

· 研究论文 ·

# 茚虫威在菜用大豆上残留动态及安全使用技术

陈丽萍, 郭建辉\*, 蔡恩兴, 张维德

(漳州市农业检验监测中心, 福建 漳州 363000)

**摘要:** 采用气相色谱法 (GC/ECD) 研究了菜用大豆中茚虫威残留量的检测方法, 以及茚虫威在菜用大豆上的残留消解动态, 并对其安全使用技术进行了示范试验。结果表明, 建立的菜用大豆中茚虫威残留量定量检测方法的平均回收率为 86.8%~90.1%, 相对标准偏差为 3.85%~5.24%, 最小检出量 0.01 ng, 最低检测浓度为 0.005 mg/kg。该方法简便、准确、能满足实际样品分析。茚虫威在菜用大豆上的原始沉积量因不同施药处理有所差异, 施用有效成分 96.43 g/hm<sup>2</sup> 的原始沉积量 > 施用有效成分 48.21 g/hm<sup>2</sup> 的原始沉积量, 间隔期 7 d 连续施药两次的原始沉积量 > 施药 1 次; 残留消解动态符合一级动力学方程, 早季的消解系数 ( $|k|$ ) = 0.174 75 ± 0.000 15, 半衰期 ( $T_{1/2}$ ) 为 4.0 d, 消解 99% 所需要的时间 ( $T_{0.99}$ ) 为 26.3~26.4 d; 晚季  $|k|$  = 0.108 35 ± 0.004 95,  $T_{1/2}$  为 6.1~6.7 d,  $T_{0.99}$  为 40.6~45.5 d。在安全使用技术示范试验区, 茚虫威按常规施药量 (有效成分 67.50 g/hm<sup>2</sup>) 及施药方法, 2006 年晚季施药 1 次与间隔期 7 d 连续施药两次, 在末次施药后 25 d、30 d 最终残留量分别为 0.065~0.102 mg/kg 和 0.032~0.081 mg/kg; 2007 年早季间隔期 7 d 连续施药两次, 在第 2 次施药后 15 d 最终残留量为 0.097~0.132 mg/kg。产品质量安全水平均符合日本规定的 MRL (0.2 mg/kg) 要求。

**关键词:** 菜用大豆; 茚虫威; 残留消解动态; 安全使用技术

中图分类号: TQ 450.263.0657.71

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2008)04-0443-07

## Residual Dynamics and Safe Usage Technology of Indoxacarb on Vegetable Soybean

CHEN L i-ping GUO Jian-hui\*, CAI En-x ing ZHANG W e-i-de

(Zhangzhou Agricultural Test and Inspection Centre, Zhangzhou 363000, Fujian Province, China)

**Abstract** The method of quantitative determination of indoxacarb residue on soybean was established by GC/ECD. The residual dissipation dynamics of indoxacarb was studied and the safe application technology was demonstrated. The results showed that the method of quantitative determination was simple, accurate and available. The average recovery was ranged from 86.8% to 90.1%, RSD was ranged from 3.85% to 5.24%, LOD was 0.01 ng and LOQ was 0.005 mg/kg. The original sediment content of indoxacarb was different while different pesticide treatment was applied. The original sediment sprayed with 96.43 g/hm<sup>2</sup> of the effective composition was more than sprayed with 48.21 g/hm<sup>2</sup>. When indoxacarb was sprayed twice at 7 days intervals, the original sediment content was

收稿日期: 2007-12-27 修回日期: 2008-06-11

作者简介: 陈丽萍 (1972-), 女, 福建龙岩人, 大学本科, 农艺师, 从事水果、蔬菜农药残留检测研究, E-mail: enjyck@tom.com; \* 通讯作者 (Author for correspondence): 郭建辉 (1961-), 男, 福建惠安人, 教授级高级农艺师, 从事农产品质量安全检测技术研究。联系电话: 0596-2663027 E-mail: gh153@163.com

基金项目: 漳州市科技计划项目 (Z03028)。

more than sprayed only once. Field residue decline study of indoxacarb in soybean was followed first order kinetic equation. In early season the decline coefficient ( $|k|$ ) was  $0.17475 \pm 0.00015$ ,  $T_{1/2}$  was 4.0 d,  $T_{0.99}$  was 26.3~26.4 d and in late season  $|k|$  was  $0.10835 \pm 0.00495$ ,  $T_{1/2}$  was 6.1~6.7 d,  $T_{0.99}$  was 40.6~45.5 d. In the demonstration field, after 25 d and 30 d of the last spraying with conventional dosage (i.e.  $67.50 \text{ g}/\text{hm}^2$ ) in the late season of 2006, the residue was  $0.065 \sim 0.102 \text{ mg}/\text{kg}$  for spraying once and was  $0.032 \sim 0.081 \text{ mg}/\text{kg}$  for spraying twice at 7 d intervals respectively. After 15 d of the second spraying, the residue for spraying twice at 7 d intervals was  $0.097 \sim 0.132 \text{ mg}/\text{kg}$  in the early season of 2007. The residue was less than  $0.2 \text{ mg}/\text{kg}$  which was accorded with the demands of MRL in Japan.

**Key words** vegetable soybean; indoxacarb; field residue decline study; safe application technology

茚虫威 (indoxacarb) 是美国杜邦公司开发的新型噁二嗪类 (oxadiazine) 杀虫剂, 化学名称为 7-氯-2,3,4a,5-四氢-2-[甲氧基羰基(4-三氟甲氧基苯基)氨基甲酰基]茚并[1,2-e][1,3,4]噁二嗪-4a-羧酸甲酯, 对蔬菜上的小菜蛾 *Plutella xylostella*、甜菜夜蛾 *Spodoptera exigua*、斜纹夜蛾 *Spodoptera litura*、菜青虫 *Pieris rapae* 等害虫均有良好的防效<sup>[1-8]</sup>。目前, 一些国家已经制订了茚虫威的最高残留限量 (MRL) 标准<sup>[9]</sup>。有关茚虫威残留量的检测方法, 国内外有用固相萃取方法净化, 液相串联色谱法测定的报道<sup>[10]</sup>, 李畅方等<sup>[11]</sup>、龚勇等<sup>[12]</sup>、董丰收等<sup>[13]</sup>曾分别报道过其在甘蓝、小白菜、棉花及其相应土壤中残留的气相色谱检测方法, 赵平娟等<sup>[14]</sup>及陆松茂等<sup>[15]</sup>研究了其在甘蓝、紫苏、梨及番茄中残留的气相色谱检测方法。尚未见有关茚虫威在菜用大豆 (*Glycine max*, 又名毛豆、枝豆) 上残留检测的研究报道。菜用大豆是福建漳州地区重要蔬菜及以速冻加工大宗出口创汇的蔬菜产品, 近几年来在生产上广泛推广使用茚虫威防治斜纹夜蛾、甜菜夜蛾、豆荚螟 *Etiaella zinckenella* 等害虫。作者采用改进的气相色谱法研究了茚虫威在菜用大豆中的残留量及消解动态, 简化了样本的提取、净化步骤, 节省了溶剂和处理时间, 并对其安全使用技术进行了示范研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 茚虫威残留量分析试验

1.1.1 材料及仪器 菜用大豆 *Glycine max* 豆荚, 品种为“301”, “2808 白豆”。15% 茚虫威 (indoxacarb) 乳油 (安打, 美国杜邦公司); 茚虫威标准品 (含量 99.8%, 上海安谱科学仪器有限公司提供); 无水硫酸钠、氯化钠 (均为分析纯), 弗罗里

硅土、中性氧化铝 (均经过  $550^\circ\text{C}$  灼烧 4.0 h 后, 加 3% 蒸馏水脱活备用), 石油醚 (沸程  $60^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ ), 其余试剂均为色谱纯。

HP-6890 气相色谱仪, 带电子捕获检测器 (ECD); 高速组织捣碎机; KA-WORKS 分散机, HY-2 调速多用振荡器; 带恒温水浴锅的旋转蒸发器。

1.1.2 样品的提取与净化 称取 20.00 g 新鲜切碎的豆荚样品放入 250 mL 碘量瓶中, 加入 60 mL 乙腈匀浆, 静置 10 min 抽滤, 滤液倒入 100 mL 具塞量筒中, 加入 10~20 g 氯化钠, 加塞用力振荡, 静置 30 min, 取 30 mL 上清液, 浓缩至近干, 用正己烷定容至 2 mL, 待净化。

在内径为 1.0 cm, 长 30 cm 的层析柱中, 上下两端加无水硫酸钠 1.5 cm, 中间分别加 4.0 g 中性氧化铝或 4.0 g 弗罗里硅土吸附剂, 用 20 mL 石油醚预淋, 弃去淋洗液。将上述浓缩液全部转入层析柱中, 待液面降至无水硫酸钠层时加入石油醚-乙酸乙酯 (体积比 9:1) 混合淋洗液 60 mL 淋洗, 收集淋洗液, 浓缩至近干, 用正己烷定容至 5.0 mL, 待测。

### 1.1.3 气相色谱检测

(1) 标准溶液的配制: 准确称取茚虫威标准样品 0.1004 g 先用少量丙酮溶解, 再用正己烷稀释定容至 100 mL, 得  $1.000 \text{ mg}/\text{L}$  标准溶液, 用正己烷稀释成标准工作溶液, 备用。

(2) 色谱条件: 检测器为 ECD; 色谱柱为 DB-1701 (30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ) 毛细管色谱柱; 气化室温度  $240^\circ\text{C}$ ; 检测器温度  $300^\circ\text{C}$ ; 柱温  $150^\circ\text{C}$  (0.2 min), 程序升温 ( $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ) 至  $260^\circ\text{C}$  (10 min); 载气为  $\text{N}_2$ , 纯度  $> 99.999\%$ , 恒流, 2 mL/min 尾吹总量 60 mL/min, 采用不分流进样, 进样量 1.0  $\mu\text{L}$ 。

(3) 定性与定量: 按仪器条件, 对标准工作溶

液和样品溶液等体积穿插进样, 外标法定性定量。

1.1.4 方法的添加回收率试验 取对照小区 (CK) 菜用大豆豆荚匀浆 20 00 g 分别添加 0.05 0.50 和 1.00 mg/L 3 个浓度的茚虫威标准工作溶液 2.0 mL, 重复 5 次, 按上述样品处理方法进行提取、净化、色谱分析, 计算添加回收率和相对标准偏差 (RSD)。

## 1.2 残留消解动态及安全使用技术示范试验

1.2.1 残留消解动态田间试验 试验分别于 2004 年早、晚季及 2005 年晚季在福建省漳州市芴城区水利灌溉试验站内的试验田进行。福建省漳州市试验设计参照 NY/T 788-2004 《中华人民共

和国农业行业标准 (农药残留试验准则)》。试验地每小区面积 30 m<sup>2</sup>, 设 3 个重复, 另设不施药区为空白对照 (CK)。供试的施药剂量、次数及采样时间见表 1 分为两次施药和一次施药, 两次施药的第 1 次于豆荚约 5 成饱满时施药, 间隔 7 d 后 (豆荚约 6 成饱满) 第 2 次施药; 施药一次与施药两次的第 2 次施药时间相同。多点随机取样, 样品量不少于 1 kg 并置于密封惰性塑料袋中, 经捣碎处理后于 -20℃ 冰箱中保存, 以供残留量检测。各试验期间天气均以晴为主, 间或多云, 在施药后 3 d 内无降雨。

表 1 15% 茚虫威乳油在菜用大豆中的施药处理及采样时间

Table 1 The treatment of 15% indoxacarb EC in vegetable soybean and sampling time

试验时间 Test time	试验号 Test No.	施药量 Spray ing dose		施药次数 /次 Number of spray ing /times	采样时间 Sampling time /d
		稀释倍数 倍 D ilution multiple /times	有效成分 Effective composition /(g/Lm <sup>2</sup> )		
2004 年早季 Early season in 2004	I	3 500	48.21	1	0(1 h), 1, 3, 5, 9, 13
	II	3 500	48.21	2	
2004 年晚季 Late season in 2004	III	3 500	48.21	1	0(1 h), 1, 3, 7, 10, 14
	IV	1 750	96.43	1	
	V	3 500	48.21	2	
	VI	1 750	96.43	2	
2005 年晚季 Late season in 2005	VII	3 500	48.21	1	0(1 h), 1, 3, 7, 14
	VIII	1 750	96.43	1	
	IX	3 500	48.21	2	
	X	1 750	96.43	2	

注: 按常规方法施药, 药液施用量 1 125 kg/Lm<sup>2</sup>。

Note: According to the conventional method, the spray ing amount of the pesticide solution was 1 125 kg/Lm<sup>2</sup>.

1.2.2 安全使用技术示范试验 于 2006 年晚季和 2007 年早季进行。试验地设于福建省长泰县石室农场, 各供试农药试验区面积为 480 ~ 750 m<sup>2</sup>。根据茚虫威的残留消解动态及日本规定的 MRL 设计示范试验方案 (见表 2)。每个处理的示范试验田多点随机采集 3 个样品, 各样品量形次不少于 2 kg。

## 2 结果与分析

### 2.1 净化条件的选择

2.1.1 吸附剂的选择 在层析柱中分别装入弗罗里硅土、中性氧化铝吸附剂, 用同一种淋洗剂淋洗, 比较不同的净化效果。结果发现, 弗罗里硅土层析柱净化时间较短, 但回收率较低, 只有

45.6%; 而中性氧化铝层析柱回收率可达 86.0% 以上, 因此选择中性氧化铝作为茚虫威残留分析净化层析吸附剂。

2.1.2 淋洗体积的选择 试验中先用石油醚 20 mL 淋洗, 再在层析柱上添加 1.0 mL 1.0 mg/L 的茚虫威标准工作溶液, 用石油醚-乙酸乙酯 (9:1, 体积比) 混合淋洗液以 10 mL/次接收淋洗液。第 1 个馏分中未检测到茚虫威, 第 2 个馏分中茚虫威洗脱量占总量的 8.4%, 第 3 个馏分中占 81.1%, 第 4 个馏分中占 5.4%, 第 5 个馏分中占 2.4%。前 5 个馏分总淋洗体积达 50 mL, 淋洗量占总量的 97.3%。因此, 采用 60 mL 石油醚-乙酸乙酯 (9:1) 混合淋洗液可充分洗脱被中性氧化铝层析柱吸附的茚虫威。

表 2 15% 茚虫威乳油在菜用大豆上安全使用技术示范试验方案  
Table 2 The demonstration experiment scheme of safe usage technology of 15% indoxacarb EC in vegetable soybean

试验时间 Test time	试验号 Test No.	面积 Area/m <sup>2</sup>	施用量 Spraying dosage		施药次数/次 Number of spraying	施药时间* Time of spraying*/d		采样时间* Sampling time*/d
			稀释倍数 倍 Dilution multiple	有效成分 Effective composition (g/lm <sup>2</sup> )		第 1 次 The first time	第 2 次 The second time	
2006 年晚季 Late season in 2006	I	480	2500	67.50	1	50	—	75
	II	560	2500	67.50	1	45	—	75
	III	600	2500	67.50	2	43	50	75
	IV	530	2500	67.50	2	38	45	75
2007 年早季 Early season in 2007	V	750	2500	67.50	2	53	60	75

注: \* 种植后天数。Note \* The days after planting.

## 2.2 分析方法线性相关性

用正己烷将茚虫威标准溶液分别配成 0.01、0.05、0.1、0.5、1.0 mg/L。取 0.1 mg/L 溶液及样品提取液按色谱条件测定, 茚虫威标样相对保留时间 ( $R_t$ ) 为 22.433 min (图 1), 样品提取液  $R_t$  为 22.422 min (图 2), 浓度为 0.090 mg/kg 对 0.01~1.0 mg/L 范围内的 5 个标准工作溶液进样测定, 质量浓度 ( $X$ , mg/L) 与峰高 ( $Y$ , Hz) 的相关方程为  $Y = 7397.5X + 102$ ,  $r^2 = 0.9998$ 。以 3 倍噪声为计算方法, 仪器最小检出量为 0.01 ng 方法最低检测浓度为 0.005 mg/kg。

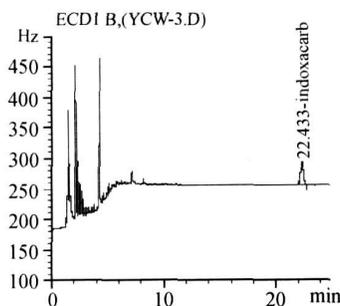


图 1 0.1 mg/L 茚虫威标样图

Fig. 1 GC of 0.1 mg/L indoxacarb standard sample

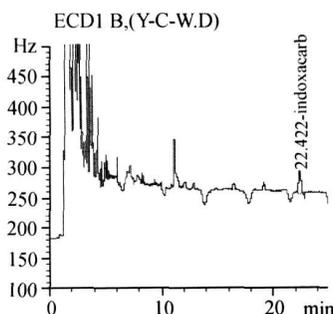


图 2 0.090 mg/kg 菜用大豆样品色谱图

Fig. 2 GC of 0.090 mg/kg vegetable soybean sample

## 2.3 添加回收率试验结果

茚虫威在菜用大豆中的添加回收率试验结果 (表 3) 显示, 3 个添加水平的平均回收率为 86.8%~90.1%, 相对标准偏差 (RSD) 为 3.85%~5.24%。

表 3 茚虫威在菜用大豆中的添加回收率测定结果

Table 3 Fortified recovery of indoxacarb in vegetable soybean (n = 5)

添加水平 Fortified level (mg/kg)	平均回收率 Average recovery (%)	相对标准偏差 (RSD) (%)
0.05	86.8	3.85
0.5	90.1	3.87
1.0	89.7	5.24

## 2.4 残留消解动态及规律

菜用大豆一般在豆荚约 8 成饱满度时进行一次性采收, 经速冻加工后食用。表 4 表 5 分别为 2004、2005 年茚虫威在菜用大豆上残留消解动态的试验结果。

2.4.1 残留消解动态 从表 4、表 5 看出, 茚虫威在菜用大豆上的残留量随着时间变化而明显降低。2004 年早季施用有效成分 48.21 g/lm<sup>2</sup> 13 d 后, 施用茚虫威 1 次的 (试验 I) 残留量消解率为 91.26%、两次的 (试验 II) 为 91.53%; 2004 年晚季施药后 14 d 施用有效成分 48.21 g/lm<sup>2</sup> 1 次的 (试验 III) 残留量消解率为 77.60%、两次的 (试验 V) 为 83.03%, 施用有效成分 96.43 g/lm<sup>2</sup> 1 次的 (试验 IV) 为 80.01%、两次的 (试验 VI) 为 77.80%; 2005 年晚季施药后 21 d 残留量消解率, 施用有效成分 48.21 g/lm<sup>2</sup> 1 次的 (试验 VII) 为

90.78%、两次的(试验 IX)为 91.46%, 施用有效成分 96.43 g/hm<sup>2</sup> 1次的(试验 VIII)为 91.91%、两次的(试验 X)为 90.14%。同时, 不同施药处理的原始沉积量有一定的差异, 施用有效成分 96.43 g/hm<sup>2</sup> 处理的明显高于 48.21 g/hm<sup>2</sup> 处理的; 施药两次处理的原始沉积量明显高于施药 1次处理的。

2.4.2 残留消解规律 将表 4、表 5 中的试验结果进行回归分析, 结果(表 6)表明, 茚虫威在菜用大豆上的残留消解动态符合一级动力学 [ $|r| = 0.9640 \sim 0.9977 (P < 0.01)$ ]。从消解系数(k)可以看出, 2004年早季  $|k| = 0.17475 \pm 0.00015$ , 2004 和 2005 年晚季

$|k| = 0.10835 \pm 0.00495$ , 说明茚虫威在菜用大豆上的早季残留消解速率明显快于晚季; 同一季节不同施药处理的消解速率基本一致。2004年早季的半衰期( $T_{1/2}$ )为 4.0 d 消解 99% 所需时间( $T_{0.99}$ )为 26.3~26.4 d 2004 年和 2005 年晚季的  $T_{1/2}$  为 6.1~6.7 d,  $T_{0.99}$  为 40.6~45.5 d。日本规定菜用大豆中茚虫威的 MRL 值为 0.2 mg/kg<sup>[9]</sup>, 根据残留消解动态方程测算后显示, 不同施药处理, 茚虫威在菜用大豆上的残留量消解至 0.2 mg/kg 所需要的时间有一定的差别, 最快的为 13.7 d(试验 I), 最慢的为 30.3 d(试验 X), 两者相差 16.6 d。

表 4 2004 年 15% 茚虫威乳油在菜用大豆上的残留消解动态

Table 4 The field residue decline study of 15% indoxacarb EC in vegetable soybean (2004)

施药后采样间隔期 Intervals of sampling after spraying/d	2004 年早季 Early season in 2004				2004 年晚季 Late season in 2004							
	试验 I Test I		试验 II Test II		试验 III Test III		试验 IV Test IV		试验 V Test V		试验 VI Test VI	
	残留量 Residues/(mg/kg)	消解率 Decline rate (%)	残留量 Residues/(mg/kg)	消解率 Decline rate (%)	残留量 Residues/(mg/kg)	消解率 Decline rate (%)	残留量 Residues/(mg/kg)	消解率 Decline rate (%)	残留量 Residues/(mg/kg)	消解率 Decline rate (%)	残留量 Residues/(mg/kg)	消解率 Decline rate (%)
0	3.136	0	3.792	0	2.339	0	3.766	0	3.494	0	4.546	0
1	2.088	33.42	2.271	40.11	1.928	17.58	2.957	21.46	2.673	23.50	4.058	10.73
3	0.890	71.62	1.052	72.26	1.712	26.81	1.906	49.31	2.051	45.54	3.592	20.99
5	0.667	78.73	0.803	78.82	—	—	—	—	—	—	—	—
7	—	—	—	—	0.996	58.42	1.157	69.27	1.258	66.60	2.174	52.18
9	0.456	85.46	0.518	86.34	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	0.722	69.13	1.138	69.78	1.096	70.90	1.367	69.93
13	0.274	91.26	0.321	91.53	—	—	—	—	—	—	—	—
14	—	—	—	—	0.524	77.60	0.753	80.01	0.639	83.03	1.009	77.80

注: 末次采样时豆荚约 8 成饱满度。Note: The full degree of bean pod was about 80% at the final sampling.

表 5 2005 年晚季 15% 茚虫威乳油在菜用大豆上的残留消解动态

Table 5 The field residue decline study of 15% indoxacarb EC in vegetable soybean (late season in 2005)

施药后采样间隔期 Intervals of sampling after spraying/d	试验 VII Test VII		试验 VIII Test VIII		试验 IX Test IX		试验 X Test X	
	残留量 Residues/(mg/kg)	消解率 Decline rate (%)						
0	2.929	0	4.522	0	3.253	0	4.738	0
1	2.467	15.77	3.255	28.02	2.469	24.10	4.057	14.37
3	1.824	37.73	2.940	34.98	1.737	46.60	3.545	25.18
7	1.463	50.05	1.522	66.34	1.287	60.34	1.999	57.81
14	0.687	76.54	0.915	79.77	0.773	76.24	1.232	74.00
21	0.270	90.78	0.366	91.91	0.278	91.46	0.467	90.14

注: 末次采样时豆荚约 9 成饱满度。Note: The full degree of bean pod was about 90% at the final sampling.

表 6 15% 茚虫威乳油在菜用大豆上的残留消解动态方程

Table 6 The field residue decline equation of 15% indoxacarb EC in vegetable soybean

试验时间 Test time	试验号 Test No.	消解动态 Field decline study				消解到 0.2 mg/kg 时天数 The days of residues content < 0.2 mg/kg
		动态方程 Decline equation	相关系数 ( r ) Correlation coefficient ( r )	$T_{1/2}/d$	$T_{0.99}/d$	
2004年早季 Early season in 2004	I	$c = 2185.8 \cdot e^{-0.174 \alpha}$	0.941 <sup>*</sup>	4.0	26.3	13.7
	II	$c = 2544.6 \cdot e^{-0.174 \alpha}$	0.950 <sup>*</sup>	4.0	26.4	14.6
2004年晚季 Late season in 2004	III	$c = 2243.4 \cdot e^{-0.108 \alpha}$	0.995 <sup>*</sup>	6.4	42.6	22.4
	IV	$c = 3134.3 \cdot e^{-0.108 \alpha}$	0.964 <sup>*</sup>	6.4	42.3	25.3
	V	$c = 3101.5 \cdot e^{-0.113 \alpha}$	0.989 <sup>*</sup>	6.1	40.6	24.2
	VI	$c = 4651.1 \cdot e^{-0.112 \alpha}$	0.997 <sup>*</sup>	6.2	41.0	28.1
2005年晚季 Late season in 2005	VII	$c = 2834.9 \cdot e^{-0.108 \alpha}$	0.995 <sup>*</sup>	6.4	42.6	24.6
	VIII	$c = 3900.1 \cdot e^{-0.110 \alpha}$	0.984 <sup>*</sup>	6.3	41.8	27.0
	IX	$c = 2769.9 \cdot e^{-0.103 \alpha}$	0.987 <sup>*</sup>	6.7	44.5	25.4
	X	$c = 4570.4 \cdot e^{-0.103 \alpha}$	0.981 <sup>*</sup>	6.7	44.5	30.3

\* 表示差异达 5% 显著性水平; \*\* 表示差异达 1% 极显著性水平; 残留量 < 0.2 mg/kg 为日本在“肯定列表制度”中规定的 MRL。

\* Means level of significance difference reached 5%; \*\* Means level of significant difference reached 1%; The residues content < 0.2 mg/kg was the prescriptive MRL of Japan's Positive List

## 2.5 安全使用技术示范试验

表 7 显示, 2006 年晚季示范试验田在末次施药后 25-30 d 菜用大豆采收时所采集的样品, 最高残留量为 0.102 mg/kg。2007 年早季示范试验田

在第 2 次施药后 15 d 菜用大豆采收时所采集的样品, 最高残留量为 0.132 mg/kg, 即各示范试验田产品中茚虫威最终残留量均小于日本规定的 0.2 mg/kg 的 MRL。

表 7 15% 茚虫威乳油在菜用大豆上安全使用技术示范试验结果

Table 7 The demonstration experiment results of safe usage of 15% indoxacarb EC in vegetable soybean

试验时间 Test time	试验号 Test No.	末次施药时豆荚饱满度 The full degree of bean pod at the last time of spraying	间隔末次施药天数 The interval between the last spraying and harvest/d	残留量 Residues content/(mg/kg)			
				样品 1 Sample 1	样品 2 Sample 2	样品 3 Sample 3	平均值 Mean
2006年晚季 Late season in 2006	I	约 4~4.5 成 about 40% ~ 45% plum press of the beanpod	25	0.065	0.071	0.094	0.077
	II	约 3.5~4 成 about 35% ~ 40% plum press of the beanpod	30	0.057	0.042	0.032	0.044
	III	约 4~4.5 成 about 40% ~ 45% plum press of the beanpod	25	0.069	0.083	0.102	0.085
	IV	约 3.5~4 成 about 35% ~ 40% plum press of the beanpod	30	0.081	0.056	0.064	0.067
2007年早季 Early season in 2007	V	约 5.5~6 成 about 55% ~ 60% plum press of the beanpod	15	0.097	0.132	0.105	0.111

注: 菜用大豆种植后 75 d, 约 8 成饱满度时开始采收。Note: It was about 80% full 75 days after planted

## 3 小结与讨论

研究结果表明, 菜用大豆中的茚虫威经乙腈提取, 中性氧化铝层析柱净化, 石油醚-乙酸乙酯 (9:1, 体积比) 洗脱, 毛细管 GC-ECD 测定, 具有快速、准确、灵敏度高、重复性好等特征, 各项技术

指标均符合 NY/T 788-2004 中规定的农药残留量分析要求。

茚虫威在菜用大豆中的原始沉积量高低与施药剂量、施药次数密切相关, 在推荐剂量至加倍用量范围内, 施用的剂量越大或次数越多原始沉积量越高; 消解动态均符合一级动力学关系, 两年的

同一季节及不同施药剂量、施药次数处理的消解速率基本一致,而不同季节的消解速率有所差异,早季的消解速率比晚季快;施用茚虫威有效成分  $67.50 \text{ g/hm}^2$ ,晚季施药 1 次和间隔 7 d 连续施药两次 25 d 后,早季间隔 7 d 连续施药两次 15 d 后,最终残留量均小于  $0.2 \text{ mg/kg}$ ,产品质量安全水平均符合日本 MRL 的规定。茚虫威在菜用大豆上的残留消解速率呈现为早季快于晚季,其原因可能是早季的阳光较强、气温较高,有利于茚虫威的消解。在晚季菜用大豆安全使用技术示范试验中,末次施药 25 d 30 d 后最终残留量明显低于同期残留消解动态方程的测算值,其原因可能是由于茚虫威无内吸性,且两次试验菜用大豆豆荚饱满度和原始沉积量与豆荚质量比不一致引起的,残留消解动态试验末次施药时豆荚约 6 成饱满度,而安全使用技术示范试验末次施药时豆荚约 3.5~4.5 成饱满度。

2004 年早季试验中,虽然末次采样检测出茚虫威的残留量大于  $0.2 \text{ mg/kg}$  但其消解率大于 90%,符合 NY/T 788-2004“6.4”<sup>[16]</sup> 的要求。在 2004 年晚季的试验中,由于未能意料施药后 14 d 茚虫威的消解率竟未达 90%,而此时试验田豆荚已全部采收销毁,致使试验无法进一步进行。在 2007 年早季安全使用技术的示范试验中,仅对间隔期 7 d 连续施药两次,在第 2 次施药后 15 d 的最终残留量进行了试验研究,其施药 1 次 15 d 后的最终残留量如何还有待继续研究。

菜用大豆生长期较短,在福建漳州地区一般于种植后 65~80 d 豆荚约 8 成饱满度时进行一次性采收,主要以速冻加工产品出口日本、美国等地。虽然 2007 年早季安全使用技术示范试验在施药后 15 d 最终残留量  $< 0.2 \text{ mg/kg}$  但 2004 年早季消解动态试验在施药后 13 d 试验 II 的最高残留量达  $0.321 \text{ mg/kg}$  根据试验 II 的实测原始沉积量计算,残留量消解至  $< 0.2 \text{ mg/kg}$  需要 16.9 d 福建漳州地区晚季的菜用大豆采收前 25 d 豆荚约为 4 成饱满度,根据茚虫威在菜用大豆上的残留消解动态及规律,菜用大豆在晚季施药后 25 d 残留量可消解至  $< 0.2 \text{ mg/kg}$  为此,综合该消解动态试验结果与安全使用技术示范试验结果,参照日本规定的 MRL,提出茚虫威在漳州地区菜用大豆生产上的安全使用技术为:茚虫威按常规施药方法和施用量(有效成分  $48.21 \sim 67.50 \text{ g/hm}^2$ ),施药 1 次或间隔期 7 d 连续施药两次,早季可在生长前期、中期(豆荚饱满度约 5 成之前)使用,末次施药安全间隔期  $> 18 \text{ d}$  后期

禁用;晚季可在生长前期、中前期(豆荚饱满度约 4 成之前)使用,末次施药安全间隔期  $> 25 \text{ d}$  后中期和后期禁用。

## 参考文献:

- [1] GAN Shao-ming (甘少明). 15% 安打悬浮剂防治甘蓝主要鳞翅目害虫的药效试验 [J]. Gansu Agric Sci Tech (甘肃农业科技), 2007(6): 27-29.
- [2] SUN Xinyuan (孙新元), CHEN Xuexin (陈学新), ZHANG Chunzhou (张纯胄), et al. 15% 杜邦安打悬浮剂室内毒力及田间药效试验 [J]. Zhejiang Agric Sci (浙江农业科学), 2003(5): 269-271.
- [3] LIU Yongchun (刘永春), FU Bo (付波), WANG Chuan-shi (王传仕), et al. 安打防治甜菜夜蛾田间药效试验 [J]. Agrochemicals (农药), 2002, 41(12): 27-27.
- [4] CHEN Yongbing (陈永兵), HE Zixuan (何紫萱), CHEN Menggu (陈孟贵). 15% 茚虫威悬浮剂防治甜菜夜蛾幼虫 [J]. Plant Protection (植物保护), 2004, 30(4): 83-84.
- [5] ZHANG Chunzhou (张纯胄), LIN Dingpeng (林定鹏), WANG Cheng (王诚), et al. “安打”对小菜蛾、斜纹夜蛾的毒力及药效试验 [J]. Entomol East China (华东昆虫学报), 2003, 12(1): 101-104.
- [6] CHEN Ruoxia (陈若霞), WU Xingguo (吴兴国), HE Yongxi (何永喜), et al. 杜邦安打等几种药剂对斜纹夜蛾的防效比较 [J]. Shanghai Vegetables (上海蔬菜), 2002(2): 31-33.
- [7] ZHONG Liequan (钟列权), LI Baofu (李宝福), LI Kecai (李克才). 15% 安打防治甘蓝小菜蛾及斜纹夜蛾药效试验 [J]. Jiangxi Plant Protection (江西植保), 2004, 27(4): 183-185.
- [8] NE Qunbo (聂群波), LIU Wandai (刘万代). 15% 安打防治甜菜夜蛾的药效试验 [J]. Chin Agric Sci Bull (中国农学通报), 2004, 20(5): 229-231.
- [9] GE Zhirong (葛志荣). 日本肯定列表制度食品中农业化学品残留限量(药品卷) [M]. Beijing (北京): China Standard Press (中国标准出版社), 2006.
- [10] Dupont Ltd. The Analytical Method of Indoxacarb in Cotton and Sweet Commodities [R]. Dupont Report No. AMR. 3284-95A. 22-28.
- [11] LI Changfang (李畅方), HE Qiang (何强), XU Weisong (徐伟松), et al. 茚虫威在甘蓝和土壤中的残留量及消解动态研究 [J]. Pesticide Science and Administration (农药科学与管理), 2005, 26(12): 8-11.
- [12] GONG Yong (龚勇), LI Youshun (李友顺). 茚虫威在小白菜和土壤中的残留分析方法研究 [J]. Pesticide Science and Administration (农药科学与管理), 2005, 26(5): 11-14.
- [13] DONG Fengshou (董丰收), ZHENG Yongquan (郑永权), SHAXianying (沙宪英), et al. 茚虫威 15% 悬浮剂在棉花和土壤中的残留动态研究 [J]. Agro-Environ Sci (农业环境科学学报), 2005, 24(5): 1027-1031.
- [14] ZHAO Pingjuan (赵平娟), LI Zengmei (李增梅), DENG Ligang (邓立刚), et al. 茚虫威的高效液相色谱分析方法 [J]. Agrochemicals (农药), 2006, 45(11): 758-759.
- [15] LU Songmao (陆松茂), WANG Xuecai (汪学才), ZHANG Juntao (张峻涛), et al. 气相色谱法测定蔬菜水果中茚虫威残留含量 [J]. Modern Agrochemicals (现代农药), 2007, 6(5): 30-31.
- [16] NY/T 788-2004. Guide line on Pesticide Residue Trials (农药残留试验准则) [S]. 2004, (4): 29-33.

(Ed JIN SH)