

◆ 环境与残留 ◆

硝磺草酮在玉米上的残留研究

王梅, 段劲生, 孙明娜, 张勇, 高同春

(安徽省农业科学院植物保护研究所, 合肥 230031)

摘要: 研究了硝磺草酮在玉米植株、籽粒和土壤中的残留分析方法及残留动态。结果表明, 硝磺草酮最小检出量为 0.3 ng, 在植株、籽粒及土壤中的最低检测浓度分别为 0.02 mg/kg、0.01 mg/kg 和 0.01 mg/kg。硝磺草酮在植株中添加回收率为 80.94%~89.0%, 相对标准偏差为 3.66%~12.54%; 籽粒中添加回收率为 78.11%~87.15%, 相对标准偏差为 3.95%~11.54%; 土壤中添加回收率为 81.27%~95.38%, 相对标准偏差为 4.25%~6.28%。植株中半衰期为 5.6~6.8 d, 土壤中半衰期为 10.4~10.8 d。

关键词: 硝磺草酮; 农药; 残留分析

中图分类号: TQ 450.2⁺63 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2010.06.011

Study on the Mesotrione Residue in Maize

WANG Mei, DUAN Jin-sheng, SUN Ming-na, ZHANG Yong, GAO Tong-chun

(Institute of Plant Protection, Anhui Academy of Agricultural Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: The method to detect mesotrione residue and the residual dynamics of mesotrione in maize plants, maize seeds and the soil was studied. The results showed that the minimum detectable amount of mesotrione was 0.3 ng. The minimum detectable concentrations of mesotrione in maize plants, maize seeds and the soil were 0.02 mg/kg, 0.01 mg/kg and 0.01 mg/kg, respectively. The fortified recoveries of mesotrione in maize plants, maize seeds and the soil were 80.94%-89.0%, 78.11%-87.15% and 81.27%-95.38%, with the relatively standard deviation 3.66%-12.54%, 3.95%-11.54% and 4.25%-6.28%, respectively. The half-life periods of mesotrione in maize plants and the soil were 5.6-6.8 days and 10.4-10.8 days, respectively.

Key words: mesotrione; pesticides; residue analysis

硝磺草酮化学名称 2-硝基-4-甲磺酰苯基(1,3-二氧代环己基)甲酮, 为三酮类化合物, 是一种能够抑制羟基苯基丙酮酸酯双氧化酶的芽前和苗后广谱选择性除草剂, 可有效防治阔叶草和一些禾本科杂草。为评价其在玉米上使用后的环境安全性, 在山东、安徽进行了一年两地的残留试验。

1 材料与方法

1.1 仪器设备

Aglient HPLC 1200, 配 UV 检测器; KQ-50B 超声波振荡器 (昆山市超声仪器有限公司); RE-52CS 旋转浓缩蒸发器 (上海亚荣生化仪器厂); N

-EVAP24 氮吹仪 (美国 Organomation 仪器有限公司); Y-4 水浴恒温振荡器 (江苏金坛金城国胜试验仪器厂)。

1.2 试剂

硝磺草酮标准品纯度 99.9%, 由国家农药质检中心购得。

无水硫酸钠、氯化钠、乙腈、石油醚 (60~90℃)、二氯甲烷均为分析纯; 甲醇 (色谱纯, 国药集团上海化学试剂有限公司)。

1.3 田间试验设计

试验在山东济南和安徽凤阳两试验基地进行, 试验时间为 2009 年。

收稿日期: 2010-07-15

作者简介: 王梅 (1962—), 女, 安徽省肥东人, 副研究员, 主要从事农产品安全性分析工作。E-mail: wangmeinc@yahoo.cn

1.3.1 植株、土壤消解动态试验

植株、土壤:用 150 g/L 硝磺草酮悬乳剂 225 g/hm² (有效成分用量,下同),一次施药,均匀喷雾,于药后 2 h、1 d、3 d、7 d、10 d、14 d、21 d、30 d、45 d 采集玉米植株、土壤样品

1.3.2 玉米籽粒、植株和土壤最终残留试验

最终残留试验用 150 g/L 硝磺草酮悬乳剂 225 g/hm²、150 g/hm² 2 个处理浓度,施药 1 次,收获前采集嫩玉米,收获时采集熟玉米、植株、土壤样品。同时设空白对照。

1.3.3 样品的制备

植株样品:每小区 10 点随机取样,不少于 2 kg,缩分制样成 500 g。

土壤样品:每小区 10 点随机取样,不少于 2 kg,0~10 cm 土壤,阴干后过 40 目筛。

玉米籽粒:缩分制样成 500 g。

以上样品均-20℃保存。

1.4 检测方法

方法原理简述:土壤、植株、籽粒采用乙腈提取,石油醚去杂质,二氯甲烷萃取后,籽粒再用硅胶柱层析净化。

1.4.1 提取

土壤、植株、玉米提取:称取土壤 20 g 和玉米 20 g (粉碎) 样品,分别加 50 mL 乙腈-水 [$V(\text{乙腈}):V(\text{水})=3:1$],振荡过夜;称取植株 10 g (剪碎),直接用超声波振 30 min。过滤于分液漏斗中,加 50 mL 3% NaCl 溶液,用 40 mL×2 石油醚去杂质,加 NaCl 至过饱和,液液分配,收集乙腈相过无水硫酸钠,剩下的水相再用稀 H₃PO₄ 调 pH 至 3~4,二氯甲烷 50 mL×2 次萃取,收集合并二氯甲烷相过无水硫酸钠,于旋转蒸发器 (≤35℃) 浓缩近干,甲醇定容。玉米则浓缩至约 3 mL,过柱层析净化。

1.4.2 净化

玻璃层析柱,长 20 cm,内经 1 cm,柱中装填 5 g 硅胶,两端加 2 cm 无水 Na₂SO₄,先用 15 mL 石油醚预淋,再转移样品至柱上,80 mL 石油醚-甲醇-乙酸乙酯 [$V(\text{石油醚}):V(\text{甲醇}):V(\text{乙酸乙酯})=40:50:10$] 淋洗,收集淋洗液 35℃ 浓缩至约 3 mL, N₂ 吹干,甲醇定容液相色谱分析。

1.4.3 仪器条件

高效液相色谱仪:Aglient HPLC 1200,配 UV 检测器;色谱柱:Aglient HC-C₁₈,250 mm×4.6 mm×5 μm;柱箱温度:35℃;流动相: $V(\text{甲醇}):V(\text{水})$

$=45:55$, pH 调至 4,流速 0.8 mL/min;检测波长:254 nm;进样体积:20 μL。

1.4.4 标准曲线

取 1 000 μg/mL 硝磺草酮母液,用甲醇逐级稀释,配成 0.2 μg/mL、0.5 μg/mL、1.0 μg/mL、2.0 μg/mL、5.0 μg/mL 的标准溶液,用 1.4.3 的检测条件进行测定,以浓度 (μg/mL) 为横坐标,以测得的峰面积 (mAU·S) 为纵坐标,制作标准曲线图,得到硝磺草酮标准曲线。其回归方程为: $Y=31.424 X - 0.5372$, $R=0.9999$ 。

1.4.5 残留量计算公式

$$R = \frac{C_{\text{标}} \times V_{\text{标}} \times S_{\text{样}} \times V_{\text{终}}}{V_{\text{样}} \times S_{\text{标}} \times W}$$

式中: R —样本中农药残留量,mg/kg; $C_{\text{标}}$ —标准溶液浓度,μg/mL; $V_{\text{标}}$ —标准溶液进样体积,μL; $S_{\text{样}}$ —注入样本溶液的峰面积,mAU·s; $V_{\text{终}}$ —样本最终定容体积,mL; $V_{\text{样}}$ —样本溶液进样体积,μL; $S_{\text{标}}$ —注入标准溶液的峰面积,mAU·s; W —样品重量,g。

1.4.6 添加回收率与相对标准偏差

称取 10 g 空白植株、20 g 土壤和 20 g 玉米,分别加入 3 种不同浓度的标准液,按 1.4.1 和 1.4.2 的提取和净化,按 1.4.3 的检测条件,测定硝磺草酮含量,检测结果见表 1。最小检出量:0.3 ng;最低检测浓度:植株为 0.02 mg/kg,土壤和籽粒为 0.01 mg/kg。

表 1 硝磺草酮在玉米、植株、土壤中添加回收率

| 样品名称 | 添加浓度/ mg·kg ⁻¹ | 回收率/% | | | 平均回 收率/% | 标准 偏差/% | 相对标准 偏差/% |
|------|------------------------------|-------|-------|--------|-------------|------------|--------------|
| | | 1 | 2 | 3 | | | |
| 植株 | 0.02 | 80.22 | 85.23 | 101.56 | 89.00 | 11.16 | 12.54 |
| | 0.1 | 82.88 | 87.27 | 80.06 | 83.40 | 3.63 | 4.36 |
| | 1.0 | 78.00 | 83.92 | 80.89 | 80.94 | 2.96 | 3.66 |
| 玉米籽粒 | 0.01 | 79.45 | 98.65 | 83.78 | 87.15 | 10.07 | 11.54 |
| | 0.10 | 78.92 | 81.45 | 75.43 | 78.60 | 3.02 | 3.85 |
| | 1.00 | 75.20 | 77.78 | 81.35 | 78.11 | 3.08 | 3.95 |
| 土壤 | 0.01 | 88.86 | 96.63 | 100.65 | 95.38 | 5.99 | 6.28 |
| | 0.10 | 83.38 | 80.87 | 85.40 | 83.22 | 2.64 | 2.73 |
| | 1.00 | 78.39 | 85.10 | 80.33 | 81.27 | 3.45 | 4.25 |

2 残留试验结果

2.1 消解动态结果

2.1.1 玉米植株中消解动态结果

试验结果表明,150 g/L 硝磺草酮悬乳剂在植株上残留量随时间的增加而降低,降解曲线符合一级反应动力学方程,喷药 21 d 后平均降解在 91.8%。安徽点植株半衰期为 5.6 d。山东点植株半衰期为 6.8 d,详见表 2。

表2 150 g/L 硝磺草酮悬乳剂在植株中残留消解动态

| 施药后采样 间隔天数/d | 安徽 | | 山东 | |
|--------------------------------|---|-------|---|-------|
| | 残留量/mg·kg ⁻¹ | 消解率/% | 残留量/mg·kg ⁻¹ | 消解率/% |
| 0 | 5.890 1 | - | 0.605 7 | - |
| 1 | 4.472 1 | 24.07 | 0.550 1 | 3.37 |
| 3 | 2.803 1 | 52.41 | 0.401 1 | 33.79 |
| 7 | 0.901 0 | 84.70 | 0.320 0 | 47.16 |
| 10 | 0.810 5 | 86.23 | 0.210 0 | 65.32 |
| 14 | 0.516 0 | 91.23 | 0.110 1 | 81.83 |
| 21 | 0.280 2 | 95.24 | 0.071 1 | 88.42 |
| 30 | 0.130 2 | 97.09 | 0.030 0 | 94.54 |
| 消解动态 方程 T _{1/2} /d | Y=3.802 5 e ^{-0.124x} R=-0.964 2 T _{1/2} =5.6 | | Y=0.580 4 e ^{-0.101 4x} R=-0.976 8 T _{1/2} =6.8 | |

2.1.2 土壤中消解动态结果

试验结果表明, 150 g/L 硝磺草酮悬乳剂在土壤中的降解稍慢, 降解曲线符合一级反应动力学方程, 施药 30 d 后平均降解在 85.78%。安徽点土壤半衰期为 10.8 d。山东点土壤半衰期为 10.4 d, 详见表 3。

表3 150 g/L 硝磺草酮悬乳剂在土壤中残留消解动态

| 施药后采样 间隔天数/d | 安徽 | | 山东 | |
|--------------------------------|--|-------|--|-------|
| | 残留量/mg·kg ⁻¹ | 消解率/% | 残留量/mg·kg ⁻¹ | 消解率/% |
| 0 | 0.152 1 | - | 0.450 0 | - |
| 1 | 0.108 3 | 0.67 | 0.341 5 | 4.88 |
| 3 | 0.080 1 | 47.40 | 0.281 0 | 37.78 |
| 7 | 0.060 1 | 60.55 | 0.190 1 | 57.78 |
| 10 | 0.043 2 | 71.73 | 0.172 0 | 62.22 |
| 14 | 0.038 3 | 75.02 | 0.154 1 | 66.67 |
| 21 | 0.030 1 | 80.28 | 0.095 0 | 78.89 |
| 30 | 0.021 0 | 86.19 | 0.053 0 | 85.36 |
| 45 | <LOD | - | <LOD | - |
| 消解动态 方程 T _{1/2} /d | Y=0.107 3 e ^{-0.064 2x} R=-0.958 9 T _{1/2} =10.8 | | Y=0.364 4 e ^{-0.066 8x} R=-0.994 6 T _{1/2} =10.4 | |

(上接第 37 页)

比较繁琐的前处理过程, 有机溶剂使用量少, 快速、简便、易操作, 分离效果、准确度、重现性都能达到农药残留分析与检测的要求, 适合作为荔枝果肉及全果中多效唑残留量的检测方法。本方法的建立, 也为其它品种的果蔬中多效唑残留量的检测提供了有益的参考。

参考文献

- [1] 尤爱琴. 果树生产上如何使用多效唑 [J]. 福建果树, 2004 (7): 31 - 33.
- [2] 贾洪涛, 党金鼎, 刘凤莲. 植物生长延缓剂多效唑的生理作用及应用 [J]. 安徽农业科学, 2003, 31 (2): 323 - 324.
- [3] 王金波, 魏敏宣. 多效唑在果树上的应用 [J]. 河北果树, 2003 (1): 36.

2.2 最终残留测定结果

150 g/L 硝磺草酮悬乳剂 150 g/hm², 施药 1 次, 收获季节采取样品, 植株中硝磺草酮的残留量为 0.021 0~0.105 0 mg/kg; 嫩玉米籽粒、熟玉米籽粒、土壤中残留量均为 <LOD。150 g/L 硝磺草酮悬乳剂 225 g/hm², 施药 1 次, 收获季节采取样品, 植株中硝磺草酮的残留量为 0.043 2~0.142 1 mg/kg; 嫩玉米籽粒中的残留量为 <LOD~0.011 4 mg/kg; 熟玉米籽粒中的残留量为 <LOD; 土壤中的残留量为 <LOD~0.028 7mg/kg。

3 结论及合理使用建议

我国目前尚未制订硝磺草酮在玉米上的 MRL 值, 参照日本制订的硝磺草酮在玉米上最大残留限量 0.01 mg/kg, 暂以此为依据。150 g/L 硝磺草酮悬乳剂 150 g/hm²、225 g/hm² 2 个施药剂量, 1 次施药。低剂量中嫩玉米籽粒、熟玉米籽粒硝磺草酮残留量均为 <LOD; 高剂量中嫩玉米籽粒残留量为 LOD~0.011 4 mg/kg, 熟玉米籽粒残留量 <LOD。建议 150 g/L 硝磺草酮悬乳剂防治玉米田杂草, 最高施药剂量为 150 g/hm², 于玉米 4~5 叶期后施药 1 次, 收获的玉米籽粒是安全的。

参考文献

- [1] 庞民好. 新型玉米田除草剂甲基磺草酮在土壤中残留的高效液相色谱分析 [J]. 河北农业大学学报, 2007, 30 (9): 75 - 78.
- [2] 农业部农药检定所. 农药残留量实用检测方法手册 (第一卷) [M]. 北京: 中国农业出版社, 1995: 15 - 30.
- [4] 牛淑妍, 张前前, 许良忠, 等. 多效唑的气相色谱分析 [J]. 青岛科技大学学报, 2003, 24 (1): 28 - 30.
- [5] 楼小华, 梁天锡. 多效唑在稻谷、稻株、土壤和田水中残留分析方法研究 [J]. 农药, 1990, 29 (1): 31 - 32.
- [6] 白桦, 邱月明, 张青. 气相色谱-质谱法测定苹果中多效唑残留量 [J]. 分析测试学报, 2005, 24 (4): 64 - 66.
- [7] 余佳荣, 杨仁斌, 王海萍, 等. 多效唑在油菜植株、油菜籽和土壤中的残留 [J]. 农药学报, 2008, 10 (1): 113 - 116.
- [8] 王安群, 彭凤仙, 邓益群. 高效液相色谱法同时测定吡虫啉和多效唑 [J]. 精细化工中间体, 2004, 34 (2): 72 - 73.
- [9] 钱传范, 明九雪. 多效唑在芒果中的残留 [J]. 农药, 1998, 37 (9): 29 - 30.
- [10] NY/T788 - 2004, 农药残留试验准则 [S].