

戊唑醇和吡唑醚菌酯在玉米植株和土壤中 残留及其消解动态的检测

傅强, 聂思桥*, 任竞, 梁骥, 付启明, 刘金胜, 刘义珂

(湖南化工研究院有限公司, 湖南 长沙 410014)

摘要: 采用高效液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)方法, 分析戊唑醇和吡唑醚菌酯在玉米植株和土壤中的残留及消解动态。土壤样品采用乙腈提取, 植株样品采用乙腈和丙酮提取, 过膜后采用 LC-MS/MS 分析。结果表明: 戊唑醇和吡唑醚菌酯在土壤和玉米植株中的定量限分别为 0.01、0.02 mg/kg, 检出限分别为 0.001、0.005 mg/kg。当添加水平为 0.01 ~ 2.00 mg/kg 时, 戊唑醇和吡唑醚菌酯在土壤和玉米植株中的平均回收率为 83.9% ~ 113.3%, 相对标准偏差为 1.0% ~ 8.0%。消解动态试验结果表明: 30%戊唑醇·吡唑醚菌酯悬浮剂按 1 050 g/hm²(有效成分 315 g/hm²)于玉米苗期施药 1 次, 戊唑醇和吡唑醚菌酯在土壤及玉米植株中的消解动态规律均符合一级动力学方程曲线, 戊唑醇在玉米植株和土壤中的消解半衰期分别为 5.22、14.10 d, 吡唑醚菌酯在玉米植株和土壤中的消解半衰期分别为 4.78、13.40 d, 二者均属易消解型农药。

关键词: 戊唑醇; 吡唑醚菌酯; 液相色谱-串联质谱; 玉米植株; 土壤; 消解动态

中图分类号: TQ450.2

文献标志码: A

文章编号: 1007-1032(2015)06-0661-05

Detection the residues and their dynamic of tebuconazole and pyraclostrobin in maize straw and soil

Fu Qiang, Nie Siqiao*, Ren Jing, Liang Ji, Fu Qiming, Liu Jinsheng, Liu Yike

(Hunan Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd, Changsha 410014, China)

Abstract: The residual dynamic of tebuconazole and pyraclostrobin in maize straw and soil were measured by liquid chromatography and tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). Residues of two chemicals in soil samples extracted with acetonitrile, and maize straw samples extracted with acetonitrile and acetone, were analyzed by LC-MS/MS. The limits of quantification (LOQs) of tebuconazole and pyraclostrobin in maize straw and soil were 0.02 mg/kg and 0.01 mg/kg, respectively. The limits of detection (LODs) in maize straw and soil were 0.005 mg/kg and 0.001 mg/kg, respectively. When the fortified level of tebuconazole and pyraclostrobin ranged from 0.01 to 2.00 mg/kg, the average recoveries of two compounds varied from 83.9% to 113.3% with the relative standard deviation varied from 1.0% to 8.0%. When the maize straw and soil were sprayed with 30% tebuconazole and pyraclostrobin suspension concentrate(SC) at a dosage of 1 050 g/hm² in maize seedling stage, the half-life time of tebuconazole in maize straw and soil were 5.22 d and 14.10 d respectively, and that of pyraclostrobin were 4.78 d and 13.4 d respectively. In conclusion, tebuconazole and pyraclostrobin belong to the easily degradable pesticide types.

Keywords: tebuconazole; pyraclostrobin; liquid chromatography and tandem mass spectrometry; maize straw; soil; residual dynamic

玉米是重要的粮食作物和饲料作物^[1]。玉米大、小斑病、丝黑穗病对玉米产量有重要影响。戊唑醇和吡唑醚菌酯复配农药对此类病害具有较好的防治效果^[2-3]。目前,检测戊唑醇和吡唑醚菌酯的方法有气相色谱法^[4]、液相色谱法^[5-7]、气相色谱-串联质谱法^[8]和液相色谱-串联质谱法^[9-10]。关于同时检测2种农药在玉米植株和土壤中残留量的报道尚少。笔者结合 QuEChERS 前处理方法和 HPLC-MS/MS 检测技术,建立了简单快速且可同时检测戊唑醇和吡唑醚菌酯残留量的方法,并采用该方法测定了30%戊唑醇·吡唑醚菌酯悬浮剂在玉米田施用后2种农药有效成分的残留消解动态。现将结果报道如下。

1 材料与方法

1.1 药剂及试剂

戊唑醇标准品(纯度96.0%)、吡唑醚菌酯标准品(纯度99.6%)和30%戊唑醇·吡唑醚菌酯悬浮剂均由农业部农药检定所提供。乙腈和甲酸铵均为色谱纯。

1.2 主要仪器设备

主要仪器设备:Agilent1290-6460 高效液相色谱-三重四级杆质谱仪(LC-MS/MS)及 Agilent SB-C18 色谱柱(5 cm×2.1 mm, 粒径1.8 μm, 美国 Agilent 公司);AL204 型电子天平(瑞士梅特勒·托利多仪器有限公司),Sartorius BL310 型电子天平(德国赛多利斯公司);HY-B1 型回旋振荡器(江苏省金坛市医疗仪器厂)。

1.3 田间试验方法

参照农药登记残留试验准则^[11],采用1次施药多次采样的方法,在供试玉米田内设置3个面积分别为30 m²的消解动态试验小区。小区之间设保护

带,于玉米苗期手动喷施制剂量1 050 g/hm²(有效成分315 g/hm²)的30%戊唑醇·吡唑醚菌酯悬浮剂,于施药后2 h及1、3、7、14、21、30、45 d分别随机采集玉米植株和土壤(层深0~10 cm)样品。玉米植株去除残叶后剪碎;土壤除去碎石、杂草和植物根茎等杂物,风干后过孔径0.63 mm 筛。水稻植株留样不少于200 g,土壤样品不少于500 g,于-20℃下冷冻保存,待测。同时在距离试验区30 m以外选取相同条件地块作为空白对照试验小区,取土壤和玉米植株空白样品,样品处理及保存方法同施药处理。

1.4 分析方法

1.4.1 样品提取及净化

1) 土壤样品。称取土壤10 g至100 mL 具塞锥形瓶中,加入乙腈30 mL,振荡提取60 min,静置取上清液,过0.22 μm 有机相滤膜至进样瓶中,待 LC-MS-MS 检测。

2) 玉米植株样品。称取植株5 g至100 mL 具塞锥形瓶中,加入体积比7:1的乙腈、丙酮溶液40 mL,振荡提取60 min,静置取上清液,过0.22 μm 有机相滤膜至进样瓶中,待 LC-MS-MS 检测。

1.4.2 仪器检测条件

液谱条件:流动相A为4 g/L的甲酸铵水溶液,流动相B为色谱纯乙腈;流速0.4 mL/min;柱温35℃;进样体积2 μL,流动相A相30%,B相70%,保持3 min。在此条件下,戊唑醇和吡唑醚菌酯的保留时间分别约为0.67、0.92 min。

质谱条件:多离子反应监测(MRM)模式扫描,电喷雾正离子源(ESI+),离子喷雾电压3 500 V,雾化气压力103.425 kPa,干燥气温度300℃,干燥气流速6 L/min。具体质谱检测参数见表1。

表1 戊唑醇和吡唑醚菌酯的串联质谱检测参数

Table 1 Parameters for tebuconazole and pyraclostrobin detection with tandem mass spectrometry

药剂名称	保留时间/min	定量离子	定性离子	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
戊唑醇	0.672	308.2/70.1	308.2/70.1	120	22
			308.2/124.9	120	25
吡唑醚菌酯	0.924	388.1/194.1	388.1/194.1	90	8
			388.1/164.1	90	10

1.4.3 标准曲线绘制

分别准确称取戊唑醇和吡唑醚菌酯标准品,用

色谱纯乙腈溶解,配制成500 mg/L的标准母液,再用色谱纯乙腈稀释成10 mg/L的混合标准工作溶液,

最后用流动相分别稀释,配制成 0.001、0.005、0.010、0.050、0.100、0.500 mg/L 的系列混合标准工作溶液,按 1.4.2 中条件进行测定,以进样浓度为横坐标,以定量离子峰面积为纵坐标绘制标准曲线。

1.4.4 添加回收试验

取制备好的空白对照样品,加入一定量的戊唑醇和吡唑醚菌酯标准溶液,按 1.4.1 中方法进行提取,按 1.4.2 中条件测定回收率及相对标准偏差。戊唑醇和吡唑醚菌酯在土壤中的添加水平为 0.01 ~ 1.00 mg/kg,在玉米植株中的添加水平为 0.02 ~ 2.00 mg/kg。每浓度重复 5 次。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

戊唑醇和吡唑醚菌酯的标准曲线方程分别为 $y=312.22x+74.807(R^2=0.9999)$ 和 $y=30387x+13.624(R^2=0.9999)$,表明 0.001~0.500 mg/L 进样浓度与相应峰面积之间的线性关系良好。

2.2 方法的准确度和精密度及灵敏度

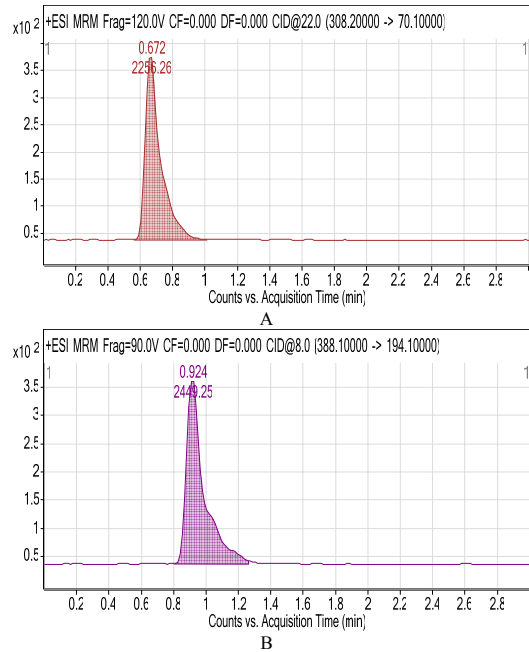
添加回收率试验结果(表 2) 表明:当戊唑醇和吡唑醚菌酯的添加水平在空白土壤样品中为 0.01 ~ 1.00 mg/kg,在玉米植株样品中为 0.02 ~ 2.00 mg/kg 时,其平均回收率为 83.9% ~ 113.3%,相对标准偏差为 1.0% ~ 8.0%,戊唑醇和吡唑醚菌酯在玉米植株和土壤中的添加色谱图见图 1 至图 5。符合农药残

表 2 戊唑醇和吡唑醚菌酯在玉米植株和土壤中的添加回收率(n= 5)

Table 2 Fortified recovery of tebuconazole and pyraclostrobin in maize straw and soil (n= 5)

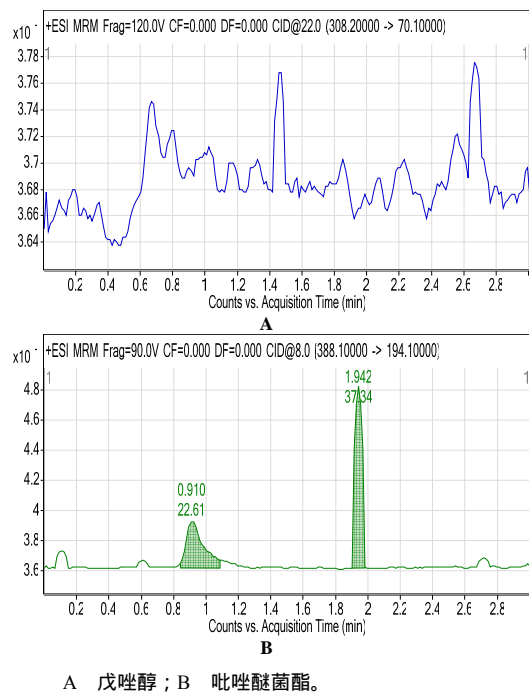
农药名称	样品	添加水平/ (mg·kg ⁻¹)	平均 回收率/%	相对标准 偏差/%
戊唑醇	玉米植株	0.02	90.6	7.0
		0.20	77.0	3.9
		2.00	83.9	4.6
	土壤	0.01	113.3	4.3
		0.10	85.1	2.0
		1.00	87.0	2.0
吡唑醚菌酯	玉米植株	0.02	112.1	3.9
		0.20	103.8	3.6
		2.00	100.7	2.0
	土壤	0.01	101.7	8.0
		0.10	89.3	2.5
		1.00	96.2	1.0

留分析方法的技术标准^[11]要求。通过添加回收试验,确定土壤样品中方法的定量限为 0.01 mg/kg,玉米植株样品中的定量限为 0.02 mg/kg;按 S/N=3 计算得到戊唑醇和吡唑醚菌酯在土壤、植株样品中的检出限分别为 0.001、0.005 mg/kg;各样品中 2 种化合物的最小检出量均为 2.0×10^{-12} g。所建立方法具有较好的精密度和灵敏度。



A 戊唑醇; B 吡唑醚菌酯。

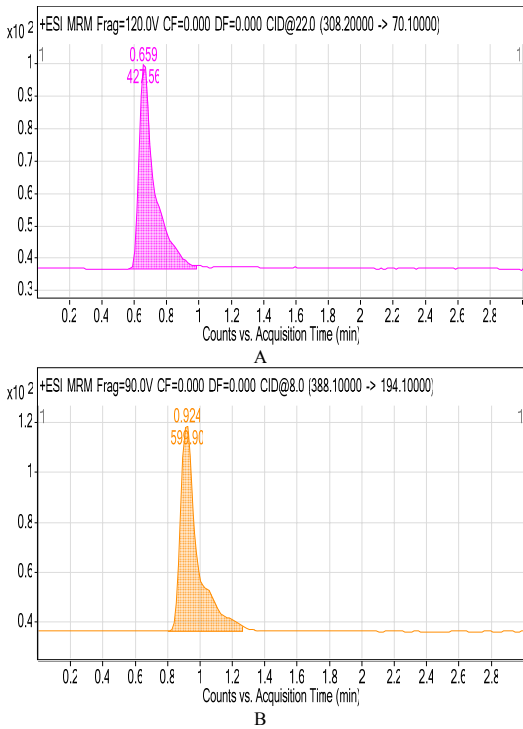
图 1 戊唑醇和吡唑醚菌酯标样的 MRM 色谱图
Fig.1 MRM chromatograms from standard solution of tebuconazole and pyraclostrobin



A 戊唑醇; B 吡唑醚菌酯。

图 2 玉米植株空白样品的 MRM 色谱图

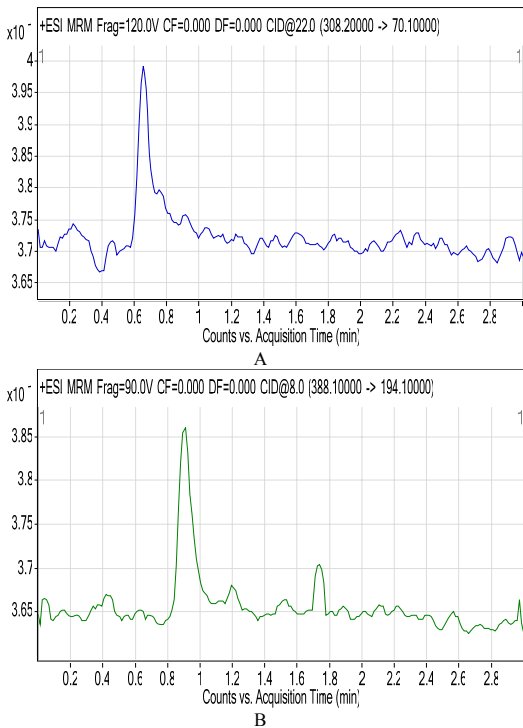
Fig.2 MRM chromatograms of CK from maize straw



A 戊唑醇; B 吡唑醚菌酯。

图 3 玉米植株样品添加的 MRM 色谱图

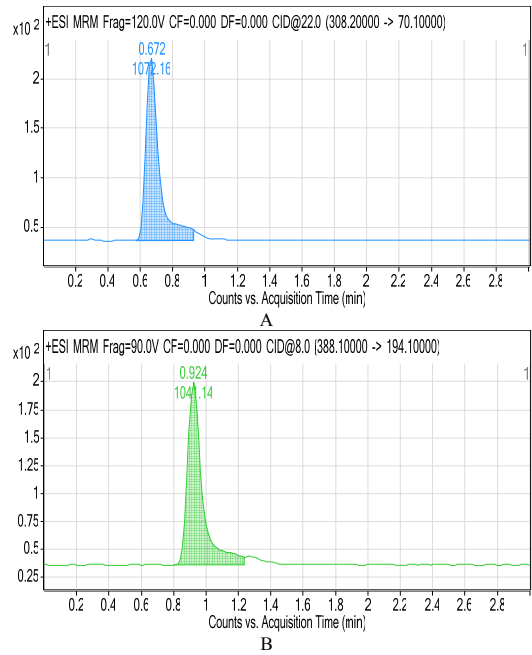
Fig.3 MRM mass spectrogram of fortified maize straw sample



A 戊唑醇; B 吡唑醚菌酯。

图 4 土壤空白样品的 MRM 色谱图

Fig.4 MRM chromatograms of soil CK



A 戊唑醇; B 吡唑醚菌酯。

图 5 土壤样品添加的 MRM 色谱图

Fig.5 MRM mass spectrogram of fortified soil sample

2.3 戊唑醇和吡唑醚菌酯在土壤和玉米植株中的消解动态

消解动态试验结果表明, 戊唑醇和吡唑醚菌酯在土壤和玉米植株中的消解动态曲线均为一级动力学方程曲线(图 6)。戊唑醇在玉米植株和土壤中的消解半衰期分别为 5.22、14.1 d, 消解动力学方程分别为 $C_t=1.206 1e^{-0.132 8t}$ ($R^2=0.757 1$) 和 $C_t=0.173 4e^{-0.049t}$ ($R^2=0.823 0$); 吡唑醚菌酯在玉米植株和土壤中的消解半衰期分别为 4.78、13.4 d, 消解动力学方程分别为 $C_t=0.941 4e^{-0.145t}$ ($R^2=0.805 3$) 和 $C_t=0.112 9e^{-0.0516t}$ ($R^2=0.873 2$)。由 2 种农药在土壤和玉米植株中的半衰期可知, 戊唑醇和吡唑醚菌酯在稻田土壤中消解相对较慢, 这与土壤性质、气候因素以及戊唑醇、吡唑醚菌酯在土壤中淋溶和吸附均有一定的关系; 戊唑醇和吡唑醚菌酯在玉米植株中消解相对迅速, 这可能与生长期玉米植株的生物量增加较快有一定的关系。根据化学农药环境安全评价试验准则^[12], 土壤中消解半衰期 30 d 的农药为易消解农药, 本研究中戊唑醇和吡唑醚菌酯在土壤中的半衰期分别为 14.1、13.4 d, 因此, 二者均属于易消解型农药。

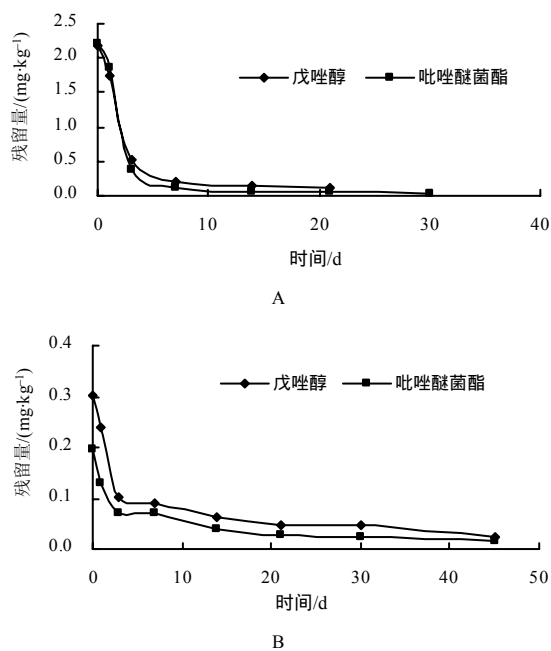


图 6 戊唑醇和吡唑醚菌酯在玉米植株(A)和土壤(B)中的消解动态曲线

Fig.6 Degradation dynamic of tebuconazole and pyraclostrobin in maize straw (A) and soil (B)

3 结论与讨论

建立了一套较为简便的同时检测玉米植株和土壤中戊唑醇和吡唑醚菌酯残留的方法。用乙腈提取土壤中的戊唑醇和吡唑醚菌酯，提取效率高，净化步骤少；在提取玉米植株中的戊唑醇和吡唑醚菌酯时，对提取溶剂进行了优化，通过比较，发现加入少许丙酮能提高戊唑醇的回收率，选取体积比 7 : 1 的乙腈和丙酮混合溶液作为提取溶剂较为适宜。采用外标法，通过 LC-MS/MS 定性定量检测的灵敏度、精密度和回收率等均符合农药残留分析的要求。

采用 30%戊唑醇·吡唑醚菌酯悬浮剂 1 050 g/hm²(有效成分 315 g/hm²)对水喷雾处理玉米植株和土壤，戊唑醇在玉米植株和土壤中的消解半衰期分别为 5.22、14.10 d，吡唑醚菌酯在玉米植株和土壤中的消解半衰期分别为 4.78、13.40 d，戊唑醇和

吡唑醚菌酯均属易降解农药($t_{1/2}$ 30 d)。

参考文献:

- [1] 柏玉波, 杨波涛. 玉米病害产生的原因及症状分析[J]. 吉林农业, 2014(21): 87.
- [2] 王绍敏. 吡唑醚菌酯对玉米大、小斑病的防效及增产效果评价[J]. 山东农业科学, 2010(9): 75-76.
- [3] 李中华. 0.8%戊唑醇悬浮种衣剂防治玉米丝黑穗病田间药效试验[J]. 安徽农学通报, 2012, 18(23): 116-117.
- [4] 姚瑛, 陈九星, 李涛, 等. 吡唑醚菌酯悬浮剂的气相色谱法分析[J]. 精细化工中间体, 2013, 43(3): 65-68.
- [5] Francesc A, Josep V, Consuelo A, et al. Development of immunoaffinity columns for pyraclostrobin extraction from fruit juices and analysis by liquid chromatography with UV detection[J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(30): 4902-4909.
- [6] 赵方方, 谢德芳, 吕岱竹, 等. 高效液相色谱法测定香蕉及土壤中戊唑醇的残留量[J]. 广东农业科学, 2013(9): 90-92.
- [7] Wu Y T, Zhang Y H, Zhang M, et al. Selective and simultaneous determination of trace bisphenol A and tebuconazole in vegetable and juice samples by membrane-based molecularly imprinted solid-phase extraction and HPLC[J]. Food Chemistry, 2014, 164: 527-535.
- [8] 张群, 刘春华, 吴南村, 等. 气相色谱-串联质谱法测定台湾青枣中的快螨特、戊唑醇和溴螨酯残留[J]. 色谱, 2014, 32(8): 886-889.
- [9] 王燕, 王春伟, 高洁, 等. 高效液相色谱-串联质谱法研究吡唑醚菌酯在人参根、茎、叶和土壤中的残留动态及最终残留量[J]. 华南农业大学学报, 2014, 35(3): 69-73.
- [10] 陈莉, 贾春虹, 朱晓丹, 等. 超高效液相色谱-电喷雾串联质谱法测定戊唑醇、肟菌酯及代谢物肟菌酸在西瓜和土壤中的残留[J]. 农药, 2013, 52(2): 119-121.
- [11] NY/T 788 2004 农药残留试验准则[S].
- [12] 中国国家环境保护局. 化学农药环境安全评价试验准则[J]. 农药科学与管理, 1990, 11(4): 4-9.

责任编辑: 王赛群

英文编辑: 王 库