

# 磺草酮在玉米及土壤中的残留及降解行为研究

苏旺苍<sup>1</sup>, 马婧玮<sup>2</sup>, 吴仁海<sup>1</sup>, 王恒亮<sup>1</sup>, 张军锋<sup>2</sup>, 鲁传涛<sup>1\*</sup>

(1. 河南省农业科学院 植物保护研究所, 河南 郑州 450002; 2. 河南省农业科学院  
农业质量标准与检测技术研究中心, 河南 郑州 450002)

**摘要:** 采用高效液相色谱法进行测定, 建立了磺草酮在土壤、玉米籽粒和植株中的残留分析方法, 研究了磺草酮在土壤和植株中的消解动态规律以及玉米籽粒中的最终残留情况。在河南和黑龙江两地开展 2 a 田间试验, 结果表明: 磺草酮在土壤和玉米植株中的残留消解动态规律符合一级动力学反应模型, 其在玉米植株中消解速度较快, 半衰期为 1.50~1.91 d, 在土壤中的半衰期为 2.97~3.52 d; 在玉米三至五叶期时, 按推荐高剂量和 1.5 倍推荐高剂量在玉米上喷施 30% 磺草·莠去津悬浮剂 1 次, 在收获前 30 d 和收获时分别取样测定, 磺草酮在玉米籽粒、植株、土壤中的残留量均低于最低检测限。以上结果说明, 磺草酮属易分解农药, 按推荐剂量施用是安全的。

**关键词:** 磺草酮; 玉米; 消解动态; 最终残留; 液相色谱

中图分类号: S481+.8 文献标志码: A 文章编号: 1004-3268(2014)07-0098-04

## Residues and Dissipation Dynamics of Sulcotrione in Maize and Soil

SU Wang-cang<sup>1</sup>, MA Jing-wei<sup>2</sup>, WU Ren-hai<sup>1</sup>, WANG Heng-liang<sup>1</sup>,  
ZHANG Jun-feng<sup>2</sup>, LU Chuan-tao<sup>1\*</sup>

(1. Institute of Plant Protection, Henan Academy of Agricultural Sciences, Zhengzhou 450002, China;  
2. Center of Quality Standards & Testing Technology for Agriculture, Henan Academy of Agricultural Sciences,  
Zhengzhou 450002, China)

**Abstract:** A field experiment was conducted for developing a reliable and accurate method for the determination of residual sulcotrione in soil, maize plant and seeds through HPLC, and the degradation dynamics and final residues of sulcotrione were also investigated. Field experiments of two years in Henan and Heilongjiang revealed that the curve of residue dissipation dynamics of sulcotrione in soil and maize plant accorded with the first-order kinetics equation, and the half-lives of sulcotrione in soil and plant were 2.97–3.52 d and 1.50–1.91 d, respectively. When the recommended dosage and 1.5 times recommended dosage of 30% sulcotrione atrazine SC were sprayed once on maize at third-to-fifth leaf stage, the final residue concentrations of sulcotrione in soil, maize plant and seeds on the 30th day before harvest time and during the harvest time were both less than the minimum detection limits, which implied that sulcotrione belonged to non-persistent pesticides ( $t_{1/2} < 30$  d). Therefore, the application of sulcotrione according to the recommended dosage on maize was safe.

**Key words:** sulcotrione; maize; degradation dynamics; final residues; HPLC

收稿日期: 2013-12-03

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(201203098)

作者简介: 苏旺苍(1981-), 男, 河南内黄人, 助理研究员, 博士, 主要从事农药残留、合成研究。

E-mail: suwangcang@126.com

\* 通讯作者: 鲁传涛(1964-), 男, 河南杞县人, 研究员, 主要从事作物病虫草害综合防治研究。E-mail: chuantaolu@qq.com

磺草酮化学名称为 2-(2-氯-4-甲磺基)苯甲酰基-1,3-环己二酮,是一种三酮类除草剂,具有广谱、低毒等特点。磺草酮具有特殊的作用机制,对玉米田阔叶杂草和禾本科杂草均有良好的防除效果,同时对玉米有极好的安全性,并对后茬作物安全<sup>[1]</sup>。目前,我国尚未制定磺草酮在玉米中的残留限量标准,其在玉米及土壤中的残留消解动态研究也未见报道。为了明确磺草酮在玉米及土壤中的残留情况及消解规律,2010—2011 年在河南与黑龙江两地对种植玉米及其田间土壤中的磺草酮消解动态和最终残留进行研究,为指导田间科学合理用药提供数据支撑。

## 1 材料和方法

### 1.1 试验材料

试验药剂:30%磺草·莠去津悬浮剂(河南省农科院植保所农药实验厂提供,有效成分质量分数:磺草酮 8%、莠去津 22%);试验作物:玉米(郑单 958,市售)。

### 1.2 田间试验设计

参照《农药残留试验准则》<sup>[2]</sup>,于 2010 年和 2011 年分别在河南新乡和黑龙江哈尔滨两地开展磺草酮在玉米及土壤中的残留消解动态试验和最终残留试验。河南试验地土壤类型为潮土,有机质 12.0 mg/kg,pH 值 7.02;黑龙江试验地土壤类型为黑土,有机质 23.8 mg/kg,pH 值 6.72。

1.2.1 消解动态试验 采用一次施药多次取样的方法。磺草酮在玉米上的消解动态试验设 1 个处理,3 个重复,每小区面积为 30 m<sup>2</sup>,在玉米植株生长到高于 30 cm 以后,以推荐高剂量的 2 倍剂量(3 150 g/hm<sup>2</sup>,指有效成分含量,下同)对水均匀在玉米上喷洒 30%磺草·莠去津悬浮剂 1 次,分别于施药后 0(2 h)、1、3、5、7、15、21、28、45 d 取样,每次每小区随机多点取样,采集玉米植株 2.0 kg。另选 10 m<sup>2</sup> 空白地块,以 3 750 g/hm<sup>2</sup> 对水均匀喷洒 30%磺草·莠去津悬浮剂 1 次,于施药后相同时间用土钻采集 0~10 cm 土壤样品不少于 2.0 kg<sup>[3-5]</sup>。

1.2.2 最终残留试验 设低剂量、高剂量和空白 3 个处理,小区面积 30 m<sup>2</sup>,重复 3 次。分别以推荐高剂量(1 575 g/hm<sup>2</sup>)和推荐高剂量的 1.5 倍剂量(2 362.5 g/hm<sup>2</sup>)在玉米苗后三至五叶期施药 1 次,空白区喷清水,小区间设立保护行。于收获前 30 d 采集青玉米粒、植株及土壤样品各 2.0 kg,收获期采集玉米籽粒、植株、土壤样品各 2.0 kg。

### 1.3 样品中磺草酮的分析

1.3.1 仪器设备 高效液相色谱仪(岛津 LC-10A,配有紫外检测器)、色谱柱[Venusil XBP-C<sub>18</sub>(L),150 mm×4.6 mm,5 μm]、循环水浴振荡器(哈东联 HZS-H)、旋转蒸发仪(RE-2000)、快速混匀器(XK96-A)、高速离心机(湘仪 H-1650)、循环水真空泵(巩义 SHZ-III 型)、食品加工机(BRAun CombiMax 600)、粉碎机(6202 型)等。

1.3.2 试剂 磺草酮标样:96.5%磺草酮,北京和力顺科技有限公司;石油醚、二氯甲烷、氢氧化钠、盐酸、冰醋酸、碳酸氢钠、氯化钠、无水硫酸钠:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;甲醇、乙腈:色谱纯,德国 Merck 公司。

1.3.3 样品的提取与净化 玉米植株及籽粒:称取 10.0 g 玉米植株或籽粒样品于 250 mL 玻璃瓶中,加入 60 mL 乙腈-水(V:V=70:30),摇匀,振荡提取 30 min,过滤到 250 mL 鸡心瓶中,滤渣再用 30 mL 乙腈-水(V:V=70:30)冲洗过滤;然后用 1 mol/L 氢氧化钠溶液调 pH 值 8~9,50 ℃ 水浴减压去除乙腈,剩余水相转移至 250 mL 分液漏斗中,并用 0.1 mol/L 碳酸氢钠溶液 50 mL 分 2 次洗刷鸡心瓶,转移至分液漏斗中;用 80 mL 石油醚分 2 次萃取;水相用稀盐酸调 pH 值 4.0 左右,用二氯甲烷 100 mL 分 2 次萃取,有机相经无水硫酸钠过滤于 250 mL 鸡心瓶中,35 ℃ 下水浴减压蒸馏至干,用水(含 0.7%冰醋酸)-乙腈(V:V=55:45)2 mL 溶解,经 0.45 μm 的微孔滤膜过滤,待测。

土壤:称取 5.0 g 土壤样品于 105 ℃ 下烘至恒质量,测定土壤含水量。再称取土壤样品 10.0 g 于 100 mL 离心管中,加入甲醇-水(V:V=50:50)60 mL,涡旋 1 min,超声提取 15 min,3 000 r/min 离心 5 min,转移上清液到 250 mL 分液漏斗中,样品再加甲醇-水(V:V=50:50)30 mL,重复提取一次。用稀盐酸调 pH 值 4.0 左右,再向分液漏斗中加入 5 g 氯化钠,振荡溶解后,用二氯甲烷 120 mL 分 2 次萃取,有机相经无水硫酸钠过滤于 250 mL 鸡心瓶中。减压脱溶,用水(含 0.7%冰醋酸)-乙腈(V:V=55:45)2 mL 溶解,待测。

1.3.4 测定方法 仪器条件:色谱柱为 Venusil XBP-C<sub>18</sub>(L)(150 mm×4.6 mm,5 μm);检测波长 280 nm;柱温为 40 ℃;流动相:水(含 0.7%冰醋酸)-乙腈(V:V=55:45),流速为 1.0 mL/min;进样量为 20 μL;磺草酮保留时间 6.3~6.8 min。

定量方法:采用标准曲线法进行定量<sup>[6]</sup>。在上述条件下测定磺草酮进样量(ng)与峰面积(μvs)的

相关性,得回归直线方程: $y=2\ 156.4x-1\ 055.6$ ,  
 $R^2=0.999\ 5$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 分析方法的灵敏度

采用最小检出量及最低检测限来表示本试验中磺草酮分析方法的灵敏度。在 1.3 条件下,磺草酮在玉米植株、土壤、玉米籽粒中的最小检出量均为 1.0 ng,最低检测限分别为:玉米植株 0.05 mg/kg、土壤 0.02 mg/kg、玉米籽粒 0.02 mg/kg。

### 2.2 分析方法的准确度及精度

检测方法的准确度通常采用加标回收率来衡

量<sup>[2,7]</sup>。分别在玉米植株、土壤和玉米籽粒的对照样品中添加不同量的磺草酮标样溶液,摇匀,放置 2 h 后,按 1.3 方法进行提取、净化并测定磺草酮含量。从表 1 可以看出,当磺草酮添加水平为 0.1、0.25、0.5 mg/kg 时,测得植株的平均回收率为 82.03%~88.24%,相对标准偏差为 2.19%~4.16%。当添加水平为 0.05、0.25、0.5 mg/kg 时,测得土壤的平均回收率为 88.02%~97.69%,相对标准偏差为 1.93%~4.74%;测得玉米籽粒的平均回收率为 82.22%~96.24%,相对标准偏差为 1.37%~3.50%。本试验方法的回收率和相对标准偏差均符合《农药残留试验准则》的残留分析要求<sup>[2,8]</sup>。

表 1 玉米植株、土壤及玉米籽粒中磺草酮的添加回收率和相对标准偏差

样品	添加水平/ (mg/kg)	回收率/%					平均回 收率/%	相对标准 偏差/%
		1	2	3	4	5		
玉米植株	0.1	83.47	80.90	81.91	83.51	85.69	83.10	2.19
	0.25	88.72	87.73	83.72	87.14	93.88	88.24	4.16
	0.5	84.10	80.48	79.69	82.54	83.34	82.03	2.29
土壤	0.05	94.32	89.43	85.53	87.45	83.39	88.02	4.74
	0.25	95.98	91.28	96.67	98.23	93.48	95.13	2.89
	0.5	96.69	95.84	100.31	96.59	99.00	97.69	1.93
玉米籽粒	0.05	96.52	94.86	96.09	98.29	95.42	96.24	1.37
	0.25	85.13	85.48	87.18	85.56	81.77	85.02	2.33
	0.5	82.64	77.41	85.16	83.23	82.65	82.22	3.50

### 2.3 磺草酮在土壤与玉米植株中的消解动态

从表 2 可以看出,施药后磺草酮在土壤中的原始沉积量:河南新乡 2010、2011 年分别为 0.49、1.80 mg/kg,黑龙江哈尔滨 2010、2011 年分别为 0.47、0.85 mg/kg。施药后 21 d,土壤中磺草酮的消解率均达 90%以上。从表 3 可以看出,施药后磺草酮在玉米植株中的原始沉积量:河南新乡 2010、2011 年分别为 1.10、1.20 mg/kg,黑龙江哈尔滨 2010、2011 年均为 1.40 mg/kg。施药后 5 d,玉米

植株中磺草酮的消解率均达 90%以上。

2 a 的田间试验结果表明,磺草酮的残留消解动态虽有一定差异,但趋势基本一致。该药在玉米植株和土壤中的残留量与施用后的取样时间之间呈较明显的负指数关系,故用一级化学反应动力学方程式来拟合试验数据,结果见表 4。磺草酮在土壤中的残留消解半衰期为:河南新乡 2.97~3.52 d,黑龙江哈尔滨 3.00~3.23 d;其在植株中的残留消解半衰期为:河南新乡 1.50~1.82 d,黑龙江哈尔滨 1.91 d。

表 2 磺草酮在土壤中的残留消解动态试验结果

间隔时间/ d	河南新乡				黑龙江哈尔滨			
	2010 年		2011 年		2010 年		2011 年	
	残留量/ (mg/kg)	消解率/ %	残留量/ (mg/kg)	消解率/ %	残留量/ (mg/kg)	消解率/ %	残留量/ (mg/kg)	消解率/ %
0	0.49		1.80		0.47		0.85	
1	0.52	-6.12	1.2	33.33	0.50	-6.38	0.69	18.82
3	0.42	14.29	1.3	27.78	0.16	65.96	0.49	42.35
5			0.74	58.89	0.24	48.94	0.39	54.12
7	0.32	34.69	0.49	72.78	0.099	78.94	0.24	71.76
15	0.062	87.35	0.25	86.11	0.047	90.00	0.19	77.64
21	0.032	93.47	0.022	98.78	0.039	91.70	0.051	94.00
28	0.021	95.71	0.036	98.00	0.013	97.23		

表 3 磺草酮在玉米植株中的残留消解动态试验结果

间隔时间/ d	河南新乡				黑龙江哈尔滨			
	2010 年		2011 年		2010 年		2011 年	
	残留量/ (mg/kg)	消解率/ %	残留量/ (mg/kg)	消解率/ %	残留量/ (mg/kg)	消解率/ %	残留量/ (mg/kg)	消解率/ %
0	1.10		1.20		1.40		1.40	
1	0.54	50.91	0.47	66.36	0.61	56.43	0.62	55.71
3	0.082	92.55	0.30	75.00	0.36	74.29	0.39	72.14
5	0.039	96.45	0.10	91.67	0.13	90.71	0.11	92.14
7	0.038	96.55	0.073	93.92	0.11	92.14	0.091	93.50
15	0.020	98.18	0.036	97.00	0.043	96.93	0.041	97.07

表 4 磺草酮在玉米植株和土壤中的消解动态回归方程

样品	年份	试验地点	消解方程(C=)	R <sup>2</sup>	半衰期(t <sub>1/2</sub> )/d
玉米植株	2010	河南新乡	1.882 9e <sup>-0.821 2t</sup>	0.906 1	1.50
		黑龙江哈尔滨	2.530 3e <sup>-0.672 5t</sup>	0.981 7	1.91
	2011	河南新乡	2.120 6e <sup>-0.691 9t</sup>	0.983 5	1.82
		黑龙江哈尔滨	2.684 0e <sup>-0.705 0t</sup>	0.977 2	1.91
土壤	2010	河南新乡	1.378 1e <sup>-0.490 8t</sup>	0.865 5	3.52
		黑龙江哈尔滨	1.067 1e <sup>-0.505 1t</sup>	0.930 2	3.00
	2011	河南新乡	5.821 6e <sup>-0.121 4t</sup>	0.847 4	2.97
		黑龙江哈尔滨	1.644 3e <sup>-0.419 0t</sup>	0.896 9	3.23

2.4 磺草酮最终残留量

将 30%磺草·莠去津悬浮剂按 1 575、2 362.5 g/hm<sup>2</sup> 2 个剂量在玉米三至五叶期对植株及地面均匀喷雾,收获前 30 d 青玉米粒、植株与土壤中的磺草酮残留量均未检出,收获时玉米籽粒、植株与土壤的磺草酮残留量也均未检出。

3 结论与讨论

30%磺草·莠去津悬浮剂用于玉米苗后茎叶处理防除 1 年生禾本科杂草、莎草及阔叶杂草,在土壤中磺草酮的消解半衰期为 2.97~3.52 d,施药后 21 d,消解率达 90%以上;在玉米植株中磺草酮的消解半衰期为 1.50~1.91 d,施药后 5 d,消解率达 90%以上。说明磺草酮在玉米植株和土壤中均属于易降解农药(t<sub>1/2</sub><30 d)<sup>[9]</sup>。

由于 30%磺草·莠去津悬浮剂中磺草酮有效成分的质量分数为 8%,故田间试验中磺草酮的实际使用量很少,加之磺草酮又属于易降解农药,所以在最终残留试验中,玉米籽粒、植株和土壤中磺草酮的残留量均低于最低检测限。

参考文献:

[1] 郭胜,杨福明,张林. 除草剂磺草酮的合成方法[J]. 农药,2001(7):20-21.

[2] 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.

[3] 杨培芬,江树人. 烟嘧磺隆在玉米和土壤中的残留分析和消解动态研究[J]. 农药,1998,37(1):31-33.

[4] 王姗姗,王颜红,王万红,等. 阿特拉津和乙草胺在玉米和土壤中残留动态研究[J]. 土壤通报,2011,42(5):1231-1235.

[5] 孙约兵,徐应明,孙扬,等. 新型除草剂硝磺草酮在玉米和土壤中的残留及降解行为[J]. 环境化学,2013,32(1):144-149.

[6] 杨晓云,李振,刘新清,等. 咪唑啉在粤浙两地水稻和土壤中残留动态[J]. 农药,2006,45(10):44-46.

[7] 尚子帅,吴慧明,秦丽,等. 乙虫腈在水稻土壤和田水中的残留及消解动态研究[J]. 农药学报,2011,13(6):632-636.

[8] 朱国念. 农药残留快速检测技术[M]. 北京:化学工业出版社,2008.

[9] 南京环境科学研究所. 化学农药环境安全评价试验准则[J]. 农药科学与管理,1990,11(2):3-7.