

LC-MS/MS 法研究甲磺隆和氯磺隆在不同条件土壤中的残留行为

沈 燕¹, 刘贤进¹, 王冬兰³, 马尧瑶², 孙 星², 张 霄³, 余向阳¹, 夏锦瑜³

(1.农业部食品安全监控重点开放实验室, 江苏省农业科学院, 南京 210014; 2.江苏省食品质量安全重点实验室, 江苏省农业科学院, 南京 210014; 3.省部共建国家重点实验室培育基地, 江苏省农业科学院, 南京 210014)

摘 要:在建立液相色谱三重串联四极杆质谱(LC-MS/MS)检测技术的基础上,采用 PVC 材料的圆柱形盆钵栽培方法,研究了不同土壤环境条件下甲磺隆和氯磺隆的残留特性。结果表明,甲磺隆和氯磺隆在水稻根际和非根际土壤中的残留量均呈不断下降趋势。处理后 15 d,根际和非根际土壤中两种农药残留量分别下降了 44.7%和 41.5%(甲磺隆)及 38.7%和 40.1%(氯磺隆),根际和非根际的残留差异不显著($P>0.05$);处理后 31 d,残留量分别下降了 77.7%和 64.8%(甲磺隆)及 62.7%和 50.1%(氯磺隆),差异达极显著水平($P<0.01$);处理后 63 d,残留量分别下降了 96.4%和 85.1%(甲磺隆)及 90.0%和 79.4%(氯磺隆),残留差异达极显著水平($P<0.01$)。甲磺隆的降解趋势和氯磺隆基本一致,但下降幅度比氯磺隆大。二者在水稻根际和非根际土壤中的残留量均符合一级动力学方程式 $C=C_0e^{-kt}$ (C 代表浓度; C_0 代表初始浓度; t 时间),决定系数范围在 0.934 2~0.995 7 之间。在种植水稻的条件下,下层土的农药残留量呈先上升后下降的趋势,处理后数日内达最高点,之后不断下降,122 d 后低于检测限。水稻下层土残留的从无到有说明农药在土壤中的淋溶可能是水田环境农药残留降解的原因之一。干旱土壤条件下,土壤的淋溶作用不明显。说明水旱轮作有利于农药残留在土壤环境中的降解。

关键词:甲磺隆;氯磺隆;残留;液质联用

中图分类号:X592 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2010)05-0887-08

Residue Behaviors of Metsulfuron-methyl and Chlorsulfuron Under Different Soil Environment by LC-MS/MS

SHEN Yan¹, LIU Xian-jin¹, WANG Dong-lan³, MA Yao-yao², SUN Xing², ZHANG Xiao³, YU Xiang-yang¹, XIA Jin-yu³

(1.Key Laboratory of Food Safety Monitoring and Management of Ministry of Agriculture, Jiangsu Academy of Agricultural Science, Nanjing 210014, China; 2.State Key Laboratory of Culture of Ministry of Science and technology and Jiangsu Province, Nanjing 210014, China; 3.Key Laboratory of Food Safety Research and Inspection of Jiangsu Province, Jiangsu Academy of Agricultural Science, Nanjing 210014, China)

Abstract:Based on the liquid chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometric (LC-MS/MS) method developed for the determination of metsulfuron-methyl and chlorsulfuron, the residue behaviors of both herbicides under different soil environment were then studied. The results indicated that residues of metsulfuron-methyl and chlorsulfuron in rhizosphere and non-rhizosphere paddy soil decreased with time prolonged. Residues of two herbicides in rhizosphere and non-rhizosphere soil decreased by 44.7%, 41.5% (metsulfuron-methyl) and 38.7%, 40.1% (chlorsulfuron) respectively in the 15th day of treatment, decreased by 77.7%, 64.8% (metsulfuron-methyl) and 62.7%, 50.1% (chlorsulfuron) respectively in the 31st day of treatment, and 96.4%, 85.1% (metsulfuron-methyl) and 90.0%, 79.4% (chlorsulfuron) respectively in the 63rd day of treatment. Degradation behavior of chlorsulfuron was similar to metsulfuron-methyl, but the rate of degradation was lower. The residues of two herbicides in both rhizosphere and non-rhizosphere soil were non-significantly different ($P>0.05$) in the 15th day of treatment, but significantly different ($P<0.01$) in the 31st and the 63rd day of treatment. The residue behavior of two herbicides in both rhizosphere and non-rhizosphere paddy soil were fitted to first-order kinetic equation ($C=C_0e^{-kt}$, C : concentration, C_0 : the initial concentration, t : time after treatment), and the coefficient of determination (R^2) were ranged from 0.934 2 to 0.995 7 ($P<0.01$). In rice planting season, residues of herbicides in subsoil increased for a short period and then decreased, and were undetectable after 122 days of treatment. It suggested that the leaching effect of paddy water should be one of the modes of pesticide degradation. Leaching effect was no-obvious in drought soil condition. Rotation of paddy and dry farming should be facilitated to the degradation of pesticide under soil environment.

Keywords: metsulfuron-methyl; chlorsulfuron; residue; LC-MS/MS

收稿日期:2009-10-27

基金项目:国家自然科学基金(30871658);“十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAD08A03-4);省部共建重点实验室资助基金(0801060B)

作者简介:沈 燕(1980—),女,江苏泰州人,博士,研究方向为食品安全。E-mail:shypaper@163.com

通讯作者:刘贤进 E-mail:jaasliu@jaas.ac.cn

甲磺隆[Metsulfuron methyl, 3-(4-甲氧基-6-甲基-1,3,5-三嗪-2-基)-1-(2-甲氧基甲酰基苯基) 磺酰脲], 分子式 $C_{14}H_{15}N_5O_6S$, 分子量 381.36。氯磺隆[Chlor-sulfuron, 1-(2-氯苯基磺酰基)-3-(4-甲氧基-6-甲基-1,3,5-三嗪-2-基) 脲], 分子式 $C_{12}H_{12}ClN_5O_4S$, 分子量 357.78。氯磺隆、甲磺隆是美国杜邦公司于上世纪 80 年代初开发的磺酰脲类除草剂, 对小麦田禾本科杂草、阔叶杂草均有较好的防除效果。随着这两种农药大面积广泛使用, 其在作物和环境中的残留, 对农业生产的副作用, 以及对人类的潜在危害, 已引起世界各国的广泛关注^[1-18]。因此, 国际上先后制定了残留限量标准: 欧盟规定甲磺隆在大豆中的限量标准为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 美国规定氯磺隆的限量标准为 $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

有关甲磺隆和氯磺隆的残留检测方法, 前人已经有大量的研究^[2-18]: 应用较多的是采用紫外检测器的高效液相色谱法(HPLC)^[7-11], 但该方法灵敏度较低且容易受杂质峰干扰, 对前处理的净化和仪器条件设置等要求较高; 也有使用气相色谱法(GC)^[12], 但通常需要衍生化过程; 毛细管电泳技术(CE)也可用来检测甲磺隆或氯磺隆的残留^[13], 但灵敏度较低; 也有使用酶联免疫测定法^[14], 但该方法因其容易出现假阳性或假阴性而不能作为最终确证。本文采用带电喷雾离子源的三重串联四极杆液质联用仪(LC-ESI-MS/MS), 这是目前检测甲磺隆和氯磺隆最佳方法。笔者在前人研究^[15-17]的基础上作了一定优化, 建立的液质联用方法可用于土壤中甲磺隆和氯磺隆的残留分析。

目前, 我国对水稻大田环境中的甲磺隆和氯磺隆的残留研究不足, 对水旱轮作下农药残留特性还未明确, 对大面积水旱轮作区的农药残留降解措施尚缺乏完善的理论依据。因此, 本试验主要针对农药在水旱不同环境下的残留特性展开研究, 在建立残留检测方法的基础上, 设计相应的试验模型, 研究水旱不同条件下农药的残留差异, 以期水旱轮作区的除草剂合理使用准则提供数据支撑和理论依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

美国 Agilent 6410 Triple quad LC/MS 三重串联四极杆质谱仪; Agilent 1200 高效液相色谱仪 (美国 Agilent 公司); Masshunter 色谱工作站 (V04.01.03)。氯磺隆和甲磺隆标准品购自农业部环境保护科研监测所。所用乙腈、甲醇均为色谱纯 (Roe Scientific Inc., USA); 实验用水为超纯水 ($18.2 \text{ M}\Omega$)。标准溶液: 乙腈配制标

准储备液 ($1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 并利用标准储备液稀释标准工作曲线。

1.2 试验方法

试验设置: 含 $10 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 甲磺隆土壤、含 $10 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 氯磺隆土壤以及无农药污染土壤对照。经过处理的土壤稳定 30 d。

采用 PVC 材料的底径 20 cm、高 50 cm 的圆柱形盆钵, 在盆钵内装填 20 cm 高、无农药污染的土壤, 在其上面分别覆盖高度仍为 20 cm 的上述不同试验设置的土壤, 将装入不同试验设置土壤的盆钵各取出一半, 加水至高出土壤 2~3 cm, 另一半盆钵保持干旱。再用直径 10 cm、高 20 cm 的 PVC 圆筒 (筒壁上有密集小孔, 两头无底) 插入加水的盆钵内的土壤里, 圆筒上缘与土表齐平 (见图 1)。

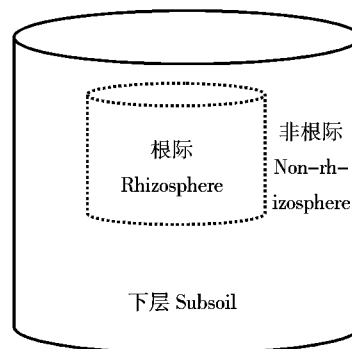


图 1 试验设计示意图

Figure 1 The design of experimental pot

将无农药污染、带有 2~3 个分蘖的秧苗移栽至加水的盆钵内 (栽于上述 PVC 圆筒内)。盆钵内土壤被分成 3 部分, 即根际内、非根际以及下层土壤。在移栽 6 h 后分根际内、非根际、下层土 3 部分取样测定作为初始沉积量, 以后在第 3、7、15、31、63、122 d 取样。在保持干旱的盆钵内按相同的时间分上层土、下层土两部分取样。重复 4 次。

1.3 分析方法

1.3.1 提取及净化

称取土壤 20 g, 用 50 mL 乙腈匀浆, 过滤, 取 25 mL 提取液, 氮吹至干, 1 mL 定容, 待净化。土壤提取液, 采用 SPE 填充柱, 填料为氨基柱 1.0 g, 用 5 mL 乙腈+甲苯 (75+25) 预淋洗, 当液面到达柱顶部时, 上样接收, 再用 20 mL 乙腈+甲苯 (75+25) 分次洗脱 (过程中洗涤样液瓶), 吹干, 乙腈定容至 1 mL, 过 $0.2 \mu\text{m}$ 有机系微孔滤膜, 待测。

1.3.2 色谱质谱条件

色谱柱: C_{18} 色谱柱 ($150 \text{ mm} \times 2.1 \text{ mm i.d.}$, $5 \mu\text{m}$, 美

国 Agilent 公司)。流动相:甲醇:水:蚁酸=50:50:0.1,流速 $0.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;进样量 $5 \mu\text{L}$ 。

ESI 正离子模式,毛细管电压 $4\,000 \text{ V}$,干燥气温度 $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$,干燥气流量 $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,雾化气压力 25 psi 。两种农药优化的仪器参数见表 1。 ΔEMV 为 400 V 。

1.3.3 标准曲线与线性范围

甲磺隆和氯磺隆由于结构相似,分析中检测甲磺隆时添加等浓度的氯磺隆作为内标,测定氯磺隆时添加等浓度的甲磺隆作为内标。用空白土壤提取液配制各农药系列浓度为 1 、 2 、 5 、 10 、 20 、 50 、 100 、 200 、 500 、 $1\,000 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 10 个水平作标准曲线,内标为 $500 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。将农药浓度和农药峰面积比(目标农药和内标峰面积比)作直线回归,求曲线回归方程和决定系数。

1.3.4 回收率与精密度的测定

把农药的标准工作液加入 20 g 土壤空白中,制得

表 1 甲磺隆和氯磺隆优化的仪器参数

Table 1 The optimized instrument parameters of metsulfuron-methyl and chlorsulfuron

农药	母/子离子 m/z	传输电压/V	碰撞能量/V
甲磺隆	382/140.9, 166.8	110	20
氯磺隆	358/140.8, 166.8	120	20

对应浓度分别为 0.1 、 1 、 5 、 10 、 50 、 $100 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 6 个添加浓度水平,同时添加内标,放置 1 h ,按照上述过程进行,样品重复 6 次,求回收率和精密度。

1.4 统计方法

本文数据采用 DPS 软件进行统计分析和方程拟合。

2 结果与讨论

2.1 土壤中甲磺隆、氯磺隆的色谱质谱图及添加回收率

本试验条件下,甲磺隆和氯磺隆均有稳定的 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 峰。把 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 作为母离子进行子离子扫描,甲磺隆和氯磺隆均得到相同的响应较强的子离子 m/z 140.9 和 166.8 ,见图 2 至图 7 所示。由于本试验中所有样品都是甲磺隆和氯磺隆分别各自单独测定,并且甲磺隆和氯磺隆结构相似,且得到了较好的色谱分离,在本试验中,针对二者进行检测时,互作内标分别独立进行试验。

本试验采用空白土壤提取液配制系列标样,减弱了基质效应。以农药浓度 $C(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$ 和农药峰面积比 X (目标农药和内标峰面积比)作直线回归,求得在 $1 \sim 10\,000 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 范围内,曲线回归方程和决定系数:

甲磺隆为 $C=241.52X+78.72, R^2=0.998\,8$

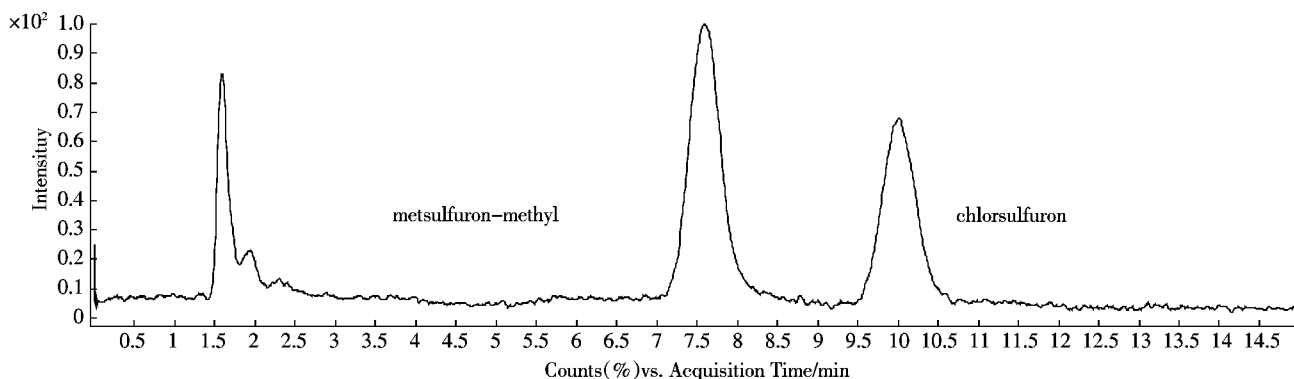


图 2 甲磺隆和氯磺隆混标的典型全扫描总离子流图

Figure 2 Typical full-scan total ion chromatography of the mixed standards of metsulfuron-methyl and chlorsulfuron

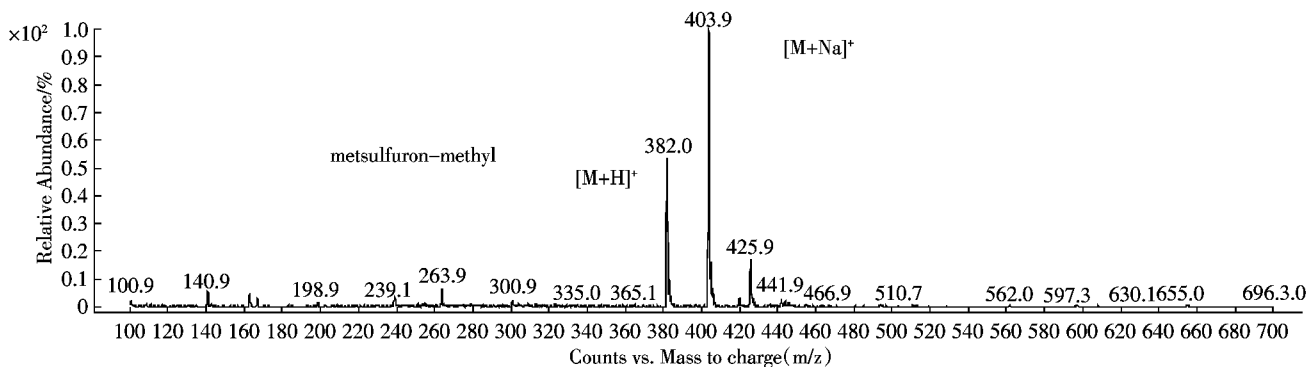


图 3 甲磺隆全扫描质谱图

Figure 3 Mass spectra of metsulfuron-methyl in full-scan mode

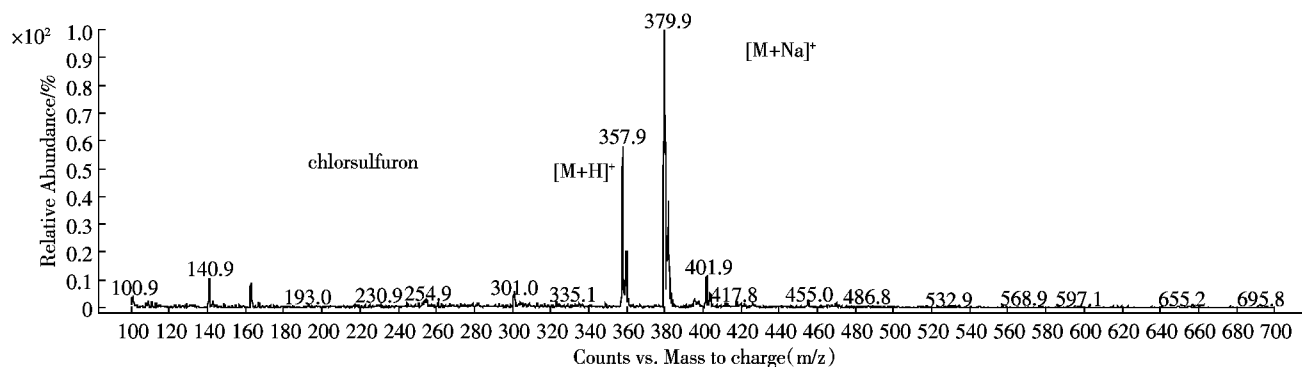


图 4 氯磺隆全扫描质谱图

Figure 4 Mass spectra of chlorsulfuron in full-scan mode

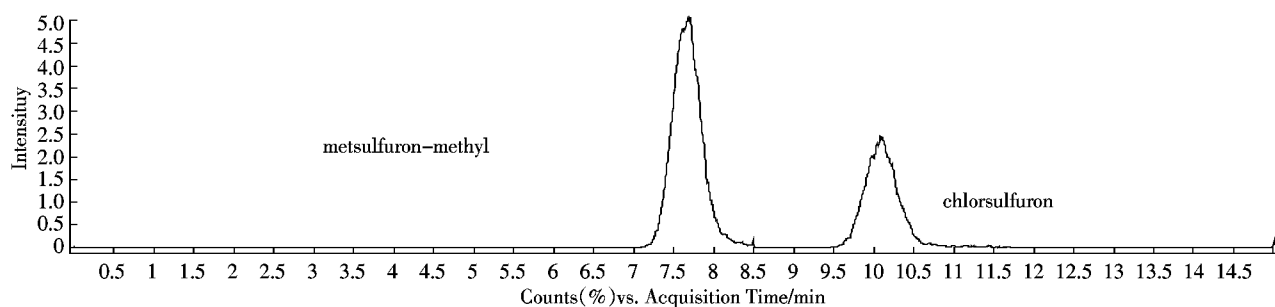
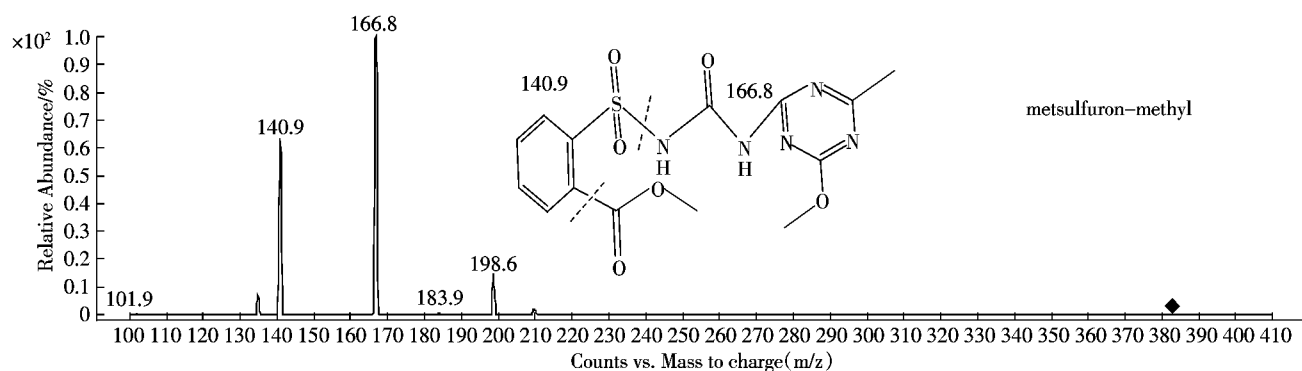
图 5 甲磺隆(0~8.5 min 母离子 m/z 382)和氯磺隆(8.5~15 min 子离子 m/z 358)混标的子离子扫描总离子流图Figure 5 Typical product-ion-scan chromatogram of the mixed standards of metsulfuron-methyl and chlorsulfuron with the precursor ion at m/z 382 (0~8.5 min) and m/z 358 (8.5~15 min), respectively

图 6 甲磺隆子离子扫描质谱图及结构式断裂示意图

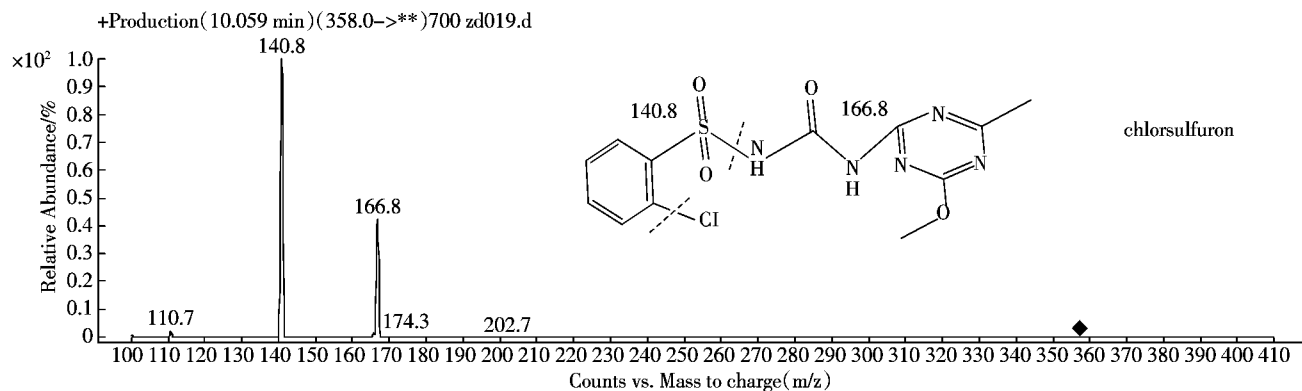
Figure 6 Mass spectra of the product ions of metsulfuron-methyl with the precursor ions at m/z 382 in product-ion-scan mode

图 7 氯磺隆子离子扫描质谱图及结构式断裂示意图

Figure 7 Mass spectra of the product ions of chlorsulfuron with the precursor ions at m/z 358 in product-ion-scan mode

氯磺隆为 $C=763.72X-114.38, R^2=0.9962$

该方法的定量限甲磺隆和氯磺隆均为 $0.10\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。取空白土壤样品做添加回收试验,添加浓度为 0.1 、 1 、 5 、 10 、 50 、 $100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 6 个水平,同时分别添加内标,放置 1 h ,重复 6 次,结果见表 2。可见,甲磺隆和氯磺隆的回收率分别在 $68.60\%\sim 97.17\%$ 和 $70.41\%\sim 95.50\%$ 之间;相对标准偏差分别在 $1.99\%\sim 21.76\%$ 和 $2.94\%\sim 15.48\%$ 之间。该方法对甲磺隆和氯磺隆均具有良好的分离效果,空白基质在目标峰附近没有干扰峰(甲磺隆和氯磺隆的 MRM 方式离子流图见图 8、图 9),灵敏度和准确度均符合农药残留试验要求,可以用于甲磺隆和氯磺隆在土壤中的残留分析测定。

2.2 甲磺隆、氯磺隆在水稻不同土壤环境中的残留动态

由图 10 可见,甲磺隆、氯磺隆在水稻根际和非根际土壤中的残留均呈不断下降的趋势。处理后 3 d 甲磺隆根际和非根际分别下降了 16.7% 和 17.1% ,氯磺隆根际和非根际分别下降了 13.3% 和 13.7% ;处理后 7 d 甲磺隆分别下降了 32.2% 和 31.2% ,氯磺隆分别下降了 24.2% 和 23.4% ;处理后 15 d 甲磺隆分别下降了 44.7% 和 41.5% ,氯磺隆分别下降了 38.7% 和 40.1% 。以上根际和非根际的残留差异均未达显著水平($P>0.05$)。处理后 31 d 甲磺隆在水稻根际和非根际的残留量分别下降了 77.7% 和 64.8% ,氯磺隆在水稻根际和非根际的残留量分别下降了 62.7% 和 50.1% ;处理

表 2 甲磺隆和氯磺隆的添加回收率试验结果
Table 2 Recoveries of metsulfuron-methyl and chlorsulfuron in soil

添加浓度/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	甲磺隆			氯磺隆		
	测定值/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	回收率/%	RSD/%	测定值/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	回收率/%	RSD/%
0.1	0.07 ± 0.01	68.60	21.76	0.07 ± 0.01	70.41	15.48
1.0	0.86 ± 0.09	86.48	10.95	0.71 ± 0.05	71.48	6.47
5.0	4.58 ± 0.55	91.54	12.08	4.63 ± 0.48	92.51	10.35
10.0	9.08 ± 0.45	90.77	4.98	9.21 ± 0.35	92.10	3.81
50.0	47.96 ± 1.21	95.93	2.53	46.20 ± 2.51	92.41	5.43
100.0	97.17 ± 1.94	97.17	1.99	95.50 ± 2.81	95.50	2.94

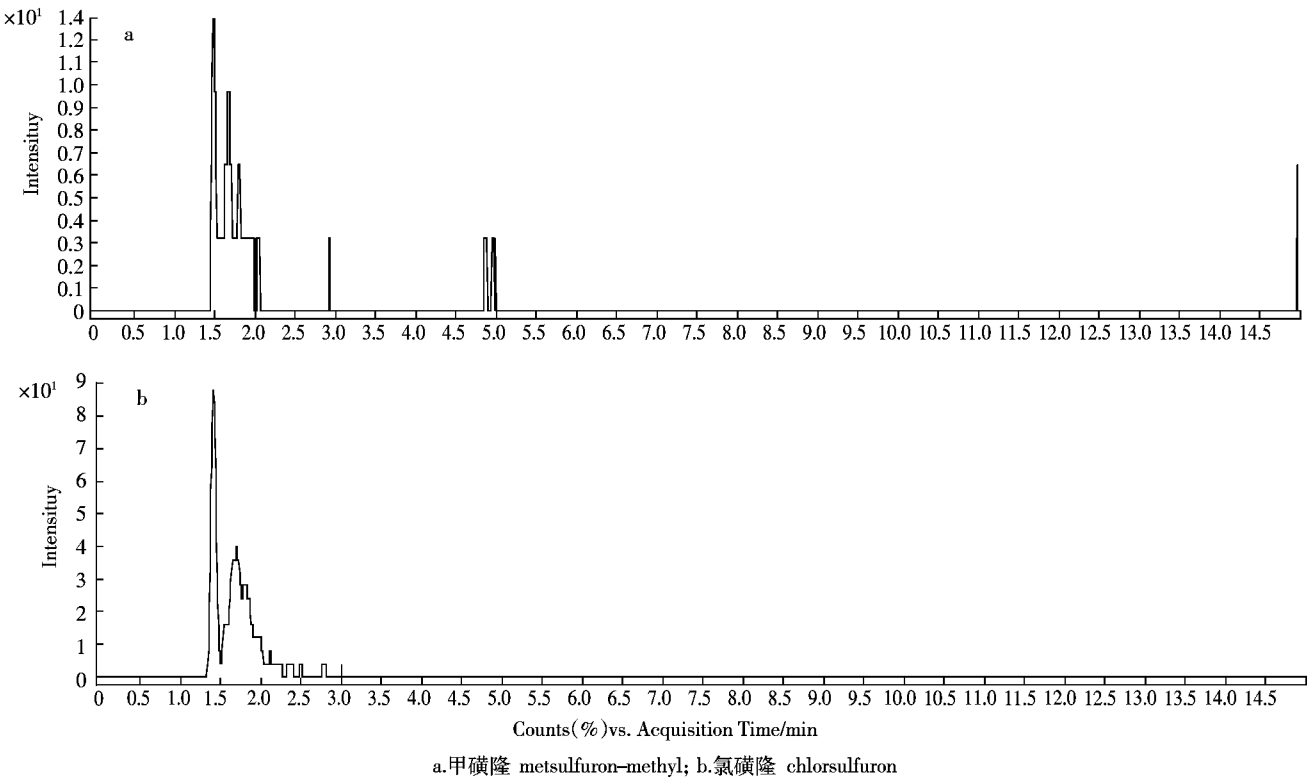


图 8 典型的空白土壤 MRM 模式总离子流图

Figure 8 Typical chromatograms of blank paddy soil by LC-MS/MS in MRM mode

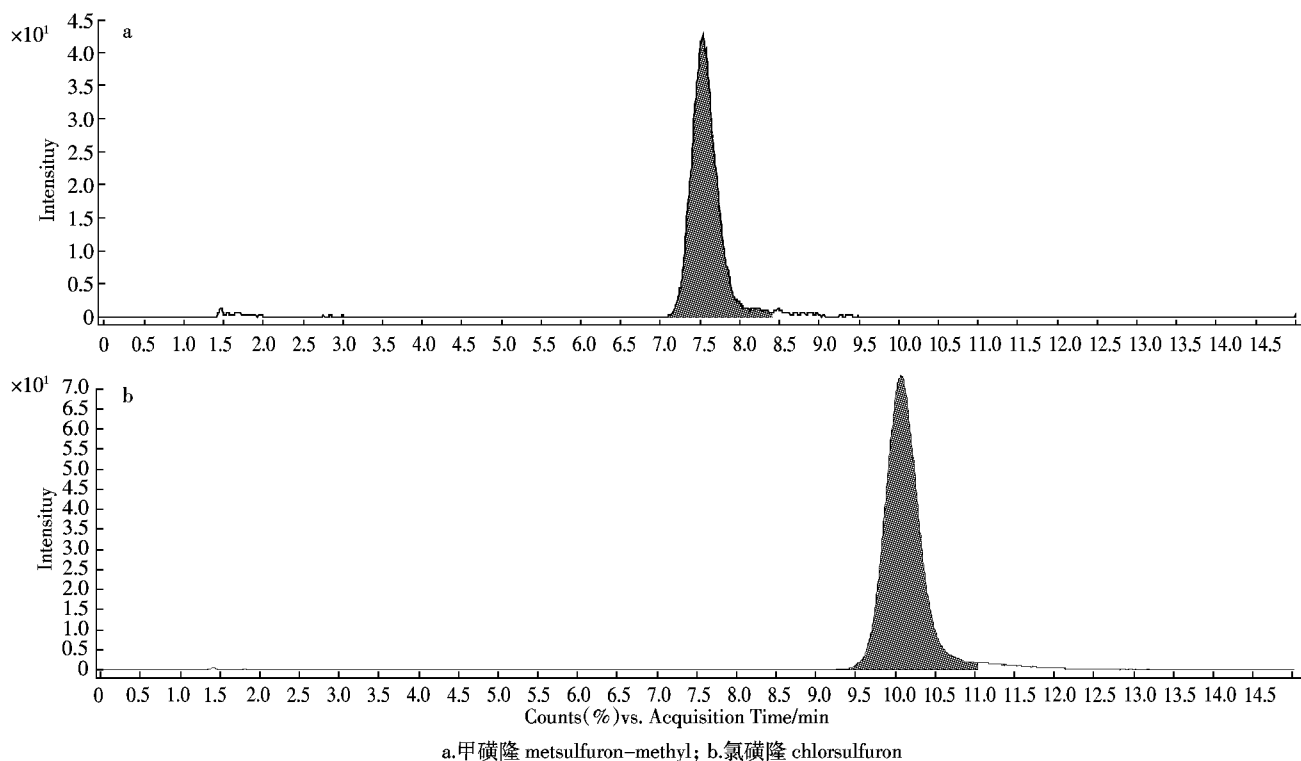


图 9 添加甲磺隆和氯磺隆(氯磺隆作为内标)混标土壤的 MRM 模式离子流图

Figure 9 Chromatograms of paddy soil spiked with metsulfuron-methyl and chlorsulfuron(internal standard)by LC-MS/MS in MRM mode

后 63 d 甲磺隆下降了 96.4%和 85.1%,氯磺隆下降了 90.0%和 79.4%。根际和非根际的甲磺隆残留差异均达极显著水平($P<0.01$)。氯磺隆的残留趋势与甲磺隆基本一致,但下降幅度比甲磺隆小。处理 7 d 后,水稻非根际甲磺隆残留差异逐渐拉大的原因可能与水稻根际环境的特殊性有关,同时也说明这种根际效应在水稻移栽 7 d 后开始作用显著,而水稻移栽初始阶段可能作物自身的根系还处于脆弱阶段,对根际环境的作用还很微弱。

水稻下层土的残留量呈先上升后下降的趋势,处理后 15 d 达最高,之后不断下降,122 d 后低于检测限。水稻下层土农药残留的从无到有说明农药在土壤中的淋溶可能是水田环境农药残留降解的原因之一。但氯磺隆在下层土中的残留比甲磺隆小,说明氯磺隆在土壤中的淋溶能力比甲磺隆弱。

2.3 甲磺隆和氯磺隆在旱田土壤环境中的残留动态

由图 11 可见,甲磺隆和氯磺隆在旱田上层土壤中的残留呈不断下降的趋势。甲磺隆和氯磺隆处理后

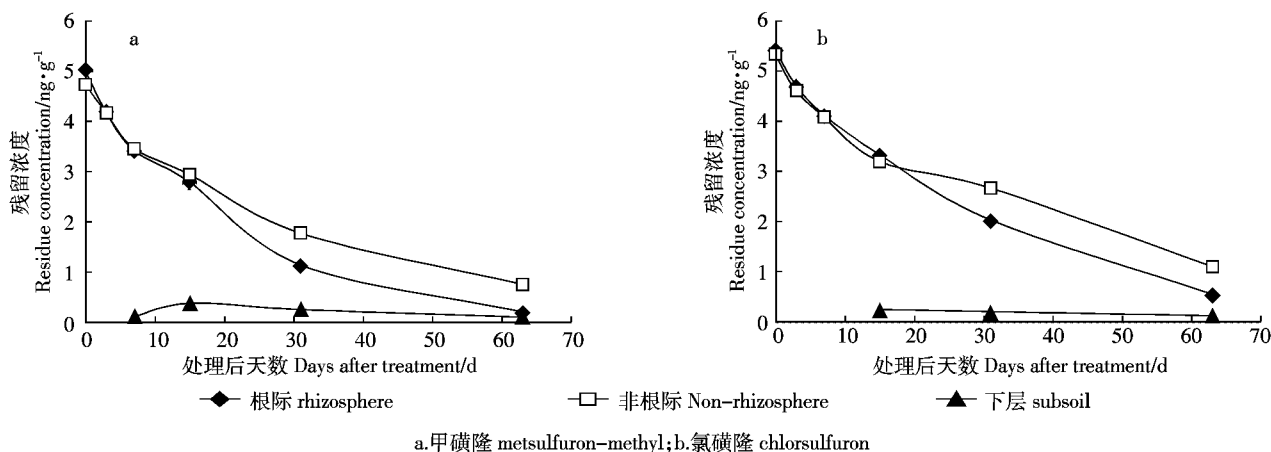


图 10 甲磺隆和氯磺隆在水稻不同土壤环境中的残留动态

Figure 10 The residue dynamics of metsulfuron-methyl and chlorsulfuron in different kinds of paddy soi

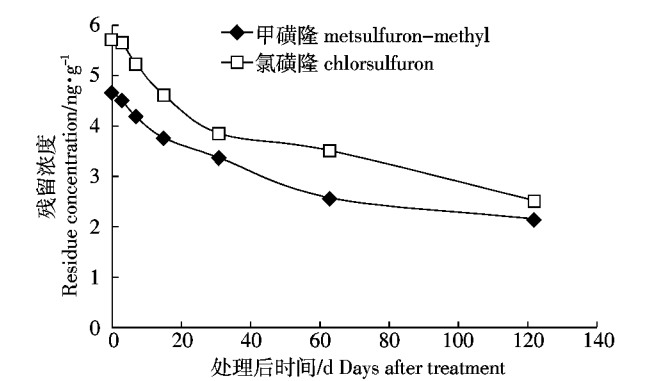


图 11 甲磺隆和氯磺隆在旱田上层土壤环境中的残留动态
Figure 11 The residue dynamics of metsulfuron-methyl and chlorsulfuron in dry cultivated soil

3、7、15、31、63 d 和 122 d 分别下降了 3.2%~54.1%和 1.1%~55.8%，甲磺隆和氯磺隆残留差异均达显著($P<0.05$)或极显著水平($P<0.01$)。甲磺隆和氯磺隆的残留趋势基本一致，但总体上残留量氯磺隆比甲磺隆大。

旱田环境下层土的残留均未检出，说明农药在旱田环境的淋溶作用不明显。

2.4 甲磺隆和氯磺隆在土壤中的残留降解动力学

由表 3 可见，甲磺隆和氯磺隆在水稻非根际和旱作上层土壤中的残留均符合一级动力学方程式 $C=C_0e^{-\lambda t}$ (C 代表浓度； C_0 代表初始浓度； t 时间)，决定系数范围在 0.934 2~0.995 7，方程的拟合均达到极显著水平($P<0.01$)。甲磺隆和氯磺隆在非根际的残留半衰期均大于根际，说明水稻根际环境有助于农药的降解；同时甲磺隆比氯磺隆的半衰期更短，可能甲磺隆比氯磺隆在水田环境中更易降解；但旱作环境中两者半衰期相似，说明这种差异可能主要是由水田的特殊环境所致。同时从旱田中农药的半衰期远大于水田中的半衰期可见，水田环境较之旱田环境明显有利于农

表 3 甲磺隆和氯磺隆在水稻根际、非根际和旱作上层土壤中的残留降解动力学方程

Table 3 The dynamic equations of residues of metsulfuron-methyl and chlorsulfuron in rhizosphere, non-rhizosphere and dry cultivated soil

农药	土壤部位	一级动力学方程	R^2	F 值	P	半衰期/d
甲磺隆	水稻根际	$C=4.93e^{-0.045t}$	0.991 0	438.57	0.000 03	15.3
	水稻非根际	$C=4.58e^{-0.031t}$	0.992 1	504.39	0.000 02	22.5
	旱作上层	$C=4.44e^{-0.007t}$	0.943 2	83.09	0.000 27	94.3
氯磺隆	水稻根际	$C=5.31e^{-0.033t}$	0.995 7	935.60	0.000 01	21.1
	水稻非根际	$C=5.04e^{-0.024t}$	0.973 8	148.87	0.000 26	28.5
	旱作上层	$C=5.48e^{-0.007t}$	0.934 2	70.95	0.000 39	94.8

注： C 代表浓度； t 时间。

药的降解。

2.5 甲磺隆和氯磺隆在水稻下层土与上层土中的残留变化

设农药在根际的残留总量为 Res_N ，非根际为 Res_W ，下层土为 Res_X ，根际的残留浓度为 C_N ，非根际为 C_W ，下层土为 C_X ，土壤密度为 ρ ，盆钵半径为 R ，高度为 H 。则：

$$Res_N=C_N\rho\pi(R/2)^2(H/2)=C_N\rho H\pi R^2/8$$

$$Res_W=C_W\rho(\pi R^2 H/2-\pi R^2/4\cdot H/2)=3C_W\rho H\pi R^2/8$$

$$Res_X=C_X\rho\pi R^2(H/2)=C_X\rho H\pi R^2/2$$

下层土的残留占上层土的百分比 (%)

$$=100\times Res_X/(Res_N+Res_W)=100\times 4C_X/(C_N+3C_W)。$$

从表 4 可见，水稻土层中甲磺隆和氯磺隆在下层土残留占上层土的百分比随处理后时间呈上升趋势，说明处理后农药在不断地往下层土壤中淋溶，虽然下层土壤中的农药残留也在随时间的推移不断降解，但处理 63 d 之前仍然淋溶作用大于该层土壤中农药的自身降解作用，63 d 之后降解作用大于淋溶作用。

3 小结

(1) 试验采用液相色谱三重串联四极杆质谱法检测土壤中甲磺隆和氯磺隆的残留量，方法灵敏度和准确度等指标均符合农药残留试验准则要求，且操作简单，检测成本低。

(2) 甲磺隆和氯磺隆在水稻根际和非根际土壤中的残留均呈不断下降的趋势。在水稻移栽初期，根际和非根际土壤残留差异不显著；在移栽 31 d 后，根际和非根际土壤的农药残留差异均达极显著水平。残留差异逐渐拉大的原因可能与水稻根际环境的特殊性有关，同时也说明这种根际效应在水稻移栽一定时间后开始作用显著，而水稻移栽初始阶段可能作物自身的根系还处于脆弱阶段，对根际环境的作用还很微弱。

表 4 甲磺隆和氯磺隆在水稻下层土的残留占上层土的百分比

Table 4 The ratios of residues of metsulfuron-methyl and chlorsulfuron in subsoil to that in cultivated soil

处理后时间/d	甲磺隆/%	氯磺隆/%
0	0	0
3	0	0
7	3.19	0
15	12.76	7.14
31	15.56	7.60
63	16.46	11.46
122	0	0

(3)本文研究了甲磺隆和氯磺隆在水、旱不同条件下的残留降解特性。在种植水稻的条件下,下层土的农药残留量呈先上升后下降的趋势,处理后数天达最高点,之后不断下降,122 d 后低于检测限。水稻下层土残留的从无到有说明农药在土壤中的淋溶可能是水田环境农药残留降解的原因之一。干旱土壤条件下,土壤的淋溶作用不明显。此结论说明水旱轮作有利于农药残留在土壤环境中的降解。

参考文献:

- [1] 汪海珍,徐建民. 甲磺隆在土壤腐殖物质中结合残留的动态变化[J]. 环境科学学报, 2002, 22(2):256-260.
WANG Hai-zhen, XU Jian-min. Dynamics of bound residues of metsulfuron-methyl in soil humus[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2002, 22(2):256-260.
- [2] Yue X, Zhang X, Dong Y. Determination of metsulfuron-methyl residues in Algae Water by high performance liquid chromatography with solid phase extraction[J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2006, 23(3):54-55.
- [3] Carabias-Martinez R, Rodriguez-Gonzalo E, Herrero-Hernandez E, et al. Simultaneous determination of phenyl and sulfonylurea herbicides in water by solid-phase extraction and liquid chromatography with UV diode array or mass spectrometric detection[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 517:71-79.
- [4] 欧晓明. 磺酰脲类除草剂残留检测分析研究新进展[J]. 精细化工中间体, 2006, 36(1):1-6.
OU Xiao-ming. Current development on residue detection and analysis of sulfonylurea herbicides in environmental matrices[J]. *Fine Chemical Intermediates*, 2006, 36(1):1-6.
- [5] 吕晓玲,余永新,王荣艳,等. 磺酰脲类除草剂残留检测技术及其研究进展[J]. 分析测试学报, 2009, 28(7):875-880.
LV Xiao-ling, SHE Yong-xin, WANG Rong-yan, et al. Determination and research progress of sulfonylurea herbicides residues[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2009, 28(7):875-880.
- [6] 毛楠文,李方实. 高效液相色谱法同时测定土壤中残留的苯脲类和磺酰脲类除草剂[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(6):2509-2512.
MAO Nan-wen, LI Fang-shi. Simultaneous determination of phenylurea and sulfonylurea herbicide residues in soil by high performance liquid chromatography[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(6):2509-2512.
- [7] 隋 凯,李 军,卫 锋,等. 固相萃取-高效液相色谱法同时检测大米中 12 种磺酰脲类除草剂的残留[J]. 色谱, 2006, 24(2):152-156.
SUI Kai, LI Jun, WEI Feng, et al. Simultaneous determination of twelve sulfonyl urea herbicide residues in rice by high performance liquid chromatography with solid-phase extraction[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2006, 24(2):152-156.
- [8] 张秀真,符素敏,高素莲,等. RP-HPLC 内标法测定土壤中甲磺隆和氯磺隆的残留量[J]. 化学研究, 2009, 20(2):98-101.
ZHANG Xiu-zhen, FU Su-min, GAO Su-lian, et al. Determination of metsulfuron-methyl and chlorsulfuron in soil by RP-HPLC with internal standard method[J]. *Chemical Research*, 2009, 20(2):98-101.
- [9] 何成艳,黎源倩,王和兴. 固相萃取-高效液相色谱测定水中 5 种磺酰脲类除草剂[J]. 现代预防医学, 2008, 35(3):538-540.
HE Cheng-yan, LI Yuan-qian, WANG He-xing. Determination on five sulfonylurea herbicides in water by high performance liquid chromatography with solid-phase extraction[J]. *Modern Preventive Medicine*, 2008, 35(3):538-540.
- [10] Zhou Q, Wang W, Xiao J. Preconcentration and determination of nicosulfuron, thifensulfuron-methyl and metsulfuron-methyl in water samples using carbon nanotubes packed cartridge in combination with high performance liquid chromatography[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 559:200-206.
- [11] Wu Q, Wang C, Liu Z, et al. Dispersive solid-phase extraction followed by dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of some sulfonylurea herbicides in soil by high-performance liquid chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216:5504-5510.
- [12] 胡先文,叶发兵,董元彦. 水中甲磺隆的气相色谱分析研究[J]. 光谱实验室, 2003, 20(4):548-550.
HU Xian-wen, YE Fa-bing, DONG Yuan-yan. Study on analysis of metsulfuron-methyl in water by gas chromatography[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2003, 20(4):548-550.
- [13] Dinelli G, Vicavi A, Catizone P. Use of capillary electrophoresis for detection of metsulfuron and chlorsulfuron in tape water[J]. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 1993, 41(5):742-746.
- [14] Kelley M M, Zahnow E W, Peterson W C. Chlorsulfuron detection in soil extraction by enzyme immunoassay[J]. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 1985, 33:962-965.
- [15] Ye G, Zhang W, Cui X, et al. Determination and quantitation of ten sulfonylurea herbicides in soil samples using liquid chromatography with electrospray ionization mass spectrometric detection[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2006, 34(9):1207-1212.
- [16] Eri A, Hideko K, Masanori A, et al. Determination and quantitation of sulfonylurea and urea herbicides in water samples using liquid chromatography with electrospray ionization mass spectrometric detection[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 507:211-218.
- [17] Ouyang X, Zhang W, Xu J, et al. Determination of sulfonylurea herbicides in water using solid-phase extraction followed by liquid chromatography with electrospray ion trap mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2009, 64(9):953-940.