

氟硅唑(Flusilazole)在黄瓜及土壤内残留动态研究

李 薇, 冷欣夫

(中国科学院动物研究所 农业虫害鼠害综合治理国家重点实验室, 北京 100080)

摘 要: 采用室外小区试验及室内气相色谱分析测定方法, 对杀菌剂氟硅唑在黄瓜及土壤内的残留动态及最终残留进行了研究, 试验结果表明, 氟硅唑在土壤内的半衰期约为 11—13d, 在黄瓜上的半衰期约为 2—3d。

关键词: 氟硅唑; 农药; 残留; 气相色谱分析

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

Residue Dynamics of Flusilazole in Cucumber and Soil

LI Wei , LENG Xin-fu

(1. The State Key Laboratory of Integrated Management of Pest Insects and Rodents, Institute of Zoology, Academia Sinica, Beijing 100080, P. R. China)

Abstract: A supervised trial was done to evaluate dissipation of fungicide flusilazole in either cucumber or in soil at application of doses of 75 g (a. i.) hm⁻² and 150 g (a. i.) hm⁻², respectively. Both plant and soil samples were extracted by acetone and petroleum ether, passing through a florisil column and followed by portioning with 35% acetone in petroleum ether for clean - up. The extract was determined by using Bpx - 50 capillary column (stationary phase: 50% phenyl (equiv.) polysil phenylene - siloxane) and N - P detector. Recoveries of flusilazole in spiked cucumber and soil samples were in ranges of 93%—101% , 102%—105% , respectively. It was found that the final residues were 0.04—0.196 mg · kg⁻¹ in cucumber and 0.055—0.307 mg · kg⁻¹ in soil during 1999, 0.173—0.719 mg · kg⁻¹ in cucumber and 0.143—0.434 mg · kg⁻¹ in soil in 2000, respectively. The half - lives of flusilazole in soil and cucumber were 11—13 days and 2—3 days, respectively.

Keywords: flusilazole; pesticide; residue; GC analysis

氟硅唑为内吸性杀菌剂, 通用名为氟硅唑(flusilazole), 商品名为福星(Nustar), 化学名为双(4 - 氟苯基) - 甲基 - (1H - 1, 2, 4 - 三唑 - 1 - 甲基) 硅烷。纯品为白色结晶, 熔点为 55 ℃, 在水中溶解度为 900 mg · L⁻¹(pH 1.1)及 45mg · L⁻¹(pH 7.8), 在丙酮和石油醚等有机溶剂中的溶解度大于2 000 mg · L⁻¹。对日光或在 310 ℃温度以下稳定。原药对大鼠急性口服毒性 LD₅₀ 为(♂)1 110 mg · kg⁻¹、(♀)674 mg · kg⁻¹, 兔急性经皮毒性 LD₅₀ 为大于 2 000 mg · kg⁻¹, 大鼠急性吸入毒性 LC₅₀ 大于 5 000 mg · m⁻³。该药对小麦、葡萄及谷物的病害防治都很有效^[1]。本文对以气相色谱法测定 1999 年—2000 年度氟硅唑在北京地区黄瓜、土壤内的消解动态及最终残留进行了研究。

1 材料与方法

供试农药: 福星 40% EC, 美国杜邦公司提供。供

试作物: 津研 4 号黄瓜。施药方式采用背负式喷雾器 MATABI - Mod. KIMA9, 均匀喷洒作物表面。

2 田间试验

2.1 试验设计

试验设消解动态及最终残留试验, 其中最终残留试验设高施药量和低施药量两个处理, 分别进行 3 次施药及 3 次施药。每个处理设 3 个重复, 并设空白对照。小区面积 20—23 m², 各不同处理小区间设保护行。消解动态试验设高施药量一个处理, 3 个重复, 采取一次施药多次取样方式进行。另设土壤模拟动态试验, 其小区面积为 2—2.14 m²。土壤采样深度为 0—15 cm, 每个处理用取样器随机取样 18 个点, 阴干后过 40 目筛, 于 - 18 ℃下保存。黄瓜样品每个处理随机取样 2—3 kg, 直接于 - 18 ℃下保存。

2.2 消解动态试验

(1) 黄瓜消解动态试验: 施药浓度为 150 g(a. i.) · hm⁻², 分别于施药后当天、1、2、3、5、7、10 d 采集黄瓜

样本。

(2) 土壤大田消解动态试验: 施药浓度为 $150\text{ g (a.i.)} \cdot \text{hm}^{-2}$, 分别于施药后当天、3、7、10、14、28、35 d 采集土壤样本。

(3) 土壤模拟动态试验: 施药浓度为 1: 5 000 倍, 即 40% 乳油 1 mL 兑水 2 000 mL 喷洒小区, 分别于施药后当天、1、3、5、7、14、21、28、35 d 采集土壤样本。

2.3 最终残留试验

土壤、黄瓜最终残留试验按推荐使用浓度施药, 低浓度施药量为 $75\text{ g(a.i.)} \cdot \text{hm}^{-2}$, 高浓度施药量为 $150\text{ g(a.i.)} \cdot \text{hm}^{-2}$ (农药登记公告 1998 - LS93013)。施药次数为 3—4 次。分别于第 3 次及第 4 次施药后的第 1、3 d 采集土壤、黄瓜样品。

3 分析方法

3.1 样品提取

将黄瓜样品粉碎后取 50 g 置于三角瓶内, 加 35% 丙酮: 石油醚(35: 65, v/v) 80 mL 浸泡过夜。振荡提取 1 h 后, 将样品进行抽滤。并用 80 mL 35% 丙酮: 石油醚(35: 65, v/v) 淋洗滤渣, 合并滤液倒入分液漏斗内。在分液漏斗内加入 150 mL 5% 无水硫酸钠水溶液, 猛烈摇动约 5 min, 待分层后收集石油醚层, 再用 40 mL、30 mL 石油醚提取水相两次。合并石油醚提取液, 过无水硫酸钠柱后, 在旋转蒸发器上(30 ℃) 将石油醚蒸发至 1—2 mL。

3.2 净化

净化柱内径 1 cm, 长 33 cm。在净化柱内先加入少量脱脂棉至柱底部后, 依次加入 2 cm 厚的无水硫酸钠、6g 弗罗里土, 再加入 2cm 厚的无水硫酸钠。先用 5% 丙酮: 石油醚(5: 95, v/v) 30 mL 预淋, 弃去前 20 mL 洗脱液。将黄瓜浓缩液洗入弗罗里土净化柱内, 用 80 mL 35% 丙酮: 石油醚(35: 65, v/v) 淋洗, 收集洗脱液, 在旋转蒸发器(30 ℃) 上蒸发至 1—2 mL。用石油醚将浓缩液洗入浓缩管内, 定容至 1 mL 待测。

3.3 土壤提取

将土壤过 40 目筛, 测定水份。取土样 50 g, 加 70% 丙酮: 水(70: 30, v/v) 60 mL 浸泡过夜。振荡提取 1 h 后, 将样品进行抽滤, 并用 60 mL 丙酮淋洗滤渣, 合并滤液倒入分液漏斗内。在分液漏斗内加入 50 mL 石油醚及 200 mL 2. 5% 无水硫酸钠水溶液, 猛烈摇动约 5 min, 待分层后收集石油醚层, 再用 50 mL、40 mL 石油醚提取水相两次。合并石油醚提取液, 过无水硫酸钠柱后, 在旋转蒸发器上(30 ℃) 将石油醚蒸发

至 1—2 mL。再用 35% 丙酮: 石油醚(35: 65, v/v) 将浓缩液洗入浓缩管内, 定容至 1 mL 待测。

3.4 气相色谱条件

惠普 5890 - II 型气相色谱仪, 7673 自动进样器。氮磷检测器(NPD), 色谱柱: BPX50, 30 m × 0.53 mm(I. D.), 固定相: 50% Phenyl(equiv.) Polysilphenylene - siloxane。柱箱温度: 230 ℃, 进样口温度: 250 ℃, 检测器温度 300 ℃。载气: 高纯氮 $30\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 氢气 $3\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 空气 $79\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。柱流量 $2.8\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 线速度 $31.2\text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ 。保留时间(TR) 约为 7.5 min。

3.5 结果计算

外标法定量(峰面积)。样品回收用单点校正法定量, 样品最终残留及消解动态试验用标准曲线法定量。氟硅唑峰面积(y)与浓度(x)在 0. 625—100 ng · μL^{-1} 范围内呈线性相关 $y = -3696 + 1760x$, $r = 0.999$ 。

3.6 方法灵敏度、准确度及精确度

最小检出量为 $6.25 \times 10^{-10}\text{ g}$; 最低检出浓度为 $0.02\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。取空白黄瓜、土壤添加不同水平的氟硅唑标准品(标准品纯度为 99%, 由美国杜邦公司提供), 按上述分析方法测定回收率。结果表明, 土壤回收率为 101. 84%—104. 90%, 黄瓜回收率为 93. 00%—100. 66%, 回收率及变异系数均在允许范围内^[2], 见表 1。

表 1 氟硅唑添加回收率及变异系数						
Table 1 Recoveries of flusilazole from fortified samples						
项目	添加浓度 / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	回收率/%			平均回收率 /%	变异系数 C. V/%
		1	2	3		
土壤	1. 0	105. 23	103. 89	105. 58	104. 90	0. 852
	0. 2	100. 80	107. 35	98. 67	102. 27	4. 427
	0. 02	103. 25	98. 78	103. 50	101. 84	2. 604
黄瓜	1. 0	90. 62	95. 26	98. 67	94. 85	4. 260
	0. 2	97. 31	89. 15	92. 53	93. 00	4. 409
	0. 02	104. 53	93. 96	103. 48	100. 66	5. 785

4 结果与讨论

4.1 消解动态试验

4.1.1 氟硅唑在土壤内消解动态

为了解氟硅唑在土壤中的降解情况, 我们于 2000 年度进行了氟硅唑在大田土壤内的消解动态试验, 采用一次施药多次采样的方法进行。用浓度为 $150\text{ g(a.i.)} \cdot \text{hm}^{-2}$ 氟硅唑进行常规喷雾, 以分析氟硅唑在大田土壤内的消解动态。表 2 的分析结果表明氟

表 2 氟硅唑在大田土壤中消解动态

Table 2 Degradation dynamics of flusilazole in soil in situ

采样距施药 时间/d	采样日期	残留量 /mg · kg ⁻¹	溶解率 /%
0.042	2000-05-30	0.573	
3	2000-06-02	0.300	47.64
7	2000-06-06	0.139	75.74
10	2000-06-09	0.132	76.96
14	2000-06-13	0.109	80.98
28	2000-06-27	0.077	86.56
35	2000-07-04	0.064	88.83

$C = 0.3064e^{-0.0516T} \quad T(1/2) = 13.43 \text{ d}$

硅唑 2000 年在大田土壤内的原始附着量为 $0.3064 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $C = 0.3064 \text{e}^{-0.0516T}$, 半衰期 $T(1/2) = 13.43 \text{ d}$, $r = -0.759$, 35d 后已消解 88.83%。

4.1.2 土壤模拟动态试验

为减少大田试验及采样的误差, 选择小面积试验地进行土壤模拟动态试验。1999 年模拟动态试验小区面积为 2.14 m^2 , 2000 年为 2 m^2 。用 1:5 000 倍的浓度 2 000 mL 进行常规喷雾, 以分析氟硅唑在土壤内的消解动态。分析结果表明 1999 年氟硅唑在土壤内的

原始附着量为 $2.917 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $C = 2.917e^{-0.0528 T}$, 半衰期 $T(1/2) = 13.13 \text{ d}$, $r = -0.800$, 28 d 后已消解 87.55%。2000 年在土壤内的原始附着量为 $3.878 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $C = 3.878e^{-0.0629 T}$, 半衰期 $T(1/2) = 11.02 \text{ d}$, $r = -0.809$, 35 d 后已消解 92.31%。见表 3。

4.1.3 氟硅唑在黄瓜内消解动态

氟硅唑在黄瓜中消解动态试验,采用一次施药多次采样方法进行。用浓度为 $150 \text{ g(a.i.)} \cdot \text{hm}^{-2}$ 氟硅唑进行常规喷雾,以分析氟硅唑在黄瓜内的消解动态。分析结果表明氟硅唑 1999 年在黄瓜内的原始附着量为 $0.898 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $C = 0.898e^{-0.388 T}$, 半衰期 $T(1/2) = 1.79 \text{ d}$, $r = -0.974$, 10 d 后已消解 97.78%。2000 年氟硅唑在黄瓜内的原始附着量为 $0.472 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $C = 0.472e^{-0.243 T}$, 半衰期 $T(1/2) = 2.85 \text{ d}$, $r = -0.901$, 10 d 后已消解 91.53%。见表 4。

4.2 最终残留试验

土壤及黄瓜最终残留试验, 选用推荐剂量 $75 \text{ g (a.i.)} \cdot \text{hm}^{-2}$, 及 2 倍剂量 $150 \text{ g (a.i.)} \cdot \text{hm}^{-2}$ 进行常规喷雾, 施药次数为 3—4 次。分别于第 3 次及第 4 次

表 3 氟硅唑在土壤中消解动态

Table 3 Degradation dynamics of flusilazole in soil (simulated test)

采样距 施药时间	采样日期	残留量	消解率	采样日期	残留量	消解率
/d		/mg · kg ⁻¹	/%		/mg · kg ⁻¹	/%
0.042	1999-06-02	5.745		2000-05-30	6.607	
1	1999-06-03	3.766	34.45	2000-05-31	5.417	18.01
3	1999-06-05	1.671	70.91	2000-06-02	3.388	48.72
5	1999-06-07	1.929	77.51	2000-06-04	1.896	71.30
7	1999-06-09	1.482	74.20	2000-06-06	1.447	78.10
14	1999-06-16	1.473	74.36	2000-06-13	1.316	80.08
21	1999-06-23	1.112	80.64	2000-06-20	0.738	88.83
28	1999-06-30	0.715	87.55	2000-06-27	0.927	85.97
35				2000-07-04	0.508	92.31
$C = 2.917e^{-0.052 \cdot 8 \cdot T} \quad T(1/2) = 13.13 \text{ d}$				$C = 3.878e^{-0.062 \cdot 9 \cdot T} \quad T(1/2) = 11.02 \text{ d}$		

表 4 氟硅唑在黄瓜内消解动态

Table 4 Degradation dynamic of flusilazole in cucumber

采样距 施药时间	采样日期	残留量	消解率	采样日期	残留量	消解率
/d		/mg · kg ⁻¹	/%		/mg · kg ⁻¹	/%
0.042	1999-06-02	0.901		2000-05-30	0.626	
1	1999-06-03	0.540	40.07	2000-05-31	0.470	24.92
2	1999-06-04	0.437	51.50	2000-06-01	0.261	58.31
3	1999-06-05	0.264	70.70	2000-06-02	0.136	78.27
5	1999-06-07	0.191	78.80	2000-06-04	0.130	79.23
7	1999-06-09	0.042	95.34	2000-06-06	0.079	87.38
10	1999-06-12	0.020	97.78	2000-06-09	0.053	91.53
$C = 0.898e^{-0.388 \cdot T} \quad T(1/2) = 1.79 \text{ d}$				$C = 0.472e^{0.243 \cdot T} \quad T(1/2) = 2.85 \text{ d}$		

施药后的第 1、3 d 采集土壤、黄瓜样品。从表 5 的结果来看, 1999 年氟硅唑在土壤内最终残留量为 0.055—0.307 mg · kg⁻¹, 在黄瓜内最终残留量为 0.04—0.196 mg · kg⁻¹。2000 年氟硅唑在土壤内最终残留量为 0.143—0.435 mg · kg⁻¹, 在黄瓜内最终残留量为 0.173—0.719 mg · kg⁻¹。

表 5 氟硅唑在土壤及黄瓜内最终残留量						
Table 5 The final residues of flusilazole in soil and cucumber						
采样距施 药时间/d	施药量 /g(a.i) · hm ⁻²	施药次 数/次	1999 年		2000 年	
			土壤	黄瓜	土壤	黄瓜
1	75	3	0.112	0.144	0.151	0.310
	150	3	0.307	0.196	0.435	0.719
3	75	3	0.093	0.094	0.143	0.173
	150	3	0.186	0.134	0.239	0.316
1	75	4	0.078	0.067	0.163	0.310
	150	4	0.178	0.163	0.373	0.503
3	75	4	0.055	0.040	0.160	0.262
	150	4	0.167	0.062	0.340	0.485

5 结论

5.1 消解动态试验

黄瓜消解动态试验, 施药浓度为 150 g(a.i) · hm⁻², 氟硅唑在黄瓜内的半衰期较短, 为 2—3 d。土壤大田动态试验, 施药浓度为 150 g(a.i) · hm⁻², 氟硅

唑在土壤内的半衰期约为 13 d。土壤模拟动态试验, 施药浓度为 1:5 000 倍, 用 2000 mL40% 氟硅唑乳油喷洒小区, 氟硅唑在土壤内的半衰期为 11—13 d。氟硅唑在大田土壤内消解半衰期与在模拟小区土壤内消解半衰期是基本一致的。

5.2 最终残留试验

1999 年氟硅唑在黄瓜内的最终残留量为 0.04—0.196 mg · kg⁻¹, 在土壤内最终残留量为 0.055—0.307 mg · kg⁻¹。2000 年由于试验地及其附近地区黄瓜受气候等环境因素影响普遍长势较差, 使氟硅唑在黄瓜上的原始沉积量增加, 因而使得氟硅唑在黄瓜及土壤内最终残留量也相对较高, 其在黄瓜中的最终残留量为 0.173—0.719 mg · kg⁻¹, 在土壤内最终残留量为 0.143—0.435 mg · kg⁻¹。

目前只有德国制定了氟硅唑在梨中的 MRL 值为 0.2 mg · kg⁻¹, 建议氟硅唑在黄瓜上的施药量不超过 75 g(a.i) · hm⁻², 安全间隔期为 3 d。

参考文献:

[1] Anderson J J, Shalaby L M, Berg D S. J Agric Food Chem, 1999, 47: 2 439 - 2 446.
[2] 李本昌. 农药残留量实用检测方法手册(第一卷)[M]. 北京: 中国农业出版社, 1995. 28 - 35.