

除草剂使它隆残留的分析方法简述

田方方,王晓萍

(哈尔滨师范大学 生命科学与技术学院,黑龙江 哈尔滨 150025)

摘要:除草剂使它隆学名为氯氟吡氧乙酸,随着它在农业中的广泛应用,其残留问题已经引起关注。现对近年来氯氟吡氧乙酸在除草剂残留分析的前处理方法和检测技术的进展进行了研究,为今后分析检测各类样品中氯氟吡氧乙酸的残留提供参考和依据。

关键词:氯氟吡氧乙酸;残留;检测

中图分类号:S482.4

文献标识码:A

文章编号:1002-2767(2010)11-0065-04

氯氟吡氧乙酸中文通用名为:氟草烟,通用名

称: *Fluroxypyr*, 英文商品名称: Advance (Star-ane), 商品名称: 使它隆、治锈灵, 也有称为氟草定; 化学名称: 4-氨基-3,5-二氯-6-氟-2-吡啶氧乙酸; 分子式 $C_7H_5Cl_2FN_2O_3$; 相对分子量 255^[1], 属于吡啶氧乙酸类除草剂^[2]。农药用氟草烟(1-甲基庚基酯)纯品, 在所有类型的土壤中, *fluroxypyr-methy* (酯) 转变为 *fluroxypyr*^[1]。使它隆是

收稿日期: 2010-08-16

第一作者简介: 田方方(1982-), 女, 山东省菏泽市人, 硕士, 从事微生物分子生物学研究。E-mail: tianfangfang82@163.com。

通讯作者: 王晓萍(1972-), 女, 黑龙江人, 博士, 副教授, 硕士生导师, 从事分子生物学研究。E-mail: dr_wxp@yahoo.com.cn。

400 g 处理对苗期立枯病平均防效为 90.21%~98.49%, 对秧田恶苗病平均防治效果为 91.67%~96.88%, 对本田恶苗病平均防治效果为 96.88%~100.00%, 防治效果好, 对作物生长安全。推荐田间有效成分用量以每 100 kg 种子用 267~400 g 于水稻浸种前进行拌种包衣处理为佳。

参考文献:

[1] 陈文丰, 陈荣彬, 吴东辉. 浸种型水稻种衣剂应用效果研究

初报[J]. 广东农业科学, 2005(2): 14-16.

[2] 肖晓, 王权, 张海清. 水稻种衣剂研究进展[J]. 作物研究, 2008(S1): 114-117.

[3] 周立磊, 刘健, 张海艳, 等. 不同水稻种衣剂效果对比试验研究[J]. 北方水稻, 2010(4): 49-50.

[4] 姜辉, 陈景芬, 王晓军, 等. 农药田间药效试验准则(三)[M]. 北京: 中国标准出版社, 2004, 157-160.

[5] 姜辉, 陈景芬, 王晓军, 等. 农药田间药效试验准则(二)[M]. 北京: 中国标准出版社, 2004, 303-305.

Field Effect Evaluation of 16% Metalaxyl·Thiram·Prochloraz Flowable Concentrate for Seed Coating(FSC) on Rice Blight and Bakanae Disease

CHEN Yi-bing¹, JIN Huan-gui¹, SONG Yu-hua², ZHANG Yong-sheng³

(1. Institute for the Control of Agrochemical in Heilongjiang Province, Harbin, Heilongjiang 150090; 2. Hulin City Plant Quarantine and Plant Protection Station, Hulin, Heilongjiang 158400; 3. Muling City Plant Quarantine and Plant Protection Station, Muling, Heilongjiang 157500)

Abstract: Using 16% metalaxyl·thiram·prochloraz Flowable Concentrate for Seed Coating (FSC) to conduct the field experiment. The results showed that the average control effect of 16% metalaxyl·thiram·prochloraz Flowable Concentrate for Seed Coating (FSC) 267~400 g per 100 kg rice seed was 90.21%~98.49% on rice blight, was 91.67%~96.88% on rice bakanae disease in field, and was 96.88%~100.00% on rice bakanae disease in paddy field, it was easy to use, its control effect was good and safe to rice. The best recommended dose was 16% metalaxyl·thiram·prochloraz Flowable Concentrate for Seed Coating (FSC) 267~400 g per 100 kg rice seed.

Key words: metalaxyl; thiram; prochloraz; seed coating agent; rice; blight; rice bakanae disease; field effect

内吸传导型苗后茎叶处理除草剂,具有半衰期短、对作物较安全等特点,已经广泛应用于农田。由于使它隆在环境和农产品中痕量存在,残留分析工作成为一项极具挑战的工作,该除草剂在基体中的痕量和自身的热不稳定等特性促进了样品前处理技术和新型高通量检测技术的发展。使它隆除草剂残留的检测方法主要包括色谱和色谱-质谱联用技术,其检测基体有除草剂原药,其次是土壤、水等环境样品,另有农产品如大豆、大米、玉米、蔬菜等。

1 样品前处理技术

样品前处理是指对样品的制备和样品中待测组分进行提取、净化、富集的过程。使它隆的提取主要采用溶剂萃取及固相萃取方法。

1.1 溶剂萃取(LLE)

溶剂萃取是农药残留分析最常用、最经典的方法^[3]。使它隆的萃取溶剂一般采用乙腈、碱性甲醇、乙酸乙酯、石油醚、丙酮和二氯甲烷等有机溶剂的单个溶剂或者混合溶剂进行萃取。

江改青^[4]等在小麦植株、籽粒和土壤样品中分别加入乙腈、乙酸乙酯、碱性甲醇 3 种溶剂作为提取溶剂,比较了不同提取溶剂对氯氟吡氧乙酸添加回收效果的影响(添加浓度为 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。结果表明,碱性甲醇提取剂对 3 种基质中氯氟吡氧乙酸的回收率较高(分别为 84.0%、83.9%和 92.5%),且药峰与杂质峰完全分离,符合残留分析的要求,从而确定碱性甲醇作为氯氟吡氧乙酸在小麦植株、籽粒和土壤中的提取剂。陶翎^[5]等采用乙酸乙酯-石油醚(体积比 2:1)、丙酮、水(体积比 3:1)和乙醚-石油醚(体积比 3:97)对土壤中氯氟吡氧乙酸的回收效果进行比较,结果发现:乙酸乙酯-石油醚(体积比 2:1)能较好地消除土壤中共提组分对待测组分的干扰,且最大程度地把样品提取出来。

1.2 固相萃取(SPE)

固相萃取就是利用固体吸附剂将液体样品中的目标化合物吸附,使其与样品的基体和干扰化合物分离,然后再用洗脱液洗脱或加热解吸附,达到分离和富集目标化合物的目的。使它隆固相萃取洗脱溶剂一般使用乙酸乙酯、甲醇、乙酸乙酯-甲醇等。

陶翎^[5]等在水样中使用 SPE-LC-18 小柱进行提取和净化,比较了甲醇与乙酸乙酯的提取效果,结果发现:甲醇作洗脱剂时氯氟吡氧乙酸回收

率仅为 70%左右,乙酸乙酯作洗脱剂的回收率可达到 90%以上;在小麦样品中采用氟罗里硅土固相萃取小柱进行分离和净化,选用了石油醚、乙酸乙酯、乙腈/水(体积比 4:1)等为提取剂,结果发现:乙腈/水(体积比 4:1)能有效减少蔬菜中共提组分对待测组分的干扰,提取效率高,且杂质少。高文慧^[6]等进行了大米中的氯氟吡氧乙酸经 EASY 柱固相萃取实验,考察了乙酸乙酯、甲醇、乙酸乙酯-甲醇(体积比 3:1)、乙酸乙酯-正己烷(体积比 3:1)4 种不同洗脱剂在固相萃取柱上的洗脱效果。结果表明乙酸乙酯的洗脱效果最好。

2 检测技术

2.1 气相色谱法(GC)

气相色谱法具有分析速度快、分离效能高、灵敏度高、应用范围广、同时分离分析多种组分等优点,广泛用于相对分子质量较小,易气化且气化后又不发生分解的农药残留的分析。GC 法是目前应用于农药残留检测最普遍的方法。

项顺记^[7]采用 SC-1001 型氢火焰离子化检测器,运用气相色谱法对 20%使它隆乳液进行含量测定,计算出已知标样的回收率在 99.3%~100.29%,其标准偏差为 0.15,变异系数为 0.73%。刘绍仁^[8]报道了氟草定气相色谱分析方法,结果显示此方法的准确度、精密度高,线性关系好,是一种可行的分析方法。

Halimah^[9]等在研究氯氟吡氧乙酸在土壤中的残留检测时,样品甲酯化后进行气相色谱检测,试验结果均能满足农药残留分析的要求。彭梅^[10]等报道了气相色谱法测定稻田水及土壤中氟草烟的残留量,该方法测定氟草烟在稻田水中最小检出量为 $0.001 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、土壤中为 $0.002 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。当添加质量分数在 0.01~1.00 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,氟草烟的平均添加回收率为 81.35%~103.20%,变异系数为 2.34%~6.97%。该方法具有分离完全、准确度和精确度高等特点,适用于氟草烟在稻田水和土壤中残留分析的测定。段劲生^[11]等在研究氟草烟在水稻中的残留时,使用气相色谱进行分析,结果表明该方法适用于在植株、糙米、稻壳中氟草烟残留量分析方法的技术要求。

白翎^[12]等报道了毛细管气相色谱法测定氟草烟在农产品中的残留量。结果表明:氟草烟在

谷物中的检出限为 $0.005 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,在水果和蔬菜中的检出限为 $0.002 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。添加回收率为 $84.0\% \sim 95.0\%$,相对标准偏差为 $0.12\% \sim 2.07\%$ 。说明采用毛细管气相色谱法能够有效分离和准确测定农产品中氟草烟的残留量,方法的检出限、回收率和精密度均能满足对氟草烟在农产品中残留分析的要求,该方法适用于谷物、蔬菜、水果等农产品中氟草烟的残留量测定。

2.2 高效液相色谱(HPLC)

HPLC是农药残留定性、定量分析的有效手段,具有分离速度快、检测效率高、重复性好的特性。HPLC可以分离检测极性高、分子量大的离子型农药,尤其是对GC不能分析的高沸点或热不稳定的农药更显示出其突出优点。

陈道文^[13]等报道了选用反相高效液相色谱法,以延胡索酸二乙酯为内标物,对氟草烟原药进行定量分析,此方法的变异系数为 0.46% ,回收率为 $99.41\% \sim 100.23\%$ 。王跃军^[14]等报道了除草剂氟草烟的反相高效液相色谱分析方法。对氟草烟原药进行定量分析测定,氟草烟的回收率在 $99.143\% \sim 100.132\%$,标准偏差小于 0.110% ,变异系数为 0.14% 。这2种分析方法准确度高,精密度高,分析时间短,是较为理想的分析氟草烟原药含量的方法。

陶翎^[5]等建立了HPLC法测定水、土壤和小麦中除草剂氯氟吡氧乙酸残留量的分析方法,测定结果均可满足农药残留定量分析的要求。张英宣^[15]等采用高效液相色谱测定方法对谷物中的氟草烟残留含量进行测定,结果表明该方法能够准确测定谷物样品中的氟草烟残留量,方法的稳定性强、重现性好,检出限低于国家规定的最高残留限量,能满足谷物中氟草烟残留分析要求。

刘华琳^[1]等运用高效液相色谱法测定氟草烟在大蒜、玉米中的残留量。该法测定氟草烟的最低检测限为 $0.004 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,在大蒜和玉米中的回收率为 $95.2\% \sim 98.4\%$,该方法的回收率和精密度均很好,可以作为除草剂氟草烟残留测定的常规方法。刘思洁^[16]等建立高效液相色谱法测定大米、蔬菜、水果中氯氟吡氧乙酸含量的方法。结果表明该操作方法适合测定大米、蔬菜、水果中氟草烟残留量。

2.3 联用检测技术

在测定使它隆的研究过程中,引入了一些联用技术对使它隆进行测定,主要是液相色谱-质谱

法(LC-MS)和气相色谱-质谱法(GC-MS)及其他一些联用方法。LS-MS是将液相色谱与质谱连接起来的新方法。GC-MS是将气相色谱仪和质谱仪串联起来,成为一个整机使用的检测技术。

储晓刚^[17]等采用超高效液相色谱-电喷雾串联四极杆质谱仪,在多反应监测模式下建立了测定大豆中107种除草剂残留的定性定量分析方法。该法测定氟草烟的检出限为 $5 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,添加水平在 $2 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,回收率为 75.7% ,相对标准偏差为 19.6% 。

陈波^[18]等报道了液相色谱-串联质谱法对植物源性食品中4种吡啶类除草剂残留量的测定,用乙腈提取食品中的氟草烟, C_{18} 固体萃取柱净化。结果表明:在白菜、橙子和玉米中氟草烟的线性范围在 $0 \sim 50 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$;在大白菜和橙子定量下限均为 $5 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,玉米中的测定下限为 $10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。李淑娟^[19]等报道了液相色谱-电喷雾串联四极杆质谱法测定植物源性食品中氟草烟的残留量。在浓度为 $10 \sim 500 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时对氟草烟进行分析,以 $S/N \geq 10$ 计的测定下限为 $1 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。分别选用糙米、大蒜和芒果空白样品在1、2和 $5 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 3个添加浓度,得到添加回收率为 $78\% \sim 90\%$ 。于润萍^[20]等报道了食品中氟草定残留量的测定,乙酸乙酯萃取、硫酸酸化、氟罗里硅土固相萃取柱净化,应用气相色谱-质谱选择离子法进行测定,最低检出限为 $0.020 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

高文惠^[6]等建立了固相萃取/气相色谱质谱分析大米中氟草烟的残留方法,该方法的检出限为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,回收率为 $81\% \sim 98\%$ 。高毅^[21]等采用气相色谱-质谱联用法测定蔬菜、水果中的氟草烟,结果表明该方法符合农残分析的要求。

3 结论与讨论

使它隆残留检测的样品前处理技术主要是液液萃取法和固液萃取法,在前处理过程中占有绝对的优势;检测方法主要集中在气相色谱和高效液相色谱上,近年来出现了一些联用技术也是检测方法的一个新的发展方向。

气相色谱法(带电子捕获检测器)检测使它隆的残留量,灵敏度较高,但是由于使它隆的沸点较高,样品在检测前需要进行衍生化,分析中干扰物与待测物在同一根色谱柱具有相同保留时间的现象经常发生,特别是对污染物的不明样品更容易

造成假阳性。HPLC 对使它隆进行残留分析时,测试样品无需经过衍生化,样品前处理比气相色谱简单,但是 HPLC 的选择性和灵敏度不如气相色谱好,缺少具有结构分析功能的检测器。无论是气相色谱法还是液相色谱法均存在样品前处理繁琐,有机溶剂使用量较多,基体复杂因而影响分析的准确性等不足。

LC-MS 能够分析使它隆这种热不稳定难以直接用气相色谱分析的化合物,具有极强的定性能力。LC-MS 对使它隆测定样品可进行分析前净化,并具备几乎通用的多残留分析的能力,用于对初级监测呈阳性反应的样品进行在线确证,其优势明显。GC-MS 既具有气相色谱高的分离效能,又具有质谱准确鉴定化合物结构的特点,可达到同时定性、定量检测的目的。但是,无论是 LC-MS 还是 GC-MS 其中采用的质谱仪检测器仪器结构复杂且造价高,不利于检测方法的普及。加强对使它隆除草剂检测方法的研究,特别是快速、灵敏、准确、简便的检测方法,对保护生态环境,保障人类健康有着重要意义。使它隆残留的分析方法将不断优化,联用技术将是检测发展的一个重要方向,已成为倍受关注的研究领域。

参考文献:

- [1] 刘华琳,黄化成,裴立群,等.高效液相色谱法测定氟草烟在大蒜、玉米中的残留[J].色谱,2004,22(1):92.
- [2] 张兴,马志卿,冯俊涛.试谈“植物保健与和谐植保”[C]//成卓敏.粮食安全与植保科技创新.武汉:中国植物保护学会,2009:17-19.
- [3] 岳永德.农药残留分析[M].北京:中国农业出版社,2004.
- [4] 江改青.小麦和土壤中苯磺隆与氯氟吡氧乙酸残留分析方法及消解动态研究[D].合肥:安徽农业大学,2009:28-29.
- [5] 陶翎,伍国林,张睿,等.土壤、水和小麦中除草剂氯氟吡氧乙酸残留检测前处理方法[J].农药,2009,48(2):121-122.
- [6] 高文惠,郭春海,王凤池,等.固相萃取/气相色谱-质谱分析大米中氟草烟残留[J].分析测试学报,2007,26(2):279-281.
- [7] 项顺纪.使它隆的气相色谱分析[J].农药,2003,42(1):18.
- [8] 刘绍仁,叶纪明.氟草定气相色谱分析方法的研究[J].农药科学与管理,1992(1):23-25.
- [9] Haijmah M, Tan Y A, Lsmail B S, et al. Method development for determination of fluroxypyr in soil[J]. J Eaviron Sci Health B, 2004, 39(5/6):766-777.
- [10] 彭梅,高同春,段劲生,等.氟草烟在稻田水及土壤中残留分析方法[J].农药,2009,48(4):226-227.
- [11] 段劲生,彭梅,王梅,等.氟草烟在水稻中的残留分析方法[J].农药,2010,49(4):280-281.
- [12] 白翎,王玫,宫静宏.毛细管气相色谱法测定农产品中氟草烟的残留[J].China Journal of Chromatogr, 2003, 21(3):288-290.
- [13] 陈道文,陈如东.氟草烟高效液相色谱分析[J].农药,1995,34(2):21-22.
- [14] 王跃军,殷海燕.氟草烟的反相高效液相色谱分析[J].湖北植保,2005(4):22-23.
- [15] 张英宣.高效液相色谱法测定谷物中的氟草烟残留[J].粮食加工,2007,32(5):96-97.
- [16] 刘思洁,方赤光,李青,等.大米、蔬菜、水果中氯氟吡氧乙酸残留量测定方法研究[J].中国卫生检验杂志,2009,19(8):1794-1795.
- [17] 储晓刚,雍炜,凌云,等.超高效液相色谱-电喷雾串联质谱法同时测定大豆中 107 种除草剂残留[J].分析化学研究,2008(36):325-329.
- [18] 陈波,靳保辉,谢丽琪,等.液相色谱-串联质谱法对植物源性食品中 4 种吡啶类除草剂残留量的测定[J].分析测试学报,2008,27(10):1080-1083.
- [19] 李淑娟,李建中,安娟,等.液相色谱-电喷雾串联四极杆质谱法测定植物源性食品中氟草烟的残留量[J].分析化学,2008,36(3):420.
- [20] 于徊萍,王明泰,李爱军,等.氟草定残留量的测定[J].饲料研究,2007(7):19-21.
- [21] 高隰,刘永波,贾立华.氟草烟残留的 GC-MS 法测定研究[J].分析试验室,2005,24(6):20-22.

Analysis Methods on the Residues of the Herbicide Starane

TIAN Fang-fang, WANG Xiao-ping

(Life Science and Technology College of Harbin Normal University, Harbin, Heilongjiang 150025)

Abstract: Herbicide Starane(4-Amino-3, 5-dichloro-6-fluoro-2-pyridy oxyacetic acidyl)oxyacetic acid] is widely used in agriculture, so the residues problem has been arousing attention. It summarized the progress of the pre-treatment and detection methods about the Starane residues to provide a reference and basis for analyzing the residues in different samples.

Key words: fluroxypyr; residue; detection