

复配剂苯丁·哒乳油中哒螨酮在柑桔和土壤中的残留动态研究

李 蓓, 杨仁斌, 佘佳荣, 付 强

(湖南农业大学农业环境保护研究所, 湖南 长沙 410128)

摘 要:采用田间试验的方法,研究了哒螨酮在柑桔及土壤中的残留动态,应用气相色谱法测定了哒螨酮在柑桔和土壤中的残留量。结果表明,哒螨酮在柑桔和土壤中消解较快,其半衰期分别为 3.53~13.50 d 和 3.13~10.53 d;10%苯丁·哒乳油兑水稀释 1 500 倍(哒螨酮浓度为 33.3 mg·L⁻¹),使用 3 次,末次施药 20 d 后,哒螨酮在柑桔肉残留量为未检出,在柑桔皮中为未检出~0.082 3 mg·kg⁻¹,在土壤中为未检出~0.078 3 mg·kg⁻¹。该药属易分解农药($T_{1/2}$ <30 d),按推荐使用剂量使用是安全的。

关键词:哒螨酮;消解;残留;柑桔;气相色谱法

中图分类号:X592 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)05-2043-05

Residue Dynamics of Pyridaben in Mixed Formulation of Fenbutatin Oxide and Pyridaben E.C in Citrus and Soil

LI Bei, YANG Ren-bin, SHE Jia-rong, FU Qiang

(Institute of Aro-Environmental Protection, Hunan Agricultural University, Changsha 410128,China)

Abstract: In order to make up a standard procedure for safe use of pyridaben (the active ingredient of 5% in mixed formulatio)on citrus, a field experiment was conducted to reveal the residue dynamics and residues of pyridaben in citrus and soil distributed in Changsha and Hangzhou two places.The residues of pyridaben in citrus and soil were determined by gas chromatography with ECD detector.Citrus and soil samples were extracted with acetone and cleaned up by liquid-liquid distribution and column filled with anhydrous sodium sulfate and neutral aluminum oxide.When adding of pyridaben at the concentration of 0.05~0.5 mg·kg⁻¹,The average recovery of pyridaben was in a range of 84.41%~93.08%,and coefficient of variation was 1.6%~11.69%. The degradation of pyridaben in 10% fenbutatin oxide and pyridaben E.C in citrus and soil was investigated using above method. The results showed that the degradation of pyridaben in citrus and soil was in accord with the regression equation. The half-lives in cirtus and soil were 3.53~13.50 d and 3.13~10.53 d, respectively.When the cirtus was sprayed three times with fenbutatin oxide and pyridaben 10%E.C dilution of (1:1 500 concentration of pyridaben was 33.3 mg·L⁻¹),at the 20th day after the last application,the final residues of pyridaben in pulp,peels and soil were ND,ND~0.0823,ND~0.078 3 mg·kg⁻¹, respectively, suggesting that pyridaben belonged to non-persistent pesticides ($T_{1/2}$ <30 days). The result could offer certain scientific experimental reference for reasonably using the pyridaben and appraising its enviromental security in China.

Keywords: pyridaben; dissipation; residue; citrus; gas chromatography

哒螨酮,英文名称 Pyridaben,化学名 2-特丁基-5-(4-特丁基苄硫基)-4-氯哒嗪-3(2H)-酮。是 1985 年日本日产化学公司所开发研制的杀螨剂,主要用于防治柑桔、苹果上的各种螨类^[1]。10%苯丁·哒乳油为苯丁锡与哒螨酮的复配制剂,为探明其使用后哒

螨酮在柑桔和土壤中的消解规律及最终残留量,于 2005—2006 年于湖南长沙、浙江杭州进行残留试验,旨在为制订其安全使用标准提供依据。

1 材料与方法

1.1 田间试验时间、地点、药剂、作物及品种
试验时间:2005—2006 年。2005 年,长沙动态试验 7 月进行,最终残留试验 8—9 月进行;杭州动态 8 月进行,最终残留试验 8—9 月进行;2006 年长沙动态试验 9 月进行,最终残留试验 9—10 月进行,杭州

收稿日期:2007-10-22

基金项目:农业部农药残留基金项目(NC060023)

作者简介:李 蓓(1984—),女,硕士研究生,研究方向为环境污染物质检测及技术。E-mail:libei8442@163.com

联系人:杨仁斌 E-mail:yrb4806@yahoo.com.cn

动态试验 8 月进行,最终残留试验 8—9 月进行。

试验地点:湖南长沙、浙江杭州。

试验农药:10%苯丁·哒乳油。

供试作物:温州蜜柑、黄岩蜜桔。

1.2 消解动态试验

采用 1 次施药多次采样的方法进行。在供试的柑桔园中,设 3 个施药处理区和 1 个不施药的对照区,每个小区 6 棵桔树。柑桔生长期间,用 10%苯丁·哒乳油兑水稀释 750 倍(哒螨酮浓度为 66.7 mg·L⁻¹),分别喷施于柑桔树和树下土壤上,在施药后 1/24、1、2、3、5、7、10、14、21、28、35、42 d 分别取柑桔果实和柑桔园土壤,经缩分后,存于-20 ℃的冰箱中,待测定残留量。

1.3 最终残留试验

柑桔生长期间,喷施 10%苯丁·哒乳油兑水稀释 1 500 倍液(哒螨酮浓度为 33.3 mg·L⁻¹)和 750 倍液(哒螨酮浓度为 66.7 mg·L⁻¹)各 2~3 次(每次间隔 10 d),末次施药的 10、15、20、30 d 采集柑桔果实和柑桔树下土壤,试验重复 3 次,同时设对照区(即不施药区)。采收的样品经缩分后,存于-20 ℃的冰箱中,待测定残留量。

1.4 检测方法

1.4.1 药品与试剂

哒螨酮标准品(农业部农药质量检测中心提供,纯度>99%);丙酮、石油醚、乙酸乙酯、无水硫酸钠等均为分析纯;中性氧化铝:130 ℃活化 4 h,置干燥器中冷却干燥,使用前加 6 %蒸馏水脱活。

1.4.2 仪器与设备

气相色谱仪:HP-6890N(带 ECD),HP-5 毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm);AEU-210 万分之一电子分析天平;旋转蒸发器;组织捣碎机;玻璃层析柱:30 cm(长)×1.5 cm(内径);分液漏斗;全玻璃双蒸馏水器;布氏漏斗等。

1.5 分析步骤

1.5.1 提取

称取柑桔果皮样品 10.0 g(果肉捣碎匀浆,称取 20.0 g),土壤 20.0 g,用 60 mL 丙酮振荡提取 30 min 后取上清液 40 mL,剩余残渣加入 40 mL 丙酮,振荡提取 30 min 后抽滤,用 30 mL 丙酮洗涤抽滤滤渣,合并提取液,浓缩至近干,转入 250 mL 分液漏斗中,先后用 30、20、10 mL 石油醚萃取,合并萃取液浓缩至 1.0 mL。待层析柱净化。

1.5.2 净化

在层析柱内依次填装 2 cm 无水硫酸钠、5 g 中性氧化铝、2 cm 无水硫酸钠。用 10 mL 淋洗剂(石油醚/乙酸乙酯(1:1,V/V))预淋,将浓缩液移入柱中,用 40 mL 上述淋洗剂依次洗脱,收集全部洗脱液,浓缩至近干,用石油醚定容至 10 mL 后待色谱检测。

1.5.3 气相色谱条件

色谱柱温度:235 ℃;检测器温度:300 ℃;进样口(气化)温度:270 ℃;恒压,不分流;载气:N₂(纯度>99.999 3 %);柱流量:5 mL·min⁻¹;补偿流量:45 mL·min⁻¹;保留时间:4.3 min;进样量:1 μL。

2 结果与讨论

2.1 添加回收率试验结果

采用最低检出量和最低检出浓度表示本方法的灵敏度。仪器对哒螨酮的最低检测量为 4×10⁻¹² g(以 3 倍信噪比计),哒螨酮在桔皮和桔肉及土壤中的最小检出浓度分别为 0.01、0.005、0.002 mg·kg⁻¹。本方法的准确度及精密度采用添加回收率和变异系数来表示。在制备好的空白柑桔皮、柑桔肉和土壤样品中添加定量的哒螨酮标准溶液。按上述分析方法测定回收率。空白土壤 20.0 g,柑桔肉样品 20.0 g,柑桔皮 10.0 g,添加浓度及测定结果列入表 1 中。添加浓度范围为 0.05~0.5 mg·kg⁻¹。哒螨酮在各类样品中的色谱图见图 1。

表 1 添加回收率与变异系数

Table 1 Recoveries and coefficient of variation for pyridaben in samples

样品名称	添加浓度/ mg·kg ⁻¹	回收率/%						平均回收率/%	变异系数/%
土壤	0.05	89.14	81.87	84.52	79.46	87.09	84.41	4.61	
	0.1	100.00	107.10	84.06	84.53	84.70	92.08	11.69	
	0.5	91.23	84.21	89.46	80.85	91.24	87.40	5.32	
柑桔	0.05	94.70	91.53	91.80	94.56	92.83	93.08	1.60	
果皮	0.1	90.93	98.52	94.42	81.52	92.32	91.54	6.87	
	0.5	92.70	84.44	85.82	86.51	88.73	87.64	3.68	
柑桔	0.05	88.06	88.30	90.28	80.60	85.75	86.60	4.29	
果肉	0.1	80.85	86.74	106.68	89.10	90.47	90.77	10.60	
	0.5	82.82	100.55	95.12	83.95	90.33	90.55	8.26	

2.2 消解动态试验结果

10%苯丁·哒乳油施用于柑桔树后,哒螨酮主要残留在柑桔果皮上,而在柑桔果肉中则残留较少,表现为明显的接触性残留。

哒螨酮在柑桔果皮和柑桔园土壤中的消解符合一级化学反应动力学方程式:

$$C_t=C_0e^{-kt}$$

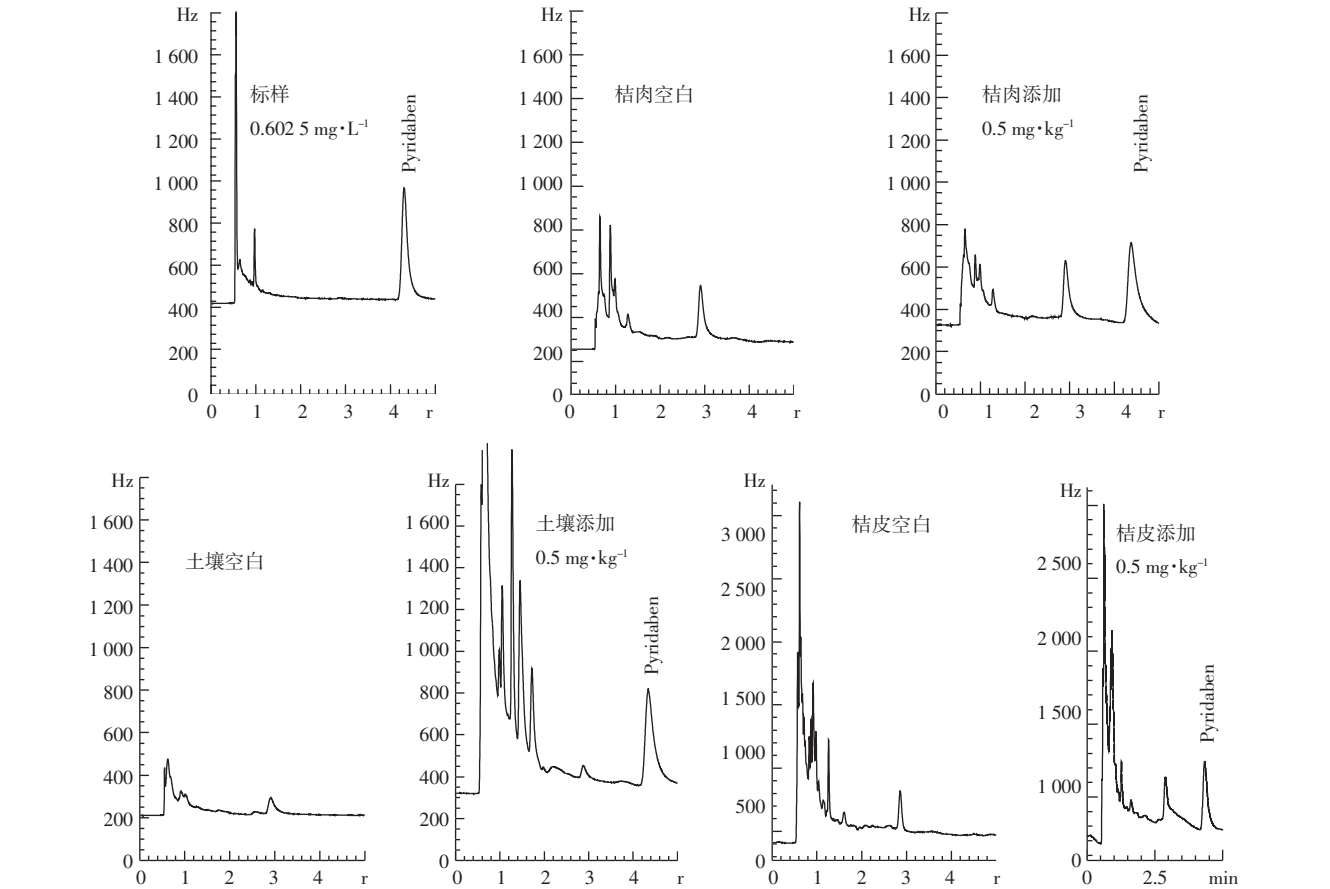


图 1 吡螨酮在柑桔和土壤中的色谱图
Figure 1 Gas chromatogram of pyridaben in citrus and soil

式中： C_t 为施药后间隔 t 的残留农药浓度， C_0 为施药后的原始沉积量， k 为消解速率常数， t 为施药后的天数。

别见表 4。吡螨酮在柑桔果皮中的消解半衰期为 3.53~13.50 d，在柑桔园土壤中的消解半衰期为 3.22~10.53 d。

通过对表 2、表 3 的数据进行统计分析，获得吡螨酮在柑桔和土壤中残留量消解动态的回归方程分

比较长沙地区两年试验结果，在夏季施药，1 h 后柑桔全果残留量为 $0.039\ 2\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，土壤为 $0.097\ 1$

表 2 吡螨酮在柑桔和土壤中的消解试验结果(2005 年)						
Table 2 Degradation dynamics of pyridaben in citrus and soil(2005)						
取样时间(施药后天数)/d	长沙			杭州		
	柑桔全果/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	土壤/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	消失率/%	柑桔全果/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	土壤/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	消失率/%
0*	0.039 2	0.097 1	0	0.148 9	0.659 4	0
1	0.033 2	0.061 5	15.31(36.66)	0.141 7	0.502 1	4.835(23.86)
2	0.026 3	0.042 6	32.91(56.13)	0.140 3	0.452 3	5.776(31.41)
3	0.024 4	0.034 5	37.76(64.47)	0.139 0	0.395 1	6.649(40.08)
5	0.012 7	0.028 3	67.60(70.85)	0.117 8	0.223 3	20.89(66.14)
7	0.006 6	0.018 7	83.16(80.74)	0.108 8	0.203 6	26.93(69.12)
10	0.003 8	0.005 8	90.31(94.03)	0.094 2	0.087 3	36.74(86.76)
14	0.003 5	ND	91.07(—)	0.076 8	0.044 2	48.42(93.30)
21	ND	ND	—	0.054 3	0.019 7	63.53(97.01)
28	ND	ND	—	0.022 6	0.021 0	84.82(97.03)
35	ND	ND	—	ND	ND	—

注：* 为施药后 1 h，土壤以干重计，() 内为土壤消失率。

表 3 哒螨酮在柑桔和土壤中的消解试验结果(2006 年)
Table 3 Degradation dynamics of pyridaben in citrus and soil(2006)

取样时间(施药后天数)/d	长沙			杭州		
	柑桔全果/mg·kg ⁻¹	土壤/mg·kg ⁻¹	消解率/%	柑桔全果/mg·kg ⁻¹	土壤/mg·kg ⁻¹	消解率/%
0*	0.115 3	0.175 2	0	0.064 6	0.390 2	0
1	0.041 5	0.144 1	64.01(17.75)	0.023 0	0.351 0	64.4(10.05)
2	0.036 2	0.135 6	68.60(22.60)	0.018 1	0.238 6	71.99(38.86)
3	0.029 2	0.124 5	74.67(28.93)	0.016 9	0.224 0	73.84(42.6)
5	0.022 8	0.111 8	80.23(36.18)	0.012 9	0.070 5	80.03(81.94)
7	0.019 7	0.097 5	82.91(44.35)	0.008 9	0.048 8	86.22(87.5)
10	0.015 8	0.087 9	86.30(49.83)	0.006 1	0.039 8	90.56(89.81)
14	0.013 2	0.068 5	88.55(60.90)	0.004 3	0.023 2	93.35(94.06)
21	0.006 6	0.042 7	94.26(75.62)	ND	ND	—
28	ND	0.023 9	(86.36)	ND	ND	—
35	ND	ND	—	ND	ND	—

注:* 为施药后 1 h,土壤以干重计,()内为土壤消失率。

mg·kg⁻¹;第 21 d 土壤和柑桔中哒螨酮即完全消失。秋季施药,1 h 后柑桔全果残留量为 0.115 3 mg·kg⁻¹,土壤中残留量为 0.175 2 mg·kg⁻¹;35 d 土壤和柑桔中哒螨酮才完全消失。因此哒螨酮在夏季使用更安全性更高,残留量更少。

表 4 哒螨酮在柑桔和土壤中的消解动力学方程式及半衰期
Table 4 Degradation dynamic regression equation and half lives of pyridaben in soil and citrus

年份	试验地	样品类型	消解动力学方程式	相关系数/R ²	消解半衰期/d
2005	长沙	柑桔果皮	0.147 6·e ^{-0.195 7t}	0.936 2	3.53
		土壤	0.052 2·e ^{-0.219 2t}	0.931 4	3.15
	杭州	柑桔果皮	0.601 3·e ^{-0.081 1t}	0.978 2	13.50
		土壤	0.510 8·e ^{-0.138 9t}	0.931 3	4.97
2006	长沙	柑桔果皮	0.165 3·e ^{-0.079 1t}	0.924 6	8.72
		土壤	0.160 0·e ^{-0.066 5t}	0.990 6	10.53
	杭州	柑桔果皮	0.117 6·e ^{-0.151 3t}	0.914 3	4.56
		土壤	0.332 4·e ^{-0.214 2t}	0.923 5	3.22

2.3 哒螨酮在柑桔果肉、果皮和柑桔园土壤中的最终残留测定结果

在柑桔生长期间,将 10%苯丁·哒乳油按使用剂量(有效成分哒螨酮浓度为 33.3 mg·L⁻¹)和高剂量(哒螨酮浓度为 66.7 mg·L⁻¹)兑水喷雾,施药次数最多 3 种,每次间隔 10 d,最后一次施药后 10、15、20、30 d 采摘柑桔及土壤样品。使用低剂量处理中 2005 年柑桔桔肉中的哒螨酮残留量为未检出;2005 年哒螨酮柑桔皮中残留量为未检出~0.050 0 mg·kg⁻¹,2006 年在柑桔皮哒螨酮残留量为未检出~0.248 7 mg·kg⁻¹;2005 年哒螨酮在土壤中残留量为未检出,2006 年哒

螨酮在土壤中残留量为未检出~0.274 8 mg·kg⁻¹。高剂量处理中 2005 年哒螨酮在桔肉中残留量为未检出,2006 年桔肉中的哒螨酮残留量为未检出~0.020 6 mg·kg⁻¹;2005 年哒螨酮在柑桔皮中残留量为未检出~0.071 6 mg·kg⁻¹,2006年在柑桔皮哒螨酮残留量为未检出~0.490 7 mg·kg⁻¹;2005 年哒螨酮在土壤中残留量为未检出,2006 年土壤中残留量为未检出~0.208 3 mg·kg⁻¹。哒螨酮的最终残留试验结果见表 5、表 6。

3 结论

- (1)10%苯丁·哒乳油兑水稀释 750 倍(哒螨酮浓度为 66.7 mg·L⁻¹),哒螨酮在柑桔皮上的半衰期为 3.53~13.50 d,在土壤中的半衰期为 3.15~10.53 d,属于易降解农药($T_{1/2}$ <30 d)。
 - (2)对比两年试验结果,试验在夏季进行比秋季进行时,哒螨酮消解速率快,残留量小。因此,10%苯丁·哒乳油在夏季使用更为安全。
 - (3)我国还没有制定哒螨酮在柑桔中的 MRL 值,参考美国推荐的 MRL 值 0.5 mg·L⁻¹,建议我国对哒螨酮在柑桔中的 MRL 暂定为 0.5 mg·L⁻¹;根据湖南浙江两年两地田间试验和残留测定结果:在中国自然环境下使用 10%的苯丁·哒乳油稀释 1 500 倍(有效成分哒螨酮浓度为 33.4 mg·L⁻¹),最多施药 3 次,最后一次施药距采收间隔期为 10、15、20、30 d。收获的柑桔果皮和果肉及土壤中哒螨酮的残留量,结果均低于推荐的 MRL 值。
- 根据本试验结果,建议柑桔挂果期施药,10%的苯丁·哒乳油稀释 1 500 倍(有效成分哒螨酮浓度为

表 5 吡螨酮在柑桔和土壤中的最终残留量(2005)

Table 5 The final residues of pyridaben in soil and citrus(2005)

试验地	施药 次数	安全间隔 期/d	残留量/mg·kg ⁻¹			
			柑桔果肉	柑桔果皮	柑桔全果	柑桔园土壤
长沙	2 ^A	30	ND	0.034 9	0.008 7	ND
		20	ND	0.059 2	0.014 7	ND
		15	ND	0.068 3	0.016 9	ND
		10	ND	0.071 6	0.017 8	ND
	3 ^A	30	ND	0.042 0	0.010 4	ND
		20	ND	0.052 1	0.012 9	ND
		15	ND	0.060 4	0.014 9	ND
		10	ND	0.061 4	0.015 2	ND
	2 ^B	30	ND	0.011 5	0.002 8	ND
		20	ND	0.016 0	0.003 9	ND
		15	ND	0.025 4	0.006 2	ND
		10	ND	0.046 9	0.011 6	ND
	3 ^B	30	ND	0.019 5	0.004 8	ND
		20	ND	0.030 0	0. 007 4	ND
		15	ND	0.031 7	0.007 9	ND
		10	ND	0.050 0	0.012 4	ND
杭州	2 ^A	30	ND	ND	ND	ND
		20	ND	ND	ND	ND
		15	ND	ND	ND	ND
		10	ND	ND	ND	ND
	3 ^A	30	ND	ND	ND	ND
		20	ND	ND	ND	ND
		15	ND	ND	ND	ND
		10	ND	ND	ND	ND
	2 ^B	30	ND	ND	ND	ND
		20	ND	ND	ND	ND
		15	ND	ND	ND	ND
		10	ND	ND	ND	ND
	3 ^B	30	ND	ND	ND	ND
		20	ND	ND	ND	ND
		15	ND	ND	ND	ND
		10	ND	ND	ND	ND

注:A 为 750 倍(有效成分浓度为 66.7 mg·L⁻¹);
B 为 1 500 倍(有效成分浓度为 33.3 mg·L⁻¹);
ND 表示样品中的残留量低于检测限值。表 6 同。

33.4 mg·L⁻¹)喷雾,喷湿柑桔叶片和果实,最多施药 2 次,最后一次施药距采收间隔期为 20 d,收获的柑桔食用是安全的。

参考文献:

[1] 张一宾,张 恂. 农药[M]. 北京:中国物资出版社,1997, 221.
ZHANG Yi-bin , ZHANG Yi. Pesticide [M]. Beijing:China Material Press, 1997. 221.

[2] 岳永德. 农药残留分析[M]. 北京:中国农业出版社, 2004.
YUE Yong-de. Pesticide Residue Analyse[M]Beijing:China Agriculture Press, 2004.

[3] 农业部农药检定所. 农药残留量实用检测方法手册[M]. 北京:中国农业出版社, 2005.
Institue for the Control of Agrochemicals Ministry of Agriculture. 2005.

表 6 吡螨酮在柑桔和土壤中的最终残留量(2006)

Table 6 The final residues of pyridaben in soil and citrus(2006)

试验地	施药 次数	安全间隔 期/d	残留量/mg·kg ⁻¹			
			柑桔果肉	柑桔果皮	柑桔全果	柑桔园土壤
长沙	2 ^A	30	ND	0.196 2	0.058 1	ND
		20	ND	0.138 0	0.040 9	ND
		15	ND	0.245 3	0.072 7	0.032 3
		10	0.020 6	0.346 5	0.117 2	0.178 4
	3 ^A	30	ND	0.402 2	0.119 2	ND
		20	ND	0.413 7	0.126 7	ND
		15	ND	0.433 4	0.128 4	0.083 2
		10	0.016 5	0.490 7	0.157 0	0.201 5
	2 ^B	30	ND	0.041 5	0.012 3	ND
		20	ND	0.046 1	0.013 7	ND
		15	ND	0.054 3	0.016 1	ND
		10	ND	0.072 7	0.021 5	0.007 8
	3 ^B	30	ND	0.073 6	0.021 8	ND
		20	ND	0.082 3	0.024 3	ND
		15	ND	0.145 3	0.043 1	ND
		10	ND	0.248 7	0.073 6	ND
杭州	2 ^A	30	ND	ND	ND	ND
		20	ND	ND	ND	ND
		15	ND	ND	ND	0.070 2
		10	ND	0.031 8	0.007 9	0.175 3
	3 ^A	30	ND	ND	ND	ND
		20	ND	ND	ND	ND
		15	ND	ND	ND	0.083 4
		10	ND	0.046 5	0.011 5	0.208 3
	2 ^B	30	ND	ND	ND	ND
		20	ND	ND	ND	ND
		15	ND	ND	ND	0.040 4
		10	ND	ND	ND	0.087 4
	3 ^B	30	ND	ND	ND	ND
		20	ND	ND	ND	0.078 3
		15	ND	ND	ND	0.208 4
		10	ND	ND	ND	0.274 8

Manual on Determination of Pesticide Residue[M]. Beijing: China Agri-culture Press, 2005.

[4] 赵卫星, 杨仁斌, 龚道新, 等. 青枯灵 20%WP 在水稻上残留行为的研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(5): 1022-1026.
ZHAO Wei-xing, YANG Ren-bin, GONG Dao-xin, et al. Residue and fate of Qingkuling 20%WP in rice[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(5): 1022-1026.

[5] 刘光明, 黄雅俊, 陈宗懋. 吡螨灵在茶叶中残留量的研究 [J]. 农药, 1997, 36(3): 27-28.
LIU Guang-ming, HUANG Ya-jun, CHEN Zong-mao. Investigation on the degradative dynamics of pyridaben residues in tea[J]. *Pesticides*, 1997, 36(3): 27-28.

[6] Matt J, Hengel, Takayuki shibamoto. Method development and fate de-termination of pesticide-treated hops and their subsequent usage in the production of beer[J]. *Journal of Agricul-tural and Food Chemistry*, 2002, 50: 3412-3418.