

稻田中禾草特的残留动态研究

冯秀琼 朱昌寿 钱宝瑛 李 琥 陈端美

(南开大学元素有机化学研究所)

禾草特, 化学名称为 S-乙基-六氢化-1-氢-氮杂草硫赶氨基甲酸乙酯, 是一种有效的水田除草剂, 已在我国使用多年。为了了解禾草特在稻田的消失状况以及使用后的残留水平, 为安全使用该药提供科学依据, 我们进行了这项研究。

实 验 部 分

(一) 田间实验及采样:

试验剂型为 96% 乳剂。1984 年至 1985 年分别在天津市工农联盟农场及兴业里村进行了本项试验。经土壤粒度分析及有机质测定, 工农联盟农场试验地为轻壤土, 有机质含量为 1.57—1.74%。兴业里村试验地为粘壤土, 有机质含量为 5.80—5.89%。灌溉水为天津市排出的污水及地下水各一半, pH 值为 7.02—7.91。实验分两部分。

1. 禾草特在稻田水及土壤中消失动态试验

施药剂量为每亩有效成分 264.3g。按下述时间取样分析: 施药前、施药后 1h 及 1、2、4、7、14、21、31d...。分别取水样及湿泥样(分 0—1 和 1—4cm 两层), 测定其消失情况。

2. 残留水平试验

分两种剂量, 一般用药量为有效成分每亩 211.4g, 高剂量为有效成分每亩 317.1g。设不施药对照组。

小区面积为 30m², 每小区间作埂隔开, 设重复三个。施药均在移栽后第五天进行, 用拌毒砂法将药均匀撒入田中。田水只灌不

排, 保持田水 7cm 左右。收获时随机取样, 不少于 10 个点。分别测定糙米、稻壳、稻草及土壤中的残留水平。

(二) 分析方法

1. 试剂及仪器

丙酮: 分析纯, 重蒸。

消泡剂: Hodag, FD-62。

石油醚: 60—90℃, 分析纯, 酸处理后重蒸, 收集 60—70℃ 部分。

盐酸: 分析纯。

禾草特标准品: 施多福化学公司提供, 纯度 99.5%。

气相色谱仪为岛津 GC-9A。

2. 样品处理

稻米: 将脱壳后的糙米, 磨粉过 40 目筛, 称取 100g 于 500ml 锥形瓶中, 加入 250ml 丙酮浸泡过夜, 然后用砂板漏斗过滤, 用 100ml 丙酮分两次洗残渣, 丙酮收集于 1000ml 园底烧瓶中, 在旋转蒸发器上浓缩至 3—5ml, 加入蒸馏水 500ml, 消泡剂 1ml, 装上蒸馏冷凝装置, 在电热包上加热蒸馏, 收集蒸馏液约 250ml。将此蒸馏液转移至 500ml 分液漏斗, 加入浓盐酸数滴以消除乳化。用石油醚萃取蒸馏液两次, 每次 10ml。合并石油醚层, 定容后待气相色谱测定, 含量太低时, 需适当浓缩。

稻壳及稻草: 称取稻壳或稻草(先剪成 1cm 长的小段) 50g 于 2000ml 烧瓶中, 加入蒸馏水 1000ml, 浸泡过夜, 装上蒸馏冷凝装置进行蒸馏, 收集蒸馏液约 400ml。以下处理同稻米。

水样及土样：视不同含量可称取样品 50—500g，装入 2000ml 圆底烧瓶中，加入蒸馏水 1000 ml，装上蒸馏冷凝装置进行蒸馏，收集蒸馏液约 400ml。以下处理同稻米。水样若对测定干扰不严重时，也可以用石油醚直接萃取。

3. 测定

色谱条件：火焰光度检测器(394nm 滤光片)。玻璃柱, 2.1m × 3mm, 5% OV-17/Chromosorb W. HP. 80—100 目。柱温为 180℃, 进样口温度为 220℃, 检测器温度为 220℃。载气：高纯氮, 50ml/min.; 空气：25 ml/min.; 氢气：50ml/min.。

定量方式为外标峰高定量法(指数计算法), 用微处理机 C-R2A(x) 计算。

在上述条件下, 禾草特最低检出量为 $1.046 \times 10^{-10}g$ 。

4. 回收率试验

用上述分析方法对空白土壤、水、稻米、稻壳及稻草等添加不同水平的禾草特标准品进行回收率测定, 结果见表 1, 符合残留测定

表 1 禾草特添加回收率

样品种类	添加水平 (ppm)	回收率 (%)	变异系数 (%)
土壤	0.1	93.1 ± 3.1	2.7
	0.01	93.9 ± 10.5	7.8
水	0.1	98.9 ± 3.7	3.2
	0.005	94.7 ± 10.1	7.6
稻米	0.1	98.2 ± 1.6	1.7
	0.002	93.6 ± 6.7	5.2
稻壳	0.2	98.4 ± 0.2	
	0.002	88.8 ± 23.6	23.2
稻草	0.5	96.9 ± 2.3	
	0.01	82.7 ± 5.7	5.0

要求。本分析方法最低检出浓度：水 0.0001 ppm; 土壤 0.0002 ppm; 稻米 0.001 ppm; 稻壳及稻草 0.002 ppm。

结果与讨论

(一) 稻田水及土壤中的消失动态

禾草特在稻田水中消失相当迅速。见表 2 及表 3。用药后 3 天就消失 90% 以上, 至第七天, 已消失 99%。在灌溉水偏碱性情况下, 其半衰期只有 1—1.1 天。两年测定结果十分接近。其残留量的对数值与施药后的时间呈现明显的负相关。两个变量线性关系的相关系数 (r_s), 1984 年测定为 -0.9951 , 1985 年测定为 -0.9714 , 有较好的线性关系(图 1)。禾草特在水中消失迅速的重要原因可能是由于它的蒸气压比较高, 可以随水面蒸发而逸失至空中。据 Soderquist, C. J. 等^[4]报道, 施用到稻田的禾草特约 75—85% 随水面蒸发到大气中。土壤吸附及代谢小于 10%, 水生微生物代谢、水解及光解的比例都不大。

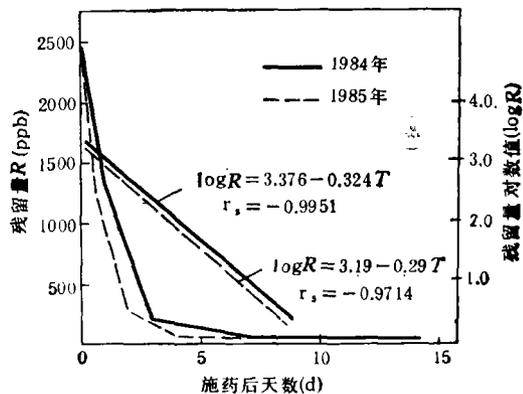


图 1 禾草特在稻田中残留动态曲线

稻田土壤中禾草特的消失情况见图 2 及图 3。由于药是直接撒入水中, 在淹水状况下, 进入表土层中的禾草特, 一面被土壤吸附, 同时又会随水层下渗缓缓下移。其浓度有一个由低到高, 然后逐渐下降的过程。两年的试验结果, 这种趋势一致, 但到达峰值的时间随土质不同有明显差异。天津工农联盟农场试验地为轻壤土, 有机质含量为 1.57—1.74%。0—1cm 土层, 施药后 1h, 禾草特浓度为 1.594 ppm。1 天后达到峰值 2.146 ppm,

表 2 禾草特在稻田水及土壤中消失动态 (天津工农联盟农场, 1984 年)

施药后采样天数 (d)	水		湿泥* (0-1cm)		湿泥* (1-4cm)	
	残留量 (ppm)	消失率 (%)	残留量 (ppm)	消失率 (%)	残留量 (ppm)	消失率 (%)
1/24	2.515		1.594		0.193	
1	1.323	47.39	2.116		0.200	
3	0.181	92.80	0.794	63.00	0.386	
7	0.0144	99.42	0.258	87.98	0.354	8.29
14	0.0093	99.63	0.064	97.02	0.145	62.44
21			0.051	97.62	0.102	73.58
31					0.062	83.94
128 (收获)					0.016	95.85

* 湿泥含水率 0-1cm 为 37.2-44.9%; 1-4cm 为 28.3-32.6%

表 3 禾草特在稻田水及土壤中消失动态 (天津兴业里村 1985 年)

施药后采样天数 (d)	水		湿泥* (0-1cm)		湿泥* (1-4cm)	
	残留量 (ppm)	消失率 (%)	残留量 (ppm)	消失率 (%)	残留量 (ppm)	消失率 (%)
1/24	2.505		0.921		0.131	
1	1.240	50.50	0.948		0.148	
2	0.267	89.36	0.984		0.157	
4	0.0678	97.30	0.816	17.07	0.188	
7	0.0165	99.34	0.563	42.78	0.202	
14	0.0114	99.55	0.420	57.32	0.224	
21			0.333	66.16	0.144	
32			0.233	76.32	0.172	23.21
52			0.180	81.71	0.157	29.91
73			0.135	86.28	0.126	43.75
129 (收获)			0.098	90.04	0.0645	71.21

* 湿泥含水率: 0-1cm 为 39.3-41.4%; 1-4cm 为 33.1-36.1%

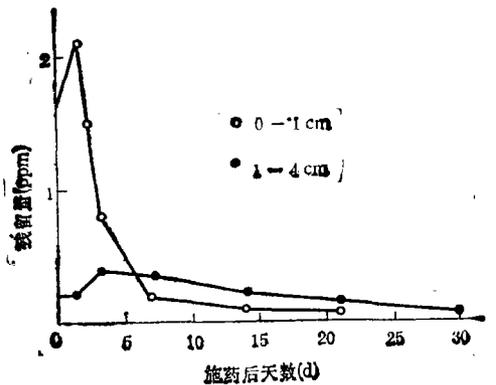
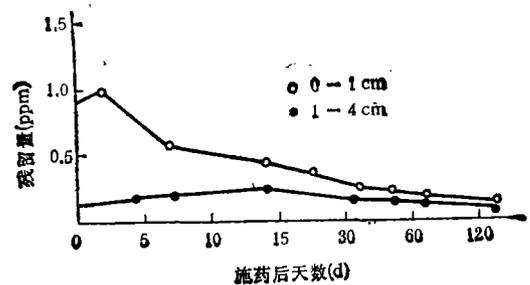
图 2 禾草特在稻田土壤中残留动态曲线 (1984 年)
(天津工农联盟农场)图 3 禾草特在稻田土壤中残留动态曲线 (1985)
(天津兴业里村)

表 4 禾草特的残留量* (mg/kg)

处 理	年 份 项 目	1984				1985			
		稻米	稻壳	稻草	土壤**	稻米	稻壳	稻草	土壤***
对 照		<0.001	<0.002	<0.002	<0.0002	<0.001	0.009	0.0038	0.0072
有效成分 211.4g/亩		0.0015	0.0022	0.0024	0.0165	0.0011	0.0101	0.0060	0.050
有效成分 317.1g/亩		0.0026	0.0036	0.0032	0.020	0.0011	0.0119	0.0056	0.117

* 土壤中残留量以风干土重量计算。

** 土层为 0—4cm.

*** 土层为 0—20cm.

7 天后消失 85% 以上。1—4cm 土层, 施药后 1h, 浓度为 0.193ppm, 3 天后达到峰值 0.386ppm, 一个月以后消失 83.9%。至收获时 (128 天) 消失了 95.8%。半衰期约为 10 天。天津兴业里村试验地为粘壤土, 有机质含量为 5.80—5.89%。0—1cm 土层, 施药后 1h, 浓度为 0.921ppm, 2 天后达到峰值 0.984 ppm, 7 天后只消失 42.8%。1—4cm 土层, 1h 后浓度为 0.131ppm, 14 天后才达到最高值 0.224ppm。一个月以后只消失了 23%。收获时 (129 天) 也只消失 71% 左右。半衰期约为 75 天。说明禾草特在这种类型土壤中被吸附得比较牢固, 迁移相当缓慢。据 Soderquist, C. J. 等^[1]报道, 禾草特在稻田 (粘土, 有机质含量 10%) 使用后半年, 0—5cm 土层中仍检出 0.1ppm, 且持续数月不下降。这与我们的研究十分一致。因此, 稻田土质和有机质含量可能是影响禾草特消失速度的十分重要的因素。

(二) 禾草特在稻米、稻壳、稻草及土壤中的残留量。

测定结果见表 4。禾草特在本田施药一次, 不论按一般用药量, 或是较高剂量用药, 在收获的稻米、稻壳及稻草中残留量都很微

小。两年试验结果一致 糙米中未超过 0.003 mg/kg, 稻壳及稻草中未超过 0.02mg/kg。均远远低于美国规定的最大残留允许量 0.1 mg/kg。

从表 4 可看出, 禾草特在水田施用一次后, 至收获时, 经过了 4 个多月, 土壤中仍存在有明显的残留。1984 年, 工农联盟农场试验地 0—4cm 土层检出为 0.0168—0.020mg/kg。1985 年, 兴业里村试验地 0—20cm 土层检出为 0.050—0.117mg/kg。结合禾草特在土壤中的消失动态看, 在淹水状况下, 土壤中的嫌气微生物对它分解比较缓慢。随水渗透又受土壤性质影响较大。相对于其他一些农药来说, 禾草特在土壤中的滞留时间是比较长的。若长时期使用, 在土壤中是否会造成累积是值得进一步研究的问题。

致谢 本项工作得到王琴孙教授的许多帮助, 作者深表感谢。

参 考 文 献

[1] Soderquist, C. J. et al., *J. Agric. Food Chem.*, 25 (4), 940—945 (1977).