

- [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2002, 21(9): 1993-2005.
- [9] QIN Xuebo(覃雪波), LIU Manhong(刘曼红), HUANG Puhui(黄璞栒), et al. Classification of phytoplankton community in spring and summer in wetland of cold regions: a case study of Anbanghe wetland, Sanjiang Plain, China[J]. *Journal of Lake Sciences*(湖泊科学), 2008, 20(4): 529-537.
- [10] SHEN Huanting(沈焕庭), PAN Ding'an(潘定安). *Turbidity maximum in the Changjiang estuary*(长江河口最大浑浊带)[M]. Beijing: China Ocean Press, 1999.
- [11] CHE Yue(车越), HE Qing(何青), LIN Weiqing(林卫青). Study on heavy metals distribution in the south branch of Changjiang Estuary[J]. *Shanghai Environmental Sciences*(上海环境科学), 2002, 21(4): 220-223.

Distribution and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediment of south branch, Yangtze River estuary

CHAO Min, PING Xian-yin, LI Cong, LUN Feng-xia, SHEN Xin-qiang

(Key and Open Laboratory of Marine and Estuary Fisheries, Ministry of Agriculture of China, East China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fisheries Sciences, Shanghai 200090, China)

Abstract: Sediment samples were collected from south branch of Yangtze River estuary in May and October 2008, and their heavy metal concentrations were analyzed in order to study the distribution characteristic and ecological risk of heavy metals. The median concentration value of copper, zinc, lead, cadmium and mercury was $31.85 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $71.23 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $13.35 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $0.36 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $0.073 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively. The contamination factor (C_i^t) of each element was calculated and the score of each site were used for MDS analysis. Results showed that copper has the highest C_i^t score among the five elements, due to its larger median value if compared to the highest background value of Pre-industrial age ($30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). The sites with higher C_i^t score were those near to Zuyuan waters, one of the $\sum C_i^t$ sewage discharge outlet of Shanghai city. We have also compared the score of south branch with Hangzhou Bay, out of the estuarine mouth and the Nature Reserve of Juvenile Chinese Sturgeon (*Acipenser sinensis*). South branch scored highest among four zones. In addition, the median value of copper, zinc and lead at south branch sites were significantly higher than the sites of other three zones. The ecological risks were assessed as well with Hakanson potential ecological hazard and mean effects range median quotient (mERMq) method respectively. Hakanson method with RI grading value can be used to detect the integrated risk. The RI median value of Hakanson was 58.56 with the range of 16.15-93.27 indicating that the integrated risk in south branch sediments was very low. The latter method with ERL and ERM grading value can be used to identify the element which is toxic to aquatic organisms. The mean effects range median quotient value of zinc, lead, cadmium and mercury were all smaller than ERL value except copper. However, the probability of copper to become hazardous for aquatic organisms was very low because the highest probability recorded was only 0.34.

Key words: environmental engineering; Yangtze River estuary; ecological risk assessment; surface sediment; heavy metal

CLC number: X708

Document code: A

Article ID: 1009-6094(2010)04-0097-05

文章编号: 1009-6094(2010)04-0101-05

土壤和西瓜中五氯硝基苯的残留检测与消解动态研究*

薛津津^{1,2}, 秦旭², 徐应明², 孙有光¹, 孙扬²

(1 天津理工大学化学化工学院, 天津 300191;

2 农业部环境保护科研监测所污染防治研究室, 农业部/天津市产地环境与农产品安全重点开放实验室, 天津 300191)

摘要: 为了解五氯硝基苯在土壤和西瓜中的消解动态及残留状况, 研究了土壤和西瓜中五氯硝基苯的气相色谱检测方法, 并在山东济南和浙江杭州进行了土壤和西瓜中五氯硝基苯残留状况和消解动态规律研究的田间试验。结果表明, 在 $0.01 \sim 0.5 \text{ mg/kg}$ 的添加水平内, 土壤和西瓜中五氯硝基苯的平均添加回收率为 $83.41\% \sim 93.17\%$, 变异系数为 $3.37\% \sim 9.74\%$; 土壤和西瓜中五氯硝基苯的最小检出量均为 $1.2 \times 10^{-12} \text{ g}$, 其中西瓜中五氯硝基苯的最低检出质量比为 0.001 mg/kg , 土壤中为 0.005 mg/kg 。田间残留试验表明, 五氯硝基苯在土壤和西瓜中的残留消解动态规律符合一级动力学反应模型, 在土壤、全瓜和瓜瓤中的消解半衰期分别为 $4.13 \sim 6.08 \text{ d}$ 、 $4.28 \sim 4.92 \text{ d}$ 和 $3.67 \sim 4.10 \text{ d}$ 。按推荐剂量和 1.5 倍推荐剂量在西瓜上各喷施质量分数为 40% 的多菌灵·五氯硝基苯可湿性粉剂 1~2 次, 2 次施药间隔为 7 d, 距最后 1 次施药 7 d 时, 五氯硝基苯在瓜瓤中的最高残留量为 0.0058 mg/kg , 低于规定的果菜类蔬菜中五氯硝基苯的最大残留限量标准 0.1 mg/kg 。

关键词: 环境科学技术基础学科; 五氯硝基苯; 西瓜; 土壤; 消解动态; 气相色谱法

中图分类号: X592

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1009-6094.2010.04.024

0 引言

五氯硝基苯(PCNB)为保护性杀菌剂, 无内吸性, 可有效防治丝核菌属、葡萄孢属、核盘菌属细菌和炭腐菌导致的病害。五氯硝基苯主要用于土壤和种子的杀菌处理, 对多种蔬菜的苗期病害也具有较好的防治效果, 可防治西瓜枯萎病、霜霉病、白粉病和病毒病, 白菜根肿病等。将五氯硝基苯与福美双可湿性粉剂、多菌灵可湿性粉剂或克菌丹可湿性粉剂按 1:1 的质量比混合后拌种或进行土壤处理, 可以扩大防病种类, 提高防治效果。在我国, 五氯硝基苯广泛用于人参和银杏等中草药栽培土壤的消毒, 但也会在植物中普遍存有残留^[1-3]。目前, 测定五氯硝基苯杀菌剂的方法主要包括气相色谱法^[4-5]、高效液相色谱法^[6]和气相色谱-质谱法^[7]等。国内除对人参中五氯硝基苯的残留进行报道外^[8-9], 尚未见有关五氯硝基苯在农作物中动态消解规律研究的报道。

本文采用石油醚/丙酮(体积比为 1:1)混合液浸泡西瓜和土壤样品, 超声提取后用气相色谱法对西瓜和土壤中的五氯硝基苯进行定量测定, 并研究五氯硝基苯在西瓜上的残留消解动态。

* 收稿日期: 2009-10-12

作者简介: 薛津津, 硕士研究生, 从事农药分析技术与残留污染行为研究; 徐应明(通信作者), 研究员, 博士生导师, 从事环境污染化学与污染控制技术研究, ymxu1999@126.com。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

带电子捕获检测器(ECD)的 Agilent 7890 型气相色谱仪(美国安捷伦科技公司);HP-5 色谱柱(30.0 m × 320 μm × 0.25 μm, 美国安捷伦科技公司);Heidolph LABOROTA 4000 型旋转蒸发仪(德国海道尔夫公司);ZHWY-2102C 型调速多用振荡器(中国上海智诚分析仪器制造有限公司);T-25 basic ULTRA-TURRAX 高速植物组织捣碎机(德国 IKA 公司);MILLI-Q 超纯水仪(美国 Millipore 公司);H2050R-1 离心机(湘仪离心机仪器有限公司);SL-302 电子天平(上海民桥精密科学仪器有限公司);SHZ-D(III)循环水式真空泵(巩义市予华仪器有限公司)。

石油醚(沸点 60~90 ℃)、丙酮、无水硫酸钠和硫酸均为分析纯;水为超纯水;五氯硝基苯标准品由天津市东方绿色食品有限公司提供。

1.2 田间试验设计

以质量分数为 40% 的多菌灵·五氯硝基苯可湿性粉剂作为试验用农药,以西瓜作为供试作物。研究区分别位于山东省济南市和浙江省杭州市,每个研究区设 3 个 30 m² 的样地,样地按照五氯硝基苯喷施浓度由低到高排列,之间设保护行,并设不施药的样地作为对照。

山东省济南市地处中纬度,属暖温带大陆性季风气候,春季干燥少雨,夏季炎热多雨,秋季天高气爽,冬季严寒干燥,四季分明。年日照总时数为 2 491~2 737 h,年均降水量为 600~700 mm,年均气温为 13~14 ℃,平均无霜期为 190~218 d。浙江省杭州市属亚热带季风性气候,四季分明,温和湿润,光照充足,雨量充沛。年日照时数为 1 762 h,年均降水量为 1 139 mm,年均气温为 17.5 ℃,平均相对湿度为 69.6%。

1.2.1 五氯硝基苯消解动态试验

施药剂量为 1.24 g/株,在西瓜生长至成熟个体 1/2 时喷施 1 次。分别在施药 1 h、1 d、3 d、7 d、14 d、21 d、30 d 后从各样地随机采集 3~5 个西瓜。每个瓜取 1/4,取瓜瓢和全瓜,各留样 200 g,在低温(-20 ℃)下保存,待测。

1.2.2 五氯硝基苯最终残留试验

按照低剂量 0.83 g/株和 1.5 倍高剂量 1.24 g/株,各施药 1~2 次,两次施药间隔 7 d。在第 2 次施药 7 d、14 d 和 21 d 时,从各样地随机采集 3~5 个西瓜及 2 kg 其生长层土壤(0~15 cm)。每个瓜取 1/8(包括瓜瓢和瓜皮),另取 1 份瓜瓢,用惰性塑料包装并在 -20 ℃ 的冰柜中冷冻保存,待测。自未施药的样地中采集西瓜和土壤作为对照。

1.3 分析方法

1.3.1 样品提取

1) 西瓜。

将 30 g 西瓜样品放入 250 mL 烧杯中,加入 100 mL 石油醚-丙酮(体积比为 1:1)混合液浸泡。在高速植物组织捣碎机上捣碎(2~3 min)后采用超声提取 40 min。抽滤,用 10 mL 石油醚洗涤滤渣。将滤渣放回烧杯中并加入 50 mL 石油醚-丙酮(体积比为 1:1)提取液,超声提取 15 min。抽滤,用 10 mL 石油醚分 2 次洗涤滤渣。合并滤液并注入 500 mL 分液漏斗中,加入 50 mL 质量分数为 4% 的硫酸钠溶液,摇晃 2~3 min。静置分层后弃去丙酮水溶液,待净化。

2) 土壤。

将 30 g 土壤样品放入 250 mL 烧杯中,加入 5 mL 超纯水 and 100 mL 石油醚/丙酮(体积比为 1:1)混合液浸泡。在调速多用振荡器上振荡 4 h (90 r/min),静置 20 h。抽滤,滤渣用 10 mL 石油醚分 4 次洗涤。将全部滤液和洗液移入 500 mL 分液漏斗中,加入 50 mL 质量分数为 4% 的硫酸钠溶液,摇晃 2~3 min。静置分层后弃去丙酮水溶液,待净化。

1.3.2 样品净化

向 1.3.1 节的提取液中滴加 6 mL 浓硫酸(石油醚与浓硫酸体积比约 10:1),轻摇并放气。剧烈摇晃 1 min,静置,弃去硫酸层。净化 1~3 次后加入 50 mL 质量分数为 4% 的硫酸钠溶液,摇晃洗去残存硫酸,静置分层后弃去水相。过无水硫酸钠柱,收集淋洗液。将淋洗液在旋转蒸发器上浓缩至 1~2 mL,用氮气吹干后用石油醚定容到 10 mL,待测。

1.3.3 色谱检测

进样口 280 ℃,检测器 290 ℃,柱温 70 ℃,保持 1 min 后以 25 ℃/min 的升温速率将柱温升高至 220 ℃,保持 15 min。载气(氮气)流速 2 mL/L,在进样量为 2.0 μL 的条件下,采用气相色谱法测定西瓜和土壤中的五氯硝基苯。该条件下五氯硝基苯在土壤和西瓜中的保留时间均为 7.599 min。

1.3.4 添加回收率

1) 西瓜。

将未喷施五氯硝基苯的西瓜样品用高速植物组织捣碎机捣碎,向若干 250 mL 三角烧瓶中各加入 20 g 样品。分别向三角烧瓶中加入 0.2 mg/L、2 mg/L 和 10 mg/L 的 1 mL 五氯硝基苯标准溶液(即分别相当于西瓜中五氯硝基苯 0.01 mg/kg、0.1 mg/kg 和 0.5 mg/kg 的添加水平),放置 30 min 后按照 1.3.1 和 1.3.2 节中步骤进行处理。每个质量比设 5 个平行试验。

2) 土壤。

向若干 250 mL 三角烧瓶中各加入 20 g 未喷施五氯硝基苯的土壤样品,分别向三角烧瓶中加入 0.2 mg/L、2 mg/L 和 10 mg/L 的 1 mL 五氯硝基苯标准溶液(即分别相当于土壤中五氯硝基苯 0.01 mg/kg、0.1 mg/kg 和 0.5 mg/kg 的添加水平),放置 30 min 后按照 1.3.1 和 1.3.2 节中步骤进行处理。每个浓度设 5 个平行试验。

1.3.5 五氯硝基苯残留质量比的计算

$$R = \frac{QS_1V_Z}{S_2W}$$

式中 R 为样品中五氯硝基苯的残留质量比,mg/kg; Q 为五氯硝基苯标准溶液的质量浓度,mg/L; S_1 为待测样品溶液的峰面积; S_2 为五氯硝基苯标准溶液的峰面积; V_Z 为待测样品溶液的定容体积,mL; W 为待测样品质量,g。

2 结果与讨论

2.1 五氯硝基苯测定方法的确定

向五氯硝基苯标准品中加入石油醚,用 50 mL 容量瓶定容,配制成 100 mg/L 的标准储备液。用石油醚将标准储备液稀释成质量浓度分别为 0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.5 mg/L 和 1.0 mg/L 的系列标准溶液,按 1.3.3 节条件进行气相色谱检测(图 1)。根据峰面积与相应进样量绘制标准曲线(图 2),可见在 0.05~1.0 mg/L 范围内,五氯硝基苯质量浓度

与峰面积呈良好的线性关系,满足外标法定量检测的要求。

2.2 五氯硝基苯测定方法的回收率、精密度和最低检测浓度

在 0.01 mg/kg、0.1 mg/kg 和 0.5 mg/kg 的添加水平下,土壤中五氯硝基苯的添加回收率为 89.93% ~ 93.17%,变异系数为 5.02% ~ 8.36%;全瓜中五氯硝基苯的添加回收率为 89.43% ~ 93.09%,变异系数为 3.37% ~ 4.20%;瓜瓢中五氯硝基苯的添加回收率为 83.41% ~ 85.14%,变异系数为 3.76% ~ 9.74%(表 1)。

五氯硝基苯在西瓜和土壤中的最小检出量均为 1.2×10^{-12} g,西瓜中的最低检出质量比为 0.001 mg/kg;土壤中为 0.005 mg/kg,能够满足西瓜和土壤中五氯硝基苯农药残留最低检出要求。

未添加五氯硝基苯前后土壤和西瓜样品的气相色谱图见图 3,添加 0.1 mg/kg 五氯硝基苯标准溶液后土壤和西瓜样品的气相色谱图见图 4。

2.3 五氯硝基苯在土壤和西瓜中的消解动态

田间试验中,五氯硝基苯在土壤和西瓜中的残留消解动态见表 2,施药 3 d 后土壤和西瓜样品的气相色谱图见图 5。在西瓜生长至成熟个体 1/2 时施药(1.24 g 制剂/株),21 d 后五氯硝基苯在 2 地土壤、全瓜和瓜瓢中的降解率分别可达 92.44% ~ 96.33%、95.74% ~ 98.30% 和 97.44% ~ 98.08%。30 d 后五氯硝基苯在山东济南土壤、全瓜和瓜瓢中的降解率分别为 97.12%、99.15% 和 98.85%,而浙江杭州的土壤和西瓜中均未检测出五氯硝基苯。可见,五氯硝基苯在土壤和西瓜中的残留消解较快。

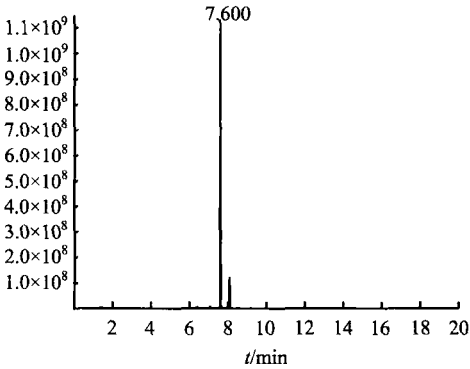


图 1 五氯硝基苯标准溶液的气相色谱图
Fig.1 Gas chromatogram of pentachloronitrobenzene standard solution

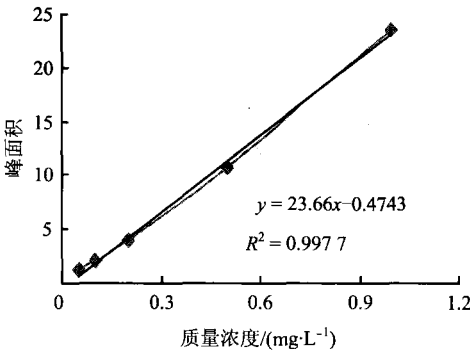


图 2 五氯硝基苯标准曲线
Fig.2 Standard curve of pentachloronitrobenzene

表 1 西瓜和土壤样品中五氯硝基苯的添加回收率及变异系数

Table 1 Fortified recoveries and variation coefficients of pentachloronitrobenzene in the watermelon and soil samples		回收率/%					平均值	变异系数/%
样品	添加质量比/(mg·kg ⁻¹)	1	2	3	4	5		
土壤	0.01	90.45	85.57	92.45	86.35	104.66	91.90	8.36
	0.10	88.56	89.58	92.74	100.32	94.64	93.17	5.02
	0.50	90.25	93.75	84.98	96.32	84.33	89.93	5.87
全瓜	0.01	86.29	92.61	94.28	98.36	93.92	93.09	4.20
	0.10	93.72	87.56	85.03	91.48	89.36	89.43	3.37
	0.50	95.51	96.50	89.23	86.52	90.25	91.60	4.16
瓜瓢	0.01	79.55	83.49	87.47	86.26	80.31	83.41	3.76
	0.10	76.46	84.87	94.86	81.13	88.35	85.14	7.36
	0.50	85.58	71.04	83.44	89.13	96.36	85.11	9.74

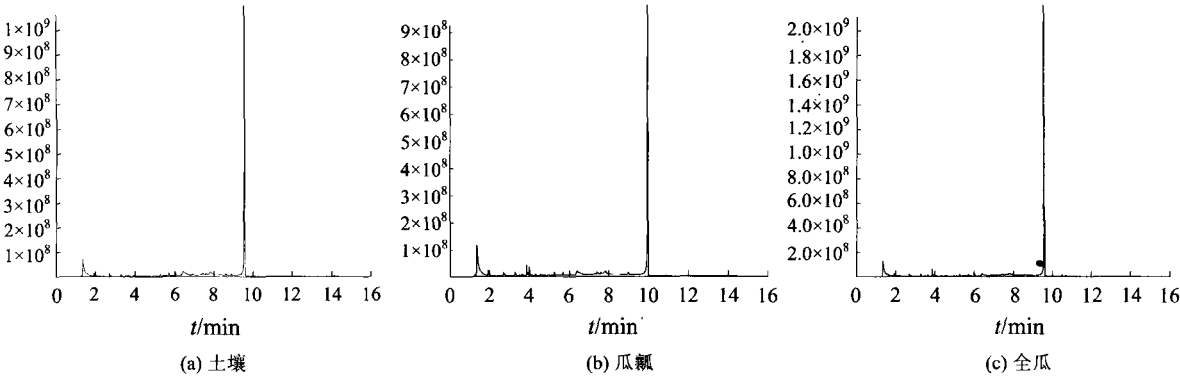


图 3 未添加五氯硝基苯的土壤和西瓜样品的气相色谱图
Fig.3 Gas chromatogram of the soil and watermelon samples without adding pentachloronitrobenzene

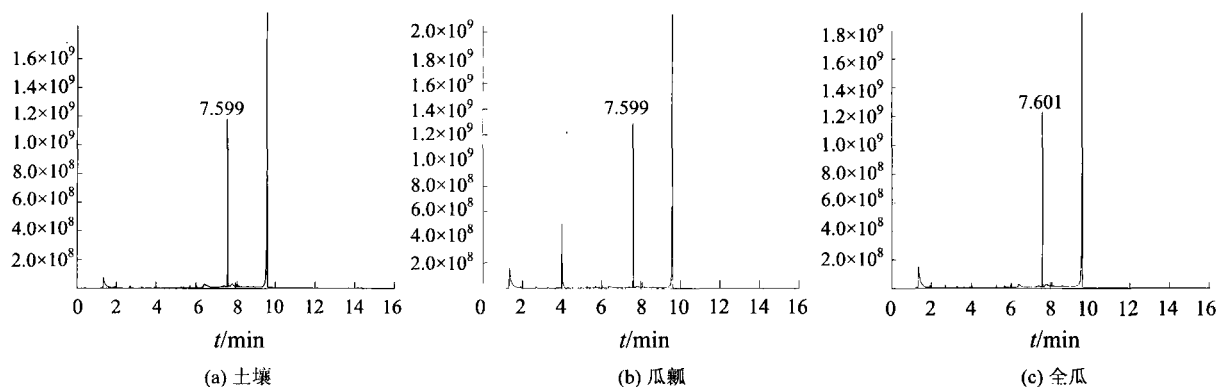


图4 添加五氯硝基苯的土壤和西瓜样品的气相色谱图
Fig.4 Gas chromatogram of the soil and watermelon samples with adding pentachloronitrobenzene

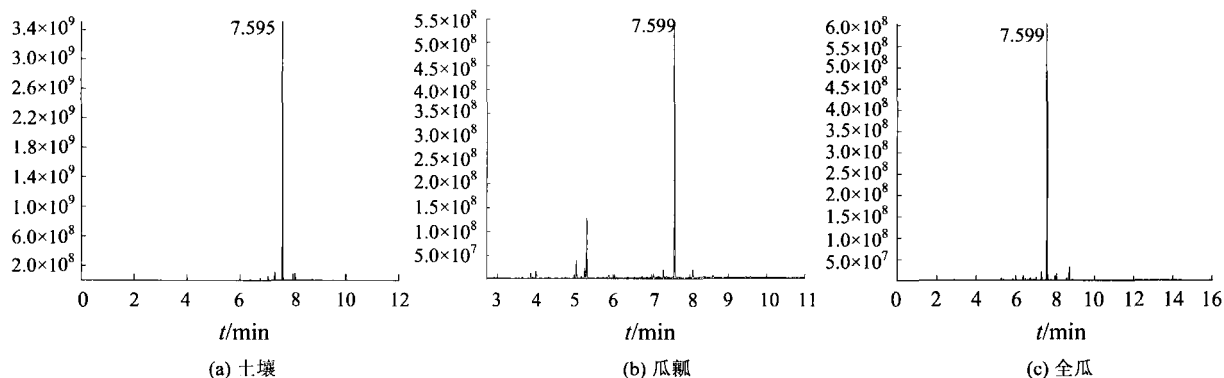


图5 土壤和西瓜的气相色谱图
Fig.5 Gas chromatogram of the soil and watermelon

表2 五氯硝基苯在西瓜和土壤中的消解动态

Table 2 Degradation dynamics of pentachloronitrobenzene in the watermelon and soil

样地	取样间隔时间	全瓜		瓜瓢		土壤	
		残留质量比/(mg·kg ⁻¹)	消失率/%	残留质量比/(mg·kg ⁻¹)	消失率/%	残留质量比/(mg·kg ⁻¹)	消失率/%
山东济南	1 h	0.352	—	0.261	—	2.078	—
	1 d	0.215	38.92	0.142	46.15	1.263	39.22
	3 d	0.143	59.38	0.091	65.38	0.781	62.41
	7 d	0.058	83.52	0.044	83.15	0.312	84.99
	14 d	0.011	96.88	0.008	96.92	0.229	88.97
	21 d	0.006	98.30	0.005	98.08	0.157	92.44
浙江杭州	30 d	0.003	99.15	0.003	98.85	0.064	96.92
	1 h	0.141	—	0.078	—	2.510	—
	1 d	0.097	31.21	0.055	29.49	2.013	19.80
	3 d	0.071	49.65	0.040	48.72	1.747	30.40
	7 d	0.037	73.76	0.008	89.74	0.412	83.59
	14 d	0.018	87.23	0.006	92.31	0.149	94.06
	21 d	0.006	95.74	0.002	97.44	0.092	96.33
	30 d	ND	—	ND	—	ND	—

注:表中“ND”表示低于方法最低检出浓度。

对五氯硝基苯在土壤、全瓜和瓜瓢中的残留消解数据进行回归处理,结果见表3。五氯硝基苯在土壤和西瓜中的消解动态符合一级动力学反应模型,五氯硝基苯在土壤、全瓜和瓜瓢中的半衰期分别为4.13~6.08 d、4.28~4.92 d和3.67~4.10 d。

2.4 五氯硝基苯在土壤和西瓜中的最终残留

在西瓜中按照推荐剂量(0.83 g/株)施用40%多菌灵·五氯硝基苯可湿性粉剂1~2次,距最后一次施药7 d、14 d和21 d后取样,测得瓜瓢中五氯硝基苯的最高残留质量比分别为0.003 5 mg/kg、0.002 6 mg/kg和0.001 3 mg/kg;土壤中分别为

表3 五氯硝基苯在西瓜和土壤中的消解动态方程

Table 3 Degradation dynamics of pentachloronitrobenzene in watermelon and soil samples

样地	样品	消解动态方程	相关系数	半衰期/d
山东济南	土壤	$y = 1.2812e^{-0.114x}$	0.857 9	6.08
	全瓜	$y = 0.2221e^{-0.162x}$	0.945 0	4.28
	瓜瓢	$y = 0.1802e^{-0.188x}$	0.958 4	3.67
浙江杭州	土壤	$y = 2.1957e^{-0.168x}$	0.942 6	4.13
	全瓜	$y = 0.1172e^{-0.141x}$	0.988 4	4.92
	瓜瓢	$y = 0.0584e^{-0.169x}$	0.924 9	4.10

0.38 mg/kg、0.23 mg/kg 和 0.05 mg/kg。按照 1.5 倍推荐剂量 (1.24 g/株) 在西瓜上施用 40% 多菌灵·五氯硝基苯可湿性粉剂 1~2 次,距最后 1 次施药 7 d、14 d 和 21 d 后收获时,瓜瓢中五氯硝基苯的最高残留质量比分别为 0.005 8 mg/kg、0.004 2 mg/kg 和 0.002 7 mg/kg;土壤中分别为 1.28 mg/kg、0.54 mg/kg 和 0.22 mg/kg。可见,五氯硝基苯在西瓜和土壤中的残留量随施药剂量和施药次数的增加而增加,随采样间隔时间的增加而减少。

欧盟规定中药材中五氯硝基苯的最大残留质量比为 0.6 mg/kg,中国则为 0.1 mg/kg。英国规定西瓜中五氯硝基苯的最大残留质量比为 0.02 mg/kg,我国规定果菜类蔬菜中五氯硝基苯的最大残留质量比为 0.1 mg/kg (GB 2763—2005),可见田间试验中五氯硝基苯在西瓜中的最终残留是安全的。

3 结 论

本文建立了五氯硝基苯在西瓜和土壤中的残留分析方法,同时研究了五氯硝基苯在西瓜和土壤中的消解动态。田间试验结果表明,在西瓜生长至成熟个体 1/2 时,按照 40% 多菌灵·五氯硝基苯可湿性粉剂 1.5 倍推荐剂量 (1.24 g/株) 喷施 1 次,五氯硝基苯在土壤、全瓜和瓜瓢中的原始沉积分别为 2.078~2.510 mg/kg、0.141~0.352 mg/kg 和 0.078~0.261 mg/kg。五氯硝基苯在土壤、全瓜和瓜瓢中的消解半衰期分别为 4.13~6.08 d、4.28~4.92 d 和 3.67~4.10 d。

最终残留试验表明,按照推荐剂量和 1.5 倍推荐剂量各在西瓜上施用 40% 多菌灵·五氯硝基苯可湿性粉剂 1~2 次,两次施药间隔 7 d,全瓜和瓜瓢中五氯硝基苯的最高残留量均低于我国规定的果菜类蔬菜中五氯硝基苯最大残留限量标准 0.1 mg/kg。本文为五氯硝基苯在西瓜上的安全和科学使用及残留准则的制定提供了重要科学依据。

References(参考文献):

- [1] CHENG Qigang(成启刚), KOU Dengmin(寇登民), ZHANG Jing(张静), et al. Determination of residue of organochlorine pesticide in ginseng by gas chromatography [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis* (南开大学学报: 自然科学版), 2004, 37(2): 125-128.
- [2] CHEN Xi(陈溪), SONG Wenbin(宋文斌), SUN Yuling(孙玉岭), et al. Study on the determination method of organochlorine pesticide multi-residues in ginseng [J]. *Modern Scientific Instruments* (现代科学仪器), 2007(3): 87-91.
- [3] ZHAO Xiaosong(赵晓松), WANG Yujun(王玉军), SUN Anna(孙安娜), et al. Degradation of PCNB in soil [J]. *Agro-Environmental Protection* (农业环境保护), 1999, 18(6): 260-262.
- [4] LI Jing(李晶), DONG Fengshou(董丰收), LIU Xingang(刘新刚), et al. Simultaneous determination of pentachloronitrobenzene residue and its metabolites pentachloroaniline and pentachlorothioanisole in ginseng based on matrix solid phase dispersion and gas chromatography [J]. *Journal of Agro-Environment Science* (农业环境科学学报), 2009, 28(1): 216-220.
- [5] HOU Zhiguang(侯志广), WANG Xiumei(王秀梅), LU Zhongbin(逯忠斌), et al. Determination of four organochlorinated pesticides in *Panax* using solid-phase extraction and high performance gas chromatography [J]. *Agrochemicals* (农药), 2007, 46(8): 532-534.
- [6] WANG Duoia(王多加), ZHOU Xiangyang(周向阳). Simultaneous determination of guintozene and carbendazim in wettable powder by HPLC [J]. *Journal of Instrumental Analysis* (分析测试学报), 1999, 18(2): 63-64.
- [7] DONG Fengshou(董丰收), LIU Xingang(刘新刚), ZHENG Yongquan(郑永权), et al. Determination of pentachloronitrobenzene and its metabolites in ginseng by gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* (分析化学), 2008, 36(12): 1716-1720.
- [8] ZHAO Xiaosong(赵晓松), MENG Yali(孟亚黎), ZHAO Mingxian(赵明宪). Residue and distribution of pentachloronitrobenzene in ginseng [J]. *Journal of Jilin Agricultural University* (吉林农业大学学报), 1993, 15(1): 42-44.
- [9] WEI Yunjie(魏云洁), KONG Xiangyi(孔祥义), WANG Yingping(王英平). Residue and distribution of organochlorinated pesticides in balloonflower [J]. *Special Wild Economic Animal and Plant Research* (特产研究), 1999(3): 39-41.

Dynamic study on the residue detection and degradation of pentachloronitrobenzene in watermelon and soil

XUE Jin-jin^{1,2}, QIN Xu², XU Ying-ming², SUN You-guang¹, SUN Yang²

(1 School of Chemistry and Chemical Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300191, China; 2 Key Laboratory of Production Environment and Agro-product Safety of Ministry of Agriculture and Tianjin Municipality, Department of Pollution Control, Institute of Agro-environmental Protection, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China)

Abstract: The present paper is aimed at introducing the findings of our dynamic research on the residue detection and degradation of pentachloronitrobenzene (PCNB) in watermelon and soil. In our research we have adopted an analytical method of gas chromatography so as to determine the pollution and degradation trends of the PCNB residue in watermelon and soil. The experimental results of our experiments and testing prove that the average recovery rate of PCNB is in a range of 83.41% - 93.17% at the three spiking levels from 0.01 mg/kg to 0.50 mg/kg with their relative standard deviations of 3.37% - 9.74% in watermelon and soil. The detection limit turns to be 1.2×10^{-12} g whereas the minimum mass ratio detected was 0.001 mg/kg in watermelon and 0.005 mg/kg in soil, respectively. A control and contrast trial experiment in Shandong province and Zhejiang province was done with the finding results as follows: the degradation regulation of PCNB in watermelon and soil conformed to the first order kinetics reaction model, with its half-life being 4.13~6.08 d, 3.67~4.92 d in the soil and the watermelon, respectively. Our research also shows that, when 40% carbendazim & pentachloronitrobenzene wettable power was applied once and twice at an interval of 7 d with the dosages of 0.83~1.24 g/strain in the whole culture process, on the 7th day after the last application, the MRLs of PCNB would drop below 0.1 mg/kg in the fruits and vegetables in accordance with the Chinese standard. Thus, it can be said that our experiments provide valuable scientific data for registration and secure application formulae of 40% carbendazim & pentachloronitrobenzene wettable power, so as to protect agricultural environment and human health.

Key words: basic disciplines of environmental science and technology; pentachloronitrobenzene; watermelon; soil; degradation dynamics; gas chromatography

CLC number: X592

Document code: A

Article ID: 1009-6094(2010)04-0101-05