

QuEChERS-高效液相色谱-串联飞行时间高分辨质谱法筛查测定饲料中35种有机磷类药物

张立田^{1,2,3}, 徐淑媛^{1,2,3}, 李艺^{1,2,3}, 王雪松^{1,2,3}, 董李学^{1,2,3}, 李爱军^{1,2,3}, 王磊^{1,2,3*}

(1.唐山市食品药品综合检验检测中心,河北唐山 063000;2.河北省农产品质量安全检测技术创新中心,河北唐山 063000;3.唐山市功能性农产品产业技术研究院,河北唐山 063000)

摘要 [目的]利用高效液相色谱-高分辨四级杆飞行时间质谱(HPLC-QTOF/MS)技术,建立饲料中35种有机磷类药物的快速筛查方法。[方法]饲料样品经乙腈-0.2%甲酸溶液提取,QuEChERS方法净化,建立了35种分析物的数据库。目标药物经Waters ACQUITY UPLC HSS T3色谱柱(50 mm×2.1 mm,1.8 μm)分离,在正离子模式下进行数据采集,可在7 min内实现对35种杀虫剂药物的良好分离。[结果]在10、50、100 μg/kg添加浓度下的回收率为80.87%~114.21%,相对标准偏差(RSD)为3.69%~11.65%(n=6),方法定量限(LOQ, S/N=10)为0.2~0.5 μg/kg,在5~100 μg/L质量浓度范围内呈良好线性($R^2 \geq 0.9984$)。结合精确质量数、保留时间和同位素峰形匹配度对目标化合物进行快速筛查与确证。[结论]该方法快速简便、准确、灵敏度较高,适用于饲料中有机磷类药物残留的高通量筛查与定性鉴定。

关键词 QuEChERS;饲料;有机磷类药物;高效液相色谱-串联飞行时间质谱

中图分类号 S816.17 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2021)08-0199-04

doi:10.3969/j.issn.0517-6611.2021.08.052



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Screening and Determination of 35 Organophosphorus Drugs in Feed by QuEChERS Method Combined with Performance Liquid Chromatography-Time-of-Flight Mass Spectrometry

ZHANG Li-tian^{1,2,3}, XU Shu-yuan^{1,2,3}, LI Yi^{1,2,3} et al (1. Tangshan Food and Drug Comprehensive Testing Center, Tangshan, Hebei 063000; 2. Hebei Agricultural Products Quality and Safety Testing Innovation Center, Tangshan, Hebei 063000; 3. Tangshan Institute of Industrial Technology for Functional Agricultural Products, Tangshan, Hebei 063000)

Abstract [Objective] A comprehensive analytical method was established for the simultaneous determination of 32 organophosphates in feed by performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry (HPLC-QTOF/MS). [Method] The analytes in feed samples were extracted with acetonitrile containing 0.2% formic acid. The extracts were cleaned up through QuEChERS method and a database for 35 target analytes was established. The target compounds were separated on an Waters ACQUITY UPLC HSS T3 column and detected by MS in Dual AJS ESI+ mode. The 35 pesticides could be separated in 7 min. [Result] The recoveries of 35 pesticides were 85.98%–114.21% and RSD was 0.58%–11.65% at the concentrations of 10, 50 and 100 μg/kg. The quantitative limit of the experimental method was 0.2–0.5 μg/kg and all the pesticides to be tested were in the calibration curves range of 5–100 μg/L with showed a good linearity ($R^2 \geq 0.9984$). The precision mass, retention time and isotopic matched-degree were employed for the screening and confirmation. [Conclusion] The method is fast, simple, accurate, and highly sensitive, and is suitable for high-throughput screening and qualitative identification of organophosphorus drug residues in feed.

Key words QuEChERS; Feed; Organophosphates drugs; Performance liquid chromatography-time-flight-mass spectrometry (HPLC-QTOF/MS)

有机磷农药具有高效、低毒和生物降解快的特点,因而被广泛用于粮食、棉花、蔬菜、果树等作物的害虫防治。但是杀虫剂药物在动物产品中的残留不仅危害到消费者的身体健康,对人体产生诸如具有致突变性和潜在的致癌性等毒副作用,引起细菌耐药性的增加,而且同时影响我国畜禽产品的出口贸易^[1-4]。为了保护人民的身体健康,从源头进行控制的有效手段,因此研究饲料中有机磷药物的检测方法具有重要的意义。

针对饲料中有机磷类药物的检测手段比较单一,测定饲料中有机磷药物残留的HPLC法、GC-MS法、SDME-GC-MS法、LC-MS法、HPLC-MS/MS等分析方法已经不适用实际样

品快速筛查的需要。高效液相色谱-高分辨四级杆飞行时间质谱(HPLC-QTOF/MS)法具有更强的分离能力、样品通量和灵敏度,可以提供母离子和碎片离子的精确质量数,准确推算可能的分子式,从而进一步对化合物的结构和裂解规律加以确证^[5-11]。该试验利用HPLC-QTOF/MS技术,建立了35种有机磷类药物的饲料样品前处理方法和质谱特征数据库,采用Full Scan/MSE模式进行扫描测定,不仅提高了有机磷类药物残留的快速筛查的可靠性,同时可以获得较高灵敏度的定量结果,从而为饲料样品的快速高通量筛查提供准确、可靠的方法。

1 材料与方法

1.1 仪器与设备 Triple TOF 5600 MS仪(配有电喷雾离子源),美国AB SCIEX公司;SiO-6512全自动前处理设备,本立科技公司;SZ13022-NY 0.2 μm有机滤膜,天津市领航实验设备股份有限公司;T-200电子天平,常熟双杰仪器制造厂;FY-DCY96S氮气浓缩仪,上海安谱实验科技股份有限公司;Milli-Q超纯水仪,美国Millipore公司。

1.2 材料与试剂 青贮玉米。甲酸(UV-HPLC级)、乙腈(UV-HPLC级)、甲酸铵,纯度>99.0%,Dikma公司;无水硫

基金项目 河北省重点研发计划项目(19227516D);河北省二期现代农业产业技术体系创新团队建设项目(HBCT2018120207, HBCT2018160403)。

作者简介 张立田(1986—),男,河北唐山人,高级畜牧师,从事农产品检验检测工作;徐淑媛(1966—),女,河北唐山人,高级兽医师,从事农产品检验检测工作。张立田和徐淑媛是共同第一作者。*通信作者,副研究员,博士,从事食品质量安全研究。

收稿日期 2020-08-24

酸镁、氯化钠、柠檬酸氢二钠、柠檬酸钠、N-丙基乙二胺(PSA)、氧化锆珠(R104)和双层提取净化管(V50),均购于本立科技公司;去离子水(自制);敌敌畏、乐果、氧乐果、乙酰甲胺磷、毒死蜱、甲基毒死蜱、甲基嘧啶磷、除线磷、辛硫磷、三唑磷、二嗪磷、地虫硫磷、杀螟松、丙溴磷、乙硫磷、蝇毒磷、甲胺磷、治螟磷、久效磷、对硫磷、杀扑磷、地胺磷、伏杀硫磷、磷铵、马拉硫磷、水胺硫磷、啶硫磷、硫环磷、敌百虫、甲基异柳磷、稻丰散、亚胺硫磷、灭线磷、甲基对硫磷、特丁硫磷, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 纯度 99.5%, 天津阿尔塔科技有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 样品前处理。准确称取 2.0 g 饲料样品于离心管外管中,加入混合标准溶液,静置 30 min,加入 10 mL 乙腈和 10 mL 水,加入萃取盐包(内含 5.5 g 无水硫酸镁、1.5 g 氯化钠、0.5 g 柠檬酸氢二钠、1.0 g 柠檬酸钠)及 10 颗锆珠,拧紧内管(内含 4 mm 氧化锆珠 5 粒、100 mg PSA、600 mg 无水硫酸镁、100 mg C_{18})后放入自动 QuEChERS 前处理仪器中开始处理,经 25 min 交替振荡离心后,从内管中取净化液过 0.22 μm 的有机微孔滤膜,滤液供 HPLC-QTOF/MS 测定。

1.3.2 色谱-质谱分析条件。

1.3.2.1 色谱条件。流动相 A 为 0.1% (V/V) 甲酸+2 mmol/L 甲酸铵的水溶液, B 为 0.1% 甲酸+2 mmol/L 甲酸铵的甲醇溶液。梯度洗脱: 0~0.5 min, 5% B; 0.5~1.0 min, 30% B; 1.0~10.0 min, 95% B; 10.0~13.0 min, 5% B。进样量 5 μL ; 流速 0.3 mL/min; 柱温 40 $^{\circ}\text{C}$; 样品温度 10 $^{\circ}\text{C}$; Waters ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱(50 mm \times 2.1 mm, 1.8 μm)。

1.3.2.2 质谱条件。正离子采集模式;离子源温度 500 $^{\circ}\text{C}$;电喷雾电压 5.5 kV;气帘气压力 241.32 kPa;扫描模式 Full Scan/ MS^E , 采集范围 m/z 80~1 000, 采集时间 0.75 s, 采集间隔时间 10 s。

1.4 筛查数据库的建立 取合适浓度的混合标准工作液稀释至 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 在优化色谱-质谱条件下, 先进行一级质谱扫描, 得到目标化合物的保留时间、质子化的分子质量数、质量误差等信息。在不同的碰撞电压下再进行二级质谱扫描, 得到目标化合物的二级全扫描图及质谱碎片信息, 以此建立 35 种杀虫剂类药物的筛查谱库。筛查谱库中还包含药物的英文名称、分子式、结构式、理论分子量、保留时间以及同位素峰型匹配度等信息。根据谱库信息可对样品中目标化合物进行筛查确证。

2 结果与分析

2.1 色谱-质谱条件优化

2.1.1 色谱条件。试验选用 Waters ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱分析, 考察了 0.1% 甲酸-甲醇、0.1% 甲酸-乙腈、2 mmol/L 甲酸铵-乙腈、2 mmol/L 甲酸铵-甲醇和 0.1% 甲酸+2 mmol/L 甲酸铵-甲醇 5 种流动相对杀虫剂类的分离、离子化效应和峰形的影响。甲酸铵体系可以获得较低的背景值, 但杀虫剂类药物响应较低, 影响检测灵敏度。采用甲酸体系时, 背景值有所升高, 但 35 种目标药物的响应有所增强。与乙腈相比, 甲醇作为流动相可以获得更好的分离度。

综合分析, 试验采用 0.1% 甲酸+2 mmol/L 甲酸铵-甲醇作为流动相进行梯度洗脱, 7 min 内实现 35 种目标分析物的基线分离。目标分析物在溶剂中的总离子流色谱图如图 1 所示。

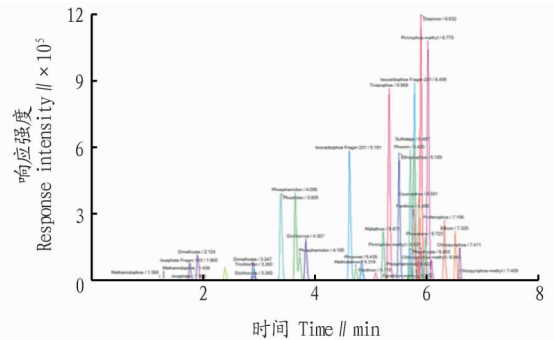


图 1 35 种目标化合物在标准溶液中的总离子流色谱图

Fig.1 Total ion current chromatogram of 35 target compounds in standard solution

2.1.2 质谱条件。有机磷类药物均含有易于和 H^+ 结合的带有孤对电子的 O 原子, 适合在 ESI 源的正离子模式下离子化, 其准分子离子为 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。考察了电喷雾电压、气帘气压力、碰撞能和离子源温度等因素的影响。离子源温度 500 $^{\circ}\text{C}$ 、电喷雾电压 5.5 kV 和气帘气压力 241.32 kPa 时, 目标化合物的响应较强。高分辨 Q-TOF 质谱在 Full Scan/ MS^E 模式下能同时完成在低能通道以母离子为定量离子, 又能实现在高能通道全范围二级质谱的扫描, 有助于样品的快速筛查和定量分析。

2.2 线性关系、精密度和回收率 以空白饲料样品制备浓度为 5、10、20、40、80、100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的基质标准样品, 在优化的色谱和质谱条件下进行测定, 以各组分的峰面积对其质量浓度绘制标准曲线, 计算线性方程、线性范围和决定系数 (R^2), 以 10 倍信噪比 ($S/N=10$) 估算定量限 (LOQ), 具体结果如表 1 所示。从表 1 可以看出, 35 种有机磷类药物的 LOQ 为 0.2~0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 在 5~100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 质量浓度范围内线性关系良好 ($R^2 \geq 0.9984$)。

利用空白饲料样品进行加标回收率试验, 分别对低 (10 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、中 (50 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、高 (100 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 3 个添加水平按照“1.3.1”方法处理, 每个浓度水平做 6 份平行样品, 结果见表 2。由表 2 可知, 低加标水平下, 杀虫剂类药物的平均回收率 >80%, RSD <12%; 中、高加标水平下, 有机磷类药物的平均回收率 >86%, RSD <9%。表明有机磷类药物在低浓度水平受基质干扰较大; 在中、高浓度水平重现性较好, 方法准确可靠。

2.3 数据库的建立与筛查 在最佳的色谱-质谱条件下, 对每一种目标化合物的标准品进行 Full Scan/ MS^E 扫描, 基于 HPLC-QTOF/MS 的高通量筛查研究, 采用 Masslynx Chromlynx 软件建立了有机磷类药物的高通量筛查数据库, 其包括目标化合物的分子式、精确分子量、保留时间和同位素峰型匹配度等信息(表 3), 通过比对以上信息, 所有 35 种目标化合物的保留时间偏差均 ± 0.01 min, 质量偏差均 ± 4 mDa, 同位素峰型匹配度 >90%。

表 1 目标分析物的线性方程、线性范围、决定系数和定量限

Table 1 Linear equation, linear range, determination coefficient and LOQ of target analytes

| 序号 No. | 名称 Name | 线性范围 Linear range// $\mu\text{g/L}$ | 线性方程 Linear equation | 决定系数 Determination coefficient (R^2) | 定量限 LOQ// $\mu\text{g/kg}$ |
|-----------|------------|--|-------------------------|---|-------------------------------|
| 1 | 敌敌畏 | 5~100 | $Y=2.651\ 2X+0.215\ 8$ | 0.999 2 | 0.3 |
| 2 | 乙酰甲胺磷 | 5~100 | $Y=4.258\ 7X+1.684\ 2$ | 0.999 6 | 0.2 |
| 3 | 乐果 | 5~100 | $Y=4.852\ 3X+0.952\ 3$ | 0.999 0 | 0.5 |
| 4 | 氧乐果 | 5~100 | $Y=6.257\ 4X+2.146\ 2$ | 0.998 6 | 0.2 |
| 5 | 毒死蜱 | 5~100 | $Y=5.182\ 5X+1.025\ 4$ | 0.999 1 | 0.4 |
| 6 | 甲基毒死蜱 | 5~100 | $Y=2.986\ 2X+0.754\ 2$ | 0.999 6 | 0.3 |
| 7 | 甲基嘧啶磷 | 5~100 | $Y=3.685\ 4X+1.068\ 4$ | 0.999 4 | 0.5 |
| 8 | 除线磷 | 5~100 | $Y=2.935\ 4X+0.856\ 2$ | 0.998 9 | 0.3 |
| 9 | 辛硫磷 | 5~100 | $Y=2.381\ 2X+0.634\ 1$ | 0.999 7 | 0.2 |
| 10 | 三唑磷 | 5~100 | $Y=3.957\ 4X+1.685\ 3$ | 0.998 4 | 0.2 |
| 11 | 三嗪磷 | 5~100 | $Y=3.682\ 3X+1.254\ 9$ | 0.998 5 | 0.4 |
| 12 | 地虫硫磷 | 5~100 | $Y=4.584\ 2X+0.935\ 2$ | 0.999 5 | 0.5 |
| 13 | 杀螟松 | 5~100 | $Y=3.965\ 2X+0.853\ 2$ | 0.999 6 | 0.2 |
| 14 | 丙溴磷 | 5~100 | $Y=2.158\ 6X+0.586\ 2$ | 0.999 1 | 0.3 |
| 15 | 乙硫磷 | 5~100 | $Y=6.288\ 9X+2.015\ 5$ | 0.999 2 | 0.4 |
| 16 | 蝇毒磷 | 5~100 | $Y=5.364\ 5X+1.543\ 1$ | 0.998 9 | 0.3 |
| 17 | 甲胺磷 | 5~100 | $Y=4.258\ 7X+1.125\ 4$ | 0.999 7 | 0.2 |
| 18 | 治螟磷 | 5~100 | $Y=4.985\ 3X+0.368\ 4$ | 0.999 8 | 0.5 |
| 19 | 久效磷 | 5~100 | $Y=1.368\ 5X+0.254\ 3$ | 0.999 9 | 0.2 |
| 20 | 对硫磷 | 5~100 | $Y=2.684\ 5X+0.698\ 4$ | 0.999 5 | 0.3 |
| 21 | 杀扑磷 | 5~100 | $Y=4.259\ 3X+1.063\ 2$ | 0.999 0 | 0.3 |
| 22 | 地胺磷 | 5~100 | $Y=6.351\ 2X+1.953\ 1$ | 0.998 7 | 0.2 |
| 23 | 伏杀硫磷 | 5~100 | $Y=5.398\ 7X+1.268\ 4$ | 0.999 3 | 0.5 |
| 24 | 磷胺 | 5~100 | $Y=3.684\ 1X+1.684\ 7$ | 0.998 6 | 0.4 |
| 25 | 马拉硫磷 | 5~100 | $Y=2.651\ 4X+0.983\ 0$ | 0.999 3 | 0.2 |
| 26 | 水胺硫磷 | 5~100 | $Y=3.681\ 4X+1.025\ 4$ | 0.999 1 | 0.4 |
| 27 | 啶硫磷 | 5~100 | $Y=4.025\ 1X+1.368\ 4$ | 0.999 2 | 0.2 |
| 28 | 硫环磷 | 5~100 | $Y=5.021\ 3X+2.015\ 8$ | 0.998 9 | 0.3 |
| 29 | 敌百虫 | 5~100 | $Y=1.682\ 3X+0.219\ 3$ | 0.999 5 | 0.3 |
| 30 | 甲基异柳磷 | 5~100 | $Y=3.258\ 4X+1.068\ 5$ | 0.999 8 | 0.3 |
| 31 | 稻丰散 | 5~100 | $Y=4.025\ 4X+1.158\ 6$ | 0.999 9 | 0.4 |
| 32 | 亚胺硫磷 | 5~100 | $Y=3.983\ 0X+0.654\ 3$ | 0.998 4 | 0.5 |
| 33 | 灭线磷 | 5~100 | $Y=2.453\ 2X+1.486\ 1$ | 0.998 7 | 0.4 |
| 34 | 甲基对硫磷 | 5~100 | $Y=6.210\ 8X+1.259\ 8$ | 0.999 0 | 0.2 |
| 35 | 特丁硫磷 | 5~100 | $Y=4.491\ 3X+1.357\ 1$ | 0.999 1 | 0.5 |

表 2 35 种有机磷类药物的加标回收率和 RSD ($n=6$)Table 2 Recovery rates and RSDs of 35 organophosphates in feed ($n=6$)

%

| 序号 No. | 名称 Name | 10 $\mu\text{g/kg}$ | | 50 $\mu\text{g/kg}$ | | 100 $\mu\text{g/kg}$ | |
|-----------|------------|----------------------|-------|----------------------|------|----------------------|------|
| | | 回收率 Recovery rate | RSD | 回收率 Recovery rate | RSD | 回收率 Recovery rate | RSD |
| 1 | 敌敌畏 | 86.35 | 8.91 | 90.25 | 7.54 | 95.25 | 4.05 |
| 2 | 乙酰甲胺磷 | 87.12 | 9.65 | 88.96 | 6.34 | 93.68 | 3.98 |
| 3 | 乐果 | 88.35 | 10.25 | 89.65 | 8.25 | 94.12 | 5.24 |
| 4 | 氧乐果 | 85.98 | 8.35 | 88.36 | 8.68 | 92.02 | 6.58 |
| 5 | 毒死蜱 | 89.69 | 11.65 | 91.25 | 7.02 | 90.68 | 7.12 |
| 6 | 甲基毒死蜱 | 86.59 | 10.57 | 92.36 | 6.98 | 93.10 | 4.84 |
| 7 | 甲基嘧啶磷 | 87.39 | 10.69 | 86.24 | 8.41 | 90.68 | 5.17 |
| 8 | 除线磷 | 86.12 | 9.98 | 89.34 | 8.45 | 91.14 | 6.01 |
| 9 | 辛硫磷 | 86.03 | 8.66 | 92.36 | 7.51 | 93.87 | 4.98 |
| 10 | 三唑磷 | 88.69 | 9.12 | 94.01 | 5.86 | 95.21 | 5.36 |
| 11 | 三嗪磷 | 90.21 | 8.75 | 93.54 | 6.32 | 96.54 | 6.25 |
| 12 | 地虫硫磷 | 89.99 | 8.69 | 89.65 | 4.69 | 100.54 | 5.36 |
| 13 | 杀螟松 | 86.36 | 10.69 | 88.48 | 7.25 | 99.01 | 4.98 |
| 14 | 丙溴磷 | 87.69 | 9.87 | 92.01 | 5.14 | 92.54 | 5.01 |
| 15 | 乙硫磷 | 88.21 | 8.69 | 93.45 | 6.87 | 98.42 | 6.41 |
| 16 | 蝇毒磷 | 87.19 | 10.21 | 90.50 | 4.69 | 108.21 | 3.69 |
| 17 | 甲胺磷 | 89.62 | 11.19 | 89.31 | 8.25 | 96.50 | 4.02 |

接下表

续表 2

| 序号 No. | 名称 Name | 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ | | 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ | | 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ | |
|-----------|------------|----------------------------|-------|----------------------------|------|-----------------------------|------|
| | | 回收率 Recovery rate | RSD | 回收率 Recovery rate | RSD | 回收率 Recovery rate | RSD |
| 18 | 治螟磷 | 88.25 | 10.25 | 88.65 | 4.15 | 111.08 | 5.98 |
| 19 | 久效磷 | 86.49 | 9.20 | 90.21 | 6.72 | 108.41 | 7.25 |
| 20 | 对硫磷 | 87.58 | 8.63 | 89.57 | 8.82 | 93.58 | 6.21 |
| 21 | 杀扑磷 | 88.67 | 8.10 | 90.19 | 6.08 | 98.18 | 4.52 |
| 22 | 地胺磷 | 82.98 | 10.24 | 93.24 | 7.18 | 114.21 | 6.36 |
| 23 | 伏杀硫磷 | 86.24 | 10.48 | 92.04 | 7.42 | 105.02 | 5.36 |
| 24 | 磷铵 | 87.13 | 11.25 | 87.54 | 8.01 | 95.01 | 4.03 |
| 25 | 马拉硫磷 | 89.39 | 9.54 | 88.02 | 7.12 | 93.05 | 5.90 |
| 26 | 水胺硫磷 | 87.43 | 8.66 | 86.98 | 5.09 | 110.05 | 6.12 |
| 27 | 啶硫磷 | 88.20 | 10.63 | 89.05 | 6.53 | 104.21 | 4.02 |
| 28 | 硫环磷 | 89.06 | 8.93 | 90.40 | 7.25 | 97.05 | 7.09 |
| 29 | 敌百虫 | 81.19 | 9.65 | 90.99 | 8.09 | 95.04 | 5.48 |
| 30 | 甲基异柳磷 | 88.21 | 10.24 | 91.06 | 5.39 | 90.24 | 4.21 |
| 31 | 稻丰散 | 88.06 | 11.45 | 89.65 | 6.66 | 98.68 | 3.98 |
| 32 | 亚胺硫磷 | 89.70 | 9.36 | 87.08 | 7.08 | 102.16 | 6.69 |
| 33 | 灭线磷 | 80.87 | 8.99 | 90.24 | 8.10 | 110.74 | 7.70 |
| 34 | 甲基对硫磷 | 89.99 | 10.02 | 91.04 | 8.71 | 96.24 | 6.80 |
| 35 | 特丁硫磷 | 86.31 | 11.13 | 87.02 | 6.99 | 93.04 | 5.98 |

表 3 实际饲料样品的定性筛查结果

Table 3 Qualitative screening results of feed sample

| 序号 No. | 名称 Name | 分子式 Formula | 理论质量数 Theoretical mass [M+H] ⁺ | 精确质量数 Accurate mass [M+H] ⁺ | 误差 Error mDa | 保留时间 Retention time//min | | 同位素峰形匹配度 Degree of isotope pattern match//% |
|-----------|------------|--|---|--|--------------------|--------------------------|--------------|---|
| | | | | | | 溶剂 Solvent | 样品 Sample | |
| 1 | 敌敌畏 | C ₄ H ₇ Cl ₂ O ₄ P | 220.952 9 | 220.952 7 | -2.0 | 4.31 | 4.32 | 99.0 |
| 2 | 乙酰甲胺磷 | C ₉ H ₁₀ NO ₃ PS | 184.018 7 | 184.019 5 | 1.8 | 1.96 | 1.96 | 100.0 |
| 3 | 乐果 | C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂ | 230.007 2 | 230.006 8 | -0.4 | 3.25 | 3.24 | 100.0 |
| 4 | 氧乐果 | C ₅ H ₁₂ NO ₄ PS | 214.030 8 | 214.029 4 | -1.4 | 2.12 | 2.13 | 92.7 |
| 5 | 毒死蜱 | C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS | 349.931 4 | 349.934 7 | 3.3 | 7.41 | 7.42 | 91.8 |
| 6 | 甲基毒死蜱 | C ₇ H ₇ Cl ₃ NO ₃ PS | 321.901 0 | 321.902 9 | 1.9 | 6.84 | 6.84 | 97.1 |
| 7 | 甲基嘧啶磷 | C ₁₁ H ₂₀ N ₃ O ₃ PS | 306.104 7 | 306.103 0 | -1.7 | 6.77 | 6.78 | 99.0 |
| 8 | 除线磷 | C ₁₀ H ₁₅ O ₃ PS ₂ | 279.027 6 | 279.027 1 | -0.5 | 6.49 | 6.50 | 97.4 |
| 9 | 辛硫磷 | C ₁₂ H ₁₅ N ₂ O ₃ PS | 299.061 4 | 299.061 3 | -0.1 | 6.42 | 6.43 | 98.8 |
| 10 | 三唑磷 | C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₃ PS | 314.073 8 | 314.071 6 | -2.2 | 5.99 | 5.99 | 99.3 |
| 11 | 三嗪磷 | C ₁₂ H ₂₁ N ₃ O ₃ PS | 305.110 7 | 305.107 3 | -3.4 | 6.63 | 6.64 | 98.6 |
| 12 | 地虫硫磷 | C ₁₀ H ₁₅ OPS ₂ | 247.037 2 | 247.037 5 | 0.3 | 6.57 | 6.58 | 100.0 |
| 13 | 杀螟松 | C ₉ H ₁₂ NO ₃ PS | 278.023 5 | 278.025 1 | 1.6 | 5.92 | 5.93 | 90.6 |
| 14 | 乙溴磷 | C ₁₁ H ₁₅ BrClO ₃ PS | 372.942 6 | 372.942 3 | -0.3 | 7.11 | 7.12 | 96.6 |
| 15 | 乙硫磷 | C ₉ H ₂₂ O ₄ P ₂ S ₄ | 384.995 4 | 384.994 6 | -0.8 | 7.32 | 7.33 | 96.8 |
| 16 | 蝇毒磷 | C ₁₄ H ₁₆ ClO ₅ PS | 363.022 4 | 363.021 3 | -1.1 | 6.59 | 6.60 | 99.6 |
| 17 | 甲胺磷 | C ₂ H ₈ NO ₂ PS | 142.009 2 | 142.008 5 | -0.7 | 1.38 | 1.38 | 98.0 |
| 18 | 治螟磷 | C ₈ H ₂₀ O ₅ P ₂ S ₂ | 323.030 4 | 323.029 8 | -0.6 | 6.49 | 6.48 | 97.2 |
| 19 | 久效磷 | C ₇ H ₁₄ NO ₃ P | 224.068 9 | 224.068 0 | -0.9 | 2.68 | 2.69 | 99.8 |
| 20 | 对硫磷 | C ₁₀ H ₁₄ NO ₃ PS | 292.038 5 | 292.041 0 | 2.5 | 6.37 | 6.38 | 100.0 |
| 21 | 杀扑磷 | C ₆ H ₁₁ N ₂ O ₄ PS ₃ | 302.968 8 | 302.969 3 | 0.5 | 5.32 | 5.33 | 100.0 |
| 22 | 地胺磷 | C ₈ H ₁₆ NO ₃ PS ₂ | 270.035 5 | 270.039 2 | 3.7 | 4.36 | 4.37 | 99.4 |
| 23 | 伏杀硫磷 | C ₁₂ H ₁₅ ClNO ₄ PS ₂ | 367.993 4 | 367.994 6 | 1.2 | 6.72 | 6.73 | 98.6 |
| 24 | 磷铵 | C ₁₀ H ₁₉ ClNO ₃ P | 300.077 7 | 300.075 6 | -2.1 | 4.10 | 4.11 | 94.2 |
| 25 | 马拉硫磷 | C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂ | 331.043 2 | 331.043 4 | 0.2 | 5.87 | 5.89 | 98.8 |
| 26 | 水胺硫磷 | C ₈ H ₇ O ₄ PS | 230.985 4 | 230.987 1 | -1.7 | 6.50 | 6.51 | 99.3 |
| 27 | 啶硫磷 | C ₁₂ H ₁₅ N ₂ O ₃ PS | 299.061 4 | 299.061 3 | -0.1 | 6.42 | 6.43 | 98.8 |
| 28 | 硫环磷 | C ₇ H ₁₄ NO ₃ PS ₂ | 256.024 5 | 256.021 9 | -2.6 | 3.80 | 3.81 | 99.7 |
| 29 | 敌百虫 | C ₄ H ₈ Cl ₃ O ₄ P | 256.929 3 | 256.930 1 | 0.8 | 3.26 | 3.27 | 98.2 |
| 30 | 甲基异柳磷 | C ₈ H ₇ O ₄ PS | 230.988 8 | 230.987 1 | -1.7 | 6.54 | 6.55 | 99.3 |
| 31 | 稻丰散 | C ₁₂ H ₁₇ O ₄ PS ₂ | 321.037 2 | 321.038 2 | 1.0 | 6.41 | 6.42 | 99.3 |
| 32 | 亚胺硫磷 | C ₁₁ H ₁₂ NO ₄ PS ₂ | 318.001 2 | 318.002 1 | 0.9 | 5.43 | 5.44 | 100.0 |
| 33 | 灭线磷 | C ₈ H ₁₉ O ₂ PS ₂ | 243.065 3 | 243.063 2 | -2.1 | 6.19 | 6.20 | 96.5 |
| 34 | 甲基对硫磷 | C ₈ H ₁₀ NO ₃ PS | 264.006 9 | 264.009 8 | 2.9 | 5.55 | 5.56 | 91.2 |
| 35 | 特丁硫磷 | C ₉ H ₂₁ O ₂ PS ₃ | 289.049 0 | 289.052 3 | 3.3 | 7.23 | 7.24 | 93.3 |

燃烧中具有良好的燃烧性能。

表2 型煤热重分析

Table 2 The thermogravimetric analysis of briquette

| 样品 Samples | 玉米秸秆添加量 Addition amount of corn stalk//% | 初始质量 Initial mass mg | 剩余质量 Residual mass//mg | 燃烧时间 Burning time//min | 灰分含量 Ash content % | 燃烬率 Burning rate//% | 着火点 Ignition point//℃ |
|---------------|--|----------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| 褐煤 Lignite | 0 | 15 | 4.356 5 | 43 | 25.090 | 94.72 | 433 |
| 型煤 Briquette | 30 | 12 | 2.880 0 | 35 | 21.062 | 96.27 | 312 |
| 型煤 Briquette | 40 | 12 | 2.509 6 | 33 | 21.062 | 99.23 | 316 |
| 型煤 Briquette | 50 | 12 | 1.836 0 | 30 | 15.020 | 99.88 | 282 |

3 结论

(1) 成型压力 1 961.330 N/cm², 水添加量为 0.20 mL, 玉米秸秆添加量为 50% 时, 可获得抗碎强度良好的型煤。

(2) 与褐煤型煤相比, 玉米秸秆/褐煤型煤燃烧性能得到明显改善。着火点由 433 ℃ 降低为 282 ℃; 燃烧时间从 43 min 缩短为 30 min, 单位时间释放热量增加; 燃烬率由 94.72% 提高到 99.88%。

该研究通过控制成型压力、水添加量和玉米秸秆添加量, 获得了燃烧性能良好、抗碎性强的玉米秸秆/褐煤型煤, 为其在生产中的应用提供了理论基础。

参考文献

- [1] 赵奇. 中国褐煤资源清洁高效利用现状[J]. 洁净煤技术, 2018, 24(2): 9-14.
- [2] TUMULURU J S, WRIGHT C T, HESS J R, et al. A review of biomass densification systems to develop uniform feedstock commodities for bioenergy application[J]. Biofuels, Bioprod Bioref, 2011, 5(6): 683-707.
- [3] 张营, 冯莉, 宋玲玲, 等. 褐煤中腐植酸的提取及其含氧官能团的分析[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(24): 12146-12147, 12153.

- [4] 朱铃琰, 吴晓慧, 梁雪儿. 生物质型煤的发展与展望[J]. 内蒙古石油化工, 2019, 45(1): 37-38.
- [5] 冷三华. 国内生物质型煤技术的研究现状分析[J]. 冶金管理, 2019(9): 113.
- [6] 于春竹. 玉米机械化收获后的秸秆处理与再利用途径[J]. 农机使用与维修, 2020(7): 139.
- [7] 赵文霞, 杨朝旭, 刘帅, 等. 典型农作物秸秆组成及燃烧动力学分析[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(4): 921-927.
- [8] 刘佳, 马慎. 氢氧化钠水解小麦秸秆制备型煤黏结剂的研究[J]. 煤化工, 2019, 47(1): 66-69.
- [9] 唐英迪, 袁洪印. 浅谈我国玉米秸秆综合利用现状及存在的问题[J]. 农业与技术, 2020, 40(13): 43-44.
- [10] 张文彬, 周艳国, 艾子博, 等. 型煤力学性质的影响因素实验研究[J]. 工业安全与环保, 2019, 45(6): 24-28.
- [11] 龙尚俊, 刘云贵, 田乙卜, 等. 生物质蕈苡秸秆型煤的制备及其燃烧性能研究[J]. 贵州科学, 2018, 36(3): 60-63.
- [12] 周国江, 苏军. 水热处理对褐煤性质及型煤抗压强度的影响[J]. 黑龙江科技学院学报, 2010, 20(2): 107-110.
- [13] 陈娟, 刘皓, 李健, 等. 低变质粉煤的玉米秸秆型煤黏结剂的研究[J]. 中国煤炭, 2017, 43(4): 105-108.
- [14] 喻秋梅, 庞亚军, 陈宏国. 煤燃烧试验中着火点确定方法的探讨[J]. 华北电力技术, 2001(7): 9-10, 50.

(上接第 202 页)

2.4 实际样品检测 应用该研究建立的 HPLC-QTOF/MS 的高通量筛查方法, 随机抽取 20 份饲料样品进行检测, 采集一级质谱数据、保留时间和二级碎片信息对样品中 35 种有机磷类药物定性筛查同时定量, 均未检出阳性样品。

3 结论

该研究建立了 HPLC-QTOF/MS 测定饲料中 35 种有机磷类药物的检测方法和目标化合物的数据库, 并进行了方法学验证。在 10、50、100 μg/kg 添加浓度下的回收率为 80.87%~114.21%, 相对标准偏差(RSD)为 3.69%~11.65% ($n=6$), 方法定量限(LOQ, $S/N=10$)为 0.2~0.5 μg/kg, 在 5~100 μg/L 质量浓度范围内呈良好线性($R^2 \geq 0.998 4$)。该方法具有简便高效快速、选择性好、灵敏准确等特点, 满足测定大量饲料样品中有机磷类药物的快速、定量的需求, 适用于饲料中有机磷类药物的同时定性筛查和定量分析。

参考文献

- [1] 韩俊艳, 张立竹, 纪明山. 植物源杀虫剂的研究进展[J]. 中国农学通报,

- 2011, 27(21): 229-233.
- [2] 林璐璐, 钟永志, 张光玲, 等. 6 种药剂对安徽省草地贪夜蛾的防治效果[J]. 农药, 2020, 59(7): 528-531, 546.
- [3] 宋浩蕾, 李艳丽, 李亚红, 等. 不同杀虫剂对草地贪夜蛾的室内毒杀效果及毒力测定[J]. 南方农业学报, 2019, 50(7): 1489-1495.
- [4] 邵仁志, 刘小安, 孙兰, 等. 中国植物源农药的研究进展[J]. 湖北农业科学, 2017, 56(8): 1401-1405.
- [5] 姚凤花, 冯永巍. 高效液相色谱串联飞行时间质谱法快速检测饲料中多种 β-受体激动剂[J]. 粮食与饲料工业, 2013(1): 62-64.
- [6] 贡松松, 顾欣, 曹慧, 等. 超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱法快速筛查生鲜牛乳中的 14 种磺胺类药物[J]. 分析测试学报, 2014, 33(12): 1342-1348.
- [7] 孟哲, 石志红, 吕运开, 等. 超高效液相色谱-高分辨四级杆飞行时间质谱法快速筛查乳制品中磺胺类与氟喹诺酮类药物[J]. 分析化学, 2014, 42(10): 1493-1500.
- [8] HERNÁNDEZ F, PORTOLÉS T, IBÁÑEZ M, et al. Use of time-of-flight mass spectrometry for large screening of organic pollutants in surface waters and soils from a rice production area in Colombia [J]. Science of the total environment, 2012, 439: 249-259.
- [9] 孙雷, 毕言锋, 张骊, 等. 飞行时间质谱分析技术及其应用研究进展[J]. 中国兽药杂志, 2009, 43(7): 37-40.
- [10] 吴炜亮, 李晓明, 朱文亮, 等. 飞行时间质谱技术及其在食品安全检测中的应用[J]. 食品与机械, 2015, 31(3): 236-241.
- [11] 孙秉康, 李晓毓, 宁雪雷, 等. 四极杆-飞行时间质谱技术在食品安全检测中的应用[J]. 安徽农业科学, 2017, 45(9): 76-77.