

简秋, 朱光艳, 郑尊涛. 多杀霉素在甘蓝和土壤中的残留分析及消解动态[J]. 农药, 2015, 54(1): 51-52.

## 多杀霉素在甘蓝和土壤中的残留分析及消解动态

简秋, 朱光艳, 郑尊涛

(农业部 农药检定所, 北京 100125)

**摘要** [目的]为25%多杀霉素悬浮剂在甘蓝上的安全合理使用提供可靠依据。[方法]建立多杀霉素在甘蓝和土壤中的残留检测方法,并测定在甘蓝和土壤中的消解动态和最终残留。[结果]方法的准确度和精密度符合残留检测要求,在甘蓝中消解半衰期为1.7~2.6 d,在土壤中消解半衰期为1.6~2.3 d。按剂量200、300 g a.i./hm<sup>2</sup>施药3~4次,间隔7 d,末次施药后7 d,在甘蓝中的残留量<0.08 mg/kg,在土壤中的残留量<0.05 mg/kg。[结论]建立的检测方法准确可靠,甘蓝收获时残留量低于中国规定的最大残留限量(MRL)。

**关键词** 多杀霉素;甘蓝;土壤;残留;消解动态

**中图分类号** :TQ450.2 **文献标志码** :A **文章编号** :1006-0413(2015)01-0051-02

## The Residues Analysis and Dissipation Dynamics of Spinosad in Cabbage and Soil

JIAN Qiu, ZHU Guang-yan, ZHENG Zun-tao

(Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture, Beijing 100125, China)

**Abstract:** [Aims] The aims were to provide guidance for reasonable use of spinosad 25% SC on cabbage. [Methods] The method for determination of spinosad residues in cabbage and soil was developed. In addition, the final residue and dissipation dynamics of spinosad in cabbage and soil were studied. [Results] The accuracy and precision of the method accorded with the requirement of pesticide residue analysis. The half-lives of spinosad in cabbage and soil were 1.7-2.6 d and 1.6-2.3 d, respectively. As the spinosad was sprayed for 3 to 4 times continuously at application dose of 200 and 300 g a.i./ha with the interval of 7 d, the residues of spinosad in cabbage and soil at 7 d after the last application were below 0.08 and 0.05 mg/kg, respectively. [Conclusions] The method is accurate and reliable. The residue of spinosad in harvested cabbage was below the maximum residue limit(MRL) in China.

**Key words:** spinosad; cabbage; soil; residue; dissipation dynamics

多杀霉素又名多杀菌素(spinosad),是在刺糖多胞菌(*Saccharopolyspora spinosa*)发酵液中提取的一种大环内酯类无公害高效生物杀虫剂<sup>[1]</sup>。多杀霉素的作用方式新颖,可以持续激活靶标昆虫乙酰胆碱烟碱型受体,但是其结合位点不同于烟碱和吡虫啉。多杀霉素也可以影响GABA受体,但作用机制不清。目前还不知道是否与其他类型的杀虫剂有交叉抗性。这些化合物可以引起靶标植食性昆虫如毛虫、潜叶虫、蓟马和食叶性甲虫迅速死亡,尽管管理部门强烈要求在抗性未出现时使用,该化合物的中度残留活性降低了抗性和群发生的可能性<sup>[2-4]</sup>。目前多杀霉素广泛的应用在甘蓝上防治小菜蛾,但是有关多杀霉素在甘蓝和土壤中的残留分析和消解动态报道相对较少<sup>[5-9]</sup>。

本文建立了高效液相色谱法测定甘蓝和土壤中多杀霉素的残留测定方法,并且研究了多杀霉素在甘蓝和土壤中的消解动态,对其安全性进行了评价,这对科学

合理的分析该农药残留和安全施用具有指导意义。

### 1 材料与方法

#### 1.1 仪器与试剂

高效液相色谱仪(安捷伦1100带DAD检测器),多杀霉素(纯度95.5%,国家农药质检中心),25 g/L多杀霉素悬剂(河北威远生物化工股份有限公司),石油醚、氢氧化钠、乙酸铵、浓盐酸、无水硫酸钠均为分析纯,甲醇、乙腈为色谱纯。

#### 1.2 田间试验设计

##### 1.2.1 田间试验

选择长势良好的甘蓝地,共设3个区域:1)以推荐剂量(200 g a.i./hm<sup>2</sup>)和1.5倍剂量(300 g a.i./hm<sup>2</sup>)施药次数为3次和4次,施药间隔为7 d,共2组最终残留处理区;2)以300 g a.i./hm<sup>2</sup>剂量,施药1次的甘蓝植株消解动态处理区;3)以400 g a.i./hm<sup>2</sup>剂量,施药1次的土壤消解动态处

收稿日期 2014-09-26

作者简介 简秋(1968—),女,高级农艺师,硕士,主要从事农产品中农药残留研究。E-mail: jianqiu@agri.gov.cn。

理区,每个处理设3个重复,另设空白对照小区。每个小区面积30 m<sup>2</sup>,小区之间设保护行<sup>[10-11]</sup>。

### 1.2.2 残留消解动态试验

在甘蓝莲座结球期进行均匀喷雾施药,甘蓝植株消解动态使用300 g a.i./hm<sup>2</sup>施药1次,土壤消解动态使用400 g a.i./hm<sup>2</sup>施药1次,于施药后2 h、1、3、5、7、10、14、21、28、35、42 d采集甘蓝植株和土壤样品<sup>[10-11]</sup>。

### 1.2.3 最终残留试验

于甘蓝植株生长初期开始第1次施药,均匀喷雾,施药时应保持匀速,使药液尽可能均匀地分布在处理小区的植株上,低剂量200 g a.i./hm<sup>2</sup>和高剂量300 g a.i./hm<sup>2</sup>各喷雾3、4次,4次施药处理早于3次施药处理7 d开始施药,并设置不施药对照区,各重复3次,间隔7 d施药1次。距末次施药后7、14、21 d分别采集甘蓝植株和土壤样品<sup>[10-11]</sup>。

## 1.3 分析方法

### 1.3.1 样品前处理

取20 g甘蓝(或40 g土壤)加入250 mL具塞三角瓶中,加入70、60 mL石油醚,各超声提取15 min,减压抽滤,合并后将滤液转移至250 mL分液漏斗中,加入15 mL 2 mol/L盐酸水溶液,用50 mL石油醚萃取2次,弃去石油醚相,向水相中加入15 mL 2 mol/L氢氧化钠水溶液,分别用80、70、70 mL石油醚萃取3次,经过无水硫酸钠干燥后收集上层石油醚相,浓缩近干,用1 mL甲醇定容,过0.45 μm有机滤膜,待测。

### 1.3.2 高效液相色谱法测定

色谱柱:Kromasil ODS-1柱(4.6 mm×250 mm),波长:246 nm,流速:1.0 mL/min,流动相:甲醇-乙腈-1%乙酸铵水溶液(体积比45:44:11),进样量:甘蓝40 μL,土壤20 μL。

### 1.3.3 标准曲线的建立

采用外标法定量(峰面积),1.60、9.60、19.1、95.5、191 mg/L多杀霉素系列质量浓度下成线性关系,峰面积( $y$ )与质量浓度( $x$ )的线性方程为 $y=15.007x-8.836$ ,相关系数为 $r^2=0.9999(n=5)$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 添加回收率测定结果

采用最小检出量及最低检测质量分数表示方法的灵敏度。多杀霉素最小检出量为 $5.6 \times 10^{-8}$  g,多杀霉素在甘蓝和土壤中最低检测质量分数分别为0.08、0.05 mg/kg。方法有较好的灵敏度,符合农药残留检测要求。方法的准确度和精密度采用添加回收率和相对标准偏差(RSD)表示。用未施用过多杀霉素的甘蓝和土壤空白样品分别进行3个质量分数的添加回收率试验,甘蓝中的多杀霉

素实际添加质量分数分别为0.08、1.0、2.5 mg/kg,土壤中多杀霉素实际添加质量分数分别为0.05、1.0、2.5 mg/kg,每个添加质量分数做5个平行样品。方法有较好的准确度及精密度,符合农药残留检测要求。添加回收率试验结果见表1。

表1 多杀霉素在甘蓝和葡萄中的添加回收试验 ( $n=5$ )

样品	添加质量分数 / (mg·kg <sup>-1</sup> )	平均回收率 / %	相对标准偏差 (RSD)%
甘蓝	0.08	93.00	7.21
	1.00	83.73	7.72
	2.50	93.96	7.47
土壤	0.05	95.22	9.62
	1.00	87.19	4.02
	2.50	84.19	2.73

结果表明:多杀霉素在甘蓝和土壤中的平均回收率分别为83.73%~93.96%和84.19%~95.22%,相对标准偏差分别为7.21%~7.72%和2.73%~9.62%,以上结果均满足农药残留检测的要求。

### 2.2 多杀霉素在甘蓝和土壤中的消解动态

多杀霉素在甘蓝和土壤中的消解动态符合一级动力学方程。在甘蓝上的消解动态方程为 $C_t=0.9815e^{-0.4002t}$  ( $r=-0.9490$ ),半衰期1.7 d(贵州); $C_t=0.9522e^{-0.4154t}$  ( $r=-0.8707$ ),半衰期1.7 d(广西); $C_t=0.6553e^{-0.2654t}$  ( $r=-0.8039$ ),半衰期2.6 d(黑龙江)。在土壤中的消解动态方程为 $C_t=0.5868e^{-0.3009t}$  ( $r=-0.8963$ ),半衰期2.3 d(贵州); $C_t=0.5835e^{-0.3045t}$  ( $r=-0.8364$ ),半衰期2.3 d(广西); $C_t=0.6447e^{-0.4391t}$  ( $r=-0.9019$ ),半衰期1.6 d(黑龙江)。结果表明多杀霉素在甘蓝中属于易降解农药( $t_{1/2}<30$  d)。

### 2.3 多杀霉素在甘蓝和土壤中的最终残留

以推荐剂量200 g a.i./hm<sup>2</sup>和1.5倍剂量300 g a.i./hm<sup>2</sup>施药,施药次数为3次和4次。在末次施药后7、14、21 d分别采集贵州、广西和黑龙江甘蓝和土壤样品进行残留测定。施药7 d后甘蓝中多杀霉素的残留量贵州、广西、黑龙江均<0.08 mg/kg,土壤中多杀霉素的残留量贵州、广西、黑龙江均<0.05 mg/kg。由此可见,依据中华人民共和国农业行业标准(NY 1500.413—1500.414—2009 NY 1500.50—1500.92—2009)中规定的多杀霉素在甘蓝上的最大残留限量(MRL)值为2 mg/kg,施药7 d后贵州、广西和黑龙江的甘蓝中多杀霉素残留量全部低于2 mg/kg。

## 3 结论

建立了多杀霉素在甘蓝和土壤中的残留分析方法,方法的灵敏度、精密度和回收率等方面均符合农药残留分析的要求。多杀霉素在甘蓝和土壤中降解半衰期分别为1.7~2.6、1.6~2.3 d,属于易降解农药( $t_{1/2}<30$  d)。

(下转第65页)

## 3 结论与讨论

大田试验表明:在黑龙江垦区寒地水稻区防除阔叶草,可以选择苗前封闭除草剂中效果较好丙炔噁草酮+吡嘧磺隆、乙氧氟草醚+莎稗磷组合,阔叶草株防效、鲜质量防效分别为96.7%、97.9%和96.7%、97.2%。防除禾本科杂草可以选择莎稗磷+吡嘧磺隆、丙炔噁草酮+吡嘧磺隆,稗草株防效、鲜质量防效分别为83.3%、85.7%和83.3%、86.1%。通过试验和田间调查发现,在垦区10多年的老稻田上,药剂选择莎稗磷、苯噻酰草胺、吡嘧磺隆、丙炔噁草酮、乙氧氟草醚等进行药剂的组合,并取得了较好的除草效果。但考虑到垦区杂草情况,由于垦区的稻田大多都是阔叶杂草较稗草危害重,且乙氧氟草醚属于国产药剂,价格低于进口药剂丙炔噁草酮。随着水稻种植年限的增加、除草剂的连续多年使用以及各地频繁引种,水稻田杂草群落发生较大改变,由水田开发之处以一年生杂草为主的较单一的杂草群落演变为较为复杂的杂草群落,同时磺酰脲类除草剂连续20多年的应用,美国、日本、韩国等稻田慈姑、雨久花、泽泻、萤蔺形成抗药性杂草<sup>[7-9]</sup>。建议在不同年份轮换使用,可使杂草能够

得到有效防治,且可避免或延缓新的抗性杂草发生。

## 参考文献:

- [1] 苏少泉. 稻田除草剂的新发展[J]. 世界农药, 2010, 32(3): 1-6.
- [2] 陶波, 胡凡. 杂草化学防除实用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 22-24.
- [3] 吕贵山, 赵忠忱, 宋丽芬. 寒地水稻发生特点及防治措施[J]. 现代化农业, 2012(3): 5-7.
- [4] GB/T 17980.1-17980.53-2000. 农药田间药效试验准则(一)[S]. 北京: 中国标准出版社.
- [5] 马国兰, 柏连阳, 刘都才, 等. 不同除草剂配方组合对直播稻田抗药性杂草控制作用评价[J]. 中国农学通报, 2012, 28(9): 195-199.
- [6] 唐启义, 冯明光. 实用统计分析及其DPS数据处理系统[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 188-201.
- [7] 吴明根, 曹凤秋, 刘亮. 磺酰脲类除草剂对抗、感性雨久花乙酰乳酸合成酶活性的影响[J]. 植物保护学报, 2007, 34(5): 546-548.
- [8] PARK T S, KIM C S, PARK J P, et al. Resistant Biotype of *Monochoria korsakowii* against Sulfonylurea Herbicides in the Reclaimed Paddy Field in Korea[A]. Proceedings of the 17th APWSS Conference, 1999: 251-254.
- [9] WANG G X, KOHARA H, ITOH K. Sulfonylurea Resistance in a Biotype of *Monochoria korsakowii* an Annual Paddy Weed in Japan[A]. Brighton Crop Protection Conference-Weeds, 1997(1): 311-318.

责任编辑 赵平

(上接第 52 页)

多杀霉素在不同地方葡萄和土壤中的消解半衰期存在差别,可能与农药的物理化学性、试验当年的温度以及降水等因素有关。用药 7 d 后,多杀霉素在甘蓝中的残留量 <0.08 mg/kg,低于中国制定的最大残留限量。

## 参考文献:

- [1] 李姮, 汪清民, 黄润秋. 多杀霉素的研究进展[J]. 农药学报, 2003, 5(2): 1-12.
- [2] 杜顺堂, 朱明军, 梁世中. 生物农药多杀霉素的研究进展[J]. 农药, 2005, 44(10): 441-444, 451.
- [3] 陈建明, 左景行, 俞晓平, 等. 新型微生物杀虫剂-Spinosad (多杀霉素)的毒理学研究进展[J]. 浙江农业学报, 2006, 18(5): 401-406.
- [4] SHELTON A M, SANCES F V, HAWLEY J, et al. Assessment of Insecticide Resistance after the Outbreak of Diamondback Moth (Lepidoptera: Plutellidae) in California in 1997 [J]. Journal of

Economic Entomology, 2000, 93: 931-936.

- [5] 张缙, 杨黎忠, 林立毅, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定食品中多杀霉素 A 和 D 的残留量[J]. 色谱, 2011, 29(7): 637-642.
- [6] 张苑, 金志华, 林建平, 等. 多杀霉素的高效液相色谱法测定[J]. 农药, 2003, 42(10): 27-28.
- [7] 许爽, 杨仁斌, 谢莉, 等. 多杀霉素在甘蓝环境中的残留分析方法[J]. 农药, 2012, 51(3): 204-205, 212.
- [8] 夏涛, 毛朝朝, 冯晓洲, 等. 高效液相色谱法测定多杀霉素的方法研究[J]. 安徽农业科学, 2013, 41(17): 7522-7524.
- [9] 孙敏, 曹赵云, 刘慧, 等. PSA 分散固相萃取和高效液相色谱-质谱法测定蔬菜中多杀霉素的残留量[J]. 分析实验室, 2010, 29(8): 70-74.
- [10] 农业部农药检定所. 农药残留实用检测方法手册[S]. 北京: 中国农业出版社, 2005.
- [11] 农业部农药检定所. 农药登记残留田间试验标准操作规程[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.

责任编辑 李新

## 中国批准进口杜邦先锋转基因高油大豆

杜邦公司昨日宣布已收到中国政府正式通知,批准进口杜邦先锋的一款转基因大豆产品。杜邦先锋已于 22 日当天收到中国政府的正式通知,批准进口其 Plenish 转基因大豆产品。Plenish 大豆又称高油大豆,这种大豆也能够产生多出 75% 的油酸且完全不含反式脂肪。

至此,杜邦、先正达、拜耳 3 家公司的 3 种转基因农产品均获进口许可。拜耳上周五已收到正式通知,获准进口转基因大豆 LL55,先正达周一较早时也宣布收到了正式通知,中国农业部已批准进口其备受争议的 Agrisure Mptera 转基因玉米。