

◆ 残留与环境 ◆

高效氯氟氰菊酯乳油和水乳剂在大豆上的 残留和降解动态

孙明娜, 童舟, 董旭, 褚玥, 王梅, 高同春, 段劲生*

(安徽省农业科学院植物保护与农产品质量安全研究所 / 农业农村部农产品质量安全风险评估实验室(合肥), 合肥 230031)

摘要: 笔者研究了施药后高效氯氟氰菊酯乳油和水乳剂在大豆的叶片上的原始沉降量和降解动态规律。试验数据表明, 乳油和水乳剂产品施药2 h后, 高效氯氟氰菊酯在大豆叶片上的原始沉积量分别为 1.386 ± 0.214 、 1.167 ± 0.132 mg/kg, 在豆荚上分别为 0.067 ± 0.006 、 0.051 ± 0.005 mg/kg; 在叶片上的降解半衰期分别为4.1、5.2 d, 在豆荚上则分别为2.8、5.0 d。药后21 d, 大豆中2种剂型农药的残留量均小于0.005 mg/kg, 小于最大残留限量(MRL)。相对于乳油, 水乳剂在大豆叶片和豆荚上的降解速率相对较慢, 尤其是在豆荚上半衰期较长, 为5.2 d, 可以较好地维持对大豆食心虫的防效, 既高效又环境友好。研究结果为指导不同剂型的高效氯氟氰菊酯在大豆上的科学高效应用提供了理论支持。

关键词: 高效氯氟氰菊酯; 乳油; 水乳剂; 大豆; 残留

中图分类号: S 481+.8 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2021.02.008

Residue and Degradation Dynamics of Lambda-cyhalothrin in Soybean

SUN Mingna, TONG Zhou, DONG Xu, CHU Yue, WANG Mei, GAO Tongchun, DUAN Jinsheng*

(Institute of Plant Protection and Agricultural Product Quality and Safety, Anhui Academy of Agricultural Sciences/Key Laboratory of Agro-Product Safety Risk Evaluation (Hefei), Hefei 230031)

Abstract: In this paper, the original deposition and degradation dynamics of different forms lambda-cyhalothrin (EC and EW) in soybean leaves were studied. The original deposition of lambda-cyhalothrin EC and EW on soybean leaves were 1.386 ± 0.214 mg/kg and 1.167 ± 0.132 mg/kg, respectively, and the degradation half lives of lambda-cyhalothrin EC and EW on soybean pods were 0.067 ± 0.006 mg/kg and 0.051 ± 0.005 mg/kg, respectively. The degradation half lives of lambda-cyhalothrin EC and EW were 4.1 d and 5.2 d on soybean leaves, respectively, and were 2.8 d and 5.0 d on soybean leaves, respectively. After 21 d, the residues of the two forms lambda-cyhalothrin in soybean were less than 0.005 mg/kg (less than MRL value). Compared with EC, the degradation rate of EW on soybean leaves and pods was relatively slow, especially on pods. The half-life of EW was 5.2 d, which could maintain the contact control effect on soybean pod borer (*Leguminivora glycinivorella*) and efficient and environmentally friendly. The results provide data support for the scientific and efficient application of different forms of lambda-cyhalothrin in soybean.

Key words: lambda-cyhalothrin; emulsifiable concentrate(EC); emulsion in water(EW); soybean; residue

高效氯氟氰菊酯为神经毒剂类似除虫菊酯类杀虫剂(图1), 其通过触杀、胃毒作用对鳞翅目幼虫

有特效, 并具有药效迅速, 持效期长, 杀虫活性高且不易产生抗性, 用药量比其他拟除虫菊酯类药剂明

收稿日期: 2021-01-15

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFD0200207-4)

作者简介: 孙明娜(1979—), 女, 安徽舒城人, 硕士, 副研究员, 主要从事农产品质量安全及农药残留标准研究。E-mail: sunmingna@126.com

通信作者: 段劲生(1977—), 男, 安徽宿松人, 博士, 研究员, 主要从事农药手性、农药残留与农产品质量安全等方面的研究工作。

E-mail: djsahzbs@yeah.net

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

显少等特点^[1]。大豆食心虫等鳞翅目害虫是大豆生产中的重要害虫,而高效氯氟氰菊酯是我国防治大豆食心虫的主要登记品种^[2]。随着药剂的连续施用,大豆食心虫的抗药性也在不断地加大,导致用药量和用药次数不断上升^[3]。同时,由于高效氯氟氰菊酯分子量大、亲脂性强,不具备内吸性,通过触杀、胃毒作用发挥防效。施药后靶标区域的药剂沉积量(残留量)是影响药效的关键因素^[4-5]。有研究发现农药剂型可影响农药降解。Guan等^[6]发现采用壳聚糖和海藻酸钠制备的吡虫啉纳米制剂在大豆和土壤中降解速率比悬浮剂更快。目前,高效氯氟氰菊酯的剂型对大豆施药后的沉积量和降解速率的影响鲜有报道。本实验研究了不同剂型的高效氯氟氰菊酯施用到大豆叶片和豆荚中药剂的沉积量与降解速率的差异,为进一步指导高效氯氟氰菊酯在大豆上的科学使用和提高农药利用率提供依据。

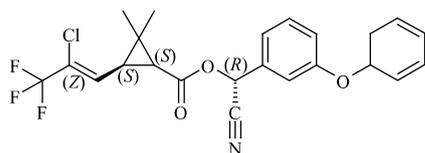


图1 高效氯氟氰菊酯

1 材料与方法

1.1 田间试验

试验于2017年在安徽合肥市安徽省农科院岗集试验基地进行。基地地势平坦,水肥条件适宜,大豆品种为“皖豆28”,生育期为110 d。选择25 g/L高效氯氟氰菊酯乳油,先正达南通作物保护有限公司;2.5%高效氯氟氰菊酯水乳剂,先正达南通作物保护有限公司,以登记用量的最高剂量为7.5 g/hm²。在大豆结荚初期(株高为15~20 cm左右,即大豆食心虫危害初期)兑水喷雾施药,每亩用水量为40 L。小区面积50 m²,每处理3个重复,不同药剂施药后的2、6 h,1、2、3、4、5、7、10、14、21 d分别采集大豆叶片、豆荚,每小区采集2份样品,按NY/T 788—2018《农作物中农药残留试验准则》的规定^[7],从大豆的上、中、下的不同部位分别采集和处理样品,每份样品200 g、冰箱冷冻于-20℃保存,待测。

1.2 主要仪器及试剂

岛津8040气相色谱-串联四极杆质谱联用仪;MILLI-Q Direct 8超纯水机,德国默克密理博公司;Vortex2涡旋混合器,德国IKA公司;390HE分析天

平,瑞士普利赛斯公司;H3021D高速离心机,上海知信实验仪器有限公司;无水硫酸镁(MgSO₄),国药化学试剂有限公司(上海);N-丙基乙二胺(PSA)、石墨化炭黑(GCB)、十八键合硅胶(C₁₈),天津博纳-阿格拉技术有限公司。高效氯氟氰菊酯标准品(纯度99.5%),德国Dr. Ehrenstorfer GmbH公司;无水硫酸钠(分析纯)、氯化钠(分析纯),国药化学试剂有限公司。

1.3 检测方法

1.3.1 样品处理

采用QuECHERS法处理样品。称取混匀后粉碎样品10(±0.05)g至50 mL聚四氟乙烯(PTFE)离心管中,加入乙腈:水(V:V=50:5)混合溶液55 mL,涡旋仪上振荡5 min。随后加入混合吸附剂2.5 g(MgSO₄:NaOAc=4:1),以4 000 rpm的转速离心5 min。将上层1 mL乙腈相转移到含有纯化材料(包括50 mg MWCNTs、500 mg PSA、500 mg C₁₈和1 500 mg MgSO₄)的15 mL PTFE离心管中,混匀后再次离心,取2 mL乙腈层,氮吹至近干,用2 mL正己烷定容。样品过0.22 μm滤膜后用GC-MS/MS测定。

1.3.2 检测条件

进样口温度:250℃;色谱柱:Rxi®-5Sil MS(30 m×0.25 mm,0.25 μm);柱温为程序升温:50℃下保持1 min,然后以30℃/min速率增加到125℃,再以20℃/min速率增加到280℃,保持4 min;载气:氦气(纯度99.999%),1.69 mL/min;质谱仪:电子电离(EI)模式;离子源和传输线的温度:200℃和280℃;定量离子:181.1/152.1;碰撞能量为24 V;定性离子:163.1/127.0;碰撞能量:14 V。数据分析采用GCMS-solution v2软件。

1.4 高效氯氟氰菊酯标准曲线绘制

准确称取一定量的高效氯氟氰菊酯标准品,用色谱正己烷配制1 000 mg/L的标准品储备液,保存于-20℃避光环境。试验前用不同空白基质的提取液稀释成0.005、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5 μg/mL的系列混合基质标准品溶液,按照1.3.2检测方法进行样分析,绘制标准曲线。

1.5 添加回收率

选择空白大豆叶片、豆荚,按0.005、0.05和0.5 mg/kg 3个水平5次重复添加高效氯氟氰菊酯标准溶液,按1.3的方法进行前处理和检测分析,分别计算回收率和相对标准偏差(RSD)。

2 结果与分析

2.1 方法的线性范围、准确度及精密度

高效氯氟氰菊酯在 0.005~0.5 μg/mL, 基质标准曲线的峰面积(图2)与对应质量浓度间线性关系良好(表1), 相关系数 R^2 在 0.995 2~0.999 5。添加水

平在 0.005、0.05 和 0.5 mg/kg 3 个浓度, 高效氯氟氰菊酯在叶片中的平均回收率为 89.6%~95.1%(表2), 相对标准偏差(RSD)为 2.4%~4.1%, 在豆荚中平均回收率为 92.4%~96.9%, 相对标准偏差为 1.6%~6.1%; 方法的定量限(LOQ)为 0.005 mg/kg, 满足残留试验准则要求。

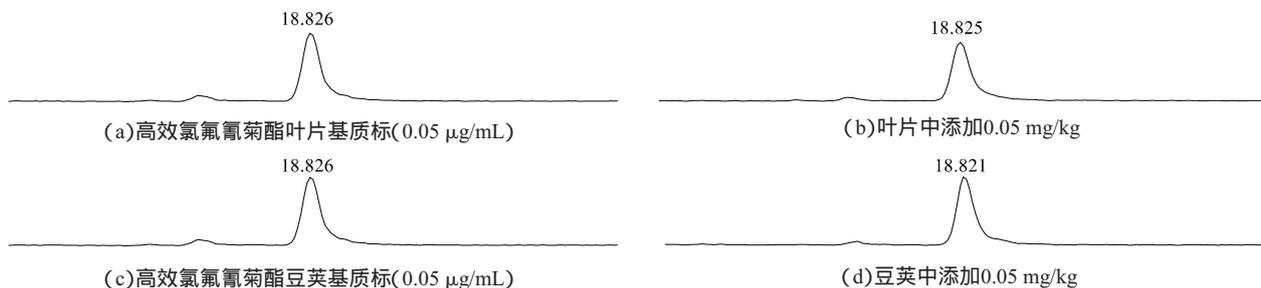


图 2 添加回收样品的色谱图

表 1 高效氯氟氰菊酯标准曲线和相关系数

化合物	基质	标准曲线	相关系数 R^2	LOQ值/(mg·kg ⁻¹)	基质效应/%
高效氯氟氰菊酯	叶片	$y=14\ 852\ 314\ x+57\ 821$	0.999 5	0.005	43.6
	豆荚	$y=12\ 589\ 639\ x+15\ 896$	0.995 2	0.005	38.3

表 2 高效氯氟氰菊酯添加回收及相对标准偏差(n=5)

基质类型	添加水平/(μg·g ⁻¹)	平均回收率/%	相对标准偏差/%
叶片	0.005	94.2	2.4
	0.05	95.1	2.5
	0.5	89.6	4.1
豆荚	0.005	95.2	6.1
	0.05	96.9	4.7
	0.5	92.4	1.6

2.2 基质效应

由于 QuEChERS-GC-MS/MS 易受基质共提物的影响, 导致试验结果的准确度和精密度降低^[8]。当 ME 值 < 0 时为基质减弱效应; 当 ME > 0 时为基质增强效应^[9]。本试验研究结果表明, 高效氯氟氰菊酯在

大豆叶片中 ME 值为 43.6%, 在大豆豆荚中 ME 值为 38.3%, 均表现为基质增强效应(表1)。为保证方法的适用性, 本研究采用外标法基质匹配标准曲线定量来消除基质效应造成的影响^[10]。基质效应按式(1)计算。

$$\text{基质效应(ME)/\%} = \frac{\text{基质标准溶液曲线斜率} - \text{溶剂标准溶液虚线斜率}}{\text{溶剂标准溶液曲线斜率}} \times 100 \quad (1)$$

2.3 不同剂型高效氯氟氰菊酯在大豆上的残留量和降解动态

检测结果表明(表3、图3), 在 7.5 g/hm² 设计施药剂量下, 高效氯氟氰菊酯乳油和水乳剂 2 种剂型施药 2 h 后在大豆叶片上的原始沉积量分别为 1.386 ± 0.214、1.167 ± 0.132 mg/kg; 在豆荚上分别为 0.067 ± 0.006、0.051 ± 0.005 mg/kg。药后 14 d, 乳油

和水乳剂 2 种剂型农药在叶片上的降解率均超过 90%, 分别为 94.1%、91.12%; 在豆荚上, 药后 21 d 2 种剂型农药的残留量均小于 0.005 mg/kg。高效氯氟氰菊酯乳油和水乳剂在大豆上的降解动态符合一级动力学方程 $C_t = C_0 e^{-kt}$, 经对数转换及回归分析计算得出, 在叶片上的降解半衰期分别为 4.1、5.2 d, 在豆荚上则分别为 2.8、5.0 d。

表3 高效氯氟氰菊酯的残留降解动态

时间/d	大豆叶片				豆荚			
	25 g/L高效氯氟氰菊酯乳油		2.5%高效氯氟氰菊酯水乳剂		25 g/L高效氯氟氰菊酯乳油		2.5%高效氯氟氰菊酯水乳剂	
	残留量/(mg·kg ⁻¹)	消解率/%						
0.083 3	1.386		1.167		0.067		0.051	
0.25	1.243	10.34	1.082	7.29	0.057	15.60	0.036	29.23
1	0.932	32.80	1.011	13.36	0.049	26.28	0.032	37.22
2	0.585	57.83	0.595	48.98	0.046	31.65	0.018	63.60
3	0.538	61.22	0.562	51.84	0.024	64.23	0.017	65.63
4	0.535	61.43	0.464	60.25	0.023	65.31	0.015	70.08
5	0.422	69.58	0.269	76.99	0.023	66.22	0.015	70.26
7	0.267	80.77	0.205	82.44	0.010	84.61	0.013	73.50
10	0.178	87.18	0.173	85.15	<0.005		0.007	85.88
14	0.082	94.10	0.104	91.12	<0.005		0.006	87.93
21	0.041	97.06	0.082	92.95	<0.005		<0.005	
方程	$c_t=1.029 5 e^{-0.167 t}$		$c_t=0.834 6 e^{-0.134 t}$		$c_t=0.064 6 e^{-0.251 t}$		$c_t=0.032 8 e^{-0.138 t}$	
r	-0.984 1		-0.935 8		-0.974 6		-0.934 6	
T _{1/2} /d	4.1		5.2		2.8		5.0	

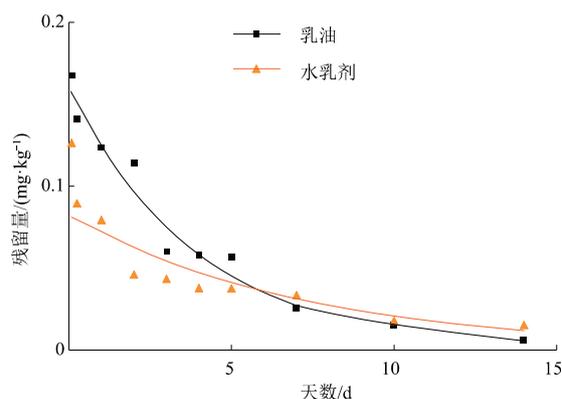
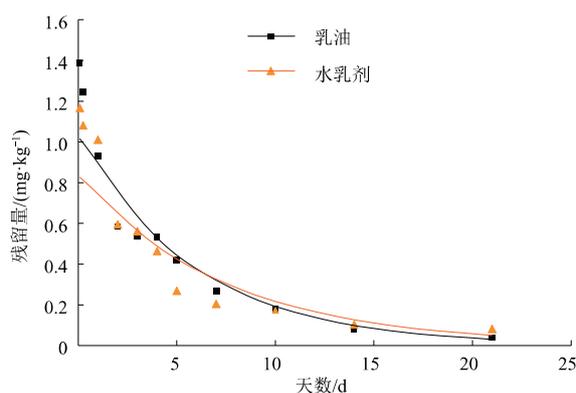


表3 高效氯氟氰菊酯的残留降解动态

3 结果与讨论

在之前的研究中发现,高效氯氟氰菊酯喷施到大豆后,绝大部分药剂残留于叶片(上、中、下)和豆荚上,大豆的茎秆(不含叶片)和根、大豆田土壤中高效氯氟氰菊酯的含量均未检出^[11]。鉴于此,在研究不同剂型的药剂降解差异时,针对有效着药的靶区叶片(上、中、下)和豆荚这2个部位进行研究。

研究结果表明,在相同施药量下,高效氯氟氰菊酯乳油和水乳剂2种剂型在大豆叶片和豆荚的原始沉积量比较接近,无明显差异,说明2种剂型的药剂在田间的靶区药液流失差异不大,这与大豆叶片表面积较大,有利于农药雾滴的均匀分布有关。在相同施药剂量下,对于同一靶标部位(大豆叶片或豆荚),不同剂型的药剂,高效氯氟氰菊酯的降解速

率不同。乳油剂型较水乳剂剂型降解相对较快,在叶片上高效氯氟氰菊酯乳油和水乳剂的降解半衰期分别为4.1、5.2 d,也与已有报道的高效氯氟氰菊酯在大豆植株上的降解半衰期为7 d比较接近^[12],在豆荚上则半衰期分别为2.8、5.0 d;在相同施药剂量下,对于同一剂型药剂,高效氯氟氰菊酯乳油在不同靶标部位的降解速率不同,豆荚上降解较快(半衰期为2.8 d)、而叶片上较慢(半衰期为4.1 d),而高效氯氟氰菊酯水乳剂在叶片上和豆荚上的降解半衰期则差异不明显,分别为5.2、5.0 d。

靶区的原始沉积量试验数据表明,水乳剂在保持和乳油相同原始沉积量的同时,其在大豆叶片和豆荚上的降解速率相对较慢,尤其是在豆荚上(半衰期为5.2 d)可以保持相对较长时间的药剂沉积量,又因高效氯氟氰菊酯无内吸性,故可以很好地

维持对大豆食心虫的触杀防效。同时,水乳剂作为一种环保剂型,比乳油对环境更加友好。在药后21 d,豆荚中高效氯氟氰菊酯均小于0.005 mg/kg,不超过GB/T 2763规定的大豆中高效氯氟氰菊酯MRL值(0.02 mg/kg)^[13],因此,收获期的大豆是安全的。

由此可见,高效氯氟氰菊酯作为防治大豆食心虫主要登记药剂,水乳剂相对于乳油,更加安全高效并且环境友好^[14]。本研究结果可为大豆虫害防治农药科学使用提供科学数据参考。

参考文献

- [1] 王险峰. 进口农药应用手册[M]. 北京: 中国农业出版社, 2002.
- [2] 中国农药信息网[DB/OL] (2021-01-12)http://www.chinapesticide.org.cn/hysj/index.jhtml.
- [3] 马婧玮, 张军锋, 吴绪金, 等. 高效氯氟氰菊酯在小白菜及土壤中的残留动态[J]. 农药, 2009, 48(4): 278-281.
- [4] 胡志强, 徐良忠, 任雪景, 等. 拟除虫菊酯类杀虫剂的研究进展[J]. 青岛化工学院学报, 2002, 23(1): 48-51.
- [5] 张文吉, 韩熹莱. 拟除虫菊酯的结构与害虫抗药性的关系[J]. 昆虫学报, 1992, 35(1): 22-27.
- [6] GUAN H N, CHI D F, YU J, et al. Dynamics of residues from a novel nano-imidacloprid formulation in soyabean fields[J]. Crop Protection, 2010, 29 (9): 942-946.
- [7] 中华人民共和国农业农村部. NY/T 788—2018农作物中农药残留试验准则[S]. 北京: 中国农业出版社, 2018.
- [8] NGUYEN T D, LEE B S, LEE B R, et al. A multiresidue method for the determination of 109 pesticides in rice using the quick easy cheap effective rugged and safe (QuEChERS) sample preparation method and gas chromatography/mass spectrometry with temperature control and vacuum concentration[J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2007, 21(18): 3115-3122.
- [9] 刘进玺, 秦珊珊, 冯书惠, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定食用菌中农药多残留的基质效应[J]. 食品科学, 2016, 37(18): 171-177.
- [10] 徐国锋, 聂继云, 李静, 等. 气相色谱法同时测定水果中毒死蜱、苯醚甲环唑和吡蚜灵的残留[J]. 农药学报, 2014, 16(3): 307-312.
- [11] TONG Z, SUNM N, DUAN J S. The fate and effect of chlorpyrifos and lambda-cyhalothrin in soybean (*Glycine max* L. Merrill) field [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, 209:111861.
- [12] 李治祥, 黄士忠, 凌连根. 功夫在大豆及土壤中的残留动态研究 [J]. 环境科学, 1996, 17(5): 36-38.
- [13] 中国国家卫生健康委员会. GB/T 2763—2019食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S]. 北京: 中国农业出版社, 2019.
- [14] 张源. 环境友好型高效氯氟氰菊酯水乳剂的研制[D]. 济南: 山东农业大学, 2011.

(责任编辑:高蕾)

国家发改委:加快制修订强制性能耗限额标准

近日,国家发改委环资司召开国家强制性能耗限额标准推进工作会。会议强调,各行业协会要加快推动有关强制性能耗限额标准制修订工作,为实现碳达峰、碳中和及能耗双控目标提供有力支撑。中国石油和化学工业联合会有关负责人在接受记者采访时表示,国家发改委此举的目的是进一步压减和整合标准数量,并借此对标准指标进行修订和调整,以适应科学技术发展的需要。未来多数标准将更加严格,从而有效提高包括石油和化工行业在内的各行业的能效水平。

该负责人谈到,随着科学技术的发展,一些产品原来的能耗先进值行业内大多数的企业已经能够达到,因此需要进一步提高,准入值也是如此。一些在限额外企业退出了,限额标准亦需要调整,从而有效提高行业整体的能效水平。

据了解,调整前的石油和化工类强制性能耗限额标准有39项,整合后将变为11项,分别为电石及其下游行业(电石、1,4-丁二醇、聚乙烯醇、乙酸乙酯)单位产品能源消耗限额;无机盐行业(黄磷、硫酸钾)单位产品能源消耗限额;化肥行业(合成氨、碳酸氢铵、尿素、磷酸一铵、磷酸二铵)单位产品能源消耗限额;无机酸和有机酸行业(工业硫酸、稀硝酸、工业醋酸)单位产品能源消耗限额;橡胶行业(轮胎、炭黑)单位产品能源消耗限额;醇醚行业(甲醇、乙二醇、二甲醚)单位产品能源消耗限额;异氰酸酯行业(甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯)单位产品能源消耗限额;氯碱行业重点产品(烧碱、聚氯乙烯、氯甲烷)单位产品能源消耗限额;成树脂行业重点产品(聚甲醛、不饱和聚酯树脂、酚醛模塑料、酚醛树脂、氨基模塑料)单位产品能源消耗限额;涂料行业(钛白粉、氧化铁颜料)单位产品能源消耗限额;炼化行业重点产品(炼油、乙烯、聚丙烯、苯乙烯、精对苯二甲酸、对二甲苯、环氧丙烷、邻苯二甲酸酐)单位产品能源消耗限额。

(来源:中国化工报)