

· 研究论文 ·

# 氟虫腈在中药材薏苡仁中的田间残留消解动态

吴加伦<sup>\*1</sup>, 占绣萍<sup>1</sup>, 隋晓斐<sup>1</sup>, 韩秀玲<sup>1</sup>, 林奇<sup>2</sup>  
张朝军<sup>2</sup>, 陶建忠<sup>2</sup>, 李谷存<sup>2</sup>

(1. 浙江大学 农药与环境毒理研究所, 杭州 310029; 2 浙江康莱特集团有限公司, 杭州 310019)

**摘要:** 研究了氟虫腈在薏苡 *Coix lacryma-jobi* 仁中的残留消解动态, 并对其安全使用标准进行了讨论。浙江泰顺和缙云两地的田间试验结果表明, 在薏苡生长的不同时期, 分别用常规 ( $30 \text{ g}/\text{hm}^2$ ) 和 1.5 倍 ( $45 \text{ g}/\text{hm}^2$ ) 剂量氟虫腈处理两次, 其在薏苡仁中的消解半衰期分别为 9.0 ~ 10.2 d (泰顺) 和 10.8 ~ 11.3 d (缙云)。最终残留试验表明, 在薏苡仁收获前 14 d (泰顺) 或 7 d (缙云) 按  $30 \text{ g}/\text{hm}^2$  有效剂量施药, 收获前 30 d (泰顺) 或 21 d (缙云) 按  $45 \text{ g}/\text{hm}^2$  有效剂量施药, 氟虫腈的最终残留量均低于  $0.01 \text{ mg}/\text{kg}$ 。综合多方面因素, 按照常规有效剂量  $30 \text{ g}/\text{hm}^2$  处理, 建议氟虫腈在薏苡上最后一次施药距收获的安全间隔期可考虑暂定为 30 d。

**关键词:** 薏苡; 氟虫腈; 残留分析; 安全间隔期

中图分类号: S481.8; O657.71

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2007)03-0280-05

## Dissipation of Fipronil in *Coix lacryma-jobi* under field application

WU Jia-lun<sup>\*1</sup>, ZHAN Xiu-ping<sup>1</sup>, SUI Xiao-fei<sup>1</sup>, HAN Xiu-ling<sup>1</sup>, LIN Qi<sup>2</sup>,  
ZHANG Chao-jun<sup>2</sup>, TAO Jian-zhong<sup>2</sup>, LI Gu-cun<sup>2</sup>

(1. Institute of Insecticide and Environmental Toxicology, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China;

2 Zhejiang Kanglaite Ltd of Corp, Hangzhou 310019, China)

**Abstract:** The dissipation dynamic of fipronil in *Job's-tears* (*Coix lacryma-jobi*) seeds was studied, and the safe application was discussed. Results of field test showed that the half life of fipronil in *Job's-tears* seeds was 9.0 ~ 10.2 days (Taishun) and 10.8 ~ 11.3 days (Jinyun), respectively. The *Job's-tears* were treated two times with two dosages of fipronil during growing. It is 14 days (Taishun) and 7 days (Jinyun) that the fipronil residue was below  $0.01 \text{ mg}/\text{kg}$  in  $30 \text{ g}/\text{hm}^2$  treatment trials. Under the condition of  $45 \text{ g}/\text{hm}^2$  treatment, it is 30 days (Taishun) and 21 days (Jinyun) that the residue was less than  $0.01 \text{ mg}/\text{kg}$  in *Job's-tears* seeds. Therefore it is recommended that the pre-harvest interval (PHI) of fipronil in *job's-tears* is 30 days [at  $30 \text{ g(a.i)}/\text{hm}^2$ ].

**Key words:** *Coix lacryma-jobi*; fipronil; residue analysis; pre-harvest interval

薏苡仁系禾本科植物薏苡 *Coix lacryma-jobi* L. var *Ma-yuen* (Roman Stapf) 的成熟种子, 是常用的传统中药材, 具有健脾、除痹、利湿、解毒、

辅助抗癌等功效<sup>[1,2]</sup>。在薏苡生长过程中常有玉米螟 *Ostrinia nubilalis*、粘虫 *Mythimna separata* 等虫害发生, 目前对这些害虫有效的常用药剂主要

收稿日期: 2007-01-31; 修回日期: 2007-05-15.

作者简介: \*吴加伦 (1956-), 男, 通讯作者 (Author for correspondence), 浙江嘉兴人, 副教授, 主要从事农药环境毒理和农药残留分析研究工作. 联系电话: 0571-86971221; E-mail: jlwu@zju.edu.cn

基金项目: 杭州市产学研 2005 年合作项目.

有氟虫腈、毒死蜱、杀虫双等。氟虫腈是法国罗纳·普朗克公司研制开发的一种苯基吡唑类杀虫剂,主要具胃毒作用,兼有触杀和一定的内吸作用,对多种咀嚼式及刺吸式口器害虫有较高的杀虫活性,杀虫谱广<sup>[3-6]</sup>。目前,有关氟虫腈在蔬菜、水稻等作物中残留消解动态的研究已有报道<sup>[7-9]</sup>,但有关其在薏苡仁中的残留消解动态尚未见报道。浙江省温州市泰顺县和丽水市缙云县是两个传统的薏苡仁主产区,本研究特选择这两个地点进行田间试验,测定了氟虫腈在两地薏苡仁中的残留消解动态及最终残留量,以期为氟虫腈在薏苡仁上的安全使用提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 药剂及样品

纯度大于 98.0% 的氟虫腈 (fipronil) 标准品 (德国 Dr Ehrenstorfer 实验室提供); 5% 氟虫腈悬浮剂 (拜耳杭州作物科学有限公司提供)。

薏苡 *Coix lacryma-jobi*: 采收后将可食用部位薏苡仁人工脱壳, 自然晾干, 粉碎后过 20 目筛, 于 -20℃ 下冰箱内保存待测。

试验地点: 浙江省泰顺县龟湖镇董庄村和缙云县新碧镇丹址村试验田。

### 1.2 主要仪器与试剂

Agilent 6890N 气相色谱仪 (美国 Agilent 公司) 带 <sup>63</sup>Ni-ECD 检测器; KQ 5200DE 数控超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司); DD 01 型中药粉碎机 (浙江温岭市大德中药机械有限公司); AT.PRA 农残分析专用柱 30 m × 0.32 mm × 1.0 μm (中国科学院兰州化学物理研究所色谱开发中心)。

所用试剂均为分析纯。其中甲醇、乙酸乙酯经重蒸, 无水硫酸钠经 450℃ 灼烧 4 h 备用, 中性氧化铝 (200~300 目) 于 650℃ 活化 4 h, 用前在 130℃ 下烘 4 h, 再加质量分数 5% 的水脱活备用。

氧化铝层析柱: 直径 1.5 cm、长 20 cm 的玻璃层析柱, 柱底部自带玻璃砂芯, 上端附有 30 mL 贮液杯。从下至上依次加 2 cm 无水硫酸钠、8 g 氧化铝、4 cm 无水硫酸钠, 用 20 mL 乙酸乙酯预淋。

### 1.3 田间试验设计

1.3.1 试验小区 共设 57 个小区, 其中高浓度 (1.5 倍推荐剂量) 和低浓度 (推荐剂量) 施药小区各 27 个, 3 个空白对照, 每小区 20 m<sup>2</sup>, 小区之间设保护行。各重复 3 次。

1.3.2 残留消解动态试验 因薏苡属禾本科植

物, 所以参照拜耳作物科学有限公司防治水稻螟虫的推荐用药量 22.5~30 g/hm<sup>2</sup>, 本试验设施药剂量为 30 g/hm<sup>2</sup> (推荐剂量) 和 45 g/hm<sup>2</sup> (1.5 倍剂量) 两个处理。每小区施药两次。第一次以 30 g/hm<sup>2</sup> 在薏苡抽穗期 (距收获时间大约 45 d 左右) 普施所有用药小区, 第二次则按不同时间间隔 (距收获前 30、21、14、10、7、5、3、1 d 及 2 h) 以 30 和 45 g/hm<sup>2</sup> 分别各施药 27 个小区。采用多次施药一次取样的方法。设空白对照, 重复 3 次。按照《农药残留试验准则》进行采样和样品处理<sup>[10]</sup>。数据经 DPS 统计软件分析。

### 1.4 最终残留试验

最终残留试验和残留消解动态试验同时进行, 试验设计方法一致。

## 2 分析方法

### 2.1 样品处理

取经粉碎的薏苡仁 10 g 于 250 mL 样品瓶中, 加 100 mL 甲醇-水 (90:10, 体积比) 混合溶剂超声振荡 1 h, 过滤, 取 50 mL 滤液经旋转蒸发仪浓缩至 2 mL 左右, 过氧化铝柱, 用 100 mL 乙酸乙酯淋洗, 淋出液浓缩至近干, 氮气吹干, 用乙酸乙酯定容至 1 mL 待测。

### 2.2 气相色谱条件

进样口温度 250℃; ECD 检测器温度 300℃; 载气为高纯氮气 (纯度 99.99%, 杭州气体公司提供), 流速 60 mL/min。升温程序: 初始温度为 180℃, 保持 1 min; 20℃/min 升至 260℃, 保持 8 min。进样体积 1 μL。峰面积外标法定量。

### 2.3 标准曲线制作

准确称取氟虫腈标准品 0.005 0 g, 用乙酸乙酯配制成 100 mg/L 的储备液, 再用乙酸乙酯稀释成 0.01、0.02、0.40、1.00、2.00 mg/L 的标准溶液。以进样量为横坐标, 峰面积为纵坐标作标准曲线, 得回归方程。

### 2.4 方法的添加回收率试验

准确添加氟虫腈标准溶液于空白薏苡仁中, 设 0.005、0.01、0.10、1.00 mg/kg 4 个浓度处理, 每浓度各重复 4 次。添加样品在室温下振荡 2 min, 静置 30 min 后按 2.1 及 2.2 节方法测定。

## 3 结果与讨论

### 3.1 线性范围和灵敏度

以 2.4 节中氟虫腈 4 个浓度梯度分别进样, 所

得线性回归方程为  $Y = 64\ 200x - 14\ 800$ , 相关系数  $r = 0.998\ 0$ 。根据 6 倍噪音时的信噪比计算得出气相色谱的最小检出量 (LOD) 为  $0.006\ \text{ng}$ 。

### 3.2 准确度和精密度

在对照样品中添加氟虫腈标准溶液的平均回收率在  $83.15\% \sim 105.32\%$  之间 (变异系数为  $3.65\% \sim 8.03\%$ ), 说明该方法的准确度和精密度符合残留试验准则要求。本方法根据添加回收试验中最低浓度为  $0.005\ \text{mg/kg}$ , 得出氟虫腈在薏苡仁中的最低检出浓度 (LOQ) 为  $0.005\ \text{mg/kg}$ 。其相关气相色谱图见图 1~图 3。

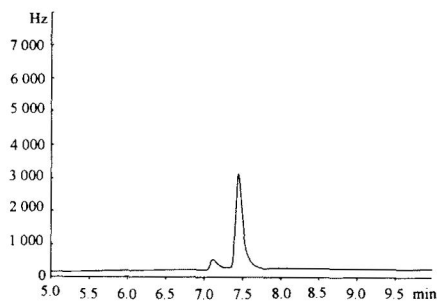


图 1 氟虫腈标样谱图

Fig 1 Standard chromatogram of fipronil insecticide ( $0.05\ \text{mg/L}$ )

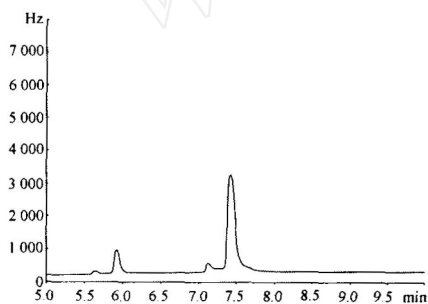


图 2 薏苡仁中氟虫腈的添加回收谱图

Fig 2 Chromatogram of fortified recovery of fopronil in Job s'-tears seed ( $0.05\ \text{mg/L}$ )

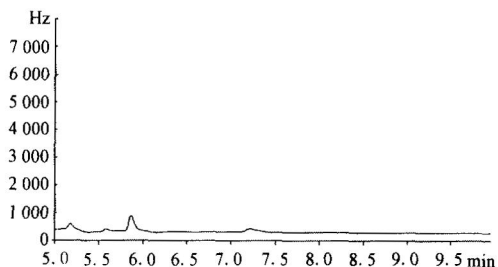


图 3 薏苡仁空白本底谱图

Fig 3 Chromatogram of control Job s'-tears seed sample

### 3.3 氟虫腈在薏苡仁中的残留消解动态

测定结果见表 1、表 2。按  $30$  和  $45\ \text{g/hm}^2$  剂量施药后, 氟虫腈在浙江缙云和泰顺两地薏苡仁上的残留消解动态均符合一级动力学方程。

### 3.4 氟虫腈在薏苡仁中的最终残留量

以施药 2 h 后薏苡仁中氟虫腈的残留量为起始浓度 ( $c_0$ ), 则泰顺样品的  $c_0$  分别为  $0.081$  ( $45\ \text{g/hm}^2$  剂量组) 和  $0.053\ \text{mg/kg}$  ( $30\ \text{g/hm}^2$  剂量组), 缙云样品分别为  $0.033$  和  $0.027\ \text{mg/kg}$ , 最终残留结果见表 3。

研究结果还表明, 泰顺样品中氟虫腈的残留量明显高于相应的缙云样品。相同施药剂量下, 泰顺薏苡中氟虫腈的起始浓度均高于缙云样品, 甚至其低剂量处理组的起始浓度也高于缙云高剂量处理组, 这可能是由于薏苡在两地的长势不同造成的。虽然两地种植的是同一品种, 但由于温度、湿度和地理环境差异较大, 导致植株长势差异明显, 缙云植株 ( $1.9\ \text{m}$  以上) 高于泰顺植株 ( $1.4\ \text{m}$  左右), 采用常规的手动喷雾器喷雾, 缙云植株的初始着药量明显减少。由表 2 可见, 以  $30\ \text{g/hm}^2$  剂量施药, 氟虫腈在两地薏苡仁中的消解半衰期差异不显著; 而以  $45\ \text{g/hm}^2$  剂量施药, 两地的消解半衰期差异显著。

## 4 讨论

从目前国内外农药登记注册情况来看, 氟虫腈尚未在薏苡植物中登记使用, 也未见有关其在薏苡仁中残留消解动态、最大允许残留限量 (MRL) 值的报道。有研究报道氟虫腈在青菜、甘蓝、水稻植株上的残留消解半衰期为  $2.58 \sim 3.09\ \text{d}$ ; 在水稻上使用推荐剂量和 2 倍推荐剂量的氟虫腈拌种, 收获后糙米、稻壳中的残留量均未超过  $0.01\ \text{mg/kg}$ <sup>[11-13]</sup>。但未见氟虫腈在稻米中消解半衰期的报道。根据本试验结果, 氟虫腈在薏苡仁中的消解半衰期为  $9.0 \sim 11.3\ \text{d}$ 。

美国国家环保署 (USEPA) 在 1994~1995 年颁布了氟虫腈在动植物产品中的 MRL 值, 其在动物性食品中最低的是猪肉 ( $0.01\ \text{mg/kg}$ ), 在植物性食品中最低的是稻米 ( $0.04\ \text{mg/kg}$ )<sup>[14]</sup>。日本也制订了氟虫腈在蔬菜、水果及谷物中的 MRL 值, 最低为  $0.01\ \text{mg/kg}$ , 在甘蓝中为  $0.05\ \text{mg/kg}$ <sup>[15]</sup>。2005 年美国环保署的 G/SPS/N/USA/1108 号通报拟对氟虫腈在小麦粒中的间接和非故意残留限

表 1 氟虫腈在薏苡仁中的残留消解动态

Table 1 Dissipation dynamics of fipronil in Job's-tears seed

处理时间 Time after treatment /d	推荐剂量 The recommended dosage (30 g/hm <sup>2</sup> )		1.5倍剂量 1.5 times recommended dosage (45 g/hm <sup>2</sup> )	
	残留量(泰顺) Residue ±S (TS) /(mg/kg)	残留量(缙云) Residue ±S (JY) /(mg/kg)	残留量(泰顺) Residue ±S (TS) /(mg/kg)	残留量(缙云) Residue ±S (JY) /(mg/kg)
	0 (2 h)	0.052 9 ±0.001 5	0.026 7 ±0.000 8	0.081 3 ±0.004 7
1	0.035 7 ±0.003 4	0.015 4 ±0.000 2	0.070 9 ±0.005 7	0.026 7 ±0.001 8
3	0.026 9 ±0.001 4	0.012 1 ±0.000 2	0.054 7 ±0.002 6	0.021 7 ±0.000 5
5	0.022 6 ±0.001 1	0.010 7 ±0.000 3	0.048 4 ±0.002 5	0.016 7 ±0.001 4
7	0.019 1 ±0.000 9	0.009 9 ±0.000 5	0.036 9 ±0.001 9	0.015 0 ±0.001 3
10	0.010 7 ±0.000 8	0.008 2 ±0.000 1	0.026 7 ±0.003 1	0.009 4 ±0.000 2
14	0.009 2 ±0.000 1	0.005 9 ±0.000 2	0.019 0 ±0.001 4	0.012 5 ±0.000 2
21	0.008 6 ±0.000 4	0.005 4 ±0.000 1	0.012 2 ±0.000 4	0.009 4 ±0.000 2
30	0.005 9 ±0.000 2	ND	0.008 7 ±0.000 1	ND
	$c = 0.033 3e^{-0.0671t}$ $T_{1/2} = 10.3 d$ $r = 0.918 7$	$c = 0.017 1e^{-0.0641t}$ $T_{1/2} = 10.8 d$ $r = 0.953 5$	$c = 0.068 4e^{-0.0768t}$ $T_{1/2} = 9.0 d$ $r = 0.980 3$	$C = 0.026 2e^{-0.0618t}$ $T_{1/2} = 11.2 d$ $r = 0.945 3$

注: S表示标准偏差, ND表示残留量低于方法的最低检测浓度。Note: S means standard deviation, ND means no detected.

表 2 泰顺和缙云两地薏苡仁中氟虫腈的起始浓度与消解半衰期

Table 2 The  $c_0$  and  $T_{1/2}$  of fipronil in Job's-tears seed of Taishun and Jinyun

施药剂量(有效成分) Use dosage(a.i)/(g/hm <sup>2</sup> )	种植地点 Planting site	起始浓度平均值 $C_0$ /(mg/kg)	消解半衰期 $T_{1/2}$ /d
30	泰顺 Taishun	0.053	10.3 ±0.26 b
	缙云 Jinyun	0.027	10.8 ±0.28 ab
45	泰顺 Taishun	0.081	9.0 ±0.26 c
	缙云 Jinyun	0.034	11.2 ±0.20 a

注: 同列中不同字母表示差异显著 ( $P < 0.05$ )。Note: Means within a row having different superscripts differ significantly ( $P < 0.05$ ).

表 3 氟虫腈在薏苡仁中的最终残留量

Table 3 Ultimate residue of fipronil in Job's-tears seed

施药剂量(有效成分) Use dosage(a.i) /(g/hm <sup>2</sup> )	种植地点 Planting site	收获间隔期 PHI/d	残留量 Residue /(mg/kg)
30	泰顺 Taishun	21	0.008
		30	0.006
	缙云 Jinyun	21	0.005
		30	ND
45	泰顺 Taishun	21	0.012
		30	0.009
	缙云 Jinyun	21	0.009
		30	ND
CK	---	---	ND

量规定为 0.005 mg/kg, 小麦草料上为 0.02 mg/kg, 在球茎植物上约为 0.04 mg/kg。我国目前尚未制定薏苡仁中农药的 MRL 标准, 参照 FAO/WHO 及我国农业部、卫生部等制定的相近作物的 MRL 值, 并参考国外标准, 笔者建议可暂定氟虫腈在薏苡仁上的 MRL 值为 0.01 mg/kg。

若以 0.01 mg/kg 作为氟虫腈在薏苡仁上的最大允许残留限量, 则在薏苡仁收获前 14 d (浙江泰顺) 或 7 d (浙江缙云) 按 30 g/hm<sup>2</sup> (有效剂量) 施药, 在收获前 30 d (浙江泰顺) 或 21 d (浙江缙云) 按 45 g/hm<sup>2</sup> 剂量施药, 收获时其最终残留量均低于 0.01 mg/kg。因此在防治薏苡作物上的玉米螟和粘虫等虫害时, 氟虫腈 30 g/hm<sup>2</sup> 兑水 900 L 喷雾施药两次, 最后一次施药与收获的安全间隔期在 14 d 即可。但在虫害大发生时, 用药次数可能会明显增加。综合实验结果及各种因素, 建议在浙江省这两个薏苡主产区以及气候、土壤环境接近的区域, 薏苡种植中最后一次施药与收获的安全间隔期可暂定为 30 d。按照农业部残留试验准则要求, 制定农药安全使用标准需要对至少两年两地的试验结果进行评价, 所以本文所提出的氟虫腈在薏苡仁中的安全使用间隔期是否适用于其他地区还有待进一步研究确证。

## 参考文献:

- [1] ZHU Liming (朱黎明), ZHOU Shaojun (周少军). 临床妙用薏苡仁 [J]. JTCM (中医杂志), 2006, 47(8): 574.
- [2] XIE Haizhou (谢海洲). 薏苡仁食药两用 [J]. JTCM (中医杂志), 2006, 47(8): 575.
- [3] ZHU Jinwen (朱金文), WEI Fanglin (魏方林), LI Shaonan (李少南), et al 氟虫腈对家蚕的急性毒性与安全评价研究 [J]. Chin J Pestic Sci (农药学学报), 2006, 8(1): 41-45.
- [4] TINGLE C C, ROTHER J A, DEWHURST C F, et al Fipronil: Environmental Fate, Ecotoxicology, and Human Health Concerns [J]. Rev Environ Contam Toxicol, 2003, 176: 1-66.
- [5] LU Qiang (陆强), ZHONG Xue-ming (钟雪明), FENG Ke-qiang (冯克强). 5%锐劲特 SC 对二化螟的残效期研究 [J]. J Hunan Agric Sci (湖南农业科学杂志), 2004, 1: 33-34.
- [6] ZHANG Yongmei (张咏梅), SUN Meiling (孙美玲). 锐劲特的应用及其安全性研究进展 [J]. Chin J Pest Cont (医学动物防治), 2003, 19(9): 513-515.
- [7] LI Peizheng (李培征), DENG Xinping (邓新平), LUO Gongshu (罗公树), et al 锐劲特在甘蓝中的残留动态研究 [J]. J Southwest Agric Univ (西南农业大学学报), 2005, 27(3): 331-333.
- [8] ZHOU Pei (周培), LU Yitong (陆贻通), WU Yinliang (吴银良). 新型杀虫剂锐劲特在水稻上的残留动态研究 [J]. Agro-environmental Protection (农业环境保护), 2001, 20(5): 360-362, 365.
- [9] LU Yitong (陆贻通), ZHOU Pei (周培), WU Yinliang (吴银良), et al 锐劲特在菜地生态系统中的残留动态研究 [J]. Environmental Pollution and Control (环境污染与防治), 2001, 23(5): 219-221, 231.
- [10] Ministry of Agriculture of the People's Republic of China (中华人民共和国农业部). NY/T 788-2004. 农药残留试验准则 [S]. Beijing (北京): China Agriculture Press (中国农业出版社), 2004.
- [11] ZHOU P, LU Y T, LIU B F, et al Dynamics of Fipronil Residue in Vegetable-field Ecosystem [J]. Chemosphere, 2004, 57: 1691-1696.
- [12] LU Yitong (陆贻通), ZHOU Pei (周培), WU Yinliang (吴银良). 稻、土及田水中锐劲特残留量分析方法 [J]. Shanghai Environmental Sciences (上海环境科学), 2001, 20(10): 499-501.
- [13] ZHU Guonian (朱国念), WU Jintao (吴金涛), LIU Qiankai (刘乾开), et al 氟虫腈在模拟稻田生态系统中降解途径的研究 [J]. Chin J Pestic Sci (农药学学报), 2000, 6(2): 52-56.
- [14] WANG Li (王莉), ZHANG Shaojun (张少军), QIAN Xun (钱训), et al 氟虫腈在水稻上的安全使用研究 [J]. J Hebei Agric Sci (河北农业科学杂志), 2004, (8): 66-69.
- [15] ZHENG Houliang (郑厚亮), LI Renming (李任明), LIU Sen (刘森). 无公害农药锐劲特在作物中的代谢、残留以及毒性和安全性 [J]. Jiangxi Plant Protection (江西植保), 2003, 26(3): 139-141.

(Ed. TANG J)