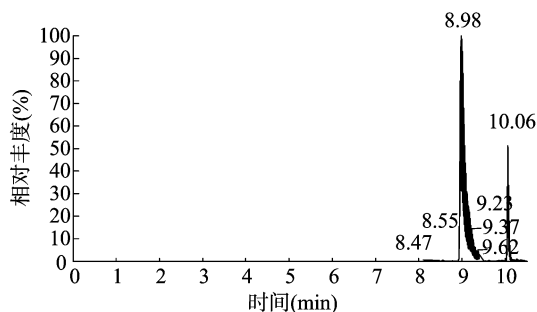


图 1 标准溶液色谱(8.98-乙草胺、10.06-莠去津,0.05 mg/L)

0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1.0 mg/L 的标准工作液,在色谱条件下测定。乙草胺、莠去津标准溶液质量浓度与相对应的峰面积呈现良好的线性关系,乙草胺的回归曲线为 $y = 326.661x + 1451.15$, $r = 0.9998$ ($n = 6$);莠去津的回归曲线为 $y = 3899.65x + 17808.6$, $r = 0.9998$ ($n = 6$) (图 2、图 3)。

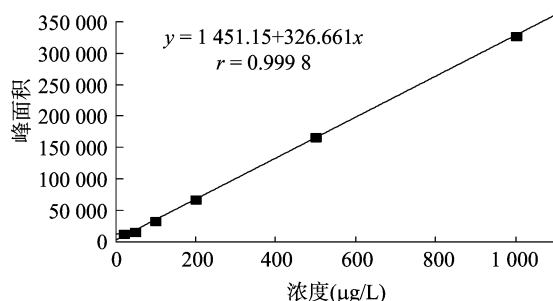


图 2 乙草胺标准曲线

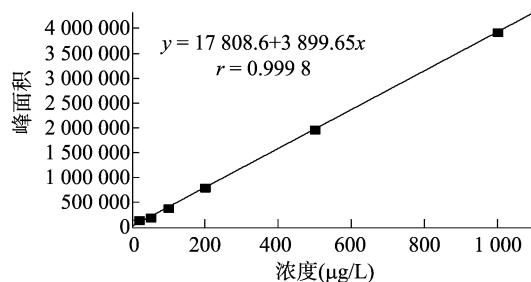


图 3 莠去津标准曲线

2.2 回收率和精确度

向空白的玉米试样中添加乙草胺、莠去津农药标准液,添加质量浓度为 0.02、0.05、0.20 mg/L 3 个水平,静置 30 min 后进行测定,同时测定玉米空白试样,每个添加质量浓度水平做 5 个重复。结果表明,乙草胺添加回收率为 75.1% ~ 87.3%,相对标准偏差(RSD)为 1.7% ~ 8.5%;莠去津添加回收率为 73.5% ~ 80.5%,相对标准偏差为 1.9% ~ 5.6%,回收率、精密度符合检测要求。具体数据见表 2、图 4、图 5。

3 小结与讨论

本研究建立了玉米中乙草胺、莠去津残留量的前处理方法和 GC-MS/MS 同时检测 2 种农药的方法,并对方法的回收率、精密度进行了探讨,比现有的气相色谱分析及气相色谱-质谱方法测定单一农药更加高效、快速。玉米中 3 个添加浓度水平的乙草胺回收率为 75.1% ~ 87.3%,测定的相对标准偏差为 2.4% ~ 10.6%;莠去津回收率为 73.5% ~

表 2 玉米中乙草胺和莠去津添加回收率、精确度 (n=5)

农药	重复	添加 0.02 mg/L		添加 0.05 mg/L		添加 0.20 mg/L	
		回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)
乙草胺	I	79.8		76.5		75.4	
	II	98.5		77.3		82.1	
	III	89.5		77.5		70.4	
	IV	87.6		75.0		71.5	
	V	81.3		78.4		76.0	
	平均	87.3	8.5	76.9	1.7	75.1	6.1
莠去津	I	81.1		77.9		72.2	
	II	78.9		80.6		74.7	
	III	76.1		86.9		72.3	
	IV	74.6		75.0		75.2	
	V	80.0		81.9		73.0	
	平均	78.1	3.5	80.5	5.6	73.5	1.9

80.5%,测定的相对标准偏差为 1.9%~5.6%,表明方法的精密度和准确性较好,符合农药残留分析的要求^[14]。

参考文献:

[1] 聂果,吴春先,高立明,等. 莠去津的生态毒理学及其环境行为学研究进展[J]. 现代农药,2007,6(4):32-37,54.
[2] 苏少泉. 莠去津特性与使用中的问题[J]. 农药研究与应用, 2010,14(3):1-5.
[3] 朱莉萍,董静,孙军,等. 分散型固相萃取-气相色谱法测定蔬菜及其制品中灭线磷、噻酶胺、莠去津、氟硅唑、噻嗪酮、异丙威残留量[J]. 分析试验室,2008,27(8):79-82.
[4] 李卫建,聂志强,蔡彦明,等. 气相色谱法同时测定土壤中 13 种三嗪类除草剂残留量的方法研究[J]. 农业环境科学学报,2009, 28(1):211-215.
[5] 刘健明,莫婉淑,陈明. 柱后衍生-高效液相色谱法测定水中呋喃丹和甲萘威[J]. 理化检验:化学分册,2011,47(5):580-582.

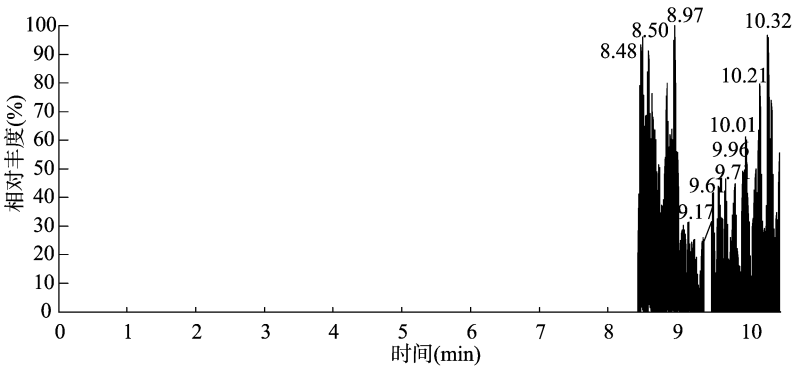


图 4 玉米空白试样色谱

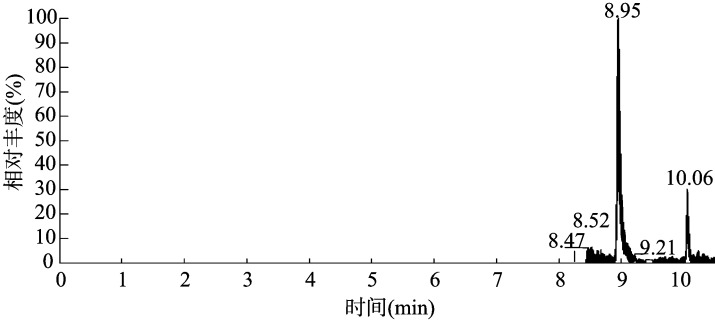


图 5 玉米添加回收色谱 (8.95-乙草胺、10.06-莠去津0.05 mg/L)

[6] 贺小敏,葛洪波,李爱民,等. 固相萃取-高效液相色谱法测定水中呋喃丹、甲萘威和阿特拉津[J]. 环境监测管理与技术,2011, 23(4):46-48.
[7] 马婧玮,李萌,马欢,等. SPE 净化-GC(NPD)测定土壤及玉米中莠去津残留量[J]. 分析试验室,2011,30(7):75-78.
[8] 栾燕,汤先伟,王璟,等. 环境样品中乙草胺和莠去津的气相色谱-质谱测定法[J]. 环境与健康杂志,2005,22(4):294-295.
[9] 孙爱玲,刘雪,赵汝松,等. 固相微萃取-气相色谱-质谱联用测定水中的除草剂乙草胺[J]. 光谱实验室,2003,20(6):842-844.
[10] 冯慧敏,武叶叶,何红波,等. 内标法测定土壤中乙草胺残留的

气相色谱法研究[J]. 环境科学与技术,2007,30(12):32-34.
[11] 藏小丹,牟光庆. 气相色谱法同时测定大豆中多种除草剂的残留[J]. 食品研究与开发,2010,31(3):132-134.
[12] 苏明明,张旭东,那晗,等. 凝胶渗透色谱-气相色谱-质谱联用快速测定大豆中克百威、乙草胺、甲草胺、异丙甲草胺、氟乐灵的残留量[J]. 质谱学报,2012,33(1):37-41.
[13] 吴长付,王冬兰,沈燕,等. 小麦和土壤中 2 甲 4 氯异辛酯残留的气相色谱-质谱分析[J]. 江苏农业科学,2013,40(3):275-277.
[14] 李本昌,乞永艳,全国农药残留试验研究协作组. 农药残留量实用检测方法手册:第二卷[M]. 北京:化学工业出版社,2001: 28-31.