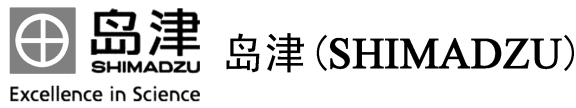


孙明娜, 王梅, 余璐, 等. 基质分散固相-液质联用法检测稻田水和土壤中氰氟草酯和双草醚残留[J]. 环境化学, 2017, 36(3): 691-694
SUN Mingna, WANG Mei, YU Lu, et al. Residue and decline study of Cyhalofop-butyl and Bispribac-sodium in paddy water and soil by Matrix Solid-Phase Dispersion and liquid chromatography-mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(3): 691-694



基质分散固相-液质联用法检测稻田水和土壤中氰氟草酯和双草醚残留*

孙明娜¹ 王 梅¹ 余 璐¹ 朱玉杰¹ 董 旭¹ 肖青青¹
刘艳萍² 孙海滨² 段劲生¹ 高同春^{1**}

(1. 安徽省农业科学院植物保护与农产品质量安全研究所, 农业部农产品质量安全风险评估实验室(合肥), 合肥, 230031;
2. 广东省农业科学院植物保护研究所, 广东省植物保护新技术重点实验室, 广州, 510640)

摘 要 建立了基质分散固相-液质联用法检测氰氟草酯和双草醚在稻田水和土壤中残留量的方法, 并采用所建立方法分析了安徽、广西和湖北三地稻田水中氰氟草酯和双草醚的消解动态. 稻田水样经过滤后直接分析; 土壤用乙腈-水提取, 提取液经分散固相净化, 液质联用分析检测. 结果表明, 氰氟草酯、代谢物氰氟草酸和双草醚方法的最低检出浓度(LOQ) 田水中分别为 0.02、0.01、0.001 mg·L⁻¹, 土壤中分别为 0.01、0.001、0.001 mg·kg⁻¹, 平均回收率分别为 78%—91%、79%—95%, 相对标准偏差(RSD) 分别为 4.4%—14.6%、2.4%—6.1%; 氰氟草酯和双草醚在稻田水中的消解动态符合一级动力学方程, 半衰期分别为 3.5—4.3 d、1.6—4.3 d.

关键词 氰氟草酯, 双草醚, 稻田, 液质联用, 消解动态.

氰氟草酯(cyhalofop-butyl)属于二苯醚类除草剂, 化学名称:(R)-2-[4(4-氰基-2-氟苯氧基)苯氧基]-丙酸丁酯. 是一种低毒、高效的选择性除草剂, 常用于防治稗草, 千金子等禾本科杂草. 其在环境中残留物为氰氟草酯和氰氟草酸之和. 双草醚(bispribac-sodium)属于嘧啶水杨酸类除草剂, 化学名称为 2,6-双(4,6-二甲氧基嘧啶-2-氧基)苯甲酸钠. 其作用机理主要是抑制乙酰乳酸合成酶, 通过阻止支链氨基酸的生物合成而起作用. 适用作物水稻, 主要用于直播水稻田防除稗草等苗后杂草.

目前, 国内外报道氰氟草酯和双草醚在农产品、水稻田中的残留分析方法较多, 大多采用 HPLC 及 GC 方法. 但当对复杂样品进行分析时, HPLC 和 GC 往往对保留时间接近的干扰物不能有效区分, 从而降低了检测结果的可靠性. 液相色谱-三重四极杆质谱法(LC-MS/MS)由于采用多反应监测(MRM)模式, 可以有效排除样品中非目标物产生的碎片离子的干扰, 从而显著提高了方法的选择性和灵敏度, 是分析复杂样品中痕量化合物的有效手段. 当前, LC-MS/MS 技术已广泛应用于农药的残留分析, 成为从事农残分析实验室的主要检测手段之一.

本研究对稻田水和土壤样品的前处理及色谱检测条件进行了优化, 建立了简便、快速、灵敏度高的检测氰氟草酯和双草醚在稻田水和土壤中残留的液质联用法. 同时, 采用所建方法研究了氰氟草酯和双草醚在稻田水和土壤中的残留消解规律, 以期为其在稻田环境中的残留及风险评估提供参考.

1 材料与方法

1.1 供试药剂与仪器

LCMSMS-8030 三重四极杆液质联用仪(日本 Shimadzu 公司); 98.4% 氰氟草酯标准品、98.0% 代谢物氰氟草酸标准品、97.87% 双草醚标准品(德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司); 无水硫酸钠(分析纯, 用前在 650 °C 下灼烧 4 h 后备用)、氯化钠、甲醇、乙腈均为分析纯, 甲酸、乙酸钠为色谱纯.

1.2 样品制备

土壤: 准确称取 10.0 g 匀质土壤样品, 加入 10 mL 水, 30 mL 乙腈, (土壤浸泡过夜) 振荡 1 h, 过滤到分液漏斗中, 残

* 安徽省农业科学院科技创新团队项目(14C1105、15C1105), 国家重点研发计划(2016YFD0200207-4), 国家重点研发计划(2016YFD0200803-1), 农业部行业科研专项(200903030)和安徽省现代农业产业体系资助.

** 通讯联系人

渣用 30 mL 乙腈再次振荡提取 1 h,过滤,加过饱和 NaCl 剧烈振摇 1 min,盐析,静置 10 min,过无水硫酸钠,取全部上层乙腈层减压浓缩,用 2 mL 乙腈溶解,溶解样中加入 0.1 g PSA 和 0.1 g 无水硫酸镁吸附剂,涡动混合 1 min,静置,过滤膜,用流动相稀释一倍,待进样.

田水:准确量取田水 2 mL 过 0.22 μm 微孔滤膜后进样.

1.3 色谱条件

液相条件 色谱柱:Shim-pack XR-ODS-Ⅲ,2.0×50 mm,1.6 μm;流动相:A 为含 0.02%甲酸+ 5 mmol·L⁻¹醋酸铵的水;B 为甲醇;流速:0.4 mL·min⁻¹;进样体积:5 μm;柱温:40 ℃;洗脱方式:梯度洗脱,B 相初始浓度为 10%,时间程序见表 1.

表 1 梯度洗脱程序

时间/min	控制	模式	浓度/%
2.0	Pumps	Pump B Conc.	90
4.0	Pumps	Pump B Conc.	90
4.1	Pumps	Pump B Conc.	10
5	Controller	Stop	

质谱条件 离子源:APCI(氰氟草酯)、ESI(代谢物 氰氟草酸、双草醚);离子源接口电压:ESI+,+4.5 kV;ESI-, -3.5 kV;APCI,-3.5 kV;雾化气:氮气 3.0 L·min⁻¹;干燥气:氮气 20 L·min⁻¹(ESI)、5 L·min⁻¹(APCI);碰撞气:氩气;脱溶剂管温度:250 ℃;加热模块温度:450 ℃;MRM 参数见表 2.

表 2 氰氟草酯、氰氟草酸、双草醚 MRM 检测参数

农药	模式	前体离子 (m/z)	产物离子 (m/z)	Q1 Pre Bias/V	CE /eV	Q3 Pre Bias/V
氰氟草酯	APCI+	375.5	256.2 *	-11	-25	-23
Cyhalofop-butyl			358.3	-11	-11	-23
氰氟草酸	ESI-	300.3	228.1 *	15	15	18
Cyhalofop acid			112.9	15	15	12
双草醚	ESI+	431.5	275.1 *	-13	-15	-24
Bispyribac-sodium			150.15	-13	-20	-19

* 表示定量离子

1.4 标准标准曲线及添加回收试验

取 500 μg·mL⁻¹待测母液,用初始流动相逐级稀释,配成标准溶液,对化合物进行测定,以质量浓度(ng·mL⁻¹)为横坐标、峰面积(×1000000)为纵坐标,制作标准曲线图.氰氟草酯质量浓度分别为 20、50、100、200、1000、2000 ng·mL⁻¹的标准溶液;代谢物 氰氟草酸和双草醚质量浓度质量浓度分别为 10、20、50、100、200、500 ng·mL⁻¹的标准溶液.

在空白田水和土壤样品中分别添加 氰氟草酯、氰氟草酸、双草醚标准溶液,每个水平重复 5 次,按所建方法进行提取和检测,计算添加回收率和相对标准偏差.

1.5 残留消解动态试验

供试药剂为 16% 氰氟草酯·双草醚可分散油悬浮剂(氰氟草酯:12%、双草醚:4%),在稻田近旁另选一块与稻田种植环境一致的空白小区进行试验.小区面积为 30 m²,灌水深度 3—5 cm,按设计的剂量均匀施药.2012 年和 2013 年在安徽、湖北和广西按推荐高剂量的 1.5 倍(有效成分含量 216 g·ha⁻¹)施药.施药方式为兑水均匀喷雾 1 次,分别于施药后 2 h 和 1、3、7、14、21、30、45、60 d 采集田水和土壤样品.

水样的采集:用水杯随机选取 10 个以上采样点,总取样量不少于 10 L,倒入盆中混合均匀后,取 1000 mL 两份,分别装入样品瓶中,备用.

土样的采集:随机选取 12 个采样点,取 0—10 cm 深的地表土,总采样量不少于 1 kg,混匀土样,四分法留取约 150 g 样品两份,分装入自封袋中,备用.

2 结果与讨论

2.1 方法的线性范围及检测限

在 20—2000 μg·L⁻¹ 范围内,氰氟草酯的峰面积与其质量浓度间呈线性关系,标准曲线方程为 $y = 22.9x - 457.5$, $R^2 = 0.9996$.仪器最小检出量(LOD)为 5×10^{-11} g(按 3 倍信噪比计算),最低检测浓度(LOQ)分别为土壤 0.01 mg·kg⁻¹、田水 0.02 mg·L⁻¹(按本试验方法最低能做出的检测浓度);在 10—500 μg·L⁻¹ 范围内,氰氟草酸的峰面积与其质量浓度间呈线性关系,标准曲线方程为 $y = 2851x + 2133$, $R^2 = 0.9999$.仪器的最小检出量(LOD)为 1.0×10^{-13} g,最低检测浓度(LOQ)分

别为土壤 0.01 mg·kg⁻¹、田水 0.01 mg·L⁻¹;在 10—500 μg·L⁻¹ 范围内,双草醚的峰面积与其质量浓度间呈线性关系,标准曲线方程为 $y = 86246x + 406825$, $R^2 = 0.9963$. 方法最小检出量 (LOD) 为 3×10^{-15} g, 最低检测浓度 (LOQ) 分别为土壤 0.001 mg·kg⁻¹、田水 0.01 mg·L⁻¹.

2.2 方法的添加回收率及相对标准偏差

在 0.01—1.0 mg·kg⁻¹ 的添加范围内,氰氟草酯土壤的添加浓度为 0.01—0.5 mg·kg⁻¹,平均回收率为 79%—92%,RSD 为 5.8%—10.8%,田水的添加浓度为 0.02—1.0 mg·kg⁻¹,平均回收率为 78%—81%,RSD 为 4.4%—9.4%;在 0.01—1.0 mg·kg⁻¹ 的添加范围内,代谢物氰氟草酸土壤的添加浓度为 0.01—0.5 mg·kg⁻¹,平均回收率为 87%—95%,RSD 为 6.7%—11.2%,田水的添加浓度为 0.01—1.0 mg·kg⁻¹,平均回收率为 92%—99%,RSD 为 9.3%—11.4%;在 0.001—1.0 mg·kg⁻¹ 的添加范围内,双草醚土壤的添加浓度为 0.002—0.2 mg·kg⁻¹,平均回收率为 85%—95%,RSD 为 2.6%—6.1%,田水的添加浓度为 0.001—1.0 mg·kg⁻¹,平均回收率为 79%—90%,RSD 为 2.4%—6.1% (表 3).

表 3 三种农药在田水和土壤中的添加回收率($n = 5$)

农药	样品	添加水平/(mg·kg ⁻¹)	平均回收率/%	相对标准偏差/%
氰氟草酯 Cyhalofop-butyl	田水	0.02	79 ± 3.5	4.4
		0.05	81 ± 7.6	9.4
		1.0	78 ± 4.6	5.9
	土壤	0.01	79 ± 4.6	5.8
		0.1	92 ± 5.4	5.9
		0.5	91 ± 7.9	10.8
氰氟草酸 Cyhalofop acid	田水	0.01	94 ± 10.7	11.4
		0.1	92 ± 8.6	9.3
		1.0	99 ± 10.8	10.9
	土壤	0.01	88 ± 9.8	11.2
		0.1	87 ± 5.8	6.7
		0.5	95 ± 8.6	9.0
双草醚 Bispyribac-sodium	田水	0.001	79 ± 4.8	6.1
		0.1	90 ± 2.1	2.4
		1.0	90 ± 4.7	5.3
	土壤	0.002	95 ± 2.5	2.6
		0.02	85 ± 2.9	3.4
		0.2	90 ± 5.5	6.1

2.3 氰氟草酯在田间的消解动态

依据 NY/T 788—2004《农药残留试验准则》,在 2012 年和 2013 年两年间,按 1.5 倍推荐用量(有效成分含量 216 g·ha⁻¹) 在安徽、湖北和广西等三地进行试验.结果表明(表 4),氰氟草酯在三地稻田水中的原始沉积量分别为 0.639—1.021 mg·kg⁻¹、0.502—0.591 mg·kg⁻¹、0.884—1.054 mg·kg⁻¹,并随时间延长,其在水中的残留量逐渐降低.动力学方程拟合结果表明,氰氟草酯在稻田水中的残留量变化趋势符合一级动力学特征,相关性良好,在安徽、广西和湖北 3 地的消解半衰期分别为 3.6—4.3 d、3.6—3.9 d、3.5—3.6 d,根据《化学农药环境安全评价试验准则》中所述农药水解特性等级划分,氰氟草酯的水解特性等级为一级,属于易降解农药($t_{1/2} < 30$ d).

氰氟草酯在稻田土壤中的消解实验结果表明,按 1.5 倍推荐用量在安徽、湖北和广西等 3 地进行试验.因氰氟草酯的水溶性较强,施药后主要分布在稻田水中,土壤中原始沉积量均低于 LOQ(未检出),因此未进行动力学方程拟合.

表 4 氰氟草酯在田水中的消解动态方程

样品名称	年份	地点	消解动态方程	决定系数 R^2	半衰期/d
田水 Paddy water	2012	安徽	$C_t = 0.609\ 3e^{-0.158\ 8t}$	0.9647	4.3
		广西	$C_t = 0.437\ 8e^{-0.189\ 6t}$	0.9646	3.6
		湖北	$C_t = 0.792\ 1e^{-0.197\ 2t}$	0.9953	3.5
	2013	安徽	$C_t = 0.475\ 3e^{-0.193\ 5t}$	0.9618	3.6
		广西	$C_t = 0.226\ 7e^{-0.176\ 8t}$	0.8949	3.9
		湖北	$C_t = 0.816\ 4e^{-0.189\ 7t}$	0.9911	3.6

2.4 双草醚在田间的消解动态

在 2012 年和 2013 年两年间,按 1.5 倍推荐用药量在安徽、湖北和广西等三地进行试验.结果表明(表 5),双草醚在三地稻田水中的原始沉积量分别为 0.223—0.707 mg·kg⁻¹、0.027—0.171 mg·kg⁻¹、0.117—0.281 mg·kg⁻¹,并随时间延长,其在水中的残留量逐渐降低.动力学方程拟合结果表明,双草醚在稻田水中的残留量变化趋势符合一级动力学特征,相关性良好,在安徽、广西和湖北等三地的消解半衰期分别为 3.7—4.0 d、1.6—4.3 d、1.8—2.5 d,根据《化学农药环境安全评价试验准则》中所述农药水解特性等级划分,双草醚的水解特性等级为一级,属于易降解农药($t_{1/2}<30$ d).

双草醚在稻田土壤中的消解实验结果表明,按 1.5 倍推荐用药量在安徽、湖北和广西 3 地进行试验.因双草醚的水溶性较强,施药后主要分布在稻田水中,土壤中原始沉积量均低于 LOQ(未检出),因此未进行动力学方程拟合.

表 5 双草醚在田水中的消解动态方程

样品名称	年份	地点	消解动态方程	决定系数 R^2	半衰期/d
田水	2012	安徽	$C_t = 0.591\ 1e^{-0.185\ 7t}$	0.9798	3.7
		广西	$C_t = 0.189\ 8e^{-0.415\ 7t}$	0.9265	1.6
		湖北	$C_t = 0.055\ 9e^{-0.280\ 4t}$	0.9068	2.5
	2013	安徽	$C_t = 0.026\ 8e^{-0.172\ 6t}$	0.9829	4.0
		广西	$C_t = 0.022\ 5e^{-0.161\ 5t}$	0.9870	4.3
		湖北	$C_t = 0.367\ 3e^{-0.379\ 8t}$	0.9815	1.8

3 结论

本研究利用液相色谱-串联质谱技术,建立了氰氟草酯和双草醚在稻田水和土壤中残留检测,该方法快速、准确、简便,准确度和精密度均符合农药残留分析的要求,亦适用于大批量环境样品分析.与现有文献的方法相比,前处理方法更加快速,简便和经济环保.通过优化色谱条件,氰氟草酯和双草醚的峰型和分离度较好,适合日常工作中检测环境水样和土样中氰氟草酯和双草醚的残留量.