

文献标识码: B 文章编号: 1002-2767(2000)01-30-02

1.8‰害极灭乳油在叶菜上的残留试验^{*}

李英杰, 潘绍英, 许勃

(黑龙江省农业监测中心, 哈尔滨 150036)

害极灭(AGRAMIC)是美国默沙东药厂有限公司研制的一种杀螨、杀虫剂,有效成分是由一种阿佛蔓链霉菌产生的一种天然物质,它能够有效的防除螨类和多种昆虫;其它农药产生抗药性的害虫,也有极好的防除效果。为了解害极灭在叶菜上和土壤中的残留状况,我中心与美国默沙东公司协商,受农业部农药检定所委托,在哈尔滨市郊区就害极灭叶菜上的残留情况进行两年一地的残留试验。

1 试验与方法

1.1 田间试验

供试作物:奶油菜;供试农药:1.8‰害极灭乳油;最终残留试验:残留水平按推荐用量和推荐用量一倍;在蔬菜定植缓苗后至收获前21天期间进行,每间隔7天喷药一次,共喷药三次,第三次施药后2小时、3天、7天采集各处理的植物和土壤样品;喷药后1天、14天增采高剂量小区的植物和土壤样品,测定残留水平和残留动态。试验期间不使用其它农药。推荐用量害极灭有效成分1.5g/666.7m²。小区设置:每个小区20m²,每个处理重复4次,小间距设1m保护行;高剂量小区:3.0g/666.7m²,低剂量小区:1.5g/666.7m²;兑水5kg喷药,设不施药为对照。每个重复随机采样5点,每点采奶油菜10株,土壤采样深度为0.15cm,采样后缩分到每个重复有奶油菜1kg,土壤1kg。

1.2 分析方法

1.2.1 仪器与试剂 日本岛津LC-9A液相色谱仪配荧光分光光度检测器及CR-4A数据处理机、往复振荡机、高速组织捣碎机(3000转/分);以硅烷化试剂处理的5ml指形刻度试管;丙酮、正己烷、乙腈、乙酸乙酯均采用全玻璃蒸馏系统重蒸处理;三氟乙酸酐、1-乙酰基咪唑、害极灭B1a及 δ -8,9异构体的标准品均由美国默沙东公司提供。

1.2.2 样品的提取与净化 (1)土壤:用1%天平

称取土壤样品20g,加丙酮:水(1:1)100ml浸泡过夜,于振荡机上振荡提取1小时,静止20分钟,上清液过滤到同一分液漏斗内,残渣再用丙酮:水(1:1)50ml提取一次,上清液过滤到同一分液漏斗内,加氯化钠10g,加50ml正己烷振摇提取2分钟,待分层后,放出正己烷到另一分液漏斗内,水相用50ml正己烷再提取一次,弃去水相,合并正己烷提取液于同一分液漏斗内,加乙腈50、50ml提取正己烷相两次,合并乙腈相于分液漏斗内,加水200ml,加氯化钠5g,加正己烷50、50ml提取两次,收集正己烷层经无水硫酸钠脱水,于65℃水浴浓缩至干,用2ml正己烷分数次转移到5ml经硅烷化试剂处理的试管内,待衍生化;(2)奶油菜:将奶油菜用绞碎机绞碎,搅拌均匀,称取10g,加丙酮:水(1:1)100ml于组织粉碎机上捣碎2分钟,过滤到同一分液漏斗内,滤渣用100ml丙酮:水淋洗,也收集在同一分液漏斗内。以下步骤与土壤分析相同;(3)衍生化试剂的配制:用注射器吸取0.4ml的1-乙酰基咪唑加到含3.6mlN,N-二甲基酰胺的试管混合。随即置于冰水内冷却一分钟,然后缓缓加入0.6ml三氟乙酸酐。本试剂在每次衍生化时,要重新配制;(4)氨水甲醇溶液的配制:准确吸取28%30%的氨水0.2ml加入3ml甲醇内,充分混合备用;(5)衍生化反应:将样品提取液置于5ml试管内,于65℃油浴上蒸干,加0.2ml衍生化试剂,充分搅拌,置30℃水浴上反应1小时,并不时搅动使反应完全,冷却到室温,加1.0ml甲醇,2.0ml蒸馏水,2.0ml乙酸乙酯,充分摇动,待分层后,吸取乙酸乙酯层进行液相色谱分析。害极灭溶液与每批样品同时衍生化;(6)液相色谱条件:色谱柱:6.0×150mm shim-pack SBC-ODS柱。流动相:5%水/甲醇,流速1.2mm/分。检测器:荧光分光光度检测器;激发波长390nm,发射波长475nm。柱箱温度40℃、走纸速度2.5mm/分,在

* 收稿日期:1999-08-08

作者简介:李英杰(1963-),男,农艺师,从事农业监测研究。

此条件下, 害极灭的保留时间为 9.9 分钟。害极灭的最小检知量为 $1 \times 10^{-12} \text{g}$, 最小检知浓度为 $10.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

1.2.3 添加回收率 在土壤和奶油菜中分别添加害极灭标准品, 浓度分别为 15、50、100 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 回收率为 83.7%、100% (见表 1)。

表 1 害极灭添加回收率

样品类型	添加浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	实测浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率 *
土壤	103	103	100.0
	51.5	45.5	86.3
	10.3	9.89	96.0
奶油菜	100	83.7	83.7
	50	48.0	96.0
	15	14.6	97.3

注 * 为三次重复的平均数。

2 试验结果与讨论

2.1 残留动态

在哈尔滨市郊区两年一地, 每 666.7m^2 施用害极灭 1.8% 乳油 1.5g 和 3.0g (有效成分), 于不同时间进行采样测定, 获得残留动态情况见表 2。通过数据处理, 基本上符合动力学方程: $C = C_0 e^{-Kt}$ 。在土壤中的消解方程: $C = 34.7 e^{-0.135t}$, $r = -0.96$, $T_{1/2} = 3.6$ 天。在叶菜上的消解方程 $C = 69.$

$5 e^{-0.286t}$, $r = -0.95$, $T_{1/2} = 2.8$ 天。

2.2 残留水平

经过两年一地, 每 666.7m^2 施用害极灭 1.8% 乳油 1.5g 和 3.0g (有效成分), 安全间隔 7 天, 在收获时采集样品分析结果 (见表 3)。

表 2 害极灭消解动态结果

间隔时间 (天)	哈尔滨 1996 年		哈尔滨 1997 年	
	土壤 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	奶油菜 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	土壤 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	奶油菜 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
2 小时	39.9	96.8	22.8	101
1	26.7	38.8	17.2	39.6
3	22.0	27.9	13.6	24.5
7	14.1	11.6	痕量	10.2
14	痕量	痕量	未检出	痕量

注: 表 2 中施药浓度为 1.5g/666.7m²。

表 3 收获时害极灭的残留水平

样品 类型	试验 地点	对照区		1.5g/666.7m ²		3.0g/666.7m ²	
		1996	1997	1996	1997	1996	1997
土壤	哈尔滨	未检出	未检出	痕量	未检出	14.1	痕量
奶油菜	哈尔滨	未检出	未检出	10.3	痕量	痕量	痕量

从表 2 中可以看出, 害极灭在土壤和奶油菜中, 前期消解较快, 中后期逐渐趋缓, 在土壤前半衰期为 3.6 天, 在奶油菜前半衰期为 2.8 天; 从表 3 中可以看出两年中土壤和奶油菜的残留量都很低, 不会在奶油菜中蓄积, 造成对人的危害。害极灭的消失速度与当年的降雨量、温度有关。