

75%氯吡嘧磺隆水分散粒剂在玉米及土壤中的 消解动态与残留

钟红舰, 刘进玺, 吴绪金, 董小海, 蔡敏

(农业部农产品质量监督检验测试中心(郑州), 郑州 450002)

摘要: [目的] 评价氯吡嘧磺隆在玉米上使用的安全性, 建立其使用规范。[方法] 于2009—2010年在南京和郑州两地进行了75%氯吡嘧磺隆水分散粒剂在玉米和土壤中的消解动态和最终残留试验。样品用丙酮提取, 乙酸乙酯萃取净化后, 用超高效液相色谱-电喷雾串联四极杆质谱检测, 外标法定量。[结果] 消解动态试验结果表明: 在植株和土壤半衰期分别为0.78~0.97、7.00~16.90 d。最终残留试验表明: 75%氯吡嘧磺隆按推荐剂量(45 g a.i./hm²)和推荐剂量的1.5倍(67.5 g a.i./hm²)施药, 玉米苗后3~5叶期施药1次, 玉米收获期采样, 检测的玉米籽粒、玉米植株及土壤中氯吡嘧磺隆的残留量均低于0.1 mg/kg。[结论] 拟推荐我国氯吡嘧磺隆在玉米和玉米秸秆上的最大残留限量为0.1 mg/kg。

关键词: 氯吡嘧磺隆; 玉米; 土壤; 消解动态; 农药残留

中图分类号: TQ450.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-0413(2011)12-0906-03

Residue Decline of Halosulfuron-methyl 75% WG in Corn and Soil

ZHONG Hong-jian, LIU Jin-xi, WU Xu-jin, DONG Xiao-hai, CAI Min

(Zhengzhou Center of Inspection and Testing for Agricultural Products, Ministry of Agriculture, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: [Aims] It was to evaluate the safety and establish the regular use of halosulfuron-methyl in corn field. [Methods] The field trail for halosulfuron-methyl 75% WG were conducted in corn and soil in Nanjing and Zhengzhou between year 2009-2010. Samples were extracted by acetone and purified by ethyl acetate, detected by ultra performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS), and quantified by external standard method. [Results] The results from field experiment of degradation dynamic indicated that the half-lives of halosulfuron-methyl in corn plant and soil were 0.78-0.97, 7.00-16.90 d, respectively. The final residue indicated that when the corn plant was sprayed once in postemergence with halosulfuron-methyl 75% WG at the recommended dosage 45 g a.i./ha and 1.5 times of the recommended dosage (67.5 g a.i./ha), and sample was taken when harvested. The total residue of halosulfuron-methyl in corn seed, plant and soil were less than 0.1 mg/kg. [Conclusions] The recommended MRL for halosulfuron-methyl in corn and corn plant was 0.1 mg/kg in China.

Key words: halosulfuron-methyl; corn; soil; degradation dynamics; pesticide residue

氯吡嘧磺隆(halosulfuron-methyl), 化学名称为3-氯-5-(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基氨基羰基氨基磺酰基)-1-甲基嘧啶-4-羧酸甲酯, 纯品为白色粉末状固体, 分子式C₁₅H₁₅ClN₆O₇S, 相对分子质量为434.81。氯吡嘧磺隆除草剂是1987年由日产化学工业株式会社研制、孟山都公司开发的一个新型磺酰脲类除草剂。1994年首先在美国获得登记, 主要用于防除阔叶杂草和莎草科杂草, 如苍耳、曼陀罗、豚草、反枝苋、野西瓜苗、马齿苋、龙葵、决明、牵牛、香附子等^[1]。

国外对磺酰脲类除草剂的多个品种规定了最大残留限量, 目前国内尚未制定玉米中氯吡嘧磺隆残留限量标准。本文结合在河南和江苏两地进行的田间残留试验, 利用液相色谱串联质谱法研究了氯吡嘧磺隆在玉米中的残留及消解动态, 为更加安全合理地使用该药、保护环境和人类的健康提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 主要仪器及药剂

仪器设备: 超高效液相色谱-质谱/质谱联用仪: Waters Xevo TQ, 美国Waters公司; 旋转蒸发器: 圣叶RE-52AA, 上海亚荣生化仪器厂; 超声波清洗仪: 舒美KQ-100D, 昆山市超声仪器有限公司; 恒温水浴振荡器: 国旺WHY-2A, 金坛市国旺实验仪器厂; 酸度计: 雷磁PH S-3C, 上海天美科学仪器有限公司。

75%氯吡嘧磺隆水分散粒剂: 江苏瑞禾化学有限公司; 氯吡嘧磺隆标样: 97.0%, Dr.Ehrenstorfer GmbH。

1.2 试验方法

1.2.1 田间试验

参照《农药残留试验准则》(NY/T 788—2004)^[2], 分别

收稿日期: 2011-08-09, 修返日期: 2011-09-19

作者简介: 钟红舰(1971—), 男, 广东人, 副研究员, 硕士研究生, 主要从事农(兽)药残留分析和相关代谢研究。Tel: 0371-69069317, E-mail: 80456811@163.com。

通讯作者: 刘进玺(1981—), 女, 河南许昌人, 助理研究员, 硕士研究生, 主要研究方向: 分析方法与检测技术。E-mail: liujinxi1020@163.com。

在郑州和南京进行了75%氯吡嘧磺隆水分散粒剂在玉米上残留消解动态试验。试验设空白对照区和消解动态试验区。

1.2.2 消解动态试验

采用1次施药多次采样的方法,氯吡嘧磺隆在玉米上的消解动态试验设1个处理,3个重复,每个重复面积为30 m²,在玉米植株生长高度≥30 cm以后,以推荐剂量的2倍(90 g a.i./hm²)施药1次。分别于施药后0、1、2、3、5、7、10、15、21、28、45 d随机采集地表以上生长正常具代表性的玉米植株6~12株(不少于2 kg)。于施药前及施药后21 d分别在对照小区内采集植株对照样品^[3]。

另选取地势平整的空白地10 m²,按1000 g a.i./hm²剂量施药1次,用手持式小喷雾器均匀喷雾地面3~4遍。用土钻分别于施药后0、1、2、3、5、7、10、15、21、28、45 d随机采集0~10 cm土壤样品,每个重复不少于20个点位,质量不少于1 kg。于施药前及施药后21 d分别在对照小区内采集土壤对照样品^[3]。

1.2.3 最终残留试验

设2个处理,3个重复,每个重复面积为30 m²。在玉米苗后3~5叶期,以推荐剂量(45 g a.i./hm²)和推荐剂量的1.5倍(67.5 g a.i./hm²)分别施药。玉米收获期分别随机采取具有代表性的玉米穗6~12株(不少于2 kg)、玉米植株6~8株(不少于2 kg)及0~15 cm土壤样品2 kg。采集玉米穗、玉米植株和土壤对照样品。

1.3 分析方法

1.3.1 样品提取及净化

准确称取10 g(精确至0.01 g)试样于250 mL具塞锥形瓶中,加入20 mL水,浸泡2 h,加50 mL丙酮,振荡器中振荡提取2 h,过滤至250 mL鸡心瓶中,然后将滤纸与残渣一同放入锥形瓶,加入50 mL丙酮重复提取2次,最后用少量丙酮洗涤锥形瓶,合并所有提取液,在50 ℃下减压浓缩至约30 mL,加入50 mL 10%氯化钠溶液,用1 mol/L盐酸调pH值3~4,将溶液转移至250 mL分液漏斗中,加入乙酸乙酯100 mL,振荡,静置,弃去水层^[4-11]。然后按以下操作。

植株:乙酸乙酯层中加入50 mL正己烷及50 mL 2%磷酸氢二钠溶液,振荡,静置,弃去乙酸乙酯层。水层用1 mol/L盐酸调整pH值3~4后,将溶液转移至250 mL分液漏斗中,加入乙酸乙酯100 mL,振荡,静置,弃去水层。乙酸乙酯层加入适量无水硫酸钠脱水后,旋干,残留物用乙腈溶解并定容至2 mL,待测^[4-11]。

土壤:乙酸乙酯层加入适量无水硫酸钠脱水后,旋干,残留物用乙腈溶解并定容至2 mL,待测^[4-11]。

1.3.2 仪器条件

液相色谱条件:色谱柱BEH C₁₈柱(2.1 mm×50 mm,

1.7 μm);流动相:乙腈与0.02%(体积分数)甲酸水溶液(体积比25:75);流速:0.3 mL/min;柱温:40 ℃;进样体积:1 μL。

质谱条件:电喷雾正离子电离(ESI⁺);检测方式:多反应监测(MRM);毛细管电压:3.5 kV;分辨率:0.7;定量离子对435.2→182.2;定性离子对435.2→139.0,435.2→402.9;锥孔电压:25 V;碰撞能量为:16 eV。

2 结果与分析

2.1 方法的灵敏度及线性范围

在仪器条件下,最小检出量为0.01 ng。土壤和植株的最低检测质量分数均为0.002 mg/kg。在10~1000 μg/L范围内得到质量浓度与峰面积的线性回归方程 $y=66\,535x+747.06$,相关系数 $r^2=0.9999$ 。表明氯吡嘧磺隆质量浓度(x)与色谱峰面积(y)呈良好的线性关系。

2.2 添加回收率与相对标准偏差

在玉米植株、土壤的对照样本中分别添加了0.05、0.1、0.2 mg/kg三个不同质量分数的氯吡嘧磺隆标准溶液,摇匀,放置2 h后依样品提取,净化方法进行处理,测得玉米植株空白添加平均回收率为85.16%~88.13%,相对标准偏差为1.92%~2.09%;籽粒空白添加平均回收率为76.42%~77.94%,相对标准偏差为1.10%~2.52%;土壤空白添加平均回收率为87.65%~91.37%,相对标准偏差为1.16%~2.61%;符合残留分析要求。

2.3 氯吡嘧磺隆在玉米植株和土壤中的消解动态结果

氯吡嘧磺隆在玉米植株和土壤中的残留量随时间延长而逐渐降低,施药后间隔的时间与植株和土壤中的残留量成指数关系,消解动态曲线符合一级动力学方程 $C_t=C_0e^{-kt}$ 。氯吡嘧磺隆在玉米植株和土壤中消解一级动力学方程见表1。

表1 氯吡嘧磺隆在玉米中残留消解动态试验结果

试验地点	时间/年	植株			土壤		
		回归方程($C_t=$)	r^2	$t_{1/2}/d$	回归方程($C_t=$)	r^2	$t_{1/2}/d$
郑州	2009	$1.859e^{-0.749t}$	0.972	0.93	$0.947e^{-0.041t}$	0.897	16.90
	2010	$1.448e^{-0.714t}$	0.963	0.97	$1.918e^{-0.085t}$	0.902	8.15
南京	2009	$1.530e^{-0.724t}$	0.973	0.96	$0.879e^{-0.075t}$	0.856	9.24
	2010	$0.553e^{-0.883t}$	0.87	0.78	$1.037e^{-0.099t}$	0.881	7.00

从表1可看出氯吡嘧磺隆在玉米植株中的残留消解半衰期:郑州0.93~0.97 d,南京0.78~0.96 d。氯吡嘧磺隆在土壤中的残留消解半衰期:郑州8.15~16.90 d,南京7.00~9.24 d。

2.4 氯吡嘧磺隆在玉米植株、籽粒和土壤中的最终残留

玉米收获期,所测玉米粒、玉米植株和土壤中氯吡嘧磺隆的残留量为郑州≤0.1 mg/kg,南京≤0.1 mg/kg。由此可见:2009—2010年郑州、南京两地的玉米穗、玉米植株和

土壤中氯吡嘧磺隆残留量全部低于0.1 mg/kg。氯吡嘧磺隆在玉米植株、籽粒和土壤中的最终残留结果见表2。玉米和土壤对照样品中的氯吡嘧磺隆均未检出。

表2 氯吡嘧磺隆在玉米中最终残留试验结果

试验年份	试验地点	施药剂量/ (g a.i.·hm ⁻²)	施药次数	平均残留量/(mg·kg ⁻¹)		
				籽粒	植株	土壤
2009	郑州	45	1	未检出	未检出	3.16 × 10 ⁻³
		67.5	1	未检出	未检出	4.02 × 10 ⁻³
	南京	45	1	未检出	未检出	未检出
		67.5	1	未检出	未检出	未检出
2010	郑州	45	1	未检出	未检出	未检出
		67.5	1	未检出	未检出	未检出
	南京	45	1	未检出	未检出	未检出
		67.5	1	未检出	未检出	未检出

3 讨论

氯吡嘧磺隆在玉米植株上的残留消解半衰期:郑州0.93~0.97 d,南京0.78~0.96 d。氯吡嘧磺隆在试验地土壤中残留消解半衰期:郑州8.15~16.90 d,南京7.00~9.24 d。结果显示:说明该药为易降解性农药,且在玉米植株中消解速率比在土壤中的消解速率快。

玉米籽粒和植株中氯吡嘧磺隆的残留量均为未检出,部分土壤中有微量检出,分析原因可能有以下几点:1)磺酰脲类除草剂在环境中降解较快,残留期短;2)氯吡嘧磺隆施药时玉米粒没有形成,残留量较低;3)氯吡嘧磺隆施药时,玉米植株已经部分覆盖地面,土壤着药量较少,残留量相应较低。

目前,美国规定氯吡嘧磺隆在田间玉米草料、甜玉米草料中的最大残留限量均为0.2 mg/kg;田间玉米干草及秈草、玉米干草及秈草、甜玉米草料或秈草中的最大残留限量均为0.8 mg/kg、甜玉米粒和去壳玉米棒、玉米谷物中的最大残留限量均为0.05 mg/kg;澳大利亚、日本、新西兰规定

氯吡嘧磺隆在玉米(玉蜀黍)中的最大残留限量分别为0.05、0.1、0.01 mg/kg,我国尚未规定氯吡嘧磺隆在玉米中的最大残留限量。2009—2010年在郑州市和南京市的残留试验结果:75%氯吡嘧磺隆水分散剂,用药量45~67.5 g a.i./hm²,玉米苗后3~5叶期施药1次,收获期采样,检测的玉米粒、玉米植株及土壤中氯吡嘧磺隆的残留量均低于0.1 mg/kg。故拟推荐我国氯吡嘧磺隆在玉米和玉米秸秆上的最大残留限量为0.1 mg/kg。

参考文献:

- [1] 杨君娜. 美国公布除草剂氯吡嘧磺隆在多种食品中的限量[J]. 农产品加工业, 2011(1): 36-37.
- [2] 中华人民共和国农业部. NY/T 788—2004. 农药残留试验准则[S]. 北京: 中国农业出版社, 2004.
- [3] 陈锡岭, 李广领, 孔凡彬, 等. 磺酰脲类除草剂对玉米的安全性及在土壤中降解动态研究[J]. 河南农业科学, 2005(5): 42-45.
- [4] 周平勇, 占春瑞, 李海燕, 等. 高效液相色谱-质谱联用法测定茶叶30种磺酰脲类除草剂的残留量[J]. 理化检验-化学分册, 2010, 46: 292-299.
- [5] 祁彦, 张新忠, 占春瑞, 等. 高效液相色谱法测定大豆中磺酰脲类除草剂的残留[J]. 农药, 2005, 44(2): 76-78.
- [6] 金雁, 姚家彪, 赵颖, 等. 高效液相色谱法测定蔬菜中磺酰脲类除草剂多残留量的研究[J]. 检验检疫科学, 2008(6): 7-10.
- [7] 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种磺酰脲类除草剂的残留[J]. 色谱, 2006, 24(2): 152-156.
- [8] 吴艳娇, 付旭维, 杨红. 磺酰脲类除草剂在水、土壤及小麦中分析的前处理方法研究[J]. 分析科学学报, 2010, 26(5): 517-520.
- [9] 俞幼芬, 高巍, 耿宁, 等. 液相色谱法同时测定13种磺酰脲类除草剂[J]. 农药, 2009, 48(11): 811-813.
- [10] 胡开峰, 孙涛, 刘圣红, 等. 土壤中13种磺酰脲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, 29(11): 1216-1220.
- [11] 丁菲, 李范珠, 储晓刚, 等. 玉米中9种磺酰脲类除草剂的超高效液相色谱-串联质谱法同时测定[J]. 分析测试学报, 2011, 30(1): 53-57.

责任编辑: 李新

(上接第898页)

3 结论

实验结果表明:本方法同时测定20.8%氟胺·烯禾啉乳油中的2种有效成分具有分离效果好、准确度和精密度高、分析时间短、操作简便等特点,符合定量分析要求,是一种高效、快速、准确的分析方法。

参考文献:

- [1] 高晓辉, 咎艳坤, 苗革新, 等. GB 22169—2008. 氟磺胺草醚水剂[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [2] 李兰春, 张强, 胡敏, 等. 高效液相色谱法定量分析烯禾啉[J]. 化工中间体, 2009(5): 54-56.

责任编辑: 李新

2012—2016年专利过期农药品种揭晓

Agrow在最新出版的报告《Agrow最新非专利农药(2012年版)》中揭晓了未来5年内(2012—2016年)专利到期的农药原药。包括11个除草剂, 14个杀菌剂, 15个杀虫剂。

具体有除草剂: 双环磺草酮、二甲吩草胺、四唑草酮、甲酰氨基嘧磺隆、甲基磺隆钠盐、异恶唑草酮、甲基二磺隆、环氧嘧磺隆、噁嗪草酮、嘧啶肟草醚、三氟啶磺隆; 杀菌剂: 苯噻菌胺、啶酰菌胺、cyflufenamid、醚菌胺、噻唑菌胺、氟唑菌酯、肟醚菌胺、吡唑菌胺、丙氧喹啉、丙硫菌唑、吡唑醚菌酯、硅噻菌胺、硅氟唑、苯酰菌胺; 杀虫剂: 联苯肼酯、双三氟虫脲、环虫酰肼、氟啶脲、吡虫啉、乙螨唑、氟啶虫酰胺、茚虫威、氟氯虫脲、甲氧虫酰胺、三氟甲吡啶、螺螨酯、spiromesifen、螺虫乙酯、噻虫嗪。(ZP)