

◆ 环境与残留 ◆

# 25%多效唑悬浮剂在小麦上的残留动态研究

赵 微, 侯志广, 谢文明\*

(吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118)

**摘要:** 应用气相色谱检测技术研究了 25%多效唑悬浮剂在小麦土壤、小麦植株和籽粒中的残留分析方法和降解规律。采用田间试验方法, 小麦拔节期施用 450 mL/hm<sup>2</sup> 和 900 mL/hm<sup>2</sup> 的多效唑, 样品用丙酮和水提取, 二氯甲烷液液分配, 中性氧化铝层析柱净化。最低检测浓度为 0.02 mg/kg, 添加浓度水平为 0.1 mg/kg、0.5 mg/kg、2.0 mg/kg 时, 在土壤、植株和籽粒中的回收率分别为 92.0%~101.0%、89.0%~101.0%和 85.2%~93.4%, 变异系数分别为 1.95%~3.16%, 2.05%~3.94%, 2.58%~3.67%。结果表明, 多效唑在小麦土壤和植株中的降解规律均符合一级动力学方程  $C=C_0e^{-kt}$ 。多效唑在吉林、黑龙江、山东省三地小麦土壤和植株中的降解半衰期分别为 0.8 d~6.9 d 和 0.3 d~1.8 d, 收获期小麦土壤、植株和籽粒的最终残留量均低于各自的检测极限, 建议 25%多效唑悬浮剂的用量不要超过 450 mL/hm<sup>2</sup>。

**关键词:** 多效唑; 小麦; 残留; 降解

中图分类号: TQ 450.2+63 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2010.04.010

## Residual Dynamics of Paclobutrazol 25% Suspension Concentrate on Wheat

ZHAO Wei, HOU Zhi-guang, XIE Wen-ming\*

(Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

**Abstract:** The degradation rules and residual of paclobutrazol 25% SC in wheat field were studied by using GC. In field trial, the paclobutrazol at the dosage of 450 mL/hm<sup>2</sup> and 900 mL/hm<sup>2</sup> was used on the wheat in its jointing stage. The samples were extracted with a mixture of acetone and water, followed by liquid-liquid partition with dichloromethane, and cleaned up by a column of neutral Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The LOQ was 0.02 mg/kg. At different addition level of 0.1, 0.5, 2.0 mg/kg, the wheat seed were 90.0%-101.0%, 89.0%-101.0% and 85.2%-93.4%, respectively. The CV were 1.95%-3.16%, 2.05%-3.94% and 2.58%-3.67%, respectively. The results indicated that degradation of paclobutrazol in soil and plant samples were accordance with the first-order kinetic equation  $C=C_0e^{-kt}$ . The half-lives of paclobutrazol in soil and in plant were 0.8 d-6.9 d and 0.3 d-1.8 d in Jilin, Heilongjiang and Shandong. The terminal residues in soil, wheat plant and seed were less than the detectable limits. It was suggested that the dosage of 25% paclobutrazol SC was 450 mL/hm<sup>2</sup> at most.

**Key words:** paclobutrazol; wheat; residue; degradation

多效唑 (PP333) 属于含氮杂环化合物中的三唑类化合物, 英文通用名 paclobutrazol, 化学名为 (2RS,3RS)-1-(4-氯苯基)-4,4-二甲基-2-(1H-2,4-三唑-1-基)戊-3-醇。多效唑能调节植物生长, 是一种药效很长的生长延缓剂和杀菌剂<sup>[1]</sup>, 可用于盆栽观赏植物、果树、油菜、水稻、小麦、棉花、大豆等作物, 能够延缓植物生长, 促进侧芽分化, 增加叶绿素含量、光合强度和有机物质的积累, 使作物茎缩

短和茎节间变壮, 提高植物抗倒伏能力和抗逆性, 还可防治锈病、白粉病, 从而提高作物的产量<sup>[2-6]</sup>。多效唑的毒性相对较低, 原粉急性经口毒性 LD<sub>50</sub>: 雄性小白鼠为 2 000 mg·kg<sup>-1</sup>, 雌性小白鼠为 1 300 mg·kg<sup>-1</sup>。急性经皮毒性 LD<sub>50</sub>: 小白鼠为 1 000 mg·kg<sup>-1</sup>。多效唑的粉剂对兔皮肤和眼睛有轻微至中等的刺激作用, 可接受日摄入量 (ADI) 为 0.1 mg·kg<sup>-1</sup> 体重<sup>[7]</sup>。多效唑的残留限量中国规定为 0.5

收稿日期: 2010-03-31; 修回日期: 2010-04-27

作者简介: 赵微 (1984—), 女, 满族, 吉林人, 在读硕士。研究方向: 农药残留研究。Tel: 13844061632; E-mail: zhaowei06050229@163.com

通讯作者: 谢文明, 男, 吉林农业大学副教授, 专业: 农药学。Tel: 13915656308

$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 日本为  $0.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , FAO/WHO 推荐粮食作物中最大残留水平 MRL 值为  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 并在进出口贸易中加强检验<sup>[8-9]</sup>。

本文根据田间试验与残留降解分析结果建立多效唑在小麦上的残留分析方法, 并研究其消解动态及最终残留, 为制定多效唑在小麦上的安全使用提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 试验对象

小麦植株、麦粒、土壤。

#### 1.1.2 仪器

气相色谱仪 (Agilent 6890 型、ECD 检测器), 高效组织捣碎机, 恒温水浴振荡器, 谷物粉碎机, 超声波发生器, 层析柱、分液漏斗等各种玻璃器皿。

#### 1.1.3 试剂

丙酮、二氯甲烷、甲醇、无水硫酸钠、活性炭、中性氧化铝均为分析纯; 多效唑标品: 纯度 99.0% (农业部农药检定所提供)。

### 1.2 试验步骤

#### 1.2.1 样品提取

土样: 取风干土 40 g, 置于具塞三角瓶中, 分别加入丙酮: 水 100 mL ( $V/V=3:2$ ), 振荡提取 1 h, 置布氏漏斗中减压抽滤, 10 mL 丙酮冲洗锥形瓶及滤渣。

植株: 称取已剪碎的小麦植株样品 20 g, 放入组织捣碎机中, 加入 100 mL 丙酮: 水 ( $V/V=3:2$ ) 混合提取液, 组织捣碎约 3 min, 置布氏漏斗中减压抽滤, 用 10 mL 上述提取液多次冲洗捣碎机, 并合并提取液。

籽粒: 取磨碎的小麦籽粒样品 20 g, 置于具塞三角瓶中, 加 80 mL 丙酮: 水 ( $V/V=7:1$ ) 混合提取液振荡 1 h, 置布氏漏斗中减压抽滤, 用 10 mL 丙酮冲洗锥形瓶及滤渣。

#### 1.2.2 净化

土样: 滤液移入 500 mL 分液漏斗中, 加入饱和氯化钠水溶液 10 mL, 用二氯甲烷萃取 2 次 (40 mL+40 mL), 萃取液过无水硫酸钠脱水, 置于旋转蒸发器  $35^\circ\text{C}$  下减压浓缩至干。用正己烷定容至 4 mL, 气相色谱待测。

植株和籽粒: 滤液转移至 500 mL 分液漏斗中, 再加入 20 mL 饱和氯化钠水溶液, 用二氯甲烷萃取

2 次 (40 mL+40 mL), 萃取液过无水硫酸钠脱水, 置于旋转蒸发器  $35^\circ\text{C}$  下减压浓缩至干。加 2 mL 正己烷摇匀, 待柱净化。

依次在层析柱 (15 mm×300 mm) 中装入高度为 2 cm 的无水硫酸钠、5 g 中性氧化铝+0.3 g 活性炭 (混匀)、2 cm 的无水硫酸钠。用二氯甲烷和甲醇 30 mL ( $V/V=5:1$ ) 混合液预淋洗层析柱, 待液面接近上层无水硫酸钠底部时, 加入植株 (籽粒) 样品的正己烷溶解液, 用二氯甲烷和甲醇 80 mL ( $V/V=5:1$ ) 的混合溶液淋洗层析柱, 弃去前 30 mL, 其余淋洗液全部收集, 在旋转蒸发器上 ( $35^\circ\text{C}$ ) 减压浓缩至干, 用正己烷定容至 2 mL, 进行气相色谱分析。

### 1.3 气相色谱测定条件

HP 6890 气相色谱仪配  $\mu$ -ECD 检测器; 色谱柱: HP-5, 30.0 m×320  $\mu\text{m}$ ×0.25  $\mu\text{m}$  石英毛细管柱; 进样口温度:  $280^\circ\text{C}$ ; 检测器温度:  $280^\circ\text{C}$ ; 相对保留时间: 25.20 min 左右; 载气:  $\text{N}_2$ ; 载气流速: 1.0 mL/min; 尾吹气流量: 50.0 mL/min; 进样量: 1  $\mu\text{L}$ 。柱温采用程序升温如下:

$100^\circ\text{C}$  (1 min)  $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$   $180^\circ\text{C}$  (10 min)  $\xrightarrow{25^\circ\text{C}/\text{min}}$   $240^\circ\text{C}$  (5 min)

色谱图见图 1~图 10。

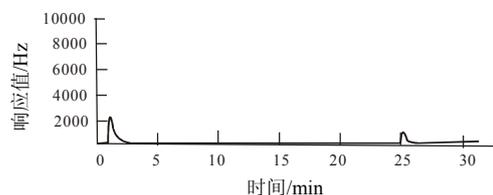


图 1 多效唑标准品色谱图

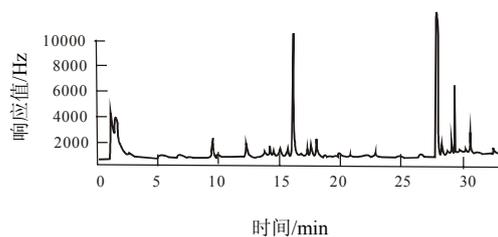


图 2 土壤空白色谱图

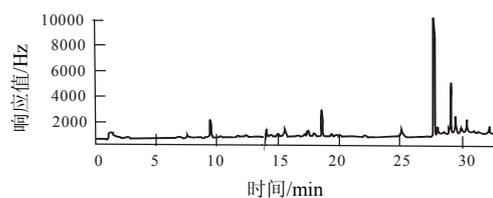


图 3 土壤添加色谱图

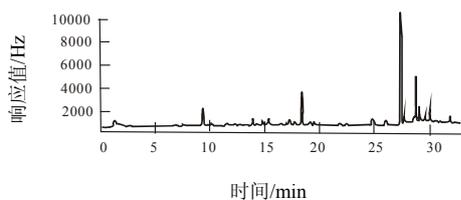


图4 土壤样品色谱图

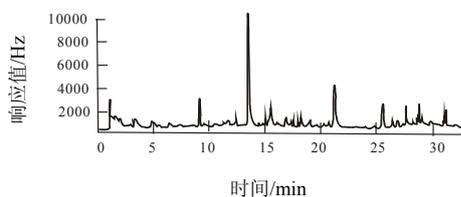


图5 植株空白色谱图

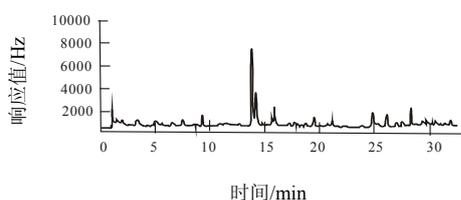


图6 植株添加色谱图

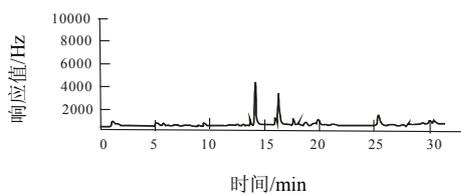


图7 植株样品色谱图

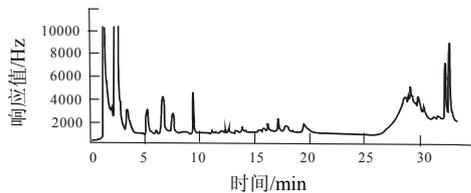


图8 小麦籽粒空白色谱图

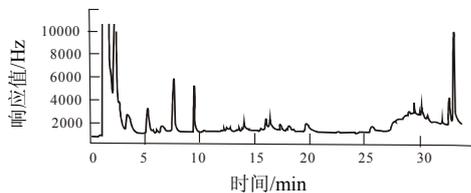


图9 小麦籽粒添加色谱图

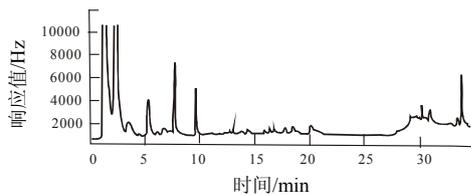


图10 小麦籽粒样品色谱图

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准曲线和线性范围

准确称取多效唑标准品 0.0100 g, 用丙酮定容至 100 mL, 配制成 100  $\mu\text{g/mL}$  的标准母液, 再用此标准母液稀释成 0.05、0.1、0.5、1.0、5.0  $\mu\text{g/mL}$  系列标准溶液, 进样量 1  $\mu\text{L}$ , 按照上述色谱条件测定, 得到色谱图, 以进样量为横坐标, 峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线, 其直线回归方程为  $y=2925.7x-91.03$ , 相关系数为  $r=0.9998$ 。

### 2.2 准确度和精密度

取空白土壤 40 g, 植株 20 g, 籽粒 20 g, 分别添加多效唑 0.1、0.5、2.0 mg/kg 3 个水平, 重复 5 次, 按照上述前处理方法和仪器条件测定方法回收率, 结果见表 1。土壤样品平均回收率为 92.8%~98.6%, 变异系数为 1.95%~3.16%; 小麦植株样品平均回收率为 91.2%~98.5%, 变异系数为 2.05%~3.94%; 小麦籽粒样品平均回收率为 88.9%~89.0%, 变异系数为 2.58%~3.67%。

表1 添加回收率试验结果

样品	添加水平/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	平均回收率/%	CV/%
土壤	2.0	96.4	3.16
	0.5	98.6	2.83
	0.1	92.8	1.95
植株	2.0	98.5	2.05
	0.5	96.5	3.94
	0.1	91.2	2.94
籽粒	2.0	89.0	3.05
	0.5	88.9	2.58
	0.1	89.0	3.67

### 2.3 最小检出量和最低检测浓度

在所设定的仪器条件下, 多效唑最小进样量峰高为噪声 3 倍时, 最小检出量为  $2.0\times 10^{-11}$  g。

土壤样品取 40 g, 小麦植株、籽粒样品各 20 g, 土壤样品定容 4 mL, 其余定容至 2 mL, 进样 1  $\mu\text{L}$ , 计算土壤、小麦植株、籽粒最低检测浓度均为 0.002 mg/kg。实际添加测得最低检测浓度均为 0.02 mg/kg。

### 2.4 测定

残留量计算公式:

$$R = \frac{Q \times V_{\text{终}}}{V_{\text{样}} \times W}$$

式中:  $Q$ —从标准样曲线上查得的相应农药量 (ng);  $V_{\text{终}}$ —样品溶液最终定容体积 (mL);  $V_{\text{样}}$ —进样体积 ( $\mu\text{L}$ );  $W$ —称样量 (g)。

### 2.4.1 多效唑在土壤中的消解动态结果

按 25%多效唑悬浮剂 900 mL/hm<sup>2</sup> 加水 600 kg, 在小麦拔节期喷雾施药 1 次, 于施药后不同时间采样进行测定, 结果见图 11。2008 年多效唑在土壤中的消解曲线方程为  $C=0.5340 e^{-0.0770t}$ , 相关系数  $r=0.9733$ , 半衰期  $t_{1/2}=6.9$  d (吉林);  $C=0.3007 e^{-0.0595t}$ , 相关系数  $r=0.9669$ , 半衰期  $t_{1/2}=3.8$  d (黑龙江);  $C=0.7742 e^{-0.0916t}$ , 相关系数  $r=0.9541$ , 半衰期  $t_{1/2}=0.9$  d (山东)。2009 年多效唑在土壤中的消解曲线方程为  $C=0.4245 e^{-0.0673t}$ , 相关系数  $r=0.9542$ , 半衰期  $t_{1/2}=3.7$  d (吉林);  $C=0.4677 e^{-0.0880t}$ , 相关系数  $r=0.9936$ , 半衰期  $t_{1/2}=6.9$  d (黑龙江);  $C=0.8010 e^{-0.0853t}$ , 相关系数  $r=0.9573$ , 半衰期  $t_{1/2}=0.8$  d (山东)。

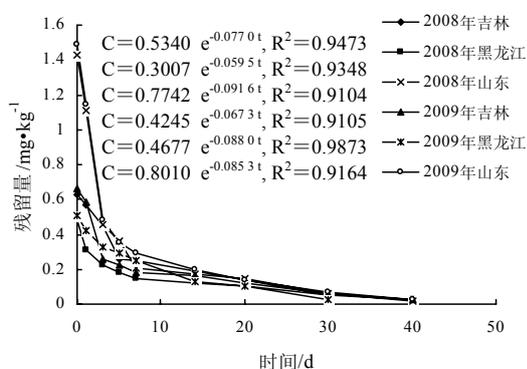


图 11 多效唑在土壤中的消解动态曲线

### 2.4.2 多效唑在小麦植株中的消解动态结果

按 25%多效唑悬浮剂 900 mL/hm<sup>2</sup> 加水 600 kg, 在小麦拔节期喷雾施药 1 次, 于施药后不同时间采样, 对小麦鲜植株样品进行测定, 结果见图 12。2008 年多效唑在小麦植株中的消解曲线方程为  $C=1.5324 e^{-0.1987t}$ , 相关系数  $r=0.8863$ , 半衰期  $t_{1/2}=1.8$  d (吉林);  $C=2.4249 e^{-0.2223t}$ , 相关系数  $r=0.9239$ , 半衰期  $t_{1/2}=0.3$  d (黑龙江);  $C=2.9193 e^{-0.2155t}$ , 相关系数  $r=0.9049$ , 半衰期  $t_{1/2}=0.3$  d (山东)。2009 年多效唑在小麦植株中的消解曲线方程为  $C=2.5013 e^{-0.2008t}$ , 相关系数  $r=0.9709$ , 半衰期  $t_{1/2}=0.8$  d (吉林);  $C=2.4630 e^{-0.2107t}$ , 相关系数  $r=0.9216$ , 半衰期  $t_{1/2}=0.6$  d (黑龙江);  $C=3.0082 e^{-0.2238t}$ , 相关系数  $r=0.9190$ , 半衰期  $t_{1/2}=0.5$  d (山东)。

### 2.4.3 多效唑在土壤中、小麦植株、籽粒中的最终残留测定

按 25%多效唑悬浮剂高低剂量 900、450

mL/hm<sup>2</sup> 加水 600 kg, 在小麦拔节期喷雾施药 1 次, 收获期土壤、小麦植株、籽粒中的最终残留量均低于最低检测浓度 0.02 mg/kg。

## 3 结论

本研究建立了一种测定多效唑在小麦、植株和籽粒残留的气相色谱分析方法。多效唑在小麦植株中消解速率快于土壤, 且山东试验点明显快于吉林和黑龙江, 但半衰期均较短, 属于易降解农药 ( $t_{1/2}<30$  d)。最终残留量测定结果表明: 吉林、黑龙江、山东省三地小麦收获期土壤、小麦植株和籽粒中的残留量均低于 0.02 mg/kg。我国已规定多效唑在小麦中 MRL 为 0.5 mg/kg<sup>[10]</sup>, 建议 25%多效唑悬浮剂在小麦田中的使用量不高于 450 mL/hm<sup>2</sup>, 使用次数为 1 次。

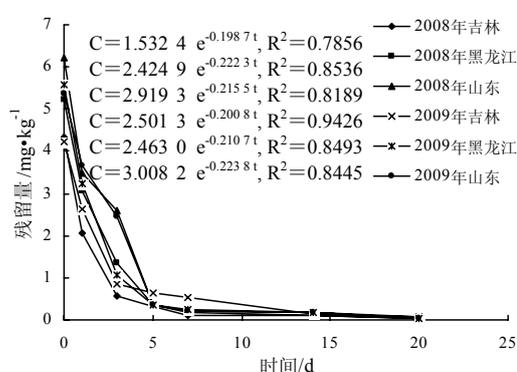


图 12 多效唑在植株中的消解动态曲线

## 参考文献

- [1] 贾洪涛, 党金鼎, 刘风莲. 植物生长延缓剂多效唑的生理作用机理及应用 [J]. 安徽农业科学, 2003, 31, (2): 323 - 324.
- [2] 张一宾. 农药 [M]. 北京: 中国物资出版社, 1997: 483 - 484.
- [3] 刘长令. 世界农药大全 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 365 - 367.
- [4] Malgorzata Berova, Zlatkcal Zlatev. Physiological Response and Yield of Paclobutrazol Treated Tomato Plant [J]. Plant Growth Regulation, 2000, 30: 117 - 123.
- [5] 余佳荣, 杨仁斌, 王海萍. 多效唑在油菜植株、油菜籽和土壤中的残留 [J]. 农药学报, 2008, 10 (1): 113 - 116.
- [6] 王军. 多效唑在植物生物技术上的应用 [J]. 大理科技, 2001, 2: 31 - 34.
- [7] 朱良天. 农药 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 522 - 524.
- [8] 中华人民共和国农业部农药检定所. 农产品农药残留限量标准汇编 [M]. 北京: 中国农药出版社, 2001: 3 - 4.
- [9] 白桦, 邱月明, 郝楠, 等. 气相色谱-质谱法测定粮谷中多效唑残留量 [J]. 检验检疫科学, 2004, 14 (3): 54 - 55.
- [10] GB 2763 - 2005, 食品中农药最大残留限量 [S].