

董见南,李雪茹,刘峰,等.小麦中二甲四氯异辛酯残留分析及其代谢物转化研究[J].黑龙江农业科学,2020(12):99-100.

小麦中二甲四氯异辛酯残留分析及其代谢物转化研究

董见南,李雪茹,刘峰,陈国峰,张晓波,廖辉

(黑龙江省农业科学院农产品质量安全研究所,黑龙江哈尔滨 150086)

摘要:为提高农药残留检测灵敏度和准确度,本文建立了二甲四氯异辛酯在小麦籽粒、植株及秸秆中的固相萃取-气相色谱残留分析方法。样品经乙腈和水混合振荡提取,盐析后取有机相经氨基固相萃取柱净化,GC- μ ECD测定。研究小麦中二甲四氯异辛酯的残留及其代谢物的转化情况,以及农药75%二甲四氯异辛酯乳油在小麦上施用以后的安全情况。结果表明:二甲四氯异辛酯在麦粒、植株和秸秆中的平均回收率为82.5%~99.3%,相对标准偏差(RSD)在2.8%~12.9%,在麦粒中的最小检测浓度为0.05 mg·kg⁻¹。田间试验中施药1 d后二甲四氯异辛酯在植株内的消解率在60%以上,且可检测到代谢物二甲四氯;二甲四氯的消解符合一级动力学方程,半衰期为9.6~10.2 d。小麦籽粒中二甲四氯异辛酯的残留量均小于0.05 mg·kg⁻¹,二甲四氯的残留量均小于0.02 mg·kg⁻¹,低于我国国家标准(GB 2763-2019)。二甲四氯异辛酯在植株体内可快速代谢为二甲四氯;参照我国制定的小麦中二甲四氯异辛酯及二甲四氯的MRL值,75%二甲四氯异辛酯乳油在小麦上按照推荐方法施用是安全的。

关键词:二甲四氯异辛酯;小麦;残留;代谢物转化

二甲四氯异辛酯(MCPA-isooctyl)是苯氧乙酸类除草剂二甲四氯(MCPA)的酯化产物(结构式见图1),可作单剂亦常在混配除草剂中使用^[1-2]。二甲四氯异辛酯的主要防治对象为田间阔叶杂草^[3]且对小麦有增产作用^[4],在我国玉米、小麦和水稻等作物上登记使用。除草剂的残留问题一直被消费者及农业工作者广泛关注,其不仅关系到农产品的质量,对农田水土等环境要素及后茬作物也有潜在影响。目前有研究报道使用气相色谱-质谱法测定二甲四氯异辛酯在玉米^[5]及小麦^[6]中的残留量,使用气相色谱-串联质谱法测定其在灌溉水^[7]中的残留量。本文通过田间试验和实验室检测分析建立了使用气相色谱- μ ECD检测器分析小麦籽粒、植株及秸秆中二甲四氯异辛酯残留量的方法。同时使用高效液相色谱-串联质谱仪对田间样品中二甲四氯的残留量进行分析,研究了小麦二甲四氯异辛酯及代谢物二甲四氯的转化情况,为促进农药安全使用及提高农药残留检测灵敏度和准确度提供借鉴。

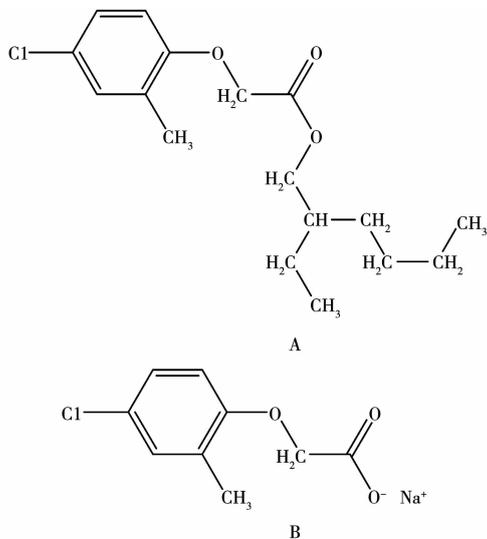


图1 二甲四氯异辛酯(A)及二甲四氯(B)的结构式
Fig. 1 Structural formula of MCPA-isooctyl (A) and MCPA (B)

1 材料与方 法

1.1 材 料

供试小麦品种为扬麦10号(江苏试验地)和郑麦366(河南试验地)。供试农药为75%二甲四氯异辛酯乳油。二甲四氯异辛酯标准品(98.3%)由沈阳化工研究院有限公司提供;二甲四氯标准品(99.5%)由Dr. Ehrenstorfer公司提供。氨基固相萃取柱由天津博纳艾杰尔科技公司提供。

收稿日期:2020-08-13

基金项目:农业农村部农药登记残留试验项目(CL199-2017-06)。

第一作者:董见南(1987-),女,博士,助理研究员,从事农药残留研究。E-mail: jiannan_dong@163.com。

通信作者:陈国峰(1983-),男,博士,副研究员,从事农药残留研究。E-mail: 15114549296@163.com。

1.2 方法

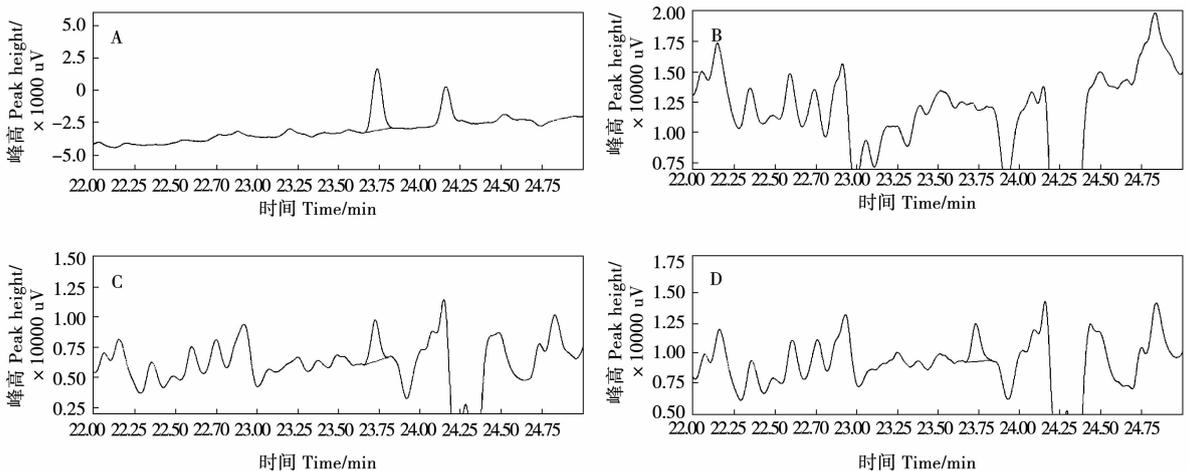
供试药剂 75%二甲四氯异辛酯乳油推荐剂量为有效成分用量 $675\sim 900\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$ (制剂 $900\sim 1\ 200\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$), 施药时期: 小麦 4 叶期后拔节期前。参照农业部《农药残留试验准则》(NY/T 788-2004)^[8], 2017 年在江苏省南京市和河南省新乡市进行了消解动态和最终残留试验。

1.2.1 植株消解动态试验 在供试的小麦田中设置植株消解动态小区 50 m^2 , 在小麦 4 叶期至拔节期内喷雾施药 1 次, 施药剂量为推荐剂量的 1.5 倍, 即有效成分用量 $1\ 350\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$ (制剂 $1\ 800\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$), 施药后 2 h、1 d、3 d、5 d、7 d、10 d、14 d 在小区内随机采集植株样本 1 kg, 切碎混匀后四分法缩分至正副样各 200 g。所有样品用自封袋独立包装, 贴好标签, $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存。

1.2.2 小麦最终残留试验 设两个施药剂量, 分别为低剂量(推荐剂量), 即有效成分用量 $900\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$ (制剂 $1\ 200\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$) 和高剂量(推荐剂量的 1.5 倍)有效成分用量 $1\ 350\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$ (制剂 $1\ 800\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$), 小区面积 30 m^2 , 每处理设置 3 重复, 另设清水空白对照, 小区间设保护行; 在小麦 4 叶期至拔节期内喷雾施药 1 次, 小麦成熟期采集小麦籽粒和秸秆样品。每小区随机采集籽粒样品 2 kg, 秸秆样品 1 kg, 混匀四分法缩分至正副样各 200 g。另在对照小区采集空白样品。所有样品用自封袋独立包装, 贴好标签, $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存。

1.2.3 分析样品的制备 将在田间切碎的小麦植株及秸秆样品用粉碎机粉碎。小麦籽粒样品脱壳后, 再用粉碎机粉碎。

1.2.4 二甲四氯异辛酯检测 称取小麦籽粒样品 10 g (植株样品 5.0 g, 秸秆样品 1.0 g), 于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 水和 20 mL 乙腈, 振荡提取 30 min, 加入 5 g NaCl, 涡旋 5 min, $3\ 500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 5 min。将全部上层乙腈相转移至鸡心瓶中, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴旋蒸浓缩, 用 2 mL 乙腈: 二氯甲烷(5:95, v:v) 定容, 待净化。氨基固相萃取柱用 5 mL 乙腈: 二氯甲烷(5:95, v:v) 活化后, 将上述定溶液转入上样并开始接受流出液, 用 4 mL 乙腈: 二氯甲烷(5:95, v:v) 分两次洗涤鸡心瓶, 合并洗涤液并上样, 再用 6 mL 乙腈: 二氯甲烷(5:95, v:v) 洗脱固相萃取柱, 合并收集所有流出液, $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴旋蒸浓缩, 1 mL 正己烷定容, 植株样品用 25 mg GCB 分散固相萃取净化后测定, 其他样品直接用气相色谱(Agilent 7890 配 μECD 检测器)测定。进样口温度 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$; 色谱柱 DB-5 MS ($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}, 0.25\text{ }\mu\text{m}$); 柱温: $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min, 以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$, 以 $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 3 min; 进样量: $1\text{ }\mu\text{L}$ 。二甲四氯异辛酯在此条件下的保留时间约为 23.7 min。标准溶液及籽粒样品典型色谱图见图 2。



A: 二甲四氯异辛酯标准溶液 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; B: 空白籽粒样品; C: 籽粒基质匹配标准溶液 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; D: 籽粒 $0.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 添加回收样品
A: MCPA-isooctyl standard solution $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; B: Blank wheat grain; C: Grain matrix standard solution $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; D: Recovery in grain $0.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

图 2 二甲四氯异辛酯色谱图

Fig. 2 Chromatograms of MCPA-isooctyl

1.2.5 二甲四氯检测 称取小麦籽粒样品 10 g(植株样品 5.0 g, 秸秆样品 2.0 g), 于 50 mL 离心管中, 加入 30 mL $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 水溶液, 振荡提取 30 min, $3\,500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 5 min。取 15 mL 上清液转移至另一离心管中用磷酸调 $\text{pH} < 3$, 加入 7 g NaCl 和 20 mL 乙酸乙酯, 液液分配, $3\,500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 8 min, 取全部上层乙酸乙酯相, $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴浓缩, 1 mL 甲醇定容, 用液相色谱质谱联用仪(WATERS TQS)测定。色谱柱: Acquity UPLC BEH C18 (50 mm \times 2.1 mm, $1.7 \mu\text{m}$); 离子源: 电喷雾离子源(-); 毛细管电压: 3.5 kV; 锥孔电压: 19 V; 离子源温度: $150 \text{ }^\circ\text{C}$; 脱溶剂温度: $350 \text{ }^\circ\text{C}$; 脱溶剂气流量: $650 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$; 锥孔气流量: $50 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$; 检测方式: 多重反应监测(MRM); 定性离子对($\text{m} \cdot \text{z}^{-1}$): $199 \rightarrow 140.9$, $199 \rightarrow 154.9$, 其中 $199 \rightarrow 140.9$ 为定量离子对。二甲四氯在此条件下的保留时间约为 1.9 min。

1.2.6 标准曲线的绘制 称取二甲四氯异辛酯标准品 0.010 2 g(精确至 0.000 1 g)用丙酮配制成为 $1\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的储备液, 再稀释成系列标准工作浓度 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 和 $10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。称取二甲四氯标准品 0.010 1 g(精确至 0.000 1 g)用甲醇配制成为 $1\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的储备液, 再稀释成系列标准工作浓度 0.01, 0.05, 0.10, 0.20, 0.50 和 $1.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在上述各自色谱条件下测定, 以标准工作溶液浓度为横坐标(x), 峰面积为纵坐标(y)绘制标准曲线。

1.2.7 添加回收率和精密度 分别向空白小麦籽粒、植株和秸秆中添加二甲四氯异辛酯和二甲四氯标准溶液, 各基质中的添加浓度详见表 1, 每个浓度重复 5 次, 按照 1.2.4 和 1.2.5 中的方法分别测定并计算回收率和精密度。

1.2.8 数据分析 运用 Excel 2010 对数据进行处理和作图。

2 结果与分析

2.1 检测方法评价

外标法定量分析结果表明, 二甲四氯异辛酯的浓度在 $0.1 \sim 10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 与峰面积线性关系良好, 线性方程为 $y = 32\,568x + 6\,677.9$, 相关系数 $r = 0.998\,3$; 二甲四氯的浓度在 $0.01 \sim 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 与峰面积线性关系良好, 线性方程为 $y = 1\text{E}+06x + 2\,090$, 相关系数 $r = 0.999\,8$ 。该试验结果表明, 标准曲线精度高, 线性良好, 可用于实际田间样品残留量的测定。

二甲四氯异辛酯在小麦籽粒、植株和秸秆 3 种基质中的平均回收率在 $82.5\% \sim 99.3\%$, 相对标准偏差(RSD)在 $2.8\% \sim 12.9\%$ (表 1)。将最小添加浓度确定为方法的定量限(LOQ, 以质量分数计, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 二甲四氯异辛酯在小麦籽粒中的 LOQ 为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。我国制定二甲四氯异辛酯在小麦中的最大残留限量(MRL)为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 此方法能够满足 MRL 标准要求。结果表明, 该方法具有良好的准确度、精密度和灵敏度, 均符合农药残留分析试验的要求。

表 1 小麦籽粒、植株及秸秆中二甲四氯异辛酯及二甲四氯的添加回收率试验结果

Table 1 Recoveries of MCPA-isooctyl and MCPA in wheat grain, plant and straw

农药 Pesticide	样品 Sample	添加水平 Addition level/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	回收率 Recovery/%					平均值 Average	RSD/%	
			1	2	3	4	5			
二甲四氯 异辛酯 MCPA-isooctyl	籽粒	0.05	89.96	71.01	85.09	71.91	94.47	82.5	12.9	
		0.10	92.23	85.27	90.33	86.56	83.12	87.5	4.3	
		1.00	78.54	93.75	90.14	85.91	85.40	86.7	6.6	
		0.5	94.64	97.05	96.00	101.65	84.03	94.7	6.9	
		1.0	91.43	106.24	105.12	93.63	100.15	99.3	6.7	
	植株	10.0	100.54	90.40	92.27	89.44	97.13	94.0	5.0	
		秸秆	0.5	94.01	91.09	100.70	99.30	103.21	97.7	5.1
			1.0	87.27	91.25	86.23	84.56	87.71	87.4	2.8
			5.0	87.63	83.81	98.34	94.18	85.24	89.8	6.9

续表 1

农药 Pesticede	样品 Sample	添加水平 Addition level/ (mg·kg ⁻¹)	回收率 Recovery/%					平均值 Average	RSD/%
			1	2	3	4	5		
二甲四氯 MCPA	籽粒	0.02	94.92	98.20	97.70	99.09	97.98	97.6	1.6
		0.10	91.46	102.04	103.73	106.03	104.13	101.5	5.7
		0.20	79.59	75.41	83.58	87.10	69.59	79.1	8.7
	植株	0.10	89.68	85.62	90.60	89.31	82.70	87.6	3.8
		1.0	98.39	83.92	101.38	84.88	99.49	93.6	9.1
		10.0	89.99	87.77	97.72	92.16	89.59	91.4	4.2
	秸秆	0.05	98.09	109.40	95.24	99.09	82.36	96.8	10.0
		0.2	93.47	103.95	97.29	102.64	99.65	99.4	4.2
		10.0	98.04	82.75	100.96	95.21	98.13	95.0	7.5

二甲四氯残留量的检测采用赵慧宇^[9]等的分析方法,对小麦 3 种基质进行了添加回收验证试验,二甲四氯在籽粒中的添加浓度为 0.02,0.10 和 0.20 mg·kg⁻¹,平均回收率在 79.1%~101.5%,相对标准偏差在 1.6%~8.7%;在植株中的添加浓度为 0.1,1.0 和 10.0 mg·kg⁻¹,平均回收率在 87.6%~93.6%,相对标准偏差在 3.8%~9.1%;在秸秆中的添加浓度为 0.05,0.20 和 10.00 mg·kg⁻¹,平均回收率在 95.0%~99.4%,相对标准偏差在 4.2%~10.0%。该方法可用于本研究中的田间样品检测。

2.2 二甲四氯异辛酯在小麦植株中的消解及代谢物转化

由图 3 可知,二甲四氯异辛酯在小麦植株中的残留量随着时间的延长而降低,其代谢物二甲四氯的残留量随着时间的推移也逐渐降低。二甲四氯异辛酯及二甲四氯的消解过程符合一级动力学方程,具体数据详见表 2。二甲四氯异辛酯的消解较快,按照动力学方程计算,在江苏及河南试验地

的半衰期分别为 1.1 和 3.1 d;按照残留量分析,施药后 1 d 的消解率分别为 63.9%和 67.4%。二甲四氯异辛酯在植株体内可转化为二甲四氯,二甲四氯在植株内的消解相对较慢,半衰期分别为 10.2 和 9.6 d。

2.3 二甲四氯异辛酯在小麦籽粒及秸秆中的最终残留

75%二甲四氯异辛酯乳油按有效成分用量 900 g·hm⁻²(制剂 1 200 g·hm⁻²)和 1 350 g·hm⁻²(制剂 1 800 g·hm⁻²)的剂量在小麦 4 叶期至拔节期内喷雾施药一次,两试验地小麦收获期籽粒中二甲四氯异辛酯的残留量均小于 0.05 mg·kg⁻¹,代谢物二甲四氯的残留量均小于 0.02 mg·kg⁻¹;秸秆中二甲四氯异辛酯的残留量均小于 0.5 mg·kg⁻¹,代谢物二甲四氯的残留量<0.071 mg·kg⁻¹。残留量数据详见表 3。我国国家标准《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》^[10]中规定,二甲四氯异辛酯在小麦中的 MRL 值为 0.1 mg·kg⁻¹,代谢物二甲四氯的 MRL 值为 0.1 mg·kg⁻¹,试验结果

表 2 二甲四氯异辛酯及其代谢物二甲四氯在小麦植株中的消解动力学方程

Table 2 Degradation dynamics of MCPA-isooctyl and MCPA in wheat plant

试验地 Location	残留物 Pesticede	消解动力学方程 Kinetic equation	相关系数 Correlation coefficient	半衰期 Half-life/d	原始沉积量 Initial concentrations/(mg·kg ⁻¹)
江苏 Jiangsu	二甲四氯异辛酯	$C_t = 7.025e^{-0.623t}$	0.9232	1.1	9.7
	二甲四氯	$C_t = 4.7001e^{-0.068t}$	0.8394	10.2	5.4
	加和	$C_t = 8.5665e^{-0.109t}$	0.8305	6.4	15.1
河南 Henan	二甲四氯异辛酯	$C_t = 1.2198e^{-0.222t}$	0.7601	3.1	1.9
	二甲四氯	$C_t = 0.3582e^{-0.072t}$	0.7453	9.6	0.4
	加和	$C_t = 1.2406e^{-0.061t}$	0.6770	11.4	2.3

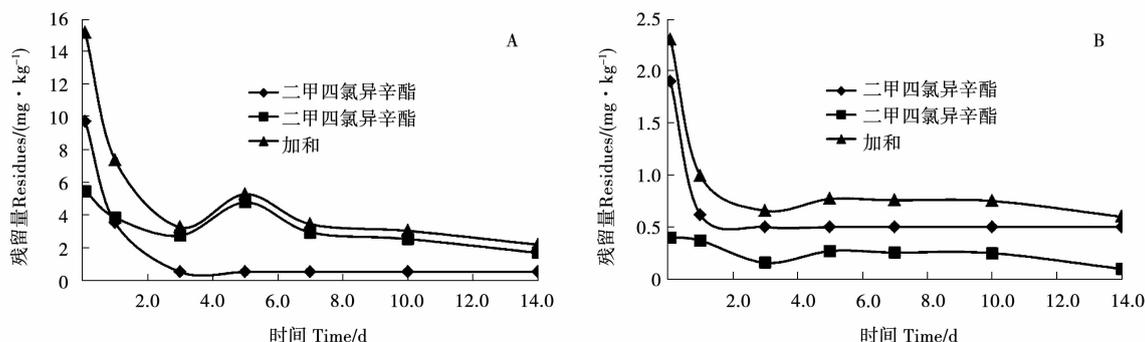


图3 二甲四氯异辛酯及代谢物二甲四氯在江苏(A)及河南(B)两地小麦植株中的消解曲线

Fig. 3 Degradation dynamic curve of MCPA-isooctyl and MCPA in wheat plant in Jiangsu (A) and Henan (B)

表3 二甲四氯异辛酯及其代谢物二甲四氯在小麦籽粒及秸秆中的最终残留

Table 3 Terminal residues of MCPA-isooctyl and MCPA in wheat grain and straw

试验地 Location	残留物 Pesticide	籽粒 Grain		秸秆 Straw	
		低剂量 Low-dose	高剂量 High-dose	低剂量 Low-dose	高剂量 High-dose
江苏 Jiangsu	二甲四氯异辛酯	<0.05/<0.05/<0.05	<0.05/<0.05/<0.05	<0.5/<0.5/<0.5	<0.5/<0.5/<0.5
	二甲四氯	<0.02/<0.02/<0.02	<0.02/<0.02/<0.02	<0.05/<0.05/<0.05	<0.05/<0.05/<0.05
河南 Henan	二甲四氯异辛酯	<0.05/<0.05/<0.05	<0.05/<0.05/<0.05	<0.5/<0.5/<0.5	<0.5/<0.5/<0.5
	二甲四氯	<0.02/<0.02/<0.02	<0.02/<0.02/<0.02	<0.05/<0.05/<0.05	<0.05/0.071/<0.05

表明按照推荐施药方法中的高风险施用,收获小麦籽粒中二甲四氯异辛酯的残留量在MRL值以下,代谢物二甲四氯的残留量亦在MRL值以下。

3 讨论

本研究建立了采用气相色谱配 μ ECD检测器测定小麦籽粒、植株及秸秆中的二甲四氯异辛酯残留量的检测方法。样品经乙腈和水混合振荡提取,氨基固相萃取柱净化。二甲四氯异辛酯在籽粒、植株及秸秆中的平均回收率分别为82.5%~87.5%、94.0%~99.3%和87.4%~97.7%,RSD分别为4.3%~12.9%、5.0%~6.9%和2.8%~6.9%。在小麦籽粒中的定量限为0.05 mg·kg⁻¹。我国制定的小麦中二甲四氯异辛酯的MRL值为0.1 mg·kg⁻¹,该方法的准确度、精密性及灵敏度均能满足农药残留检测的要求。王博等^[5]、吴长付等^[6]、黄亮等^[7]分别开发了玉米、小麦及灌溉水中二甲四氯异辛酯残留的气相色谱-质谱法分析方法,由于质谱的选择性优势,方法灵敏度较本研究略高,在小麦籽粒中的LOQ为0.02 mg·kg⁻¹,但气相色谱配 μ ECD检测器由于其价格及维护运行成本的优势,更普遍存在于各类检测机构及实验室,且本研究方法的灵敏度可以满足MRL标准要求。二甲四氯在水稻^[11-12]、小麦^[9,13]、瓜果^[14]、玉米^[15-16]及甘蔗^[]等

作物中的残留的分析多有报道,本试验经分析比较后使用赵慧宇等^[9]的分析方法对小麦3种基质进行了添加回收验证试验,试验结果表明,此方法可用于本研究中实际样品的检测。

江苏和河南两个地点的消解动态试验结果表明,二甲四氯异辛酯在小麦植株体内消解迅速,施药后1 d的消解率均在60%以上,3 d的残留量均在检出限以下。已有文献中对二甲四氯异辛酯在小麦植株中消解情况的报道较少。黄亮等^[7]模拟了大田中温度和光照条件下二甲四氯异辛酯在灌溉水中的消解试验,半衰期为2.18 d,降解较快。本研究表明二甲四氯异辛酯在植株体内可快速代谢为二甲四氯,施药后2 h植株内既可检测到二甲四氯残留,两地均在施药后5 d出现二甲四氯残留量增加的现象。二甲四氯在小麦植株中的消解研究未见报道,在玉米、水稻及甘蔗植株中的半衰期分别为1.4~4.8 d^[18]、5.52~6.46 d^[12]和1.78~2.69 d^[17],本试验结果,二甲四氯在小麦植株中的消解符合一级动力学方程,半衰期为9.6~10.2 d,较上述3种作物慢,可能是作物差异,也可能是由于二甲四氯异辛酯的转化所致。

2017年在江苏和河南以推荐最高剂量(有效成分用量900 g·hm⁻²)和1.5倍推荐最高剂量(有效成分用量1350 g·hm⁻²)喷雾施用75%二甲四

氯异辛酯乳油,最终收获时二甲四氯异辛酯在小麦籽粒中的残留量均 $<0.05\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,在秸秆中的残留量均 $<0.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;未见二甲四氯异辛酯在小麦中的最终残留情况报道,王博等^[5]研究了二甲四氯异辛酯在玉米及秸秆中的最终残留量均小于检出限,最终收获时二甲四氯在小麦籽粒中的残留量均 $<0.02\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,在秸秆中的残留量为 $<0.05\sim 0.071\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;赵慧宇等^[9]及 Hu 等^[13]在小麦籽粒中也未检出二甲四氯残留。我国制定小麦中二甲四氯异辛酯及二甲四氯的 MRL 值均为 $0.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,试验结果均低于 MRL 值,表明 75%二甲四氯异辛酯乳油在小麦上按照推荐方法施用是安全的。

4 结论

本文建立了二甲四氯异辛酯在小麦籽粒、植株及秸秆中的残留量分析方法。样品经乙腈和水混合振荡提取,氨基固相萃取柱净化,气相色谱配 μECD 检测器测定。方法的准确度、精密性及灵敏度均能满足农药残留检测的要求,与前人研究相比检测方法经济高效,适用性更高。通过田间消解动态试验结果可知,二甲四氯异辛酯在小麦植株体内可快速代谢为二甲四氯;二甲四氯异辛酯及二甲四氯的消解过程均符合一级动力学方程,二甲四氯异辛酯的消解半衰期为 $1.1\sim 3.1\text{ d}$,二甲四氯的消解半衰期为 $9.6\sim 10.2\text{ d}$ 。最终残留试验结果表明小麦籽粒中二甲四氯异辛酯的残留量均小于 $0.05\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,二甲四氯的残留量均小于 $0.02\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,低于我国制定的 MRL 值,75%二甲四氯异辛酯乳油在小麦上按照推荐方法施用是安全的。

参考文献:

- [1] 霍荣珍. 两种除草剂防除蔗田杂草试验[J]. 广西植保, 2006,19(3): 9-10.
- [2] 罗桂新,赖开平,莫友彬,等. 55%二甲四氯异辛酯·莠灭净乳油防除蔗田杂草药效试验初报[J]. 化工技术与开发, 2004(5): 16-17.
- [3] 李玮. 43%双氟磺草胺·二甲四氯异辛酯 SC 防除春小麦田杂草效果及对作物安全性研究[J]. 现代农药, 2020,19(1):

50-52.

- [4] 宋敏,田枫,路兴涛,等. 48%双氟磺草胺·氯氟吡氧乙酸·二甲四氯异辛酯悬浮剂对冬小麦田阔叶杂草的防除效果及安全性[J]. 农药, 2015,54(9): 697-699.
- [5] 王博,侯志广,刘良月,等. 烟嘧磺隆、莠去津、二甲四氯异辛酯及其代谢物在玉米和土壤中的残留分析[J]. 现代农药, 2018,17(6): 40-44.
- [6] 吴长付,王冬兰,沈燕,等. 小麦和土壤中二甲四氯异辛酯残留的气相色谱-质谱分析[J]. 江苏农业科学, 2012,40(3): 275-277.
- [7] 黄亮,刘芯成,朱萌萌,等. 气相色谱-串联质谱法测定灌溉水中二甲四氯异辛酯的残留量[J]. 浙江农业科学, 2017,58(3): 504-507.
- [8] 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.
- [9] 赵慧宇,薄瑞,薛佳莹,等. 高效液相色谱-串联质谱法测定小麦中二甲四氯残留[J]. 农药学报, 2010,12(1): 105-108.
- [10] 中华人民共和国国家卫生健康委员会,中华人民共和国农业部,国家市场监督管理总局. GB 2763-2019 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, 2019.
- [11] 吴晓峰,欧晓明,金晨钟,等. 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法检测稻田中硝磺草酮和二甲四氯钠残留[J]. 农药学报, 2017,19(1): 53-60.
- [12] 周圣超,龚道新,伍一红,等. 二甲四氯胺盐除草剂在稻田环境中的残留及消解动态[J]. 环境科学与技术, 2012,35(9): 121-124.
- [13] Hu J Y, Yang T, Yin S Y, et al. Dissipation and residue of MCPA (4-chloro-2-ethylphenoxyacetate) in wheat and soil[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2012, 184: 5017-5024.
- [14] 陈亚玲,江阳,李永新,等. 高效液相色谱法同时测定瓜果中 6 种植物生长调节剂[J]. 现代预防医学, 2016,43(5): 891-895.
- [15] 刘金胜,梁骥,刘义珂,等. 二甲四氯在玉米和土壤中的残留分析研究[J]. 精细化工中间体, 2013,43(1): 69-72.
- [16] 梁林,潘金菊,刘伟. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定玉米及土壤中烟嘧磺隆和二甲四氯残留[J]. 农药学报, 2012,14(6): 659-663.
- [17] 傅强,杨仁斌,徐浩然,等. 固相萃取-高效液相色谱法测定甘蔗和土壤中二甲四氯的残留量[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2011,37(5): 554-557.
- [18] 陈柏. 26%二甲四氯钠·烟嘧磺隆悬浮剂在玉米及其土壤中的消解动态与残留[J]. 农药, 2013,52(12): 887-888.

Residual Analysis of MCPA- isooctyl in Wheat and Research of its Metabolite Transformation

DONG Jian-nan, LI Xue-ru, LIU Feng, CHEN Guo-feng, ZHANG Xiao-bo, LIAO Hui

(Safety and Quality institute of Agricultural Products, Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Harbin 150086, China)



李海杰,杨英茹,李瑜玲,等. 石家庄市农业资源遥感调查[J]. 黑龙江农业科学,2020(12):105-110.

石家庄市农业资源遥感调查

李海杰^{1,2,3},杨英茹^{1,2,3},李瑜玲^{1,2,3},武 猛^{1,3},高欣娜^{1,2,3},黄 媛^{1,2,3},杜亚茹¹

(1. 石家庄市农林科学研究院,河北 石家庄 050041;2. 石家庄市农业信息化工程技术研究中心,河北 石家庄 050041;3. 河北省都市农业技术创新中心,河北 石家庄 050000)

摘要: 为了解石家庄地区农业资源分布与变化情况,建立“过去-现在-未来”的石家庄农业大数据平台,实现石家庄农业资源的现代化和智能化管理,本文利用遥感技术,于2018和2019年春秋季在石家庄地区分别进行了两次野外样点采集,并对地区耕地、设施农业、园艺果树、林地、水体以及主要农作物的种植生长情况进行了调查。结果表明:农业资源的分布情况总体保持稳定并有小幅度增加,玉米等农作物的种植面积在各区县得到优化调整;石家庄市部分区县通过政府补贴等方式,大豆、谷子等作物的种植面积有所提高,玉米的种植面积得以降低;土地流转、土地复垦种植、土地修复等方式近年来取得良好的效果,玉米等作物通过合作社的统一标准化种植,种植面积及产量得到提高。

关键词: 遥感;农业资源;石家庄

随着社会经济的不断发展,有关部门和企业对于农业资源的信息需求逐渐增大,通过不断发展的遥感技术和地理信息系统等技术,利用深度学习 and 多种遥感图像分类方法开展多平台、多时期、多类型农业资源遥感监测,可以随时掌握农业资源利用动态^[1-2]。本文以2019年国产GF-2影像为数据源,通过人机交互测量的工作方式,对农

作物用地、设施农业用地、园艺果树类等五大类地块进行勾绘,以县为单位成图,勾绘完成后,通过自检、互检、专检等精度检验,同时组织人员对处理数据进行野外调查验证,得到最终的测量成果,并建立农业资源数据库,开发石家庄地区农业资源监测服务平台与野外调查数据采集APP,用于数据成果的不断更新展示,为有关部门决策提供数据支持。

1 调查研究

1.1 调查区域范围

调查覆盖范围为石家庄地区16个区县,具体包括:井陘县、正定县、栾城县、行唐县、灵寿县、高邑县、深泽县、赞皇县、无极县、平山县、元氏县、赵县、藁城市、晋州市、新乐市和鹿泉市。

收稿日期:2020-08-06

基金项目:石家庄市科学技术研究与发展计划项目(181490452)。

第一作者:李海杰(1992-),男,硕士,助理农艺师,从事农业信息化研究。E-mail:2272386605@qq.com。

通信作者:李瑜玲(1971-),女,学士,高级农艺师,从事农业科研与推广工作。E-mail:nkylyl2013@163.com。

Abstract: In order to improve the sensitivity and accuracy of pesticide residue detection, we studied the residue of MCPA- isooctyl and the transformation of its metabolite, and the safety of pesticide 75% MCPA- isooctyl EC on wheat, a method of determination MCPA- isooctyl in wheat grain, plant and straw was developed. Samples were extracted with water and acetonitrile, the supernatant organic phase was cleaned up by amino solid phase extraction column, then determined by GC- μ ECD. The results showed that the average recoveries of MCPA- isooctyl in wheat grain, plant and straw were between 82.5 and 99.3%, and the relative standard deviations (RSD) ranged from 2.8% to 12.9%. The minimum detectable concentration of MCPA- isooctyl in wheat grain was 0.05 mg \cdot kg⁻¹. The field experiments revealed that the dissolution rate of MCPA- isooctyl could be over 60% after 1 d application, and its metabolite MCPA could be determined. The residue dissipation dynamics of MCPA in plant conformed to the first order kinetics reaction model, and the half-lives (DT50) were 9.6-10.2 d. The final residues of MCPA- isooctyl were less than 0.05 mg \cdot kg⁻¹ in wheat grain, and MCPA were less than 0.02 mg \cdot kg⁻¹. These values were below the maximum residue limits by the standards of China. Conclusion, MCPA- isooctyl could be rapidly converted into MCPA in wheat plant; according to the MRLs values of MCPA- isooctyl and MCPA set by China, 75% of MCPA- isooctyl EC was safe in wheat according to the recommended method.

Keywords: MCPA- isooctyl; wheat; residue; metabolite transformation