

中图分类号: S451.22 文献标识码: A 文章编号: 1672-3635(2024)01-0071-06

DOI: 10.19918/j.cnki.1672-3635.2024.01.010

砒嘧磺隆在土壤中的动态消解规律

张等宏^{1,2}, 肖春芳^{1,2}, 王甄^{1,2}, 高剑华^{1,2}, 闫雷^{1,2}, 沈艳芬^{1,2*}

(1. 湖北恩施中国南方马铃薯研究中心, 湖北 恩施 445000; 2. 恩施土家族苗族自治州农业科学院, 湖北 恩施 445000)

摘要: “薯/玉/豆”带状复合种植技术中, 由于作物栽培时间和生育期不一致导致田间杂草管理难度较大, 符合该技术的除草剂鲜有报道。砒嘧磺隆杀草谱广、选择性好, 可较好应用到该技术中。为准确评价砒嘧磺隆在土壤中的残留动态, 明确其在“薯/玉/豆”带状复合种植技术中应用的安全性, 采用室内模拟试验, 应用高效液相色谱法测定砒嘧磺隆在土壤中的残留。25%砒嘧磺隆水分散粒剂在施药量为0.5~2.0 mg/kg时, 在土壤中半衰期为7.70~9.50 d, 9.50 d内降解量为初始沉降剂量一半, 在施药42 d后土壤残留量为0.001 8~0.009 0 mg/kg。为确保安全使用砒嘧磺隆, 最大限度减轻除草剂造成的药害, 施用砒嘧磺隆9.50 d后再栽培其他作物相对安全。

关键词: 砒嘧磺隆; 残留动态; 高效液相色谱法; 半衰期; 土壤

Dynamic Digestion Patterns of Rimsulfuron in Soil

ZHANG Denghong^{1,2}, XIAO Chunfang^{1,2}, WANG Zhen^{1,2}, GAO Jianhua^{1,2}, YAN Lei^{1,2}, SHEN Yanfen^{1,2*}

(1. Southern China Potato Research Center, Enshi, Hubei 445000, China;

2. Enshi Tujia and Miao Autonomous Prefecture Academy of Agricultural Sciences, Enshi, Hubei 445000, China)

Abstract: Weed management in the "potato/maize/bean" strip combined planting technology is difficult because of the inconsistency of cultivation time and fertility period of the crops. In particular, there are very few herbicides that conform to this technology. Rimsulfuron, as a herbicide with wide spectrum and good selectivity, has been effectively applied to the planting pattern. In order to accurately evaluate the residual dynamics and safety of rimsulfuron in the "potato/maize/bean" cultivated soil, the residues of rimsulfuron in soil were determined by high performance liquid chromatography (HPLC) simulated in the laboratory. When the dosage was 0.5-2.0 mg/kg, the half-life of rimsulfuron 25% WDG in soil was 7.70-9.50 days. The degradation of herbicide on 9.50 days was reduced to half of the initial settlement dose, and the pesticide residue in soil was only 0.001 8-0.009 0 mg/kg after 42 days of application. To ensure the safe use of rimsulfuron and minimize the possible damage, it is recommended to apply rimsulfuron at least 9.50 days before planting other crops.

Key Words: rimsulfuron; residue dynamic; HPLC; half-life; soil

收稿日期: 2023-09-22

基金项目: 现代农业产业技术体系资助资金(CARS-09); 国家重点研发计划项目(2021YFE0109600); 恩施州科技计划研究与开发项目(D20220009); 亚太区域马铃薯晚疫病防治协作网药剂评估项目(2023CCAP-04)。

作者简介: 张等宏(1984-), 男, 硕士, 农艺师, 主要从事马铃薯病虫草害防控研究。

*通信作者(Corresponding author): 沈艳芬, 研究员, 主要从事马铃薯遗传育种研究, E-mail: shenyanfen197518@163.com。

“马铃薯/玉米/大豆(薯/玉/豆)”带状复合种植技术是在传统“马铃薯+玉米”套作基础上, 针对马铃薯和玉米相互遮光、病虫害危害较重、密度和产量低、不宜农机操作等问题, 通过优选品种、优化茬口、合理密植、科学田管、绿色防控、农机结合等技术集成, 实现3种作物周年平衡增产的新型种植技术。该技术中作物栽培时间、生育期不一致等因素导致田间杂草防治问题突出, 因涉及3种作物, 在使用除草剂作杂草防治时, 必须考虑其在3种作物间的安全性。在全球范围内, 农作物病虫害由约5万种植物病原体, 9 000种昆虫和螨虫及8 000种害虫、1 400余种农田杂草构成, 130余种杂草对农业生产构成严重威胁^[1-3]。其中, 杂草危害伴随作物整个生育期, 同一种杂草可能对多种作物造成危害, 杂草直接参与农田生态竞争, 分配植物赖以生存的营养物质、空间及光照、水分^[4]。杂草造成马铃薯产量损失达58.39%, 农田中杂草种群结构也与马铃薯产量、商品薯率密切相关^[5]。其传播的病毒对作物造成的损害可能超过任何环境友好型杂草控制成本。Szabó等^[6]研究利用RNA评估病毒在杂草和作物中的传播过程, 证实加拿大一枝黄花病毒在杂草与作物间通过蚜虫传播。

全球每年约使用200万t农药, 其中除草剂占47.5%, 杀虫剂占9.5%, 杀菌剂占17.5%, 其他农药占5.5%^[7,8]。中国每年投入的杂草防治费用约为235亿元, 杂草造成粮食减产达5 000万t, 对农业生产造成的直接经济损失达千亿元^[9]。当前中国农田中杂草防治主要依赖化学防除技术, 60%农田在使用化学除草剂防除杂草, 除草剂在全国农药市场销售份额已占25%以上^[9]。近年在全国大力推广的“薯/玉/豆”带状复合种植技术缺乏与之相适应的除草技术, 砒嘧磺隆因对马铃薯及玉米具有较强选择性, 是“薯/玉/豆”栽培技术中的主要除草剂^[10-13]。砒嘧磺隆(Rimsulfuron), 化学名称为1-(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)-3-(3-乙基磺酰基-2-吡啶磺酰基)脲, 是美国杜邦公司开发的一种磺酰脲类芽后除草剂, 抑制植物体内支链氨基酸合成, 影响细胞分裂, 抑制对其敏感的杂草生长, 杂草表现出褪绿、斑枯等症状^[14-17], 具有高活性、广谱性、低毒性等

优点, 主要用于防除玉米、马铃薯、烟叶等作物田中的禾本科杂草及阔叶杂草。砒嘧磺隆在马铃薯、玉米、烟叶等作物和土壤中的农药残留检测方法已有较多报道^[18,19], 对其在土壤中的动态消解规律也作了相应研究, 但由于各地土壤、生态环境差异较大, 无法准确反映砒嘧磺隆在土壤中残留变化规律。为准确评价砒嘧磺隆25%水分散粒剂在土壤中的残留消解动态, 确保“薯/玉/豆”带状复合种植因栽培时间不同对栽培作物的安全性, 本研究采用室内模拟试验设计, 系统研究砒嘧磺隆在土壤中的消解动态规律, 为安全使用砒嘧磺隆提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

UltiMate 3000液相色谱仪(美国Thermo); Agilent 300SB-C18色谱柱, 规格为4.6 mm×250 mm, 5 μm, 柱温设置为30℃; 波长为254 nm的Waters 2487紫外检测器; 以甲醇/水(70:30, V/V)为流动相, 流速为0.8 mL/min; 样品量为20 μL。流动相、样品均经过0.22 μm滤膜过滤^[20]。

砒嘧磺隆标准品[阿拉丁试剂(上海)有限公司]; 25%砒嘧磺隆水分散粒剂(江苏富田农化有限公司); 甲醇(色谱纯); 乙腈(分析纯); 纯净水。

土壤样品采自收获后的马铃薯田, 土壤为黄棕壤, 土壤有机质2.22%, 全氮0.139%, 氨态氮8.8 mg/L, 硝态氮19.2 mg/L, 全磷0.069%, 速效磷121.2 mg/kg, 全钾1.57%, 速效钾81 mg/kg, pH 5.75。

1.2 砒嘧磺隆在室内降解模拟设计

根据25%砒嘧磺隆水分散粒剂使用标准, 设置3个浓度处理。FH1: 土壤中25%砒嘧磺隆水分散粒剂初始浓度为0.5 mg/kg; FH2: 土壤中25%砒嘧磺隆水分散粒剂初始浓度为1.0 mg/kg; FH3: 土壤中25%砒嘧磺隆水分散粒剂初始浓度为2.0 mg/kg。3次重复。按m(土):m(水)=3:1比例调整土壤中水分含量。将各处理组置于光暗比为D/L=12/12, 温度为(25±1)℃、湿度为70%~80%植物培养室进行室内模拟试验^[21]。

1.3 土壤样品采集

处理后 2 h、1、3、6、10、15、21、28、35、42 d 采集土壤样品, 每次采集土壤样品大于 10 g, 装入自封袋, -80 °C 保存待测^[22]。

1.4 标准曲线绘制

称取 10 mg 标准品, 置于 50 mL 容量瓶中, 甲醇定容至 50 mL, 待检测定容至刻度(0.20 g/L)得对照品溶液。吸取对照品溶液分别稀释至 0.02、0.04、0.06、0.08 和 0.10 mg/L, 进行检测^[23]。

1.5 检测样品提取纯化

准确称取待检测土壤样品 10.0 g, 将其放置于 50 mL 离心管中, 先加入 10 mL 蒸馏水摇匀后再加入 20 mL 乙腈, 在室温下浸泡 2 h 后超声震荡提取 1 h。加入 2 g 氯化钠涡旋 1 min 后静置 30 min, 取上层乙腈萃取相 2 mL, 加入装有 30 mg GCB 和 100 mg 无水硫酸镁的 5 mL 离心管内, 涡旋 1 min, 4 000 r/min 离心 5 min, 取上清液 1 mL 过 0.22 μm 有机滤膜, 待检测^[23]。

1.6 结果计算

砒嘧磺隆定性: 在同一检测条件下以标准样品保留时间定性。样品中砒嘧磺隆含量计算: 用外标法按峰面积定量, 以已知浓度砒嘧磺隆标准样品溶液作外标物^[23]。

$$C = \frac{A \times C_0 \times V_0 \times V_1}{A_0 \times V \times m}$$

式中: C —样品中砒嘧磺隆含量, mg/kg; V_0 —标准砒嘧磺隆样品溶液进样量, μL; C_0 —标准砒嘧磺隆样品溶液浓度, mg/L; V_1 —检测样品定容体积, mL; A_0 —标准砒嘧磺隆溶液峰面积; V —检测样品的进样量, μL; A —检测样品峰面积; m —称取的检测样品重量, g。

1.7 检测方法的添加回收率试验

在选定样品前处理方法及仪器条件下, 用空白土壤样品进行检测方法的添加回收率试验, 进行准确度和精密度测试。准确称取 10 g 土壤, 设置 3 个质量分数水平, 3 次重复, 砒嘧磺隆标准样品添加量分别为 0.25、0.50 和 1.00 mg/kg, 按照 1.5 中样品前处理方法处理样品, 按照 1.1 中仪器条件进行测定, 计算不同添加量下样品回收率及相对偏差^[19]。

2 结果与分析

2.1 标准曲线绘制

图 1 为进样质量浓度 1.0 mg/L 砒嘧磺隆标准样品色谱图, 保留时间 6.36 min。标准曲线纵坐标为砒嘧磺隆标准样品色谱峰面积, 横坐标为进样样品质量浓度。砒嘧磺隆进样浓度为 0.02~0.10 mg/L, 进样质量浓度与色谱峰面积呈良好线性关系, 决定系数 R^2 为 0.999 1, 回归方程式为: $y = 81.696 0x - 0.140 9$ (图 2)。

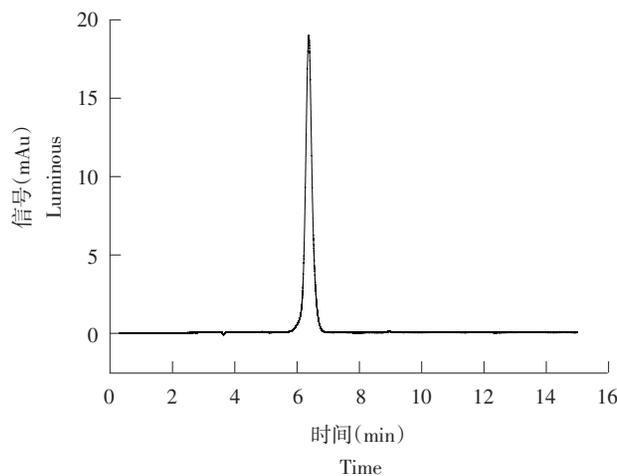


图 1 砒嘧磺隆标准样品色谱图

Figure 1 Standard chromatogram of rimsulfuron

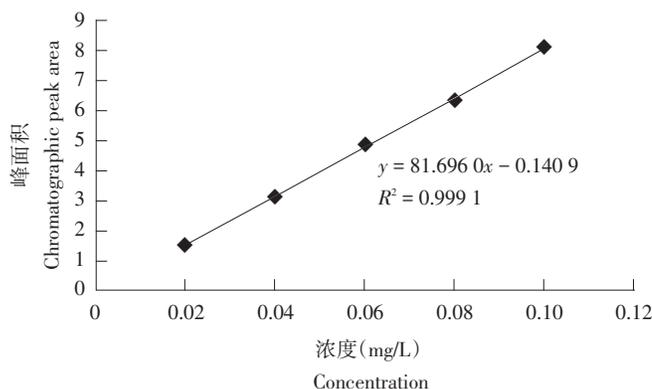


图2 砒嘧磺隆样品标准曲线

Figure 2 Standard curve of rimsulfuron

2.2 检测方法的回收率及精密度

按照 1.7 中所述方法进行砒嘧磺隆检测方法准确度及精密度测试(表1)。当砒嘧磺隆添加浓度为 0.25~1.00 mg/kg 时, 标准样品平均回收率为 92.11%~95.39%, 检测结果相对偏差为 0.36%~1.83%。

2.3 砒嘧磺隆在土壤中残留降解动态结果

在室内模拟环境条件下, 砒嘧磺隆在 0.5、1.0、2.0 mg/kg 3 个剂量水平下, 严格控制施药量, 分别在施药后不同时间定量采集土壤样品, 进行残留检测。试验结果表明, 土壤中砒嘧磺隆残留浓度与时间呈指数关系, 其动态消解规律和一级动力学方程 $C_t=C_0e^{-kt}$ 完全一致。

在室内模拟环境条件下, 25%砒嘧磺隆水分散粒剂在土壤中有明显降解规律, 其半衰期为 7.70~9.50 d, 0.5 mg/kg 剂量下降解方程为 $y = 0.129 9e^{-0.095x}$, 决定系数为 0.980 6; 1.0 mg/kg 剂量下降解方程为 $y = 0.239 7e^{-0.078x}$, 决定系数为 0.948 7; 2.0 mg/kg 剂量下降解方程为 $y = 0.514 7e^{-0.076x}$, 决定系数为 0.898 4(表2)。

试验中测得处理 FH1、FH2、FH3 在 42 d 时残留峰面积分别为 0.068 14、0.306 53、0.340 66, 按照 1.6 中公式计算有效成分的残留量, FH1、FH2、FH3 有效成分最终残留量分别为: 0.001 8, 0.008 1 和 0.009 0 mg/kg。

表1 土壤中砒嘧磺隆检测方法的回收率及精密度

Table 1 Recovery rate and precision of rimsulfuron detection method in soil

浓度 (mg/kg) Concentration	回收率 (%) Recovery rate			平均回收率 (%) Average recovery rate	相对偏差 (%) RSD
	1	2	3		
0.25	95.89	95.08	95.19	95.39	0.36
0.50	91.50	93.90	91.94	92.45	1.04
1.00	92.21	94.31	89.82	92.11	1.83

表2 砒嘧磺隆在土壤中动态消解规律

Table 2 Dynamic degradation pattern of rimsulfuron in soil

样品 Sample	施药浓度 (mg/kg) Dose	药剂降解方程式 Degradation	决定系数 Determination coefficient	半衰期 (d) Half-life
FH1	0.5	$y = 0.129 9e^{-0.095x}$	0.980 6	7.70
FH2	1.0	$y = 0.239 7e^{-0.078x}$	0.948 7	8.35
FH3	2.0	$y = 0.514 7e^{-0.076x}$	0.898 4	9.50

3 讨 论

除草剂是现代农业生产中保产增收的主要农药,但在保护农作物免受杂草危害的同时会产生一系列问题,如除草剂残留危害环境安全,影响下茬作物生长,对其他农作物造成药害,导致其减产绝收等。大量使用除草剂还可产生杂草抗性,敏感性杂草种群短期内迅速下降,抗除草剂杂草种群密度迅速上升,破坏农田生态多样性,造成农业生态危机,对农作物生产安全造成威胁,制约农业可持续发展^[24,25]。

中国目前主推的“薯/玉/豆”带状复合种植技术中^[26],符合该技术的除草剂较少,砒嘧磺隆除草谱广^[27-29],选择性好,可较好应用到该技术中。李扬等^[19]研究发现砒嘧磺隆在土壤环境中的迁移转化,不仅受不同地区气候影响,还与土壤、作物布局等息息相关。张仁阔等^[30]研究发现砒嘧磺隆在烟草土壤中残留致害的临界值为0.008 3 mg/kg。本课题组在前期研究中发现砒嘧磺隆过量使用对马铃薯种薯生长产生不利影响。胡健等^[31]施用砒嘧磺隆45 g/hm²防治玉米田杂草,玉米生长安全未受影响,而范洁群等^[14]用相同剂量砒嘧磺隆防治玉米田杂草,供试玉米产生轻微药害,可能与玉米品种和当地气候条件有关。因“薯/玉/豆”作物间播种间隔期短,作物生长存在时间上的重叠,需确保砒嘧磺隆安全使用,最大限度减轻除草剂造成的药害,必须明确其在土壤中的残留动态消解规律。

通过室内模拟研究表明,砒嘧磺隆在土壤中半衰期为7.70~9.50 d,25%砒嘧磺隆水分散粒剂施药量为0.5~2.0 mg/kg时,其有效成分9.50 d内降解量为初始沉降量一半,之后再行农事操作对复合种植的作物较为安全,在施药42 d后土壤中砒嘧磺隆有效成分残留量为0.001 8~0.009 0 mg/kg。

[参 考 文 献]

[1] Zikankuba V L, Mwanyika G, Ntwenya J E, *et al.* Pesticide regulations and their malpractice implications on food and environment safety [J]. *Cogent Food and Agriculture*, 2019, 5(1): 1601544.

[2] Popp J, Peto K, Nagy J. Pesticide productivity and food security: a

review [J]. *Agronomy for Sustainable Development*, 2013, 33(1): 243-255.

[3] Zhang W J. Global pesticide use: profile, trend, cost/benefit and more [J]. *Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences*, 2018, 8(1): 1-27.

[4] 向运佳,符慧娟,李其勇,等.四川丘陵区旱作病虫害发生特点和规律[J].*山地农业生物学报*,2019,38(4):46-53.

[5] 张等宏,肖春芳,高剑华,等.恩施州马铃薯田间草害流行规律及危害调查研究[M]//屈冬玉,陈伊里.马铃薯产业与脱贫攻坚.哈尔滨:哈尔滨地图出版社,2018:432-437.

[6] Szabó A K, Bálint J, Molnár A, *et al.* Associational susceptibility of crop plants caused by the invasive weed Canadian goldenrod, *Solidago canadensis*, via local aphid species [J]. *Frontiers in Ecology and Evolution*, 2022, 10: 1080599.

[7] 邓书文.除草剂发展综述[J].*种子科技*,2023,41(15):123-126.

[8] Sharma A, Kumar V, Shahzad B, *et al.* Worldwide pesticide usage and its impacts on ecosystem [J]. *SN Applied Sciences*, 2019, 1: 1-16.

[9] 强胜.我国杂草学研究现状及其发展策略[J].*植物保护*,2010,36(4):1-5.

[10] 刘宇,李易初,王冠.25%砒嘧磺隆水分散粒剂防除马铃薯田一年生杂草试验研究[J].*黑龙江农业科学*,2015(12):60-62.

[11] 金晶.基于经济效益和资源利用的“薯/玉/豆”复合种植模式优化与多样性研究[D].武汉:湖北大学,2021.

[12] 吕典.基于产量及资源利用的薯/玉/豆种植模式优化[D].武汉:湖北大学,2020.

[13] 陈家吉,田恒林,余柏胜,等.马铃薯套种玉米田间杂草防除技术研究[J].*中国马铃薯*,2001,35(4):237-241.

[14] 范洁群,刘福光,陈军平,等.砒嘧磺隆防除玉米田杂草效果及残留研究[J].*上海农业学报*,2018,34(3):117-122.

[15] Palm H L, Liang P H, Fuesler T P, *et al.* New low-rate sulfonylureas for post-emergence weed control in corn [R]. Brighton: British Crop Protection Council in Farnham, 1989.

[16] Brown H R, Cotterman J C. Recent advances in sulfonylurea herbicides [J]. *Chemistry of Plant Protection*, 1994, 10: 47-81.

[17] 牛树君,李玉奇,张新瑞,等.防除马铃薯田阔叶杂草除草剂的筛选及对马铃薯安全性[J].*中国马铃薯*,2017,31(5):278-282.

[18] 肖萌,殷勇.25%噻草酮·高效氟吡甲禾灵·砒嘧磺隆可分散油悬浮剂高效液相色谱分析[J].*农药*,2021,60(3):185-188.

- [19] 李扬, 李荣玉, 张易成, 等. 高效液相色谱法测定植烟土壤中吡嘧磺隆的残留量 [J]. 山地农业生物学报, 2017, 36(5): 74-77.
- [20] 王岩, 王思超, 侯志广, 等. 吡嘧磺隆 25% 可湿性粉剂在马铃薯中的残留动态 [J]. 中国马铃薯, 2012, 26(3): 173-176.
- [21] 郭成林, 马跃峰, 马永林, 等. 甲磺草胺对后茬作物室内安全性评价 [J]. 农药, 2014, 53(6): 426-431.
- [22] 王丹琴, 王雪, 朱雪竹, 等. 农田丁草胺和苄嘧磺隆的残留特征及消解动态 [J]. 生态与农村环境学报, 2022, 38(1): 120-125.
- [23] 张清涛, 余雨蓉, 王寿益, 等. 优化 QuEChERS 提取方法的液相色谱-串联质谱法测定马铃薯中吡嘧磺隆的残留量 [J]. 农药, 2018, 57(9): 658-661.
- [24] Hayes T, Haston K, Tsui M, *et al.* Herbicides: feminization of male frogs in the wild [J]. *Nature*, 2002, 419: 895-896.
- [25] Powles S B, Yu Q. Evolution in action: plants resistant to herbicides [J]. *Annual Review of Plant Biology*, 2012, 61: 317-347.
- [26] 王小春, 杨文钰, 雍太文. 旱地新三熟“麦(薯)/玉/豆”高效生态种植模式研究进展 [C]//高旺盛, 李增嘉. 中国农作制度研究进展 2010. 济南: 山东科学技术出版社, 2010: 337-341.
- [27] 吴薇, 孙卉, 常庆涛, 等. 3 种除草剂对芋田杂草的防效及对作物的安全性评价 [J]. 农药, 2022, 61(7): 542-546.
- [28] 兰献敏, 叶照春, 冉海燕, 等. 胜红蓟与辣子草对 25% 吡嘧磺隆水分散粒剂的耐药性 [J]. 农技服务, 2019, 36(5): 39-40, 43.
- [29] 李少萍, 杜志龙, 张小燕, 等. 气相色谱法测定马铃薯中毒死蜱残留量的不确定度评定 [J]. 中国马铃薯, 2022, 36(6): 544-550.
- [30] 张仁阔, 尹显慧, 黄化刚, 等. 吡嘧磺隆土壤残留致烟草药害症状及其致害临界值 [J]. 山地农业生物学报, 2015, 34(5): 89-91.
- [31] 胡健, 仇广灿, 成晓松. 25% 吡嘧磺隆 WG 防除玉米田杂草效果 [J]. 现代农药, 2013, 12(3): 54-56.