

亚胺唑在土壤生态系统中的检测方法及其持久性研究

蔡智华, 郭正元, 易 皓, 冯丽萍

(湖南农业大学农业环境保护研究所, 湖南 长沙 410128)

摘 要:采用模拟土壤生态系统的方法,研究了亚胺唑在土壤中的消解动态。应用气相色谱仪测定了亚胺唑在土壤中的残留量。结果表明,样品用丙酮提取,二氯甲烷萃取,过弗罗里硅土柱纯化,用气相色谱检测,此种样品前处理简单有效,方法检出限和灵敏度均能达到要求。亚胺唑在土壤中消解较快,2005 年试验半衰期为 12.5 d,土壤原始附着量为 $0.951 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,2006 年试验半衰期为 15.6 d,土壤原始附着量为 $1.014 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

关键词:亚胺唑;土壤生态系统;持久性;气相色谱仪

中图分类号:X592 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)01-0234-04

Detection Method and Persistence of Imibenconazole(imi) in Soil Ecosystem

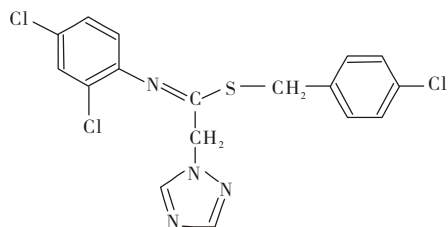
CAI Zhi-hua, GUO Zheng-yuan, YI Hao, HONG Li-ping

(Institute of Agri-Environmental Protection, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Abstract: A mimicing soil ecosystem was conducted to reveal degradation daynamics of imibenconazole(imi) in soil. The residues of imi was determined by gas chromatography (GC) procedure. The result showed this pretreating method, by which the sample was extracted with acetone and dichloromethane and eluted with Florisil column, was simple and effective. The GC's spiked level and sensitivity was meeted the demand. Imi disappeared rapidly from soil. The half-life in soil was 12.5 d with $0.951 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ of initial concentration in 2005, while the half-life in soil was 15.6 d with $1.014 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ of initial concentration in 2006.

Keywords: imibenconazole(imi); soil ecosystem; persistence; gas chromatography

亚胺唑(imibenconazole)是广谱新型三唑类杀菌剂,其分子式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{S}$,白色结晶固体,熔点 $89.5\sim 90^\circ\text{C}$,蒸气压 85 MPa (25°C),水中溶解度为 $1.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (20°C),丙酮中的溶解度为 $1.063 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ (25°C),在弱碱性条件下稳定,在酸性和强碱性条件下不稳定,对光稳定,其化学结构式为:



亚胺唑具有保护和治疗作用,是防治果树、蔬菜等作物的多种真菌性病害的药剂,尤其对葡萄黑痘病、柑橘疮痂病、梨黑星病具有显著的防治效果^[1]。由于亚胺唑的主要使用对象为果树,因此亚胺唑对果园土壤必定存在一定的污染危害。目前,国内外学者对亚胺唑的研究主要集中在药效研究方面^[2,3],在残留试验方面国外有学者运用高效液相色谱对包括亚胺唑在内的 27 种农药进行过检测^[4],国内有学者做过亚胺唑在梨和柑橘上的残留试验^[5,6],关于亚胺唑使用后在葡萄果园环境中的残留降解及检测方法,国内外尚未见报道。本文选择葡萄果园土壤,对亚胺唑在土壤生态系统中持久性及检测方法进行研究,为亚胺唑的合理使用和生态安全提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 亚胺唑在土壤生态系统中的消解动态

于 2005 年 6 月至 2006 年 6 月,选择湖南长沙湖

收稿日期:2007-08-29

基金项目:农业部药检所合作项目“亚胺唑的农药残留研究”

作者简介:蔡智华(1983—),女,湖南益阳人,硕士研究生,主要研究方向为环境污染物检测与治理。E-mail:czh7011@163.com

南农业大学试验基地(长沙市芙蓉区东郊东湖)为试验地点(历年未施过亚胺唑),试验地属亚热带湿润季风气候,夏季湿热,全年无霜期9~10个月,年降雨量1200~1700 mm。试验地土壤为粘质砂壤,肥力中等,河水灌溉,排灌系统完善。在所种植作物的生长期,以5%亚胺唑可湿性粉剂稀释400倍喷施,分别于施药后1 h、1、2、3、5、7、10、14、21、28、35、45 d采集土样分析。

1.2 检测方法

1.2.1 仪器设备

安捷伦6890气相色谱仪(ECD检测器HP-5毛细管柱),水浴恒温振荡器,电子天平,氮吹仪,玻璃层析柱,抽滤装置,玻璃分液漏斗等。

1.2.2 试剂

亚胺唑标准品(纯度99%由农业部药检所提供),二氯甲烷,丙酮,石油醚,无水硫酸钠,氯化钠,弗罗里硅土(在马福炉中以625℃烘4 h,按质量的10%加水脱活,混匀后,再在135℃下烘烤4 h)等,以上均为分析纯。

1.2.3 气相色谱条件

色谱柱:HP-5石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)。检测器:ECD,温度280℃。柱温:270℃。进样口温度:300℃。载气(高纯N₂)流速:3.5 mL·min⁻¹。尾吹:55 mL·min⁻¹。

1.2.4 标准曲线绘制

准确称取亚胺唑标准品,用石油醚配制成0.015、0.059、0.123、0.493、1.028 mg·L⁻¹的亚胺唑标准系列溶液,在1.2.3的条件下进行测定。以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线。

1.2.5 样品前处理^[5-8]

样品制备:采用蛇形布点法取10个点的土样,每点均取10 cm的表层土壤。去掉土壤样品中的小石子,树枝草根等杂物,过20目筛,用四分法缩取500 g左右样品封存,于-20℃的冰箱中保存。

样品提取:准确称取上述土壤备用样品20 g于250 mL具塞三角瓶中,加入80 mL丙酮,振荡提取1 h;静置,取上清液40 mL于事先加入30 mL 5%的氯化钠水溶液的分液漏斗中,再加入40 mL二氯甲烷萃取,收集下层有机相后,水相再用二氯甲烷(30、20 mL)萃取2次,合并有机相萃取液,用氮吹仪浓缩近干。

样品净化:取长25 cm,内径1 cm玻璃层析柱,加入少量玻璃棉于底部,自下而上装入2~3 cm厚的无

水硫酸钠、3 g弗罗里硅土,再加上2~3 cm厚的无水硫酸钠。用10 mL的石油醚:丙酮=4:6的淋洗液预淋洗,弃掉淋洗液,将待净化的样品用淋洗液(同前)转移到柱中,淋洗,遵循少量多次原则,收集淋洗液60 mL于烧杯中,在室温下用氮吹仪浓缩近干,用石油醚定容到5 mL的具塞量筒中,待气相色谱仪测定。

1.3 准确度和精密度

准确称取空白土壤样品20 g于250 mL具塞三角瓶中共24份,分4组每组6个平行样,再按组分别加入1 mL 1.028 mg·L⁻¹的亚胺唑标准溶液,2 mL 5.14 mg·L⁻¹的亚胺唑标准溶液、2.5 mL 5.14 mg·L⁻¹的亚胺唑标准溶液与空白土壤中,使4组的添加浓度分别为0、0.05、0.5、1.5 mg·L⁻¹。用1.2.5种样品提取方法进行处理。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件选择

根据亚胺唑的分子结构特性,选择弱极性的HP-5的毛细管柱进行分离,ECD测定获得较好的分离效果和灵敏度。在240~300℃不同柱温条件下重复进样,柱温为270℃时取得较好的分离效果。在柱温选定的基础上,于1~7 mL·min⁻¹之间改变流动相流速分析,结果表明,在载气流速为3.5 mL·min⁻¹时亚胺唑响应值最高。

2.2 线性范围和检测限

在1.2.4的条件下进行线性范围测定。以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线,见图1。

由图可知,在0.015~1.028 mg·L⁻¹时,其峰面积(A)与质量浓度(C, mg·L⁻¹)呈良好的线性关系,线性回归方程为:Y=777 978X-17 617,相关系数为R²=0.999 1。

仪器对亚胺唑的最小检出量为3.3×10⁻¹⁰ g(以三

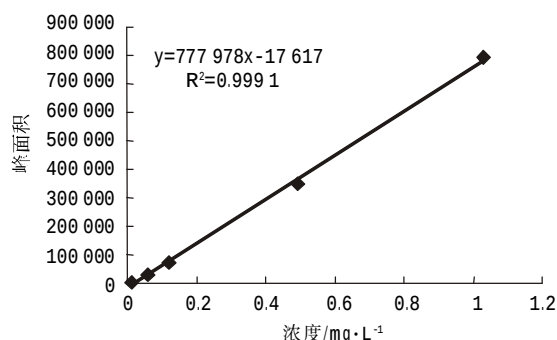


图1 亚胺唑标准曲线

Figure 1 The standard curve of imibenconazole

倍信噪比计)。亚胺唑在土壤中的最小检出浓度为 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 能够满足残留分析的要求。

2.3 前处理条件的选择

2.3.1 样品提取条件的选择

亚胺唑在丙酮中的溶解度最好, 故选用丙酮作为提取剂。用二氯甲烷萃取时, 采用饱和氯化钠溶液、10%氯化钠溶液和 5%氯化钠溶液作为土壤样品提取液进行液-液萃取的破乳剂。研究结果表明, 使用饱和氯化钠溶液时, 出现水相与有机相倒置的情况; 使用 10%氯化钠溶液时, 出现水相与有机相分层不明显的情况; 使用 5%氯化钠溶液时, 有效的去除了样品中的色素和杂质, 并能防止乳化层的出现, 因此选择 5%氯化钠溶液作为破乳剂。

2.3.2 样品净化条件的选择

采用层析柱的方法进行净化。选取较常见的中性氧化铝、弗罗里硅土及活性炭和弗罗里硅土混合体分别装柱净化, 并采用石油醚:丙酮(体积比为 4:6)二元混合淋洗液进行淋洗, 研究结果表明, 弗罗里硅土柱可使色素和其他杂质被较好地吸附在层析柱上, 使用淋洗液 30 mL, 可将 95%以上的亚胺唑洗脱下来。

2.4 准确度和精密度

在空白土壤样品中添加亚胺唑标准溶液(设 3 个添加水平, 分别为 0.05 、 0.5 、 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 按 1.2.5 节方法处理后进行测定。该方法的准确度、精密度均符合残留分析要求, 添加回收试验的回收率及变异系数见表 1。

由表 1 可看出, 亚胺唑在土壤中添加浓度为 0.05 、 0.5 、 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时的平均回收率分别为 88.07%、87.16%、92.16%, 变异系数分别为 6.94%、4.61%、5.99%。

2.5 消解动态试验

按前述消解动态试验设计在所种植作物的生长期使用亚胺唑农药, 施药后间隔不同时间采集土壤样品进行残留测定, 测定结果列入表 2 和表 3。

表 2、表 3 可以看出, 田间施药后随着时间延长, 亚胺唑在土壤中的残留量大体呈逐渐下降趋势, 两年试验结果表明, 消解趋势较为一致, 施药后间隔的时

表 2 亚胺唑在土壤中的消解动态(2005)

Table 2 Degradation dynamics of imi in soil(2005)

施药后天数/d	imi 含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	消解率/%
1/24	0.951	0
1	0.934	2.11
2	0.821	13.68
3	0.758	20.00
5	0.557	42.11
7	0.529	44.21
10	0.461	51.58
14	0.341	64.21
21	0.254	73.68
28	0.121	87.37
35	0.109	88.42
45	0.100	89.47

表 3 亚胺唑在土壤中的消解动态(2006)

Table 3 Degradation dynamics of imi in soil(2006)

施药后天数/d	imi 含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	消解率/%
1/24	1.014	0
1	0.698	31.78
2	0.573	43.18
3	0.494	51.27
5	0.430	57.61
7	0.381	62.42
10	0.304	70.02
14	0.250	75.32
21	0.145	85.68
28	0.126	87.57
35	0.115	88.63
45	0.083	91.78

间与土壤中的残留量呈负指数函数关系, 残留动态曲线方程如下:

$$C_t = C_0 e^{-kt}$$

式中: C_0 为施药后的原始沉积量; C_t 为施药后间隔 t 时的农药浓度; k 为消解速率常数; t 为施药后的天数。

亚胺唑在土壤中残留消解动态试验结果表明, 2005 年亚胺唑在土壤中的原始附着量为 $0.951 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 指数回归方程为 $C_t = 0.834e^{-0.0555x}$, 其半衰期为 12.5 d, R^2 为 0.950 4, 45 d 后消解率达 89.47%。2006

表 1 亚胺唑在土壤中的回收率和变异系数

Table 1 Variation coefficient and recovery ratio of imibenconazole in soil

添加浓度/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	回收率/%						平均回收率/%	变异系数/%
0.05	95.16	82.98	80.71	85.34	94.95	89.33	88.07	6.94
0.5	92.81	89.16	82.34	89.52	83.44	85.71	87.16	4.61
1.5	100.01	94.68	97.43	89.30	87.72	86.54	92.61	5.99

年亚胺唑在土壤中的原始附着量为 $1.014 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 指数回归方程为 $C_t = 0.636 7e^{-0.044 4x}$, 其半衰期为 15.6 d, R^2 为 0.905 4, 45 d 后消解率达 91.78%。

2005 年和 2006 年的亚胺唑在土壤中的消解曲线见图 2, 两年试验消解率比较情况见图 3。

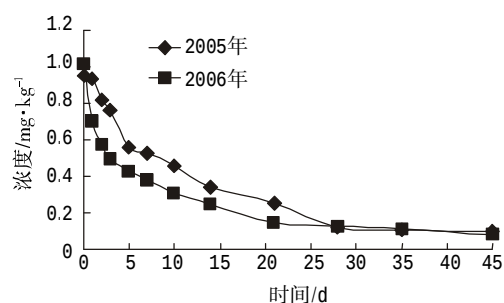


图2 亚胺唑在土壤中消解曲线

Figure 2 Degradation curves of imibenconazole on soil

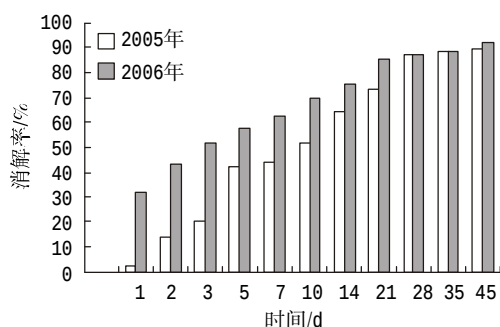


图3 亚胺唑在土壤中的消解率

Figure 3 Degradation rates of imibenconazole on soil

由图可知, 2005 年和 2006 年田间试验中亚胺唑的原始附着量有所差异, 2005 年的原始附着量比 2006 年的原始附着量略低, 这可能主要跟施药时的天气、方式以及人等因素有关。前期相比 2005 年消解率相对 2006 年的消解率低, 这可能主要因为 2005 年施药期间当地天气阴天为主, 气温较低; 2006 年施药期间主要以晴热天气为主, 最高气温达到 35°C , 说明亚胺唑在自然环境下消解受温度、湿度、光照影响较大, 所以田间施药后, 有利的环境条件能降低亚胺唑在土壤中的持久性。

3 结论

本文中所用的样品前处理方法简单有效, 样品用丙酮提取, 二氯甲烷萃取, 过弗罗里硅土柱纯化, 用气相色谱检测, 检出限和灵敏度均能达到要求。亚胺唑添加浓度在 0.05 、 0.5 、 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 3 个浓度档中的平均回收率分别为 88.07%、87.16%、92.16%, 变异系数

分别为 6.94%、4.61%、5.99%。由此可见本文所采用的分析方法的精密度和准确度均可满足亚胺唑残留量分析的要求。

在土壤中使用亚胺唑 5% 可湿性粉剂, 以 400 倍液喷雾, 2005 年试验中土壤的原始沉积量为 $0.951 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其半衰期为 12.5 d; 2006 年试验中土壤的原始沉积量为 $1.014 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其半衰期为 15.6 d, 由此可见, 亚胺唑在土壤中消解速度较快, 在土壤中的持久性较短。

参考文献:

- [1] 毕强, 余鲸年. imibenconazole——一种新的杀菌剂[J]. 农药译丛, 1996, 18(4): 63-64.
BI Qiang, YU Jing-nian. Imibenconazole - a new type of antiseptic[J]. Translated Collection of Pesticide, 1996, 18(4): 63-64.
- [2] 孔卫国, 赵彦杰. 霉能灵防治葡萄黑痘病田间药效试验[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 1999, 4: 41-42.
KONG Wei-guo, ZHAO Yan-jie. Field experiment on imibenconazole to control grape's Elsinoe Ampelina[J]. Sino-overseas Grapevine & Wine, 1999, (4): 41-42.
- [3] 周增强, 孟秀灵. 5% 霉能灵 WP 防治葡萄白腐病田间药效试验[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2002, 2: 50-51.
ZHOU Zeng-qiang, MENG Xiu-ling. Field experiment of fungicide "Manage 5% WP" for the prevention and control of grape White Rot[J]. Sino-overseas Grapevine & Wine, 2002, 2: 50-51.
- [4] Akiko Kaihara, Kimihiko Yoshii, Yukari Tsumura, et al. Multiresidue analysis of pesticides in fresh fruits and vegetables by supercritical fluid Extraction and HPLC[J]. Journal of Health Science, 2000, 46(5): 336-342.
- [5] 黄士忠, 王继军, 黄永春, 等. 酰唑唑及其代谢物在柑橘和土壤中的残留动态研究[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(1): 181-185.
HUANG Shi-zhong, WANG Ji-jun, HUANG Yong-chun, et al. Residue dynamics of imibenconazole and its main metabolite in orange and soil [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2004, 23(1): 181-185.
- [6] 李薇, 赵文芳, 冷欣夫. 梨果及土壤中亚胺唑及其代谢物的气相色谱分析[J]. 色谱, 1998, 16(6): 508-509.
LI Wei, ZHAO Wen-fang, LENG Xin-fu. Determination of imibenconazole and its metabolite in pears and soil by gas chromatography [J]. Chinese Journal of Chromatography, 1998, 16(6): 508-509.
- [7] 熊芳, 戴华, 黄志强. 气相色谱法测定葡萄中烯唑醇农药的残留量[J]. 色谱, 2002, 20(4): 383-384.
XIONG Fang, DAI Hua, WANG Zhi-qiang. Determination of diniconazole residue in grape by gas chromatography[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2002, 20(4): 383-384.
- [8] 杨仁斌, 郭正元, 刘毅华, 等. 速霸螨水乳剂在柑橘及土壤中的残留动态研究[J]. 农药学报, 2004, 6(1): 58-62.
YANG Ren-bin, GUO Zheng-yuan, LIU Yi-hua, et al. Residue dynamics of superman EW in citrus and soil [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2004, 6(1): 58-62.