

分类号: X592

密 级: 无

单位代码: 10193

编 号:

二甲戊灵在马铃薯和土壤中的残留及吸附研究

专业名称: 农药学

研究方向: 农药残留

研究生姓名: 张宇

导师姓名及职称: 范志先 教授

吉林农业大学

二〇〇五年四月

THE RESIDUAL DYNAMICS
IN
POTATO AND SOIL
AND
ABSORPTION STUDY
OF
PENDIMETHALIN

Master candidate: Zhang Yu

Advisor: Prof. Fan Zhixian

JILIN AGRICULTURAL UNIVERSITY
CHANGCHUN JILIN CHINA

2005.04

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
第一章 引 言.....	1
1.1 二甲戊灵的理化特性、质谱与光谱图.....	2
1.1.1 质谱图及裂解机理图.....	2
1.1.2 紫外吸收光谱图.....	3
1.1.3 红外吸收光谱图.....	4
1.1.4 核磁共振波谱图.....	4
1.2 二甲戊灵毒理学研究进展	5
1.2.1 毒性.....	5
1.2.1.1 急性毒性	5
1.2.1.2 慢性毒性	5
1.2.1.3 对生殖的影响	6
1.2.1.4 致畸性	6
1.2.1.5 致突变性	6
1.2.1.6 致癌性	6
1.2.1.7 对器官的毒害	6
1.2.1.8 在人体和动物体内的归宿	6
1.2.1.9 毒理学数据	6
1.2.2 生态效应.....	7
1.2.2.1 对鸟的影响	7
1.2.2.2 对水生生物的影响	7
1.2.2.3 对其他生物的影响	7
1.2.2.4 对微生物的影响	7
1.2.2.5 对土壤呼吸作用的影响	7
1.2.3 环境归宿.....	7
1.2.3.1 二甲戊灵在土壤和地下水中的降解和代谢	7
1.2.3.2 二甲戊灵的光解	8
1.2.3.3 二甲戊灵在植物体内的降解	8
1.3 二甲戊灵的残留分析方法研究进展	9
第二章 气相色谱法测定马铃薯、土壤中二甲戊灵残留动态的研究.....	11
2.1 材料与方法	11
2.1.1 小区试验概况.....	11
2.1.2 残留试验田间设计.....	11
2.1.3 测定条件和方法.....	12
2.1.3.1 试剂和仪器	12
2.1.3.2 气相色谱条件	12
2.1.3.3 气相色谱检测	12

2.1.3.4 标准曲线的建立	13
2.1.3.5 相对保留时间	13
2.1.3.6 样品前处理	13
2.1.3.7 添加回收率试验	14
2.2 结果与讨论	14
2.2.1 提取.....	14
2.2.2 净化.....	15
2.2.3 气相色谱条件的选择.....	15
2.2.4 添加回收率试验结果.....	15
2.2.5 二甲戊灵在马铃薯植株和土壤中的残留动态.....	23
2.2.6 二甲戊灵在马铃薯可食用期的残留量.....	26
2.2.7 二甲戊灵在马铃薯和土壤中的最终残留量.....	27
2.3 小结	28
第三章 气质联用法测定马铃薯、土壤中二甲戊灵残留动态的研究.....	29
3.1 材料与方法	29
3.1.1 仪器与试剂.....	29
3.1.1.1 仪器	29
3.1.1.2 试剂	29
3.1.2 实验内容.....	30
3.1.2.1 气相色谱分析条件	30
3.1.2.2 质谱分析条件	30
3.1.3 确证试验方法.....	30
3.1.4 定性分析.....	30
3.1.5 定量分析.....	30
3.1.6 样品前处理.....	30
3.2 结果与讨论	30
3.2.1 色谱条件的选择.....	30
3.2.2 气相色谱-质谱条件的选择	31
3.2.3 方法回收率与精密度.....	41
3.2.4 二甲戊灵在马铃薯植株和土壤中的残留动态.....	43
3.2.5 二甲戊灵在马铃薯可食用期的残留量.....	46
3.2.6 二甲戊灵在马铃薯和土壤中的最终残留量.....	46
3.2.7 二甲戊灵气质联机残留分析的技术特点.....	46
3.3 小结	48
第四章 二甲戊灵在土壤中吸附特性研究.....	49
4.1 材料与方法	49
4.1.1 试剂和药品.....	49
4.1.2 供试土壤.....	49
4.1.3 仪器和设备.....	49
4.1.4 气相色谱操作条件.....	50
4.1.5 标准曲线的建立.....	50
4.1.6 试验设计.....	50
4.1.7 数据处理.....	50

4.2 结果与讨论	50
4.2.1 土壤对二甲戊灵的吸附性.....	50
4.2.2 不同土壤对二甲戊灵的吸附.....	51
4.2.3 土壤对二甲戊灵吸附的自由能变化.....	53
4.3 小结	54
结 论.....	55
参 考 文 献.....	56
致 谢.....	60

摘 要

本文对二甲戊灵 pendimethalin 在马铃薯块茎及植株、土壤中的残留和土壤吸附特性进行了测定与研究。

采用酸性甲醇提取、石油醚液液分配、弗罗里硅土柱净化, 石英毛细管柱分离的 GC-ECD 和 GC-MS-SIM 分析技术, 分别对二甲戊灵在马铃薯块茎及植株、土壤中的残留动态、降解规律和最终残留量进行了分析测定。

GC-ECD的最小检出量为 5×10^{-12} g; 最低检出浓度为 $0.001 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。方法的添加浓度为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 各添加水平回收率 2002 年为 79 % ~ 125.5 % (马铃薯块茎), 78 % ~ 103.5 % (马铃薯植株), 80 % ~ 92.8 % (土壤); 2003 年为 71 % ~ 105 % (马铃薯块茎), 75 % ~ 103 % (马铃薯植株), 91.3 % ~ 106 % (土壤)。

GC-MS-SIM分析方法的最小检出量为 1×10^{-11} g; 最低检出浓度为 $0.001 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 各添加水平回收率分别为 2002 年 81 % ~ 87 % (马铃薯块茎), 90 % ~ 99 % (马铃薯植株), 89.3 % ~ 98 % (土壤); 2003 年 76.7 % ~ 97.7 % (马铃薯块茎), 72 % ~ 93.7 % (马铃薯植株), 83.7 % ~ 109.3 % (土壤)。

在马铃薯田中播后苗前喷施 33 %二甲戊灵乳油 $2475 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ (有效成分), 两年两地试验结果表明: 二甲戊灵在马铃薯植株中残留量较低, 降解很快。2002年长春试验点 14 d的残留量为 $0.024 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 济南试验点 14 d的为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。2003年长春试验点 21 d的残留量为 $0.035 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 济南试验点 21 d的为 $0.09 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。2002年二甲戊灵在土壤中原始沉积量两地差别较大, 长春为 $11.22 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 山东为 $2.12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。2003年长春原始沉积量为 $2.98 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 90 d降解率为 84 %; 山东为 $6.96 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 75d 降解率为 94 %。二甲戊灵在土壤中的降解需要用 $C_t = C_0 t^{-k}$ 方程拟合。植株中由于第一次采样时间为施药的 14 d (2002年) 和 21 d (2003年), 因此建立田间降解动态方程没有实际意义。2002年二甲戊灵在土壤中的降解动态方程长春为: $C_t = 4.252 t^{-0.4467}$, $r = -0.9052$, 半衰期 ($T_{1/2}$) 1.6 d; 济南为: $C_t = 1.547 t^{-0.2041}$, $r = -0.8052$, 3.4 d; 2003年在土壤中的降解动态方程长春为: $C_t = 1.7227 t^{-0.2318}$, $r = -0.9495$, $T_{1/2}$ 3.0 d; 济南为: $C_t = 3.2707 t^{-0.3734}$, $r = -0.9238$, $T_{1/2}$ 1.8 d。总之, 二甲戊灵无论在马铃薯植株中, 还是在土壤中都属于易降解农药。

同时测定了二甲戊灵在马铃薯和土壤中的最终残留量。由于马铃薯在最终收获期前有时会被挖出食用, 因此在2003 年的田间试验方案中增加了可食用期块茎的测定。从测定数据可知, 两地无论高剂量还是低剂量施药, 在马铃薯块茎中二甲戊灵的含量均低

于方法的最低检出浓度。33 %二甲戊灵乳油在土壤中的残留量稍高,降解较慢,土壤样品中的最终残留量为 $0.15 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \sim 0.83 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (2002年), $0.15 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \sim 0.46 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (2003年)。最终残留试验结果虽然有2组反常数据,但都是在测定的允许误差范围内。

根据上述研究结果,参照二甲戊灵在马铃薯和土壤中的残留降解动态,建议33 %二甲戊灵乳油在马铃薯中合理使用准则是施药量不要高于 $1237.5 \text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$ (有效成分),施药1次,施药距采收间隔期不少于30 d。二甲戊灵在马铃薯中的MRL值美国EPA规定为 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、日本为 $0.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、韩国为 $0.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。参照这些规定建议我国最大残留限量为 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

对 GC-ECD 和 GC-MS 两种检测技术获得的实验数据进行了比较。采用 GC-MS 分析技术所得结果与采用 GC-ECD 分析技术所得结果基本吻合,无显著性差异。两种检测方法最低检出浓度达到推荐的 MRL 要求。GC-MS-SIM 检测灵敏度虽不如 GC-ECD 高,但是突出的优点可以对分析的组分进行同步确证并可用于监测分析。

本文还研究了二甲戊灵在草甸黑土、砂壤土的吸附特性。结果表明,二甲戊灵在有机质含量高的草甸黑土中的吸附能力高于有机质含量低的砂壤土。无论在那种类型的土壤中,二甲戊灵都属于极易吸附的药剂,对地下水污染的风险相对较小。

关键词: 二甲戊灵; 降解; 残留; 吸附

ABSTRACT

In present paper the residue kinetic of pendimethalin in potato and soil as well as the adsorption character of soil were studied ,the samples were extracted with acid-methanol and cleaned up with florisil and were presented by GC-ECD and GC-MS analytic technique.

The minimal dose of checkout and the concentration limit were 5×10^{-12} g and $0.001 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in GC-ECD analytic technique and 1×10^{-11} g and $0.001 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in GC-MS analytic technique. In this paper the addition concentration were $0.01 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $0.1 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $1.0 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The results showed that the recovery ratio of GC-ECD were 79%~125.5%(tuber), 78%~103.5%(plant), 80%~92.8 %(soil) in 2002 and 71%~105%(tuber), 75%~103%(plant), 91.3%~106%(soil) in 2003 respectively. Well in GC/MS analytic technique, the recovery ratio were 81%~87% (tuber), 90%~99% (plant), 89.3%~98% (soil) in 2002 and 76.7%~97.7% (tuber), 72%~93.7% (plant), 83.7%~109.3 % (soil) in 2003.

The two-year and two-place test results of high dosage $2475 \text{g} \cdot \text{hm}^{-2}$ (a.i.) water solution of 33% pendimethalin EC applied pre-emergence in potato soil indicated that pendimethalin had a low residual quantity in potato plant and degraded fast. The residues of pendimethalin in potato plants were $0.024 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ after applied 14d in Changchun and $0.01 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in Jinan 2002 year, and $0.035 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ after applied 21d in Changchun and $0.09 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in Jinan 2003 year. There were a great difference of the original deposition between the two places. In Changchun the original deposition were $11.22 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 2002 and $2.98 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 2003, while it is $2.12 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 2002 and $6.96 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 2003 in Jinan.

The dynamic state equation of the pendimethalin degradation of two places in 2002 and 2003 were as followed. In the year of 2002 in Changchun, the dynamic state equation is $C_t = 4.252t^{-0.4467}$, $r = -0.9052$, and the half-life of pendimethalin $T_{1/2}$ is 1.6d, while in Jinan, the equation is $C_t = 1.547t^{-0.2041}$, $r = -0.8052$, $T_{1/2}$ is 3d. In the year of 2003 the dynamic state equation of the two places are $C_t = 1.7227t^{-0.2318}$, $r = -0.9495$, $T_{1/2} = 3.0\text{d}$ and $C_t = 3.2707t^{-0.3734}$, $r = -0.9238$, $T_{1/2} = 1.8\text{d}$ respectively. the degradation rate were 84% after 90d in changchun 2003 year and 94 % after 75 d in jinan 2003 year. The results showed that pendimethalin is easy to be degraded in potato plants and soil.

The authors also determined the final residual concentration of pendimethalin in potato plants, potato tuber and soil. Because the potato tuber is edible before harvest, the assessed of edible test was added in 2003 year. From the results of two years it showed that whatever the

high dosage and the low dosage water solution of pendimethalin EC applied pre-emergence in soil, the final residual were both under the lowest dosage of the minimal dose of checkout. While there were $0.15\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ - $0.83\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 2002 year and $0.15\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ - $0.46\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 2003 year in soil. Though the final residual data had two abnormal sections, it was permitted by the measurement error. The results showed that the residual concentration in soil was high, and the degradation rate in soil was slow; but there was no accumulation of pendimethalin residues in soil.

According to the research results of the residual dynamics of pendimethalin, the authors suggest that 33% pendimethalin EC applied pre-emergence in potato should be below $1237.5\text{g} \cdot \text{hm}^{-2}$ (a.i.) and be applied only once, and the interval from applying to harvesting is more than 30d. Compared with the MRL of pendimethalin in potato were $0.1\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in American EPA, $0.2\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in Japanese and $0.2\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in Korea, in China, the MRL will be $0.1\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Comparing these experiment data tested by the GC-ECD and GC-MS analytical technologies it was found that these data were all consistent with each other and the concentration limit were all under the MRLs.

The absorption of pendimethalin in different soil was also studied in this paper. The results showed that the absorption of pendimethalin was higher in the high organic substance soil than that in the low organic substance soil. While whatever the pendimethalin will belong to the being easily absorbed herbicides and has a lower risk to the ground water.

Key Words: Pendimethalin ; Degradation ;Residue; Absorption

第一章 引言

二甲戊灵 pendimethalin 是美国氰胺公司 1973 年开发, 目前国内也有多家农药公司生产的一种二硝基苯胺类除草剂。制剂商品名: 除草通, 施田补, 胺硝草, 杀草通, 菜收, AC 92553, Accotab, Go -Go -San, Herbadox, Penoxalin, Prowl, Sipaxol, Sovereign, Stomp, Way-Up。化学名称: N-(乙基丙基)-3,4-二甲基-2,6-二硝基苯胺, 分子式: $C_{13}H_{19}N_3O_4$, 分子量: 281.3, CAS 登记号 40487-42-1, 化学结构式见图 1.1^[1~3]。

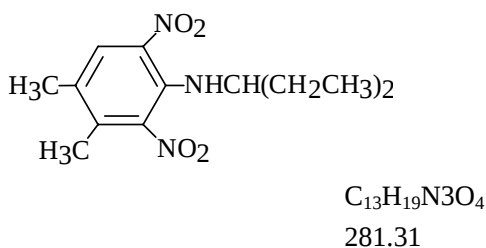


图 1.1 二甲戊灵的化学结构式

Fig.1.1 The chemical structure of Pendimethalin

二甲戊灵是一种新型安全高效选择性菜田、旱田除草剂, 主要用于防除玉米、马铃薯、水稻、棉花、大豆、烟草、花生、向日葵等田中大多数一年生单子叶杂草和某些阔叶杂草^[1~3,4]。它既可以在播后苗前, 也可以在杂草处于萌发或幼芽期施用。为充分发挥药效, 防止挥发, 推荐在播种后 7 d 内通过耕作或灌溉的方式将二甲戊灵混入土壤中。二甲戊灵适宜加工成乳油、可湿性粉剂和颗粒剂。

作用机理是通过幼芽、幼根对药剂的吸收而起作用, 抑制分生组织细胞分裂, 使幼芽次生根不能正常生长而导致杂草死亡^[1,5~6]。

该药剂有以下特点: 活性高, 杀草谱广, 对一年生禾本科杂草和阔叶杂草有很好防效, 如稗草、马唐、牛筋草、千金子、牛繁缕、藜、马齿苋、猎殃殃、鸭舌草、反枝苋等; 持效期长, 土表喷雾施用, 持效期达 45 ~ 60 d; 在推荐作物及用量范围内使用对作物十分安全^[7]; 不影响后茬作物, 土壤施药后 100 d, 再播种敏感作物对生长无不良影响^[6,8,9]; 高效, 二甲戊灵、异丙甲草胺、丁草胺和乙草胺对比处理番茄田杂草, 二甲戊灵效果优于其它三种药剂^[10~11]。它还可与其他类型的除草剂复配使用(如扑草净、嗪草酮、恶草灵), 其中二甲戊灵与异丙甲草胺以 3:4 的比例混合制成 35 % 乳油, 增效效果明显^[12]。

依据中国农药急性毒性分级标准, 二甲戊灵被划分为一种低毒的化合物。依据美国环保局 EPA 的毒物分类标准, 二甲戊灵属于 III 类, 低毒化合物。根据混剂的配方, 含

有二甲戊灵的产品包装标示上要印有“警告”或“注意”的警示语。二甲戊灵是一种常用农药（GUP）。

二甲戊灵在世界范围内作为商品应用已有 30 多年的历史，经美国EPA登记可用于 50 多种作物某些阔叶杂草和一年生单子叶杂草的防治，其销售量一直位于全球除草剂销售前五位^[9]。1975 年二甲戊灵就被联合国粮农组织FAO和世界卫生组织WHO认可，推荐作为芽前选择性二硝基苯胺类除草剂之一。美国、欧洲、日本、中国台湾、以色列、印度、澳大利亚等许多国家和地区早已大面积推广使用，产品主要有美国氰胺公司生产的 33 %施田补乳油等。我国也已在多种蔬菜和果树上登记使用，在我国，二甲戊灵由山东华阳农药化工集团、宁波明日化学集团(原宁波农药厂)、大连瑞泽农药股份有限公司和浙江新农化工有限公司生产^[12]。二甲戊灵是我国“十五”期间大力推荐发展的农药品种之一，由于其药效好，被认为在我国旱田除草上具有广阔的应用前景。

1.1 二甲戊灵的理化特性、质谱与光谱图

二甲戊灵是一种橙黄色结晶固体具有淡淡的坚果或水果香味。水溶性：0.3 mg · L⁻¹(20℃)；在其他溶剂中的溶解度：易溶于大多数有机溶剂如丙酮和二甲苯。微溶于玉米油，异丙醇、庚烷、苯、甲苯、氯仿和二氯甲烷；不溶于石油醚和汽油；熔点：54~58 ℃；沸点前分解；遇光缓慢分解；无腐蚀性；蒸气压：4 MPa （25℃）；分配系数：5.1818；吸附系数：5000^[1,13]。二甲戊灵的定性可用 4 大谱图表征。

1.1.1 质谱图及裂解机理图

二甲戊灵质谱图的分子离子峰 m/z 281 强度较低，基峰为 m/z 252 见图 1.2。电子轰击源质谱裂解机理见图 1.3。

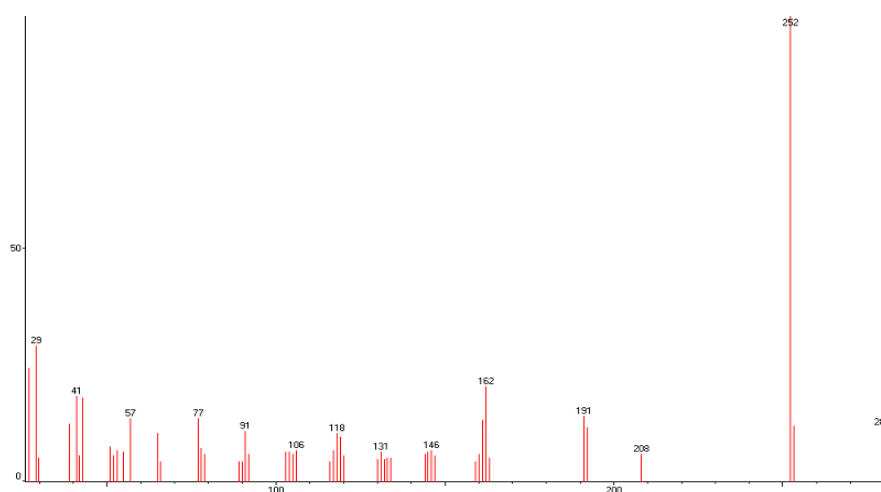


图 1.2 二甲戊灵质谱图

Fig.1.2. EI mass spectra of pendimethalin

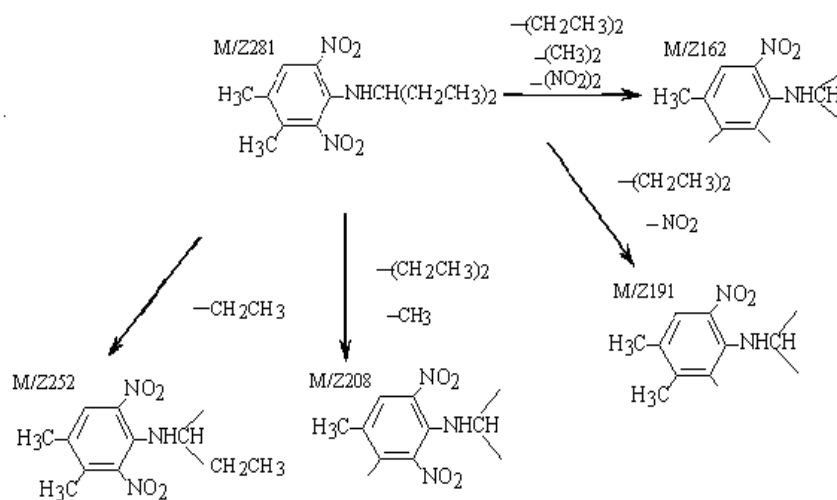


图 1.3 二甲戊灵裂解机理图

Fig.1.3 Degradation of pendimethalin

1.1.2 紫外吸收光谱图

高效液相色谱法PDA检测器获得的紫外吸收光谱见图 1.4。最大吸收峰 237nm，表征苯环的存在，为 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。摩尔吸光系数 1.9×10^4 ，为较强吸收。

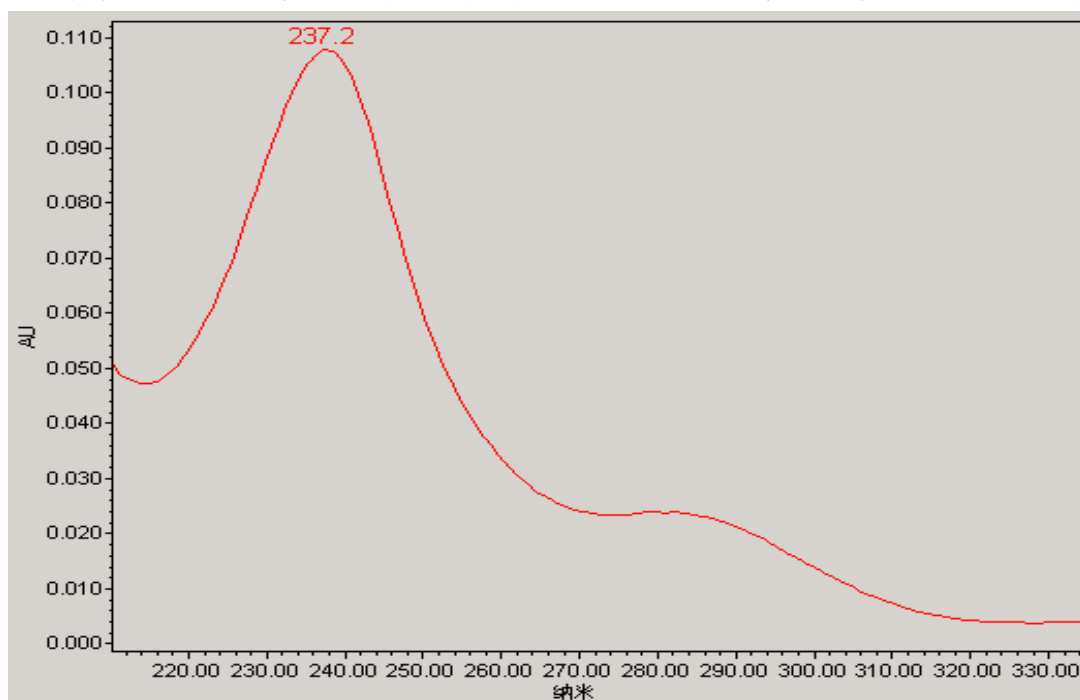


图 1.4 二甲戊灵紫外光谱图

Fig.1.4 Ultraviolet spectra of pendimethalin

1.1.3 红外吸收光谱图

采用气相色谱红外光谱联用仪，气态的二甲戊灵红外光谱见图 1.5。1200 cm^{-1} 和 1300 cm^{-1} 为 NO_2 的伸缩振动；1600 cm^{-1} 证明了苯环的存在；3000 cm^{-1} 为C-H伸缩振动。

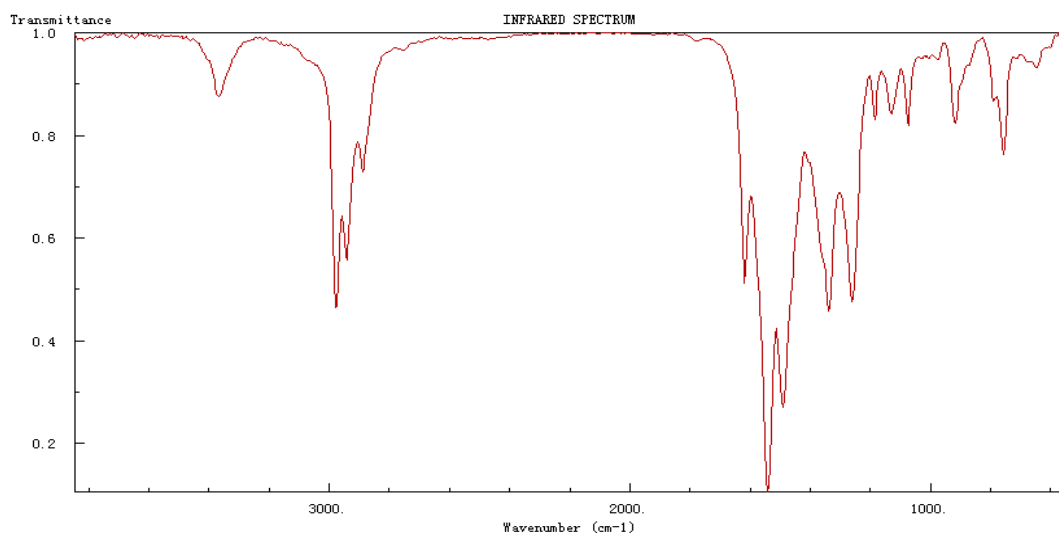


图 1.5 二甲戊灵红外光谱图

Fig.1.5. infrared spectra of pendimethalin

1.1.4 核磁共振波谱图

二甲戊灵的 ^1H 核磁共振波谱见图 1.6。在 $\delta = 0.9$ 处的单峰应属于 $(\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$ 的

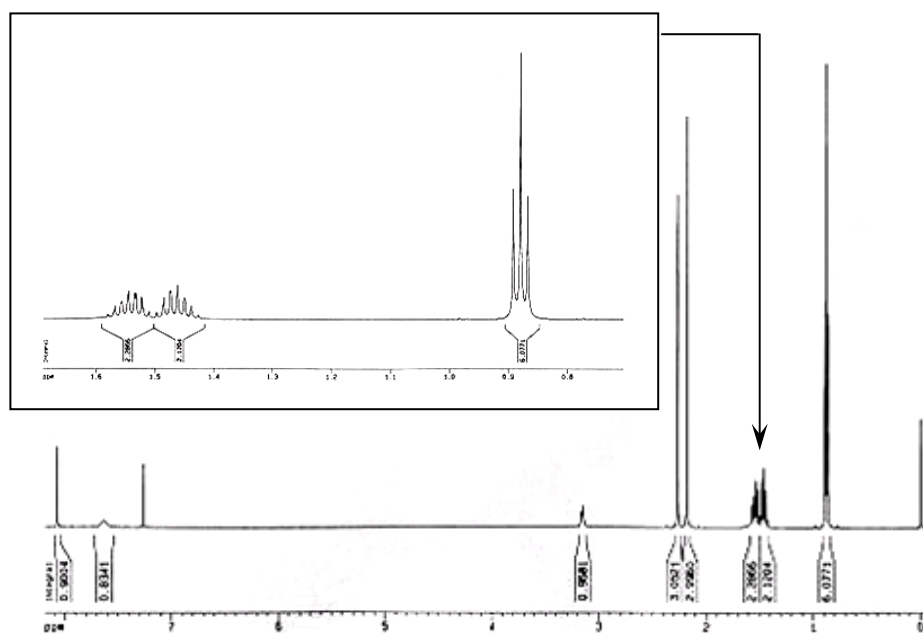


图 1.6 二甲戊灵 ^1H 波谱图

Fig.1.6 ^1H spectra of pendimethalin

质子峰；在 $\delta = 1.5$ 应属于CC1=CC=CC=C1C 的质子峰。二甲戊灵的 ^{13}C -NMR核磁共振波谱见图 1.7。几乎分子中 13 个碳原子都给出了一条谱线，其中化学位移在 $\delta = 77.5$ 处 2 个碳原子谱线重叠。

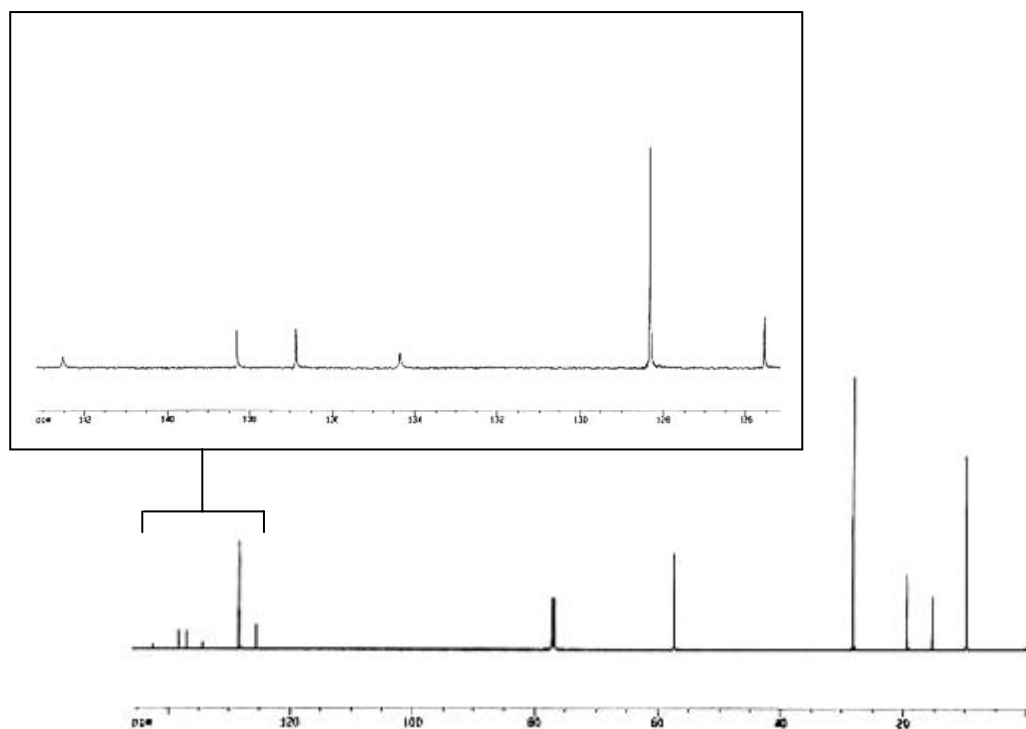


图 1.7 二甲戊灵 ^{13}C -NMR波谱图

Fig.1.7 ^{13}C -NMR spectra of pendimethalin

1.2 二甲戊灵毒理学研究进展

1.2.1 毒性

1.2.1.1 急性毒性

据报道，二甲戊灵低毒，对大白鼠的口服急性毒性 LD_{50} 从 $1050 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 到大于 $5000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[13,14]。经皮毒性几乎无毒， LD_{50} 值大于 $2000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。用兔或豚鼠试验证明它不是皮肤刺激剂和致敏物，但是它能引起兔子的眼睛轻度发炎。用原药进行大白鼠 4 h吸入试验， LC_{50} 为 $320 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 表明实际上无毒性。一些制剂，如施田补有轻微的吸入毒性，同时还可以引起对皮肤的刺激。吸入二甲戊灵灰尘或烟雾可引起口、鼻子、咽喉和肺脏的轻度到中度地炎症^[15]。

1.2.1.2 慢性毒性

用每天 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的剂量喂狗 2 年，可发现狗的碱性磷酸酯酶活性提高并且肝重

增加,但是在每天 $12.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的剂量组中却没有发生这一现象^[14,16]。在 90 d 的对大白鼠的饲喂研究中,无作用剂量是每天 $40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.2.1.3 对生殖的影响

对大白鼠 3 代繁殖研究结果表明:当二甲戊灵剂量达到每天 $250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,能对后代产生轻微的影响,主要表现是从断奶到成熟期体重的降低。观察到的无作用剂量是每天 $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[14,16]。这个数据表明在施用正常剂量的情况下,二甲戊灵不会对人产生影响。

1.2.1.4 致畸性

给怀孕的大白鼠饲喂最高剂量每天 $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,没有对胎儿产生发育和中毒的影响。虽然对母体每天 $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 剂量组产生了毒性,但是在致畸的研究中饲喂最高剂量每天 $60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 也没有观察到致畸效应。二甲戊灵看起来不是致畸剂。

1.2.1.5 致突变性

一系列致突变的研究,包括活体动物、哺乳动物和细菌细胞培养试验结果表明二甲戊灵没有致突变性^[16]。

1.2.1.6 致癌性

在长达 18 个月的以每天 $75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的剂量饲喂小白鼠,二甲戊灵没有促进肿瘤形成^[13,17],这个数据资料表明二甲戊灵不是致癌剂。

1.2.1.7 对器官的毒害

器官毒性:已有试验结果表明反复长期接触二甲戊灵可使实验动物肝脏重量增加。

1.2.1.8 在人体和动物体内的归宿

二甲戊灵大量地以母体的形式从粪便中被排除体外,大部分不能通过胃肠道吸收。从胃肠道吸收的二甲戊灵进入血液后在肾脏和肝脏迅速降解代谢,然后通过尿将代谢产物排出。¹⁴C 标记的二甲戊灵在小鼠体内的排泄、代谢及残留的情况,以 $37 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 剂量饲喂小鼠为例:对于进入小鼠体内的二甲戊灵,小鼠能够通过小便和粪便迅速排泄出去,1 d 后可以在粪便和尿中回收 90 %。4 d 后,96 % 的剂量被排除。更低剂量的试验结果几乎 100 % 在 4 d 内被排除体外。在供试动物的组织中含量大约 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,体内脂肪中含量稍微高一些为 $0.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[18]。结果表明,二甲戊灵的主要代谢途径包括 4-甲基和 N-1-乙基氧化成羧酸,脱硝基作用,环化作用,轭合作用。

1.2.1.9 毒理学数据

美国环保局 EPA 安全参考摄入量:每天 $0.13 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[19]。

1.2.2 生态效应

1.2.2.1 对鸟的影响

二甲戊灵对鸟类动物微毒，野鸭的急性口服 LD_{50} $1421 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。在 8 d 的饲喂试验中对白喉鹌鹑和野鸭的 LC_{50} 分别大于 $3149 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $10900 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [13]。

1.2.2.2 对水生生物的影响

二甲戊灵对鱼和水生无脊椎动物高毒。据报道二甲戊灵的 96 h LC_{50} 对大鳍鳞鳃太阳鱼是 $199 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，对虹鳟是 $138 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，对河鲀是 $420 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对一种小型的淡水甲壳动物大型蚤的 48h LC_{50} 是 $280 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。二甲戊灵在全鱼上的生物富集因子是 5100，表明它对水生生物是中等程度的潜在积累物[12,20]。

1.2.2.3 对其他生物的影响

二甲戊灵对蜜蜂无毒[13]。

1.2.2.4 对微生物的影响

据报道二甲戊灵能够抑制*Pcambivora*、*Pcrytozea*、*Pcoctorum*及*Pmegasperma*这些病原菌，该病原菌能导致落叶果树病害的发生[21]；能够抑制引发西红柿枯菌病的细菌和镰刀霉的生长[22]；能够抑制引发乳白病(昆虫杆菌病)的杆状细菌孢子的萌发，减少孢子的数量，从而达到控病效果[23]；能够抑制*Aphanomyces*菌对花生根的腐蚀[24]；对致病疾病的隐孢子菌有抑制作用，其 LC_{50} 为 $0.19 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [25]。

1.2.2.5 对土壤呼吸作用的影响

采用密闭静置测 CO_2 法[26]，在一个密闭系统中放置新鲜土壤及过量的NaOH标准溶液，土壤微生物在呼吸过程中释放出来的 CO_2 被NaOH吸收。用HCl滴定剩余的NaOH，根据消耗HCl的量计算释放出 CO_2 的量。结果表明二甲戊灵对土壤微生物的呼吸作用没有明显影响，根据危害系数法的分级方法[26]，属于无实际危害级的农药[27]。

1.2.3 环境归宿

二甲戊灵在水和土壤中相对稳定，易被植物根部和幼芽吸收。

1.2.3.1 二甲戊灵在土壤和地下水中的降解和代谢

二甲戊灵具有中度的持久性，在田中的半衰期 ($T_{1/2}$) 大约 40 d [13,28]。除非在缺氧状态下，它一般不会被微生物迅速降解。通过光解和蒸发只能使二甲戊灵轻微的损失。二甲戊灵可以被大多数土壤强烈地吸附。随着土壤有机质含量的增加和土壤粘度的提高，其吸附量也会随之增加。由于二甲戊灵不溶于水，实际上在大多数土壤中不会淋溶，因此对地下水污染的可能性很小[29,30]。国外根据多年的实验发现，二甲戊灵所处的环境条件不同，降解产物也不同。二甲戊灵在土壤淹水和非淹水条件下的降解产物就不同，在不同光照条件下的光解产物也有许多种，但是量都比较少。图 1.8 所示是二甲戊灵在

土壤中的降解转化产物^[31~34]。在非淹水条件下,主要是一些好氧性的菌类降解二甲戊灵,降解产物相对较多,在淹水条件下厌氧微生物种类较少,二甲戊灵的降解途径也少,所以降解产物种类也较少^[12]。二甲戊灵在水中是稳定的,但在有阳光的水系中可以被分解。二甲戊灵可以被水中的悬浮沉淀物和有机物质吸附,从而在水体中被去除。一旦被沉积后,在缺氧状态下会迅速地降解。

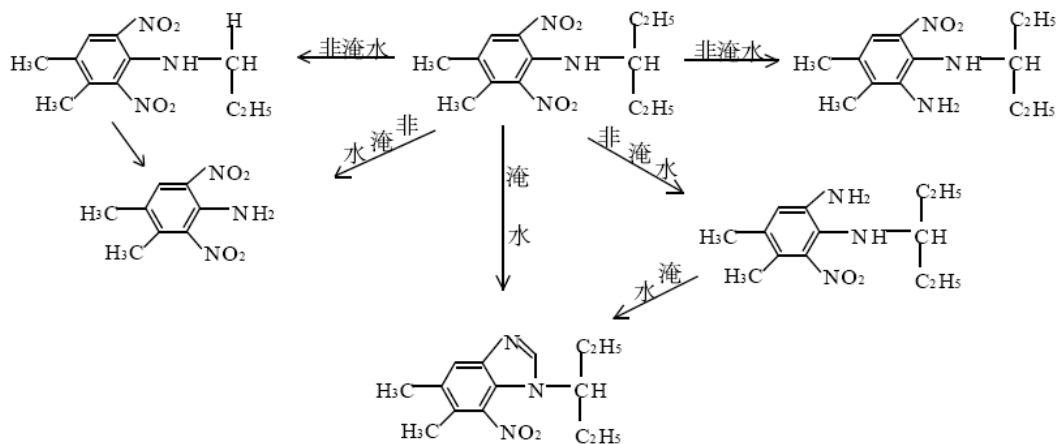


图 1.8 二甲戊灵的土壤微生物代谢

Fig.1.8 microorganism metabolizes the soil of pendimethalin

1.2.3.2 二甲戊灵的光解

图 1.9 所示的是二甲戊灵在溶液、薄层板和土壤表面,分别在紫外光和阳光照射下的光解产物^[35~37]。对二甲戊灵的甲醇溶液进行紫外光照射时,除得到少量脱烷基产物外,大量产物是 2-氨基-6-硝基-3,4-二甲基苯胺(V)及 2,6-二硝基-3,4-二甲基苯胺(II)。研究发现二甲戊灵光解迅速,主要是通过硝基还原环合作用及对邻-N-乙基丙基的环化作用而得具有苯并咪唑环结构的产物。另外,二甲戊灵的甲醇溶液在TiO₂参与催化下,其光解速率能提高 5~6 倍,究其原因主要是由于TiO₂在紫外光照射下,可产生自由基的 e^- 和 h^+ , e^- 和 h^+ 再分别与O₂和H₂O结合产生OH和HO₂,它们可参与二甲戊灵降解反应,有利于降解。TiO₂这种催化降解的作用在去除二硝基苯胺类除草剂残留影响方面具有重要的意义^[12]。

1.2.3.3 二甲戊灵在植物体内的降解

二甲戊灵易被植物根部和嫩芽吸收,抑制其细胞分裂和细胞生长。一旦被吸收到植物组织内部,轻易不会发生传导。二甲戊灵通过氧化途径在植物体内降解。二甲戊灵不会被禾本科杂草的叶片吸收,它仅能从土壤中吸收极少量的药物。在收获作物上的残留量通常低于方法的最低检出浓度(0.05 mg · kg⁻¹)。

1.3 二甲戊灵的光解分析方法研究进展

二甲戊灵产品的分析方法,较多采用高效液相色谱和气相色谱-质谱联用技术,有少部分采用毛细管气相色谱法^[38,39],以及以 4-苄基联苯为内标物,用带氢火焰离子检测器的气相色谱仪测定^[40]。

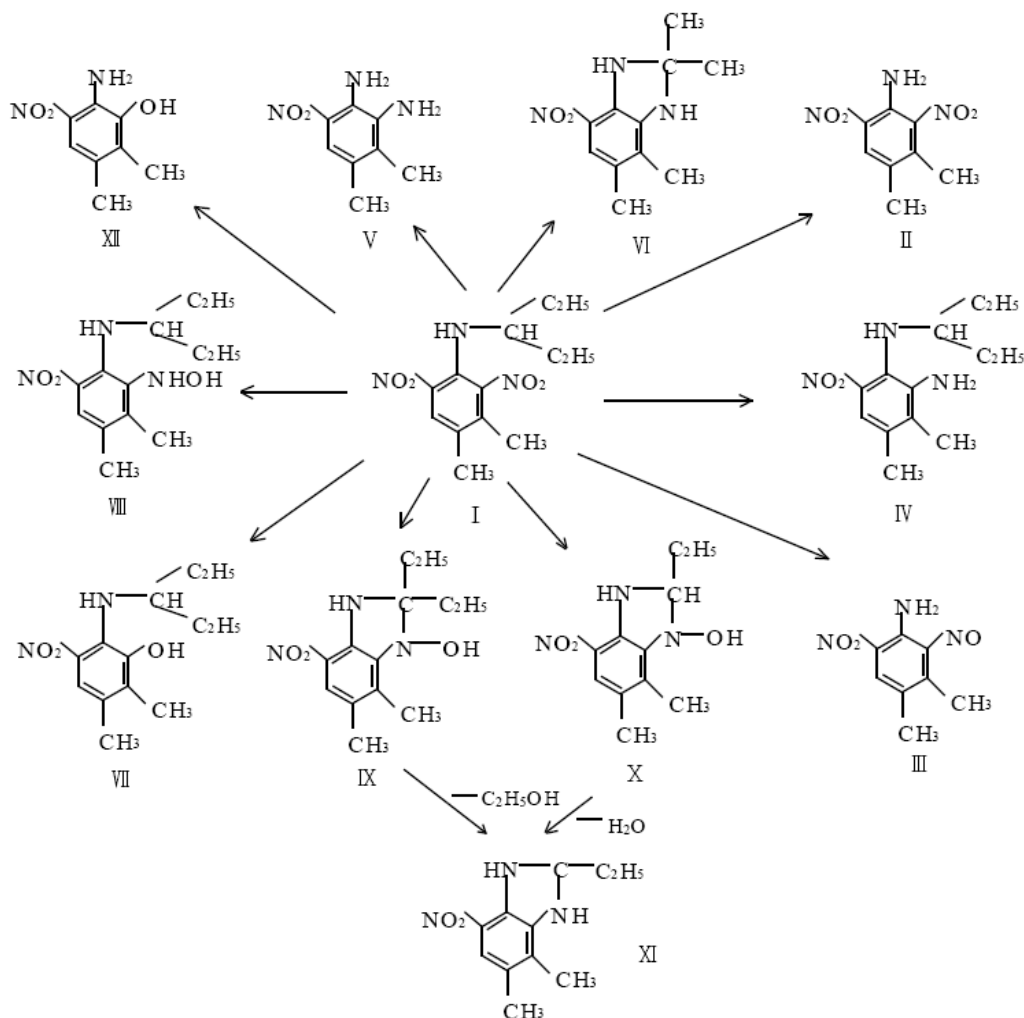


图 1.9 二甲戊灵的光解产物

Fig.1.9 Photodissociation result of pendimethalin

从二甲戊灵残留的分析方法来看,国外对二甲戊灵多残留研究分析方法报道很多,大部分采用GC-ECD和GC-MS, GC-MS-MS,也有采用GC-AED方法和凝胶色谱法GPC^[41],单残留相对少一些,分析方法有气相色谱法和高效液相色谱法^[42]。采用气相色谱分析方法比较常见,选择的检测器有ECD, NPD, MSD、净化方法有液-液分配,固相微萃取等方法。柱净化大都选择弗罗里硅土。根据二甲戊灵自身的特性,选择气相

色谱分析方法简便、快速、重现性好。1988年Rajvir Sharma等做了色谱法二甲戊灵在洋葱和土壤中的残留试验^[43]。1998年, Nicholas,G等用GC-ECD, 前处理采用液-液分配做了二甲戊灵在洋葱和土壤的残留动态及最终残留量的试验^[44]。2001年, J.Engebretson等采用固相微萃取(SPE)净化, GC-NPD方法对蔬菜上二甲戊灵残留的检测, 用液-液分配和凝胶色谱法(GPC)对薄荷和坚果上二甲戊灵的残留量做了检测^[41]。国外关于二甲戊灵多残留方面的报道, 大多采用GC-MS或GC-MS-MS方法, 1999年, Masaru Kawasaki, 等采用SPE净化方法, GC-MS检测方法对食品中的农药做了检测^[45]。1999年 Joanne Cook, 等采用原子发射检测器(GC-AED)和GC-MS方法检测和鉴别了食品中多种农药的分析方法^[46]。2001年, Hong, Song等采用SEC, SPE, TMS方法和GC-MS检测器分析了18种农药在居住区和垃圾场的残留^[47]。总的来说, 其分析测定主要是建立在提取、净化的原则基础之上。样本一般用酸性甲醇提取, 提取液经液-液分配后, 佛罗里硅土、硅胶或氧化铝层柱净化, 气相色谱法电子捕获检测器检测。

样本用酸性甲醇提取, 石油醚萃取, 佛罗里硅土柱净化, 气相色谱电子捕获检测器检测, 此方法适用于玉米、马铃薯、土壤样品。

近年来, 为了提高生产效率, 增加农民的收益, 除草剂在农业生产中所占的比重越来越大。但是, 随着我国加入WTO后国际贸易的需求以及人民生活水平和质量日益提高, 人们对食品特别是蔬菜的质量和安要求也相应愈来愈高。从目前文献看, 国外对二甲戊灵的环境行为研究和在农产食品的残留量测定均有报道, 而国内这方面的研究工作相对较少。鉴于国内缺乏制定二甲戊灵在马铃薯上合理使用准则的理论依据和试验数据, 因此开展了本项研究工作。

第二章 气相色谱法测定马铃薯、土壤中二甲戊灵残留动态的研究

二甲戊灵是一种高效、广谱的二硝基苯胺类除草剂。由于其毒性较低，对作物安全性较高，世界上许多国家已将其作为蔬菜田和果树上的选择性除草剂而广泛使用；对于它在洋葱、甘蓝、水稻、番茄、大豆、苹果和香蕉等作物及土壤中的残留和降解动态的研究国外均有相关报道^[43~45,48~50]，而国内报道相对较少，本文特别是为了明确33 %二甲戊灵乳油在我国北方马铃薯及土壤中的残留动态，进而为更加科学、合理、安全用药以及为制定二甲戊灵在马铃薯上合理使用准则提供测定数据。

2.1 材料与方法

2.1.1 小区试验概况

试验地点：吉林农业大学试验站，山东省济南市历城区植保站

试验土壤：草甸黑土，有机质含量3.3 %，pH 6.73（长春）；砂壤土，有机质含量1.2%，pH 8.41（济南）

供试药剂：33 %二甲戊灵乳油

供试品种：马铃薯，品种：克山（长春）；鲁引1号（济南）

施药方法：采用背负式喷雾器没得比-16型将33 %二甲戊灵乳油经两次稀释法稀释后，播后苗前均匀喷洒于地面表面。

施药时间：2002年6月16日（长春）；2002年8月11日（济南）；2003年5月16日（长春）；2003年4月7日（济南）

小区面积及布局：50 m²（10 m × 5 m），设4个施药处理，3次重复，各处理间随机排列，各重复间顺序排列。

2.1.2 残留试验田间设计

试验设降解动态及最终残留试验，其中最终残留试验设两个水平的施药剂量：推荐剂量 1237.5 g · hm⁻²（有效成分）、高剂量 2475.0 g · hm⁻²（有效成分），分别进行 1 次施药。每个处理 3 次重复，并设空白对照。在马铃薯收获期采集块茎、植株和土壤样品进行测定。降解动态试验设高剂量一个处理，3 次重复，采取 1 次施药多次取样方式进行。待喷药雾滴挥干后，分别于 2002 年马铃薯植株动态在施药 14d 后，开始第一次取样，接着以 15 d、17 d、21 d、28 d、35 d、45 d、60 d 和收获期（长春 115 d、山东 60 d）采集马铃薯植株样品；2003 年马铃薯植株动态在施药 21 d 后，开始第一次取样，接着以 22 d、23 d、24 d、27 d 和收获期（长春 90 d、山东 75 d）采集马铃薯植株样品；2002 年土壤动态在施药后的采样间隔为 1/24 d、1 d、3 d、7 d、14 d、21 d、30 d、45 d、60 d

和马铃薯收获期（长春 115 d、山东 60 d）；2003 年土壤动态在施药后的采样间隔为 1/24 d、6/24 d、1 d、3 d、7 d、14 d、21 d、30 d、45 d、60 d 和马铃薯收获期（长春 90 d、山东 75 d）；马铃薯块茎在可食用期采样一次(2003 年)。

马铃薯块茎、马铃薯植株和土壤样品用聚乙烯塑料袋包装。各处理小区马铃薯块茎、马铃薯植株以 5 点法采样，每点各采 1~3 粒（株），每小区样品总重不少于 1 kg。四分法取样切碎混匀，再连续四分法取样 0.1 kg 待测。土壤采用 5 点法取样，土壤采样深度为 0 cm~15 cm，最终取样不少于 1 kg。用连续四分法取 0.2 kg，阴干后过 333 μm (40 目)标准筛，混匀备用待测^[51,52]。

2.1.3 测定条件和方法

2.1.3.1 试剂和仪器

2.1.3.1.1 试剂和溶液

硫酸、盐酸、正己烷、苯均为优级纯；无水硫酸钠，分析纯，用前 650 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 4 h；助滤剂：Celite 545；弗罗里硅土(Florisil)：农药残留分析用，150 μm ~250 μm （60~100 目）675 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 4 h。用前 130 $^{\circ}\text{C}$ 至少活化 5 h，趁热放入避光的干燥器中，保存不超过 2 d，使用前用 5 % 水减活；甲醇、石油醚（60~90 $^{\circ}\text{C}$ ）均为分析纯，用前重蒸馏；干冰；二甲戊灵标准样品：99 %（山东华阳科技股份有限公司提供）。

酸性甲醇溶液：盐酸 20 mL，二级水 200 mL，甲醇 780 mL，定容至 1 L；

盐酸溶液：0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。取 8.4 mL 浓盐酸用三级水定容至 1 L；

正己烷-苯溶液： $V(\text{正己烷}):V(\text{苯}) = 10:1; 5:1$ 。

2.1.3.1.2 仪器

日本岛津 GC-9A 气相色谱仪：配有电子捕获检测器 (^{63}Ni -ECD)，CR-4A 色谱数据处理器；高速组织捣碎机；离心机；回旋式振荡机；旋转薄膜蒸发器；进样器。分液漏斗（250 mL）；层析柱，25 cm (L)×2 cm (I.D.) 等玻璃仪器。

2.1.3.2 气相色谱条件

色谱柱：25 m×0.25 mm I.D.×0.5 μm 膜厚的石英毛细管柱；固定相：OV-1701；温度：柱箱 70 $^{\circ}\text{C}$ (保持 1 min) $\xrightarrow{25^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 180 $^{\circ}\text{C}$ (保持 20 min)；气化室及检测室：320 $^{\circ}\text{C}$ ；（2002 年）柱箱 70 $^{\circ}\text{C}$ (保持 1 min) $\xrightarrow{25^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 180 $^{\circ}\text{C}$ (保持 34 min)；气化室及检测室：320 $^{\circ}\text{C}$ ；（2003 年）；载气氢气：柱前压 2.0 MPa（2002 年）；1.2 MPa（2003 年）；补充气(make up gas)：高纯氮气(纯度 99.999 %) 流量 20 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ；进样时间：2 min；

2.1.3.3 气相色谱检测

采用气相色谱 GC-9A，配电子捕获检测器 ECD，进样量 1 μL ，采用外标法定量，利用 CR-4A 色谱数据处理器进行积分。利用保留时间对提取液中的二甲戊灵进行确证。

2.1.3.4 标准曲线的建立

二甲戊灵标准样品先用苯溶解,然后用正己烷定容配制 $1000\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 二甲戊灵标准溶液,再逐级用正己烷稀释,即可用于添加回收率试验和二甲戊灵标准曲线的建立。用石油醚, $0.01\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $0.05\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $0.1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $0.2\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $0.3\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $0.4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $0.5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 二甲戊灵标准溶液建立标准曲线。以峰面积 Y 和进样量 $X(\text{ng})$ 作图,得到直线回归方程 $Y=10882+1002896 X$, $r=0.9996$ (见图2.1)。

2.1.3.5 相对保留时间

2002 年约 20.1 min ; 2003 年约 32.9 min (见图 2.2)。

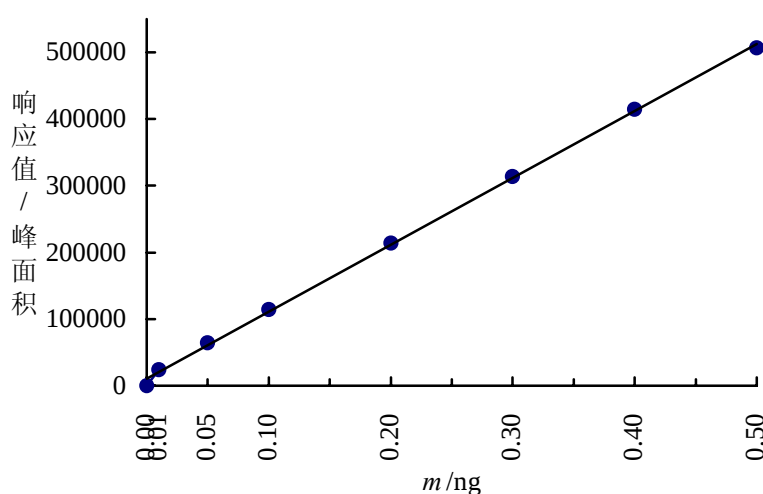


图2.1 二甲戊灵标准曲线

Fig2.1 Standard curve of pendimethalin

2.1.3.6 样品前处理

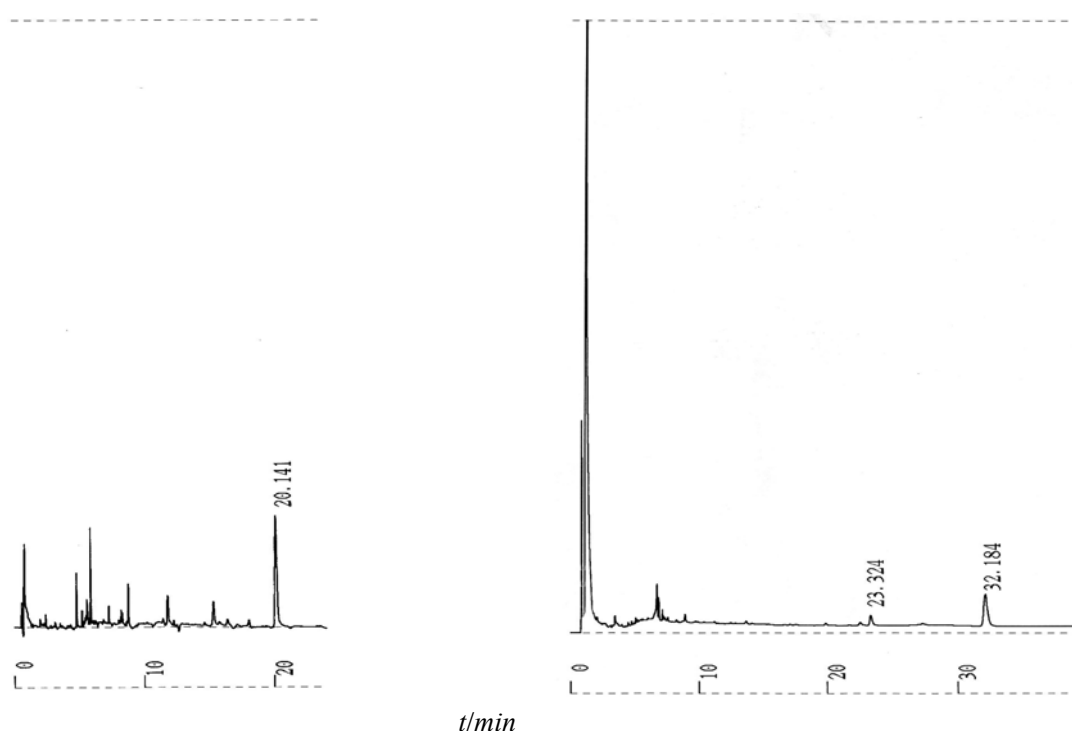
2.1.3.6.1 提取^[51]

马铃薯块茎和植株:称取制备好的样本100 g (精确至0.02 g),放入高速组织捣碎机中,加入100 mL酸性甲醇溶液,2 mL硫酸,匀浆2 min后,称取1/2量用铺1 cm厚助滤剂布氏漏斗过滤,再用40 mL酸性甲醇溶液洗涤玻璃器皿和布氏漏斗,共清洗3次,合并滤液转移定容至250 mL,即为过滤液。

土壤:称取制备好的样本50 g (精确至0.02 g),放入碘量瓶中,加入250 mL酸性甲醇溶液,2 mL硫酸,振荡2 h后静止,取上清液 $3000\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心5 min。

2.1.3.6.2 液-液分配

取 50 mL 过滤液或离心后澄清液放入分液漏斗,加入 50 mL 盐酸溶液,用 50 mL 石油醚萃取,共萃取 3 次(块茎和植株依次用 80 mL、40 mL、30 mL 石油醚),合并的萃取液用无水硫酸钠柱干燥,浓缩近干,用 4 mL 石油醚溶解提取物。



(a) 20.141—二甲戊灵 (0.1 ng, 2002 年) (b) 32.184—二甲戊灵 (0.1 ng, 2003 年)

图 2.2 二甲戊灵标样色谱分离图

Fig2.2 Standard GC chromatograms of pendimethalin

2.1.3.6.3 净化

层析柱上下两端加2 cm 厚无水硫酸钠，中间加6 g 弗罗里硅土，用20 mL石油醚预淋后，4 mL石油醚转移上样，用30 mL正己烷-苯溶液： $V(\text{正己烷}):V(\text{苯}) = 10:1$ 淋洗层析柱，弃掉淋洗液；再用60 mL正己烷-苯溶液： $V(\text{正己烷}):V(\text{苯}) = 5:1$ 洗脱层析柱，收集洗脱液，浓缩近干，用2 mL石油醚定容，上机测定。

2.1.3.7 添加回收率试验

取长春、济南空白对照区马铃薯块茎、植株和土壤样品进行添加二甲戊灵回收率试验，添加浓度：马铃薯块茎、植株和土壤均设 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 三个水平，各处理4次重复。

2.2 结果与讨论

2.2.1 提取

由于马铃薯植株和块茎属含水量较高的样品，本试验选取与水混溶的酸性甲醇作为提取剂，主要是考虑到甲醇具有沸点适中、容易纯化，液-液分配时容易分层等优点 [53~54]。

2.2.2 净化

本试验采用弱极性的石油醚对酸性甲醇-水提取液进行液-液分配。由于石油醚可与甲醇形成石油醚-甲醇有机相体系，二甲戊灵在这一体系中的分配系数远大于水中的分配系数，再通过有机相和水相的清晰分层，从而达到去除提取液中的水分和水溶性杂质的目的。马铃薯块茎中含有淀粉量比较高，容易乳化，所以采用浓硫酸破乳。

液-液分配后所收集的有机相中仍然含有杂质。为了进一步净化，本试验也采用了柱层析法，层析柱中的填料为弗罗里硅土。经过这一处理后，得到澄清透明的提取液，经浓缩后供仪器测试。弗罗里硅土的使用，不仅可有效吸附叶绿素，而且节省淋洗液，但价格较贵，同时所加入的无水硫酸钠，可进一步除去微量水分。

2.2.3 气相色谱条件的选择

本试验由于使用毛细管柱分离，因此在柱箱温度选择上采用了程序升温，不仅避免了杂质峰的干扰，同时也延长了二甲戊灵的出峰时间，使其在适宜的保留时间内出峰。尾吹气的存在确保了峰形的质量。采用进样保留时间然后分流的方式进样，这是痕量分析和毛细管柱操作的要求。分析开始时分流阀关闭，保证二甲戊灵组分全部进入色谱柱，提高了分析灵敏度。2min后分流阀打开，避免溶剂过载。

2.2.4 添加回收率试验结果

二甲戊灵在马铃薯和土壤中不同添加水平回收率分别为 2002 年 79 %~125.5 %（马铃薯块茎），78 %~103.5 %（马铃薯植株），80 %~92.8 %（土壤）；2003 年 71 %~105 %（马铃薯块茎），75 %~103 %（马铃薯植株），91.3 %~106 %（土壤）（表 2.1 ~ 2.2，图 2.3 ~

表 2.1 二甲戊灵在马铃薯块茎、植株和土壤中的添加回收率试验结果（2002 年）

Table 2.1 The recovery of pendimethalin from potato tuber, plants and soil (2002year)

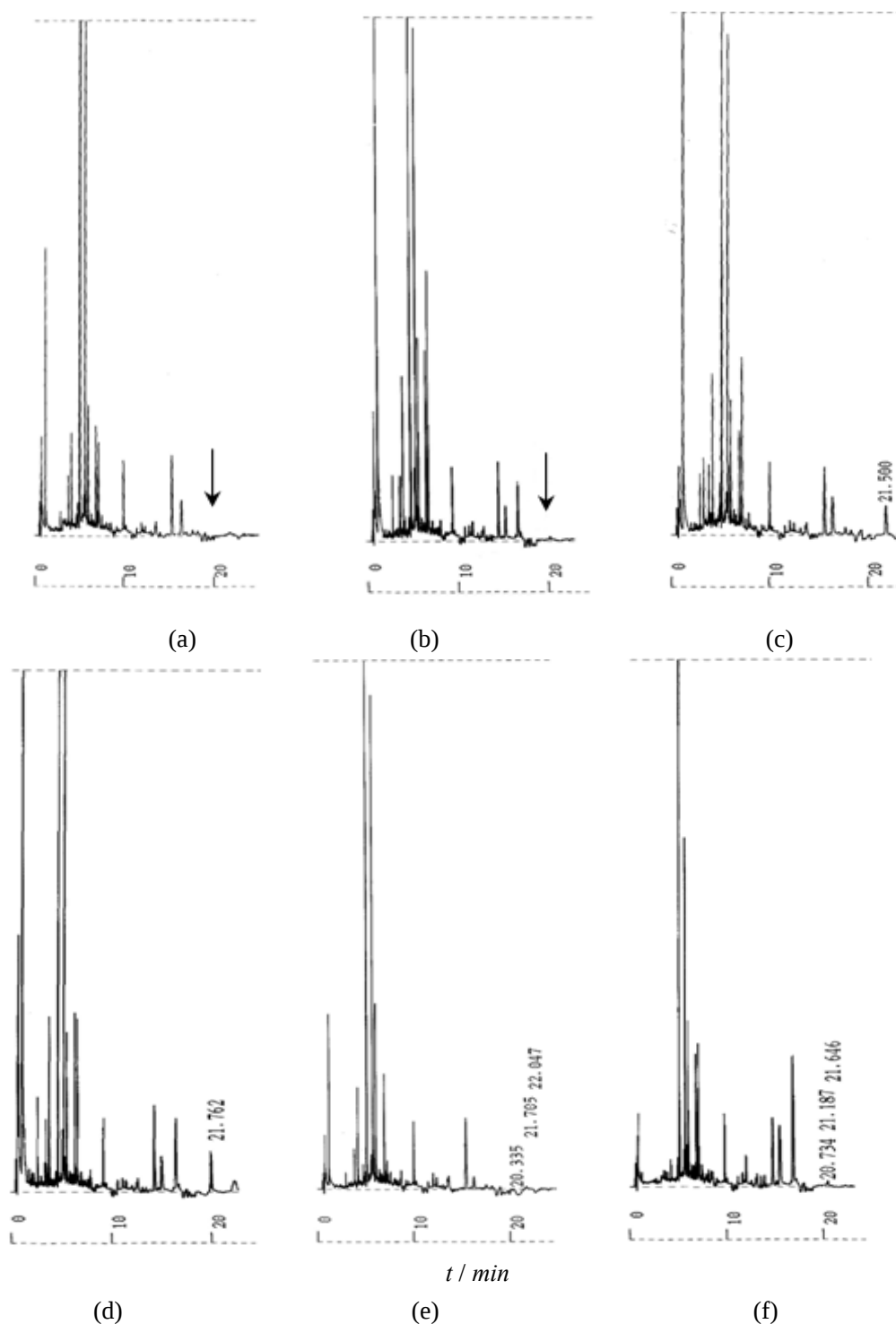
样品 Matrix	称样量/g Sample	添加量/ μg Fortification amount	添加水平 $/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Fortification level	回收率/% Recovery					相对标准偏差 /% RSD
				I	II	III	IV	$\bar{X}$	
马铃薯 块茎 Potato tuber	100	1	0.01	124	141	106	131	125.5	11.76
		10	0.1	106	83	96	108	98.0	11.64
		100	1	82	75	85	74	79.0	6.78
马铃薯 植株 Potato plants	100	1	0.01	95	83	119	117	103.5	16.87
		10	0.1	81	95	97	92	91.2	7.82
		100	1	86	87	70	71	78.0	11.79
土壤 Soil	50	0.5	0.01	74	82	80	84	80.0	5.40
		5	0.1	92	90	94	95	92.8	2.39
		50	1	82	76	94	86	84.5	8.93

表2.2 二甲戊灵在马铃薯及土壤中的添加回收率试验结果（2003年）

Table 2.2 The recovery of pendimethalin from potato tuber, plants and soil (2003year)

样品 Matrix	称样量/g Sample	添加量/ μg Fortification amount	添加水平 $/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Fortification level	回收率/% Recovery					相对标准偏差 /% RSD
				I	II	III	IV	$\bar{X}$	
马铃薯 块茎 Potato tuber	100	0.5	0.01	50	66	87	81	71.0	23.3
		5	0.1	60	96	85	84	81.3	18.67
		50	1	125	96	108	92	105.3	14.0
马铃薯 植株 Potato plants	100	0.5	0.01	74	60	76	90	75.0	16.36
		5	0.1	83	93	119	120	103.7	18.59
		50	1	90	91	109	97	96.7	9.03
土壤 Soil	50	0.5	0.01	67	80	117	110	93.3	25.6
		5	0.1	88	108	118	112	106.5	12.2
		50	1	77	95	112	81	91.3	17.34

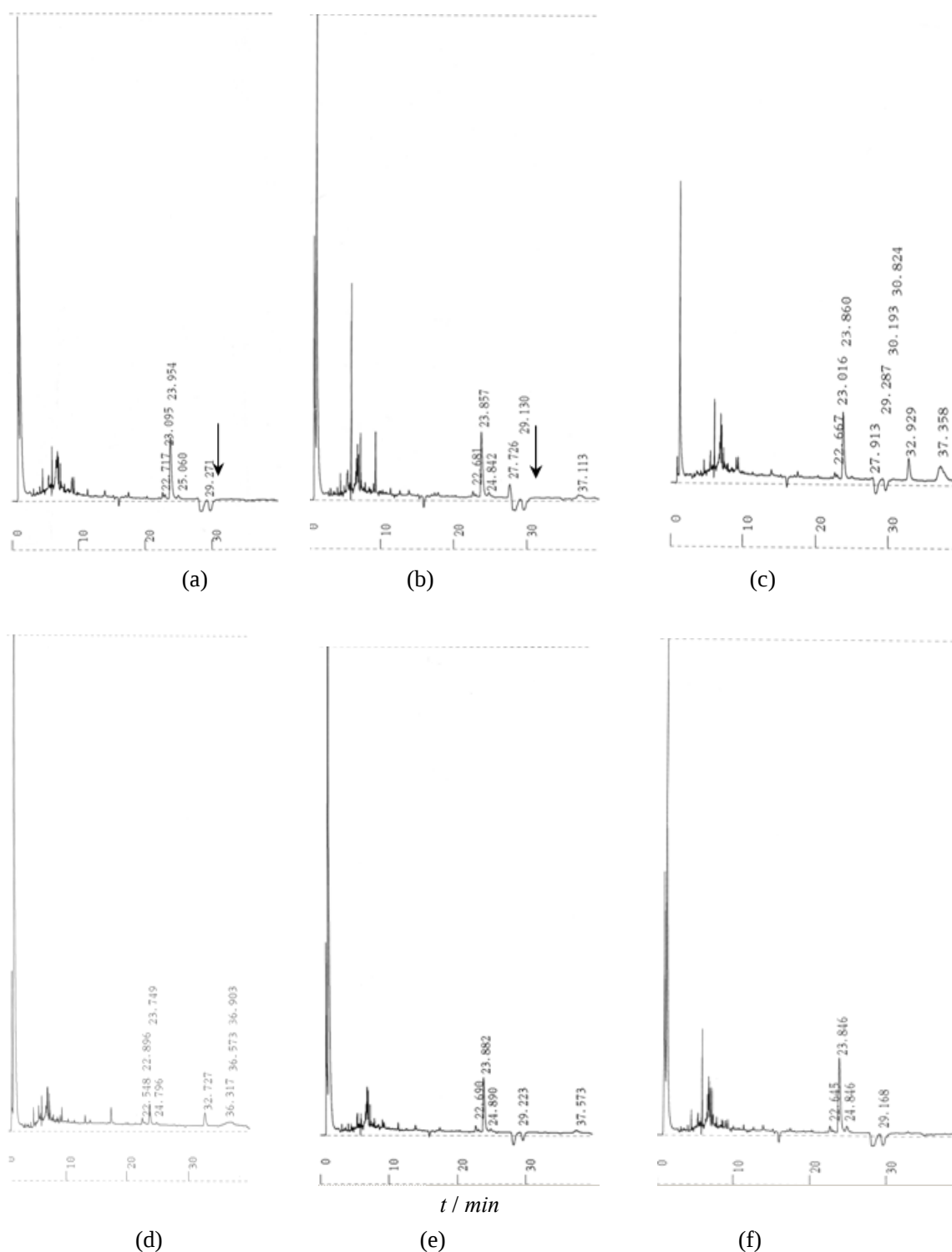
2.8), 表中回收率数值为 4 次平行测定结果的均值, 符合残留分析的要求。本方法对二甲戊灵的最小检出量为 $5 \times 10^{-12} \text{g}$, 最低检出浓度为 $0.001 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。



(a) 空白(长春) CK (Changchun), (b) 空白(济南) CK (Jinan), (c) 添加(长春) Fortified $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Changchun), (d) 添加(济南) Fortified $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Jinan), (e) 样本(长春) The sample (Changchun), (f) 样本(济南) The sample (Jinan)

图 2.3 马铃薯块茎气相色谱分离图 (2002 年)

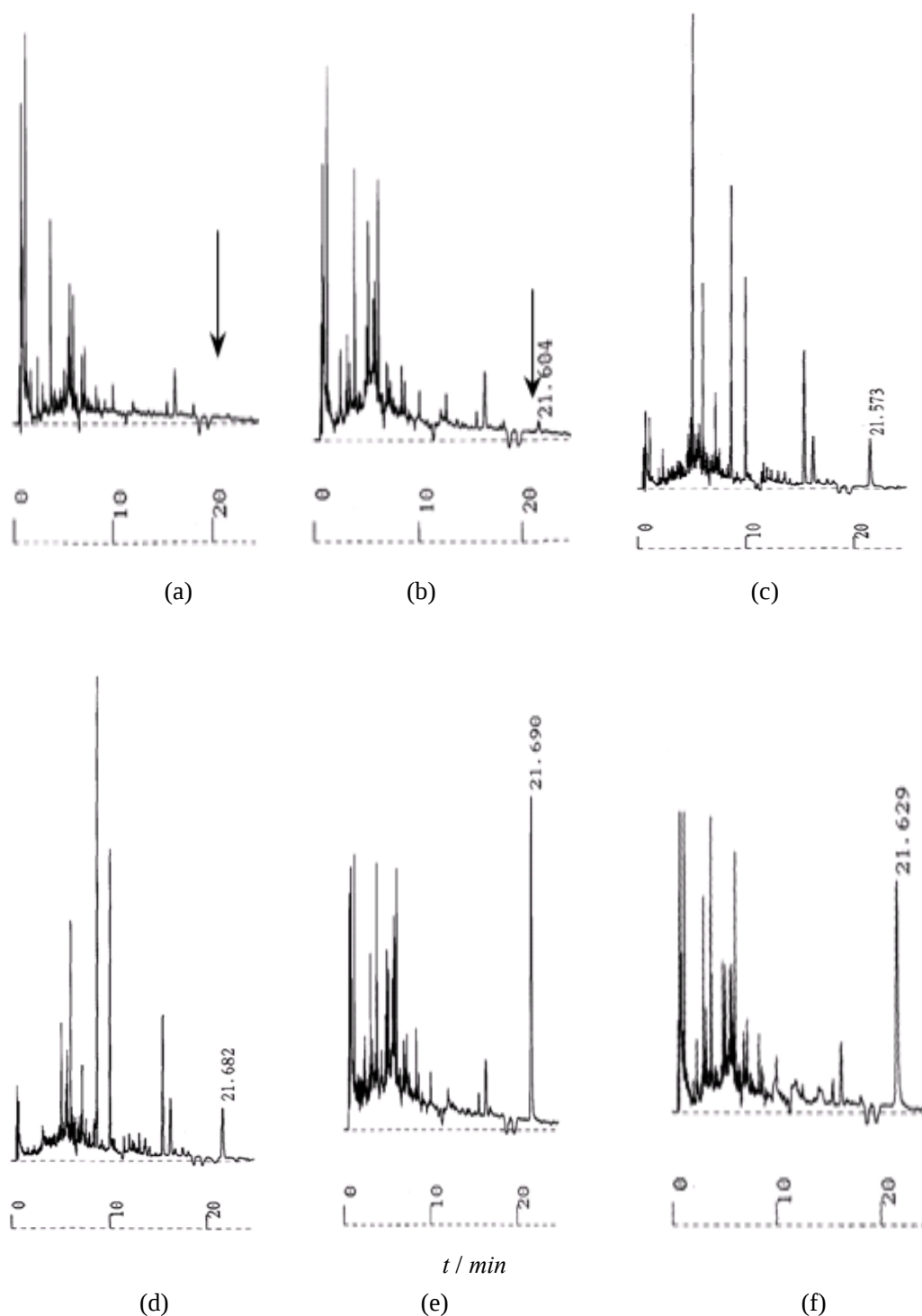
Fig.2.3 GC chromatograms of pendimethalin in the potato tubers (2002 year)



(a) 空白(长春) CK (Changchun), (b) 空白(济南) CK (Jinan), (c) 添加(长春) Fortified $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Changchun), (d) 添加(济南) Fortified $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Jinan), (e) 样本(长春) The sample (Changchun), (f) 样本(济南) The sample (Jinan)

图 2.4 马铃薯块茎气相色谱分离图 (2003 年)

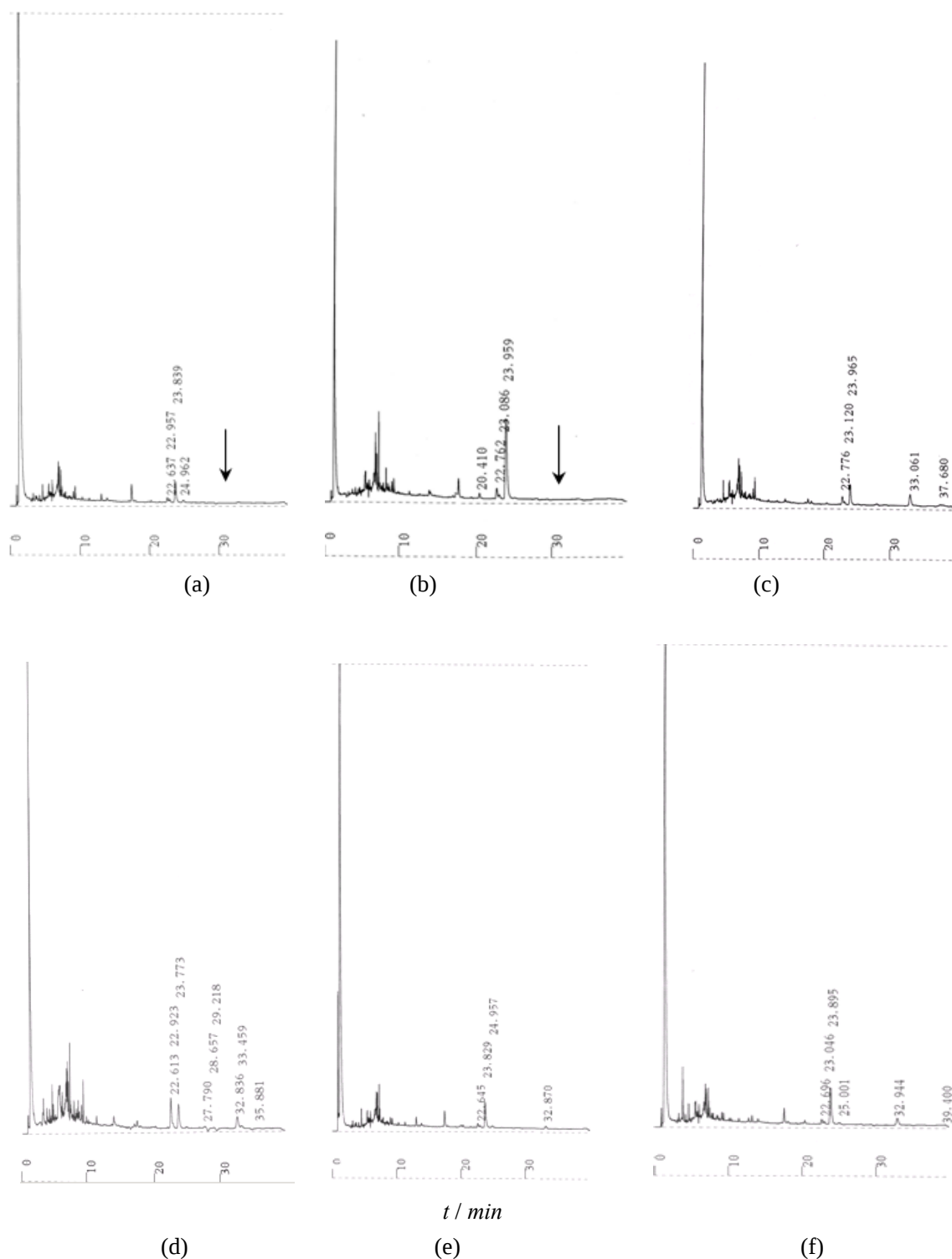
Fig.2.4 GC chromatograms of pendimethalin in the potato tubers (2003year)



(a) 空白(长春) CK (Changchun), (b) 空白(济南) CK (Jinan), (c) 添加(长春) Fortified $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Changchun), (d) 添加(济南) Fortified $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Jinan), (e) 样本(长春) The sample (Changchun), (f) 样本(济南) The sample (Jinan)

图 2.5 马铃薯植株气相色谱分离图 (2002 年)

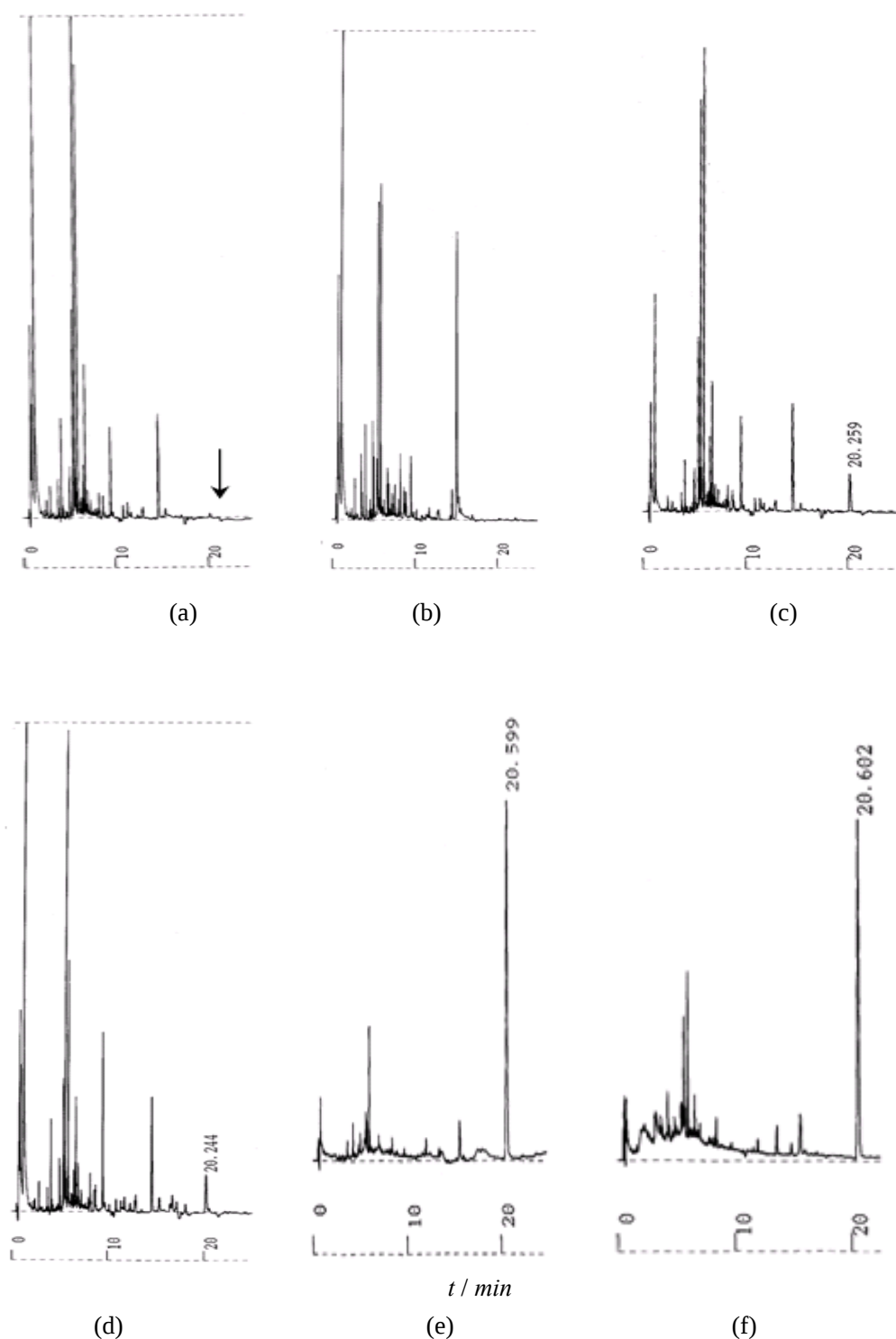
Fig.2.5 GC chromatograms of pendimethalin on the potato plants (2002year)



(a) 空白(长春) CK (Changchun), (b) 空白(济南) CK (Jinan), (c) 添加(长春) Fortified $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Changchun), (d) 添加(济南) Fortified $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Jinan), (e) 样本(长春) The sample (Changchun), (f) 样本(济南) The sample (Jinan)

图 2.6 马铃薯植株气相色谱分离图 (2003 年)

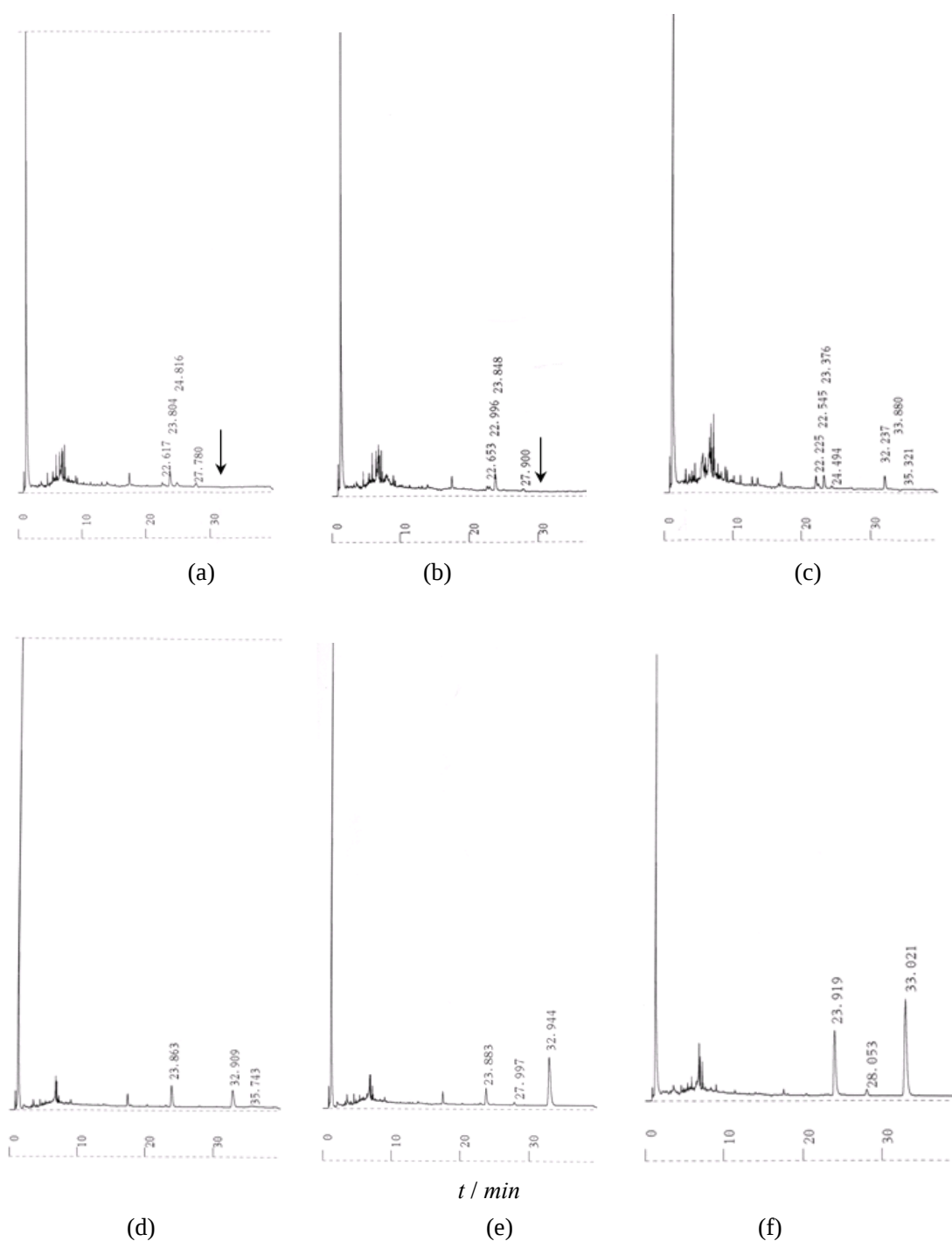
Fig.2.6 GC chromatograms of pendimethalin on the potato plants (2003year)



(a) 空白(长春)CK (Changchun), (b) 空白(济南) CK (Jinan), (c) 添加(长春) Fortified $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Changchun), (d) 添加(济南) Fortified $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Jinan), (e) 样本(长春) The sample (Changchun), (f) 样本(济南) The sample (Jinan)

图 2.7 土壤气相色谱分离图 (2002 年)

Fig.2.7 GC chromatograms of pendimethalin in the soil (2002year)



(a) 空白(长春) CK (Changchun), (b) 空白(济南) CK (Jinan), (c) 添加(长春) Fortified $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Changchun), (d) 添加(济南) Fortified $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Jinan), (e) 样本(长春) The sample (Changchun), (f) 样本(济南) The sample (Jinan)

图 2.8 土壤气相色谱分离图 (2003 年)

Fig.2.8 GC chromatograms of pendimethalin in the soil (2003 year)

2.2.5 二甲戊灵在马铃薯植株和土壤中的残留动态

二甲戊灵在马铃薯植株和土壤中不同间隔期的残留量见表2.3~2.4。试验结果经对数转换与回归分析得二甲戊灵在马铃薯和土壤中的降解曲线方程、 $T_{1/2}$ 。它们的降解曲线见图2.9和2.10。

表2.3 二甲戊灵在马铃薯植株及土壤中的降解动态（2002年）

Table 2.3 The residual dynamics of pendimethalin in potato plants and soil (2002year)									
施药 剂量 /g · hm ⁻² (a.i.) The dose of apply- ing	取样 间隔 时间/d Interval	长 春 Changchun				济 南 Jinan			
		植株 Plants		土壤 Soil		植株 Plants		土壤 Soil	
		平均残 留量	降解率 /%	平均残 留量	降解率 /%	平均残 留量	降解率 /%	平均残 留量	降解率 /%
		/mg · kg ⁻¹ Residual level	Rate of degrada- tion	/mg · kg ⁻¹ Residual level	Rate of degrada- tion	/mg · kg ⁻¹ Residual level	Rate of degrada- tion	/mg · kg ⁻¹ Residual level	Rate of degrada- tion
2475.0	1/24	—	—	11.22	—	—	—	2.12	—
	1	—	—	5.66	50	—	—	2.50	-18
	3	—	—	2.67	76	—	—	1.45	32
	7	—	—	1.97	82	—	—	1.26	41
	14	0.024	—	1.97	82	0.01	—	1.20	43
	15	<0.001	96	—	—	0.008	20	—	—
	17	<0.001	96	—	—	0.008	20	—	—
	21	0.004	83	1.25	89	<0.001	90	0.47	78
	28	<0.001	96	—	—	<0.001	90	—	—
	30	—	—	1.34	88	—	—	0.57	73
	35	<0.001	96	—	—	<0.001	90	—	—
	45	<0.001	96	0.83	93	<0.001	90	0.63	70
	60	<0.001	96	0.91	92	<0.001	90	0.83	61
	115	<0.001	96	0.15	99	—	—	—	—

表2.4 二甲戊灵在马铃薯植株及土壤中的降解动态（2003年）

Table2.4 The residual dynamics of pendimethalin in potato plants and soil (2003year)

施药 剂量 /g · hm ⁻² (a.i.) The dose of apply- ing	取样 间隔 时间/d Interval	长 春 Changchun				济 南 Jinan			
		植株 Plants		土壤 Soil		植株 Plants		土壤 Soil	
		平均残 留量	降解率 /%	平均残 留量	降解率 /%	平均残 留量	降解率 /%	平均残 留量	降解率 /%
		/mg · kg ⁻¹ Residual level	Rate of degrada- tion	/mg · kg ⁻¹ Residual level	Rate of degrada- tion	/mg · kg ⁻¹ Residual level	Rate of degrada- tion	/mg · kg ⁻¹ Residual level	Rate of degrada- tion
2475.0	1/24	—	—	2.98	—	—	—	6.96	—
	6/24	—	—	2.34	21	—	—	5.42	22
	1	—	—	1.65	45	—	—	4.86	30
	3	—	—	1.63	45	—	—	3.91	44
	7	—	—	1.52	49	—	—	1.24	82
	14	—	—	0.99	67	—	—	1.16	83
	21	0.035	—	0.99	67	0.090	—	1.52	78
	22	0.028	20	—	—	0.056	38	—	—
	23	0.006	83	—	—	0.039	57	—	—
	24	0.009	75	—	—	0.028	69	—	—
	27	0.017	52	—	—	0.020	78	—	—
	30	—	—	0.73	76	—	—	1.02	85
	45	—	—	0.78	74	—	—	0.68	90
	60	—	—	0.53	83	—	—	—	—
	75	—	—	—	—	<0.001	99	0.40	94
	90	<0.001	97	0.46	84	—	—	—	—

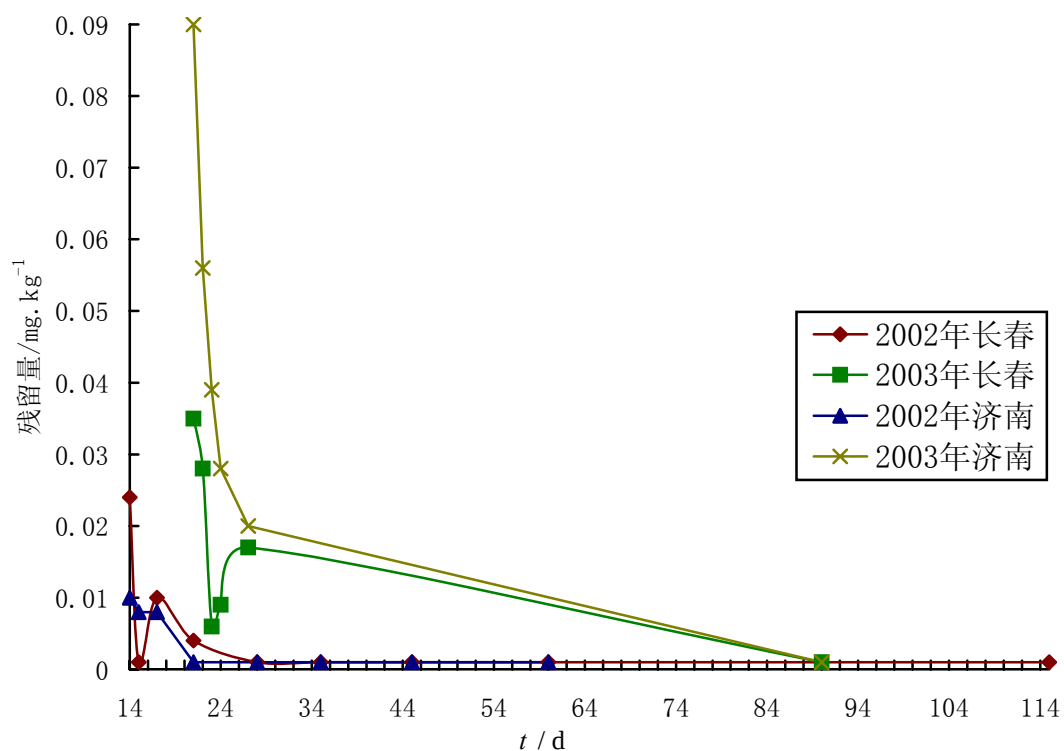


图 2.9 二甲戊灵在马铃薯植株中的降解动态曲线

Fig 2.9 Degradation curves of pendimethalin in potato plants

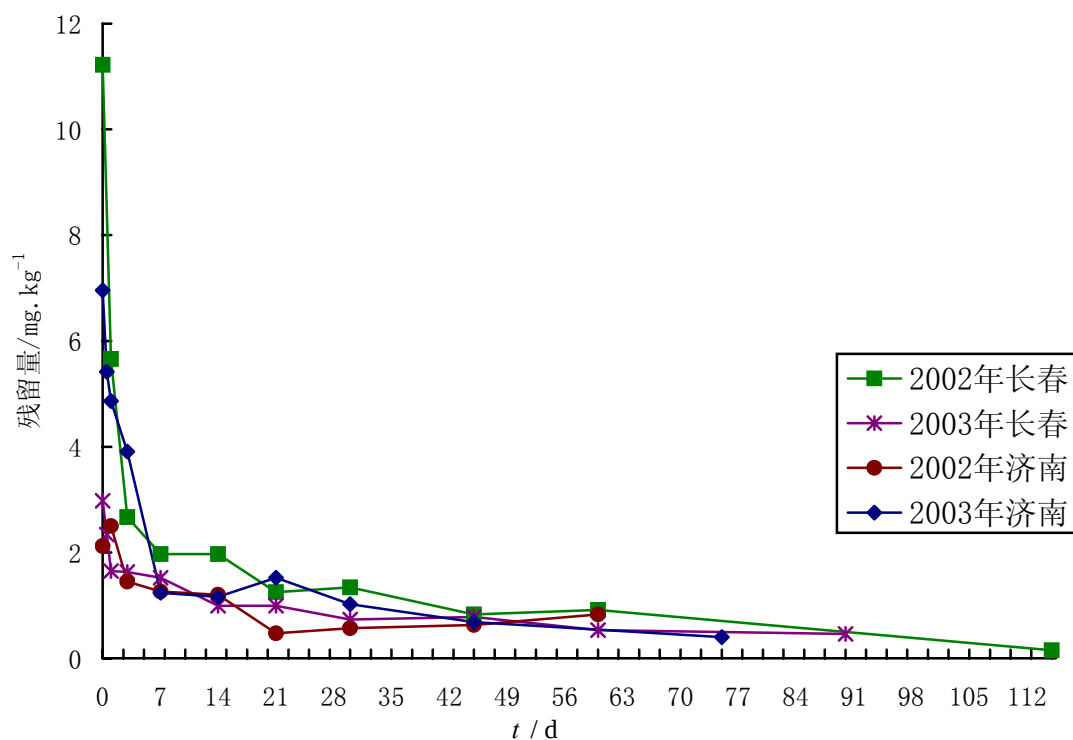


图2.10 二甲戊灵在土壤中的降解动态曲线

Fig 2.10 Degradation curves of pendimethalin in soil

两年两地的试验结果表明,二甲戊灵在马铃薯植株中残留量较低,降解很快。2002年长春试验点14 d的残留量为 $0.024 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,济南试验点14 d的为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,而且很快就都降到了方法最低检出浓度以下。2003年长春试验点21 d的残留量为 $0.035 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,济南试验点21 d的为 $0.09 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。2年的测定结果表明,二甲戊灵在马铃薯植株中没有积累。由于2002年获得的在植株上的最低检出浓度以上的数据少,因此2003年调整了取样间隔时间。

2002年二甲戊灵在土壤中的原始沉积量两地差别较大,长春为 $11.22 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,山东为 $2.12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。分析产生差异的原因可能是取样的误差,济南砂壤土取样容易,加之施药时气温较高,挥发也会使药剂有一定损失。2003年长春试验点原始沉积量为 $2.98 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,90 d降解率为84%;山东为 $6.96 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,75 d降解率为94%。

目前土壤田间动态试验有2种方法,一是在施药作物田中取土样,另一种方法是在施药作物田旁留一块无作物的空白地上施药。作者认为应将降解动态试验方法标准统一,包括区土壤的工具,否则数据无法比较,差异太大。作者倾向于土壤动态取样应在施过药的田间里五点标记法取样^[2]。

总之,二甲戊灵无论在马铃薯植株中,还是在土壤中都属于易降解农药。需要指出的是二甲戊灵在土壤中的降解需要用 $C_t = C_0 t^{-k}$ 方程拟合。

二甲戊灵在马铃薯植株中的残留动态曲线(见图2.9)。由于第一次采样时间为施药的第14 d(2002年)和第21 d(2003年),因此建立田间降解动态方程没有实际意义。二甲戊灵在土壤中的残留动态曲线(见图2.10)符合方程 $C_t = C_0 t^{-k}$,用表2.3的试验数据计算得出,2002年二甲戊灵在土壤中的降解动态方程长春为: $C_t = 4.252 t^{-0.4467}$, $r = -0.9052$ ($\nu = 10 - 2 = 8$; $\alpha_{0.01} = 0.765$), $T_{1/2}$ 1.6 d; 济南为: $C_t = 1.547 t^{-0.2041}$, $r = -0.8052$ ($\nu = 9 - 2 = 7$; $\alpha_{0.01} = 0.798$), $T_{1/2}$ 3.4 d; 用表2.4的试验数据计算得出,2003年二甲戊灵在土壤中的降解动态方程长春为: $C_t = 1.7227 t^{-0.2318}$, $r = -0.9495$ ($\nu = 11 - 2 = 9$; $\alpha_{0.01} = 0.735$), $T_{1/2}$ 3.0 d; 济南为: $C_t = 3.2707 t^{-0.3734}$, $r = -0.9238$ ($\nu = 10 - 2 = 8$; $\alpha_{0.01} = 0.765$), $T_{1/2}$ 1.8 d。

需要指出的是,农药在土壤中的降解半衰期通常用公式 $C_t = C_0 e^{-kt}$ 计算^[52],但是对于二甲戊灵来说使用方程 $C_t = C_0 t^{-k}$ 更为科学合理。如果用 $C_t = C_0 e^{-kt}$ 拟合, r 值虽然相关显著,但是计算出的 $T_{1/2}$ 和实测值相差太大。用方程 $C_t = C_0 t^{-k}$ 计算出的 $T_{1/2}$ 符合实测值的规律,同时 r 值检验也差异显著。但是无论使用哪一个计算公式,依据 $T_{1/2}$ 值都可以判断二甲戊灵在土壤中是易降解农药。从现有文献上看,杀虫剂的 $T_{1/2}$ 用公式 $C_t = C_0 e^{-kt}$,除草剂用 $C_t = C_0 t^{-k}$ 拟合较为合适,但是这一结论还需要进一步证明和完善。

2.2.6 二甲戊灵在马铃薯可食用期的残留量

由于马铃薯在最终收获期前有时会被挖出食用,因此在2003年的田间试验方案中

增加了可食用期块茎的测定（表 2.5）。从测定数据可知，两地无论高剂量还是低剂量施药，在马铃薯块茎中二甲戊灵的含量均低于方法的最低检出浓度，数据说明当马铃薯长到可食用大小时，其食用也是安全的。

表2.5 二甲戊灵在马铃薯块茎可食用期残留量测定结果（2003年）

Table2.5 The residual of pendimethalin in potato during edible		
施药剂量/ $\text{g} \cdot \text{hm}^{-2}$ (a.i.) The dose of applying	施药一次 Applying one time	
	长 春 (60d) Changchun	济 南 (60d) Jinan
	平均残留量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	平均残留量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
	Residual level	Residual level
1237.5	<0.001	—
2475.0	<0.001	<0.001

2.2.7 二甲戊灵在马铃薯和土壤中的最终残留量

2002~2003年二甲戊灵在马铃薯和土壤中最终残留量结果见表2.6~2.7。可以看出，施用1次33 %二甲戊灵乳油，施药量为 $2475.0 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ (有效成分)，最后一次施药距收获期采样，长春和济南两地试验点的马铃薯块茎上的残留量最大值为 $0.006 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，远低于推荐的最大残留限量值 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。这些测定数据说明二甲戊灵在马铃薯块茎和植株上没有积累。二甲戊灵在土壤中的残留量稍高，降解稍慢，土壤样品中的最终残留量为 $0.15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \sim 0.83 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ （2002年）， $0.15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \sim 0.46 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ （2003年）。最终残留试验结果虽然有2组反常数据，但都是在测定的允许误差范围内。

表 2.6 二甲戊灵在马铃薯和土壤中的最终残留量（2002 年）

Table2.6The residual of pendimethalin in potato and soil （2002year）							
施药 剂量 /g · hm ⁻² (a.i.) The dose of apply- ing		施药一次 Applying one time					
		长春 Changchun			济南 Jinan		
		块茎 Potato	植株 Plants	土壤 Soil	块茎 Potato	植株 Plants	土壤 Soil
		平均残留	平均残留	平均残留	平均残留	平均残留	平均残留
		量/mg · kg ⁻¹	量/mg · kg ⁻¹	量/mg · kg ⁻¹	量/mg · kg ⁻¹	量/mg · kg ⁻¹	量/mg · kg ⁻¹
取样间 隔时间/d Interval		Residual level	Residual level	Residual level	Residual level	Residual level	Residual level
1237.5	115（长春）	0.001	0.003	0.37	0.005	0.003	0.23
2475.0	60（山东）	0.002	0.058	0.15	<0.001	0.006	0.83

表2.7 二甲戊灵在马铃薯及土壤中的最终残留量测定结果（2003年）

Table 2.7 The residual of pendimethalin in potato and soil (2003 year)

施药 剂量 $\text{g} \cdot \text{hm}^{-2}$ (a.i.) The dose of apply- ing	取样间 隔时间/d Interval	施药一次 Applying one time					
		长春 Changchun			济南 Jinan		
		块茎 Potato	植株 Plants	土壤 Soil	块茎 Potato	植株 Plants	土壤 Soil
		平均残留 量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Residual level	平均残留 量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Residual level	平均残留 量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Residual level	平均残留 量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Residual level	平均残留 量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Residual level	平均残留 量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Residual level
1237.5	90 (长春)	<0.001	<0.001	0.15	<0.001	<0.001	0.25
2475.0	75 (山东)	0.006	<0.001	0.46	<0.001	<0.001	0.40

2.3 小结

本章建立了二甲戊灵在马铃薯、植株和土壤中的气相色谱（GC-ECD）分析方法，方法的准确度和精密度符合农药残留检测的要求。两年两地的测定结果表明，用33%二甲戊灵乳油喷雾（2475.0 $\text{g} \cdot \text{hm}^{-2}$ ，有效成分），在土壤上的 $T_{1/2}$ 用方程 $C_t = C_0 t^{-k}$ 计算更为合适。二甲戊灵在土壤上的 $T_{1/2}$ 为1.6 d~3.4 d，属于易降解农药^[55]。在马铃薯植株上的最终残留量为<0.001 ~ 0.058 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ；在马铃薯块茎上（包括可食用期）的为<0.001 ~ 0.006 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，均显著的低于推荐的MRL。

二甲戊灵是常用除草剂品种，但在国际食品法典委员会CAC的《食品中农药最大残留限量标准（第二卷）》中未查到二甲戊灵的ADI值和MRL值^[56]。在Internet上搜索到二甲戊灵在马铃薯上的MRL值美国EPA规定为0.1 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、日本为0.2 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、韩国为0.2 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。参照这些规定，建议33%二甲戊灵乳油在我国北方马铃薯田上施药量不要高于1237.5 $\text{g} \cdot \text{hm}^{-2}$ （有效成分），施药1次，施药距采收间隔不少于30 d。最大残留限量建议暂定为0.1 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

第三章 气质联用法测定马铃薯、土壤中二甲戊灵残留动态的研究

气相色谱与单级 (GC-MS) 或多级 (GC-MS-MS) 质谱联用技术目前已经是非常成熟的分析测定技术, 色谱-质谱联用技术既发挥了色谱法的高分离能力, 又发挥了质谱法的高鉴别能力。这种技术适用于混合物中未知组分的定性鉴定; 可以判断化合物的分子结构; 可以准确地测定未知组分的相对分子质量; 可以修正色谱分析的错误判断; 可以鉴定出部分分离甚至未分离的色谱峰等, 因此日益受到重视。GC-MS对农药的结构鉴定、残留分析、环境污染分析、代谢降解研究和毒理机制研究方面起着极其重要的作用^[57~60]。

二甲戊灵作为一种二硝基苯胺类选择性除草剂, 其残留分析方法国内目前普遍采用的是气相色谱-电子捕获检测器GC-ECD法, 而采用GC-MS进行同时测定和超标确证方面的研究还未见报道。国外在多残留分析方法上则大多采用GC-MS来测定^[45~47,50]。在单残留方面GC-ECD法虽已普遍例行, 定量准确, 已证明是一种经典适用的分析方法, 但在气相色谱分析中, 干扰物与待测物在同一根色谱柱具有相同保留时间的现象时有发生, 特别是对污染物的不明样品更易造成错误判断。对于无污染源样品, 只能重新净化实验条件, 再次重复测定, 而对于一些干扰物与待测物性质相似的组分, 运用重新净化的方法仍无法消除干扰。因此, 利用GC-MS来进行测定和超标确证是解决这一问题的有效手段。

本章应用气相色谱-质谱选择离子扫描检测方式 GC-MS-SIM 来进行马铃薯和土壤样品上二甲戊灵的残留动态研究, 同时进行超标确证; 并优化了气相色谱-质谱分析条件、回收率和精密度试验、实际样品分析测定, 避免了气相色谱中, 当干扰物的保留时间与被测物非常接近时而引起错误的判断。

3.1 材料与方法

3.1.1 仪器与试剂

3.1.1.1 仪器

日本岛津公司 GC-17A-QP5000 气相色谱-质谱联用仪; 高速组织捣碎机; 回旋式振荡机; SHZ-3 型循环水多用真空泵; 2FA-III型真空旋转浓缩器 (上海)。

3.1.1.2 试剂

同第二章 2.1.3.1.1。

3.1.2 实验内容

3.1.2.1 气相色谱分析条件

色谱柱: J&W Scientific DB-1 弹性石英毛细管柱 30 m×0.25 mm(I.D.)×0.25 μm;
柱箱温度: 80 °C $\xrightarrow{25^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 260 °C (15 min); 进样口温度: 280 °C; 接口温度: 280 °C;
载气: 高纯氮 50 mL · min⁻¹; 进样方式: 不分流进样; 进样时间: 2 min; 进样量: 1 μL;

二甲戊灵相对保留时间约 8.75 min (2002 年); 9.68 min (2003 年)。

3.1.2.2 质谱分析条件

离子源 EI; 全扫描(scan)质量范围: 40~350amu; 扫描间隔 (s): 0.50; 阈值: 1000;
溶剂切割时间 (min): 5.00。实时分析显示: Spectrum; 检测器电压 (KV): 1.50。选择离子扫描 (SIM) 时以二甲戊灵的特征离子质量数 252 为目标监测离子; GC-MS 经全氟三丁胺 (PFTBA) 自动调谐, 灵敏度和分辨率均达到最佳匹配。

3.1.3 确证试验方法

在 Scan 状态下, 总离子流图上某一组分的相对保留时间应与二甲戊灵标准样品一致, 而且质谱图也要一致。如果样品中的残留量低无法获得 Scan 谱图, 需要通过适当的浓缩或加大称样量解决, 即最低检出浓度应达到 MRL 值的水平。

3.1.4 定性分析

在全扫描检测方式 (Scan) 下, 采用二甲戊灵标准样品 (2 μg/mL) 的质谱图 (见图 1.2) 进行定性分析, 用以确定气谱、质谱条件 (目的: 待分析结束后, 可部分自动将有关总离子流图的信息导入定量表), 并确定二甲戊灵的保留时间。

3.1.5 定量分析

采用外标法 (选择离子峰强度) 进行定量分析。在选择离子扫描检测方式下, 以 0.01 μg · mL⁻¹, 0.05 μg · mL⁻¹, 0.1 μg · mL⁻¹, 0.2 μg · mL⁻¹, 0.4 μg · mL⁻¹, 0.5 μg · mL⁻¹ 二甲戊灵标准溶液建立标准曲线。以选择离子峰强度 Y 和进样量 $X(\text{ng})$ 作图 (见图 3.1), 得到直线回归方程 $Y = 67849X - 877.45$, $r = 0.9997$ 。以此定量表对马铃薯块茎、植株和土壤中二甲戊灵进行测定。

3.1.6 样品前处理

同第二章 2.1.3.6。

3.2 结果与讨论

3.2.1 色谱条件的选择

为了对马铃薯和土壤样品中二甲戊灵进行准确的定量分析, 选择不分流进样方式,

从而增加了方法灵敏度。

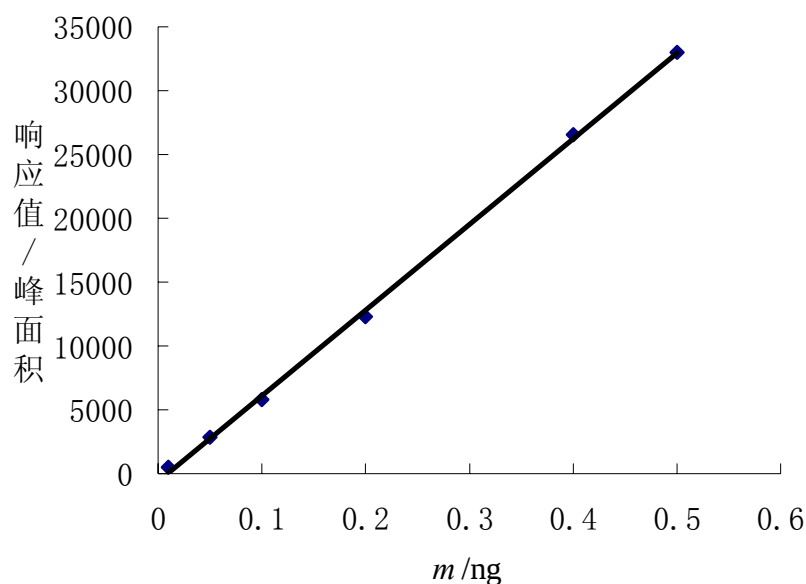


图 3.1 二甲戊灵标准曲线

Fig.3.1 Standard curve of pendimethalin

3.2.2 气相色谱-质谱条件的选择

选取二甲戊灵标准溶液 ($2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 通过全扫描方式GC-MS-SCAN做出总离子流图 (TIC) (图 3.2, 3.3), 然后根据质谱图中的碎片离子先后选择丰度相对较高、分子量相对较大的碎片离子, 即 m/z 为 252 的离子作为其测定和确证的特征目标监测离子, 并针对样品来进行GC-MS-SIM测定选择试验。结果表明, m/z 为 252 的离子可作为二甲戊灵定量测定和超标确证的特征目标监测离子(图 3.4~图 3.22)。测定时, 可根据其标准物和待测样品的SIM总离子流图中的峰强度, 采用外标法定量; 确证时, 可根据待测检出物中碎片离子的种类和丰度比作为其超标判别的依据。该特征目标监测离子测定灵敏度高, 选择性好, 干扰物少, 线性范围宽, 重现性好, 定量准确, 确证结果准确可靠。

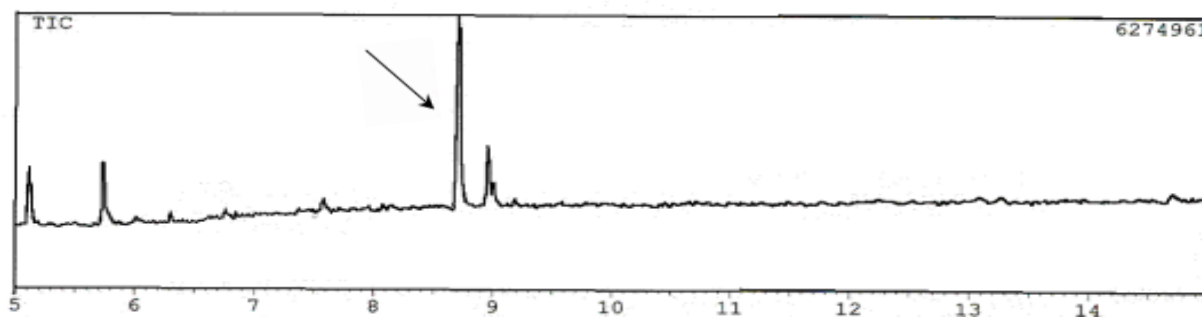


图 3.2 二甲戊灵标准溶液总离子流图 (2002 年)

Fig.3.2 Total ion current chromatogram(TIC) of pendimethalin standards (2002year)

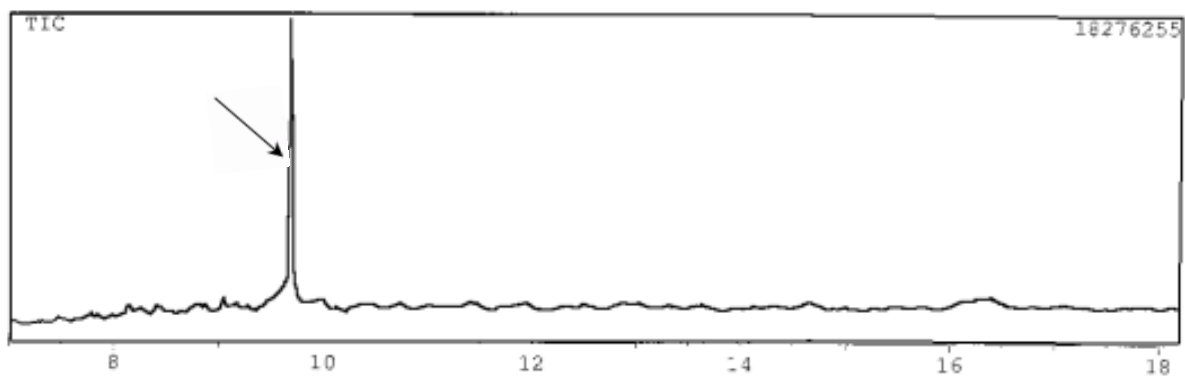


图 3.3 二甲戊灵标准溶液总离子流图（2003 年）

Fig.3.3 Total ion current chromatogram(TIC) of pendimethalin standards (2003year)

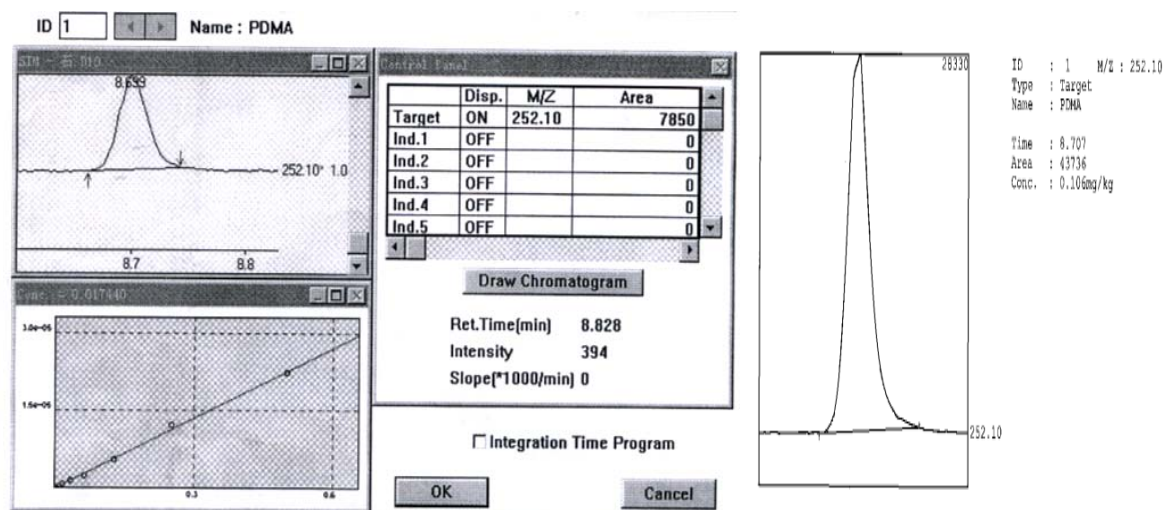


图 3.4 二甲戊灵标准溶液 SIM 监测图

Fig.3.4 Monitoring charts of pendimethalin standard solution under SIM mode

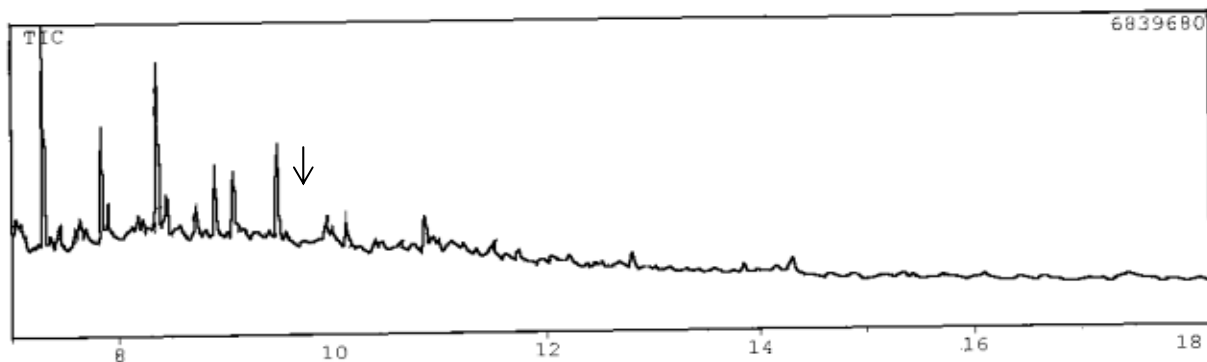


图 3.5 植株空白样品总离子流图（济南）

Fig3.5 plants CK under Scan mode (Jinan)

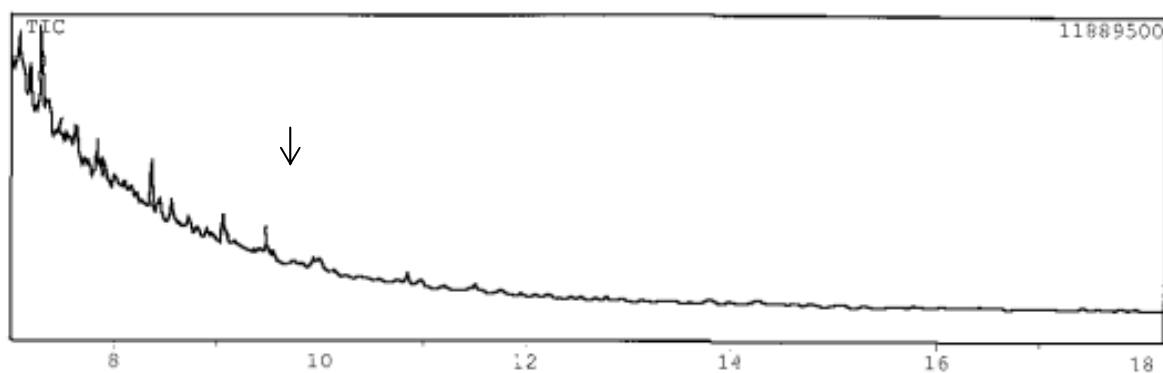


图 3.6 植株空白样品总离子流图（长春）

Fig3.6 plants CK under Scan mode（Changchun）

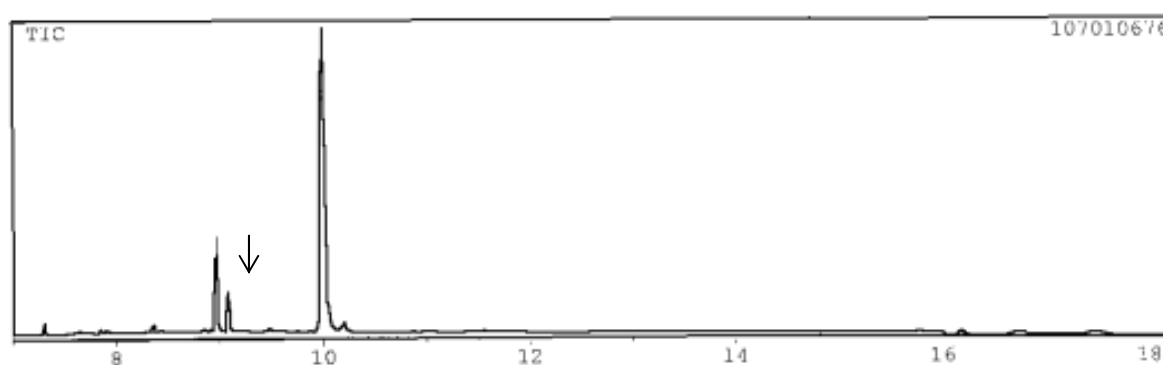


图 3.7 块茎空白样品总离子流图（济南）

Fig3.7 potato CK under Scan mode（Jinan）

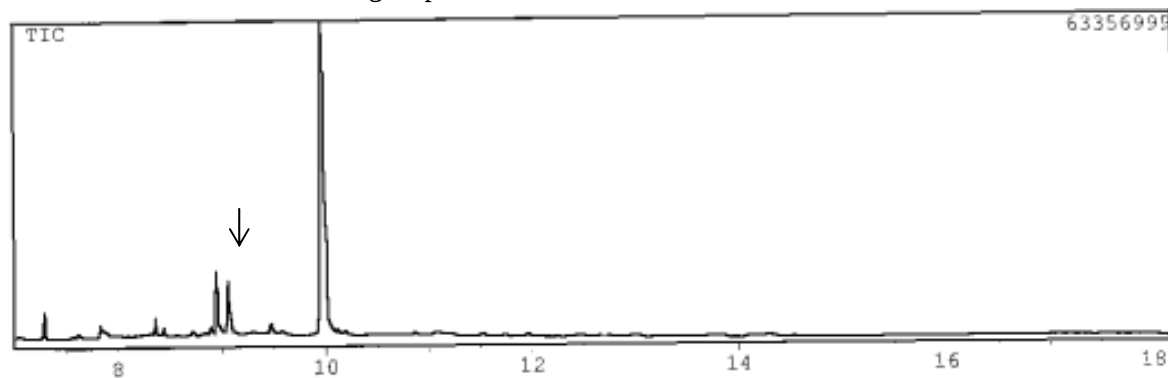


图 3.8 块茎空白样品总离子流图（长春）

Fig3.8 potato CK under Scan mode（Changchun）

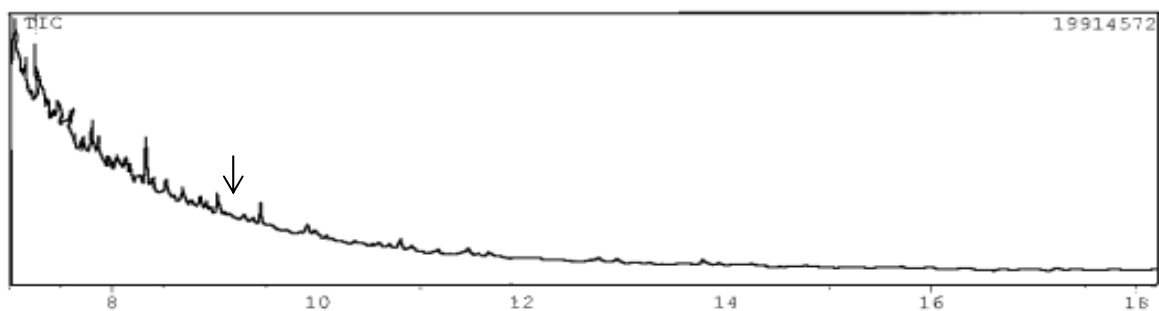


图 3.9 土壤空白样品总离子流图（济南）

Fig3.9 soil CK under Scan mode (Jinan)

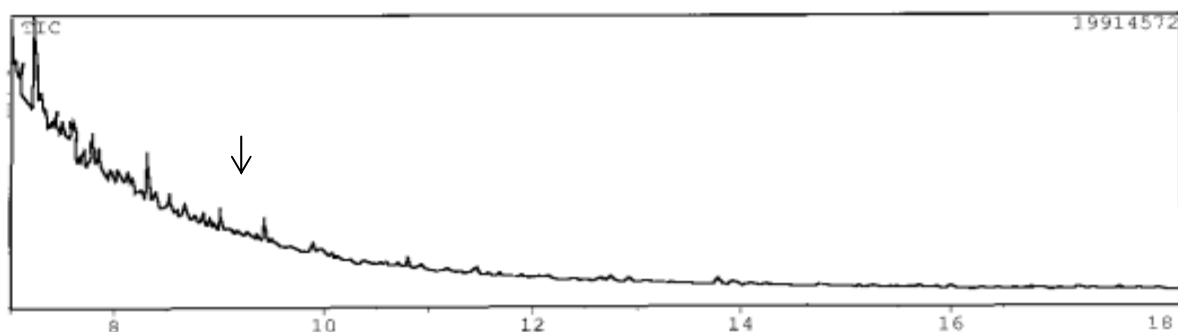


图 3.10 土壤空白样品总离子流图（长春）

Fig3.10 soil CK under Scan mode (Changchun)

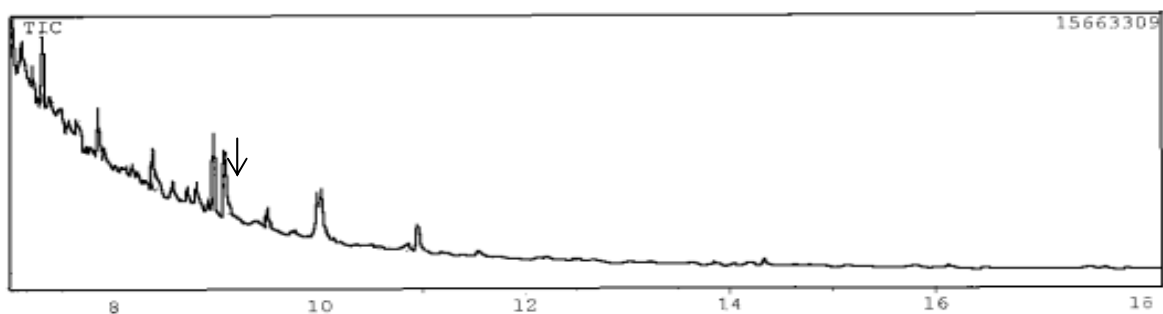


图 3.11 植株样品总离子流图（济南）

Fig3.11 plants sample under Scan mode (Jinan)

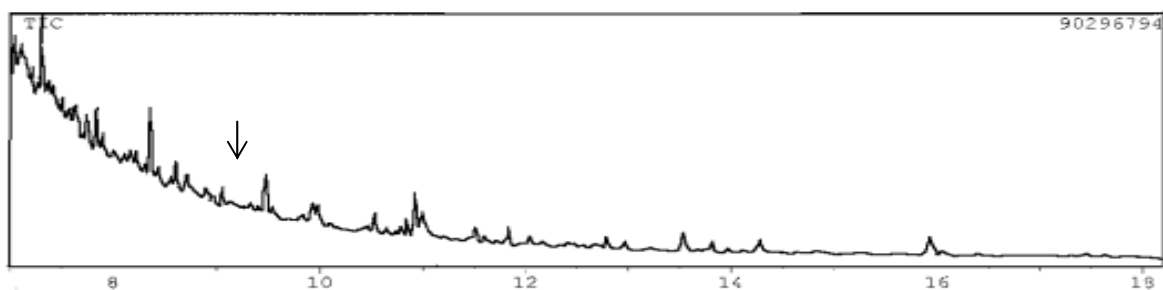


图 3.12 植株样品总离子流图（长春）

Fig3.12 plants sample under Scan mode (Changchun)

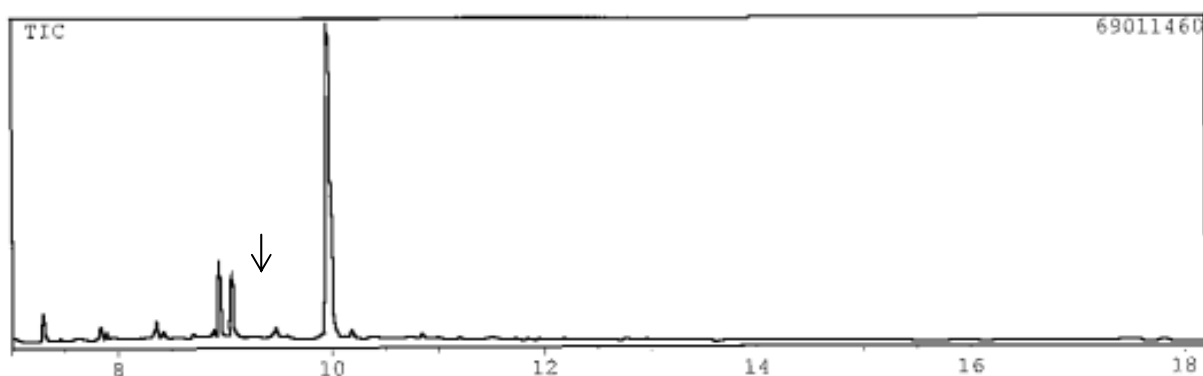


图 3.13 块茎样品总离子流图（济南）

Fig3.13 potato sample under Scan mode (Jinan)

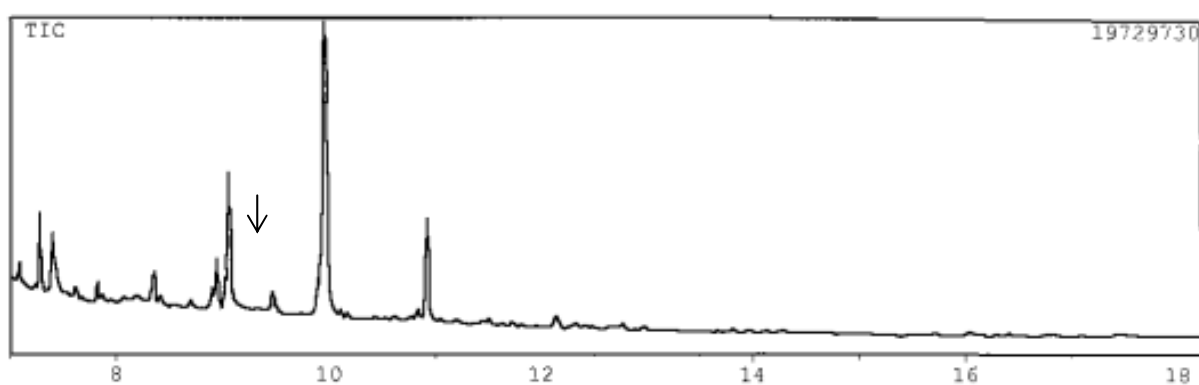


图 3.14 块茎样品总离子流图（长春）

Fig3.14 potato sample under Scan mode (Changchun)

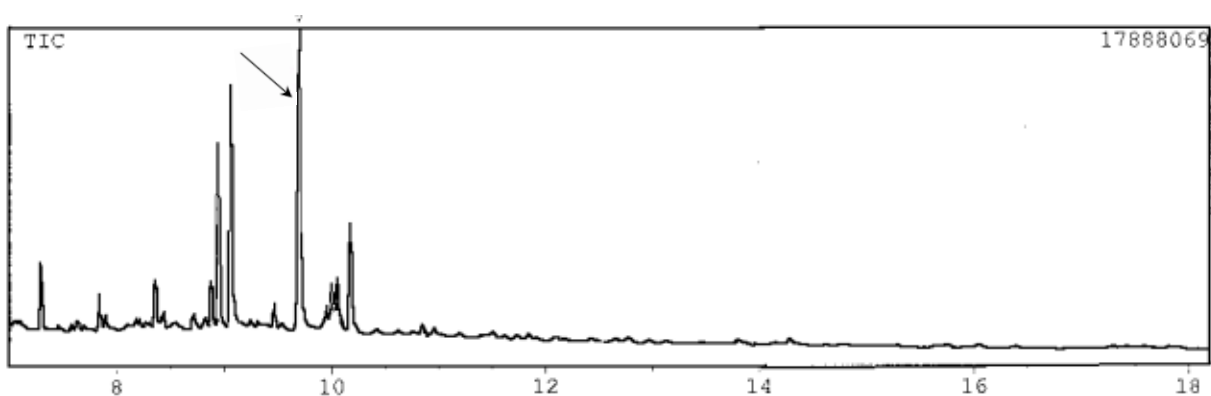


图 3.15 土壤样品总离子流图（济南）

Fig3.15 Soil sample under Scan mode (Jinan)

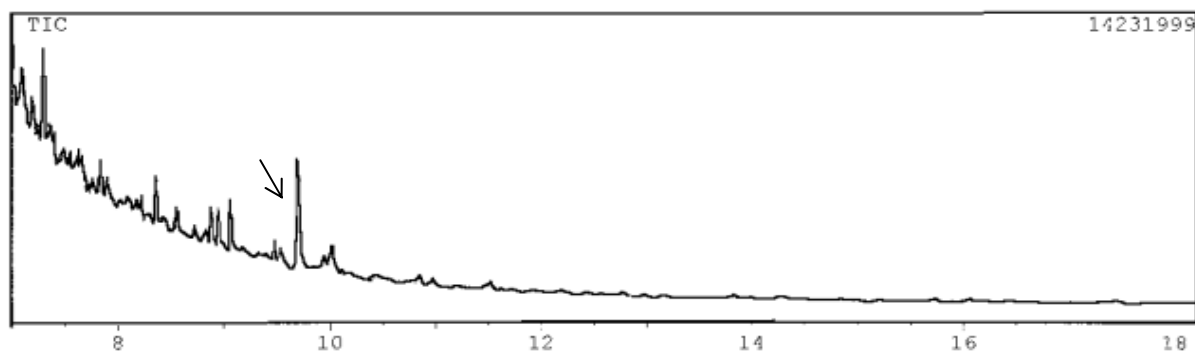
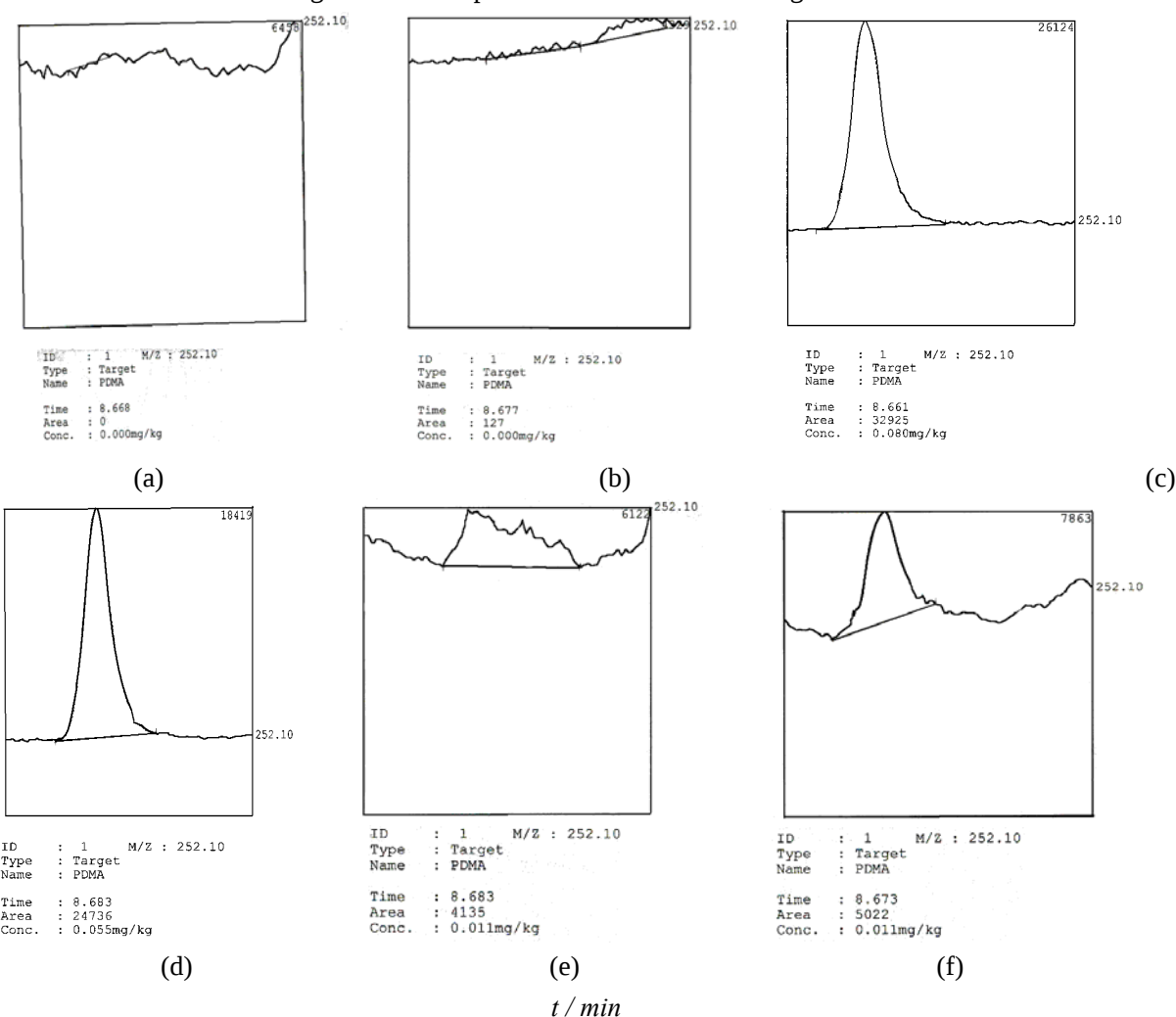


图 3.16 土壤样品总离子流图 (长春)

Fig3.16 Soil sample under Scan mode (Changchun)



(a) 空白 (长春) Tuber CK (Changchun); (b) 空白 (济南) Tuber CK (Jinan); (c) 添加 (长春) Fortified $0.1\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ tuber (Changchun); (d) 添加 (济南) Fortified $0.1\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ tuber (Jinan); (e) 样本 (长春) Tuber sample (Changchun); (f) 样本 (济南) Tuber sample (Jinan)

图 3.17 二甲戊灵在马铃薯块茎中的 SIM 质谱图(EI) (2002 年)

Fig.3.17 EI mass spectra of pendimethalin in potato tuber under SIM mode (2002year)

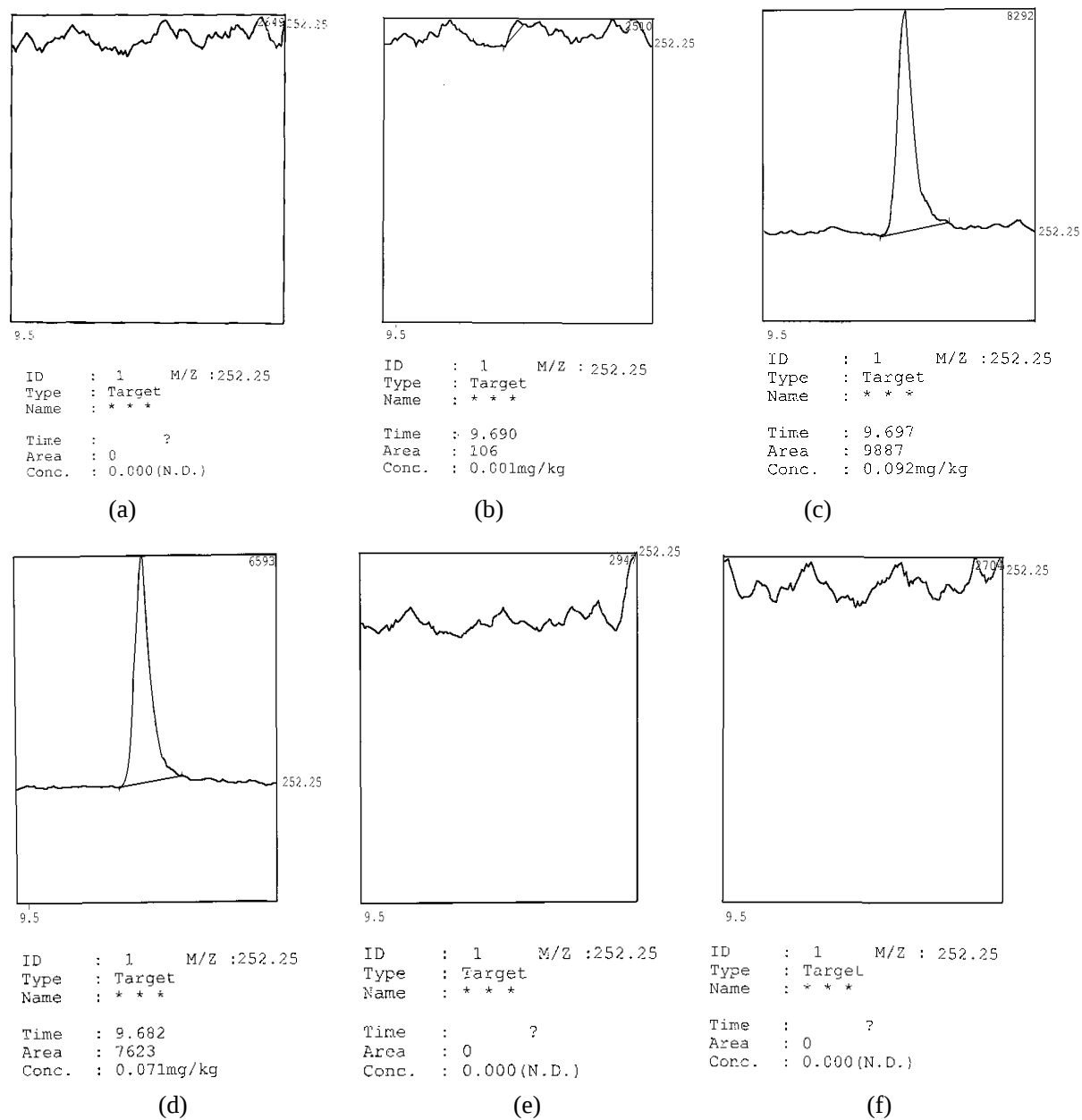


图 3.18 二甲戊灵在马铃薯块茎中的 SIM 质谱图(EI) (2003 年)

Fig.3.18 EI mass spectra of pendimethalin in potato tuber under SIM mode (2003year)

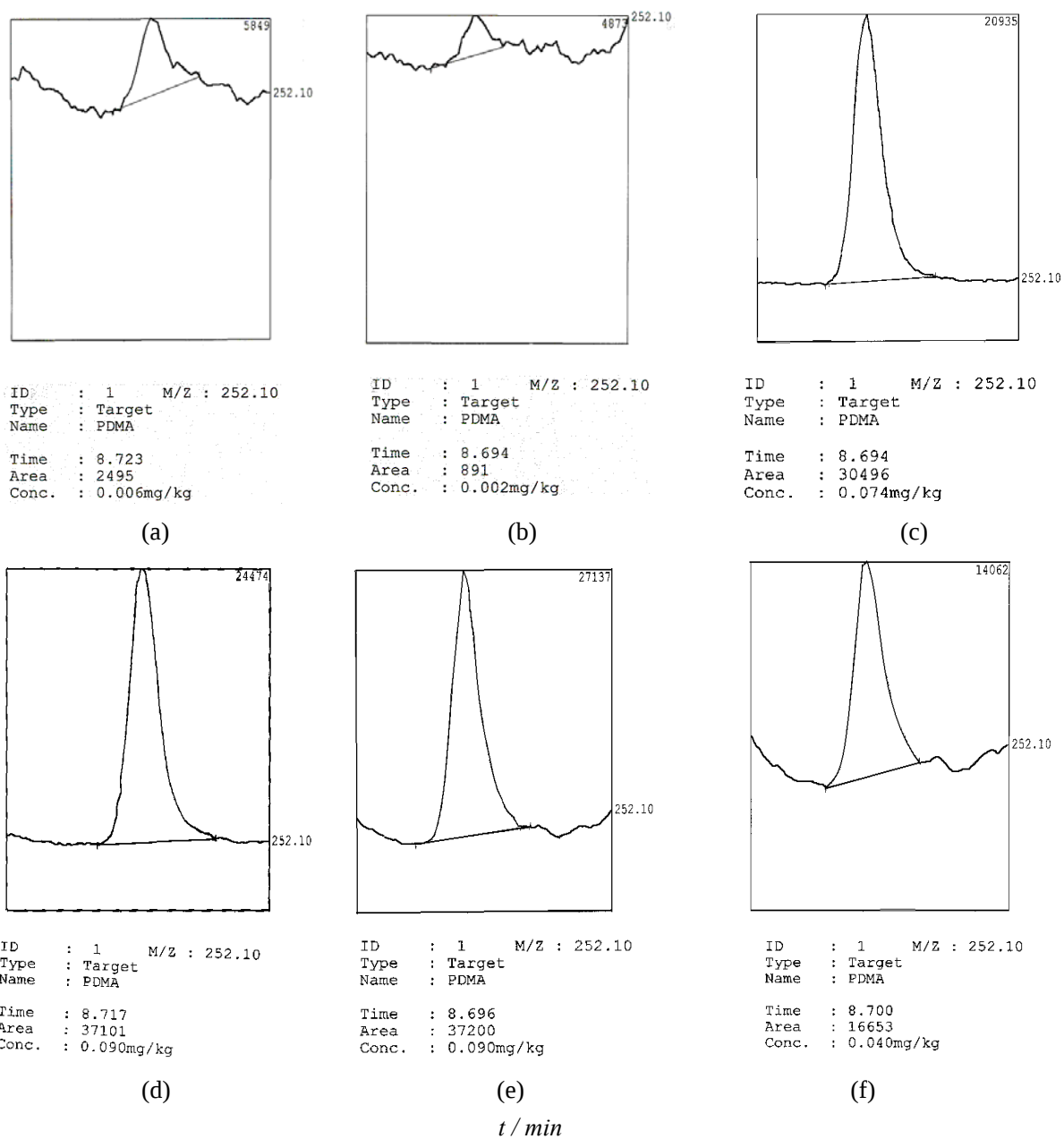
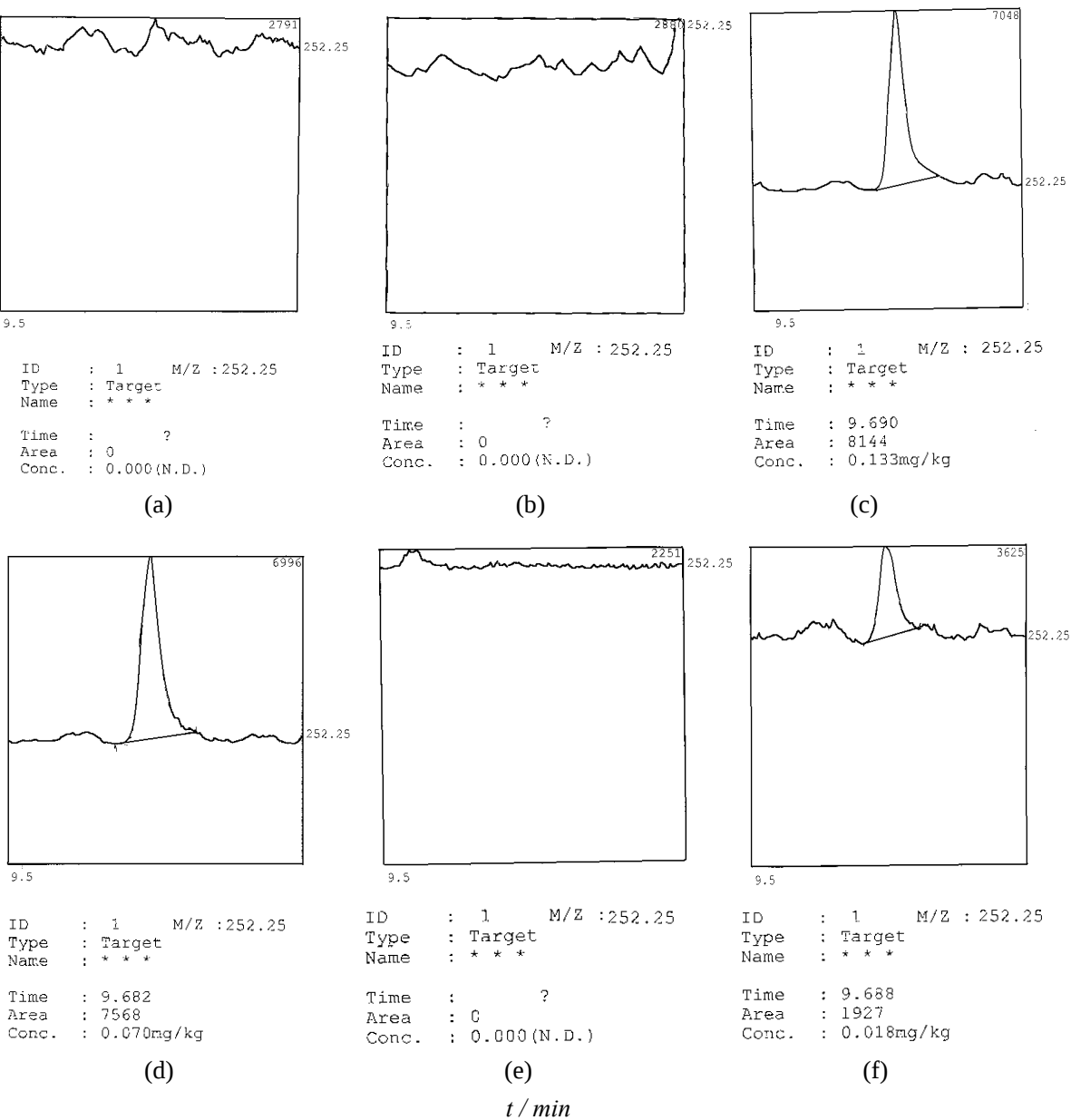


图 3.19 二甲戊灵在马铃薯植株中的 SIM 质谱图(EI) (2002 年)

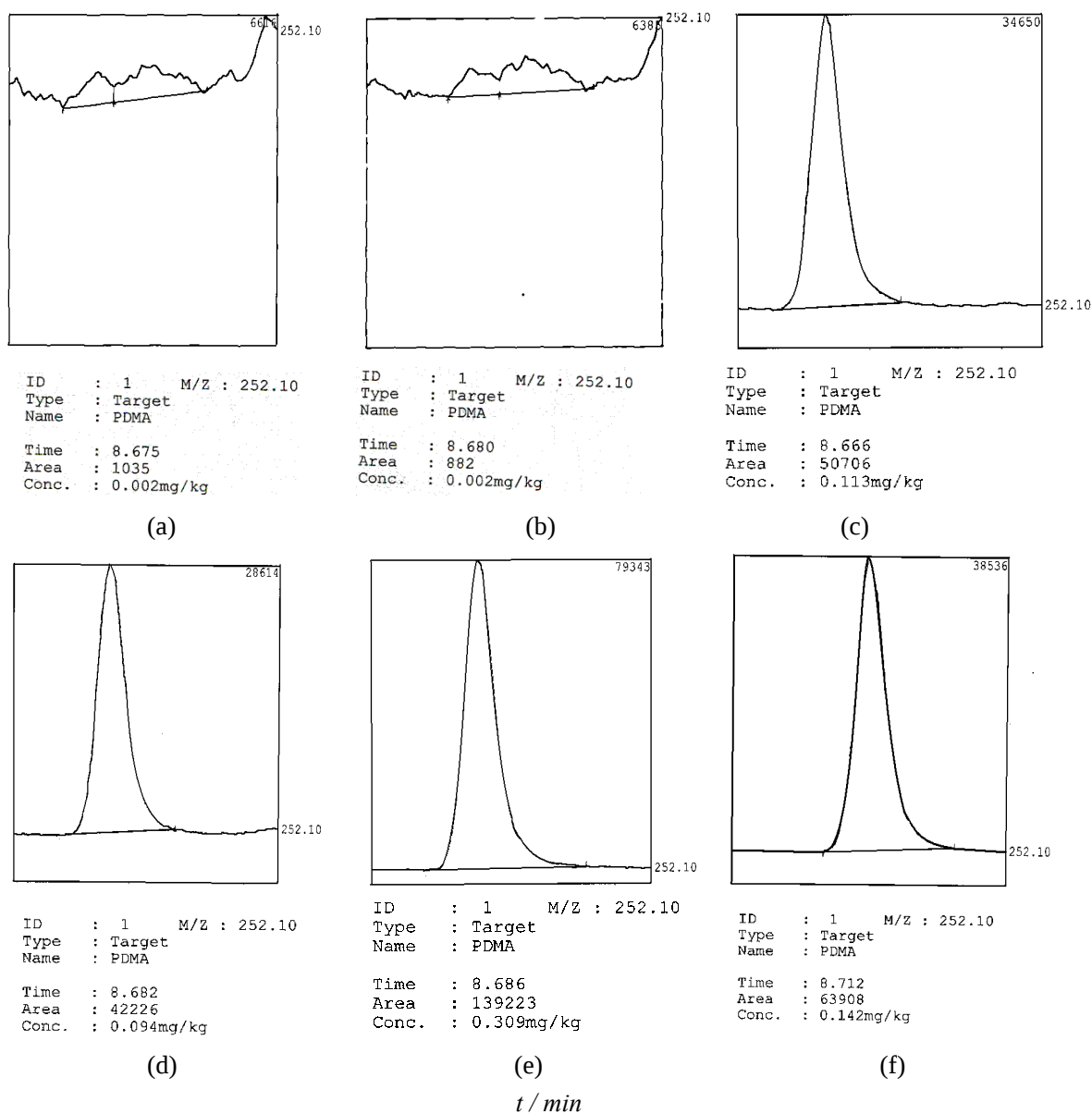
Fig.3.19 EI mass spectra of pendimethalin in potato plant under SIM mode (2002year)



(a) 空白（长春） Plant CK（Changchun）; (b) 空白（济南） Plant CK（Jinan）; (c) 添加（长春） Fortified0.1mg • kg⁻¹ plant（Changchun）; (d) 添加（济南） Fortified0.1mg • kg⁻¹ plant（Jinan）; (e) 样本（长春） Plant sample（Changchun）; (f) 样本（济南） Plant sample（Jinan）

图 3.20 二甲戊灵在马铃薯植株中的 SIM 质谱图(EI)（2003 年）

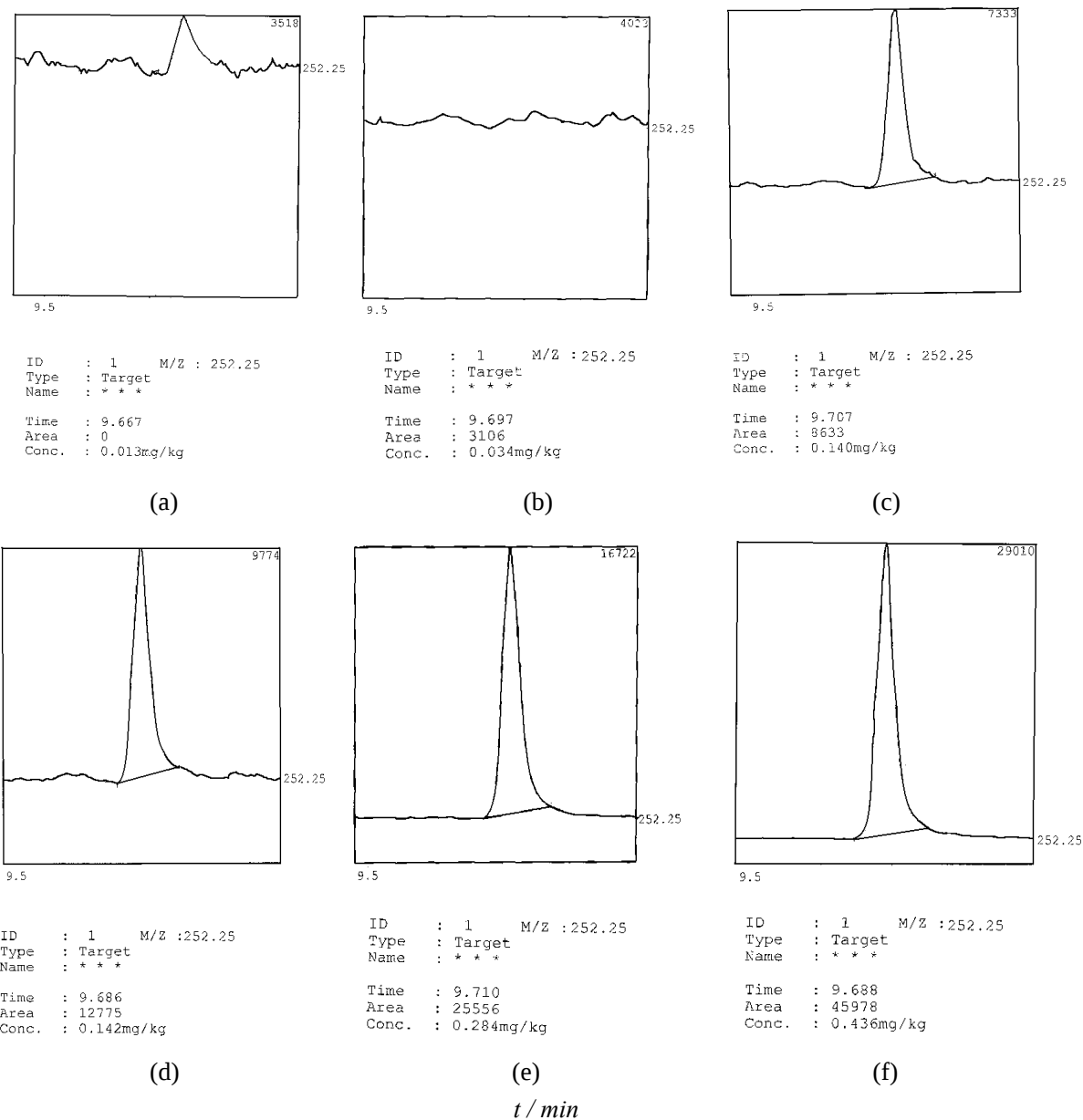
Fig.3.20 EI mass spectra of pendimethalin in potato plant under SIM mode（2003year）



(a) 空白 (长春) Soil CK (Changchun); (b) 空白 (济南) Soil CK (Jinan); (c) 添加 (长春) Fortified $0.1\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ soil (Changchun); (d) 添加 (济南) Fortified $0.1\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ soil (Jinan); (e) 样本 (长春) Soil sample (Changchun); (f) 样本 (济南) Soil sample (Jinan)

图 3.21 二甲戊灵在土壤中的 SIM 质谱图(EI) (2002 年)

Fig.3.21 EI mass spectra of pendimethalin in the soil under SIM mode (2002year)



(a) 空白 (长春) Soil CK (Changchun); (b) 空白 (济南) Soil CK (Jinan); (c) 添加 (长春) Fortified 0.1mg · kg⁻¹ soil (Changchun); (d) 添加 (济南) Fortified 0.1mg · kg⁻¹ soil (Jinan); (e) 样本 (长春) Soil sample (Changchun); (f) 样本 (济南) Soil sample (Jinan)

图 3.22 二甲戊灵在土壤中的 SIM 质谱图(EI) (2003 年)

Fig.3.22 EI mass spectra of pendimethalin in the soil under SIM mode (2003year)

3.2.3 方法回收率与精密度

取空白对照区马铃薯块茎、植株和土壤样品进行添加二甲戊灵回收试验,通过制备加标样的提取液,进行GC-MS测定。各处理添加浓度马铃薯块茎、植株和土壤均设 0.01 mg · kg⁻¹、0.1 mg · kg⁻¹和 1 mg · kg⁻¹ 3 个添加水平,计算回收率,结果见表 3.1, 3.2。

各处理 3 次重复,表中回收率数值为 3 次平行检测结果的平均值。本方法对二甲戊灵的最小检出量为 1×10^{-11} g, 最低检出浓度为 $0.001 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

表3.1 二甲戊灵在马铃薯块茎、植株和土壤中的添加回收率试验结果(2002年)

Table 3.1 The recovery of pendimethalin from potato tuber, plants and soil (2002)

样品 Matrix	称样量/g Sample	添加量/ μg Fortification amount	添加水平 $/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Fortification level	回收率/% Recovery				相对标准偏差 /% RSD
				I	II	III	$\bar{X}$	
马铃薯块茎 Potato tuber	100	1	0.01	83	82	78	81.0	3.27
		10	0.1	108	74	79	87.0	21.1
		100	1	84	80	79	81.0	3.27
马铃薯植株 Potato plants	100	1	0.01	83	106	108	99.0	14.0
		10	0.1	89	92	106	95.7	9.48
		100	1	100	80	90	90.0	11.1
土壤 Soil	50	0.5	0.01	81	101	90	90.7	11.0
		5	0.1	94	88	112	98.0	12.7
		50	1	81	100	87	89.3	10.9

表3.2 二甲戊灵在马铃薯块茎、植株和土壤中的添加回收率试验结果(2003年)

Table 3.2 The recovery of pendimethalin from potato tuber, plants and soil (2003)

样品 Matrix	称样量/g Sample	添加量/ μg Fortification amount	添加水平 $/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Fortification level	回收率/% Recovery				相对标准偏差 /% RSD
				I	II	III	$\bar{X}$	
马铃薯块茎 Potato tuber	100	1	0.01	66	85	79	76.7	12.7
		10	0.1	92	119	82	97.7	19.5
		100	1	84	80	79	81.0	3.25
马铃薯植株 Potato plants	100	1	0.01	72	74	70	72.0	2.8
		10	0.1	85	90	95	90.0	5.6
		100	1	92	95	94	93.7	1.6
土壤 Soil	50	0.5	0.01	83	106	108	99	13.9
		5	0.1	108	114	106	109.3	3.8
		50	1	89	83	79	83.7	6.0

3.2.4 二甲戊灵在马铃薯植株和土壤中的残留动态

二甲戊灵在马铃薯植株和土壤中不同间隔期的残留量见表3.3~3.4。降解曲线见图3.23和3.24。

表3.3 二甲戊灵在马铃薯植株及土壤中的降解动态（2002年）

Table3.3 The residual dynamics of pendimethalin in potato plants and soil(2002year)									
施药 剂量 /g · hm ⁻² (a.i.) The dose of apply- ing	取样 间隔 时间/d Interval	长 春 Changchun				济 南 Jinan			
		植株 Plants		土壤 Soil		植株 Plants		土壤 Soil	
		平均残	降解率	平均残	降解率	平均残	降解率	平均残	降解率
		留量	/%	留量	/%	留量	/%	留量	/%
		/mg · kg ⁻¹	Rate of	/mg · kg ⁻¹	Rate of	/mg · kg ⁻¹	Rate of	/mg · kg ⁻¹	Rate of
		Residual	degrada-	Residual	degrada-	Residual	degrada-	Residual	degrada-
		level	tion	level	tion	level	tion	level	tion
2475	1/24	—	—	8.42	—	—	—	1.75	—
	1	—	—	4.04	52	—	—	2.20	-25.8
	3	—	—	1.98	76	—	—	1.59	9
	7	—	—	1.76	79	—	—	1.28	27
	14	0.009	—	1.25	85	0.004	—	1.36	22
	15	0.001	86	—	—	0.002	40	—	—
	17	0.012	87	—	—	0.002	40	—	—
	21	0.002	78	0.97	88	0.002	55	0.46	74
	28	<0.001	90	—	—	0.001	70	—	—
	30	—	—	0.83	90	—	—	0.57	68
	35	0.002	77	—	—	<0.001	89	—	—
	45	<0.001	90	1.02	88	<0.001	89	0.80	54
	60	<0.001	90	0.74	91	<0.001	89	0.71	59
	115	<0.001	90	0.21	98	—	—	—	—

表3.4 二甲戊灵在马铃薯植株及土壤中的降解动态（2003年）

Table3.4 The residual dynamics of pendimethalin in potato plants and soil(2003year)

施药 剂量 /g · hm ⁻² (a.i.) The dose of apply- ing	取样 间隔 时间/d Interval	长 春 Changchun				济 南 Jinan			
		植株 Plants		土壤 Soil		植株 Plants		土壤 Soil	
		平均残 留量	降解率 /%	平均残 留量	降解率 /%	平均残 留量	降解率 /%	平均残 留量	降解率 /%
		/mg · kg ⁻¹ Residual level	Rate of degrada- tion	/mg · kg ⁻¹ Residual level	Rate of degrada- tion	/mg · kg ⁻¹ Residual level	Rate of degrada- tion	/mg · kg ⁻¹ Residual level	Rate of degrada- tion
2475.0	1/24	—	—	2.89	—	—	—	6.35	—
	6/24	—	—	2.0	31	—	—	4.86	23
	1	—	—	1.99	31	—	—	4.06	36
	3	—	—	1.66	43	—	—	3.82	40
	7	—	—	1.04	64	—	—	2.40	62
	14	—	—	1.76	39	—	—	2.44	61
	21	0.025	—	1.61	44	0.035	—	2.42	62
	22	0.018	28	—	—	0.07	-50	—	—
	23	0.024	4	—	—	0.04	-14	—	—
	24	<0.001	78	—	—	0.022	37	—	—
	27	<0.001	78	—	—	0.018	49	—	—
	30	—	—	1.15	60	—	—	2.18	66
	45	—	—	1.40	52	—	—	1.23	81
	60	—	—	1.19	59	—	—	—	—
	75	—	—	—	—	<0.001	80	0.42	93
	90	<0.001	82	0.45	84	—	—	—	—

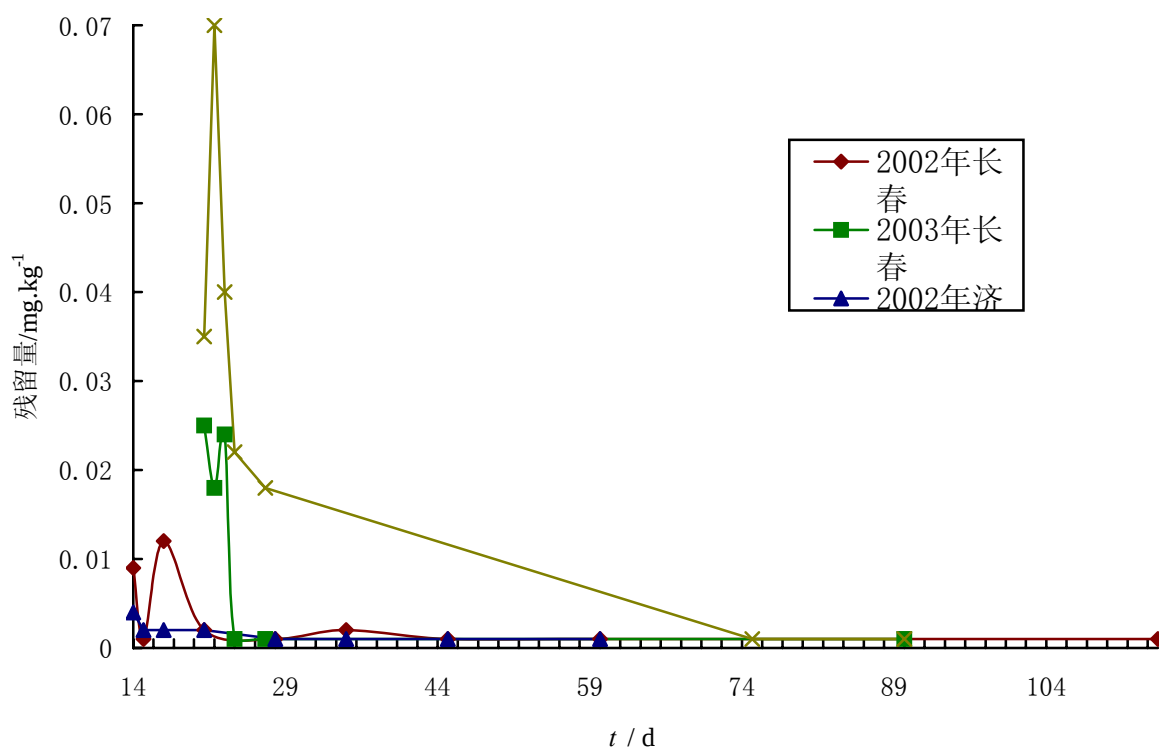


图 3.23 二甲戊灵在马铃薯植株中的降解动态曲线

Fig 3.23 Degradation curves of pendimethalin in potato plants

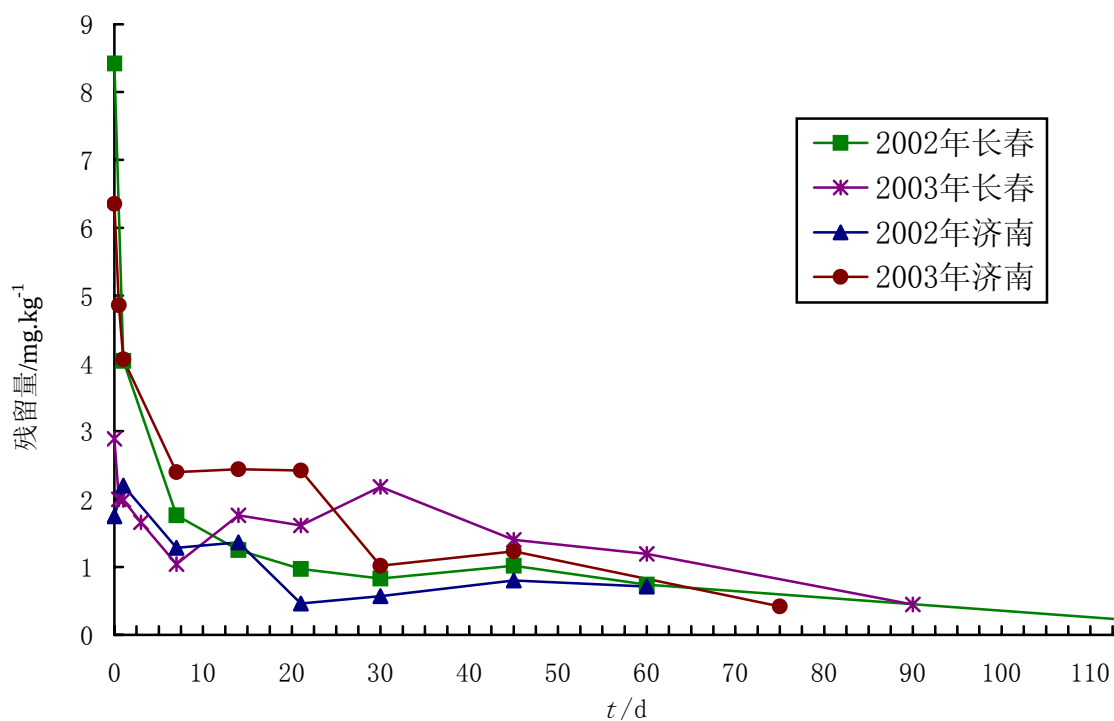


图 3.24 二甲戊灵在土壤中的降解动态曲线

Fig 3.24 Degradation curves of pendimethalin in soil

测定结果表明,二甲戊灵在马铃薯植株中残留量较低,降解很快。2002年长春试验点14 d的残留量为 $0.009 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 济南试验点14 d的为 $0.004 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 但很快就都降到了接近方法最低检出浓度或以下。2003年长春试验点21 d的残留量为 $0.025 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 济南试验点21 d的为 $0.035 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

二甲戊灵在土壤中的原始沉积量2002年为长春 $8.42 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 济南 $1.75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。2003年长春原始沉积量为 $2.89 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 90 d降解率为84 %; 山东为 $6.35 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 75 d降解率为93 %。二甲戊灵在土壤中的残留量随着施药时间的延长逐渐下降。施药后的间隔时间和土壤中残留量符合方程 $C_t = C_0 t^{-k}$, 用表3.3~表3.4的试验数据计算得出二甲戊灵在土壤中的降解动态方程, 与GC-ECD方法的结果比较(见表3.5), 其结果表明与GC-ECD方法得出的降解动态方程半衰期数差异不显著。

表3.5 GC-ECD和GC-MS测定结果的比较

Table3.5 The compare of results by GC-ECD and GC-MS

项目		长春 (Changchun)		济南 (Jinan)	
Items		2002 (year)	2003 (year)	2002 (year)	2003 (year)
降解方程 Degradation equations	GC-ECD	$C_t = 4.252 t^{-0.4467}$	$C_t = 1.7227 t^{-0.2318}$	$C_t = 1.547 t^{-0.2041}$	$C_t = 3.2707 t^{-0.3734}$
	GC-MS	$C_t = 5.389 t^{-0.5612}$	$C_t = 2.2825 t^{-0.2112}$	$C_t = 2.032 t^{-0.2955}$	$C_t = 5.6519 t^{-0.4122}$
$T_{1/2}$ (d)	GC-ECD	1.6	3.0	3.4	1.8
	GC-MS	1.2	3.4	3.3	1.7

3.2.5 二甲戊灵在马铃薯可食用期的残留量

2003年在马铃薯可食用期测定二甲戊灵残留量结果同GC-ECD结果一致, 两地和2个剂量处理的残留量均低于方法的最低检出浓度。

3.2.6 二甲戊灵在马铃薯和土壤中的最终残留量

2002~2003年二甲戊灵在马铃薯和土壤中最终残留量结果见表3.6~3.7。从试验数据可以看出, GC-MS联用技术所测得的数据稍低于GC-ECD技术所测得的数据。但无论对于马铃薯还是土壤, 最终测得的二甲戊灵残留量都很低。

3.2.7 二甲戊灵气质联机残留分析的技术特点

气质联机分析技术在农药残留分析上的应用日臻完善。目前应用质谱检测器(离子源EI或NCI), 其方法最低检出浓度对有一些农药品种来说可以与气相色谱的选择性检测器相媲美, 同时还具有极强的选择性和抗干扰能力。气质联机农药残留分析在确证

表 3.6 二甲戊灵在马铃薯和土壤中的最终残留量（2002 年）

Table3.6 The residual of pendimethalin in potato and soil (2002year)

施药 剂量 /g · hm ⁻² (a.i.) The dose of apply- ing	取样间 隔时间/d Interval	施药一次 Applying one time					
		长春 Changchun			济南 Jinan		
		块茎 Potato	植株 Plants	土壤 Soil	块茎 Potato	植株 Plants	土壤 Soil
		平均残留	平均残留	平均残留	平均残留	平均残留	平均残留
		量/mg · kg ⁻¹ Residual level	量/mg · kg ⁻¹ Residual level	量/mg · kg ⁻¹ Residual level	量/mg · kg ⁻¹ Residual level	量/mg · kg ⁻¹ Residual level	量/mg · kg ⁻¹ Residual level
1237.5	115 (长春)	0.005	<0.001	0.32	<0.001	<0.001	0.26
2475.0	60 (山东)	0.01	<0.001	0.21	<0.001	<0.001	0.71

表3.7 二甲戊灵在马铃薯及土壤中的最终残留量测定结果（2003年）

Table3.7 The residual of pendimethalin in potato and soil (2003year)

施药 剂量 /g · hm ⁻² (a.i.) The dose of apply- ing	取样间 隔时间/d Interval	施药一次 Applying one time					
		长春 Changchun			济南 Jinan		
		块茎 Potato	植株 Plants	土壤 Soil	块茎 Potato	植株 Plants	土壤 Soil
		平均残留	平均残留	平均残留	平均残留	平均残留	平均残留
		量/mg · kg ⁻¹ Residual level	量/mg · kg ⁻¹ Residual level	量/mg · kg ⁻¹ Residual level	量/mg · kg ⁻¹ Residual level	量/mg · kg ⁻¹ Residual level	量/mg · kg ⁻¹ Residual level
1237.5	90 (长春)	<0.001	<0.001	0.12	<0.001	<0.001	0.20
2475.0	75 (山东)	0.003	<0.001	0.45	<0.001	<0.001	0.42

方面具有独到之处，它建立在标准样和待测样相对保留时间（色谱定性）一致的基础上，而质谱图或选择离子碎片（排除干扰）也要一致；定量方面不再依据色谱的峰面积的大小，而是选择离子峰强度的高低，定性定量分析工作可以同时完成。这项技术现在看来，在农药残留监测工作方面是非常实用的，可以避免误判（假阳性）。

二甲戊灵的质谱裂解机理图见图 1.3。选择基峰 m/z 252 作为残留定量分析的靶标离子被干扰的概率极低，从而保证了定量结果的准确可靠。被检测样品的高度净化是必须的也是必要的，未净化合格样品中的二甲戊灵的选择离子峰的基线被抬高，会导致对

定量结果产生偏移。如果采用添加回收的样品建立标准曲线定量更为真实可靠,值得探讨研究。

另外,在靶标监测离子选择上,通常用分子离子峰和基峰,本方法没有选择 m/z 281 分子离子峰为靶标监测离子的主要原因是其丰度值(11.6 %)较低,非常容易导致不积分,无法自动计算定量结果并报告。

3.3 小结

本章建立了二甲戊灵在马铃薯块茎、植株及土壤上的气质联用分析方法,该方法避免了气相色谱中,当干扰物的保留时间与被测物非常接近时而引起错误的判断。方法操作简单,准确度和精密度高,符合农药残留分析的要求。两种测定方法的试验结果经F检验证明,GC-ECD法和GC-MS-SIM法测定结果无显著性差异。两地的试验结果表明,用33 %二甲戊灵乳油喷雾($2475.0/\text{g} \cdot \text{hm}^{-2}$,有效成分),在土壤上的降解符合方程 $Ct = C_0 t^{-k}$ 的动力学模式,二甲戊灵的半衰期为1.2~3.4 d。在马铃薯块茎上的最终残留量比推荐的MRL低一个数量级。

第四章 二甲戊灵在土壤中吸附特性研究

农药在土壤上的行为大致可分为吸附、降解（包括光解、水解、微生物降解等）、挥发等。农药施入土壤后，首先与土壤接触发生吸附作用。农药在土壤上吸附能力的大小，对农药生物活性、残留性和移动性都有较大的影响。农药被土壤强烈的吸附后，其生物活性与微生物对其降解都会减弱。一般来说，农药被吸附能力的大小与移动性成负相关，农药吸附性愈强，其淋溶作用愈弱，而农药淋溶作用强弱是评价农药是否对地下水污染的一个重要参数^[61~62]，其中土壤对农药的吸附可分为粘土矿物的吸附和有机物的吸附。由于无机矿物具有较强的极性，故与水分子之间强烈的极性作用使得对农药的吸附量几乎微不足道，而土壤有机质是吸附农药的主要成分^[63,64]。

农药的土壤吸附系数是农药登记和农药安全性评价的重要参数，据此来预测农药在土壤中的吸附状况。农药在土壤环境中的迁移状况，可以通过室内模拟试验来获得^[55]。

王军，朱鲁生等曾于2002年对二甲戊灵在山东棕壤土中的吸附进行研究，其研究结果表明二甲戊灵在土壤中振荡1h即已接近吸附平衡，振荡2h后已达到平衡。二甲戊灵可被土壤强烈地吸附，而且很难被解吸，其吸附是不可逆的。且二甲戊灵在该土壤上的吸附属于物理吸附^[64]。

本章对二甲戊灵在草甸黑土、砂壤土上的吸附特性进行了研究，从而为安全合理地使用该药剂，保护农田环境，防止对地下水的污染，提供了更加详实准确可靠的测定数据^[12,27, 31~34]。

4.1 材料与方法

4.1.1 试剂和药品

石油醚（60~90℃）均为分析纯，用前重蒸馏；二甲戊灵标准样品：99%（山东华阳科技股份有限公司提供）。

4.1.2 供试土壤

草甸黑土，有机质含量3.3%，pH 6.73；吉林农业大学试验站

砂壤土，有机质含量1.2%，pH 8.41；济南历城区植保站

试验前将土壤风干，过333 μm (40目)标准筛。

4.1.3 仪器和设备

日本岛津GC-9A气相色谱仪：配有电子捕获检测器（⁶³Ni-ECD），CR-4A色谱数据处理仪；恒温水浴振荡器SHZ-88；离心机；旋转薄膜蒸发器；进样器；分液漏斗（250 mL）。

4.1.4 气相色谱操作条件

同第二章 2.1.3.2。

4.1.5 标准曲线的建立

同第二章 2.1.3.4。

4.1.6 试验设计

研究农药在土壤中吸附方法有平衡法和土柱法。土柱法虽然能较真实地反映农药施入土壤表面的吸附性能,但由于难以控制农药加入土壤后淋溶的速度,而产生较大的差异^[55]。本试验采用平衡法。

用水配制浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准溶液,将此标准溶液作为母液,逐级稀释成 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $7.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

称 10.0 g 土壤于 100 mL 具塞三角瓶中,分别加入 50 mL 上述各浓度的标准溶液。将瓶塞塞紧,摇匀,放在 25°C 恒温水浴振荡器上,振荡 24 h 。振毕,将土壤悬浮液移到离心管中。以 $6000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min ,吸取上清液 10 mL 于分液漏斗中,加水至 50 mL ,用石油醚萃取,定容 50 mL ,供气相色谱测定。

4.1.7 数据处理

农药被土壤吸附的规律可用 *Freundlich* 方程来描述^[55]:

$$C_s = K_d C_e^{1/n} \quad (4.1)$$

$$\text{或 } C_s = x/m \quad (4.2)$$

$$\text{或 } \log C_s = \log K_d + 1/n \log C_e \quad (4.3)$$

式中: C_s — 土壤对农药的吸附浓度($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$);

C_e — 平衡溶液中农药浓度($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$);

K_d — 土壤吸附系数;

x — 吸附于土壤中的农药质量(μg);

m — 土壤质量(g)。

$$\text{吸附率}(R_{\text{吸}}) \text{ 计算公式: } R_{\text{吸}} = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100 \% \quad (4.4)$$

式中: $R_{\text{吸}}$ — 吸附率(%)

C_0 — 溶液中农药初始浓度($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

4.2 结果与讨论

4.2.1 土壤对二甲戊灵的吸附性

2 种不同类型土壤分别用 4 种不同浓度的二甲戊灵,按上述方法进行试验,根据吸附前后溶液浓度的变化,计算土壤的吸附浓度 (C_s):

$$C_s = x / m = (C_0 - C_e) \cdot v / m$$

(4.5)

将平衡后土壤的吸附浓度（ x / m ）与溶液中农药的浓度（ C_e ）进行一次回归。土壤对二甲戊灵吸附特性结果见表 4.1。用土壤的平衡浓度 C_e 与初始浓度 C_0 作吸收曲线见图 4.1。

表 4.1 土壤对二甲戊灵的吸附特性

Table 4.1 absorption in soil of pendimethalin

土壤 类型 Soil type	初始浓 度 C_0 /mg·kg ⁻¹ Initial density	平衡浓 度 C_e /mg·kg ⁻¹ Balance density	吸附 率/% Absorb rate	吸附 浓度 / X/M Absorb density	吸附量 /μg·g ⁻¹ Absorb amount	吸附系数 K_d Absorb co- efficient		相关系数 r Correlation coefficient
							1/ n	
草甸	2.5	0.20	92.0	11.5	57.5			
黑土	5.0	0.35	93.0	23.2	116.25			
Black	7.5	0.55	92.6	34.8	173.75	67.16	1.07	0.9971
soil	10	0.72	92.8	46.4	232			
砂壤	2.5	0.31	87.6	11.0	54.75			
土	5.0	0.59	88.2	22.0	110.25			
Sandy	7.5	0.88	88.3	33.1	165.5	41.16	1.15	0.9939
loam	10	1.0	90.0	45.0	225			

由表 4.1 可看出土壤吸附浓度 X/M 与溶液平衡浓度 C_e 呈较好的相关性， r 值均在 0.99 以上。说明二甲戊灵的吸附特性完全符合 *Freundlich* 方程，该方程能够较好的反映二甲戊灵在土壤中的吸附规律。草甸黑土与砂壤土对二甲戊灵的吸附能力是前者大于后者。

4.2.2 不同土壤对二甲戊灵的吸附

土壤对农药的吸附性与土壤的粘粒含量、代换量、有机质及 pH 值等理化性质有关；而对于分子型有机农药的吸附性能，主要决定与土壤有机质含量的高低。不同土壤对二甲戊灵的吸附常数列于表 4.2。

表4.2说明随土壤有机质含量的降低，土壤对二甲戊灵的吸附量减小；土壤吸附系数与土壤有机质含量之间呈较好的相关性（图4.2）。因此，可以根据土壤有机质含量的高低，来预测其对农药吸附能力的大小^[65]。有机质含量高则吸附能力强，由于草甸黑土的有机质含量高于砂壤土，所以草甸黑土对二甲戊灵的吸附能力大于砂壤土。

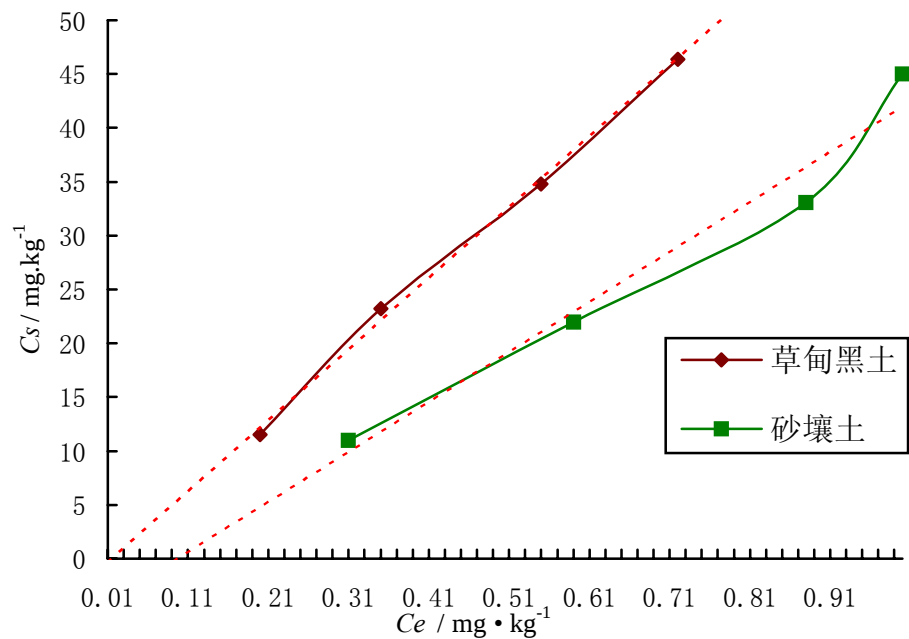


图 4.1 二甲戊灵在草甸黑土、砂壤土上的吸附等温线
Fig. 4.1 Adsorption isotherms of pendimethalin in soil

表4.2 不同土壤对二甲戊灵的吸附常数(Kd)

Table 4.2 absorption coefficient in different soil of pendimethalin

土壤类型	有机质/%	吸附常数Kd
Soil type	Organic	Absorb coefficient
草甸黑土	3.3	67.16
Black soil		
砂壤土	1.2	41.16
Sandy loam		

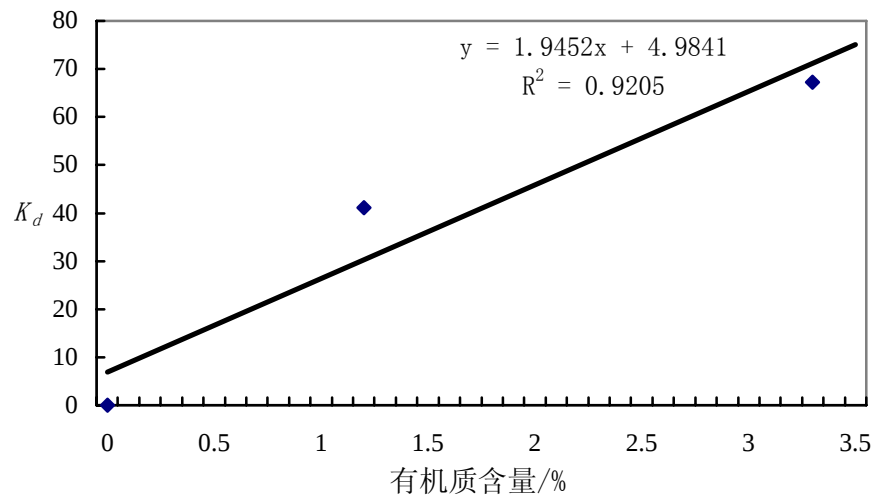


图4.2 吸附常数与土壤有机质的关系
Fig. 4.2 The relation between absorb coefficient and organic of pendimethalin in soil

4.2.3 土壤对二甲戊灵吸附的自由能变化^[55]

土壤吸附时的自由能变化，是反映土壤吸附特性的重要参数。根据吸附自由能变化的大小，可以推断土壤吸附的机制。当自由能变化小于10 kcal · mol⁻¹时，为物理吸附；反之为化学吸附。

土壤对农药吸附的自由能变化，可以用下列公式计算：

$$\Delta G = -RT\ln K_{om}$$

式中， ΔG — 吸附时的自由能变化， kcal · mol⁻¹；

R — 常数， $R = 1.986$ kcal · mol⁻¹；

K_{om} — 单位土壤有机质的吸附常数。

土壤对二甲戊灵吸附的自由能变化列于表4.3。可以看出，二甲戊灵的吸附自由能小于10 kcal · mol⁻¹，属于物理吸附。

表4.3 土壤对二甲戊灵吸附的自由能的变化
Table 4.3 The change of free energy of pendimethalin

土壤	吸附常数 K_d	单位有机质的 吸附系数 K_{om}	自由能 Free energy ΔG (kcal · mol ⁻¹)	平均自由能 Averge free energy (kcal · mol ⁻¹)
Soil type	Absorb coefficient	Absorb coefficient of unit organic		
草甸黑土	67.16	2035.2	- 4.539	- 4.697
Black soil				
砂壤土	41.16	3466.7	- 4.856	
Sandy loam				

以上结果表明土壤对农药吸附能力的大小，主要与土壤的理化性质及农药本身的性质有关，其中有机质含量是影响土壤对农药吸附的最重要因素^[55,66~67]。有机质含量高则吸附能力强，由于草甸黑土的有机质含量高于砂壤土，所以草甸黑土的吸附能力大于砂壤土。将 K_d 值除以有机质含量得 K_{OM} ，即单位有机质含量所对应的吸附系数， K_{OM} 的大小可反映除有机质外土壤其他因素对农药吸附的影响情况，如农药的疏水特性、土壤pH值、**ECE**含量等。按照蔡道基的分级方法^[55]，二甲戊灵应属于极易被吸附类农药且为物理吸附。

根据Weber^[67]，Zheng报道^[68]，二甲戊灵很难被解吸。从二甲戊灵的本身结构看，苯环上连有两个硝基（-NO₂）和一个氨基（-NH），其中硝基上的氮与氧及氨基上的氮都可与土壤颗粒间产生氢键，产生较高的氢键键能，使二甲戊灵与土壤颗粒间结合更加牢固，形成稳定的共轭体系。也正是由于其低的水溶性和高能氢键，才使二甲戊灵在土

壤上被强烈地吸附，且解吸很困难。按照 Cooper^[69]的观点可将二甲戊灵归为非淋溶性化合物，其对地下水污染的危害相对较小，但其潜在危害仍值得研究^[64]。

4.3 小结

二甲戊灵在草甸黑土、砂壤土，吸附浓度 (x/m) 与溶液中农药的浓度 (C_e) 呈良好的线性关系，说明二甲戊灵的吸附特性符合 *Freundlich* 方程。草甸黑土、砂壤土对二甲戊灵吸附量：草甸黑土 > 砂壤土，且吸附量很高，表明二甲戊灵可被土壤强烈地吸附。根据用土壤的平衡浓度 C_e 与初始浓度 C_0 作吸收曲线，可以求出给定的土壤中的二甲戊灵浓度和在此浓度的吸附量。

结 论

采用GC-ECD方法测定了二甲戊灵在马铃薯和土壤中的残留量,进而明确了在马铃薯和土壤中的残留动态。测定方法的准确度和精密度符合农药残留分析要求。2年2地的试验结果表明,用33%二甲戊灵乳油喷雾($2475.0\text{g}\cdot\text{hm}^{-2}$,有效成分),在土壤中的 $T_{1/2}$ 用方程 $C_t=C_0t^{-k}$ 计算更为合适。二甲戊灵在土壤中的 $T_{1/2}$ 为1.6 d~3.4 d,属于易降解农药。在马铃薯植株中的最终残留量为 $<0.001\sim 0.058\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;在马铃薯块茎中的为 $<0.001\sim 0.006\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,均显著的低于推荐的MRL值。因此,二甲戊灵用于马铃薯田的除草不会对马铃薯和土壤造成污染,在科学合理使用的情况下是安全的。按照《化学农药环境安全评价试验准则》中划分的标准,二甲戊灵属于易降解的低残留农药。

采用GC-MS进一步确证了二甲戊灵在马铃薯和土壤中的残留动态。其结果与采用GC-ECD分析技术所得结果基本吻合。两种分析技术测定结果无显著差异,方法的最低检出浓度完全能满足目前二甲戊灵在马铃薯中建议规定的最大残留限量要求。

无论是GC-ECD,还是GC-MS的测定方法,都为马铃薯和土壤中二甲戊灵的残留分析方法的标准化奠定了基础,特别是GC-MS方法更适合于残留分析的监测工作。

二甲戊灵在草甸黑土和砂壤土中的吸附试验结果表明,二甲戊灵在这两种类型土壤中都被容易吸附,吸附量:草甸黑土>砂壤土,其吸附属物理性吸附,可归为非淋溶性化合物,对地下水污染的风险相对较小。二甲戊灵在土壤中的吸附除有机质外土壤其他因素及农药性质对其吸附也有影响。

二甲戊灵是常用除草剂,但在国际食品法典委员会CAC的《食品中农药最大残留限量标准(第二卷)》中未查到二甲戊灵的ADI值和MRL值。在Internet上搜索到二甲戊灵在马铃薯上的MRL值美国EPA规定为 $0.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、日本为 $0.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、韩国为 $0.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。参照这些规定,建议33%二甲戊灵乳油在我国北方马铃薯田中施药量不要高于 $1237.5\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$ (有效成分),施药1次,施药距采收间隔不少于30 d。最大残留限量建议暂定为 $0.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

参 考 文 献

- [1] 农业部农药检定所. 新编农药手册[M]. 北京: 农业出版社, 1989
- [2] 宋小平, 韩长白, 舒火明编. 农药制造技术[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 2000, 第一版
- [3] Engebretson J, Hall G, Hengle M, *et al.* Analysis of Pendimethalin Residues in Fruit, Nuts, Vegetables, Grass, and Mint by Gas Chromatography [J]. *J. Agric. Food Chem.* 2001, 49: 2198~2206
- [4] 李森. 施田补的使用技术[J]. 北方园艺, 2002, 5: 58~59
- [5] 张宗俭, 李杨汉, 张智敏. 除草通对玉米幼苗根尖细胞有丝分裂的影响[J]. 西北植物学报, 1995, 15(5): 32~35
- [6] 姜静, 徐宪军. 蔬菜田优良除草剂—菜草通[J]. 新农业, 2001, 3: 27~28
- [7] 黄春艳, 陈铁保, 王宇, 等. 28 种除草剂对大豆的安全性及药害研究初报[J]. 植物保护, 2003, 29(1): 31~34
- [8] 肖斌. 蔬菜田高效除草剂—33%除草通[J]. 北京农业, 1995, 6: 40
- [9] 李舟. 理想的早育秧田除草剂—施田补[J]. 四川农业科技, 1999, 2
- [10] 姜德锋, 李庆典, 孟祥霞等. 不同除草剂在移栽番茄田的除草效果[J]. 植物保护, 1999, 1: 29~31
- [11] 梁孝生, 高忠文, 孔斌等. 菜草通防除花生田杂草应用试验[J]. 农药科学与管理, 2001, 22(1): 23~24
- [12] 王军, 朱鲁生, 林爱军等. 二甲戊乐灵的残留毒理研究现状[J]. 农药, 2001, 40(6): 8~11
- [13] Kidd, H. and James, D. R., Eds. The Agrochemicals Handbook [M], Third Edition. Royal Society of Chemistry Information Services, Cambridge, UK, 1991 (As Updated)
- [14] Weed Science Society of America. Herbicide Handbook[M], Seventh Edition. Champaign, IL, 1994
- [15] U.S. Environmental Protection Agency. Pesticide Fact Sheet Number 50: Pendimethalin[J]. Office of Pesticides and Toxic Substances, Washington, DC, 1985.10~116
- [16] U.S. Environmental Protection Agency. Pesticide tolerance for pendimethalin[J]. *Fed. Regist.* 52, 477345, 1987.10~117
- [17] 李菊清, 周孝瑞, 黄丹勇. HPLC 法测定除草剂二甲戊乐灵中亚硝胺[J]. 理化检验-化学分册, 2001, 37(4): 145~147
- [18] Zulalian, J. Study of the absorption, excretion, metabolism, and residues in tissues of rats treated with carbon 14 labeled pendimethalin, Prowl herbicide[J]. *J. Agric. Food Chem.* 38: 1743 54, 1990.10~118
- [19] U.S. Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System Database, Washington, DC, 1995.10~14
- [20] Ute Traub-Eberhard, Klaus-Peter Henschel, Werner Klein. Influence of different field sites on pesti-

- cide movement into subsurface drains [J]. *Pestic. Sci.* 1995, 43: 121~129
- [21] Wilcox WF. Influence of dinitroaniline herbicides on growth, sporulation, and infectivity of four *Phytophthora* spp. pathogenic to deciduous fruit trees [J]. *Phytopathology*. 1996, 86(9) : 906~913
- [22] El-Shanshoury AER, El-Sououd SMA, Awaolalla OA.. Effects of *Streptomyces corchorusii*, *Streptomyces mutabilis*, pendimethalin, and metribuzin on the control of bacterial and *Fusarium* wilt of tomato [J]. *Can j bot* 1996, 74(7) : 1016~1022
- [23] Dingman DW. Inhibitory effects of turf pesticides on *Bacillus pumilus* and the prevalence of milk disease [J]. *Appl. environ microbiol.* 1994, 60(7) : 2343~2349
- [24] J.R. TESADALE. Suppression of pea (*Pisum sativum*) root rot by dinitroaniline herbicides [J]. *Weed Science*, 1978, 26(6) : 609~613
- [25] Arrowood MJ, Mead JR, Xie L. In vitro anticyptosporidial activity of dinitroaniline herbicides [J]. *FEMS micro boil lett*, 1996, 136(3) : 245~249
- [26] 朱鲁生, 李光德, 张玉凤等. 马拉硫磷、氰戊聚酯及其混剂对土壤微生物影响研究 [J]. 山东农业大学学报, 1998, 28(3): 355~360
- [27] 朱鲁生, 王军, 林爱军等. 二甲戊乐灵的土壤微生物生态效应 [J]. 环境科学, 2002, 23(3): 88~91
- [28] Wauchope, R. D., Buttler, T. M., Hornsby A. G. et al Pesticide properties database for environmental decisionmaking [J]. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 123: 1~157, 1992. 10~12
- [29] S.N.U_{TULU}, I.O.A_{KOBUNDU} and A.A.A_{FAYEMI}. Persistence and downward movement of some selected herbicides in the humid and subhumid tropics [J]. *Crop Protection*, 1986, 5(2) : 129~136
- [30] C. Sanchez Brunete, L. Martinez and J.L. Tadeo. Determination of corn herbicides by GC-MS and GC-NPD in environmental samples [J]. *J. Agric. Food Chem.* 1994, 42: 2210~2214
- [31] Barua AS, Saha J, Chaudhuri S. Degradation of pendimethalin by soil fungi [J]. *Pestic Sci.* 1990, 29(4): 419~425
- [32] Singh SB, Kulshrestha G. Microbial degradation of pendimethalin [J]. *J. Environ Sci Health Part B Pestic Food Contam Agric Wastes*. 1991, 26(3) : 309~321
- [33] Zimdahl RL, Catizone P, Butcher AC. Degradation of pendimethalin in soil [J]. *Weed Sci.* 1984, 32(3) : 408~412
- [34] Kulshrestha G, Singh SB. Influence of soil moisture and microbial activity on pendimethalin degradation [J]. *Bull Environ Contam Toxicol.* 1992, 48(2) : 269~274
- [35] Dureja P, Walia S. Photodecomposition of pendimethalin [J]. *Pestic Sci.* 1989, 25(2) : 105~114
- [36] Pal S., Moza PN, Kettrup A.. Photochemistry of pendimethalin [J]. *J Agric Food Chem.* 1991, 39(4) : 797~800

- [37] Pandit GK, Pals, Dus AK. Photocatalytic degradation of pendimethalin in the presence of titaniumdioxide [J]. *J. Agri Food Chem.* 1995, 43(1) :171~174
- [38] 李菊清, 周孝瑞, 曾仲武. 二甲戊乐灵的气相色谱分析[J]. 分析化学, 2001,5: 614
- [39] 赵凌菲, 于春睿, 赵国琴等. 二甲戊乐灵的气相色谱分析[J]. 农药, 1998, 37(7): 18~19
- [40] 刘伊玲主编, 农药实用技术手册[M]. 长春: 吉林科学技术出版社, 1991
- [41] J.Engebretson, G.Hall, M.Hengel *etal.* Analysis of Pendimethalin Residues in Fruit,Nuts, Vegetables, Grass, and Mint by Gas Chromatography[J]. *J. Agric. Food Chem.*2001,49: 2198~2206
- [42] Cabras,P. High-performance liquid chromatographic determination of dinitroaniline herbicides in soil and water[J]. *J.Chromatogr.*1991, 585: 164~167
- [43] Sharma R, Mehta H M. Studies on pendimethalin and fluchloralin residues in soil and onion [J]. *INDIAN J.Agron.*1989,34(2) : 245~247
- [44] Nicholas G , Tsiropoulos, George E.Miliadis. Field Persistence Studies on Pendimethalin Residues Onions and Soil after Herbicide Postemergence Application in Onion Cultivation[J]. *J. Agric. Food Chem.*1998,46: 291~295
- [45] Masaru K_{AWASAKI}, Tsuyoshi I_{NOUE}, Katsuharu F_{UKUHARA} *etal.* Study on GC/MS(SIM) for Determination of Cabamate and Organonitrogen Pesticides in Foods with Simple Clean~up by SPE Method[J]. *J.Food Hyg.Soc.Japan.* 1999, 40(5): 382~390
- [46] JOANNE COOK and MARC ENGEL. Multiresidue Screening of Pesticides in Foods Using Retention Time Locking, GC-AED, Database Search, and GC/MS Identification [J]. *J. AOAC Internal.* 1999,82(2) : 313~326
- [47] Hong Song, Kim Jooyoun, Lemley Ann T. *etal* Analytical method development for 18 pesticides in house dust and settled residues using SEC, SPE, TMS methylation, and GC/MS [J]. *J.Chromatogr. Sci*, 2001,39(3) : 101~112
- [48] Kouame Adou , Warren R. Bontoyan and Paul J.Sweeney. Multiresidue method for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables by accelerated solvent extraction and capillary gas chromatography [J] . *J. Agric. Food Chem.*2001,49(9) : 4153~4160
- [49] Hirotaka Obana, Kazuhiko Akutsu, Masahiro Okihashi *et al.* Multiresidue analysis of pesticides in vegetables and fruits using a high capacity absorbent polymer for water [J]. *Analyst.*1999,124: 1159~1165
- [50] JULIE F_{ILLION}, FRANCOIS S_{AUVE} and JENNIFER S_{WLWYN}. Multiresidue method for the determination of residues of 251 pesticides in fruits and vegetables by gas chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography with fluorescence detection [J]. *J. AOAC. Internal.*2000,83,(3) : 698~713

- [51] 农业部药检所. 农药残留量实用检测方法手册 1 [M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1995
- [52] 范志先, 朱杰丽, 许允成等. 甲基毒死蜱在甘蓝及土壤上的残留动态研究[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(3): 235~237
- [53] 樊德方主编. 农药残留量分析与检测[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1982
- [54] W.D.冈吉等编. 土壤和水中的农药[M]. 北京: 科学出版社, 1985, 第一版
- [55] 蔡道基. 农药环境毒理学研究[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1999
- [56] FAO, WHO. Pesticide residues in food-Maximum residue limits[M]. CODEX ALIMENTARIUS, VOLUME 2B, 2000: 18
- [57] 杜斌. 现代色谱技术[M]. 郑州: 河南医科大学出版社, 2001
- [58] 汪正范, 杨树民, 吴侔天等. 色谱联用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000, 第一版
- [59] 朱明华. 仪器分析[M]. 高等教育出版社, 1992, 第二版
- [60] 刘慧敏, 李振良, 马克江. 大口径毛细管 GC 和 GC/MS 测定 50%辛-氰乳油[J]. 农药, 1997, 36(10): 24~57
- [61] 王连生. 有机污染物化学 (上册) [M]. 北京: 科学出版社 1990
- [62] Kenaga EE, Coring CHI. Relationship between water solubility, soil sorption, octanol-water partitioning, and bioconcentration of chemicals in biota[J]. Philadelphia, 1980, 75~115
- [63] 方晓航, 仇荣亮. 农药在土壤环境中的行为研究[J]. 土壤与环境, 2002, 11(1): 94 ~ 97
- [64] 王军, 朱鲁生, 林爱军等. 二甲戊灵在土壤中的吸附及微生物降解[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(4): 488~492
- [?] 张宇, 范志先, 朱庆书等. 二甲戊灵在马铃薯及土壤上的残留动态研究[J]. 青岛科技大学学报, 2005, 26(2): 114~119
- [65] 蒋新明等 农业生态环境, 1987 (4); 11. [J] 还是 [M]
- [66] 宣日成, 等. 吡虫啉在土壤中的吸附及作用机理研究[J]. 环境科学学报, 2000, 20(2): 198~201
- [67] Weber J B, Blumhorst M R, Swain I.R. Efficacy of selected herbicides as influenced by soil properties[J]. *Weed Technol*, 1990, 4(2): 279~283
- [68] Zheng SQ, Cooper J F. Movement of pendimethalin in soil of the south of France[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 1993, 30(4): 492-498
- [69] Cooper J F, Zheng SQ. Behavior of pendimethalin in tropical and mediterranean plant field condition[J]. *J Environ Sci Health (Part B) Pestic Food Contam Agric Wasters*, 1994, 29(3): 443-457

致 谢

本文在导师范志先教授的悉心关怀指导下完成。作者深深感谢导师 3 年来从论文设计、论文实施到论文的写作修改所倾注的大量心血。导师严谨求实的治学态度和勤奋钻研的科学精神给我留下了深刻的印象，并使我受益终生。

在论文完成的过程中，得到了农药教研室逯忠斌教授、王岩副教授、张浩副教授、谢文明博士的帮助和指导。吉林农业大学测试中心提供了气相色谱仪和气质联用仪等实验条件，并得到了陈丹高级实验师、侯志广、潘蒲群等老师的大力帮助和支持。

此外，还得到了许允成老师、朱杰丽同学以及张捷、苏莹等同学的热情帮助与支持。

值此论文完成之际，向所有关心和支持本论文工作的老师、同学和朋友们表示真诚地谢意。特别感谢爱人王磊在学习上的支持和论文完成过程当中的帮助。特别怀念父亲多年来对我学习的支持，我没有辜负他的厚望。

最后对审阅和评议本论文答辩委员会的全体专家、教授致以崇高的敬意、表达诚挚的感谢！

张 宇

二〇〇五年四月于长春