

新型杀虫剂锐劲特在水稻上的残留动态研究

周培, 陆贻通, 吴银良

(上海交通大学农业环境生态研究所, 上海 201101, E-mail: paddyfield@263.net)

摘要: 在河北、浙江两地同时进行了锐劲特在水稻上的残留动态试验。结果表明, 锐劲特在稻田水和植株中的半衰期为 3—4 d, 在土壤中的半衰期为 15 d, 施用为建议剂量 1 倍量的 25% 锐劲特悬浮剂拌种, 收获后糙米、稻壳中锐劲特原体及 4 种代谢物残留量均未超过最高残留限量。

关键词: 锐劲特; 水稻; 代谢物; 残留

中图分类号: X592 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0267(2001)05-0360-03

Residue Dynamics of Fipronil in Rice and Fields

ZHOU Pei, LU Yi-tong, WU Yin-liang

(Agriculture Environmental Ecological Institute, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 201101 China,

E-mail: paddyfield@263.net)

Abstract: Supervised residue experiments for fipronil in rice fields were conducted in Zhejiang and Hebei Province, respectively. The results showed that fipronil was dissipated rapidly in water and plant, but slowly in soil. Its half-lives in water, plant and soil were approximately 3—4 days, 3—4 days, 15 days, respectively. The insecticide was applied as seed coating according to the recommended dosage and twice recommended dosage. The final residues of the parent and the metabolites in shells and seeds did not exceed maximum residue limit established USA at harvest time. Therefore, it may be concluded that 25% fipronil SC, used in seeds, is safe for human-being and animals when the treatment is less than $3.2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ seeds.

Keywords: fipronil; rice; metabolite; residue

锐劲特 (fipronil), 又名氟虫腈, 化学名称: (±) 5-氨基-1-(2,6-二氯- α, α, α -三氟- β -甲基)-4-三氟甲基-亚硫酰基吡啶-3-碳化腈, 是法国罗纳普朗克公司开发的一种苯基吡啶类新型杀虫剂, 主要用于防治水稻、蔬菜、果树、棉花、甘蔗及玉米等作物上的害虫, 近几年在我国的推广使用, 以其药效良好、用药量低、残效长而受到欢迎^[1], 并开始用该药控制苍蝇、蚊子等卫生害虫。为确保锐劲特的安全使用, 防止污染生态环境, 保障人畜安全, 提供农药登记的科学依据, 我们在确立残留量分析方法的基础上, 于 1998 年在杭州和石家庄进行了该农药在水稻上残留动态试验研究。

1 材料与方法

1.1 供试农药

25% 锐劲特悬浮剂, 法国罗纳普朗克公司提供,

有效成分 fipronil 含量为 $250 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.2 供试作物

水稻。

1.3 田间试验设计

1.3.1 最终残留试验

按标准剂量 $1.6 \text{ g}(\text{有效成分}) \cdot \text{kg}^{-1}$ 种子和加倍剂量 $3.2 \text{ g}(\text{有效成分}) \cdot \text{kg}^{-1}$ 种子拌种, 将所需农药液与种子反复摇匀后即可播种。收获时分别取高、低剂量及对照区的稻谷(分糙米和稻壳)、植株及土壤样品检测。

1.3.2 消解动态试验

与最终残留试验同时进行, 拌种剂量为 $3.2 \text{ g}(\text{有效成分}) \cdot \text{kg}^{-1}$ 种子。播种后, 分别于距播种 1、3、6、10、15、25、50、90 d 取土壤和稻田水样品, 同时分出部分土壤样品, 风干后测水分。待秧苗长出约 5 cm 高时开始取植株样品, 第一次采样测定结果做为原始沉积量。尔后, 取样时间次数同土壤、稻田水采样。

1.4 分析方法

1.4.1 主要仪器及设备

收稿日期: 2000-11-28

作者简介: 周培 (1964—), 男, 上海交通大学农业环境生态研究所副研究员, 现为农药环境毒理学在职博士生。

气相色谱仪:HP5890A型(ECD检测器);粮食粉碎机;脱谷机;振荡器;旋转蒸发器。

1.4.2 主要试剂

乙腈、丙酮、甲醇、甲苯、二氯甲烷、乙酸乙酯,均为分析纯。助滤剂 Celite545、活性炭、中性氧化铝(80-100目)。锐劲特亲体及代谢物标准品(亲体、MB46513、MB45950、MB46136、RPA200766),由法国罗纳普朗克公司提供。

1.4.3 分析步骤^[2,3]

1.4.3.1 样品提取和净化

稻田水:量取过滤后的稻田水样品 250 mL 置于分液漏斗中,用二氯甲烷(50 mL、30 mL)萃取二次,合并萃取液,用旋转蒸发器蒸发近干,用乙酸乙酯溶解残存物并定容至 10 mL 待测。

土壤:称样 30 g 于 250 mL 三角烧瓶中,用 100 mL 混合溶剂[丙酮:水(65:35) *v/v*]浸泡过夜,振荡 15 min,抽滤,浓缩至 50 mL,加 100 mL 水,用二氯甲烷(50 mL、30 mL)萃取二次,用旋转蒸发器蒸发近干,用乙酸乙酯定容至 10 mL 待测,另取一份土壤样品风干测水分,土壤样品的分析结果以干重计。

植株:称取剪碎混匀的样品 10 g 于 250 mL 三角烧瓶中,加 100 mL 乙腈浸渍过夜,振荡 15 min,抽滤,蒸干滤液,取一装有 2 g 混合吸附剂[活性炭:中性氧化铝:助滤剂 545(1:1:2) *v/v*]的层析柱,先用 10 mL 甲醇,再用 10 mL 甲苯预淋,然后用 5 mL 淋洗剂[甲苯:乙酸乙酯(95:5) *v/v*]溶解残留物后倾入层析柱,再用 50 mL 淋洗剂分 3 次洗脱,收集洗脱液,于旋转蒸发器蒸发至干,用乙酸乙酯定容至 10 mL 待测。

糙米:称取 10 g 粉碎过 40 目筛的糙米样品,加 60 mL 乙腈浸渍过夜,超声波振荡 15 min,抽滤,蒸液,

过中性氧化铝(2 g)柱,淋洗步骤同前,用于测定亲体及代谢物。

1.4.3.2 气相色谱条件

色谱柱:SE-30 石英毛细管柱,12 m × 0.53 mm。

进样口及检测器温度:250 °C,柱温:起始温度 170 °C,保持 2 min,升温速率 3 °C · min⁻¹,终温 220 °C,保持 3 min。载气:99.99% N₂,流量 30 mL · min⁻¹,尾吹 40 mL · min⁻¹,进样体积:1 μL。

在上述条件下,锐劲特原体及其代谢物的保留时间分别为 MB46513:6.2 min; MB45950:8.7 min; 亲体:9.3 min; MB46136:12.4 min; RPA200766:16.6 min。外标法定量,对几种组分的最小检出量依次为:9.7 × 10⁻¹³ g、1.2 × 10⁻¹² g、2.1 × 10⁻¹² g、4.2 × 10⁻¹¹ g、1.2 × 10⁻¹¹ g;对植株、糙米中几种组分的实测最低检出浓度依次为 0.001、0.001、0.002、0.004、0.01 mg · kg⁻¹。

1.4.3.3 回收率试验

取对照区样品按上述方法做添加回收率试验,添加浓度为 0.01、0.1、1 mg · kg⁻¹,每个浓度做 3 个平行试验,试验结果见表 1,从试验结果可知,该方法的准确度和精密度均符合农药残留分析规定。

2 结果与讨论

2.1 消解动态试验结果

2.1.1 锐劲特在稻田水中的消解动态^[4]

河北、浙江两地锐劲特原体在稻田水中的原始沉积量分别为 90.0 μg · L⁻¹、59.2 μg · L⁻¹,用药 3 d 内降解很快,6 d 后残留动态趋向平缓,锐劲特在稻田水中的消解动态曲线见图 1。其消解规律遵循指数型降解规律,其方程及由此方程求得残留半衰期见表 2。

表 1 锐劲特在水稻、土壤及稻田水中的添加回收率

Table 1 Recoveries from rice, soil and water of paddy fields fortified with added known amounts of fipronil

样品	添加浓度 /mg · kg ⁻¹	FIPRONIL		MB46513		MB45950		MB46136		RPA200766	
		回收率/%	变异系数/%	回收率/%	变异系数/%	回收率/%	变异系数/%	回收率/%	变异系数/%	回收率/%	变异系数/%
糙米	0.01	87.9	5.06	91.1	4.42	90.2	4.57	87.8	4.05	85.9	4.22
	0.10	90.4	5.71	88.7	3.25	95.0	4.41	91.7	4.75	87.1	4.05
	1.00	83.4	3.26	89.0	5.51	92.2	3.06	91.2	5.88	84.9	5.21
植株	0.01	86.2	5.18	90.8	5.78	93.7	5.53	84.4	6.99	88.0	6.07
	0.10	88.9	8.90	91.1	6.30	91.5	3.56	89.4	5.58	85.4	5.36
	1.00	83.7	4.55	88.7	3.76	88.7	3.42	87.9	6.56	85.1	4.89
土壤	0.01	88.3	5.98	94.0	5.17	92.8	7.07	91.6	5.87	89.5	5.55
	0.10	91.5	4.83	94.7	5.01	92.4	5.12	90.3	2.11	89.7	3.95
	1.00	90.4	4.60	96.2	3.51	89.8	2.11	90.2	3.37	84.6	3.93
稻田水	0.01	93.5	6.74	95.9	2.89	98.1	3.39	94.1	3.98	93.8	2.90
	0.10	95.7	2.47	94.6	2.69	97.0	3.18	97.7	4.48	95.1	1.88
	1.00	97.2	3.65	94.0	2.80	99.2	4.81	91.5	1.86	90.3	2.49

图1 锐劲特在稻田水中的消解动态曲线

Figure 1 Dissipation of fipronil in water of paddy fields

表2 锐劲特在稻田水中的残留动态规律方程

Table 2 Equation of dissipation of fipronil in water of paddy fields

试验地点	方程式	r 值	残留半衰期 $T_{1/2}/d$
石家庄	$C = 53.7e^{-0.193t}$	-0.972	3.59
杭州	$C = 41.6e^{-0.218t}$	-0.981	3.18

试验结果表明,锐劲特原体在稻田水中的降解速度很快,此外,除原体外的四个代谢产物残留量很低,3 d后代谢产物总量仅为 $0.96 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.1.2 锐劲特在土壤中的消解动态

河北、浙江两地锐劲特原体在土壤中的原始沉积量分别为 $22.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $17.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其消解动态曲线见图2。试验结果表明,锐劲特在稻田土壤的降解速度较慢,四个代谢产物残留量很低,RPA200766均未检出。其消解方程式见表3。

图2 锐劲特在土壤中的消解动态曲线

Figure 2 Dissipation of fipronil in soils of paddy fields

表3 锐劲特在土壤中的残留动态规律方程

Table 3 Equation of dissipation of fipronil in soils of paddy fields

试验地点	方程式	r 值	残留半衰期 $T_{1/2}/d$
石家庄	$C = 23.4e^{-0.050t}$	-0.997	13.8
杭州	$C = 19.1e^{-0.045t}$	-1.000	15.3

表4 锐劲特在水稻植株中的消解动态

Table 4 Dissipation of fipronil in and on leaves and stems of rice

时间/d	0	1	3	6	10	15	25
河北 残留量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	14.4	8.26	6.89	4.92	1.84	0.197	0.066
消解率/%	0	42.6	52.1	65.8	87.2	98.6	99.5
浙江 残留量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	9.48	7.34	5.79	3.18	1.51	0.116	0.042
消解率/%	0	22.6	38.9	66.5	84.1	98.8	99.6

2.1.3 锐劲特在水稻植株中的消解动态

锐劲特在水稻植株中残留量的检测结果见表4。

由表4可知,锐劲特在水稻植株中的原始沉积量分别为 $14.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $9.48 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,用药6 d后,降解65.8%—66.5%,10 d后残留动态趋向平缓,其消解规律也呈一级动力学模式,降解方程分别为 $C = 13.1e^{-0.224t}$ 和 $C = 10.3e^{-0.234t}$,河北、浙江两地半衰期分别为3.09 d和2.96 d,这可能与浙江气温高、雨水多于河北所致。

2.2 最终残留试验结果^[5]

河北、浙江两地试验结果列于表5、表6。从两表可见,按推荐剂量拌种,收获时锐劲特原体在糙米中的残留量低于 $0.003 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,在稻壳和植株中低于 $0.005 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,在土壤为 0.013 — $0.023 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;按加倍量拌种,锐劲特原体在糙米中的最终残

表5 锐劲特在水稻及土壤中的最终残留量(河北)

Table 5 Final residues of fipronil in rice and soil from the test in Hebei

施药 剂量	样品	残留量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$				
		FIPRONIL	MB46513	MB45950	MB46136	RPA200766
推 荐 量	糙米	0.002	0.001	ND	ND	ND
	稻壳	0.002	0.003	ND	ND	ND
	植株	0.004	0.003	0.003	ND	ND
	土壤	0.023	0.006	0.020	ND	ND
加 倍 量	糙米	0.003	0.002	ND	ND	ND
	稻壳	0.008	0.002	ND	ND	ND
	植株	0.005	0.002	0.005	ND	ND
	土壤	0.030	0.007	0.023	ND	ND

注:ND表示未检出(下同)。

表6 锐劲特在水稻及土壤中的最终残留量(浙江)

Table 6 Final residues of fipronil in rice and soil from the test in Zhejiang

施药 剂量	样品	残留量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$				
		FIPRONIL	MB46513	MB45950	MB46136	RPA200766
推 荐 量	糙米	0.003	0.005	ND	ND	ND
	稻壳	0.005	ND	ND	ND	ND
	植株	ND	ND	ND	ND	ND
	土壤	0.013	0.002	0.010	ND	ND
加 倍 量	糙米	0.005	0.001	ND	ND	ND
	稻壳	0.006	0.007	0.001	0.005	ND
	植株	0.004	0.003	ND	ND	ND
	土壤	0.013	0.002	0.008	ND	ND

残留量低于 $0.005 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,在稻壳和植株中低于 $0.008 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,在土壤为 0.013 — $0.030 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

3 小结

3.1 锐劲特在稻田水和植株中降解较快(半衰期为3—4 d),在土壤中的降解相对较慢(半衰期约为15 d)。

3.2 无论按推荐剂量 $1.6 \text{ g(有效成分)} \cdot \text{kg}^{-1}$ 种子, 还是按加倍剂量 $3.2 \text{ g(有效成分)} \cdot \text{kg}^{-1}$ 种子用药, 收获时锐劲特原体及其代谢物在糙米、稻壳和植株中的残留量均低于 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

3.3 美国等国家规定锐劲特在稻谷中的最高残留限量为 $0.04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 本试验结果表明, 25% 锐劲特悬浮剂用于水稻拌种, 用药剂量 $1.6\text{—}3.2 \text{ g(有效成分)} \cdot \text{kg}^{-1}$ 种子, 对人畜安全。

参考文献:

- [1]程忠方,等. 锐劲特在粮桑地区应用价值的探讨[J]. 农药,1999, **38**(2):19-21.
- [2]樊德方,等. 农药残留分析与检测[M]. 上海:上海科学技术出版社,1982.
- [3]黄土忠. 农药多组分残留量气相色谱分析法[M]. 北京:中国科技出版社,1991.
- [4]刘维屏,等. 农药在作物上的消解和残留动态数学模型探讨[J]. 科技通报,1988,**4**(5):22-25.
- [5]C L Fletcher, et al. Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins(PCDDs) and Dibenzofurans(PCDFs) in the Aquatic Environment a Literature Review [J]. *Chemosphere*, 1993, **26**(6): 1 041 - 1 069.