

多菌灵在水稻及土壤中的消解动态和残留规律研究

刘双双, 杨仁斌*, 陈海平, 傅强

(湖南农业大学农业环保研究所, 长沙 410128)

摘要: 采用田间试验方法, 研究了多菌灵在稻田水、土壤和稻秆中的消解动态, 测定了多菌灵在水稻和土壤中的最终残留量。样品采用甲醇和稀盐酸的混合溶液提取, 经液-液分配净化, HPLC 紫外分析测定。结果表明, 田水、土壤、稻秆、谷壳、糙米中多菌灵添加浓度为 $0.05 \sim 1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 平均回收率为 $83.16\% \sim 95.44\%$, 变异系数在 $1.23\% \sim 5.32\%$ 之间, 方法的最低检测浓度为: 田水 $0.005 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 土壤 $0.005 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 稻秆 $0.050 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 谷壳 $0.050 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 糙米 $0.025 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。多菌灵在田水、土壤和稻秆中的消解动态均符合一级动力学方程, 半衰期分别为 $2.53 \sim 3.41 \text{ d}$ 、 $6.20 \sim 7.27 \text{ d}$ 、 $3.27 \sim 3.91 \text{ d}$, 原始沉积量与施药量、施药次数密切相关。以 $231 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ 和 $346.5 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ 间隔 7 d 施用多菌灵 2 次和 3 次, 末次施药 21 d 后多菌灵的最高残留量为: 土壤未检出 ($\leq 0.005 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 稻秆 $0.524 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 谷壳 $0.528 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 糙米未检出 ($\leq 0.025 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。多菌灵在稻秆和谷壳中的残留量相对较高, 以该稻秆和谷壳作为饲料有一定的风险; 多菌灵在糙米中的残留量低于我国和食品法典委员会(CAC)及日本的最大残留限量(MRL)标准。

关键词: 农药学; 水稻; 多菌灵; 消解; 残留

中图分类号: X592 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2012)02-0357-05

Residue and Degradation of Carbendazim in Rice and Soil

LIU Shuang-shuang, YANG Ren-bin, CHEN Hai-ping, FU Qiang

(Institute of Agro-Environment Protection, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Abstract: This paper studied the residue dynamics of carbendazim in paddy water, soil and rice, and determined its final residue in paddy and soil with the method of field test. Samples which were extracted with the mixed solution of methanol and rare hydrochloric acid were cleaned up by liquid to liquid separation, and determined by HPLC-UV. The results showed that while the spiked concentration of carbendazim in paddy water, soil, rice straw, rice shell and brown rice ranged from $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ to $1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, the average recovery from 83.16% to 95.44% with the variation coefficient of 1.23% to 5.32% , the minimum detectable mass fraction in paddy water, soil, rice straw, rice shell and brown rice samples were 0.005 , 0.005 , 0.050 , 0.050 , $0.025 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Degradation of carbendazim in paddy water, soil and rice conformed to chemical kinetic equation. The half-life was $2.53 \sim 3.41$ days in paddy water, $6.20 \sim 7.27$ days in soil and $3.27 \sim 3.91$ days in plant. The original deposition was closely related to application rate and spraying frequency. Carbendazim was sprayed twice or three times at a 7 days interval with the application dose of $231 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ and $346.5 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$, the final maximum residue of carbendazim after 21 days were ND(not detected) in soil, $0.524 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in rice straw, $0.528 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in rice shell and ND in brown rice, respectively. The residue of carbendazim in rice straw and rice shell was higher than the standard, so there might be some risk in using the straw and shell as feeds. But the residue in brown rice could be lower than the MRL(Maximum Residue Limit) in China, CAC and Japan.

Keywords: pesticide science; rice; carbendazim; degradation; residue

多菌灵(carbendazim)是一种高效、低毒、广谱、内吸性的苯并咪唑类杀菌剂, 其作用机理是干扰病原菌有丝分裂中纺锤体的形成, 影响细胞分裂, 起到杀菌

作用。能防治水稻、棉花、蔬菜、果树等多种作物的多种病害, 尤其对子囊菌和半知菌引起的病害有较好的防治效果。多菌灵的急性毒性较低, 但对哺乳动物具有一定的致癌性、对生殖可能产生影响, 是可疑的内分泌干扰物, 它能破坏哺乳动物的子宫和精子而导致胎儿的严重畸形, 还能导致染色体的畸变^[1-2]。因此, 多菌灵的使用安全性受到各国的高度重视。目前, 国内关于多菌灵残留的研究主要针对油菜、小麦等^[3-4], 国

收稿日期: 2011-05-11

基金项目: 农业部农药残留基金项目(NC2009F246)

作者简介: 刘双双(1985—), 女, 硕士研究生, 研究方向为环境污染治理。E-mail: joven1029@139.com

* 通讯作者: 杨仁斌(1948—), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为农药残留检测技术、环境污染治理、环境污染物及检测技术等。

外学者则主要研究了多菌灵的药效及使用后对环境及水生生物的影响^[5-7],已有残留报道主要是柠檬^[8]等水果作物,多菌灵在水稻上的消解动态和残留规律研究较少。本文对多菌灵在水稻及稻田环境中的消解规律及最终残留进行了系统的研究,旨在为多菌灵的合理使用及其生态安全性评价提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

(1)水稻:湖南长沙水稻品种采用“新湘优 101”,浙江杭州采用“台早 518”,吉林长春采用“吉农大 19 号”。

(2)农药:22%多菌灵悬浮剂,农业部农药残留检测中心提供。

(3)仪器:HP-1100 型高效液相色谱仪(美国惠普公司,带紫外检测器及 HP 化学工作站);水浴恒温振荡机(SHY-2AS,江苏环保仪器厂);旋转蒸发器(RE-52,上海青浦沪西仪器厂);高速万能粉碎机(北京市永光明医疗仪器厂)。

(4)试剂:多菌灵标准品(纯度高于 99.0%,农业部农药检定所提供),甲醇(色谱纯)、盐酸、甲醇、乙酸乙酯、二氯甲烷、氢氧化钠、无水硫酸钠(均为分析纯)。

1.2 方法

1.2.1 田间试验设计

多菌灵在水稻上的残留试验于 2009 年 5 月至 2010 年 12 月分别在长沙、杭州和长春进行。试验分为消解动态试验和最终残留试验两部分。

1.2.1.1 消解动态试验

选择近两年未施用过多菌灵的水稻种植田,设 30 m² 水稻区、30 m² 空地区和 30 m² 空白对照区。于水稻生长期,以 462 g·hm⁻² 兑水喷施多菌灵一次。于施药后 1 h 和 1、2、3、5、7、10、14、21、28、35 d 分别在小区内随机 10 点以上,取水稻植株(水稻区)1 kg 左右,取稻田水样(空地区)1 L 左右,取土壤(空地区,0~10 cm 深)2 kg 左右,同时取空白对照样品。

1.2.1.2 最终残留试验

选择近两年未施用过多菌灵的水稻种植田,设高剂量 346.5 g·hm⁻² 和低剂量 231 g·hm⁻² 分 2 次、3 次施药,3 个(7、14、21 d)安全间隔期,另设空白对照区,每处理区设 3 个 30 m² 重复小区,各处理区间设保护行。于水稻生长期,分别喷施 22%多菌灵悬浮剂(高、低剂量)2 次和 3 次,每次间隔 7 d。于最后一次施药

后 7、14、21 d 分别采收稻秆 1 kg、土壤和稻谷样品各 2 kg,同时采空白对照样品。

1.2.2 样品预处理

田水:经滤纸过滤,取 500 mL 作为待测样品;土壤:将采回的土壤样品去除碎石、杂草和败叶等,充分搅拌均匀,用四分法取 500 g 作为待测样品;稻秆:去除杂草、败叶等,切碎,充分混匀,四分法取 200 g 作为待测样品;谷壳:脱下谷粒,室内充分晾干,经脱壳机脱壳得到谷壳细末,充分混匀,四分法取 200 g 作为待测样品;糙米:将粗脱壳的谷粒进一步脱壳,留米粒,将米粒用粉碎机制成米粉,充分混匀后,四分法取 200 g 作为待测样品。以上待测样品均置于-20℃环境低温保存。

1.2.3 提取净化

田水、土壤、稻秆样品:准确取适量样品(水样 50.0 mL、土壤 50.0 g、稻秆 5.0 g)于 250 mL 具塞三角瓶中,添加 60 mL 甲醇和 0.1 mol·L⁻¹ HCl 的混合液(体积比为 2:1),于 30℃下恒温振荡提取 1 h,布氏漏斗减压过滤,滤液转移至 250 mL 分液漏斗中,依次加入 30、20、20 mL 乙酸乙酯 3 次振荡萃取,弃去有机相,用 0.5 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液调节分液漏斗中水相 pH 至 6.5~7,再依次加入 30、20、20 mL 乙酸乙酯 3 次振荡萃取,合并乙酸乙酯萃取液,旋转蒸发仪蒸至近干,用甲醇定容至 5 mL,待测。

谷壳、糙米样品:准确称取适量样品(谷壳 5.0 g、糙米 10.0 g)于 250 mL 具塞三角瓶中,加入 50 mL 二氯甲烷,于 30℃下恒温振荡提取 1 h,布氏漏斗减压过滤,滤液转移至 250 mL 分液漏斗中,加入 30 mL 0.1 mol·L⁻¹ HCl 溶液充分振荡萃取,弃去有机相,用 0.5 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液调节分液漏斗中水相 pH 至 6.5~7,再依次加入 30、20、20 mL 二氯甲烷 3 次振荡萃取,合并二氯甲烷萃取液,旋转蒸发仪蒸至近干,用甲醇定容至 5 mL,待测。

1.2.4 色谱测定

HP1100 型高效液相色谱仪(带紫外检测器及化学工作站),色谱柱:250×4 mm 不锈钢柱,内填充 ODS Hypersid(5 μm),流动相为甲醇:水=50:50(V/V);流速 0.8 mL·min⁻¹,柱温 25℃,波长 280 nm,进样量 20 μL。上述条件下,多菌灵的相对保留时间为 7.513 min。

对多菌灵在 0.008 8~11 mg·L⁻¹ 范围内,浓度与色谱峰面积呈良好的线性关系:

$$y=87.436x+5.294, R^2=0.9999$$

其中 y 为色谱峰面积, mAU·s; x 为浓度, mg·L⁻¹。

田水、土壤、稻秆、谷壳、糙米中多菌灵添加浓度为 0.05、0.50、1.0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, 平均回收率为 83.16%~95.44% ($n=5$), 变异系数在 1.23%~5.32% 之间。仪器最小检出量为 1.0×10^{-10} g (以 3 倍信噪比计), 最低检出浓度分别为: 田水 0.005 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、土壤 0.005 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、稻秆 0.050 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、谷壳 0.050 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、糙米 0.025 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 多菌灵在田水和土壤中的消解动态

于水稻生长期, 以 $462\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$ 的施药剂量兑水喷施多菌灵一次, 施药后多菌灵在田水和土壤中的残留消解动态如图 1、图 2 所示。结果表明: 施药后 1 h, 多菌灵在稻田水中的原始沉积量较低, 为 0.109~0.181 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 原因可能包括: 喷施多菌灵的浓度较低; 施药时气温较高, 多菌灵降解较快; 施药时风力作用导致少量多菌灵喷在试验小区外; 多菌灵在 pH 呈中性的条件下水溶性较低, 以致迅速沉积于泥土中。施药后 1 d, 多菌灵浓度下降了 30.4%~41.3%, 至第 7 d, 残留消解率达 71.6%~83.2%。多菌灵在长沙、杭州和长春 3 地稻田田水中的消解动态方程分别为:

$$C=0.1518e^{-0.2167t}, C=0.1154e^{-0.2739t}, C=0.128e^{-0.203t}$$

半衰期分别为 3.19、2.53、3.41 (图 1)。

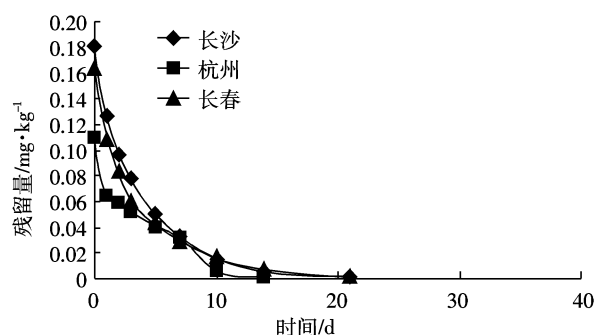


图 1 多菌灵在田水中的消解动态曲线

Figure 1 Degradation curve of carbendazim in field water

喷施多菌灵 1 h 后, 在稻田土壤中的原始沉积量为 0.157~0.244 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 1 d 后, 多菌灵消解 21.3%~24.5%, 施药后 5 d 消解率为 49.7%~61%; 施药后 28 d 残留消解达 94.3%~94.8%。多菌灵在长沙、杭州、长春 3 地稻田土壤中的消解动态方程分别为:

$$C=0.1414e^{-0.1036t}, C=0.1889e^{-0.1119t}, C=0.1303e^{-0.0953t}$$

半衰期分别为 6.69、6.20、7.27 d (图 2)。

2.2 多菌灵在水稻植株中的消解动态

多菌灵在水稻植株中原始沉积量较高, 为 3.060~

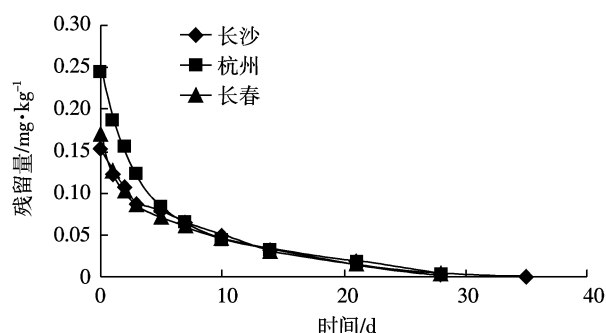


图 2 多菌灵在土壤中的消解动态曲线

Figure 2 Degradation curve of carbendazim in soil

4.059 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 原因可能是: 多菌灵易于粘附在植株上; 多菌灵喷施于植株上以后, 高温天气使溶剂很快蒸发, 表现出多菌灵浓度较高。施药后 1 d, 残留消解为 31.1%~49.4%, 施药后 5 d 消解率达 82.2%~88.3%, 施药后 14 d 多菌灵已消解 97.8%~98.9%。多菌灵在长沙、杭州、长春 3 地水稻植株中的消解动态方程分别为:

$$C=1.254e^{-0.1997t}, C=1.9687e^{-0.2119t}, C=1.4252e^{-0.1773t}$$

半衰期分别为 3.47、3.27、3.91 d (图 3)。

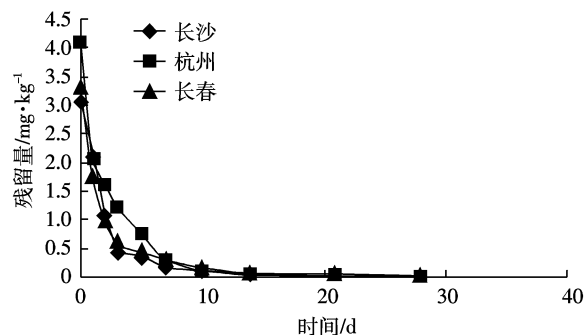


图 3 多菌灵在水稻植株中的消解动态曲线

Figure 3 Degradation curve of carbendazim in rice stem

消解动态试验表明, 多菌灵在田水和植株中的消解较快, 半衰期小于 4 d, 3 地的试验结果较一致; 多菌灵在稻田土壤中的消解半衰期为 7 d 左右, 3 地的消解趋势和结果基本一致, 杭州稻田土壤中多菌灵消解稍快, 这可能跟试验期间杭州试验点的降雨量相对较大有关。

2.3 多菌灵在土壤中的最终残留

于水稻生长期, 以 231、346.5 $\text{g}\cdot\text{hm}^{-2}$ 的施药剂量, 分别兑水喷施多菌灵 2 次和 3 次, 每次间隔 7 d, 于最后一次施药后 7、14、21 d 分别采集土壤样品并测定其中多菌灵的残留量, 试验结果见表 1。

由表 1 可见: 高剂量处理和 3 次处理残留量均高

表 1 多菌灵在土壤中的最终残留量							
Table 1 Final residues of carbendazim in soil							
施药剂量 / g·hm ⁻²	施药 次数	残留量 /mg·kg ⁻¹					
		2009 年			2010 年		
		7 d	14 d	21 d	7 d	14 d	21 d
231	2	0.022	0.009	ND	0.025	0.011	ND
	3	0.029	0.011	ND	0.034	0.017	ND
346.5	2	0.038	0.014	ND	0.038	0.014	ND
	3	0.042	0.021	ND	0.049	0.019	ND

注:ND 表示未检出(not detected)。下同。

于低剂量处理和 2 次处理;多菌灵在土壤中的最终残留量在 ND~0.049 mg·kg⁻¹ 之间,其中低剂量处理残留量最高为 0.034 mg·kg⁻¹,高剂量处理最高为 0.049 mg·kg⁻¹。

2.4 多菌灵在稻秆、谷壳和稻米中的最终残留

于水稻生长期,以 231、346.5 g·hm⁻² 的施药剂量,分别喷施多菌灵 2 次和 3 次,每次间隔 7 d,于最后一次施药后 7、14、21 d 采集稻秆和稻穗,分别测定稻秆、谷壳和米粉中多菌灵的残留量,试验结果见表 2。

由表 2 可见:高剂量处理和 3 次处理残留量均高于低剂量处理和 2 次处理;多菌灵在稻秆中的最终残留量在 ND~1.922 mg·kg⁻¹ 之间,低剂量处理残留量最高为 0.867 mg·kg⁻¹,高剂量最高为 1.922 mg·kg⁻¹;多菌灵在稻壳中的最终残留量在 0.083~1.788 mg·kg⁻¹ 之间,低剂量处理残留量最高为 0.670 mg·kg⁻¹,高剂量最高为 1.788 mg·kg⁻¹;多菌灵在米粉中的最终残留量在 ND~0.050 mg·kg⁻¹ 之间,低剂量处理均未检出,高剂量处理残留量最高为 0.05 mg·kg⁻¹。

最终残留试验表明,在水稻生长期喷施多菌灵后,多菌灵主要残存于植株中,包括茎、叶和稻穗。随着水稻后期植株含水量下降,稻秆逐渐枯黄,植物体代谢速率减慢,植物代谢对农药的消解作用减弱,表现为多菌灵在水稻植株上的残留量依然较高。施药后 7 d 稻秆、谷壳中残留量最高分别为 1.922、1.788 mg·kg⁻¹,施药后 14 d 稻秆、谷壳中残留量最高分别为 0.988、0.912 mg·kg⁻¹,施药后 21 d 稻秆、谷壳中残留量最高分别为 0.524、0.528 mg·kg⁻¹。而糙米样品中只有高剂量末次施药后 7 d 有微量检出,14 d 和 21 d 均未检出,表明谷粒中多菌灵残留主要集中于谷壳,糙米中残留极少。我国规定多菌灵在大米中 MRL 为 2 mg·kg⁻¹,食品法典委员会规定多菌灵在大米中的 MRL 为 2 mg·kg⁻¹,日本暂定多菌灵在糙米中的 MRL

表 2 多菌灵在稻秆、谷壳和稻米中的最终残留量						
Table 2 Final residues of carbendazim in rice straw, rice shell and shelled rice						
试验 年份	施药剂量 / g·hm ⁻²	施药 次数	施药后 时间 /d	残留量 /mg·kg ⁻¹		
				稻秆	谷壳	糙米
2009 年	231	2	7	0.788	0.611	ND
			14	0.233	0.288	ND
			21	ND	0.083	ND
		3	7	0.877	0.656	ND
			14	0.255	0.295	ND
			21	ND	0.087	ND
	346.5	2	7	1.355	1.187	0.031
			14	0.751	0.644	ND
			21	0.388	0.203	ND
		3	7	1.866	1.421	0.044
			14	0.891	0.881	ND
			21	0.498	0.485	ND
2010 年	231	2	7	0.832	0.644	ND
			14	0.311	0.301	ND
			21	ND	0.095	ND
		3	7	0.867	0.670	ND
			14	0.322	0.311	ND
			21	ND	0.099	ND
	346.5	2	7	1.475	1.277	0.029
			14	0.762	0.621	ND
			21	0.419	0.311	ND
		3	7	1.922	1.788	0.050
			14	0.988	0.912	ND
			21	0.524	0.528	ND

为 1 mg·kg⁻¹。本研究结果表明,糙米中多菌灵残留量远小于限量标准,因而是安全的,而稻秆和谷壳中的残留量比较高,若作为饲料饲养动物存在一定的风险,其作为饲料的安全性有待进一步研究。

3 结论

长沙、杭州和长春 3 地的试验表明,多菌灵在田水和植株中的半衰期较短,均小于 4 d,在稻田土壤中的半衰期相对较长,为 6.20~7.27 d,但相对旱地中多菌灵半衰期较短,游子涵等^[3]报道多菌灵在油菜土壤中的半衰期为 32 d,张玉婷等^[4]研究多菌灵在小麦土壤中的半衰期为 26.6~34.5 d。

在收获的水稻中多菌灵主要集中于稻秆和谷壳,末次施药 21 d 后均还高于 0.5 mg·kg⁻¹,因此以施用过多菌灵的稻秆和谷壳作为饲料有一定的风险;糙米中多菌灵残留量极少,且远低于 MRL,是比较安全

的。

本研究结果表明,22%多菌灵悬浮剂在水稻上最高使用浓度为 $346.5 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$, 兑水 750 L 最多施用 3 次,安全间隔期 21 d。

参考文献:

- [1] Van Gestel, Koolhaas C A M, Schallnass J E, et al. Ring-Testing and field-validation of a Terrestrial Model Ecosystem (TME): An instrument for testing potentially harmful substances: Effects of the model chemical carbendazim on nutrient cycling[J]. *Ecotoxicology*, 2004, 13: 119-128.
- [2] Sarraf A M, Arce G T, Krahn D F, et al. Evaluation of carbendazim for genemutations in the Salmonella Pames plate 2 incorporation assay: The role of aminophenazine impurities[J]. *Mutat Res*, 1994,32(6):43-56.
- [3] 游子涵, 陈智东, 柳训才, 等. 油菜植株及其土壤中多菌灵残留检测及动态[J]. *农药*, 2006,45(8):552-553.
YOU Zi-han, CHEN Zhi-dong, LIU Xun-cai, et al. Carbendazim residue detection and dissipation dynamics in rapeseed plants and soil [J]. *Agrochemicals*, 2006,45(8):552-553.
- [4] 张玉婷, 郭永泽, 刘磊, 等. 50%多菌灵 WP 在小麦和土壤中残留动态研究[J]. *天津农业科学*, 2007,13(4):52-54.
ZHANG Yu-ting, GUO Yong-ze, LIU Lei, et al. The Residue dynamics of carbendazim 50% WP in wheat and soil [J]. *Tianjin Agricultural Science*, 2007,13(4):52-54.
- [5] Irani Mukherjee, Sumitra Arora. Impact analysis of IPM programs in basmati rice by estimation of pesticide residues[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2011, 86:307-313.
- [6] Andrea Suarez-Serrano, Carles Ibanez, Silvia Lacorte. Ecotoxicological effects of rice field waters on selected planktonic species: Comparison between conventional and organic farming[J]. *Ecotoxicology*, 2010,19: 1523-1535.
- [7] Slijkerman D M E, Baird A, Jak R G, et al. Assessing structural and functional plankton responses to carbendazim toxicity[J]. *Environ Toxicol Chem*, 2004, 23:455-462.
- [8] Kaltsonoudis C K, F, Lamari N, Prousalis K P. Analysis of carbendazim and thiabendazole in lemons by CE-DAD [J]. *Chromatographia*, 2003, 57:181-184.
- [9] 郑立国, 杨仁斌. 虱螨脲在土壤生态系统中的检测方法及其持久性研究[J]. *农业环境科学学报*, 2009,28(11):2407-2411.
ZHENG Li-guo, YANG Ren-bin. Detection method and persistence of lufenuron in soil eco-system[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(11): 2407-2411.
- [10] 汪志威, 李非里, 何岸飞, 等. 百菌清和毒死蜱在大棚番茄中的分布与降解特征[J]. *农业环境科学学报*, 2011,30(6):1076-1081.
WANG Zhi-wei, LI Fei-li, HE An-fei, et al. The Distribution and degradation of chlorthalonil and chlorpyrifos in tomatoes in greenhouse [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011,30(6):1076-1081.