

◆ 环境与残留 ◆

噻苯隆和敌草隆在棉花中的 残留消解动态及残留量

冯义志, 金 杰, 潘金菊, 齐晓雪, 梁 林, 刘 伟*

(山东省农药科学研究院, 山东省化学农药重点实验室, 济南 250033)

摘要:建立高效液相色谱质谱联用(HPLC-MS/MS)方法测定噻苯隆和敌草隆在棉花中的残留, 对噻苯隆和敌草隆在棉花和土壤中的残留降解进行研究。结果表明:添加质量分数为0.01~10.0 mg/kg时,噻苯隆和敌草隆在棉籽、土壤和棉叶中的平均添加回收率为77.5%~101.1%,相对标准偏差为1.4%~9.2%。噻苯隆在棉叶和土壤中的半衰期分别为2.2~3.4 d、11.1~16.8 d。敌草隆在棉叶和土壤中的半衰期分别为2.5~3.3 d、11.4~18.9 d。当540 g/L噻苯·敌草隆悬浮剂有效成分用量为97.2~145.8 g/hm²,喷雾施药1次,棉籽中噻苯隆和敌草隆的残留量均为未检出(<0.01 mg/kg)。该方法快速简便,准确可靠。

关键词:噻苯隆;敌草隆;棉花;土壤;消解动态;残留

中图分类号:TQ 450.2⁺63 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2017.04.011

Residues and Degradation Dynamics of Thidiazuron and Diuron in Cotton

FENG Yi-zhi, JIN-Jie, PAN Jin-ju, QI Xiao-xue, LIANG Lin, LIU Wei*

(Key Laboratory for Chemical Pesticide of Shandong Province, Shandong Academy of Pesticide Sciences, Jinan 250033, China)

Abstract: An analytical method for determining thidiazuron and diuron was developed by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). The residues and the degradation dynamics of thidiazuron and diuron in cotton and soil were studied. The results showed that at the fortified concentration of 0.01-10.0 mg/kg, the average recoveries of thidiazuron and diuron in cotton leaves, cotton seeds and soil were 77.5%-101.1%, the relative standard deviations were 1.4%-9.2%. The decline dynamics study results showed that the half-life values ($T_{1/2}$) of thidiazuron in cotton leaves and soil were 2.2-3.4 d and 11.1-16.8 d, respectively. The half-life values ($T_{1/2}$) of diuron in cotton leaves and soil were 2.5-3.3 d and 11.4-18.9 d, respectively. The ultimate residues of thidiazuron and diuron in cotton seeds were below 0.01 mg/kg. The method was fast, simple, accurate and reliable.

Key words: thidiazuron; diuron; cotton; soil; degradation dynamics; residue

噻苯隆(thidiazuron)为苯基脲类植物生长调节剂,具有细胞激动素活性,主要在棉花生产中做落叶剂使用,可使棉花提前10 d左右收获,有助于提高棉花品级。敌草隆(diuron)是取代脲类除草剂,为光合作用抑制剂,具有药效高、用量少、杀草谱广、持效期长的特点,可由植物根部和叶片吸收,能有效防除一年生阔叶、禾本科和莎草科杂草。噻苯隆和

敌草隆复配制剂在棉花采前生产中具有较好的应用,有利于提高棉花品质,促进棉花叶柄与茎之间的分离组织自然形成而落叶^[1]。

目前,关于噻苯隆和敌草隆的残留分析已有较多报道,主要涉及水果、蔬菜、棉叶等^[2-19]。同时检测噻苯隆、敌草隆在棉籽中的残留分析研究较少。本研究在山东和安徽进行2年田间试验,建立了噻苯隆

收稿日期:2017-05-10;修回日期:2017-06-15

作者简介:冯义志(1985—),男,山东省潍坊市人,工程师,主要从事农药残留分析工作。E-mail:1984fengyizhi@163.com

通讯作者:刘伟(1965—),女,济南市人,研究员,主要从事农药残留分析工作。E-mail:liuwhx1988@163.com

和敌草隆在棉籽、棉叶和土壤中的残留分析方法,为噻苯隆和敌草隆在棉花上的合理使用提供依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料及仪器

供试农药:540 g/L噻苯·敌草隆悬浮剂(360 g/L噻苯隆+180 g/L敌草隆);噻苯隆、敌草隆标准品(质量分数均为99.0%)购自Sigma-Aldrich公司。供试作物:棉花;品种:山东为鲁棉28、安徽为国审SGK321。

高效液相色谱质谱联用仪(LCMS-8030),SHIMADU公司;多功能食品加工机(XBLL-25A),上海帅佳电子科技有限公司;电子天平(JA21002),上海精密科学仪器有限公司;离心机(TDL-5-A),上海安亭科学仪器厂。氯化钠(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;乙腈(色谱纯),瑞典欧森巴克化学公司。

1.2 田间试验设计

试验地点:山东和安徽;试验时间:2014—2015年。按照《农药残留试验准则》^[20]和《农药登记残留田间试验标准操作规程》^[21]要求设试验小区,小区面积30 m²,重复3次,随机排列,小区间设保护带,另设对照小区。540 g/L噻苯·敌草隆悬浮剂在棉花上脱叶使用量:低有效成分用量97.2 g/hm²(推荐最高用量),高有效成分用量145.8 g/hm²(推荐最高量的1.5倍)。低、高用量各施药1次,施药时期视棉铃成熟度确定,一般吐絮率40%左右进行茎叶喷雾。施药后7, 10, 14 d采集棉籽样品。样品于-20℃低温冷冻保存,待测。

1.2.1 消解动态试验

棉叶消解动态试验按有效成分用量145.8 g/hm²(推荐最高用量的1.5倍)于棉花吐絮率40%左右时施药,分别于施药后当天(施药后2 h),以及药后1, 3, 5, 7, 10, 14 d随机采集棉花植株的上、中、下部叶片,共1 kg,用四分法处理样品,取500 g装入样本容器中,粘好标签,于-20℃冰柜中保存,待测。

土壤消解动态试验单独施药,有效成分用量145.8 g/hm²(推荐最高剂量的1.5倍),施药后2 h、1, 3, 7, 14, 21, 28, 35, 42 d用土钻采集0~10 cm土壤1~2 kg,除去土壤中的碎石、杂草和植物根茎等杂物,混匀后采用四分法留样250 g,装入样本容器中,粘好标签,于-20℃冰柜中保存,待测。

1.2.2 最终残留试验

最终残留试验设2个施药量:低有效成分用量

97.2 g/hm²(推荐最高用量)、高有效成分用量145.8 g/hm²(推荐最高用量的1.5倍)。每处理3次重复,设空白对照区。施药1次,施药后7, 10, 14 d分别采集土壤和棉籽样品,于-20℃低温冷冻保存,待测。

1.3 分析方法

1.3.1 色谱测定条件

色谱柱:Shim-pack XR-ODS 色谱柱(75 mm×2.0 mm 2.2 μm);柱温:室温;样品室温度:15℃;进样体积:2 μL;流速:0.4 mL/min;流动相:0.1%甲酸水溶液+乙腈(体积比30:70);质谱条件:电喷雾离子源(ESI+);毛细管电压:3.5 kV;加热块温度:400℃;干燥气温度:250℃;干燥气流量:15 L/min;雾化气流量:3 L/min;反应气(Ar)压力:230 kPa。质谱条件见表1,色谱图见图1。

表1 噻苯隆和敌草隆保留时间、选择离子及碰撞能量

有效成分	保留时间/ min	定性离子对 (<i>m/z</i>)	定量离子对 (<i>m/z</i>)	碰撞能量/ eV
噻苯隆	0.51	221.05>102.05	221.05>102.05	-20
		221.05>128.00		-20
敌草隆	0.70	233.05>72.10	233.05>72.10	-25

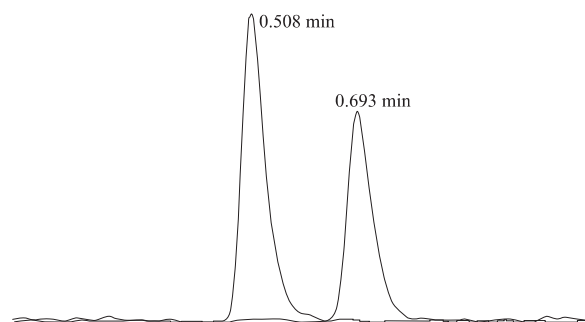


图1 噻苯隆和敌草隆标样(0.01 mg/L)定量离子色谱图

1.3.2 样品前处理方法

准确称取混匀样品5.0 g(土壤10.0 g)至50 mL具塞离心管内,分别加入5 mL水(棉籽不加水)和10 mL乙腈,涡旋2 min。再加入4 g氯化钠,振荡1 min,于4 000 r/min离心5 min。取棉叶上清液1 mL,至装有100 mg C₁₈填料的2 mL离心管内,涡旋1 min,静置取上清液过0.22 μm有机系滤膜,待检测。取1 mL棉籽样品提取液至装有50 mg中性氧化铝和50 mg弗罗里硅土的2 mL离心管内,操作同棉叶。土壤样品取1 mL上清液过0.22 μm有机系滤膜,待测。

1.3.3 标准曲线制作

配制100 mg/L噻苯隆和敌草隆标样母液,用乙腈分别稀释成质量浓度为5.0, 1, 0.1, 0.05, 0.01, 0.005 mg/L系列标样工作溶液,在1.3.1色谱条件下进行测定。

1.3.4 添加回收率测定

在空白棉籽和土壤中分别添加0.01, 0.05, 1 mg/kg噻苯隆和敌草隆标准品。在空白棉叶样品中 ,按照0.01, 0.05, 1, 10 mg/kg水平添加噻苯隆标样溶液 ,按照0.01, 0.05, 1, 4 mg/kg水平添加敌草隆标样溶液 ,每个质量分数5次平行试验。按1.3.2方法进行提取、净化 ,测定回收率及相对标准偏差。

2 结果与分析

2.1 线性范围及检出限

以定量离子峰面积 y 为纵坐标 ,进样质量浓度 x 为横坐标绘制标准曲线。结果表明 ,在0.005~5 mg/L范围内 ,噻苯隆和敌草隆定量离子峰面积与进样质量浓度间呈良好的线性关系 线性方程分别为 $y=617\,094\,x+15\,234$ 和 $y=453\,642\,x+5\,050.2$,相关系数分别为0.999 7和0.999 9。通过最小添加水平得到两者在棉叶、棉籽和土壤中的定量限(LOQ)均为0.01 mg/kg。

2.2 添加回收率和精密度

添加不同质量分数的噻苯隆和敌草隆于空白基质中 ,进行添加回收试验(见表2)。结果表明 ,噻苯隆和敌草隆在3种基质中的平均回收率为77.5%~101.1% ,相对标准偏差为1.4%~9.2%。

表 2 方法的添加回收率及相对标准偏差

基质	添加质量 分数/ (mg·kg ⁻¹)	噻苯隆		敌草隆	
		平均回 收率/%	相对标准 偏差/%	平均回 收率/%	相对标准 偏差/%
棉籽	0.01	91.0	8.1	95.5	2.3
	0.05	77.5	4.3	95.3	3.4
	1.00	80.4	9.2	86.0	6.0
土壤	0.01	78.2	3.8	89.2	3.5
	0.05	84.7	3.3	91.7	8.1
	1.00	80.4	3.5	90.7	2.0
棉叶	0.01	96.8	6.4	96.7	1.9
	0.05	87.5	3.7	84.7	3.1
	1.00	96.4	3.8	101.1	2.4
	4.00			77.8	2.8
	10.00	93.8	1.4		

2.3 噻苯隆和敌草隆在棉叶和土壤中的消解动态

消解动态试验结果表明 :噻苯隆和敌草隆在棉叶和土壤中降解动态符合一级动力学方程(见表3)。山东和安徽棉叶中噻苯隆和敌草隆的半衰期分别为2.2~3.4 d和2.5~3.3 d ;土壤中噻苯隆和敌草隆半衰期分别为11.1~16.8 d和11.4~18.9 d。

表 3 噻苯隆和敌草隆在棉叶和土壤中的消解动力学方程

药剂	试验年份/年	基质	地点	消解动态方程 ($C=$)	相关系数	半衰期 ($T_{1/2}$)/d
噻苯隆	2014	棉叶	山东	$2.420\,e^{-0.254\,t}$	0.919	2.7
			安徽	$1.840\,e^{-0.201\,t}$	0.863	3.4
		土壤	山东	$0.192\,e^{-0.046\,t}$	0.899	15.0
			安徽	$0.172\,e^{-0.041\,t}$	0.990	16.8
	2015	棉叶	山东	$7.790\,e^{-0.310\,t}$	0.921	2.2
		安徽		$7.550\,e^{-0.269\,t}$	0.949	2.6
敌草隆	2014	棉叶	山东	$0.281\,e^{-0.051\,t}$	0.883	13.7
			安徽	$0.120\,e^{-0.062\,t}$	0.942	11.1
		土壤	山东	$0.481\,e^{-0.211\,t}$	0.906	3.3
			安徽	$0.605\,e^{-0.271\,t}$	0.945	2.6
	2015	棉叶	山东	$0.112\,e^{-0.038\,t}$	0.884	18.3
			安徽	$0.112\,e^{-0.037\,t}$	0.985	18.9
		土壤	山东	$2.610\,e^{-0.273\,t}$	0.953	2.5
			安徽	$3.400\,e^{-0.281\,t}$	0.973	2.5
		土壤	山东	$0.144\,e^{-0.054\,t}$	0.858	12.9
			安徽	$0.099\,e^{-0.061\,t}$	0.972	11.4

2.4 噻苯隆和敌草隆在棉籽和土壤中的最终残留量

按照最高推荐有效成分用量97.2 g/hm²和1.5倍最高推荐有效成分用量145.8 g/hm² ,于棉花吐絮率为40%左右时施药1次。施药后7, 10, 14 d分别采集棉籽和土壤样品。棉籽样品中 ,噻苯隆和敌草隆最终残留量均低于最低检测浓度(0.01 mg/kg)。土壤样品中 ,噻苯隆和敌草隆残留量分别为未检出~0.041 0 mg/kg和未检出~0.030 8 mg/kg。

3 结论和讨论

本文建立了噻苯隆和敌草隆在棉花中的残留分析方法 ,方法的重现性好 ,准确度、精密度及检出限均满足农药残留分析要求。在添加质量分数为0.01~10.0 mg/kg时 ,噻苯隆和敌草隆在棉叶、棉籽和土壤中的添加回收率为77.5%~101.1% ,相对标准偏差为1.4%~9.2%。

噻苯隆和敌草隆在棉花和土壤中的消解动态符合一级动力学方程 ,其中噻苯隆在棉叶和土壤中的半衰期分别为2.2~3.4 d和11.1~16.8 d ,敌草隆在棉叶和土壤中的半衰期分别为2.5~3.3 d和11.4~18.9 d。目前 ,我国制定棉籽中噻苯隆最大残留限量为1 mg/kg ,而未制定敌草隆的最大残留限量^[22]。日本制定敌草隆在棉籽中的最大残留限量为0.05 mg/kg。本试验中 ,540 g/L噻苯·敌草隆悬浮剂按照有效成分用量97.2~145.8 g/hm² ,施药1次 ,棉籽样品中噻苯隆和敌草隆的最终残留量均小于0.01

mg/kg。本试验结果不仅为噻苯隆和敌草隆在棉花上的合理使用提供了科学依据,还为制定噻苯隆和敌草隆的最大残留限量提供了数据支持。

参考文献

- [1] 李文明, 王林, 乔成奎, 等. 不同施药剂量条件下噻苯隆和敌草隆在棉叶上的残留动态研究 [J]. 农药科学与管理, 2014, 35 (5): 33-37.
- [2] Shi X M, Jin F, Huang Y T, et al. Simultaneous Determination of Five Plant Growth Regulators in Fruits by Modified Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe (QuEChERS) Extraction and Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry [J]. J Agric Food Chem, 2012, 60 (1): 60-65.
- [3] Armindo M, Catarina M, Olivia P, et al. Analysis of Pesticides in Tomato Combining QuEChERS and Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Followed by High-Performance Liquid Chromatography [J]. Food Analytical Methods, 2013, 6 (2): 559-568.
- [4] 寿林飞, 金铨, 徐静高, 等. 甘蔗及土壤中敌草隆残留的分析方法 [J]. 浙江农业科学, 2007 (1): 82-83.
- [5] 赵莉, 马青, 马琳, 等. 高效液相色谱法测定葡萄中噻苯隆残留量 [J]. 宁波农业科技, 2013 (2): 2-4.
- [6] Potter T L, Marti L, Belflower S, et al. Multiresidue Analysis of Cotton Defoliant, Herbicide and Insecticide Residues in Water by Solid-Phase Extraction and GC-NPD, GC-MS, and HPLC-Diode Array Detection [J]. J Agric Food Chem, 2000, 48 (9): 4103-4108.
- [7] 郭永泽, 张玉婷, 刘磊, 等. 土壤中噻苯隆和敌草隆及其代谢物的残留量测定方法 [J]. 安徽农业科学, 2010, 32 (8): 856-857.
- [8] 郭永泽, 张玉婷, 刘凤来, 等. 脱落宝50%可湿性粉剂在棉花上消解动态研究 [J]. 天津农业科学, 2005, 11 (3): 47-48.
- [9] 吴刚, 董锁拽, 潘璐璐, 等. 加速溶剂萃取-超高效液相色谱-串联质谱快速测定棉花中残留的8种脱叶剂 [J]. 色谱, 2013, 31 (7): 697-702.
- [10] 平立凤, 李振, 赵华, 等. 超高效液相色谱法测定甘蔗和土壤中敌草隆残留 [J]. 分析科学学报, 2011, 27 (2): 235-237.
- [11] 乔成奎, 庞涛, 黄玉南, 等. 分散固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法检测4种果蔬中噻苯隆的残留 [J]. 农药学报, 2015, 17 (5): 622-626.
- [12] 刘彬, 蔡凯, 胡德禹, 等. 高效液相色谱法同时测定甘蔗及土壤中莠灭净与敌草隆的残留 [J]. 农药, 2010, 49 (8): 593-595.
- [13] 黄玉南, 罗静, 乔成奎, 等. 高效液相色谱检测水果蔬菜中噻苯隆的残留量 [J]. 农药, 2015, 54 (9): 664-666.
- [14] 陆道训. 黄瓜和甜瓜中噻苯隆残留量检测方法研究 [J]. 安徽农业科学, 2014, 42 (36): 13070-13071; 13118.
- [15] 郭永泽, 张玉婷, 宋淑荣, 等. 噻苯隆及其异构体在棉籽和土壤中残留量测定方法 [J]. 农药, 2005, 44 (3): 123-124.
- [16] 王旭, 刘新刚, 董丰收, 等. 噻苯隆在甜瓜和土壤中的残留及消解动态 [J]. 环境化学, 2010, 29 (2): 277-280.
- [17] 谢文, 史颖珠, 侯建波, 等. 液相色谱-串联质谱法同时测定棉花中乙烯利、噻苯隆和敌草隆药物的残留量 [J]. 色谱, 2014, 32 (2): 179-183.
- [18] 蔡德玲, 陈九星, 陈丽华, 等. 50%噻苯隆WP在棉叶、棉籽和土壤中的残留分析及消解动态 [J]. 现代农药, 2009, 8 (5): 40-43.
- [19] 郭永泽, 张玉婷, 刘磊, 等. 棉籽中敌草隆及其代谢产物残留量的测定方法 [J]. 天津农业科学, 2010, 16 (3): 69-71.
- [20] 中华人民共和国农业部. NY/T 788—2004 农药残留试验准则 [S]. 北京: 中国农业出版社, 2004.
- [21] 农业部农药检定所. 农药登记残留田间试验标准操作规程 [M]. 北京: 中国标准出版社, 2007: 43-47.
- [22] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 中华人民共和国农业部. GB 2763—2014 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量 [S]. 北京: 中国农业出版社, 2014.

(责任编辑: 柏亚罗)

美国环保署拟登记陶氏益农除草剂 Rinskor

美国环保署建议登记陶氏益农公司基于氯氟吡啶酯 (florpyrauxifen, 商品名 Rinskor) 的4种除草剂。其中3种只能用于水稻, 另一种用于水稻和水体。GF-3206 (25.2 g/L 氯氟吡啶酯)、GF-3480 (20.4 g/L 氯氟吡啶酯 + 99.6 g/L 氟氯草酯) 和 GF-3565 (12 g/L 氯氟吡啶酯 + 20.4 g/L 五氟磺草胺) 为水稻田除草剂, 在美国阿肯色州、佛罗里达州、路易斯安那州、密苏里州、南卡罗来纳州、田纳西州和德克萨斯州用于苗后防除莎草和阔叶杂草。氯氟吡啶酯为新有效成分, 氟氯草酯和五氟磺草胺在此之前已经登记用于水稻。GF-3206、GF-3480 和 GF-3565 的推荐用量分别为 1.2、1.5 和 2.1 L/hm²。

GF-3301 (300 g/L 氯氟吡啶酯) 在上述几个州用于水稻, 此外还在全美水体使用, 包括水生植物叶面紧急施用。靶标主要有黑藻 (*Hydrilla verticillata*)、穗状狐尾藻 (*Myriophyllum spicatum*) 和水皮莲 (*Nymphoides cristata*) 等入侵物种。GF-3301 在水稻上的用量为 0.1 L/hm², 水体用量主要取决于水深。

氯氟吡啶酯具有新型芳基吡啶甲酸酯结构, 归属于激素类除草剂。此前, 美国环保署已确认氯氟吡啶酯用于水稻和水生植物具有减风险特征。其与其他登记的除草剂相比, 可以降低对人类健康的威胁。

2016年, 氯氟吡啶酯在中国登记, 用于水稻。2017年其在澳大利亚开展示范试验, 计划在2018—2019年登记。水稻除草剂市场约为20亿美元, 陶氏预测氯氟吡啶酯的年销售额将超过2亿美元。

美国环保署登记决定的公众评议期截至到2017年7月28日。

(陈晨译自《AGROW》)