

单嘧磺隆在小麦田中的残留试验研究^{*}

胡继业^{**} 钱传范 范志金

(中国农业大学, 农业部农药化学和农药使用技术重点开放实验室, 北京, 100094)

摘 要 研究了单嘧磺隆的残留分析方法, 单嘧磺隆在土壤中的消解动态和在土壤、小麦中的最终残留. 土壤经甲醇/氨水混合液提取 (小麦用丙酮/水混合液). 液液分配及 C₁₈ 小柱净化、用带紫外检测器的高效液相色谱仪测定. 单嘧磺隆的最低检出量为 4 ng, 在土壤和小麦中的最低检出浓度为 0.02 mg·kg⁻¹. 本方法的平均添加回收率为 91.17—103.8%, 变异系数为 1.47—11.8%. 应用上述方法, 测定了单嘧磺隆在北京、山东两地土壤中的消解动态以及在土壤、小麦中的最终残留. 结果表明: 在北京土壤中的半衰期为 9.24 d; 在山东土壤中的半衰期为 13.59 d; 当按推荐剂量施药, 小麦收获时, 在土壤和小麦中, 北京、山东两地均未检出单嘧磺隆.

关键词 单嘧磺隆, 土壤, 小麦, 残留分析.

单嘧磺隆是南开大学农药国家工程研究中心 (天津) 研究创制的超高效磺酰脲类除草剂. 目前, 有关单嘧磺隆残留方面的研究国内外尚未见报道.

本文建立了单嘧磺隆在土壤和小麦中残留的分析方法, 并测定了它在土壤中的消解动态以及在土壤和小麦中的最终残留, 为制定该药在小麦田安全使用准则提供科学依据.

1 实验部分

1.1 实验材料

单嘧磺隆 (monosulfuron): 化学名称为 2-硝基-N-[2'-(4'-甲基嘧啶基)] 苯磺酰脲, 含量大于 99%; 10% 单嘧磺隆可湿性粉剂, 由南开大学农药国家工程研究中心提供.

试验作物: 小麦.

土壤: 采自北京和山东两地, 自然风干, 过 40 目筛, 测定其理化性质 (表 1).

表 1 供试土壤的理化性质
Table 1 Physicochemical properties of research soils

采样地点	有机质含量/ %	阳离子交换量/ cmol·kg ⁻¹	pH 值	土壤类型
北京	2.167	14.81	6.69	沙壤土
山东	1.221	12.94	6.64	沙粘壤土

1.2 单嘧磺隆在小麦田中的残留试验

2003 年 9 月 19 日修改稿.

^{*} 国家自然科学基金 (# 29832050) 重点资助项目. ^{**} 通讯联系人.

田间试验 按我国农业部农药检定所颁布的农药残留试验准则^[1]。于1999年和2000年4月初小麦生长至拔节期,分别在北京市东北旺农场和山东省农科院试验地,用工农16型背负式喷雾器一次性喷洒施药。

消解动态试验 在北京、山东的小麦试验田分别设三个试验小区,每个小区面积为 20m^2 ,当小麦生长至拔节期(4月初),用相当于 $0.12\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ 剂量(10%的单啞磺隆可湿性粉剂)的稀释液均匀喷洒田间,直到地面湿润为止。喷药后,按以下时间取样:0, 1, 3, 5, 7, 15, 60d,每次多点取样,取样深度0—15cm土层,采集的土壤混匀后,用四分法取0.5kg作为试样,装入聚乙烯食品袋内密封,储存于 -20°C 冰箱内待测。

最终残留试验 试验在北京、山东的小麦田中进行,设高、低浓度两个处理区,每个处理区设3个试验小区,每个小区面积为 30m^2 ,小区之间设保护行,以不喷洒单啞磺隆小区为空白对照。以 $0.12\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ 和 $0.06\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ 的剂量(10%的单啞磺隆可湿性粉剂),当小麦生长至拔节期(4月初),用背负式喷雾器均匀喷洒,直至喷完为止。当小麦成熟收获时,采集0—15cm土壤和麦穗,于 -20°C 冰箱中储备,待测定。

1.3 样品的提取与净化

土壤样品 土壤样品风干后,过40目筛,称取20.0g置于250ml具塞三角瓶中,以 $\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_4\text{OH}=1:1$ (NH_4OH 浓度 $0.2\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)的溶液60ml提取浸泡2h,振荡提取0.5h,用布氏漏斗减压抽滤,并用40ml $\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_4\text{OH}=1:1$ (NH_4OH 浓度 $0.2\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)的溶液洗涤滤渣,保留滤液。将滤液转移到500ml分液漏斗中,加入100ml 2%硫酸钠溶液,1.5ml $0.2\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的氨水,使水相 $\text{pH}=10.0$ 。用 $2\times 30\text{ml}$ 二氯甲烷分两次洗涤水相,再用 $2\times 30\text{ml}$ 石油醚分两次洗涤水相。弃去有机相,用 H_3PO_4 调水相 $\text{pH}=3.0$ 。用 $3\times 40\text{ml}$ 二氯甲烷分三次提取水相,将二氯甲烷的提取液经无水硫酸钠脱水干燥后移至250ml圆底烧瓶中在水温不超过 40°C 的条件下,用旋转蒸发仪将二氯甲烷提取液蒸至近干,冷风吹干后,加入3ml重蒸甲醇溶解,过 C_{18} 小柱净化。 C_{18} 小柱提前依次用乙醚、重蒸水、甲醇预淋,加入甲醇样本提取液,然后用5ml甲醇淋洗 C_{18} 净化柱,收集洗脱液,在水浴不超过 40°C 的条件下,用旋转蒸发仪浓缩至近干,冷风吹干后用 $\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_4\text{OH}=1:1$ (NH_4OH 浓度 $0.2\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)的溶液定容至2ml, HPLC定量分析。

小麦样本 称取粉碎的小麦样品20.0g置于250ml具塞三角瓶中,以丙酮/水(3/2)混合溶液100ml浸泡2h,振荡提取0.5h,经布氏漏斗减压抽滤,用丙酮/水(3/2)混合溶液50ml洗涤残渣,合并滤液。将滤液转移到圆底烧瓶中,减压浓缩,尽可能蒸去丙酮,再转移到500ml分液漏斗中,加入100ml饱和氯化钠溶液,用磷酸调 $\text{pH}=3.0$,然后用 $3\times 30\text{ml}$ 二氯甲烷分三次萃取,合并萃取液并经无水硫酸钠干燥于圆底烧瓶中,减压浓缩近干,冷风吹干。再在此圆底烧瓶中加入100ml 2%硫酸钠水溶液,用 $0.2\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的稀氨水调 $\text{pH}=10.0$,充分振荡,转移上述溶液至500ml分液漏斗中,用 $2\times 30\text{ml}$ 石油醚, $2\times 30\text{ml}$ 二氯甲烷洗涤,弃去有机相。再用磷酸调水相 $\text{pH}=3.0$, $3\times 30\text{ml}$ 二氯甲烷萃取三次,合并二氯甲烷萃取液,经无水硫酸钠干燥,水浴不超过 40°C ,减压浓缩近干,冷风吹干,3ml甲醇/水(=1:1)溶液溶解,过 C_{18} 小柱净化的操作过程与土壤样本的处理相同。

1.4 测定方法

VISTA 5500 高效色谱仪，带紫外可见波长（254nm）检测器（Varian 公司生产）。色谱柱（250mm×4.6mm）为不锈钢柱，5μm 球形硅胶填料，配备 C₁₈预柱。流动相：土壤样本为甲醇/水= 53:47，小麦样本为甲醇/水= 48:52（体积比，其中水用 H₃PO₄ 调 pH= 3）；流速 0.8ml•min⁻¹；柱温 40℃；纸速 2.5mm•min⁻¹；土壤测定灵敏度 0.02Au•mV⁻¹；小麦测定灵敏度 0.01Au•mV⁻¹；进样体积：20μL。

2 结果与讨论

2.1 单嘧磺隆的线性相关性

准确称取 0.0201g 单嘧磺隆标样，置于 100ml 容量瓶中，用甲醇/氨水= 1:1 的混合液（NH₄OH 浓度为 0.2mol•l⁻¹）溶解、定容、摇匀得 200mg•l⁻¹的单嘧磺隆标准溶液。将上述单嘧磺隆的标准液稀释成 6 个浓度梯度（0.5，1.0，1.5，2.0，2.5，5.0 mg•l⁻¹）。分别进样，进样绝对量分别为 10，20，30，40，50，100ng，以进样量为横坐标，峰面积为纵坐标，作回归分析。土壤 HPLC 条件下的回归方程 $y = 25.036x - 117.84$ ，相关系数的平方（ r^2 ）为 0.9975。

小麦 HPLC 条件下的回归方程 $y = 92.313 - 157.3x$ ，相关系数平方（ r^2 ）为 0.9999。

2.2 分析方法的准确度、精密度和灵敏度

在 20.0g 土壤和 20.0g 小麦空白样品中，分别添加不同浓度的标准溶液，在液相色谱条件下测定回收率，每个添加浓度重复 3 次。结果见表 2。从表 2 可知，添加浓度在 0.05—1.00mg•kg⁻¹ 范围内，平均添加回收率为 91.17—103.8%，变异系数在 1.47—11.8% 之间，在农药残留测定允许的范围。本研究测得单嘧磺隆的最低检出量为 4ng，土壤和小麦中的最低检出浓度为 0.02mg•kg⁻¹，符合农药残留分析的要求。

表 2 土壤和小麦样品中单嘧磺隆的添加回收率

Table 2 Recovery of monosulfuron determination in soil and wheat sample					
样品	添加量/μg	添加浓度/mg•kg ⁻¹	平均回收率/%	标准偏差/%	变异系数/%
土样	1	0.05	99.33	1.46	1.47
	3	0.15	103.8	2.045	1.97
	6	0.3	95.10	3.70	3.89
	20	1	98.93	11.7	11.8
小麦	1	0.05	93.19	5.05	5.42
	2	0.1	97.10	4.60	4.74
	20	1.0	91.17	6.24	6.84

2.3 单嘧磺隆在土壤中的消解动态

田间试验条件下，单嘧磺隆在北京和山东两地土壤中的消解动态结果见图 1。对北京、山东两地数据进行回归处理，获得如下关系：

北京试验区(1999) $C = 0.1879e^{-0.075t}$ $t_{1/2} = 9.24(\text{d})$ $r = 0.80$

山东试验区(1999) $C = 0.1740e^{-0.051t}$ $t_{1/2} = 13.59(\text{d})$ $r = 0.9890$

结果表明, 单嘧磺隆在北京土壤中的半衰期为 9.24d, 在山东土壤中的半衰期为 13.59d.

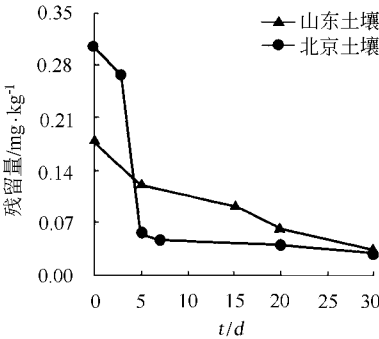


图 1 单嘧磺隆在北京和山东土壤中的消解动态(1999 年)

Fig. 1 Degradation of monosulfuron in the soil of Beijing and Shandong (1999)

单嘧磺隆在北京土壤中的消解速度比山东要快, 这主要与试验喷药第四天北京地区降中雨有关, 降雨以后, 第五天药量骤减, 半衰期变短, 回归线性方程的线性相关性变差. 磺酰脲类除草剂在土壤中的降解速度除了与化合物本身的结构有关外, 土壤 pH 值、土壤类型、温度及湿度等环境因子对其降解速度都有影响. 土壤一般通过对除草剂的吸附和淋溶而对降解速度产生影响. 土壤有机质含量在田间正常范围内对磺酰脲类除草剂降解的影响甚小. 另外, 降雨量对磺酰脲类除草剂的影响也很重要, 降雨量增加, 半衰期变短. 北京、山东两地土壤的 pH 值 (表 1) 相近, 而有机质含量、土壤质地对降解影响很小, 故单嘧磺隆的降解速度主要与温度、湿度、降雨量等环境因子有关, 其中降雨量的影响是关键. 本试验期间, 北京地区的降雨量大于山东地区, 故北京地区半衰期比山东地区短. 总之, 磺酰脲类除草剂在土壤中的持效期因品种、用量、地区、使用时期及环境而异, 由文献报道^[2]可知, 与其它磺酰脲类除草剂相比, 单嘧磺隆在土壤中的降解速度是属于中等程度的.

2.4 单嘧磺隆在小麦中的最终残留

用 HPLC 测定 1999 年和 2000 年两地单嘧磺隆在小麦田中的残留状况, 结果表明, 无论低剂量或高剂量, 当小麦生长至拔节期施药一次, 小麦收获时单嘧磺隆在土壤和小麦穗中均未检出. 该方法的最低检出浓度是 $0.02\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 仪器分析的方法存在一定的局限性, 其更低浓度的残留检测可用生物测定的方法进行^[3].

参 考 文 献

[1] 农业部农药检定所, 农药残留量实用检测方法手册. 北京: 中国农业出版社, 1995
[2] 姚东瑞, 陈杰, 宋小玲, 磺酰脲除草剂残留与降解研究进展. 农药, 1997, 36 (7): 32—39
[3] 苏少泉, 玉米田磺酰脲类除草剂品种述评. 农药, 1998, 37 (4): 1—7

STUDIES ON RESIDUE EXPERIMENT MONOSULFURON IN WHEAT FIELD

HU Ji-ye QIAN Chuanfan FAN Zhijin

(China Agricultural University, Key Laboratory of Pesticide Chemistry and Application Technology, Beijing, 100094)

ABSTRACT

The method of residue analysis of monosulfuron which is a new sulfonylurea herbicides, its dissipation in soil, and final residue in soil and wheat were studied.

Residues of monosulfuron were extracted from soil and wheat with methanol+ammonium hydroxide (wheat with acetone+water), purified by liquid-liquid partition and C₁₈ column, concentrated to a small volume, and then determined by HPLC equipped with UV-detector. The average recoveries and coefficient of variation of the method were 91.17—103.8% and 1.47—11.8% respectively. The minimum detectable amount of monosulfuron was 4ng, the minimum detectable concentration of monosulfuron in the samples of soil and wheat were 0.02mg•kg⁻¹.

The dissipation of monosulfuron in surface (0—15cm) soil and wheat in Shandong and Beijing were determined with the method described above. The results showed that the half life of the two kinds of soil were about 9.24 days and 13.59 days respectively. When monosulfuron was applied according to the recommended dose, the final residue of monosulfuron in the soil and wheat was not determined.

Keywords: monosulfuron, soil, wheat, residue analysis.