

赛丹在棉花和土壤中的残留动态研究

郭 明¹, 闫志顺¹, 张 沁², 王瑞清¹

(1. 塔里木农垦大学基础部,新疆 阿拉尔 843300; 2. 新疆分析测试中心,新疆 乌鲁木齐 830011)

摘 要: 用气相色谱法测定了赛丹在棉花叶片、棉籽和土壤中的消解动态及最终残留量,结果表明,在本地区特有的气候环境条件下,赛丹在棉叶和棉田土壤中消解速度较快,其半衰期分别为 6.3 d 和 15.0 d。最终残留量的测定结果说明,赛丹在棉籽中无残留。

关键词: 消解动态; 最终残留; 赛丹

中图分类号: X592 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 – 0267(2001)04 – 0243 – 03

Dissipation and Dynamic of Endosulfan in Cotton and Soil

GUO Ming¹, YAN Zhi-Shun¹, ZHANG Qin², WANG Rui-qing¹

(1. Department of Basic Course, Tarim University of Agricultural Reclamation, Alar Xinjiang 843300 China;

2. The Analysis and Testing Centre of Xinjiang, Urumqi 830011 China)

Abstract: Dissipation and dynamic of endosulfan in soil, cotton leaves and seed were determined by gas chromatography in the present investigation. It has been showed that, under peculiar environment and climate in the area, endosulfan in cotton leaves and soil were dissipated rapidly. The half – lives of degradation of the insecticide were found to be 6.3 days and 15.0 days, respectively, after application of the insecticide. It was also demonstrated that final residues of the insecticide endosulfan in cotton seed was not detectable.

Keywords: dissipation; residue; endosulfan

随着农药(如除草剂,杀虫剂,杀菌剂等)的迅速发展和广泛应用,有效地降低了病、虫、草害的危害程度,使得农业生产达到了增产增收的目的,但这些农药的迅速发展和广泛应用,可能造成环境中农药残留积存,影响并进而污染破坏正常的生态环境。本地区为干旱 – 荒漠 – 绿洲型气候环境,对此研究较少,所以研究本地区的农药对生态环境的影响很有必要,其中棉花为本地区最大面积的主栽作物,残留动态研究具有重要意义。

赛丹(Endosulfan),是一种非内吸性,具有触杀和胃毒的新型有机氯类广谱性杀虫剂,可防治大田作物、果树和蔬菜等害虫。药效试验表明,在本地区以商品推荐用药量 35% 乳油 1 800—2 700 mL · hm⁻² 喷施有良好的防治效果,但其残留动态在本地区未有研究。为了对其在棉田施用后的环境安全性进行量化评估及制定安全使用标准,我们对其进行了残留动态研

究。

1 材料与方法

1.1 材料

供试农药:赛丹(6,7,8,9,10,10 – 六氯 – 1,5,5a,6,9,9a – 六氢 – 6,9 – 甲撑 – 2,4,3 – 苯并二氧硫庚 – 3 – 氧化物),35% 乳油,德国艾格福公司生产。

供试作物:新海 – 14。

1.2 田间试验设计

试验安排在塔里木农垦大学农业试验站进行,随机区组设计,每小区面积 30 m²(2 膜 8 行),每公顷保苗 18 万株,每处理重复 3 组,头水前揭膜后施药,田管随大田,生育期间除供试农药外,不喷其它任何药剂。

1.2.1 消解动态实验

初花期按 1 800 mL · hm⁻²,兑水 750 L 均匀喷雾,施药一次,以喷清水为对照(CK),施药前对棉叶挂牌标记(棉株倒四叶),施药后 1 h 和 1、3、7、14、21、28 d 分别采集标记的叶及其上、下叶,每小区每次取叶 50 张,并取 0—20 cm 土样缩分后一并置于 – 20 ℃ 冰

收稿日期: 2000 – 09 – 04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29767001),同时得到了新疆生产建设兵团科委科研基金的资助

作者简介: 郭 明(1967—),男,塔里木农垦大学基础部副教授,硕士,主要从事农业生态环境中有机毒物毒性的基础研究。

箱中保存。

1.2.2 棉籽中的消解动态

按 1 800 mL · hm⁻², 兑水 750 L 分别在取样前 20 d、40 d、60 d 对不同小区均匀喷雾, 设置空白对照(喷清水), 取棉籽样测定残留量。

1.2.3 最终残留实验

分别按 1 800 mL · hm⁻²、加大剂量 2 700 mL · hm⁻² 和空白(CK)兑水 750 L · hm⁻² 喷雾, 施药次数分别为 3、4、5 次 3 个水平, 施药间隔为 3 次 24 d、4 次 16 d、5 次 12 d, 共计 6 个处理组合, 喷药起、止时间一致。末次施药后 7、14、21 d 分别采集棉籽和土样, 棉籽经脱绒后, 土样经缩分清杂后置于 - 20℃ 冰箱中保存。

1.3 测定方法

1.3.1 提取及净化

称 10 g 过 40 目筛的土样, 用 40 mL 苯/丙酮(95: 5, V/V) 浸提过夜, 过滤, 用 50 mL 提取液多次洗涤滤渣, 合并滤液, 并在 50℃ 水浴中真空旋转蒸发浓缩至 5 mL, 采用柱层析净化, 层析柱为 15 cm × 1.5 cm 玻璃柱, 上下两端加 2 cm 厚无水硫酸钠, 中间加弗罗里硅土, 用 30 mL 苯预淋, 加入浓缩样 3 mL 继续用苯淋洗, 收集淋出液并浓缩, 定容至 10 mL 后待测。棉籽样品及棉叶样品的提取及净化步骤同土壤样品。

1.3.2 气相色谱测定

使用美国瓦里安公司 VISTA 6000 气相色谱仪检测。色谱条件为: 电子捕获检测器(ECD), 色谱柱 2m × 1/8, 3% OV-17, Chrom WHP, 80—100 目, 柱温 215℃, 进样温度 235℃, 检测器温度 300℃。

赛丹的样品前处理及色谱检测参见文献[1—3]。

1.4 添加回收率试验

在被测试样中, 加入 1 mL 9.6 μg · mL⁻¹ 赛丹标样(纯度 99.0%), 前处理同样品的提取及净化步骤。

2 结果与分析

2.1 添加加收率

土壤样品的添加回收率为 82.8%, 棉叶样品的添加回收率为 82.4%, 棉籽样品的添加回收率为 81.0%。

2.2 赛丹在棉叶和土壤中的消解动态

赛丹在棉叶和土壤中残留量的测定数据见表 1。

消解动态曲线符合方程 $C_t = C_0 e^{-kt}$, C_0 为施药后的原始沉积量, k 为消解速率常数, t 为施药后的天数, C_t 为施药后间隔 t 时农药浓度。以施药后 1 h 在棉

表 1 赛丹在棉叶和土壤中的残留量消解动态

Table 1 Dynamics of endosulfan in cotton leaves and the tested soil

施药后 天数/d	棉叶		土壤	
	残留量 /mg · kg ⁻¹	消失率 /%	残留量 /μg · kg ⁻¹	消失率 /%
1/24	47.360	0.00	126.5	0.00
1	28.505	39.81	85.4	32.49
3	9.635	79.66	44.8	64.59
7	6.770	85.71	41.7	67.04
14	2.560	94.59	32.25	74.51
21	2.18	95.40	28.15	77.75
28	1.705	96.40	26.05	79.41

叶和土壤中的赛丹含量为初始取样点, 随着时间延长, 赛丹在棉叶和土壤中的残留量逐渐下降, 其表现为前期消解速率较快, 后期缓慢, 整个消解过程呈负指数函数变化。通过测试, 赛丹在棉叶中的半衰期为 6.3 d, 在土壤中的半衰期为 15.0 d, 降解曲线如图 1、图 2 所示。将表 1 结果进行统计分析, 得到赛丹在棉叶及土壤中的残留消解动态方程:

棉叶:

$$C_t = 22.2767e^{-0.1092t}$$

$$r = -0.90723, \text{ 半衰期} = 6.3 \text{ d}.$$

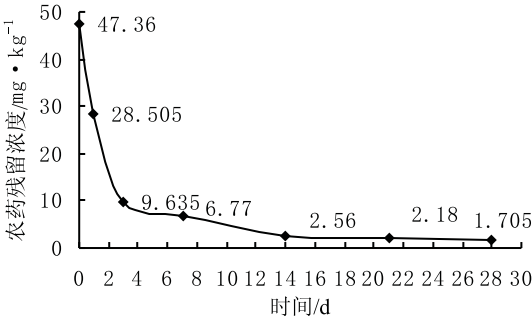


图 1 赛丹在棉叶中降解曲线

Figure 1 Degradation curve of endofulfan on cotton leaves

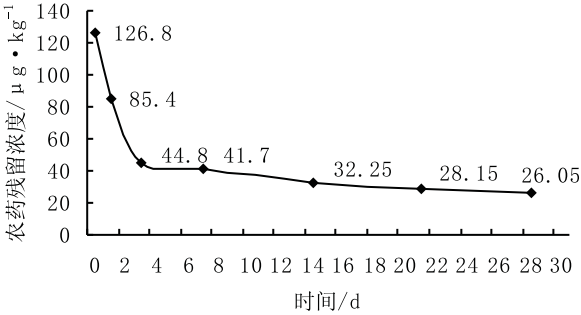


图 2 赛丹在棉田土壤中降解曲线

Figure 2 Degradation curve of endofulfan in the tested soil

土壤:

$$C_t = 76.0568e^{-0.04631t}$$
$$r = -0.84248, \text{ 半衰期} = 15.0 \text{ d}。$$

2.3 赛丹在棉籽中的最终残留量

表 2 赛丹在棉籽中的最终残留量

Table 2 Final residues of endosulfan in cotton seeds

施药浓度	取样距喷药间隔/d	棉籽中的残留量/mg · kg ⁻¹
1 800 mL · hm ⁻²	20	未检出(<0.001)
1 800 mL · hm ⁻²	40	未检出(<0.001)
1 800 mL · hm ⁻²	60	未检出(<0.001)
CK		未检出(<0.001)

赛丹在棉籽中的最终残留测定结果见表 2。

从表 2 可以看出,施药间隔为 20 d、40 d、60 d 均未在棉籽中检出赛丹残留量。说明棉籽中残留量极微,这可能是由于赛丹为非内吸性农药,在棉株体内运输能力弱的缘故。

2.4 施药因素对土壤最终残留量的影响

赛丹以 1 800 mL · hm⁻² 和 2 700 mL · hm⁻² 喷施 3、4、5 次,末次施药距棉花采收时间间隔分别为 7、14、21 d,检测土壤中的最终残留量,结果表明(表 3),土壤中的最终残留量与施药次数和施药量成正相关,施 5 次的土壤最终残留量高于施 4 次的 1.0—2.1 倍,施 4 次的高于施 3 次的 1.0—2.7 倍,施 5 次的高于施 3 次的 1.3—2.8 倍,每公顷喷药量为 2 700 mL 的高于每公顷喷 1 800 mL 的 1.0—2.3 倍,即说明赛丹在土壤中有一定蓄积性,同时也表明随着末次施药距棉花采收间隔期的延长,土壤中最终残留量也随之下降,即赛丹在土壤中的残留量与喷药间隔期成负相关。

3 结论

3.1 赛丹以 1 800 mL · hm⁻² 的剂量在棉花上使用,其 1/24 d 在棉叶中的沉积量为 47.360 mg · kg⁻¹,在土壤中为 126.5 μg · kg⁻¹,在棉叶和土壤中溶解速度较快,其半衰期分别为 6.3 d 和 15.0 d。

3.2 在棉花上使用赛丹,按 1 800 mL · hm⁻² 和 2 700 mL · hm⁻² 的剂量使用 3、4、5 次,末次施药距采收间隔 7 d 时,在土壤中最终残留量最低为 144.0 μg · kg⁻¹,最高为 206.0 μg · kg⁻¹;间隔 14 d 时,在土壤中最终残留量最低为 37.5 μg · kg⁻¹,最高为 79.35 μg · kg⁻¹;间隔 21 d 时,在土壤中最终残留量最低为 12.7 μg · kg⁻¹,最高为 40.85 μg · kg⁻¹。

表 3 施药因素与土壤最终残留量的关系

Table 3 Relationship between application factors and final residues of endosulfan in the soil

施药浓度 /mL · hm ⁻²	施药 次数 /次	施药间 隔天数 /d	采样距末 次天数 /d	土壤中 残留量 /μg · kg ⁻¹	消失率 /%
1 800 mL (630 g a. i · hm ⁻²)	3	24	7	144.0	0.00
			14	37.5	73.96
			21	12.7	91.18
	4	16	7	152.0	0.00
			14	37.5	75.33
			21	17.7	88.36
	5	12	7	185.5	0.00
			14	76.3	58.87
			21	17.85	90.38
	2 700 mL (945 g a. i · hm ⁻²)	24	7	148.0	0.00
			14	55.25	62.67
			21	15.1	89.80
		16	7	165.0	0.00
			14	75.0	54.55
			21	40.3	75.58
	5	12	7	206.0	0.00
			14	79.35	61.48
			21	40.85	80.17

3.3 35% 赛丹乳油使用剂量为 1800 mL · hm⁻² 时,采样距喷药间隔分别为 20 d、40 d、60 d,在棉籽中均未检出残留量,说明使用剂量为 1800 mL · hm⁻² 时,安全间隔期为 20 d 时不会对棉籽造成污染,该剂量在生产上是可行的,也可以保证安全。

3.4 尽管随着施药剂量的加大,施药次数的增加和施药间隔期的缩短,土壤中的残留量有增加的趋势,但距末次施药天数越长,残留量降低的越多,距末次施药天数为 21 d 时,6 个处理组合在土壤中的农药消失率均大于 75%,故赛丹 35% 乳油按剂量 1 800—2 700 mL · hm⁻² 施用,在安全间隔期内对环境较为安全,是一种安全有效的广谱杀虫剂。

农药对本地区生态环境影响的研究起步较晚,由于条件、试验手段等有限,农药在环境中的结合形态及作用机理等深层次问题有待于进一步探讨。

参考文献:

[1] 农业部农药检定所. 农药残留量实用检测方法手册[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1995.

[2] 辛成明. 硫丹的气相色谱分析[J]. 农药, 1995, 34(9): 23 - 24.

[3] 王金信, 刘 峰, 慕 卫, 等. 硫丹的气相色谱与高效液相色谱分析方法[J]. 农药, 1996, 35(8): 25 - 27.