

# 小麦田土壤中炔草酯 GC-ECD 检测方法研究及残留行为特征

郭玉香, 刘金彪

(天津理工大学化学化工学院, 天津 300384)

**摘要:**采用乙腈振荡提取, GC-ECD 测定, 建立了小麦田土壤中炔草酯残留量的测定方法。在 0.01~2.0 mg·kg<sup>-1</sup> 质量浓度范围内, 气相色谱峰面积与炔草酯质量浓度呈良好的线性关系, 相关系数为  $R^2=0.9994$ 。外标法定量, 土壤中添加炔草酯质量分数分别为 0.01、0.1 mg·kg<sup>-1</sup> 和 0.5 mg·kg<sup>-1</sup>, 平均回收率分别为 95.91%、89.50% 和 75.35%, 相对标准偏差分别为 2.66%、7.64% 和 4.23%, 最低检出浓度为 0.01 mg·kg<sup>-1</sup>。检测结果表明, 该测定方法前处理简便快速、成本低、结果准确, 能够满足土壤中炔草酯残留量的分析要求。在山东和湖南开展的 2 年两地土壤田间试验结果表明, 炔草酯在土壤中 30 d 的消解率均超过 99%, 理论半衰期为 2.7~3.9 d, 属于易降解农药。

**关键词:**GC-ECD; 土壤; 炔草酯; 残留; 消解动态

中图分类号: X592

文献标志码: A

文章编号: 2095-6819(2014)04-0388-05

doi: 10.13254/j.jare.2014.0079

## Detection Method and Residual Behavior of Clodinafop-propargyl by GC-ECD in Wheat Soil

GUO Yu-xiang, LIU Jin-biao

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

**Abstract:** GC-ECD method was developed for the determination of clodinafop-propargyl in wheat soil. The soil samples were extracted with acetonitrile. The linearity of the GC-ECD method was satisfied ( $R^2=0.9994$ ) in the concentration range of 0.01~2.0 mg·kg<sup>-1</sup>. The average recoveries in soil were 95.91%, 89.50% and 75.35%, respectively, the coefficients of variation were 2.66%, 7.64% and 4.23%, by adding clodinafop-propargyl into wheat soil at three concentration levels (0.01, 0.1, 0.5 mg·kg<sup>-1</sup>). The limit of quantification in soil was 0.01 mg·kg<sup>-1</sup>. The detection results showed that GC-ECD method was economic and accurate whose pretreatment was simple and rapid. Two years field experiments in Shandong Province and Hunan Province revealed that the residue of degradation dynamics in 30 d were more than 99%, and the half-life of clodinafop-propargyl were 2.7~3.9 d.

**Keywords:** GC-ECD; soil; clodinafop-propargyl; residue; degradation dynamic

炔草酯是由瑞士先正达公司研发的芳氧基苯氧丙酸类除草剂, 化学名称为 R-2-[4-(5-氯-3-氟-2-氧基吡啶)-苯氧基]-丙酸丙炔酯, 主要用于小麦田杂草防治。国内外已经报道了有关炔草酯的残留分析方法, 其中主要采用液相色谱法<sup>[1-5]</sup>, 气相色谱测定方法报道较少。高效液相色谱法(HPLC)最常用的检测器为紫外检测器(UVD), 检测灵敏度不如气相色谱检测器。液质联用技术在农药多残留检测方法中的应用瓶颈是需要高质量的样品预处理技术, 且所用仪器价格

昂贵, 难以满足一般实验室的要求。气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)检测有机氯农药和含卤素的拟除虫菊酯类农药时, 灵敏度高、成本低, 但在炔草酯残留测定中尚未有相关报道。

本文建立了气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)检测小麦田土壤中炔草酯含量的分析方法, 在满足高回收率和重复性的前提下, 将其运用到 2 年两地麦田的田间试验土壤, 测定其中炔草酯的残留, 并研究了土壤中炔草酯的降解规律, 旨在为该农药环境风险性评价提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

炔草酯标准品(德国 Dr.Ehrenstorfer GmbH 公司),

收稿日期: 2014-04-01

基金项目: 农业部农药残留试验资助项目(2011H149)

作者简介: 郭玉香, 女, 硕士, 实验师, 主要从事环境化学领域研究。

E-mail: RZYXGUO@163.com

纯度 97.0%,供试农药为 15%炔草酯可湿性粉剂(南京华洲药业有限公司提供),主要试剂为:正己烷(色谱纯)、丙酮(色谱纯、分析纯)、无水氯化钠(分析纯)、乙腈(分析纯)、水为超纯水。主要仪器为:气相色谱仪(Agilent-6890N,配有电子捕获检测器)、旋转蒸发器(RE-52AA)、回旋式振荡器(欧诺-QE-1)、万分之一电子天平(ER-182 A)、MILLI-Q 超纯水仪(美国Millipore公司)、Eppendorf 移液枪:100~1 000  $\mu\text{L}$ ,500~5 000  $\mu\text{L}$ ,1~10 mL。

供试田间试验土壤样品取自山东青岛和湖南长沙两地小麦试验田。山东青岛土壤为砂性棕壤,土壤 pH 值为 6.4,有机质含量 1.79%,中等肥力;湖南长沙土壤为水稻土,pH 值为 5.9,有机质含量为 1.03%,肥力适中。按照《农药残留试验准则》各选 1 块 30  $\text{m}^2$  的地块,单独施药,制剂量 0.067 5  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ,施药后 1 h、1、3、7、14、21、30、45、60、80 d 采样,另设清水空白对照。土壤样品的采集:随机取点 5~10 个,采用土钻采集 0~15 cm 的土壤 1~2 kg,除去土壤中的碎石、杂草和植物根茎等杂物,混匀后采用四分法留样 300 g,装入密封塑料袋中,粘好标签,贮存于 -20  $^{\circ}\text{C}$  冰柜中待测,实验前,土壤样品过 2 mm 筛备用。

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 样品前处理

称取 20.0 g 土壤样品置于 250 mL 三角瓶中,加入 10 mL 水和 50 mL 乙腈,静置过夜,振荡提取 1 h,再加 5 g NaCl 振荡 10 min,静置,用量筒量取上层溶液 25 mL。在旋转蒸发器上(50  $^{\circ}\text{C}$ )减压浓缩至近干,用色谱纯丙酮/正己烷(2:8, V/V)定容至 2.5 mL,待 GC-ECD 检测。

### 1.2.2 色谱检测条件

检测器:GC-ECD;色谱柱:HP-5MS(30  $\text{m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ );检测条件:进样口温度 260  $^{\circ}\text{C}$ ,检测器温度 300  $^{\circ}\text{C}$ ,柱温程序升温:初始温度 60  $^{\circ}\text{C}$ ,以 20  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升至 200  $^{\circ}\text{C}$ ,再以 5  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升至 260  $^{\circ}\text{C}$ ;载气流速:2  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ;进样量:10  $\mu\text{L}$ 。

### 1.2.3 标准曲线绘制

采用外标法定量,用分析天平准确称取 0.010 0 g 炔草酯标准品,用丙酮:正己烷(2:8, V/V)溶解定容至 100 mL,再用丙酮:正己烷(2:8, V/V)依次稀释至 10.0、5.0、2.0、1.0、0.5、0.1、0.05、0.01  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,得到炔草酯系列浓度标准工作溶液(现配现用),按 1.2.2 节条件进行测定,重复 3 次。以进样浓度为横坐标、色谱峰面积为纵坐标绘制标准曲线。

### 1.2.4 残留量计算

样品的残留量  $R(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$  计算公式如下:

$$R = \frac{\text{[标样质量浓度}(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})\times\text{提取液体积}(\text{mL})\times\text{定容体积}(\text{mL})\times\text{样品峰面积}]}{\text{[样品质量}(\text{g})\times\text{分取体积}(\text{mL})\times\text{标样峰面积}]}$$

### 1.2.5 添加回收率与最小检出限

称取空白土壤 20.0 g,添加炔草酯标准溶液,得到土壤炔草酯理论残留浓度分别为 0.01、0.1  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和 0.5  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,并按上述 1.2.1、1.2.2 节提取检测方法分析测定样品添加回收浓度,每个处理重复 5 次,并计算相应的添加回收率。同时,以 3 倍基线噪音(S/N=3)作为炔草酯的最小检出限。

### 1.2.6 田间试验设计

参照《农药残留试验准则》(NY/T 788—2004),于 2010 年和 2011 年分别在山东青岛和湖南长沙两地开展炔草酯在麦田土壤中的残留消解动态试验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 提取溶剂的选择

比较了常用的 4 种不同提取溶剂对土壤中炔草酯的提取效率。结果表明:由于二氯甲烷和乙酸乙酯水溶性不好,乙腈比二氯甲烷和乙酸乙酯提取效率高;而和丙酮相比,乙腈对炔草酯的提取效率和丙酮相差不大,但丙酮不易盐析。因此,选择乙腈作为提取溶剂。

### 2.2 提取方式的选择

比较了常用的超声和震荡 2 种提取方法的提取效率,发现超声 3 min 以下炔草酯残留提取效率比振荡 20 min 低,超声大于 3 min,提取效率增加但检测干扰杂质峰增多。当振荡时长分别为 20、40、60、80 min 和 100 min 时,发现 20~60 min 时间内,随着时间的增加,提取效率增大,且杂质变化不大;振荡时长 60~100 min 内,随着时间的增加,提取效率不再增加,但检测杂质峰增多。因此,选择振荡 60 min 作为提取方式。

### 2.3 色谱条件的选择

在实验过程中分别选择 DB-1701、HP-5MS 和 HP-WAS 3 种色谱柱进行分析检测,结果表明:采用 HP-5MS(30  $\text{m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ )柱分析时,炔草酯测定值灵敏稳定,在进行实际样品测定时与杂质峰分离较好,故选择 HP-5MS(30  $\text{m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ )作为测定色谱柱。实验改变不同色谱柱进样温度,发现初始温度 60  $^{\circ}\text{C}$ ,以 20  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升至 200  $^{\circ}\text{C}$ ,再以 5  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升至 260  $^{\circ}\text{C}$ ,柱温程序升温,检测器温度 300

℃, 炔草酯的保留时间为 15.2 min 左右, 与相邻的杂质峰分离比较完全, 而且在进行实际样品分析时杂质干扰也较少, 定量较为准确。

因此选定仪器条件为: HP-5MS 色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 进样口温度 260 ℃, 检测器温度 300 ℃, 柱温程序升温 (初始温度 60 ℃, 以 20 ℃ · min<sup>-1</sup> 升至 200 ℃, 再以 5 ℃ · min<sup>-1</sup> 升至 260 ℃), 载气流速为 2 mL · min<sup>-1</sup>。进样量为 10 μL。保留时间约 15.2 min 左右。

### 2.4 检测方法的可行性

分别用炔草酯标准溶液 0.01、0.1、0.5、1.0 mg · L<sup>-1</sup> 和 2.0 mg · L<sup>-1</sup> 按 1.2.3 节方法绘制标准曲线。溶液浓度 (X) 为横坐标, 峰面积 (Y) 为纵坐标, 在 0.01~2.0 mg · L<sup>-1</sup> 浓度范围内, 线性方程为:  $Y=6E+9X-6E+7$ , 相关系数为  $R^2=0.9994$ 。表明炔草酯质量浓度与色谱峰面积呈良好的线性关系, 可以满足定量分析的要求。炔草酯标准曲线见图 1, 标准品色谱图见图 2。

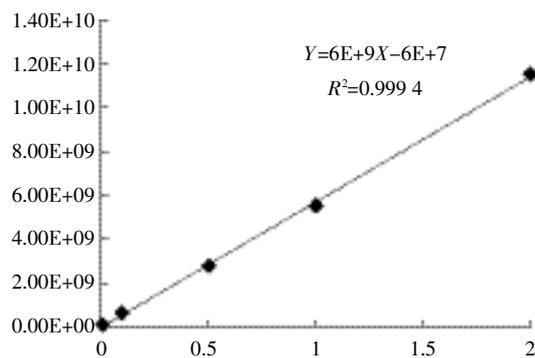


图 1 炔草酯标准曲线

Figure 1 The standard curve of clodinafop-propargyl

### 2.5 检测方法准确度及最低检出浓度

称取 20.0 g 土壤空白样品, 按照 1.2.5 节方法加入炔草酯标样, 对样品进行提取检测, 计算加标回收率, 由表 1 可知炔草酯在土壤上加标回收率为 72.43%~98.80%, 相应的变异系数为 2.66%~7.64%。根据我国农业行业标准《农药残留试验准则》(NY/T

表 1 炔草酯在土壤中的添加回收率

Table 1 The fortified recoveries and coefficients of variation of clodinafop-propargyl

| 添加浓度/<br>mg · kg <sup>-1</sup> | 回收率/% |       |       |       |       |       | RSD/<br>% |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|
|                                | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 平均值   |           |
| 0.01                           | 97.43 | 91.43 | 98.80 | 96.89 | 94.98 | 95.91 | 2.66      |
| 0.1                            | 79.30 | 97.29 | 94.63 | 92.57 | 83.73 | 89.50 | 7.64      |
| 0.5                            | 73.01 | 72.43 | 81.19 | 74.18 | 79.53 | 75.35 | 4.23      |

788—2004), 本试验的添加回收率和变异系数符合小麦和土壤中炔草酯残留分析的要求。

由图 2、图 3 可知, 炔草酯的相对保留时间为 15.1 min 左右, 各样品中目标峰情况基本一致, 目标化合物和杂质得到了良好的分离, 色谱检测结果表明, 炔草酯在小麦和土壤中的最低检出浓度为 0.01 mg · kg<sup>-1</sup>。该方法的准确度和精密度均符合农药残留检测的要求。

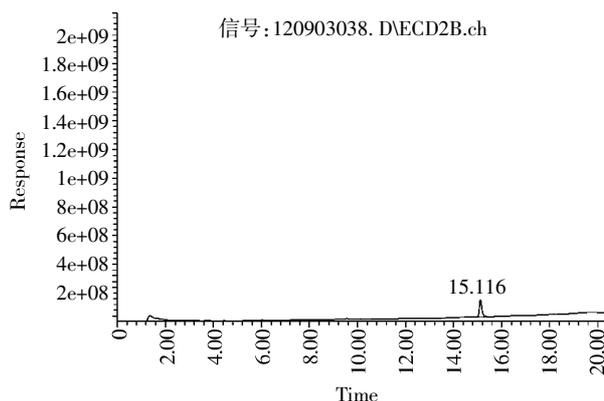


图 2 炔草酯标准品气相色谱图

Figure 2 The GC-ECD chromatogram of reference standard

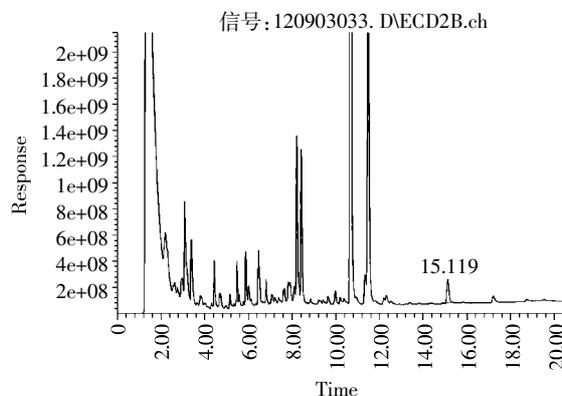


图 3 土壤添加样品 (0.50 mg · kg<sup>-1</sup>) 气相色谱图

Figure 3 The GC-ECD chromatogram of clodinafop-propargyl in soil

### 2.6 炔草酯在土壤中的残留测定

从表 2 可以看出, 2011 年和 2012 年施药 1 h 后, 炔草酯在山东麦田土壤中原始沉积量分别为 1.05 mg · kg<sup>-1</sup> 和 0.74 mg · kg<sup>-1</sup>, 在湖南麦田土壤中的原始沉积量分别为 0.093 mg · kg<sup>-1</sup> 和 0.048 mg · kg<sup>-1</sup>。炔草酯在土壤中初始消解速率较慢, 5 d 时消解率均接近或超过 50%, 30 d 后消解率超过 99%。另外, 由于试验地的气候条件、土壤类型等因素, 导致炔草酯在山东小

表 2 炔草酯在小麦田土壤中的消解动态

Table 2 Degradation dynamics of clodinafop-propargyl in soil

| 时间   | 2011年                   |       |                         |       | 2012年                   |       |                         |       |
|------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|
|      | 山东省                     |       | 湖南省                     |       | 山东省                     |       | 湖南省                     |       |
|      | 残留量/mg·kg <sup>-1</sup> | 消解率/% |
| 1 h  | 1.05                    | —     | 0.093                   | —     | 0.74                    | —     | 0.048                   | —     |
| 1 d  | 0.58                    | 44.8  | 0.087                   | 6.5   | 0.71                    | 4.1   | 0.028                   | 41.7  |
| 3 d  | 0.39                    | 62.9  | 0.056                   | 39.8  | 0.64                    | 20.3  | 0.026                   | 45.8  |
| 5 d  | 0.33                    | 68.6  | 0.050                   | 46.2  | 0.31                    | 58.1  | 0.021                   | 56.3  |
| 7 d  | 0.24                    | 77.1  | 0.042                   | 54.8  | 0.057                   | 92.3  | 0.020                   | 58.3  |
| 14 d | 0.22                    | 79.0  | 0.023                   | 75.3  | 0.013                   | 98.2  | ND                      | —     |
| 21 d | 0.080                   | 92.4  | 0.020                   | 78.5  | ND                      | —     | ND                      | —     |
| 30 d | 0.011                   | 99.0  | ND                      | —     | ND                      | —     | ND                      | —     |
| 45 d | ND                      | —     | ND                      | —     | ND                      | —     | ND                      | —     |
| 60 d | ND                      | —     | —                       | —     | ND                      | —     | —                       | —     |
| 80 d | ND                      | —     | —                       | —     | ND                      | —     | —                       | —     |

注:表中 ND 表示残留量小于方法最低检出浓度(0.01 mg·kg<sup>-1</sup>)。

麦田土壤中原始沉积量要高于湖南。

试验结果表明:土壤中炔草酯残留量随时间延长而逐渐降低,施药后时间与土壤的残留量呈指数关系,消解动态曲线(图 4)符合一级动力学模型  $C=C_0 e^{-kt}$ , 式中  $C$  为施药  $t$  时的农药浓度,  $t$  为施药后的天数,两地 2 年的消解动态回归方程分别如下:

山东:

$$C_{11}=0.7144 e^{-0.329t} \quad (R^2=0.9516) \quad \text{半衰期}(t_{1/2})=2.74$$

$$C_{12}=0.8952 e^{-0.357t} \quad (R^2=0.9516) \quad \text{半衰期}(t_{1/2})=2.76$$

湖南:

$$C_{11}=2.9451 e^{-0.573t} \quad (R^2=0.9516) \quad \text{半衰期}(t_{1/2})=3.96$$

$$C_{12}=1.7695 e^{-0.588t} \quad (R^2=0.9516) \quad \text{半衰期}(t_{1/2})=3.60$$

炔草酯在山东和湖南两地 2 年土壤中的理论半衰期分别为 2.74~2.76 d 和 3.60~3.96 d。试验结果显示,在整个试验过程中,炔草酯在土壤中的消解曲线均呈递减趋势,说明炔草酯属于易降解农药。

### 3 结论

论文采用 GC-ECD 分析检测土壤中的炔草酯残留,样品前处理快速、简便,分析速率快,对目标化合物和杂质有良好的分离能力,检测结果准确、可靠、成本低,相对于较昂贵的液相色谱检测器和其苛刻的检测条件而言,气相色谱电子捕获检测器费用相对廉价,易在常规实验室普及,具有其他方法无法比拟的

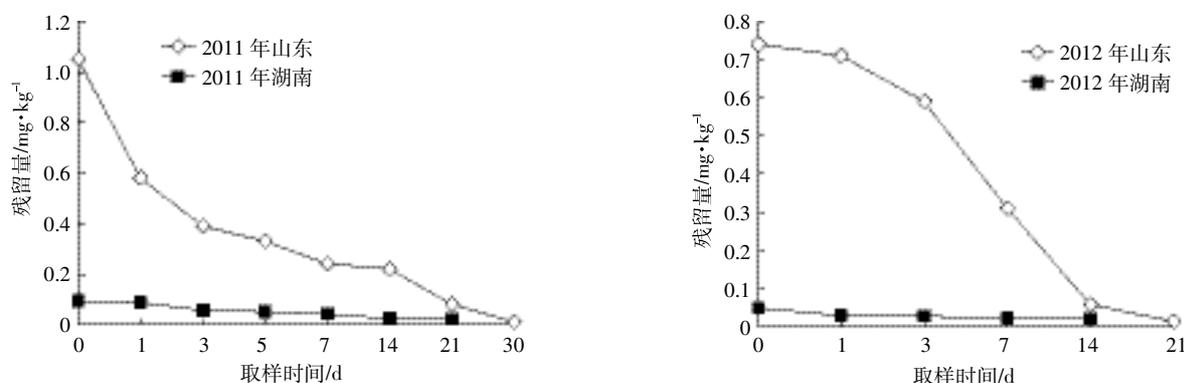


图 4 炔草酯在小麦田土壤中的消解曲线

Figure 4 The residue degradation dynamics clodinafop-propargyl in soil

优越性。

炔草酯在 2 年两熟土壤中 30 d 消解率均超过 99%,理论半衰期为 2.74~3.96 d。整个试验过程,炔草酯在土壤中的消解曲线均呈递减趋势。

参考文献:

- [1] 马新生, 吴慧明, 尚子帅, 等. 炔草酯在麦田土壤中的消解动态[J]. 浙江农业科学, 2012(5): 733-736.  
 MA Xin-sheng, WU Hui-ming, SHANG Zi-shuai, et al. Degradation dynamics of clodinafop-propargyl in wheat soil[J]. *Journal of Zhejiang Agricultural Sciences*, 2012(5): 733-736.(in Chinese)
- [2] 郭永泽, 邵 辉, 张玉婷, 等. UPLC/MS/MS 法测定小麦中炔草酯及其代谢物残留量[J]. 农药, 2010, 49(2): 122-124.  
 GUO Yong-ze, SHAO Hui, ZHANG Yu-ting, et al. Determination of clodinafop-propargyl and its metabolite in wheat by UPLC/MS/MS[J]. *Agrochemicals*, 2010, 49(2): 122-124.(in Chinese)
- [3] Roy S, Singh S. Liquid chromatographic method for the micro-quantitative determination of clodinafop in soil, wheat and phalaris minor[J]. *J Chromatog A*, 2005, 1065(2): 199-206.
- [4] 段劲生, 王 梅, 孙明娜, 等. 高效液相色谱法测定小麦和土壤中炔草酯及其代谢物炔草酸的残留量[J]. 农药学报, 2013, 15(1): 33-36.  
 DUAN Jin-sheng, WANG Mei, SUN Ming-na, et al. Determination of clodinafop-propargyl and its metabolite in wheat and soil by high performance liquid chromatography[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2013, 15(1): 33-36.(in Chinese)
- [5] 蔡晓明, 何红梅, 丁亚慧, 等. 炔草酯土表光解、土壤厌氧降解和水-沉积物系统降解特性[J]. 农药, 2011, 50(9): 677-679.  
 CAI Xiao-ming, HE Hong-mei, DING Ya-hui, et al. Environmental fates including soil surface photolysis, anaerobic soil degradation, and water-sediment degradation of clodinafop-propargyl[J]. *Agrochemicals*, 2011, 50(9): 677-679.(in Chinese)