

文章编号: 0254-5357(2015)06-0692-06

DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2015.05.014

# 土壤中痕量氨基甲酸酯和三唑类农药的样品提取方法研究

张 晶<sup>1,2</sup>, 饶 竹<sup>2\*</sup>, 刘 艳<sup>3</sup>, 李晓洁<sup>2</sup>, 黄 毅<sup>2</sup>

(1. 中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 湖北 武汉 430074;

2. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 3. 北京莱伯泰科仪器有限公司, 北京 101312)

**摘要:** 本文对比研究了 QuEChERS、加速溶剂萃取和超声提取三种方法, 结合液相色谱-串联质谱法解决了土壤中 18 种极性较强、热稳定性差的痕量氨基甲酸酯和三唑类农药提取难题。研究表明, QuEChERS 法的基体加标回收率为 76.3% ~ 121.0% (除涕灭威为 27.5% 外), 超声提取法为 71.0% ~ 100.0% (除涕灭威为 4.7%, 涕灭威亚砷为 137.8% 外), 加速溶剂萃取法大多低于 70% (甲硫威、涕灭威、三唑醇几乎没有回收), 可见 QuEChERS 法比另两种提取方法结果更优, 最终确定为检测氨基甲酸酯类和三唑类农药的样品提取方法。涕灭威回收率偏低、涕灭威亚砷回收率偏高与提取方法的热效应有关; 仲丁威、甲萘威等组分的回收状况与土壤类型相关。

**关键词:** 土壤; 氨基甲酸酯; 三唑类农药; QuEChERS 提取; 液相色谱-串联质谱法

**中图分类号:** S151.93; O657.63

**文献标识码:** A

氨基甲酸酯和三唑类农药极性较强、热稳定性差, 是目前广泛使用的广谱除草剂和高效杀菌剂、植物调节剂。然而, 有证据表明氨基甲酸酯和三唑类杀菌剂农药对人体的内分泌、脊椎动物健康存在潜在毒性风险, 特别是部分氨基甲酸酯农药的降解产物比原药具有更大毒性和持久性<sup>[1-2]</sup>。土壤是农药残留的储存库, 加速溶剂萃取 (ASE) 和超声提取 (UE) 是土壤样品中农药提取的主要方法<sup>[3-4]</sup>。QuEChERS 方法是 2003 年 Anastassiades 等<sup>[5]</sup>提出的一种针对蔬菜、水果样品中农药多残留检测的一种快速分析方法, 它主要采用极性乙腈缓冲溶液匀浆提取样品, 样品提取液经离心分离、分散固相萃取净化, 离心后直接测定<sup>[6-9]</sup>。迄今 QuEChERS 方法已在生物、植物样品中应用较为广泛<sup>[10-11]</sup>, 但在土壤样品中应用很少, 这是因为土壤对一般污染物有强烈吸附力, 造成待测污染物回收率偏低。本文采用 ASE、UE 尝试提取土壤样品中的痕量氨基甲酸酯和三唑类农药, 但其回收率偏低, 这与 ASE、UE 属于热抽提方法、不适用于热稳定性差的目标物分析有关。在此基础上利用 QuEChERS 方法常温提取的

特点, 对提取溶剂和提取器皿进行了优化和改进, 结合液相色谱-电喷雾串联质谱 (LC-MS/MS) 进行检测, 基体加标回收率有所提高, 此方法适用于土壤中一些极性较强、热稳定较差的有机污染物的分析。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

美国 Agilent 公司 1200 系列高效液相色谱仪; 美国 AB 公司 API 4000 三重四极杆串联质谱仪配电喷雾离子源; Dionex ASE 200 型加速溶剂萃取仪 (美国戴安公司); 40 mL 棕色玻璃瓶, 带内衬有聚四氟乙烯膜的螺旋盖。

### 1.2 空白土壤样品、标准物质和主要试剂

空白土壤样品: 采自北京郊区, 不含待测目标物, 阴干, 混匀过 40 目筛。

土壤标准物质: ASA-1a (辽宁棕壤)、ASA-3a (四川紫色土)、ASA-5a (江西红壤)、ASA-6a (广东水稻土)、ASA-9 (陕西黄绵土), 均购自中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所。

18 种氨基甲酸酯及其降解产物、三唑类农药单

收稿日期: 2015-01-06; 修回日期: 2015-08-26; 接受日期: 2015-09-05

基金项目: 国土资源部公益性行业科研专项 (200911043-28); 中国地质大调查项目 (1212010816028, 12120115047601)

作者简介: 张晶, 硕士研究生, 分析化学专业。E-mail: jingzhang2015@163.com。

通讯作者: 饶竹, 研究员, 主要从事有机地球化学的研究工作。E-mail: raozhu@126.com。

体标准品(100 mg/L,均购自中国计量科学研究院)。

内标物:甲萘威 - D<sub>3</sub>、涕灭威 - D<sub>3</sub>、戊唑醇 - D<sub>6</sub>(100 mg/L,均购自德国 Dr. E 公司)。

替代物:氟康唑 - D<sub>4</sub>(100 mg/L,德国 Dr. E 公司),4 - 溴 - 3,5 - 二甲苯基 - N - 甲基氨基甲酸酯(BDMC,100 mg/L,百灵威化学有限公司)。

乙腈、甲醇、丙酮、二氯甲烷(HPLC 级,百灵威化学有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 加速溶剂萃取实验方法

准确称取 5.00 g 空白土壤样品和 3.00 g 硅藻土置于 50 mL 小烧杯中,搅拌均匀后装入 22 mL ASE 不锈钢萃取池(萃取池底部加纤维滤膜),加入目标化合物和替代物标准氟康唑 - D<sub>4</sub>和 BDMC,将萃取池置于加速溶剂萃取仪上用乙腈进行样品的提取,提取温度为 70℃,静态提取时间 5 min,循环次数 3 次,冲洗体积 60%,氮气吹扫时间 60 s。提取液经旋转蒸发浓缩和氮气吹干后,以甲醇 - 水(V: V=1: 1)定容至 1 mL,0.22 μm 滤膜过滤,待 LC - MS/MS 测定,内标法定量。

1.3.2 超声提取实验方法

准确称取 5.00 g 空白土壤样品于 40 mL 棕色玻璃瓶中,加入目标化合物和替代物标准氟康唑 - D<sub>4</sub>和 BDMC,涡旋混匀后加入 20 mL 提取溶剂乙腈。将玻璃瓶盖旋紧后置于超声波机中在室温下提取 15 min 后涡旋 1 min,重复上述过程两次后离心 15 min(转速 3000 r/min),取上清液 4 mL 氮气吹干,以甲醇 - 水(V: V=1: 1)定容至 1 mL,0.22 μm 滤膜过滤,待 LC - MS/MS 测定,内标法定量。

1.3.3 QuEChERS 提取实验方法

准确称取 5.00 g 空白土壤样品于 40 mL 棕色玻璃瓶中,加入目标化合物和替代物标准氟康唑 - D<sub>4</sub>、BDMC 和 20 mL 提取溶剂丙酮 - 二氯甲烷(V: V=1: 1)涡旋混匀。旋紧玻璃瓶盖后置于振荡器上以 230 r/min 振荡 60 min 后离心 20 min(转速 3000 r/min)。取上清液 4 mL 氮气吹干,以甲醇 - 水(V: V=1: 1)定容至 1 mL,0.22 μm 滤膜过滤,待 LC - MS/MS 测定,内标法定量<sup>[12]</sup>。

1.3.4 净化方法

分散固相萃取(d - SPE)净化:称取 150 mg 的 N - 丙基乙二胺(PSA)、200 mg 石墨化碳黑(GCB)和 500 mg 无水硫酸镁于 15 mL 聚丙烯离心管中,取离心后的提取液上清液 8 mL 加入含上述吸附剂的离心管中涡旋振荡 1 min 后离心 20 min(流速 3000

r/min),取上清液 4 mL,氮气吹干,以 1 mL 甲醇 - 水(V: V=1: 1)定容,待 LC - MS/MS 测定。

氨基 SPE 净化:将目标物的混合标准溶液加入 2 mL 甲醇 - 二氯甲烷(V: V=1: 99)中制成模拟加标提取液,将其加到氨基固相萃取柱(使用前先用 4 mL 上述甲醇 - 二氯甲烷活化)中重力过柱;用 2 mL 甲醇 - 二氯甲烷(V: V=1: 99)洗涤盛放模拟提取液的离心管,并将洗涤液加入固相萃取柱,重复操作两次;收集各段洗脱液后氮吹,浓缩至干,以甲醇 - 水(V: V=1: 1)定容至 1 mL,0.22 μm 滤膜过滤,待 LC - MS/MS 测定。

1.3.5 液相色谱 - 质谱分析条件

色谱条件:Waters carbamate 专用分析柱(4.6 mm × 150 mm;5 μm),柱温 30℃。流动相:A 为水相,B 为甲醇相;流速 0.3 mL/min;进样量 40 μL。

质谱条件:离子源为 ESI(电喷雾);电离模式为正离子;电喷雾电压 IS 5000 V;离子源温度 400℃;碰撞气压力 68.9 kPa;气帘气压力 68.9 kPa;雾化气压力 137.9 kPa;扫描方式为多反应选择离子监测方式,各监测离子对及其质谱参数见文献[12]。

2 结果与讨论

2.1 ASE 提取方法对检测结果的优化

温度、提取溶剂是 ASE 提取的重要分析条件,其中温度对热稳定性差的目标物有着更关键的影响。本文重点对 ASE 提取温度进行了优化,设定 ASE 提取温度为 60 ~ 130℃,考察温度对基体加标样品回收率的影响。实验结果显示,三唑类杀菌剂基体加标回收率随温度升高而降低;氨基甲酸酯杀虫剂在 70 ~ 100℃ 范围内萃取效率相对较高(43.8% ~ 87.4%,甲硫威几乎没有回收),在温度超过 100℃ 后绝大多数目标物回收率快速降低(38.0% ~ 65.7%,甲硫威几乎没有回收),可能与高温下目标物发生了热降解有关。实验选择 70℃ 作为 ASE 提取温度可达到较好的回收效果。

2.2 QuEChERS 提取方法的优化

2.2.1 提取溶剂的优化

本文对提取溶剂进行优化,分别考察甲醇、乙腈、乙腈 - 甲醇(V: V=2: 1)、丙酮、丙酮 - 二氯甲烷(V: V=3: 1)等多种提取溶剂对土壤中农药组分提取率的影响(图 1)。实验结果表明丙酮对所有目标物的提取回收率普遍偏低;甲醇、乙腈 - 甲醇对氨基甲酸酯类农药的回收率偏低;使用乙腈的基体加标回收率变化比较大(48.1% ~ 125.9%),如涕

灭威亚砷为 48.1% ,三羟基克百威、涕灭威砷、丙环唑、戊唑醇和己唑醇等超过 120% ;而丙酮 - 二氯甲烷的基体加标回收率保持在 65.2% ~ 113.9% 之间,满足分析要求。因此,实验选择丙酮 - 二氯甲烷 (V: V=3: 1) 作为 QuEChERS 方法的提取溶剂。

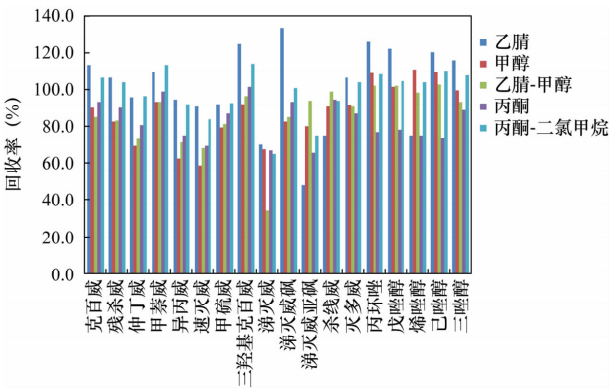


图 1 QuEChERS 提取溶剂对目标物回收率的影响

Fig. 1 Effect of the solvent of QuEChERS extraction on recoveries of target compounds

2.2.2 净化方法的优化

基质效应对液质联用的定量分析会产生较大的影响,在复杂基质的多农残检测中很有必要对其净化方法进行研究。将 Anastassiades 等<sup>[5]</sup>建立的 d - SPE 和目前应用广泛效果较好的氨基 SPE 小柱净化的回收率进行对比,对模拟的样品提取液进行 d - SPE和 SPE 净化实验,考察净化效果。结果表明:d - SPE 净化回收率在 75.1% ~ 108.7% 之间,同 SPE 净化结果相当。d - SPE 净化操作简单易于掌握,不需要额外消耗有机溶剂,成本与 SPE 相比降低了数倍,样品通量大,因此实验选择 d - SPE 对样品提取液进行净化。

2.3 三种提取方法对比研究

2.3.1 三种提取方法的回收率对比

在上述优化的条件下分别采用 ASE、UE 和土壤 QuEChERS 方法对加标浓度为 10 μg/kg 的 18 种氨基甲酸酯和三唑类农药土壤样品进行了提取和 LC - MS/MS 测定,测定结果见表 1。总体来看,ASE 提取目标物的回收率普遍较低,除甲萘威、涕灭威亚砷、三羟基克百威达到 70% 以上外,大多数目标物回收率不能满足分析要求,特别是甲硫威、涕灭威、三唑醇三种组分几乎没有回收。这可能与 ASE 属较高温压条件下萃取,造成热稳定性差的氨基甲酸酯、三唑类农药发生降解有关。UE 的基体加标回收

率除涕灭威为 4.7%、涕灭威亚砷为 137.8% 之外,其他组分回收率为 71.0% ~ 100.0%。可见改进后的 QuEChERS 方法比另两种提取方法结果更优,除涕灭威回收率仍然偏低外(27.5%),其他组分回收率均为 76.3% ~ 121.0% ,能够用于土壤中氨基甲酸酯类和三唑类农药的提取,推断与氨基甲酸酯类和三唑类农药既具有较强极性又具有一定脂溶性,易于从土壤转移到丙酮 - 二氯甲烷这种极性和亲酯较强的溶剂中有关。

表 1 三种提取方法加标回收率对比

Table 1 Comparison of spiked recoveries for targets using different sample extraction methods

| 目标物    | 基体加标回收率(%) |       |          |
|--------|------------|-------|----------|
|        | ASE        | UE    | QuEChERS |
| 克百威    | 64.9       | 86.2  | 100.7    |
| 残杀威    | 67.5       | 84.2  | 91.9     |
| 仲丁威    | 54.7       | 82.5  | 89.1     |
| 甲萘威    | 85.1       | 92.4  | 100.4    |
| 异丙威    | 52.6       | 77.1  | 83.0     |
| 速灭威    | 43.4       | 71.0  | 76.3     |
| 甲硫威    | 0.5        | 82.3  | 108.7    |
| 三羟基克百威 | 77.6       | 92.0  | 97.6     |
| 涕灭威    | 0.0        | 4.7   | 27.5     |
| 涕灭威砷   | 31.1       | 100.0 | 101.9    |
| 涕灭威亚砷  | 81.1       | 137.8 | 121.0    |
| 杀线威    | 60.7       | 84.1  | 93.2     |
| 灭多威    | 34.1       | 94.7  | 88.1     |
| 丙环唑    | 44.8       | 87.6  | 102.9    |
| 戊唑醇    | 56.0       | 92.6  | 92.4     |
| 烯唑醇    | 65.7       | 77.0  | 90.6     |
| 己唑醇    | 63.6       | 91.3  | 86.7     |
| 三唑醇    | 0.3        | 97.0  | 89.2     |

2.3.2 提取热效应对涕灭威、涕灭威亚砷回收率的影响

通过 ASE、UE、QuEChERS 三种提取方法对涕灭威、涕灭威亚砷对比研究发现,涕灭威稳定性非常差,极易受热转变成涕灭威亚砷。ASE 属于加热提取,涕灭威受热分解并部分转化成涕灭威亚砷,而且涕灭威亚砷也存在部分热分解,回收率仅达到 81.1% ;UE 虽然不加热,但它也存在一定的热效应,导致涕灭威回收率较低仅有 4.7% ,涕灭威亚砷则偏高达到 137.8% ; QuEChERS 法采用振荡提取,热效应不显著,涕灭威回收率有较大提高(27.5% ),但仍然存在降解,使得涕灭威亚砷回收率偏高至 121.0% ,但还在正常范围内(图 2)。因此,可以用涕灭威、涕灭威砷和涕灭威亚砷三者总量来表征涕灭威总污染水平。

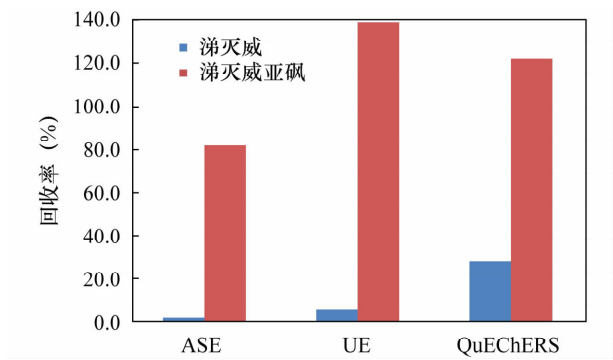


图 2 提取方法对涕灭威、涕灭威亚砷检测结果的影响

Fig. 2 Effect of different extraction methods on spiked recoveries of aldicarb and aldicarb sulfoxide

2.4 QuEChERS 方法的技术指标和验证

2.4.1 QuEChERS 方法的线性范围、检出限与精密度

配制不同浓度水平的目标物混合标准系列溶液,得到各目标物的线性范围、线性相关系数及回归方程;以空白土壤样品为基质进行低浓度水平加标实验,依据美国 EPA 方法计算各目标物的方法检出限,结果见表 2。在 10 μg/kg 的土壤添加浓度水平进行 8 次平行实验,相对标准偏差(RSD)在 2.0%~16.8%之间(表 2)。

2.4.2 不同类型土壤对 QuEChERS 方法提取结果的影响

选取辽宁棕壤、四川紫色土、江西红壤、广东水稻

土、陕西黄绵土等 5 种不同类型的土壤标准样品进行加标回收实验(每种土壤类型均设平行样 S1、S2),加标浓度 10 μg/kg,实验结果见表 3。结果表明克百威、残杀威、异丙威、速灭威、三羟基克百威、涕灭威砒、涕灭威亚砒、杀线威、灭多威等组分的基体加标回收率为 63.6%~114.7%,基本满足分析测试要求,其基体加标回收率与土壤类型相关性不大;而仲丁威、甲萘威、甲硫威、丙环唑、戊唑醇、烯唑醇、己唑醇、三唑醇等组分的基体加标回收率为 13.2%~145.3%,显著与土壤类型相关,如广东水稻土中己唑醇的基体加标平均回收率仅为 19.9%,而四川紫色土的基体加标平均回收率则达到 74.0%;热稳定性差的涕灭威则在 5 种土壤类型中基体加标回收率均不理想,最高仅为 21.3%。因此,在实际样品测试过程中要充分考虑样品基质对检测结果的影响。

3 结论

本文在对比 ASE、UE 和 QuEChERS 三种提取方法的基础上,研究优化了 QuEChERS 法提取土壤样品中 18 种痕量氨基甲酸酯和三唑类农药的方法。优化后的 QuEChERS 方法与 ASE、UE 相比提取效果更理想,17 种组分回收率在 76.3%~121.0%之间,涕灭威回收率也有明显提高,涕灭威亚砒回收率降至正常水平。研究还表明涕灭威回收率偏低、涕

表 2 目标物的线性范围、回归方程、相关系数、检出限及精密度

| 目标物    | 线性范围(μg/L) | 回归方程               | 相关系数( $r^2$ ) | 方法检出限(μg/kg) | RSD (%) |
|--------|------------|--------------------|---------------|--------------|---------|
| 克百威    | 0.1~100    | $y=0.9927x+0.0135$ | 0.9999        | 0.010        | 5.4     |
| 残杀威    | 0.1~100    | $y=0.7924x-0.0095$ | 0.9991        | 0.020        | 8.7     |
| 仲丁威    | 0.1~100    | $y=1.4403x-0.0659$ | 0.9980        | 0.025        | 11.0    |
| 甲萘威    | 0.1~100    | $y=1.0581x-0.0001$ | 0.9986        | 0.030        | 8.1     |
| 异丙威    | 0.1~100    | $y=0.9545x-0.0239$ | 0.9996        | 0.020        | 9.7     |
| 速灭威    | 0.1~100    | $y=1.3277x-0.0528$ | 0.9989        | 0.060        | 8.2     |
| 甲硫威    | 0.1~20     | $y=0.8937x+0.0317$ | 0.9967        | 0.025        | 10.1    |
| 三羟基克百威 | 0.5~100    | $y=0.2795x-0.0284$ | 0.9958        | 0.120        | 6.3     |
| 涕灭威    | 0.1~100    | $y=0.7502x-0.0321$ | 0.9997        | 0.025        | 3.7     |
| 涕灭威砒   | 0.1~10     | $y=0.2450x+0.0056$ | 0.9995        | 0.010        | 2.3     |
| 涕灭威亚砒  | 0.1~10     | $y=4.9287x+0.0418$ | 0.9997        | 0.030        | 4.2     |
| 杀线威    | 0.5~20     | $y=1.1285x-0.0068$ | 0.9987        | 0.075        | 5.3     |
| 灭多威    | 0.2~10     | $y=0.4174x+0.0133$ | 0.9991        | 0.130        | 2.0     |
| 丙环唑    | 0.1~100    | $y=0.8749x-0.1068$ | 0.9956        | 0.025        | 9.3     |
| 戊唑醇    | 0.1~100    | $y=1.2944x-0.0881$ | 0.9981        | 0.015        | 7.9     |
| 烯唑醇    | 0.1~100    | $y=0.4856x-0.0701$ | 0.9954        | 0.040        | 12.9    |
| 己唑醇    | 0.1~100    | $y=0.5812x-0.0481$ | 0.9967        | 0.035        | 14.8    |
| 三唑醇    | 0.1~100    | $y=0.2806x-0.0021$ | 0.9961        | 0.015        | 16.8    |

注:  $x$  表示目标物浓度/内标物浓度;  $y$  表示目标物峰面积/内标物峰面积。

表 3 不同类型土壤样品的加标回收率

Table 3 Spiked recoveries of different soil types

| 目标物    | 辽宁棕壤<br>加标回收率(%) |       | 四川紫色土<br>加标回收率(%) |       | 江西红壤<br>加标回收率(%) |       | 广东水稻土<br>加标回收率(%) |      | 陕西黄绵土<br>加标回收率(%) |      |
|--------|------------------|-------|-------------------|-------|------------------|-------|-------------------|------|-------------------|------|
|        | S1               | S2    | S1                | S2    | S1               | S2    | S1                | S2   | S1                | S2   |
| 克百威    | 96.3             | 103.1 | 104.7             | 103.7 | 102.1            | 97.9  | 73.8              | 75.4 | 85.9              | 85.3 |
| 残杀威    | 85.6             | 88.9  | 84.3              | 96.1  | 88.2             | 90.2  | 73.9              | 77.1 | 83.7              | 75.8 |
| 仲丁威    | 83.5             | 90.3  | 90.9              | 78.2  | 96.8             | 104.7 | 55.0              | 57.6 | 88.5              | 84.4 |
| 甲萘威    | 87.3             | 83.3  | 91.0              | 88.2  | 100.5            | 85.1  | 57.5              | 70.6 | 86.4              | 86.4 |
| 异丙威    | 73.7             | 85.6  | 89.4              | 82.6  | 92.4             | 99.6  | 63.6              | 66.9 | 87.3              | 81.4 |
| 速灭威    | 81.5             | 78.0  | 78.0              | 75.6  | 77.5             | 79.0  | 66.7              | 77.5 | 78.0              | 84.0 |
| 甲硫威    | 82.8             | 78.1  | 81.3              | 72.3  | 95.3             | 105.9 | 48.4              | 55.1 | 94.9              | 88.7 |
| 三羧基克百威 | 107.8            | 114.7 | 100.0             | 108.1 | 96.6             | 109.4 | 88.1              | 79.4 | 79.1              | 88.8 |
| 涕灭威    | 7.5              | 8.2   | 8.3               | 8.2   | 14.1             | 14.5  | 9.4               | 9.7  | 20.1              | 21.3 |
| 涕灭威砒   | 91.8             | 85.7  | 86.8              | 89.0  | 87.9             | 93.4  | 86.8              | 80.2 | 81.3              | 88.5 |
| 涕灭威亚砒  | 75.1             | 71.4  | 86.8              | 83.1  | 64.6             | 65.8  | 68.5              | 73.5 | 98.2              | 94.7 |
| 杀线威    | 68.9             | 65.8  | 68.5              | 69.1  | 71.9             | 85.8  | 84.3              | 79.9 | 90.6              | 93.8 |
| 灭多威    | 79.5             | 71.6  | 81.9              | 79.2  | 63.8             | 70.9  | 65.0              | 66.7 | 77.8              | 81.7 |
| 丙环唑    | 63.3             | 71.3  | 93.9              | 84.3  | 64.2             | 52.2  | 50.6              | 47.8 | 77.1              | 64.6 |
| 戊唑醇    | 55.8             | 75.0  | 97.0              | 96.1  | 40.1             | 13.2  | 30.4              | 29.4 | 72.8              | 63.0 |
| 烯唑醇    | 59.7             | 71.9  | 70.6              | 109.3 | 110.9            | 89.1  | 31.8              | 33.2 | 64.0              | 62.2 |
| 己唑醇    | 31.8             | 35.8  | 74.9              | 73.1  | 30.8             | 28.5  | 21.6              | 18.2 | 70.3              | 50.1 |
| 三唑醇    | 71.8             | 83.9  | 145.3             | 126.3 | 45.4             | 61.4  | 34.2              | 33.5 | 85.4              | 67.8 |

灭威亚砒回收率偏高与提取方法的热效应有关;部分组分如仲丁威、甲萘威的回收状况与土壤类型相关。总之,尽管 QuEChERS 方法在土壤的应用中受到一定限制,但本文研究结果表明优化后的 QuEChERS 方法还是可以应用于土壤中一些极性较强、热稳定较差的有机污染物的快速分析。

4 参考文献

[1] Trosken E R, Straube E, Lutz W K. Quantitation of Lanosterol and Its Major Metabolite FF-MAS in an Inhibition Assay of CYP51 by Azoles with Atmospheric Pressure Photoionization Based LC-MS/MS[J]. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2004, 15 (8): 1216 – 1221.

[2] 谢慧,朱鲁生,王军,等.涕灭威及其有毒代谢产物对土壤微生物呼吸作用的影响[J].农业环境科学学报, 2005, 24(1): 191 – 195.

Xie H, Zhu L S, Wang J, et al. Effects of Aldicarb and Its Toxic Metabolites on Soil Respiration [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2005, 24(1): 191 – 195.

[3] 饶竹. 环境有机污染物检测技术及其应用[J]. 地质学报, 2011, 85(11): 1948 – 1962.

Rao Z. Application Research of Environmental Organic Pollutants Test Techniques [J]. Acta Geologica Sinica, 2011, 85(11): 1948 – 1962.

[4] Pan D, Wang G P, Chen C Y, et al. Ultrasonic Assisted

Extraction Combined with Titanium-Plate Based Solid Phase Extraction for the Analysis of PAHs in Soil Samples by HPLC-FLD[J]. Talanta, 2013, 108: 117 – 122.

[5] Anastassiades M, Lehotay S J, tajnbaher D, et al. Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and Dispersive Solid-Phase Extraction for the Determination of Pesticide Residues in Produce [J]. Journal of AOAC International, 2003, 86 (2): 412 – 431.

[6] Pragney D, Tirupathi A, Sanjit K, et al. LC-MS/MS Determination of Organophosphorus Pesticide Residues in Coconut Water [J]. Food Analytical Methods, 2013, 6: 1162 – 1169.

[7] Angelika W, Marek B. Determination of Pesticide Residues in Food Matrices Using the QuEChERS Methodology [J]. Food Chemistry, 2011, 125(3): 803 – 812.

[8] Juliana S M, Giovana F, Lucila C R, et al. Development of a Multiresidue Method for the Determination of Endocrine Disrupters in Fish Fillet Using Gas Chromatography-Triple Quadrupole Tandem Mass Spectrometry [J]. Talanta, 2013, 116: 827 – 834.

[9] Rahman M M, El-Aty A M, Park J H, et al. Single-step Modified QuEChERS for Determination of Chlorothalonil in Shallot (Allium ascalonicum) Using GC-μECD and Confirmation via Mass Spectrometry [J]. Biomedical Chromatography, 2013, 27(4): 416 – 421.

[10] Wang J, Chow W, Leung D. Applications of LC/ESI-MS/

MS and UHPLC QqTOFMS for the Determination of 148 Pesticides in Fruits and Vegetables[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry,2010,396:1513.

[ 11 ] Ozgur G,Bulent K. Determination of 115 Pesticide Residues in Oranges by High-performance Liquid Chromatography-Triple-Quadrupole Mass Spectrometry in Combination with QuEChERS Method [ J ]. Journal of Food Composition and Analysis,2015,41:86 – 97.

[ 12 ] Rao Z,Liu Y,Lu G H,et al. Determination of Carbamate and Triazol Pesticides in Soil Using QuEChERS with Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry[ J ]. Asian Journal of Chemistry,2014,26( 19 ):6456 – 6460.

## Sample Extraction Methods for Determining Trace Carbamate and Triazole Pesticides in Soil

ZHANG Jing<sup>1,2</sup>, RAO Zhu<sup>2\*</sup>, LIU Yan<sup>3</sup>, LI Xiao-jie<sup>2</sup>, HUANG Yi<sup>2</sup>

- (1. Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China;
2. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;
3. Beijing LabTech Instruments Co. LTD, Beijing 101312, China)

**Abstract:** QuEChERS method, Accelerated Solvent Extraction (ASE) and Ultrasound Extraction (UE) were used for sample extraction and are reported in this paper. Combined with liquid chromatograph coupled with mass spectrometry, these extraction methods were used to determine eighteen kinds of trace carbamate and triazole pesticides in soil with strong polarity and poor thermal stability. Results show that the standard addition recoveries of the QuEChERS method range from 76.3% to 121.0% with the exception of aldicarb (27.5%), whereas those of UE ranged from 71.0% to 100.0% with the exception of aldicarb (4.7%) and aldicarb sulfoxide (137.8%). The recoveries of ASE are mostly below 70%, but methiocarb, aldicarb and triadimenol are almost not recovered. Therefore, the QuEChERS method was eventually chosen as the sample extraction method for determining carbamate and triazole pesticides. The low recovery of aldicarb and high recovery of aldicarb sulfoxide were related to the heating effect of the extraction method, whereas the recoveries of fenobucarb and carbaryl were related to soil types.

**Key words:** soil; carbamate pesticides; triazole pesticides; QuEChERS; LC-MS/MS