

· 研究论文 ·

# 土壤中砒嘧磺隆和氯磺隆残留的光化学荧光分析方法研究

谢晓梅, 廖敏\*, 裘晓白, 徐雅倩, 张楠

(浙江大学 环境与资源学院/浙江省亚热带土壤与植物营养重点实验室, 杭州 310058)

**摘要:**用紫外线照射非荧光特性的砒嘧磺隆和氯磺隆,通过生成具有荧光特性的衍生物,分别研究了其在不同介质中的荧光特性及其影响因子,建立了测定土壤中砒嘧磺隆和氯磺隆残留的光化学荧光分析法(PCF)。结果表明:在 $2 \times 10^{-3}$  mol/L、一定酸碱度(砒嘧磺隆 pH 7、氯磺隆 pH 12)的十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)胶体分散体系中,紫外照射 150 s 是 PCF 法测定砒嘧磺隆和氯磺隆残留的最佳条件,在此条件下砒嘧磺隆和氯磺隆的检出限(LOD)分别为 0.7 和 0.6  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,相对标准偏差(RSD)分别为 1.7% 和 2.1%;在黄松田水稻土、黄红壤性水稻土和青紫泥田水稻土 3 种不同性质的土壤中,砒嘧磺隆和氯磺隆同时测定的平均回收率分别为  $99.0\% \pm 1.0\%$  和  $98.7\% \pm 4.1\%$ 、 $97.6\% \pm 1.7\%$  和  $97.0\% \pm 4.7\%$ 、 $96.7\% \pm 2.3\%$  和  $95.4\% \pm 5.5\%$ ;所建立的 PCF 法可有效、快速测定土壤中同时残留的微量砒嘧磺隆和氯磺隆。

**关键词:**土壤;残留;砒嘧磺隆;氯磺隆;光化学荧光分析

**DOI:**10.3969/j.issn.1008-7303.2013.05.12

中图分类号:O657.3;TQ450.263

文献标志码:A

文章编号:1008-7303(2013)05-0551-08

## Determination of rimsulfuron and chlorsulfuron residues in soil by photochemical fluorescence method

XIE Xiaomei, LIAO Min\*, QIU Xiaobai, XU Yaqian, ZHANG Nan

(College of Environmental and Resource Science, Zhejiang University/Zhejiang Provincial Key Laboratory of Subtropic Soil and Plant Nutrition, Hangzhou 310058, China)

**Abstract:** Fluorescent ramification was formed when rimsulfuron and chlorsulfuron was irradiated by ultraviolet radiation. The photochemical fluorescence (PCF) characteristics of fluorescent ramification in various solvents and relevant influenced factors were investigated. Thus, a novel PCF analytical method was developed to determinate rimsulfuron and chlorsulfuron residues in soil. It's found that cetyltrimethylammonium chloride (CTAC) colloidal dispersion ( $2 \times 10^{-3}$  mol/L), with a certain acidity or alkalinity (rimsulfuron pH 7, chlorsulfuron pH 12) and illuminating 150 s were the best conditions to determine the above two sulfonylurea herbicides by PCF method. Under the optimum experiment conditions, the limits of determination were 0.7  $\mu\text{g}/\text{kg}$  and 0.6  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , respectively, with relative standard deviations of 1.7% and 2.1%, respectively. The method was successfully applied to analyze

收稿日期:2013-05-18;修回日期:2013-07-14.

作者简介:谢晓梅,女,博士,高级工程师,主要从事环境科学和应用化学的教学与研究, E-mail: xiexiaomei@zju.edu.cn; \*廖敏,通信作者(Author for correspondence),男,博士,主要从事土壤环境化学研究, E-mail: Liaomin@zju.edu.cn

基金项目:浙江省测试基金项目(2012C37059);国家公益性行业(农业)科研专项(201003059,201203045);浙江省大学生科技创新活动计划资助项目

rimsulfuron and chlorsulfuron residues in three different type soil samples (i. e., silty loam, yellowish red soil and purplish soil). The average recoveries of rimsulfuron and chlorsulfuron in three different type soil samples were  $99.0\% \pm 1.0\%$  and  $98.7\% \pm 4.1\%$ ,  $97.6\% \pm 1.7\%$  and  $97.0\% \pm 4.7\%$ ,  $96.7\% \pm 2.3\%$  and  $95.4\% \pm 5.5\%$ , respectively. It indicated that the established PCF analytical method was reliable and rapid in determination of rimsulfuron and chlorsulfuron residues in soil samples.

**Key words:** soil; residue; rimsulfuron; chlorsulfuron; photochemical fluorescence (PCF)

20 世纪 70 年代末,美国杜邦公司首次开发和报道了磺酰脲类除草剂绿磺隆的除草活性<sup>[1]</sup>,并于 80 年代开始大规模商品化生产。到目前为止,已有 37 个磺酰脲类化合物实现商品化。此类除草剂具有活性高、选择性强、杀草谱广及对动物安全等特性,同时由于用量特别低(有效成分用量仅为  $2 \sim 75 \text{ g/hm}^2$ <sup>[2-4]</sup>),且对多种一年生或多年生杂草,尤其是阔叶杂草有特效,已被广泛用于防治稻田、麦类作物、大豆、玉米、油菜、草坪和其他非耕地杂草<sup>[3]</sup>。

由于磺酰脲类除草剂在土壤中残留时间较长,微量残留即可对后茬敏感作物造成危害。美国、欧盟、日本等发达国家或地区已相继对进口农产品中该类除草剂的残留制定了相应的限量标准(MRL)<sup>[5]</sup>。美国规定自 2007 年 2 月起,稻米产品中磺酰脲类除草剂的 MRL 值为  $0.05 \text{ mg/kg}$ <sup>[5]</sup>;日本肯定列表制度中规定青花菜中氟啶嘧磺隆、啶嘧磺隆、四唑嘧磺隆、苄嘧磺隆的 MRL 值均为  $0.02 \text{ mg/kg}$ <sup>[6]</sup>。低残留特性致使其在土壤、水体、作物中的残留测定相对困难,因此磺酰脲类化合物高灵敏度检测方法的研究就成为了相关研究领域的热点之一。

有关磺酰脲类化合物检测技术的研究很多。由于该类化合物具有热不稳定性和低挥发性,与气相色谱法(GC)相比,高效液相色谱法(HPLC)更适合于其残留分析,也是目前最常用的方法<sup>[5,7-10]</sup>,但分析中常用的紫外检测器因灵敏度偏低<sup>[9]</sup>,已部分被光导检测器或质谱检测器所取代<sup>[10]</sup>。其他常用方法还有酶联免疫分析法<sup>[11]</sup>、生物测定法<sup>[12]</sup>、毛细管电泳法(CE)等<sup>[13]</sup>。

光化学荧光分析(PCF)法是利用物质吸收紫外辐射而发生光化学反应,从而形成荧光发射功能团或导致荧光增强等,通过检测改变的荧光性质来测定物质含量的方法。大量研究表明,PCF 法是一种灵敏度高、选择性好的荧光分析技术,已广泛应用于维生素、农药和医药领域<sup>[14]</sup>,但采用 PCF 法进行磺酰脲类化合物残留分析的报道很少<sup>[15]</sup>。谢晓梅等<sup>[13]</sup>及 Patel 等<sup>[16]</sup>研究发现,非荧光特性的氯磺隆、甲嘧磺隆和甲磺隆等经紫外光照后,其荧光强度显著提高,表明这些化合物经紫外光化学反应后的产物具有荧光特性,利用这一特性有望开发出通过 PCF 检测磺酰脲类除草剂残留的新方法。前文报道了检测水样中甲嘧磺隆残留的 PCF 法<sup>[13]</sup>,针对的是体系相对简单的水体中的单一除草剂,而磺酰脲类除草剂主要存在于土壤环境中,且往往是多种残留共存,同时还易与土壤中的黏土矿物、有机质等发生键合作用,形成结合残留,导致其残留检测的有效性和回收率较低<sup>[3-4]</sup>。

本研究采用可有效提取土壤中残留的结合态磺酰脲类除草剂碳酸氢钠溶液提取法<sup>[13]</sup>,运用 PCF 法检测了土壤中同时存在的磺酰脲类除草剂啶嘧磺隆和氯磺隆,以期拓展 PCF 法在检测不同环境介质中磺酰脲类除草剂多残留方面的应用范围。

本研究采用可有效提取土壤中残留的结合态磺酰脲类除草剂碳酸氢钠溶液提取法<sup>[13]</sup>,运用 PCF 法检测了土壤中同时存在的磺酰脲类除草剂啶嘧磺隆和氯磺隆,以期拓展 PCF 法在检测不同环境介质中磺酰脲类除草剂多残留方面的应用范围。

## 1 材料与方 法

### 1.1 药剂及试剂

99.5% 啶嘧磺隆(rimsulfuron)及 99.2% 氯磺隆(chlorsulfuron)标准品(杜邦公司),结构式如图 1。二甲基亚砜(DMSO)和甲醇(MeOH)为光谱纯,99% 十二烷基苯磺酸钠(SDS)为分析纯,25% 十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)水溶液。

体积分数为 20% 的磷酸二氢钾或磷酸二氢钾 + 氢氧化钠 pH 缓冲液(pH 2 ~ 11)和 0.004 ~ 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液(pH > 11),用于调节酸碱度。

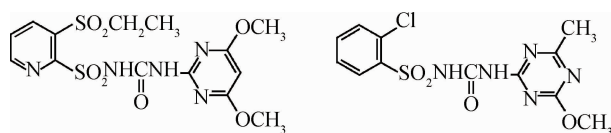


图 1 啶嘧磺隆(A)和氯磺隆(B)的结构式

Fig. 1 The chemical structures of rimsulfuron (A) and chlorsulfuron (B)

## 1.2 主要仪器

岛津 RF5301-PC 荧光分析仪(日本岛津公司);光化学反应装置为本课题组自制(专利号 ZL 20082012040)<sup>[14]</sup>;1 cm × 1 cm × 5 cm 石英比色杯;MP120 型梅特勒 pH 计(瑞士梅特勒托利多公司)。

## 1.3 溶液配制

1.3.1 单一和混合标准工作溶液 用甲醇分别溶解或同时溶解一定量的砒啉磺隆(0.431 4 g)和氯磺隆(0.357 8 g)标准品,配制成  $1 \times 10^{-3}$  mol/L 的单一或混合标准工作溶液,4 °C 冰箱中避光保存,备用。

1.3.2 表面活性剂 SDS 和 CTAC 胶体分散体系

SDS 和 CTAC 分别用蒸馏水溶解并配制成 0.1 mol/L 的胶体储备液,使用时再用蒸馏水稀释成所需浓度的胶体分散体系。

## 1.4 检测条件优化

1.4.1 砒啉磺隆和氯磺隆光化学荧光特性研究

取适量 1.3.1 所配单一砒啉磺隆和氯磺隆标准工作溶液于 5 mL 容量瓶中,分别用适量的 CTAC 及 SDS 胶体溶液、水、 $V(\text{DMSO}):V(\text{水})=1:1$  的混合溶剂或甲醇定容。对于砒啉磺隆,在用 CTAC、SDS 胶体溶液及水定容前,先分别加入 1 mL pH = 7 的磷酸二氢钾 + 氢氧化钠缓冲液;而 DMSO 和甲醇定容时,需加入一定量的氢氧化钠,使定容后的 pH 值分别为 12 和 7。对氯磺隆,用上述所有溶液定容时,均需加入一定量的氢氧化钠,使定容后的 pH 值为 12。将定容后的系列溶液用于光化学荧光特性研究、筛选最佳荧光信号强度( $I_F$ )的分散体系及最佳激发波长( $\lambda_{ex}$ )、发射波长( $\lambda_{em}$ )和最佳照射时间(最大 PCF 强度时的照射时间)的测定。

1.4.2 CTAC 对砒啉磺隆和氯磺隆光化学荧光特性的影响 取适量 1.3.1 所配单一砒啉磺隆和氯磺隆标准工作溶液于 5 mL 容量瓶中,分别用适量 CTAC( $1.5 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-3}$  mol/L)定容(定容前向 CTAC 中加入 1 mL pH = 7 的磷酸二氢钾 + 氢氧化钠或适量氢氧化钠溶液,使体系 pH 值为 7 或 12),考察 CTAC 胶体分散体系对砒啉磺隆和氯磺隆光化学荧光特性的影响。

1.4.3 pH 值对砒啉磺隆和氯磺隆光化学荧光特性的影响 取适量 1.3.1 所配单一砒啉磺隆和氯磺隆标准工作溶液于 5 mL 容量瓶中,分别用 CTAC 定容(CTAC 中分别加入 1 mL pH = 2 ~ 11 的磷酸二氢钾或磷酸二氢钾 + 氢氧化钠缓冲液或氢氧化钠溶液,使体系 pH 值为 2 ~ 13),考察胶体分散体系 pH 值对砒啉磺隆和氯磺隆光化学荧光特性的影响。

## 1.5 PCF 法检测砒啉磺隆和氯磺隆的有效性

分别取 0、10、20、30、40、50  $\mu\text{L}$  砒啉磺隆和氯磺隆混合标准工作溶液于 6 只 5 mL 容量瓶中,用  $2.0 \times 10^{-3}$  mol/L 的 CTAC 胶体溶液定容,定容前加入 1 mL 氢氧化钠溶液或 pH = 7 的磷酸二氢钾 + 氢氧化钠缓冲溶液。采用优化后的条件测定其  $I_F$  值,绘制标准曲线,计算砒啉磺隆和氯磺隆的浓度。另外,分别取 0.2 ~ 36.0  $\mu\text{L}$  砒啉磺隆和氯磺隆标准工作溶液,采用相同方法测定其实际浓度。采用最小二乘法对测定结果进行回归分析。

## 1.6 光化学荧光(PCF)反应及测定方法

将上述砒啉磺隆和氯磺隆不同胶体溶液各 3 mL 置于石英比色杯中,于光化学反应装置中距光源 30 cm 处呈圆周排列,低速转动样品平台。在 25 °C 下连续照射,每隔 2 ~ 5 min 于最佳  $\lambda_{ex}$  和  $\lambda_{em}$  下,用荧光仪测定其光化学反应产物的  $I_F$  值。所有样品均平行测定 3 次,取平均值。

## 1.7 土壤样品中的添加回收试验

1.7.1 样品溶液配制 供试土壤样品分别为黄松田水稻土、黄红壤性水稻土和青紫泥田水稻土,分别采自浙江大学华家池校区、浙江省德清县和嘉兴市秀洲区,其基本性质见表 1,均未施用过磺酰脲类除草剂。

分别准确称量砒啉磺隆和氯磺隆标准品各 40 mg,溶于 2 份含 50 mL 甲醇的 1 L 重蒸水中,获得含砒啉磺隆或氯磺隆质量浓度分别为 40 mg/L 的储备液。分别移取上述各储备液 1 ~ 450  $\mu\text{L}$ ,按 3 种土壤田间持水量 40% 的比例用重蒸水稀释后,分批加入到若干份含 500 g(烘干土计)风干土样的烧杯中,边加边搅拌,充分混匀,获得同时含有系列浓度砒啉磺隆和氯磺隆的土样,调节土样的最终田间持水量为 40%,混匀,过 3 mm 筛,于 -20 °C 冷冻贮存,待测。同时设置不加磺酰脲类除草剂的土样为空白对照。

1.7.2 样品提取 分别称取 200 g 冷冻土样于 500 mL 三角瓶中,加入 200 mL 0.1 mol/L 的碳酸氢钠(pH = 7.8)溶液,用橡皮塞盖好,振荡 1 h,于 12 000 × g 离心 5 min。移取上清液;残渣再用 0.1 mol/L 的碳酸氢钠(pH = 7.8)溶液提取 1 次。合并上清液,过 0.45  $\mu\text{m}$  玻璃纤维滤膜,待测。

1.7.3 分析方法 分别取 3.5 mL 待测样品溶液于 5 mL 容量瓶中,加入 CTAC 胶体溶液(至 CTAC 浓度为  $2 \times 10^{-3}$  mol/L)和 1 mL pH = 7 磷酸二氢钾 + 氢氧化钾缓冲液或适量氢氧化钠溶液(调至最佳

酸碱度),用蒸馏水定容,经紫外光照射 150 s 后,于荧光分析得到的最大波长处测定其  $I_F$  值。扣除空

白后,通过标准曲线查询并计算出土壤中 2 种除草剂的浓度,计算回收率。试验重复 3 次。

表 1 供试土壤基本理化性质  
Table 1 Characteristics of the soil used

土壤类型 Soil types	pH (H <sub>2</sub> O)	总有机碳	速效磷	全氮	阳离子交换量	田间持水量	颗粒组成 Size composition/(g/kg)		
		TOC/ (g/kg)	Avail. P/ (mg/kg)	Total N/ (g/kg)	CEC/ (cmol/kg)	WHC/ (g/kg)	2.0 ~ 0.02 mm	0.02 ~ 0.002 mm	<0.002 mm
黄松田水稻土 Silty loam(S1)	5.97	11.55	39.57	1.00	14.59	520	650	288	62
黄红壤性水稻土 Yellowish red soil(S2)	5.12	20.29	10.63	1.78	12.47	604	225	570	205
青紫泥田水稻土 Purplish soil(S3)	5.61	29.69	12.78	2.56	13.45	628	100	556	344

## 2 结果与分析

### 2.1 砒啉磺隆及氯磺隆的 PCF 特性

结果(表 2)表明,经紫外光照射后,砒啉磺隆和氯磺隆均会产生强烈的荧光信号。其光解机理见图

2<sup>[19]</sup>。不同磺酰脲类除草剂芳环上的取代基团不同,光解后所形成的芳基磺酰胺也不同,根据不同芳基磺酰胺在荧光测定中的激发波长与发射波长不同,采用 PCF 法即可将不同的磺酰脲类除草剂分开,避免同类物质的干扰。

表 2 不同介质中砒啉磺隆和氯磺隆的光谱学特征及分析参数

Table 2 PCF spectroscopic and analytical parameters for rimsulfuron and chlorsulfuron in various media

除草剂 Herbicides	介质 <sup>A</sup> Media	溶液 pH 值或氢氧化钠浓度 Solution pH or NaOH concentration/(mol/L)	$\lambda_{ex}/\lambda_{em}/nm^D$	$I_F^E$	$t_{irr}^{opt}/s^F$
砒啉磺隆 rimsulfuron( $2 \times 10^{-6}$ mol/L)	H <sub>2</sub> O	7 <sup>B</sup>	317/365	3.2	300
	CTAC	7 <sup>B</sup>	317/365	3.9	150
	SDS	7 <sup>B</sup>	318/364	3.0	250
	DMSO	0.01 <sup>C</sup>	371/425	3.1	100
	MeOH	110 <sup>-7C</sup>	325/368	2.9	100
氯磺隆 chlorsulfuron( $2 \times 10^{-6}$ mol/L)	H <sub>2</sub> O	0.01 <sup>C</sup>	312/398	1.9	300
	CTAC	0.01 <sup>C</sup>	314/380	5.9	150
	SDS	0.01 <sup>C</sup>	312/398	2.2	250
	DMSO	0.01 <sup>C</sup>	369/423	2.2	90
	MeOH	0.01 <sup>C</sup>	314/392	1.0	250

注: <sup>A</sup> 表面活性剂浓度, CTAC =  $4.5 \times 10^{-3}$  mol/L, SDS =  $3 \times 10^{-2}$  mol/L; <sup>B</sup> 溶液 pH; <sup>C</sup> 溶液 NaOH 浓度; <sup>D</sup> PCF 分析的激发和发射波长; <sup>E</sup> 相对最大荧光强度, 经扣除试剂空白本底校正; <sup>F</sup> 最佳照射时间, 根据最大 PCF 荧光强度 ( $I_F$ ) 确定。

Note: <sup>A</sup> Surfactant concentration, CTAC =  $4.5 \times 10^{-3}$  mol/L, SDS =  $3 \times 10^{-2}$  mol/L; <sup>B</sup> Solution pH; <sup>C</sup> NaOH concentration in solution; <sup>D</sup> Analytical PCF excitation and emission wavelengths; <sup>E</sup> Relative maximum PCF intensity, corrected for the solvent (blank) signal; <sup>F</sup> Optimum irradiation time, corresponding to the maximum PCF intensity ( $I_F$ ).

从表 2 可看出,在表面活性剂胶体溶液、有机溶剂及水 3 种体系中,最佳照射时间为其在水中的最长(300 s),胶体介质中的最短。因此,采用表面活性剂胶体分散体系最有利于砒啉磺隆及氯磺隆的 PCF 分析测定,综合最大荧光强度和紫外照射时间,相对而言,最佳的  $t_{irr}^{opt}$  是紫外线照射 150 s。

### 2.2 分散体系对砒啉磺隆和氯磺隆 PCF 荧光信号强度的影响

在表 2 所列 pH 值和氢氧化钠浓度条件下,研究了不同分散体系对砒啉磺隆及氯磺隆 PCF 特性的影响。结果表明:改变质子性溶剂分散体系的极性,如其在 CTAC 和 SDS 胶体分散体系中,激发和

发射波长均未出现明显的位移;而在非质子性溶剂 DMSO 分散体系中,激发和发射波长与其在 CTAC 和 SDS 胶体分散体系中相比均发生了红移。随着分散体系极性的改变,最佳照射时间和 PCF 荧光信号强度均发生了较大的变化,尤其是在 CTAC 胶体分散体系中,荧光信号强度显著增强,表明 CTAC

胶体分散体系可能是砒嘧磺隆和氯磺隆最适宜的 PCF 分析体系。因此本研究选择 CTAC 胶体溶液作为分散体系,对应的砒嘧磺隆  $\lambda_{ex}$  和  $\lambda_{em}$  分别为 317 和 365 nm,最佳照射时间为 150 s,氯磺隆  $\lambda_{ex}$  和  $\lambda_{em}$  分别为 314 和 380 nm,最佳照射时间为 150 s。

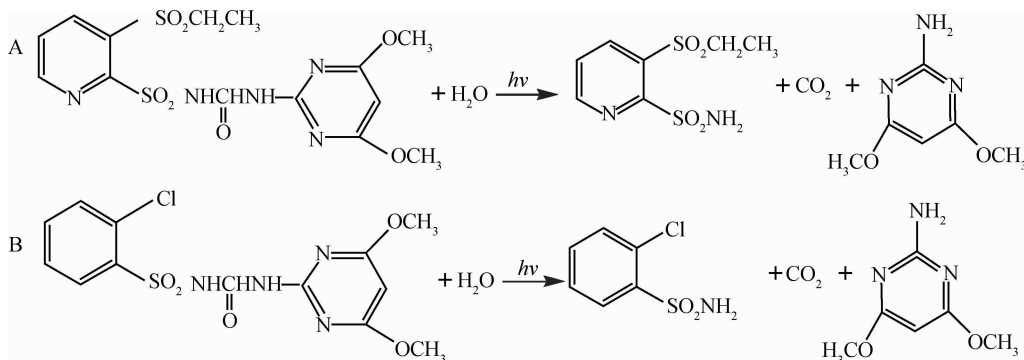


图2 砒嘧磺隆(A)和氯磺隆(B)光解机理

Fig. 2 The photo-degradation mechanism of rimsulfuron (A) and chlorsulfuron (B)

### 2.3 CTAC 对砒嘧磺隆和氯磺隆 PCF 荧光信号强度的影响

用砒嘧磺隆和氯磺隆的 PCF 荧光信号强度对表面活性剂 CTAC 浓度的对数作图结果见图 3。从中可知,砒嘧磺隆和氯磺隆 PCF 信号强度随 CTAC 浓度的增大而增强,直至接近临界胶束浓度(CMC)及饱和,表明 CTAC 浓度对砒嘧磺隆及氯磺隆 PCF 荧光信号强度有显著影响。谢晓梅等<sup>[13]</sup>及 Aaron 等<sup>[19]</sup>的研究也表明,适宜浓度的表面活性剂对具有荧光特性物质的荧光信号强度具有增敏作用。本研究结果表明,使砒嘧磺隆和氯磺隆 PCF 荧光信号强度达到最大时 CTAC 的最佳浓度为  $2 \times 10^{-3}$  mol/L。

### 2.4 光化学反应体系 pH 值对砒嘧磺隆和氯磺隆 PCF 荧光信号强度的影响

图 4 是不同 pH 值的 CTAC 溶剂体系中砒嘧磺隆和氯磺隆 PCF 荧光信号强度的变化,砒嘧磺隆在较宽的 pH 范围内(pH 2 ~ 8)均有较强的 PCF 荧光信号,而氯磺隆只有在 pH 11.5 ~ 13 时才有相对较强的 PCF 荧光信号。其中,砒嘧磺隆在 pH 7 及氯磺隆在 pH 12 时,PCF 荧光信号最强,因此分别选择 pH 7 及 pH 12 为本研究中砒嘧磺隆和氯磺隆光化学反应的最佳 pH 值。

### 2.5 在 CTAC 胶体分散体系中 PCF 法检测砒嘧磺隆和氯磺隆的有效性

在已确定的  $2 \times 10^{-3}$  mol/L、pH 7 或 pH 12 的 CTAC 胶体分散体系及紫外光照射 150 s 的优化条

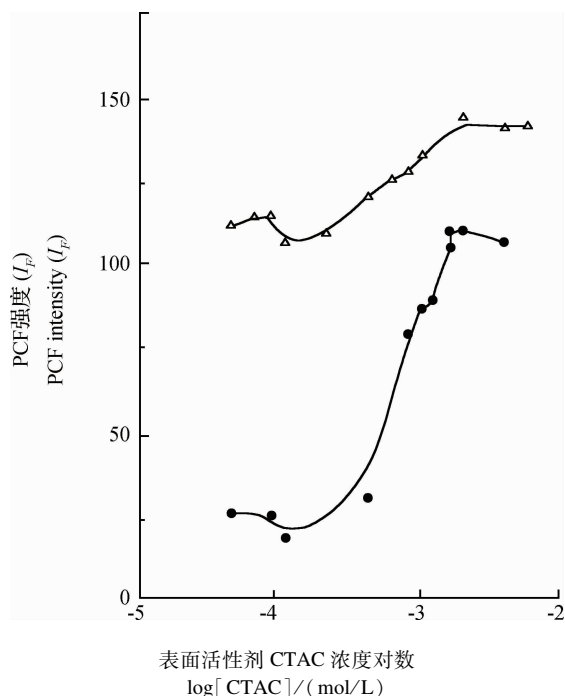
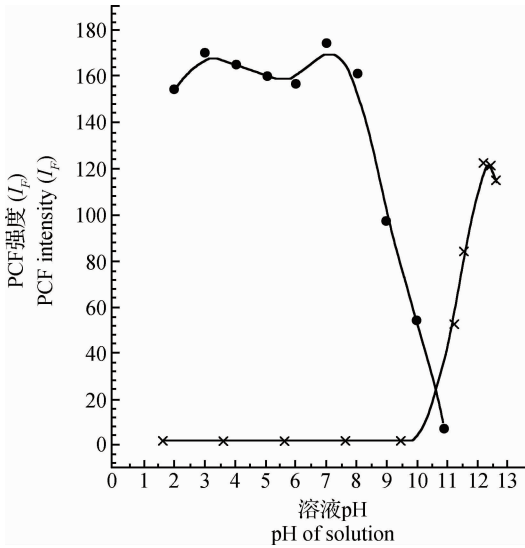


图3 CTAC 浓度对数值与砒嘧磺隆和氯磺隆 PCF 荧光信号强度的关系

Fig. 3 The plot about relationship between the logarithm of CTAC concentration and the PCF intensity of rimsulfuron and chlorsulfuron, respectively

△砒嘧磺隆 (rimsulfuron),  $c = 2 \times 10^{-6}$  mol/L,  $\lambda_{ex} = 317$  nm,  $\lambda_{em} = 365$  nm,  $t_{irr} = 150$  s, pH = 7; ●氯磺隆 (chlorsulfuron),  $c = 2 \times 10^{-6}$  mol/L,  $\lambda_{ex} = 314$  nm,  $\lambda_{em} = 380$  nm,  $t_{irr} = 150$  s, pH = 12



● 砒嘧磺隆 (rimsulfuron),  $c = 2 \times 10^{-6}$  mol/L,  $\lambda_{ex} = 317$  nm,  $\lambda_{em} = 365$  nm,  $t_{irr} = 150$  s; × 氯磺隆 (chlorsulfuron),  $c = 2 \times 10^{-6}$  mol/L,  $\lambda_{ex} = 314$  nm,  $\lambda_{em} = 380$  nm,  $t_{irr} = 150$  s

图 4 反应体系 pH 值对砒嘧磺隆和氯磺隆 PCF 荧光信号强度的影响

Fig. 4 Effect of pH on the PCF intensity of rimsulfuron and chlorsulfuron, respectively

件下,分别对质量浓度为 0.5 ~ 750  $\mu\text{g/L}$  的砒嘧磺隆及 1 ~ 450  $\mu\text{g/L}$  的氯磺隆标准工作溶液进行 PCF 法测定及数据回归分析,结果见表 3。其中,砒嘧

磺隆和氯磺隆的检出限 (LOD) 分别为 0.7 和 0.6  $\mu\text{g/kg}$ , 低于磺酰脲类除草剂的 MRL 值<sup>[5]</sup>, 且低于高效液相色谱法-紫外检测器 (HPLC-UV) 在不同介质中的检出限 (10 ~ 20  $\mu\text{g/L}$ )<sup>[6]</sup>。将所得结果与已建立的 PCF 法检测水样中甲嘧磺隆的残留方法<sup>[13]</sup> 相比较可知, PCF 法同样可有效检测同时存在于同一体系中的两种磺酰脲类除草剂残留, 其中每种除草剂对应一个不同 pH 值的溶剂体系。本研究中砒嘧磺隆和氯磺隆 PCF 法检测对应的最佳溶剂体系分别为 pH 7 和 pH 12,  $2 \times 10^{-3}$  mol/L 的 CTAC 胶体分散体系, 而甲嘧磺隆 PCF 法检测对应的最佳溶剂体系为 pH 9,  $2 \times 10^{-3}$  mol/L 的 CTAC 胶体分散体系<sup>[13]</sup>。

## 2.6 土壤中砒嘧磺隆和氯磺隆的添加回收试验结果

结果见表 4。在 6 个添加水平下, 砒嘧磺隆和氯磺隆的平均回收率在黄松田水稻土中分别为 99.0%  $\pm$  1.0% 和 98.7%  $\pm$  4.1%, 在黄红壤性水稻土中分别为 97.6%  $\pm$  1.7% 和 97.0%  $\pm$  4.7%, 在青紫泥田水稻土中分别为 96.7%  $\pm$  2.3% 和 95.4%  $\pm$  5.5%, 表明所建立的 PCF 分析方法可用于同时测定不同类型土壤中的砒嘧磺隆和氯磺隆, 且检测效果较理想, 是一种可批量化、快速定量测定土壤中砒嘧磺隆和氯磺隆残留的有效方法。

表 3 在 CTAC 胶体分散体系中 PCF 法测定砒嘧磺隆和氯磺隆的分析结果

Table 3 Analytical figure of merit for determination of rimsulfuron and chlorsulfuron in CTAC colloidal dispersion

除草剂 Herbicides	$\lambda_{ex}/\lambda_{em}/\text{nm}$	质量浓度 Mass conc. range/ ( $\mu\text{g/L}$ )	log-log 标准 曲线斜率 $k$	相关系数 $r$	检出限 LOD ( $S/N=3$ )/ ( $\mu\text{g/kg}$ )	$t_{irr}^{opt}/\text{s}$	相对标准偏差 RSD ( $n=4$ )/%
砒嘧磺隆 rimsulfuron	317/365	0.5 ~ 750	1.03	0.997	0.7	150	1.7
氯磺隆 chlorsulfuron	314/380	1 ~ 450	0.91	0.998	0.6	150	2.1

表 4 在 CTAC 胶体分散体系中采用 PCF 法测定土壤中砒嘧磺隆和氯磺隆的添加回收率结果

Table 4 Determination the residues of rimsulfuron and chlorsulfuron in spiked soil samples by PCF method in CTAC colloidal dispersion (means  $\pm$  SE,  $n=3$ )

除草剂 Herbicides	添加水平 Spiked level/ ( $\mu\text{g/L}$ )	检测值 Found concentration/( $\mu\text{g/L}$ )			回收率 Recovery/%			平均回收率 Average recovery/%		
		S1	S2	S3	S1	S2	S3	S1	S2	S3
砒嘧磺隆 rimsulfuron	4.2	4.1 $\pm$ 0.1	4.0 $\pm$ 0.2	3.9 $\pm$ 0.3	97.6 $\pm$ 2.4	95.2 $\pm$ 4.6	92.9 $\pm$ 7.1	99.0 $\pm$ 1.0	97.6 $\pm$ 1.7	96.7 $\pm$ 2.3
	10.4	10.3 $\pm$ 0.2	10.0 $\pm$ 0.2	9.9 $\pm$ 0.4	99.0 $\pm$ 1.8	96.2 $\pm$ 1.6	95.2 $\pm$ 3.8			
	30.1	29.5 $\pm$ 0.3	29.2 $\pm$ 0.4	29.0 $\pm$ 0.2	98.0 $\pm$ 1.0	97.0 $\pm$ 1.3	96.3 $\pm$ 0.7			
	80.8	80.9 $\pm$ 0.6	80.1 $\pm$ 0.5	79.8 $\pm$ 0.7	100.1 $\pm$ 0.8	99.1 $\pm$ 0.6	98.8 $\pm$ 0.9			
	227.7	227.9 $\pm$ 2.4	226.3 $\pm$ 2.1	224.7 $\pm$ 2.5	100.1 $\pm$ 0.7	99.4 $\pm$ 0.9	98.7 $\pm$ 1.1			
	314.1	311.4 $\pm$ 3.7	309.3 $\pm$ 3.1	308.2 $\pm$ 3.4	99.1 $\pm$ 1.2	98.5 $\pm$ 1.0	98.1 $\pm$ 1.1			

续表(Continued)

除草剂 Herbicides	添加水平 Spiked level/ ( $\mu\text{g/L}$ )	检测值 Found concentration/ ( $\mu\text{g/L}$ )			回收率 Recovery/%			平均回收率 Average recovery/%		
		S1	S2	S3	S1	S2	S3	S1	S2	S3
		氯磺隆 chlorsulfuron	3.2	2.9 $\pm$ 0.2	2.8 $\pm$ 0.3	2.7 $\pm$ 0.3	90.6 $\pm$ 6.2	87.5 $\pm$ 9.3	84.4 $\pm$ 9.4	98.7 $\pm$ 4.1
	11.4	11.5 $\pm$ 0.4	11.2 $\pm$ 0.6	10.9 $\pm$ 0.5	100.9 $\pm$ 3.5	98.2 $\pm$ 5.2	95.6 $\pm$ 4.4			
	40.4	40.1 $\pm$ 3.4	39.9 $\pm$ 2.9	39.2 $\pm$ 3.6	99.3 $\pm$ 8.4	98.8 $\pm$ 7.2	97.0 $\pm$ 8.9			
	92.6	93.3 $\pm$ 2.9	91.8 $\pm$ 3.1	90.5 $\pm$ 3.4	100.8 $\pm$ 3.1	99.1 $\pm$ 3.3	97.7 $\pm$ 3.7			
	248.6	246.7 $\pm$ 4.3	245.4 $\pm$ 4.5	244.8 $\pm$ 4.6	99.2 $\pm$ 1.7	98.7 $\pm$ 1.8	98.5 $\pm$ 1.8			
	500.1	507.5 $\pm$ 8.9	498.4 $\pm$ 9.1	496.2 $\pm$ 8.3	101.5 $\pm$ 1.8	99.7 $\pm$ 1.8	99.2 $\pm$ 1.7			

注(Note): S1, 黄松田水稻土(Silty loam); S2, 黄红壤性水稻土(Yellowish red soil); S3, 青紫泥田水稻土(Purplish soil)。

此外,对表1和表4进行分析可知:随着土壤中有机质和黏粒含量的增加,砒嘧磺隆和氯磺隆的平均回收率有所降低;3种土壤中,砒嘧磺隆和氯磺隆添加水平较低时,回收率也相对较低。其原因可能是由于少量的砒嘧磺隆和氯磺隆与土壤中的有机质和黏粒形成了结合残留<sup>[3-4]</sup>。但3种不同性质土壤的平均回收率均大于95%,表明采用0.1 mol/L的NaHCO<sub>3</sub>(pH 7.8)提取土壤中残留的砒嘧磺隆和氯磺隆具有很好的效果,且其有助于破坏砒嘧磺隆和氯磺隆与土壤有机物或黏土矿物间的键合作用,减少了土壤性质对测定结果的影响。已有研究表明,PCF体系的离子强度对荧光信号强度影响较小<sup>[20]</sup>,因此,利用PCF法测定土壤中砒嘧磺隆和氯磺隆残留时主要受提取剂种类和提取效率的影响,与提取溶剂浓度无关。

### 3 结论与讨论

胶体介质中的砒嘧磺隆或氯磺隆经紫外光照射一定时间后,可以产生强荧光产物。PCF法检测砒嘧磺隆及氯磺隆的最佳条件为:采用 $2 \times 10^{-3}$  mol/L、一定pH值(砒嘧磺隆pH=7及氯磺隆pH=12)的CTAC胶体分散体系,紫外光照射150 s。

在最佳测定条件下,砒嘧磺隆和氯磺隆的质量浓度与荧光信号强度呈良好线性关系,相关系数 $r$ 分别为0.997和0.998,检出限(LOD)分别为0.7和0.6  $\mu\text{g/kg}$ 。土壤添加回收试验表明,PCF法可用于同时检测土壤中浓度较低的砒嘧磺隆和氯磺隆残留。

在现有磺酰脲类除草剂残留检测方法中,HPLC法检测对色谱柱要求较高,单个样品测定耗时较长<sup>[5,8-10]</sup>;毛细管电泳法则需在强电场下进行组分分离,且被检测物质局限于离子态或强极性,单个样品测定耗时也较长<sup>[13]</sup>;酶联免疫法测定时需采用特

定抗体检测特定结构的样品,且抗体制备较为困难<sup>[11]</sup>;生物测定法必须依赖敏感植物,观察测定周期较长<sup>[12]</sup>。本研究结果表明,PCF法检测砒嘧磺隆和氯磺隆残留,克服了上述检测方法的缺点,虽然其检测灵敏度相对低一些,但其具有线性范围宽、测定时间相对较短、可批量测定等优势,只要与合理的提取方法相结合,即可作为快速、批量甄别和检测不同环境体系中磺酰脲类除草剂残留的方法。

### 参考文献(Reference):

- [1] CHALEFF R S, RAY T B. Herbicide-resistant mutants from tobacco cell cultures [J]. *Science*, 1984, 223 (4641): 1145 - 1151.
- [2] 刘金胜,寇俊杰,刘桂龙. 磺酰脲类除草剂的应用研究进展 [J]. *农药*, 2007, 46(3): 145 - 147.  
LIU Jinsheng, KOU Junjie, LIU Guilong. Research progress of sulfonylurea herbicide [J]. *Agrochemicals*, 2007, 46 (3): 145 - 147. (in Chinese)
- [3] 刘金胜,胡均. 磺酰脲类除草剂与杂草对其抗性的研究进展 [J]. *杂草科学*, 2006(4): 1 - 3.  
LIU Jinsheng, HU Jun. Research progress of sulfonylurea herbicides and the resistance to sulfonylurea herbicides by weeds [J]. *Weed Sci*, 2006(4): 1 - 3. (in Chinese)
- [4] 段强,李振,赵国玲,等. 磺酰脲类除草剂的发展与应用状况 [J]. *农药研究与应用*, 2011, 15(1): 13 - 16.  
DUAN Qiang, LI Zhen, ZHAO Guoling, et al. The development and application situation of sulfonylurea herbicides [J]. *Agrichem Res Appl*, 2011, 15(1): 13 - 16. (in Chinese)
- [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.  
LÜ Xiaoling, SHE Yongxin, WANG Rongyan, et al. Determination and research progress of sulfonylurea herbicides residues [J]. *J Instrum Anal*, 2009, 28 (7): 875 - 880. (in Chinese)
- [6] 李式军. 青花菜肯定列表制农药最高残留限量标准剖析 [J]. *长江蔬菜*, 2007(11): 1 - 6.  
LI Shijun. Analysis to the positive list system maximum residue

- limits of pesticides for *Broccoli* [J]. *J Changjiang Veg*, 2007 (11):1-6. (in Chinese)
- [7] 叶凤娇,孔德洋,单正军,等. 固相萃取-高效液相色谱法同时测定水中12种磺酰脲类除草剂[J]. 环境监测管理与技术, 2011,23(2):36-40.  
YE Fengjiao, KONG Deyang, SHAN Zhengjun, et al. Determination of twelve sulfonylurea herbicides in water by SPE/HPLC[J]. *Admin Tech Environ Monit*, 2011,23(2):36-40. (in Chinese)
- [8] 王和兴,黎源倩,雍莉,等. 固相萃取-高效液相色谱法同时测定大豆和大米中的磺酰脲类和二苯醚类除草剂残留[J]. 色谱, 2007,25(4):536-540.  
WANG Hexing, LI Yuanqian, YONG Li, et al. Simultaneous determination of sulfonylurea and diphenylether herbicide residues in soybean and rice by high performance liquid chromatography [J]. *Chin J Chromatogr*, 2007,25(4):536-540. (in Chinese)
- [9] 李辉,李娜,张玉婷,等. 小麦中多种磺酰脲类除草剂的UPLC-MS/MS分析方法研究[J]. 安徽农业科学, 2012,40(12):7143-7144,7282.  
LI Hui, LI Na, ZHANG Yuting, et al. Simultaneous determination of eleven sulfonylurea herbicides in wheat by UPLC-MS/MS [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2012,40(12):7143-7144,7282. (in Chinese)
- [10] PERREAU F, BADOS P, KERHOAS L, et al. Trace analysis of sulfonylurea herbicides and their metabolites in water using a combination of off-line or on-line solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2007,388(5/6):1265-1273.
- [11] LEE J K, AHN K C, PARK O S, et al. Development of an immunoassay for the residues of the herbicide bensulfuron-methyl [J]. *J Agric Food Chem*, 2002,50(7):1791-1803.
- [12] WALKER A, BROWN P A. Measurement and prediction of chlorsulfuron persistence in soil [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 1983,30(1):365-372.
- [13] 谢晓梅,张正嫒,张竹君. 光化学荧光分析法测定水样中的甲噻磺隆[J]. 农药学学报, 2011,13(3):281-286.  
XIE Xiaomei, ZHANG Zhenglei, ZHANG Zhujun. Photochemical fluorescence method to determine sulfometuron-methyl herbicide in water samples [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2011,13(3):281-286. (in Chinese)
- [14] 范传刚,刘道杰. 光化学荧光分析法研究进展[J]. 理化检验-化学分册, 2006,42(1):66-69,72.  
FAN Chuangang, LIU Daojie. Progress of research and application of photochemical fluorimetry [J]. *Phys Test Chem Anal Part B: Chem Anal*, 2006,42(1):66-69,72. (in Chinese)
- [15] COLY A, AARON J J. Simultaneous determination of binary mixtures of sulfonylurea herbicides in water by first derivative photochemically induced spectrofluorimetry [J]. *J AOAC Int*, 2001,84(6):1745-1750.
- [16] PATEL B M, MOYE H A, WEINBERGER R. Postcolumn formation of fluorophores from nitrogenous pesticides by UV photolysis [J]. *Talanta*, 1991,38(8):913-922.
- [17] ZHENG W, YATES S R, PAPIERNIK S K. Transformation kinetics and mechanism of the sulfonylurea herbicides pyrazosulfuron ethyl and halosulfuron methyl in aqueous solutions [J]. *J Agric Food Chem*, 2008,56(16):7367-7372.
- [18] HAY J V. Chemistry of sulfonylurea herbicides [J]. *Pestic Sci*, 1990,29(3):247-261.
- [19] AARON J J, COLY A. Photochemical-spectrofluorimetric determination of two pyrethroid insecticides using an anionic micellar medium [J]. *Analyst*, 1996,121(11):1545-1549.
- [20] 耿春茂,席北斗,赵越,等. pH及离子强度对渗滤液水溶性有机物同步荧光光谱的影响[J]. 东北农业大学学报, 2010,41(11):83-86.  
GENG Chunmao, XI Beidou, ZHAO Yue, et al. Effect of pH and ionic strength on synchronous fluorescence spectra of dissolved organic matter in landfill leachate [J]. *J Northeastern Agric Univ*, 2010,41(11):83-86. (in Chinese)

(责任编辑:曲来娥)