

气相色谱-质谱法测定渔业水质中 8种除草剂的残留量*

罗方方 王艳君 叶玫^① 余颖 刘海新 姜琳琳

(福建省水产研究所 厦门 361012)

摘要 本研究建立了测定渔业水质中氟乐灵、二甲戊灵、甲草胺、乙草胺、丁草胺、西玛津、莠去津、扑草净 8 种除草剂残留量的气相色谱-质谱法。样品用氯化钠调节盐度至 20–30, 二氯甲烷提取, 无水硫酸钠除水, 过弗罗里硅土固相萃取小柱净化, 利用气相色谱-质谱法, 以选择离子监测模式检测, 外标法进行定量分析。采用基质匹配标准溶液校准法, 8 种除草剂在 0.010–1.000 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, R^2 均大于 0.990; 方法检出限以信噪比 ≥ 3 估算, 检出限分别为: 氟乐灵 0.022 $\mu\text{g/L}$ 、西玛津 0.031 $\mu\text{g/L}$ 、莠去津 0.028 $\mu\text{g/L}$ 、乙草胺 0.038 $\mu\text{g/L}$ 、甲草胺 0.041 $\mu\text{g/L}$ 、扑草净 0.035 $\mu\text{g/L}$ 、二甲戊灵 0.025 $\mu\text{g/L}$ 、丁草胺 0.020 $\mu\text{g/L}$ 。选择 0.05、0.5 和 2.0 $\mu\text{g/L}$ 3 个不同浓度水平做加标回收, 平均回收率为 74.7%–97.7%, 相对标准偏差在 12.0% 以内。方法检出限分别为: 氟乐灵 0.022 $\mu\text{g/L}$ 、西玛津 0.031 $\mu\text{g/L}$ 、莠去津 0.028 $\mu\text{g/L}$ 、乙草胺 0.038 $\mu\text{g/L}$ 、甲草胺 0.041 $\mu\text{g/L}$ 、扑草净 0.035 $\mu\text{g/L}$ 、二甲戊灵 0.025 $\mu\text{g/L}$ 、丁草胺 0.020 $\mu\text{g/L}$, 最低定量限均为 0.05 $\mu\text{g/L}$ 。该方法具有操作简便、准确性好、灵敏度高、重现性好等优点, 可为渔业水质中这 8 种除草剂残留的监测提供技术支持。

关键词 除草剂; 渔业水质; 气相色谱-质谱法; 检测

中图分类号 S949 **文献标识码** A **文章编号** 2095-9869(2015)04-0132-07

除草剂广泛长期的大量使用, 对渔业生态环境和水产健康养殖造成直接或间接危害。除草剂直接影响浮游、底栖植物光合作用、固氮作用, 破坏和改变渔业初级生态种群结构及生物链(沈国兴等, 1999)。除草剂在水中通过鳃直接进入鱼类的代谢循环, 对鱼类、甲壳类的急、慢毒性和积蓄性比对哺乳动物大得多(Kovriznych *et al.*, 1998)。近年来, 因水源除草剂污染引发的渔业污染事故时有发生, 造成养殖水产品的除草剂残留超标, 引起业内外的高度关注(<http://news.foodmate.net>, 2013; 李庆鹏等, 2014)。欧盟规定水中单种除草剂的最大残留限量为 0.1 $\mu\text{g/L}$, 美国环保局(EPA)规定水中莠去津最大残留限量为 3 $\mu\text{g/L}$, 我国饮用水标准规定莠去津最大残留限量为 2 $\mu\text{g/L}$ (聂志强等, 2008), 但我国尚无水产养殖环境中除草剂

残留的限量标准, 在检测项目方面, 仅做单类除草剂的残留检测(董茂峰等, 2008; 马又娥等, 2011; 郑和辉等, 2001; 李竺等, 2006; 任晋等, 2001; GB/T 21925-2008, 2008; 杨梅等, 2008; 潘文碧等, 2010; 李伶俐等, 2012), 满足不了水产养殖对除草剂的监控要求。

目前, 国内外水质除草剂的检测方法主要有气相色谱法(董茂峰等, 2008; 马又娥等, 2011)、高效液相色谱法(郑和辉等, 2001; 李竺等, 2006)、液相色谱-质谱法(任晋等, 2001; GB/T 21925-2008, 2008)、气相色谱-质谱法(杨梅等, 2008; 潘文碧等, 2010)和免疫胶体金法(李伶俐等, 2012)。其中, 气相色谱法和高效液相色谱法仅以保留时间来定性, 容易出现假阳性结果。液相色谱-质谱联用法和气相色谱-质谱法利用被测样品离子质荷比, 定性定量更加准确, 检测灵敏度

* 福建省省属公益类科研院所基本科研专项(2012R1101-5)资助。罗方方, E-mail: lzxdlfu2007@aliyun.com

① 通讯作者: 叶玫, 研究员, E-mail: yemei808@sohu.com

收稿日期: 2014-06-27, 收修改稿日期: 2014-11-03

更高,对复杂基质中痕量除草剂残留检测有技术优势。

本研究建立了适用于渔业水质除草剂残留的气相色谱-质谱检测方法,该方法可同时检测在渔业环境和水产品质量安全方面存在较大风险的二硝基苯胺类、酰胺类和三嗪类这3类除草剂残留,分别是氟乐灵、二甲戊灵、甲草胺、乙草胺、丁草胺、西玛津、莠去津、扑草净。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 仪器 Thermo Trace DSQ 单四极杆气相色谱-质谱仪(美国热电公司); DB-5MS 色谱柱(30 m×0.25 μm×0.25 mm, 美国 Agilent 公司); 多参数分析仪 Multi 3430 A235J (德国 WTW 公司); KQ-600DB 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); DT5-5 离心机(北京时代北利离心机有限公司); W201 型恒温水浴锅(上海申生科技有限公司); R 系列旋转蒸发器(上海申生科技有限公司); 固相萃取装置(美国奥泰科技中国有限公司)。

1.1.2 试剂 氟乐灵、二甲戊灵、甲草胺、乙草胺、丁草胺、西玛津、莠去津、扑草净 100 μg/ml (溶剂为正己烷)(农业部环境保护科研检测所研制)置于 4℃ 冰箱中避光保存; 正己烷、丙酮色谱纯(美国 Tedia 公司); 二氯甲烷、乙酸乙酯色谱纯(美国 Honeywell 公司); 无水硫酸钠(西陇化工有限公司)450℃ 下烘干 4 h 备用; 氯化钠(国药集团化学试剂有限公司); 弗罗里硅土固相萃取柱(1000 mg/6 ml, 美国 Sepax-UCT 公司)。

1.1.3 标准溶液的配制 8 种除草剂的混合标准中间液以正己烷为溶剂配制, 其中每种目标物的浓度为 1000 μg/L, 置于 4℃ 冰箱中避光保存。实验时, 由混合标准中间液用空白基质提取液逐级稀释成浓度为 0.010、0.020、0.040、0.100、0.200、0.500、1.000 μg/L 的系列标准工作液。

1.1.4 试样制备 实验所用淡水、海淡水、海水水样分别采自福建龙海罗非鱼养殖基地、福建漳江渔业水域、福建漳浦海鳗养殖基地, 水质较清。若水样混浊含泥沙、藻类, 需经垫有少量玻璃纤维的漏斗过滤; 用氢氧化钠或盐酸溶液调节 pH 至 6.0–8.5。

1.2 方法

1.2.1 样品前处理 准确量取 200 ml 水样, 经多参数分析仪测定盐度值, 盐度为 20–30 时, 不需调节盐度; 盐度低于 20 时, 则加入氯化钠调节, 根据每 1 L 淡水添加 10 g 氯化钠时盐度增加 10 计算。将符

合盐度要求的水样移入分液漏斗中, 加入 20 ml 二氯甲烷萃取, 有机相过无水硫酸钠(约 10 g), 收集于梨形瓶中。用 20 ml 二氯甲烷重复萃取 1 次, 合并有机相, 于 40℃ 水浴减压浓缩近干。固相萃取小柱用两倍柱体积的正己烷活化备用, 6 ml 正己烷分 3 次洗涤梨形瓶, 洗涤液并入小柱, 控制流速为 1 滴/s, 收集流出液。用 14 ml 正己烷: 乙酸乙酯(V: V=1: 1)洗脱, 流出液转入梨形瓶中, 于 40℃ 旋转减压浓缩至干, 残渣用 1 ml 正己烷溶解定容, 供气相色谱-质谱分析。

1.2.2 气相色谱-质谱分析条件 进样口温度为 270℃; 载气为氦气(纯度≥99.999%), 流速为 1.0 ml/min; 不分流进样, 进样量为 1 μl。升温程序: 初始温度 70℃, 保持 1 min; 以 20℃/min 升至 200℃, 保持 4 min; 再以 15℃/min 升至 250℃, 保持 1 min; 然后以 10℃/min 升至 280℃, 保持 3 min。离子源为 EI 源, 电离能量为 70 eV; 离子源温度为 250℃; 传输线温度为 300℃。检测方式为全扫描模式(SCAN)和选择离子检测模式(SIM); 质量扫描范围为 50–650 amu; 溶剂延迟时间为 6 min; 驻留时间为 100 ms。定性离子和定量离子见表 1。

表 1 8 种除草剂的定性离子、定量离子
Tab.1 The qualitative ions and quantitative ion of eight herbicides

化合物 Compound	定性离子 Qualitative ions	定量离子 Quantitative ion
氟乐灵 Trifluralin	306, 290, 335	306
西玛津 Simazine	201, 186, 173	201
莠去津 Atrazine	200, 215, 173	200
甲草胺 Alachlor	160, 237, 288	160
乙草胺 Acetochlor	146, 162, 223	146
丁草胺 Butachlor	176, 160, 188	176
二甲戊灵 Pendimethalin	252, 281, 162	252
扑草净 Prometryn	241, 184, 226	241

2 结果与讨论

2.1 样品提取

2.1.1 样品提取方法和提取试剂的选择 水质中除草剂残留检测的样品前处理通常采用液-液萃取(马又娥等, 2011; 郑和辉等, 2001; GB/T 21925-2008, 2008)和固相萃取(董茂峰等, 2008; 李竺等, 2006; 任晋等, 2001)。对大体积水样, 用固相萃取富集, 需要借助专用自动化萃取设备, 且批量检测的稳定性对操作者的技术要求较高。液-液萃取试剂用量相对较大, 但样品容量大、操作简单、成本较低, 因此, 在实

际大批量样品的检测中,液-液萃取仍是目前较为实用的方法(郑和辉等, 2001; GB/T 21925-2008, 2008)。

8种除草剂均属于非极性或弱极性化合物,通常选用的提取试剂主要有正己烷、二氯甲烷和石油醚。本研究比较了这3种试剂对提取效果的影响(表2),3种提取试剂中二氯甲烷的回收率最高,提取效率最好,故最终选定二氯甲烷作为提取剂。此外,本研究分析了提取次数对提取结果的影响,提取1次时,各组分提取率达90%左右,提取两次,各组分提取率达99%以上,已能满足提取回收率的要求。

表2 8种除草剂在不同提取试剂中的回收率

Tab.2 The recovery rate of eight herbicides in different extraction reagents

化合物 Compound	回收率 Recovery rate (%)		
	正己烷 Hexane	二氯甲烷 Dichloro- methane	石油醚 Petroleum ether
氟乐灵 Trifluralin	72.3	92.2	85.0
西玛津 Simazine	77.3	95.6	93.8
莠去津 Atrazine	77.4	96.7	81.9
乙草胺 Acetochlor	74.5	94.5	76.7
甲草胺 Alachlor	76.4	91.9	81.1
扑草净 Prometryn	73.5	94.0	90.3
二甲戊灵 Pendimethalin	73.9	97.5	84.1
丁草胺 Butachlor	73.2	91.1	90.7

2.1.2 基质盐度的影响 用液-液萃取法提取水样品中有机农药目标物,通常在水样中加入适量的氯化钠来改善分层效果,以减少或避免乳化现象,同时,盐析作用可提高有机目标物的萃取回收效率(李俊锁等, 2002)。实验采用氯化钠添加法比较了盐度分别为5、10、20、30、40的水样对目标检测物的影响。以盐浓度为横坐标、回收率为纵坐标,制作盐度曲线(图1),结果显示,盐度在20-30范围内,回收率均在90%以上,变化不大;当盐度超过30时,目标物的回收率明显下降;盐度达40时,氟乐灵和莠去津的回收率已低于70%。实际操作中,淡水或海淡水样品,用氯化钠调节样品盐度至20-30,海水样品的盐度基本在此范围内,不需再做调整。

2.1.3 基质 pH 的影响 pH可能改变待测物在水相和有机相中的分配系数(李俊锁等, 2002),同时,水质的pH对除草剂的稳定性有较大影响,多数除草剂在酸性或碱性条件下,水解代谢的速率明显加快(徐会娟等, 2009)。因此,pH是影响液-液萃取中目标物回收率的一个重要因素。本研究用氢氧化钠和盐酸溶液调整加标水样pH值分别为5.0、6.0、7.0、8.0、

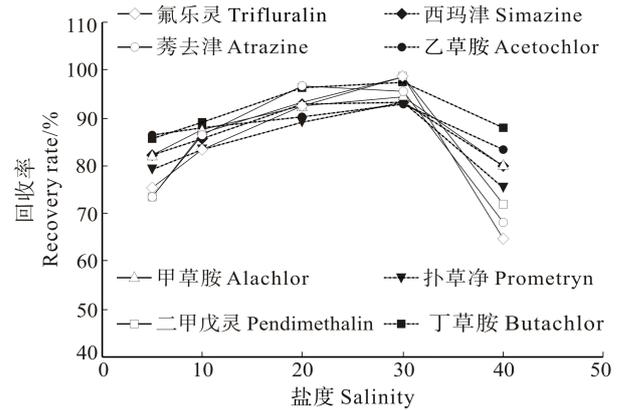


图1 8种除草剂的盐度曲线

Fig.1 The salinity curves of eight herbicides

9.0,考察pH值对回收率的影响。以回收率为纵坐标、pH为横坐标制作pH曲线(图2)。pH在5.0-8.0范围内,目标物回收率随pH的增大而增大,在pH为8.0-9.0范围内,目标物回收率随着pH的增大而降低,莠去津和二甲戊灵的回收率在pH=9.0时已低于80%。因此,较低或较高pH均不利于目标物质的测定。pH在7.0-8.0范围内,目标物回收率无明显变化。渔业水环境的pH值通常为6.0-8.5(GB 11607-1989, 1990),在处理实际水样品时一般不需调整pH,但在特殊情况下,如出现渔业污染事故,水质pH超出此范围时,则需要进行调整。

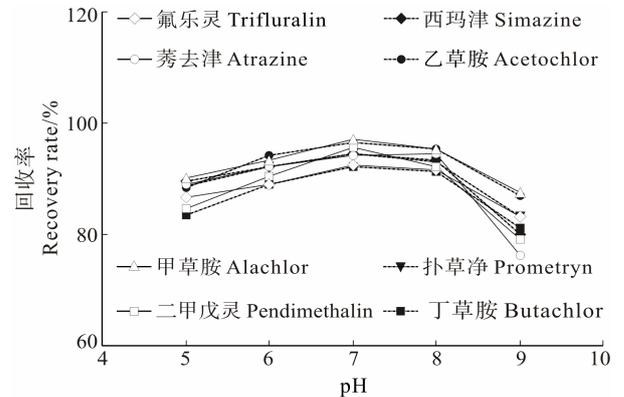


图2 8种除草剂的pH曲线

Fig.2 The pH curves of eight herbicides

2.2 样品净化

渔业水质,特别是水产养殖环境水,基质复杂,类脂物、色素等比一般环境水高得多,若未进行有效净化,将影响待测物的定性和定量。弗罗里硅土吸附剂对亲脂性的化合物有吸附作用,在酰胺类(郑和辉等, 2001)和二硝基苯胺类(Engelbreton *et al*, 2001)除草剂检测中的样品净化应用有良好的效果。本研究探

讨论了佛罗里硅土固相萃取小柱对渔业水质中8种目标除草剂残留检测的净化条件并进行了优化。

2.2.1 固相萃取小柱的选择 本研究比较了两种不同的固相萃取柱: 佛罗里硅土小柱(1000 mg/6 ml)和石墨碳黑-佛罗里硅土复合小柱(250 mg/2000 mg/6 ml)的净化效果。两种固相萃取小柱的净化效果相当, 峰型、基质干扰均没有太大差别。考虑到成本因素, 一般的水质可用佛罗里土固相萃取小柱, 但一些基质成分较为复杂、色素含量较高的水样要选用活性炭-佛罗里硅土固相萃取复合小柱净化。

2.2.2 洗脱溶剂的选择和洗脱体积的优化 实验先比较了3种洗脱溶剂(二氯甲烷-正己烷、乙酸乙酯-正己烷和乙腈-正己烷)的洗脱效果。结果显示, 乙酸乙酯-正己烷洗脱效果最好, 目标物质回收率最高, 净化效果好。二氯甲烷-正己烷洗脱的8种除草剂回收率普遍较乙酸乙酯-正己烷低。乙腈-正己烷作为洗脱溶剂, 杂质峰干扰较二氯甲烷-正己烷和乙酸乙酯-正己烷多, 且氟乐灵回收率不足70%, 不能满足回收率的要求。

比较了不同比例(1:1、1:4、1:9, V/V)的乙酸乙酯-正己烷的洗脱效果, 结果显示, 乙酸乙酯-正己烷(1:1, V/V)洗脱获得回收率最高, 杂质干扰少。

以乙酸乙酯-正己烷(1:1, V/V)为洗脱液, 间隔2 ml收集流出液, 上机分析检测目标物含量, 以峰面积为纵坐标、洗脱体积为横坐标绘制洗脱曲线(图3)。当洗脱体积为12 ml时, 洗脱效率基本达100%。为了充分将目标物洗脱下来, 选择14 ml的乙酸乙酯-正己烷(1:1, V/V)作为最终的洗脱体积。

按优化的样品提取和净化方法分析, 所得的空白海水样品、标准溶液和空白海水样品加标的总离子流(图4), 结果显示, 样品基本净化完全, 目标峰附近无

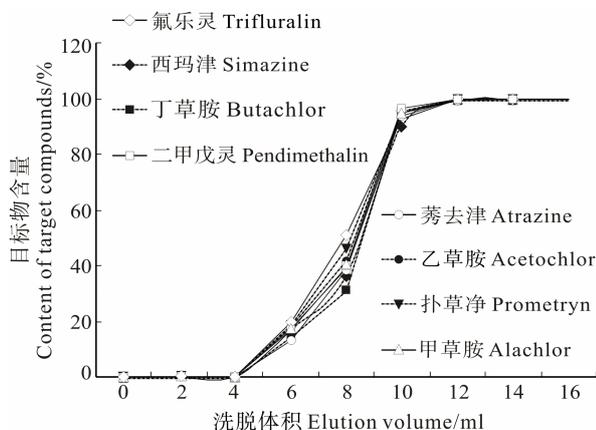


图3 8种除草剂的洗脱曲线

Fig.3 The elution curves of eight herbicides

杂质峰干扰。

2.3 基质效应的消除

样品中除目标分析物以外的其他成分对待测物测定值的影响, 称为基质效应(NCCLS, 1998), GC-MS分析中大多数农药表现出不同程度基质增强效应(贺利民等, 2008)。为了考察基质对待测除草剂的影响程度, 比较了正己烷溶剂(第1组)和按照样品前处理方法提取的空白海水基质溶液(第2组)中相同含量除草剂组分分析响应值(表3)。结果显示, 试样基质对8种除草剂均表现为不同程度的增强作用, 基质效应在142.1%~160.5%之间。通过逐步分析排查发现, 样品的提取、净化过程所用的试剂均引入了基质增强效应, 样品本身的基质特性不同, 产生的基质效应也各异, 海水样品的基质增强效应比淡水样品大得多(罗方方, 2014)。因此, 本研究采用空白样品提取液作为标准液的稀释溶液, 也就是基质匹配标准溶液校准法, 可有效消除基质效应对检测结果准确性的影响。

2.4 方法的回收率和精密度

采用标准添加法, 分别以空白的淡水、海淡水和海水样品为测试对象, 进行加标回收实验, 以验证方法的准确度和精密度。8种除草剂的添加浓度分别为0.05、0.5、2.0 $\mu\text{g/L}$ 3个水平, 每个添加水平设6个平行(表4)。在3个添加水平下, 8种除草剂的平均回收率为74.7%~98.2%, 相对标准偏差在12.00%以内。该方法适用性、重现性良好, 符合药残检测技术要求。

2.5 方法的线性范围、检出限和最低定量

以目标物的峰面积为纵坐标、系列标准工作液的质量浓度为横坐标绘制标准曲线, 计算线性回归方程、线性相关系数(R^2) (表5)。方程线性相关系数均大于0.990, 该方法在0.010~1.000 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好。方法检出限以信噪比 ≥ 3 估算; 最低定量限的确定依据是样品的实际加标回收率在70%~120%之间、信噪比 ≥ 10 、相对标准偏差15%。如表4所示, 8种除草剂的加标量为0.05 $\mu\text{g/L}$ 时, 实际回收率在80.3%~98.2%之间, 相对标准偏差为2.06%~11.2%, 且信噪比均大于10, 因此, 确定本方法8种除草剂的最低定量限均为0.05 $\mu\text{g/L}$ 。

2.6 实际样品测定

采集泉州地区鲍鱼养殖海水水样、罗非鱼和草鱼养殖淡水水样、对虾养殖海淡水水样共8个样品, 进行8种除草剂检测。样品加标水平为0.05 $\mu\text{g/L}$, 加标

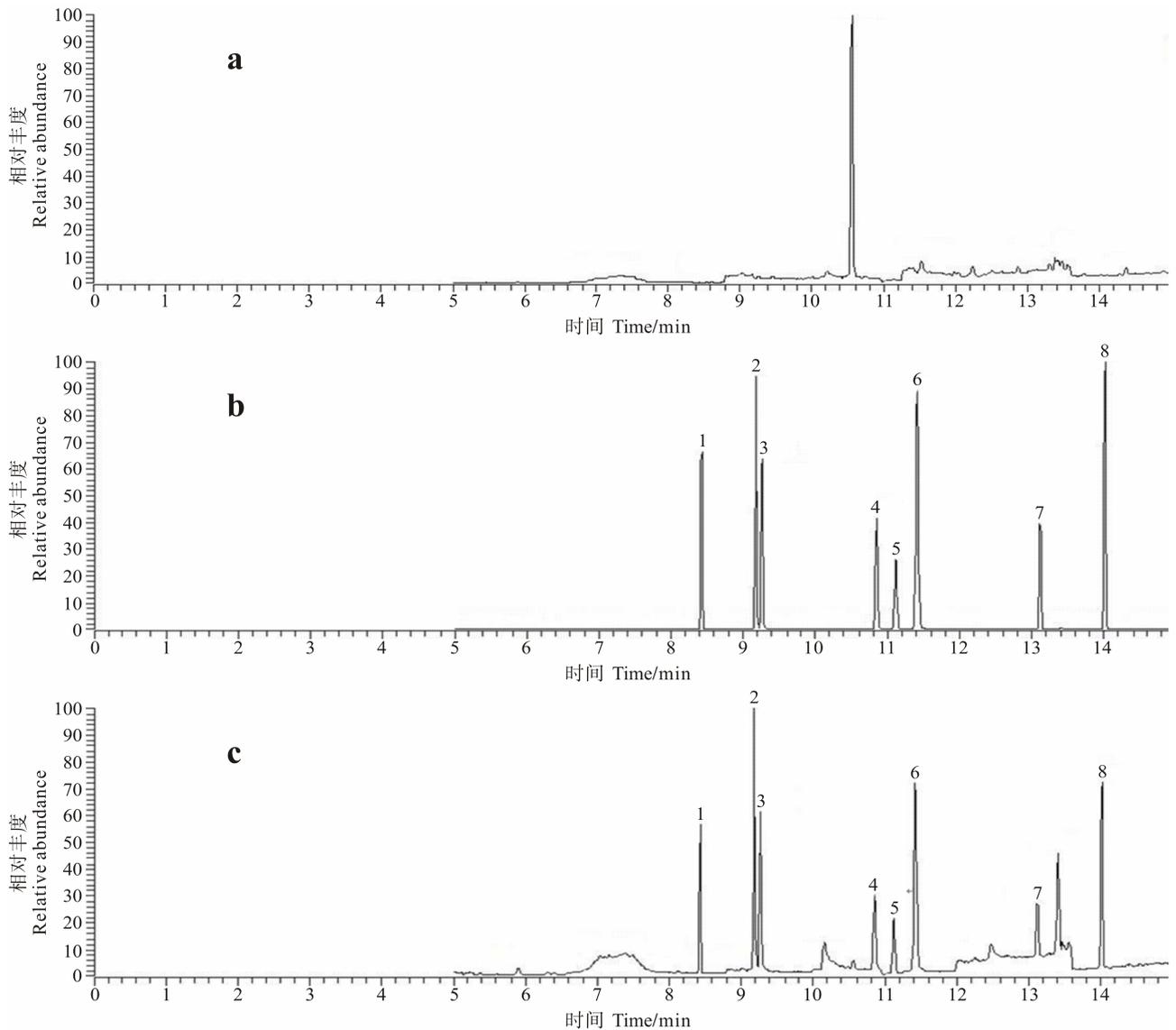


图4 8种除草剂的总离子流

Fig.4 SRM chromatograms of eight herbicides

A. 空白海水; B. 标准溶液(50 ng/ml); C. 空白海水加标(0.05 $\mu\text{g/ml}$)

1. 氟乐灵; 2. 西玛津; 3. 莠去津; 4. 乙草胺; 5. 甲草胺; 6. 扑草净; 7. 二甲戊灵; 8. 丁草胺

A. Blank matrix; B. Standard (50 ng/ml); C. Matrix with standard (0.05 $\mu\text{g/ml}$)

1. Trifluralin; 2. Simazine; 3. Atrazine; 4. Acetochlor; 5. Alachlor; 6. Prometryn; 7. Pendimethalin; 8. Butachlor

回收率为 89.5%，8 个样品中 8 种除草剂均未检出。

3 结论

本研究建立了渔业水质中氟乐灵、二甲戊灵、甲草胺、乙草胺、丁草胺、西玛津、莠去津、扑草净残留的气相色谱-质谱检测方法，样品前处理采用二氯甲烷液-液萃取、弗罗里硅土固相萃取小柱净化，对基质

较为复杂的渔业水质样品中待测目标除草剂的提取和净化效果好；以基质匹配标准溶液校准法，有效地消除了基质效应对检测结果准确性的影响。本方法样品前处理的仪器配置较低，可操作性强，适用面广，结果稳定灵敏，适合实验室开展对淡水、海淡水、海水等渔业水质中酰胺类、二硝基苯胺类、三嗪类 8 种除草剂残留的日常监控检测。

表 3 8 种除草剂的基质效应
Tab.3 Matrix effects of eight herbicides residues

化合物 Compound	峰面积 Peak area		基质效应 Matrix effect (%)
	第 1 组 Set 1	第 2 组 Set 2	
氟乐灵 Trifluralin	137899	217742	157.9
西玛津 Simazine	222676	319762	143.6
莠去津 Atrazine	232564	338380	145.5
乙草胺 Acetochlor	120781	183708	152.1
甲草胺 Alachlor	64039	102783	160.5
扑草净 Prometryn	220303	324286	147.2
二甲戊灵 Pendimethalin	144856	226555	156.4
丁草胺 Butachlor	196285	278921	142.1

注: 基质效应的计算公式: 基质效应(%)=B/A×100 (A: 在纯溶剂中除草剂组分的响应值; B: 样品基质中添加的相同含量除草剂组分响应值)

Note: The formula of matrix effects: matrix effect (%)= B/A×100 (A: the response of herbicides component in pure solvent; B: the response of the same herbicides component content added to the sample matrix)

表 4 方法的回收率与精密度(n=6)
Tab.4 The recovery rate and precision of the method (n=6)

化合物 Compound	项目 Items	添加水平 Spiked level (μg/L)								
		淡水 Freshwater			海淡水 Sea and fresh water			海水 Seawater		
		0.05	0.5	2.0	0.05	0.5	2.0	0.05	0.5	2.0
氟乐灵 Trifluralin	回收率 Recovery rate (%)	93.2	92.2	74.7	84.6	78.2	80.3	82.8	84.7	80.3
	RSD (%)	10.1	8.96	3.89	6.78	3.74	6.34	5.02	11.9	7.30
西玛津 Simazine	回收率 Recovery rate (%)	81.8	83.6	78.7	80.3	93.2	95.8	85.0	92.4	90.6
	RSD (%)	10.2	6.65	1.66	2.22	2.26	2.24	11.2	11.3	6.20
莠去津 Atrazine	回收率 Recovery rate (%)	80.7	86.5	84.2	84.7	92.8	91.8	87.5	92.5	90.0
	RSD (%)	4.32	5.26	7.09	3.08	2.62	4.93	10.30	10.8	4.92
乙草胺 Acetochlor	回收率 Recovery rate (%)	92.0	89.7	89.0	87.4	83.4	88.4	91.7	89.4	89.7
	RSD (%)	6.86	6.96	7.78	4.96	3.18	3.67	8.22	9.44	6.29
甲草胺 Alachlor	回收率 Recovery rate (%)	95.4	97.7	94.2	91.4	91.4	82.7	90.2	89.4	91.3
	RSD (%)	2.46	3.21	2.24	4.29	3.02	5.13	2.95	8.52	2.53
扑草净 Prometryn	回收率 Recovery rate (%)	90.3	91.4	88.4	89.0	87.8	86.6	88.1	89.9	91.2
	RSD (%)	6.12	7.33	7.94	3.31	2.59	4.21	7.26	6.19	5.82
二甲戊灵 Pendimethalin	回收率 Recovery rate (%)	92.7	90.8	82.5	90.3	88.7	89.0	94.3	91.6	87.5
	RSD (%)	3.50	3.45	7.77	6.07	2.29	5.28	5.73	8.74	7.33
丁草胺 Butachlor	回收率 Recovery rate (%)	98.2	94.1	95.4	89.3	85.3	88.9	92.2	90.6	90.4
	RSD (%)	2.24	4.11	1.91	2.06	3.31	3.65	5.87	5.64	4.70

表 5 8 种除草剂的线性方程、相关系数、检出限和定量限
Tab.5 Linear equation, correlation coefficient, detection limit and quantification limit of eight herbicides

化合物 Compound	线性方程 Linear equation	相关系数 R ²	检出限 LOD (μg/L)	定量限 LOQ (μg/L)
氟乐灵 Trifluralin	Y=-12349+345866X	0.9992	0.022	0.05
西玛津 Simazine	Y=2862.69+443790X	0.9993	0.031	0.05
莠去津 Atrazine	Y=-657+471362X	0.9992	0.028	0.05
乙草胺 Acetochlor	Y=-2757+296902X	0.9994	0.038	0.05
甲草胺 Alachlor	Y=21037+65832X	0.9942	0.041	0.05
扑草净 Prometryn	Y=-2095+461575X	0.9991	0.035	0.05
二甲戊灵 Pendimethalin	Y=-10262+385659X	0.9992	0.025	0.05
丁草胺 Butachlor	Y=-21022+468507X	0.9991	0.020	0.05

参 考 文 献

- 马又娥, 刘宝峰. 环境中 7 种酰胺类和磺酰胺类除草剂残留检测方法研究. 现代农药, 2011, 10(4): 44-46
- 日本对我国产鳗鱼及其加工品中的氟乐灵实施命令检查. <http://news.foodmate.net/2013/06/233684.html>
- 任晋, 黄翠玲, 赵国栋, 等. 固相萃取-高效液相色谱-质谱联用在线分析水中痕量除草剂. 分析化学, 2001, 29(8): 876-880
- 李庆鹏, 秦达, 崔文慧, 等. 我国水产品中扑草净残留超标的警示分析. 食品安全检测学报, 2014, 5(1): 108-112
- 李伶俐, 张琳, 那宇, 等. 除草剂扑草净胶体金免疫层析检测定试纸条的研制. 现代食品科技, 2012, 28(4): 424-426
- 李竺, 陈玲, 郜洪文, 等. 固相萃取-高效液相色谱法测定环境水样中的三嗪类化合物. 色谱, 2006, 24(3): 267-270
- 李俊锁, 邱月明, 王超. 兽药残留分析. 上海: 上海科学技术出版社, 2002, 67-69
- 杨梅, 马永安, 林忠胜, 等. 环境水体中三嗪和酰胺类除草剂的固相萃取/气相色谱-质谱测定. 分析测试学报, 2008, 27(1): 38-41
- 沈国兴, 严国安, 彭金良, 等. 农药对藻类的生态毒理学研究. 环境科学进展, 1999, 7(6): 131-136
- 罗方方. 气相色谱-质谱法测定渔业水质中 8 种除草剂残留的基质效应探讨. 福建水产, 2014, 36(3): 211-218
- 郑和辉, 叶常明. 环境样品中乙草胺和丁草胺的残留分析. 中国环境科学, 2001, 21(3): 217-220
- 贺利民, 刘祥国, 曾振灵. 气相色谱分析农药残留的基质效应及其解决方法. 色谱, 2008, 26(1): 98-104
- 聂志强, 李卫建, 刘潇威, 等. 凝胶渗透色谱净化-气质联用法测定土壤中三嗪类除草剂. 分析试验室, 2008, 27(12): 80-83
- 徐会娟, 何红波, 武叶叶, 等. 氯乙酰胺类除草剂的环境行为和生态效应研究. 土壤通报, 2009, 40(5): 1226-1232
- 董茂峰, 刘丰茂, 潘灿平, 等. 采用固相萃取-气相色谱测定水中唑啉草酯的残留. 农药学学报, 2008, 10(4): 460-463
- 潘文碧, 孙雅峰, 井晶, 等. SPE-GC/MS 法快速检测水体中多组分内分泌干扰物. 广州化工, 2010, 38(11): 139-143
- 水中除草剂残留的测定. 液相色谱/质谱法. GB/T 21925-2008. 北京: 中国标准出版社, 2008, 1-6
- 渔业水质标准. GB 11607-1989. 北京: 国家环保局, 1990, 2
- Engebetson J, Hall G, Hengel M, *et al.* Analysis of pendimethalin residues in fruit, nut, vegetables, grass and mint by gas chromatography. J Agric Food Chem, 2001, 49: 2198-2206
- Kovriznych JA, Urbancikova M. Acute toxicity of acetochlor for zebrafish (*Danio rerio*) and guppy (*Poecilia reticulata*). Ekol-Bratislava, 1998, 17: 449-456
- NCCLS. NCCLS document EP14-P Evaluation of Matrix Effects; Proposed Guideline. Wayne, PA: NCCLS, 1998

(编辑 冯小花)

Determination of Eight Herbicides in Fishery Water by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

LUO Fangfang, WANG Yanjun, YE Mei^①, YU Ying, LIU Haixin, JIANG Linlin

(Fisheries Research Institute of Fujian, Xiamen 361012)

Abstract To measure herbicides residues in fishery water, gas chromatography-mass spectrometry was developed to determine trifluralin, pendimethalin, alachlor, acetochlor, butachlor, simazine, atrazine, and prometryn. The samples were adjusted to salinity 20-30 with NaCl, extracted by dichloromethane, and cleaned up with Florisil solid phase extraction (SPE) column. The analytes were detected by gas chromatography-mass spectrometry under the selected reaction monitoring mode and quantified by external standard method. The peak area was linear to the concentration of eight herbicides residues (0.010-1.000 $\mu\text{g/L}$), and the correlation coefficients (R^2) were all more than 0.990. According to $S/N \geq 3$, the detection limit of trifluralin, simazine, atrazine, acetochlor, alachlor, prometryn, pendimethalin, and butachlor were 0.022, 0.031, 0.028, 0.038, 0.041, 0.035, 0.025, and 0.020 $\mu\text{g/L}$, respectively. The limit of quantification was 0.05 $\mu\text{g/L}$ for all eight herbicides based on the actual samples spiked recoveries between 70% and 120%, $S/N \geq 10$, and the relative standard deviation $\leq 15\%$. The average recovery of the eight herbicides fortified in different negative samples at 0.05, 0.5, and 2.0 $\mu\text{g/L}$ were in the range of 74.7%-97.7%, and the relative standard deviations were less than 12.00%. These results indicated that the method has the advantage of simplicity, sensitivity and repeatability, which could provide technical support for the detection of these eight herbicides residues in fishery water.

Key words Herbicides; Fishery water; Gas chromatography-mass spectrometry; Detection

① Corresponding author: YE Mei, E-mail: yemei808@sohu.com