分散固相萃取技术结合超高效液相色谱-高分辨质谱法测定蜂蜜中三嗪类农药残留

何丽君[1*]，陈豪[1]，翁淑琴[1]，郑婉玉[1]，严国鸿[1]，胡敏[2]，李德森[3]
（1. 福建中医药大学 附属人民医院，福州 350004；
2. 福建省食品药品质量检验研究院，福州 350003；3. 福建中医药大学，福州 350122）

［摘要］ **目的**：采用分散固相萃取技术（DSPE），建立蜂蜜中 21 种三嗪类农药残留的同时测定分析方法。**方法**：用 15% 氯化钠水溶液溶解蜂蜜后，以 1% 甲酸乙腈进行盐析提取，提取液经 DSPE 净化后，采用超高效液相色谱-高分辨质谱（UHPLC-HRMS）进行外标法定量检测。**结果**：21 种三嗪类农药在各自浓度范围内具有较好的线性相关系数（$r > 0.999$）。目标化合物在低、中、高 3 个浓度下的平均回收率为 73.9% ~110.4%（RSD 1.5% ~9.6%），定量限（LOQ）为 1 ~10 $\mu g \cdot kg^{-1}$。**结论**：该方法灵敏度高、准确性好，适合蜂蜜样品中 21 种三嗪类农药的快速准确定量分析。

［关键词］ 蜂蜜；三嗪类农药；分散固相萃取；超高效液相色谱-高分辨质谱
［中图分类号］ R284.1 ［文献标识码］ A ［文章编号］ 1005-9903(2016)22-0071-06
［doi］ 10.13422/j.cnki.syfjx.2016220071

Simultaneous Determination of Triazine Pesticides in Honey by Using UHPLC-HRMS Combined with DSPE

HE Li-jun[1*], CHEN Hao[1], WENG Shu-qin[1], ZHENG Wan-yu[1],
YAN Guo-hong[1], HU Min[2], LI De-sen[3]
(1. *People's Hospital Affiliated to Fujian University of Traditional Chinese Medicine (TCM)*, *Fuzhou* 350004, *China*; 2. *Fujian Institute for Food and Drug Quality Control*, *Fuzhou* 350003, *China*; 3. *Fujian University of TCM*, *Fuzhou* 350122, *China*)

［**Abstract**］ **Objective**: To develop a method for the simultaneous determination of 21 triazine pesticides in honey by using dispersive solid phase extraction (DSPE). **Method**: Honey samples were dissolved in 15% NaCl solution and extracted with 1% formic acid in acetonitrile by salting out method. The extracts were purified by DSPE procedure, and the quantitative analysis was operated by ultra high performance liquid chromatography - high resolution mass spectrometry (UHPLC-HRMS). **Result**: 21 traizine pesticides showed good linearity within their respective concentration range ($r > 0.999$). The average recovery rates were 73.9%-110.4% (RSD 1.5%-9.6%) under low, middle and high concentrations, and the LOQs were from 1 to 10 $\mu g \cdot kg^{-1}$. **Conclusion**: The proposed method was sensitive and accurate, which was suitable for the rapid simultaneous determination of 21 triazine pesticide residues in honey.

［**Key words**］ honey; triazine pesticides; dispersive solid phase extraction; UHPLC-HRMS

蜂蜜作为一种纯天然营养食品，在日常生活中具有广泛的应用价值，而在中成药制剂中，蜂蜜也经常被作为一种天然黏合剂与药材细粉或提取物混合制成蜜丸内服使用。但是近几年国内外蜂蜜产品合

［收稿日期］ 20160429(002)
［基金项目］ 福建省科技厅社发处重点项目(2014Y0060)；全国中药特色技术传承人才培训项目(J20164811007)
［通讯作者］ * 何丽君，硕士，副主任中药师，从事临床方剂与中药分析研究，Tel:0591-83947134，E-mail:helj0909@163.com

格率较低,其中一个原因是农药(尤其是除草剂农药)的广泛使用[1-2],导致环境植被中存在农药的暴露情况,而蜜蜂通过采蜜间接导致蜂蜜产品的农残超标。当前中药及其中成药制剂质量安全备受重视的形势下,对于蜜丸剂型所使用的蜂蜜原料农药残留问题也日趋关注[3]。三嗪类农药由于其具有高度除草活性及杀草广谱性等特点,如莠去津和西玛津,被作为一类常用除草剂在世界范围内广泛使用。大部分三嗪类农药具有致癌和内分泌干扰等副作用[4],因此,对其进行检测和监测管理具有重要的健康指导意义。考虑到蜂蜜产品中三嗪类农药的低浓度水平,建立一套高灵敏度、可靠、快捷的检测分析方法至关重要。

目前,气相色谱-质谱法(GC-MS)[5]和高效液相色谱-质谱法(HPLC-MS)[6-9]是三嗪类农药残留的常用检测方法。同时,随着样品基质的复杂性,在多组分残留分析中,高分辨质谱(HRMS)技术由于依据其精准的质量数,大大降低了出现假阳性结果的概率,并简化了三重四级杆仪器繁琐的条件优化,而得到更为广泛的应用。蜂蜜样品的农药残留痕量检测分析中,液液萃取(LLE)[10],固相萃取(SPE)[11]和分散固相萃取(DSPE)[12]是蜂蜜样品较为常用的样品前处理方法技术。在这些技术中,LLE 法存在效率低,过程繁琐,净化效果不佳等缺点;SPE 法虽具有很好的富集净化能力,但成本高,相对耗时;而 DSPE 法则简单便捷、成本低,更适合作为蜂蜜样品中农药残留的前处理分析方法。当前,蜂蜜样品中三嗪类农药的检测主要是针对其中的几个主要成分开展[9],尚未见蜂蜜中三嗪类多组分的残留分同时析检测。本研究基于 DSPE 前处理技术,结合 UHPLC-HRMS 建立了蜂蜜中 21 种三嗪类农药的痕量残留检测分析方法。

1 材料

Q Exactive 型超高效液相色谱-四级杆-静电场轨道阱高分辨质谱仪(美国 Thermo Fisher)。甲醇和乙腈色谱纯(美国 Fisher 公司),氯化钠和无水硫酸钠等其他试剂均为分析纯,购自国药试剂有限公司,甲酸(HPLC 级,美国 Tedia 公司);去异丙基莠去津(批号 C10330503),2-羟基莠去津(批号 C10330501),苯嗪草酮(批号 C14940000),西玛通(批号 C16940000),去乙基莠去津(批号 C10330502),莠去通(批号 C10320000),氰草津(批号 C11790000),脱乙基另丁津(批号 C16920500),嗪草酮(批号 C15200000),环丙腈津(批号 C17900000),西玛津(批号 C16950000),环嗪酮(批号 C14200000),西草净(批号 C16970000),乙嗪草酮(批号 C14430000),莠去津(批号 C10330000),莠灭净(批号 C10150000),格草净(批号 C15050000),另丁津(批号 C16920000),扑灭津(批号 C16440000),特丁津(批号 C17300000),异丙净(批号 C12930000),上述对照品均购于德国 DR. E 公司,纯度均 >96.5%;空白蜂蜜样品为慈生堂蜂蜜(秦皇岛康正食品工业有限公司,批号 20150306),经分析确定其不含有痕量目标化合物;其他蜂蜜样品购于当地各大超市,样品信息见表 1。C_{18} 和 PSA 粉末均购自天津 Agela 公司。实验用水为超纯水。

2 方法与结果

2.1 三嗪类对照溶液的制备 分别精密称取 21 种三嗪类对照品适量,用甲醇溶解后定容于 10 mL 量瓶中,配制成 1 000 $mg \cdot L^{-1}$ 的对照品储备溶液,-20 ℃贮存。中间液(10 $mg \cdot L^{-1}$)及各浓度的混合对照品工作溶液均为甲醇逐级稀释对照储备溶液配制得到。

2.2 样品制备 称取蜂蜜样品 1.0 g 于聚丙烯具塞离心管中,用 15% 氯化钠水溶液 2 mL 溶解样品,然后加入 1% 甲酸乙腈溶液 5 mL,涡旋提取 1 min,静置 3 min 后,准确量取上清液 1 mL 置于含 PSA50 mg,C_{18} 粉末 25 mg 和无水硫酸钠 250 mg 的 1.5 mL 离心管中,涡旋混匀 1 min 后,以 4 000 $r \cdot min^{-1}$ 离心 2 min,取上清液 0.5 mL,用水稀释至 1 mL,过 0.22 μm 有机微孔滤膜后,注入仪器分析。

2.3 仪器分析条件

2.3.1 UHPLC 色谱条件 AccucoreaQ C_{18} 色谱柱(2.1 mm × 150 mm,2.6 μm),柱温 40 ℃,流动相 0.1% 甲酸甲醇溶液(A)-0.1% 甲酸水溶液(B),梯度洗脱(0 ~ 4 min,2% ~ 25% A;4 ~ 6.5 min,25% ~ 40% A;6.5 ~ 10.5 min,40% ~ 100% A;10.5 ~ 12 min,100% A;12 ~ 17 min,100% ~ 2% A),进样量 5 μL,流速 0.4 $mL \cdot min^{-1}$。

2.3.2 HRMS 条件 HRMS 采用正离子采集,全扫描模式进行,外标法定量分析,采集范围为 50 ~ 300 Da,分辨率 70 000 FWHM;二级质谱碎片离子作为定性模式,碰撞能 30 eV,分辨率采用 17 500 FWHM,离子源温度 320 ℃,鞘气 5.25 MPa,辅助气 1.75 MPa,毛细管电压为 3.2 kV。

2.4 HRMS 的定性分析 通过空白加标蜂蜜样品(10 $\mu g \cdot kg^{-1}$)验证 21 种三嗪类农药定性分析方法的可靠性。通过目标化合物精确质量的母离子(质量偏差 $\delta < 5$)和 2 个精确质量的碎片离子作为 21

表 1　当地市售的 47 份蜂蜜样品信息

Table 1　Information of 47 honey samples from local market

No.	名称	厂商	批号
1	椴树蜜	福建省神蜂科技开发有限公司	20141016
2	洋槐蜂蜜	桂林周式顺发食品有限公司	20150422
3	紫云英蜂蜜	上海冠生园蜂制品有限公司	20150412
4	椴树蜜	黑龙江省迎春蜂产品股份有限公司	20150411
5	桂圆蜂蜜	桂林智仁食品工业有限公司	20150120
6	野桂花蜂蜜	桂林智仁食品工业有限公司	20150201
7	洋槐蜂蜜	桂林智仁食品工业有限公司	20150701
8	紫云英蜂蜜	桂林智仁食品工业有限公司	20150325
9	洋槐蜂蜜	北京百花蜂业科技发展股份有限公司	20150611
10	慈生堂蜂蜜	秦皇岛康正食品工业有限公司	20150306
11	慈生堂蜂蜜	秦皇岛康正食品工业有限公司	20150319
12	枸杞蜂蜜	桂林智仁食品工业有限公司	20150810
13	荆花蜂蜜	北京百花蜂业科技发展股份有限公司	20150502
14	菊花蜂蜜	江西华茂保健品开发有限公司	20150120
15	槐花飘香	福建新之源生物制品有限公司	20150528
16	枣花蜂蜜	上海蜂之屋生物科技有限公司	20140401
17	益母草蜂蜜	桂林周式顺发食品有限公司	20150128
18	椴树蜂蜜	上海蜂之屋生物科技有限公司	20140601
19	荆花蜂蜜	北京百花蜂业科技发展股份有限公司	20150304
20	枣花成熟蜜	中国山货花卉进出口公司	20150331
21	野桂花蜂蜜	桂林周式顺发食品有限公司	20140829
22	调制荆花蜂蜜膏	北京百花蜂业科技发展股份有限公司	20150128
23	洋槐蜂蜜	农大蜂场福建有限公司	20140601
24	多花蜂蜜	江西华茂保健品开发有限公司	20150206
25	洋槐蜂蜜	桂林周式顺发食品有限公司	20141210
26	慈生堂蜂蜜	秦皇岛康正食品工业有限公司	20150619
27	枣花蜂蜜	北京百花蜂业科技发展股份有限公司	20150603
28	土蜂蜜	平陆县田园蜂业有限公司	20150514
29	蜂蜜	桂林周式顺发食品有限公司	20150418
30	紫云英蜂蜜	桂林周式顺发食品有限公司	20140814
31	金银花蜂蜜	桂林周式顺发食品有限公司	20150421
32	枇杷蜂蜜	桂林智仁食品工业有限公司	20150325
33	枸杞蜂蜜	桂林周式顺发食品有限公司	20150403
34	蜂蜜	江西华茂保健品开发有限公司	20150630
35	枇杷蜂蜜	福建新之源生物制品有限公司	20150503
36	蜂蜜	福建新之源生物制品有限公司	20150403
37	枣花蜂蜜	福建新之源生物制品有限公司	20150503
38	蜂蜜	桂林周式顺发食品有限公司	20150712
39	洋槐蜂蜜	福建新之源生物制品有限公司	20150503
40	龙眼蜂蜜	福建新之源生物制品有限公司	20150503
41	蜂蜜	福建新之源生物制品有限公司	20150306
42	女人蜂蜜	福建新之源生物制品有限公司	20150203
43	枣花蜂蜜	福建新之源生物制品有限公司	20150508
44	枇杷蜂蜜	福建省神蜂科技开发有限公司	20140506
45	益母草蜂蜜	福建省神蜂科技开发有限公司	20140503
46	儿童蜂宝	福建新之源生物制品有限公司	20150129
47	洋槐蜂蜜	福建省神蜂科技开发有限公司	20140502

种三嗪类农药的定性判别依据，见表 2。在无对照品的情况下即可快速完成 21 种三嗪类农药的快速筛查。

2.5　HRMS 的定量分析

2.5.1　线性范围和定量限　按照表 3 中 21 种三嗪类农药的线性范围配制系列混合对照工作溶液，以高分辨质谱全扫描精确质量的母离子作为定量离子，外标法定量。结果显示 21 种三嗪类农药在各自的线性范围内具有较好的线性相关系数（$r > 0.999$）。当样品取样量为 1.0 g 时，按 **2.2** 项下样品制备，分别以 3 倍信噪比和 10 倍信噪比确定为方法的检出限和定量限，结果见表 3。

2.5.2　重复性试验　精确称取空白蜂蜜样品 1.0 g 6 份，添加 20 $\mu g \cdot kg^{-1}$ 的 21 种三嗪类农药混合对照品，按 **2.2** 项和 **2.3** 项下条件操作分析，分别测定 21 种三嗪类农药对照品的峰面积并计算其 RSD。结果显示，21 种三嗪类农药的 RSD 范围为 2.8% ~ 7.3%，表明该方法重复性良好。

2.5.3　准确度和精密度　以加样回收率评价方法的准确度和精密度，通过向空白蜂蜜样品中添加低、中、高 3 种不同浓度水平（LOQ，20，50 $\mu g \cdot kg^{-1}$）的 21 种三嗪类农药混合对照品溶液，按照 **2.2** 项下方法制备，每个浓度水平进行 6 份平行测定分析，其平均回收率和 RSD 结果见表 4。21 种三嗪类农药的 3 个加标水平平均回收率在 73.9% ~ 110.4%，RSD 范围为 1.5% ~ 9.6%，符合样品分析检测要求。

2.6　基质效应　分别用空白蜂蜜样品提取液（按照 **2.2** 项下方法制备）和乙腈-水（1∶1）配制表 3 中

表 2　加标样品(10 μg·kg^{-1})中 21 种三嗪类农药的定性快速筛查信息

Table 2　Qualitative screening results in spiked blank sample (10 μg·kg^{-1})

农药	保留时间/min	精确质量 [M+H]$^+$	δ	精确碎片离子 (m/z)	
				1	2
去异丙基莠去津	6.45	174.054 6	0.4	96.056 0	132.032 2
2-羟基莠去津	6.73	198.135 5	0.5	156.087 6	114.066 3
苯嗪草酮	7.18	203.093 3	1.3	175.097 4	104.049 7
西玛通	7.56	198.135 5	0.4	124.086 8	128.081 7
去乙基莠去津	7.59	188.070 3	1.1	146.022 5	110.046 2
莠去通	8.39	212.151 1	0.3	170.103 2	142.072 1
氰草津	8.43	241.096 8	0.4	214.084 7	174.053 7
脱乙基另丁津	8.44	202.085 9	0.7	146.022 4	110.046 2
嗪草酮	8.59	215.096 8	0.4	187.100 6	114.996 1
乙嗪草酮	8.62	229.112 3	0.5	201.116 4	173.085 2
西玛津	8.71	202.085 9	0.8	124.086 9	132.032 2
环丙腈津	8.78	253.096 8	1.0	226.084 7	186.053 7
西草净	8.86	214.112 6	0.3	124.086 8	144.058 7
环嗪酮	9.28	253.166 5	1.1	171.087 2	85.076 5
莠去津	9.37	216.101 6	0.7	174.053 7	132.032 1
莠灭净	9.51	228.128 3	0.2	186.080 3	138.102 3
格草净	9.53	272.154 5	0.8	198.080 3	240.127 1
另丁津	9.90	230.117 2	1.6	174.053 8	146.022 6
扑灭津	10.04	230.117 2	0.8	188.069 3	146.022 4
特丁津	10.45	230.117 2	1.2	174.053 8	146.022 6
异丙净	10.49	256.159 6	0.9	214.111 5	172.080 4

线性范围浓度的 21 种三嗪类农药混合对照品溶液，绘制标准曲线，分别得到溶剂和基质对照品溶液曲线斜率。以 2 套对照曲线所得到的斜率比值来考察方法的基质效应，其比值落在 1.0 附近则意味着基质效应越弱。结果显示 21 种三嗪类农药的基质效应比值在 0.87 ~ 1.09，说明蜂蜜中 21 种三嗪类农药通过本方法进行样品制备检测分析所获得的基质效应较弱，因而采用溶剂对照溶液曲线进行外标法定量。

2.7　样品测定　采用所建立的定性和定量分析方法对当地市售的 47 份蜂蜜样品进行 21 种三嗪类农药的快速分析，结果在 47 份蜂蜜样品中均未检测到上述农药残留。

3　讨论

3.1　提取溶剂的选择　由于蜂蜜含糖量较高，一般较为黏稠，且部分三嗪类农药的极性特点，因此考虑加入 15% 氯化钠水溶液溶解蜂蜜，并通过氯化钠盐析提高极性三嗪类农药的提取效率。另外，三嗪类农药的弱碱性特点，加入 1% 的甲酸有助于目标物的提取，因此本实验先用 15% 氯化钠水溶液溶解蜂蜜样品，而后用 1% 甲酸乙腈溶液提取。

3.2　DSPE 条件优化　为了准确定量三嗪类农药，样品制备中有必要去除蜂蜜中的糖类等干扰性成分，从而降低样品的基质效应影响。本实验在提取中采用氯化钠-乙腈盐析虽去除了大部分强极性成分(如糖、氨基酸等)，但仍还有部分此类成分，因此进一步以PSA和C_{18}粉末进行吸附净化，去除蜂蜜

表 3　21 种三嗪类农药的线性方程、检测限和定量限

Table 3　LODs, LOQs and linear for mulations of 21 triazine pesticides

农药	线性方程	相关系数	线性范围/μg·L	定量离子 [M+H]$^+$	检测限 LOD /μg·kg^{-1}	定量限 LOQ /μg·kg^{-1}
去异丙基莠去津	$Y = 174\ 163X - 43\ 715.7$	0.999 3	1 ~ 50	174.054 6	3	10
2-羟基莠去津	$Y = 356\ 561X - 360\ 412.3$	0.999 1	1 ~ 50	198.135 5	3	10
苯嗪草酮	$Y = 982\ 365X + 34\ 689.3$	0.999 8	1 ~ 50	203.093 3	3	10
西玛通	$Y = 414\ 318X + 34\ 834.4$	0.999 6	0.2 ~ 20	198.135 5	1	2
去乙基莠去津	$Y = 774\ 973X - 80\ 863.4$	0.999 2	0.5 ~ 50	188.070 3	2	5
莠去通	$Y = 3\ 183\ 420X + 110\ 084$	0.999 8	0.5 ~ 50	212.151 1	2	5
氰草津	$Y = 549\ 687X + 35\ 401.9$	0.999 7	0.5 ~ 50	241.096 8	2	5
脱乙基另丁津	$Y = 487\ 331X - 18\ 676.3$	0.999 1	0.5 ~ 50	202.085 9	2	5
嗪草酮	$Y = 1\ 195\ 890X + 39\ 658.8$	0.999 5	0.5 ~ 50	215.096 8	2	5
环丙腈津	$Y = 403\ 093X + 29\ 717.3$	0.999 9	0.5 ~ 50	229.112 3	2	5

续表 3

农药	线性方程	相关系数	线性范围 /μg·L	定量离子 $[M+H]^+$	检测限 LOD /μg·kg^{-1}	定量限 LOQ /μg·kg^{-1}
西玛津	$Y=845\ 982X+57\ 871.3$	0.999 4	0.5 ~ 50	202.085 9	2	5
环嗪酮	$Y=1\ 585\ 840X+29\ 254.3$	0.999 0	0.2 ~ 20	253.096 8	1	2
西草净	$Y=6\ 480\ 520X+93\ 790.9$	0.999 5	0.5 ~ 50	214.112 6	2	5
乙嗪草酮	$Y=2\ 120\ 940X-28\ 012.8$	0.999 1	0.2 ~ 20	253.166 5	1	2
莠去津	$Y=733\ 319X+10\ 773.6$	0.999 4	0.5 ~ 50	216.101 6	2	5
莠灭净	$Y=3\ 277\ 250X+23\ 908.3$	0.999 9	0.2 ~ 20	228.128 3	1	2
格草净	$Y=4\ 692\ 540X+39\ 942.8$	0.999 1	0.1 ~ 10	272.154 5	0.5	1
另丁津	$Y=863\ 424X+31\ 863.9$	0.999 9	0.5 ~ 50	230.117 2	2	5
扑灭津	$Y=927\ 584X+56\ 397.8$	0.999 7	0.5 ~ 50	230.117 2	2	5
特丁津	$Y=1\ 418\ 750X+37\ 881.2$	0.999 9	0.5 ~ 50	230.117 2	2	5
异丙净	$Y=4\ 185\ 810X+48\ 281.8$	0.999 7	0.2 ~ 20	256.159 6	1	2

表 4　空白样品加样回收试验

Table 4　Recovery experiment by spiked blank samples　%

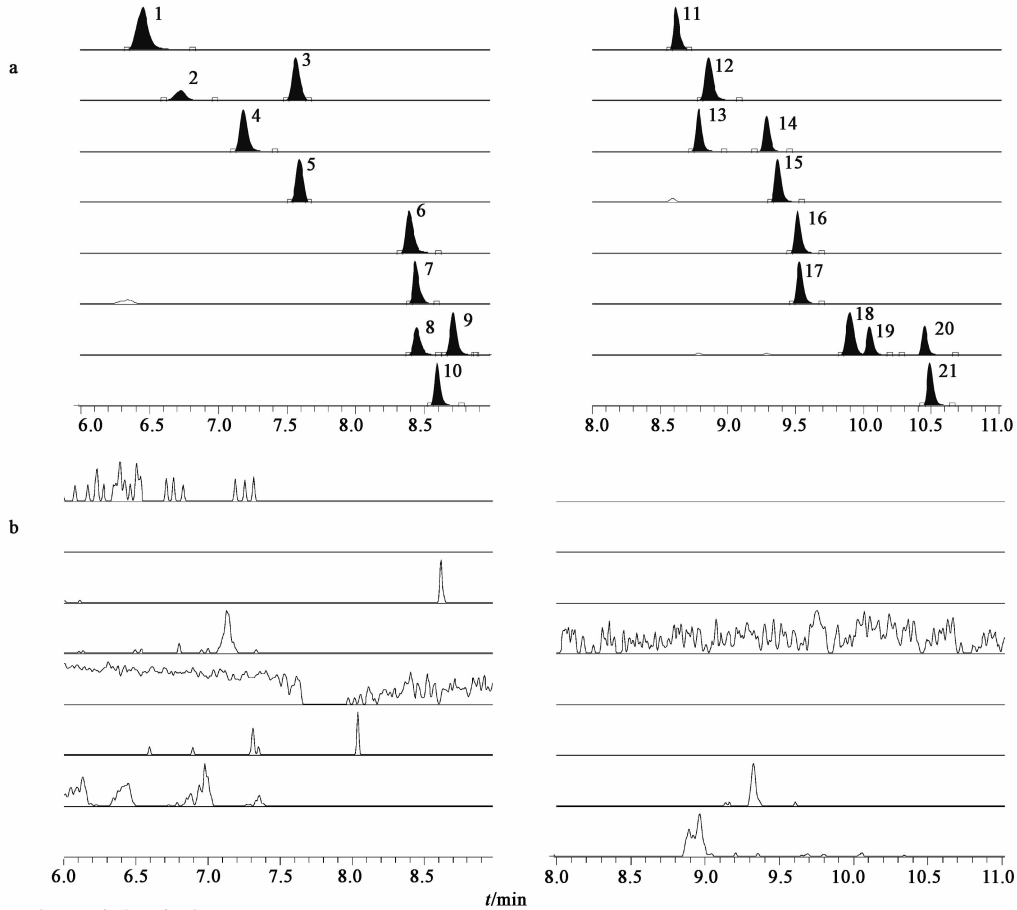
农药	LOQ 水平[1)]		20 μg·kg^{-1}		50 μg·kg^{-1}	
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
去异丙基莠去津	74.3	4.9	79.2	2.8	87.5	5.3
2-羟基莠去津	77.9	6.7	82.5	5.9	88.8	7.0
苯嗪草酮	86.3	8.3	96.7	4.7	107.7	2.3
西玛通	81.2	5.8	99.8	5.5	110.4	2.7
去乙基莠去津	73.9	3.7	94.4	4.8	96.9	5.4
莠去通	92.3	6.7	103.4	4.9	105.1	3.4
氰草津	90.5	2.3	96.4	4.4	96.9	2.7
脱乙基另丁津	81.5	6.7	93.9	5.9	101.9	3.1
嗪草酮	85.4	3.9	96.7	4.1	102.4	2.4
环丙腈津	78.5	4.5	88.9	3.4	93.7	4.0
西玛津	84.3	4.9	96.1	6.7	106.6	1.9
环嗪酮	92.9	5.5	98.5	5.9	108.1	3.4
西草净	77.3	3.8	86.2	3.4	93.3	2.1
乙嗪草酮	88.3	4.1	93.1	2.9	96.3	1.5
莠去津	79.1	5.3	90.7	5.1	103.2	4.9
莠灭净	90.5	5.8	104.2	3.9	96.2	4.2
格草净	95.1	2.8	107.3	4.0	103.8	5.7
另丁津	82.5	6.2	89.9	3.3	90.5	4.2
扑灭津	86.6	4.4	96.8	5.3	93.7	3.1
特丁津	81.1	8.9	87.3	7.3	97.6	4.7
异丙净	79.0	9.6	85.1	4.9	96.8	4.9

注：[1)] 各个农药的 LOQ 浓度水平见表 3。

提取过程中未除净的糖类和酚酸类物质。为获得最佳净化效果，本实验考察了 DSPE 净化填料 PSA (25 ~ 100 mg) 和 C_{18} (25 ~ 100 mg) 的用量。结果表明当使用 50 mg 的 PSA 和 25 mg 的 C_{18} 粉末即可获得较优的净化效果。

3.3　色谱质谱条件的选择与优化　本实验以 Accucorea Q C_{18} 色谱柱作为 21 种三嗪类农药的色谱分析，比较和考察乙腈-水、甲醇-水、含 0.1% 甲酸的乙腈-水体系以及含 0.1% 甲酸的甲醇-水体系，在梯度洗脱程序下获得最佳的色谱分离效果和最优的质谱离子化效率。结果表明在正离子采集模式下，三嗪类农药在含 0.1% 甲酸的甲醇-水体系中具有更好的色谱峰形及质谱离子化效率，见图 1。此外，对于质谱条件，本实验采用高分辨质谱技术的全扫描模式，其仅需通过目标分析物的精确母离子质量数进行定量，而无需像三重四级杆质谱进行繁琐的质谱离子对条件的优化。

本研究采用 DSPE 技术，通过对 DSPE 条件的优化，结合 UHPLC-HRMS 技术，建立了蜂蜜样品中 21 种三嗪类农药的同时快速定量分析方法。采用 DSPE 技术对蜂蜜样品进行净化，能够降低样品基质效应的影响。通过 UHPLC-HRMS 的全扫描模式下的精确质量母离子作为定量离子，简化了三重四级杆质谱离子对参数条件的优化，更为适合样品中目标化合物的快速筛查。经实际样品检测确证，该方法简单、快速、灵敏、准确，适合于蜂蜜中 21 种三嗪类农药的同时快速定量分析。



1. 去异丙基莠去津;2. 2-羟基莠去津;3. 西玛通;4. 苯嗪草酮;5. 去乙基莠去津;6. 莠去通;7. 氰草津;8. 脱乙基另丁津;9. 嗪草酮;10. 环丙腈津;11. 西玛津;12. 环嗪酮;13. 西草净;14. 乙嗪草酮;15. 莠去津;16. 莠灭净;17. 格草净;18. 另丁津;19. 扑灭津;20. 特丁津;21. 异丙净

图 1　21 种三嗪类农药标准溶液(a)以及空白蜂蜜提取液(b)的色谱

Fig. 1　Ion chromatograms for 21 triazine pesticides standards (a) and blank honey extract (b)

[参考文献]

[1] Erdoğrul Ö. Levels of selected pesticides in honey samples from Kahramanmaraş, Turkey [J]. Food Control, 2007,18(7): 866-871.

[2] 蔺永刚,武运. 伊犁地区蜂蜜产品污染源分析及建议[J]. 新疆农业科技, 2013, 35(5): 14-15.

[3] 孔令军,张娅婷,谷令彪,等. 中药材农药残留的研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2015, 21(21): 231-234.

[4] Wang Y, You J, Ren R, et al. Determination of triazine in honey by liquid-liquid microextraction high-performance liquid chromatography[J]. J Chromatogr A, 2010, 1217 (26): 4241-4246.

[5] 张贵江,臧晓欢,周欣,等. 磁性石墨烯纳米粒子固相萃取与气相色谱-质谱相结合测定环境水样中的三嗪类除草剂[J]. 色谱, 2013, 31(11): 1071-1075.

[6] Niell S, Cesio V, Hepperle J, et al. QuEChERS based method for the multiresidue analysis of pesticides in beeswax by LC-MS/MS and GCxGC-TOF[J]. J Agric Food Chem, 2014, 62 (17):3675-3683.

[7] 朱将伟. 液相色谱-质谱联用法测定土壤中咪唑啉酮类和三嗪类除草剂[J]. 分析试验室, 2016, 35(2): 204-208.

[8] Tomasini D, Sampaio M R, Caldas S S, et al. Simultaneous determination of pesticides and 5-hydroxymethylfurfural in honey by the modified QuEChERS method and liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry[J]. Talanta, 2012, 99 (1):380-386.

[9] Zhang Y, Chen D, Zhao Y. Determination of triazine pesticides in honey by ultra high performance liquid chromatography-high resolution isotope dilution mass spectrometry combined with dispersive micro solid phase extraction [J]. Anal Methods, 2015, 7 (23), 9867-9874.

[10] 方英立,王淑娥,邵丽华,等. 蜂蜜中有机氯农药的毛细管气相色谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2007, 24(10): 807-809.

[11] 何亚斌,施雅,楼飞,等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定蜂蜜中克百威及其代谢物残留量[J]. 上海农业科技, 2013(1): 27-29.

[12] 张烁,陈达炜,赵云峰. 超高效液相色谱-高分辨质谱法测定蜂蜜中 14 种农药残留[J]. 卫生研究, 2015, 44(3), 422-427.

[责任编辑　顾雪竹]