

· 研究简报 ·

胺鲜酯在大白菜和土壤中的残留分析及消解动态

梁 林, 薄 瑞, 蒋家珍, 王素利, 马立利, 刘丰茂*

(中国农业大学 理学院 北京 100193)

摘 要: 建立了胺鲜酯在大白菜及土壤中的残留分析方法。样品经乙酸乙酯提取、*N*-丙基乙二胺 (primary secondary amine ,PSA) 和石墨化碳黑 (graphitized carbon black ,GCB) 分散固相萃取净化后,采用气相色谱-质谱 (GC-MS) 检测,外标法定量。结果表明: 当胺鲜酯在大白菜和土壤中的添加水平在 0.005 ~0.05 mg/kg 时,其回收率分别为 83.2% ~103.2% 和 83.0% ~98.5% ,相对标准偏差 (RSD) 分别为 3.0% ~4.8% 和 3.8% ~11.3% 。在土壤和大白菜中胺鲜酯的检出限为 0.001 mg/kg ,定量限为 0.005 mg/kg。田间试验结果表明,胺鲜酯在大白菜和土壤中的半衰期分别为 0.3 ~1.1 d 和 1.5 ~1.6 d ,在大白菜中的最终残留小于 0.06 mg/kg。

关键词: 胺鲜酯; 大白菜; 土壤; 消解动态

DOI: 10.3969/j.issn.1008-7303.2011.01.18

中图分类号: O657.7; S481.8

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2011)01-0099-04

Residue analysis and dissipation of diethyl aminoethyl hexanoate (DA-6) in Chinese cabbage and soil

LIANG Lin , BO Rui , JIANG Jia-zhen , WANG Su-li ,
MA Li-li , LIU Feng-mao *

(College of Sciences ,China Agricultural University ,Beijing 100193 ,China)

Abstract: The analytical method of diethyl aminoethyl hexanoate (DA-6) residue and its dissipation in chinese cabbage and soil were investigated. Samples were extracted with ethyl-acetate ,then cleaned up by dispersive SPE with PSA (primary secondary amine) and GCB (graphitized carbon black) , followed by determination with GC-MS. The recoveries at the levels of 0.005 -0.05 mg/kg were from 83.2% to 103.2% for Chinese cabbage and 83.0% to 98.5% for soil with coefficients of variation of 3.0% to 4.8% and 3.8% to 11.3% ,respectively. The limit of detection was 0.001 mg/kg. The limit of quantification was 0.005 mg/kg for both Chinese cabbage and soil. Results of field trial showed that the half-life of DA-6 was 0.3 to 1.1 days in Chinese cabbage and 1.5 to 1.6 days in soil. The terminal residues of DA-6 in cabbage were lower than 0.06 mg/kg.

Key words: diethyl aminoethyl hexanoate (DA-6) ; Chinese cabbage; soil; residue dissipation

胺鲜酯 (diethyl aminoethyl hexanoate ,DA-6) ,
化学名称: 己酸二乙氨基乙醇酯,是一种新型、广谱
性的植物生长调节剂,并对大豆等喜氮作物具有良

好的固氮作用。目前关于胺鲜酯的常量分析及残留
分析已有报道: 乔桂芳等^[1]采用气相色谱法分析了
30% 胺鲜酯·乙烯利水剂中胺鲜酯的含量; 郭敏

收稿日期: 2010-04-16; 修回日期: 2010-06-08.

作者简介: 梁林 (1985-) ,男,山东人,硕士研究生 **E-mail:** ll19851985@163.com; * 通讯作者 (Author for correspondence) : 刘丰茂 (1971-) ,
男,河北人,博士,教授,主要研究方向为农药残留分析,电话: 010-62731978 **E-mail:** lfm2000@cau.edu.cn <http://www.cnki.net>

等^[2]建立了固相萃取-气相色谱法(SPE-GC)测定水中胺鲜酯残留量的方法;谢柳青等^[3]采用丙酮提取二氯甲烷3次液液分配净化的分析方法,测定了小白菜中胺鲜酯的残留。谢柳青等的方法采用了毒性较大的二氯甲烷,且溶剂用量较大,笔者对该方法进行了优化:采用乙酸乙酯提取,用分散固相萃取净化代替液液分配,有效提高了净化效率;此外,相比于文献中采用较多的气相色谱-火焰离子化检测(GC-FID)方法,本研究采用了气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术,通过选择离子监测模式,减少了杂质的干扰,大大提高了方法的灵敏度。在本方法的基础上,研究了胺鲜酯在大白菜及土壤中的消解行为及最终残留。

1 材料与方法

1.1 供试材料

胺鲜酯(diethyl aminoethyl hexanoate)标准品(纯度大于98%)和8%胺鲜酯可溶性粉剂,由四川国光农化有限公司提供。*N*-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)(Dikma Technologies Inc),石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)(Agela Technologies Inc)。试剂均为分析纯。

Agilent 6890-5975B 气相色谱-质谱联用仪(带有7683自动进样器);EYELA N-1型旋转蒸发仪;JY2002电子天平;飞鸽牌系列离心机。

1.2 田间试验

试验地点为北京海淀区、安徽合肥市(2007-2008年)。

1.2.1 试验小区设置 选择长势良好、尚未结球的大白菜地,共设大白菜动态、土壤动态2个动态区;设高剂量施药3次和4次、低剂量施药3次和4次共4个最终处理区。每个处理设3个重复,另设空白对照小区。每小区面积15 m²,小区之间设保护行。

1.2.2 消解动态试验 设施药剂量为胺鲜酯有效成分600 mg/kg(10倍推荐剂量)。采用一次施药、多次采样的方式,分别于施药后2、6、12 h和1、1.5、3、5、7 d采样。

1.2.3 最终残留试验 低剂量施药组按胺鲜酯有效成分60 mg/kg(推荐剂量)分别施药3次和4次,高剂量组按120 mg/kg(两倍推荐剂量)施药3次和4次,施药间隔期为7 d。分别于最后1次施药后3 d和7 d采样。

1.3 分析方法

参考文献[4~6]的方法进行。

1.3.1 样品的提取

土壤样品:称取土壤样品10 g于离心管中,加入10 mL乙酸乙酯,涡旋1 min。离心5 min。取上清液1 mL,待分散固相萃取净化。

大白菜样品:称取粉碎样品10 g于离心管中,加入10 mL乙酸乙酯,涡旋1 min。加入4 g无水硫酸镁,涡旋30 s。冰浴1 min,离心5 min,取上清液1 mL,待分散固相萃取净化。

1.3.2 样品的净化 在2 mL离心管内称取50 mg PSA、50 mg GCB和150 mg无水硫酸镁,加入样品提取液1 mL,涡旋30 s,离心1 min。取上清液0.5 mL,过0.22 μm滤器至进样瓶,待测定。

1.3.3 气相色谱条件 色谱柱:HP-5MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm;升温程序:初始温度80 ℃,保持1 min,10 ℃/min升到170 ℃,保持1 min,20 ℃/min升到250 ℃,保持3 min;进样口温度250 ℃;载气氦气(纯度>99.999%),柱流量1.0 mL/min;不分流进样,进样量1 μL。

1.3.4 质谱条件 传输线温度280 ℃;四极杆温度150 ℃;离子源温度230 ℃;离子化方式为电子轰击模式(EI);质谱检测方式为选择离子监测模式(SIM);定性离子 m/z 为86,100,143;定量离子为86。

在以上条件下,胺鲜酯的保留时间为9.5 min。

2 结果与讨论

2.1 方法的灵敏度、准确度及精确度

胺鲜酯土壤基质标准溶液在0.005~0.5 mg/L范围内峰面积(y)与进样浓度(x)呈线性相关,回归方程为 $y = 489\,752x + 146$,相关系数 $R^2 = 0.995$ 。大白菜基质标准溶液回归方程为 $y = 1\,236\,190x + 1\,728$, $R^2 = 0.999$ 。

以3倍信噪比(S/N)计算胺鲜酯的检出限(LOD)为0.001 mg/kg;通过最小添加水平得到定量限(LOQ)为0.005 mg/kg。文献中建立的小白菜^[5]和水^[3]中胺鲜酯的检测方法的定量限均为0.05 mg/kg,相比较而言,本试验方法的灵敏度大大提高,有利于在更低浓度水平下研究胺鲜酯的残留和消解动态。

在土壤和大白菜中进行0.005、0.01、0.05 mg/kg的添加回收率实验,按上述方法对样品进行提取、净化和检测,每个浓度重复3次。结果见表1。平均回收率在83.0%~103.2%之间,相对标准偏差(RSD)为3.0%~11.3%,符合农药残留分析试验要求。相关图谱见图1~图5。

表 1 胺鲜酯在土壤和大白菜中的添加回收率
Table 1 The fortified recoveries of DA-6 in
cabbage and soil (*n* = 3)

添加水平 Fortified level/ (mg /kg)	土壤 Soil		大白菜 Chinese cabbage	
	平均回收率	RSD	平均回收率	RSD
	Average recovery /%	%	Average recovery /%	%
0.005	83.0	11.3	83.2	3.0
0.01	98.5	3.8	103.2	4.8
0.05	97.3	4.8	86.4	4.7

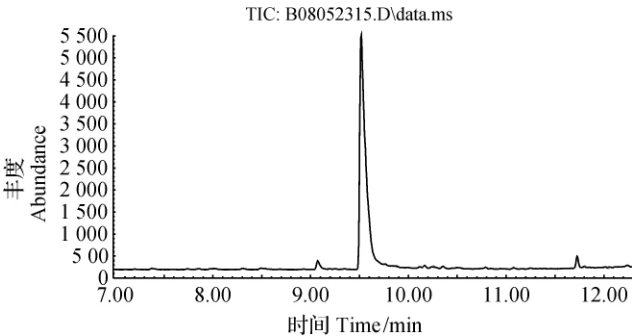


图 1 胺鲜酯标准色谱图

Fig. 1 Standard chromatogram of DA-6

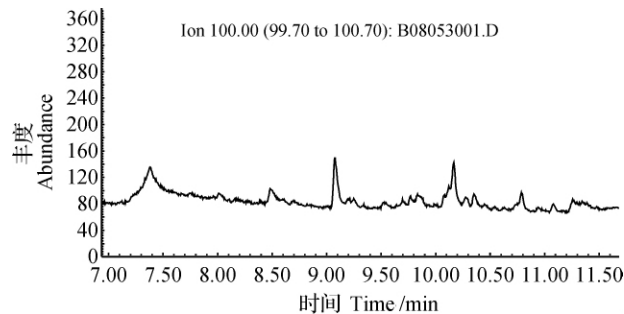


图 2 白菜空白样品色谱图

Fig. 2 Chromatogram of control Chinese cabbage

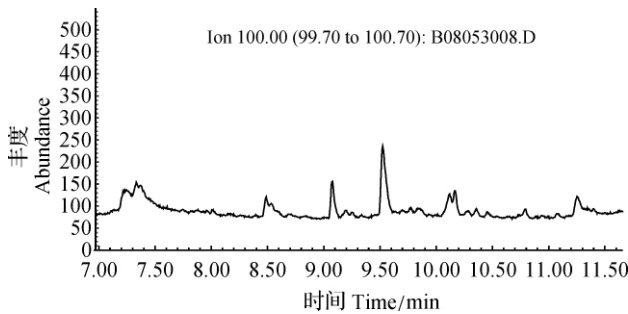


图 3 白菜样品添加色谱图

Fig. 3 Chromatogram of fortified sample of

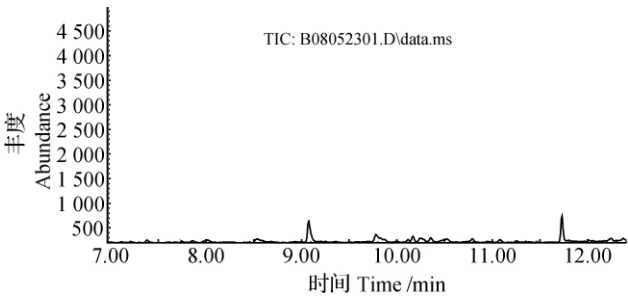


图 4 土壤空白样品色谱图

Fig. 4 Chromatogram of control soil

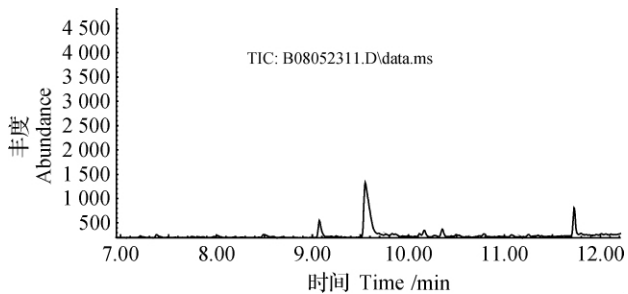
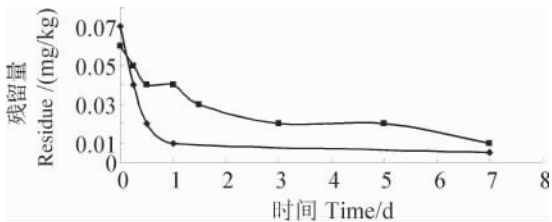


图 5 土壤样品添加色谱图

Fig. 5 Chromatogram of fortified sample
of DA-6 in soil(0.01 mg/kg)

2.2 消解动态

2007 年首先采用 600 mg/kg 施药剂量研究了胺鲜酯在大白菜和土壤中的消解动态。结果表明:北京试验点胺鲜酯在大白菜中的消解方程为 $c_t = 0.075e^{-2.0649t}$ $R^2 = 0.9698$,在土壤中的消解方程为 $c_t = 0.060e^{-0.2660t}$ $R^2 = 0.8597$,消解曲线见图 6。



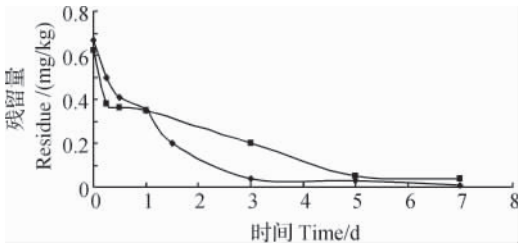
◆大白菜 Chinese cabbage; ■土壤 Soil

图 6 胺鲜酯在大白菜和土壤中的残留消解动态(北京)
Fig. 6 The dissipation of DA-6 in Chinese
cabbage and soil in Beijing

由于施药剂量较低 2007 年合肥试验点土壤和大白菜中的初始残留量很低,未得到合理的模拟曲线,因此在 2008 年对试验方案进行了改进,将施药剂量提高到了 1 200 mg/kg。

2008 年合肥点试验结果表明,大白菜中胺鲜酯的消解动态方程为 $c_t = 0.067e^{-0.6492t}$ $R^2 = 0.9419$;

土壤中的消解曲线为 $c_t = 0.65e^{-0.4286t}$ $R^2 = 0.9262$ (见图 7)。



◆大白菜 Chinese cabbage; ■土壤 Soil

图 7 胺鲜酯在大白菜和土壤中的残留消解动态(合肥)
Fig. 7 The dissipation of DA-6 in Chinese cabbage and soil in Hefei

从分析结果来看:胺鲜酯在大白菜中的消解速率较快,施药 3 d 后消解率即达 90% 以上,消解半衰期为 0.3 ~ 1.1 d;在土壤中的消解速率稍慢,但施药后 7 d 消解率也达到了 83% 以上,消解半衰期为 1.5 ~ 1.6 d。

2.3 胺鲜酯在大白菜和土壤中的最终残留量

不同施药剂量、不同施药次数和不同采收间隔期的最终残留水平研究结果显示:距最后 1 次施药 3 d 采收的大白菜样品,胺鲜酯的残留量小于 0.06 mg/kg,随着采收时间延长至 7 d,残留量进一步降低,小于 0.04 mg/kg,甚至未检出。目前,国内外尚未制定白菜中胺鲜酯的最高残留限量(MRL),本文研究结果将为我国制定胺鲜酯在白菜中的 MRL 值以及该农药合理使用准则提供依据。

表 2 胺鲜酯在白菜、土壤中的最终残留量
Table 2 Terminal residues of DA-6 in cabbage and soil

施药年份及剂量 (有效成分) Year and dosage(a. i) /(mg /kg)	施药次数/次 Times	收获间隔期 Harvest interval/d	白菜中残留量/(mg/kg) Residue in cabbage/(mg/kg)		土壤中残留量/(mg/kg) Residue in soil/(mg/kg)	
			北京 Beijing	合肥 Hefei	北京 Beijing	合肥 Hefei
2007 年 60	3	3	0.006	0.02	0.02	ND
		7	ND	ND	ND	ND
		3	0.01	0.04	0.03	ND
		7	ND	ND	0.01	ND
	4	3	0.03	0.04	0.03	< LOQ
		7	ND	0.02	0.02	ND
		3	0.05	0.06	0.01	ND
		7	0.04	0.04	0.006	ND
	120	3	0.03	< LOQ	ND	ND
		7	ND	ND	ND	ND
2008 年 60	3	3	0.04	0.01	0.005	ND
		7	0.01	ND	ND	ND
	4	3	0.06	0.03	0.01	ND
		7	0.02	ND	ND	ND
	120	3	0.06	0.04	0.01	ND
		7	0.03	0.02	ND	ND

注: ND 表示残留量低于方法的 LOD,即未检出。Note: ND means non-detectable.

参考文献:

[1] QIAO Gui-fang(乔桂芳),CHEN Ping(陈平),BAO Hai-fang(保海防). 胺鲜酯的气相色谱分析[J]. *Henan Chem Ind*(河南化工) 2008 25: 48 - 49.

[2] GUO Min(郭敏),SHI Li-li(石利利),SHAN Zheng-jun(单正军) *et al.* 水体中胺鲜酯残留量的测定及其光解特性[J]. *Rural Eco-environ*(生态与农村环境学报) 2007 23(4): 45 - 48.

[3] XIE Liu-qing(谢柳青),MENG Zhao-li(孟昭理),JIANG Shu-ren(江树人) *et al.* 气相色谱法测定土壤和小白菜中胺鲜酯残留量[J]. *Chinese J Analyt Lab*(分析试验室) 2008 27(11): 68 - 70.

[4] SCHENCK F, WONG J, BROEN A, *et al.* Multi-laboratory Evaluation of the QuEChERS Method for Pesticide Residue Analysis[M]. *FDA Science Forum: Analytical Chemistry* 2005.

[5] AYSA P, AMBUS A, LEHOTAY S J, *et al.* Validation of an efficient method for the determination of pesticide residues in fruits and vegetables using ethyl acetate for extraction [J]. *J Environ Sci Health B* 2007 42(5): 481 - 490.

[6] MUCCIO A D, BARBINI D A, GENERAL T, *et al.* Clean-up of aqueous acetone vegetable extracts by solid matrix partition for pyrethroid residue determination by gas chromatography electron-capture detection[J]. *J Chromatogr A* 2004 765: 39 - 49.