

微波辅助水蒸汽结合上浮溶剂固化法 快速萃取谷物中三嗪类除草剂

李桂杰^{1,2} 王大为^{*1} 丁 兰^{*2}

¹(吉林农业大学食品科学与工程学院, 长春 130118) ²(吉林大学化学学院, 长春 130012)

摘 要 建立了简单、灵敏和绿色的方法用于谷物样品中 6 种三嗪类除草剂的快速分析。谷物样加入适量正十二醇,在微波辅助下,三嗪类除草剂被水蒸汽萃取出来,收集到含有 NaCl 的冷凝管中作为萃取液。萃取液经过充分搅拌,在冰水浴中冷冻后,将富集有三嗪类除草剂的正十二醇固体转移至离心管中,融化后,过滤,利用高效液相色谱-串联质谱检测三嗪类除草剂。对微波辅助水蒸汽萃取和上浮溶剂固化萃取的实验条件进行了优化,得到最优的实验条件为:微波萃取功率 800 W;萃取液收集体积 12 mL;上浮溶剂为 140 μ L 正十二醇;加入 NaCl 2.0 g;萃取液 pH = 7。检测 6 种三嗪类除草剂的线性范围为 2.0 ~ 200 ng/g,相关系数为 0.9979 ~ 0.9998;方法的检出限为 0.28 ~ 0.61 ng/g;回收率为 82.2% ~ 99.6%;日内和日间相对标准偏差为 2% ~ 7% 和 3% ~ 6%。相比于常规方法,本方法结合了微波辅助、水蒸汽萃取和上浮溶剂固化萃取 3 种技术的优点,更环保、快速、简便,且具有处理成本低、富集倍数高、有机溶剂用量少等特点,适用于复杂固体样品中三嗪类除草剂的分析。

关键词 微波辅助萃取;水蒸汽萃取;上浮溶剂固化萃取;高效液相色谱-质谱;三嗪类除草剂;谷物

1 引言

三嗪类除草剂是一类广泛使用的除草剂^[1],其广泛使用以及残留,对环境安全和人类健康造成威胁,可能引起癌症及人先天缺陷,干扰激素的正常功能^[2]。许多国家将其列入内分泌干扰剂的化合物名单,如莠去津、西玛津和嗪草酮等^[3],美国环保署(EPA)要求,在小麦中,莠灭净的最大残留限量为 0.1 mg/kg;玉米中,莠灭净的最大残留限量为 0.25 mg/kg;在高粱、玉米、大豆中,西草净的最大残留限量为 0.05 mg/kg;在玉米、高粱中,扑灭津的最大残留限量为 0.25 mg/kg^[4]。欧盟规定了谷物样品中阿特拉津最大残留量为 0.01 mg/kg,西玛津为 0.1 mg/kg^[5]。因此,建立简便、快速且灵敏的分析方法测定粮食中三嗪类除草剂具有重要意义。

三嗪类除草剂的检测方法主要有毛细管电泳法^[6]、气相色谱法^[7]、气相色谱-质谱法^[8,9]、高效液相色谱法^[10]、液相色谱-质谱法^[11~14]等,其中液相色谱-质谱法抗干扰能力强、定性和定量分析准确,可在较短时间内对复杂基质中的痕量残留物进行检测。目前,三嗪类除草剂样品前处理方法主要有盐析液液萃取法^[15]、基质固相分散萃取法^[16]、离子液体固载基质固相分散萃取法^[17]、固相萃取法^[18,19]、填充吸附剂微萃取法^[20]和液相微萃取法^[21]等,上述萃取方法都使用了大量有机溶剂,不利于环保,而且实验过程耗时,操作繁琐。

上浮溶剂固化法是基于液液微萃取建立的一种高效富集方法,已成功用于多氯联苯、有机氯、二硝基苯、多环芳烃、拟除虫菊酯等目标化合物的分离和富集^[22,23]。上浮溶剂固化法是一种改进的溶剂萃取方法,使用较小体积的有机溶剂富集样品溶液中的目标组分,随后通过冷冻使有机溶剂凝固,以方便转移。该方法具有速度快、操作简单、成本低、富集系数高等优点^[24]。为提高样品萃取效果,减少有机溶剂用量,本研究采用微波辅助水蒸汽法结合上浮溶剂固化法萃取谷物样品中的三嗪类除草剂,使得萃取、分离、富集一步完成,建立了快速和绿色的谷物中三嗪类除草剂的分析方法。

2018-03-24 收稿;2018-09-04 接受

本文系国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(No. 2011AA100805-1)和吉林省重大科技攻关“双十计划”项目(No. 2012ZDGG007)资助

* E-mail: wangdawei@jlau.edu.cn; landing@jlu.edu.cn

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

NNGS575W 型微波炉 (日本松下电器产业公司); BSA-124S-CW 型分析天平 (赛多利斯科学仪器有限公司); LM-02AF22 型高压锅 (双喜公司); Agilent 1100 型高效液相色谱-质谱联用仪 (美国 Agilent 公司); API 4000 型 Q-Trap 质谱仪 (美国 Applied Biosystems 公司); ZORBAXSB-C18 型液相色谱柱 (250 mm×4.6 mm i. d., 5 μ m, 美国 Agilent 公司)。微波辅助水蒸汽萃取结合上浮溶剂固化法的装置如图 1 所示。

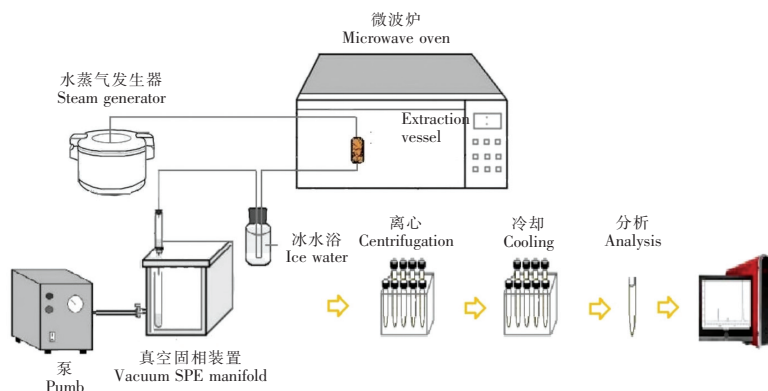


图 1 微波辅助水蒸汽结合上浮溶剂固化法萃取装置

Fig. 1 Schematic diagram of microwave-assisted steam extraction combined with solidification of floating organic drop (DMASE-SFO) system

SPE, solid phase extraction.

西玛津 (Simazine)、莠去津 (Atriazine)、敌草净 (Desmetryn)、扑灭津 (Propazine)、莠灭净 (Ametry)、扑草净 (Prometryn) 6 种三嗪类除草剂标准品 (纯度>99%, 德国 Ehrenstorfer 公司); 乙腈 (色谱纯, 美国 Fisher 公司), 石英砂 (200~300 目, 上海国药集团)。正十二醇、甲醇、乙腈、乙醇、乙酸和氨水 (分析纯, 北京化学试剂厂); 实验用水为经过 Milli-Q 超纯水系统 (美国 Millipore 公司) 制备的超纯水。

标准品溶液的制备: 分别准确称取 5 mg 三嗪类除草剂标准品, 以甲醇定容至 25 mL, 制得 200 μ g/mL 的三嗪类除草剂标准溶液。

样品的制备: 7 种谷物样品, 包括 2 种大豆、2 种玉米、2 种小米和 1 种黑米, 均购于长春大型超市或农贸市场, 磨成粉末后, 过 40 目筛, 置于干燥、阴凉处保存。其中, 玉米粉中未检测到所研究的 6 种三嗪类除草剂, 将其作为空白样品进行加标实验 (加标量为 1 μ g/g), 以此样品进行萃取条件的优化。

2.2 实验方法

2.2.1 微波辅助水蒸汽萃取 准确称取 0.5 g 谷物样品粉末, 与 2 g 石英砂混合均匀, 转移至萃取池中, 并加入 140 μ L 正十二醇。萃取池由聚乙烯材料制成, 长度为 60.0 mm, 内径为 5.2 mm。萃取池两端放置脱脂棉, 以固定样品。首先, 加热水蒸汽发生器内的 1 L 超纯水 5 min, 以产生水蒸汽; 之后, 开启真空泵和微波炉, 微波功率设为 800 W, 进行微波辅助水蒸汽萃取。谷物样品中的三嗪类除草剂被水蒸汽载带进入冷凝管中, 被冷凝成萃取液。

2.2.2 上浮溶剂固化萃取 在收集的萃取液中加入 2.0 g NaCl 固体, 搅拌, 3000 r/min 离心 2 min, 含有三嗪除草剂的十二醇浮在试管的顶端。将收集管置于冰水浴中放置 3 min; 将凝固的十二醇转移至 1 mL 离心管中, 室温下融化。用甲醇将其稀释至 300 μ L, 经 0.45 μ m 滤膜过滤后进行 HPLC-MS/MS 分析。

2.3 高效液相色谱-质谱分析

液相色谱条件: 流动相为乙腈-水 (65:35, V/V), 流速 0.8 mL/min。

质谱条件: 在正离子模式下, 以多反应选择离子监测 (MRM) 的工作模式采集数据; 气帘气 N_2 (30 psi); 雾化气 N_2 (55 psi); 碰撞气 N_2 (Medium); 辅助气 N_2 (50 psi); 离子喷雾电压 4500 V; 离子源

温度 400℃。选择监测离子(m/z),每种三嗪类除草剂化合物分别选择一对定量离子对和两对定性离子对,其它质谱设定参数见表 1。

表 1 6 种三嗪类除草剂质谱条件
Table 1 Precursor ion, product ion and corresponding declustering potential (DP), focusing voltage (EP), impact chamber inlet voltage (CEP), collision energy (CE) and impact chamber outlet voltage (CXP) for detection of 6 triazine herbicides

分析物 Analytes	母离子 Precursor ion (m/z)	子离子 Product ion (m/z)	去簇电压 DP (V)	碰撞能量 CE (eV)	聚焦电压 EP (V)	碰撞室入口电压 CEP (V)	碰撞室出口电压 CXP (V)
西玛津 Simazine	202.1	104.1 [*]	53	40	8	20	3
		96.1	52	25	8	20	3
莠去津 Atriazine	216.2	104.0	45	25	9	20	3
		174.1 [*]	52	40	8	20	3
敌草净 Desmetryn	214.2	172.1 [*]	30	25	10	20	6
		82.1	30	45	8	20	6
扑灭津 Propazine	230.2	146.1	50	40	8	25	3
		188.2 [*]	50	25	8	20	1
莠灭净 Ametryn	228.2	186.1 [*]	30	25	10	25	6
		96.1	30	30	10	25	6
扑草净 Prometryn	242.2	200.2	40	30	10	30	3
		158.2 ^a	40	30	10	28	3

* : 定量离子(Quantative ion)。

3 结果与讨论

3.1 微波辅助水蒸汽萃取条件优化

由于水蒸汽不易通过谷物样品粉末,加入适量石英砂可保证水蒸汽顺利通过样品。考察了谷物样品粉末与石英砂质量比为 1:1~1:5 时,水蒸汽通过的程度。结果表明,两者质量比为 1:4 及以上时,水蒸汽能很好地通过谷物样品粉末。因此,选择谷物样品粉末与石英砂的比例为 1:4(w/w)。

3.1.1 微波功率的选择 随着微波功率逐渐增大,三嗪类除草剂的回收率逐渐升高,在微波功率 800 W 时达最大值,之后继续增加微波功率至 1000 W,三嗪类除草剂回收率有所降低,可能是三嗪类除草剂在 1000 W 微波功率辐射能量下部分降解^[25]。因此,选择微波功率为 800 W。

3.1.2 萃取液收集体积的选择 萃取液收集体积在 6~12 mL 之间,随着萃取液收集体积的增加,三嗪类除草剂的回收率不断升高,之后再增加萃取液收集体积,三嗪类除草剂的回收率基本保持不变。因此,选择萃取液收集体积为 12 mL。

3.1.3 水蒸汽流速的选择 如图 2 所示,流速在 0.5~1.0 mL/min 范围内,三嗪类除草剂回收率逐渐升高,之后略有降低。在萃取液收集的体积不变的条件下,水蒸汽流速越快,相应的萃取时间越短,导致三嗪类除草剂回收率下降。综合考虑,选择水蒸汽最佳流速为 1.0 mL/min。

3.2 上浮溶剂固化萃取条件的优化

选用正十二醇为上浮溶剂,因为它对于谷物萃取物中的三嗪类除草剂具有很好的富集效果。其它条件保持不变,分别将 80~180 μ L 正十二醇放入萃取池中的样品上部,考察正十二醇体积对三嗪类除草剂萃取回收率的影响。在 80~140 μ L 的体积范围内,随着正十二醇体积增加,三嗪类除草剂的回收率升高;140 μ L 正十二醇时,三嗪类除草剂的回收率最高;继续增加正十二醇的体积,三嗪类除草剂的回收率有所降低。因此,选择 140 μ L 正十二醇作为最优化条件。

3.3 盐的选择

离子强度会影响分析物的回收率^[26]。考察了盐对三嗪类除草剂萃取效果的影响。由于盐可增加水相的离子强度,使得目标物在水相中的溶解度降低,有利于三嗪类除草剂向正十二醇中的转移。考察了在 12 mL 萃取液中加入 0~2.5 g NaCl 对三嗪类除草剂富集效果的影响,如图 3 所示,NaCl 对于三嗪类除草剂的萃取有一定的促进作用,当萃取液中加入 2.0 g NaCl 时,6 种三嗪类除草剂的萃取效果最好。因此,萃取时选择加入 2.0 g NaCl。

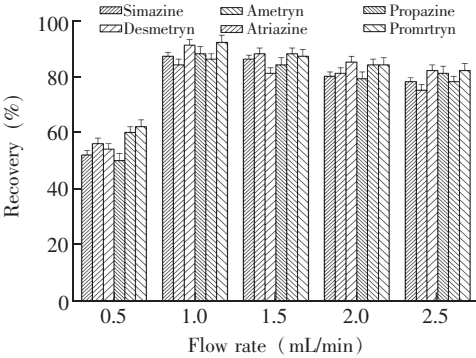


图 2 水蒸汽流速对三嗪类除草剂回收率的影响
Fig. 2 Influence of steam flow rate on recoveries of triazine herbicides

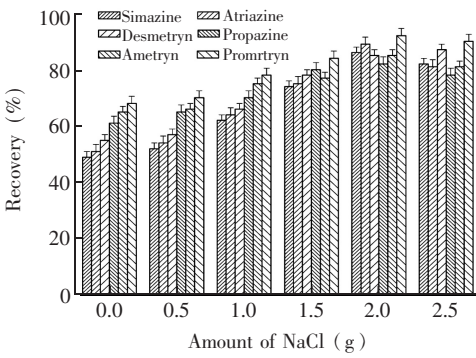


图 3 萃取时加入 NaCl 的量对三嗪类除草剂回收率的影响
Fig 3 Effect of salt amount on recoveries of triazine herbicides

3.4 萃取液 pH 值的选择

考察了萃取液 pH 值在 3 ~ 9 范围内对三嗪类除草剂萃取回收率的影响。当 pH = 7 时,三嗪类除草剂的回收率最大。由于微波辅助水蒸汽萃取中获得的萃取液的 pH ≈ 7,所以后续的实验未调节萃取液的 pH 值。

3.5 线性范围和检出限

将 6 种三嗪类除草剂的标准品分别加入至溶剂和空白谷物样品的萃取液中,分别建立了基质标准曲线和溶剂的标准曲线。溶剂的标准曲线斜率高于用空白基质做溶剂的标准曲线的斜率,这说明基质对于三嗪类除草剂的测定有一定的抑制效应。当使用不同的谷物样品测定标准曲线时,三嗪类除草剂的标准曲线斜率差别不明显。综合考虑,采用玉米基质标准曲线进行定量分析。6 种三嗪类除草剂检测的线性范围为 2 ~ 200 ng/g,相关系数为 0.9979 ~ 0.9998,方法的分析参数见表 2。分别以 3 倍和 10 倍信噪比计算确定检出限和定量限,6 种三嗪类除草剂的检出限和定量限分别为 0.28 ~ 0.61 ng/g 和 0.92 ~ 1.87 ng/g。

表 2 6 种三嗪类除草剂的线性范围、回归方程、相关系数、检出限和定量下限值
Table 2 Linear ranges, regression equations, correlation coefficients, limits of detection (LODs) and limits of quantification (LOQs) for detection of 6 kinds of triazine herbicides

分析物 Analytes	线性范围 Linearity range (ng/g)	标准方程 Calibration equation	相关系数 Correlation coefficient (r^2)	检出限 LOD (ng/g)	定量限 LOQ (ng/g)
西玛津 Simazine	2 ~ 200	$Y=7872.6+1228.5X$	0.9979	0.61	1.87
莠去津 Atrazine	2 ~ 200	$Y=111995.7+3916.1X$	0.9991	0.42	1.39
敌草净 Desmetryn	2 ~ 200	$Y=17517.1+953.77X$	0.9998	0.47	1.55
扑灭津 Propazine	2 ~ 200	$Y=19086.0+1258.2X$	0.9989	0.39	1.29
莠灭净 Ametryn	2 ~ 200	$Y=885876.1+3420.9X$	0.9987	0.36	1.18
扑草净 Prometryn	2 ~ 200	$Y=209711.0+5424.1X$	0.9985	0.28	0.92

3.6 精密度和回收率

用加标浓度为 2、20 和 100 ng/g 的谷物样品测定了方法的回收率以及日内和日间精密度的测定是在一天内对 3 种不同加标浓度下样品分别测定 6 次。日间精密度的测定是连续测定 6 d,每天测定 1 次 3 个加标浓度下的样品。日内精密度和日间精密度分别在 2% ~ 7% 和 3% ~ 6% 范围内。在 7 种谷物样品中添加 3 种不同浓度的三嗪类除草剂混标,回收率为 82.2% ~ 99.6%,结果见表 3。

为了考察本实验方法的适用性,对 7 种市售谷物样品进行了检测,有 2 种检测到了三嗪类农药残留,分别是大豆样品 1 中检测到 3.0 ng/g 的莠去津以及在玉米样品 2 中检测到的 7.0 ng/g 莠灭净。随后对 7 种谷物样品进行了加标回收实验,结果见表 4,6 种三嗪类除草剂在 2、20 和 100 ng/g 3 个加标水平下的回收率为 83.8% ~ 98.6%。

表 3 谷物样品种不同加标浓度三嗪类除草剂的回收率($n=6$)

Table 3 Recoveries of triazines in spiked cereal samples ($n=6$)

谷物样品 Cereal sample	加标浓度 Spiked (ng/g)	西玛津 Simazine		莠去津 Atrazine		敌草净 Desmetryn		扑灭净 Propazine		莠灭净 Ametryn		莠灭净 Ametryn	
		Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
玉米样品 1 Corn sample 1	2	85.1	4	87.4	4	86.6	4	90.2	3	87.3	4	88.9	4
	20	84.6	5	90.5	4	87.5	3	88.9	3	87.6	3	87.6	4
	100	92.1	3	91.8	3	90.0	3	89.7	3	90.5	3	86.9	5
玉米样品 2 Corn sample 2	2	89.0	3	90.2	3	89.0	5	92.0	4	82.7	4	97.6	3
	20	93.1	4	86.5	2	91.2	4	86.7	3	89.2	4	89.7	3
	100	90.0	5	83.6	4	95.6	4	96.2	5	88.7	3	92.3	4
小米样品 1 Millet sample 1	2	83.1	4	91.6	4	87.3	6	83.4	3	84.5	5	85.6	5
	20	82.6	5	86.7	4	88.6	4	86.5	3	82.3	6	87.8	5
	100	89.8	4	87.0	5	87.5	3	86.8	4	86.2	3	82.3	4
小米样品 2 Millet sample 2	2	87.9	2	86.5	3	89.0	4	87.6	4	92.3	4	83.5	3
	20	92.3	3	91.2	5	92.3	3	89.1	3	94.3	5	86.5	4
	100	92.0	3	89.7	4	91.6	3	92.3	5	96.5	3	93.2	3
大米样品 1 Rice sample 1	2	84.1	3	84.6	5	94.5	5	93.5	6	92.1	5	97.4	3
	20	85.2	5	90.2	3	95.8	5	95.6	3	95.4	6	96.4	3
	100	84.6	4	93.4	3	97.1	4	99.0	3	96.3	5	98.5	3
大米样品 2 Rice sample 2	2	83.5	3	87.9	2	85.6	3	86.5	4	98.3	4	82.7	4
	20	84.6	3	88.3	3	86.8	3	87.8	4	83.2	4	86.5	4
	100	92.3	3	92.3	3	83.9	5	84.8	3	89.1	5	87.6	3
黑米样品 1 Black kerneled rice sample 1	2	82.2	4	95.0	5	92.6	4	89.9	5	86.7	4	89.3	3
	20	91.0	4	91.3	4	93.4	4	92.3	6	89.2	3	92.7	5
	100	97.1	5	92.5	4	95.6	3	97.6	4	92.1	5	99.6	3

表 4 谷物实际样品的加标回收率($n=3$)

Table 4 Recoveries of triazines in spiked real cereal samples ($n=3$)

谷物样品 Cereal sample	加标浓度 Spiked (ng/g)	西玛津 Simazine		莠去津 Atrazine		敌草净 Desmetryn		扑灭净 Propazine		莠灭净 Ametryn		扑草净 Prometryn	
		Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
大豆样品 1 Soybean 1	2	86.1	3	89.8	4	91.2	6	88.2	4	91.3	3	89.1	3
	20	87.3	4	93.4	4	93.7	4	90.1	4	92.3	5	91.2	4
	100	89.2	5	90.1	5	91.6	6	90.2	5	95.6	4	87.6	3
大豆样品 2 Soybean 2	2	91.0	4	89.5	3	85.4	3	89.0	4	90.3	5	88.9	6
	20	88.7	3	90.2	4	88.5	4	93.7	6	88.4	5	90.2	3
	100	87.2	4	96.1	4	83.8	4	92.5	5	93.1	3	92.5	6
玉米样品 1 Corn 1	2	89.1	4	86.2	5	85.7	3	91.8	4	87.9	6	89.6	4
	20	90.2	5	91.5	5	84.6	4	90.1	5	90.1	5	98.6	4
	100	89.3	6	89.4	3	96.8	3	89.0	3	88.9	4	96.5	5
玉米样品 2 Corn 2	2	93.1	3	88.1	5	87.2	5	88.2	6	90.1	4	89.8	5
	20	90.2	4	95.1	6	89.3	4	87.2	3	88.7	5	90.3	6
	100	97.3	5	90.2	4	91.2	4	97.3	5	90.2	6	90.2	5
小米样品 1 Millet 1	2	88.9	6	92.5	5	85.1	3	88.7	6	87.1	4	93.2	3
	20	92.7	3	89.3	5	87.6	5	91.0	6	90.7	7	96.1	4
	100	96.0	4	92.2	6	96.0	4	92.7	3	90.2	5	98.2	4
小米样品 2 Millet 2	2	92.3	3	89.6	5	93.3	3	93.1	4	90.9	5	88.4	3
	20	93.1	3	88.2	5	93.0	5	88.1	6	94.0	4	90.2	5
	100	92.9	5	95.9	6	88.9	4	93.2	5	95.7	6	93.6	3
黑米样品 1 Black kerneled rice 1	2	91.1	4	95.8	5	93.2	3	96.4	4	90.1	5	92.2	6
	20	91.9	6	91.8	4	94.1	2	90.7	4	94.2	5	90.2	3
	100	97.1	6	92.6	4	93.5	4	93.6	5	95.8	3	93.0	6

3.7 方法对比

将本方法与其它三嗪类除草剂样品前处理和检测方法进行比较,结果见表 5。相比于其它方法,本方法有机溶剂用量少,有利于环保,而且实验过程简单快速,回收率和检出限比较令人满意。

表 5 检测三嗪类除草剂方法的性能比较
Table 5 Comparison of different methods for detection of triazines

方法 Method	有机溶剂用量 Organic solvent consumption	前处理时间 Pretreatment time	基质 Matrix	回收率 Recovery (%)	检出限 LOD (ng/g)	参考文献 References
动态微波辅助萃取-盐析液液萃取 Dynamic microwave assisted extraction-salting liquid-liquid extraction	5.2 mL 乙腈 5.2 mL Acetonitrile	7 min	西红柿 Tomato	68 ~ 104	0.08 ~ 0.33	[15]
基质固相分散 Matrix solid-phase dispersion	20 mL 乙酸乙酯+5 mL 甲醇 20 mL Ethyl Acetate + 5 mL acetonitrile	30 min	贻贝 Mussel	78.2 ~ 105.2	0.10 ~ 0.18	[16]
离子液体-基质固相分散-超声雾化-固相萃取 Ionic liquid-matrix solid phase dispersion-ultrasonic atomization-solid phase extraction	[C6MIM][PF6] 2.0 mmol/g	20 min	人参 Ginsen	78.2 ~ 95.4	0.02 ~ 0.035	[17]
分散微-固相萃取 Dispersive micro-solid phase extraction	2 mL 乙腈-甲酸 2 mL Acetonitrile-formic acid (1:1, V/V)	8 min	蜂蜜 Honey	89.8 ~ 116.2	0.02 ~ 0.2	[19]
填充吸附剂微萃取法 Packed adsorbent microextraction	6 mL 乙腈 6 mL Acetonitrile	440 min	玉米 Corn	91.1 ~ 109.1	3.3 ~ 10	[20]
微波辅助水蒸汽结合上浮溶剂固化法快速萃取 DMASE-SFO	40 mL 正十二醇 40 mL N-Dodecanol 300 mL 甲醇 300 mL Methanol	12 min	玉米、大米、小米、大豆、黑米 Corn, rice, millet, soybean, black kernerled rice	82.2 ~ 99.5	0.28 ~ 0.61	本工作 This work

4 结论

采用微波辅助水蒸汽萃取结合上浮溶剂固化萃取了谷物中的三嗪类除草剂,并对微波辅助水蒸汽萃取和上浮溶剂固化萃取的条件进行了优化,利用高效液相色谱-串联质谱法对谷物样品中三嗪类除草剂进行了检测。结果表明,本方法有效减少了有机溶剂的使用,简化了样品预处理过程,相比于传统方法更加绿色环保。本研究结果表明,微波辅助水蒸汽结合上浮溶剂固化法对于快速分析粮谷类样品中的有毒物质具有良好的应用前景。

References

1 Yang Q, Chen B, He M, Hu B. *Talanta*, **2018**, 186: 88–96

2 ZHANG Li-Yuan, YAO Di, LI Na, ZHANG Han-Qi, YU Ai-Min. *Chinese Journal of Chromatography*, **2015**, 33(7): 753–758
张丽媛,姚笛,李娜,张寒琦,于爱民. *色谱*, **2015**, 33(7): 753–758

3 DU Xin-Wei, SHE Yong-Xin, LI Teng-Fei, ZHANG Yan-Xin, LIU Guang-Yang, WANG Jing, WANG Shan-Shan, JIN Fen, JIN Mao-Jun, SHAO Hua, ZHENG Lu-Fei, CAO Wei-Qiang. *Journal of Instrumental Analysis*, **2015**, 34(7): 755–761
杜欣蔚,余永新,李腾飞,张艳欣,刘广洋,王静,王珊珊,金芬,金茂俊,邵华,郑鹭飞,曹维强. *分析测试学报*, **2015**, 34(7): 755–761

4 Andrade F N, Nazario C E D, Neto A D S, Lanças F M. *Anal. Methods*, **2016**, 8(5): 1181–1186

5 (EC) NO 396/2005, European Parliament and of the Council of 23 February 2005 on Maximum Residue Levels of Pesticides in or on Food and Feed of Plant and Animal Origin and Amending Council Directive 91/414/EEC

- 6 LI Ya-Zhen, LI Zhao-Qian, ZHU Hua-Ling, WANG Wei-Ping. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2015**, 43(12): 1882–1887
李亚珍, 李兆乾, 朱华玲, 王卫平. 分析化学, **2015**, 43(12): 1882–1887
- 7 ZHANG Jing-Bo, JIANG Wen-Feng, DONG Zhen-Lin, ZHAO Shou-Cheng, WEI Feng. *Chinese Journal of Chromatography*, **2006**, 24(6): 648–651
张敬波, 姜文凤, 董振霖, 赵守成, 卫锋. 色谱, **2006**, 24(6): 648–651
- 8 ZHOU Qing, LIN Hong, FU Xiao-Ting, ZHOU Ying. *Food Safety and Quality Detection Technology*, **2018**, 9(8): 1823–1828
周青, 林洪, 付晓婷, 周瑛. 食品安全质量检测学报, **2018**, 9(8): 1823–1828
- 9 Sanagi M M, Muhammad S S, Hussain I, Ibrahim W A W, Ali I. *J. Sep. Sci.*, **2015**, 38(3): 433–438
- 10 Zhang H, Yuan Y, Sun Y, Niu C, Qiao F, Yan H. *Analyst*, **2018**, 143(1): 175–181
- 11 WANG Xiao-Chun, LIU Qing-Long, YANG Yong-Liang. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2014**, 42(3): 390–396
王晓春, 刘庆龙, 杨永亮. 分析化学, **2014**, 42(3): 390–396
- 12 Chen D, Zhang Y, Miao H, Zhao Y, Wu Y. *J. Agric. Food Chem.*, **2015**, 63(44): 9855–9862
- 13 LI Yu-Zuo, ZHANG Rui, WANG Hai-Tao, DUAN Hong-An, WANG Mo, LI Tuo, YAO Yan-Lin, ZHANG Chun-Wei. *Journal of Instrumental Analysis*, **2009**, 28(3): 315–318
李育左, 张睿, 王海涛, 段宏安, 王沫, 李拓, 姚燕林, 张春伟. 分析测试学报, **2009**, 28(3): 315–318
- 14 WU Yan, ZHAO Wei, LIU Yong, JIANG Bing, WEI Dong-Xu, GOU Yue, LI Li-Li, HAN Feng, ZU Yuan-Gang. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2016**, 44(6): 950–957
吴岩, 赵伟, 刘永, 姜冰, 魏冬旭, 勾越, 李丽丽, 韩峰, 祖元刚. 分析化学, **2016**, 44(6): 950–957
- 15 ZHANG Yi-Qun, SUN Shun-Ri, JIN Hai-Yan, DING Lan. *Food Safety and Quality Detection Technology*, **2014**, 5(5): 1377–1384
张轶群, 孙顺日, 金海燕, 丁兰. 食品安全质量检测学报, **2014**, 5(5): 1377–1384
- 16 Rodríguez-González N, González-Castro M J, Beceiro-González E, Muniategui-Lorenzo S. *Food Chem.*, **2015**, 173: 391–396
- 17 CHEN Yi-Xin, FENG Qing-Sheng, WANG Xiao-Zhong, LI Lan-Jie, LI Xu-Wen, JIN Yong-Ri. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2016**, 44(7): 1106–1111
陈一鑫, 冯清胜, 王晓中, 李兰杰, 李绪文, 金永日. 分析化学, **2016**, 44(7): 1106–1111
- 18 Tang K, Gu X, Luo Q, Chen S, Wu L, Xiong J. *Food. Chem.*, **2014**, 150: 106–112
- 19 Zhang Y, Chen D, Zhao Y. *Anal. Methods*, **2015**, 7: 9867–9874
- 20 Andrade F N, Santos-Neto Á J, Lanças F M. *J. Sep. Sci.*, **2014**, 37: 3150–3156
- 21 Raterink R J, Lindenburg P W, Vreeken R J, Ramautar R, Hankemeier T. *TrAC-Trend. Anal. Chem.*, **2014**, 61: 157–167
- 22 Viñas P, Campillo N, Andruch V. *TrAC-Trend. Anal. Chem.*, **2015**, 68: 48–77
- 23 Guíñez M, Martínez L D, Fernández L, Cerutti S. *Microchem. J.*, **2017**, 131: 1–8
- 24 Afkhami A, Pirdadeh-Beiranvand M, Madrakian T. *Anal. Bional. Chem.*, **2017**, 4(1): 1–10
- 25 You J, Zhang H, Zhang H, Yu A, Xiao T, Wang Y. *J. Chromatogr. B*, **2007**, 856(1): 278–284
- 26 XU Neng-Bin, FENG Jia-Yong, ZHU Li-Bo, QIAN Fei-Zhong, XU Li-Hong, CHEN Zhong-Quan, WANG Cheng-Le. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2016**, 44(1): 117–123
徐能斌, 冯加永, 朱丽波, 钱飞中, 徐立红, 陈钟全, 汪晟乐. 分析化学, **2016**, 44(1): 117–123

Rapid Extraction of Triazine Herbicides in Cereal by Microwave-assisted Steam Extraction Combined with Solidification of Floating Organic Drop Method

LI Gui-Jie^{1,2}, WANG Da-Wei^{*1}, DING Lan^{*2}

¹(College of Food Science, Jilin Agricultural University, Changchun 130033, China)

²(College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract A simple sensitive and green method was established for the rapid determination of six kinds of triazine herbicides in cereal samples. The method combined the advantages of microwave assisted extraction, water steam extraction and floating solvent extraction. Certain amount of dodecanol was added to the sample in the extraction vessel, and then triazines were extracted by water steam under microwave energy, after that, sodium chloride was added into the extract liquor. After the extract liquor was thoroughly stirred and put into the ice-water bath, the sample scoop was taken out and the dodecanol solid of triazine herbicide was removed and transferred to the centrifuge tube. After thawing, the content was filtered, and then triazine herbicides were tested by liquid chromatography tandem mass spectrometry. In the experiment, the experimental conditions of microwave assisted water steam extraction and solidification of floating organic drop were optimized. Under the optimal experimental conditions such as 800 W of microwave extraction power, 12 mL of extract liquor volume, 140 μ L of dodecanol as floating solvent, 2.0 g of NaCl and extract liquor at pH 7, the linearity region for detection of six triazine herbicides was 2–200 ng/g, with correlation coefficient of 0.9979–0.9998. The limits of detection and the recoveries of triazines were 0.28–0.61 ng/g and 82.2%–99.5%, respectively. The relative standard deviations of intra-day and inter-day variations were 2%–7% and 3%–6%, respectively. Compared with the traditional extraction method, the proposed method was more environmentally friendly, rapid in detection and simpler in operation. Besides, the method had many advantages such as low cost, high concentration fold and low organic solvent, and could be used for detection of triazine herbicides in complex solid samples.

Keywords Microwave assisted extraction; Water steam extraction; Solidification of floating organic drop; High performance liquid chromatography-mass spectrometry; Triazine herbicides; Cereal

(Received 24 March 2018; accepted 4 September 2018)

This work was supported by the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2011AA100805-1) and the Major Project for Science and Technology Development of Jilin Province, China (No. 2012ZDGC007).