

磺酰脲类除草剂毒性及多残留检测技术研究进展

李佳蔚, 黄会, 韩典峰, 罗晶晶, 薛敬林, 邹荣婕, 刘慧慧, 宫向红*

(山东省海洋资源与环境研究院, 山东省海洋生态修复重点实验室, 烟台 264006)

摘要: 磺酰脲类除草剂是一种高效、广谱、高选择性的除草剂, 主要用于防除阔叶杂草和禾本科杂草。磺酰脲类除草剂在现代农业生产中发挥了重要作用, 但其农药残留问题也给生态环境和农产品质量安全造成诸多负面影响。本文主要对磺酰脲类除草剂的毒性危害、限量标准、残留检测的前处理以及仪器分析方法进行综述。目前对于磺酰脲类除草剂残留的检测主要涉及到土壤和水, 其次还有粮谷、动物源性食品等多种基质, 国内对于此类除草剂残留检测常用的前处理方法为固相萃取法, C₁₈ 为常见填料, 在仪器分析方面, 液相色谱-质谱联用法以其灵敏度高、能检测痕量水平的残留而成为此类除草剂分析的首选方法。同时, 国内外针对此类除草剂的残留检测, 已经由过去的单残留检测向多残留检测发展。

关键词: 磺酰脲类除草剂; 毒性; 多残留检测技术

Research progress of the toxicity and multi-residue detection technology of sulfonylurea herbicides

LI Jia-Wei, HUANG Hui, HAN Dian-Feng, LUO Jing-Jing, XUE Jing-Lin, ZOU Rong-Jie,
LIU Hui-Hui, GONG Xiang-Hong*

(Shandong Provincial Key Laboratory of Restoration for Marine Ecology, Shandong Marine Resource and Environment Research Institute, Yantai 264006, China)

ABSTRACT: Sulfonylurea herbicides are highly effective, broad-spectrum, highly selective herbicides for controlling broadleaf weeds and gramineous weeds. Sulfonylurea herbicides play an important role in modern agricultural production, but their pesticide residues also have many negative effects on the ecological environment and safety of agricultural products. This paper mainly reviewed toxic hazards of sulfonylurea herbicides, limits of standards, pre-treatment of residual detection and instrumental analysis methods. At present, the detection of sulfonylurea herbicide residues mainly involve soil and water, as well as grain, animal-derived food and other matrixes. The domestic pre-treatment method commonly used for the detection of such herbicide residues is solid phase extraction method and C₁₈ is the common filler. Liquid chromatography-mass spectrometry has become the preferred method for such herbicide analysis due to its high sensitivity and the ability that can detect trace levels of residues. At the same time, the residual detection of herbicides has been developed from single residue detection to

基金项目: 山东省现代农业产业技术体系鱼类产业创新团队(SDAIT-12-09)、贝类产业创新团队(SDAIT-14-08)、藻类产业创新团队(SDAIT-26-05); 公益性行业(农业)科研专项(201503108-NC-1).

Fund: Supported by Shandong Province Modern Agricultural Technology System Fish Industry Innovation Team (SDAIT-12-09), Shandong Province Modern Agricultural Technology System Shellfish Industry Innovation Team(SDAIT-14-08) and Shandong Province Modern Agricultural Technology System Algae Industrial Innovation Team(SDAIT-26-05); Special Fund for Agro-scientific Research in the Public Interest(201503108-NC-1).

*通讯作者: 宫向红, 研究员, 主要研究方向为水产品质量与安全. E-mail: ggxxhh123@163.com

*Corresponding author: GONG Xiang-Hong, Professor, Marine Fisheries Research Institute of Shandong Province, No.216, Changjiang Road, Yantai 264006, China. E-mail: ggxxhh123@163.com

multi-residue detection.

KEY WORDS: sulfonylurea herbicides; toxicity; multi-residue detection technology

1 引言

磺酰脲类除草剂是一种高效、广谱、高选择性的除草剂,主要用于防除阔叶杂草和禾本科杂草,对于一年或多年生杂草有特效,被广泛应用于防除水田、旱地、园林、森林防火、隔离带及非耕地。自20世纪80年代美国杜邦公司开发了第一个磺酰脲类除草剂氯磺隆(chlorsulfuron)以来,磺酰脲类除草剂发展迅猛,目前成为仅次于草甘膦等氨基酸类除草剂的第二大品种^[1],预计未来几年磺酰脲类除草剂仍将以每年2%以上的增长率发展^[2]。迄今为止,已开发出近40种磺酰脲类除草剂。该类除草剂在我国的生产和使用规模巨大,常用的有烟嘧磺隆(nicosulfuron)、甲磺隆(metsulfuron-methyl)、噻吩磺隆(thifensulfuron-methyl)、醚苯磺隆(triasulfuron)、氯磺隆、苄嘧磺隆(bensulfuron)、氯嘧磺隆(chlorimuron-ethyl)和吡嘧磺隆(pyrazosulfuron-ethyl)等^[3]。

磺酰脲类除草剂的应用在现代化农业生产中发挥了极其重要的作用,但其农药残留问题也给生态环境和农产品质量安全造成诸多负面影响^[1]。农药在施药过程中,真正作用于作物上的仅占施用量的10%~30%^[5],磺酰脲类除草剂水溶性极强,易进入土壤,造成水体污染,通过水循环抑制周边及大范围内水体中植物生长,降低水生生物繁殖率,破坏生态环境,并可以通过食物链富集传递对人体造成危害,影响人类健康。2013年12月19日我国农业部发布第2032号公告,自2015年12月31日起禁止氯磺隆在国内销售和使用,自2017年7月1日起禁止甲磺隆和胺苯磺隆在国内销售和使用^[4]。

本文主要对磺酰脲类除草剂的毒性与危害、残留检测方法进行综述,以期后续开展养殖水环境以及水产品中残留检测以及相关安全限量标准的制定打下基础。

2 磺酰脲类除草剂毒性与危害

磺酰脲类除草剂对于农作物以及藻类、鱼类的繁殖和发育均可造成不同程度的损害,对哺乳动物皮肤、眼睛、粘膜等也有一定的刺激作用。

2.1 对植物的毒性

氯磺隆、甲磺隆、氯嘧磺隆、胺苯磺隆(ethametsulfuron-methyl)属于长残效除草剂,在土壤中的持效期较长,施用这些除草剂之后,下茬种植敏感作物将会发生药害。使用过磺酰脲类、咪唑啉酮类等长残效除草剂后的耕地两年内种植五味子等敏感作物,将易产生严重

药害^[5-7]。氯嘧磺隆对大豆的安全性较差,在施用后,气温下降或施药后多雨均可能会出现药害。氯磺隆在1 μg/kg时,可抑制玉米的生长,在10 μg/kg时可抑制玉米芽的生长^[8]。另外,由于磺酰脲类除草剂单一的作用位点导致杂草对其产生抗药性的速度快。此类除草剂连续施用3~5年后,杂草易产生抗药性。

2.2 对水生生物的毒性

磺酰脲类除草剂水溶性极强,具有淋溶性和较强的随水迁移能力,通过向水体直接施药、土壤淋溶等作用,磺酰脲类除草剂直接或间接地进入水环境^[9]。在天然降水、农业灌溉等因素的作用下进入到农田附近的池塘中,或是随地表径流进入到河流、水库或湖泊中。受农药污染后的水体可危及其中的水生生物(鱼、虾类),严重时甚至可引起水生生物死亡,存活的水生生物可能吸收并富集环境中的农药,并通过食物链,最终危及人类健康^[10,11]。

磺酰脲类除草剂会降低斑马鱼胚胎孵化率,李争龙^[12]研究表明,不同浓度的苯磺隆(tribenuron-methyl)溶液均可降低斑马鱼胚胎孵化率,而且其影响表现出明显的剂量依赖效应;胡传禄等^[13]通过研究苄嘧磺隆对斑马鱼胚胎的影响表明,鱼体中丙二醛含量随着暴露浓度的升高而升高,并且苄嘧磺隆对斑马鱼胚胎发育阶段有一定的抑制效应;烟嘧磺隆对斑马鱼胚胎孵化率存在一定影响,表现为低浓度烟嘧磺隆(20 mg/L和40 mg/L)可显著降低斑马鱼胚胎孵化率,具有潜在生物学毒性^[14]。张彬彬^[15]研究了苯磺隆对鲫鱼肝脏的影响,结果表明苯磺隆对谷胱甘肽转移酶和超氧化物歧化酶活力具有诱导作用;Miron等^[16]的研究证实,甲磺隆会明显影响鱼脑组织中乙酰胆碱酶的活性,特别是水产品中高浓度甲磺隆的蓄积可能会影响水产品的质量。另外,Wendt-Rasch等^[17]和Cedergreen等^[18]发现,水环境中的甲磺隆会对水生生态系统结构的稳定性产生影响。

张洪等^[19]采用半静态水生生物测试法测得氯吡嘧磺隆(halosulfuron-methyl)对斑马鱼96 h半致死浓度(LC₅₀)为21.7 mg/L,农药毒性为低毒。5%烟嘧磺隆-21%莠去津对斑马鱼96 h LC₅₀值为5.908 mg a.i./L;对大型蚤48 h EC₅₀值为1.842 mg a.i./L,其毒性级别均为中毒^[20]。在致死剂量浓度暴露下,斑马鱼肝脏中抗氧化酶和ATP酶活性显著下降;在亚致死剂量浓度下,斑马鱼肝脏中抗氧化酶活性升高,应激水平提高,但ATP酶和AChE酶活性降低,表明对斑马鱼肝脏仍然造成了一定的损伤。张洪等^[21]建立了氯吡嘧磺隆在水环境中的消解动态方程表明,氯吡嘧磺隆在水中的半衰期为15.2 d,在斑马鱼组织中氯吡嘧磺隆的含量肝脏>鳃>肌肉。磺酰

脲类对刺参苗的 48 h 半致死浓度为 1.798 mg/L^[22]。

3 磺酰胺类除草剂相关限量标准

目前磺酰胺类除草剂的残留限量规定仅见于植物性农产品中。韩国规定大米中吡嘧磺隆最大残留限量(maximum residue limit, MRL)为 0.05 mg/kg, 苄嘧磺隆 MRL 为 0.02 mg/kg^[23]。我国 GB 2763-2014《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》规定, 糙米中甲磺隆 MRL 值为 0.05 mg/kg, 小麦中氯磺隆 MRL 值为 0.1 mg/kg, 糙米中醚磺隆 MRL 值为 0.1 mg/kg, 大米和糙米中苄嘧磺隆 MRL 值为 0.05 mg/kg^[24]。欧盟规定噻磺隆在甜玉米及鲜豆类蔬菜中 MRL 为 0.05 mg/kg^[25]。2006 年日本“肯定列表”制度中分别新增加甘蓝、番茄、洋葱、胡萝卜、蘑菇等蔬菜中苄嘧磺隆、氯吡嘧磺隆、甲基磺隆 MRL 为 0.02 mg/kg^[25]。

4 磺酰胺类除草剂残留检测方法

目前对于磺酰胺类除草剂残留的检测涉及到土壤^[26]、水^[27]、粮食^[28]、动物源性食品^[29]等多种基质。

4.1 前处理方法

磺酰胺类除草剂在各种介质中的残留量较低, 常用固相萃取法进行富集净化。根据固相萃取柱填料的不同可分为 C₁₈、亲水亲油平衡小柱(hydrophile-lipophile balance, HLB)、佛罗里硅土(florig silica, FLO)、分子印迹聚合物(molecularly imprinted polymer, MIPs)、多壁碳纳米管(multiwalled carbon nanotube, MWCNTs)和磁性石墨烯等。

HLB 小柱是由亲脂性二乙烯苯和亲水性 N-乙烯基吡咯烷酮两种单体按一定比例聚合而成的大孔共聚物, 其保留机制为反相。胡开峰等^[30]、叶贵标等^[31]建立了土壤中多种磺酰胺类除草剂的残留检测方法, 样品通过磷酸缓冲液-甲醇萃取, HLB 小柱净化, 经高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)测定, 方法准确度和灵敏度较高, 且甲磺隆有检出, 含量为 0.3 mg/kg。刘锦霞等^[29]用乙腈进行均质提取, HLB 固相萃取小柱净化, 实现了对动物源性食品中 20 种磺酰胺类除草剂的残留检测。

C₁₈ 小柱是常见的一种固相萃取柱, 可以通过疏水性作用萃取非极性化合物, 选择性广, 适合萃取低浓度的分析物, 在磺酰胺类除草剂残留检测中应用较多。陈国峰等^[32]建立了环境中烟嘧磺隆残留的分析方法, 水样经 C₁₈ 固相萃取小柱富集, 甲醇洗脱, 方法检出限为 10 μg/L, 回收率为 81.6%~90.9%。李芳等^[33]建立了土壤中同时测定噻吩磺隆、苄磺隆、氯嘧磺隆 3 种磺酰胺类除草剂的方法, 样品经乙腈液液萃取, 经 C₁₈ 小柱富集净化后超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-

tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)测定, 方法检出限为 0.12~0.16 μg/kg, 回收率为 81.4%~92.9%, 相对标准差 5.5%~10.6%。隋凯等^[34]采用乙腈和水对大米样品进行提取, 通过 C₁₈ 硅胶柱和石墨化碳柱净化, 以 3 种不同比例的丙酮和正己烷混合溶剂分 3 步洗脱, 样品的净化效果较好。王连珠等^[35]建立了基于 QuEChERS 方法的液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)同时测定甜玉米及毛豆中 32 种磺酰胺类除草剂残留的方法, 样品采用乙腈提取、无水硫酸镁及氯化钠盐析、Z-Sep/C₁₈ 分散固相萃取净化, 32 种农药的定量限为 0.2~5.0 μg/kg。

朱将伟等^[26]比较了 Oasis HLB 固相萃取柱、C₁₈ 柱和佛罗里硅土柱的净化效果, 3 种 SPE 柱的净化效果均较好, 在紫外检测器上产生的杂质峰很少, C₁₈ 柱回收率略低, 综合考虑检测成本等因素, 选取佛罗里硅土柱作为净化柱, 并建立了 LC-MS/MS 同时测定土壤中 6 种磺酰胺类除草剂残留的方法, 土壤样品用乙腈提取, 经佛罗里硅土柱净化, 方法定量限可达 1.0 ng/mL 以下, 回收率为 84.2%~95.0%, 符合中国农药残留检测相关标准的要求。

陈小明等^[36]应用分子印迹技术(molecular imprinting technique, MIT), 以三元聚合的方法合成了甲磺隆分子印迹聚合物, 该聚合物对甲磺隆有特异性吸附, 对结构相似物氯磺隆、苄磺隆、噻吩磺隆也具有一定的吸附性能, 将其填充于自制的固相萃取柱中, 制成分子印迹聚合物固相萃取柱。采用该固相萃取柱预处理样品, 用高效液相色谱法测定水体中 4 种磺酰胺类除草剂的含量, 效果满意。

王学楠^[37]使用多壁碳纳米管作为固相萃取吸附剂, 用含 0.1%甲酸的水和乙腈作为流动相梯度洗脱, 建立了同时检测环境样品中 7 种磺酰胺类除草剂痕量残留的分析方法。

磁性固相萃取技术(magnetic solid-phase extraction, MSPE)使用具有磁性或磁性修饰的物质作为吸附剂, 不需装填 SPE 柱, 只要将吸附剂放入样品中进行吸附萃取, 待萃取完成后用一块磁性较强磁铁就可以将样品与吸附剂分离, 弃去溶液后对吸附剂进行解吸, 然后进行分析。赵广莹^[38]采用磁性石墨烯固相萃取-高效液相色谱联用技术, 建立了测定水样中 5 种磺酰胺类除草剂残留的方法。

固相萃取膜技术是一种可以采用较高的流量从而缩短样品前处理时间提高效率的萃取方法。目前这种技术已广泛应用于环境水样中有机污染物的萃取和检测。闫凤丽等^[39]建立了一种基于固相萃取膜预富集、甲醇洗脱、定量分析环境水体中 6 种磺酰胺类除草剂的快速分析方法。结果表明, 6 种磺酰胺类除草剂的峰面积与其质量呈良好的线性关系, 方法检出限为 0.019~0.037 μg/L, 对地表水和海水的加标回收率分别为 92.6%~105.7%和 89.8%~108.7%, 相对标准偏差分别为 0.7%~7.1%和 0.5%~4.0%。各种介质中磺酰胺类除草剂残留检测前处理方法见表 1。

表 1 磺酰脲类除草剂残留检测的前处理方法
Table 1 Pretreatment methods for sulfonylurea herbicides residues

除草剂名称	样品	净化材料	检出限($\mu\text{g/L}$, $\mu\text{g/kg}$)	参考文献
砒嘧磺隆等 6 种	土壤	弗罗里硅土柱	1.0	[26]
噻吩磺隆、苯磺隆、氯嘧磺隆	土壤	C ₁₈ 小柱	0.12~0.16	[33]
烟嘧磺隆等 10 种	土壤	HLB 小柱	0.6~3.5	[31]
环氧嘧磺隆等 13 种	土壤	HLB 小柱	0.020~0.092	[30]
甲磺隆等 4 种	土壤	甲磺隆分子印迹聚合物	0.26~0.47	[36]
甲嘧磺隆等 7 种磺酰脲类	水	多壁碳纳米管固相柱填料	0.01~0.2	[37]
16 种磺酰脲类	水	SPE 柱	0.2~0.8	[40]
甲磺隆等 5 种	水	磁性石墨烯/Fe ₃ O ₄ 纳米粒子	0.005~0.04	[38]
胺苯磺隆等 6 种	水	C ₁₈ 固相萃取膜	0.019~0.037	[39]
12 种磺酰脲类	水	RP-102 固相萃取柱	0.1	[41]
12 种磺酰脲类	水	Bond Elut-PPL 固相柱	0.003~0.16	[42]
烟嘧磺隆等 10 种	水	C ₁₈ 小柱	0.02~0.04	[43]
甲磺隆等 5 种	水	C ₁₈ 小柱	0.30~0.70	[44]
烟嘧磺隆等 7 种	水	HLB 小柱	0.32~0.62	[45]
烟嘧磺隆等 12 种	大米	C ₁₈ 硅胶柱+石墨化碳柱	10~20	[34]
环氧嘧磺隆等 10 种	大豆	弗罗里硅土柱	20	[25]
氯磺隆等 32 种	甜玉米、毛豆	C ₁₈ 小柱	0.2~5.0	[35]
醚磺隆等 20 种磺酰脲类	动物源食品	HLB 小柱	0.5~2.5	[29]

4.2 仪器分析方法

磺酰脲类除草剂常见的仪器分析方法有高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)、液相色谱-质谱联用法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)、毛细管电泳法(capillary electrophoresis, CE)、荧光分析法(fluorescence analysis, PCF)等。由于磺酰脲类除草剂的低挥发性和热不稳定性,如果使用气相色谱法(gas chromatographic, GC)检测须先对样品进行衍生,过程繁琐,也影响结果的准确性,故较少使用。

4.2.1 高效液相色谱法及液相色谱-质谱联用法

HPLC 法是测定磺酰脲类除草剂常用的方法,重现性好,但灵敏度相对较低,且由于磺酰脲类除草剂一般残留较低,因此样品前处理技术对分析结果起到关键作用。LC-MS/MS 由于减少了背景噪音,大大提高了分析敏感度,能有效检测出痕量的目标物。

夏虹等^[46]建立了土壤和水中 3 种磺酰脲类除草剂残留的反相高效液相色谱(reversed phase high performance liquid chromatography, RP-HPLC)方法。土壤样品经酸化乙腈超声提取、C₁₈ 固相萃取小柱净化;水样采用 C₁₈ 固相萃取小柱净化和富集。样品中苄嘧磺隆、甲磺隆、氯磺隆的

残留量采用反相高效液相色谱-二极管阵列法(RP-HPLC-DAD)同时测定。3 种磺酰脲除草剂在 0.1~10.0 mg/L 范围内线性良好,相关系数在 0.9995~0.9998。土壤样品和水样平均加标回收率为 75.5%~98.3% 和 80.2%~107.6%,相对标准偏差 1.39%~7.82%,该方法可用于稻田泥土和农田灌溉水的磺酰脲类除草剂含量的测定。

陈国峰等^[32]建立了 UPLC-MS/MS 法测定环境中的烟嘧磺隆残留。水样品直接用 C₁₈ 固相萃取小柱富集和净化;土壤样品和玉米植株样品以乙腈为提取剂振荡提取,经氨基柱净化后采用 UPLC-MS/MS 测定。烟嘧磺隆在 0.01~1 mg/L 浓度范围内线性良好,相关系数为 0.9999。水、土壤和植株的平均加标回收率分别为 81.6%~90.9%、107.9%~111.5% 和 99.0%~105.2%,相对标准偏差为 1.7%~15.7%,检出限为 10 $\mu\text{g/kg}$ 。

祁彦等^[28]通过对样品前处理和色谱分离条件的优化,建立了同时检测大豆中 10 种磺酰脲类除草剂残留量的 RP-HPLC 方法,样品经乙腈提取、正己烷液-液分配、Florisil 填充柱净化后,采用 RP-HPLC-DAD 法测定,检出限为 20 $\mu\text{g/kg}$ 。

4.2.2 毛细管电泳法

CE 法是一种现代的分选分析技术,多用于化学或生

物化学, 其分离速度快、分离效率高、重现性好且样品用量少, 现已广泛应用于食品安全及食品检测, 该法适合于磺酰胺类除草剂及其水合代谢物的检测。

张荷丽等^[47]应用毛细管电泳仪建立了土壤中甲磺隆、氯嘧磺隆、噻吩磺隆等 3 种磺酰胺类除草剂的残留分析方法。样品经超声萃取、净化后, 用毛细管电泳分离测定, 该方法在 1.0~10 mg/L 范围内线性良好, 回收率为 82%~109%, 相对标准偏差小于 3%($n=6$), 方法检出限为 30~50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

4.2.3 荧光分析法

荧光分析法具有高灵敏度、高选择性、信息量丰富等优点。但由于自身具有发射荧光特性的物质相对较少, 且许多有机药物分子所含基团对荧光光谱有吸收, 可导致荧光减弱甚至熄灭。

黄小青等^[48]建立水样中磺酰胺类除草剂苄嘧磺隆的荧光分析测定方法。苄嘧磺隆质量浓度在 0~151 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围内与其荧光强度呈良好的线性关系, 相关系数 r 为 0.9978, 检测限为 0.8 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

各仪器分析方法及方法检出限、定量限、相对标准偏差见表 2。

5 结论与展望

磺酰胺类除草剂水溶性极强, 施药过程中易进入土壤水体, 对生态环境以及动植物造成危害。其痕量残留以及独特的理化性质, 给该类农药残留的分析检测带来一定困难。为确保方法的灵敏性和准确性, 前处理过程尤为重要。目前国内对于此类除草剂残留检测常用的前处理方法为固相萃取法, C_{18} 为做常见填料, 分子印迹技术以及磁性固相萃取技术做为新兴前处理技术以其高回收率的特点也受到广泛认可。在仪器分析方面, 液相色谱质谱法以灵敏度高、能检测痕量水平的残留而成为此类除草剂分析的首选方法。同时, 国内外在针对此类除草剂的残留检测中, 已经由过去的单残留检测向多残留检测发展, 分析对象也由水、土壤等环境样品发展到大豆、大米、玉米等农作物及其他生物样品。目前对于磺酰胺类除草剂在环境中的污染状况、分布规律及在动植物体内的富集及代谢消除规律尚无详细报道, 待进一步研究。

表 2 磺酰胺类除草剂残留的检测方法、回收率、检出限及相对标准偏差

Table 2 Detection methods, recoveries, detection limits and relative standard deviations of sulfonylurea herbicides residues

除草剂种类	样品	仪器方法	回收率/%	检出限/ $(\mu\text{g}/\text{L})$	相对标准偏差 RSD/%	参考文献
甲磺隆等 4 种	土壤	HPLC	89.3~103	0.26~0.47	1.81~5.79	[36]
砒嘧磺隆等 6 种	土壤	LC-MS/MS	84.2~95.0	1.00	2.90~6.70	[26]
10 种	土壤	HPLC-MS	80.2~104	0.60~3.50	0.99~4.26	[31]
13 种	土壤	HPLC-MS/MS	89.0~103	0.02~0.09	1.10~11.2	[30]
噻吩磺隆等 3 种	土壤	UPLC-MS/MS	81.4~92.9	0.12~0.16	5.50~10.6	[33]
苄嘧磺隆等 3 种	土壤	RP-HPLC-DAD	80.2~108	1.20	1.39~7.82	[46]
甲磺隆等 3 种	土壤	CE	82.0~109	30.0~50.0	<3.00	[47]
甲嘧磺隆等 7 种	水	LC-ESI-MS/MS	81.5~110	0.01~0.20 ng/L	0.30~7.00	[37]
12 种磺酰胺类	水	LC-DAD	84.0~107	0.003~0.16		[42]
甲磺隆等 5 种	水	HPLC	72.8~103	0.02~0.22	1.80~4.10	[49]
甲磺隆等 5 种	水	HPLC-UV	73.0~99.4	0.30~0.70	1.45~4.15	[44]
12 种磺酰胺类	水	HPLC-DAD	7.01~96.0	0.10	1.40~14.0	[41]
苄嘧磺隆等 3 种	水	RP-HPLC-DAD	80.2~108	1.20	1.39~7.82	[48]
16 种	水	UPLC-MS/MS	72.1~118	0.20~0.80	3.30~8.90	[40]
烟嘧磺隆	水	UPLC-MS/MS	81.6~90.9	10.0	1.70~8.90	[32]
氯磺隆等 11 种	水	UPLC-MS/MS	85.6~102	0.06~0.46	1.20~9.40	[50]
烟嘧磺隆等 12 种	大米	HPLC	72.2~106	10.0~20.0	0.60~6.40	[34]
环氧嘧磺隆等 10 种	大豆	RP-HPLC-DAD	69.8~101	20.0	1.89~10.4	[25]
氯磺隆等 32 种	甜玉米毛豆	LC-MS/MS	80.0~108	0.20~5.00	1.20~13.0	[35]
醚磺隆等 20 种	动物源食品	HPLC-MS/MS	66.1~112	0.50~2.50	0.70~19.4	[29]

参考文献

- [1] 张敏恒. 磺酰胺类除草剂的发展现状、市场与未来趋势[J]. 农药, 2010, 49(4): 235-240.
Zhang MH. The development situation, market and trend of sulfonylurea herbicides [J]. Agrochemicals, 2010, 49(4): 235-240.
- [2] 未来几年磺酰胺类除草剂年增长超2% [EB/OL]. <http://www.ampcn.com/news/detail/56203.asp>. 2009-12-30
In the next few years sulfonylurea herbicides have grown by over 2% annually [EB/OL]. <http://www.ampcn.com/news/detail/56203.asp>. 2009-12-30
- [3] 罗伟, 沈健英. 磺酰胺类除草剂的研究进展[J]. 世界农药, 2008, 30: 16-21.
Luo W, Shen JY. Research progress of sulfonylurea herbicides [J]. World Pest, 2008, 30: 16-21.
- [4] 农业部公告 第2032号 [EB/OL]. http://www.moa.gov.cn/govpublic/ZZYGLS/201312/t20131219_3718683.htm. 2013-12-09
Announcement of the Ministry of Agriculture No.2032 [EB/OL]. http://www.moa.gov.cn/govpublic/ZZYGLS/201312/t20131219_3718683.htm. 2013-12-09
- [5] 姜辰. 农药残留超标中毒事件频发, 农产品安全存隐患 [EB/OL]. <http://news.foodmate.net/2012/07/210173.html>. 2012-07-17
Exceed the standard of poisoning frequent incidents of pesticide residues in agricultural products safety kept hidden [EB/OL]. <http://news.foodmate.net/2012/07/210173.html>. 2012-07-17
- [6] 郎印海, 蒋新, 赵其国, 等. 磺酰胺类除草剂在土壤中的环境行为研究进展[J]. 应用生态学报, 2002, 13(9): 1187-1190.
Lang YH, Jiang X, Zhao QG, et al. Advances in researches of environmental behavior of sulfonylurea herbicides in soil [J]. Chin J Appl Ecol, 2002, 13(9): 1187-1190.
- [7] 陈锡岭, 李广领, 孔凡彬, 等. 磺酰胺类除草剂对玉米的安全性及在土壤降解动态研究[J]. 河南农业科学, 2005, (5): 42-45.
Chen XL, Li GL, Kong FB, et al. Studies on safety of sulfonylurea herbicides to maize and degradation dynamics in soil [J]. J Henan Agric Sci, 2005, (5): 42-45.
- [8] 李德平. 磺酰胺类除草剂在土壤中的物理化学行为[J]. 土壤, 1996, (3): 128-134.
Li DP. Physical and chemical behavior of sulfonylurea herbicides in soils [J]. Soils, 1996, (3): 128-134.
- [9] Sondhia S. Leaching behaviour of metsulfuron in two texturally different soils [J]. Environ Monit Assess, 2009, 154: 111-115.
- [10] 杨仁斌, 刘毅华, 邱建霞, 等. 农药在水中的环境化学行为及对水生生物的影响[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2007, 33(1): 96-100.
Yang RB, Liu YH, Qiu JX, et al. Chemistry behavior of pesticides in aquatic environment [J]. J Hunan Agric Univ (Nat Sci), 2007, 33(1): 96-100.
- [11] 单正军, 陈祖义. 农药对水生生物的污染影响及污染控制技术[J]. 农药科学与管理, 2007, 28(10): 18-21.
Shan ZJ, Chen ZY. Effects of pesticides on aquatic organism pollution and pollution control technology [J]. Pest Sci Admin, 2007, 28(10): 18-21.
- [12] 李争龙. 苯磺隆对斑马鱼胚胎孵化的影响[J]. 渭南师范学院学报, 2014, 29(3): 89-91.
Li ZL. Influence of tribenuron-methyl on the hatching of zebrafish embryos [J]. J Weinan Teach Coll, 2014, 29(3): 89-91.
- [13] 胡传禄, 玉晓微, 赵占克, 等. 苯磺隆对斑马鱼胚胎发育的毒性效应[J]. 公共卫生与预防医学, 2011, 22(6): 1-4.
Hu CL, Yu XW, Zhao ZK, et al. Study on embryo toxicity of bensulfuron-methyl in zebrafish [J]. J Public Health Prev Med, 2011, 22(6): 1-4.
- [14] 刘小宁. 烟嘧磺隆对斑马鱼胚胎孵化的影响[J]. 渭南师范学院学报, 2013, 28(12): 130-132.
Liu XN. Influence of nicosulfuron on the hatching of zebrafish embryos [J]. J Weinan Teach Coll, 2013, 28(12): 130-132.
- [15] 张彬彬. 苯磺隆对肝脏谷胱甘肽硫转移酶和超氧化物歧化酶的影响[J]. 滨州医学院学报, 2012, 35(4): 255-257.
Zhang BB. Effects of tribenuron-methyl on the hepatic GST and SOD [J]. J Binzhou Med School, 2012, 35(4): 255-257.
- [16] Miron DS, Crestani M, Shettering MR, et al. Effects of the herbicides clomazone, quinclorac, and metsulfuron methyl on acetylcholinesterase activity in the silver catfish (*Rhamdia quelen*) (Hep-apteridae) [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2005, 61: 398-403.
- [17] Wendt-Rasch L, Pirzadeh P, Woin P. Effects of metsulfuron methyl and cypermethrin exposure on freshwater model ecosystems [J]. Aquat Toxicol, 2003, 63: 243-256.
- [18] Cedergreen N, Streibig JC, Spliid NH. Sensitivity of aquatic plants to the herbicide metsulfuron-methyl [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2004, 57: 153-161.
- [19] 张洪, 何建昇, 康乐, 等. 氯吡嘧磺隆对斑马鱼肝脏抗氧化酶ATP酶和AchE酶活性的影响[J]. 安徽农业科学, 2016, 44(11): 113-114.
Zhang H, He JS, Kang L, et al. Effect of halosulfuron-methyl on the antioxidant enzyme, ATPase and AchE activities of zebra fish liver [J]. J Anhui Agric Sci, 2016, 44(11): 113-114.
- [20] 陈亮, 沈燕, 孙如意, 等. 5%烟嘧磺隆-21%莠去津可分散油悬浮剂对2种水生生物的毒性研究[J]. 安徽农学通报, 2016, 17: 34-36.
Chen L, Shen Y, Sun RY, et al. Toxicology study of 5% nicosulfuron-21% atrazine dispersed oil suspension agent on two aquatic organisms [J]. Anhui Agric Sci Bull, 2016, 17: 34-36.
- [21] 张洪, 何建昇, 康乐, 等. 氯吡嘧磺隆在水中的残留动态及其在斑马鱼组织中的分布[J]. 环境化学, 2015, 34(9): 1774-1776.
Zhang H, He JS, Kang L, et al. Halosulfuron methyl and its distribution in zebrafish tissues in the residue in water [J]. Environ Chem, 2015, 34(9): 1774-1776.
- [22] 周玮, 夏念丽, 刘永兴, 等. 刺参对几种除草剂的急性毒性试验[J]. 水产科学, 2005, 24(5): 28-30.
Zhou W, Xia NL, Liu YX, et al. The acute toxicity of several herbicides to *Stichopus japonicus* [J]. Fish Sci, 2005, 24(5): 28-30.
- [23] 中国检验检疫科学院. 日本厚生劳动省食品中农用化学品残留检测方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
Chinese Academy of Inspection and Quarantine. Methods for determination of agricultural chemical residues in foods [S]. Beijing: Standards Press of China, 2006.
- [24] GB 2763-2014 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S].
GB 2763-2014 Nation food safety standard-Maximum residue limits for pesticides in food [S].
- [25] 庄无忌. 国际食品饲料中农药残留限量法规: I~IV卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.

- Zhuang WJ. The global regulations on maximum residue limits (MRLs) for pesticides in foodstuffs and feedstuffs: I~IV [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [26] 朱将伟, 李凌. 液相色谱-串联质谱法同时测定土壤中六种磺酰胺类除草剂残留[J]. 湖北农业科学, 2016, 13: 3459-3461, 3471.
- Zhu JW, Li L. Simultaneous determination of 6 sulfonylurea herbicide residues in soil by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Hubei Agric Sci, 2016, 13: 3459-3461, 3471.
- [27] 岳霞丽, 张新萍, 董元彦. 固相萃取-高效液相色谱法测定水体中苯噻磺隆的残留量[J]. 光谱实验室, 2006, 2: 321-323.
- Yue XL, Zhang XP, Dong YY. Determination of bensulfuron-methyl residues in water by high performance liquid chromatography with solid phase extraction [J]. Chin J Spectrosc Lab, 2006, 2: 321-323.
- [28] 祁彦, 占春瑞, 张新忠, 等. 高效液相色谱法同时测定大豆中 10 种磺酰胺类除草剂的残留量[J]. 色谱, 2004, 22(6): 634-638.
- Qi Y, Zhan CR, Zhang XZ, *et al.* Simultaneous determination of ten sulfonylurea herbicide residues in soybeans by high performance liquid chromatography [J]. Chin J Chromatogr, 2004, 22(6): 634-638.
- [29] 刘锦霞, 张莹, 丁利. 高效液相色谱-串联质谱法测定动物源性食品中 20 种磺酰胺类除草剂残留[J]. 分析化学, 2011, 39(5): 664-669.
- Liu JX, Zhang Y, Ding L. Determination of 20 sulfonylurea herbicides residues in animal origin foods by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2011, 39(5): 664-669.
- [30] 胡开峰, 孙涛, 刘圣红, 等. 土壤中 13 种磺酰胺类除草剂多残留的超高效液相色谱-串联质谱法测定[J]. 分析测试学报, 2010, (11): 1216-1220.
- Hu KF, Sun T, Liu SH, *et al.* Determination of multi-residues of thirteen sulfonylurea herbicides in soil by ultra performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2010, 11: 1216-1220.
- [31] 叶贵标, 张微, 崔昕, 等. 高效液相色谱/质谱法测定土壤中 10 种磺酰胺类除草剂多残留[J]. 分析化学, 2006, 9: 1207-1212.
- Ye GB, Zhang W, Cui X, *et al.* Determination of ten sulfonylurea herbicides in soil samples by liquid chromatography with electrospray ionization mass spectrometric detection [J]. Chin J Anal Chem, 2006, 9: 1207-1212.
- [32] 陈国峰, 孙悦萍, 刘峰, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定环境样品中烟噻磺隆残留量[J]. 农药科学与管理, 2015, 11: 43-45.
- Chen GF, Sun YP, Liu F, *et al.* Determination of nicosulfuron residue in environmental samples by UPLC-MS/MS [J]. Pest Sci Adm, 2015, 11: 43-45.
- [33] 李芳, 王纪华, 平华, 等. UPLC-MS/MS 法同时测定土壤中 3 种磺酰胺类除草剂残留[J]. 分析试验室, 2013, 9: 51-54.
- Li F, Wang JH, Ping H, *et al.* UPLC-MS/MS for simultaneous determination of three sulfonylurea herbicide residues in soil [J]. Chin J Anal Lab, 2013, 9: 51-54.
- [34] 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 种磺酰胺类除草剂的残留[J]. 色谱, 2006, 24(2): 152-156.
- Sui K, Li J, Wei F, *et al.* Simultaneous determination of twelve sulfonylurea herbicide residues in rice by high performance liquid chromatography with solid-phase extraction [J]. Chin J Chromatogr, 2006, 24(2): 152-156.
- [35] 王连珠, 黄小燕, 王登飞, 等. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法测定甜玉米及毛豆中 32 种磺酰胺类除草剂残留[J]. 色谱, 2015, 33(5): 501-507.
- Wang LZ, Huang XY, Wang DF, *et al.* Determination of 32 sulfonylurea herbicide residues in sweet corns and green soybeans by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2015, 33(5): 501-507.
- [36] 陈小明, 杨慧, 陈春燕, 等. 分子印迹固相萃取-高效液相色谱法测定土壤及水中磺酰胺类除草剂[J]. 湘潭大学自然科学学报, 2009, 31(2): 66-71.
- Chen XM, Yang H, Chen CY, *et al.* Determination of four sulfonylurea herbicides in soil samples and water samples by MIPS-SPE-HPLC [J]. Sci J Xiangtan Univ, 2009, 31(2): 66-71.
- [37] 王学楠. LC-MS/MS 同时检测磺酰胺类除草剂残留研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2011.
- Wang XN. Study on simultaneous determination of sulfonylurea herbicide residues by LC-MS/MS [D]. Tianjin: Tianjin University Of Science&technology, 2011.
- [38] 赵广莹. 新型样品前处理技术-高效液相色谱法在农药残留测定中的应用[D]. 保定: 河北农业大学, 2012.
- Zhao GY. Applications of novel sample pre-treatment technologies coupled with high performance liquid chromatography for the determination of some pesticide residues [D]. Baoding: Agricultural University of Hebei, 2012.
- [39] 闫凤丽, 马继平, 谭培功, 等. 固相膜萃取-高效液相色谱法测定环境水体中的磺酰胺类除草剂[J]. 分析测试学报, 2013, 32(11): 1328-1332.
- Yan FL, Ma JP, Tan PG, *et al.* Determination of sulfonylurea herbicides in environmental water using solid phase extraction disk followed by high performance liquid chromatography [J]. J Instrum Anal, 2013, 32(11): 1328-1332.
- [40] Yan CM, Zhang BB, Liu WY *et al.* Rapid determination of sixteen sulfonylurea herbicides in surface water by solid phase extraction cleanup and ultra-high-pressure liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr B, 2011, 879: 3484-3489.
- [41] Heidi H, Matthew W. Multiresidue method for determination of sulfonylurea herbicides in water by liquid chromatography with confirmation by capillary electrophoresis [J]. J AOAC Int, 1999, 82(6): 1523-1533.
- [42] Rainer G, Thomas T, Dagmar K, *et al.* Simultaneous determination of 12 sulfonylurea herbicides in drinking water after SPE by LC-DAD [J]. Chromatographia, 2011, 73: 813-816.
- [43] 姜莲华, 马继平, 侯丽玮, 等. 固相萃取-高效液相色谱法测定地表水中 10 种磺酰胺类除草剂[J]. 青岛理工大学学报, 2015, 36(5): 73-79.
- Jiang LH, Ma JP, Hou LW, *et al.* Determination of sulfonylurea herbicides in surface water by solid-phase extraction coupled with high performance liquid chromatography [J]. J Qingdao Technol Univ, 2015, 36(5): 73-79.
- [44] 何成艳, 黎源倩, 王和兴. 固相萃取-高效液相色谱测定水中 5 种磺酰胺类除草剂[J]. 现代预防医学, 2008, (3): 538-540.
- He CY, Li YQ, Wang HX. Determination on five sulfonylurea herbicides in water by high performance liquid chromatography with solid-phase extraction [J]. Mod Prev Med, 2008, (3): 538-540.
- [45] 陈军, 张宗祥, 卜伟, 等. 固相萃取-高效液相色谱法测定水中磺酰胺类除草剂[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(5): 32-34.
- Chen J, Zhang ZX, Bo W, *et al.* Determination of sulfonylurea in the water

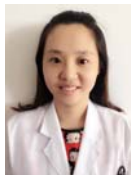
- by SPE-HPLC [J]. *Adm Tech Environ Monit*, 2007, 19(5): 32–34.
- [46] 夏虹, 彭茂民. 高效液相色谱法测定土壤和水中磺酰胺类除草剂的残留[J]. *应用化工*, 2013, 7(42): 1351–1353.
- Xia H, Peng MM. Determination of sulfonylurea herbicides in soil samples and water samples by high performance liquid chromatography [J]. *Appl Chem Ind*, 2013, 7(42): 1351–1353.
- [47] 张荷丽, 丁德刚, 马志伟. 超声萃取-毛细管电泳测定土壤中磺酰胺类除草剂[J]. *杂草科学*, 2015, 2: 69–72.
- Zhang HL, Ding DG, Ma ZW. Quantitative determination of residues of sulfonylurea herbicides in soil by ultrasonic extraction and capillary electrophoresis [J]. *Weed Sci*, 2015, 2: 69–72.
- [48] 黄小青, 杨耿. 巯基- β -环糊精增敏荧光法测定苯嘧磺隆含量研究[J]. *安徽农业科学*, 2012, 40(4): 2067–2069.
- Huang XQ, Yang G. Sensitizing Effect of SH- β -cyclodextrin on the determination of bensulfuron by fluorimetry [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2012, 40(4): 2067–2069.
- [49] 赵永刚, 张祥志, 胡冠九, 等. 固相萃取/高效液相色谱法测定地表水中磺酰胺类农药的研究[J]. *分析科学学报*, 2008, 24(3): 287–290.
- Zhao YG, Zhang XZ, Hu GJ, *et al.* Determination of sulfonylurea herbicides in surface water using solid phase extraction and HPLC [J]. *J Anal Sci*, 2008, 24(3): 287–290.
- [50] 庄乾坤, 郑和辉, 卞战强, 等. 饮用水中 11 种磺酰胺类除草剂残留的

直接进样液相色谱-质谱测定法[J]. *环境与健康杂志*, 2015, 32(7): 621–623.

Zhuang QK, Zheng HH, Bian ZQ, *et al.* Simultaneous determination of 11 sulfonylurea herbicides in drinking water by direct injection liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Environ Health*, 2015, 32(7): 621–623.

(责任编辑: 姚 菲)

作者简介



李佳蔚, 硕士, 工程师, 主要研究方向为水产品质量与安全。

E-mail: ggmem@163.com



宫向红, 研究员, 主要研究方向为水产品质量与安全。

E-mail: ggxxhh123@163.com