

茚虫威 15%悬浮剂在棉花和土壤中的 残留动态研究

董丰收, 郑永权, 沙宪英*, 李 硕*, 姚建仁

(中国农业科学院植物保护研究所, 北京 100094)

摘 要:应用气相色谱对茚虫威在棉籽、棉叶和土壤中的残留进行分析,采用田间试验方法研究了茚虫威在棉叶、棉籽和土壤中的残留消解动态,并对其在棉花上使用的安全性提出了建议。结果表明,茚虫威的半衰期在棉叶中为 6.0~7.4 d,土壤中为 7.9~10.3 d。使用茚虫威 15%悬浮剂,用量为 270~540 g·hm⁻²(40.5~81.0 g·hm⁻²有效成分),施药 4 次,最后 1 次施药后 14 d 收获的棉籽中茚虫威残留量小于 0.006 6 mg·kg⁻¹,低于美国规定的 MRL 值(2 mg·kg⁻¹)。建议茚虫威 15%悬浮剂在棉花上防治棉铃虫最多可使用 3 次,用量为 150~270 g·hm⁻²(有效成分 22.5~40.5 g·hm⁻²),安全间隔期为 14 d。

关键词:茚虫威; 悬浮剂; 残留; 棉花; 土壤

中图分类号:X839.2 文献标识码:A 文章编号:1672-2043(2005)05-1027-05

Residue Dynamics of Indoxacarb 15%SC in Cotton and Soil

DONG Feng-shou, ZHENG Yong-quan, SHA Xian-ying, LI Shuo, YAO Jian-ren
(Institute of Plant Protection of Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100094, China)

Abstract: A method for the determination of indoxacarb residues in cotton seeds, leaves and soil was developed. The residue of indoxacarb in samples of cotton leaves, cotton seeds and soil was extracted by a mixture of petroleum ether and acetonitrile, cleaned up by florisil column, and determined by GC instrument with ECD (electronic capture detector). The linear correlation coefficient of this method was 0.991 9, the recoveries ranged from 94.6% to 107.9%, with variation coefficient from 0.3% to 11.6%. The residue dynamics of indoxacarb 15%SC in cotton and soil was studied in field conditions. Two-year field trial results showed that the half-lives of indoxacarb in cotton leaves and soils were in a range of 6.0~7.4 days and 7.9~10.3 days, respectively. When the cotton was treated by indoxacarb 15%SC at 270~540 g·hm⁻² (40.5~81.0g a.i.·hm⁻²) four times at 7 days intervals, on the 14th day after the last application the final residue of indoxacarb in cotton seeds was below 0.006 6 mg·kg⁻¹, lower than the EPA tolerance (2 mg·kg⁻¹). It is meant that indoxacarb in cotton is a non-persistent insecticide. The results suggested that indoxacarb 15%SC be used in cotton field at most 3 times and the pre-harvest interval be 14 days.

Keywords: indoxacarb; suspension concentrate; residue; cotton; soil

茚虫威是由美国杜邦公司最新开发成功的新型低毒高效广谱杀虫剂,对棉铃虫、甜菜夜蛾、小菜蛾等抗性害虫防效优异。其作用机理为钠通道抑制剂,主要是阻断害虫神经细胞中的钠通道,导致靶害虫失调、麻痹、最终死亡。为探明茚虫威在棉花和土壤中的残留状况,于 2002—2003 年在北京市进行了茚虫威 15%悬浮剂 (Indoxacarb 15%SC) 在棉花上的残留试

验,旨在为其在棉花上的安全使用提供科学依据。有关茚虫威的残留分析方法国内尚未见报道,国外有少量研究表明可以通过固相萃取方法净化,利用液相串联色谱的方法进行测定^[1],而有关气相色谱测定方法鲜见报道。本文利用气相色谱带电子捕获检测器的高灵敏度进行分析,方法灵敏度、准确度和精确度都符合农药残留分析标准,具有一定的新颖性。

1 材料与方法

1.1 供试农药和作物、试验时间和地点

试验时间:2002 年—2003 年。
试验地点:中国农业科学院植物保护研究所试验

收稿日期:2004-11-17

基金项目:美国杜邦公司合作研究项目

作者简介:董丰收(1974—),男,博士生,主要从事农药残留分析研究。

E-mail:dongfs@163.net

* 东北农业大学本科实习生。

地(北京市海淀区)。

供试农药:15%茚虫威悬浮剂,美国杜邦公司提供。

供试作物:棉花(中植 B46)。

1.2 消解动态试验^[2]

采用一次施药多次采样的方法,在棉花地设置 30 m²的小区 4 个,其中 3 个作为施药区,一个作为不施药对照区,施药剂量为 3 倍推荐剂量 810 g·hm⁻²(有效成分 121.5 g·hm⁻²)。在棉花蕾期(6 月下旬),用水 1 125 kg·hm⁻² 稀释,背负式手动喷雾器喷施棉株。于喷药后 1 h(当天)和 1、3、7、14、21、28 d,各小区随机采棉叶 100~200 g 和土壤(0~15 cm)样品 1 kg。经过缩分,存于-18℃冰箱中以备测定。

1.3 最终残留试验^[2]

在棉花地设置推荐用量 270 g·hm⁻² (有效成分 50.4 g·hm⁻²)和 2 倍用量 450 g·hm⁻²(有效成分 81 g·hm⁻²)2 组浓度喷药,每组设置喷药 3 次和 4 次处理,每个处理重复 3 次,并设不喷药空白对照,每小区面积 30 m²,施药间隔期为 7 d。于棉花样品第 1 次采收前 35、28、21 和 14 d 分别进行第 1、第 2、第 3 和第 4 次喷药,施药方法同前。分别于最后 1 次施药后 14、21 和 28 d,各小区随机多点采棉花 1 kg,同时随机采样耕作层土壤(0~15 cm)1 kg;棉花样品扎花后取棉籽,土壤混匀后四分法取 0.5 kg,棉籽及土壤样品均于-18℃冰箱保存备测定。

1.4 检测方法

1.4.1 仪器设备

Varian-3400 型气相色谱仪配 ECD 检测器;真空旋转蒸发仪,BUCHI121 型;HY-5 国华回旋式振荡器;超声波清洗器,KQ-250DB 型;高速分散机,UL-TERA-TURRAX T25 BASIC 型;玻璃层析柱(规格 200 mm×10 mm);粉碎机;轧花机。

1.4.2 试剂

乙腈、石油醚均为分析纯;弗罗里硅土,SIGMA 公司提供 F6875X 型;活性炭,粒度 0.43~0.50 mm,含水量 15.0%;无水硫酸钠,分析纯(550℃烘烤 2 h,于干燥器中冷却后置于密闭容器中保存)。茚虫威标准品(纯度为 99.6%),由美国杜邦公司提供。

1.4.3 样品制备

土壤除去根、杂物,在室内风干后,充分混匀,过 40 目筛;棉叶从低温冰柜中取出,切碎后充分混匀;棉花风干,机械脱绒得棉籽,再用粉碎机粉碎。

1.4.4 分析步骤

1.4.4.1 样品提取

称取样品(棉叶、棉籽或土壤)10 g,加入 250 mL 三角瓶中,再加入 100 mL 乙腈和 50 mL 石油醚,用分散机分散 1 min,在摇床上震荡 20 min。减压抽滤,滤液转入 500 mL 分液漏斗中,将所得残渣(包括滤纸)重新转入原来的 250 mL 三角瓶中,加入 100 mL 乙腈和 50 mL 石油醚,在摇床上震荡 20 min。二次减压抽滤,合并 2 次所得的滤液,静置分层,弃去上层石油醚,将下层乙腈转入旋转蒸发瓶中,进行浓缩至体积约 1 mL。

1.4.4.2 样品净化

将玻璃层析柱中分别依次加入少许脱脂棉、2 g 无水硫酸钠、3.5 g 弗罗里硅土和 0.5 g 活性炭均匀混合体、2 g 无水硫酸钠,用 5 mL 乙腈预洗柱床,弃去洗液,用 15 mL 乙腈分 3 次洗样品提取浓缩液,加到层析柱中,收集淋洗样品液,再用 20 mL 乙腈洗柱,一起收集,浓缩淋洗液,用乙腈定容到 10 mL,待气谱测定。

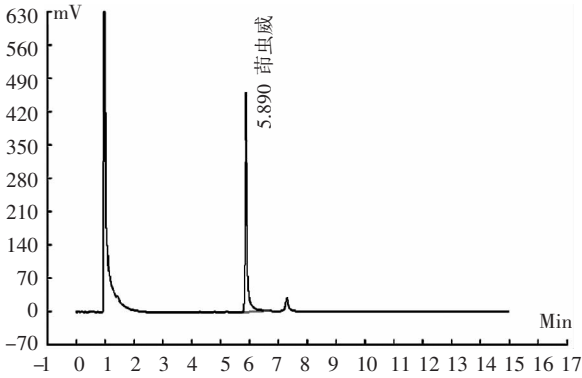
1.4.4.3 气相色谱条件

Varian-3400 型气相色谱仪;电子捕获检测器(ECD);色谱柱:SE-54,0.25 mm×31 m,0.25 μm;载气:H₂,1 mL·min⁻¹;补充气:N₂,30 mL·min⁻¹;汽化室:300℃;柱温:280℃;检测器:300℃分流进样:分流比 1/30;进样量:2 μL。相对保留时间:5.88min,茚虫威标准样品见图 1。

在此条件下,茚虫威与干扰杂质可以达到有效分离,棉叶、棉土、棉籽空白和样品分离图见图 2~图 7。

1.5 计算方法

采用外标法峰面积定量,添加回收率用单点校正



The figure is a gas chromatogram plot. The vertical axis (y-axis) is labeled 'mV' and ranges from -70 to 630 with major tick marks every 70 units. The horizontal axis (x-axis) is labeled 'Min' and ranges from -1 to 17 with major tick marks every 1 unit. A single, very sharp and intense peak is visible at a retention time of 5.890 minutes, reaching a height of approximately 630 mV. The baseline is stable and near zero throughout the rest of the run.

图 1 茚虫威标准样品

Figure 1 Chromatogram of indoxacarb with gas liquid chromatograph

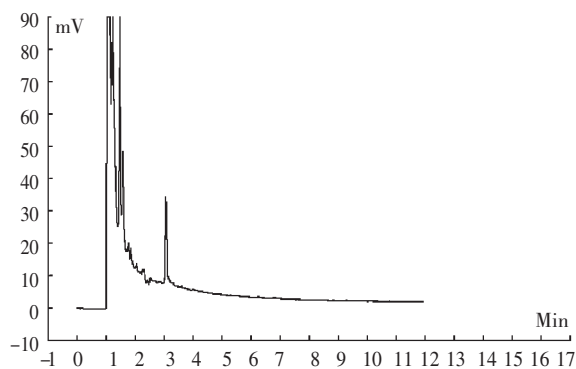


图2 棉叶空白图

Figure 2 Chromatogram of extracts from blank cotton leaf

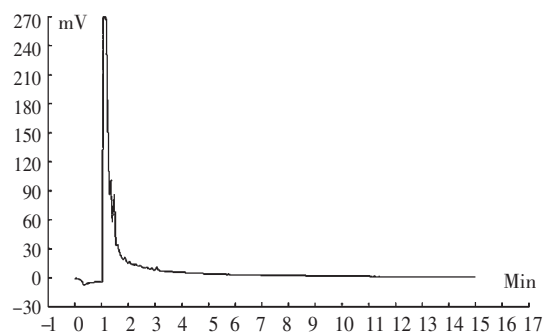


图3 棉土空白

Figure 3 Chromatogram of extracts from blank soil

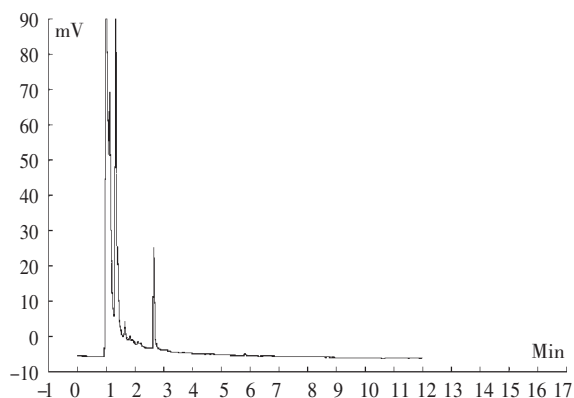


图4 棉籽空白

Figure 4. Chromatogram of extracts from blank cotton seed

法定量,样品测定用标准曲线法定量。用乙腈做溶剂,配制成 $2\sim 0.02\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的系列标准溶液,在上述仪器条件下进行测定,以 y 峰面积($\mu\text{V}\cdot\text{s}$)对 x 进样量(ng)作图,得到茚虫威标准工作曲线,见图8。

$$y=758\ 664x-517\ 978\ r^2=0.991\ 9$$

2 结果与分析

2.1 灵敏度、准确度及精确度

本方法的灵敏度用最低检测量和最低检测浓度

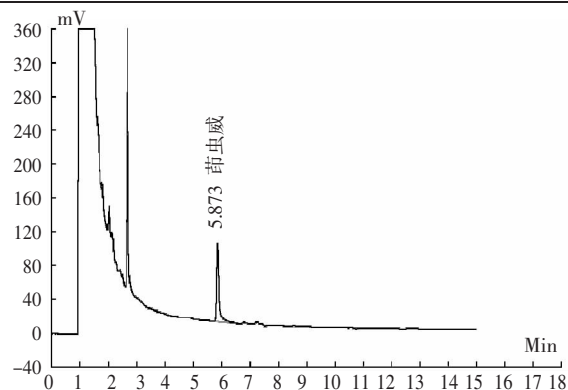


图5 棉叶样品

Figure 5 Chromatogram of extracts from treated cotton leaf

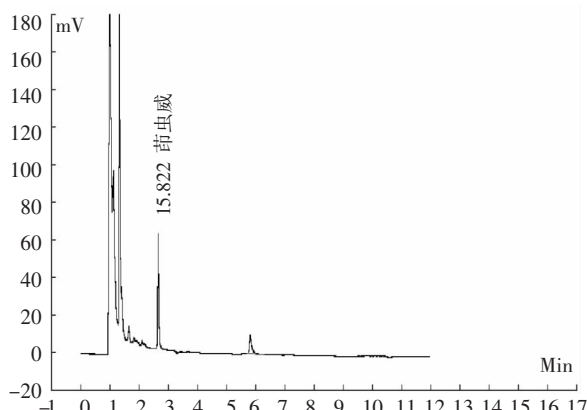


图6 棉土样品

Figure 6 Chromatogram of extracts from treated soil

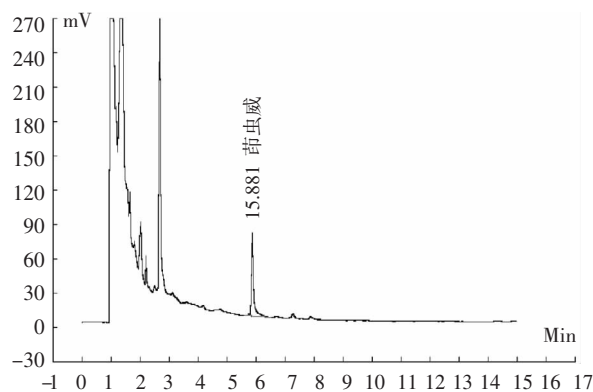


图7 棉籽样品

Figure 7 Chromatogram of extracts from treated cotton seed

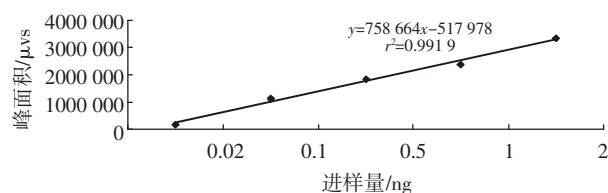


图8 茚虫威标准工作曲线

Figure 8 Standard curve of indoxacarb with ECD

来表示。茚虫威最低检测量为 2×10^{-12} g,在棉叶、棉籽及土壤的最低检出浓度均为 $0.001\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。本方法的准确度和精确度用添加回收率和变异系数表示。添加不同浓度的茚虫威(1 、 0.5 、 $0.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)于空白棉叶、土壤和棉籽中,按上述提取、净化及测定步骤,进行添加回收率试验。茚虫威在棉叶中的平均回收率为 $97.7\%\sim107.7\%$,变异系数为 $5.5\sim11.6$;茚虫威在土壤中的平均回收率为 $100\%\sim101.8\%$,变异系数为 $0.6\sim7.5$;茚虫威在棉籽中的平均回收率为 $94.6\%\sim99.9\%$,变异系数为 $0.3\sim4.7$,均符合残留试验的要求,见表 1。

2.2 茚虫威在棉叶、土壤中的消解动态

15%茚虫威悬浮剂在棉叶和土壤中的消解动态试验结果列于表 2。数据表明,茚虫威的消解趋势符合 $C=Ae^{Bt}$ 的指数回归方程。2002 年和 2003 年使用浓度为推荐用量 3 倍时,茚虫威在棉叶上的原始沉积量分别为 $5.882\text{ 0 mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $4.426\text{ 2 mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,半衰期分别为 7.4 和 6.0 d,消解方程及相关系数分别为 $y=6.755\text{ 5e}^{-0.113\text{ 2}x}$, $r=-0.990\text{ 7}$ 和 $y=4.147\text{ 0e}^{-0.105\text{ 3}x}$, $r=-0.984\text{ 4}$;在土壤中的原始沉积量分别为 0.272 7 和 $0.187\text{ 8 mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,半衰期分别为 10.3 和 7.9 d,消解方程及相关系数分别为 $y=0.258\text{ 7e}^{-0.062\text{ 0}x}$, $r=-0.983\text{ 7}$ 和 $y=0.140\text{ 3e}^{-0.050\text{ 5}x}$, $r=-0.956\text{ 1}$ 。

表 1 土壤、棉叶和棉籽中茚虫威的添加回收率

Table 1 The Recoveries of Indoxacarb in the fortified soils and cotton samples

样品	添加浓度 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	回收率/%			平均回收率 /%	变异系数(C.V) /%
		1	2	3		
土壤	0.1	93.9	108.6	98.4	100.3	7.5
	0.5	98.7	110	96.6	101.8	7.1
	1.0	100.8	99.8	99.5	100.0	0.6
棉叶	0.1	86	108.6	98.4	97.7	11.6
	0.5	116	108	99.6	107.9	7.6
	1.0	101	98	109	102.7	5.5
棉籽	0.1	95.3	98.6	89.8	94.6	4.7
	0.5	98.4	97.8	99.6	98.6	0.9
	1.0	99.6	100.2	100	99.9	0.3

表 2 茚虫威在土壤和棉叶中的消解动态

Table 2 The degradation dynamics of indoxacarb in soil and cotton leave

样品	施药后时间	2002 年		2003 年	
		平均残留量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	消解率/%	平均残留量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	消解率/%
土壤	1 h	0.272 7	—	0.187 8	—
	1 d	0.235 8	13.5	0.128 0	31.8
	3 d	0.206 4	24.3	0.102 3	45.5
	7 d	0.193 5	29.0	0.090 7	51.7
	14 d	0.098 2	64.0	0.058 9	68.6
	21 d	0.059 1	78.3	0.056 1	70.1
	28 d	0.053 1	80.5	0.034 5	81.6
	1 h	5.882 0	—	4.426 2	—
棉叶	1 d	5.767 0	1.9	4.419 2	0.2
	3 d	4.432 5	24.6	2.697 7	39.1
	7 d	3.513 8	40.3	1.968 4	55.5
	14 d	1.806 3	69.3	0.656 7	85.2
	21 d	0.674 6	88.5	0.586 0	86.8
	28 d	0.229 8	96.1	0.217 4	95.1

2.3 茚虫威在棉籽、土壤中的最终残留量测定结果

15%茚虫威悬浮剂在棉籽上的最终残留量结果见表 3,总体来说 2 年的结果基本相似,基本规律是用药浓度高,用药次数多,最终残留量也相对较高。2 年试验推荐用量($270\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$)施药 4 次,最后 1 次

施药后 14 d,茚虫威在棉籽中的最终残留量范围分别为 $0.003\text{ 9}\sim0.004\text{ 3 mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,而最后 1 次施药后 21、28 d 在棉籽中均未检出(小于 $0.001\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$);施药 3 次最后 1 次施药后 14、21 和 28 d 施药茚虫威在棉籽中均未检出。2 倍推荐用量($540\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$)施药 4 次和 3

表 3 茚虫威在棉籽和土壤中的最终残留量

Table 3 The final residues of Indoxacarb in cotton seeds and soils

剂量 /g·hm ⁻²	施药次数	采样距末次施药的天数 /d	棉籽中平均残留量/mg·kg ⁻¹		土壤中平均残留量/mg·kg ⁻¹	
			2002 年	2003 年	2002 年	2003 年
18	3	14	ND	ND	0.010 5	0.010 7
		21	ND	ND	0.008 6	0.009 6
		28	ND	ND	0.004 5	0.005 9
	4	14	0.003 9	0.004 3	0.011 6	0.014 6
		21	ND	ND	0.007 7	0.008 0
		28	ND	ND	0.005 7	0.006 7
36	3	14	0.006 6	0.004 5	0.020 0	0.020 8
		21	ND	ND	0.017 5	0.017 4
		28	ND	ND	0.005 5	0.007 5
	4	14	0.004 2	0.012 0	0.045 0	0.043 3
		21	ND	ND	0.025 5	0.028 3
		28	ND	ND	0.014 5	0.018 3
对照	0	ND	ND	ND	ND	ND

次最后 1 次施药后 14 d 的茚虫威在棉籽中有微量检出,残留量分别为 0.004 2~0.012 0 mg·kg⁻¹ 和 0.004 5~0.006 6 mg·kg⁻¹。最后 1 次施药后 21 d 和 28 d 茚虫威在棉籽中均未检出(小于 0.001 mg·kg⁻¹)。

茚虫威在土壤中的最终残留量结果表明:2 年茚虫威 2 倍推荐用量(540 g·hm⁻²)施药 3 次和 4 次在土壤中的最终残留量,用药后 14 d 是 0.020 0~0.045 0 mg·kg⁻¹,21 d 是 0.017 4~0.028 3 mg·kg⁻¹,28 d 是 0.005 5~0.018 3 mg·kg⁻¹;推荐剂量(270 g·hm⁻²)施药 3 次和 4 次在土壤中的最终残留量,用药后 14 d 范围是 0.010 5~0.014 6 mg·kg⁻¹;21 d 范围是 0.007 7~0.009 6 mg·kg⁻¹,28 d 范围是 0.004 5~0.006 7 mg·kg⁻¹。

3 结论

(1)北京 2 年的残留试验结果表明,茚虫威在土壤中的消解半衰期为 7.9~10.3 d,在棉叶中为 6.0~7.4 d,属于易降解农药。茚虫威 15%悬浮剂推荐剂量(270 g·hm⁻²)施药 3 次和 4 次,茚虫威 14 d 后的残留量,在土壤中均≤0.014 6 mg·kg⁻¹,在棉籽中均≤0.004 3 mg·kg⁻¹,21 d 后在棉籽中均未检出;在 2 倍推荐剂量(540 g·hm⁻²)施药 4 次的情况下,14 d 后在土壤的残留量≤0.045 0 mg·kg⁻¹,在棉籽中≤0.012 0

mg·kg⁻¹, 21 d 后,其在棉籽中的残留量≤0.001 mg·kg⁻¹。

(2)目前尚未见到我国和联合国粮农组织(FAO)/世界卫生组织(WHO)规定的茚虫威在棉花上的最高残留限量(MRL)标准,美国 EPA 规定茚虫威在棉花中的最高残留限量为 2 mg·kg⁻¹。据 2002 年和 2003 年在北京残留试验结果,茚虫威 15%悬浮剂在棉花上使用,用药量 270~540 g·hm⁻²(40.5~81 g·hm⁻²有效成分),施药 4 次,最后一次施药距离采收间隔 14 d,收获时棉籽中茚虫威的最终残留量均小于 0.006 6 mg·kg⁻¹,低于美国规定的 2 mg·kg⁻¹MRL 值。

(3)合理使用建议:茚虫威 15%悬浮剂,防治棉花棉铃虫,用药量 150~270 g·hm⁻²(有效成分 22.5~40.5 g·hm⁻²,最多使用 3 次,最后 1 次施药距采收间隔期为 14 d。

参考文献:

[1] Dupont Ltd. The analytical method of Indoxacarb in cotton and sweet corn commodities. Dupont report No. AMR 3284-95/P22-28.
[2] 李本昌,等. 农药残留实用检测方法手册[M]. 北京:中国农业出版社,1995. 3-11.