

呋喃虫酰肼在花椰菜和土壤中的残留动态与最终残留

曾 强¹, 林 永², 黄琼辉², 邹华娇², 吕宙明¹, 刘 新²

(1 福建农林大学植物保护学院, 福建 福州 350002; 2 福建省农产品质量安全检验检测中心, 福建 福州 350002)

摘 要: 2005~ 2006 年在福建省福州市郊进行了 10% 呋喃虫酰肼悬浮剂 (福先) 在花椰菜和土壤中残留消解动态和最终残留量的研究。结果表明, 药后 14 d 呋喃虫酰肼在花椰菜菜叶中的平均最终残留量为 0.20 mg·kg⁻¹; 在土壤中的残留量 2005 年未检出, 2006 年为 0.38 mg·kg⁻¹; 花椰菜菜花上的残留量为 0.04 mg·kg⁻¹。研究表明, 呋喃虫酰肼在花椰菜菜叶、土壤中消解较快, 其残留消解动态曲线符合化学反应一级动力学方程, 在花椰菜菜叶上的半衰期分别为 3.19 d (2005 年) 和 4.19 d (2006 年), 在土壤中的半衰期为 6.43 d (2005 年) 和 5.73 d (2006 年), 在花椰菜菜花上的半衰期为 4.07 d (2006 年)。

关键词: 呋喃虫酰肼; 花椰菜; 土壤; 残留; 消解动态

中图分类号: S 481+.8 文献标识码: A

JS118 degradation and final residue in cauliflower plants and soil

ZENG Qiang¹, LIN Yong², HUANG Qiong-hui², ZOU Hua-jiao², LÜ Zhou-ming¹, LIU Xin²

(1. College of Plant Protection, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou, Fujian 350002, China; 2. Fujian Inspection and Testing Center for Agricultural Product Quality and Safety, Fuzhou, Fujian 350002, China)

Abstract: The dynamic degradation and final residue of JS118 in cauliflower and soil were investigated in a Fuzhou suburb in 2005~ 2006. The results showed that (a) the 14 days average final residue in the cauliflower leaves was 0.20 mg·kg⁻¹, (b) no residue detected in the soil in 2005, but 0.38 mg·kg⁻¹ in 2006, and (c) 0.04 mg·kg⁻¹ of the residue was found in the flowers. The half-life of JS118 in cauliflower leaves was determined to be 3.19 d in 2005 and 4.19 d in 2006. In the flowers, it was 4.07 d in 2006, and in the soil 6.43 d in 2005 and 5.73 d in 2006.

Key words: JS118; cauliflower; soil; residue; degradation dynamics

呋喃虫酰肼是江苏省农药研究所有限公司暨国家南方农药创制中心江苏基地创制的具有仿生性质的昆虫生长调节剂。室内活性测定表明其对甜菜夜蛾、小菜蛾、菜青虫、斜纹夜蛾、茶尺蠖和茶毛虫等鳞翅目害虫具有较好的控制作用的杀虫活性^[1-3]。为了解呋喃虫酰肼悬浮剂使用中的残留情况并为制定相关合理使用准则提供依据, 对其在花椰菜菜叶、花椰菜菜花和土壤中的残留消解动态和最终残留进行了研究。

1 材料与 方法

1.1 仪器与试剂

Waters HPLC 2695 高效液相色谱仪, 配 PKAD 二极管阵列检测器和色谱工作站; 超声波振荡器 (昆山市超声仪器有限公司); BUCHI 真空

旋转蒸发仪; 玻璃层析柱: 内径 8 mm × 18 cm。

试剂: 二氯甲烷、无水硫酸钠均为国产分析纯; 弗罗里硅土 (色谱层析用, 60~ 100 目); 甲醇为色谱纯, 通过 0.45 μm 孔径油相膜过滤; 二次蒸馏水, 通过 0.45 μm 孔径水相膜过滤。

呋喃虫酰肼标准品, 纯度 99.8% (中国国家标物中心提供)。

1.2 田间试验

按我国农业部农药检定所颁布的农药残留试验准则^[4], 2005 年 10 月与 2006 年 5 月在福建省福州市晋安区鼓山镇洋里村试验地, 采用利农牌 HD-400 手摇压缩式喷雾器均匀喷雾处理。

1.2.1 在植株及土壤中降解动态试验 每个试验小区面积 30 m², 每个处理重复 3 次, 小区之间设保护行, 随机区组排列, 同时设清水对照区。将

收稿日期: 2006- 11- 16 初稿; 2007- 01- 16 修改稿
作者简介: 曾强 (1982-), 男, 硕士生, 研究方向: 农药生态毒理及安全性评价。
通讯作者: 刘新 (1967-), 男, 高级农艺师, 博士, 从事农产品安全与质量分析研究 (E-mail: liuxin7777@vip.sina.com)。

10% 呋喃虫酰肼悬浮剂均匀喷洒在试验区花椰菜菜叶上,直到地面湿润为止,施药有效剂量为 $300\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$, 喷药后,按以下时间取样: 施药后 1 h、1 d、3 d、7 d、14 d、21 d、30 d、45 d 同步采集整株菜样和土壤样品,每小区随机多点取样,菜叶样采集时各采集 5 棵,每小区采集量不少于 2 kg,剥去碎叶与老叶,将每个样切碎并混合均匀。土壤样品采集时,采样深度为 0~15 cm,取样量不少于 1 kg,除去碎石等杂物并混合均匀。各类样品均用四分法取 0.5 kg 作为试样,分别将样品装入聚乙烯食品袋内密封,贮存于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中待测。

1.2.2 最终残留试验 设高、低浓度 2 个处理区,小区设计同降解动态试验,施药剂量分别为推荐有效剂量 $150\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$,和 2 倍推荐有效剂量 $300\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$,施药次数为 1 次和 2 次,每次施药间隔 7 d,对照区不喷药,分别于最后 1 次施药后 3 d、7 d、14 d 按降解动态试验同样方法取样、装样、贮样。

1.3 分析方法

1.3.1 仪器检测条件 色谱柱: $250\text{ mm}\times 4.6\text{ mm}$ (内径) 不锈钢柱,内装 Symmetry C_{18} $5\text{ }\mu\text{m}$ 键合固定相。流动相: 甲醇与水体积比为 66:34,流速: $0.5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 柱温: $30\text{ }^{\circ}\text{C}$; 检测波长: 254 nm ; 进样量: $20\text{ }\mu\text{L}$; 保留时间: 13.46 min ; 外标法定量。

1.3.2 标准工作曲线 配制浓度为 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $2.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的呋喃虫酰肼标准系列溶液,在上述色谱条件下进行 2 次平行测定,以峰面积 (平均值) 为纵坐标,浓度为横坐标绘制线性回归,回归方程为 $A=17968x-3084.7$, $R^2=0.9968$ (图 1)。

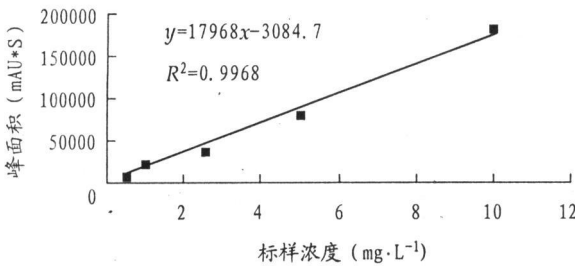


图 1 JS118 标准工作曲线
Fig 1 Standard curve of JS118

1.3.3 添加回收率测定 采用质量分数添加回收率来表示本方法的准确度和精密度,在空白的花菜叶样、菜花和土壤样品中,添加已知含量的呋喃虫

酰肼标准品,按照上述规定的色谱操作条件测定其含量计算回收率及变异系数。

由表 1 可知,通过对呋喃虫酰肼残留样品分析的准确度及精确度检验,本方法测定的回收率为 $82.69\%\sim 97.24\%$,变异系数为 $1.09\%\sim 5.36\%$,均达到残留分析的要求^[4]。因此,利用本方法进行呋喃虫酰肼残留样品的分离和含量测定,灵敏度高,重现性好,能为试验提供可靠的数据。

1.3.4 样品的提取 将置于冰箱中的样品取出静置到室温,用干净的不锈钢匙搅拌均匀,称取 50.0 g 待测样品置于 250 mL 具塞三角瓶中,加入 100 mL 的二氯甲烷,置于数控超声振荡器水槽中超声提取 30 min 。静置 30 min 后,用漏斗和滤纸过无水硫酸钠脱水过滤,后用 30 mL 二氯甲烷洗渣两次,合并滤液。

表 1 呋喃虫酰肼在花椰菜和土壤上的添加回收率测定结果

| Table 1 Recovery rate of JS118 in cauliflower and soil | | | |
|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------|------------|-------------|
| 样品 | 添加量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) | 回收率 (%) | 变异系数 (%) |
| 菜叶 | 0.05 | 86.96 | 5.36 |
| | 1 | 96.54 | 3.65 |
| | 10 | 94.06 | 1.09 |
| 土壤 | 0.05 | 82.69 | 6.31 |
| | 1 | 88.62 | 2.64 |
| | 10 | 95.93 | 2.34 |
| 菜花 | 0.05 | 84.45 | 4.63 |
| | 0.5 | 89.52 | 1.32 |
| | 10 | 97.24 | 1.52 |

注:表中数据为 6 次平行样品的平均值。

1.3.5 样品的净化 将滤液移入旋转蒸发仪中,水浴 ($35\text{ }^{\circ}\text{C}$) 旋转蒸发浓缩到约 2 mL 。然后通过内径为 8 mm 的玻璃层析柱净化,层析柱中依次装入少许脱脂棉、 1 cm 无水硫酸钠,弗罗里硅土 4 g ($140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘 4 h)、 0.5 g 活性炭、 1 cm 无水硫酸钠,以少量的二氯甲烷预淋后,弃去淋洗液^[5]。将上述浓缩物转移到柱中,用淋洗液为甲醇+二氯甲烷= $10+90\text{ (V+V)}$ 进行淋洗,收集 30 mL ,将其浓缩近干。用甲醇定容 5 mL ,待测定。

2 结果与分析

2.1 最低检出限

按 3 倍噪音计算,方法最低检出量为 3.02 ng 。由以下公式可得本方法最低检出限 (LOD) 为 $0.0151\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。由此表明,本方法适用于痕量

呋喃虫酰肼的定量分析。

2 2 呋喃虫酰肼在花椰菜菜叶、土壤和菜花中的残留动态试验

结果如表 2，2005 年在花椰菜的菜叶中原始沉积量为 5 28 mg · kg⁻¹，半衰期为 3. 19 d，降解方程为 $y= 4\ 0712e^{-0\ 217t}$ ($R^2= 0\ 956\ 5$)；2006 年在花椰菜的菜叶中原始沉积量为 4 19 mg · kg⁻¹，半衰期为 4 18 d，降解方程为 $y= 3\ 050\ 9e^{-0\ 165\ 6t}$ ($R^2= 0\ 989\ 7$)。

2005 年在土壤中原 始 沉 积 量 为 1 26 mg · kg⁻¹，半衰期为 6 43 d，降解方程为 $y= 0\ 8358e^{-0\ 1078t}$ ($R^2= 0\ 954\ 1$)；2006 年在土壤中原 始 沉 积 量 为 0 98 mg · kg⁻¹，半衰期为 5 73 d，降解方程为 $y= 0\ 821\ 3e^{-0\ 1211t}$ ($R^2= 0\ 950\ 1$)。

2006 年在花椰菜的菜花中原 始 沉 积 量 为 2 56 mg · kg⁻¹，半衰期为 4 07 d，降解方程为 $y= 1\ 8766e^{-0\ 170\ 3t}$ ($R^2= 0\ 972\ 1$)。

| 表 2 2006 年 10% 呋喃虫酰肼悬浮剂在花菜叶、土壤和菜花中的残留消解动态 Table 2 Degradation dynamics of JS1 18 in cauliflower leaves, flowers and soil in 2006 | | | | | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|-----------------------------|--------|-----------------------------|--------|-----------------------------|--------|
| 施药时间 | 施药后 距收期 | 菜叶 | | 土壤 | | 菜花 | |
| | | 残留量(mg · kg ⁻¹) | 消解率(%) | 残留量(mg · kg ⁻¹) | 消解率(%) | 残留量(mg · kg ⁻¹) | 消解率(%) |
| 2005 年 | 1 h | 5 28 | | 1 26 | | | |
| | 1 d | 2 63 | 50 19 | 0 58 | 53 97 | | |
| | 3 d | 1 68 | 68 18 | 0 48 | 61 90 | | |
| | 7 d | 0 78 | 85 23 | 0 33 | 73 81 | | |
| | 14 d | 0 27 | 94 89 | 0 25 | 80 16 | | |
| | 21 d | 0 03 | 94 89 | 0 09 | 92 86 | | |
| | 30 d | ND | 99 43 | 0 03 | 97 62 | | |
| | 45d | ND | | ND | | | |
| 2006 年 | 1 h | 4 19 | | 0 98 | | 2 56 | |
| | 1 d | 2 16 | 48 45 | 0 53 | 46 86 | 1 12 | 56 25 |
| | 3 d | 1 48 | 64 68 | 0 47 | 52 04 | 0 97 | 62 11 |
| | 7 d | 0 91 | 78 28 | 0 28 | 71 43 | 0 68 | 73 44 |
| | 14 d | 0 34 | 91 89 | 0 17 | 82 65 | 0 18 | 92 97 |
| | 21 d | 0 10 | 97 61 | 0 05 | 94 89 | 0 05 | 98 05 |
| | 30 d | 0 02 | 99 52 | 0 02 | 97 96 | ND | |
| | 45 d | ND | | ND | | ND | |

注: 2005 年未安排菜花样试验, ND 为未检出。

2 3 10% 呋喃虫酰肼悬浮剂在花椰菜菜叶、菜花和土壤中的最终残留试验

2005 年花椰菜菜叶中呋喃虫酰肼的残留量 0 10~ 0 62 mg · kg⁻¹，土壤中呋喃虫酰肼的残留量 0 015 1~ 0 35 mg · kg⁻¹。2006 年花椰菜菜叶中呋喃虫酰肼的残留量 0 04~ 0 86 mg · kg⁻¹，花椰菜菜花中呋喃虫酰肼在残留量 0 02~ 0 59 mg · kg⁻¹，土壤中呋喃虫酰肼在残留量 0 015 1~ 0 38 mg · kg⁻¹。结果见表 3。

3 结 论

采用以上的净化方法，液相色谱测定的分析方

法在检测灵敏度、可信度和重复性等方面均符合农药残留检测技术要求。

呋喃虫酰肼在花椰菜菜叶中的半衰期分别为 3 19 d (2005 年)、4 18 d (2006 年)。其降解动态符合一级动力学方程 $C_1= C_0e^{-k}$ ，相关系数较高。呋喃虫酰肼在花椰菜菜花中的半衰期分别为 4 07 d (2006 年)。

农药在土壤中的降解与农药的性质、剂型、使用方法、以及使用地区的气候和土壤条件有关。从检测结果来看，土壤的原始残留量比在植株中的更低，该药在土壤中的降解也较快。

表 3 2005 年、2006 年 10% 呋喃虫酰肼悬浮剂在花菜叶、土壤和菜花中的最终残留
Table 3 The final residual amounts of JS118 in cauliflower leaves and flowers and soil in 2005 and 2006

| 处理时间 | 处理剂量 (g) | 采样间隔期 (d) | 平均残留量(mg·kg ⁻¹) | | | | | |
|--------|-------------|--------------|-----------------------------|------|------|------|------|------|
| | | | 菜叶 | | 土壤 | | 菜花 | |
| | | | 施药一次 | 施药两次 | 施药一次 | 施药两次 | 施药一次 | 施药两次 |
| 2005 年 | 0(CK) | 7 | ND | ND | ND | ND | | |
| | | 14 | ND | ND | ND | ND | | |
| | 100 | 7 | 0.31 | 0.33 | 0.16 | 0.23 | | |
| | | 14 | 0.14 | 0.20 | ND | 0.04 | | |
| | 150 | 7 | 0.62 | 0.55 | 0.26 | 0.35 | | |
| | | 14 | 0.10 | 0.17 | ND | 0.15 | | |
| 2006 年 | 0(CK) | 7 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| | | 14 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 100 | 7 | 0.55 | 0.30 | 0.12 | 0.23 | 0.48 | 0.56 |
| | | 14 | 0.05 | 0.04 | ND | ND | 0.08 | 0.06 |
| | 150 | 7 | 0.65 | 0.86 | 0.32 | 0.38 | 0.59 | 0.43 |
| | | 14 | 0.16 | 0.23 | 0.05 | ND | 0.05 | 0.02 |

注: 2005 年未安排菜花样试验, ND 为未检出。

10% 呋喃虫酰肼悬浮剂 150 g·hm⁻²、300 g·hm⁻²施用 2 次后, 距收获期 7 d 或 14 d, 呋喃虫酰肼的最终残留量都较低, 对菜花的食用较安全, 并且对土壤污染可能性较小。在土壤中原 始残留虽较叶与花中的低, 但降解稍慢。随着施药量和施药次数的增加, 残留量增加不显著, 没有累积性。

参考文献:

[1] 倪珏萍, 朱丽梅, 侯华民, 等. 新杀虫剂 JS118 生物活性研究

[J]. 现代农药, 2002, (1): 16– 20.
[2] 侯华民, 倪珏萍, 黄春霞, 等. 新杀虫剂 JS118 对甜菜夜蛾的防治研究 [C] // 国家南方农药创制中心领导小组办公室. 第五届新农药创制交流会论文集. 沈阳, 2002: 174– 177.
[3] 朱丽梅, 倪珏萍, 李玉锋, 等. JS118 对茶尺蠖室内生物活性研究 [J]. 现代农药, 2002, (5): 15– 17.
[4] 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: 7– 35.
[5] 陶传江, 郑姗姗, 刘 伟, 等. 蔬菜样本柱层析净化方法研究 [J]. 农药科学与管理, 2001, 22 (2): 18– 22.

(责任编辑: 周 琼)