

# 三种不同剂型的醚菊酯稻田中的残留降解研究

龚道新<sup>1</sup>, 杨仁斌<sup>1</sup>, 郭正元<sup>1</sup>, 樊德方<sup>2</sup>

(1. 湖南农业大学农业环境保护研究所, 湖南 长沙 410128; 2. 浙江大学农药生态毒理研究所, 浙江 杭州 310029)

**摘要:**将 10% TrebonFL、5% TrebonWP 和 4% Trebon OL 施于水稻田, 采用气相色谱分析技术研究了它们在稻田中的残留降解行为。结果表明: (1) 3 种剂型的醚菊酯施于稻田后, 醚菊酯在稻田中的降解符合方程式:  $C_t = C_0 e^{-kt}$ ; (2) 醚菊酯在稻田中的残留分布规律为: 稻株 > 稻田土壤 > 稻田水; 它在稻株中的分布为: 稻草 > 谷壳 > 糙米, 表现出明显的接触性残留; (3) 稻田中选择施用 4% Trebon OL 最为理想, 不仅可以延长醚菊酯在稻田中的残留时间, 保持稻田中醚菊酯有较高的残留水平, 提高其防治效果, 而且还明显降低醚菊酯在糙米中的残留量, 确保人们食用稻米的安全性。

**关键词:**醚菊酯; 剂型; 残留; 降解; 分布; 稻田

中图分类号: X592 文献标识码: A 文章编号: 1000-0267(2002)02-

## Degradation of Etofenprox in Rice After Application with Three Formulations

GONG Dao-xin<sup>1</sup>, YANG Ren-bin<sup>1</sup>, GUO Zhen-yuan<sup>1</sup>, FAN De-fang<sup>2</sup>

(1. Institute of Agro - Environmental Protection, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, P. R. China;

2. Institute of Insecticide Eco - Toxicology, Zhejiang University, Hangzhou 310029, P. R. China)

**Abstracts:** The degradation of insecticide etofenprox in rice was studied in the present investigation with an aid of application with three formulations of 10% Trebon FL, 5% Trebon WP, and 4% Trebon OL, respectively. The results showed as follows: (1) The degradation of etofenprox in rice field could be described with equation:  $C_t = C_0 e^{-kt}$ . (2) The residue distribution of etofenprox in rice field was: rice seedlings > rice soil > water of rice field. The residue distribution of etofenprox in rice plants was in an order: rice straw > rice hull > unpolished rice. Obvious, etofenprox was characterized by its contact action. (3) 4% Trebon OL was found to be a superior formulation. This could not only prolong the residual time of etofenprox, maintain higher residual levels of etofenprox in the rice field, and increase biological efficiency, but also decrease obviously residue in the unpolished rice, and ensure edible safety of rice.

**Keywords:** etofenprox; formulations; degradation of residue; distribution; rice field

醚菊酯(Trebon, 又名: 多来宝), 通用名: Ethofenprox, 化学名称: 2(4-乙氧苯基)-2-甲基丙基-3-苯氧基苄基醚, 分子式为:  $C_{25}H_{28}O_3$ , 性能类似拟除虫菊酯类农药, 是新近开发并推广使用的丙基苯醚衍生物新农药<sup>[1-3]</sup>。药效试验表明, 醚菊酯对多种农作物害虫和卫生害虫有很好的防效, 用于水稻可防治稻包虫、稻飞虱、稻叶蝉、稻象甲和稻蜡象等害虫。目前我国稻作区广泛使用的醚菊酯剂型主要有: 10% Trebon FL、5% Trebon WP 和 4% Trebon OL。为了评价醚菊酯在稻田使用后的残留降解行为及其使用的安全性, 选择适合我国稻作区使用的醚菊酯剂型, 笔者进行了该项研究, 现报道如下。

收稿日期: 2001-04-26

作者简介: 龚道新(1964—), 男, 湖南农业大学环境科学系主任, 副教授, 现为浙江大学环境工程专业在职博士研究生。

## 1 仪器和试剂

### 1.1 仪器

F-17 型气相色谱仪 (Perkin-Elmer 公司产品, 带 ECD-Ni<sup>63</sup>), AM-9 型匀浆器, K-D 浓缩器, 旋转蒸发器和玻璃层析柱等。

### 1.2 试剂

醚菊酯标准品(纯度大于 99%)、10% Trebon FL、5% Trebon WP、4% Trebon OL、 $(CH_3)_3SiI$ (均由日本三井东压化学株式会社提供), 石油醚(60℃—90℃, 全玻璃仪器重蒸, 收集 65℃—70℃馏分)、乙腈、二氯甲烷、三氯甲烷(均为分析纯), 硅胶和中性氧化铝(色谱层析用, 60—100 目, 按规范<sup>[4]</sup>处理)。

## 2 试验设计与方法

## 2.1 试验基地基本情况和供试水稻品种

试验在湖南农业大学教学实验场内进行, 试验地 0.4 hm<sup>2</sup>, 试验地土壤为河潮土, 沙质壤土, 肥力水平中等, 风干土样含水率为 3.48%, 有机质为 1.45%, CEC 为 8.64 me · kg<sup>-1</sup>, pH 值为 6.0, 粘粒含量(粒径小于 0.01 mm)为 61.5%。采用地下井水灌溉, 排灌设施完善, 一年种两季水稻、一季油菜, 历年未施用醚菊酯农药。供试水稻品种为浙辐 802。

## 2.2 3种不同剂型醚菊酯的施用方法

施药前各试验小区保持稻田水深 3—4 cm, 于水稻移栽 15 d 后施药: 10% TrebonFL 和 5% TrebonWP 兑水 500—1 000 倍, 喷施于稻株上, 4% Trebon OL 直接滴于试验小区的水面上(每小区至少 4 个点, 点间距离在 15 m 以内)。

## 2.3 3种不同剂型的醚菊酯在稻田环境中的降解试验

在水稻移栽后 15 d 左右, 分别按 2.2 的施药方法施药, 施药量(按醚菊酯有效成分量计): 240 g · hm<sup>-2</sup>, 并于施药后 0(即施药后 0.5 h)、1、3、5、7、10、15、20、30、45、60 d 分别取稻田水、稻田土壤和稻株(地上部分)样品, 分析检测其中醚菊酯的残留量。

## 2.4 3种不同剂型的醚菊酯在水稻中的残留试验

每种剂型的醚菊酯在水稻中的残留试验, 设两种施药量(按醚菊酯有效成分量计)即 120 g · hm<sup>-2</sup> 和 240 g · hm<sup>-2</sup>, 3 种施药次数(1, 2, 3 次)和两种安全间隔期(即最后一次施药距收获天数为 7 d 和 14 d), 并设置不施药的对照区, 每种处理重复 3 次, 小区面积 60 m<sup>2</sup>, 小间作田埂并设保护行, 于水稻成熟后, 收获水稻地上部分, 分别检测稻草、谷壳和糙米中醚菊

表 1 3种不同剂型的醚菊酯在稻田水中的降解(mg · kg<sup>-1</sup> 鲜重)

Table 1 Degradation of etofenprox with three formulations of trebon in water of the paddy field(mg · kg<sup>-1</sup>, in fresh weight)

醚菊酯的 剂型名称	施药后取样天数/d										
	0	1	3	5	7	10	15	20	30	45	60
10% Trebon FL	0.018 3	0.010 2	0.007 1	0.004 7	0.003 7	0.002 4	0.001 3	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
5% Trebon WP	0.021 2	0.010 4	0.007 5	0.005 2	0.003 9	0.002 8	0.001 8	0.001 2	<0.001	<0.001	<0.001
4% Trebon OL	0.037 8	0.018 2	0.012 6	0.010 1	0.009 1	0.007 3	0.005 6	0.003 8	0.002 4	0.001 3	<0.001

注: 0 d 指施药后 0.5 h, 下同。

试验结果列于表 2, 结果表明: 10% Trebon FL 和 5% Trebon WP 在稻田土壤中的降解较快, 且在施药后 0.5 h 即可在土壤中达最大残留值; 而 4% Trebon OL 在稻田土壤中降解较慢, 在施药后第 1 d 才达最大残留值。而且, 醚菊酯在稻田土壤中的残留量明显大于稻田水中的残留量, 这说明稻田水中的醚菊酯很容易被稻田土壤吸持。稻田土壤中醚菊酯残留降解

酯的残留量。

## 2.5 样品中醚菊酯残留量的分析检测

各类样品中醚菊酯的提取净化、衍生化和气相色谱检测方法, 详见参考文献[5]和[6—8]。

## 3 结果分析

### 3.1 3种不同剂型的醚菊酯在稻田中的降解动态

#### 3.1.1 在稻田水中的降解动态

3 种不同剂型的醚菊酯在稻田水中的降解动态试验结果列于表 1, 结果表明: 4% Trebon OL 施于稻田后在稻田水中的残留水平明显高于 5% Trebon WP 和 10% Trebon FL; 且前者的醚菊酯残留可维持较长时间, 后两者在稻田水中的残留水平相差无几, 其残留时间也较短。统计分析发现: 3 种剂型的醚菊酯施于稻田后, 其降解方程分别为:

$$(1) 10\% \text{ Trebon FL: } C_t = 0.0129e^{-0.1642t}, r = -0.9773 (n = 7), t_{1/2} = 4.22 \text{ d};$$

$$(2) 5\% \text{ Trebon WP: } C_t = 0.01229e^{-0.1287t}, r = -0.9575 (n = 8), t_{1/2} = 5.28 \text{ d};$$

$$(3) 4\% \text{ Trebon OL: } C_t = 0.01728e^{-0.06415t}, r = -0.9440 (n = 10), t_{1/2} = 10.81 \text{ d}。 \blacksquare$$

很明显, 10% Trebon FL 和 5% Trebon WP 施于稻田后, 醚菊酯在稻田水中降解很快, 其半衰期仅为 4.22—5.28 d, 而 4% Trebon OL 施药后, 醚菊酯在稻田水中降解较慢, 其半衰期达 10.81 d, 比前两个剂型的长 1 倍多。这表明 4% Trebon OL 施于稻田后, 醚菊酯在稻田水中的残留量较高, 且持续时间较长, 这对控制稻田害虫充分发挥药效很有利。

#### 3.1.2 在稻田土壤中的降解动态

方程为:

$$(1) 10\% \text{ Trebon FL: } C_t = 0.09130e^{-0.07666t}, r = -0.9556 (n = 9), t_{1/2} = 9.04 \text{ d};$$

$$(2) 5\% \text{ Trebon WP: } C_t = 0.8897e^{-0.07775t}, r = -0.9601 (n = 9), t_{1/2} = 8.92 \text{ d};$$

$$(3) 4\% \text{ Trebon OL: } C_t = 0.1015e^{-0.05452t}, r = -0.9384 (n = 10), t_{1/2} = 12.71 \text{ d}。$$

表 2 3 种不同剂型的醚菊酯在稻田土壤中的降解 ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )Table 2 Degradation of etofenprox with three formulations of trebon in paddy soil ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

剂型名称	施药后取样天数/d										
	0	1	3	5	7	10	15	20	30	45	60
10% Trebon FL	0.120	0.101	0.084	0.058 7	0.042 7	0.029 4	0.024 0	0.018 6	0.012 3	<0.01	<0.01
5% Trebon WP	0.112	0.099	0.083	0.057 8	0.041 5	0.028 7	0.023 2	0.017 6	0.011 5	<0.01	<0.01
4% Trebon OL	0.089 3	0.127	0.115	0.097 3	0.064 8	0.042 7	0.031 8	0.024 0	0.018 8	0.012 2	<0.01

注:土壤以烘干重量计。

可见 10% Trebon FL 和 5% Trebon WP 施用后,醚菊酯在稻田土壤中的半衰期为 9.0 d 左右,而 4% Trebon OL 施用后,醚菊酯在稻田土壤中的半衰期为 12.71 d,长于前两者。这进一步说明 4% Trebon OL 在稻田土壤中的降解较慢。

### 3.1.3 在水稻植株上的降解动态

试验结果列于表 3,结果表明 3 种不同剂型的醚菊酯施用于稻田后,醚菊酯主要残留在水稻植株上,远远大于在稻田水或稻田土壤中的残留量,其大小顺序为:稻株>稻田土壤>稻田水。施药后前 5 d,醚菊酯在稻株上的残留情况是:施用 10% Trebon FL 或 5% Trebon WP 的大于 4% Trebon OL 的,到第 5d 时,三者的残留量基本相等,约为  $0.165 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,5 d 以后则出现逆转,为施 4% Trebon OL 的大于施用 10% Trebon FL 或 5% Trebon WP 的,并一直延续到第 60 d。

对表 3 数据统计分析发现,3 种剂型的醚菊酯在

稻株上的残留降解方程分别为:

$$(1) 10\% \text{ Trebon FL: } C_t = 0.2667e^{-0.06019t}, \\ r = -0.9119 (n = 10), t_{1/2} = 11.52 \text{ d};$$

$$(2) 5\% \text{ Trebon WP: } C_t = 0.2772e^{-0.05999t}, \\ r = -0.9122 (n = 11), t_{1/2} = 11.56 \text{ d};$$

$$(3) 4\% \text{ Trebon OL: } C_t = 0.2002e^{-0.04585t}, \\ r = -0.9781 (n = 11), t_{1/2} = 15.12 \text{ d}.$$

很明显,施用 4% Trebon OL 可使醚菊酯在稻株中的残留量维持在较低水平,不会在短期内急剧上升,从而避免造成急性危害或中毒;而且,醚菊酯在稻株中的降解速率较慢,其降解半衰期达 15.12 d,比施用 10% Trebon FL 或 5% Trebon WP 后的半衰期(约为 11.50 d)长近 4 d。因此,笔者认为在稻田中施用 4% Trebon OL 最为理想,既可降低醚菊酯在稻株中的残留量,又可保证醚菊酯防治水稻田害虫效果的稳定与维持,从而保障农业生产的高效与安全。

表 3 3 种不同剂型的醚菊酯在稻株上的降解 ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )Table 3 Degradation of etofenprox with three formulations of trebon in rice seedlings in paddy field ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

剂型名称	施药后取样天数/d										
	0	1	3	5	7	10	15	20	30	45	60
10% Trebon FL	0.568	0.353	0.235	0.162	0.125	0.108	0.077 3	0.057 2	0.039 4	0.028 2	0.014 2
5% Trebon WP	0.589	0.365	0.246	0.168	0.131	0.112	0.080 1	0.060 3	0.041 2	0.029 5	0.014 8
4% Trebon OL	0.233	0.208	0.192	0.164	0.139	0.119	0.091 2	0.064 1	0.045 1	0.032 2	0.018 2

注:稻株以鲜重计。

### 3.2 3 种不同剂型的醚菊酯在水稻中的残留与分布

3 种不同剂型的醚菊酯在水稻中的残留结果见表 4。结果表明:(1)施用 10% Trebon FL 或 5% Trebon WP 时,醚菊酯在水稻中的残留分布规律为:稻草>谷壳>糙米;其中在稻草中的残留量在  $0.114—0.337 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  之间,在谷壳中的残留量在  $0.094—0.324 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  之间,在糙米中的残留量为  $<0.01—0.048 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。(2)施用 4% Trebon OL 时,醚菊酯主要残留在稻草中,其残留量在  $0.198—0.464 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  之间,而在糙米和谷壳中的残留量却极少,均小于最小检出浓度。以上结果表明,醚菊酯在稻田中的残留表现为接触性残留,即接触药液多的地方,残留的醚菊酯就越多,其内吸传导性较小,这与拟除虫菊酯类农药的残留规律相一致<sup>[1-3]</sup>。

而且施用 4% Trebon OL 可明显地降低醚菊酯在稻谷中的残留量,从而保证人们食用稻米的安全性。

## 4 结论

(1) 供试的 3 种不同剂型的醚菊酯施于稻田后,在稻田水、稻田土壤和稻株中的降解符合一级化学动力学方程式:  $C_t = C_0 e^{-kt}$ ; 10% Trebon FL 和 5% Trebon WP 在稻田水、稻田土壤和稻株中的降解较快,而 4% Trebon OL 的降解则较慢;醚菊酯在稻田中的残留分布规律为:稻株>稻田土壤>稻田水。

(2) 用供试的 3 种剂型的醚菊酯施用于稻田,当醚菊酯的有效剂量为  $120—240 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ ,施药次数为 1—3 次,安全间隔期为 7 d 和 14 d 时,醚菊酯在糙米、谷壳和稻草中的残留量分别为:糙米  $<0.01—0.048$

表4 3种不同剂型的醚菊酯在水稻上的残留量( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )Table 4 The residue of etofenprox in rice plant that had been applied with three formulations of trebon ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

试验处理			10% Trebon FL			5% Trebon WP			4% Trebon OL		
施药剂量 $/\text{g} \cdot \text{hm}^{-2}$	施药次数 $/\text{次}$	安全间隔期 $/\text{d}$	糙米	稻草	谷壳	糙米	稻草	谷壳	糙米	稻草	谷壳
120	1	7	ND	0.125	0.121	ND	0.128	0.118	ND	0.198	ND
	2	7	0.020	0.142	0.139	0.018	0.145	0.138	ND	0.234	ND
	2	14	ND	0.114	0.105	ND	0.118	0.094	ND	0.225	ND
	3	7	0.030	0.231	0.223	0.028	0.235	0.218	ND	0.343	ND
	3	14	0.021	0.138	0.132	0.018	0.142	0.130	ND	0.249	ND
	240	3	7	0.048	0.335	0.324	0.043	0.337	0.312	ND	0.464
对照区	3	14	0.028	0.214	0.206	0.025	0.208	0.195	ND	0.344	ND
	/	7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
/	/	14	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

注: (1) ND: 系指样品中醚菊酯的残留量小于样品的最小检出浓度, 各类样品的最小检出浓度分别为糙米:  $0.01\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 稻草和谷壳:  $0.008\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。(2) 各类样品以风干重量计。

$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; 谷壳  $<0.008-0.324\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; 稻草:  $0.114-0.464\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。且, 醚菊酯在稻株中的分布规律为: 稻草  $>$  谷壳  $>$  糙米, 表现为接触性残留。

(3) 4% Trebon OL 施用于稻田后, 醚菊酯在水稻中的残留主要集中在稻草中, 而在谷壳和糙米中残留极少, 这与 10% Trebon FL 和 5% Trebon WP 施用后的残留情况不同, 后二者施用后, 在稻草、谷壳和糙米中均有一定量的醚菊酯残留。

(4) 在稻田选择施用 4% Trebon OL 防治水稻害虫最为理想。这样, 一方面可以延长稻田水、稻田土壤和稻株中醚菊酯的残留时间, 保证醚菊酯在稻田中维持较高的残留水平, 从而提高对稻飞虱、稻叶蝉、稻象甲等水稻害虫的防治效果, 防止这些水稻害虫对水稻下部叶片和茎秆的危害; 另一方面还可减少醚菊酯在糙米中的残留量, 确保人们食用稻谷的安全性。

#### 参考文献:

- [1] 龚道新, 郭正元, 葛大兵, 等. 醚菊酯在模拟水生系和稻田中的残留行为[J]. 湖南农业大学学报, 1998, 24(2): 123-128.
- [2] 葛大兵. 多来宝在模拟水生系中的毒性、富集与分布研究[D]. 长沙: 湖南农业大学硕士学位论文, 1990.
- [3] 龚道新, 郭正元, 杨仁斌, 等. 第十次全国色谱学术报告会论文集[C]. 南京, 1995. 181-183.
- [4] 樊德方. 农药残留量分析与检测[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1982.
- [5] 龚道新, 杨仁斌, 郭正元, 等. 环境和生物样品中多来宝残留量的气相色谱分析方法研究[J]. 色谱, 1996, 14(6): 481-483.
- [6] 农业部农药检定所. 农药残留量实用检测方法手册[M]. 北京: 农业出版社, 1995.
- [7] MISTSUI TOATSU CHEMICALS INC. Residue analysis of Trebon insecticide in crops. 1985.
- [8] Yang Ren-bin, Gong Dao-xin. Method of detecting Trebon residue. In: Chinese Society of Chromatography, Proceedings of Fifth BCEIA and Third Sino-germany Seminar on Chromatography. Beijing: Peking University Press, 1993. 25-26.