

· 研究论文 ·

苯噻草胺在稻田水及土壤中的消解动态

陈晓旭¹, 孙淑君¹, 陈维韬², 智亚楠¹, 韩丽君², 李文明^{*1}

(1. 河南农业大学 植物保护学院, 郑州 450002; 2. 中国农业大学 理学院, 北京 100193)

摘要: 研究建立了稻田水和土壤中苯噻草胺残留的检测方法。稻田水经过滤后直接进高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)仪分析,方法的线性范围为0.1~10 μg/L,相关系数(R^2)为0.999 3,检出限(LOD)为0.03 μg/L,定量限(LOQ)为0.1 μg/L;当样品中苯噻草胺的添加水平为0.1~10 μg/L时,平均回收率在98.4%~103.2%之间,相对标准偏差(RSD)在1.9%~3.4%之间。土壤经乙腈提取,硅胶固相萃取柱净化后用高效液相色谱(带二极管阵列检测器,HPLC-DAD)仪检测,方法的线性范围为0.1~2 mg/L, R^2 为0.998 5,LOD为0.006 mg/kg,LOQ为0.02 mg/kg;当样品中苯噻草胺的添加水平为0.02~1 mg/kg时,平均回收率在75.2%~86.1%之间,RSD在3.3%~7.5%之间。采用所建立方法对北京、南京两地2009年苯噻草胺在稻田水及土壤中的消解动态进行了检测。结果表明:其在稻田水及土壤中的消解动态曲线符合一级动力学方程;苯噻草胺在稻田水中消解迅速,半衰期分别为2.1 d(北京)和1.6 d(南京);其在土壤中的消解速率两地间差异较大,且比水中的慢,半衰期分别为12.3 d(北京)和3.7 d(南京)。

关键词: 苯噻草胺; 稻田水; 稻田土壤; 消解

DOI: 10.3969/j.issn.1008-7303.2011.01.10

中图分类号: O657.63; S481.8

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2011)01-0059-05

Residue decline study of mefenacet in paddy water and paddy soil

CHEN Xiao-xu¹, SUN Shu-jun¹, CHEN Wei-tao², ZHI Ya-nan¹,
HAN Li-jun², LI Wen-ming^{*1}

(1. College of Plant Protection Henan Agricultural University Zhengzhou 450002, China;

2. College of Science, China Agricultural University Beijing 100193, China)

Abstract: A method for the determination of the mefenacet residue in the paddy water and soil was established. The paddy water sample was filtrated and then analyzed by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry(HPLC-MS/MS). The linear range was 0.1-10 μg/L with the linear correlation coefficient of 0.999 3. The limit of detection(LOD) was 0.03 μg/L and the limit of quantification(LOQ) was 0.1 μg/L. The average fortification recovery was 98.4%-103.2% with relative standard deviation(RSD) of 1.9%-3.4% when mefenacet was spiked at 0.1-10 μg/L level in paddy water. The soil was extracted with the acetonitrile and cleaned up by the silica gel SPE column then analyzed by high performance liquid chromatography with diode-array detector(HPLC-DAD). The linear range was 0.1-2 mg/L with the linear correlation coefficient of 0.998 5. The LOD

收稿日期: 2010-04-13; 修回日期: 2010-07-14.

作者简介: 陈晓旭(1985-)女,河南荥阳人,硕士研究生,E-mail: chenxiaoxu666@163.com;* 通讯作者(Author for correspondence): 李文明(1960-)男,河南开封人,博士,副教授,硕士研究生导师,主要从事农药分析和农药制剂研究,电话: 0371-63558170,E-mail: liwenm99@126.com

基金项目: 河南省重大公益科研项目(081100911300).
©1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

was 0.006 mg/kg and LOQ was 0.02 mg/kg. The average recovery was 75.2% – 86.1% with RSD 3.3% – 7.5% when mefenacet was spiked at 0.02 – 1 mg/kg level in paddy soil. The method was used to detect the decline of mefenacet in the paddy water and soil in Beijing and Nanjing in 2009. The decline study of mefenacet in paddy water and soil suggested that the decline curves accorded with the first-order kinetics equation. Mefenacet declined fast in paddy water. The half-life of mefenacet in paddy water was 2.1 d (Beijing) and 1.6 d (Nanjing) respectively. The rate of decline in the paddy soil has an evident difference, and mefenacet declined slower in the paddy soil than in the paddy water. The half-life of mefenacet in paddy soil was 12.3 d (Beijing) and 3.7 d (Nanjing) respectively.

Key words: mefenacet; paddy water; paddy soil; decline study

苯噻草胺(mefenacet)属酰胺类除草剂^[1],由德国拜耳公司首先开发,并于1987年在日本投产。属低毒高活性除草剂^[2],是细胞生长和分裂抑制剂,通过抑制细胞分裂、增大,从而阻碍稗草的生长直至死亡,可有效防除水稻田禾本科杂草,对稗草有特效,对一年生杂草和异型莎草、牛毛毡、矮慈姑、泽泻、眼子菜、萤蔺、水莎草等亦有防效^[3-4]。该类除草剂在喷洒使用时,由于大气流动、风动和地表径流的影响,经常会产生漂移并残留于地表水中而造成药害,进而直接或间接影响饮用水质量,危害人体健康^[5]。

目前已报道的水和土壤中苯噻草胺的测定主要是采用液相色谱法。水样前处理采用液液分配或固相萃取的方法进行富集;土壤前处理则采用有机溶剂提取,液液分配,固相萃取净化后,进行高效液相色谱(HPLC)或高分离度快速液相色谱-质谱(RRLC-MS)分析^[5-8]。稻田水和土壤的前处理技术均较复杂,色谱峰保留时间长,分析灵敏度低;同时,采用HPLC进行定量分析,有时一个色谱峰可能包含几种不同的组份,尤其是对复杂基质,仅靠色谱峰定性容易造成假阳性的发生。

笔者利用高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS),建立了快速测定稻田水中苯噻草胺残留量的分析方法,同时,采用HPLC方法检测了稻田土壤中苯噻草胺的残留量。利用HPLC-MS/MS方法测定水中苯噻草胺具有测定速度快、定性准确、精密度高和灵敏度高等特点,适合于环境水样中苯噻草胺残留的检测。

1 实验部分

1.1 仪器、药剂与试剂

Agilent 1200 高效液相色谱系统和 Agilent 6410 B 三重四级杆串联质谱仪, Agilent 1100 高效液相色谱仪(带二极管阵列检测器, HPLC-DAD), Aquapro

艾科浦超纯水系统。

纯度为99%的苯噻草胺(mefenacet)标准品及50%苯噻草胺可湿性粉剂(WP)均由江苏快达农化股份有限公司提供;实验用水为超纯水;试剂为色谱纯或分析纯。

1.2 标准溶液的配制

准确称取苯噻草胺标准品 0.01 g(± 0.1 mg),用甲醇溶解并定容至 10 mL,配制成 1 000 mg/L 的工作母液,置于冰箱中(-20 °C)保存。

1.3 色谱及质谱检测条件

1.3.1 高效液相色谱(HPLC-DAD)检测条件 色谱柱: Agilent TC-C₁₈(2), 250 mm \times 4.6 mm \times 5 μ m; 柱温 25 °C; 流动相: 甲醇-水 = 70:30(体积比), 流速 1.0 mL/min; 检测波长 220 nm; 进样量 20 μ L; 运行时间 15 min。在此条件下,苯噻草胺的保留时间为 8.9 min。

1.3.2 高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)检测条件 色谱柱: Zorbax SB C₁₈, 2.1 mm \times 50 mm \times 1.8 μ m; 柱温 30 °C; 流动相: 甲醇-水-甲酸 = 70:30:0.1(体积比), 流速 0.3 mL/min; 进样量 5 μ L; 运行时间 2.5 min。在此条件下,苯噻草胺的保留时间为 1.4 min。

离子源: 电喷雾离子源, 正离子模式; 干燥气为氮气, 温度 350 °C, 流速 8 L/min; 雾化器为氮气, 压力 241 kPa; 三重四级杆温度: MS₁ 100 °C, MS₂ 100 °C; 碎裂电压 90 V; 毛细管电压为 4 000 V。

监测模式: 多反应监测模式(MRM)。选择母离子(Q1)/子离子(Q3)对: Q1 为 299.1, Q3 分别为 148.2(定量离子)、192.1 和 120, 3 个子离子的碰撞能量(CE)分别为 10、4 和 12 eV。

1.4 田间消解动态试验

于 2009 年分别在北京和南京两地进行了 50% 苯噻草胺可湿性粉剂在稻田水和土壤中的消解动态试验。采用毒土撒施法, 施药剂量为推荐使用剂量

(有效成分 900 g/hm²) 的 3 倍, 即 2.7 kg/hm²。施药后分别间隔 2 h (原始沉积量) 及 1、2、3、5、7、14、21 和 28 d 采用多点法随机采集稻田水和土壤样品: 稻田水约采集 3 L, 混匀后取 1 500 mL; 用取土器取 0~10 cm 深稻田土壤约 1 kg, 混匀后取 200 g; 置于 -20 °C 冰箱待测。

1.5 样品前处理

1.5.1 稻田水样前处理 样品经双层定量滤纸过滤后, 取 1 mL 置于进样小瓶中, 经 HPLC-MS/MS 检测。

1.5.2 稻田土壤样品前处理 称取 10 g 土壤样品于 50 mL 离心管中, 加入 20 mL 乙腈, 振荡提取 30 min; 加入 3 g 氯化钠, 高速涡旋 1 min, 在 3 800 r/min 下高速离心 5 min。取上清液 10 mL 于鸡心瓶中, 于 40 °C 下减压浓缩至近干, 氮吹至干, 待净化。

用 1 mL 石油醚-乙酸乙酯 (5:1, 体积比) 混合液溶解上述吹干后的残渣, 待硅胶固相萃取柱 (规格为 500 mg) 净化。依次以 5 mL 石油醚和 1 mL 乙酸乙酯预淋、活化小柱, 弃去流出液; 将上述提取液上样, 用 4 mL 石油醚-乙酸乙酯 (5:1, 体积比) 淋洗, 流速为 1~2 mL/min; 弃去淋出液, 再用 12 mL 相同淋洗液淋洗并开始收集淋出液。将淋出液浓缩至近干, 氮气吹干, 用色谱级甲醇定容至 1 mL, 过 0.22 μm 有机系滤膜, 经 HPLC-DAD 检测。

2 结果与讨论

2.1 色谱及质谱条件的选择

土壤经乙腈提取、硅胶固相萃取柱净化后经 HPLC-DAD 检测, 未出现杂质干扰, 且该方法的线性范围、检出限及回收率均符合农药残留分析标准要求。

俞志刚等^[5]采用 Supelclean™ ENVI™-48 柱 (3 mL) 富集江水及纯净水中的苯噻草胺, 经 RRLC-MS 检测, 方法的检出限 (LOD) 为 1 μg/L; 而李东颖等^[7]采用 Supelclean™ ENVI™-48 柱 (3 mL) 富集江水中的苯噻草胺, 用 HPLC 测得的 LOD 值为 50 μg/L。欧盟规定水中单个农药的残留量不得超过 0.1 μg/L, 所有农药的总残留量不得超过 0.5 μg/L^[9]。因此, 上述文献中方法的检出限并不能满足欧盟对农药残留分析的要求, 因而有必要选择灵敏度更高的 HPLC-MS/MS 作为稻田水中苯噻草胺残留量的检测仪器。

为了简化残留测定方法中对水样的富集和浓缩

过程, 本研究采用了灵敏度高的三重四级杆串联质谱多反应检测 (MRM) 技术, 对得到的总离子流色谱图进行了 3 次选择: 先通过 HPLC 的保留时间选择组份, 再由一级质谱 (MS) 选择母离子, 最后由二级质谱 (MS/MS) 选择子离子。因此所得到的色谱峰无干扰, 可避免假阳性的出现, 信噪比提高, 从而使灵敏度得到提高。串联质谱可以有效地避免复杂体系中杂质的干扰, 且灵敏度较高, 可用于复杂体系中微量成分的定量分析。

2.2 方法的线性范围和检出限

2.2.1 HPLC-MS/MS 方法的线性范围及检出限

将工作母液用超纯水配制成系列质量浓度为 0.1、0.5、1.5 和 10 μg/L 的苯噻草胺标准溶液, 按 1.3 节的分析条件进行测定, 重复 3 次, 以峰面积为纵坐标, 进样量 (ng) 为横坐标绘制标准曲线。结果表明, 苯噻草胺的峰面积与浓度在 0.1~10 μg/L 范围内呈良好的线性相关, 线性回归方程为 $y = 490.411x - 30.215$, 相关系数 $R^2 = 0.9993$ (见图 1)。

三重四级杆串联质谱由于采用了二级质谱检测, 降低了噪音干扰, 具有灵敏度高的优点。本试验以基质标样逐级稀释进样, 当进样质量浓度为 0.1 μg/L 时, 信噪比为 10.29, 所以在 3 倍信噪比 ($S/N = 3$) 条件下方法的 LOD 值为 0.03 μg/L, 在 $S/N = 10$ 时方法的定量限 (LOQ) 为 0.1 μg/L。结果表明, 用 HPLC-MS/MS 测定, 灵敏度比文献方法提高了数百倍, 且省去了使用固相萃取柱富集等复杂的前处理过程。

2.2.2 HPLC-DAD 方法的线性范围及检出限

将工作母液用甲醇稀释成系列质量浓度为 0.1、0.25、0.5、1 和 2 mg/L 的苯噻草胺标准溶液, 按 1.3 节的条件进行测定, 重复 3 次, 以峰面积为纵坐标, 进样量 (ng) 为横坐标绘制标准曲线。结果表明, 苯噻草胺的峰面积与质量浓度在 0.1~2 mg/L 范围内呈良好的线性相关, 线性回归方程为 $y = 98.9695x - 0.8065$, $R^2 = 0.9985$ 。同时, 方法的 LOD 值为 0.006 mg/kg, LOQ 值为 0.02 mg/kg。

2.3 添加回收率与方法的精密度

对空白稻田水样分别以 0.1、1 和 10 μg/L 3 个水平进行添加回收试验, 每个添加水平重复 3 次, 以碎片离子 m/z 148.2 进行外标法定量。稻田水中苯噻草胺的回收率在 98.4%~103.2% 之间, 相对标准偏差 (RSD) 为 1.9%~3.4%。

对空白稻田土壤样品分别以 0.02、0.1 和 1 mg/kg 3 个水平进行添加回收试验, 每个添加水

平重复 3 次,以外标法定量。稻田土壤中苯噻草胺的回收率在 75.2% ~ 86.1% 之间, RSD 为 3.3% ~ 6.2%。

2.4 基质效应

HPLC-DAD 检测不存在明显的基质效应,而 HPLC-MS/MS 易产生基质效应。为了避免基质效应对定量分析带来误差,同时以稻田水作为基质制备了基质标样,按相同方法绘制了标准曲线。结果表明,稻田水中苯噻草胺的峰面积与其质量浓度在 0.1 ~ 10 $\mu\text{g/L}$ 范围内也呈良好的线性相关,其线性回归方程为 $y = 137\ 328x + 171.35$, $R^2 = 0.990\ 2$ (见图 1)。

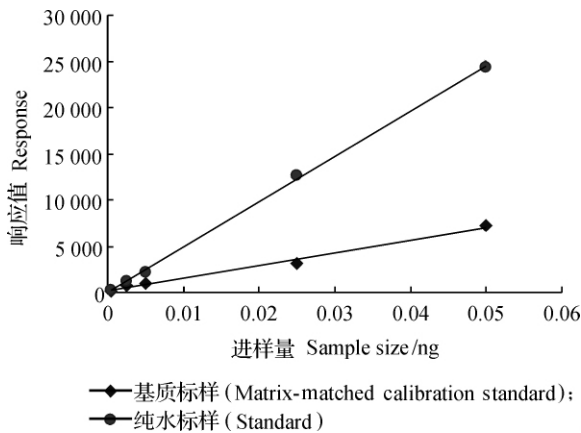


图 1 苯噻草胺标准曲线与基质效应图

Fig. 1 Standard curve and matrix effect of mefenacet

由图 1 可以看出,苯噻草胺以超纯水为溶剂的标样和稻田水基质标样在 0.1 ~ 10 $\mu\text{g/L}$ 之间进行 HPLC-MS/MS 检测时,稻田水基质标样的峰面积比超纯水标样的峰面积降低了 50% 以上,对于 0.1、0.5、1.5 和 10 $\mu\text{g/L}$ 5 个质量浓度水平而言,基质标样与溶剂标样峰面积的比值依次为 0.33、0.63、0.47、0.25 和 0.30。可见,稻田水中的杂质对苯噻草胺的检测具有非常明显的基质抑制效应。为消除基质效应对定量分析的影响,在检测苯噻草胺残留量时应以基质标样为对照标准,以计算其在未知样品中的残留量。

2.5 田间消解动态试验结果

2.5.1 苯噻草胺在稻田水中的消解动态 结果(见图 2)表明,施药后 2 h,北京稻田水中苯噻草胺的残留量为 1.258 mg/L,南京的为 0.505 mg/L。虽然苯噻草胺在北京稻田水中的原始沉积量较高,但是其在两地田水中的消解速率均较快,在北京和

南京田水中的半衰期分别为 2.1 和 1.6 d,药后 14 d 消解率均达到 95% 以上。消解动态曲线方程分别为:北京, $c_t = 1.127\ 4e^{-0.330\ 2t}$, $R^2 = 0.972\ 8$, $T_{1/2} = 2.1$ d; 南京, $c_t = 0.363\ 5e^{-0.424\ 7t}$, $R^2 = 0.945\ 6$, $T_{1/2} = 1.6$ d。

杨晓云等^[6]采用将稻田水与二氯甲烷液液分配、浓缩、经正己烷溶解、乙腈萃取、弗罗里硅土固相萃取柱净化等复杂的前处理过程,采用 HPLC 检测,得出苯噻草胺在稻田水中的原始沉积量为 0.617 和 0.437 mg/L (2003、2004 年广州市天河区,施药剂量为有效成分 900 g/hm²),半衰期均为 0.41 d,14 d 后即未检出。与之相比较,本试验采用 HPLC-MS/MS 检测,方法简单、快速,测得的苯噻草胺在北京和南京两地稻田水中的半衰期比上述文献结果略长,这可能是由于受北京和南京的施药剂量(有效成分 2.7 kg/hm²)较高、气候条件不同等因素的影响,但总体结果都表明苯噻草胺在稻田水中消解较快。

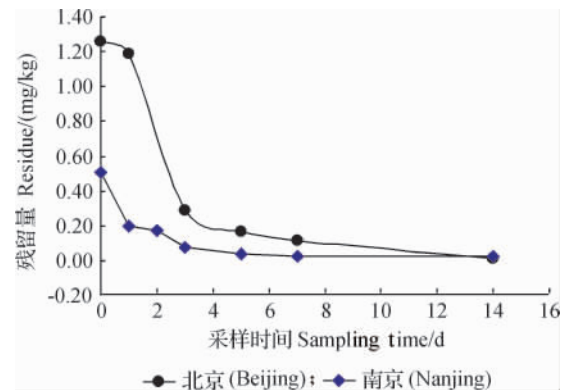


图 2 苯噻草胺在稻田水中的消解动态曲线

Fig. 2 The residues decline study of mefenacet in paddy water

2.5.2 苯噻草胺在稻田土壤中的消解动态 结果(见图 3)表明,施药后 2 h,北京稻田土壤中苯噻草胺的残留量为 1.605 mg/kg,南京的为 1.524 mg/kg。苯噻草胺在两地土壤中的原始沉积量差别不大,但可能是由于气候原因,其在南京稻田土壤中的消解速率较快,在北京和南京稻田土壤中的半衰期分别为 12.3 和 3.7 d。消解动态曲线方程分别为:北京, $c_t = 3.069e^{-0.053\ 8t}$, $R^2 = 0.814\ 3$, $T_{1/2} = 12.3$ d; 南京, $c_t = 1.999e^{-0.185\ 7t}$, $R^2 = 0.808\ 5$, $T_{1/2} = 3.7$ d。

由于田间试验采用了毒土撒施法,因此土壤中苯噻草胺的原始沉积量比田水中的高。其在北京和南京两地稻田土壤中的残留量随采样时间的延长均

呈先上升后下降的趋势,而在稻田水中的残留量则呈逐渐下降的趋势,且消解较快,说明在消解过程中,水中的部分苯噻草胺可被土壤吸附且土壤对其的吸附作用较强。试验表明,苯噻草胺在田水中的消解比土壤中要快。

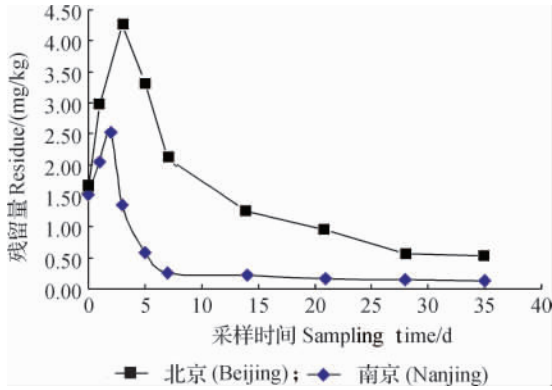


图3 苯噻草胺在土壤中的消解动态曲线图

Fig. 3 The residues decline study of mefenacet in soil

3 结论

研究建立了高效液相色谱(HPLC-DAD)法测定稻田土壤中苯噻草胺残留量和高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)法快速测定稻田水中苯噻草胺残留量的分析方法。与已有方法相比,土壤样品的提取净化减少了液液分配过程,稻田水样经适当过滤后即可直接进样测定,省去了液液分配或固相萃取等复杂的富集过程,不仅节约了人力,而且减少了有机溶剂的使用。采用HPLC-MS/MS方法,每分析一个样品仅需要2.5 min,分析速度快且定性定量准确。虽然我国目前尚未制定农药在水体中的残留限量(MRLs)标准,但本方法的检测限满足欧盟规定的水中单个农药不得超过 $0.1 \mu\text{g/L}$ 的MRL值,因此也可用于其他水样中苯噻草胺残留量的测定。

采用所建立方法对苯噻草胺在稻田水和土壤中的消解动态进行了研究,结果表明,苯噻草胺在稻田水中的半衰期为1.6~2.1 d,施药后14 d消解率达95%以上,而在土壤中的半衰期由于气候等原因,在

北京和南京的半衰期分别为12.3和3.7 d,在北京土壤中的半衰期较长。总之,苯噻草胺在稻田水中的半衰期较短,消解速度较快,其在土壤中的半衰期由于气候等原因,在试验两地间差别较大。

参考文献:

- [1] LU Y, HAN S K, ZHANG C D. Sorption of the herbicide mefenacet in soils [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2001, 66: 17-23.
- [2] FENG feng(冯峰), GAO Song-ting(高松亭), HAN Shuo-kui(韩朔睽). 固相微萃取-高效液相色谱法测定除草剂苯噻草胺 [J]. *J Agro-Environ* (农业环境科学学报), 2003, 22(2): 242-243.
- [3] CHIU Shin-foon(赵善欢). Plant Chemical Protection(植物化学保护) [M]. Beijing(北京): Agriculture Press of China(中国农业出版社) 2001.
- [4] GENG He-li(耿贺利), ZHANG Zong-jian(张宗俭), CUI Ji-fang(崔季方) et al. 苯噻草胺的生物活性及技术研究 [J]. *Pesticides* (农药), 1999, 38(1): 15-18.
- [5] YU Zhi-gang(俞志刚), LIU Yu-yong(刘玉勇), LI Dong-ying(李东颖) et al. SPE/RRLC-MS 法测定水中除草剂苯噻草胺残留量 [J]. *Chin J Anal Lab* (分析实验室), 2009, 28(10): 63-67.
- [6] YANG Xiao-yun(杨晓云), LIU Xin-qing(刘新清), XU Han-hong(徐汉虹) et al. 苯噻草胺在水稻上的残留动态分析 [J]. *J Huazhong Agric Univ* (华中农业大学学报), 2006, 25(6): 622-625.
- [7] LI Dong-ying(李东颖), YU Zhi-gang(俞志刚), NIU Gu-dan(牛古丹). SPE-HPLC 法测定水中除草剂苯噻草胺残留量 [J]. *The Administration and Technique* (环境检测管理与技术), 2007, 19(4): 26-27.
- [8] AGUILAR C, FERRER I, BORRULL F, et al. Monitoring of pesticides in river water based on samples previously stored in polymeric cartridges followed by on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-diode array detection and confirmation by atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1999, 386: 237-248.
- [9] SABIK H, JEANNOT R, RONDEAU B. Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides including triazines and degradation products in ground and surface waters [J]. *J Chromatogr A*, 2000, 885: 217-236.

(责任编辑:唐静)