

土壤中苯线磷及其转化产物对映体的同时分析

熊伟娜, 夏婷婷, 陈景文, 蔡喜运*

(大连理工大学环境学院 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要:采用 QuEChERS 预处理技术, 结合高效液相色谱拆分, 建立了土壤中苯线磷及其转化产物对映体的同时分析方法。苯线磷及其转化产物亚砷和砷单独易于实现手性拆分, 但三者手性拆分机制不同(依赖于流动相组成和温度), 常规色谱参数优化难以实现它们的对手性分离。通过向流动相(87%正己烷/13%异丙醇, V/V)中加入微量水(0.02%), 实现了三种化合物对映体的基线分离。联合 QuEChERS 前处理技术, 在该色谱条件下, 苯线磷及其转化产物各对映体在土壤中[0.05(0.1)、0.5、5 mg·kg⁻¹ 三个添加水平]的加标回收率和相对标准偏差分别为 82.5%~97.4%和 2.5%~6.1%, 表明该方法可在对映体水平上直接分析土壤样品中的苯线磷及其转化产物。研究结果将为苯线磷的环境转化过程及残留风险评估研究提供测试技术。

关键词:对映体拆分; 苯线磷; 转化产物; QuEChERS; 土壤

中图分类号: X592 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2014)04-0708-07 doi:10.11654/jaes.2014.04.013

Direct Enantioselective Determination of Fenamiphos and Its Two Metabolites in Soils Using QuEChERS-HPLC

XIONG Wei-na, XIA Ting-ting, CHEN Jing-wen, CAI Xi-yun*

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering (Ministry of Education), School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Direct determination of enantiomers of fenamiphos and its major transformation products (i.e., sulfoxide and sulfone) was achieved using a combination of chiral high performance liquid chromatography (HPLC) and modified QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) preprocessing technique. These compounds were separated individually on a HPLC system equipped with a Chiralpak AD-H stationary phase, via distinct chiral resolution mechanisms depending on organic alcohols and temperature. It was difficult to achieve direct chiral resolution of a mixture of these compounds under general conditions. Here, trace water 0.02% was added as a modifier to the mobile phase comprising n-hexane and 2-propanol (87/13, V/V), yielding baseline separation of the mixture. This method, in combination with modified QuEChERS technique, was applied to determine these compounds in soil samples spiked at the levels of 0.05/0.1, 0.5 and 5 mg·kg⁻¹. The recoveries ranged from 82.5% to 97.4% with relative standard deviations (RSD) of 2.5%~6.1%, validating its application in determination of fenamiphos residues in soils.

Keywords: enantioseparation; fenamiphos; transformation products; QuEChERS; soil

含硫农药分子中的硫原子不稳定, 多为转化反应位点。在土壤和水体中, 含硫农药, 如有机磷杀虫剂倍硫磷、环己二酮类除草剂烯草酮、苯基吡唑类杀虫剂氟虫腈、氨基甲酸酯类杀虫剂涕灭威等, 都可发生硫氧化, 生成迁移能力更强的亚砷和砷类转化产物^[1-4]。这些转化产物属于新型污染物, 许多具有手性, 环境

中检出更加频繁, 环境风险通常强于其母体化合物, 目前的研究正趋于将转化产物的风险纳入污染物的综合风险评估之中^[5-6]。手性污染物(含转化产物)的对映体在生物体系中表现出不同的生理、生化与毒理性^[7-8]。因此, 需要建立手性农药及转化产物对映体的快速、普适性的分析方法^[9-10], 为手性农药的环境转化行为预测和生态风险评估提供技术支持。

苯线磷(Fenamiphos)是一种典型的含硫有机磷杀虫剂, 使用广泛, 在土壤中易被氧化生成苯线磷亚砷和苯线磷砷^[11-13], 其中苯线磷和苯线磷砷具有磷手性, 苯线磷亚砷具有硫/磷复合手性(图1)。目前, 苯线磷对映体的分离主要有高效液相色谱(HPLC)和毛细

收稿日期: 2014-01-21

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-11-0047); 中华环保基金(CEPF2011-123-2-16); 环境污染过程与基准教育部重点实验室开放基金(KL-PPEC-2013-03)

作者简介: 熊伟娜(1987—), 女, 硕士研究生, 主要从事环境污染化学研究。E-mail: xiong15003405936@163.com

* 通信作者: 蔡喜运 E-mail: xiyuncaidlut.edu.cn

管电泳(CE)两种方法^[14-15],关于亚砷和砷的对映体分离鲜有报道。Morin 等^[16]采用毛细管电泳的方法尝试拆分苯线磷、亚砷及砷,但未能实现基线分离。本研究以苯线磷及其主要转化产物(亚砷和砷)为研究对象,优化色谱条件,从对映体水平上直接分离三种化合物,并联合 QuEChERS 前处理技术,建立土壤中苯线磷及其转化产物的高效快速分析方法。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

苯线磷(Fenamiphos), 苯线磷亚砷(Fenamiphos sulfoxide)和苯线磷砷(Fenamiphos sulfone)标样(纯度99%,德国 D.Erenstorfer),以正己烷/异丙醇混合溶剂(50/50, V/V) 配制质量浓度为 1000 mg·L⁻¹ 的标准液,于 4℃暗室保存。正己烷、异丙醇、乙醇、正丙醇均为色谱纯,购自美国 Tedia 公司。无水 MgSO₄、NaCl 和乙酸均为分析纯,PSA(N-丙基乙二胺)纯度 98%。

土壤样品取自哈尔滨香坊农场 0~15 cm 的表层土,自然风干后研磨过 2 mm 筛,备用。土壤基本性质为:有机质 3.87%;pH 7.87;粘粒 11.65%,粉粒 23.51%,沙粒 64.01%。土壤中并未检测出苯线磷及其主要转化产物。

Hitachi L-2000 型高效液相色谱系统配 L-2130 型高通量泵、L-2200 型自动进样器、L-2300 型柱温箱、L-2455 型二极管阵列检测器和 D-2000 Elite 型工作站;LC 2000 型高效液相色谱-圆二色检测仪(日本 JASCO)配 PU-2089 型四元梯度泵、AS-2055 型自动进样器、CO-2060 型柱温箱、UV-2075 型紫外检测器、CD-2095 型圆二色检测器、LC-Net II/ADC 型数据采集器和 ChromPass 色谱工作站。

1.2 实验方法

1.2.1 色谱条件筛选和色谱参数计算

从 Chiralpak AD-H、Chiralpak AS-H、Chiralcel OD-H、Chiralcel OJ-H[25 cm×4.6 mm(i.d.), 粒径 5 μm,日本 Daicel]等中筛选合适的手性色谱柱;在正己烷中分别添加不同比例的乙醇、异丙醇、正丙醇,确定最佳的流动相;改变柱温,确定各目标化合物的最佳

分离条件。

第一个洗脱峰的容量因子

$$K_1 = \frac{t_1 - t_0}{t_0} \quad (1)$$

第二个洗脱峰的容量因子

$$K_2 = \frac{t_2 - t_0}{t_0} \quad (2)$$

分离因子

$$\alpha = \frac{K_2}{K_1} \quad (3)$$

分离度

$$R_s = \frac{2(t_2 - t_1)}{W_1 + W_2} \quad (4)$$

式中: t_0 为色谱柱死时间,用异丙醇测定; t_1 为第一个洗脱峰的保留时间; t_2 为第二个洗脱峰的保留时间; W_1 是第一个洗脱峰的基线宽度; W_2 是第二个洗脱峰的基线宽度。

1.2.2 土壤样品设置

称取三个平行土壤样品(10 g,干土)于 50 mL 塑料离心管中,加入适量待测物(浓度设置:苯线磷和苯线磷砷均为 0.05、0.5、5 mg·kg⁻¹;苯线磷亚砷为 0.1、0.5、5 mg·kg⁻¹)。

1.2.3 QuEChERS 法预处理土壤样品

向土壤样品中加入 4 mL 超纯水,静置 30 min 后,加入 10 mL 乙腈(含 0.5%乙酸),涡旋振荡 3 min;充分混合后向混合液中加入 4 g 无水 MgSO₄ 和 1 g NaCl,再次充分振荡混匀,以 4000 r·min⁻¹ 离心 10 min;取上层提取液和 100 mg PSA(N-丙基乙二胺)与 600 mg 无水 MgSO₄,加入到 10 mL 塑料离心管中,涡旋振荡 3 min,充分混合后以 4000 r·min⁻¹ 离心 10 min;取 5 mL 上清液于玻璃试管中,氮吹近干,再溶解后过 0.22 μm 有机系膜,溶液氮吹近干,加正己烷/异丙醇(50/50, V/V)定容至 0.5 mL。

2 结果与讨论

2.1 苯线磷及其转化产物亚砷和砷对映体绝对构型的判定

通过筛选确定 Chiralpak AD-H 柱为其最优固定

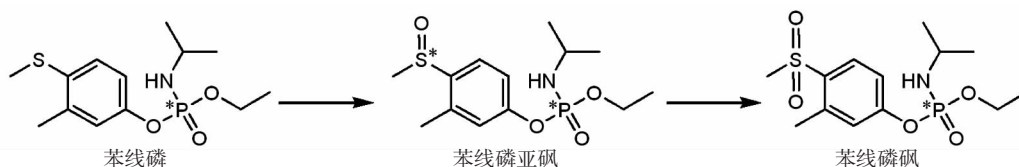


图 1 苯线磷、苯线磷亚砷和苯线磷砷的结构式

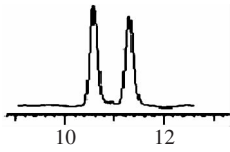
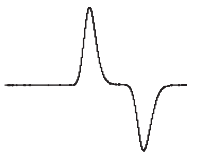
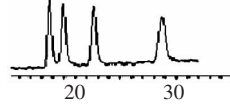
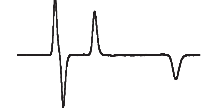
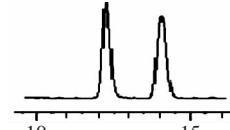
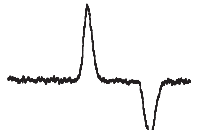
Figure 1 Chemical structures of fenamiphos, fenamiphos sulfoxide and fenamiphos sulfone

相,进而测得苯线磷、苯线磷亚砷和苯线磷砷液相色谱紫外色谱图及圆二色(CD)谱图,如表 1 所示。苯线磷具有正康顿效应的对映体先出峰,具有负康顿效应的对映体后出峰。根据八区规则^[17],具有磷手性的苯线磷 *R* 型对映体呈现正的康顿效应,*S* 型对映体呈现出负的康顿效应。因此,判定先出峰的为 *R*(+)-苯线磷,后出峰的是 *S*(-)-苯线磷。这与 Zhao 等^[18]对苯线磷绝对构型判定结果一致。类似地,判定同样具有

磷手性的苯线磷砷的出峰顺序为 *R*(+)-苯线磷砷、*S*(-)-苯线磷砷。

苯线磷亚砷具有硫/磷复合手性,两对对映体,四个洗脱峰的康顿效应依次为正、负、正、负(表 1)。根据八区规则判断苯线磷亚砷 *S_sR_p* 和 *S_sS_p* 具有负的康顿效应,*R_sR_p* 和 *R_sS_p* 具有正的康顿效应(图 2)。由于两对对映体色谱图没有差别,难以直接判断构型,可以采用苯线磷纯对映体的转化产物判定。*R*(+)-苯线

表 1 苯线磷及其主要降解产物对映体分离色谱条件及色谱图
Table 1 Chromatograms and separation of fenamiphos and its two metabolites

化合物	正己烷/异丙醇(V/V) ^a	紫外谱图	圆二色谱图
苯线磷	90/10		
苯线磷亚砷	85/15		
苯线磷砷	70/30		

注:^a Chiralpak AD-H 手性柱,20 ℃,0.80 mL·min⁻¹,256 nm。下同。

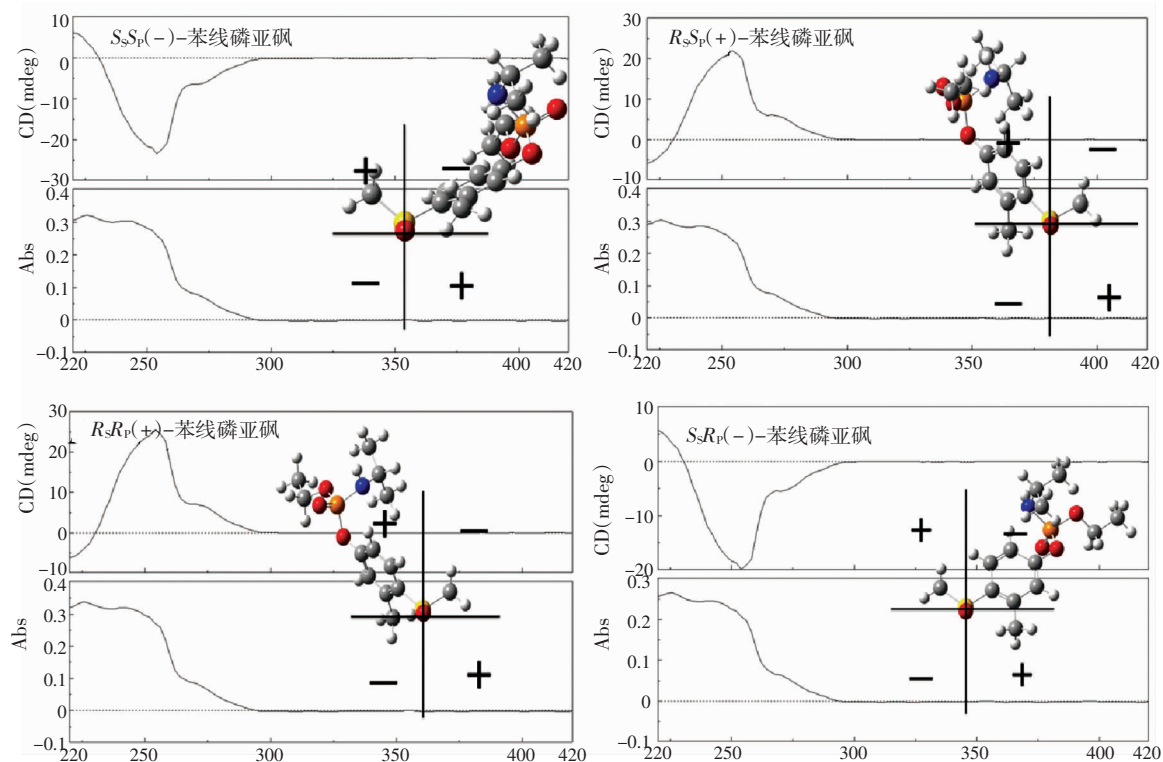


图 2 苯线磷亚砷的 CD 图及八区律应用

Figure 2 CD spectra of fenamiphos sulfoxide and absolute configurations fitted to the octant rule

磷在灭菌(间歇性 121 ℃灭菌两次,各 30 min)土壤中氧化生成的两个亚砷异构体 $R_S R_P(+)$ 和 $S_S R_P(-)$ 先出峰, $S(-)$ -苯线磷氧化生成的亚砷异构体 $R_S S_P(+)$ 和 $S_S S_P(-)$ 后出峰,且氧化过程中苯线磷未出现消旋化现象。由此判定,苯线磷亚砷异构体的出峰顺序依次为 $R_S R_P(+)$ 、 $S_S R_P(-)$ 、 $R_S S_P(+)$ 、 $S_S S_P(-)$ 。值得关注的是,苯线磷及亚砷、砷的磷手性异构体出峰顺序相同,即 $R(+)$ -异构体先出峰、 $S(-)$ -异构体后出峰。

2.2 流动相中改性剂对苯线磷、亚砷和砷拆分效果的影响

正己烷流动相中极性改性剂对分离选择性的影响列于表 2 和表 3。在乙醇作为极性修饰剂时,苯线磷(乙醇 5%, $R_S=1.56$)、苯线磷亚砷(乙醇 10%, $R_{S_{1,2}}=1.50$, $R_{S_{3,4}}=1.54$)和苯线磷砷(乙醇 30%, $R_S=4.34$)均能获得较好的分离效果。异丙醇作为极性修饰剂时,苯线磷对映体保留强于乙醇做修饰剂,分离度略有降

低(异丙醇 5%, $R_S=1.35$);苯线磷砷保留降低,同时能较好分离(异丙醇 10%, $R_S=2.95$);随着流动相中异丙醇比例的降低(25%~10%),苯线磷亚砷各异构体的保留增加,分离度增大(图 3)。这是因为当流动相中异丙醇浓度降低时,固定相的主要识别位——氢键被释放,使溶质与固定相的吸附/解吸速率变慢,保留时间变长,分离度增加^[19]。选用 10% 的异丙醇添加比例时,苯线磷亚砷四个对映体能得到较好的拆分效果($R_{S_{1,2}}=1.24$, $R_{S_{3,4}}=4.64$)。正丙醇作为极性修饰剂时,三种化合物分离效果均较差。正相色谱条件下,流动相中极性修饰剂不同,导致固定相手性空间构型的变化,因此有不同的对映体选择性^[19]。

进一步考察温度对对映体拆分的影响,苯线磷及其转化产物对映体拆分的热力学数据见表 4。 $\Delta\Delta H_0$ 和 $\Delta\Delta S_0$ 分别为一对对映体与固定相相互作用的焓变和熵变之差, Q 值为焓对熵在 $\Delta\Delta G_0$ 中的相对贡献。

表 2 流动相中极性改性剂的组成对苯线磷和苯线磷砷手性拆分的影响
Table 2 Effects of modifier percentages on separation of fenamiphos and fenamiphos sulfone

目标物	改性剂类别	异丙醇			乙醇			正丙醇		
苯线磷	比例/%	5	15	20	5	15	20	5	15	20
	k_1	3.85	1.05	0.75	2.76	0.82	0.61	3.92	1.12	0.85
	k_2	4.38	1.21	0.86	3.17	0.94	0.71	4.46	1.27	0.94
	α	1.136	1.144	1.148	1.146	1.141	1.158	1.137	1.134	1.105
	R_S	1.35	0.97	0.88	1.56	0.88	0.83	1.21	0.86	0.75
苯线磷砷	比例/%	10	20	30	10	20	30	10	20	30
	k_1	6.94	1.78	0.98	9.38	2.86	1.48	7.12	1.98	1.07
	k_2	8.73	2.56	1.19	15.6	4.61	2.50	8.86	2.61	1.25
	α	1.26	1.43	1.21	1.66	1.61	1.68	1.24	1.31	1.17
	R_S	2.95	2.76	1.15	6.44	4.86	4.34	2.85	1.31	1.04

表 3 流动相中极性改性剂的组成对苯线磷亚砷手性拆分的影响
Table 3 Effects of modifier percentages on separation of fenamiphos sulfoxide

改性剂比例/%		k_1	k_2	k_3	k_4	$\alpha_{1,2}$	$\alpha_{1,3}$	$\alpha_{2,3}$	$\alpha_{2,4}$	$\alpha_{3,4}$	$Rs_{1,2}$	$Rs_{2,3}$	$Rs_{3,4}$
异丙醇	10	6.41	7.02	8.48	11.5	1.09	1.32	1.21	1.65	1.36	1.24	2.66	4.64
	13	3.92	4.29	5.11	6.96	1.09	1.30	1.19	1.62	1.36	0.92	1.78	3.71
	15	2.90	3.18	3.76	5.08	1.10	1.29	1.18	1.60	1.35	0.83	1.48	2.99
	20	1.61	1.75	2.06	2.77	1.09	1.28	1.17	1.58	1.34	0.78	1.23	2.36
乙醇	10	6.72	7.62	9.41	10.5	1.13	1.40	1.23	1.38	1.12	1.50	2.52	1.54
	13	4.14	4.76	5.94	6.42	1.15	1.43	1.24	1.35	1.08	1.42	2.48	0.94
	15	3.23	3.65	4.43	5.01	1.13	1.37	1.22	1.37	1.13	1.35	2.45	1.57
	20	1.97	2.22	2.67	3.05	1.12	1.35	1.21	1.37	1.14	0.98	1.73	1.24
正丙醇	10	10.9	11.7	11.7	12.3	1.07	1.07	1	1.05	1.06	1.08	0	0.92
	13	4.31	4.59	4.59	4.81	1.06	1.06	1	1.05	1.05	0.96	0	0.84
	15	3.27	3.48	3.48	3.62	1.06	1.06	1	1.04	1.04	0.96	0	0.67
	20	1.91	2.04	2.04	2.15	1.06	1.06	1	1.05	1.05	0.90	0	0.72

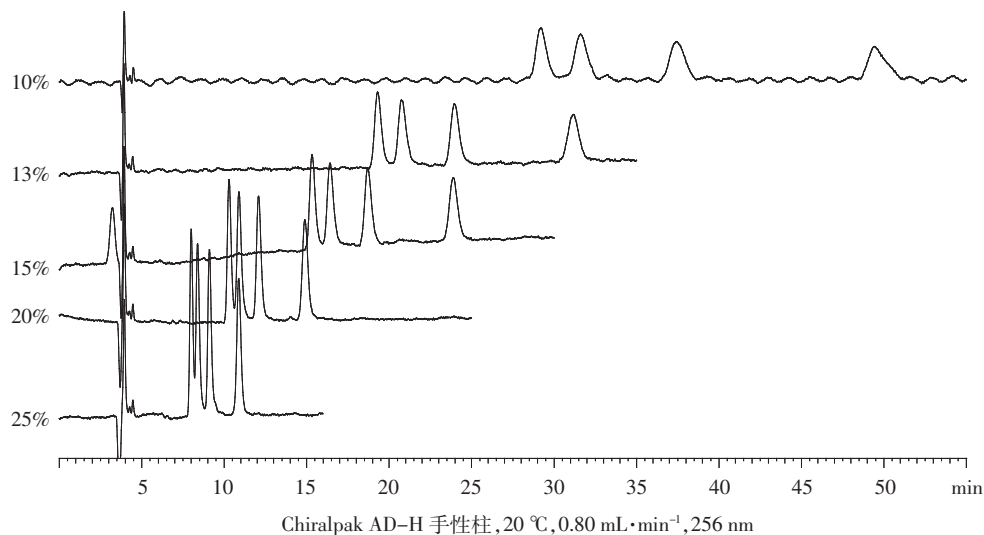


图 3 流动相中异丙醇的含量对苯线磷亚砜对映体分离的影响
Figure 3 Effects of 2-propanol contents on separation of fenamiphos sulfoxide

表 4 苯线磷、苯线磷亚砜和苯线磷砒对映体分离的热力学数据
Table 4 Thermodynamic parameters of chiral separation of fenamiphos and its two metabolites

目标化合物	改性剂	投加比例	$\Delta\Delta H_0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta\Delta S_0/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta\Delta G_0^{293.15}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Q^f
苯线磷	异丙醇	10%	0.62 ^a	3.32	-0.35	0.63
			-0.59 ^b	-0.91	-0.32	2.21
		13%	0.91 ^a	4.10	-0.30	0.75
			-0.50 ^d	-0.60	-0.32	2.82
	乙醇	5%	-0.63 ^c	-1.04	-0.32	2.05
			6.28 ^d	3.17	-0.30	0.67
苯线磷砒	异丙醇	13%	0.69	3.26	-0.26	0.73
			0.49 ^c	3.31	-0.48	0.51
		35%	-0.48 ^e	-0.03	-0.49	2.94
			0.91 ^c	5.89	-0.81	0.53
	乙醇	35%	-1.08 ^d	-1.74	-0.57	2.11
			-3.54	-7.91	-1.22	1.53
苯线磷亚砜 $R_S R_P(+)/R_S S_P(-)$	异丙醇	13%	-3.98	-9.23	-1.28	1.47
			0.30	1.78	-0.22	0.58
		15%	0.31	1.78	-0.21	0.59
			-2.43	-5.48	-0.82	1.51
	乙醇	15%	-2.86	-6.88	-0.84	1.42
			-3.80	-10.27	-0.79	1.26
苯线磷亚砜 $S_S R_P(-)/R_S S_P(+)$	异丙醇	13%	-4.12	-11.27	-0.83	1.25
			-1.56	-2.65	-0.79	2.01
	乙醇	15%	-0.83	-0.30	-0.74	9.48

注:a; 5~15 °C;b; 15~40 °C;c; 5~20 °C;d; 20~40 °C;e; 25~40 °C;f: $Q=\Delta\Delta H_0/\Delta\Delta S_0\times 293.15\text{K}$ 。

$\Delta\Delta H_0$ 和 $\Delta\Delta S_0$ 均为正值,且 Q 小于 1,说明拆分受熵控, $\Delta\Delta H_0$ 和 $\Delta\Delta S_0$ 均为负值,且 Q 大于 1,拆分为焓控制。
极性修饰剂的类别不同会导致手性拆分机制发

生改变。苯线磷在 13%异丙醇作为极性修饰剂时,在 5~15 °C范围内拆分受焓控制,20~40 °C时为熵控制;然而,相同含量的乙醇作修饰剂时,在所考查的 5~40 °C范围内时,拆分受熵控制。苯线磷亚砜的两对对映

体在改变极性修饰剂的类型时,拆分机制的变化不同:异丙醇变为乙醇时,第一对对映体 $R_S R_P$ 和 $S_S S_P$ 的拆分机制由熵控变为焓控制;而第二对对映体 $S_S R_P$ 和 $R_S S_P$,拆分机制未发生变化,均为焓控制。修饰剂含量不同,也会导致拆分机制的改变。添加 5% 的乙醇和 13% 的乙醇,苯线磷的拆分机制完全不同:5% 的乙醇,5~20 °C 时拆分受熵控制,20~40 °C 时受焓控制;13% 的乙醇,在实验所考查的温度范围(5~40 °C)苯线磷的拆分受熵控制。

2.3 苯线磷及其转化产物对映体的直接分离

苯线磷砒的两个对映体峰与苯线磷亚砒前三个对映体峰保留有重叠,改变极性修饰剂的含量和组成,三种化合物的拆分机制会发生复杂的变化,很难实现直接分离。分别调整流动相中乙醇、异丙醇或正丙醇三种极性修饰剂含量时,均不能达到较好的分离效果。先前研究中发现有机溶剂可吸收空气的水分,致使储存的色谱流动相中不可避免地存在微量的水分^[20]。微量水能够竞争溶质在载体硅胶表面的氢键作用位点,激活或抑制溶质与固定相之间的作用力等作

用^[20-22],显著改善和提高许多复杂或复合手性化合物的分离效果。添加微量水(含量 0.02% 时效果最好),且极性修饰剂为异丙醇(12%~14%)时,实现了三种化合物对映体的基线分离(图 4),出峰的顺序依次为 $R(+)$ -苯线磷、 $S(-)$ -苯线磷、 $R_S R_P(+)$ -苯线磷亚砒、 $S_S R_P(-)$ -苯线磷亚砒、 $R(+)$ -苯线磷砒、 $R_S S_P(+)$ -苯线磷亚砒、 $S(-)$ -苯线磷砒、 $S_S S_P(-)$ -苯线磷亚砒。

2.4 土壤样品中苯线磷及其转化产物的残留分析

QuEChERS 法^[23]是一种快速、简单、廉价、高效、耐用、安全的样品前处理方法。本研究通过优化 QuEChERS 法用于土壤样品前处理(见 1.2),包括提取前加入适量水确保待测物与基质分离;在提取剂乙腈中加入 0.5%(V/V)乙酸以稳定待测物;进一步浓缩提取液提高溶液中待测物的浓度。进一步采用 HPLC-PDAD,直接测得苯线磷、苯线磷亚砒和苯线磷砒各对映体在土壤中的加标回收率分别在 93.7~97.4%(RSD, 2.5%~5.6%)、82.5%~85.5%(RSD, 3.8%~6.1%)和 85.3%~89.5%(RSD, 3.4%~5.1%)范围内,见表 5。

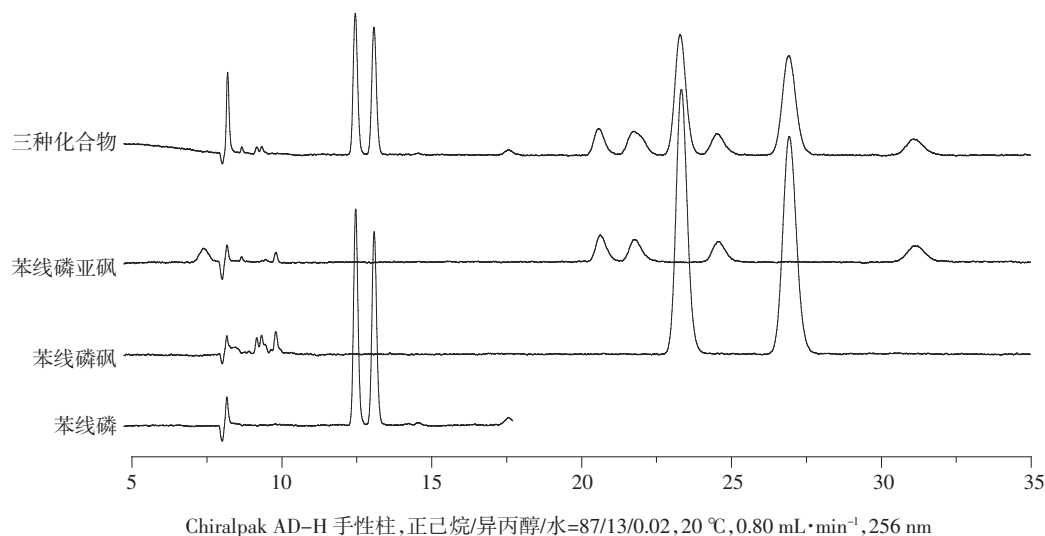


图 4 苯线磷、苯线磷亚砒和苯线磷砒对映体分析色谱图

Figure 4 HPLC spectra for direct enantioseparation of fenamiphos and its two metabolites

表 5 土样中苯线磷、苯线磷亚砒和苯线磷砒对映体测定的添加回收率(%)

Table 5 Recoveries and relative standard deviations(RSD) of fenamiphos and its two metabolites spiked in soils

加标量/mg·kg ⁻¹	苯线磷		苯线磷砒		苯线磷亚砒			
	$R(+)$	$S(-)$	$R(+)$	$S(-)$	$R_S R_P(+)$	$S_S R_P(-)$	$R_S S_P(+)$	$S_S S_P(-)$
0.05 ^a (0.1 ^b)	94.7±5.6	93.7±5.4	85.3±4.0	84.7±3.4	83.2±5.2	82.8±5.5	82.5±5.3	84.0±4.6
0.5	95.8±4.3	95.4±5.6	87.2±4.5	85.4±5.1	84.6±4.6	83.6±5.0	84.5±6.1	85.2±5.4
5	97.4±3.6	96.8±2.5	89.5±3.7	88.5±4.5	85.5±5.6	85.4±3.8	85.1±4.2	84.3±4.8

注:a 苯线磷和苯线磷砒;b 苯线磷亚砒。

3 结论

苯线磷及其转化产物(苯线磷亚砷和苯线磷砷)在手性Chiralpak AD-H柱上可实现各对映体基线同时分离,色谱分离条件为以正己烷/异丙醇/水(87/13/0.02, V/V/V)为流动相、流速 $0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、柱温 20°C 、检测波长 256 nm 。采用此色谱分析方法,结合QuEChERS技术提取、净化土壤样品中苯线磷及其转化产物,在 $0.05(0.1)$ 、 1.0 、 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 三个添加水平,测得各对映体加标回收率为 $82.5\% \sim 97.4\%$,相对标准偏差为 $2.5\% \sim 6.1\%$,显示该方法可用于土壤样品中的苯线磷及其转化产物的直接分析。

参考文献:

- [1] Gadepalli R S V S, Rimoldi J M, Fronczek F R, et al. Synthesis of fenithion sulfoxide and fenoxon sulfoxide enantiomers: Effect of sulfur chirality on acetylcholinesterase activity[J]. *Chemical Research in Toxicology*, 2007, 20(2):257-262.
- [2] Marek L J, Koskinen W C, Bresnahan G A. LC/MS analysis of cyclohexandione oxime herbicides in water[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, 48(7):2797-2801.
- [3] Gunasekara A S, Truong T, Goh K S, et al. Environmental fate and toxicology of fipronil[J]. *Journal of Pesticide Science*, 2007, 32(3):189-199.
- [4] Jones R L, Norris F A. Factors affecting degradation of aldicarb and ethoprop[J]. *Journal of Nematology*, 1998, 30(1):45-55.
- [5] Richardson S D. Water analysis: Emerging contaminants and current issues[J]. *Analytical Chemistry*, 2007, 79:4295-4324.
- [6] Cui N, Zhang X X, Xie Q, et al. Toxicity profile of labile preservative bronopol in water: The role of more persistent and toxic transformation products[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(2):609-615.
- [7] Lewis D L, Garrison A W, Wommack K E, et al. Influence of environmental changes on degradation of chiral pollutants in soils[J]. *Nature*, 1999, 401:898-911.
- [8] Liu W P, Gan J Y, Schlenk D, et al. Enantioselectivity in environmental safety of current chiral insecticides [J]. *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America*, 2005, 102(3):701-706.
- [9] Horvat A J M, Petrovic M, Babic S, et al. Analysis, occurrence and fate of anthelmintics and their transformation products in the environment[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2012, 31:61-84.
- [10] 赵淑莉, 谭文捷, 何绪文. 除草剂丁草胺的分析测定及其微生物降解产物研究[J]. *农业环境科学学报*, 2005, 24(5):989-993.
ZHAO Shu-li, TAN Wen-jie, HE Xu-wen. Decomposition products of herbicide butachlor in water media[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(5):989-993.
- [11] Megharaj M, Caceres T, Venkateswarlu K, et al. Fenamiphos and related organophosphorus pesticides: environmental fate and toxicology[J]. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2010, 205:117-162.
- [12] Megharaj M, Caceres T, Naidu R. Toxicity of fenamiphos and its metabolites to the cladoceran daphnia carinata: The influence of microbial degradation in natural waters[J]. *Chemosphere*, 2007, 66(7):1264-1269.
- [13] Megharaj M, Caceres T C, Naidu R. Degradation of fenamiphos in soils collected from different geographical regions: The influence of soil properties and climatic conditions[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part B, Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 2008, 43(4):314-322.
- [14] Qin T, Lü C G, Ren L P, et al. Direct enantiomeric separation of chiral pesticides by LC on amylose tris (3,5-dimethylphenyl-carbamate) stationary phase under reversed phase conditions[J]. *Chromatographia*, 2010, 71(9-10):855-865.
- [15] Ellington J J, Evans J J, Prickett K B. High-performance liquid chromatographic separation of the enantiomers of organophosphorus pesticides on polysaccharide chiral stationary phases[J]. *Journal of Chromatography*, 2001, 928(2):145-154.
- [16] Morin P, Lecoeur-Lorin M, Delepee R. Simultaneous enantioselective determination of fenamiphos and its two metabolites in soil sample by CE[J]. *Electrophoresis*, 2009, 30(16):2931-2939.
- [17] Barnes C S, Djerassi C. Halogen atoms and the octant rule[J]. *Chemistry and Industry*, 1962(4):177-178.
- [18] Wang C, Zhang N, Li L, et al. Enantioselective interaction with acetylcholinesterase of an organophosphate insecticide fenamiphos [J]. *Chirality*, 2010, 22(6):612-617.
- [19] Wang P, Jiang S R, Zhou Z Q, et al. Enantiomeric resolution of chiral pesticides by High-Performance Liquid Chromatography[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54:1577-1583.
- [20] Zhang X X, Xia T T, Chen J W, et al. Direct chiral resolution of metalaxyl and metabolite metalaxyl acid in aged mobile phases: The role of trace water [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(8):5004-5010.
- [21] 夏婷婷, 张晓翔, 蔡喜运, 等. 微量水对 α -丙酸类化合物对映体正相色谱分离选择性的影响[J]. *色谱*, 2011, 29(12):1188-1193.
XIA Ting-ting, ZHANG Xiao-xiang, CAI Xi-yun, et al. Effects of trace water in mobile phase on enantioseparation of α -propionate derivatives in normal phase chromatography[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2011, 29(12):1188-1193.
- [22] Hintermann L. Peak separation by adventitious or added water in normal-phase chiral HPLC[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2007, 72(25):9790-9793.
- [23] Angelika W, Marek B. Determination of pesticide residues in food matrices using the QuEChERS methodology[J]. *Food Chemistry*, 2011, 125(3):803-812.