

啉虫脒防治葡萄斑叶蝉的残留安全性分析

王鹏飞^{1,2}, 许树坡², 张志勇¹, 赵建庄¹, 魏朝俊¹, 陈信友², 李福新²
¹北京农学院植物科学技术学院, 北京 102206; ²北京市南口农场, 北京 102202

摘要: 为了解啉虫脒在葡萄上使用的安全性,采用高效液相色谱的方法,研究了啉虫脒于葡萄不同物候期防治斑叶蝉时,在果实与叶片上的残留动态。结果表明:3%啉虫脒微乳剂在葡萄开花期至硬核期叶片上的半衰期为 3.55 ~ 3.93 d,在葡萄着色期至成熟果实上的半衰期为 4.14 ~ 5.60 d,虽然在果实中降解稍慢,但最终残留量相差较小。按推荐剂量 22.5 g·hm⁻² (a.i.)和加倍剂量 45 g·hm⁻² (a.i.)各施 3%啉虫脒微乳剂 3 次,间隔期 7 d,末次施药后 7 d 葡萄果实中的残留量均小于 0.2 mg·kg⁻¹, 14 d 残留量均小于 0.1 mg·kg⁻¹,本方法的最低检出量为 0.5 ng,最低检出浓度为 0.01 mg·kg⁻¹。参照美国、韩国与日本的最大残留限量(MRL),药后 7 d 葡萄果实是安全的。建议用 3%啉虫脒微乳剂在葡萄开花期防治斑叶蝉的第 1 代若虫、成虫,硬核期至着色期防治第 2 代若虫、成虫,最多使用 3 次,用量为 22.5 g·hm⁻² (a.i.),安全间隔期为 7 d。

关键词: 啉虫脒; 葡萄斑叶蝉; 物候期; 残留

Residual safety analysis of acetamiprid for treatment on grape leafhopper,
Erythroneura apicalis (Nawa)

Peng-fei WANG^{1,2}, Shu-po XU², Zhi-yong ZHANG¹, Jian-zhuang ZHAO¹,
Chao-jun WEI¹, Xin-you CHEN², Fu-xin LI²
¹Plant Science and Technology College, Beijing University of Agriculture, Beijing 102206, China;
²Beijing Nankou Farm, Beijing 102202, China

Abstract: In order to develop standards for safe use of acetamiprid on grapes, a supervised trial experiment which used high-performance liquid chromatography were conducted to study the dynamics of degradation of acetamiprid in grape fruits and leaves. The half-lives of acetamiprid 3% ME in grape leaves and berries were 3.55 ~ 3.93 days and 4.14 ~ 5.60 days, respectively. Being treated 3 times for every 7 days with acetamiprid 3% ME at recommended concentration of 22.5 g·hm⁻² (a.i.) and double concentration of 45 g·hm⁻² (a.i.), the residue of acetamiprid in grape fruits 7 days later was <0.2 mg·kg⁻¹, and 14 days later <0.1 mg·kg⁻¹. The limit detection amount and concentration were 0.5 ng and 0.01 mg·kg⁻¹ respectively. These values are lower than the relevant maximum residues limits of the United States, South Korea and Japan. The results suggested that acetamiprid 3% ME could be used in grape 1 ~ 3 times for every 7 days at a concentration of 22.5 g·hm⁻² (a.i.) with a safety interval of 7 days before harvest.

Key words: acetamiprid; grape leafhopper; phenological period; residue

葡萄斑叶蝉 *Erythroneura apicalis* (Nawa) 属于同翅目叶蝉科害虫,近年来在北京地区发生比较严重。啉虫脒作为一种烟碱类杀虫剂,在防治同翅目等害虫上被广泛应用,并具有较好的防治效果(魏书娟等,2009;申洪利等,2009;于清磊等,2008;胡志焕等,2007),其中 20%啉虫脒 10000 倍液对葡萄斑叶蝉若虫 1 ~ 3 d 的防效可达到 80% ~ 96% (沙

丽米古丽·艾力和热依汗,2010)。有关啉虫脒在蔬菜、茶叶等作物上的残留消解动态和检测方法,已有一些研究(王英华等,2010;王瑞等,2010;左海根和占春瑞,2010; Park *et al.*, 2011; Seccia *et al.*, 2008; Gupta *et al.*, 2008; Sanyal *et al.*, 2008),但在葡萄上的残留动态尚未见报道。本试验结合葡萄斑叶蝉的发生规律,对啉虫脒在葡萄不同物候期施

收稿日期:2011-04-04 接受日期:2011-05-02
基金项目:北京市科技计划项目(Z09060500600906);北京市教委“设施新生有害生物防控技术研究平台(PXM2008-014207-055164)”;北京市市属市管高校人才强教计划项目(PHR201107135)
通讯作者(Author for correspondence): 张志勇, E-mail: zhangzy16@yahoo.com.cn
致谢: 本研究得到了北京农学院王志忠、杨柳、杨宝东、孙淑玲老师以及王吉腾同学的帮助,特此致谢!

用的残留趋势进行分析,以期为该药在葡萄上的安全使用提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

材料包括3%啮虫脒微乳剂(河北承德市滦平农药厂)、98%啮虫脒标准品(中国农业大学理学院)、露地栽培巨峰葡萄(北京农学院科技实验园)。仪器包括美国安捷伦公司 Agilent1200 液相色谱仪(DAD 检测器,Agilent 色谱工作站)、德国 Heidolph 公司 LABOROTA 4001 efficient 旋转蒸发仪等。

1.2 田间试验设计

虫害观察:单独选取葡萄种植小区,采用5点取样法,每点调查4株,共20株,每株树分基部、中部、梢部各取5片叶,从展叶开花前期至果实完全成熟,每3d调查1次,记载虫态和数量。

1.2.1 3%啮虫脒微乳剂在葡萄叶片与果实上的消解动态试验 2009年6月上旬(第1代若虫发生期),在叶片上进行第1次消解动态试验。采用一次施药多次采样的方法,将药均匀喷洒于葡萄植株上。施药剂量为推荐浓度(稀释3000倍)和加倍浓度(稀释1500倍)2种处理,有效成分用量分别为22.5和45 g·hm⁻²。每个处理设3次重复,每次重复2株葡萄树,并设空白对照小区,不同处理小区间设保护区。在施药后的1h和1、3、5、7、10、14、17、21、28d随机多点采集样品,带回实验室按四分法留样,果实1kg、叶片0.1kg,所有样品均贮存于-20℃冰箱中待测。第2次消解动态试验于2009年7月上旬(第2代若虫发生期)在叶片上进行,第3次消解动态试验于2009年8月上旬(果实着色期)在果实上进行,每次试验单独选取小区,试验小区设计与采样方法同上。

1.2.2 3%啮虫脒微乳剂在葡萄叶片与果实上的最终残留试验 最终残留试验施药剂量分别为22.5和45 g·hm⁻²(a.i.)。于2009年8月上旬(果实着色期)开始施药,连施3次,间隔期7d,在末次施药后的第7、14d分别采集葡萄叶片与果实样品,同时采集对照样品,试验小区设计与采样方法同1.2.1。

1.3 分析方法

参照行业标准(SN/T 1902-2007)(中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,2007),对净化洗脱过程进行了一些改进,提高了本试验的回收率。

1.3.1 提取 称取匀浆后的样品25g,置于250mL具塞锥形瓶中,加入50.0mL乙腈并放置2h,振荡提取30min后用滤纸过滤。将滤液收集到装有5~7g氯化钠的100mL具塞量筒中,盖上塞子,剧烈振荡1min,在室温下静置10min,使乙腈相和水相分层。从100mL具塞量筒中吸取10.0mL乙腈溶液,移入125mL梨形瓶中,于50℃水浴中旋转浓缩至近干。加入10mL丙酮/正己烷(1:9)溶解。

1.3.2 净化 将弗罗里矽柱用2mL正己烷预淋洗,当溶剂液面到达柱吸附层表面时,立即倒入样品溶液,弃去流出液。用5mL丙酮/正己烷(1:9)涮洗梨形瓶后淋洗弗罗里矽柱,弃去流出液。用10mL丙酮分2次淋洗弗罗里矽柱,用15mL刻度离心管接收洗脱液。将盛有洗脱液的离心管置于氮吹仪上,在50℃水浴下,氮吹至近干,用乙腈/水(3:7)定容至2.0mL,在漩涡混合器上混匀,经0.45μm滤膜过滤后,待测。

1.3.3 液相色谱测定条件 色谱柱:ODS-C18,5μm,250mm×4mm(内径)或相当柱。色谱柱温度40℃,流动相为乙腈+水。梯度:0min,(5+95);15min,(25+75);20min,(5+95)。流速1.0mL·min⁻¹,检测波长258nm,进样量20μL。

1.3.4 定量测定 采用外标法定量,样品回收率用单点校正法定量,样品最终残留及消解动态用标准曲线法定量。将啮虫脒标准品配置成不同浓度的标准溶液,进样量20μL,啮虫脒的峰面积(y)与标准溶液质量浓度(x)在0.02~5.0mg·L⁻¹的线性关系方程为 $y = 81.239x + 1.9071$,相关系数 $r = 0.9995$ ($n = 9$),标准曲线呈良好的线性关系。

2 结果与分析

2.1 添加回收率

在葡萄果实与叶片样品中,添加0.05、0.2、2mg·kg⁻¹啮虫脒标准液,然后按照上述方法提取、净化并定容检测,结果见表1。啮虫脒在葡萄果实中的平均回收率为86.20%~92.57%,标准偏差为3.29~5.49;在葡萄叶片中的平均回收率为86.36%~91.01%,标准偏差为2.71~6.04。本试验的分析方法符合农药残留分析要求(中华人民共和国农业部,2004)。本方法最低检出量0.5ng,最低检出浓度0.01mg·kg⁻¹。

表1 啮虫脒在葡萄果实与叶片中的添加回收率
Table 1 The recoveries of acetamiprid in grape fruits and leaves

样品名称 Plant part	样本数 Sample size	添加质量分数 Treatment concentration /(mg·kg ⁻¹)	平均回收率 Average recovery/%	标准偏差 Standard deviation/%
果实 Fruit	3	0.05	86.20	5.49
	3	0.2	92.57	5.47
	3	2	91.55	3.29
叶片 Leaf	3	0.05	86.93	6.04
	3	0.2	86.36	4.61
	3	2	91.01	2.71

2.2 3%啮虫脒在葡萄上的消解动态

于2009年不同葡萄物候期施药后,啮虫脒在果实与叶片上的消解动态见图1。受叶片表面粗糙、气孔较多以及着药面积较大的影响,不同物候期处理下,在葡萄叶片上的原始沉积量明显大于果实上的原始沉积量。在同一物候期叶片或果实的处理中,加倍施药的原始沉积量明显大于推荐剂量的原始沉积量。3次施药分别选在第1、2代成虫高发期前,药后3 d的防治效果均可达到80%以上。啮虫脒在开花期与浆果生长期叶片上的降解趋势

基本一致。受到光照、雨水、植物分解和生长稀释等因素的影响,啮虫脒降解较快,除果实加倍剂量施药后第14天的降解率为86.09%以外,其余5种处理药后14 d降解率均达到90%以上。各处理的原始沉积量均小于日本允许的啮虫脒在葡萄果实中的最大残留限量(MRL)值(5 mg·kg⁻¹)与韩国的MRL值(1 mg·kg⁻¹)。在8月果实着色期,推荐剂量处理当天果实上的原始沉积量即小于美国允许的MRL值(0.2 mg·kg⁻¹),而加倍剂量处理果实的残留量要等到药后3 d才低于0.2 mg·kg⁻¹。

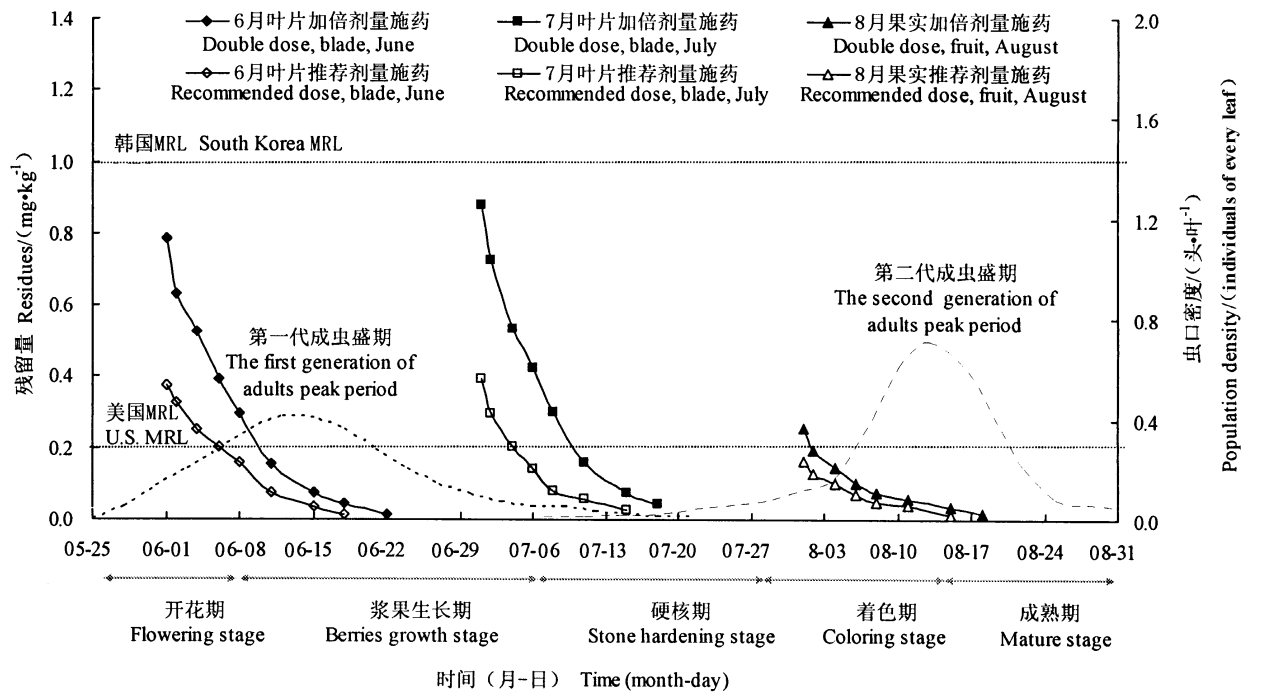


图1 啮虫脒的残留消解动态

Fig. 1 Residual dynamics of acetamiprid on grape leaves and fruit, in relation to safety standards in South Korea and the USA, with an indication of the seasonal dynamics of the grape leafhopper

对消解动态数据进行统计分析,不同处理下的消解动态曲线均符合一级动力学方程 $C_t = C_0 e^{-kt}$, 啮虫脒在葡萄各物候期的降解方程、半衰期和相关系数见表2。啮虫脒在叶片上的降解半衰期为3.55~3.93 d,果实上的降解半衰期为4.14~5.60 d,在叶片上的降解速度比果实上稍快。此外还将2008

年果实上的消解动态模型与 2009 年的做了比较，度等气候因子的影响,2008 年半衰期稍微长些。相同剂量处理的原始沉积量相差较少,只是受温湿

表 2 啉虫脒在葡萄果实与叶片中的降解方程
Table 2 Degradation equation of acetamiprid in grape fruits and leaves

样品名称 Sample name	施药剂量 Pesticide dose /(g·hm ⁻²)(a.i.)	施药时间 Application time	物候期 Phenological stage	降解方程 Degradation equation	相关系数 Correlation co- efficient (r)	半衰期 Half-life/d
叶片 Leaf	45	2009 年 6 月上旬 In early June 2009	开花期 Flowering stage	$C = 0.922e^{-0.1861t}$	-0.9930	3.72
	22.5	2009 年 6 月上旬 In early June 2009	开花期 Flowering stage	$C = 0.4606e^{-0.1897t}$	-0.9901	3.65
叶片 Leaf	45	2009 年 7 月上旬 In early July 2009	浆果生长期 Berries growth stage	$C = 0.9416e^{-0.1765t}$	-0.9983	3.93
	22.5	2009 年 7 月上旬 In early July 2009	浆果生长期 Berries growth stage	$C = 0.3757e^{-0.1953t}$	-0.9947	3.55
果实 Fruit	45	2009 年 8 月上旬 In early August 2009	着色期 Coloring stage	$C = 0.2354e^{-0.1481t}$	-0.9911	4.68
	22.5	2009 年 8 月上旬 In early August 2009	着色期 Coloring stage	$C = 0.1659e^{-0.1676t}$	-0.9905	4.14
果实 Fruit	45	2008 年 8 月上旬 In early August 2008	着色期 Coloring stage	$C = 0.2667e^{-0.1308t}$	-0.9975	5.30
	22.5	2008 年 8 月上旬 In early August 2008	着色期 Coloring stage	$C = 0.1757e^{-0.1238t}$	-0.9982	5.60

2.3 3%啉虫脒在葡萄上的最终残留量

为了有效防治斑叶蝉第 2 代成虫的危害,确保着色期至成熟期果实糖分的充分积累,于 8 月上旬(果实着色期)开始,连续施药 3 次,间隔为 7 d,末次施药后第 7、14 天的最终残留量见表 3。末次施

药后 7 d 果实上的残留量均低于0.2 mg·kg⁻¹,14 d 均低于 0.1 mg·kg⁻¹。同时,加倍浓度的残留量均比推荐浓度高,药后 7 d 的残留量均比药后 14 d 高,但果实上的残留量均未超出 0.2 mg·kg⁻¹。

表 3 啉虫脒在葡萄果实与叶片中的最终残留量
Table 3 Residual amount of acetamiprid in grape fruits and leaves

施药剂量 Treatment dose /(g·hm ⁻²)(a.i.)	末次施药与采样间隔 Time after the last spraying/d	样本数 Sample size	最终残留量 Residual amount/(mg·kg ⁻¹)		
			2008 年果实 Fruit, 2008	2009 年果实 Fruit, 2009	2009 年叶片 Leaf, 2009
45	7	3	0.1556 ± 0.0466	0.1654 ± 0.0519	0.2437 ± 0.0960
	14	3	0.0541 ± 0.0091	0.0362 ± 0.0147	0.0418 ± 0.0173
22.5	7	3	0.0773 ± 0.0256	0.0733 ± 0.0074	0.0842 ± 0.0174
	14	3	0.0384 ± 0.0114	0.0256 ± 0.0081	0.0132 ± 0.0028

表中数据为平均值 ± 标准偏差。
Data in the table are mean ± SD.

3 讨论

啉虫脒作为一种新型的烟碱类杀虫剂,不仅具有触杀和胃毒作用,还具有较强的渗透作用,能显示出速效的杀虫力,且持效期长达 20 d 左右,对人畜也有低毒作用(冯楠等,2008;刘新刚等,2007;李慧冬等,2007),如果使用不正确,可能会引发果品安全与环境安全问题。本试验的 3 次施药分别选在第 1、2 代成虫高发期前,对葡萄斑叶蝉具有较好的防治作用,且通过追踪监测发现,啉虫脒在葡萄

不同物候期,经过 14 d 后都降解 85% 以上,远远低于美国、韩国及日本的 MRL 值,达到了安全要求水平。同时,在最终残留试验的各种处理下,末次施药后 7 d 果实均是安全的。

我国尚未制定啉虫脒在葡萄果实中的 MRL 值,参照美国允许啉虫脒在葡萄果实中的 MRL 值(0.2 mg·kg⁻¹),3%啉虫脒微乳剂按推荐剂量 22.5 g·hm⁻²(a.i.)和加倍剂量 45 g·hm⁻²(a.i.)施药,连施 3 次,间隔期 7 d,最后一次施药距采收期7 d,果

实是安全的。建议用3%啮虫脒微乳剂在葡萄开花期防治斑叶蝉的第1代若虫、成虫,硬核期至着色期防治第2代若虫、成虫,最多使用3次,用量为 $22.5\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$ (a.i.),安全间隔期为7 d,这样既可达到较好的防治效果又可保证采收的安全性。

参考文献

冯楠,李淑娟,蔡会霞,李建中,安娟,李刚. 2008. 固相萃取—气相色谱法测定葱中啮虫脒的残留量. 农药, 47(10):759–761.

胡志焕,马淑艳,许俊平,吴志忠. 2007. 啮虫脒粉剂对梨木虱的防治效果. 河北果树, (5):5.

李慧冬,陈子雷,王文博,杜红霞,李瑞菊,丁蕊艳. 2007. 啮虫脒在西兰花中的残留测定. 农药, 46(6):403–404.

刘新刚,董丰收,王淼,郑永权,姚建仁. 2007. 不同剂型啮虫脒在棉花和土壤中的残留及降解研究. 农业环境科学学报, 26(5):1772–1775.

沙丽米古丽·艾力,热依汗. 2010. 20%啮虫脒防治葡萄斑叶蝉若虫田间药效试验. 农村科技, (11):32.

申洪利,韩玉臻,鲁民芳,王永新,宋福泉,朱学勇. 2009. 3%啮虫脒防治棉蚜田间药效试验研究. 北京农业, (7):43–45.

王瑞,林敏霞,吴淳,林其达,顾亚萍. 2010. 气相色谱—质谱法测定黄瓜中的啮虫脒农药残留. 安徽农业科学, 38(31):17538–17539.

王英华,邬元娟,张慧,姜国华,嵇俭. 2010. 啮虫脒在梨中的残留检测与消解动态研究. 山东农业科学, (7):70–73.

魏书娟,宗建平,王海迎,罗万春. 2009. 啮虫脒不同施药方法在甘蓝中的残留及其对蚜虫的防效. 农药研究与应用, 13(2):25–28.

于清磊,许恺,刘玉霞,范项英,张凤云. 2008. 10.5%啮虫脒乳油防治黄瓜蚜虫药效试验. 河北农业科学, 12(9):40–41.

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 2007. 中华人民共和国出入境检验检疫行业标准——水果蔬菜中吡虫啉、吡虫清残留量的测定高效液相色谱法. 北京:中国标准出版社.

中华人民共和国农业部. 2004. 中华人民共和国农业行业标准——农药残留试验准则. 北京:中国农业出版社.

左海根,占春瑞. 2010. 茶叶中啮虫脒残留量气相色谱分析方法研究. 现代测量与实验室管理, (1):6–10.

Gupta S, Gajbhiye V T and Gupta R K. 2008. Effect of light on the degradation of two neonicotinoids viz acetamiprid and thiacloprid in soil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, (2):185–189.

Park J Y, Choi J H and Kim B M. 2011. Determination of acetamiprid residues in zucchini grown under greenhouse conditions; application to behavioral dynamics. *Biomedical Chromatography*, 25(1–2):136–146.

Sanyal D, Chakma D and Alam S. 2008. Persistence of a neonicotinoid insecticide, acetamiprid on chili (*Capsicum annum* L.). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, (4):365–368.

Seccia S, Fidente P and Montesano D. 2008. Determination of neonicotinoid insecticides residues in bovine milk samples by solid-phase extraction clean-up and liquid chromatography with diodearray detection. *Journal of Chromatography A*, 1214(2):115–120.

(责任编辑:杨郁霞)