

◆ 残留与环境 ◆

# QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法 测定水稻中噁嗪草酮残留研究

杜功名<sup>1</sup>, 叶 剑<sup>1</sup>, 房兴婷<sup>1</sup>, 张欣欣<sup>1</sup>, 陈刘阳<sup>1</sup>, 查欣欣<sup>1</sup>, 王洪雷<sup>2\*</sup>

(1. 江苏恒生检测有限公司, 南京 210046; 2. 江苏省农药研究所股份有限公司, 南京 210046)

**摘要:** 探究了利用超高效液相色谱-串联质谱检测水稻中噁嗪草酮残留的方法。水稻样品采用QuEChERS法处理后, 经超高效液相色谱柱分离, 基质匹配标准曲线外标法定量。结果表明: 方法线性相关系数 $>0.999$ ; 在添加水平 $0.002\sim 1.0\text{ mg/kg}$ 时, 噁嗪草酮的回收率为 $81\%\sim 95\%$ , 相对标准偏差为 $1.1\%\sim 9.8\%$ , 在水稻样品中的定量限为 $0.002\text{ mg/kg}$ 。方法线性关系良好, 操作简单, 准确高效, 适用于水稻样品中噁嗪草酮农药残留的快速筛查和定量检测。

**关键词:** 噁嗪草酮; 水稻; QuEChERS; 超高效液相色谱-串联质谱; 残留检测

中图分类号: TQ450.2<sup>+</sup>63 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2024.04.012

## Determination of oxaziclomefone residues in rices by QuEChERS-UPLC-MS/MS

DU Gongming<sup>1</sup>, YE Jian<sup>1</sup>, FANG Xingting<sup>1</sup>, ZHANG Xinxin<sup>1</sup>, CHEN Liuyang<sup>1</sup>, ZHA Xinxin<sup>1</sup>, WANG Honglei<sup>2\*</sup>

(1. Jiangsu EverTest Co., Ltd., Nanjing 210046, China; 2. Jiangsu Pesticide Research Institute Co., Ltd., Nanjing 210046, China)

**Abstract:** A method for the determination of oxaziclomefone residues in rices was developed by UPLC-MS/MS. The analytes were purified by QuEChERS, and quantified by an external standard method. The results indicated that the correlation coefficients of the method were more than 0.999. The recoveries of oxaziclomefone were 81%-95% at the adding level of 0.002-1.0 mg/kg, the relative standard deviations ranged from 1.1% to 9.8%, and the limit of quantitation in rices was 0.002 mg/kg. The method was suitable for rapid screening and quantitative analysis of oxaziclomefone in rices with convenient, high precision and efficient.

**Key words:** oxaziclomefone; rice; QuEChERS; UPLC-MS/MS; residue detection

噁嗪草酮(oxaziclomefone)是一种内吸传导型有机杂环类除草剂, 主要用于防治水稻秧田、水稻移栽田和直播水稻田一年生杂草<sup>[1]</sup>。随着噁嗪草酮使用范围的扩大及用量的增加, 其在水稻样品中的残留检测越来越受到关注。噁嗪草酮的常量和痕量检测方法有高效液相色谱法<sup>[2-3]</sup>、气相色谱法<sup>[4]</sup>和液相色谱-串联质谱法<sup>[5]</sup>。高效液相色谱法保留时间较长, 不利于样品的快速检测; 气相色谱法由于噁嗪草酮沸点高, 难以气化, 前处理繁琐; 所报道的液相色谱-串联质谱法目前只用于原药的检测, 且质谱为

单四极杆, 噪音干扰大, 检出限高, 不利于残留样品的微量检测。目前尚无涉及水稻中噁嗪草酮残留检测方法报道。笔者建立了高效液相色谱-串联质谱法测定水稻(糙米、稻壳、秸秆)中噁嗪草酮残留量。方法简便高效, 灵敏度高, 适合水稻样品中噁嗪草酮残留量的检测。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 仪器与试剂

液相色谱-串联质谱仪 SHIMADZU LCMS-

收稿日期: 2024-01-17

作者简介: 杜功名(1992—), 男, 安徽淮南人, 助理工程师, 主要从事农产品残留样品分析检测研究。E-mail: 1165404506@qq.com

共同第一作者: 叶剑(1980—), 男, 南京人, 博士, 高级工程师, 主要从事动植物残留代谢研究。E-mail: 3126822606@qq.com

通信作者: 王洪雷(1963—), 男, 辽宁丹东人, 研究员级高级工程师, 主要从事分析化学、制剂加工研究。E-mail: wanghonglei@lucaschem.com

8045、色谱柱Shim-pack XR-ODS III C<sub>18</sub> (2.1 mm × 50 mm, 2.0 μm), 日本岛津制作所; 天平JM-B3003, 诸暨市超泽衡器设备有限公司; 天平AL204, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; 涡旋仪VORTEX MS3, 莱普特科学仪器(北京)有限公司; 离心机H/T 16MM, 湖南赫西仪器设备有限公司; 刀式研磨仪AM600, 蚂蚁源科学仪器有限公司; 超声波清洗器KQ-600B, 昆山市超声仪器有限公司; 水浴恒温振荡器SHA-CA, 上海江星仪器有限公司; 纯水仪(30 L), 默克化工技术(上海)有限公司。

甲醇(色谱纯)、乙腈(色谱纯), 美国TEDIA公司; 氯化钠(分析纯)、无水硫酸镁(分析纯), 上海麦克林生化科技有限公司; *N*-丙基亚乙基二胺(PSA, 分析纯), 上海安谱实验科技股份有限公司; 丙酮(分析纯), 南京化学试剂股份有限公司; 甲酸(分析纯), 国药集团化学试剂有限公司。

噁嗪草酮标准品(质量分数98.8%), 上海洲锐生物科技有限公司。

水稻品种: 中组143。

## 1.2 试验样品前处理

样品制备: 稻谷样品用稻谷精米检测机出糙, 分离出糙米和稻壳; 将糙米和稻壳分别粉碎后, 备用。水稻秸秆样品用不锈钢刀具切成长1 cm以下的碎块, 在不锈钢盆中充分混匀, 备用。

样品提取: 分别准确称取5.0 g水稻糙米样品(水稻稻壳和秸秆为2.5 g)于50 mL离心管中, 准确加入25 mL乙腈, 振荡提取30 min, 再加入4.0 g氯化钠涡旋1 min, 5 000 r/min离心5 min, 静置10 min, 待净化。

样品净化: 取1.0 mL上清液至内含无水MgSO<sub>4</sub> (100 mg)、PSA (100 mg) 的1.5 mL塑料离心管中, 高速涡旋30 s, 12 000 r/min离心5 min, 取上清液过0.22 μm有机滤膜, 待液相色谱-串联质谱仪检测。

## 1.3 仪器条件

液相色谱: 色谱柱Shim-pack XR-ODS III C<sub>18</sub> (2.1 mm × 50 mm, 2.0 μm); 流速为0.25 mL/min; 流动相为水-甲醇(体积比为10:90); 等度洗脱6 min; 柱温40℃; 进样量0.2 μL。

质谱条件: 离子源类型ESI; 正离子扫描; 接口温度300℃; DL管温度250℃; 加热块温度300℃; 转换打拿极电压10 kV; 碰撞气类型Ar; CID气压力230 kPa; 雾化气类型N<sub>2</sub>; 流量3 L/min; 干燥气流量10 L/min; 加热气流量10 L/min; 检测方式为多反应监测(MRM)。噁嗪草酮的LC-MS/MS参数见表1。

表1 噁嗪草酮LC-MS/MS参数

化合物	保留时间/ min	母离子 ( <i>m/z</i> )	子离子 ( <i>m/z</i> )	碰撞能量/ V
噁嗪草酮	4.45	376.05	190.05*	-19
			161.00	-35

注: \*为定量离子。

## 1.4 标样溶液配制

标样储备溶液: 用丙酮溶解噁嗪草酮标准品, 配制成质量浓度1 000 mg/L的标样储备溶液, 于4~8℃条件下避光保存。

标样溶液: 上述标样储备溶液经乙腈逐级稀释, 配制成质量浓度100 mg/L、10 mg/L、1 mg/L和0.1 mg/L的噁嗪草酮标样溶液, 用于加标回收试验和标样工作溶液配制。

标样工作溶液(基质匹配)的配制: 水稻糙米、稻壳、秸秆基质的空白样品按照1.2进行前处理, 分别得到水稻糙米、稻壳、秸秆的基质空白溶液。以基质空白溶液为溶剂, 配制质量浓度0.000 1、0.000 5、0.001、0.005、0.01、0.05、0.2 mg/L系列噁嗪草酮标样工作溶液。

## 1.5 加标回收试验

分别称取水稻糙米、稻壳、秸秆空白样品(糙米5.0 g, 稻壳2.5 g, 秸秆2.5 g)置于50 mL离心管中, 添加不同体积噁嗪草酮标样溶液于各水稻空白样品中, 静置30 min, 按照1.2和1.3的提取、净化步骤和仪器条件进行分析检测, 以平均回收率(%)评价准确度, 以相对标准偏差(RSD)评价精密性。

## 2 结果与分析

### 2.1 仪器条件的选择和优化

以ESI离子源正、负扫描模式对噁嗪草酮进行母离子扫描(Q3 SCAN), 比较其信号强度。结果表明: 噁嗪草酮更适合于ESI<sup>+</sup>模式扫描, 其准分子离子峰[M+H]<sup>+</sup>的*m/z*为376.05<sup>[6-7]</sup>。进一步优化母离子、子离子、碰撞能量(CE值)等参数, 噁嗪草酮产物离子扫描质谱图见图1。综合考虑, 选择信噪比(S/N)和质核比(*m/z*)响应大的2个离子作为特征离子, 以信噪比最大、离子响应最高为定量离子, 其他为定性离子。故噁嗪草酮特征离子对分别为*m/z* 376.05 > 190.05和*m/z* 376.05 > 161.00, 其中*m/z* 376.05 > 190.05作为定量离子对。

本试验选择流动相时, 水相考察了超纯水、0.1%甲酸水溶液、2 mmol/L乙酸铵水溶液和0.1%甲酸(含2 mmol/L乙酸铵)水溶液, 有机相考察了甲醇

和乙腈。试验对比发现,以水+甲醇为流动相时,噁嗪草酮的离子化效率最高(见图2)。

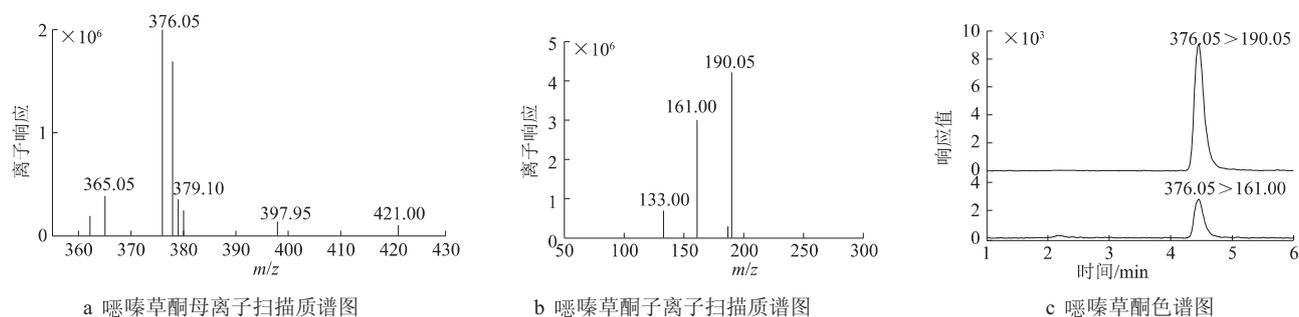


图1 扫描质谱及色谱图

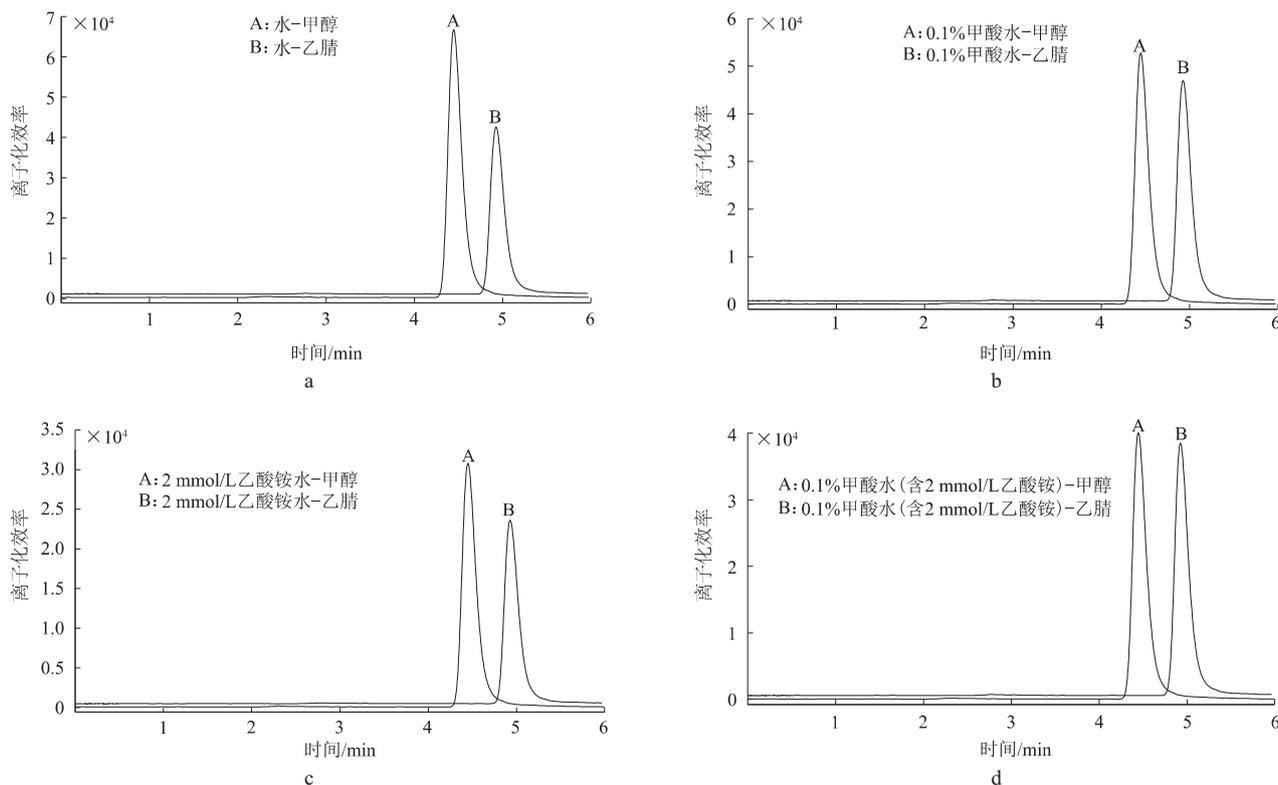


图2 不同流动相对噁嗪草酮分离效果和响应的影响

进一步确定水、甲醇的体积比,结果如图3所示。

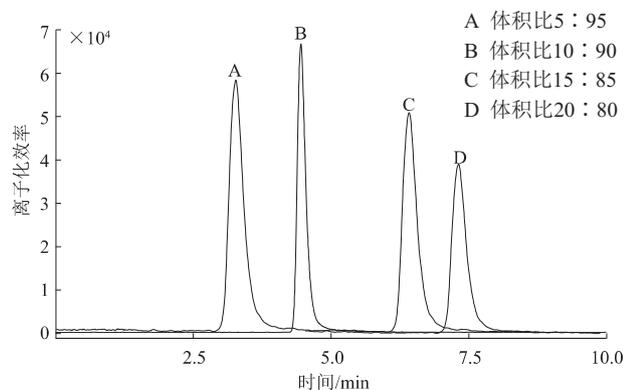


图3 水-甲醇的体积比对噁嗪草酮分离效果和响应的影响

当水-甲醇的体积比为5:95时,噁嗪草酮保留时间最短;当水-甲醇的体积比为10:90时,噁嗪草酮离子化效率最高,且保留时间较短;当水-甲醇的体积比为20:80时,噁嗪草酮离子化效率最低,且保留时间较长。最终选择水-甲醇(体积比10:90)为流动相进行等度洗脱。

## 2.2 提取条件的选择

选择乙腈、0.1%甲酸乙腈溶液、甲醇、乙酸乙酯、正己烷为提取剂,对水稻糙米、稻壳、秸秆各进行5组重复提取试验。提取结果(见图4)表明,以甲醇、乙酸乙酯和正己烷作为提取剂时,水稻糙米、稻壳、秸秆上的平均回收率均<70%(检测结果在50%~

65%之间),不符合添加回收试验的要求<sup>[8]</sup>;用乙腈、0.1%甲酸乙腈溶液为提取剂时,水稻糙米、稻壳、秸秆上的平均回收率均>80%(检测结果在85%~96%之间),符合添加回收试验的要求<sup>[8]</sup>。

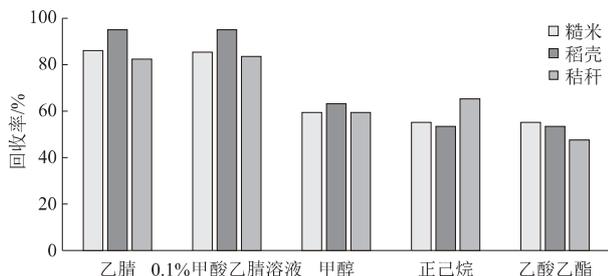


图 4 不同提取剂对水稻中噁嗪草酮提取率的影响

进一步进行乙腈、0.1%甲酸乙腈溶液对比试验,二者基质干扰基本相同,但以乙腈为提取剂时,噁嗪草酮ESI源的离子化效率更高。综合考虑,以乙腈作为水稻样品的提取溶剂。

### 2.3 净化剂的选择

采用QuEChERS方法净化样品时,常用HC-C<sub>18</sub>(十八烷基硅烷)去除脂肪类非极性物质,GCB(石墨化炭黑)去除类胡萝卜素、叶绿素、类甾体等植物

色素,PSA(N-丙基亚乙基二胺)有效去除有机酸、糖类、脂肪酸和一些极性色素<sup>[9]</sup>。由于水稻秸秆基质相对复杂,故以水稻秸秆作为分析样品,比较了HC-C<sub>18</sub>、GCB、PSA、无水MgSO<sub>4</sub>等4种吸附剂对样品的净化效果。结果表明:GCB对噁嗪草酮有吸附作用,但其回收率<30%;其余3种净化剂HC-C<sub>18</sub>、PSA、无水MgSO<sub>4</sub>对噁嗪草酮的回收率均>80%,满足检测要求。通过对比不同净化剂对噁嗪草酮的基质效应,结果发现,用无水MgSO<sub>4</sub>和PSA净化后,提取液清澈度较高,且基质效应的干扰降低,故选择无水MgSO<sub>4</sub>、PSA净化水稻样品。

进一步优化无水MgSO<sub>4</sub>、PSA的用量比。以目标物的基质效应和回收率作为评价标准,将无水MgSO<sub>4</sub>、PSA的用量分别设为50、50 mg,100、100 mg,150、150 mg和200、200 mg。结果发现:当2种净化剂的用量均为100、150、200 mg时,噁嗪草酮的基质效应最低,回收率最高,且提取液透明度最高。故最终选择无水MgSO<sub>4</sub>(100 mg)、PSA(100 mg)为净化剂。水稻秸秆空白溶液中加标样品色谱图和噁嗪草酮溶剂标样溶液的色谱图见图5。

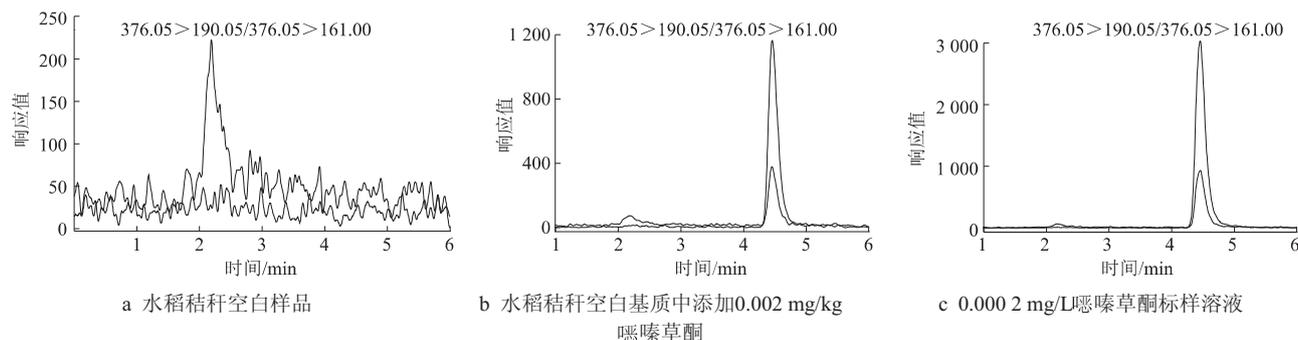


图 5 样品的色谱图

### 2.4 线性范围、基质效应、检出限和定量限

采用相对响应值法,根据公式(1)评定噁嗪草酮的基质效应ME(%)。

$$ME\% = \frac{A_m}{A_c} \times 100 \quad (1)$$

式中:A<sub>m</sub>表示空白基质中标准品的响应值,A<sub>c</sub>表示纯溶剂中标准品的响应值。

若基质效应(ME)为80%~120%,可忽略基质效应干扰;若ME为50%~80%或120%~150%,则有基质抑制效应或基质增强效应<sup>[10-13]</sup>。

由表2可知,水稻样品基质对噁嗪草酮均有基质抑制效应,其水稻糙米、稻壳、秸秆基质效应(ME)分别为60%、52%、34%。因此,水稻样品的基质干扰较

强,需用空白基质溶液标准曲线来排除样品基质的干扰。按照1.2中方法处理空白样品,用空白基质溶液配制质量浓度为0.000 1、0.000 5、0.001、0.005、0.01、0.05、0.2 mg/L系列噁嗪草酮标样工作溶液。以峰面积(y)对农药的质量浓度(x)进行线性回归。在质量浓度0.000 1~0.2 mg/L时,溶剂和水稻糙米、稻壳、秸秆基质中的噁嗪草酮与其仪器响应呈良好线性关系,相关系数为0.999 933 9~0.999 964 2,符合相关系数大于或等于0.99的要求<sup>[8]</sup>。噁嗪草酮的保留时间、线性范围、基质效应、线性方程、相关系数见表2。在水稻(糙米、稻壳、秸秆)样品中,噁嗪草酮的检出限(LOD)为0.000 1 mg/kg,定量限(LOQ)为0.002 mg/kg。

表2 噁嗪草酮保留时间、线性范围、基质效应和线性关系

化合物	保留时间/min	线性范围/(mg/L)	基质	基质效应/%	标准曲线	相关系数
噁嗪草酮	4.45	0.000 1~0.200 0	溶剂		$y=53\ 029\ 500x+1\ 636.87$	0.999 940 9
			糙米	60	$y=31\ 888\ 500x+1\ 059.57$	0.999 933 9
			稻壳	52	$y=27\ 545\ 100x+682.822$	0.999 962 0
			秸秆	34	$y=18\ 015\ 100x-157.624$	0.999 964 2

## 2.5 方法的准确度和精密度

在水稻糙米、稻壳、秸秆中进行4个水平的添加回收率试验,每个处理重复5次。噁嗪草酮在水稻糙米、稻壳、秸秆中的添加回收率试验结果见表3。结果表明,噁嗪草酮在水稻糙米、稻壳、秸秆中的平均回收率为81%~95%,相对标准偏差为1.1%~9.8%,符合农药残留检测的要求<sup>[8]</sup>。

表3 噁嗪草酮的加标回收率和相对标准偏差

基质	添加水平/(mg/kg)	平均回收率/%	RSD/%
水稻糙米	0.002	95	3.7
	0.020	93	2.9
	0.200	89	2.5
	1.000	81	2.0
水稻稻壳	0.002	93	8.2
	0.020	93	2.9
	0.200	89	2.5
	1.000	85	1.9
水稻秸秆	0.002	93	9.8
	0.020	83	3.3
	0.200	82	3.3
	1.000	81	1.1

## 3 结论

本研究建立了采用超高效液相色谱-串联质谱测定水稻中噁嗪草酮残留量的分析方法。水稻(糙米、稻壳、秸秆)样品经乙腈提取,无水硫酸镁和PSA净化,UPLC-MS/MS测定。噁嗪草酮在水稻中的平均回收率为81%~95%,相对标准偏差为1.1%~9.8%。本方法操作简单方便、高效准确,适用于水稻中噁嗪草酮的残留检测。

## 参考文献

- [1] 张秀兰. 高效液相色谱法测定10%五氟磺草胺·噁嗪草酮可分散油悬浮剂[J]. 现代农药, 2018, 17(3): 36-37.
- [2] 姜宜飞. 噁嗪草酮高效液相色谱分析方法研究[J]. 农药科学与管理, 2006, 27(6): 6-8.
- [3] 谭头云, 杨洪达, 许来威, 等. 30%噁嗪草酮悬浮剂高效液相色谱分析[J]. 农药, 2014, 53(7): 492-493; 501.
- [4] LIANG H, LI L, JI R, et al. Dissipation of oxaziclomefone and residue analysis in rice, soil and water under field conditions [J]. Bulletin Environmental Contamination and Toxicology, 2011, 86 (1): 28-32.
- [5] 石先罗, 卞传飞, 董泽民, 等. 10%噁嗪草酮悬浮剂高效液相色谱串联质谱分析[J]. 应用化工, 2021, 50(11): 3210-3213.
- [6] 张月, 贾浩然, 李卫, 等. 水稻田环境及水稻中双唑草腈残留分析方法[J]. 江西农业大学学报, 2019, 41(4): 691-698.
- [7] 贾浩然, 张月, 李卫, 等. 噁草醚在水稻及其环境中的残留 [J]. 农药学报, 2019, 21(2): 250-254.
- [8] 中华人民共和国农业农村部. 农作物中农药残留试验准则: NY/T 788—2018[S]. 北京: 中国农业出版社, 2018.
- [9] 杜功名, 查欣欣, 吴甜甜, 等. QuPPE-超高效液相色谱-串联质谱法测定葡萄中28-表高芸苔素内酯残留量[J]. 现代农药, 2021, 20 (6): 44-46.
- [10] 粟有志, 李芳, 于晶晶, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定植物源食品中氯噻菌酯和丙炔恶草酮残留[J]. 色谱, 2016, 34(6): 577-582.
- [11] 粟有志, 冯峰, 刘翠平, 等. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法测定植物源食品中氟噻草胺和乙酰甲草胺残留[J]. 分析实验室, 2017, 36(1): 81-86.
- [12] 周均, 粟有志, 李芳, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定植物源性食品中噁嗪草酮和炔草隆残留[J]. 分析科学学报, 2017, 33(4): 535-540.
- [13] 粟有志, 李芳, 赵光跃, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定植物源食品中环噻草酮残留[J]. 分析化学, 2017, 45(1): 118-123.

(编辑: 顾玲玲)

## 富美实二氯异噁草酮及其复配产品在印度登记

近日,富美实二氯异噁草酮(Isoflex®)及基于该有效成分的除草剂产品Ambriva®获得印度登记。Ambriva®为二氯异噁草酮和噁嗪草酮复配产品,登记用于小麦。二氯异噁草酮被国际除草剂抗性行动委员会(HRAC)归入第13组,为脱氧-D-木酮糖磷酸合成酶抑制剂。Ambriva®将为印度小麦种植者提供一种新的、有效的杂草防除工具,特别是在印度恒河平原的西北地区,那里的细藨草(*Phalaris minor*)对小麦产量构成重大威胁。研究表明,Ambriva®对细藨草具有长效作用,并对萌发后杂草具有早期防除活性。

(来源:富美实、世界农化网等)