

甜菜作物中稀禾啶残留物的 紫外吸收光谱分析

范志先 王 婵 郭宝江

(吉林农业大学)

摘要: 本试验以紫外分光光度法对甜菜中稀禾啶残留量进行了测定, 并考察了方法的回收率和变异系数。甜菜叶片和根茎样品中的最大回收率分别为86%和82%, 变异系数分别为8.1%和9.0%, 最低检出限量为0.05ppm。测定看出, 稀禾啶在田间降解是非常迅速的, 低浓度2小时可降解50%, 24小时就可降解至最低检出限量之下; 高浓度2小时降解约30%以上, 24小时降解达98%以上。无论施药量的高低和采样地点的不同, 收获的甜菜作物中稀禾啶残留量是极微的。

稀禾啶(又名拿捕净、乙草丁)学名为2-[1-(乙氧胺基)丁基]-5-(2-乙硫基异丙基)-3-羟基-2-环己烯-1-酮。通用名称为 Sethoxydin。它是日本曹达公司1978年开发的内吸传导型防除单子叶杂草除草剂。此药已在吉林、黑龙江等省大面积施用, 除草效果良好。关于稀禾啶在土壤和大豆中的残留分析, Hsiao, Smith及刘伊玲等人^[1-3]做过研究, 而甜菜作物中稀禾啶残留量的检测, 国内至今未见报导。

本文在前人工作的基础上, 于1985年4—10月在吉林农大实验站和黑龙江省安达市昌德乡做了小区施药试验, 以紫外分光光度法对甜菜作物中稀禾啶残留量进行了测定, 并考察了方法的回收率和变异系数。本法简便、快速、准确, 便于推广应用。

实 验 与 分 析

仪器和试剂

仪器有, UV-240型紫外分光光度计(日本岛津)、植物组织捣碎机、高速离心机(4000转/分)、超级恒温水浴。

试剂有甲醇、二氯甲烷、己烷(均为AR级)、氯化钠、氢氧化钠、盐酸、硫代硫酸钠(均为GR级)、稀禾啶标准品(99.33%)(日本曹达公司提供)

分析方法

1. 样品制备

分别取施药后的甜菜试样(取叶片10片或根茎5个)切碎或剪碎混匀, 用四分法取样150克备用。

注: 本试验承蒙刘伊玲、郑树元老师指导和帮助; 黑龙江省化工研究所徐文林、韩桂荣工程师对文稿做了认真审改; 温玉林、张成文、任淑华同志参加了部分试验工作, 在此一并致谢!

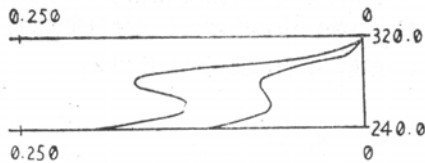
取50克上述试样于捣碎机中，加入150毫升50%甲醇溶液（内含1.5克硫代硫酸钠）根茎样品用80%的甲醇溶液，匀浆2分钟后，转入预先铺有2厘米厚的 Celite545 布氏漏斗中，减压抽滤，滤液用预先放有5克氯化钠的吸滤瓶承接。滤干后，以150毫升50%甲醇溶液（内含1.5克硫代硫酸钠）分三次淋洗滤饼，滤液用盐酸酸化。然后，用200毫升己烷（根茎样品用300毫升）分两次萃取滤液。如有中间层，可以2000转/分的速度离心2分钟即可。合并己烷相，并以100毫升0.1N 氢氧化钠溶液分两次萃取，分离后的碱液相以盐酸酸化至pH值为1—2，而后再用100毫升二氯甲烷分两次萃取分离，最后以25.00毫升0.2N氢氧化钠溶液从二氯甲烷相中抽提出待测组份，以备测定用（叶片样品抽提液需在30℃下放置48小时后测定，根茎样品抽提液可不经放置直接测定）。

2. 线性回归系数与样品中含量的测定

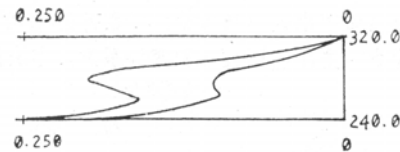
本试验以三波长线性回归校正曲线法进行定量分析。根据稀禾啉吸光曲线，选择了310、283、260⁰纳米为测定波长。以稀禾啉纯品配制系列浓度标准溶液，以上述三波长法测定283纳米处的校正吸光度值，经数据处理，其稀禾啉标准溶液的校正吸光度值与其浓度的线性回归系数k为17.98（浓度以ppm表示），线性范围为0.1—2ppm，最低检出限量为0.05ppm。将仪器处于三波长定量状态，以0.1N 氢氧化钠溶液为参比溶液，输入上述k值，即可测定未知样品的含量。

3. 方法的回收率

分别取未施药的甜菜叶片和根茎50克制备空白试液，并分别各加入稀禾啉标准溶液（12.5ppm）1.6毫升（20μg）和4毫升（50μg），按上述操作步骤处理，其测定结果见图一、二及表1。



图一 甜菜叶片回收率测定紫外光谱



图二 甜菜根茎回收率测定紫外光谱

表1 甜菜中稀禾啉回收率的试验结果

| 甜 菜 部 位 | 加入量 (微克) | 实 测 量 (微克) | 回 收 率 (%) | 变 异 系 数 (%) | 日 本 曹 达 回 收 率 (%) |
|---------|-------------|---------------|--------------|----------------|----------------------|
| 叶 片 50克 | 20 | 17 | 85 | 8.1 | 80 |
| | 50 | 43 | 86 | 2.4 | 84 |
| 根 茎 50克 | 20 | 16 | 80 | 7.3 | 75 |
| | 50 | 41 | 82 | 9.0 | 79 |

注：实测值为三次测定结果的平均值

从表1可看出，本法对甜菜叶片和根茎中的稀禾啉的最低回收率分别为85%和80%，较日本曹达公司测定方法的回收率高3.0%；方法的最大变异系数为9.0%。

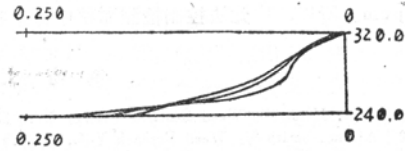
吉林甜菜叶片上稀禾啶残留量的监测结果

| 施药量 (升/公顷) | 0 | | 2 | | 5 | | 8 | | 12 | | 24 | | 48 | | 72 | |
|---------------|--------------|------------|--------------|------------|--------------|------------|--------------|------------|--------------|------------|--------------|------------|--------------|------------|--------------|------------|
| | 残留量 (ppm) | 残留率 (%) | 残留量 (ppm) | 残留率 (%) | 残留量 (ppm) | 残留率 (%) | 残留量 (ppm) | 残留率 (%) | 残留量 (ppm) | 残留率 (%) | 残留量 (ppm) | 残留率 (%) | 残留量 (ppm) | 残留率 (%) | 残留量 (ppm) | 残留率 (%) |
| 1.5 | 15.49 | 100 | 7.73 | 49.9 | 1.64 | 10.59 | 0.68 | 4.45 | 0.18 | 1.16 | <0.05 | <0.32 | <0.05 | <0.32 | <0.05 | <0.32 |
| 3.0 | 25.57 | 100 | 15.49 | 60.58 | 9.65 | 37.34 | 2.97 | 11.62 | 1.55 | 6.05 | 0.50 | 1.95 | 0.06 | 0.23 | <0.05 | <0.20 |

注: 20%稀禾啶乳油的商品剂型用量, 时间为施药后时间, 单位为小时。

4. 甜菜中稀禾啶残留物的分析

采用本法对吉林小区试验田上甜菜叶片中的稀禾啶(6月22日施药)降解动态进行了监测, 结果见表2。对吉林、黑龙江两地收获的施药甜菜叶片和根茎中稀禾啶残留量也进行了测定, 结果见图三。



图三 收获的甜菜根茎紫外光谱
 上线: 黑龙江高浓度处理样品
 中线: 吉林高浓度处理样品
 下线: 空白对照样品

从表2可看出, 稀禾啶在田间降解是非常迅速的, 低浓度2小时可降解50%, 24小时就可降解至最低检出限量之下; 高浓度2小时降解约39%以上, 24小时降解达98%以上。图三也表明, 无论施药量的高低和采样地点的不同, 收获的甜菜作物中稀禾啶残留量是极微的。

讨 论

1. 试验中发现, 在290纳米处, 甜菜叶片的萃取抽提液中有一干扰物质峰。它很不稳定, 于30℃恒温放置48小时后, 可自行消失。干扰物质的定性有待进一步研究。根茎样品的抽提液可立即检测, 但因糖份的影响, 其回收率偏低。实验表明, 若增大甲醇抽提液浓度(改为80%的甲醇溶液)和增加己烷抽提剂的用量(改用300毫升), 可提高其回收率。

2. 稀禾啶在抽提过程中易于被氧化成亚砷化合物(M-SO), 特别是在酸性条件下更不稳定, 所以在抽提液中应加入一定量的硫代硫酸钠, 以抑制其氧化过程。为消除其氧化产物——亚砷对测定的影响, 则以己烷萃取抽提, 以使亚砷化合物分离出去[4]。

3. 稀禾啶在碱性溶液中非常稳定, 0.1N氢氧化钠溶液中, 其半衰期可达 1200 小时^[5], 同时, 稀禾啶在碱性溶液中可形成盐类, 而使水溶性大大增强。

4. 从表 2 和图三可知, 稀禾啶有强的光解效应, 在田间施药后会迅速降解, 在阳光充足、高温无雨天气, 24小时就可降解98%, 故稀禾啶在甜菜作物中的最终残留量低于最低检出限量。

5. 甜菜中稀禾啶的最大允许残留量, 联合国粮农组织 (FAO) 和世界卫生组织 (WHO) 均未做出规定。西德规定为 0.5ppm^[5], 试验表明, 本法的检出限量可达 0.05ppm。所以, 用此法控制检测甜菜中稀禾啶残留量是适宜的。

参 考 文 献

- [1] A. I. Hsiao 等: Weed Reseach VoL.23 No.4 231—236 (1983)
- [2] Allanc. Smith 等: Weed Reseach VoL.23 No.5 253—257 (1983)
- [3] 刘伊玲等: 稀禾啶在大豆上的残留量测定 农药 5. 33—34 (1985)
- [4] 范志先: 稀禾啶乳油含量紫外分析方法 农药 2. 36—37 (1986)
- [5] Susumu Okunuki: World Gramineous Plats Nippon Soda CO.Ltd (1984)