

秦旭, 徐应明, 孙扬, 等. 乙烯利在棉花田样品中的残留消解动态[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(8): 105-109. Qin Xu, Xu Yingming, Sun Yang, et al. Residue and degradation dynamics of ethephon in cotton field[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 38(8): 105-109.

乙烯利在棉花田样品中的残留消解动态

秦旭, 徐应明*, 孙扬, 赵立杰, 王倩

(农业部环境保护科研监测所, 农业部产地环境质量重点实验室/天津市农业环境与农产品安全重点实验室, 天津 300191)

摘要:应用气相色谱建立了一套乙烯利在棉花田样品中的残留分析方法, 并对乙烯利在天津和安徽棉花田中的消解动态及最终残留情况进行了研究。利用乙烯利在碱性环境下加热分解释放出乙烯的特点, 结合顶空进样的方式通过气相测谱-氢火焰检测器检测乙烯释放量, 进而计算出乙烯利残留量。棉花植株中乙烯利的原始沉积量为 33.71~327.8 mg/kg, 半衰期 2.2~3.6 d; 土壤中乙烯利的原始沉积量 3.455~13.18 mg/kg, 半衰期 3.2~7.5 d。棉花收获期时, 乙烯利在棉籽中的最高残留为 0.057 mg/kg。参照我国规定的乙烯利在棉籽上的最大残留限量为 2 mg/kg 的国家标准, 85%乙烯利可溶性粉剂按推荐剂量和方法使用, 棉籽中乙烯利的残留量在安全范围内。

关键词: 乙烯利; 棉花; 消解动态; 残留; 气相色谱

中图分类号: X830.2 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1003-6504.2015.08.019 文章编号: 1003-6504(2015)08-0105-05

Residue and Degradation Dynamics of Ethephon in Cotton Field

QIN Xu, XU Yingming*, SUN Yang, ZHAO Lijie, WANG Qian

(Key Laboratory of Original Agro-environmental Quality of Ministry of Agriculture / Tianjin Key Laboratory of Agro-environment & Agro-product Safety, Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China)

Abstract: A residue analytical method for the determination of ethephon in cotton field samples was developed using gas chromatography(GC). Degradation and terminal residue of ethephon in Tianjin and Anhui cotton field were studied. Ethephon can be easily decomposed into ethene in alkaline solution by heating, and determined by headspace GC equipped with a flame ionization detector (FID). The original deposit amounts of ethephon in cotton plant ranged from 33.71 to 327.8 mg/kg. The half-lives of ethephon ranged from 2.2 to 3.6 days. The original deposit amount of ethephon in soil ranged from 3.455 to 13.18 mg/kg. The half-lives of ethephon ranged from 3.2 to 7.5 days. The highest residue of ethephon in cotton seeds was 0.057 mg/kg at harvest time. The residues of ethephon were below the maximum residue limit (MRL) set by China (2 mg/kg), which suggested that this pesticide was comparably safe to apply in cotton.

Key words: ethephon; cotton; residue; degradation; gas chromatography

乙烯利(ethephon)别名一试灵、乙烯磷, 化学名称为 2-氯乙基膦酸, 结构式见图 1。乙烯利是一种优质高效的植物生长调节剂, 能在植物的根、茎、叶、花和果实等植物组织中释放出乙烯, 以调节植物的代谢、生长和发育^[1]。它既可以加速水果和蔬菜等作物收获前的成熟, 也可以作为水果收获后的催熟剂, 还可以加速烟草叶的黄色化^[2]。

国内外关于乙烯利在农作物中的残留分析方法已有报道, 如利用高效液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS)测定其在果蔬^[3]和棉花^[4]中的残留, 利用气相

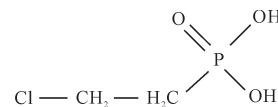


图1 乙烯利的结构式
Fig.1 Structural formula of ethephon

色谱-氢火焰离子化检测器(GC-FID)测定其在玉米^[5]、豆芽^[6]和果蔬^[7]中的残留, 利用气相色谱-火焰光度检测器(GC-FPD)测定其在黄瓜^[8]中的残留, 利用气相色谱-氮磷检测器(GC-NPD)测定其在番茄中的残留^[9], 以及利用离子色谱(IC)测定其在瓜果中的残

《环境科学与技术》编辑部(网址)http://fjks.chinajournal.net.cn(电话)027-87643502(电子信箱)hjkxyjs@vip.126.com

收稿日期 2014-10-07; 修回 2014-12-11

基金项目: 农业部农药残留试验项目(2011H275)

作者简介: 秦旭(1982-)男, 助理研究员, 硕士研究生, 从事农药分析技术与残留污染行为研究(电子信箱)qinxu621@163.com; * 通讯作者, 男, 研究员, 博士, 从事环境污染化学与污染控制技术研究(电子信箱)yymxu1999@126.com。

留^[10]。

目前,乙烯利作为棉花田的落叶催熟剂已得到广泛应用,但关于乙烯利在棉花田中的消解动态及最终残留的情况却未见任何报道,本文采用现在已经得到广泛应用的顶空进样法^[11-12]并结合气相色谱-氢火焰离子化检测器建立了乙烯利在棉花田样品中的分析方法,并对其在棉花植株和土壤样品中的消解动态情况及棉籽和土壤样品中的最终残留情况进行了测定,为该农药在我国的安全合理使用提供依据。

1 材料和方法

1.1 药剂及仪器

乙烯利标准工作液(100 mg/L,天津市东方绿色技术发展公司)和 85%乙烯利可溶性粉剂(江苏安邦

电化有限公司),氢氧化钾和丙酮均为分析纯,自制超纯水。

Agilent 7890A 型气相色谱仪,配氢火焰离子化检测器(GC-FID)[安捷伦科技(中国)有限公司];DF-98-11A 电热恒温水浴锅(天津市泰斯特仪器有限公司);T-25 basic ULTRA-TURRAX 高速植物粉碎机[艾卡(广州)仪器设备有限公司(IKA)中国];Milli-Q Gradient 超纯水系统(密理博中国有限公司);PTT-A500 电子天平(福州华志科学仪器有限公司)。

1.2 田间试验

根据《中华人民共和国农业行业标准-农药残留试验准则》(NY/T 788-2004)的相关要求,2011-2012 年分别在天津市和安徽省进行了 85%乙烯利可溶性粉剂在棉花上的消解动态试验和最终残留试验,见表 1。

表 1 天津和安徽田间试验地点信息
Table 1 Information of Tianjin and Anhui field trial site

试验点位置	土质	pH	有机质含量/%	阳离子交换量/cmol·kg ⁻¹	棉花品种
天津市西青区辛口镇	黏壤土	7.16	1.89	18.01	鲁棉 28
安徽省合肥市夏阁镇	沙壤土	7.60	1.72	17.33	金科棉 98

1.2.1 棉花植株上的消解动态试验

在棉花苗期设 3 个重复小区,小区间设隔离带,每小区面积 30 m²^[13]。取适量 85%乙烯利可溶性粉剂,用 3 L 水将其稀释 467 倍后手动喷施于实验小区中,另设仅喷施清水不施药的空白对照。施药后间隔 2 h、1、3、7、14、21 和 28 d 在每个试验小区以随机多点法采集 2 kg 生长良好且无病害的棉花植株,剪碎、混匀后采用四分法留样 0.5 kg,装入密封袋中,贴好标签,-20 °C 条件下贮存待测^[14]。

1.2.2 土壤中的消解动态试验

选择一块 10 m² 土质和墒情与植株消解动态小区相似的地块且不种植任何植物,做土壤消解动态试验,与棉花植株上消解动态试验同时施药和采样^[13]。用 1 L 水将适量的 85%乙烯利可溶性粉剂稀释 467 倍后均匀喷施于供试土壤表面,另设仅喷施清水不施药的空白对照。用五点法随机采集 0~10 cm 深的土壤 2 kg,将碎石、杂草和植物根茎等杂物去除后充分混匀,采用四分法留样 0.5 kg,装入密封袋中,贴好标签,-20 °C 条件下贮存待测^[14]。

1.2.3 最终残留试验

分别用 3 L 水将适量的 85%乙烯利可溶性粉剂稀释 467 倍(高剂量)和 700 倍(低剂量),在棉花枯霜期之前 20 d 左右施药,均施药 1 次,小区面积为 30 m²,各设 3 次重复,重复小区间设隔离带。另设仅喷施清水不施药的空白对照。在棉花收获期时每小区以随机多点法采集棉籽 2 kg,采集 0~15 cm 深土壤 2 kg。

棉籽样品需脱绒、粉碎并充分混匀,土壤样品去除杂物后充分混匀。所有样品均以四分法留样 0.25 kg 并装入密封袋中,贴好标签,-20 °C 条件下贮存待测^[14]。

1.3 样品的前处理及分析方法

1.3.1 样品前处理方法

土壤、棉花植株和棉籽样品均取 4.0 g 置于 20 mL 顶空反应瓶中,加入超纯水至液面体积达到 6 mL,再加入饱和氢氧化钾溶液 4 mL,立即加盖密封。将顶空瓶剧烈振摇 30 s,并置于 70 °C 下水浴加热,以后每隔 30 min 再振摇 30 s,2 h 后取出顶空瓶冷却至室温,用气密针抽取顶空气体进气相色谱进行检测。

1.3.2 色谱条件

色谱柱:HP Plot/Q 毛细管气相色谱柱(30 m × 0.32 mm, 20 μm);进样口温度:80 °C;检测器温度:250 °C;柱温:50 °C;载气流速:氦气 20 mL/min;氢气流速:30 mL/min;空气流速:300 mL/min;进样量:50 μL。在此条件下,乙烯利的保留时间为 3.4 min。

2 结果与分析

2.1 线性范围

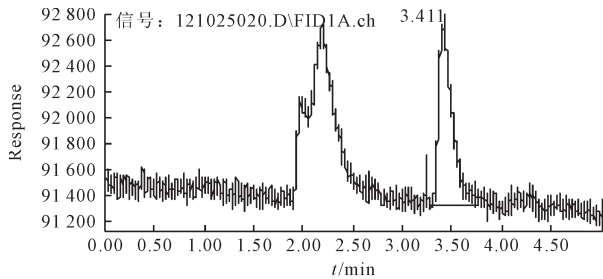
向 20 mL 顶空进样瓶中加入 4 mL 超纯水,然后分别向其中添加乙烯利标准溶液,使其中的乙烯利含量分别为 0.1、0.2、0.5、1、2、5 和 10 μg,加入超纯水使液面体积到达 6 mL,再加入 4 mL 饱和氢氧化钾水溶液,其他操作同样品处理。在上述色谱条件下测定,求出线性回归方程为 $y=277.224x+13.900$,相关系数 $r=$

0.999 7,可见乙烯利在 0.1~10 μg 范围内的质量浓度与峰面积线性关系良好。

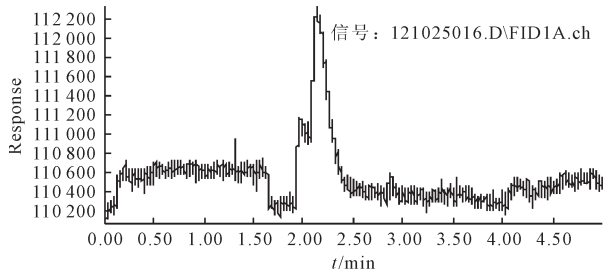
2.2 方法的准确度、精密度和灵敏度

在 1.3.2 节的色谱条件下,将适量的乙烯利标准溶液分别添加到棉花植株、土壤和棉籽的空白样品中,3 档添加浓度分别为 0.025、0.05 和 2.0 mg/kg ,每个添加浓度设 5 次重复,测定乙烯利在样品中的添加

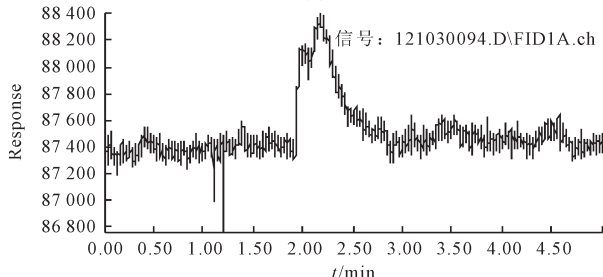
回收率和前处理实验的稳定性。检测结果表明,在这 3 种基质和 5 种平行样本中,乙烯利的平均添加回收率在 91.8%~101.6%之间,相对标准偏差(RSD)在 0.6%~10.0%之间(特征谱图见图 2,见表 2);当乙烯利的峰高为基线噪音的 3 倍时,确定乙烯利的最小检出量(LOD)为 0.5 ng ,在样品中的最低检出浓度(LOQ)均为 0.025 mg/kg 。



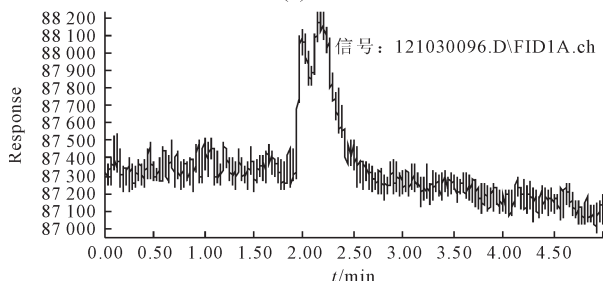
(a) 乙烯利标准品(0.5 μg)



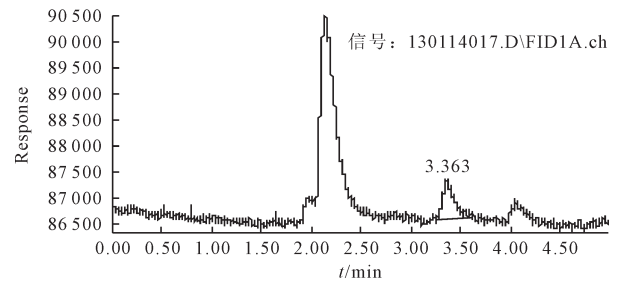
(b) 土壤空白



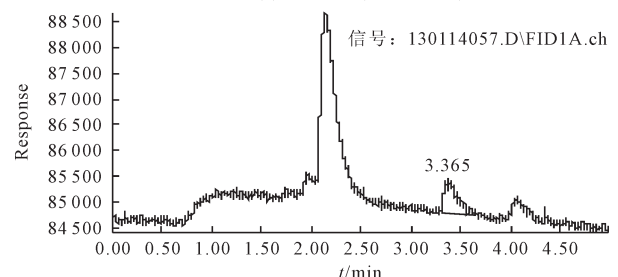
(d) 棉花植株空白



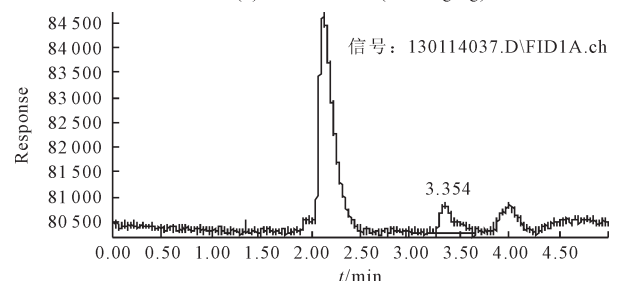
(f) 棉籽空白



(c) 土壤添加(0.05 mg/kg)



(e) 棉花植株添加(0.05 mg/kg)



(g) 棉籽添加(0.05 mg/kg)

图2 乙烯利的气相色谱图
Fig.2 GC chromatogram of ethionon

2.3 乙烯利在棉花植株和土壤上的消解动态

在 2011-2012 年将 85%乙烯利可溶性粉剂施用于天津市和安徽省合肥市的棉花试验田,2 年 2 地的试验结果表明:乙烯利在棉花植株上的原始沉积量为 33.71~327.8 mg/kg ,消解规律符合一级动力学方程。2011 年天津试验田的消解方程为 $C_t=118.29e^{-0.318t}$,相

关系数 $r=0.956 5$,消解半衰期 $t_{1/2}=2.2 \text{ d}$;安徽试验田的消解方程为 $C_t=17.143e^{-0.195t}$,相关系数 $r=0.946 8$,消解半衰期 $t_{1/2}=3.6 \text{ d}$ 。2012 年天津试验田的消解方程为 $C_t=50.792e^{-0.210t}$,相关系数 $r=0.951 1$,消解半衰期 $t_{1/2}=3.3 \text{ d}$;安徽试验田的消解方程为 $C_t=180.61e^{-0.274t}$,相关系数 $r=0.952 0$,消解半衰期 $t_{1/2}=2.5 \text{ d}$ (见表 3)。施药

表 2 棉花植株、棉籽和土壤样品中乙烯利的添加回收实验结果
Table 2 Recoveries and RSDs of ethephon in cotton plant, cotton seeds and soil

样品	添加质量分数/mg·kg ⁻¹	回收率/%					平均回收率/%	RSD/%
		1	2	3	4	5		
土壤	0.025	93.2	92.9	89.6	93.5	89.9	91.8	2.1
	0.05	96.5	97.0	97.8	97.6	96.6	97.1	0.6
	2	78.9	97.8	99.1	87.0	100.0	92.6	10.0
棉花植株	0.025	92.5	92.2	93.8	93.2	91.2	92.6	1.1
	0.05	96.8	96.6	100.2	98.9	99.0	98.3	1.6
	2	94.6	101.4	107.6	103.1	101.4	101.6	4.6
棉籽	0.025	100.4	97.2	97.0	96.6	97.6	97.8	1.6
	0.05	97.2	92.3	87.4	89.2	94.1	92.0	4.2
	2	92.9	98.4	98.1	91.0	86.6	93.4	5.3

表 3 乙烯利在棉花植株中的消解动态
Table 3 Degradation dynamics of ethephon in cotton plant

时间/d	天津市				安徽省			
	2011 年		2012 年		2011 年		2012 年	
	残留量/mg·kg ⁻¹	消解率/%	残留量/mg·kg ⁻¹	消解率/%	残留量/mg·kg ⁻¹	消解率/%	残留量/mg·kg ⁻¹	消解率/%
2 h	207.2	—	97.12	—	33.71	—	327.8	—
1	181.0	12.6	22.24	77.1	24.62	27.0	228.3	30.4
3	67.93	67.2	21.33	78.0	8.031	76.2	89.06	72.8
7	4.759	97.7	8.697	91.1	2.289	93.2	18.90	94.2
14	0.208	99.9	3.084	96.8	0.355	99.0	0.880	99.7
21	0.183	99.9	2.119	97.8	0.281	99.2	0.266	99.9
28	0.042	100.0	0.059	99.9	0.152	99.6	0.331	99.9

后第 7 天乙烯利在棉花植株中的消解率均已超过 90%，施药后第 28 天的消解率均已超过 99%，可见乙烯利在棉花植株中的消解速率较快。2 年 2 地的试验结果显示乙烯利在棉花植株中的原始沉积量有较大差异，这可能与棉花植株的生长状态和种植密度有关，但其消解半衰期却比较接近，可见乙烯利在棉花植株中的消解速率受试验地点、天气和棉花品种等自然因素的影响较小。

将 85% 乙烯利可溶性粉剂施用于天津和安徽试验田的土壤中，2 年 2 地的试验结果表明：乙烯利在土

壤上的原始沉积量为 3.455~13.18 mg/kg，消解规律符合一级动力学方程。2011 年天津试验田的消解方程为 $C_t=3.131 5e^{-0.173t}$ ，相关系数 $r=0.965 6$ ，消解半衰期 $t_{1/2}=3.9 d$ ；合肥试验田的消解方程为 $C_t=1.948 8e^{-0.214t}$ ，相关系数 $r=0.909 3$ ，消解半衰期 $t_{1/2}=3.2 d$ 。2012 年天津试验田的消解方程为 $C_t=15.852e^{-0.195t}$ ，相关系数 $r=0.950 1$ ，消解半衰期 $t_{1/2}=3.6 d$ ；合肥试验田的消解方程为 $C_t=4.529 5e^{-0.092t}$ ，相关系数 $r=0.951 8$ ，消解半衰期 $t_{1/2}=7.5 d$ （见表 4）。乙烯利在土壤中的消解速率较快，施药后第 28 天时消解率均已超过 93%。

表 4 乙烯利在土壤中的消解动态
Table 4 Degradation dynamics of ethephon in soil

时间/d	天津市				安徽省			
	2011 年		2012 年		2011 年		2012 年	
	残留量/mg·kg ⁻¹	消解率/%	残留量/mg·kg ⁻¹	消解率/%	残留量/mg·kg ⁻¹	消解率/%	残留量/mg·kg ⁻¹	消解率/%
2 h	3.483	—	3.455	—	13.18	—	4.470	—
1	2.783	20.1	2.003	42.0	9.965	24.4	3.891	13.0
3	2.169	37.7	0.482	86.1	6.840	48.1	2.578	42.3
7	0.814	76.6	0.292	91.6	6.007	54.4	2.477	44.6
14	0.128	96.3	0.139	96.0	1.228	90.7	2.457	45.0
21	0.121	96.5	<0.025	—	0.878	93.3	0.544	87.8
28	<0.025	—	<0.025	—	0.024	99.8	0.285	93.6

2.4 乙烯利在棉籽和土壤中最终残留

85% 乙烯利可溶性粉剂在棉花田中每小区的施药剂量分别为低剂量 700 倍稀释液和高剂量 467 倍稀释液，兑水 3 L，在棉花枯霜期之前 20 d 左右施药 1

次。在棉花收获期时乙烯利在棉籽中的最终残留量为 <0.025~0.057 mg/kg；在土壤中的最终残留量为 <0.025~1.399 mg/kg。

3 结论

本文建立了利用气相色谱检测棉花植株、棉籽和土壤中乙烯利的分析方法,该方法操作简单,化学试剂用量少,灵敏度高,重现性好。田间试验结果表明:乙烯利在棉花植株上的原始沉积量为33.71~327.8 mg/kg,半衰期为2.2~3.6 d,施药后28 d的消解率均大于99%;乙烯利在土壤上的原始沉积量为3.455~13.18 mg/kg,半衰期为3.2~7.5 d,施药后28 d的消解率均大于93%。可见乙烯利在棉花植株和土壤中的消解速率均较快,属易降解农药($t_{1/2} < 30$ d)。在棉花收获期时,乙烯利在棉籽中的最高残留量为0.057 mg/kg。

我国食品安全国家标准《食品中农药最大残留限量》(GB 2763-2014)规定乙烯利在棉籽中的最大残留限量为2 mg/kg,参照此标准,85%乙烯利可溶性粉剂在棉花田中每小区以高剂量467倍稀释液和低剂量700倍稀释液在棉花枯霜期前20 d施药1次,兑水3 L,在收获期时棉籽中乙烯利的残留是安全的。

参考文献

- [1] 苏立军,王贵启,李秉花,等.玉米应用30%乙烯利·芸薹素内酯水剂效果研究[J].河北农业科学,2006,10(1):63-65.
Su Lijun, Wang Guiqi, Li Binghua, et al. A study on the effect of 30% ethephon-brassinolide AC in corn [J]. Journal of Hebei Agricultural Science, 2006, 10(1): 63-65. (in Chinese)
- [2] 张敏恒.新编农药商品手册[M].北京:化学工业出版社,2006:800-801.
- [3] 粟有志,李艳美,尚爽,等. QuEChERS/液相色谱-串联质谱法测定果蔬中乙烯利残留[J].分析测试学报,2013,32(10):1237-1241.
Su Youzhi, Li Yanmei, Shang Shuang, et al. Determination of ethephon residue in fruits and vegetables by QuEChERS/high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2013, 32(10): 1237-1241. (in Chinese)
- [4] 谢文,史颖珠,侯建波,等.液相色谱-串联质谱法同时测定棉花中乙烯利、噻苯隆和敌草隆药物的残留量[J].色谱,2014,32(2):179-183.
Xie Wen, Shi Yingzhu, Hou Jianbo, et al. Simultaneous determination of ethephon, thidiazuron, diuron residues in cotton by using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2014, 32(2): 179-183. (in Chinese)
- [5] 黄玉婷,邵华,杨丽华,等.顶空气相色谱法测定玉米中的乙烯利残留[J].食品工业科技,2012,33(22):78-80.
Huang Yuting, Shao Hua, Yang Lihua, et al. Determination of ethephon residues in maize samples by headspace gas chromatography[J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(22): 78-80. (in Chinese)
- [6] 曹洪恩,夏慧,卢平,等.静态顶空-气相色谱法测定豆芽中乙烯利的农药残留[J].农药,2011,50(4):286-288.
Cao Hong'en, Xia Hui, Lu Ping, et al. Determination of ethephon residues in bean sprout samples by static headspace gas chromatography[J]. Agrochemicals, 2011, 50(4): 286-288. (in Chinese)
- [7] 周艳明,牛森,许仁骥.水果、蔬菜中乙烯利残留量的测定方法[J].食品科学,2006,23(3):176-178.
Zhou Yanming, Niu Shen, Xu Renji. Assay method of ethephon residue in fruits and vegetables[J]. Food Science, 2006, 23(3): 176-178. (in Chinese)
- [8] 董祺杰,赵俊虹,李煜.重氮甲烷衍生-气相色谱法测定黄瓜中乙烯利残留量[J].理化检验-化学分册,2011,47(9):1071-1073.
Dong Qijie, Zhao Junhong, Li Yu. GC determination of residual amount of ethephon in cucumber after derivatization with diazomethane[J]. Physical Testing and Chemical Analysis: Chemical Analysis, 2011, 47(9): 1071-1073. (in Chinese)
- [9] 李晓娜,刘龙腾,陈钟,等.气相色谱法测定番茄中乙烯利的残留量[J].农药科学与管理,2013,34(6):32-35.
Li Xiaona, Liu Longteng, Chen Zhong, et al. Determination of ethephon residue in tomatoes by GC[J]. Pesticide Science and Administration, 2013, 34(6): 32-35. (in Chinese)
- [10] 颜金良,王立.离子色谱法快速测定瓜果中乙烯利含量研究[J].中国卫生检验杂志,2008,18(8):1544-1545.
Yan Jinliang, Wang Li. Ion chromatography determination of ethephon residues in fluid[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2008, 18(8): 1544-1545. (in Chinese)
- [11] 郭春华,李晓波,蔡万园,等.顶空气相色谱法测定水中苯系物实验研究[J].环境科学与技术,2013,36(6L):262-264.
Guo Chunhua, Li Xiaobo, Cai Wanyuan, et al. Determination of BTEX in water by the headspace-gas chromatography[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 36(6L): 262-264. (in Chinese)
- [12] 王玲玲,靳朝新,聂红娜,等.自动顶空-气相色谱法测定水中四乙基铅方法研究[J].环境科学与技术,2014,37(5):99-101.
Wang Lingling, Jin Chaoxin, Nie Hongna, et al. Determination of tetraethyl lead in water by automatic headspace-FID/GC method[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 37(5): 99-101. (in Chinese)
- [13] 秦旭,徐应明,孙扬,等.氟啶虫胺腈在棉花和土壤中的检测方法 with 残留动态研究[J].农业资源与环境学报,2014,31(4):381-387.
Qin Xu, Xu Yingming, Sun Yang, et al. Residue determination and degradation of sulfoxafloflor in cotton and soil[J]. Journal of Agricultural Resource and Environment, 2014, 31(4): 381-387. (in Chinese)
- [14] 农业部农药检定所.农药登记残留田间试验标准操作规程[M].北京:中国标准出版社,2007:351-355,395-400.