

# 吡虫啉在韭菜中的残留和消解动态规律研究

王蕾, 周力\*

(山东省农药检定所, 山东 济南 250100)

## Study on Imidacloprid Residue and Degradation Dynamics in Leek

Wang Lei, Zhou Li (The Institute for the Control of Agrochemicals, Shandong Province, Shandong Ji'nan 250100, China)

**Abstract:** Degradation Dynamics and residues level of imidacloprid in leek (both in greenhouse and field) were determined by high perform liquid chromatography tandem mass spectrometry (HPLC-MS). The fortified recoveries ranged from 90.6% to 103.7% with relative standard deviations (RSDs) of 1.7%~3.3%. The limit of quantification for imidacloprid in leek was 0.01mg/kg. The results showed that the degradation of imidacloprid followed first-order kinetics equation  $C_t = C_0 \times e^{-kt}$ . The half-lives were 10.9 and 11.5 days in greenhouse and field, respectively. The maximum value of final residue of imidacloprid were 0.34mg/kg (in greenhouse) and 0.19mg/kg (in field), which were both below the China's maximum residue level (1mg/kg).

**Key words:** imidacloprid; greenhouse; field; degradation; residue

**摘要:** 采用液相色谱串联质谱法测定了吡虫啉在韭菜(露天)和韭菜(保护地)中的残留消解动态和最终残留量。本方法的回收率为90.6%~103.7%, 相对标准偏差为1.7%~3.3%, 样品的最小检出浓度为0.01mg/kg。结果表明: 吡虫啉在韭菜上残留量随时间的变化均符合一级反应动力学方程:  $C_t = C_0 \times e^{-kt}$ 。吡虫啉在韭菜上的半衰期分别为: 11.5d(露天)和10.9d(保护地)。所测得的韭菜样品中吡虫啉的最终残留量的最大值为0.34mg/kg(保护地)和0.19mg/kg(露天), 均低于我国规定的吡虫啉在韭菜上的残留限量值1mg/kg。

**关键词:** 吡虫啉; 露天; 保护地; 消解; 残留

中图分类号: S482.3; S481+.8 文献标识码: A 文章编号: 1002-5480(2015)10-33-06

吡虫啉是1991年由日本曹达株式会社和德国拜耳公司共同研制的<sup>[1]</sup>, 属新型烟碱类内吸杀虫剂, 通过引入2-氯-5-吡啶甲基杂环结构构建

的。其作用机理是作用于神经结合部后膜, 通过与胆碱受体结合使昆虫异常兴奋, 全身痉挛、麻痹而死, 具有触杀、胃毒、渗透和内吸等杀

收稿日期: 2015-07-16

作者简介: 王蕾, 女, 博士生, 农艺师, 主要从事农残检测。联系电话: 0531-81608235; E-mail: 345918513@qq.com。

通讯作者: 周力, 男, 农艺师, 主要从事农药残留分析研究。联系电话: 0531-81608231; E-mail: 99555979@qq.com。

虫活性,可广泛用于水稻、棉花、蔬菜、水果等多种作物的害虫防治,如蚜虫、叶蝉、白粉虱等<sup>[2]</sup>。近年来随着作物耕作方式的变化,尤其是温室蔬菜作为解决冬季城乡居民菜篮子问题的重要途径,温室作物的农药残留问题引起人们的重视。目前国内已有关于吡虫啉在水果和蔬菜上的残留动态研究报告<sup>[2-7]</sup>。为了量化评估吡虫啉在韭菜上使用的安全性,2013年在山东、陕西、吉林和天津进行了吡虫啉在韭菜上的保护地和露天的残留及消解动态田间试验。

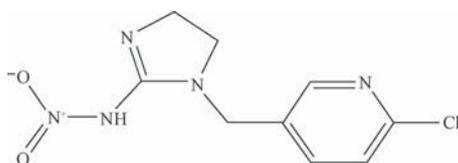


图1 吡虫啉的结构式

## 1 材料与方法

1.1 材料 供试农药:吡虫啉10%可湿性粉剂(农业部农药检定所);供试作物:韭菜。

1.2 田间试验设计 按农药残留试验准则要求设试验小区,韭菜每小区面积为30m<sup>2</sup>,各小区之间设隔离带保护行,每处理重复3次,另设不施药的对照区,用来采集空白对照样品,采用手动喷雾器均匀喷雾,整个试验阶段禁用与吡虫啉类似的农药。

1.2.1 消解动态试验 试验采用1次施药多次采样方法进行,设空白对照。施药剂量为推荐剂量1.5倍6750g/hm<sup>2</sup>(675g a.i./hm<sup>2</sup>),施药时间为韭菜割后第2d拌土撒施,施药后待韭菜长至约10cm后开始取样,1、2、3、5、7、14、21、28d随机采集韭菜样品1kg。切碎、混匀四分法留样后贮存于-20℃冰箱保存待测。

1.2.2 最终残留试验 施药剂量为低剂量(推荐剂量450g a.i./hm<sup>2</sup>)和高剂量(1.5倍推荐剂量675g a.i./hm<sup>2</sup>),施药次数1次,施药时间为韭菜割后第2d拌土撒施,于末次施药后14、21和28d随机采集韭菜样品1kg。切碎、混匀四分法留样后贮存于-20℃冰箱保存待测。

## 1.3 测定方法

### 1.3.1 提取与净化

1.3.1.1 提取 称取韭菜样品25.0g于称量瓶中,加入50.0mL乙腈,高速匀浆2min。过滤到装有7~9g左右NaCl的具塞量筒中,振荡2min,静止30min。移取10.0mL上清液于离心管中,80℃氮吹吹干,二氯甲烷/甲醇(95:5, V/V)定容至2.0mL,待氨基柱净化。

1.3.1.2 净化 将氨基柱用3.0mL二氯甲烷/甲醇(95:5, V/V)预淋洗,当溶剂液面到达柱吸附层表面时,立即倒入上述待净化溶液,用15.0mL刻度离心管接受洗脱液,用12.0mL二氯甲烷/甲醇(95:5, V/V)分3次(3×4.0mL)冲洗离心管后淋洗氨基柱。将装有淋洗液的离心管置于氮吹仪上,水浴50℃氮气吹尽干,用甲醇定容至5.0mL,涡旋,过0.22μm有机系滤膜,移入进样小瓶,待测。

1.3.2 仪器检测条件 使用岛津LCMS-8030液相串联质谱仪(ESI)检测。色谱柱:Shim-pack XR-ODS III(2.0mm I.D.×50mm, 1.6μm);柱温:40℃;流速:0.40mL/min;进样量:2.0μL;流动相:甲醇+0.05%甲酸水溶液;保留时间:0.6min左右。梯度如下:

时间 (min)	甲醇 (%)	0.05%甲酸水 (%)
0.01	40	60
1.00	40	60
1.50	90	10
3.00	90	10
3.20	40	60

质谱条件:离子源:ESI;检测方式:MRM;电离电压:4.5 kV;碰撞气及压力:Ar, 0.23MPa;雾化气流速:3.0L/min;检测器电压:1.74kV;干燥气流速:15.0mL/min。定量离子:256.0-209.0,碰撞电压-15V;定性离子:256.0-175.15,碰撞电压-20V。吡虫啉及试验样品色谱图(图2)。

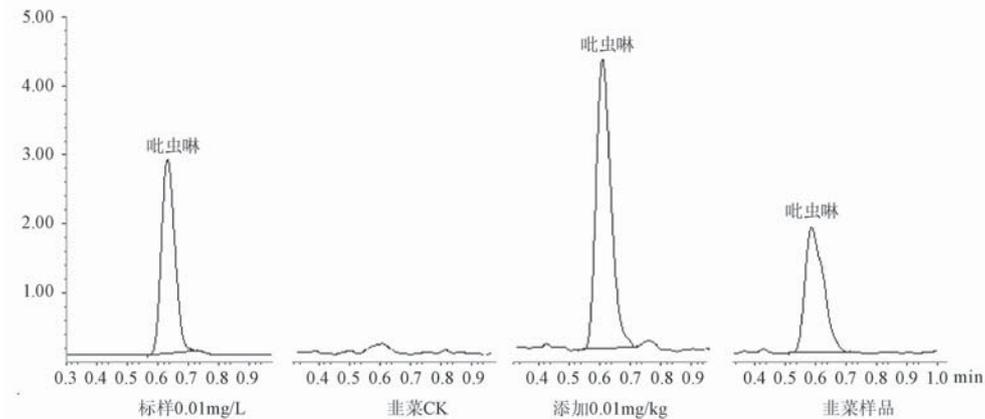


图2 吡虫啉及试验样品色谱图

1.4 添加回收率试验 在空白韭菜样品中加入 3档浓度的吡虫啉标样，每个浓度重复5次，按上述方法对样品进行提取、净化和仪器测定后，测得本方法的添加回收率（表1）。吡虫啉在韭菜中的平均回收率为90.6%~103.7%，相对标准偏差为1.7%~3.3%。

表1 韭菜中吡虫啉的添加回收率

添加浓度 (mg/kg)	回收率 (%)					平均值	RSD (%)
	1	2	3	4	5		
0.5	89.9	89.2	89.8	93.0	91.0	90.6	1.7
0.1	88.7	91.2	93.7	90.0	96.2	92.0	3.3
0.01	101.0	105.2	103.2	102.7	106.4	103.7	2.1

## 2 试验结果

2.1 吡虫啉在韭菜上的消解动态 试验结果表明，山东露天消解原始沉积量为0.05mg/kg， $C=0.0887e^{-0.0603t}$ ，半衰期为11.5d，28d吡虫啉的检

出量低于0.01mg/kg (<LOQ)；山东保护地消解原始沉积量为0.17mg/kg， $C=0.2035e^{-0.0637t}$ ，半衰期为10.9d，28d吡虫啉的消解率已达90.8%（表和图3）。

表2 韭菜中吡虫啉的消解动态

时间 (d)	山东省 (露天)		山东省 (保护地)	
	残留量 (mg/kg)	消解率 (%)	残留量 (mg/kg)	消解率 (%)
1	0.050	-	0.17	-
2	0.052	-	0.095	-
3	0.094	-	0.14	-
5	0.100	-	0.24	-
7	0.071	24.5	0.17	29.2
14	0.043	54.3	0.13	45.8
21	0.039	58.5	0.064	73.3
28	<0.01	-	0.022	90.8
方程	$C=0.0887e^{-0.0603t}$		$C=0.2035e^{-0.0637t}$	
R <sup>2</sup>	0.6824		0.7034	
T <sub>1/2</sub> (d)	11.5		10.9	

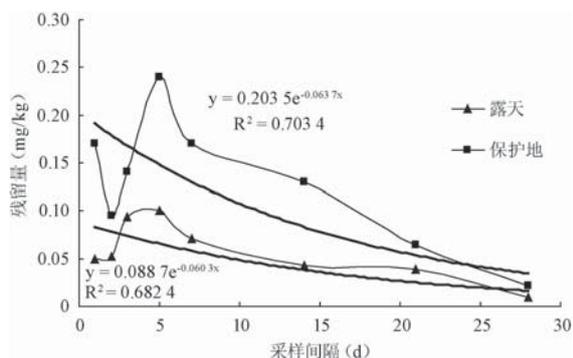


图3 山东露天和保护地韭菜中吡虫啉的消解动态

2.2 吡虫啉在韭菜中的最终残留量

2.2.1 保护地最终残留 吡虫啉在保护地韭菜中的最终残留结果表明, 山东和天津两地试验

以剂量450~675g a.i./hm<sup>2</sup>施药1次, 采收间隔期14d, 吡虫啉在韭菜中的最终残留量为0.042~0.34mg/kg, 采收间隔期21d, 吡虫啉在韭菜中的最终残留量为0.025~0.15mg/kg, 采收间隔期28d, 吡虫啉在韭菜中的最终残留量为0.016~0.032mg/kg (表3)。

2.2.2 露天最终残留 吡虫啉在露天韭菜中的最终残留结果表明, 山东、陕西、吉林和天津四地试验以剂量450~675g a.i./hm<sup>2</sup>施药1次, 采收间隔期14d, 吡虫啉在韭菜中的最终残留量为<0.01~0.19mg/kg, 采收间隔期21d, 吡虫啉在韭菜中的最终残留量为<0.01~0.065mg/kg, 采收间隔期28d, 吡虫啉在韭菜中的最终残留量为<0.01~0.034mg/kg (表4)。

表3 保护地韭菜中吡虫啉的最终残留量

地点	剂量 (g a.i./hm <sup>2</sup> )	次数	采收间隔期 (d)	残留量 (mg/kg)			
				1	2	3	平均
山东	450	1	14	0.042	0.042	0.042	0.042
			21	0.049	0.066	0.050	0.055
			28	0.015	0.019	0.014	0.016
	675	1	14	0.140	0.160	0.140	0.150
			21	0.140	0.160	0.140	0.150
			28	0.021	0.021	0.020	0.021
天津	450	1	14	0.240	0.075	0.082	0.130
			21	0.030	0.019	0.025	0.025
			28	0.043	0.032	0.022	0.032
	675	1	14	0.280	0.420	0.310	0.340
			21	0.063	0.065	0.063	0.064
			28	0.025	0.030	0.027	0.027

表4 露天韭菜中吡虫啉的最终残留量

地点	剂量 (g a.i./hm <sup>2</sup> )	次数	采收间隔期 (d)	残留量 (mg/kg)			
				1	2	3	平均
山东	450	1	14	0.052	0.054	0.054	0.053
			21	0.040	0.038	0.040	0.039
			28	0.017	0.015	0.017	0.016

续表

地点	剂量 (g a.i./hm <sup>2</sup> )	次数	采收间隔期 (d)	残留量 (mg/kg)			
				1	2	3	平均
山东	675	1	14	0.061	0.061	0.062	0.061
			21	0.062	0.068	0.066	0.065
			28	0.036	0.031	0.036	0.034
天津	450	1	14	0.012	0.015	0.014	0.014
			21	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			28	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
陕西	675	1	14	0.019	0.018	0.017	0.018
			21	0.011	<0.01	0.012	0.011
			28	0.013	<0.01	<0.01	0.011
吉林	450	1	14	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			21	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			28	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
吉林	675	1	14	0.058	0.061	0.028	0.049
			21	0.037	0.039	0.042	0.039
			28	0.017	0.018	0.015	0.017
吉林	675	1	14	0.180	0.190	0.210	0.190
			21	0.060	0.047	0.065	0.057
			28	0.025	0.030	0.024	0.026

### 3 小结

3.1 根据消解动态试验结果,吡虫啉在韭菜上的半衰期为10.9~11.5d,药后28d降解率达到90%。根据化学农药环境安全评价试验准则,吡虫啉属于易降解农药 ( $T_{1/2}<30d$ )。由图4可知,韭菜中吡虫啉在露天和保护地两种情况下,半衰期和消解曲线基本一致(先增加后减少),且在药后5d吡虫啉残留量达到最大值。保护地韭菜中吡虫啉的残留量比露天的要高,这可能与两种环境中日均光照强度、日均温度以及降雨量等气象因素有关。

3.2 根据最终残留试验结果,试验设1次施药,2个施药剂量450g a.i./hm<sup>2</sup>和675g a.i./hm<sup>2</sup>分别于末次施药后14、21、28d取样检测。天津保护地

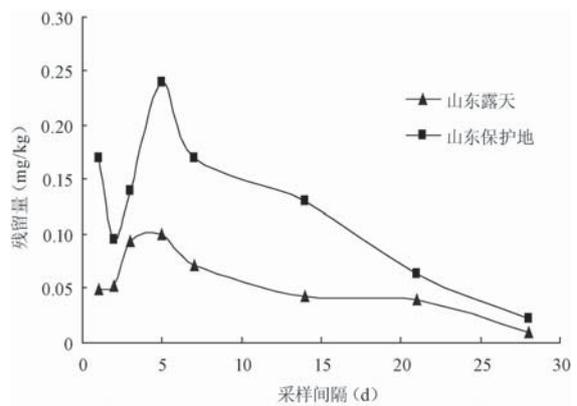


图4 吡虫啉在保护地和露天韭菜中的消解趋势图

韭菜中吡虫啉的残留量均高于露天,而山东保护地低剂量施药的韭菜中吡虫啉的残留量和露天的相差不大,高剂量施药的韭菜中,药后14

和21d测得的吡虫啉的残留量,保护地要明显高于露天,到28d,保护地和露天韭菜中残留量相差不多,(图5)。4地露天的残留试验结果表明,天津和陕西韭菜中吡虫啉的残留量均低于山东和陕西,主要与试验期间的气候因素有关,一般来讲,温度越高、光照时间越长、降雨频繁,都会导致农药的残留量减小。同时,4个试验点的施药时期不完全相同也是造成农药在韭菜中残留情况不尽相同的可能原因。

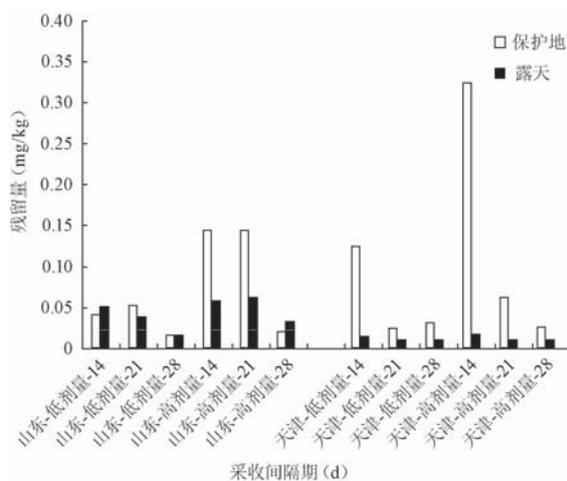


图5 吡虫啉在保护地和露天韭菜中的残留量

3.3 合理使用建议 根据2013年在山东、陕西、吉林和天津一年四地残留试验结果,吡虫啉10%可湿性粉剂以推荐高剂量450g a.i./hm<sup>2</sup>和推荐高

剂量1.5倍675g a.i./hm<sup>2</sup>施药1次,分别于采收间期14、21和28d取样检测。最后1次施药后14d,韭菜中吡虫啉的残留量为<0.01~0.34mg/kg,21d韭菜中吡虫啉的残留量为<0.01~0.15mg/kg,28d韭菜中吡虫啉的残留量为<0.01~0.034mg/kg。此残留量均低于我国制定韭菜上吡虫啉的最大残留限量值1mg/kg。由此可见,吡虫啉10%可湿性粉剂在韭菜上的安全施药条件是:用药量不超过4500g/hm<sup>2</sup>(有效成分450g a.i./hm<sup>2</sup>),最多施药1次,收获韭菜的安全间隔期为21d。

#### 参考文献

- [1] 唐振华. 新烟碱类杀虫剂的结构及活性及其药效基团[J]. 现代农药, 2002(1): 1-6.
- [2] 陈黎,王金芳,杜鹏,等. 韭菜中吡虫啉和啉虫脒残留的微波处理-逆固相分散法净化及液相色谱检测[J]. 分析化学研究报告, 2008, 36(10): 1364-1368.
- [3] 张金林,石键. 吡虫啉在苹果上残留动态研究[J]. 农业环境保护, 1997, 16(6): 247-251.
- [4] 唐萍芝,沈瑞清,张丽荣,等. 吡虫啉在枸杞中的残留降解动态[J]. 农药, 2005, 44(10): 471-472.
- [5] 李薇,伍一军,仇绍萍,等. 吡虫啉在萝卜及土壤中的残留动态[J]. 农药, 2006, 45(12): 840-841.
- [6] 吴声敢,吴俐勤,徐浩,等. 吡虫啉10%在水稻中的残留动态研究[J]. 农药, 2005, 44(1): 25-27.
- [7] 楼建晴,程敬丽,朱国念. 吡虫啉在甘蓝上的残留动态[J]. 农药, 2004, 43(1): 40-42.

## 加拿大颁布农药评估计划

加拿大有害生物管理局(PMRA)计划发布2015年4月至2016年3月间的35种(或类)活性成分重新评估决定。根据管理局最近三年的工作计划,公开的文件中包含了重新评估的信息,包括初级风险评估,再评估决定的建议以及再评估决定。再评估活性成分清单中包括了烟碱类杀虫剂,噻虫胺、吡虫啉和噻虫嗪。

2016年3月将发布11种活性成分的特殊评估建议或决定,包括:除草剂,2,4-D、莠去津、敌草腈、精吡氟禾草灵、咪唑烟酸、百草枯和氟乐灵;杀菌剂,五氯硝基苯;熏蒸消毒剂,氯化苦;以及木材防

腐剂,五氯酚钠。

2016年4月到2017年3月计划对10种或10类活性物质进行重新评估,同时颁布对11种活性物质的特别审查决定。2017年4月到2018年3月将颁布对29种或类活性物质重新评估决定,以及13项特别审查决定。PMRA最近开始对10种活性物质的再评估决定尚未明确时间。

PMRA也列出了计划截止到2015年5月完成的,43种或类活性物质重新评估,以及26种活性物质特殊审查的进行状态。

(周欣欣 译自《Agrow》No.20150601)