

必宁特可湿性粉剂中莎稗磷在水稻和土壤中的残留动态研究

韩丽君 刘丹 范志金 钱传范 江树人

(中国农业大学基础科技学院)

张丽 倪汉文

(中国农业大学作物学院)

摘要 用带 FPD 检测器的气相色谱仪测定了必宁特可湿性粉剂中莎稗磷(Anilofos)在稻株、稻田水和土壤中的残留及消解动态。2 年 2 地的试验结果表明,莎稗磷在稻株、稻田水和土壤中的消解都很快,莎稗磷在稻株、稻田水和土壤中的半衰期分别为 2~ 3 d、1~ 2 d 和 4~ 5 d。到水稻收割时,莎稗磷在 2 地水稻和北方(北京)土壤中均未检出残留,仅在南方(扬州)高剂量施药区的土壤中检出了痕量的残留。

关键词 莎稗磷; 残留动态; 气相色谱; 水稻

分类号 S482.49

Degradation of Anilofos in Paddy Soil and Its Residue in Rice Plant

Han Lijun Liu Dan Fan Zhijin Qian Chuanfan Jiang Shuren

(College of Basic Sciences and Technology, CAU)

Zhang Li Ni Hanwen

(College of Crop Sciences, CAU)

Abstract Degradation of anilofos in soil was investigated and its residue in rice plant and water was measured with GC-FPD. The result obtained from two years experiments showed that the degradation of anilofos in rice was fast, and its half life was 1~ 2 d, 2~ 3 d and 4~ 5 days for water, plant and soil respectively. After a growing season, the residue of anilofos in both rice and soil was not detectable, except that in soil of Yangzhou, where the residue was in trace (below the maximum residue limit).

Key words anilofos; residue dynamic; GC; rice

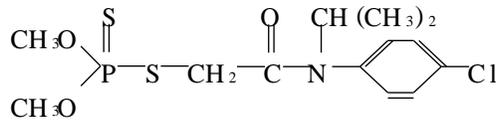
必宁特可湿性粉剂是由德国艾格福公司生产、开发的含有有机磷和磺酰脲两种组分的混合除草剂。其有效成分为 27% 的莎稗磷(anilofos)和 3% 的乙氧磺隆(ethoxysulfuron)。主要用于北方插栽水稻田,防除禾本科杂草,阔叶杂草和莎草^[1]。该剂以植物幼根,幼芽吸收为主,经韧皮部和木质部传导至分生组织,抑制乙酰乳酸合成酶及细胞分裂,导致敏感植物死亡,在推荐剂量下对移栽水稻安全。从多年使用杀稗剂的实践看,作为我国使用的主要杀稗剂如敌稗,丁草胺等,均存在一些抗药性和隐性药害等问题,在长期使用过程中,稗草抗药性明显增强^[2]。莎稗磷的问世,标志着有机磷稻田杀稗剂的突破性成功,它的杀草活性高,作用机理特别,施药灵活,可混性优良^[3],杀草谱广^[1]。这些优点引起了国内外农药界的普遍关注,具有广阔的开发

收稿日期: 1999-01-13

韩丽君,北京圆明园西路 2 号中国农业大学(西校区),100094

和应用前景。

莎稗磷(anilofos)化学名称为 S-[N-(4-氯苯基)-N-异丙基氨基甲酰甲基]-O,O-二甲基二硫代磷酸酯。其结构式:



为了解必宁特可湿性粉剂中莎稗磷在水稻田中的残留消解情况,作为制定安全使用标准的依据,于1997年和1998年在北京和扬州两地的水稻田进行残留试验。其中乙氧磺隆的含量较低而且低毒,不作残留测定。关于莎稗磷在土壤和水中的消解动态和最终残留目前尚未见报道。有文献报道^[4]其在水稻植株中的半衰期为5.9~7.1d,另有报道^[5]在收获时稻米中未检出莎稗磷的残留。

1 田间试验

1.1 试验材料

农药为必宁特可湿性粉剂(由德国艾格福公司提供);

作物为移栽水稻,北方试验品种为越富;南方试验品种为广陵香糯。试验在北京东北旺农场,土壤为壤土,有机质含量2.7%,灌溉水pH8.5;扬州农学院试验田土壤为沙壤土,灌溉水中性偏酸。

1.2 消解动态试验

试验田每小区面积为30m²,小区间做埂隔开。设3个重复,1个对照区。北京地区水稻移栽后15d施药,南方地区水稻移栽后5d施药。将必宁特可湿性粉剂324g·hm⁻²兑15kg沙土混匀,均匀撒施于有2~5cm水层的水稻田中。药后田间保持水层7d以上,只灌不排。施药后于当天及1,3,5,7,10,14d采集稻田水、稻苗及土壤样本,每个小区随机采样,测定空白和样品中莎稗磷的含量。

1.3 最终残留试验

试验田每小区面积为30m²,小区间做埂隔开。每种剂量设3个重复,1个对照区。水稻移栽后5~15d施药。以324g·hm⁻²和283.5g·hm⁻²必宁特可湿性粉剂(商品)兑沙土施于南北方水稻田中。到水稻收割时,采集土壤和水稻样本(含糙米、稻壳、稻秆),每个小区随机采样,测定最终残留量。

2 分析方法

2.1 仪器和试剂

2.1.1 仪器 气相色谱仪:日本岛津GC-14A,FPD检测器;电子天平(0.01g);分析天平(0.0001g);HZQ-C空气浴振荡器;BUCHIR-114型旋转蒸发器;DWT-90型电动植物粉碎机;73-1型稻谷检验脱壳机;玻璃层析柱(30cm×1.5cm)

2.1.2 试剂 莎稗磷99%,由德国艾格福公司提供;氯化钠,二氯甲烷,乙酸乙酯,丙酮,无

水硫酸钠,石油醚,硅胶(60~80目层析用,110 活化2 h),以上试剂均为分析纯。

2.2 样品的提取与净化

2.2.1 稻田水样 取100 mL稻田水样,过滤后置于500 mL分液漏斗中,加入20 g氯化钠,溶解后用二氯甲烷萃取3次,二氯甲烷相过无水硫酸钠漏斗,然后浓缩(35~40)至近干,吹干,用乙酸乙酯定容1~2 mL,待GC定量。

2.2.2 稻苗、稻秆与稻壳样品 称取10 g样品于500 mL三角瓶中(稻苗、稻秆均剪成约0.5 cm的小段;稻壳经粉碎机粉碎后过40目筛),加入100 mL丙酮-2%氯化钠水溶液(体积比为9:1),振荡提取1 h,抽滤,用旋转蒸发器蒸去部分丙酮,剩下约50 mL左右,移入分液漏斗中,加150 mL 2%氯化钠水溶液,用二氯甲烷萃取3次,二氯甲烷相过无水硫酸钠漏斗,然后浓缩(35~40)至近干,吹干,用乙酸乙酯定容1~2 mL,待GC定量。

2.2.3 土壤样品 土样风干后充分混合,过40目筛。称取干重为50 g的样品置于500 mL三角瓶中,其他同2.2.2节方法。

2.2.4 糙米样品 称取已碾碎的10 g糙米(过40目筛),加入100 mL丙酮-2%氯化钠水溶液(体积比为9:1),振荡提取1 h,抽滤。将滤液用旋转蒸发器在35 左右除去部分丙酮,剩下约50 mL溶液。转入500 mL分液漏斗中,加150 mL 2%氯化钠水溶液,用二氯甲烷萃取3次,二氯甲烷相过无水硫酸钠漏斗,转入250 mL圆底烧瓶,在35~40 浓缩至5 mL左右,然后进行柱层析。在玻璃层析柱中将5 g活化后的硅胶(110 活化2 h,60~80目)用石油醚-乙酸乙酯=1:1(体积比),湿法装柱,用30 mL石油醚-乙酸乙酯=1:1(体积比)混合溶液预淋,然后将上述浓缩液转移到层析柱中,用50 mL石油醚-乙酸乙酯=1:1(体积比)混合溶液淋洗,接收此淋洗液于50 mL圆底烧瓶中,于40 左右浓缩至近干,吹干,用乙酸乙酯定容1~2 mL,待GC定量。

2.3 气相色谱测定

日本岛津GC-14A型气相色谱仪,带火焰光度检测器(FPD)。

色谱柱:3%OV-17/Gas Chromosorb Q(80~100目)3 mm×1 m。

温度:汽化室,240 ;柱室,220 ;检测室,250 。

载气(N₂):1.25 kg/cm²;空气:0.85 kg/cm²;氢气:1 kg/cm²。

衰减:2⁰;灵敏度:10¹;进样量:1~4 μL。

在此条件下,莎稗磷的保留时间约为7.2 min,最小检出量为0.5 ng。在水和土壤中的最小检出浓度分别为0.005 mg·kg⁻¹和0.01 mg·kg⁻¹,在稻秆、稻苗、糙米、稻壳中的最小检出浓度均为0.05 mg·kg⁻¹。

2.4 标准曲线

准确称取莎稗磷标准品配制成100 ng·mg⁻¹的乙酸乙酯贮备液,吸取定量贮备液以乙酸乙酯稀释配制成一系列莎稗磷标准溶液,在上述色谱条件进样测定(进样2 μL),以绝对进样量(ng)-峰高(mm)做出标准曲线。所做标准曲线线性很好,符合测定要求。

2.5 方法添加回收率

在空白稻田水、稻田土壤、稻苗、稻秆、稻壳和糙米中添加莎稗磷纯品后,分别用上述方法经提取、净化和气相色谱分析。结果(表1)表明,各种试样的添加回收率均在80%以上,说明本方法是可靠的。

表 1 莎稗磷的添加回收率试验结果

样 本	添加量		平均回收率	SD	变异系数 /%
	$m/\mu\text{g}$	$w/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$w/\%$		
稻田水, 100 mL	2	0.02	99.36	0.72	0.73
	10	0.1	99.80	2.68	2.69
	50	0.5	98.61	0.26	0.26
稻田土, 50 g	2.5	0.05	96.13	3.11	3.24
	5	0.1	94.76	2.78	2.93
	25	0.5	88.68	5.84	6.59
稻苗, 10 g	0.5	0.05	89.59	1.52	1.70
	1	0.1	89.03	3.45	3.88
	5	0.5	88.02	0.81	0.92
稻秆, 10 g	0.5	0.05	93.04	1.49	1.60
	1	0.1	88.68	1.23	1.39
	5	0.5	81.89	1.08	1.32
稻壳, 10 g	0.5	0.05	90.74	2.37	2.61
	1	0.1	96.12	5.97	6.21
	5	0.5	87.43	0.44	0.50
糙米, 10 g	0.5	0.05	90.91	2.54	2.79
	1	0.1	89.47	2.48	2.77
	5	0.5	88.54	2.15	2.43

以上结果均为 3 次重复测定结果。

3 结果与讨论

3.1 色谱图

在前述色谱条件下进行样本测定, 得到的色谱图中待测样本峰峰形良好, 杂质峰与待测样本峰完全分开无干扰, 说明本测定方法前处理净化较好, 色谱条件也选择得当, 是可靠的色谱测定方法。

3.2 消解动态试验结果

将必宁特可湿性粉剂以 $324\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$ 兑 15 kg 沙土混匀, 均匀撒施于南、北方水稻试验田中, 按期随机采样, 用上述方法进行测定。结果(表 2, 3)表明, 莎稗磷在北方的植株、稻田水和稻田土壤中的半衰期分别为 3.33, 1.98 和 4.66 d; 在南方的植株、稻田水和稻田土壤中的半衰期分别为 1.07, 1.34 和 5.47 d。这说明莎稗磷在南北方稻田中的消解速度都较快, 只是由于用药期间北京与扬州的气温和光照强度不同及土壤质地的差异, 致使两地的消解速度略有差异。另外, 由于试验期间扬州地区的气温很高, 各样本的原始残留量均较低。在土壤中施药初期莎稗磷的量较低, 而后逐渐升高至最高点, 然后才开始逐渐消解。

3.3 最终残留试验结果

将必宁特可湿性粉剂以 $324\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$ 和 $283.5\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$ (商品) 兑沙土撒施于南北方水稻田中, 在水稻收割时, 采集土壤和水稻样本, 用前述方法测定莎稗磷在其糙米、稻壳、稻秆及种植土中的残留量。试验结果表明, 在水稻收获时, 糙米、稻壳、稻秆和北方的稻田土壤中均未检出莎稗磷的残留, 只有在南方的高剂量土壤中检出了痕量的残留物(低于最高残留限量)。这与南

方土壤的吸附性较高有关。可见,如果按推荐用量,莎稗磷在水稻上应用是安全的。

表2 残留消解动态试验结果

项 目	1997年,北京			1998年,扬州		
	施药后采 样天数 t/d	平均残留量 $w/mg \cdot kg^{-1}$	消解百分率 $w/\%$	施药后采 样天数 t/d	平均残留量 $w/mg \cdot kg^{-1}$	消解百分率 $w/\%$
稻田水	0 2	0 591		0 125	0 107	
	2	0 189	68 02	0 4	0 091	15 08
	4	0 062	89 51	1 5	0 041	61 68
	6	0 042	92 89	2 5	0 025	76 64
	11	0 007	98 82	4	0 015	86 13
植株	1	0 938		0 2	0 388	
	3	0 563	39 98	0 4	0 338	12 89
	8	0 203	78 36	1	0 204	47 42
	11	0 115	87 74	2	0 066	82 99
	22	ND	100 0	3	0 034	91 24
土壤	0 2	0 340		4	0 011	99 74
	1	0 276	18 82	0 4	0 020	
	4	0 245	27 94	1 5	0 028	
	8	0 089	73 82	2 5	0 099	
	22	ND	100 0	3 5	0 082	17 81
				5	0 057	42 45
				6	0 037	62 52
				8	0 030	69 52
				10	0 024	75 29
				12	0 014	85 90

表3 莎稗磷残留消解动态曲线回归分析结果

项 目	回归方程	回归系数	半衰期 t/d	
1997年,北京	稻田水	$LnC = -1.0809 + 0.34999t$	$R = 0.9578$	1.98
	植株	$LnC = -0.20811 - 0.09765t$	$R = 0.9989$	3.33
	土壤	$LnC = -1.0327 - 0.15852t$	$R = 0.9554$	4.66
1998年,扬州	稻田水	$LnC = -2.2073 - 0.5363t$	$R = 0.9858$	1.34
	植株	$LnC = -0.6931 - 0.9558t$	$R = 0.9971$	1.07
	土壤	$LnC = -1.7435 - 0.2297t$	$R = 0.9811$	5.47

参 考 文 献

- 1 邵志武 除草剂莎稗磷的研究 农药, 1989, (3): 7~ 8
- 2 张朝贤, 钱益新, 等 我国农田杂草综合治理现状和任务 面向21世纪中国农田杂草可持续治理, 1999, 10 ~ 15
- 3 姜雅君 国外除草剂近况 农药, 1985, (4): 50~ 54
- 4 Ramesh R, et al Persistence of anilofos in rece plants Document NO. A 37470 of Hoechst India L in ited 1987
- 5 Raghunathan R, et al Studies on the residues of anilofos in rice crop. Document NO. 31401 of Hoechst Phamaceuticals LTD. 1985