

赵坤霞, 孙建鹏, 秦冬梅, 等. 溴氰虫酰胺及其代谢物在土壤和葱中残留行为[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(2): 89-95. Zhao Kunxia, Sun Jianpeng, Qin Dongmei, et al. Study on residue of cyantraniliprole and its metabolites in soil and green onion [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 37(2): 89-95.

溴氰虫酰胺及其代谢物在土壤和葱中残留行为

赵坤霞¹, 孙建鹏², 秦冬梅^{2*}, 汤丛峰³

(1. 中国农业大学动物医学院, 北京 100193; 2. 农业部农药检定所, 北京 100125; 3. 中国科学院动物研究所, 北京 100101)

摘要: 论文建立了溴氰虫酰胺及其代谢产物 J9Z38 在土壤和葱中残留量的高效液相色谱三重四级杆串联质谱(LC-MS/MS)测定方法, 其最小检出量分别为 0.1×10^{-9} g 和 0.5×10^{-9} g。溴氰虫酰胺和 J9Z38 在葱和土壤样品中最低检出浓度均为 0.01 mg/kg。在 0.01~0.1 mg/kg 添加水平下, 溴氰虫酰胺在土壤和葱中添加回收率分别为 87.8%~99.3% 和 79.6%~100.3%, 相对标准偏差分别为 1.6%~4.6% 和 5.1%~7.2%。J9Z38 在土壤和葱中添加回收率分别为 76.0%~100.8% 和 77.8%~98.9%, 相对标准偏差分别为 5.6%~10.0% 和 4.2%~8.3%, 均符合农药残留量分析的要求。同时, 为了解 100 g/L 溴氰虫酰胺油悬剂在葱上施用后, 溴氰虫酰胺在土壤和葱中的残留降解动态及最终残留状况, 在北京和山东两地开展了大田试验研究。结果表明, 溴氰虫酰胺在土壤和葱中的残留降解半衰期分别为 1.3~2.6 d 和 2.4~4.3 d, 属于易降解农药。100 g/L 溴氰虫酰胺油悬剂按推荐剂量和 1.5 倍推荐剂量在葱中各施药 3 次和 4 次, 距最后一次施药 1 d 时, 溴氰虫酰胺在葱中最高残留量为 0.13 mg/kg, 表明 100 g/L 溴氰虫酰胺油悬剂在葱中使用后, 溴氰虫酰胺在葱中的残留量较低。

关键词: 溴氰虫酰胺; 土壤; 葱; LC-MS/MS 分析; 残留

中图分类号: X830.2 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1003-6504.2014.02.018 文章编号: 1003-6504(2014)02-0089-07

Study on Residue of Cyantraniliprole and Its Metabolites in Soil and Green Onion

ZHAO Kunxia¹, SUN Jianpeng², QIN Dongmei^{2*}, TANG Congfeng³

(1. School of Veterinary Medicine, China Agricultural University, Beijing 100193, China;

2. Institute for Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture of China, Beijing 100125, China;

3. Institute of Zoology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

Abstract: An analytical method of LC-MS/MS was developed for determining cyantraniliprole and its metabolite, i.e. J9Z38 in soil and green onion. The results showed that the minimum detectable limit of cyantraniliprole and its metabolite in soil and green onion was 0.1×10^{-9} g and 0.5×10^{-9} g respectively; average recovery rates of cyantraniliprole in soil and green onion were in a range of 87.8%~99.3% and 79.6%~100.3%, with their relative standard deviations of 1.6%~4.6% and 5.1%~7.2% respectively; and average recovery rates of J9Z38 in soil and green onion were in a range of 76.0%~100.8% and 77.8%~98.9%, with their relative standard deviations of 5.6%~10.0% and 4.2%~8.3% respectively. Meanwhile, the characteristics of cyantraniliprole and its metabolite degradation and residue were investigated through the field experiments carried out in Beijing and Shandong Province. The minimum detectable concentrations of cyantraniliprole and its metabolite in soil and green onion were 0.01 mg/kg. Results of the field experiments revealed that the residual dissipation dynamics of cyantraniliprole in soil and green onion conformed to the first order kinetics reaction model; the residual half-life of pyraclostrobin in the soil was 2.6 d (in Beijing) and 4.3 d (in Shandong) respectively; while in green onion 1.3 d (in Beijing), 2.5 d (in Shandong) respectively. Besides, when 100 g/L cyantraniliprole oil-based suspension according to 1- and 1.5-fold recommended dose was sprayed on green onion for 3~4 times at the interval 7 d, the maximum residual value of cyantraniliprole in green onion the next day after spraying was relatively low, 0.13 mg/kg.

Key words: cyantraniliprole; soil; green onion; LC-MS/MS; residue

《环境科学与技术》编辑部 (网址)http://fjks.chinajournal.net.cn (电话)027-87643502 (电子信箱)hjkxyjs@126.com

收稿日期 2013-01-10; 修回 2013-08-15

基金项目: 农业部农药残留试验项目(2009P001)

作者简介: 赵坤霞(1972-), 女, 助理研究员, 硕士研究生, 主要从事农药及兽药残留分析 (电子信箱)zhaokunxia@sina.com; * 通讯作者, 研究员, 主要从事农药登记管理和农药残留标准制定等研究工作 (电子信箱)qindongmei@agri.gov.cn。

美国杜邦公司于 2000 年报道了新型邻甲酰胺基苯甲酰胺类化合物,成功开发了作用机制新颖的鱼尼丁受体抑制剂类杀虫剂氯虫酰胺(chlorantraniliprole)^[1],并于 2007 年首次在菲律宾获准登记并销售^[2]。在该类杀虫剂的后期研究中,通过改变苯环上的各种极性基团,发现了具有内吸活性的溴氰虫酰胺(cyantraniliprole),为杜邦开发的第 2 代鱼尼丁受体抑制剂类杀虫剂,试验代号 DPX-HGW86。该药表现出对哺乳动物和害虫鱼尼丁受体极显著的选择性差异,提高了对哺乳动物、其他脊椎动物以及其他天敌的安全性,更高效,适用作物更广泛,可有效防治鳞翅目、半翅目和鞘翅目害虫。国内也相继开展了氯虫酰胺和氰虫酰胺的合成与活性研究^[3-4]。

目前,国内相关文献报道了氯虫苯甲酰胺和氟虫双酰胺^[5]、啉虫酰胺^[6]、氟啉虫酰胺^[7]等在土壤和蔬菜中的色谱分析方法。有关氯虫苯甲酰胺在土壤和番茄中的残留行为国内也开展了相关研究^[8],但有关溴氰虫酰胺在农作物上残留分析方法及其消解动态和残留行为尚未见有国内外文献报道。葱是中国一种很普遍的调味品和蔬菜,在中国分布广泛,而以山东、河北、河南等省为重要产地。葱中含有具有刺激性气味的挥发油和辣素,对农药残留分析具有一定的影响。

本文研究了溴氰虫酰胺在土壤和葱中的残留检测方法,并在北京和山东两地采用大田试验,研究了 100 g/L 溴氰虫酰胺油悬剂在葱和土壤上施用后,溴氰虫酰胺在土壤和葱中的消解动态及其残留污染行为,为 100 g/L 溴氰虫酰胺油悬剂在葱上安全、科学合理使用,以及溴氰虫酰胺在葱上最大残留限量标准的制订提供重要的科学依据。

1 材料与方法

1.1 仪器设备

Thermo TSQ Quantum 型高效液相色谱三重四级杆质谱串联仪(LC-MS/MS)(美国赛默飞世尔公司);Q200 DE 型超声波清洗器(上海五相仪器仪表有限公司);IKA T25 digital ULTRA-TURRAX 型高速植物组织捣碎机(德国 IKA 公司);SiGma 4-15 型台式高速离心机(德国 Sigma 公司);Eppendorf 5-50 mL 型移液器(德国 Eppendorf 公司);50 mL 型具塞聚四氟乙烯离心管,针孔滤膜,Waters 公司 13 mm GHP 0.2 μm;移液管、三角瓶等玻璃仪器等。

1.2 试剂

前处理乙腈、无水硫酸镁均为分析纯;液质流动相所用乙腈为色谱纯、超纯水制备于 Millipore,PSA 粉末购于 Waters 公司。

溴氰虫酰胺标准品(99.2%),代谢物 J9Z38 标准品(97.2%)均由美国杜邦公司提供。

1.3 田间试验

1.3.1 100 g/L 溴氰虫酰胺油悬剂在葱和土壤中的消解动态试验

葱消解动态试验:在有代表性的葱地设置试验小区,每小区面积 15 m²。在害虫初现期施药 1 次,施药浓度为 540 g/hm²(有效成分 54 g/hm²,为推荐最高剂量的 1.5 倍量)。施药方式为兑水喷雾。距施药后 2 h、1、3、7、14、21 和 30 d 采取鲜葱样品。每次随机采取 3 个样品,每个样品不少于 1 000 g,缩分后留样 300 g,密封塑料袋包装,-20 ℃低温冰柜冷冻保存待测。

土壤消解动态试验:在有代表性的葱地设置试验小区(不种植葱),小区面积 15 m²。施药 1 次,施药浓度为 540 g/hm²(有效成分 54 g/hm²,为推荐最高剂量的 1.5 倍量)。施药方式为兑水喷雾。距施药后 2 h、1、3、7、14、21 和 30 d 采取土壤样品(0-10 cm)。每次随机采取 3 个样品,每个样品不少于 1 000 g,去除杂草、石块等缩分后留样 300 g,密封塑料袋包装,-20 ℃低温冰柜冷冻保存待测。

1.3.2 100 g/L 溴氰虫酰胺油悬剂在葱和土壤中的最终残留试验

按照《农药残留试验准则》(NY/T 788-2004)的要求,在有代表性的葱地设置试验小区(共 13 个小区),每小区 15 m²,施药剂量分别为低剂量 360 g/hm²和高剂量 540 g/hm²,在害虫初现期各施药 3~4 次,两次施药间隔期为 7 d。施药方法是兑水 900 L/hm²进行常规喷雾,于最后一次施药后 3、5 和 7 d 时采集葱和土壤样品。每个处理重复 3 次,并设不施药空白对照。土壤去除杂草、石块等缩分后留样 300 g,葱经缩分后留样 300 g,土壤和葱样品均使用密封塑料袋包装,-20 ℃低温冰柜冷冻保存待测。

1.3.3 气候条件及土壤类型

北京为典型的暖温带半湿润大陆性季风气候,夏季高温多雨,冬季寒冷干燥,春、秋短促,境内地貌复杂,山地高峰与平原之间相对高差悬殊,从而引起明显的气候垂直地带性。

山东属于暖温带半湿润季风气候,受海洋季风影响较大。气候特点为:四季分明,夏季炎热多雨,冬季晴朗干燥,年平均气温 11~14 ℃,年平均降水量 500~1 100 mm,呈东南沿海向西北内陆递减。

试验田土壤类型:北京市试验田土壤类型属于棕土;山东省试验地土壤属于潮土。

1.4 分析样品的制备

土壤:从低温冰柜中取出,除去根、杂物后,充分

混匀。

葱:从低温冰柜中取出,粉碎后充分混匀。

1.5 分析方法

1.5.1 提取

葱样品:准确称取均匀粉碎后的葱样品 10 g 于 50 mL 聚四氟乙烯具塞离心管中,加 10 mL 乙腈涡旋 2 min,加 6 g 无水 $MgSO_4$ 和 1.5 g 醋酸钠,涡旋振荡 2 min,置于台式离心机以 5 000 r/min 高速离心 8 min,待进一步净化。

土壤样品:准确称取均匀土壤样品 10 g 于 50 mL 聚四氟乙烯具塞离心管中(同时精确取 10 g 土壤样品放在烘箱 100 °C 中烘干,用差量法计算出土壤含水量 C%)加 10 mL 乙腈溶液,振荡 30 min,加 6 g 无水 $MgSO_4$ 和 1.5 g 醋酸钠,涡旋振荡 2 min,置于台式离心机以 5 000 r/min 高速离心 8 min,待进一步净化。

1.5.2 净化

葱和土壤样品:取 2 mL 上清液转入 EP 管内,加入 50 mg PSA 和 150 mg 无水硫酸镁,涡旋 1 min,5 000 r/min 离心 5 min,过 0.22 μm 滤膜,待测。

1.5.3 分析测定

(1)液质联用仪器条件。高效液相色谱三重四级杆质谱串联仪(LC-MS/MS),色谱柱:Betasil C_{18} 2.1 mm \times 100 mm 5 μm ,液相色谱条件见表 1。

表 1 液相色谱条件
Table 1 Liquid chromatography conditions

时间/min	流速/mL \cdot min ⁻¹	乙腈/0.2%醋酸	水/0.1%醋酸
初始	0.2	80	20
1	0.2	80	20
2.0	0.2	10	90
2.1	0.2	100	0
2.5	0.2	5	95
3.0	0.2	80	20
5.1	0.2	80	20

柱子温度:40 °C;进样量:10 μL ;串联质谱条件:电离方式:电喷雾电离,正离子模式;离子喷雾电压:1 kV;鞘气压力:10 arb;辅助气压力:25 arb;离子传输毛细管温度:350 °C;扫描模式:多反应监测(SRM)。见表 2。

表 2 串联质谱条件
Table 2 Tandem mass spectrometry conditions

化合物	保留时间/min	Parent Mass/ $m\cdot z^{-1}$	Product Mass/ $m\cdot z^{-1}$	Collision/V	Tube Lens/V
溴氰虫酰胺	1.82	475.2	286.0 ⁺	33	223
			443.9	41	0
J9Z38	2.42	457	187.9 ⁺	22	230
			298.9	18	0

注:*定量离子。

(2)添加回收率与相对标准偏差。分别称取 20 g 空白葱和空白土壤,向其中各添加不同浓度溴氰虫

酰胺和 J9Z38,使溴氰虫酰胺和 J9Z38 在葱和土壤中添加的 3 个浓度分别为:0.01、0.05 和 0.1 mg/kg,按照“1.5.1-1.5.3”节提取、净化及测定步骤,进行添加回收率试验。

(3)残留量计算公式。用外标法定量,按照下式计算样品中的农药残留量:

$$R = \frac{C_{\text{标}} \times V_{\text{标}} \times S_{\text{样}} \times V_{\text{终}}}{V_{\text{样}} \times S_{\text{标}} \times W}$$

其中:R 为样品中的溴氰虫酰胺和 J9Z38 残留量(mg/kg); $C_{\text{标}}$ 为标准溶液浓度($\mu g/mL$); $V_{\text{标}}$ 为标准溶液进样体积(μL); $V_{\text{终}}$ 为样品溶液最终定容体积(mL); $V_{\text{样}}$ 为样品溶液进样体积(μL); $S_{\text{样}}$ 为注入样品溶液的峰面积(μVS); $S_{\text{标}}$ 为注入标准溶液的峰面积(μVS);W 为称样重量(g)(土壤样品需减去含水量)。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

准确称取 99.2%溴氰虫酰胺标准品和 97.2%代谢产物 J9Z38,用乙腈做溶剂,配制 100 $\mu g/mL$ 的溴氰虫酰胺储备液和 100 $\mu g/mL$ 的 J9Z38 储备液各 100 mL,再分别用乙腈稀释成 5、10、50、100、500 和 1 000 $\mu g/kg$ 的系列标准品溶液,在“1.5.3”节中仪器条件下,进行分析测定,以 y 峰面积(μVS)对 x 进样量($\mu g/kg$)做图,得到溴氰虫酰胺标准工作曲线为: $y=1.577 6x+53.25$ $R^2=0.992 1$;J9Z38 标准工作曲线为: $y=0.301 1x+5.638 8$ $R^2=0.998 4$ 。溴氰虫酰胺和 J9Z38 的标准曲线见图 1~2。

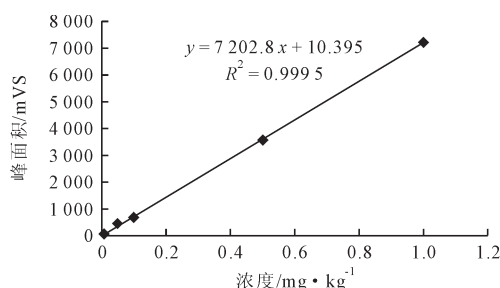


图1 溴氰虫酰胺标准工作曲线
Fig.1 Standard curve of cyantraniliprole

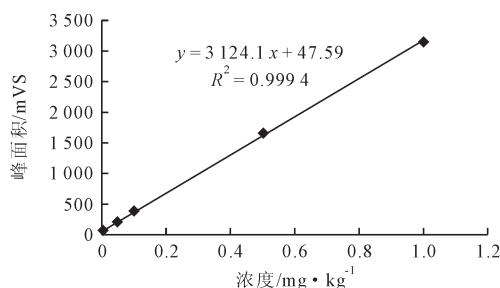


图2 J9Z38标准工作曲线
Fig.2 Standard curve of J9Z38

当仪器信噪比为 3 时,高效液相色谱三重四级杆质谱串联仪对溴氰虫酰胺及其代谢物 J9Z38 的最小检出量分别为 1.0×10^{-10} g 和 5.0×10^{-10} g;溴氰虫酰胺和 J9Z38 在葱和土壤样品中最低检出浓度均为 0.01 mg/kg;溴氰虫酰胺和代谢物 J9Z38 的相对保留时间分别为 1.82 min 和 2.42 min。

2.2 添加回收率实验

表 3、表 4 分别为溴氰虫酰胺及其代谢物 J9Z38

在土壤和葱中的添加回收率实验结果。由表 3、表 4 可见,对于 2 种实验样品的 3 个浓度添加 5 个平行样本,溴氰虫酰胺在土壤和葱中的添加回收率分别为 87.8%~99.3%和 79.6%~100.3%,变异系数分别为 1.6%~4.6%和 5.1%~7.2%;J9Z38 在土壤和葱中的添加回收率分别为 76.0%~100.8%和 77.8%~98.9%,相对标准偏差分别为 5.6%~10.0%和 4.2%~8.3%,均满足农药残留量检测的要求。

表 3 溴氰虫酰胺在土壤和葱中的添加回收率和变异系数

Table 3 Fortified recoveries and variation coefficients of cyantraniliprole in soil and green onion

样品处理	添加浓度 /mg·kg ⁻¹	回收率/%					平均回收率 /%	变异系数 /%
		1	2	3	4	5		
土壤	0.01	97.2	99.3	88.3	94.1	89.2	93.6	4.6
	0.05	87.8	98.3	90.4	91.0	90.2	91.5	3.9
	0.1	89.4	90.6	91.3	87.8	87.8	89.4	1.6
葱	0.01	87.8	91.1	99.3	87.8	104.1	94.0	7.0
	0.05	85.4	81.5	86.4	100.3	88.8	88.5	7.2
	0.1	84.7	89.8	90.4	79.6	81.3	85.2	5.1

表 4 溴氰虫酰胺代谢物 J9Z38 在土壤和葱中的添加回收率和变异系数

Table 4 Fortified recoveries and variation coefficients of J9Z38 in soil and green onion

样品处理	添加浓度 /mg·kg ⁻¹	回收率/%					平均回收率 /%	变异系数 /%
		1	2	3	4	5		
土壤	0.01	79.5	88.3	79.7	89.4	78.9	83.2	5.6
	0.05	92.3	89.5	81.1	97.9	83.3	88.8	6.9
	0.1	87.6	100.8	91.3	100.4	76.0	91.2	10.0
葱	0.01	87.4	98.9	84.6	96.5	89.5	91.4	6.0
	0.05	89.4	89.3	98.3	88.2	94.7	92.0	4.2
	0.1	99.0	77.8	96.4	88.6	94.3	91.2	8.3

2.3 100 g/L 溴氰虫酰胺油悬剂在土壤和葱中的消解动态

溴氰虫酰胺在土壤和葱中的消解动态试验结果参见表 5 和表 6,消解动态曲线见图 3~6,消解动态方程见表 7。结果显示溴氰虫酰胺在土壤和葱中的消解动态趋势满足 $C=Ae^{Bt}$ 的指数回归方程。当施药浓度为 1.5 倍推荐量时,北京和山东两地试验结果表明,溴氰虫酰胺在土壤中的平均原始沉积量分别为 0.17 mg/kg 和 0.04 mg/kg,在土壤中消解半衰期分别为 2.6 d

和 4.3 d;溴氰虫酰胺在葱上的原始沉积量分别为 0.10 mg/kg 和 0.07 mg/kg,在葱上消解半衰期分别为 1.3 d 和 2.5 d。

溴氰虫酰胺代谢产物 J9Z38 在土壤和葱中残留消解变化规律不明显,在施药 1 d 后其在土壤和葱中残留量均低于方法最低检出浓度 0.01 mg/kg。溴氰虫酰胺及其代谢产物 J9Z38 在土壤和葱中的消解动态变化与试验地的气候条件、土壤类型,以及施药和采样的均匀性等因素密切相关。

表 5 溴氰虫酰胺及其代谢产物 J9Z38 在土壤中的残留动态

Table 5 Degradation dynamics of cyantraniliprole and its metabolite J9Z38 in soil

(mg/kg)

施药后时间	北京		山东	
	溴氰虫酰胺	J9Z38	溴氰虫酰胺	J9Z38
2 h	0.17	0.01	0.03	0.01
1 d	0.07	<0.01	0.02	<0.01
3 d	0.05	<0.01	0.02	<0.01
5 d	0.05	<0.01	0.02	<0.01
7 d	0.04	<0.01	0.01	<0.01
10 d	0.02	<0.01	0.01	<0.01
14 d	0.04	<0.01	0.01	<0.01
21 d	0.01	<0.01	0.01	<0.01
30 d	0.01	<0.01	<0.01	<0.01

表 6 溴氰虫酰胺及其代谢产物 J9Z38 在葱中的残留动态
Table 6 Degradation dynamics of cyantraniliprole and its metabolite J9Z38 in green onion (mg/kg)

施药后时间	北京		山东	
	溴氰虫酰胺	J9Z38	溴氰虫酰胺	J9Z38
2 h	0.05	<0.01	0.04	<0.01
1 d	0.04	<0.01	0.02	<0.01
3 d	0.02	<0.01	0.03	<0.01
5 d	0.02	<0.01	0.02	<0.01
7 d	0.01	<0.01	0.01	<0.01
10 d	0.01	<0.01	0.01	<0.01
14 d	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
21 d	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
30 d	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

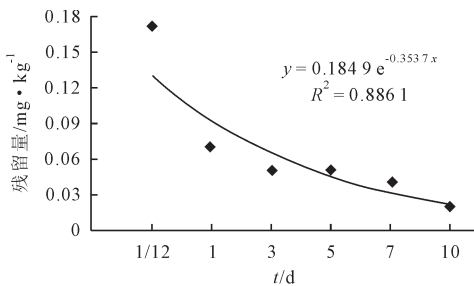


图3 溴氰虫酰胺在土壤中的消解曲线(北京)
Fig.3 Degradation curve of cyantraniliprole in soil (Beijing)

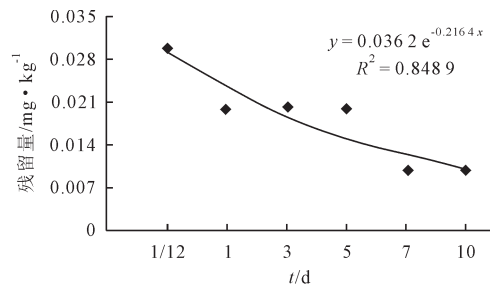


图4 溴氰虫酰胺在土壤中的消解曲线(山东)
Fig.4 Degradation curve of cyantraniliprole in soil (Shandong)

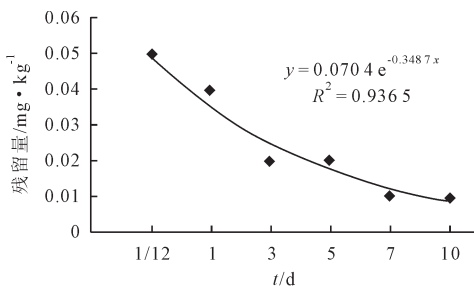


图5 溴氰虫酰胺在葱中的消解曲线(北京)
Fig.5 Degradation curve of cyantraniliprole in green onion (Beijing)

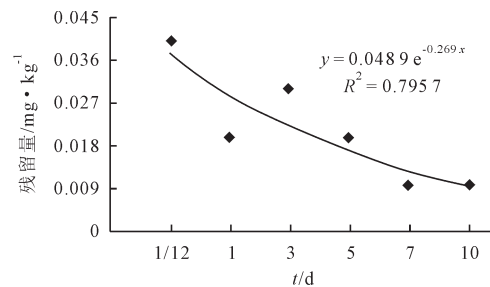


图6 溴氰虫酰胺在葱中的消解曲线(山东)
Fig.6 Degradation curve of cyantraniliprole in green onion (Shandong)

表 7 溴氰虫酰胺在葱和土壤中的消解动态方程
Table 7 Degradation dynamics of cyantraniliprole in green onion and soil

地点	样品	消解动态方程	相关系数	半衰期/d
北京	土壤	$C_t=0.1849e^{-0.3537x}$	0.886 1	2.4
	葱	$C_t=0.0704e^{-0.3487x}$	0.936 5	2.0
山东	土壤	$C_t=0.0362e^{-0.2164x}$	0.848 9	4.2
	葱	$C_t=0.0489e^{-0.269x}$	0.795 7	2.6

从试验结果可以看出,溴氰虫酰胺在土壤和葱中的原始沉积量较低,这与试验中施药剂量较低有关,同时在溴氰虫酰胺残留量较低的情况下,溴氰虫酰胺在土壤和葱中的残留消解动态变得不明显。但为了保持试验结果的准确性,田间试验应尽可能由专人负责,选择良好的天气进行施药,将人为因素和自然条件变化所造成的影响降低到最低;同时,在田间试验中,应考虑两年试验条件的一致性,做到全部为露天试验,否则试验结果将相差很大。如相关研究表明^[9],

毒死蜱在冬季大棚菠菜中的降解速度显著地慢于在春季大棚和露地栽培菠菜中的降解速度,其降解半衰期分为 13.46、2.75 和 2.64 d。这与露地栽培条件下,光照、温度和天气等因子影响农药残留的挥发、降解和分解有关。

2.4 溴氰虫酰胺在土壤和葱中的最终残留

100 g/L 溴氰虫酰胺油悬剂在葱上施药剂量为推荐用量 360 g/hm²,施药分别为 3 次和 4 次,距最后一次施药 3 d 和 7 d 时,溴氰虫酰胺在土壤中的最高残留

量分别为 0.07 mg/kg 和 0.09 mg/kg 施药剂量为 1.5 倍推荐剂量 540 g/hm² 施药分别为 3 次和 4 次,距最后一次施药 3 d 和 7 d 时,溴氰虫酰胺在土壤中最高残留量分别为 0.09 mg/kg 和 0.08 mg/kg。说明溴氰虫酰胺在土壤中的降解速率较快,随着施药剂量的增加,土壤中溴氰虫酰胺的残留累积量增加并不明显。图 7~8 分别为葱样品中溴氰虫酰胺和 J9Z38 添加和实测色谱图。

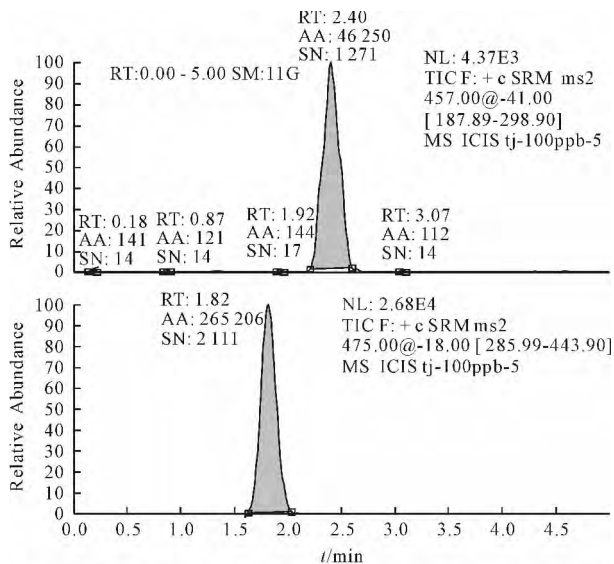


图7 葱样本中溴氰虫酰胺和J9Z38添加色谱图(0.1 mg/kg)
Fig.7 The chromatogram of the onion samples with adding cyantraniliprole

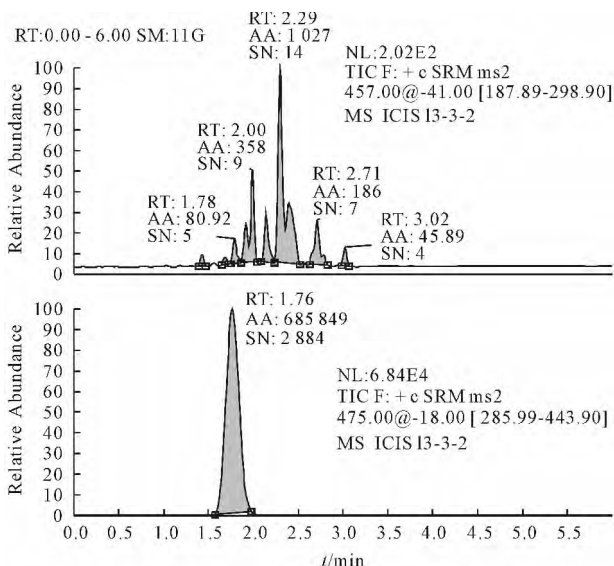


图8 葱实测样品色谱图(低浓度3次3d)
Fig.8 The chromatogram of cyantraniliprole in the onion samples

100 g/L 溴氰虫酰胺油悬剂在葱上施药剂量为推荐用量 24 g/亩,施药分别为 3 和 4 次,距最后一次施药 1 d 时,溴氰虫酰胺在葱中最高残留量为 0.07 mg/kg;施药剂量为 1.5 倍推荐剂量 540 g/hm²,施药分别为 3 和 4 次,距最后一次施药 1 d 时,溴氰虫酰胺在葱中

最高残留量为 0.13 mg/kg。从试验结果可以发现,随着施药剂量的增加,溴氰虫酰胺在葱中的残留累积量增加明显,当施药剂量增加 1.5 倍时,葱中溴氰虫酰胺的最高累积量增加达 86%。所以,在实际生产中必须合理控制 100 g/L 溴氰虫酰胺油悬剂在葱上的合理施药剂量,以降低葱中溴氰虫酰胺的残留累积量。另外,试验结果同样表明,溴氰虫酰胺的代谢产物 J9Z38 在土壤和葱中残留量均较低,一般普遍低于方法最低检出浓度 0.01 mg/kg。

一般认为,农药在土壤中的残留和降解还主要与土壤有机质含量、pH、湿度、温度和植物根系分泌物等多种因素有关,同时与农药本身的理化性质有关。研究发现^[10],在一定的土壤持水量范围内,随着水分含量的增高,农药降解速度加快;同时随着环境温度逐渐接近于微生物生长的最适温度,微生物酶活性大大提高,从而促进了农药的较快降解等,这些因素均会导致溴氰虫酰胺在土壤和葱中的残留累积量存在着明显的差异。

3 结论

(1)建立了溴氰虫酰胺及其代谢产物 J9Z38 在土壤和葱中残留量的高效液相色谱三重四级杆串联质谱(LC-MS/MS)测定方法,当仪器信噪比为 3 时,高效液相色谱三重四级杆质谱串联仪对溴氰虫酰胺及其代谢物 J9Z38 的最小检出量分别为 1.0×10^{-10} g 和 5.0×10^{-10} g;溴氰虫酰胺和 J9Z38 在葱和土壤样品中最低检出浓度均为 0.01 mg/kg。

(2)在 0.01~0.1 mg/kg 添加水平范围内,溴氰虫酰胺在土壤和葱中添加回收率分别为 87.8%~99.3%和 79.6%~100.3%,相对标准偏差分别为 1.6%~4.6%和 5.1%~7.2%;J9Z38 在土壤和葱中添加回收率分别为 76.0%~100.8%和 77.8%~98.9%,相对标准偏差分别为 5.6%~10.0%和 4.2%~8.3%,能够满足农药残留量检测的要求。

(3)溴氰虫酰胺在土壤和葱中的消解动态趋势满足 $C=Ae^{Bt}$ 的指数回归方程。当 100 g/L 溴氰虫酰胺油悬剂在葱上施药剂量为 540 g/hm² 时,北京和山东两地试验结果表明,溴氰虫酰胺在土壤中消解半衰期分别为 2.6 d 和 4.3 d,在葱上消解半衰期分别为 1.3 d 和 2.5 d。

(4)100 g/L 溴氰虫酰胺油悬剂按推荐剂量和 1.5 倍推荐剂量在葱中各施药 3 次和 4 次,距最后一次施药 1 d 时,溴氰虫酰胺在葱中最高残留量为 0.13 mg/kg,表明 100 g/L 溴氰虫酰胺油悬剂在葱中使用后,溴氰虫酰胺在葱中的残留量较低。

[参考文献]

- [1] Bassi A, Alber R. Chlorantraniliprole: A Novel Anthranilic Diamide Insecticide. XVI International Plant Protection Congress 2007[C]. 2007 52-59.
- [2] 刘长令. 2007 年登记注册的新农药品种[J]. 农药, 2008, 47(4) 211-213.
Liu Changling. New agrochemicals registered or launched in 2007[J]. Agrochemicals, 2008, 47(4) 211-213.(in Chinese)
- [3] 柴宝山, 彭永武, 李慧超, 等. 氯虫酰胺的合成与杀虫活性[J]. 农药, 2009, 48(1) :13-16.
Chai Baoshan, Peng Yongwu, Li Huichao et al. Synthesis of chlorantraniliprole and its insecticidal activity [J]. Agrochemicals, 2009, 48(1) :13-16.(in Chinese)
- [4] 柴宝山, 何晓敏, 王军锋, 等. 氰虫酰胺的合成与生物活性[J]. 农药, 2010, 49(3) :167-169.
Chai Baoshan, He Xiaomin, Wang Junfeng et al. Synthesis of cyantraniliprole and its bioactivity [J]. Agrochemicals, 2010, 49(3) :167-169.(in Chinese)
- [5] 钱鸣蓉, 章虎, 吴俐勤, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中氯虫苯甲酰胺和氟虫双酰胺残留[J]. 分析化学, 2010, 38(5) :702-706.
Qian Mingrong, Zhang Hu, Wu Liqin et al. Determination of flubendiamide and chlorantraniliprole residues in vegetables using liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2010, 38(5) :702-706.(in Chinese)
- [6] 秦旭, 孙扬, 秦冬梅, 等. 氟虫双酰胺在土壤和白菜中的高效液相色谱分析[J]. 农药, 2009, 48(9) :660-661.
Qin Xu, Sun Yang, Qin Dongmei et al. Analysis of tolfenpyrad in soils and cabbage by GC [J]. Agrochemicals, 2009, 48(9) :660-661.(in Chinese)
- [7] 朱建华, 赵莉. 液相色谱串联质谱法测定果蔬中的啉虫酰胺、氟啉虫酰胺、氯虫苯甲酰胺及氟虫双酰胺残留[J]. 分析测试学报, 2011, 30(6) :646-650.
Zhu Jianhua, Zhao Li. Simultaneous determination of tolfenpyrad, flonicamid, chlorantraniliprole and flubendiamide in vegetables and fruits by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2011, 30(6) :646-650.(in Chinese)
- [8] 秦冬梅, 秦旭, 徐应明, 等. 土壤和番茄中氯虫苯甲酰胺的残留检测与消解动态研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(5) :858-863.
Qin Dongmei, Qin Xu, Xu Yingming, et al. Residue determination and degradation of chlorantraniliprole in soil and tomato [J]. Journal of Agro-environment Science, 2010, 29(5) :858-863.(in Chinese)
- [9] 陈振德, 陈雪辉, 冯明祥, 等. 毒死蜱在菠菜中的残留动态研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(4) :728-731
Chen Zhende, Chen Xuehui, Feng Mingxiang, et al. Residue dynamics of chlorpyrifos in spinach [J]. Journal of Agro-environment Science, 2005, 24(4) :728-731.(in Chinese)
- [10] 李晓亮, 秦智伟, 侯利园, 等. 土壤环境因素对残留农药降解的影响[J]. 东北农业大学学报, 2009, 40(4) :132-135.
Li Xiaoliang, Qin Zhiwei, Hou Liyuan et al. Influence of environmental factors on degradation of residual pesticide in soil [J]. Journal of Northeast Agricultural University, 2009, 40(4) :132-135.(in Chinese)
- [7] 汤鸿霄. 无机高分子絮凝理论与絮凝剂[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2006.
Tang Hongxiao. Inorganic Polymer Flocculation Theory and Flocculant[M]. Beijing: China Building Industry Press, 2006.(in Chinese)
- [8] Lakshmanan D, Clifford D A, Samanta G. Ferrous and ferric ion generation during iron electrocoagulation[J]. Environmental Science and Technology, 2009, 43(10) :3853-3859.
- [9] Cheng H F. Cu() removal from lithium bromide refrigerant by chemical precipitation and electrocoagulation[J]. Separation and Purification Technology, 2006, 52(1) :191-195.
- [10] 黄铁明, 凌敏. 广西西江水系城市供水水源的流域分布与水质特征[J]. 城镇供水, 2010, 7(4) :77-80.
Huang Tieming, Ling Min. Watershed distribution and water quality characteristics of urban water supply in Guangxi Xijiang River [J]. City and Town Water Supply, 2010, 7(4) :77-80.(in Chinese)
- [11] Van Genuchten CM, Addy SEA, Pena J, et al. Removing arsenic from synthetic groundwater with iron electrocoagulation: an Fe and As K-Edge EXAFS study [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(2) :986-994.
- [12] Golder AK, Samanta AN, Ray S. Removal of phosphate from aqueous solutions using calcined metal hydroxides sludge waste generated from electrocoagulation [J]. Separation and Purification Technology, 2006, 52(1) :102-109.
- [13] Kabdasli I, Arslan T, Olmez-Hanci T, et al. Complexing agent and heavy metal removals from metal plating effluent by electrocoagulation with stainless steel electrodes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165(1/2/3) :838-845.
- [14] Lacasa E, Canizares P, Saez C et al. Removal of nitrates from groundwater by electrocoagulation [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171(3) :1012-1017.

(上接第 56 页)