

· 研究简报 ·

异丙草胺在玉米和土壤中的残留及消解动态

李洪琴, 胡德禹*, 张钰萍, 宋宝安

(贵州大学 精细化工研究开发中心/绿色农药与农业生物工程国家重点实验室培育基地/教育部重点实验室, 贵阳 550025)

摘要: 采用气相色谱-微池电子俘获检测器(GC- μ ECD)测定了900 g/L异丙草胺乳油在土壤、玉米植株和玉米籽粒中的消解动态和最终残留。土壤、玉米植株和籽粒样品用石油醚-丙酮(1:1, 体积比)提取, 经液液萃取, 弗罗里硅土柱净化, GC- μ ECD检测, 外标法定量。结果表明: 异丙草胺在各供试样品中的添加水平为0.011~1.1 mg/kg时, 回收率在78.8%~96.4%之间, 相对标准偏差(RSD)为0.54%~10.5%; 在土壤、玉米植株和籽粒中的定量限(LOQ)均为0.011 mg/kg。异丙草胺在土壤和玉米植株中的半衰期, 2009年分别为4.7~5.3 d和4.1~4.5 d, 2010年分别为5.4~5.5 d和4.9~5.4 d。按推荐高剂量(有效成分)2400 g/hm²及其1.5倍剂量(3600 g/hm²)施药, 于玉米苗后茎叶初期施药1次, 在玉米乳熟期和成熟期时, 玉米籽粒中异丙草胺的最终残留量均低于定量限。玉米收获时(距施药45 d), 土壤和玉米中的异丙草胺残留量均低于参考的MRL值(0.1 mg/kg), 说明按规定在玉米田使用900 g/L的异丙草胺乳油是安全的。

关键词: 异丙草胺; 玉米; 土壤; 残留; 消解

DOI: 10.3969/j.issn.1008-7303.2011.04.18

中图分类号: O657.71; S481.8

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2011)04-0431-04

Residue decline dynamics of propisochlor in corn and soil

LI Hong-qin, HU De-yu*, ZHANG Yu-pin, SONG Bao-an

(Research and Development Center for Fine Chemicals, State Key Laboratory Breeding Base of Green Pesticide and Agricultural Bioengineering, Key Laboratory of Green Pesticide and Agricultural Bioengineering, Ministry of Education, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: The residue decline dynamics and final residues of propisochlor in soil, corn plant, corn samples were determined by gas chromatography equipped with μ -electron capture detector (GC- μ ECD). Samples were extracted with petroleum/ether-acetone (1:1, V/V), and then cleaned up by liquid-liquid extraction and Florisil column, followed by detection with GC- μ ECD. With fortified concentration of 0.011 to 1.1 mg/kg, the recoveries ranged from 78.8% to 96.4% for corn and relative standard deviations of 0.54% to 10.5%. The limit of quantification was 0.011 mg/kg for soil, corn plant and corn. The half-lives of propisochlor in soil and corn plant were 4.7-5.3 days and 4.1-4.5 days for year 2009, 5.4-5.5 day and 4.9-5.4 days for year 2010, respectively. When sprayed once at maize stem leaf with application rate of 2400 g (a. i.) /ha and 3600 g (a. i.) /ha at the milk stage and maturity of corn, the final residues of propisochlor in corn were lower than LOQ. At harvest time (45 days after the treatment), propisochlor residues in soil and corn were lower than the reference MRL, indicating that use pattern of 900 g/L propisochlor EC on maize is acceptable.

Key words: propisochlor; corn; soil; residue; decline

收稿日期: 2010-11-14; 修回日期: 2011-02-27.

作者简介: 李洪琴(1986-), 女, 四川宜宾人, 硕士研究生; * 通讯作者(Author for correspondence): 胡德禹(1965-), 女, 贵州遵义市人, 研究员, 硕士生导师, 主要从事农药残留分析研究, 电话: 0851-8292170, E-mail: fcc.dyhu@gzu.edu.cn

基金项目: 农业部农药残留登记试验项目(2009H342).

异丙草胺(propisochlor)属氯代乙酰胺类除草剂,具有高效、广谱、安全性高、对后茬作物无影响等特点,在pH 5~7、常温下可稳定存放2年,大鼠急性经口LD₅₀值为2 953 mg/kg,属于低毒类除草剂^[1]。目前已有一些有关其在环境中的残留检测方法和吸附情况的报道^[2-4]。Konda等^[5]采用气相色谱-氮磷检测器(GC-NPD)法研究了土壤中异丙草胺的消解动态,处理后140 d,其在土壤中的残留量低于最小检出量。王岩等^[6]采用气相色谱-电子俘获检测器(GC- μ ECD)法研究了大豆及土壤中异丙草胺的消解动态,发现其在大豆植株中的消解速率快于土壤中,施药21 d后异丙草胺在大豆中的残留量低于欧盟规定的最大残留限量(MRL)值0.10 mg/kg。王素利等^[7]采用GC- μ ECD法分析了水及土壤中异丙草胺的残留,得到其在水及土壤中的检测限分别为0.2 mg/L和1.8 mg/kg,回收率在85.7%~102.6%之间,相对标准偏差(RSD)为1.3%~6.6%。为进一步评价异丙草胺在玉米田使用后的安全性,笔者于2009、2010年分别在贵州贵阳市和天津市进行田间试验,采用GC- μ ECD法测定了异丙草胺在土壤和玉米植株中的残留及消解动态,探讨了其在玉米上的安全使用间隔期。

1 材料与方 法

1.1 主要仪器和试剂

Agilent 6890N 气相色谱仪(配 μ ECD检测器); SHZ-III型循环水式真空泵; QL-901型涡旋混合器(江苏海门市麒麟医用仪器厂)。

试剂均为分析纯,无水硫酸钠用前经550℃烘2 h; 弗罗里硅土为优级纯,用前经650℃烘4 h,用5%的水失活; 异丙草胺(propisochlor)标准品,纯度为94.0%,用正己烷配制成所需母液,田间试验药剂为900 g/L的异丙草胺乳油(推荐剂量为有效成分1 200~2 400 g/hm²),加水稀释后使用,标准品及乳油均由山东侨昌化学有限公司提供。

1.2 分析方法

1.2.1 前处理方法 分别称取20 g土壤、玉米植株和玉米籽粒样品于250 mL具塞锥形瓶中,加入5 mL质量分数为5%的氯化铵溶液及60 mL石油醚-丙酮(1:1,体积比)的混合提取液,室温下振荡30 min。抽滤,用20 mL上述提取液分2次洗涤滤渣,合并滤液于250 mL分液漏斗中,加入10 mL饱和食盐水及40 mL去离子水,振荡萃取,有机相过无水硫酸钠。水相再用25 mL石油醚-乙酸乙酯

(8:2,体积比)萃取2次,上层液经无水硫酸钠脱水。合并有机相,于旋转蒸发仪上浓缩至近干,待净化。

湿法装柱,依次在层析柱中装入脱脂棉、1 cm高无水硫酸钠、5.25 g弗罗里硅土与活性炭的混合物(5:0.25,质量比)和1 cm高无水硫酸钠。以石油醚淋洗层析柱,用1 mL石油醚溶解上述提取后的样品,经25 mL石油醚-乙酸乙酯(95:5,体积比)预淋洗,弃去淋洗液,再以50 mL石油醚-乙酸乙酯(8:2,体积比)混合溶液淋洗,收集淋洗液,置旋转蒸发仪上于40℃水浴浓缩至近干,氮气吹干,用2 mL正己烷定容,待测。

1.2.2 色谱检测条件 GC- μ ECD; HP-5毛细管柱,60.0 m×0.32 mm×0.25 μ m; 气化室温度260℃,检测器温度300℃;载气为氮气(99.99%),流速2 mL/min;进样量1 μ L;分流比5:1;程序升温:初始温度为130℃,保持1 min,以20℃/min升至230℃,保持6 min,以10℃/min升至250℃,保持2 min。在此条件下,异丙草胺的相对保留时间为10.26 min。

1.2.3 标准曲线的绘制 采用外标法定量。以正己烷为溶剂,先将预配制的质量浓度为110 mg/L的母液稀释成质量浓度分别为0.011、0.11、1.1、11、22 mg/L的一系列标准工作溶液,在1.2.2节色谱条件下进行测定。以异丙草胺浓度(x)为横坐标,峰面积(y)为纵坐标作图,得到线性回归方程: $y = 83\ 915.3x + 2\ 807.5$, $R^2 = 0.999\ 8$,异丙草胺在0.011~22 mg/L质量浓度范围内线性关系良好。

1.3 田间试验

1.3.1 消解动态试验 分别于2009和2010年在贵州省贵阳市和天津市两地选择未施用过异丙草胺的玉米田,于玉米苗后茎叶初期,将900 g/L异丙草胺乳油加水稀释250倍后定向喷雾施药1次。其中玉米植株施药量(有效成分含量)为3 600 g/hm²(1.5倍推荐高剂量)、土壤施药量为4 800 g/hm²(2倍推荐高剂量)。分别于施药后2 h及1、3、5、7、10、14、21、30、45、60 d采集玉米植株和土壤样品。土壤样品随机取0~15 cm深土样1 kg以上,四分法混匀;植株取整棵,切碎混匀后粉碎。样品直接分析或于-20℃冰箱中贮存待测。

1.3.2 最终残留试验 试验设计同1.3.1节,对玉米植株和土壤分别进行不同剂量的残留试验,其高、低施药剂量分别为有效成分3 600和2 400 g/hm²,于玉米苗后茎叶初期施药1次。于玉米乳熟期和成熟期采集土壤、玉米植株及玉米籽粒(将青玉米和

熟玉米脱粒后混匀), 样品直接分析或于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中贮存待测。

以上田间试验均设置 3 个重复小区, 每小区面

积为 30 m^2 , 小区间设保护行, 同时设空白对照。供试土壤基本性质见表 1。

表 1 供试土壤样品基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of experiment soil

地区 Area	土壤类型 Soil type	沙土含量/% Sand content	粘土含量/% Clay content	pH 值 pH value	有机质质量分数/% Organic material
贵阳 Guiyang	红壤 Red soil	27.6	72.4	5.5	9.60
天津 Tianjin	黄壤 Yellow soil	31.2	68.8	6.9	13.5

2 结果与分析

2.1 方法的定量限

在上述样品前处理方法及 GC- μ ECD 色谱条件下, 当土壤、玉米植株和籽粒中的最小添加水平为 0.011 mg/kg 时可准确定量分析, 由此得到该方法的定量限 (LOQ) 为 0.011 mg/kg 。

2.2 方法的准确度和精密度

土壤、玉米植株及籽粒空白样品中分别添加

1.1 、 0.11 、 0.011 mg/kg 的异丙草胺标准溶液, 测得其在土壤、玉米植株和籽粒中的平均回收率在 $78.8\% \sim 96.4\%$ 之间, RSD 为 $0.54\% \sim 10.5\%$ (表 2)。方法的准确度和精密度较好, 符合农药残留分析要求。异丙草胺标样、土壤、玉米植株及籽粒的空白及添加谱图分别见图 1 ~ 图 5。

2.3 消解动态

异丙草胺在供试两地玉米植株和土壤中的消解动态方程、决定系数及半衰期见表 3。

表 2 异丙草胺在土壤、玉米植株和籽粒中的添加回收率 ($n=5$)

Table 2 Recovery of propisochlor in soil, corn plant and corn ($n=5$)

添加水平 Fortified level/(mg/kg)	回收率 Recovery/%			相对标准偏差 RSD/%		
	土壤 Soil	玉米植株 Corn plant	玉米籽粒 Corn	土壤 Soil	玉米植株 Corn plant	玉米籽粒 Corn
1.1	93.8	93.3	85.8	8.88	4.51	7.12
0.11	96.4	88.9	78.8	4.01	5.04	0.54
0.011	85.6	92.1	85.6	10.5	7.10	8.36

表 3 异丙草胺在玉米植株和土壤中的消解动态方程、决定系数及半衰期

Table 3 The decline dynamics equation, correlation coefficient and half-life of propisochlor in corn plant and soil

年度 Year	地点 Area	样品 Samples	消解动态方程 $C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$	决定系数 R^2	半衰期/d Half-life
2009	贵阳 Guiyang	玉米植株 Corn plant	$C_t = 9.4e^{-0.168 9t}$	0.937 4	4.1
		土壤 Soil	$C_t = 8.1e^{-0.131 9t}$	0.981 7	5.4
	天津 Tianjin	玉米植株 Corn plant	$C_t = 7.7e^{-0.153 3t}$	0.992 8	4.5
		土壤 Soil	$C_t = 7.0e^{-0.147 4t}$	0.973 8	4.7
2010	贵阳 Guiyang	玉米植株 Corn plant	$C_t = 5.6e^{-0.140 7t}$	0.893 4	4.9
		土壤 Soil	$C_t = 6.8e^{-0.127 0t}$	0.939 7	5.5
	天津 Tianjin	玉米植株 Corn plant	$C_t = 7.9e^{-0.128 5 t}$	0.884 9	5.4
		土壤 Soil	$C_t = 9.1e^{-0.129 6t}$	0.973 6	5.3

从表 3 中可看出, 异丙草胺在供试两地玉米植株和土壤中的半衰期均小于 5.5 d , 且在玉米植株中的消解速率快于在土壤中。许志强^[8]报道异丙草胺在玉米植株和土壤中的半衰期分别为 0.6 d 和 $3.6 \sim 6.7\text{ d}$ 。本研究结果与之相比, 异丙草胺在土壤中的半衰期差别不大, 但在玉米植株上的差别较大, 这可能是由于本试验中两地施药后均为连续晴天, 异丙草胺更容易在玉米植株上沉积的缘故。Wang 等^[9]研究发现, 异丙草胺在土壤中的微生物

降解受土壤有机质含量影响较大, 有机质含量高有利于其降解。另外, 土壤中异丙草胺的消解可能还受到土壤类型、pH 值、土壤理化性质及微生物等因素的影响。

2.4 最终残留

900 g/L 的异丙草胺乳油按 $2\text{ }400\text{ g/hm}^2$ (低剂量) 和 $3\text{ }600\text{ g/hm}^2$ (高剂量) 分别于玉米苗后茎叶初期施药 1 次, 至玉米乳熟期和成熟期时, 两年在两地的土壤、玉米植株和籽粒中均未检出异丙草胺。

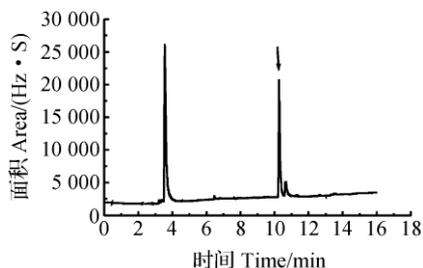


图1 异丙草胺标准品谱图(1.1 mg/L)

Fig. 1 Standard chromatogram of propisochlor(1.1 mg/L)

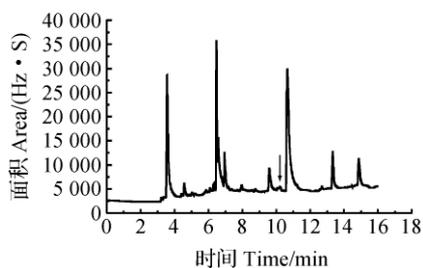


图2 土壤空白谱图

Fig. 2 Chromatogram of control soil

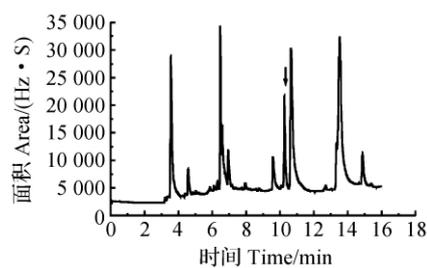


图3 土壤中异丙草胺的添加回收谱图(0.11 mg/kg)

Fig. 3 Chromatogram of fortified propisochlor in soil (0.11 mg/kg)

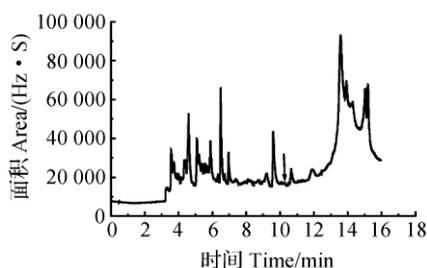


图4 玉米籽粒空白谱图

Fig. 4 Chromatogram of control corn

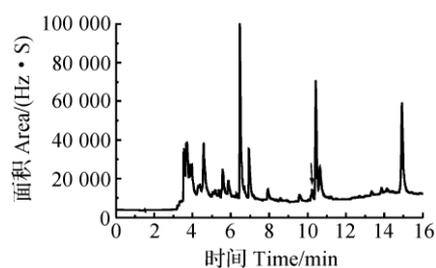


图5 玉米籽粒中异丙草胺的添加回收谱图(0.011 mg/kg)

Fig. 5 Chromatogram of fortified propisochlor in corn(0.011 mg/kg)

3 结论

本研究结果表明,异丙草胺在玉米植株和土壤中的消解动态规律均符合一级反应动力学方程 $C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$ 。两年两地的试验结果表明,异丙草胺在玉米植株中的消解速率较快,平均半衰期为 4.7 d,在土壤中的消解速率较慢,平均半衰期为 5.2 d。异丙草胺在供试两地土壤中的半衰期不同,可能与试验期间两地气候、施药当天天气状况、温度、光照以及土壤有机质含量的差异有关。

目前各国均尚未规定异丙草胺在玉米籽粒中的 MRL 值,欧盟规定异丙草胺在大豆中的 MRL 值为 0.10 mg/kg^[6],暂以此作为其在玉米中的 MRL 参考值,依据本试验结果 900 g/L 的异丙草胺乳油在施药量(有效成分)为 2 400 ~ 4 800 g/hm²时,于玉米苗后茎叶初期施药 1 次,收获时土壤、玉米植株和玉米籽粒中的最终残留量均远远低于 0.10 mg/kg,从膳食摄入和风险分析看,在玉米上按规定使用 900 g/L 的异丙草胺乳油是安全的。

参考文献:

[1] WANG Xian-feng(王险峰),GUAN Cheng-hong(关成宏). 异丙

草胺使用技术[J]. *Agrochemicals*(农药) 2000, 39(6): 39-40.

- [2] LIU Chang-ling(刘长令). *World Pesticide Collection: Herbicides Volumes*(世界农药大全:除草剂卷)[M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2002: 21-32.
- [3] ZHANG Li(张莉), LI Shan-lin(李善林), QU Zhen-guo(曲振国). 72% 的普乐宝乳油在大豆田应用技术及药效评价[J]. *Weeds Sci*(杂草科学), 1999, 16(1): 37-39.
- [4] LENGYEL Z, FOLDENYI R. Adsorption of chloroacetanilide herbicides on hungarian soils[J]. *Progr Colloid Polym Sci* 2001, 17(9): 47-50.
- [5] KONDA L N, PASZTOR Z. Environmental distribution of acetochlor, atrazine, chlorpyrifos, and propisochlor under field conditions[J]. *J Agric Food Chem* 2001, 49(8): 3859-3863.
- [6] WANG Yan(王岩), GAO Jin-feng(高锦枫), ZHANG Hao(张浩) et al. 大豆植株和土壤中异丙草胺残留分析[J]. *Agrochemicals*(农药) 2007, 46(9): 618-619.
- [7] WANG Su-li(王素利), JIN Shu-hui(金淑惠), LIU Feng-mao(刘丰茂). 环境中异丙草胺农药残留分析方法[J]. *Agrochemicals*(农药) 2005, 44(4): 174-175.
- [8] XU Zhi-qiang(许志强). Residue dynamics of propisochlor in soil sweet potato and maize(异丙草胺在土壤、甘薯和玉米中的残留动态研究)[D]. Tai'an(泰安): Shandong Agricultural University(山东农业大学) 2008.
- [9] WANG S L, LIU F M, JIN S H et al. Dissipation of propisochlor and residue analysis in rice, soil and water under field conditions[J]. *Food Control* 2007, 18(6): 731-735.

(责任编辑:唐静)