

◆ 残留与环境 ◆

气相色谱-质谱联用法测定玉米中 乙草胺及其代谢物的残留量

刘 峰, 陈国峰, 董见南, 李雪茹, 黄文功, 赵 琳, 史冬梅*

(黑龙江省农业科学院农产品质量安全研究所 哈尔滨 150086)

摘要:建立了气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)法测定玉米籽粒、秸秆中乙草胺、乙草胺代谢物EMA和HEMA的残留检测方法。在0.001~0.50 mg/L时,玉米籽粒、秸秆中的乙草胺及其代谢物具有良好的线性关系,相关系数均大于0.999 6。在0.01~0.1 mg/kg添加水平下,乙草胺在青玉米、青玉米秸秆、玉米籽粒和玉米秸秆4种基质中的平均回收率为92%~113%,相对标准偏差为0.4%~8.6%;EMA的平均回收率为92%~109%,相对标准偏差为1.5%~6.2%;HEMA的平均回收率为99%~111%,相对标准偏差为2.0%~8.2%。方法的定量限均为0.01 mg/kg。检测方法简便、灵敏、准确。

关键词:乙草胺;EMA;HEMA;玉米;残留;气相色谱-质谱联用;检测

中图分类号:TQ 450.2 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2026.01.009

Determination of acetochlor and its metabolites residues in maize by GC-MS/MS

LIU Feng, CHEN Guofeng, DONG Jiannan, LI Xueru, HUANG Wengong, ZHAO Lin, SHI Dongmei*

(Safety and Quality Institute of Agricultural Products, Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Harbin 150086, China)

Abstract: A detection method for the residues of acetochlor, its metabolites EMA and HEMA in maize was established by GC-MS/MS. The results showed that the linear relationships of acetochlor and its metabolites in four matrices (fresh corn, fresh corn stalk, corn kernels, and corn stalk) were good in the range of 0.001-0.50 mg/L. The correlation coefficients were over 0.999 6. At the spiked concentrations of 0.01-0.1 mg/kg, the recoveries of acetochlor in four matrices were 92%-113%, with the RSD of 0.4%-8.6%. The recoveries of EMA were 92%-109%, with the RSD of 1.5%-6.2%. The recoveries of HEMA were 99%-111%, with the RSD of 2.0%-8.2%. The limits of quantification (LOQs) for all analytes in different matrices were 0.01 mg/kg. The method was straightforward, sensitive, and accurate.

Key words: acetochlor; EMA; HEMA; maize; residue; GC-MS/MS; determination

乙草胺(acetochlor)是孟山都公司于1971年开发的氯代酰胺类除草剂。它具有选择性,主要用于玉米、大豆和棉花等作物田杂草防除。玉米是全球总产量最高的粮食作物,也是我国主要粮食作物之一,总产量仅次于稻谷和小麦^[1-3]。目前,玉米已成为食品、饲料、工业、医用、能源等领域的主要原材料,在我国国民经济发展中具有举足轻重的地位^[4]。玉米田易滋生多种杂草,与玉米植株争光争肥,影响

作物生长。一般年份杂草可导致玉米减产10%~20%,严重时可减产30%~50%。玉米田发生的杂草类型主要包括禾本科杂草和阔叶杂草^[5]。乙草胺价格低廉,应用范围广,除草活性高,施药简单,通常被用于玉米苗前封闭除草^[6-7]。

截至2024年1月29日,登记用于玉米田除草的乙草胺产品共有195个,登记企业共计124家。在登记产品中,单剂有159个,混剂有36个。在登记企业

收稿日期:2024-06-22

作者简介:刘峰(1976—)男,黑龙江延寿人,副研究员,主要从事农药残留及农产品质量安全研究。E-mail: foodliufeng@126.com

通信作者:史冬梅(1970—)女,正高级农艺师,主要从事农产品质量安全研究。

中,山东企业最多,有26家,共登记53个产品。其他登记较多的地区包括江苏、吉林和辽宁^[8]。庞大的登记数量表明了乙草胺在玉米生产中的大规模使用程度。因此,研究乙草胺在玉米中的残留检测方法对其安全使用、环境行为评价和食品安全有着十分重要的意义。

农药残留联席会议(JMPR)规定,乙草胺残留物为乙草胺、2-乙基-6-甲基苯胺(EMA)和(1-羟乙基)-6-甲基苯胺(HEMA)之和,以乙草胺表示^[9]。

研究人员已对花生^[10]、甘蔗^[7]、土壤^[11-13]、玉米^[14]中乙草胺残留进行了研究,采用的方法包括气相色谱法、高效液相色谱法、气相色谱-质谱/质谱法等。气相色谱法检测乙草胺残留存在灵敏度较差,易出现假阳性现象。本文采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS/MS)同时检测乙草胺及其代谢物EMA和HEMA,方法专属性好,灵敏度高。

1 材料与方法

1.1 材料和试剂

乙草胺标准品(97.34%)、HEMA标准品(96.85%),购于Dr. Ehrenstorfer GmbH公司;EMA标准品(99.7%),购于上海安谱瑾世标准技术服务有限公司;氯化钠(分析纯)、乙腈(色谱纯),北京益利精细化学品有限公司;0.22 μm有机系滤膜,北京迪马欧泰科技发展中心。

1.2 仪器

气相色谱-质谱联用仪(TSQ 8000 Evo),赛默

飞世尔科技公司;离心机(LXJ-B),上海安亭科学仪器设备厂;旋蒸仪(RV10 digita),IKA公司;电子天平(BT 2202 S、BSA 6202 S),赛多利斯公司。

1.3 仪器条件

色谱柱:DB5-MS(30 m×0.25 mm,0.25 μm);进样量:1 μL;进样口温度:280℃;恒流进样,不分流;流速:1.2 mL/min;检测器温度:350℃;尾吹气:氦气,30 mL/min;传输线温度:280℃;载气流速:1.2 mL/min;离子源温度:350℃。程序升温:初始温度80℃,持续3 min,以15℃/min升至280℃,持续5 min。

1.4 样品的提取与净化

分别称取青玉米、玉米籽粒样品10.00 g于50 mL离心管中,加入10 mL蒸馏水、10 mL乙腈。分别称取青玉米秸秆、玉米秸秆样品5.00 g于50 mL离心管中,加入10 mL蒸馏水、5 mL乙腈。各样品振荡提取30 min后,加入5 g NaCl,再振荡10 min,3 500 r/min离心5 min。青玉米、玉米籽粒、青玉米秸秆及玉米秸秆样品分别取1 mL上清液,蒸发至近干,用1 mL丙酮定容,经0.22 μm有机系滤膜过滤,待测。

1.5 回收率和精密度检测

将标准溶液分别用空白青玉米、玉米、秸秆基质溶液逐级稀释得到质量浓度0.5、0.2、0.1、0.05、0.02、0.01 mg/L的基质标样溶液,在1.3色谱条件下进行测定。回收率试验通过在空白青玉米、玉米籽粒、青玉米秸秆、玉米秸秆溶液中添加标准品(乙草胺、EMA、HEMA)进行,每个添加水平重复测定5次。以最低添加水平作为方法的定量限。质谱条件见表1。

表1 乙草胺、EMA、HEMA扫描方式、监测离子对、碰撞能量

分析物	CAS登录号	采集模式	分子式	保留时间/min	定性离子对(<i>m/z</i>)	定量离子对(<i>m/z</i>)	碰撞能量/eV
乙草胺	34256-82-1	MRM(+)	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	13.11	146.0/117.0、223.0/146.0	223.0/146.0	20/20
EMA	24549-06-2	MRM(+)	C ₉ H ₁₃ N	7.76	120.1/77.1、135.1/120.1	135.1/120.1	17/13
HEMA	196611-19-5	MRM(+)	C ₉ H ₁₃ NO	9.40	132.1/117.1、151.1/133.1	151.1/133.1	10/5

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

将乙草胺、EMA、HEMA标准储备液用丙酮稀释为100 mg/L工作溶液,再稀释配制成为10 mg/L混合标准工作液。分别用青玉米、玉米籽粒、青玉米秸秆、玉米秸秆基质空白液逐级稀释成0.001、0.005、0.01、0.05、0.10、0.50 mg/L系列基质标样溶液。在上述气相色谱-质谱条件下进行测定,分别以乙草胺、EMA、HEMA基质标样溶液质量浓度为横坐标,定量离子峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。

在0.001~0.50 mg/L时,乙草胺、EMA、HEMA在青玉米、玉米籽粒、青玉米秸秆和玉米秸秆空白基质溶液中的相关系数(*r*)均大于0.999 6,具体见表2。该方法精密度高,线性良好,可用于样品中乙草胺残留的检测。

2.2 定量限

在上述条件下,乙草胺、EMA、HEMA的最低检出量为1.0×10⁻³ ng。以最小添加浓度作为方法的定量限(LOQ),在上述色谱条件下,乙草胺及其代谢物在青玉米、玉米、青玉米秸秆和玉米秸秆中的定量限均为0.01 mg/kg。

表 2 乙草胺、EMA、HEMA 在不同基质中的回归方程、相关系数、最低检出量、定量限

化合物	基质	线性方程	相关系数(<i>r</i>)	最低检出量/ng	定量限/(mg/kg)
乙草胺	青玉米	$y=850\ 150.65x+56.71$	0.999 9	1.0×10^{-3}	0.01
	玉米籽粒	$y=839\ 553.32x+9\ 061.20$	0.999 6	1.0×10^{-3}	0.01
	青玉米秸秆	$y=870\ 036.00x-1\ 232.00$	0.999 9	1.0×10^{-3}	0.01
	玉米秸秆	$y=955\ 272.99x-524.15$	0.999 9	1.0×10^{-3}	0.01
EMA	青玉米	$y=17\ 264\ 488.11x+5\ 283.68$	0.999 9	1.0×10^{-3}	0.01
	玉米籽粒	$y=17\ 492\ 297.30x+23\ 903.45$	0.999 9	1.0×10^{-3}	0.01
	青玉米秸秆	$y=19\ 090\ 665.34x+8\ 862.44$	0.999 9	1.0×10^{-3}	0.01
	玉米秸秆	$y=19\ 042\ 968.06x+16\ 013.67$	0.999 9	1.0×10^{-3}	0.01
HEMA	青玉米	$y=8\ 746\ 330.22x+5\ 373.76$	0.999 9	1.0×10^{-3}	0.01
	玉米籽粒	$y=8\ 759\ 488.07x+14\ 807.23$	0.999 9	1.0×10^{-3}	0.01
	青玉米秸秆	$y=7\ 499\ 849.15x-8\ 167.42$	0.999 9	1.0×10^{-3}	0.01
	玉米秸秆	$y=8\ 393\ 027.49x-102.15$	0.999 9	1.0×10^{-3}	0.01

2.3 回收率的测定结果

分别在青玉米、玉米籽粒、青玉米秸秆、玉米秸秆中,加入乙草胺、EMA、HEMA标准溶液。设4个添加水平,分别为0.01、0.02、0.05、0.10 mg/kg,经提取、净化处理后,采用气相色谱-质谱联用仪平行测定5次,计算平均回收率和相对标准偏差(RSD),结果如表3所示。结果表明,乙草胺在青玉米、玉米籽粒、青

玉米秸秆和玉米秸秆中的平均回收率为92%~113%,相对标准偏差为0.4%~8.6%;EMA在青玉米、玉米籽粒、青玉米秸秆和玉米秸秆中的平均回收率为92%~109%,相对标准偏差为1.5%~6.2%;HEMA在青玉米、玉米籽粒、青玉米秸秆和玉米秸秆中的平均回收率为99%~111%,相对标准偏差为2.0%~8.2%。

表 3 乙草胺、EMA、HEMA 在不同基质中的添加回收率

基质	添加水平/(mg/kg)	乙草胺		EMA		HEMA	
		平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
青玉米	0.01	100	8.6	95	4.7	104	3.8
	0.02	99	4.8	103	2.0	100	3.5
	0.05	106	3.6	102	3.3	107	2.5
	0.10	101	2.7	103	3.2	103	3.3
玉米籽粒	0.01	109	7.2	104	4.1	108	4.1
	0.02	92	5.7	107	5.0	100	8.2
	0.05	100	4.1	104	2.4	107	4.0
	0.10	105	4.4	101	3.6	99	3.9
青玉米秸秆	0.01	112	6.3	92	2.6	99	5.5
	0.02	99	4.2	103	1.8	102	2.6
	0.05	101	0.4	102	1.5	101	2.0
	0.10	100	2.1	99	1.8	99	2.1
玉米秸秆	0.01	113	4.7	101	2.7	104	5.2
	0.02	110	4.5	103	5.1	102	4.7
	0.05	108	6.2	109	6.2	111	8.0
	0.10	113	6.3	106	4.3	105	4.5

3 结论

本文建立了乙草胺、EMA、HEMA在青玉米、玉米籽粒、青玉米秸秆、玉米秸秆中的残留检测方法。该方法操作简单,重现性较好,具有良好的准确度、精密度和灵敏度,且有机溶剂用量少,对环境友好。

该方法可以为玉米中乙草胺等氯代酰胺类除草剂的残留检测提供良好的技术支撑。

参考文献

[1] 郭淳. 黑龙江省玉米产业发展对策研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2014.

(下转第 54 页)

均能显著促进农药降解,其中白腐真菌-假单胞菌联合制剂表现最佳,90 d后对有机磷类、拟除虫菊酯类和有机氯类农药的降解率分别达到86.5%、72.3%和65.8%,远高于对照组。不同类型农药的降解难度存在明显差异,总体表现为有机氯类>拟除虫菊酯类>有机磷类,这与农药分子结构的稳定性直接相关。

微生物制剂的应用显著提高了土壤中磷酸酶、脲酶、过氧化氢酶和多酚氧化酶的活性,改变了土壤微生物群落结构,提高了功能菌群数量。白腐真菌-假单胞菌联合制剂的优异表现主要归因于真菌产生的木质素降解酶系统与细菌分泌的水解酶协同作用,有效加速了农药分子的降解和矿化进程。多元回归分析确定了影响微生物修复效果的关键因素排序为 pH>有机质含量>多酚氧化酶活性>功能微生物丰度>磷酸酶活性。

本研究为蔬菜大棚土壤农药污染提供了可行的生物修复方案,特别是真菌-细菌联合制剂展现的高效降解能力和生态友好性,为解决农药污染问题提供了有效技术途径。微生物处理可有效降低农药从土壤到蔬菜的转移,提高了农产品的安全性。未来研究应关注微生物制剂的长期生态效应、降解分子机制及提高微生物定殖能力的优化策略。

参考文献

- [1] 柴晶. 农田土壤有机农药污染概述及其检测修复技术[J]. 环境保护与循环经济, 2024, 44 (9): 34-37.
- [2] 王占峰, 赵星, 姜懿桐, 等. 设施农业土壤农药污染检测技术[J]. 农业工程技术, 2024, 44 (15): 16-17.
- [3] 张献文. 农药污染土壤的生物修复研究进展[J]. 现代农业科技,

2024(9): 132-136.

- [4] 冯宇, 唐景, 王本哲. 微生物在土壤污染修复中的应用与机制研究[J]. 工业微生物, 2025, 55(2): 32-34.
- [5] 邵怡菲, 李文静, 郭佳鑫, 等. 土壤中重金属离子污染检测及其修复研究新进展[J]. 科技资讯, 2025, 23 (8): 169-172.
- [6] 顾俊彦, 李忠元, 王长安, 等. 污染土壤热修复技术的研究现状及进展[J]. 化工环保, 2025, 45(3): 309-319.
- [7] 陈乔乔. 生态修复技术在土壤污染治理中的应用分析[J]. 绿色中国, 2025(8): 85-87.
- [8] 罗庆春, 刘嫦娥, 赵奕乔, 等. 土壤重金属污染的生物修复机制研究进展[J]. 环境生态学, 2025, 7(4): 87-96.
- [9] 张丽丽, 崔相艳, 卓彤彤. 中轻度重金属污染土壤修复技术研究[J]. 皮革制作与环保科技, 2025, 6(7): 139-141.
- [10] 韩俊斌. 重金属污染土壤的防治技术研究[J]. 山西化工, 2025, 45 (3): 261-263.
- [11] 冯桂文, 王连林, 张学刚, 等. 腐殖酸在修复温室大棚污染土壤中的应用[J]. 肥料与健康, 2023, 50(3): 13-16.
- [12] 赵建. 蔬菜大棚土壤污染成因及修复措施[J]. 乡村科技, 2021, 12 (28): 109-111.
- [13] 杨凤, 郑露奇, 曾雯琪, 等. 吡虫啉在棉土中的吸附-解吸、消解与淋溶特性[J]. 环境科学与技术, 2025, 48(3): 67-75.
- [14] 张雅雯, 张锐, 刘灿, 等. 不同种植年限红壤果园土壤腐殖质结构变化对吡虫啉吸附的影响[J]. 土壤学报, 2025, 62(4): 1083-1092.
- [15] 杨秀丽, 杨柳. 农田土壤中农药残留的监测及降解机制研究[J]. 生态与资源, 2024(10): 71-73.
- [16] 顾欣, 刘艳薇, 王新谱, 等. 短波单胞菌(*Brevundimonas* sp.)A1A18对碱性土壤毒死蜱污染的修复[J]. 生态环境学报, 2019, 28(1): 181-189.
- [17] 周秋明, 南春燕, 袁浩, 等. 溴氰菊酯降解菌的筛选和鉴定研究[J]. 中国媒介生物学及控制杂志, 2024, 35(5): 517-522.
- [18] 王娟, 孙达锋, 游金坤, 等. 食用菌中18种有机氯类农药残留物的检测方法验证[J]. 中国食用菌, 2024, 43(4): 81-87.
- [19] 吕光达, 张楠楠, 冯浩. 不同批次红参中8种有机氯类农药残留分析[J]. 广州化工, 2025, 53(7): 116-119; 128.
- [20] 周晓洁, 赵国琦, 程志强, 等. 白腐真菌预处理农作物秸秆的研究进展[J]. 动物营养学报, 2024, 36(8): 4823-4834.

(上接第 46 页)

- [2] 苏少泉. 玉米田杂草的化学防除[J]. 世界农药, 2011, 33(5): 23-27.
- [3] DEWAR A M. Weed control in glyphosate-tolerant maize in Europe [J]. Pest Management Science, 2010, 65(10): 1047-1058.
- [4] 冯敏. 中国玉米需求分析[D]. 陕西杨凌: 西北农林科技大学, 2011.
- [5] 张功胜. 甲叉法合成乙草胺的工艺研究[D]. 山东青岛: 青岛科技大学, 2008.
- [6] 王坤芳. 高效液相色谱-质谱法测定土壤中乙草胺残留[J]. 农药科学与管理, 2023, 44(2): 47-51
- [7] 行艳景, 尚战峰, 谭辉华, 等. 乙草胺在甘蔗和土壤中的残留分析及降解动态[J]. 现代农药, 2014, 13(6): 35-37.
- [8] 中国农药信息网. 农药登记数据[DB/OL]. [2024-01-29]. <http://www.icama.org.cn/hysj/index.jhtml>.
- [9] Food and Agriculture Organization of the United Nations.

Acetochlor[DB/OL]. [2024-01-29]. <https://apps.who.int/pesticide-residues-jmpr-database/pesticide?name=ACETOCHLOR>.

- [10] 肖林霞, 辛新, 丁环. 气相色谱法测定花生中六六六·滴滴涕·乙草胺和毒死蜱[J]. 残留分析实验室, 2020, 39(4): 454-458
- [11] 范小振, 王嘉莉, 张淑华. 超声萃取高效液相色谱法测定土壤中乙草胺的残留量[J]. 沧州师范学院学报, 2019, 35(1): 11-15.
- [12] 刘博静, 范小振, 田蜜. 超声萃取-气相色谱法测定土壤中乙草胺和莠去津残留量[J]. 农药, 2018, 57(11): 820-822.
- [13] 金党琴, 龚爱琴, 丁邦东. 快速溶剂萃取高效液相色谱法测定土壤中乙草胺和烯草酮残留[J]. 安徽农业大学学报, 2018, 45(2): 333-336.
- [14] 陈国峰, 贾金蓉, 李雪茹, 等. 78%扑草净·乙草胺·异噁唑草酮悬浮剂在春玉米中的残留水平及膳食风险评估[J]. 现代农药, 2022, 21(2): 49-55.