

◆ 环境与残留 ◆

## 2-(乙酰氧基)苯甲酸在玉米中的消解动态及最终残留研究

王 博,侯志广,方 楠,刘良月,张中北,王 硕,逯忠斌\*

(吉林农业大学 资源环境学院,长春 130118)

**摘要:**通过吉林、黑龙江、山东等地2年田间小区试验,并结合高效液相色谱串联质谱分析方法,研究30% 2-(乙酰氧基)苯甲酸可溶粉剂在玉米中的消解动态及其最终残留量。试验结果表明,2-(乙酰氧基)苯甲酸在玉米植株和土壤中的半衰期分别为1.1~6.6 d、0.1~11.2 d。收获期玉米植株和土壤中2-(乙酰氧基)苯甲酸的残留量分别为0.031~0.706 mg/kg、0.010~0.120 mg/kg;收获期玉米籽粒中2-(乙酰氧基)苯甲酸的残留量均小于0.01 mg/kg。建议30% 2-(乙酰氧基)苯甲酸可溶粉剂在我国玉米上的最高使用剂量为900 g/hm<sup>2</sup>(有效成分用量270 g/hm<sup>2</sup>),最多施药4次。

**关键词:**2-(乙酰氧基)苯甲酸;高效液相色谱串联质谱;玉米;消解动态;最终残留量

中图分类号:TQ 450.2<sup>+</sup>63 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2018.05.009

### Study on Residue and Dissipation Dynamics of 2-Ethanoyldroxybenzoic Acid in Corn

Wang Bo, Hou Zhi-guang, Fang Nan, Liu Liang-yue, Zhang Zhong-bei, Wang Shuo, Lu Zhong-bin\*

(College of Resource and Environmental Science, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

**Abstract:** The dissipation dynamics and final residues of 2-ethanoyldroxybenzoic acid in corn were investigated to evaluate its application safety in corn and soil by liquid chromatography tandem mass spectrometry. The results showed that the average degradation half-lives of 2-ethanoyldroxybenzoic acid were 1.1-6.6 d in corn plant, 0.1-11.2 d in soil, respectively. The final residues of 2-ethanoyldroxybenzoic acid in corn plant and soil were 0.031-0.706 mg/kg, 0.010-0.120 mg/kg, respectively. The final residues of 2-ethanoyldroxybenzoic acid in corn were below 0.01 mg/kg. 2-Ethanoyldroxybenzoic acid 30% SP could be applied in corn, the spraying times were four, the maximum dosage was 900 g/hm<sup>2</sup>.

**Key words:** 2-ethanoyldroxybenzoic acid; high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry; corn; dissipation dynamics; final residue

2-(乙酰氧基)苯甲酸又称乙酰水杨酸、阿司匹林,在农业上通常作为植物生长调节剂使用,其能减轻活性氧对农作物叶面细胞膜的伤害<sup>[1-4]</sup>。其不仅可减少农作物中水分蒸腾,调节气孔扩张,增强光合作用,增加叶绿素含量,延缓叶片衰老,还可延长作物产量形成的有效期,提高小麦、水稻等的灌浆速度,延长灌浆时间,增加千粒重和穗粒数<sup>[5-9]</sup>。目前,2-(乙酰氧基)苯甲酸已被广泛用于农业生产。

2-(乙酰氧基)苯甲酸的残留分析方法主要有液

相色谱法<sup>[10-12]</sup>、液相色谱串联质谱法<sup>[13]</sup>、气相色谱法<sup>[14]</sup>和气相色谱串联质谱法<sup>[15]</sup>等。目前,尚未见2-(乙酰氧基)苯甲酸在玉米中消解规律的研究报道,我国也尚未制定2-(乙酰氧基)苯甲酸在玉米中的最大残留限量值<sup>[16]</sup>。针对上述问题,2013—2014年在吉林、黑龙江、山东等3地开展田间试验,并采用液相色谱串联质谱法测定玉米样品中2-(乙酰氧基)苯甲酸的消解动态和最终残留量,为评价2-(乙酰氧基)苯甲酸的环境安全性提供科学依据。

收稿日期:2018-04-10

基金项目:国家重点研发计划“农药在北方玉米种植体系中流失区域差异与施用限量标准”(2016YFD0200203)

作者简介:王博(1994—),女,吉林省敦化市人,硕士研究生,主要从事农药残留分析与环境毒理研究。E-mail:18844143949@163.com

通讯作者:逯忠斌(1961—),男,教授,博士生导师,主要从事农药环境化学理论与应用研究。E-mail:luzong1979@aliyun.com

## 1 试验方法

### 1.1 材料与仪器

#### 1.1.1 试验药剂

30% 2-(乙酰氧基)苯甲酸可溶粉剂,湖南省海洋生物工程有限公司;2-(乙酰氧基)苯甲酸标准品(99.5%),Chen Service公司;甲醇、乙腈(色谱级);甲酸、磷酸、PSA、无水硫酸镁、氯化钠(分析级);助滤剂为进口分装产品。

#### 1.1.2 供试玉米品种及土壤类型

2013年消解动态试验:吉林、黑龙江试验点玉米品种为垦粘一号;山东试验点玉米品种为鲁单981。2014年消解动态试验:吉林、黑龙江试验点玉米品种为先玉335;山东试验点玉米品种为鲁单981。

吉林试验地土壤为草甸黑土,pH值为6.8,有机质质量分数为2.8%;黑龙江试验地土壤为黑土,pH值为7.0,有机质质量分数为3.5%;山东试验地土壤为砂壤土,pH值为6.9,有机质质量分数为1.5%。

#### 1.1.3 仪器

安捷伦1260-6460液相色谱-质谱联用仪;FW-100型谷物粉碎机;DS-1型组织捣碎机;SHZ-88型恒温水浴振荡机;YXJ-A型离心机;KQ-250DE型超声波清洗器。

### 1.2 试验设计

2013—2014年,消解动态试验和最终残留试验在吉林省长春市吉林农业大学农业科学试验站、黑龙江省海伦市长发乡长宏村和山东省济南市历城区遥墙镇大辛村等3地进行。试验参照《农药残留试验准则》和《农药登记田间试验标准操作规程》。试验设2个剂量处理:低剂量处理900 g/hm<sup>2</sup>(有效成分用量270 g/hm<sup>2</sup>)、高剂量处理1 350 g/hm<sup>2</sup>(有效成分用量405 g/hm<sup>2</sup>)。

#### 1.2.1 消解动态试验

采用30% 2-(乙酰氧基)苯甲酸可溶粉剂,在玉米生长期(玉米植株高45 cm以上)对玉米植株均匀喷雾,制剂用量为1 350 g/hm<sup>2</sup>(有效成分用量405 g/hm<sup>2</sup>),用水量为450 kg/hm<sup>2</sup>。试验设3次重复,另设清水空白对照处理,小区间设保护行或田埂,小区面积30 m<sup>2</sup>。分别于施药后0(施药后药液基本风干的2 h内)、1、3、7、14、20、30、40、60 d,以及收获期采集玉米植株样品。

另选30 m<sup>2</sup>地块,采用30% 2-(乙酰氧基)苯甲酸可溶粉剂均匀喷雾于土壤表面,施药量为1 350 g/hm<sup>2</sup>(有效成分用量405 g/hm<sup>2</sup>),用水量为450

kg/hm<sup>2</sup>。分别于施药后0(施药后药液基本风干的2 h内)、1、3、7、14、20、30、40、60 d,以及收获期采集玉米田土壤,另设清水空白对照处理。

#### 1.2.2 最终残留试验

最终残留试验设2个施药剂量:低剂量900 g/hm<sup>2</sup>、高剂量1 350 g/hm<sup>2</sup>。每个剂量设4次和5次施药处理,施药间隔期7 d,小区面积30 m<sup>2</sup>。每个处理重复3次,处理间设保护行或田埂。采样时间距最后一次施药分别间隔7 d和14 d。收获时分别采集玉米植株、土壤和玉米籽粒样本。

### 1.3 分析方法

#### 1.3.1 样本提取

准确称取玉米植株样品20.0 g,放入组织捣碎机中,加入80 mL乙腈和20 mL 0.3%磷酸水溶液,组织捣碎约2 min。分别准确称取土壤和磨碎的玉米样品20.0 g,置于具塞三角瓶中,加入80 mL乙腈和20 mL 0.3%磷酸水溶液,振荡提取1 h。减压抽滤提取物,将上述植株、土壤、玉米滤液分别收集于装有5~7 g NaCl的具塞量筒中,振摇150次,静置分层,再次振摇100次,静置使乙腈层和水层充分分离,乙腈层待净化。

#### 1.3.2 净化

分别移取4 mL上述乙腈层至装有150 mg无水硫酸镁和50 mg PSA的5 mL离心管中,充分振荡100次,8 000 r/min离心5 min,取上层清液过0.22 μm滤膜,待液相色谱-质谱联用仪检测。

#### 1.3.3 检测条件

色谱柱:Agilent Zorbax RRHD Eclipse Plus C<sub>18</sub>(100 mm × 3.0 mm,1.8 μm);流动相:乙腈(A)、0.1%甲酸水溶液(B);流速:0.3 mL/min;进样体积:5 μL;柱温:30℃。梯度洗脱条件:0~2 min,40%(体积分数,下同)A;2~5 min,40% A~60% A;5~8 min,60% A~70% A;8~10 min,70% A~60% A;10~12 min,60% A~40% A;12~15 min,40% A。

电离源模式:电喷雾电离;离子化方式:ESI<sup>+</sup>;多反应监测(MRM);毛细管电压:3 500 V;雾化气:氮气;雾化气压力:2.4 × 10<sup>5</sup> Pa;干燥气温度:300℃;鞘气温度:300℃;干燥气流速:7 L/min;鞘气流速:7 L/min。其他质谱参数见表1。

表1 质谱参数

农药	保留时间/min	母离子(m/z)	子离子(m/z)	碎裂电压/V	碰撞气能量/V
2-(乙酰氧基)苯甲酸	3.2	137	93.1	100	10
		137	65.2	100	30

## 2 结果与分析

### 2.1 方法的线性关系

准确称取2-(乙酰氧基)苯甲酸标准品0.010 2 g,用甲醇定容至10 mL,配制成1 000 mg/kg标样母液,待使用时用甲醇将其稀释成100、10 mg/kg的标样储备液,于-18 ℃避光保存,备用。取空白样品基质提取液,将标样储备液稀释成质量分数为0.002、0.005、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1.0 mg/kg的系列基质标样溶液。按照上述液相色谱质谱条件进行测定,进样量5 μL。以进样质量分数为横坐标,以其对应的色谱峰峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。

2-(乙酰氧基)苯甲酸的线性回归方程为 $y=250\ 019x+831.08$ ,相关系数为0.999 8。在质量分数为0.002~1.0 mg/kg时,2-(乙酰氧基)苯甲酸基质标样溶液的质量分数与其对应的峰面积间呈良好的线性关系。

### 2.2 方法的准确度和精密度

分别准确称取空白植株、土壤和玉米样品20.0 g,进行5次平行添加试验。2-(乙酰氧基)苯甲酸添加质量分数分别为0.01、0.1、0.5 mg/kg,按照上述前处理方法和仪器条件测定该方法回收率和相对标准偏差(RSD)结果见表2。

从表2可看出,在添加质量分数为0.01~0.5 mg/kg时,2-(乙酰氧基)苯甲酸在玉米植株、土壤和玉米籽粒中的平均回收率分别为74.4%~84.1%、78.8%~87.1%和91.9%~99.2%,相对标准偏差分别为3.1%~7.7%、6.4%~15.1%和4.4%~5.2%。在所设定的仪器条件下,2-(乙酰氧基)苯甲酸的最小检出量为 $2.0 \times 10^{-3}$  ng,在植株、土壤和玉米籽粒中的最低检测质量分数为0.01 mg/kg。

表2 2-(乙酰氧基)苯甲酸在玉米中的回收率和相对标准偏差( $n=5$ )

样品	添加水平/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	回收率/%					RSD/ %	
		1	2	3	4	5		
植株	0.01	78.0	74.9	70.5	73.3	75.5	74.4	3.7
	0.10	83.9	92.3	77.2	88.6	78.3	84.1	7.7
	0.50	74.6	76.0	78.4	73.1	72.6	74.9	3.1
土壤	0.01	70.9	75.3	70.8	77.7	99.5	78.8	15.1
	0.10	85.1	82.2	83.9	95.0	81.5	85.5	6.4
	0.50	79.5	84.7	88.7	98.7	84.0	87.1	8.3
玉米	0.01	104.7	104.3	92.9	96.3	97.9	99.2	5.2
	0.10	98.4	98.6	90.5	92.9	90.1	94.1	4.4
	0.50	90.0	90.1	85.9	96.4	97.2	91.9	5.2

### 2.3 2-(乙酰氧基)苯甲酸在玉米植株和土壤中的消解动态

2-(乙酰氧基)苯甲酸在玉米植株和土壤中的消解动态试验结果见表3。2-(乙酰氧基)苯甲酸在玉米植株和土壤中的残留量随时间的延长逐渐降低,其消解过程符合一级动力学方程 $C_t=C_0e^{-kt}$ 。其中 $C_t$ 为 $t$ 时的农药残留量, $C_0$ 为施药后原始沉积量, $t$ 为施药后时间, $k$ 为消解系数。2013年,2-(乙酰氧基)苯甲酸在吉林、黑龙江和山东玉米植株中的0 d残留量和半衰期差异较小,2014年,黑龙江玉米植株中的0 d残留量显著低于吉林和山东玉米植株中的0 d残留量。这与2014年黑龙江降雨情况、温度以及光照条件等有关。吉林、黑龙江和山东2013年玉米植株中的半衰期较2014年半衰期长,这与2年的降雨量、光照时长、植株长势以及样品采集方式等相关。2-(乙酰氧基)苯甲酸在土壤中的0 d残留量差异相对较小。2013—2014年,2-(乙酰氧基)苯甲酸在山东土壤中半衰期较长,试验期间土壤pH值相差较小,而山东土壤有机质质量分数较低。2-(乙酰氧基)苯甲酸在土壤中的半衰期与土壤中水分、气候条件、土壤类型以及土壤中微生物群落等有关。

表3 2-(乙酰氧基)苯甲酸在玉米植株、土壤中的残留消解动态

试验地点	年份	样品	0 d残留量/(mg·kg <sup>-1</sup> )	消解动态方程	相关系数	半衰期/d	
吉林	2013	植株	10.545	$C=1.045\ 8 e^{-0.258\ 1t}$	0.799 6	6.3	
		土壤	1.672	$C=2.480\ 0 e^{-0.658\ 4t}$	0.983 6	1.7	
	2014	植株	19.566	$C=12.459\ 0 e^{-0.154\ 7t}$	0.968 1	1.6	
		土壤	1.124	$C=1.196\ 4 e^{-0.300\ 3t}$	0.984 2	2.5	
	黑龙江	2013	植株	9.102	$C=0.776\ 7 e^{-0.266\ 0t}$	0.795 2	6.6
			土壤	1.327	$C=0.505\ 4 e^{-2.005\ 0t}$	0.923 0	0.1
2014		植株	1.506	$C=1.001\ 0 e^{-0.263\ 1t}$	0.953 8	1.1	
		土壤	0.424	$C=0.147\ 7 e^{-0.311\ 5t}$	0.730 7	1.2	
山东	2013	植株	13.493	$C=10.742\ 0 e^{-0.085\ 8t}$	0.964 6	5.4	
		土壤	0.528	$C=0.117\ 1 e^{-0.072\ 7t}$	0.725 5	11.2	
	2014	植株	17.677	$C=10.436\ 0 e^{-0.121\ 2t}$	0.959 4	1.4	
		土壤	0.435	$C=0.113\ 0 e^{-0.071\ 2t}$	0.749 7	9.2	



## 2.4 2-(乙酰氧基)苯甲酸的最终残留量

由最终残留试验得出,30% 2-(乙酰氧基)苯甲酸可溶粉剂的施药次数与施药剂量不同,其在玉米植株、土壤及玉米籽粒中的残留量也不同,结果见

表4。2-(乙酰氧基)苯甲酸在玉米植株中的最终残留量为0.031~0.706 mg/kg,在土壤中的最终残留量为0.010~0.120 mg/kg,在玉米籽粒中的最终残留量均小于0.01 mg/kg。

表4 2-(乙酰氧基)苯甲酸在玉米中的最终残留量

mg/kg

采收间隔期/ d	有效成分用量/ (g·hm <sup>-2</sup> )	植株		土壤		玉米	
		施药4次	施药5次	施药4次	施药5次	施药4次	施药5次
7	270	0.031~0.152	0.033~0.244	0.014~0.029	0.015~0.058	<0.01	<0.01
	405	0.095~0.337	0.056~0.706	0.013~0.049	0.016~0.120	<0.01	<0.01
14	270	0.044~0.456	0.051~0.490	0.015~0.026	0.010~0.019	<0.01	<0.01
	405	0.049~0.174	0.097~0.279	0.015~0.022	0.010~0.020	<0.01	<0.01

## 3 结论

本试验中玉米植株、土壤、玉米籽粒样品经乙腈和0.3%磷酸水溶液共同提取,PSA净化,并采用液相色谱串联质谱法检测2-(乙酰氧基)苯甲酸残留量。前处理方法操作简单、快捷,检测方法线性关系良好,灵敏度、准确度和精密度均符合农药残留分析要求。2-(乙酰氧基)苯甲酸在玉米植株和土壤中的半衰期分别为1.1~6.6 d、0.1~11.2 d,说明2-(乙酰氧基)苯甲酸在玉米植株和土壤中属于易降解农药( $T_{1/2}<30$  d)。收获期玉米植株和土壤中2-(乙酰氧基)苯甲酸的最终残留量分别为0.031~0.706 mg/kg和0.010~0.120 mg/kg,收获期玉米籽粒中2-(乙酰氧基)苯甲酸的残留量均小于0.01 mg/kg。根据2年3地试验结果,推荐30% 2-(乙酰氧基)苯甲酸可溶粉剂最高使用剂量为900 g/hm<sup>2</sup>(有效成分用量270 g/hm<sup>2</sup>),最多施药4次,安全间隔期为7 d。目前,我国尚未制定2-(乙酰氧基)苯甲酸在玉米中的最大残留限量,根据本试验结果,推荐2-(乙酰氧基)苯甲酸在玉米中的最大残留限量为0.1 mg/kg。

### 参考文献

- [1] Giménez M J, Valverde J M, Valero D, et al. Quality and Antioxidant Properties on Sweet Cherries as Affected by Preharvest Salicylic and Acetylsalicylic Acids Treatments [J]. Food Chemistry, 2014, 160 (10): 226-232.
- [2] El-Zaiedi H, Calín-Sánchez A, Nowicka P, et al. Preharvest Treatments with Malic, Oxalic, and Acetylsalicylic Acids Affect the Phenolic Composition and Antioxidant Capacity of Coriander, Dill and Parsley [J]. Food Chemistry, 2017 (226): 179-186.
- [3] Palma F, Lluch C, Iribarne C, et al. Combined Effect of Salicylic Acid and Salinity on Some Antioxidant Activities, Oxidative Stress and Metabolite Accumulation in Phaseolus Vulgaris [J]. Plant

Growth Regulation, 2009, 58 (3): 307-316.

- [4] 尚琪, 王婷, 李欣, 刘耀娜, 等. 采前乙酰水杨酸与采后1-MCP处理对厚皮甜瓜冷藏品质及抗氧化能力的影响 [J]. 食品科学, 2016, 37 (20): 247-252.
- [5] 刘广明, 李金彪, 王秀萍, 等. 外源水杨酸对黑麦草幼苗盐胁迫的缓解效应研究 [J]. 土壤学报, 2016, 53 (4): 995-1002.
- [6] 贾建伟, 朱宇耀. 30% 2-(乙酰氧基)苯甲酸可溶性粉剂(旱立停)对玉米抗旱增产效果的影响 [J]. 种子世界, 2012 (7): 20-21.
- [7] 赵新月, 何茂, 石辉, 等. 外源水杨酸对镉胁迫下玉米幼苗的叶氮素代谢和根系抗氧化酶的影响 [J]. 农业环境科学学报, 2013, 32 (10): 1950-1958.
- [8] 王洋. 水杨酸对不同耐寒型玉米种子和幼苗抗寒性的调控作用研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [9] 董慧, 段小春, 常智慧. 外源水杨酸对多年生黑麦草耐盐性的影响 [J]. 北京林业大学学报, 2015, 37 (2): 128-135.
- [10] 彭小悦, 龚道新, 李宏, 等. 2-(乙酰氧基)苯甲酸在稻田中的残留及消解动态 [J]. 农药学报, 2012, 41 (5): 527-532.
- [11] 王伟, 黄显会, 王辉, 等. 高效液相色谱法检测液态奶中的苯酚类和乙酰水杨酸苯胺类抗蠕虫药 [J]. 色谱, 2013, 31 (10): 1028-1032.
- [12] 龚旭昊, 王静文, 董玲玲, 等. 鱼腥草注射液中非法添加水杨酸和氧氟沙星HPLC-PDA检测方法的建立 [J]. 中国兽药杂志, 2016, 50 (2): 37-40.
- [13] 向志雄, 刘海燕, 孙星, 等. UPLC-MS/MS法测定比格犬血浆中阿司匹林、水杨酸和单硝酸异山梨酯的浓度 [J]. 药物分析杂志, 2012, 32 (9): 1638-1643; 1647.
- [14] 文庆, 聂平, 张帆, 等. 气相色谱法同时检测附桂风湿膏中薄荷脑、冰片和水杨酸甲酯的含量 [J]. 中南药学, 2014, 12 (6): 585-588.
- [15] Scotter M J, Dominic P T, Wilson L A, et al. Free Salicylic Acid and Acetyl Salicylic Acid Content of Foods Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry [J]. Food Chemistry, 2007, 105 (1): 273-279.
- [16] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 中华人民共和国农业部, 国家食品药品监督管理总局. GB 2673—2016 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.

(责任编辑:顾林玲)