

氟氯菊酯在棉花和土壤中的残留动态研究

郭 明¹, 王翼川¹, 陈红军¹, 王少山¹, 张 沁²

(1. 塔里木农垦大学基础部, 新疆 阿拉尔 843300; 2. 新疆分析测试中心, 新疆 乌鲁木齐 830011)

摘 要: 用气相色谱法测定了氟氯菊酯(天王星)在棉花叶片、棉籽和土壤中的消解动态及最终残留量。结果表明, 在本地区特有的气候环境条件下, 氟氯菊酯在棉叶和棉田土壤中消解速度较快, 其半衰期分别为 8.7 d 和 11.8 d。最终残留量的测定结果说明, 氟氯菊酯在棉籽中无残留。

关键词: 消解动态; 最终残留; 氟氯菊酯

中图分类号: X592 文献标识码: A 文章编号: 1000 – 0267(2001)03 – 0155 – 03

Dissipation of Bifenthrin in Cotton and Soils

GUO Ming¹, WANG Yi-chuan¹, CHEN Hong-jun¹, WANG Shao-shan¹, ZHANG Qin²

(1. Department of Basic Course, Tarim University of Agricultural Reclamation, Alar Xinjiang 843300 China;

2. The analysis and testing centre of Xinjiang, Urumqi 830011 China)

Abstract : The dissipation and residues of bifenthrin in soil, cotton leaves and seed were determined by Gas Chromatography. It has been shown that under specific environment and climate in the investigated area, the amounts of bifenthrin in cotton leaves and soil were dissipated rapidly. The half- lives of dissipation were found to be 8.7 days and 11.8 days, respectively. The final residues of the insecticide remained in cotton seeds were discovered to be not detectable.

Keywords: dissipation; residue; bifenthrin

随着农药(如除草剂, 杀虫剂, 杀菌剂等)的迅速发展和广泛应用, 有效地降低了病、虫、草害的危害程度, 使得农业生产达到了增产增收的目的, 但这些农药的迅速发展和广泛应用, 可能造成环境中农药残留积存, 影响并进而污染破坏正常的生态环境。本地区为干旱 – 荒漠 – 绿洲型气候环境, 对此研究较少, 所以研究本地区的农药对生态环境的影响很有必要, 其中残留动态研究为重要内容。

氟氯菊酯(bifenthrin), 即天王星, 美国富美实公司独家生产的一种用于防治棉花害虫的新型高效杀虫剂, 在本地区以商品推荐用药量 2.5% 乳油 1 200—2 400 mL · hm⁻² 喷施, 对棉铃虫、蚜虫和红蜘蛛有很好的防治效果, 但其残留动态在本地区未有研究。为了对其在棉田施用后的环境安全性进行量化评估及制定安全使用标准, 我们对其进行了残留动态研究。

收稿日期: 2000 – 05 – 28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29767001), 同时得到了新疆生产建设兵团科委科研基金的资助

作者简介: 郭 明(1967—), 男, 塔里木农垦大学基础部副教授, 硕士。

1 材料与方法

1.1 材料

供试农药: 氟氯菊酯 (bifenthrin), 为拟除虫菊酯类农药(2 – 甲基联苯基 – 3 – 基甲基(Z) – (IRS) – 顺 – 3 – (2 – 氯 – 3,3,3 – 三氯丙 – 1 – 烯基) – 2,2 – 二甲基环丙烷羧酸酯)。

供试作物: 棉花, 品种为新海 – 14。

1.2 田间试验设计

试验安排在塔里木农垦大学农业试验站进行, 随机区组设计, 每小区面积 28.8 m²(4 膜 8 行), 每公顷保苗 18 万株, 每处理重复 3 组, 头水前揭膜后施药, 田间管理随大田。

1.2.1 消解动态试验

初花期按推荐加大剂量的 3 600 mL · hm⁻², 兑水 600 L 均匀喷雾, 施药 1 次, 以喷清水为对照(CK), 施药时对棉叶挂牌标记(棉株倒四叶), 施药后 1 h 和 4、10、24、38 d 分别采集标记的叶及其上、下叶, 每小区每次取叶 50 张, 并取 0—20 cm 土样缩分后一并置于 – 20 ℃ 冰箱中保存。

1.2.2 最终残留试验

分别按推荐剂量 $2\,400\text{ mL}\cdot\text{hm}^{-2}$ 、加大剂量 $3\,600\text{ mL}\cdot\text{hm}^{-2}$ 和空白兑水 $600\text{ L}\cdot\text{hm}^{-2}$ 喷雾, 施药次数分别为 3、4、5 次, 末次施药后当天、6、13 d 分别采集棉籽和土样, 棉籽经脱绒后, 土样经缩分清杂后置于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存。

1.3 测定方法

1.3.1 提取及净化

① 棉籽样本: 称 20 g 粉碎棉籽样本, 加 1 g 无水硫酸钠, 150 mL 石油醚/乙醚(体积比为 1:1), 振荡提取 1 h 。抽滤后将残渣用 $2\times 50\text{ mL}$ 提取剂洗涤, 合并提取液并浓缩至约 30 mL 。将提取液浓缩转移至 250 mL 分液漏斗中, 用 $3\times 20\text{ mL}$ 石油醚饱和的二甲基亚砜萃取, 合并二甲基亚砜于 500 mL 分液漏斗中, 加 80 mL 去离子水、 30 g 氯化钠, 用 $3\times 50\text{ mL}$ 乙酸乙酯萃取, 合并乙酸乙酯并经无水硫酸钠干燥, 浓缩至 $2\text{—}3\text{ mL}$, 定容后待测。

② 棉叶样品: 称 10 g 研碎鲜叶样本, 加 70 mL 苯, 30 g 无水硫酸钠, 振荡提取 2 h , 抽滤后将残渣再加 60 mL 苯重复提取 1 次 , 合并提取液并经无水硫酸钠干燥, 浓缩至约 $1\text{—}2\text{ mL}$ 。层析柱中上下两端各加 2 cm 厚无水硫酸钠, 中间加 8 g 弗罗里硅土和 0.3 g 活性炭, 用 15 mL 苯预淋, 将苯提取浓缩液转移至柱中后, 再用 100 mL 苯/正己烷(体积比为 4:1)淋洗, 收集淋出液并浓缩至适当体积, 定容后待测。

③ 土壤样品: 称 50 g 过 40 目筛样本, 加 20 g 无水硫酸钠, 100 mL 丙酮/石油醚(体积比为 1:1), 振荡提取 2 h , 抽滤后残渣用少量提取剂淋洗, 合并提取液并转移至 500 mL 分液漏斗中, 加 200 mL 2% 氯化钠水溶液, 振荡充分后分出石油醚相, 再用 $2\times 50\text{ mL}$ 石油醚萃取丙酮/水相, 合并石油醚相并经无水硫酸钠干燥, 浓缩后定容 10 mL 。层析柱中上下两端加 2 cm 厚无水硫酸钠, 中间加 4 g 弗罗里硅土, 用 10 mL 石油醚预淋, 取 2 mL 石油醚提取浓缩液(相当 10 g 样本)转移至柱中, 用石油醚/乙酸乙酯(体积比为 95:5)淋洗, 收集 50 mL 淋出液, 浓缩后定容, 待测。

1.3.2 气相色谱测定

使用美国瓦里安公司 VISTA 6000 气相色谱仪检测。色谱条件为: 电子捕获检测器(ECD), 色谱柱 $2\text{ m}\times 1/8$, 3% OV-101, Chrom WHP, 80—100 目, 柱温 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$, 进样温度 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$, 检测器温度 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 典型色谱图如图 1 所示。

1.4 添加回收率试验

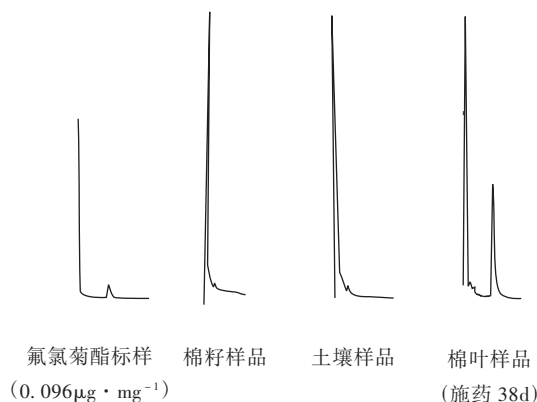


图 1 色谱图

Figure 1 Chromatograms of biphenthrin extracted from cotton leaf and soil

在添加回收率试验中, 土壤样品的回收率较低, 对此简要叙述。

① 称取 50 g 空白土样加 1:1 石油醚/丙酮 100 mL 加 1 mL $0.96\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 氟氯菊酯标准液浸泡过夜, 然后振荡 2 h , 抽滤洗涤 2 次 , 合并滤液。② 加 200 mL 2% NaCl, 加 20 mL 石油醚, 洗涤水相 2 次 。③ 合并石油醚相, 经无水硫酸钠干燥, 浓缩, 定容至 10 mL 。④ 取浓缩液 2 mL 过柱(柱: 2 cm 无水 Na_2SO_4 + 4 g 弗罗里硅土 + 2 cm 无水 Na_2SO_4), 用 10 mL 石油醚洗涤弃去, 再用 95:5 的石油醚: 乙酸乙酯 80 mL 洗涤, 接洗涤液并浓缩至 1 mL , 进行 GC 分析。

2 结果与分析

2.1 添加回收率

土壤样品的添加回收率为 82.4% , 基本达到文献[1]技术要求。棉叶、棉籽添加回收率均超过文献[1]要求低限。

2.2 氟氯菊酯在棉叶和土壤中的消解动态

消解动态曲线符合方程 $C_t = C_0 e^{-kt}$, C_0 为施药后的原始沉积量, k 为消解速率常数, t 为施药后的天数, C_t 为施药后间隔 t 时农药浓度。以施药后 1 h 在棉叶和土壤中的氟氯菊酯含量为初始取样点, 随着时间延长, 氟氯菊酯在棉叶和土壤中的残留量逐渐下降, 其表现为前期消解速率较快, 后期缓慢, 整个消解过程呈负指数函数变化。通过测试, 氟氯菊酯在棉叶中的半衰期为 8.7 d , 在土壤中的半衰期为 11.8 d , 详细结果见表 1, 降解曲线如图 2、图 3 所示。

2.3 氟氯菊酯在棉田土壤中和棉籽中的最终残留

氟氯菊酯以 $2\,400\text{ mL}\cdot\text{hm}^{-2}$ 和 $3\,600\text{ mL}\cdot\text{hm}^{-2}$ 喷 3、4、5 次, 末次施药距棉花采收时间间隔分别为 0、

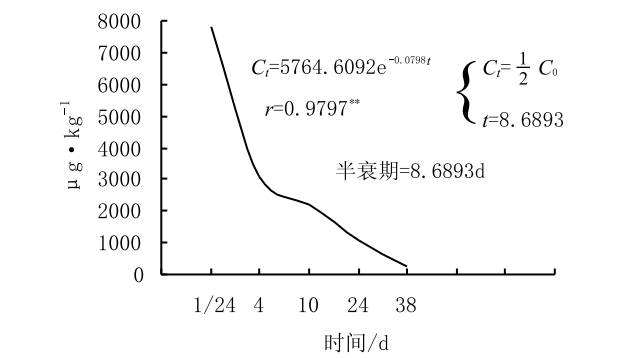


图 2 氟氯菊酯在棉叶中降解曲线

Figure 2 Curve of dissipation of bifenthrin on cotton leaf

表 1 氟氯菊酯在棉叶和土壤中的残留消解动态

Table 1 Bifenthrin dissipation in and on cotton leaves and soil

施药后天数 /d	棉叶		土壤	
	残留量 /μg·kg ⁻¹	消失率 /%	残留量 /μg·kg ⁻¹	消失率 /%
1/24	7 825	0.00	30.25	0.00
4	3 090	60.45	21.60	28.60
10	2 230	71.52	17.60	41.82
24	1 060	86.45	5.40	82.17
38	260	96.68	3.55	88.26

6、13 d, 检测土壤和棉籽中最终残留量, 结果表明 (表 2), 土壤中的最终残留量与施药次数和施药量成正比相关, 施 5 次的土壤最终残留量高于施 4 次的 0.1—0.4 倍, 施 4 次的高于施 3 次的 0.2—4.3 倍, 施 5 次的高于施 3 次的 0.5—5.8 倍, 每公顷喷药量为 3 600 mL 的高于每公顷喷 2 400 mL 的 1.7—3.6 倍, 即说明氟氯菊酯在土壤中有一定蓄积性, 同时也表明随着末次施药距棉花采收间隔期的延长, 土壤中最终残留量也随之下降, 即氟氯菊酯在土壤中的残留量与喷药间隔期成负相关, 棉籽中未检出残留量 (最小检出浓度 3 μg·kg⁻¹), 这可能是因氟氯菊酯为触杀类农药, 在棉株体内运输能力弱, 输向棉籽中量极微的缘故。

3 结论

3.1 氟氯菊酯以 3 600 mL·hm⁻² 的剂量在棉花上使用, 其 1/24 d 在棉叶中的沉积量为 7.805 mL·hm⁻², 在土壤中为 0.030 3 mg·kg⁻¹, 在棉叶和土壤中溶解速度较快, 其半衰期分别为 8.7 d 和 11.8 d。

3.2 在棉花上使用氟氯菊酯, 按 2 400 mL·hm⁻² 和 3 600 mL·hm⁻² 的剂量使用 3、4、5 次, 末次施药距采收间隔 6 d 时, 在土壤中最终残留量最低为 0.010 5 mg·kg⁻¹, 最高为 0.040 3 mg·kg⁻¹; 间隔 13 d 时, 土壤中最终残留量最低为 0.001 21 mg·kg⁻¹,

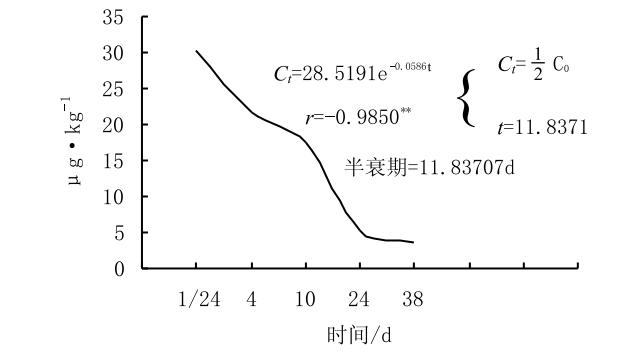


图 3 氟氯菊酯在棉田土壤中降解曲线

Figure 3 Curve of dissipation of bifenthrin in and on cotton soil

表 2 氟氯菊酯在棉田土壤中的最终残留量

Table 2 Final residues of bifenthrin in the cotton soil

施药浓度 /mL·hm ⁻²	施药次数 /次	采样距末次 天数/d	土壤中残留量 /μg·kg ⁻¹	消失率 /%
2 400/60 g a·i·hm ⁻²	3	0	13.30	0.00
		6	10.50	21.05
		13	1.21	90.90
	4	0	15.80	0.00
		6	12.35	21.84
		13	6.45	59.18
3 600/90 a·i·hm ⁻²	5	0	20.00	0.00
		6	15.60	22.00
		13	8.28	58.60
	3	0	30.10	0.00
		6	16.80	44.19
		13	11.00	63.46
	4	0	44.05	0.00
		6	34.05	22.70
		13	26.20	40.52
	5	0	56.10	0.00
		6	40.30	28.16
		13	36.90	34.22

最高为 0.036 9 mg·kg⁻¹; 在棉籽中未检出残留量。

3.3 FAO/WHO 规定氟氯菊酯在棉籽中最高残留量为 0.5 mg·kg⁻¹, 根据本次试验结果表明, 氟氯菊酯按商品推荐加大剂量和次数施用, 残留量均小于 3 μg·kg⁻¹, 故建议氟氯菊酯 2.5% 乳油在棉花上按商品推荐剂量 1 200—2 400 mL·hm⁻², 使用 3—5 次, 安全间隔期 13 d, 在生产上是可行的, 也可以保证安全。

农药对本地区生态环境影响的研究起步较晚, 由于条件、试验手段等有限, 农药在环境中的结合形态及作用机理等深层次问题有待于进一步探讨。

参考文献:

[1] 农业部农药检定所. 农药残留量实用检测方法手册[M]. 北京: 中国农业出版社, 1995.