

溴虫腈在黄瓜和苋菜中的残留动态研究

麦燕玲, 刘红梅, 刘承兰, 陈文团, 胡美英

(农药与化学生物学教育部重点实验室, 华南农业大学 昆虫毒理研究室, 广东 广州 510642)

摘要:通过田间试验和气相色谱分析,研究了溴虫腈在黄瓜 *Cucumis sativus* 和苋菜 *Amaranthus mangostanus* 中的残留降解动态和最终残留量. 样品经丙酮提取抽滤后,二氯甲烷萃取分离,过氧化铝和活性炭柱净化,用带 ECD 检测器的气相色谱进行测定. 结果表明,溴虫腈在黄瓜和苋菜中的降解较快. w 为 10% 除尽(溴虫腈)悬浮剂使用量为 $0.075 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,在黄瓜和苋菜中的降解动态方程分别为 $C_t = 6.368 0e^{-0.151 2t}$ 和 $C_t = 5.332 5e^{-0.568 0t}$,半衰期为 3.4 和 1.2 d;使用量为 $0.112 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,在黄瓜和苋菜中的降解动态方程分别为 $C_t = 22.166 0e^{-0.204 6t}$ 和 $C_t = 7.930 9e^{-0.558 4t}$,半衰期为 4.6 和 1.2 d. 在正常使用条件下,无论是推荐剂量还是 1.5 倍推荐剂量,施药 2~3 次,药后 7 和 14 d,溴虫腈在黄瓜和苋菜中的最终残留都低于美国国家环保署规定的蔬菜最大允许残留量($1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

关键词:溴虫腈;黄瓜;苋菜;降解;残留分析

中图分类号:S481.8

文献标识码:A

文章编号:1001-411X(2007)01-0067-03

Study on Residue Dynamics of Chlorfenapyr in Cucumber and Amaranth

MAI Yan-ling, LIU Hong-mei, LIU Cheng-lan, CHEN Wen-tuan, HU Mei-ying

(Key lab of Pesticide and Chemical Biology, Ministry of Education, Lab of Insect Toxicology,
South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China)

Abstract: In order to evaluate the safety of chlorfenapyr in cucumber and amaranth, a field experiment was conducted for revealing the residual dynamics and final residues of chlorfenapyr in cucumber and amaranth. Two pesticides were extracted with acetone and dichloromethane, purified by precipitation, liquid-liquid partition and cleaned up by passing through a luminum oxide and an activated carbon column, followed determined by GC-ECD. When adding chlorfenapyr at the concentration of $0.075 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2}$, the residue degradation equations of 10% (w) suspension concentrates in cucumber and amaranth were $C_t = 6.368 0e^{-0.151 2t}$ and $C_t = 5.332 5e^{-0.568 0t}$, respectively, and the half lives were 3.4 and 1.2 d, respectively. The residue degradation equations of 10% (w) suspension concentrates in cucumber and amaranth were $C_t = 22.166 0e^{-0.204 6t}$ and $C_t = 7.930 9e^{-0.558 4t}$, and the half lives were 4.6 and 1.2 d, respectively, at the concentration of $0.112 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2}$. When chlorfenapyr at the recommended dosage or at the 1.5 times recommended dosage was applied at 2 or 3 times on cucumber and amaranth, detectable residues in cucumber and amaranth at 7 or 14 d after the last application was much lower than the USA EPA's maximum residue limit of $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in vegetable.

Key words: chlorfenapyr; cucumber; amaranth; degradation; residues analysis

溴虫腈(chlorfenapyr),又名除尽、虫螨腈,化学名称为4-溴-2-(4-氯苯基)-1-乙氧甲基-5-(三氟甲基)吡咯-3-腈,属芳基取代吡咯类杀虫杀螨剂,是一种高效广谱的新型杀虫剂,广泛用于

蔬菜、果树、棉花、茶树及观赏植物等,防治小菜蛾 *Plutella xylostella*、甜菜夜蛾 *Laphygma exigua*、甘蓝夜蛾 *Mamestra brassicae*、菜粉蝶 *Pieris rapae* 等,尤其对抗性小菜蛾 *Plutella xylostella* 和甜菜夜蛾 *Laphygma*

收稿日期:2006-05-10

作者简介:麦燕玲(1979—),女,硕士,现工作单位:江门市农产品质量监督检验测试中心,529000;通讯作者:胡美英(1954—),女,教授, E-mail: humy@scau.edu.cn

基金项目:广东省教育厅高校自然科学研究项目(03006)

exigua 等有特效^[1-3]. 由于溴虫腈对水生生物和鸟类的影响, 各个国家都对该药作了严格的使用规定, 如美国国家环保署规定溴虫腈在各种蔬菜、水果上的最大允许残留量(Maximum Residue Limit, MRL)为 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[4]. 溴虫腈在我国已经被登记批准在蔬菜果树上使用, 但是尚没有溴虫腈相关残留和安全间隔期的标准, 目前均采用美国国家环境署的相关规定. 为了探明溴虫腈在苋菜和黄瓜上的降解规律及其最终残留量, 笔者根据已建立的测定方法^[5-6], 于2003年测定了溴虫腈在苋菜和黄瓜中的残留动态及最终残留, 以便对其在苋菜和黄瓜中的安全性做出评价.

1 材料与方法

1.1 供试材料与仪器

苋菜 *Amaranthus mangostanus*、黄瓜 *Cucumis sativus* 均采自位于广州市的华南农业大学教学实验场. w 为 10% 的溴虫腈悬浮剂(商品名除尽), 美国巴斯夫公司提供.

HP-6890 气相色谱仪, 配电子捕获检测器(ECD), 美国惠普公司; 高速组织捣碎机, 上海标本模型厂; THZ-C 台式恒温振荡器, 太仓市华美生化仪器厂; 旋转蒸发仪, 日本 EYELA 公司.

溴虫腈标准品, 纯度 98.4%, 由美国 Chemservice 公司提供; 无水硫酸钠, 使用前 150°C 烘烤 6 h; 中性氧化铝, 550°C 灼烧 4 h 后备用, 用前 130°C 烘烤 1 h, 按 3% 的质量比加水脱活; 活性炭, 130°C 灼烧 4~5 h 后备用; 石油醚($60\sim 90^\circ\text{C}$)、二氯甲烷、乙酸乙酯、丙酮, 均为分析纯.

1.2 检测方法

1.2.1 样品的提取与净化 称取切碎的苋菜和黄瓜样品 50 g, 置于高速组织捣碎杯中, 加入 70 mL 丙酮, 于捣碎机上捣碎 2 min, 捣碎液减压抽滤, 再用 30 mL 丙酮洗涤残渣, 合并、转移到装有 100 mL w 为 2% 硫酸钠溶液的分液漏斗中, 加入 50 mL 的二氯甲烷, 振摇 1 min, 静置分层, 收集有机相; 再分别用 30 和 20 mL 二氯甲烷萃取 2 次, 合并二氯甲烷相, 在 50°C 水浴中浓缩至近干, 用 5 mL 乙酸乙酯溶解, 待柱净化. 层析柱中依次加入 1.5 cm 高的无水硫酸钠、2 g 中性氧化铝和 0.5 g 活性炭及 1.5 cm 高的无水硫酸钠, 轻轻敲实, 层析柱先用 20 mL 的 V (石油醚): V (乙酸乙酯) = 1:1 溶液预淋, 弃去淋洗液; 加入样品, 再用 80 mL 混合溶液淋洗, 收集淋洗液, 经旋转蒸发仪在 50°C 水浴下浓缩近干, 用 5 mL 正己烷定容, 上机待测^[5-6].

1.2.2 气相色谱检测条件 色谱柱: DB-1701 毛细管柱, $30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 1 \mu\text{m}$; 汽化室温度: 250°C ; 检测器温度: 280°C ; 柱升温程序: 初始温度 200°C ,

以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 260°C , 保持 9 min. 载气: 氮气, $1.4 \text{ mL}/\text{min}$; 分流比为 20; 进样量 $2 \mu\text{L}$; 保留 8.8 min.

1.3 田间试验设计

1.3.1 消解动态试验 在供试菜地上设计 2 个处理, 每处理 3 个重复, 每个小区面积为 15 m^2 . 在蔬菜生长期(苋菜是幼苗期, 黄瓜是幼果期)以 w 为 10% 溴虫腈悬浮剂 0.112 和 $0.075 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2}$ 兑水(兑水量为 $0.075 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$)分别均匀喷洒在蔬菜上, 施药后 1 h 和 1、3、5、7 d 采用多点取样法采集苋菜和黄瓜样品. 采集的苋菜和黄瓜样品(3 个重复)分别混匀, 用四分法各取 1 kg 作为试样, 分别装入灭菌的聚乙烯食品袋内密封, 储存于 -20°C 冰箱内待测.

1.3.2 最终残留试验 共设 4 个处理, 每个处理 3 个重复, 另设 1 个对照区. 在蔬菜生长期(苋菜是幼苗期, 黄瓜是幼果期)以 w 为 10% 溴虫腈悬浮剂兑水(兑水量为 $0.075 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$)均匀喷洒在蔬菜上, 施药剂量分别为推荐剂量 $0.075 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 1.5 倍推荐剂量 $0.112 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2}$, 每剂量分别施药 2 次和 3 次, 每次喷药间隔 7 d, 以清水对照, 分别于最后一次施药后的第 7 和 14 d 按消解动态试验同样方法取样, 采集苋菜和黄瓜样品于 -20°C 冰箱中储存, 待测定.

2 结果与分析

2.1 方法准确度、精密度及灵敏度

称取空白苋菜和黄瓜样品, 添加已知不等量的溴虫腈标准液, 按上述 1.2.1 提取、净化、测定步骤进行添加回收率试验, 结果(表 1)表明, 在空白苋菜和黄瓜样品中各分别添加 0.02 、 0.20 、 $1.00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的溴虫腈标准液, 溴虫腈在黄瓜中的平均回收率为 $90.85\% \sim 98.71\%$, 变异系数为 $0.72\% \sim 3.69\%$; 在苋菜中的平均回收率为 $88.74\% \sim 95.20\%$, 变异系数为 $2.74\% \sim 3.40\%$, 均满足农药残留分析要求. 本试验检测方法对溴虫腈的最小检出量为 0.002 ng , 最低检出质量分数为 $0.0001 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

表 1 溴虫腈在苋菜和黄瓜中的添加回收率
Tab. 1 Fortified recoveries of chlorfenapyr in amaranth and cucumber

样品 sample	添加水平 fortified level / $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	平均回收率 average recovery/%	变异系数 coefficient of variation/%
黄瓜 cucumber	0.02	90.85	0.72
	0.20	98.71	3.69
	1.00	93.49	1.83
苋菜 amaranth	0.02	95.20	3.40
	0.20	88.74	2.85
	1.00	92.02	2.74

2.2 标准曲线

溴虫脦质量浓度(X)在 $0.01 \sim 2.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内与峰面积(Y)呈线性相关,回归方程为: $Y = 1.6948\bar{x} + 0.0058$,相关系数 $r = 0.9999$.

2.3 溴虫脦在黄瓜和苋菜中的残留消解动态

2003年的试验结果表明:当施药量为 $0.075 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,溴虫脦在黄瓜和苋菜中的原始沉积量分别为 7.230×10^{-3} 和 $4.815 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,施药7 d后的消解率分别为71.0%和98.5%,消解方程分别为 $C_t = 6.3680e^{-0.1512t}$ 和 $C_t = 5.3325e^{-0.5680t}$, t 为施药后的时间, C_t 为施药后间隔 t 天农药浓度.相关系数分别为0.9532和0.9846,半衰期为3.4和1.2 d;当施药量为 $0.112 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,溴虫脦在黄瓜和苋菜中的原始沉积量分别为0.0246和 $7.1520 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,施药7 d后可消解78.0%和98.4%,消解方程分别为 $C_t = 22.1660e^{-0.2046t}$ 和 $C_t = 7.9309e^{-0.5584t}$,相关系数分别为0.9847和0.9822,半衰期为4.6和1.2 d.可见,在2种施药量下,溴虫脦在黄瓜和苋菜中的消解速率都较快,但在苋菜上的消解率稍快于在黄瓜中的消解率,溴虫脦在黄瓜和苋菜中的消解曲线见图1.

2.4 溴虫脦在黄瓜和苋菜中的最终残留量

从表2中可以看出, w 为10%溴虫脦悬浮剂分

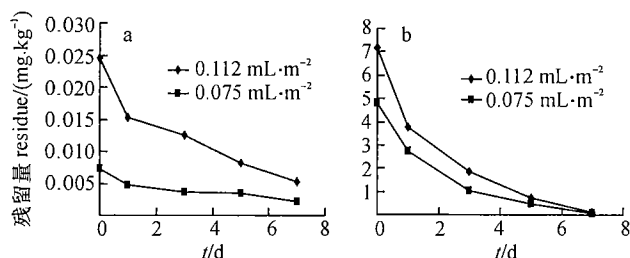


图1 不同施药量的溴虫脦在黄瓜(a)和苋菜(b)中的消解曲线

Fig.1 Degradation curve of chlorfenapyr at different concentrations in cucumber(a) and amaranth (b)

表2 溴虫脦在苋菜和黄瓜中的最终残留量

Tab. 2 The final residues of chlorfenapyr in amaranth and cucumber

施药量 concentration of spray/($\text{mL} \cdot \text{m}^{-2}$)	施药次数 times of spray	最终残留量 residue/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)			
		黄瓜 cucumber		苋菜 amaranth	
		7 d	14 d	7 d	14 d
0.075	2	4.63	1.47	19.07	5.38
	3	6.15	2.75	60.51	9.53
0.112	2	8.05	2.92	39.07	9.42
	3	9.42	5.15	85.20	12.53

别按 0.075 、 $0.112 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2}$ 施药2和3次,采收期距最后一次施药7和14 d,溴虫脦在黄瓜中的残留量为 $1.47 \sim 9.42 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,在苋菜中的残留量为 $5.38 \sim 85.20 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$.

3 结论

当溴虫脦的使用量为推荐用量($0.075 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2}$)时,溴虫脦在苋菜中的半衰期为1.2 d,药后7 d消解98.5%以上;在黄瓜中的半衰期为3.4 d,药后7 d消解71.0%以上.当使用量为推荐用量1.5倍($0.112 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2}$)时,溴虫脦在苋菜中的半衰期为1.2 d,药后7 d消解98.4%以上;在黄瓜中的半衰期为4.6 d,药后7 d消解78.0%以上.在2种施药量下,溴虫脦在黄瓜和苋菜中的消解速率都较快,属于易降解的农药.

溴虫脦在推荐使用剂量、推荐使用剂量1.5倍、施药2或3次及距末次施药7和14 d后,在苋菜中的残留量为 $5.38 \sim 85.2 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,在黄瓜中的残留量为 $1.47 \sim 9.42 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,均低于美国环保署允许的在蔬菜上的最大残留标准($1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),未超出限量.但为保证该药的安全使用,还要结合多年、多次的田间残留试验资料,才能得出合理的结论.

参考文献:

- [1] TOMLIN C D S. The pesticide manual: A world compendium[M]. 12th ed. Surrey: British Crop Protection Council, 2000: 154.
- [2] 农业部农药检定所. 新编农药手册: 续编[M]. 北京: 中国农业出版社, 1998: 57-58.
- [3] MASCARENHAS R N, BOETHEL D J. Response of teld-collected strains of soybean looper to selected insecticides using an artificial diet overlay bioassay[J]. J Econ Entomol, 1997, 90: 1117-1124.
- [4] 陈九星, 曹永松, 王跃龙, 等. 溴虫脦在甘蓝及土壤中的残留检测及降解动态[J]. 环境科学学报, 2005, 25(10): 1373-1377.
- [5] 麦燕玲, 钟国华, 胡美英, 等. 溴虫脦土壤和甘蓝微量残留量的气相色谱法测定[J]. 农药, 2004, 43(5): 233-235.
- [6] "Kongetsu No Nogyo" Henshushitsu. Noyaku toroku horyu kijun handbook[M]. 3rd ed. Tokyo: Chemical Daily Co., 1998: 258 (in Japanese).

【责任编辑 李晓卉】