

2%阿维菌素微乳剂在棉花和土壤中的 残留分析及消解动态研究

吴绪金, 李 萌, 周 玲, 马婧玮, 汪 红, 张军锋*

(河南省农业科学院 农业质量标准与检测技术研究中心/河南省粮食质量安全与检测重点实验室, 河南 郑州 450002)

摘要: 对阿维菌素在棉花和土壤中的安全性进行评价, 为该农药在棉花上的合理使用提供科学依据。通过建立阿维菌素在棉籽、棉花叶和土壤中的前处理方法和液相色谱-荧光检测器的仪器方法, 对阿维菌素进行定量分析; 通过两地的残留试验, 研究阿维菌素在棉籽、棉花叶和土壤中的残留及消解动态。结果表明, 阿维菌素在棉籽、棉花叶及土壤中的空白添加平均回收率为 80%~95%, 相对标准偏差为 2%~7%, 其最小检出量为 0.01 ng, 在棉籽、棉花叶及土壤中的最低检出浓度为 0.01 mg/kg。2011 年和 2012 年河南省和湖南省两地田间残留试验结果表明, 阿维菌素在棉花叶和土壤中的消解半衰期分别为 0.78~1.3 d、1.1~2.9 d; 阿维菌素在棉籽及土壤中的最终残留量均 ≤ 0.01 mg/kg, 说明该药为低残留、易消解农药。建议采用阿维菌素防治棉花红蜘蛛时, 最高用药量为 16.2 g/hm², 最多施药 2 次, 安全间隔期为 21 d, 其在棉花上使用是安全的。

关键词: 阿维菌素; 棉花; 土壤; 消解动态; 最终残留

中图分类号: S481⁺.8 文献标志码: A 文章编号: 1004-3268(2014)03-0098-04

Residue and Degradation Analysis of Abamectine in Cotton and Soil

WU Xu-jin, LI Meng, ZHOU Ling, MA Jing-wei, WANG Hong, ZHANG Jun-feng*

(Henan Key Laboratory of Grain Quality and Safety and Testing, Research Center of Agricultural Quality Standards and Testing Techniques, Henan Academy of Agricultural Sciences, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: This study conducted safety assessment of abamectine in cotton and soil, to provide an important scientific basis for the rational use of the pesticide on cotton. Dissipation dynamics and residues of abamectine in cotton seed, cotton leaf and soil were studied under field conditions, with abamectine determined by high performance liquid chromatography-fluorescence detection (HPLC-FLD). The fortified recoveries in cotton seed, cotton leaf and soil at 0.01–0.1 mg/L were 80%–95%, with the relative standard deviation of 2%–7%. The limit of detection of the analytical method was 0.01 ng at a signal-to-noise ratio of 3, and the limit of quantification was 0.01 mg/kg in cotton seed, cotton leaf and soil, respectively. Residue and degradation analysis of abamectine in the field trials in Henan and Hunan provinces was investigated in the years of 2011 and 2012. The results showed that the half-lives of abamectine in cotton leaf and soil were 0.78–1.3 d and 1.1–2.9 d, respectively. The final residues of abamectine in cotton seed and soil were all ≤ 0.01 mg/kg in different sampling interval and application frequency. These suggest that abamectine is an easily-dissipated and low-residue pesticide, so it could be safely used in cotton field when the dosage is below 16.2 g/ha, and the spray time should not be more than 2 times, with preharvest interval (PHI) of 21 d.

Key words: abamectine; cotton; soil; degradation dynamics; final residue

收稿日期: 2013-09-05

基金项目: 农业部农药登记残留试验项目 (2011P322)

作者简介: 吴绪金 (1981-), 男, 河南虞城人, 助理研究员, 硕士, 主要从事农药残留研究工作。E-mail: xujinwu2005@126.com

* 通讯作者: 张军锋 (1965-), 男, 河南西平人, 研究员, 博士, 主要从事农产品质量安全研究工作。

阿维菌素(abamectine)是一类十六元大环内酯化合物,由灰色链霉菌(*Streptomyces avermitilis*)发酵产生,天然阿维菌素中含有8个组分,其中B1a为主要活性成分。其作用机制与一般杀虫剂不同的是,它干扰神经生理活动,刺激释放 γ -氨基丁酸,而 γ -氨基丁酸对节肢动物的神经传导有抑制作用^[1]。阿维菌素具有触杀、胃毒作用及渗透力强等特点,适用于蔬菜、柑橘、棉花等作物害虫的防治,对抗药性害虫有特效,如小菜蛾、潜叶蛾、红蜘蛛等^[2-3],对根结线虫作用明显^[4]。目前,我国关于阿维菌素在棉花和土壤中的残留消解动态及最终残留量的研究较少。为此,研究了河南、湖南两省阿维菌素在棉花及土壤中的消解动态和残留情况,为该农药在棉花上的合理使用提供科学依据。

1 材料和方法

1.1 试验材料

供试棉花品种为银山1号;供试农药为2%阿维菌素微乳剂,由江西巴姆博生物科技有限公司生产。

1.2 田间试验设计

参照《农药残留试验准则》(NY/T 788—2004)^[5],2011年和2012年分别在河南省虞城县和湖南省长沙市进行了2%阿维菌素微乳剂在棉花上的残留消解动态试验和最终残留试验。试验设清水对照区、最终残留试验区 and 消解动态试验区。

1.2.1 残留消解动态试验

1.2.1.1 植株上残留消解动态试验 在棉花长至花铃期,以32.4 g/hm²剂量(为有效剂量,下同)施药1次。设3个重复,每个重复面积为30 m²,根据植株的大小决定用水量,3个重复小区合并施药,均匀喷施2遍以上。用剪刀分别于施药后0.08、0.3、1、2、3、5、7、10 d随机采集生长正常且具代表性的棉花叶200~300 g。于施药前及施药后21 d分别在对照小区内采集棉花叶对照样品。

1.2.1.2 土壤中残留消解动态试验 与植株上残留消解动态试验同时进行,在试验地周围,另选取地势平整的空白地10 m²,按1 000 g/hm²剂量施药1次,用手持式小喷雾器均匀喷雾地面3~4遍,设3个重复。用土钻分别于施药后0.08、0.3、1、2、3、5、7、10、15 d随机采集0~10 cm土壤样品,每个重复每次均不少于20个点,质量不少于1 kg。于施药前及施药后21 d分别在对照小区内采集土壤对照样品。

1.2.2 最终残留试验 设低剂量(16.2 g/hm²)和高剂量(24.3 g/hm²)2个施药剂量,每种剂量均设

2次施药和3次施药2个处理,每个处理重复3次,小区面积30 m²。按照残留消解动态试验设计时间开始第1次施药,施药间隔期7 d。距离最后一次施药14、21、28 d采集棉花样品和土壤样品。另设清水空白对照,处理间设保护带。收获时采集棉花和土壤对照样品。

1.3 分析样品的制备

将田间采集的棉花叶样本用不锈钢刀具切成1 cm以下的碎片,混匀后,用四分法缩分后留样200 g;将土壤样品放在样品盘上,剔除土壤以外的侵入体,摊成薄薄的一层,置于干净整洁的室内通风处自然风干,过0.63 mm筛,用四分法缩分后留样200 g;将棉花样本多次脱绒后,粉碎,用四分法缩分后留样200 g。以上样品置于-20℃低温冷冻保存待测^[6]。

1.4 样品分析

1.4.1 仪器与试剂 仪器:Waters e2695液相色谱仪、Waters 2475荧光检测器、SunFire™ C₁₈色谱柱(4.6 mm×150 mm,5 μm)、BRAUN CombiMax 600食品加工机、6202粉碎机、昆山KQ-5200超声波清洗仪、XK96-A快速混匀器、湘仪L-550高速离心机、氮吹仪等。

试剂:阿维菌素标准品(纯度99%,德国Dr公司)、乙腈(色谱纯)、甲醇(色谱纯)、N-甲基咪唑(分析纯)、三氟乙酸酐(分析纯)、氯化钠(分析纯)、无水硫酸钠(分析纯)等,其中氯化钠和无水硫酸钠置于140℃烘箱烘烤4 h。

1.4.2 样品前处理

1.4.2.1 提取 棉花叶:准确称取10.0 g样品于250 mL三角瓶中,加入40 mL乙腈、10 mL水,超声波提取20 min,转移上清液到加有3 g氯化钠的100 mL具塞量筒中;样品中再加20 mL乙腈重复提取一次,合并提取液于100 mL具塞量筒中,振荡1 min,静置10 min,定量转移30 mL乙腈层于100 mL烧杯中,于35℃加热板上蒸发浓缩至近干,以丙酮于试管中定容至3 mL,50℃氮气吹干,待衍生^[7-10]。

土壤:不同取样时间土壤中的含水量可能不同,为保证试验结果的一致性,提取前先准确称取5.0 g土壤样品于105℃烘至恒质量,测定土壤中的含水量。再准确称取20.0 g样品于100 mL离心管中,加入10 mL水、40 mL乙腈,超声波提取10 min,4 000 r/min离心5 min,转移上清液到加有3 g氯化钠的100 mL具塞量筒中,样品中再加5 mL水、20 mL乙腈重复提取一次,合并提取液于100 mL具塞量筒中,振荡及以后的操作步骤同棉花叶样品。

棉籽:准确称取 10.0 g 样品于 100 mL 离心管中,提取过程同土壤样品。

1.4.2.2 衍生 衍生化试剂 1 为:N-甲基咪唑+乙腈(1:1,V:V);衍生化试剂 2 为:三氟乙酸酐+乙腈(1:1,V:V)。

在已吹干的试管中加入 500 μ L 乙腈,涡旋 30 s,依次加入 500 μ L 衍生化试剂 1,500 μ L 衍生化试剂 2,涡旋 30 s,暗处反应 15 min,用 0.45 μ m 滤头过滤到进样瓶中,待测。

1.4.3 仪器条件 柱温:40 $^{\circ}$ C;流动相:水+乙腈(2:98,V:V);流速:1.0 mL/min;波长:荧光激发波长 350 nm,发射波长 397 nm;进样量:20 μ L;定量方法:外标法(峰面积)。

2 结果与分析

2.1 方法的线性相关性、准确度、精密度及灵敏度

2.1.1 线性关系 称取一定量的阿维菌素标准品,用乙腈溶解并定容制成 1 000 mg/L 的母液,再逐级稀释为 0.05、0.1、0.5、1、2 mg/L 的标准溶液,按照 1.4.2.2 进行衍生后,在 1.4.3 色谱条件下进行测定,

作质量浓度(x)—峰面积(y)标准曲线,见图 1,回归方程为 $y=886\,395x+3\,554.6$, $r^2=1$ 。

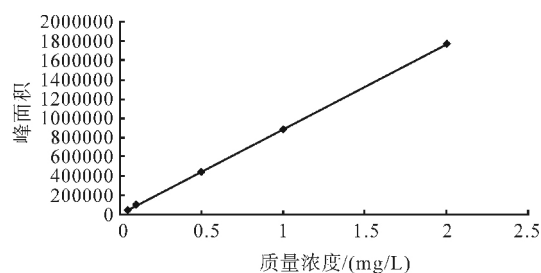


图 1 阿维菌素标准曲线

2.1.2 准确度、精密度 分别在土壤、棉花叶和棉籽的对照样品中添加不同量的阿维菌素标样溶液,摇匀,放置 2 h 后按样品提取、衍生方法进行处理,测得添加回收率见表 1。当添加水平为 0.01、0.05、0.1 mg/kg,测得土壤中的平均添加回收率为 83%~95%,相对标准偏差为 2%~3%;棉花叶中的平均添加回收率为 80%~88%,相对标准偏差为 3%~7%;棉籽中的平均添加回收率为 80%~86%,相对标准偏差为 2%~3%。结果均符合残留分析要求。

表 1 棉花叶、棉籽和土壤中阿维菌素的添加回收率试验结果

样品	添加量/ (mg/kg)	回收率/%					平均回 收率/%	相对标准 偏差/%
		1	2	3	4	5		
棉花叶	0.01	85	84	90	82	82	85	4
	0.05	80	83	82	78	78	80	3
	0.1	97	85	89	93	81	88	7
棉籽	0.01	84	87	85	89	84	86	2
	0.05	81	79	79	80	82	80	2
	0.1	84	85	87	84	90	86	3
土壤	0.01	97	93	97	96	92	95	2
	0.05	87	83	81	80	83	83	3
	0.1	89	84	85	82	82	84	3

2.1.3 灵敏度 在本试验设定的仪器条件下,阿维菌素的最低检出量为 0.01 ng;根据添加回收率试验,阿维菌素在土壤、棉花叶及棉籽中的最低检出浓度均为 0.01 mg/kg。

2.2 阿维菌素在棉花叶和土壤中的残留消解动态

阿维菌素在棉花叶和试验地土壤中的残留消解动态试验结果见表 2,消解一级动力学方程见表 3。从表 3 可看出,阿维菌素在棉花叶及试验地土壤中的残留消解半衰期($T_{1/2}$)分别为 0.78~1.3 d、1.1~2.9 d。结果显示,阿维菌素在试验地土壤中的消解速率比在棉花叶中的消解速率慢,这与邓立刚等^[11]的报道一致。

表 2 阿维菌素在棉花叶及土壤中的残留消解动态试验结果

年份	采样 时间/d	棉花叶中的残留量		土壤中的残留量	
		河南虞城	湖南长沙	河南虞城	湖南长沙
2011	0.08	0.28	0.24	1.00	0.32
	0.3	0.083	0.21	0.91	0.26
	1	0.056	0.11	0.75	—
	2	0.035	—	0.53	0.13
	3	0.019	0.064	0.43	0.061
	5	—	0.037	0.21	0.046
	7	—	0.019	0.062	0.042
	10	—	—	0.032	0.037

续表 2 阿维菌素在棉花叶及土壤中的残留消解
动态试验结果

年份	采样 时间/d	棉花叶中的残留量		土壤中的残留量	
		河南虞城	湖南长沙	河南虞城	湖南长沙
2012	0.08	1.30	1.20	0.45	0.50
	0.3	0.64	0.073	0.38	0.15
	1	0.32	0.040	0.32	0.11
	2	0.13	0.030	0.27	0.10
	3	0.028	0.027	0.20	0.10
	5	0.022	0.021	0.17	0.086
	7	—	—	0.13	0.051
	10	—	—	0.082	0.028
	15	—	—	0.066	0.025

表 3 阿维菌素在棉花叶和土壤中的残留
消解一级动力学方程

地点	年份	样品	一级动力学方程	r^2	$T_{1/2}/d$
河南虞城	2011	棉花叶	$y=0.4051e^{-0.6544x}$	0.9442	1.1
		土壤	$y=4.3030e^{-0.6254x}$	0.8727	1.1
	2012	棉花叶	$y=3.7379e^{-0.8887x}$	0.9818	0.78
		土壤	$y=0.6387e^{-0.2379x}$	0.9789	2.9
湖南长沙	2011	棉花叶	$y=0.4990e^{-0.5284x}$	0.9810	1.3
		土壤	$y=0.5301e^{-0.4579x}$	0.9301	1.5
	2012	棉花叶	$y=0.6547e^{-0.6693x}$	0.6837	1.0
		土壤	$y=0.4257e^{-0.3231x}$	0.8891	2.1

2.3 阿维菌素在棉籽和土壤中的最终残留量

2011 年和 2012 年,在河南虞城、湖南长沙两地棉田阿维菌素按不同剂量及次数施药后,不同采样期棉籽和土壤中阿维菌素的最终残留量均为 ≤ 0.01 mg/kg。棉籽和土壤中阿维菌素的残留量较低,究其原因可能是:阿维菌素为非内吸性农药,半衰期短,施药后遇到高温天气迅速被降解;进行最终残留试验施药时,棉花叶已覆盖大部分地面,地面着药较少,故土壤中阿维菌素最终残留量较低;施药时棉花处于花铃期,棉籽多有棉绒包被,故棉籽中阿维菌素最终残留量也较低。

3 讨论

2011—2012 年分别在河南省虞城县、湖南省长沙市研究了阿维菌素在棉花和土壤中的残留情况,采

用 2%阿维菌素微乳剂,施药量 16.2~24.3 g/hm²,施药 2~3 次,在推荐安全间隔期 21 d 时测定棉籽和土壤中阿维菌素的残留量均 ≤ 0.01 mg/kg。另外,阿维菌素在棉花叶及土壤中的残留消解均符合一级动力学方程,根据化学农药环境安全评价试验准则,其属于易降解农药。我国 GB 2763—2012 中规定,阿维菌素在棉籽上的最大残留限量为 0.01 mg/kg,在糙米上的最大残留限量为 0.02 mg/kg^[12],国际食品法典委员会未制定阿维菌素在棉籽上的最大残留限量。依据国内外现有技术资料和本次试验结果,采用阿维菌素防治棉花红蜘蛛时,建议用药量 16.2 g/hm²,施药 2 次,安全间隔期为 21 d,棉籽中阿维菌素的残留量符合国家限量标准的要求,其在棉花上使用是安全的。

参考文献:

[1] 徐丽君,王英满,徐建陶.阿维菌素的研究与应用前景探析[J].现代农业科技,2008(21):166-167.

[2] 曾令玲,何健.0.9%阿维菌素乳油防治柑桔红蜘蛛田间药效试验[J].现代农业科技,2009(7):103.

[3] 徐国民.阿维菌素防治棉花害虫药效试验[J].现代农业科技,2009(13):153.

[4] 徐汉虹,梁明龙,胡林.阿维菌素类药物的研究进展[J].华南农业大学学报,2005,26(1):1-6.

[5] 中华人民共和国农业部. NY/T 788—2004 农药残留试验准则[S]. 北京:中国农业出版社,2004.

[6] 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.

[7] 刘金凤,吴慧明,马新生,等.2 种不同剂型阿维菌素在土壤和田水中的消解动态[J].浙江农业学报,2011,23(4):766-770.

[8] 彭筱,龚道新,周歆.阿维菌素在柑橘园中的消解动态研究[J].湖南农业科学,2012(1):86-89.

[9] 许美玲,徐树兰,易敏.阿维菌素在菜心和土壤中的残留消解动态及安全性评价[J].广东化工,2010,37(2):205-209.

[10] 廉慧锋,宋洁,张文娟,等.食品中阿维菌素类药物残留检测方法研究进展[J].山西农业科学,2011,39(8):918-921.

[11] 邓立刚,李增梅,赵善仓,等.阿维菌素在棉花和土壤中的消解规律研究[J].生态环境学报,2012,21(3):555-558.

[12] 中华人民共和国卫生部,中华人民共和国农业部. GB 2763—2012 食品安全国家标准:食品中农药最大残留限量[S]. 北京:中国标准出版社,2012.