

# QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法 测定稻田水产品中二甲戊灵残留

李小玲<sup>1,2</sup>, 万译文<sup>2\*</sup>, 肖维<sup>1</sup>, 索纹纹<sup>2</sup>, 杨霄<sup>1\*</sup>

(1. 农业农村部渔业产品质量监督检验测试中心(长沙), 湖南长沙 410153)

(2. 湖南省水产科学研究所, 湖南长沙 410153)

**摘要:** 建立了 QuEChERS 一种分散型固相萃取 (QuEChERS) 与高效液相色谱-串联质谱 (HPLC-MS/MS) 联用测定水产品中二甲戊灵的方法。样品采用含 0.1% (体积分数) 甲酸的乙酸乙酯提取, 提取液经 0.6 g 聚苯乙烯-二乙烯基苯和 0.2 g 乙二胺-N-丙基硅烷分散固相萃取净化, 40 °C 下氮吹浓缩近干, 加入乙腈 1.0 mL 复溶, 经 0.22 μm 滤膜过滤, 高效液相色谱-串联质谱测定。目标化合物采用 Kinetex C18 色谱柱 (100 mm×2.1 mm, 2.6 μm) 分离, 采用乙腈和 0.1% (体积分数) 甲酸水溶液进行梯度洗脱, 在电喷雾离子源 (ESI)、选择反应监测 (SRM) 模式下进行测定, 基质匹配内标法定性定量。结果表明, 目标物在 2~100 μg/L 范围内线性关系良好, 相关系数为 0.999 5, 检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ) 分别为 0.5 μg/kg 和 1.0 μg/kg。以鲤鱼、克氏原螯虾和中华鳖为样品基质, 在 3 个不同的添加水平下, 二甲戊灵的平均回收率为 78.9%~110.6%, RSD 为 3.8%~6.8%。该方法具有快速、准确度与灵敏度高的优点, 满足稻田水产品中二甲戊灵的残留检测需求。

**关键词:** 高效液相色谱-串联质谱法; QuEChERS 法; 二甲戊灵; 稻田水产品

文章编号: 1673-9078(2024)03-319-325

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.3.0197

## Determination of Pendimethalin Residues in Aquatic Products from Rice Fields by QuEChERS-high Performance Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry

LI Xiaoling<sup>1,2</sup>, WAN Yiwen<sup>2\*</sup>, XIAO Wei<sup>1</sup>, SUO Wenwen<sup>2</sup>, YANG Xiao<sup>1\*</sup>

(1. Fishery Products Quality Supervision and Testing Center, Ministry of Agriculture, Changsha 410153, China)

(2. Hunan Fisheries Science Institute, Changsha 410153, China)

**Abstract:** A method based on Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe (QuEChERS) dispersive solid-phase extraction coupled with high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry was developed for the determination of pendimethalin in aquatic products. The samples were extracted with ethyl acetate containing 0.1% (V/V) formic

引文格式:

李小玲, 万译文, 肖维, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定稻田水产品中二甲戊灵残留[J]. 现代食品科技, 2024, 40(3): 319-325.

LI Xiaoling, WAN Yiwen, XIAO Wei, et al. Determination of pendimethalin residues in aquatic products from rice fields by quechers-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(3): 319-325.

收稿日期: 2023-02-22

基金项目: 湖南省科技重大专项资金资助项目 (2017NK1030)

作者简介: 李小玲 (1976-), 女, 本科, 研究方向: 淡水养殖及水产品质量安全, E-mail: 34490132@qq.com

通讯作者: 万译文 (1984-), 男, 硕士, 副研究员, 研究方向: 环境分析化学及水产品质量安全, E-mail: cnjs3385@163.com; 共同通讯作

者: 杨霄 (1986-), 男, 硕士, 研究方向: 水产品质量安全, E-mail: 348345867@qq.com

acid, and the extracts were purified by dispersive solid-phase extraction with 0.6 g polystyrene-divinylbenzene (PS-DVB) and 0.2 g primary secondary amine (PSA) sorbents. The purified extracts were collected and concentrated at 40 °C to almost dry under nitrogen gas. The resulting extracts were re-dissolved in 1.0 mL of acetonitrile, filtered through microfiltration membrane (0.22 μm), and analyzed by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. The target compounds were separated on a Kinetex C18 column (100 mm×2.1 mm, 2.6 μm), and gradient elution was performed with acetonitrile and 0.1% (V/V) aqueous formic acid solution. Electrospray ion source (ESI) and selective reaction monitoring (SRM) were used for analysis, and the matrix-matched internal standard method was used for qualitative and quantitative determinations. The results showed that good linear relationship was in the range of 2~100 μg/L, with the correlation coefficient being 0.999 5. The limits of detection (LOD) and quantitation (LOQ) were 0.5 μg/kg and 1.0 μg/kg, respectively. The average recoveries of pendimethalin at three different spiking levels in a sample matrix *carp, procambarus clarkii* or *pelodiscus sinensis* ranged from 78.9% to 110.6%, with RSDs ranging from 3.8% to 6.8% under. This method has the advantages of high speed, accuracy and sensitivity, and can meet the requirements for detecting pendimethalin residue in aquatic products from rice fields.

**Key words:** high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS); QuEChERS; pendimethalin; paddy field aquatic products

稻田综合种养是指利用稻田的浅水环境和丰富的生物资源,在稻田中喂养一定数量的鱼类或水生生物,实现稻田生态系统物质循环利用以及种养共生互利,最终达到农民丰产增收。在稻田种养过程中,常会用到除草剂清除杂草,大部分除草剂属于脂溶性农药,会在稻田养殖的水产品中富集,长期使用会对人体健康造成不良影响<sup>[1,2]</sup>,二甲戊灵(Pendimethalin, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)属于二硝基苯胺类除草剂,对一年生阔叶类的杂草去除效果好,是世界上销售金额最大的旱田作物选择性除草剂<sup>[3]</sup>,使用量仅次于草甘膦和百草枯<sup>[4,5]</sup>。二甲戊灵被美国环境保护署定义为具有持久性、生物累积性和一定致癌性的有毒物质<sup>[6]</sup>。二甲戊灵的检测方法有气相色谱法<sup>[7,8]</sup>、高效液相色谱法<sup>[9]</sup>、气相色谱-串联质谱法<sup>[10-12]</sup>和液相色谱-串联质谱法<sup>[13-19]</sup>等。液相色谱-串联质谱法具有选择性好、定性和定量准确、灵敏度高等优点,适用于复杂基质样品中药物残留的分析检测。目前,二甲戊灵的检测主要集中于烟草<sup>[8,14,17]</sup>、谷物<sup>[10]</sup>、生姜<sup>[11]</sup>、茶叶<sup>[13]</sup>、花生<sup>[15]</sup>、大米<sup>[16]</sup>等植物源性样品中,但在动物源性样品的检测研究较少。2021年农业农村部颁布标准《水产品中二甲戊灵残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》(GB31656.9-2021)<sup>[20]</sup>,该标准前处理过程采用固相萃取的方法对水产品中二甲戊灵进行净化。分散型固相萃取(QuEChERS)法具有快速,有效,简单,稳定等特点,在农药残留检测分析中运用越来越普遍,QuEChERS法在样品净化和消除基质干扰上效

果较好,采用C<sub>18</sub>、石墨化炭黑和PSA等不同组合的填料已广泛用于各种分析检测中。QuEChERS方法与固相萃取法(SPE)相比具有操作简单、检测快速、溶剂使用量少、价格低廉等优点,但是相对SPE法基质效应较大。聚苯乙烯-二乙烯基苯是一种人工合成材料,与C<sub>18</sub>吸附剂相比有更强的吸附性能,且成本低廉<sup>[21]</sup>,本文提取液采用PSA和聚苯乙烯-二乙烯基苯分散固相萃取净化,高效液相色谱串联质谱法测定,可节约成本、减少前处理时间、提高工作效率、减小基质效应。

结合湖南省稻田综合种养三种主要的养殖模式稻-虾、稻-渔、稻-鳖,本文建立了一种高效液相色谱-串联质谱测定稻田水产品(鲤鱼、克氏原螯虾、中华鳖)中二甲戊灵残留量的分析方法。该方法具有前处理简单、准确度与精密度高等特点,为稻田综合种养水产品质量安全进行高效分析测定提供了可靠的技术支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

高效液相色谱-串联质谱仪(TSQ Quantum Access),美国Thermo Fisher公司,配有电喷雾离子源(ESI);FP3010博朗高速绞肉机,德国博朗公司;CR22G III高速冷冻离心机,日本HITACHI公司;vortex mixer-150-w涡旋混匀仪,美国Scilogex公司;KQ5200DE超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;N-EVAP111氮吹仪,美国

organomation 公司; ME204E 精密电子天平, 梅特勒-托利多有限公司。

二甲戊灵标准品, 德国 Dr. Ehrenstorfer 公司, 纯度 97.34%; 氘代二甲戊灵 (Pendimethalin-D<sub>5</sub>), 德国 Dr 公司, 纯度 96.8%; 乙酸乙酯、甲醇、乙腈、正己烷均为色谱纯, 德国 Merck 公司; 十八烷基键合硅胶吸附剂 (C<sub>18</sub>, 40~63 μm)、N-丙基乙二胺 (PSA, 40~63 μm), 上海安谱公司; 聚苯乙烯-二乙烯基苯 (PS-DVB, 10 μm), 苏州赛分科技有限公司; 实验用水为超纯水 (18.25 MΩ·cm)。

## 1.2 样品前处理

### 1.2.1 样品的制备

按照《水产品抽样规范》附录 B (GB/T 30891-2014) 的要求, 鲤鱼去鳞, 取肌肉、鱼皮可食部分; 克氏原螯虾取肌肉部分, 去虾皮、虾头、肠腺; 中华鳖取肌肉等可食部分, 去壳。试样切成小于 0.5 cm, 置于高速绞肉机搅碎混合均匀后装袋于 -18 °C 冷冻。

### 1.2.2 提取

准确称取解冻后的样品 (5.00±0.02) g 于 50 mL 离心管中, 加入 0.05 mL 氘代二甲戊灵内标溶液 (1.0 μg/mL) 静置 10 min, 加入 10 mL 0.1% 甲酸乙酸乙酯提取, 超声 5 min, 8 000 r/min 下离心 10 min, 将上清液转移至 20 mL 具塞比色管中, 继续加入 8 mL φ=0.1% 甲酸乙酸乙酯重复提取一次, 合并两次提取液并定容至 20 mL, 混匀备用。

### 1.2.3 净化

取 10 mL 上清液移入 50 mL 离心管中, 依次加入 200 mg PSA 和 600 mg 的 PS-DVB, 涡旋混匀 1 min, 于 10 000 r/min 离心 5 min。吸取上清液于 40 °C 氮吹至近干。加入 1.00 mL 乙腈涡旋混匀 2 min, 过 0.22 μm 滤膜, 供 HPLC-MS/MS 测定。

## 1.3 标准溶液配制

分别准确称取二甲戊灵和氘代二甲戊灵标准品 10.27 mg 和 10.33 mg, 用乙腈稀释定容至 100 mL, 配制成 100 mg/L 的二甲戊灵和氘代二甲戊灵标准储备液。吸取适量标准储备液至容量瓶中, 用乙腈稀释至刻度, 配制成 1.0 μg/mL 的二甲戊灵和氘代二甲戊灵标准中间液。

吸取适量上述标准中间液, 采用空白基质溶液配制成二甲戊灵质量浓度为 2、5、10、20、50、

100 μg/L, 氘代二甲戊灵质量浓度为 25 μg/L 的空白基质匹配标准工作液。

## 1.4 仪器条件

### 1.4.1 色谱条件

色谱柱为 Phenomenex kinetex C<sub>18</sub> 柱 (100 mm×2.1 mm, 2.6 μm); 进样量为 20 μL, 流动相 A 为 0.1% 甲酸溶液; B 为乙腈; 采用液相梯度洗脱程序, 见下表 1。流速为 400 μL/min; 柱温为 35 °C。

表 1 流动相梯度洗脱程序

时间/min	流速/(mL/min)	流动相比例/%	
		A	B
0	0.40	80	20
2	0.40	80	20
5	0.40	10	90
8	0.40	10	90
8.10	0.40	80	20
10	0.40	80	20

### 1.4.2 质谱条件

采用电喷雾离子源 (ESI); 正离子模式; 选择反应检测模式 (SRM); 喷雾电压为 3 500 V; 蒸发温度为 300 °C; 离子传输管温度为 350 °C; 鞘气压力为 40 (Arb), 辅助气压力为 10 (Arb), 碰撞气压力 199.983 mPa。优化后的其他质谱采集参数见表 2。

表 2 二甲戊灵的质谱分析参数

Table 2 Mass spectrometry parameters for pendimethalin

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞能量 /eV
二甲戊灵	282.2	212.0*	19
		194.1	24
二甲戊灵 -D <sub>5</sub>	287.2	212.9	26

注: \* 定量离子。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱参数的选择及优化

水产品中农药残留检测液相流动相常用的有机溶剂为乙腈和甲醇, 为了获得最佳的分离度和灵敏度, 采用梯度洗脱程序, 考察甲醇-水和乙腈-水流动相体系。对比得知, 采用乙腈-水体系时, 二甲戊灵响应强度高, 为了改善色谱峰峰形, 在水

中添加 0.1% 甲酸。

考察流动相流速在 0.3 mL/min 和 0.4 mL/min 以及柱温为 30 °C 和 40 °C 时二甲戊灵的分​​离效果。当柱温为 30 °C 时，二甲戊灵出峰时间晚且色谱峰峰形不够尖锐，有拖尾现象；当柱温为 40 °C 时，二甲戊灵在梯度洗脱程序中高有机相条件下出峰，出峰时间提前且峰形尖锐。同时还比较了在柱温为 40 °C 时，采用 0.3 mL/min 和 0.4 mL/min 不同流速下二甲戊灵的分​​离效果，经对比发现，当流速为 0.4 mL/min 时，二甲戊灵在色谱柱上分离度高、峰形比较尖锐。因此采用乙腈-0.1% 甲酸水作为流动相、柱温选择 40 °C、流速选择 0.4 mL/min 作为二甲戊灵分析的色谱参数。

## 2.2 质谱参数的选择及优化

本文选用二甲戊灵-D<sub>5</sub> 作为内标物，内标法进行定量。将质量浓度为 0.5 mg/L 的二甲戊灵及氘代二甲戊灵混合标准溶液以针泵进样方式注入质谱仪，于 100~600 (*m/z*) 范围内进行全扫描，确定二甲戊灵和氘代二甲戊灵分子离子[M+H]<sup>+</sup>，优化喷雾电压、鞘气压力、辅助气压力、离子传输毛细管温度等离子源参数，使质谱灵敏度达到最佳状态。在正离子模式下，对喷雾电压、碰撞气压力、碰撞能量等参数进行优化，在二级质谱扫描模式下，选取离子丰度强的子离子作为定量离子，次强的作为定性离子。

## 2.3 前处理条件的优化

### 2.3.1 提取剂的选择及优化

提取剂的选择对水产品中农药残留的分析至关重要，不仅要尽可能的提取目标物，还要减少基质中杂质干扰物的提取。本实验比较了乙腈、甲醇、二氯甲烷、乙酸乙酯以及 0.1% 甲酸乙酸乙酯对鲤鱼、克氏原螯虾和中华鳖提取回收率的影响（见图 1）。由结果可知，乙腈、乙酸乙酯与二氯甲烷的提取效率均满足要求，回收率可达 70% 以上。采用二氯甲烷时，由于中华鳖含有的大量脂肪，提取液比较浑浊，不利于后期的净化；采用乙腈时，极性强的乙腈容易使水产品在提取过程中蛋白失活结块，不利于第二次提取；采用乙酸乙酯时，提取液澄清，回收率也较好，但是峰形不够尖锐，容易受杂质峰干扰。因此本文在乙酸乙酯中添加 0.1%（体积分数）甲酸后进行提取，目标物峰形好、响应强，回收率满足分析方法要求。本文选择 0.1% 甲酸乙酸乙酯

作为二甲戊灵提取溶剂。

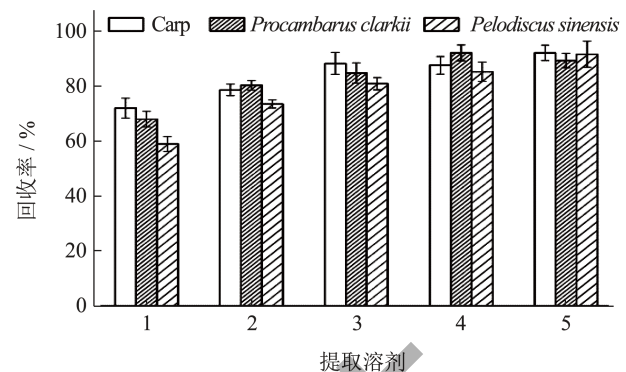


图 1 提取剂对鲤鱼、克氏原螯虾和中华鳖中二甲戊灵回收率

Fig.1 Effect of the different extraction solvents on the recoveries of pendimethalin in carp, *Procambarus clarkii* and *Pelodiscus sinensis* (n=3)

注：1: Methanol, 2: Dichloromethane, 3: Acetonitrile, 4: Ethyl acetate, 5: Ethyl acetate (containing 0.1% formic acid)。

### 2.3.2 净化方式的选择及优化

水产品基质含有大量的脂肪、蛋白质和色素等杂质，在样品提取过程中随目标物一起提取出来产生基质效应，影响定量结果准确性。目前水产品中兽药残留检测常用的净化方式有正己烷净化、固相萃取净化以及 QuEChERS 法净化三种方法。采用 QuEChERS 法能快速高效的去除水产品中含有的各种杂质，该方法常用的吸附剂有 C<sub>18</sub>、PSA、GCB。C<sub>18</sub> 是主要用于去除油脂和弱极性物质；PSA 去除有机酸、色素等干扰物质，GCB 对色素和甾醇类等干扰物有较好的吸附作用。本文选用的聚苯乙烯-二乙烯基苯（PS-DVB）是一种人工合成材料，具有比表面积大、高容量、非特异性吸附低、稳定性强等特点。在三种稻渔水产品（鲤鱼、克氏原螯虾和中华鳖）中添加同等质量浓度（10 μg/kg）的二甲戊灵，本文考察了不同组合和用量的 PS-DVB（0~800 mg）、C<sub>18</sub>（0~800 mg）、PSA（200 mg）净化后回收率的影响（见表 3）。由实验结果可知，采用 C<sub>18</sub>（0~800 mg）和 PSA（200 mg）组合时，目标物回收率在 69.2%~84.8% 之间，回收率基本符合分析方法要求，但是目标物回收率不稳定，平行样之间相对标准偏差偏大；当采用 PSA（200 mg）和 PS-DVB（0~800 mg）组合时，目标物回收率在 77.9%~93.7% 之间，相对标准偏差为 3.27%~7.03%；当 PSA 加入量为 200 mg，PS-DVB 加入量为 600 mg 时，二甲戊灵的回收率最高，平行性最好，本实验

最终选择 200 mg PSA+600 mg PS-DVB 作为净化吸附剂。

表 3 不同吸附剂对鲤鱼、克氏原螯虾和中华鳖中二甲戊灵的回收率影响

Table 3 Effect of the amounts of PSA and PS-DVB on the recoveries of pendimethalin in carp, *Procambarus clarkii* and *Pelodiscus sinensis* (n=3)

样品	添加量 /mg			回收率 /%	相对标准偏差 RSD/%
	PSA	PS-DVB	C <sub>18</sub>		
鲤鱼	200	400	0	78.6	5.44
	200	600	0	93.7	3.27
	200	800	0	92.1	6.09
	200	0	400	82.5	9.34
	200	0	600	78.9	10.8
	200	0	800	84.8	7.21
克氏原螯虾	200	400	0	80.1	4.15
	200	600	0	89.6	5.07
	200	800	0	92.3	3.33
	200	0	400	73.4	6.38
	200	0	600	75.9	6.84
	200	0	800	82.1	12.1
中华鳖	200	400	0	77.9	5.37
	200	600	0	83.4	4.22
	200	800	0	82.9	7.03
	200	0	400	69.2	13.9
	200	0	600	72.7	8.09
	200	0	800	75.3	9.46

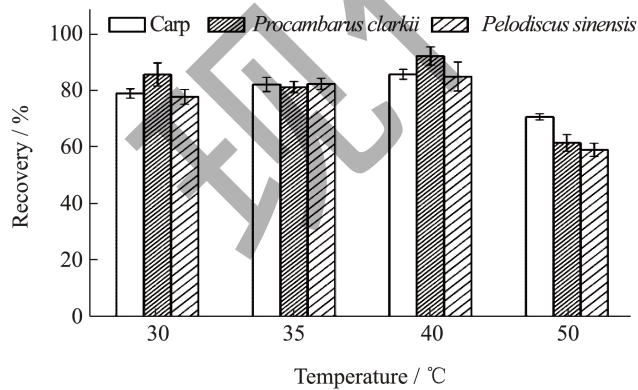


图 2 不同氮吹温度时对鲤鱼、克氏原螯虾和中华鳖中二甲戊灵回收率的影响

Fig.2 Effect of the different temperature on the recoveries of pendimethalin in carp, *Procambarus clarkii* and *Pelodiscus sinensis* (n=3)

### 2.3.3 氮吹温度的选择及优化

在前处理过程中，氮吹浓缩使溶剂快速挥发，溶液更加纯净同时防止待测物被氧化，选择合适的氮吹温度对目标物的回收率起重要的作用。本文根据二甲戊灵的分子结构考察了 30、35、40、50 °C 四种不同的氮吹温度，由实验结果可知，当温度在 30~40 °C 时，目标物的回收率均较高，此时温度越低，浓缩过程越慢，前处理时间越长；当温度大于 50 °C 时，过高的温度使待测物部分降解，影响目标物回收率；当温度为 40 °C 时，既能加快前处理进程也能获得较好的回收率，因此 40 °C 为最佳的氮吹温度，见图 2。

### 2.4 基质效应的评价

在电喷雾电源 (ESI) 模式下，由于稻田水产品基质复杂容易影响二甲戊灵离子化，表现出抑制目标物离子化的基质效应。基质效应 (Matrix Effects, ME) 普遍存在于生物样品的 LC-MS 定量分析中，采取有效措施减少其影响对结果定量的准确性是非常有必要的。本文采用公式  $ME = (A/B - 1) \times 100\%$  来评价二甲戊灵的基质效应<sup>[22,23]</sup>，其中 A 为基质标准溶液曲线斜率，B 为溶剂标液曲线斜率。按照“1.2 样品前处理”对鲤鱼、克氏原螯虾及中华鳖进行样品前处理，得到三种不同基质的空白提取液，分别用溶剂和提取液配制二甲戊灵的标准工作曲线，计算 ME。由结果可知，鲤鱼的 ME = -17.5%，克氏原螯虾的 ME = -24.6%，中华鳖的 ME = -36.9%，三种稻渔产品均有明显的基质抑制效应，其中中华鳖的基质效应最大。为了消除基质效应的影响，本文采用内标法与基质标准曲线相结合的方法来减少基质效应。

### 2.5 线性范围、检出限及定量限

采用草鱼作为空白样品基质，经过“1.2 样品前处理”后的空白基质溶液配置成质量浓度为 2、5、10、20、50、100 μg/L 的二甲戊灵标准工作液。以二甲戊灵质量浓度为横坐标 (X)，特征离子与内标物色谱峰面积之比为纵坐标 (Y)，绘制空白基质标准曲线。在空白基质中添加低水平质量浓度的二甲戊灵标准溶液，以信噪比 (S/N) = 3 来确定二甲戊灵的检出限 (LOD)，信噪比 S/N = 10 确定二甲戊灵定量限 (LOQ)，结果见表 4。

表 4 二甲戊灵的回归方程、相关系数、线性范围、检出限和定量限

Table 4 Matrix-matched calibration curves, correlation coefficients ( $R^2$ ), linear range, LOD and LOQ of pendimethalin

化合物	回归方程	相关系数 $R^2$	线性范围 /( $\mu\text{g/L}$ )	检出限 LOD /( $\mu\text{g/kg}$ )	定量限 LOQ /( $\mu\text{g/kg}$ )
二甲戊灵	$Y=61.741\ 348X+0.176\ 551$	0.999 5	2~100	0.5	1.0

2.6 回收率和精密度

表 5 不同基质中二甲戊灵的回收率和相对标准偏差

Table 5 Recoveries and relative standard deviations (RSDs) of pendimethalin in different matrices ( $n=6$ )

样品	加入量 /( $\mu\text{g/kg}$ )	回收率 /%	相对标准偏差 RSD/%
鲤鱼	1.0	78.9	3.78
	5.0	104.2	4.19
	20.0	89.7	5.07
克氏原螯虾	1.0	82.5	6.33
	5.0	87.9	5.26
	20.0	102.4	4.08
中华鳖	1.0	81.1	4.26
	5.0	110.6	6.83
	20.0	93.2	5.47

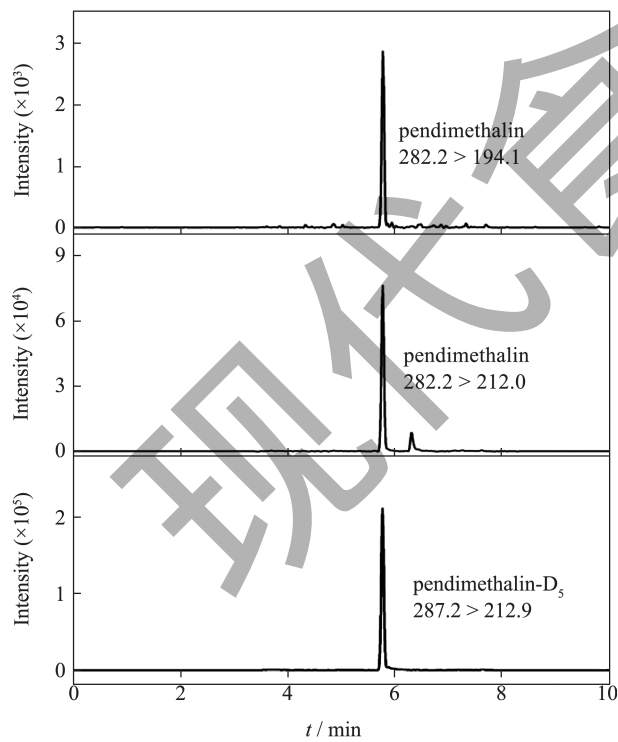


图 3 空白样品中添加 5.0  $\mu\text{g/kg}$  二甲戊灵的 SRM 色谱图

Fig.3 SRM chromatograms of blank samples spiked with pendimethalin at 5.0  $\mu\text{g/kg}$

选取阴性未含有二甲戊灵的鲤鱼、克氏原螯虾和中华鳖作为空白基质样品，添加三种不同质量浓

度的二甲戊灵标准溶液，每个添加水平按 1.2 节所述条件做 6 个平行，计算出不同添加水平的回收率和相对标准偏差。由结果表 5 可知，在三个添加水平下，鲤鱼中二甲戊灵的回收率为 78.9%~104.2%，相对标准偏差为 3.78%~5.07%；克氏原螯虾中二甲戊灵的回收率为 82.5%~102.4%，相对标准偏差为 4.08%~6.33%，中华鳖中二甲戊灵的回收率为 81.1%~110.6%，相对标准偏差为 4.26%~6.83%。鲤鱼空白样品中添加 5.0  $\mu\text{g/kg}$  二甲戊灵的 SRM 色谱图见图 3。由结果可知，该方法回收率高、重复性好，适合稻渔产品中二甲戊灵残留的测定。

2.7 实际样品的测定

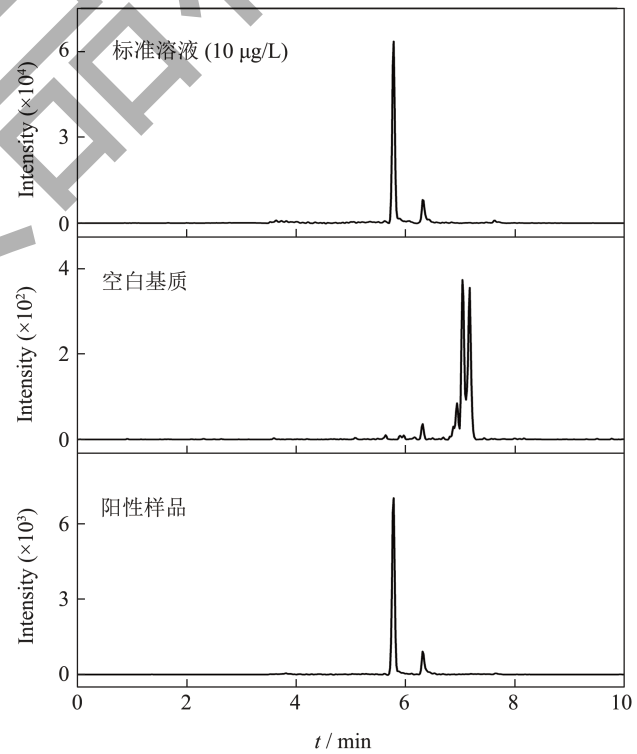


图 4 二甲戊灵标准溶液、空白基质和阳性样品的色谱图

Fig.4 Chromatograms of pendimethalin in a standard solution, a blank sample and a positive sample

从宁乡市和汉寿县稻渔产品基地中采取鲤鱼 28 份、克氏原螯虾 40 份及中华鳖 10 份。按照《水产品抽样规范》(GB/T30891-2014) 制备好样品后用本方法进行检测，采用“1.3 标准溶液配置”中的

空白基质标准曲线进行定量,检测得出有3份鲤鱼中检出二甲戊灵残留,含量在3.9~9.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;8份克氏原螯虾检出二甲戊灵残留,含量在2.43~5.37  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,检出率为14.1%,中华鳖样品中未检出二甲戊灵残留,色谱图见图4。

### 3 结论

本方法采用 QuEChERS 法净化的方式,建立了高效液相色谱-串联质谱法测定稻渔产品中二甲戊灵残留的检测方法。样品采用乙酸乙酯(含0.1%甲酸)提取,QuEChERS 法净化,缩短了前处理时间,同时采用内标法和基质标曲相结合的方式减少基质效应的影响,提高了方法的准确性和精密度。通过方法学验证,该方法准确度和精密度高,为全面准确的监测稻田水产品中二甲戊灵残留提供了高效可靠的检测方法。

### 参考文献

- [1] AHMAD M I, USMAN A, AHMAD M. Computational study involving identification of endocrine disrupting potential of herbicides: Its implication in TDS and cancer progression in CRPC patients [J]. *Chemosphere*, 2017, 173: 395-403.
- [2] VAN BRUGGEN A H C, HE M M, SHIN K, et al. Environmental and health effects of the herbicide glyphosate [J]. *Sci Total Environ*, 2018, 616-617: 255-268.
- [3] 王忠,陈丽,杨亚玲.气相色谱法测定蔬菜和水果中的农药残留试验[J].*新疆农垦科技*,2019,42(9):30-32.
- [4] 相振波,孙惠青,王秀国,等.二甲戊灵在烟草和土壤中的残留消解动态和残留量[J].*农药*,2013,52(1):45-47,62.
- [5] 张启高,孙俊铭,韦刚.50%二甲戊乐灵、苄嘧磺隆、异丙隆WP防除旱直播稻田杂草效果研究[J].*安徽农业通报(上半月刊)*,2009,15(7):197-199.
- [6] 韩亚杰,王丹琪,包慧芳.棉花连作土壤中二甲戊灵降解优势菌的分离及其降解能力[J].*食品工业科技*,2020,41(14):75-79.
- [7] 李新国,李慧冬.气相色谱质谱法测定二甲戊灵在棉花和土壤中的残留及消解动态[J].*安徽农业科学*,2020,48(22):187-189.
- [8] 李义强,相振波,徐光军,等.抑芽剂残留在烟草种植、储存和燃吸过程的降解与风险评价[J].*中国烟草科学*,2017,38(6):33-38.
- [9] 董杰,曹鹏,沈英,等.单滴液相微萃取-高效液相色谱法测定水中二甲戊乐灵农药残留[J].*分析化学*,2009,37(3):417-420.
- [10] 陈其勇,葛宝坤,韩红芳,等.粮谷中11种二硝基苯胺类除草剂残留量的气相色谱-串联质谱法测定[J].*分析测试学报*,2011,30(5):573-576.
- [11] 黄斌,曹焘程,李君,等.二甲戊灵和乙氧氟草醚在生姜上的残留分析及土壤中的消解动态[J].*农药学报*,2017,19(1):125-130.
- [12] KAUR P, KAUR P, DUHAN A, et al. Effect of long term application of pretilachlor on its persistence and residues in paddy crop [J]. *Environ Technol*, 2017, 38(19): 2410-2415.
- [13] 张建莹,岳振峰,蔡伊娜,等.超高效液相色谱-串联质谱法测定复杂基质食品中二硝基苯胺类除草剂残留量[J].*分析测试学报*,2017,36(4):550-554.
- [14] ZHONG M M, WANG T L, DONG B Z, et al. QuEChERS-based study on residue determination and dissipation of three herbicides in corn fields using HPLC-MS/MS [J]. *Toxicol Environ Chem*, 2016, 98(2): 216-225.
- [15] LIU D, QIAN C F, MIN S G, et al. Determination of herbicide residue in grain and soil by gel permeation chromatography [J]. *Asian J Chem*, 2012, 24(7): 2957-2960.
- [16] 徐江艳,施瑛,高贝贝,等.QuEChERS-高效液相色谱-串联四极杆飞行时间质谱法同时测定大米中7种除草剂残留[J].*农药学报*,2019,21(4):468-474.
- [17] 曾维爱,谢鹏飞,蔡海林,等.多壁碳纳米管固相萃取/液相色谱串联质谱测定鲜烟叶中二甲戊灵、仲丁灵、氟节胺残留量[J].*农药*,2020,59(10):754-757.
- [18] YANG Q, AI X, LI S, et al. Determination of pendimethalin in water, sediment and procambarus clarkii by high performance liquid chromatography triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2019, 191(10):9043-9052.
- [19] 杨秋红,刘欢,邹谱心,等.高效液相色谱-三重四极杆质谱法测定克氏原螯虾中二甲戊灵残留[J].*色谱*,2018,36(6):552-556.
- [20] GB31656.9-2021水产品中二甲戊灵残留量的测定 液相色谱-串联质谱法[S].
- [21] 尹怡,赵城,余权,等.改良QuEChERS与LC-MS/MS联用测定水产品中13种农药残留[J].*中国食品学报*,2019,19(11):255-260.
- [22] 张凯,秦宇,卞华,等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法检测羊肉中8种抗真菌药[J].*色谱*,2018,36(10):999-1004.
- [23] 周悦榕,李丹妮,吴剑平,等.超高效液相色谱-电喷雾电离-串联质谱法测定猪粪便中6种抗生素残留的基质效应研究[J].*分析测试学报*,2017,36(8):1010-1017.