按不同速度范围，测量其污染物排放浓度。根据不同速度的排气量，计算其排放量。

② 用道路测速仪对不同路段，按车流量分布特征，选择监测周期，进行道路行驶工况的测试。

③ 根据台架试验结果及道路行驶工况，计算基本排放因子。

④ 用隧道试验的排放因子验证基本排放因子，PM_{10} 的排放系数由隧道试验的结果确定，其值包括机动车尾气排放和道路扬尘。

⑤ 根据基本排放因子，隧道试验结果，国内几大城市排放因子研究结果，综合选取厦门市机动车排放因子。

2） 城市中机动车行驶的平均速度对其排放因子影响非常大，速度越快，各类型车的 CO、HC、尘排放量越少，但 NO_x 的排放量越大。

3）厦门市轿车 HC 排放较欧洲新车认证工况小。

4）厦门市机动车 HC、CO 的排放低于广州，但 NO_x 的排放高于广州。

5）与韩国机动车排放因子比较，厦门市机动车污染物排放高得多。

参考文献

[1] 邓顺熙.公路与长隧道空气污染影响分析方法,北京:科学出版社,2004,31

拜田净 50% 可湿性粉剂在水稻、土壤和水中的残留研究

罗逢健　刘光明　汤富彬　陈宗懋

（中国农业科学院茶叶研究所　杭 州　310008）

E-mail: lfj@mail.tricaas.com

摘　要　通过田间试验和气相色谱检测，研究了拜田净在水稻、土壤和水中的残留降解状况。结果表明拜田净在水稻、水中的半衰期分别为 3.9～4.4 天,4.8～4.9 天。方法回收率水稻为 86.9%～103.0%（RSD:2.3%～8.8%），土壤为 89.9%～92.0%（RSD:4.7%～5.6%），水为 89.6%～100.0%（RSD:8.1%～10.8%）。

关键词　气相色谱法；四唑草胺；水稻；土壤；水；残留

中图分类号　S481.8

Residue Study of Fentrazamide in Rice , Soil and Water

Luo Fengjian,Liu Guangming,Tang Fubin, Chen Zongmao

(Tea Research Institute, Chinese Academy of Agriculture Sciences,Hangzhou 310008, China)

Abstract Residue and degradation of fentrazamide in rice , soil and water was studied by GC. The half life were3.9～4.4days(rice)and4.8～4.9days(water) . The recovery were 86.9%～103.0%(RSD:2.3%～8.8%)for rice and 89.9%～92.0%(RSD:4.7%～5.6%)for soil and 89.6%～100.0%(RSD:8.1%～10.8%)for water.

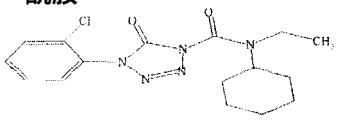
Key words GC; fentrazamide; rice ;soil ;water ;residue

1 引　言

拜田净 50% 可湿性粉剂是德国拜耳公司开发的选择性水稻田除草剂，对禾本科杂草稗草、千金子等防效优异，对鸭舌草、节节菜等部分阔叶杂草也有较好的防除作用。其有效成分为四唑草胺(fentrazamide)。

化学名称：4(2-氯苯基)-5-氧-4,5-二氢-四唑-1-羧酸环己基 - 乙基 - 酰胺

化学结构式：



四唑草胺用 HPLC（紫外）检测响应不明显，且对热不稳定，无法用气相色谱直接测定，四唑草胺可水解成CPT(1-(2-氯苯基)-4,5-二氢-1H-四唑啉-5-酮)，CPT 易于甲基化，可用气相色谱测定 CPT- 甲基衍生物。据拜耳公司提供的资料，四唑草胺的代谢产物主要有 CPT、CPT-AA（4-（2-氯苯基）-4，5-二氢-5-氧-1-四唑乙酸），在稻米中大部分代谢成 CPT-AA，在土壤中 CPT 是主要代谢产物。

本试验为研究拜田净 50% 可湿性粉剂在水稻田中的残留降解规律，以制定安全使用标准，主要研究目标为四唑草胺，未对 CPT、CPT-AA 进行深入研究。

收稿日期：2005-04-05

作者简介：罗逢健，助理研究员，从事农药残留研究工作。

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

在杭州于2002年-2003年在水稻上进行田间残留试验。试验包括残留降解动态及最终残留两部分。

2 材料与方法

2.1 试验时间及地点

2002年-2003年，浙江杭州中国水稻所试验场。

2.2 供试药剂

拜田净50%可湿性粉剂(以下简称拜田净)，德国拜耳公司提供。

2.3 供试作物

水稻，生长期140天。

2.4 田间试验设计

2.4.1 降解动态试验

在水稻田设置实验区333平方米，分为10小区，并设空白对照区。拜田净施药剂量24克/亩（有效成分12克/亩），在稗草1.5叶(水稻2叶)期喷雾处理。施药后间隔2小时，1、2、3、7、10、14、21、30、60天，在施药区（空白对照区第一天）按五点法取水稻植株、土壤、稻田水样。水稻和水样取回后低温冷冻保存，土壤风干过40目筛后保存。

2.4.2 最终残留实验

在水稻田设置实验区333平方米，分为推荐剂量、高剂量两个处理区，每区分三小区，并设空白对照区。施药剂量16克/亩（有效成分8克/亩），24克/亩（有效成分12克/亩），在稗草1.5叶(水稻2叶)期喷雾处理。施药一次。水稻成熟时，2002年在施药后85天，2003年在施药后60天、85天，在各区按五点法取水稻植株、土壤、稻田水样。水稻和水样取回后低温冷冻保存，土壤风干过40目筛后保存。

2.5 检测方法

2.5.1 仪器设备

气相色谱:GC-14B（NPD）。反应器:250mL医用葡萄糖瓶，带橡胶塞，瓶塞头部用聚四氟乙烯生料带包裹。

2.5.2 试剂

乙腈，乙酸乙酯，丙酮，正己烷，无水乙醇，碘甲烷，二甲基亚砜，氢化钠，无水硫酸钠，氯化钠，盐酸均为分析纯。水为蒸馏水。

四唑草胺标准品：纯度99.5%，CPT标准品：纯度99.4%，拜耳公司提供。

2.5.3 提取和分离

水稻样品:称取磨碎的稻杆20 g(稻米40g，稻壳40 g)，加50mL水和200mL乙腈浸泡过夜，减压抽滤，在40℃下减压浓缩成水残余物。加入5mL 1N 盐酸和10mL饱和氯化钠溶液，用50mL×2乙酸乙酯萃取目标化合物，通过50 g无水硫酸钠柱，浓缩到近干，用氮气流使溶剂挥发干净。将残余物用50mL乙腈(先用正己烷饱和)和50mL正己烷(先用乙腈饱和)进行两次液液分配，以去除脂类杂质。把乙腈层浓缩到近干，用氮气流使溶剂挥发干净。残余物用4mL乙醇转入水解反应容器中。

土壤样品：称取土壤20 g(过筛，干重)，放入500mL烧杯中，加120mL80%乙腈和10 mL1N 盐酸浸泡过夜，减压抽滤，在40℃下减压浓缩成水残余物。其余步骤同3.1.3。

水样:取200 mL田水加入500mL分液漏斗中，加5 mL1N 盐酸，5 mL丙酮，80 mL饱和氯化钠溶液，用100mL×2乙酸乙酯萃取，通过无水硫酸钠层干燥，浓缩到近干，用氮气流使溶剂挥发干净。残余物用4mL乙醇转入水解反应容器中。

2.5.4 四唑草胺水解成CPT

在加有四唑草胺乙醇液的反应器中，加入16mL浓盐酸，水浴70℃反应60分钟，每隔10分钟振摇一次。在室温下冷却后，转入250mL分液漏斗中，用40mL 10%氯化钠溶液漂洗反应容器，转入分液漏斗中，用30mL×2乙酸乙酯萃取CPT，将乙酸乙酯通过50g无水硫酸钠层，浓缩到近干，用氮气流使溶剂挥发干净。

2.5.5 CPT的甲基化

在上述残余物中加入2 mL碘甲烷/正己烷(1:1)混合物，加入1mL氢化钠/二甲基亚砜悬浮液，磁力搅拌器搅拌15分钟(25℃)，加入几滴水中止反应，再加入2 0mL水，转入250mL分液漏斗中，用20mL×2乙酸乙酯萃取CPT甲基衍生物，乙酸乙酯通过50g无水硫酸钠层，浓缩到近干，用氮气流使溶剂挥发尽。用乙酸乙酯转入5mL容量瓶中，定容待测。

2.5.6 气相色谱条件

四唑草胺按CPT甲基衍生物测定。检测器：氮磷检测器(NPD)；色谱柱：DB-17，30m×0.32mm，d_f=0.25μm；检测温度:柱温210℃，进样口温度220℃，检测器温度240℃；载气:高纯氮(99.999%)，80Kpa，氢气50Kpa，空气50Kpa；进样量:2μl；保留时间:CPT甲基衍生物4.9 min；最小检出量:CPT甲基衍生物为5×10^{-11}g，相当于四唑草胺0.09ng，以1×10^{-10}g计。

最小检出浓度：稻杆、稻米、稻壳、土壤中为0.01mg/kg。水为0.001mg/kg。

2.5.7 四唑草胺

四唑草胺在水稻，土壤和水中的添加回收率见表1

四唑草胺在稻杆、稻米、稻壳、土壤和水中的添加浓度为0.1-2.0mg/kg，平均回收率为86.9-103.0%，变异系数为2.3-14.9%。

检测方法参照拜耳公司提供的方法，在样品净化步骤上减少了柱净化过程，经气相色谱检测无明显干扰，缩短了检测周期。

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表1　四唑草胺添加回收率

	添加浓度mg/kg	回收率(%)			平均回收率(%)	变异系数RSD(%)
		1	2	3		
稻杆	0.1	81.9	95.7	83.0	86.9	8.8
	0.5	90.1	93.7	93.8	92.5	2.3
	2	101.7	97.6	92.6	97.3	4.7
稻米	0.1	83.7	93.8	93.0	90.2	6.2
	0.5	100.9	96.0	112.0	103.0	8.0
	2	90.8	98.2	83.6	90.9	8.0
稻壳	0.1	93.9	103.5	80.8	92.7	12.3
	0.5	90.6	84.1	89.0	87.9	3.9
	2	81.0	108.2	90.0	93.1	14.9
土壤	0.1	94.8	93.4	86.6	91.6	4.8
	0.5	84.3	91.8	93.7	89.9	5.6
	2	96.0	92.6	87.4	92.0	4.7
水	0.1	86.2	98.4	84.3	89.6	8.5
	0.5	85.7	99.9	106.1	97.2	10.8
	2	98.7	108.6	92.6	100.0	8.1

3　结果和讨论

3.1　残留降解动态试验结果

3.1.1 水稻上的残留降解动态

方程及曲线，见表2、表3及图1、图2。

四唑草胺喷施在水稻植株上后，降解速度中等(表2)。在高剂量（有效成分12克/亩）施药情况下，水稻植株上原始沉积量为6.887～5.349 mg/kg,7天后降解87～89%左右，10天后降解率大于90%,21天后降解率在98-99%。半衰期3.9～4.4天。

3.1.2 土壤中的残留降解动态

2002年当天土样中未检出四唑草胺残留,2003年当天土样中四唑草胺为0.050 mg/kg,2～3天后增至高峰为0.076～0.425mg/kg,然后逐渐下降,7-14天后土壤中四唑草胺残留量在0.026-0.17 mg/kg间,30天后低于0.1 mg/kg 。见表2 。

3.1.3 田水中的残留降解动态

四唑草胺在稻田水中的残留降解动态、曲线，及方程见表2、图2及表3。

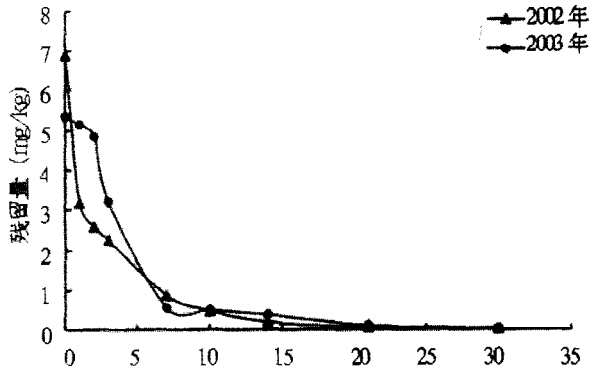


图1　四唑草胺在水稻上降解动态

表2　四唑草胺残留降解动态

试验地点	施药时间	距施药后天数(天)	水稻 残留量 mg/kg	水稻 降解率 (%)	土壤 残留量 mg/kg	田水 残留量 mg/kg	田水 降解率 (%)
杭州	2002年8月	0	6.887		ND	0.140	
		1	3.174	53.91	0.143	0.042	70.00
		2	2.590	62.39	0.147	0.032	77.14
		3	2.256	67.24	0.425	0.010	92.86
		7	0.890	87.08	0.157	0.007	95.00
		10	0.497	92.78	0.125	0.007	95.00
		14	0.223	96.76	0.174	0.004	97.00
		21	0.070	98.98	0.133	0.004	97.00
		30	0.031	99.55	0.075	ND	
		60	ND		0.100	ND	
杭州	2003年8月	0	5.349	0.050	0.114		
		1	5.153	3.66	0.044	0.108	5.22
		2	4.842	9.49	0.076	0.079	30.71
		3	3.217	39.85	0.071	0.023	79.98
		7	0.574	89.27	0.041	0.009	92.08
		10	0.521	90.27	0.028	0.008	92.97
		14	0.401	92.51	0.026	0.003	96.96
		21	0.129	97.60	0.021	0.002	97.97
		30	0.059	98.89	0.016	0.002	98.59
		60	ND		ND	ND	

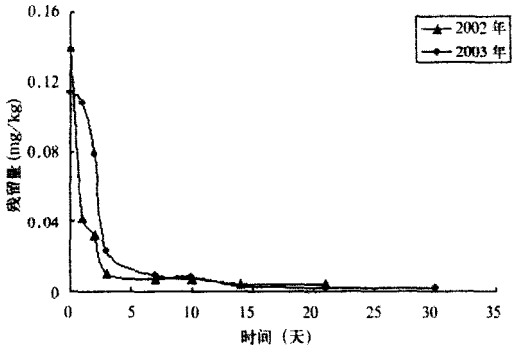
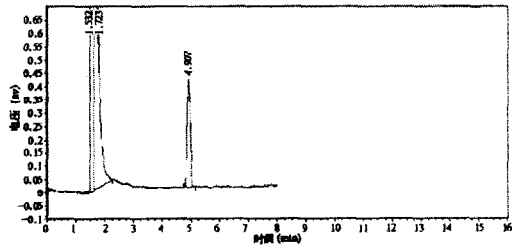
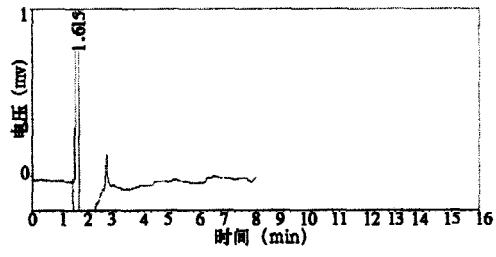


图2　四唑草胺在稻田水中降解动态

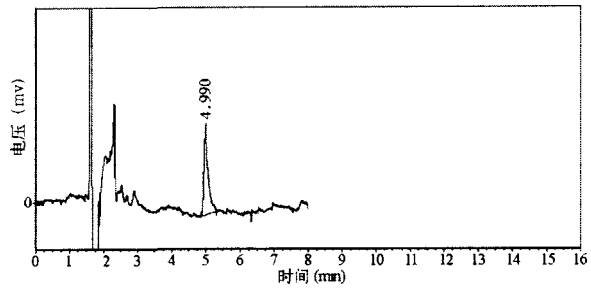


CPT甲基衍生物色谱图



空白样品

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



加标样品

表3　四唑草胺降解动态方程

	时间	降解动态方程		半衰期(天)
水稻	2002年	$C=3.765e^{-0.176t}$	$R^2=0.966$	3.9
	2003年	$C=4.274e^{-0.159t}$	$R^2=0.924$	4.4
田水	2002年	$C=0.039e^{-0.142t}$	$R^2=0.671$	4.9
	2003年	$C=0.057e^{-0.145t}$	$R^2=0.794$	4.8

当天水样中四唑草胺残留量为0.140～0.114mg/kg，以后逐渐降低，3天后降解80～90%，7天后降解率大于90%，7～10天降解95%，14～21天降解97%。半衰期为4.8～4.9天。

综上所述，四唑草胺在水稻及田水中的降解动态符合一级动力学方程，在土壤中的降解趋势不明显，分析原因是由于，四唑草胺在土壤降解成CPT，CPT在土壤中含量逐渐增加到最大值，同时CPT也随时间推移逐渐降解减少。

3.2　最终残留

使用推荐剂量16克/亩（有效成分8克/亩），高剂量24克/亩（有效成分12克/亩）进行的2002和2003年田间最终残留实验结果，施药85天后采收的稻杆、稻米、稻壳、土壤和田水中，稻杆、稻米、稻壳和田水中均未检出四唑草胺残留，2002年土壤中分别检出0.061 mg/kg和0.093 mg/kg。2003年田间最终残留实验，施药60天后采收的稻杆、稻米、稻壳、土壤和田水中，均未检出四唑草胺残留，见表4。

表4　四唑草胺最终残留

施药时间	施药剂量	距施药后天数(天)	稻杆残留量(mg/kg)	稻米残留量(mg/kg)	稻壳残留量(mg/kg)	土壤残留量(mg/kg)	田水残留量(mg/kg)
2002年	推荐剂量(有效成分8克/亩)	85	ND	ND	ND	0.061	ND
	高剂量(有效成分12克/亩)	85	ND	ND	ND	0.093	ND
2003年	推荐剂量	60	ND	ND	ND	ND	ND
	(有效成分	85	ND	ND	ND	ND	ND
	8克/亩)	60	ND	ND	ND	ND	ND
		85	ND	ND	ND	ND	ND

4　结 论

1）经2002和2003年在杭州进行的最终残留实验结果表明，常量(有效成分8克/亩)和高剂量(有效成分12克/亩)施药85天后，在稻杆、稻米、稻壳和田水中均未检出四唑草胺残留，土壤中四唑草胺残留量均低于0.1 mg/kg。

2）建议拜田净50%可湿性粉剂按16克/亩(有效成分8克/亩)在稗草1.5叶(水稻2叶)期使用，施药一次。施药后距采收间隔期85天以上。稻米中四唑草胺的最高残留限量（MRL值），日本为0.1 mg/kg。建议我国稻米中四唑草胺的最高残留限量（MRL值）为0.1 mg/kg。

参考文献

[1] 李本昌.农药残留与检测实用检测方法手册(第一卷).北京.中国农业出版社,1995

上海伍丰科学仪器有限公司推出寻找优秀国产液相色谱仪活动

活动目标：让用户了解目前国产仪器最新的水平，促进国产仪器的发展，以提升国产仪器在国内用户心中的形象。

参与对象：液相色谱仪使用者

活动期限：2006年01月01日至2006年03月01日

活动总奖金额：20万元。

活动区域：上海、江苏、浙江、山东、河南、北京、河北、天津、辽宁、吉林、广东。

活动内容及方法：

凡是在国内生产的液相色谱仪都可成为被测评对象；

向伍丰公司及各地经销商领取，或在伍丰公司网站、仪器信息网、中国色谱网、化工仪器网下载《参加活动登记表》后，填妥后请即联系伍丰公司及各地经销商，确定何时开始参加“寻找优秀国产液相色谱仪活动”，并领取《液相色谱仪评估表》；

根据《液相色谱仪评估表》各项内容对各款国内仪器进行多方面评估，填妥评估表各项内容；

此次评选活动以伍丰LC-100智能液相色谱系统为基准，经专家及伍丰公司审核后，凡是综合评分有超过伍丰LC-100的仪器，将成为国产优秀液相色谱仪，而寻找到这款优于伍丰LC-100的评选者就是得奖者。

奖励：现金人民币3000元。凡是参与此活动的用户都有机会得到礼品。

支持：由伍丰公司及各地经销商就近提供上机操作培训，并提供有关技术支持和咨询。

活动的最终解释权归上海伍丰科学仪器有限公司所有。

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net