

# 新农药氯溴虫腈在甘蓝和土壤中的残留及持久性

阳承虎<sup>1,2,3</sup>, 欧晓明<sup>1,3,4\*</sup>, 刘红玉<sup>1,2</sup>, 梁 骥<sup>3,4</sup>, 付启明<sup>3,4</sup>, 任 竞<sup>3,4</sup>, 聂思桥<sup>3,4</sup>

(1.湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082; 2.环境生物与控制教育部重点实验室(湖南大学), 长沙 410082; 3.湖南化工研究院 国家农药创制工程技术研究中心, 长沙 410007; 4.农用化学品湖南省重点实验室, 长沙 410007)

**摘 要:** 氯溴虫腈, 试验代号 HNPC-A3061, 化学名称为 1-(2-氯乙氧)甲基-4-溴-2-(4-氯苯基)-5-三氟甲基吡咯-3-腈, 是我国自主研制的一种新型吡咯类杀虫剂, 主要用于防治蔬菜、水稻和棉花害虫。通过两年三地田间试验, 研究了氯溴虫腈在甘蓝和土壤中的残留与消解动态。结果表明: 2012 年氯溴虫腈在湖南、河北和江苏三个试验点甘蓝上的消解半衰期分别为 5.28、5.14、6.16 d, 土壤中的消解半衰期分别为 13.05、7.87、11.12 d; 2013 年甘蓝上的消解半衰期分别为 7.17、6.42、10.73 d, 土壤中的消解半衰期分别为 2.75、2.32、5.94 d。根据我国农药残留等级标准, 氯溴虫腈属于易降解农药。以 10% 氯溴虫腈悬浮剂的有效成分施药剂量 18 g a.i.·hm<sup>-2</sup> 和 27 g a.i.·hm<sup>-2</sup> 各喷施 3~4 次, 距最后一次施药 14 d, 氯溴虫腈在甘蓝和土壤中的最大残留量分别为 0.290 mg·kg<sup>-1</sup> 和 0.141 mg·kg<sup>-1</sup>, 建议氯溴虫腈在甘蓝上的最大允许残留量为 1.0 mg·kg<sup>-1</sup>, 安全间隔期为 14 d。

**关键词:** 氯溴虫腈; 甘蓝; 土壤; 消解动态; 最终残留

**中图分类号:** TQ450.2    **文献标志码:** A    **文章编号:** 1672-2043(2014)05-0875-07    **doi:** 10.11654/jaes.2014.05.008

## Residues and Persistence of Novel Insecticide HNPC-A3061 in Chinese Cabbages and Soils

YANG Cheng-hu<sup>1,2,3</sup>, OU Xiao-ming<sup>1,3,4\*</sup>, LIU Hong-yu<sup>1,2</sup>, LIANG Ji<sup>3,4</sup>, FU Qi-ming<sup>3,4</sup>, REN Jing<sup>3,4</sup>, NIE Si-qiao<sup>3,4</sup>

(1.College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2.Key Laboratory of Environmental Biology and Pollution Control(Hunan University), Ministry of Education, Changsha 410082, China; 3.National Engineering Center for Agrochemicals, Hunan Research Institute of Chemical Industry, Changsha 410007, China; 4.Hunan Province Key Laboratory for Agrochemicals, Changsha 410007, China)

**Abstract:** Brochlorfenapyr, test code: HNPC-A3061; chemical name: 1-(2-chloroethoxy)methyl-4-brom-2-(4-chlorophenyl)-5-tirfluoromethylpyrrol-3-nitrile, is a novel pyrrole insecticide discovered by Hunan Research Institute of Chemical Industry, and is used to control pest insects on crops such as vegetables, rice and cotton. Field experiments were conducted to study the residues and dissipation dynamics of HNPC-A3061 in Chinese cabbages, and soils in Hunan, Hebei and Jiangsu for two years. The initial deposition of HNPC-A3061 on Chinese cabbages was 2.686 mg·kg<sup>-1</sup>, 1.715 mg·kg<sup>-1</sup> and 2.603 mg·kg<sup>-1</sup> in 2012, and 4.859 mg·kg<sup>-1</sup>, 2.665 mg·kg<sup>-1</sup> and 1.755 mg·kg<sup>-1</sup> in 2013 for Hunan, Hebei and Jiangsu, respectively. The half life of HNPC-A3061 on Chinese cabbages was 5.28 d, 5.14 d and 6.16 d in 2012, and 7.17 d, 6.42 d and 10.73 d in 2013 for Hunan, Hebei and Jiangsu, respectively. The initial amounts of HNPC-A3061 deposited on soils were 1.284 mg·kg<sup>-1</sup>, 0.451 mg·kg<sup>-1</sup> and 0.298 mg·kg<sup>-1</sup> in 2012, and 0.705 mg·kg<sup>-1</sup>, 0.691 mg·kg<sup>-1</sup> and 0.648 mg·kg<sup>-1</sup> in 2013 for Hunan, Hebei and Jiangsu, respectively. In soils, HNPC-A3061 had a half life of 13.05 d, 7.87 d and 11.12 d in 2012, and 2.75 d, 2.32 d and 5.94 d in 2013 for Hunan, Hebei and Jiangsu, respectively. Based on the classification of pesticide residues of China, HNPC-A3061 was a low toxic and non-persistent pesticide. When spaying 3~4 times with the recommended dosages of 18 g a.i.·hm<sup>-2</sup> and 27 g a.i.·hm<sup>-2</sup>, the final maximum residue levels (MRL) of HNPC-A3061 in Chinese cabbages and soils were 0.290 mg·kg<sup>-1</sup> and 0.141 mg·kg<sup>-1</sup> at 14 d after the last application, respectively. These values were lower than the standard of 1.0 mg·kg<sup>-1</sup> with pre-harvest interval of 14 d established by US EPA for the same class insecticide chlorfenapyr in Chinese cabbages.

**Keywords:** brochlorfenapyr(HNPC-A3061); Chinese cabbages; soils; dissipation dynamics; residues

收稿日期: 2013-11-06

基金项目: 十二五国家科技支撑计划课题(2011BAE06B01)

作者简介: 阳承虎(1988—), 男, 湖南株洲人, 硕士生, 主要从事环境污染与防治研究。E-mail: ych@hnu.edu.cn

\* 通信作者: 欧晓明 E-mail: xmouhn@163.com

氯溴虫腈, 试验代号为 HNPC-A3061, 化学名称为 1-(2-氯乙氧)甲基-4-溴-2-(4-氯苯基)-5-三氟甲基吡咯-3-腈, 是我国具有自主知识产权的新型芳基吡咯类杀虫剂, 属于溴虫腈(英文通用名为 Chlorfenapyr, 商品名为除尽)的类似物, 其化学结构见图 1。氯溴虫腈能有效防治小菜蛾、斜纹夜蛾、稻飞虱、棉铃虫、稻纵卷叶螟等蔬菜、水稻和棉花作物上的多种害虫, 具有高效、用量低、安全的优点, 是一种发展前景良好的新型杀虫剂品种<sup>[1-2]</sup>。

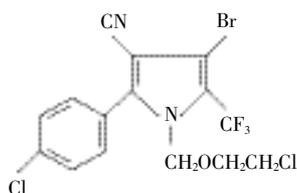


图 1 氯溴虫腈的化学结构

Figure 1 Chemical structure of novel pesticide HNPC-A3061

虽然溴虫腈在环境中的残留与降解研究已有较多报道<sup>[1,3-8]</sup>, 但氯溴虫腈在此方面的研究甚少, 仅在合成、剂型、药效和毒性方面有所报道<sup>[2,9-10]</sup>。基于此, 笔者于 2012—2013 年在湖南、江苏、河北三地进行了氯溴虫腈在甘蓝和土壤中的残留和持久性研究, 以期为该农药合理使用准则的制定及其环境安全性评价提供科学依据。

## 1 材料和方法

### 1.1 供试材料

#### 1.1.1 试验农药和试剂

氯溴虫腈标准品(纯度 99.0%)和氯溴虫腈 10% 悬浮剂均是湖南化工研究院研制; 丙酮、石油醚(60~90 °C)、二氯甲烷、氯化钠、无水硫酸钠均为分析纯, 系西陇化工股份有限公司产品; 乙腈为色谱纯, 系湖南化工研究院精细化工研究所生产; 佛罗里硅土(色谱层析用, 粒径 150~250 μm)和活性炭(用前 130 °C 烘 1 h)购于国药集团化学试剂有限公司。

#### 1.1.2 仪器与试剂

GC-2010 型气相色谱仪带 ECD 检测器和 AOC-20i+s 型自动进样器(日本岛津公司), HP-1(29.8 m×0.32 mm×0.25 μm)毛细管柱, HEI-VAP 型旋转蒸发器(德国 Heidolph 公司), HY-B1 型回旋振荡器(江苏省金坛市医疗仪器厂), KQ-700 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司), MIKRO 22R 台式冷冻离心机(德国 Hettich 公司), AL204 型电子天平(精确至

0.001 g, 瑞士 Mettler Toledo 公司), 玻璃层析柱(高 200 mm, 内径 20 mm)。

#### 1.1.3 试验作物

甘蓝(*Brassica oleracea* L.), 品种名称: 湖南为宝星甘蓝, 河北为金日之春甘蓝, 江苏为环球之星甘蓝。

### 1.2 田间试验

试验按照《农药残留试验准则》<sup>[11]</sup>和《农药登记残留田间试验标准操作规程》<sup>[12]</sup>要求进行。试验于 2012—2013 年分别在湖南省宁乡县历经铺乡历经铺村(青夹泥, pH 6.3)、河北省鹿泉市大河镇试验站(粘土, pH 7.5)、江苏省溧水县白马镇白马村(粘壤土, pH 6.2)三地蔬菜试验基地进行。每处理设 3 个平行小区, 每小区面积 30 m<sup>2</sup>, 各小区之间设保护行。

#### 1.2.1 消解动态试验

采用华信 HX-16A-5 型背负式手动喷雾器, 以氯溴虫腈 10% 悬浮剂有效成分施药剂量 180 g a.i.·hm<sup>-2</sup>, 每公顷兑水 675 L, 于甘蓝结球初期均匀喷雾施药一次。分别于施药后 2 h 和 1、3、7、14、21、30、45 d 采集甘蓝和土壤样品。在试验小区中随机五点取样, 甘蓝样品采样量不少于 1 kg(4~12 株), 采集 0~15 cm 的表土层土壤样品不少于 2 kg。

#### 1.2.2 最终残留试验

采用手动喷雾器, 于甘蓝结球初期喷药, 氯溴虫腈 10% 悬浮剂分别以有效成分推荐剂量(18 g a.i.·hm<sup>-2</sup>)和 1.5 倍推荐剂量(27 g a.i.·hm<sup>-2</sup>)施药 3 次或 4 次, 施药间隔 7 d, 每公顷兑水 675 L, 均匀喷雾。于最后一次施药 7、10、14 d 采集甘蓝及土壤样品。在试验小区中随机五点取样, 甘蓝样品采样量不少于 1 kg(4~12 株), 土壤样品不少于 2 kg。

### 1.3 分析方法

#### 1.3.1 样品预处理

甘蓝去除明显腐败、萎蔫部分的茎叶, 切成 1~2 cm 大小的碎片, 充分混匀后, 按四分法取样 500 g, 待提取; 土壤样品去掉植物残体、石砂等后混合均匀, 过 20 目(孔径 830 μm)筛, 充分混合后按四分法取样 500 g, 待提取。土壤和甘蓝样品均于 -20 °C 下保存。

#### 1.3.2 提取

甘蓝: 称取 10.0 g 粉碎甘蓝样品于 100 mL 的具塞锥形瓶中, 加入乙腈 50 mL, 超声提取 20 min, 用 50 mL 乙腈分 3 次转移至 100 mL 的具塞量筒中, 加入 3 g 氯化钠, 盖上塞剧烈振动 1 min, 静置 90 min, 有机相经无水硫酸钠脱水、过滤, 合并滤液, 于 45 °C 水浴旋转蒸发器上减压浓缩至 1 mL, 待净化。

土壤:称取 20 g 过 20 目筛样品于 100 mL 的具塞锥形瓶中,加入乙腈 50 mL,于回旋振荡器上振荡提取 30 min,离心后将上清液转入 250 mL 的梨形分液漏斗中,加 20 mL 质量浓度为 5% 的氯化钠溶液,摇匀,分别用 50、30、30 mL 二氯甲烷萃取 3 次,合并有机相。将有机相经无水硫酸钠脱水、过滤,合并滤液并于 45 °C 水浴旋转蒸发器上减压浓缩至 1 mL,待净化。

### 1.3.3 净化

采用 200 mm(长)×20 mm(内径)的玻璃层析柱净化,层析柱中自下至上依次填装 8 g 无水硫酸钠、5 g 弗罗里硅土-活性炭混合物(50:1, W/W)和 8 g 无水硫酸钠,并不断用吸耳球轻轻敲打至填充密实。层析柱先用 20 mL 丙酮-石油醚混合液(6:4, V/V)预淋,弃去淋洗液;加入用 5 mL 乙腈溶解的待净化样品,用 10 mL 上述丙酮-石油醚混合液进行二次洗瓶,洗液也一并加至层析柱中,再用 20 mL 上述丙酮-石油醚混合液洗脱目标物,收集洗脱液于 100 mL 的圆底烧瓶中,于 45 °C 水浴旋转蒸发器上减压浓缩至近干,用 2 mL 乙腈定容后,过 0.45 μm 微孔滤膜,待 GC-ECD 检测。

### 1.3.4 色谱测定条件

色谱柱 HP-1(29.8 m×0.32 mm×0.25 μm)毛细管柱;气化室温度 290 °C;检测室温度 300 °C;柱初始温度 225 °C 保持 13 min,以 25 °C·min<sup>-1</sup> 升温至 290 °C,保持 5 min;柱流量(高纯氮) 1.48 mL·min<sup>-1</sup>,吹扫 3 mL·min<sup>-1</sup>,尾吹 30 mL·min<sup>-1</sup>;ECD 电流 1 nA;分流比 8:1;进样体积 1 μL,保留时间 10.45 min,外标法峰面积定量。

### 1.3.5 方法验证

标准曲线制作:称取氯溴虫脒标准品 0.025 3 g(准确至 0.000 1 g)于 50 mL 容量瓶中,以乙腈配制成 1000 mg·L<sup>-1</sup> 的标准储备液,再逐级稀释系列质量浓度为 0.01、0.1、0.5、1、5、10 mg·L<sup>-1</sup> 的标准工作溶液,按前述色谱条件由低浓度至高浓度分别进气相色谱仪测定,以氯溴虫脒进样质量浓度( $x$ )为横坐标、峰面积( $Y$ )为纵坐标绘制标准曲线。

准确度试验:选取空白甘蓝和土壤样品分别进行氯溴虫脒添加回收率试验。添加水平分别为 0.01、0.1、1 mg·kg<sup>-1</sup>,按前述气相色谱条件进行样品前处理和气相色谱测定,测定氯溴虫脒的添加回收率和相对标准偏差(RSD),每个添加水平重复 5 次。

## 1.4 数据处理与统计分析

所有数据处理、统计分析和作图均采用 DPS<sup>[13]</sup>和 Excel 2007 软件。采用 DPS 的麦夸特法(Marquardt)<sup>[14]</sup>

将残留试验数据直接拟合一级动力学方程( $C_t=C_0e^{-kt}$ ),求得氯溴虫脒的消解速率常数( $k$ )和半衰期( $T_{1/2}$ )。

## 2 结果与分析

### 2.1 分析方法准确度、精密度、灵敏度

结果表明,在 0.01~10 mg·L<sup>-1</sup> 范围内,氯溴虫脒峰面积响应值( $Y$ )与质量浓度( $x$ )之间呈现良好的线性关系,回归方程为  $Y=2\ 030\ 145x-516\ 396$ ,决定系数  $R^2=0.999\ 8$ 。在 0.01~1.0 mg·kg<sup>-1</sup> 添加水平下,氯溴虫脒在甘蓝和土壤样品中的平均添加回收率分别为 96.0%~97.5% 和 97.7%~102.4%,RSD 分别为 3.4%~8.1% 和 3.5%~4.8%,符合农药残留分析的基本要求<sup>[11、15]</sup>。以 3 倍信噪比计算,得到仪器对氯溴虫脒标准品的最小检出量(LOD)为  $2\times 10^{-11}$  g;以最低添加水平计算得到氯溴虫脒在甘蓝和土壤中的最低检测浓度(LOQ)均为 0.01 mg·kg<sup>-1</sup>。

### 2.2 氯溴虫脒在甘蓝和土壤样品中的消解动态

连续两年三地的试验中,氯溴虫脒在甘蓝和土壤中的原始沉积量及其残留消解率因试验年份和试验地区而存在一定差异,其残留消解动态曲线见图 2。2012 年,以氯溴虫脒有效成分剂量 180 g a.i.·hm<sup>-2</sup> 喷施后,甘蓝中氯溴虫脒的残留量随时间延长而逐渐降低,其在湖南、河北、江苏三个试验点的甘蓝上原始沉积量分别为 2.686、1.715、2.603 mg·kg<sup>-1</sup>,施药后 1 d 其残留消解率分别为 41.33%、36.39%、7.76%,施药后 14 d 其残留消解率分别为 80.16%、71.95%、84.71%,施药后 45 d 江苏试验甘蓝上氯溴虫脒的残留消解率达到了 95.54%,而湖南和河北两地甘蓝上已检测不出氯溴虫脒残留。2013 年,氯溴虫脒在湖南、河北、江苏等试验甘蓝上的原始沉积量分别为 4.859、2.665、1.755 mg·kg<sup>-1</sup>,施药后 1 d 其残留消解率分别为 25.19%、18.69%、21.43%,施药后 14 d 其残留消解率分别为 66.58%、70.96%、58.23%,施药后 45 d 河北和江苏试验甘蓝上氯溴虫脒的残留消解率分别达到 98.76% 和 92.59%,而湖南试验甘蓝上已检测不出氯溴虫脒残留。

氯溴虫脒在土壤中的残留也表现出与甘蓝上相类似的消解趋势(图 2),即 2012 年,氯溴虫脒在湖南、河北、江苏的试验土壤中原始沉积量分别为 1.284、0.451、0.298 mg·kg<sup>-1</sup>,施药后 1 d 其残留消解率分别为 37.31%、20.62%、36.91%,施药后 45 d 时江苏试验土壤中氯溴虫脒的残留消解率达到了 93.29%,而湖南和河北试验土壤中的残留量已低于 LOQ。

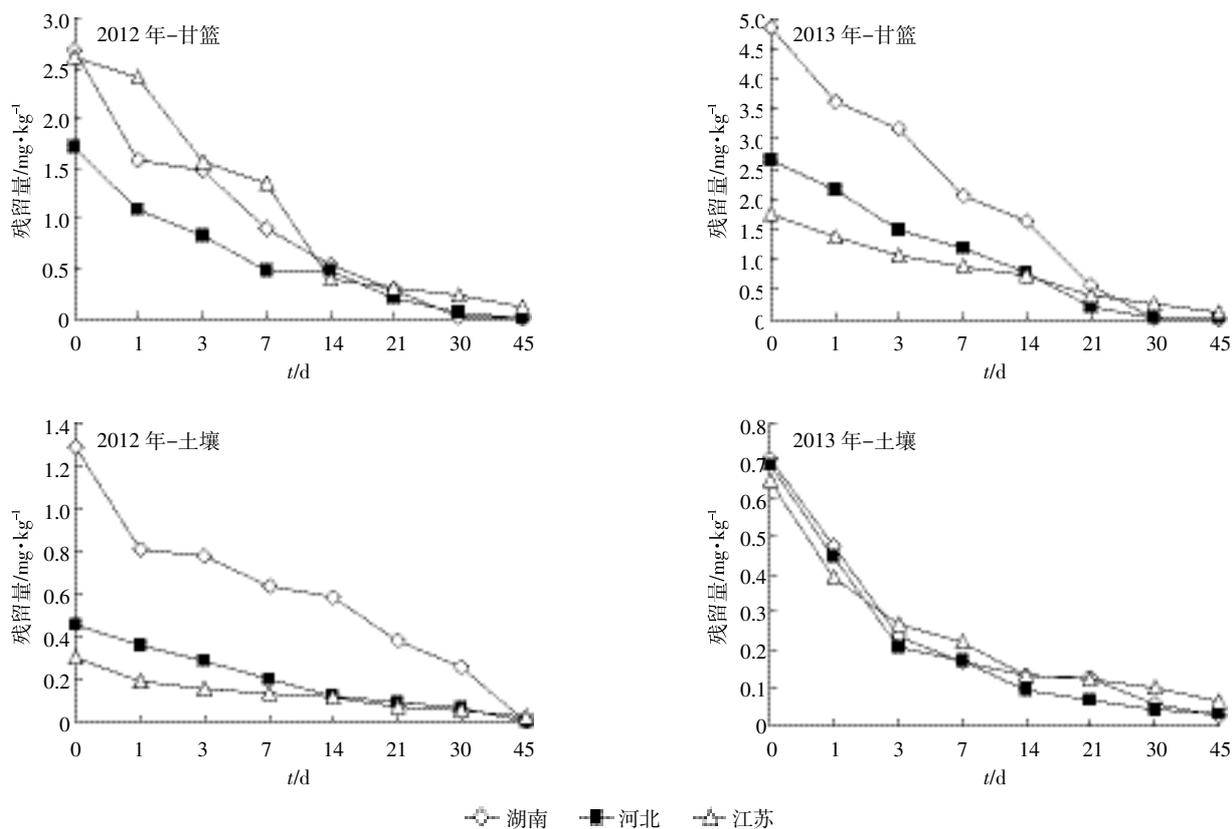


图2 氯溴虫腈在甘蓝和土壤中的降解动态曲线

Figure 2 Dynamic curve of HNPC-A3061 dissipation in Chinese cabbages and soils

2013年,氯溴虫腈在湖南、河北、江苏等试验土壤中的原始沉积量分别为 $0.705$ 、 $0.691$ 、 $0.648$   $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,施药后1 d其残留消解率分别为32.62%、35.17%、39.35%,施药后45 d其残留消解率分别达到96.31%、95.37%、89.97%。

将氯溴虫腈在甘蓝和土壤中的残留量数据用一级动力学方程进行拟合,由表1结果可见:氯溴虫腈在湖南、河北、江苏等三地试验甘蓝上的消解半衰期,2012年分别为5.28、5.14、6.16 d,2013年分别为7.17、6.42、10.73 d;氯溴虫腈在湖南、河北、江苏三地试验土壤中的半衰期,2012年分别为13.05、7.87、11.12 d,2013年分别为2.75、2.32、5.94 d。根据我国农药残留等级标准<sup>[15,17]</sup>,氯溴虫腈属非持久性、易降解类农药。

### 2.3 氯溴虫腈在甘蓝和土壤中的最终残留量

氯溴虫腈在甘蓝和土壤中的最终残留量结果见表2。以10%氯溴虫腈悬浮剂高剂量( $27$   $\text{g a.i.}\cdot\text{hm}^{-2}$ )施药3次时,距最后一次施药间隔7、10、14 d采样,氯溴虫腈在甘蓝中的最终残留量高于低剂量( $18$   $\text{g a.i.}\cdot\text{hm}^{-2}$ )的处理,2012年分别为 $0.037$ ~ $0.058$ 、 $0.017$ ~

$0.470$   $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $<0.056$   $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,2013年为 $0.038$ ~ $0.717$ 、 $0.030$ ~ $0.330$ 、 $0.013$ ~ $0.290$   $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ;施药4次时,距最后一次施药间隔7、10、14 d采样,氯溴虫腈在甘蓝中的最终残留量也明显高于低剂量的处理,2012年分别为 $0.054$ ~ $0.773$ 、 $0.025$ ~ $0.582$ 、 $0.014$ ~ $0.018$   $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,2013年为 $0.081$ ~ $0.755$ 、 $0.048$ ~ $0.446$ 、 $0.026$ ~ $0.160$   $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。同样地,氯溴虫腈在土壤中的最终残留量也显示出与甘蓝中类似的趋势,即在相同施药次数情况下,距最后一次施药间隔7、10、14 d采集土壤样品,氯溴虫腈在高剂量处理组的土壤中最终残留量均高于低剂量的处理,且相同剂量下2013年在土壤中的最终残留量略高于2012年处理的最终残留量。

### 2.4 最大残留限量与安全间隔期

根据湖南、河北、江苏连续两年三地试验结果,即当每公顷使用氯溴虫腈有效成分量为 $18$  g或 $27$  g,在施药3~4次后的7、10、14 d,氯溴虫腈在甘蓝中的最大残留量分别为 $0.773$ 、 $0.582$ 、 $0.290$   $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,土壤中分别为 $0.954$ 、 $0.591$ 、 $0.141$   $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,低于美国制定的氯溴虫腈同类杀虫剂溴虫腈在甘蓝上的MRL值( $1.0$   $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )。根据OECD最大残留限量计算器方法<sup>[18]</sup>,

表1 氯溴虫脞在甘蓝和土壤中的消解动态方程

Table 1 Dissipation equations of HNPC-A3061 in Chinese cabbages and soils

试验项目	试验年份	试验地点	消解动态方程 $C_t=C_0e^{-kt}$	决定系数( $R^2$ )	半衰期/d	F 检验值	显著性水平 P 值
甘蓝	2012	湖南	$C_t=2.2918e^{-0.1311t}$	0.9345	5.28	85.62	$1.0 \times 10^{-4}$
		河北	$C_t=1.4619e^{-0.1348t}$	0.9106	5.14	61.10	$2.0 \times 10^{-4}$
		江苏	$C_t=2.5696e^{-0.1126t}$	0.9759	6.16	242.82	0
	2013	湖南	$C_t=4.4261e^{-0.0966t}$	0.9699	7.17	193.45	0
		河北	$C_t=2.4697e^{-0.1080t}$	0.9731	6.42	217.33	0
		江苏	$C_t=1.5345e^{-0.0646t}$	0.9483	10.73	110.16	0
土壤	2012	湖南	$C_t=1.0327e^{-0.0531t}$	0.8771	13.05	42.80	$6.0 \times 10^{-4}$
		河北	$C_t=0.4076e^{-0.0881t}$	0.9664	7.87	172.76	0
		江苏	$C_t=0.2332e^{-0.0623t}$	0.8545	11.12	35.24	$1.0 \times 10^{-4}$
	2013	湖南	$C_t=0.6578e^{-0.2524t}$	0.8851	2.75	46.17	$5.0 \times 10^{-4}$
		河北	$C_t=0.6529e^{-0.2993t}$	0.9241	2.32	73.02	$1.0 \times 10^{-4}$
		江苏	$C_t=0.5229e^{-0.1166t}$	0.8164	5.94	26.68	$2.1 \times 10^{-4}$

表2 氯溴虫脞在甘蓝和土壤中的最终残留量

Table 2 Final residues of HNPC-A3061 in Chinese cabbages and soils

年份	施药剂量/ g a.i.·hm <sup>-2</sup>	施药次数/次	施药时间 间隔/d	最终残留量/mg·kg <sup>-1</sup>					
				湖南		河北		江苏	
				甘蓝	土壤	甘蓝	土壤	甘蓝	土壤
2012	18	3	14	ND	0.010	0.042	ND	ND	0.012
			10	0.013	0.015	0.149	0.012	0.012	0.011
			7	0.019	0.036	0.450	0.034	0.016	0.012
		4	14	0.016	0.012	0.104	0.033	0.015	0.017
			10	0.019	0.023	0.111	0.052	0.022	0.025
			7	0.021	0.040	0.479	0.282	0.027	0.037
	27	3	14	ND	0.010	0.056	0.013	0.017	0.020
			10	0.017	0.031	0.470	0.090	0.029	0.028
			7	0.037	0.152	0.508	0.242	0.037	0.053
		4	14	0.016	0.024	0.014	0.019	0.018	0.017
			10	0.025	0.035	0.582	0.040	0.030	0.030
			7	0.054	0.303	0.773	0.548	0.061	0.072
2013	18	3	14	ND	0.029	0.047	0.027	0.010	0.060
			10	0.012	0.061	0.233	0.034	0.019	0.069
			7	0.013	0.069	0.585	0.036	0.052	0.080
		4	14	0.011	0.056	0.102	0.028	0.022	0.078
			10	0.014	0.070	0.177	0.029	0.034	0.080
			7	0.019	0.119	0.638	0.053	0.060	0.112
	27	3	14	0.013	0.104	0.290	0.051	0.019	0.068
			10	0.039	0.127	0.330	0.189	0.030	0.090
			7	0.038	0.146	0.717	0.206	0.094	0.122
		4	14	0.026	0.116	0.160	0.141	0.070	0.082
			10	0.048	0.169	0.446	0.591	0.058	0.092
			7	0.081	0.191	0.755	0.954	0.250	0.134
对照				ND	ND	ND	ND	ND	ND

注:ND<0.01 mg·kg<sup>-1</sup>

并结合我国和国际食品法典委员会(CAC)制定的其同类杀虫剂溴虫脞在甘蓝上的MRL值标准( $0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ),可确定氯溴虫脞在甘蓝上的MRL值为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,以氯溴虫脞  $18 \sim 27 \text{ g a.i.} \cdot \text{hm}^{-2}$  剂量施用3次,安全间隔期可定为14 d。

### 3 讨论

农药残留是指因农药的应用而残存于生物体、农产品和环境中的农药原体及其具有毒理学意义的杂质、代谢转化产物和反应物等所有衍生物的总称<sup>[10]</sup>。由于氯溴虫脞属于吡咯类杀虫剂溴虫脞的类似物,在残留分析中应考虑其降解产物及其残留量。本研究过程未检测到溴虫脞的存在,因此本研究中仅考虑了母体化合物氯溴虫脞的残留及其消解动态。

根据农业部农药检定所的《农药残留试验准则》<sup>[11]</sup>,农药残留消解动态试验的剂量一般应设计为推荐剂量的1.5~2倍。然而,在2012年的预试验中发现氯溴虫脞以1.5倍推荐剂量即 $27 \text{ g a.i.} \cdot \text{hm}^{-2}$ 进行动态试验时其氯溴虫脞在环境介质中的降解较其同系物溴虫脞快、原始沉积量低,无法评价其在甘蓝和土壤中的消解半衰期。基于此,本实验中将氯溴虫脞动态试验的剂量提高到10倍推荐剂量即 $180 \text{ g a.i.} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时才能得到令人满意的结果。

本研究中氯溴虫脞在甘蓝中的消解半衰期较前人<sup>[3,5-8]</sup>报道的同类杀虫剂溴虫脞在作物中的半衰期长,但其在土壤中的消解半衰期与前人<sup>[3,4,7-8]</sup>报道的结果接近,说明作物本身包括作物生长期、作物品种等对药剂的吸收和消解速率不同是导致氯溴虫脞半衰期不同的关键因子。此外,可能还受到不同年份、不同地域及其土壤理化性质、不同气候条件以及不同仪器检测方法等的影响。

由于受氯溴虫脞前期消解较快、后期较慢以及采样不够均匀、后期采样过频等因子的影响,其在甘蓝中的残留及消解动态与最终残留量结果在后期会出现一些偏差。2012年和2013年氯溴虫脞即使在相同地区、相同采收间隔期内,氯溴虫脞在甘蓝和土壤中的残留量也存在一定差异。究其潜在原因,一是由于两年的气候条件不同以及2012年试验样品冷藏时间相对较长、2013年试验开始时间较早等因素导致的;二是不同地区的土壤理化性质的差别,也导致氯溴虫脞在土壤中的残留量发生明显变化。

氯溴虫脞是我国具有自主知识产权的创制新农药品种,目前我国尚未制订其在甘蓝作物上的MRL

值。根据湖南省劳动卫生职业病防治研究所提供的氯溴虫脞原药在SD大鼠上的90 d亚慢性毒性试验结果,氯溴虫脞的最大无作用剂量(NOEL)为 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (雌鼠)和 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (雄鼠),平均值为 $3.75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。若取安全系数为100,则每日允许摄入量(ADI)为 $3.75 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 。根据卫生部和农业部卫监发[91]第17号文件《农药安全性毒理学评价程序》要求,假设人体标准体重为60 kg,我国每人每日食品总摄入量为1.35 kg,其中蔬菜占食品摄入量的22.22%(按每人每日蔬菜摄入量约300 g计)<sup>[12]</sup>,于是计算得到氯溴虫脞的MRL值为 $7.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。两年三地试验结果表明,氯溴虫脞在推荐最高剂量的1.5倍( $27 \text{ g a.i.} \cdot \text{hm}^{-2}$ )、施药次数4次、距末次施药后7 d采样的条件下,其在甘蓝和土壤中的最大残留量分别为 $0.773$ 、 $0.954 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,均低于美国制定的溴虫脞在甘蓝上的MRL值( $1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )<sup>[4]</sup>。基于此,建议我国氯溴虫脞在甘蓝上的MRL值可定为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,参照我国和国际食品法典委员会(CAC)制定的其同类杀虫剂溴虫脞的MRL值( $0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ),结合本研究的最终残留试验结果,则在推荐使用剂量和施药次数下,氯溴虫脞的安全间隔期可定为14 d。

### 4 结论

经两年三地试验结果表明,氯溴虫脞在甘蓝和土壤上的残留消解动态符合一级动力学方程,其半衰期分别为5.14~10.73 d和2.32~13.05 d。根据我国农药残留等级标准,氯溴虫脞属非持久性、易降解类农药。

参照我国和国际食品法典委员会(CAC)制定的其同类杀虫剂溴虫脞的MRL值( $0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )以及美国国家环保署规定的溴虫脞在蔬菜上的MRL值( $1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ),综合考虑两年三地试验最终结果,建议我国设定氯溴虫脞在甘蓝上的MRL值为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,最多施药4次,最后一次施药至采收间隔期为14 d。

#### 参考文献:

- [1] 张 俐, 欧晓明, 裴 晖. 具杀虫杀螨活性的吡咯类化合物研究概述[J]. 精细化工中间体, 2009, 39(6): 1-6.  
ZHANG Li, OU Xiao-ming, PEI Hui. A review on pyrrol compounds[J]. *Fine Chemical Intermediate*, 2009, 39(6): 1-6.
- [2] 欧晓明, 柳爱平, 黄明智, 等. 新农药品种氯溴虫脞的创制研究[C]//中化化工科技研究总院. 第七届全国新农药品种创制学术交流会论文集. 杭州, 2007: 7-12.  
OU Xiao-ming, LIU Ai-ping, HUANG Ming-zhi, et al. Discovery of new pesticide HNPC-A3061[C]//Research Institute of China Chemical

- Science and Technology. Proceedings of the Seventh National Symposium on Pesticides Research and Development. Hangzhou, 2007: 7-12.
- [3] 陈九星, 曹永松, 王跃龙, 等. 溴虫脲在甘蓝和土壤中的残留检测及降解动态[J]. 环境科学学报, 2005, 25(10): 1373-1377.  
CHEN Jiu-xing, CAO Yong-song, WANG Yue-long, et al. Residue detection and dissipation of chlorfenapyr in cabbage and soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(10): 1373-1377.
- [4] 陈文团, 钟国华, 施楚新, 等. 溴虫脲在土壤的残留动态[J]. 生态环境, 2007, 16(5): 1441-1445.  
CHEN Wen-tuan, ZHONG Guo-hua, SHI Chu-xin, et al. The residues dynamics of chlorfenapyr in soil[J]. *Ecology and Environment*, 2007, 16(5): 1441-1445.
- [5] 麦燕玲, 刘红梅, 刘承兰, 等. 溴虫脲在黄瓜和苋菜中的残留动态研究[J]. 华南农业大学学报, 2007, 28(1): 67-69.  
MAI Yan-ling, LIU Hong-mei, LIU Cheng-lan, et al. A study on residue dynamics of chlorfenapyr in cucumber and amaranth[J]. *Journal of South China Agricultural University*, 2007, 28(1): 67-69.
- [6] 刘政军, 谷淑波, 王开运, 等. 溴虫脲在桑叶中的残留毒性与降解动态检测[J]. 蚕业科学, 2008, 34(4): 597-602.  
LIU Zheng-jun, GU Shu-bo, WANG Kai-yun, et al. Determination of residual toxicity and degradation dynamics of chlorfenapyr in mulberry leaves[J]. *Science of Sericulture*, 2008, 34(4): 597-602.
- [7] 刘斐, 郭正元, 刘慧琳, 等. 溴虫脲在稻田环境中的消解动态研究[J]. 湖南农业科学, 2012(7): 71-73.  
LIU Fei, GUO Zheng-yuan, LIU Hui-ling, et al. Degradation dynamics of chlorfenapyr in paddy-field[J]. *Hunan Agricultural Sciences*, 2012(7): 71-73
- [8] Ou X M, Huang M Z, Wang X G, et al. Dissipation of chlorfenapyr residue in pakchoi and soil[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2006, 77(6): 810-815.
- [9] 喻快, 裴晖, 欧晓明, 等. 新化合物 HNPC-A3061 对鳞翅目昆虫的活性及应用研究[J]. 农药研究与应用, 2009, 13(3): 22-26.  
YU Kuai, PEI Hui, OU Xiao-ming, et al. Insecticidal activity and application techniques of a novel compound HNPC-A3061 against lepidopterous insects[J]. *Agrochemicals Research & Application*, 2009, 13(3): 22-26.
- [10] 裴晖, 欧晓明, 喻快, 等. 新化合物 HNPC-A3061 的室内生物活性研究[J]. 现代农药, 2009, 8(4): 11-14.  
PEI Hui, OU Xiao-ming, YU Kuai, et al. Bioactivity of novel compound HNPC-A3061 against several insects in lab[J]. *Modern Agrochemicals*, 2009, 8(4): 11-14.
- [11] NY/T 788—2004 农药残留试验准则[S]. 北京: 中国农业出版社, 2004.  
NY/T 788—2004 Guideline on pesticide residue trials[S]. Beijing: China Agricultural Press, 2004.
- [12] 农业部农药检定所. 农药登记残留田间试验标准操作规程[M]. 北京: 中国标准出版社, 2007.  
ICAMA. Standard operating procedures on pesticide registration residue field trials[M]. Beijing: China Standard Press, 2007.
- [13] 唐启义, 冯明光. 实用统计分析及 DPS 数据处理系统[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 648.  
TANG Qi-yi, FENG Ming-guang. Practical statistics and DPS data processing system[M]. Beijing: Science Press, 2002: 648.
- [14] 潘灿平. 最新农药残留限量标准手册[M]. 北京: 中国计量出版社, 2006.  
PAN Can-ping. Current pesticide residue limit manual[M]. Beijing: China Metrology Publishing House, 2006.
- [15] 欧晓明, 雷满香, 张俐, 等. 新杀虫剂 HNPC-A9908 在甘蓝和土壤中的残留消解动态[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(4): 818-822.  
OU Xiao-ming, LEI Man-xiang, ZHANG Li, et al. Residues of novel oxime insecticide HNPC-A9908 in Chinese cabbage and soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2004, 23(4): 818-822.
- [16] 樊德方. 农药残留检测与分析[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1982.  
FAN De-fang. Pesticide residue detection and analysis[M]. Shanghai: Shanghai Science & Technology Press, 1982.
- [17] 蔡道基. 农药环境毒理学研究[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1999.  
CAI Dao-ji. Pesticide environmental toxicology[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1999.
- [18] Series on pesticides NO.56, OECD MRL calculator: User guide[S]. Paris: OECD, 2011.
- [19] 中国营养学会. 中国居民膳食指南[M]. 拉萨: 西藏人民出版社, 2010.  
China Nutrition Society. Chinese dietary guidelines[M]. Lasa: Xizang People's Press, 2010.