

中图分类号: S532 文献标识码: A 文章编号: 1672-3635(2012)03-0173-03

砒嘧磺隆 25%可湿性粉剂在马铃薯中的残留动态

王 岩*, 王思超, 侯志广, 逯忠斌, 张 浩

(吉林农业大学资源与环境学院, 吉林 长春 130118)

摘 要: 为了制定砒嘧磺隆在马铃薯生产中的安全使用标准, 采用田间试验的方法, 研究砒嘧磺隆在马铃薯中的残留动态, 应用液相色谱法测定砒嘧磺隆在马铃薯中的残留量。试验结果表明: 砒嘧磺隆在马铃薯植株和土壤中降解符合一级化学反应动力学方程 $C = C_0 e^{-kt}$, 砒嘧磺隆在土壤中半衰期为(0.02~3.10 d), 在植株中的半衰期为(0.93~2.90 d)。该药属易分解农药($T_{1/2} < 30$ d)。在马铃薯 4 叶期时喷药 1 次, 按推荐剂量 90 g/hm² 及 1.5 倍剂量 135 g/hm² 施用 25%可湿性粉剂砒嘧磺隆。在收获期马铃薯植株和块茎均未检测出, 在马铃薯上的砒嘧磺隆安全使用量推荐为 90 g/hm², 建议马铃薯上砒嘧磺隆最大残留限量值 MRL 暂定为 0.1 mg/kg。

关键词: 砒嘧磺隆; 马铃薯; 残留动态; 液相色谱法

Residue Dynamic of Rimsulfuron 25% WG in Potato

WANG Yan*, WANG Sichao, HOU Zhiguang, LU Zhongbin, ZHANG Hao

(College of Resources and Environment, Jilin Agricultural University, Changchun, Jilin 130118, China)

Abstract: In order to draft a standard procedure for the safe use of Rimsulfuron on soil and potato, field trials were conducted to reveal dynamic of Rimsulfuron in soil and potato, respectively. The residue of Rimsulfuron in soil and potato was determined by HPLC procedure. The results indicated that degradation of Rimsulfuron in plant and soil samples was in accordance with the first-order kinetic equation $C = C_0 e^{-kt}$. The half-lives of Rimsulfuron in soil and in plant were 0.02-3.10 and 0.93 - 2.90 days, respectively, suggesting that Rimsulfuron was a non-persistent herbicide (half-lives < 30 days). The

收稿日期: 2012-02-29

基金项目: 农业部农药残留课题(2010H001)。

作者简介: 王岩(1962-), 男, 副教授, 主要从事农药合成与研制研究。

* 通信作者(Corresponding author): 王岩, E-mail: wy62@163.com。

肥能力时, 病虫危害显著减轻, 增产率明显提高^[3]。采用覆膜起垄栽培能有效提高马铃薯产量, 还能降低植株萎蔫率、病薯率。已有研究表明^[4-5], 种植前覆膜可有效控制枯萎病发生, 覆盖 3~4 周防效可达 38.80%~73.84%; 垄作栽培加厚培土, 可避免田间地块内积水, 做到旱能灌、涝能排, 给马铃薯生长创造良好的生态环境。结果还表明, 病薯率总是高于植株萎蔫率, 可见地上部未表现出症状的病株, 其病菌可能已侵染块茎, 使块茎带菌。因此, 种薯田生产不仅要重视挖除地上部表现症状的病株, 同时还要重视检测块茎, 避免将带病的块茎混入健康的种薯中, 对病害防控有积极的作用。

[参 考 文 献]

- [1] Rakhimov U Kh, Khakimov A Kh. Wilt of potatoes in Uzbekistan [J]. Zashchita Karantin Rastenii, 2000, 3: 46.
- [2] Ioannou N, Poullis C A, Heale J B. Fusarium wilt of watermelon in Cyprus and its management with soil solarization combined with fumigation or ammonium fertilizers [J]. Bulletin -OEPP, 2000, 30 (2):223-230.
- [3] 马艳, 常志州, 黄红英, 等. 堆肥防治植物病害的研究[J]. 土壤肥料, 2005(2): 3-6.
- [4] Lin C E, Huang S H, Lin C Y. Mechanism of solarization for controlling soilborne disease [J]. Bulletin of Taichung District Agricultural Improvement Station, 1995, 49: 19-31.
- [5] 冯廷江. 马铃薯晚疫病及其综合防治[J]. 中国马铃薯, 2002, 16 (5):302-303.

potato was sprayed one time with 25% Rimsulfuron WG according to the recommended dosage 90 g / ha and high dosage 135 g / ha. The final residue of Rimsulfuron was not detected in potato plant and potato tuber. The recommended dosage for 25% Rimsulfuron WG is 90 g / ha. The maximum residue limit of Rimsulfuron in potato might be suggested to be 0.1mg/kg temporarily after two-year field trials in Jilin.

Key Words: Rimsulfuron; potato; residue dynamic; HPLC

砒嘧磺隆是美国杜邦公司开发的新型磺酰脲类除草剂,它是一种磺酰脲类芽后除草剂,1989年英国布莱顿植保会议上由Palm首次报道,1991年在法国首次登记并注册^[1-2]。主要控制玉米田中的一年生和多年生禾本科杂草以及某些阔叶杂草,也用于马铃薯^[3]。砒嘧磺隆茎叶处理时,被植物根叶吸收,其通过抑制植物体内的乙酰乳酸合成酶,阻止了支链氨基酸的生物合成,从而抑制细胞分裂,使敏感的禾本科和阔叶杂草停止生长,然后植物褪绿、斑枯直至全株死亡^[4]。在我国已经开展了砒嘧磺隆在玉米田的应用试验研究和在烤烟田、亚麻田等的试验研究^[5-7]。目前国内尚未对砒嘧磺隆在马铃薯上的残留限量制定标准,为了了解砒嘧磺隆 25%可湿性粉剂在马铃薯中的残留消解动态,以及在马铃薯植株中和马铃薯块茎中的最终残留量,我们于2010~2011年在吉林进行了2年的残留试验。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试农药:25%砒嘧磺隆 WG,江苏江南农化有限公司。

供试作物:马铃薯品种黄麻子。

供试地点:吉林农业大学教学试验站,土壤类型为草甸黑土,pH 6.8。

试验时间:2010~2011年。

1.2 试验设计

1.2.1 砒嘧磺隆在马铃薯植株、土壤动态试验

在吉林省2年田间小区残留试验,试验共设25%砒嘧磺隆 WG和空白对照2个处理,3次重复,小区面积为30 m²。在马铃薯4叶期,施药剂量为67.5 g / hm²,加水30 kg,均匀喷雾。植株于施药后按0、1、3、5、7、14、20、30、40、60 d收获期采集马铃薯植株,马铃薯植株采集地上部茎叶,每小区采5点,剪碎混匀后四分法取样200 g。土壤于施药后按0、1、3、5、7、14、20、30、40、60 d

收获期采集土壤样品,每小区采5点,取土深度0~10 cm,采集后混匀,去除杂质后四分法取样500 g。同期采集空白样品,贮存于-20℃冰箱中待测。

1.2.2 最终残留试验

设两个施药剂量,在马铃薯4叶期,分别用25%砒嘧磺隆 WG推荐剂量90 g / hm²、1.5倍剂量135 g / hm²,加水30 kg,均匀茎叶喷雾施药1次,3重复,小区面积30 m²,马铃薯收获期分别采集土壤、马铃薯植株和马铃薯块茎样本测定残留量,取土深度0~15 cm。同期采集空白样品,贮存于-20℃冰箱中待测。

1.3 检测方法

1.3.1 仪器设备

液相色谱仪,Agilent1100型(UV检测器);组织捣碎机,DS-1型;恒温水浴振荡机,SHZ-88型;微型植物试样粉碎机,FZ102;微型植物试样脱壳机,JLGT4.5;超声波清洗器,KQ-250DE型;旋转真空蒸发器,ZFQ-3型;分液漏斗等各种玻璃器皿。

1.3.2 试剂与药品

乙腈、丙酮、石油醚、磷酸、冰醋酸、三氯甲烷、氯化钠、无水硫酸钠、甲醇均为分析纯,助滤剂为进口分装,砒嘧磺隆标准品99.5%(Sigma公司提供)。

1.3.3 样品的提取

土壤:取土壤样品50.0 g(折风干土),置于具塞三角瓶中,加入80 mL甲醇和20 mL蒸馏水在水浴恒温振荡器上振荡60 min,在铺有助滤剂的布氏漏斗中减压抽滤,取滤液全部,加入装有7 g氯化钠的具塞量筒中震荡150下,静置1 min,再震荡100下,静置60 min以上。取上层清液40 mL置于40℃旋转蒸发仪浓缩近干,甲醇5 mL定容上机。

马铃薯植株:称取剪碎马铃薯植株样品20.0 g,置于组织捣碎机中,加入100 mL乙腈,高速匀浆提取3 min,在铺有助滤剂的布氏漏斗中减压抽滤,滤液收集到装有7 g氯化钠的100 mL具塞量筒中,盖

上塞子,剧烈震荡 1min,室温下静止 60 min 以上,使乙腈相和水相充分分层。吸取 20 mL 中层乙腈相,放入 250 mL 分液漏斗中,加入 50 mL 10%氯化钠溶液后,三氯甲烷萃取 3 次(40, 40, 40 mL)减压抽滤并将滤液转至 250 mL 分液漏斗中,甲醇为 2 mL 定容待过 C_{18} 柱。

马铃薯块茎:同植株方法。

1.3.4 样品的净化

植株和块茎先用 10 mL 甲醇,10 mL 水活化 C_{18} 柱,待水面接近柱表面时,加入 2 mL 甲醇定容的样品,用 5 mL 甲醇洗脱并收集,置于旋转蒸发器 40℃ 下减压浓缩近干,吹干,乙腈定容至 2 mL,过膜,进行液相色谱分析。

1.3.5 液相色谱测定条件

Agilent 1100 液相色谱仪配紫外检测器。

色谱柱:DIAMONSIL C_{18} 200mm×4.6mm×5 μ m。

Agilent 1200 色谱柱:Eclipse XDB- C_{18} 150 mm×4.6 mm×5 μ m。

柱温度:30℃。

流动相类型:甲醇:水(0.1%冰醋酸)=60:40。

流动相流速:0.8 mL/min。

波长:254 nm。

进样量:10 μ L。

保留时间 7.32~7.45 min。

1.3.6 标准曲线

准确称取砒嘧磺隆标准品 0.0178 g,用甲醇配成 1 000 mg/kg 的标准溶液,采用系列稀释法稀释

至所需的浓度:0.4、1.0、2.0、5.0、10 mg/kg,在上述色谱条件下进行测定,以进样量为横坐标和峰面积为纵坐标作图,得回归方程: $y = 27.168x - 1.7597$,相关系数为 $r = 0.9974$,符合线性要求。

1.3.7 添加回收率试验与相对标准偏差

取空白土壤 50 g,植株 20 g,块茎 20 g,分别添加砒嘧磺隆 0.2、1.0、2.0 mg/kg 3 个水平,重复 5 次,按照上述前处理方法和仪器条件测定方法回收率,砒嘧磺隆在土壤、植株和块茎中的添加平均回收率分别为 96.7%~99.4%,91.0%~92.6%,93.6%~96.7%,相对标准偏差分别为 1.0%~4.5%,5.1%~8.5%,1.6%~6.1%,结果见表 1。回收率均大于 80%,符合残留分析要求。

2 结果与分析

2.1 砒嘧磺隆在土壤和植株中残留降解动态结果

砒嘧磺隆在马铃薯植株和土壤中的残留量随时间延长而逐渐降低,施药后间隔的时间与植株和土壤中的残留量成指数关系,消解动态曲线符合一级动力学方程 $C_t = C_0 e^{-kt}$,式中: C_t 为施药后间隔 t 时的农药浓度, C_0 为施药后的原始沉积量; k 为消解速率常数, t 为施药后的天数。由此可求出降解半衰期: $T_{1/2} = \ln 2 \cdot k^{-1}$ 砒嘧磺隆在马铃薯植株和土壤中消解一级动力学方程见表 2。

从表 2 可以看出,砒嘧磺隆在土壤中的半衰期是 0.02~3.10 d,砒嘧磺隆在马铃薯植株中的半衰期是 0.93~2.90 d。

表 1 砒嘧磺隆在土壤、马铃薯植株和块茎添加回收率测定结果

Table 1 Determination result of Rimsulfuron recoveries from soil, potato plant and tuber

样品 Sample	添加水平(mg / kg) Level	回收率(%) Recovery	平均回收率(%) Average recovery	变异系数(%)CV
土壤 Soil	0.2	100.5、98.3、99.4、100.3、98.4	99.4	1.0
	1.0	106.2、96.9、97.9、95.8、95.4	98.4	4.5
	2.0	95.7、99.8、97.0、91.6、99.4	96.7	3.4
植株 Plant	0.2	84.9、95.4、87.5、94.5、92.9	91.0	5.1
	1.0	87.8、94.0、94.3、87.4、99.5	92.6	5.5
	2.0	82.7、84.0、93.6、95.4、101.0	91.3	8.5
块茎 Tuber	0.2	95.2、95.2、92.7、92.3、92.5	93.6	1.6
	1.0	91.1、100.1、99.7、92.3、100.5	96.7	4.8
	2.0	97.2、97.7、98.7、87.3、87.7	93.7	6.1

表 2 砒嘧磺隆在马铃薯植株和土壤上的降解动力学参数

Table 2 Degradation kinetic parameters of Rimsulfuron in potato plant and soil

样品 Sample	年份 Year	剂量(g / hm ²) Dose	半衰期(d) Half-life	降解方程 Degradation equation	相关系数 Correlation coefficient
土壤 Soil	2010	67.5	0.02	$C = 0.0611 e^{-0.0813 t}$	$r = 0.9066$
	2011	67.5	3.10	$C = 0.1267 e^{-0.0538 t}$	$r = 0.9067$
植株 Plant	2010	67.5	0.93	$C = 0.4856 e^{-0.1363 t}$	$r = 0.9134$
	2011	67.5	2.90	$C = 0.1039 e^{-0.2116 t}$	$r = 0.9841$

2.2 砒嘧磺隆在土壤和植株中最终残留结果

在马铃薯 4 叶期, 施药量分别为 90 g / hm²、1.5 倍剂量 135 g / hm², 加水 30 kg, 最终残留量均低于 0.2 mg / kg。两年试验结果表明了, 马铃薯地 1 次施用 25% 砒嘧磺隆可湿性粉剂, 剂量 90 g / hm²、1.5 倍剂量 135 g / hm², 在收获期马铃薯块茎中未检出。

3 讨 论

2010~2011 年吉林的残留动态的试验结果表明, 马铃薯 4 叶期时在马铃薯植株上施用 25% 砒嘧磺隆可湿型粉剂 270 g / hm², 加水 30 kg, 施用 1 次, 砒嘧磺隆在植株体内的半衰期为 0.93~2.90 d, 属于易降解农药($T_{1/2} < 30$ d)。

马铃薯块茎的砒嘧磺隆残留量未检出, 部分土壤和植株中有微量检出, 分析原因可能以下几点:

(1) 磺酰脲类除草剂在环境中降解较快, 残留期短。

(2) 砒嘧磺隆施药时马铃薯块茎没有形成。

(3) 砒嘧磺隆施药时, 马铃薯植株个体矮小, 相应的着药量较少, 残留量相应较低。

砒嘧磺隆属于磺酰脲类除草剂, 是一种广谱、超高效的除草剂, 可用于苗后防除玉米田大多数一年生和多年生禾本科及一些阔叶杂草, 也可用于马铃薯和番茄。目前磺酰脲类除草剂最常用的分析方法是高效液相色谱法(HPLC), 方法复杂灵敏度不高且缺乏专一性, 通常要求分离净化和复杂的柱切换和流动相梯度^[8-11]。本文采用高效液相色谱法, 紫外检测器对马铃薯植株和土壤中的砒嘧磺隆进行了分析和定量。所用仪器为通用型高效液相色谱仪, 测定步骤少, 设备简单, 操作简便, 稳定性与重复性好, 易于推广应用。可为农业环境与农产品中砒嘧磺隆残留检测提供重要的参考。

目前国内和国外 FAO 和 WHO 还没有制定砒嘧磺隆在马铃薯中最大残留限量标准, 欧盟规定砒嘧磺隆在马铃薯中最大残留限量为 0.1 mg / kg, 按照这个标准, 建议 25% 砒嘧磺隆可湿性粉剂在东北地区马铃薯地应用防除阔叶杂草及部分禾本科杂草。施药量不宜高于 90 g / hm², 施药 1 次, 在我国砒嘧磺隆在马铃薯上最大残留限量值 MRL 暂定为 0.1 mg / kg。按上述剂量施药的马铃薯, 在收获后食用是安全的。

[参 考 文 献]

- [1] 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.
- [2] Brown H R, Cotterman J C. Recent advances in sulfonylurea herbicides [J]. Chemistry of Plant Protection, 1994, 10: 47-81.
- [3] 路兴涛, 张田田, 张勇, 等. 砒嘧磺隆的除草活性及对马铃薯的安全性[J]. 农药, 2011, 50(11): 845-847.
- [4] 刘长令. 世界农药大全——除草剂卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 60-62.
- [5] 刘福海. 砒嘧磺隆水分散粒剂防除玉米田杂草的效果[J]. 杂草科学, 2009(2): 61-62.
- [6] 段燕平, 梁梅, 李自相, 等. 砒嘧磺隆对烤烟地杂草的防除效果[J]. 中国农技推广, 2009, 25(1): 49-51.
- [7] 赵振玲, 刘其宁, 何丽红, 等. 25% 砒嘧磺隆水分散粒剂在亚麻田中的除草效果及安全性评价[J]. 农药, 2005, 44(8): 379-381.
- [8] 周平勇, 占春瑞, 李海燕, 等. 高效液相色谱-质谱联用法测定茶叶 30 种磺酰脲类除草剂的残留量[J]. 理化检验-化学分册, 2010, 46: 292-299.
- [9] 祁彦, 张新忠, 占春瑞, 等. 高效液相色谱法测定大豆中磺酰脲类除草剂的残留[J]. 农药, 2005, 44(2): 76-78.
- [10] 金雁, 姚家彪, 赵颖, 等. 高效液相色谱法测定蔬菜中磺酰脲类除草剂多残留量的研究[J]. 检验检疫科学, 2008(6): 7-10.
- [11] 胡开峰, 孙涛, 刘圣红, 等. 土壤 13 种磺酰脲类除草剂多残留的超高效液相色谱-串联质谱法测定[J]. 分析测试学报, 2010, 29(11): 1216-1220.