

赵文晋,李 明,顾桂飞,等. 异丙威和啉虫脒在稻田土壤及水稻中的残留检测与消解动态[J]. 江苏农业科学,2019,47(8):220-224.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.08.052

异丙威和啉虫脒在稻田土壤及水稻中的残留检测与消解动态

赵文晋¹, 李 明², 顾桂飞³, 李荣玉²

(1. 贵州省毕节市环境监测中心站, 贵州毕节 551700; 2. 贵州大学作物保护研究所, 贵州贵阳 550025;
3. 贵州省毕节市周驿茶场, 贵州毕节 551700)

摘要:异丙威和啉虫脒是防治稻飞虱和叶蝉等害虫的常用药剂,为明确其在稻田土壤及水稻中的残留动态,建立一种同时测定稻田土壤和水稻中异丙威和啉虫脒残留量的气相色谱法,并采用该方法研究贵州开阳、黄平、桐梓等3地异丙威和啉虫脒的残留动态和其在土壤中消解的影响因子。结果表明,在0.50~20.00 mg/L范围内,异丙威和啉虫脒的峰面积与其质量浓度间呈良好的线性关系,相关系数分别为0.999 8、0.999 4。在添加水平为0.1~1.0 mg/kg范围内,稻田土壤中异丙威和啉虫脒中的平均添加回收率分别为88.35%~92.96%、86.82%~96.05%,相对标准偏差分别为1.26%~1.74%、0.52%~1.62%;水稻中异丙威和啉虫脒的平均添加回收率分别为93.66%~99.45%、91.94%~98.40%,相对标准偏差分别为1.02%~3.62%、0.52%~4.23%。在供试条件下,土壤微生物对异丙威和啉虫脒在土壤中的消解起着重要作用,2种药剂在灭菌土壤中的半衰期为未灭菌土壤的3.01、3.51倍;土壤温度和异丙威与啉虫脒混样浓度对其消解也有影响,土壤中异丙威和啉虫脒的消解速率随着土壤温度增加而加快,随着施药剂量的增加而减慢。田间试验结果表明,异丙威和啉虫脒在贵州开阳、黄平和桐梓等3地稻田土壤和水稻中的消解动态曲线均符合一级动力学方程;2种药剂在水稻植株中消解迅速,半衰期分别为2.08~2.29、2.58~4.24 d;在稻田土壤中的消解速率比植株中的慢,半衰期分别为4.13~5.83、3.64~4.13 d,属于易降解农药($t_{1/2} < 30$ d)。

关键词:稻田土壤;水稻;异丙威;啉虫脒;残留检测;消解动态

中图分类号:S481⁺.8 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2019)08-0220-05

异丙威(isoprocarb)是一种氨基甲酸酯类的杀虫剂,具有触杀、胃毒和熏蒸作用,对刺吸式害虫稻飞虱和叶蝉有很好的防效^[1-2]。啉虫脒(acetamiprid)是一种新烟碱类的杀虫剂,具有较强的渗透和触杀作用,广泛应用于水稻、棉花、蔬菜、果树上的稻飞虱、蚜虫、蓟马以及鳞翅目害虫的防治,防效显著^[3-7]。在世界上许多地区尤其是亚洲地区,随着人口数量的不断增长,人们通过大量喷施异丙威、啉虫脒等杀虫剂来保障水稻产量以满足对大米的需求,由于长期大量地使用异丙威、啉虫脒,也逐步造成了环境中的农药残留,这严重威胁了动物和人体的健康,甚至造成了癌症、畸形和内分泌紊乱等严重疾病^[8-13],因此有必要对其在水稻中的残留量和消解规律进行深入研究。目前,关于单独使用异丙威、啉虫脒的残留分

析方法很多^[14-17],但对异丙威、啉虫脒的残留降解动态研究较少,如王全胜等采用QuEChERS结合UPLC-ESI-MS/MS分析稻田中异丙威的残留特征^[18];马建华等采用色谱法检测啉虫脒在苜蓿中的残留动态^[19];张其才等通过超高效液相色谱法检测双孢蘑菇中啉虫脒的残留^[20],另外异丙威和啉虫脒同时施用后的残留分析方法也未见报道。本研究建立一种简单、快速同时检测土壤、稻秆、糙米和谷壳中异丙威和啉虫脒残留量的方法,并采用该方法研究异丙威与啉虫脒混配在稻田土壤和水稻中的消解动态,为今后在水稻上科学合理使用异丙威和啉虫脒防治稻飞虱提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

岛津GC2010气相色谱仪(日本岛津),石英毛细管柱hp-5,30 m×0.32 i.d. mm×0.25 μm(美国Agilent),带FID检测器、AL104电子分析天平(瑞士梅特勒),SHZ-82恒温振荡器(常州澳华仪器有限公司),HIS10260D超声波清洗机

[J]. 山东农业科学,2011(10):82-84.

[11]张苗苗,王素雅. 农产品中农药检测残留及消解研究进展[J]. 粮食与饲料工业,2016,10(4):15-18.

[12]颜冬云,蒋 新,余贵芬,等. 有机磷农药对乙酰胆碱酯酶活性的联合抑制作用[J]. 科技与开发,2006,45(1):31-34.

[13]王静岩,傅 营,王 斌. 微生物降解农药研究[J]. 北京农业,2015(8):6.

收稿日期:2017-12-13

基金项目:公益性行业(农业)科研专项(编号:201203038)。

作者简介:赵文晋(1988—),男,河南南阳人,硕士,主要从事环境化学与毒理研究。E-mail:zhaowenjin2007@163.com。

[7]王 政. 发酵食品中有机磷农药的微生物降解研究[D]. 湖北工业大学,2017:1.

[8]周春梅. “入世”与中国农产品农药残留的应对措施[J]. 农业与技术,2001,21(6):7-10.

[9]崔洪力,李 强,刘美良. 农药残留及监控对策[J]. 农业与技术,2002,22(5):74-76.

[10]王文娇,张 涛,陈健美,等. 韭菜农药残留现状及防控技术

(天津恒奥科技发展有限公司), RE-52A 型旋转浓缩蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂), DFT-250 手提式高速中药粉碎机(温岭市林大机械有限公司), JLGJ4.5 检验砻谷机(浙江台州市粮仪厂); 98% 异丙威原药(江苏常隆化工有限公司)、99% 啉虫脒原药(山东海利尔化工有限公司)、20% 异丙威乳油(广西易多收科技有限公司)、5% 啉虫脒乳油(西安北农华农作物保护有限公司)、甲醇(色谱纯)、纯净水、甲醇、二氯甲烷、氯化钠、无水硫酸钠等(均为分析纯)。

1.2 分析方法

1.2.1 样品预处理 将稻秆先剪碎混匀,再用粉碎机粉碎。稻谷粒先用小型出糙机脱壳,将谷壳和糙米分开,再用粉碎机分别把谷壳和糙米粉碎成米糠和糙米粉,混匀。自然风干土壤后将其粉碎,过 40 目筛,混匀后缩分留 0.2 kg,低温保存,待分析。

1.2.2 提取与净化 称取 10.0 g 土壤样品置于 250 mL 具塞三角瓶中,加入 50 mL 乙腈提取液。浸泡 0.5 h 后振荡提取 3 h,抽滤。滤液过 10 g 无水硫酸钠/弗罗里硅土(9:1)除水,用旋转蒸发器(水浴温度 40 ℃)浓缩至近干,氮气吹干,用甲醇定容至 5 mL,待气相色谱检测。

分别称取稻秆、谷壳、糙米样品 5.0 g 于 250 mL 具塞三角瓶中,依次加入 1.0 g 活性炭和 50 mL 乙腈提取液,浸泡 0.5 h 后振荡提取 3 h,抽滤。将滤液置于 250 mL 分液漏斗中,分别加入 80 mL 的 3% 氯化钠水溶液和 80 mL 石油醚,充分振荡,静止后弃去石油醚相,水相用二氯甲烷(40、30、30 mL)萃取 3 次,合并有机相,过 10 g 无水硫酸钠/弗罗里硅土(9:1)除水,用旋转蒸发器(水浴温度 40 ℃)浓缩至近干,氮气吹干,用甲醇定容至 5 mL,待气相色谱检测。

1.2.3 检测条件 检测器为 FID 检测器;色谱柱为 HP-5 毛细管柱(30 m × 0.32 i. d. mm, 0.25 μm);色谱柱温度为 130 ℃ 保持 1 min,以 20 ℃/min 的速率升至 230 ℃,保持 10 min,然后以 30 ℃/min 的速率升至 275 ℃,保持 10 min;进样口温度为 275 ℃;检测器温度为 295 ℃;载气为氮气,纯度 ≥ 99.999%;尾吹气为 30 mL/min;氢气为 40 mL/min;空气为 400 mL/min;进样量为 2.0 μL;进样方式为分流进样,分流比为 15:1;外标峰面积法定量。

1.3 异丙威与啉虫脒混配在植稻土壤中降解的影响因子研究

1.3.1 温度和添加浓度对异丙威和啉虫脒降解的影响 称取 100 g(精确到 0.01 g)空白植稻土壤于 250 mL 锥形瓶中,加适量的异丙威与啉虫脒混样,使各处理间异丙威·啉虫脒混配(有效成分之比 1:2)浓度均为 30 mg/kg,并加入无菌蒸馏水淹没土壤且保持 2~3 cm 的水层^[21],混匀,设 15、20、25、30、35 ℃ 等 5 个温度处理,土样置于恒温培养箱中避光培养;设 3、15、30、45、60 mg/kg(25 ℃ 恒温培养箱中避光培养)5 个添加浓度。

1.3.2 土壤微生物对异丙威和啉虫脒降解的影响 分别称取 2 组 100 g 空白植稻土壤(精确到 0.01 g)于 250 mL 锥形瓶中,其中 1 组锥形瓶用棉花塞密封瓶口,高压湿热法灭菌 2 次(每次 60 min,121 ℃),然后加入异丙威与啉虫脒混样;另外 1 组空白植稻土壤不经灭菌处理直接加入异丙威与啉虫脒混样;各处理间添加的异丙威·啉虫脒混配(有效成分之比

1:2)浓度均为 30 mg/kg,并加入无菌蒸馏水淹没土壤且保持 2~3 cm 的水层^[21],混匀,土样恒温(25 ℃)避光培养。

按“1.3.1~1.3.2”节中每个处理均设 3 次重复,当培养 1、3、5、7、14、21、28 d 时,取样测定异丙威和啉虫脒的残留量。培养期间每 3 d 观察 1 次,加水补充,以保持其水层位置不变。

1.4 田间残留消解动态试验

根据本试验测定的异丙威与啉虫脒混配对贵州开阳、黄平和桐梓 3 地褐飞虱的毒力情况以及这 2 种原药经济成本的因素,于 2013 年在贵州省开阳县、黄平县和桐梓县按《农药残留实验准则》^[22]进行了 2.5 mL/667 m² 20% 异丙威乳油(emulsifiable concentrate,简称 EC)和 20 mL/667 m² 5% 啉虫脒乳油混配(有效成分之比 1:2)在稻田土壤和水稻中的消解动态试验。采用喷雾法施药,小区面积为 30 m²,各处理均设 3 个重复,小区间设保护行,同时设空白对照小区(喷洒清水 60 kg/667 m²)。分别于施药后 1 h(原始沉积量)及 1、3、5、7、14、21、28 d 在每个试验小区用 5 点法采集稻田土壤和水稻样品,采样量不少于 1 kg。稻田土壤用取土器取 0~10 cm 深样品;水稻采集土表上的去根水稻全株样品,待测。

2 结果与分析

2.1 标准曲线的绘制与检出限

称取 0.033 3 g(精确至 0.000 2 g)异丙威原药、0.066 7 g(精确至 0.000 2 g)啉虫脒原药于 100 mL 容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,摇匀备用。将异丙威·啉虫脒的标准品用甲醇稀释至 0.50、1.00、5.00、10.00、20.00 mg/L 等 5 个浓度。待仪器稳定后分别进样,以色谱峰面积(y)为纵坐标,浓度(x)为横坐标作图;标准色谱图如图 1 所示,异丙威保留时间约为 3.6 min,啉虫脒保留时间约为 17.7 min。异丙威与啉虫脒的直线回归方程分别为 $y = 1\,797.2x - 80.511$ 、 $y = 680.89x + 130.09$,相关系数为 0.999 8、0.999 4,表明异丙威和啉虫脒在 0.50~20.00 mg/kg 范围内的仪器响应值与质量分数呈良好线性关系。该方法条件下异丙威、啉虫脒有效成分的最低检出量分别为 2.0×10^{-10} 、 1.6×10^{-10} g。异丙威最低检出浓度为 0.005 mg/kg 土壤、0.007 mg/kg 稻秆、0.006 mg/kg 谷壳、0.006 mg/kg 糙米;啉虫脒最低检出浓度为 0.004 mg/kg 土壤、0.008 mg/kg 稻秆、0.009 mg/kg 谷壳、0.009 mg/kg 糙米。

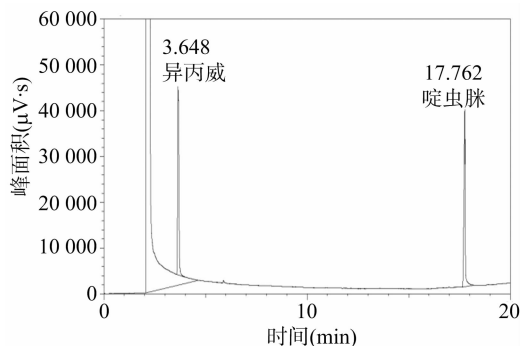


图1 异丙威与啉虫脒混配标准品色谱

2.2 方法的准确度与精密性

称取 10.0 g 土壤空白样品,稻秆、糙米、谷壳空白样品各

5.0 g, 添加异丙威·啉虫脒标准液, 分别设 0. 1、0. 5、1. 0 mg/kg 等 3 个添加水平, 按照上述分析方法提取、净化, 并按照上述色谱条件进行检测, 结果如表 1 所示, 异丙威和啉虫脒在土壤中的平均添加回收率分别为 88. 35% ~ 92. 96%、86. 82% ~ 96. 05%, 相对标准偏差分别为 1. 26% ~ 1. 74%、0. 52% ~ 1. 62%; 异丙威和啉虫脒在稻秆中的平均添加回收率分别为 93. 66% ~ 98. 12%、94. 50% ~ 97. 54%, 相对标准

偏差分别为 1. 02% ~ 3. 21%、0. 98% ~ 2. 32%; 异丙威和啉虫脒在糙米中的平均添加回收率分别为 94. 71% ~ 98. 12%、91. 94% ~ 97. 79%, 相对标准偏差分别为 1. 64% ~ 3. 62%、0. 52% ~ 4. 23%; 异丙威和啉虫脒在谷壳中的平均添加回收率分别为 96. 13% ~ 99. 45%、94. 75% ~ 98. 40%, 相对标准偏差分别为 1. 66% ~ 3. 26%、0. 69% ~ 2. 61%; 符合农药残留量分析的技术要求^[23]。

表 1 稻田土壤和水稻中异丙威·啉虫脒的添加回收率与精密度

样品	样品质量 (g)	添加浓度 (mg/kg)	平均回收率(%)		相对标准偏差(%)	
			异丙威	啉虫脒	异丙威	啉虫脒
土壤	10. 0	0. 1	90. 46	86. 82	1. 66	1. 62
		0. 5	88. 35	96. 05	1. 74	0. 57
		1. 0	92. 96	92. 59	1. 26	0. 52
稻秆	5. 0	0. 1	93. 66	96. 46	1. 02	2. 32
		0. 5	98. 12	94. 50	3. 21	1. 46
		1. 0	97. 98	97. 54	1. 34	0. 98
糙米	5. 0	0. 1	94. 71	97. 79	3. 62	4. 23
		0. 5	95. 39	95. 21	1. 64	3. 42
		1. 0	98. 12	91. 94	1. 68	0. 52
谷壳	5. 0	0. 1	98. 10	97. 87	1. 66	2. 42
		0. 5	99. 45	98. 40	3. 26	0. 69
		1. 0	96. 13	94. 75	2. 57	2. 61

2.3 土壤微生物对异丙威和啉虫脒混配消解的影响

由表 2 可知, 微生物对异丙威和啉虫脒在土壤中的消解具有明显影响。异丙威和啉虫脒在未灭菌土壤的消解速率比其在灭菌土壤中分别提高 2. 01、2. 51 倍。异丙威和啉虫脒的半衰期分别由未灭菌条件下的 9. 33、10. 45 d 增加至灭菌条

件下的 28. 06、36. 67 d, 说明异丙威和啉虫脒在土壤中的消解速率主要是由微生物决定的, 微生物可加速其降解, 而由水解和化学降解等非生物降解作用所引起的降解相对较小, 这些与前人研究结果^[24-27]一致。

表 2 异丙威和啉虫脒在灭菌与未灭菌土壤中消解的动力学参数

土壤类型	回归方程 $C_t = C_0 e^{-Kt}$		相关系数		消解速率常数(d^{-1})		半衰期(d)	
	异丙威	啉虫脒	异丙威	啉虫脒	异丙威	啉虫脒	异丙威	啉虫脒
灭菌土壤	$C_t = 8. 585 2e^{-0. 024 7t}$	$C_t = 16. 609 0e^{-0. 018 9t}$	0. 939 3	0. 920 7	0. 024 7	0. 018 9	28. 06	36. 67
未灭菌土壤	$C_t = 6. 861 7e^{-0. 074 3t}$	$C_t = 14. 081 0e^{-0. 066 3t}$	0. 973 8	0. 976 3	0. 074 3	0. 066 3	9. 33	10. 45

2.4 温度对异丙威和啉虫脒混配消解的影响

在不同温度条件下, 异丙威和啉虫脒的残留量随时间的变化趋势符合一级动力学方程(表 3)。当温度由 15 ℃ 升至 35 ℃ 时, 异丙威的半衰期分别从 14. 59 d 缩短至 8. 18 d; 而啉虫脒随着温度由 15 ℃ 升至 30 ℃ 时, 其半衰期分别从 17. 16 d 缩短至 9. 82 d, 但温度由 30 ℃ 升至 35 ℃ 时, 其半衰期由

9. 82 d 升至 11. 04 d。30 ℃ 左右为异丙威和啉虫脒在土壤中的消解的适宜温度。这可能是由于温度升高时使土壤中有有机物黏度降低, 挥发性增强, 生物利用率高, 但最主要的原因可能是随着外界环境温度逐渐接近于微生物生长的最适温度时, 微生物体内各种酶的活性也大大增强, 微生物的各种代谢活动明显加快, 加速了异丙威和啉虫脒的消解速率^[24]。

表 3 异丙威和啉虫脒在不同温度土壤中消解的动力学参数

温度 (℃)	回归方程 $C_t = C_0 e^{-Kt}$		相关系数		消解速率常数(d^{-1})		半衰期(d)	
	异丙威	啉虫脒	异丙威	啉虫脒	异丙威	啉虫脒	异丙威	啉虫脒
15	$C_t = 8. 904 7e^{-0. 047 5t}$	$C_t = 16. 647 0e^{-0. 040 4t}$	0. 978 4	0. 968 9	0. 047 5	0. 040 4	14. 59	17. 16
20	$C_t = 8. 361 2e^{-0. 067 3t}$	$C_t = 12. 839 0e^{-0. 058 4t}$	0. 981 3	0. 939 8	0. 067 3	0. 058 4	10. 30	11. 87
25	$C_t = 6. 861 7e^{-0. 074 3t}$	$C_t = 14. 081 0e^{-0. 066 3t}$	0. 973 8	0. 976 3	0. 074 3	0. 066 3	9. 33	10. 45
30	$C_t = 6. 132 6e^{-0. 079 2t}$	$C_t = 12. 234 0e^{-0. 070 6t}$	0. 975 1	0. 956 4	0. 079 2	0. 070 6	8. 75	9. 82
35	$C_t = 6. 593 2e^{-0. 084 7t}$	$C_t = 13. 508 0e^{-0. 062 8t}$	0. 991 3	0. 955 1	0. 084 7	0. 062 8	8. 18	11. 04

2.5 添加浓度对异丙威和啉虫脒混配消解的影响

在添加浓度为 3 ~ 60 mg/kg 时, 异丙威和啉虫脒在土壤中的消解动态符合一级动力学方程(表 4), 并随着异丙威和啉虫脒添加浓度的升高, 消解速率下降。显著性检验结果表明, 在不同添加浓度条件下, 异丙威和啉虫脒各处理间的消解速率均存在显著差异。这可能是由于土壤中微生物的酶活性

因异丙威和啉虫脒添加浓度的增大而受到抑制, 导致微生物的代谢活动减弱, 甚至微生物凋亡, 因此使农药消解速率下降^[25]。

2.6 异丙威与啉虫脒混配在水稻植株中的残留消解动态

异丙威和啉虫脒在水稻植株中的消解动力学方程拟合结果(表 5)表明, 水稻植株中的异丙威和啉虫脒的消解符合一

表 4 不同添加浓度异丙威和啶虫脒在土壤中消解的动力学参数

添加水平 (mg/kg)	回归方程 $C_t = C_0 e^{-Kt}$		相关系数 r		消解速率常数 (d^{-1})		半衰期 (d)	
	异丙威	啶虫脒	异丙威	啶虫脒	异丙威	啶虫脒	异丙威	啶虫脒
3	$C_t = 0.569 7e^{-0.181 6t}$	$C_t = 1.389 0e^{-0.134 7t}$	0.967 4	0.982 3	0.181 6	0.134 7	3.82e	5.15e
15	$C_t = 1.768 9e^{-0.146 2t}$	$C_t = 7.793 4e^{-0.088 4t}$	0.990 4	0.980 8	0.146 2	0.088 4	4.74d	7.84d
30	$C_t = 6.861 7e^{-0.074 3t}$	$C_t = 14.081 0e^{-0.066 3t}$	0.973 8	0.976 3	0.074 3	0.066 3	9.33c	10.45c
45	$C_t = 12.120 0e^{-0.068 0t}$	$C_t = 21.491 0e^{-0.042 5t}$	0.988 7	0.971 5	0.068 0	0.042 5	10.19b	16.31b
60	$C_t = 13.553 0e^{-0.037 5t}$	$C_t = 30.336 0e^{-0.029 2t}$	0.915 8	0.958 8	0.037 5	0.029 2	18.48a	23.74a

注:同列数据后不同小写字母表示在 0.05 水平上差异显著。

表 5 异丙威与啶虫脒在水稻植株中的消解动力学参数

试验地	有效成分 (g/667 m ²)	农药名称	消解动力学方程 $C_t = C_0 e^{-Kt}$	相关系数	消解速率常数 (d^{-1})	半衰期 (d)
开阳	0.5	异丙威	$C_t = 1.277 9 \times e^{-0.302 2t}$	0.989 8	0.302 2	2.29
	1.0	啶虫脒	$C_t = 3.537 8 \times e^{-0.163 5t}$	0.980 4	0.163 5	4.24
黄平	0.5	异丙威	$C_t = 1.232 4 \times e^{-0.333 7t}$	0.992 6	0.333 7	2.08
	1.0	啶虫脒	$C_t = 3.368 8 \times e^{-0.268 3t}$	0.960 6	0.268 3	2.58
桐梓	0.5	异丙威	$C_t = 1.195 2 \times e^{-0.328 0t}$	0.972 4	0.328 0	2.11
	1.0	啶虫脒	$C_t = 2.710 3 \times e^{-0.193 2t}$	0.977 9	0.193 2	3.59

级动力学特征,异丙威在开阳、黄平和桐梓的半衰期分别为 2.29、2.08、2.11 d,啶虫脒在开阳、黄平和桐梓的半衰期分别为 4.24、2.58、3.59 d,均属于易降解农药($t_{1/2} < 30$ d)^[28]。从其消解动态(图 2)可知,异丙威和啶虫脒在 3 地水稻植株中的消解速率均较快。尽管原始沉积量(施药后 1 h 的残留量)有所差异,但 14 d 时异丙威和啶虫脒在 3 地的消解率均达到 92% 以上。

2.7 异丙威与啶虫脒混配在稻田土壤中的残留消解动态

由表 6 可知,异丙威和啶虫脒在稻田土壤中的消解动态符合一级动力学模型,异丙威在开阳、黄平和桐梓的半衰期分别为 5.83、4.13、5.42 d,啶虫脒在开阳、黄平和桐梓的半衰期分别为 4.13、3.64、3.85 d,属于易降解农药($t_{1/2} < 30$ d)。田间试验由于采用喷雾法施药,因此稻田土壤中异丙威和啶虫

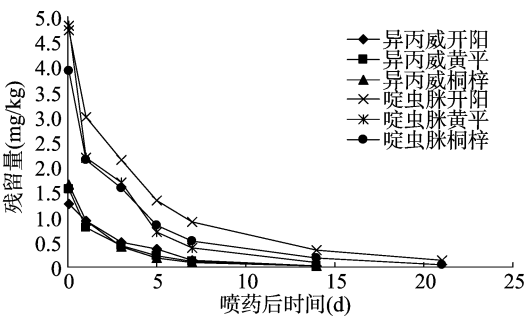


图2 异丙威与啶虫脒在水稻植株中的消解动态

脒的原始沉积量比水稻植株中的低(图 3)。与在水稻植株中相比,异丙威和啶虫脒在稻田土壤中的消解趋势较为平缓,但在 14 d 时其消解率也均达到 76% 以上。

表 6 异丙威与啶虫脒在稻田土壤中的消解动力学参数

试验地	有效成分 (g/667 m ²)	农药名称	消解动力学方程 $C_t = C_0 e^{-Kt}$	相关系数	消解速率常数 (d^{-1})	半衰期 (d)
开阳	0.5	异丙威	$C_t = 0.669 5 \times e^{-0.118 9t}$	0.975 1	0.118 9	5.83
	1.0	啶虫脒	$C_t = 2.464 1 \times e^{-0.168 0t}$	0.992 5	0.168 0	4.13
黄平	0.5	异丙威	$C_t = 0.619 5 \times e^{-0.168 0t}$	0.966 8	0.168 0	4.13
	1.0	啶虫脒	$C_t = 2.200 4 \times e^{-0.190 6t}$	0.989 7	0.190 6	3.64
桐梓	0.5	异丙威	$C_t = 0.619 8 \times e^{-0.127 8t}$	0.989 6	0.127 8	5.42
	1.0	啶虫脒	$C_t = 1.419 3 \times e^{-0.179 9t}$	0.980 9	0.179 9	3.85

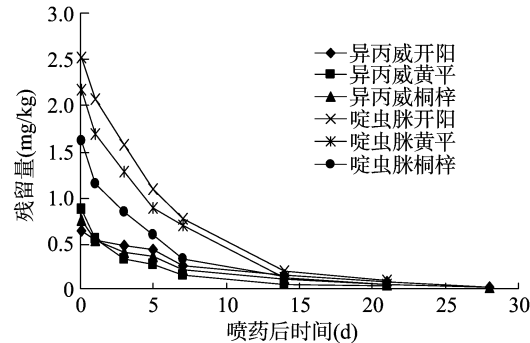


图3 异丙威与啶虫脒在稻田土壤中的消解动态

3 讨论

本研究建立一种同时测定异丙威和啶虫脒在稻田土壤和水稻中残留量的气相色谱分析法。稻田土壤中异丙威和啶虫脒中的平均添加回收率分别为 88.35% ~ 92.96%、86.82% ~ 96.05%,相对标准偏差分别为 1.26% ~ 1.74%、0.52% ~ 1.62%;水稻中异丙威和啶虫脒的平均添加回收率分别为 93.66% ~ 99.45%、91.94% ~ 98.40%,相对标准偏差分别为 1.02% ~ 3.62%、0.52% ~ 4.23%。在该方法条件下异丙威、啶虫脒有效成分的最低检出量分别为 2.0×10^{-10} 、 1.6×10^{-10} g。异丙威最低检出浓度为 0.005 mg/kg 土壤、

0.007 mg/kg 稻秆、0.006 mg/kg 谷壳、0.006 mg/kg 糙米;啉虫脒最低检出浓度为 0.004 mg/kg 土壤、0.008 mg/kg 稻秆、0.009 mg/kg 谷壳、0.009 mg/kg 糙米。该方法与郑伟等报道的水稻中异丙威和啉虫脒的提取净化相比,可以同时提取净化异丙威和啉虫脒 2 种农药,不仅省去了大量的宝贵时间,而且回收率较高,因此该方法具有样品前处理过程操作快速、简单、灵敏的特点,其灵敏度、准确度达到农药残留分析的要求,适用于测定稻田土壤和水稻中异丙威和啉虫脒的残留量^[14,29]。

土壤中的有机质是微生物的碳源,能促进微生物的各种代谢活动从而加速农药的消解,但活性有机质(如胡敏酸和胡敏素)能够吸附农药降低其移动性,进而减缓了农药的消解速率^[24-25,27,30]。本研究结果表明,在温度为 15~35℃条件下,随着土壤温度的升高,异丙威在土壤中的消解速率呈上升趋势,而啉虫脒在土壤中的消解速率呈先上升后下降的趋势;在添加浓度为 3~60 mg/kg 条件下,随着土壤中异丙威和啉虫脒含量的增加,异丙威和啉虫脒在土壤中的消解速率均呈下降趋势。因此,当温度为 25~30℃时,药剂浓度适宜时,微生物的活性最强,异丙威和啉虫脒消解最快。

残留消解动态试验结果表明,异丙威和啉虫脒在水稻植株中的半衰期分别为 2.08~2.29、2.58~4.24 d,在稻田土壤中的半衰期分别为 4.13~5.83、3.64~4.13 d。异丙威和啉虫脒在稻田土壤和水稻中的降解半衰期与郑伟等报道的异丙威在水稻植株上的降解半衰期 0.8~2.6 d 和在稻田土壤中降解半衰期为 1.7~4.1 d^[14],以及黄等报道的啉虫脒在水稻植株和稻田土壤中的降解半衰期 2.43~3.11 d 和 2.39~2.75 d^[29]相比相差不大,降解较快,属于易降解农药($t_{1/2} < 30$ d)。为今后高效安全合理地使用异丙威和啉虫脒防治稻飞虱和叶蝉提供了依据。

参考文献:

- [1] 赵来成,束兆林,庄桂花,等. 吡蚜酮与异丙威混剂的液相色谱分析方法研究[J]. 现代农药,2009,8(5):37-39.
- [2] 金海涛,张晓波,任红波,等. 高效液相色谱法测定稻米中异丙威的残留方法研究[J]. 农药科学与管理,2010,31(7):35-37.
- [3] 石贵华. 50%啉虫脒水分散粒剂在柑橘和土壤中残留量及消解动态[J]. 现代农药,2012,11(1):46-49.
- [4] Singh S B, Kulshrestha G. Residues of thiamethoxam and acetamiprid, two neonicotinoid insecticides, in/on Okra fruits (*Abelmos chusculentus* L.) [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology,2005,75(5):945-951.
- [5] Gupta R K, Gupta S, Gajbhiye V T, et al. Residues of imidacloprid, acetamiprid and thiamethoxam in gram [J]. Pesticide Research Journal,2005,17(1):46-50.
- [6] Boseli M, Vergnani S. Efficacy of some insecticides for the control of first Generation (*Cydia Pomonella* L.) [J]. Information Fitopatol, 2001,51:40-46.
- [7] Branco M C, Pontes L A. Efficiency of tiacloprid in controlling whiteflies[J]. Horticultura Brasileira,2001,19(1):97-101.
- [8] Nguyen N V, Ferrero A. Meeting the challenges of global rice production(Editorial) [J]. Paddy and Water Environment,2006,4(1):1-9.

- [9] Carvalho F P. Agriculture, pesticides, food security and food safety [J]. Environmental Science & Policy,2006,9(7/8):685-692.
- [10] Sattler C, Harald Kächele, Verch G. Assessing the intensity of pesticide use in agriculture [J]. Agriculture Ecosystems & Environment,2007,119(3):299-304.
- [11] Devendra C, Thomas D. Smallholder farming systems in Asia[J]. Agricultural Systems,2002,71(1):17-25.
- [12] Shi R G, Lv J G, Feng J M. Assessment of pesticide pollution in suburban Soil in South shenyang, China [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology,2011,87(5):567-573.
- [13] Mwila K, Burton M H, Dyk J V, et al. The effect of mixtures of organophosphate and carbamate pesticides on acetylcholinesterase and application of chemometrics to indentify pesticides in mixtures [J]. Environmental Monitoring and Assessment,2013,185(3):2315-2327.
- [14] 郑伟,王彦辉,李欣,等. 72%吡蚜酮·异丙威 WG 在稻田环境中的残留动态[J]. 农药,2011,50(10):745-747.
- [15] 张举成,刘超,刘卫,等. 荧光光谱法检测中药茯苓中的异丙威[J]. 光谱实验室,2012,29(2):1072-1075.
- [16] 赵亚,赵维,戴争. 啉虫脒在甘蓝中的残留测定及安全使用评价[J]. 山东农业科学,2012,44(3):92-95.
- [17] 苏婷,侯如燕,赵秀霞,等. 茶叶、茶鲜叶及茶汤中啉虫脒残留的检测[J]. 食品与发酵工业,2011,37(10):174-177.
- [18] 王全胜,曹梦超,刘雅楠,等. QuEChERS 结合 UPLC-ESI-MS/MS 分析吡蚜酮和异丙威 SC 在稻田中的残留特征[J]. 农业环境科学学报,2015,34(3):431-437.
- [19] 马建华,朱猛蒙,魏淑花,等. 5 种高效低毒化学农药在苜蓿中的残留动态分析[J]. 农药,2017,56(3):210-212.
- [20] 张其才,董茂锋,宋卫国,等. 超高效液相色谱法检测啉虫脒在工厂化双孢蘑菇栽培中的残留[J]. 农药学报,2016,18(3):373-379.
- [21] 扬州大学. 水稻全生育期轻干-湿交替灌溉方法:201010248508.5[P]. 2010-10-08.
- [22] 中华人民共和国农业部. 农药残留试验准则:NY/T 788—2004[S]. 北京:中国农业出版社,2004.
- [23] 樊德方. 农药残留量分析与检测[M]. 上海:上海科学技术出版社,1982:116-139.
- [24] Hurle K, Lang T T. Effect of various soil amendments on persistence of napropamide [C]//Proceedings of the European Weed Research Society Symposium on Theory and Practice of the Use of Soil-applied Herbicides European,1981:45-55.
- [25] 谢龙莲,陈秋波,王真辉,等. 环境变化对土壤微生物的影响[J]. 热带农业科学,2004,24(3):39-47.
- [26] 郭华,朱红梅,杨红. 除草剂草萘胺在土壤中的降解与吸附行为[J]. 环境科学,2008,29(6):1729-1736.
- [27] 林贵贵. 土壤微生物的研究进展和发展方向[J]. 土壤,1991,23(4):210-213.
- [28] 刘丰茂. 农药质量与残留实用检测技术[M]. 北京:化学工业出版社,2011:213.
- [29] 黄彧,潘康标,徐炜枫,等. 啉虫脒在水稻和稻田水土中的残留及消解动态[J]. 现代农药,2009,8(6):40-43.
- [30] Papavizas G C, Lumsden R D. Biological control of soilborne fungal propagules [J]. Annual Review of Phytopathology,1980,18(18):389-413.