

文章编号:1672-6987(2005)02-0114-06

二甲戊灵在马铃薯及土壤上的残留动态研究

张宇¹, 范志先², 朱庆书², 侯志广¹, 许允成¹

(1. 吉林农业大学 资源与环境学院, 吉林 长春 130118; 2. 青岛科技大学 化工学院, 山东 青岛 266042)

摘要: 采用 GC-ECD 测定了二甲戊灵在马铃薯及土壤上的残留动态和最终残留量。2 年 2 地的测定结果表明: 喷施 33% (质量分数) 二甲戊灵乳油 ($2\ 475.0\ \text{g} \cdot \text{hm}^{-2}$, 有效成分), 土壤中原始沉积量长春为 $2.98 \sim 11.22\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 济南为 $2.12 \sim 6.96\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 用方程 $C_t = C_0 t^{-k}$ 计算半衰期, 长春 $1.6 \sim 3.0\ \text{d}$, 济南 $1.8 \sim 3.4\ \text{d}$ 。收获的马铃薯块茎上残留量低于推荐的最大允许残留限量值 ($0.1\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

关键词: 二甲戊灵; 马铃薯; 土壤; GC-ECD; 残留动态

中图分类号: X 592 **文献标识码:** A

The Residual Dynamic Analysis of Pendimethalin in Potato and Soil

ZHANG Yu¹, FAN Zhi-xian², ZHU Qing-shu², HOU Zhi-guang¹, XU Yun-cheng¹

(1. College of Resource and Environmental Science, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China;
2. College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The dynamic residues and final residues of pendimethalin in potato tubers, plants and soil were determined with GC-ECD. A method for pretreatment and analysis of samples was established. The potato was applied with 33wt% EC pendimethalin ($2\ 475.0\ \text{g} \cdot \text{hm}^{-2}$, a. i.) and the results in 2002~2003 showed that the primitive residual amount in soil was $2.98 \sim 11.22\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in Changchun and $2.12 \sim 6.96\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in Ji'nan, and that half-life of pendimethalin in Changchun was $1.6 \sim 3.0\ \text{d}$ and in Ji'nan $1.8 \sim 3.4\ \text{d}$. The final pendimethalin residues in potato tubers were lower than $0.001 \sim 0.006\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Key words: pendimethalin; potato; soil; GC-ECD; residual dynamics

二甲戊灵 (pendimethalin, 化学名称 *N*-(乙基丙基)-3,4-二甲基-2,6-二硝基苯胺; 商品名: 杀草通, 除草通, 施田补, 莱收) 是 1973 年由美国氰胺公司开发的一种二硝基苯胺类常用除草剂, 适用于马铃薯等作物田中一年生单子叶杂草的防除^[1~2]。二甲戊灵在玉米、叶菜等植物性样品上的残留分析已有报道^[3~6], 为明确二甲戊灵在我国北方马铃薯及土壤上的残留动态和最终残留量, 制定在马铃薯上合理的使用准则, 本工作采用

气相色谱法 (GC-ECD) 对 2 年 2 地的田间小区试验样品进行了研究。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

供试农药: 33% (质量分数) 二甲戊灵乳油。
马铃薯品种: 克山 (长春); 鲁引 1 号 (济南)。
硫酸、盐酸、正己烷、苯均为优级纯; 无水硫酸钠, 分析纯, 用前 $650\ ^\circ\text{C}$ 灼烧 4 h; 助滤剂: Celite

收稿日期: 2004-10-22

作者简介: 张宇 (1974~), 女, 硕士研究生; 指导教师: 范志先 (1957~), 男, 博士, 教授。

545;弗罗里硅土(Florisil):农药残留分析用,150 μm ~250 μm ,675 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧4 h。使用前加5%水减活;甲醇、石油醚(60~90 $^{\circ}\text{C}$)均为分析纯,使用前重蒸馏;二甲戊灵标准样品:纯度99%;

酸性甲醇溶液:浓盐酸20 mL,二级水200 mL,甲醇780 mL,定容至1 L;

盐酸溶液:0.1 mol \cdot L $^{-1}$;

正己烷-苯溶液:V(正己烷):V(苯)=10:1和5:1。

1.2 仪器与设备

日本岛津GC-9A气相色谱仪;配有电子捕获检测器(^{63}Ni -ECD),CR-4A色谱数据处理器。

色谱柱:OV-1701,25 m \times 0.25 mm \times 0.5 μm 石英毛细管柱。柱箱70 $^{\circ}\text{C}$ (保持1 min) $\xrightarrow{25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}}$ 180 $^{\circ}\text{C}$ (保持20 min);气化室及检测室:320 $^{\circ}\text{C}$;载气氢气:柱前压2.0 MPa;补充气:高纯氮流量20 mL \cdot min $^{-1}$;进样时间:2 min;进样量:1 μL ;二甲戊灵相对保留时间约20 min。

高速组织捣碎机;离心机;回旋式振荡机;旋转薄膜蒸发器;进样器;分液漏斗(250 mL);层析柱,25 cm(长) \times 2 cm(内径)。

1.3 田间试验设计

试验地点,吉林省长春市吉林农业大学实验站和济南市历城区,每小区面积50 m 2 ,设3个处理,每个处理3次重复,各重复间顺序排列,各处理间随机排列。

使用没得比-16型背负式喷雾器播后苗前按药液量350 L \cdot hm $^{-2}$ 进行地面喷雾,一次施药。施药时间2002年6月16日、2003年5月16日(长春);2002年8月11日、2003年4月7日(济南)。

1.3.1 降解动态试验

马铃薯植株动态在施药14 d(2002年),21 d(2003年)后,开始第一次取样一直到马铃薯收获期。

土壤动态的取样从施药后1 h到马铃薯收获期,分别采样10次(济南)、11次(长春)。

1.3.2 最终残留试验

施药剂量设两个水平,推荐剂量1 237.5 g \cdot hm $^{-2}$ (有效成分);高剂量2 475.0 g \cdot hm $^{-2}$ (有效成分),施药一次,在马铃薯收获期采集块茎、植株和马铃薯施药田里土壤样品进行测定。

1.4 抽样、样品制备和贮藏

按照农药残留分析的常规方法处理^[3,7]。

1.5 分析方法

分析方法参考文献[3]。

1.5.1 提取

1.5.1.1 马铃薯块茎和植株

称取制备好的样本100 g(精确至0.01 g),放入高速组织捣碎机中,加入100 mL酸性甲醇溶液,2 mL硫酸,匀浆2 min后,称取1/2量用铺1 cm厚助滤剂布氏漏斗过滤,再用40 mL酸性甲醇溶液洗涤玻璃器皿和布氏漏斗,共清洗3次,合并滤液转移定容至250 mL,即为过滤液。

1.5.1.2 土壤

称取制备好的样本50 g(精确至0.01 g),放入碘量瓶中,加入250 mL酸性甲醇溶液,2 mL硫酸,振荡2 h后静置,取上清液3 000 r \cdot min $^{-1}$ 离心5 min。

1.5.2 净化

1.5.2.1 液-液分配

取50 mL过滤液或离心后澄清液放入分液漏斗。加入50 mL盐酸溶液,用50 mL石油醚萃取,共萃取3次(块茎和植株依次用80 mL,40 mL,30 mL石油醚),合并的萃取液用无水硫酸钠柱干燥,浓缩近干,用4 mL石油醚溶解提取物。

1.5.2.2 柱层析

两端装2 cm厚无水硫酸钠,中间夹6 g弗罗里硅土,用20 mL石油醚预淋洗后,4 mL石油醚转移上样,用30 mL正己烷-苯溶液(V(正己烷):V(苯)=10:1)淋洗层析柱,弃掉淋洗液;再用60 mL正己烷-苯溶液(V(正己烷):V(苯)=5:1)洗脱层析柱,收集洗脱液,浓缩近干,用2 mL石油醚定容,上机测定。

1.5.3 标准曲线的建立

二甲戊灵标准样品(气相色谱图见图1)先用苯溶解,然后用正己烷定容配制1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 标准溶液,再逐级用正己烷稀释,即可用于添加回收率试验和二甲戊灵标准曲线的建立。用石油醚,0.01 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、0.05 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、0.1 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、0.2 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、0.3 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、0.4 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 二甲戊灵标准溶液建立标准曲线。以峰面积Y和进样量X(ng)作图,得到直线回归方程 $Y=10\ 882+1\ 002\ 896 X$, $r=0.999\ 6$ (见图2)。

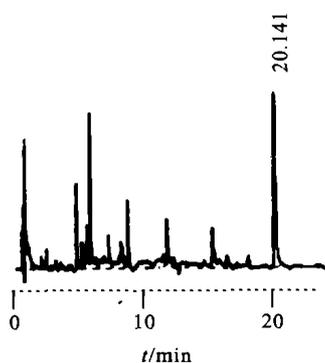


图 1 二甲戊灵标准品的气相色谱图
Fig. 1 GC chromatograms of pendimethalin

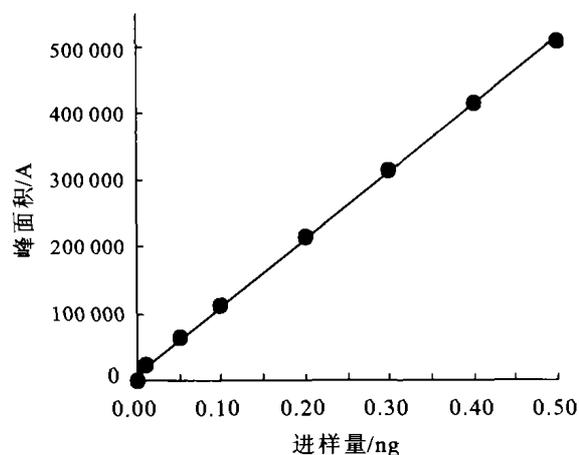


图 2 二甲戊灵的标准曲线
Fig. 2 Standard curve of pendimethalin

1.6 添加回收率试验

取空白对照区马铃薯块茎、植株和土壤样品进行添加二甲戊灵回收试验。马铃薯块茎、植株和土壤均设 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 3 个添加水平,各处理 4 次重复。

2 结果与讨论

2.1 添加回收率试验结果

马铃薯块茎、植株和土壤的添加回收率、相对标准偏差结果见表 1。马铃薯块茎、植株和土壤样本气相色谱分离见图 3~图 5。本方法对二甲戊灵的最小检出量为 $5 \times 10^{-12} \text{ g}$,最低检出浓度为 $0.001 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

表 1 二甲戊灵在马铃薯块茎、植株和土壤上的添加回收率试验结果
Table 1 The recovery of pendimethalin from potato tuber, plants and soil

样品	称样量/g	添加量/ μg	添加水平/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	回收率/%					相对标准偏差 RSD/%
				I	II	III	IV	\bar{X}	
马铃薯块茎	100	1	0.01	124	141	106	131	125.5	11.76
		10	0.1	106	83	96	108	98.0	11.64
		100	1	82	75	85	74	79.0	6.78
马铃薯植株	100	1	0.01	95	83	119	117	103.5	16.87
		10	0.1	81	95	97	92	91.2	7.82
		100	1	86	87	70	71	78.0	11.79
土壤	50	0.5	0.01	74	82	80	84	80.0	5.40
		5	0.1	92	90	94	95	92.8	2.39
		50	1	82	76	94	86	84.5	8.93

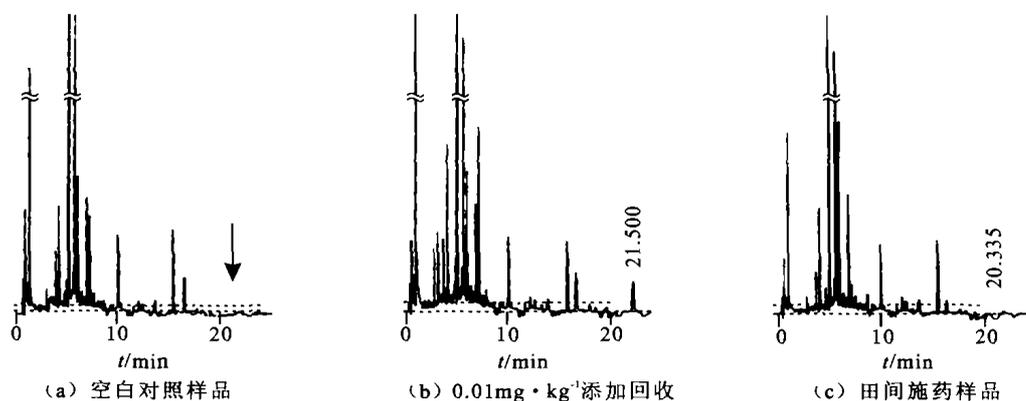


图 3 马铃薯块茎样本气相色谱图
Fig. 3 GC chromatograms of pendimethalin in potato tubers

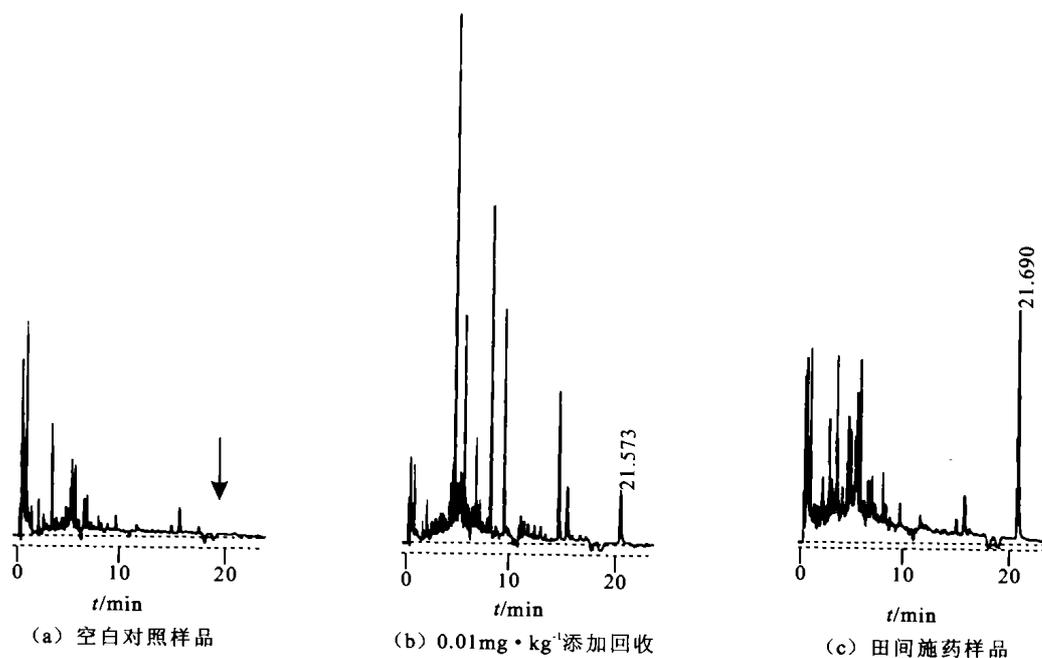


图 4 马铃薯植株样本气相色谱图

Fig. 4 GC chromatograms of pendimethalin in potato plants

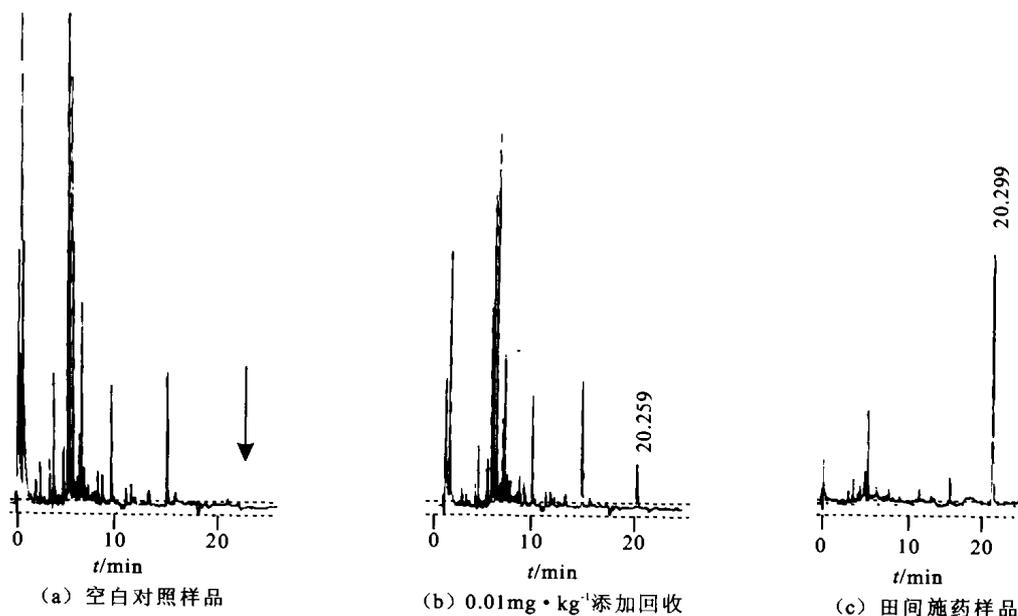


图 5 土壤样本气相色谱图

Fig. 5 GC chromatograms of pendimethalin in soil

2.2 33%(质量分数)二甲戊灵乳油在马铃薯植株和土壤上的降解动态结果

根据测定的残留量数据,绘制的 33%(质量分数)二甲戊灵乳油在马铃薯植株和土壤上的降解动态曲线见图 6~图 7。试验结果表明二甲戊灵在马铃薯植株上残留量较低,降解很快。2002

年长春试验点 14 d 的残留量为 $0.024 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 济南试验点 14 d 的为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 随后很快都降到了方法最低检出浓度以下;2003 年长春试验点 21 d 的残留量为 $0.035 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 济南试验点 21 d 的为 $0.09 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。由于第一次采样时间为施药后的第 14 d(2002 年)和第 21 d(2003 年),因此建立田间降解动态方程没有实际

意义。

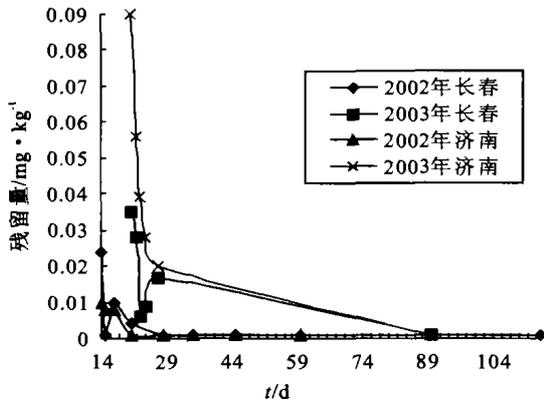


图 6 二甲戊灵在马铃薯植株上的降解动态曲线

Fig. 6 Degradation curves of pendimethalin in potato plants

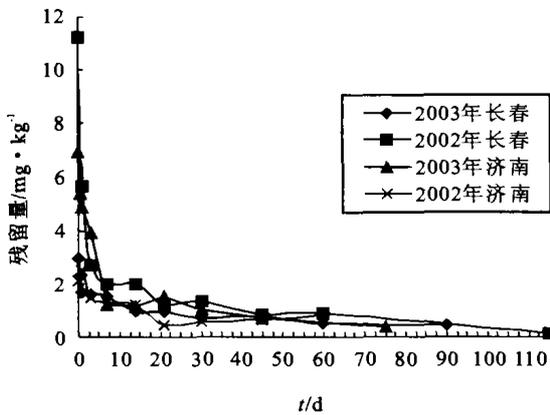


图 7 二甲戊灵在土壤上的降解动态曲线

Fig. 7 Degradation curves of pendimethalin in soil

二甲戊灵在土壤上的原始沉积量 2002 年两地差别较大, 长春为 $11.22 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 济南为 $2.12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。这样大的差异主要是 2 地试验点田间试验设计不一致, 取样工具不一致造成的。济南试验点是在施药马铃薯田旁的没有种植马铃薯的裸露土壤上施药用取钻采样; 而长春试验点

样品来源于施药的马铃薯田里用取样铲采样。通过咨询研究, 作者认为此类土壤残留动态试验不宜采用裸露土壤。在什么作物施药, 就在该作物的田里取样, 因为植物叶片的遮挡作用十分显著。建议此类试验统一方法, 使 2 地试验数据有可比性。2003 年长春原始沉积量为 $2.98 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 90 d 降解率为 84%; 济南为 $6.96 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 75 d 降解率为 94%。可见影响土壤上的原始沉积量的因素是多方面的, 比如含水量多少, 校正与否。

二甲戊灵在土壤上的残留动态曲线用方程 $C_t = C_0 t^{-k}$ 拟合比用方程 $C_t = C_0 e^{-kt}$ 更为合适^[8], 原因是用 $C_t = C_0 e^{-kt}$ 拟合时, 原始沉积量数值与实际测定值相符, 但求得的半衰期值与实际值相差太大。当用 $C_t = C_0 t^{-k}$ 拟合时, 原始沉积量、半衰期同时与实际值吻合较好。本试验数据拟合方程的 r 值均大于 0.01 显著水平, ($\text{土壤 } v=9-2=7; \alpha_{0.01}=0.798$)。用试验数据计算出二甲戊灵在土壤上的降解动态方程, 2002 年二甲戊灵在土壤上的降解动态方程长春为: $C_t = 4.252 t^{-0.4467}, r = -0.9052$, 半衰期 1.6 d; 济南为: $C_t = 1.547 t^{-0.2041}, r = -0.8052$, 半衰期 3.4 d; 2003 年长春为: $C_t = 1.7227 t^{-0.2318}, r = -0.9495$, 半衰期 3.0 d; 济南为: $C_t = 3.2707 \times t^{-0.3734}, r = -0.9238$, 半衰期 1.8 d。

2.3 33%(质量分数)二甲戊灵乳油在马铃薯植株、块茎和土壤上最终残留量

33%(质量分数)二甲戊灵乳油在马铃薯块茎、植株和土壤上的最终残留量测定结果见表 2。可以看出, 施用 1 次 33%(质量分数)二甲戊灵乳油, 施药量为 $2475.0 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ (有效成分), 到收获期采样, 长春和济南两地试验点的马铃薯块茎上的残留量最大值为 $0.006 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 远低于推荐的 最大 残留 限量 值 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。这些测定

表 2 二甲戊灵在马铃薯及土壤上的最终残留量测定结果

Table 2 The final residues of pendimethalin in potato tuber, plants and soil

年份	施药量 /g·hm ⁻² (有效成份)	取样间隔时间 /d	平均残留量/mg·kg ⁻¹					
			长春			济南		
			块茎	植株	土壤	块茎	植株	土壤
2002	1 237.5	115(长春)	0.001	0.003	0.375	0.005	0.003	0.232
	2 475.0	60(济南)	0.002	0.058	0.152	<0.001	0.006	0.837
2003	1 237.5	90(长春)	<0.001	<0.001	0.192	<0.001	<0.001	0.250
	2 475.0	75(济南)	0.006	<0.001	0.465	<0.001	<0.001	0.402

结果说明二甲戊灵在马铃薯块茎和植株上没有积累。二甲戊灵在土壤上的残留量稍高,降解稍慢,土壤样品中的最终残留量为 $0.152\sim 0.837\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

3 小 结

建立了二甲戊灵在马铃薯块茎、植株和土壤上的气相色谱(GC-ECD)分析方法,方法的不确定度符合农药残留检测的要求。2年2地的试验结果表明,用33%(质量分数)二甲戊灵乳油喷雾($2\,475.0\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$,有效成分),在土壤上的半衰期计算用方程 $C_t = C_0 t^{-k}$ 更为科学合理,符合实际情况。二甲戊灵在土壤上的半衰期为 $1.6\sim 3.4\text{ d}$,属于易降解农药^[9]。在马铃薯植株上的最终残留量低于 $0.001\sim 0.058\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;在马铃薯块茎上的低于 $0.001\sim 0.006\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,均显著低于推荐的MRL值。

二甲戊灵是常用除草剂,但在国际食品法典委员会CAC的《食品中农药最大残留限量标准(第二卷)》中未查到二甲戊灵的ADI值和MRL值^[10]。在Internet上搜索到二甲戊灵在马铃薯上的MRL值美国EPA规定为 $0.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、日本为 $0.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、韩国为 $0.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。参照这些规定,建议33%(质量分数)二甲戊灵乳油在我国北方马铃薯田上施药量不要高于 $1\,237.5\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$ (有效成分),施药1次,施药距

采收间隔不少于30 d。最大残留限量建议暂定为 $0.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

参 考 文 献

- [1] 农业部农药检定所. 新编农药手册[M]. 北京:农业出版社, 1989.
- [2] 王军,朱鲁生,林爱军,等. 二甲戊乐灵的残留毒理研究现状[J]. 农药,2001,40(6):8—11.
- [3] 农业部药检所. 农药残留量实用检测方法手册1[M]. 北京:中国农业科技出版社,1995.
- [4] Tsiropoulos N G, Miliadis G E. Field persistence studies on pendimethalin residues in onions and soil after herbicide postemergence application in onion cultivation[J]. J Agric Food Chem, 1998, 46: 291—295.
- [5] Engebretson J, Hall G, Hengle M, et al. Analysis of pendimethalin residues in fruit, nuts, vegetables, grass, and mint by gas chromatography[J]. J Agric Food Chem, 2001, 49: 2198—2206.
- [6] Sharma R, Mehta H M. Studies on pendimethalin and fluchloralin residues in soil and onion[J]. Indian J Agron, 1989, 34(2): 245—247.
- [7] 范志先,朱杰丽,许允成,等. 甲基毒死蜱在甘蓝及土壤上的残留动态研究[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(3): 235—237.
- [8] 王军,朱鲁生,林爱军,等. 二甲戊灵在土壤中的吸附及微生物降解[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(4): 488—492.
- [9] 蔡道基. 农药环境毒理学研究[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1999.
- [10] FAO, WHO. Pesticide residues in food-Maximum residue limits[M]. Rome: CODEX ALIMENTARIUS, 2000.