

阿维菌素在 3 种十字花科蔬菜中的残留消解动态

姚 杰, 柳 璇, 刘传德*, 周先学, 鹿泽启, 王志新, 李晓亮, 姜 蔚

(山东省烟台市农业科学研究院, 农业部果品质量安全风险评估实验室(烟台), 山东 烟台 265500)

摘 要: 为探明阿维菌素在十字花科蔬菜芥蓝、叶芥菜和芜菁中的残留消解行为和安全性, 建立了高效液相色谱测定 3 种蔬菜中阿维菌素残留量的分析方法。样品经丙酮提取, C_{18} 柱净化, 高效液相色谱-紫外检测器检测, 外标法定量; 运用所建立的方法对阿维菌素在山东烟台、河北保定、浙江绍兴、贵州贵阳、黑龙江哈尔滨和安徽宿州 6 个试验点的芥蓝、叶芥菜、芜菁中的残留消解动态和最终残留量进行了研究。结果表明: 阿维菌素在芥蓝、叶芥菜和芜菁中的消解速率很快, 半衰期分别为 0.3~0.6、2.2~3.1 和 0.8~1.0 d, 其残留量随时间延长而递减, 符合一级反应动力学方程, 属易消解型农药。

关键词: 阿维菌素; 十字花科蔬菜; 芥蓝; 叶芥菜; 芜菁; 残留; 消解动态

中图分类号: S482.3; TQ450.263

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2017)06-0771-05

Residue dissipation dynamics of abamectin in three cruciferous vegetables

YAO Jie, LIU Xuan, LIU Chuande*, ZHOU Xianxue, LU Zeqi,

WANG Zhixin, LI Xiaoliang, JIANG Wei

(Laboratory of Quality & Safety Risk Assessment for Fruit (Yantai), Ministry of Agriculture/Yantai Academy of Agricultural Sciences in Shandong Province, Yantai 265500, Shandong Province, China)

Abstract: In order to study the residual behavior and safety of abamectin in cabbage mustard, leaf mustard and turnip, an analytical method for the determination of abamectin residue in these three cruciferous vegetables was developed by using high performance liquid chromatography. The samples were extracted by acetone, purified by C_{18} column, and detected by HPLC-VWD. Residual dissipation dynamics and final residue levels of abamectin in cabbage mustard, leaf mustard and turnip from six experimental sites (Yantai in Shandong Province, Baoding in Hebei Province, Shaoxing in Zhejiang Province, Guiyang in Guizhou Province, Harbin in Heilongjiang Province and Suzhou in Anhui Province) were determined. The results showed the dissipation of abamectin in cabbage mustard, leaf mustard and turnip were rapid, with half-lives varied from 0.3-0.6 d, 2.2-3.1 d and 0.8-1.0 d, respectively. The residual contents of abamectin in three cruciferous vegetables decreased according to the first-order kinetics equation, which indicated that abamectin is an easily degradable pesticide.

Keywords: abamectin; cruciferous vegetables; cabbage mustard; leaf mustard; turnip; residues; dissipation dynamics

收稿日期: 2017-08-17; 录用日期: 2017-11-20.

作者简介: 姚杰, 男, 硕士研究生, E-mail: yj0510_1983@163.com; *刘传德, 通信作者 (Author for correspondence), 男, 研究员, 主要研究方向为植物保护和果品质量安全风险评估, E-mail: 13583577321@126.com

阿维菌素作为一种大环内酯双糖类化合物,是从土壤微生物中分离的天然产物,主要由 B1a 和 B1b 组成,其中 B1a 占 80% 以上,对多种作物的害虫和螨类具有很高的杀灭作用^[1]。阿维菌素具有高效、广谱、有效期长、不易产生抗药性等特点,作为甲胺磷等高毒禁用农药的替代品种,在谷物、油料作物、蔬菜及水果中应用广泛^[2-4]。按中国农药毒性分级标准,阿维菌素属高毒杀虫剂,对水生生物和蜜蜂等危害严重^[5-10],欧盟和日本等均制定了严格的限量标准^[11]。日本肯定列表制度中规定,阿维菌素在芜菁中的最大残留限量(MRL)值为 0.01 mg/kg,其他十字花科蔬菜中的 MRL 值为 0.1 mg/kg^[12];美国规定阿维菌素在叶菜中的 MRL 值为 0.1 mg/kg^[13];中国规定了阿维菌素在结球甘蓝、菠菜、芹菜和大白菜等多种蔬菜中的 MRL 值,大多为 0.05 mg/kg^[14],但尚未规定其在芥蓝、叶芥菜和芜菁中的 MRL 值。目前,有关阿维菌素在油菜、甘蓝、苹果和梨等作物上的残留研究已有报道^[15-18],阿维菌素在十字花科蔬菜芥蓝、叶芥菜和芜菁中使用较为常见,但其在芥蓝、叶芥菜和芜菁中的残留动态研究尚未见报道。

为明确阿维菌素在芥蓝、叶芥菜和芜菁上的残留状态,评价其在这 3 种十字花科蔬菜上的使用安全性,笔者于 2016 年在山东烟台、河北保定、浙江绍兴、贵州贵阳、黑龙江哈尔滨和安徽宿州 6 地进行田间试验,采用液相色谱-紫外检测器测定了阿维菌素在 3 种十字花科蔬菜中的残留消解动态和最终残留量。

1 材料与方法

1.1 仪器与药剂

岛津 LC-20A(配紫外检测器),岛津(中国)有限公司;IKA T25 组织捣碎机,德国 IKA 集团;SHA-B 恒温水浴振荡器,常州国华;RE-52AA 旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂。

阿维菌素(abamectin)标准品:100 μg/mL,由农业部环境保护科研监测所提供,用甲醇稀释配成 5 个浓度梯度(0.05、0.2、0.5、1、2 μg/mL)的系列标准溶液,于 4 ℃ 保存,备用;1.8% 阿维菌素乳油,河北威远生化农药有限公司;甲醇为色谱纯,丙酮、氯化钠及其他试剂均为市售分析纯;试验用水为重蒸馏水。

1.2 田间试验

按照《农药登记残留田间试验标准操作规程》^[19]进行。于 2016 年在山东烟台、河北保定、浙江绍兴、贵州贵阳、黑龙江哈尔滨和安徽宿州 6 个试验点进行阿维菌素在芥蓝、叶芥菜和芜菁上残留的田间试验,其中山东烟台和浙江绍兴为大棚试验,其他 4 地为露地试验。供试药剂为 1.8% 阿维菌素乳油。

1.2.1 消解动态试验 施药剂量为有效成分 20.25 g/hm²(制剂量 75 mL/667 m²),重复 3 次,共 3 个小区。处理间设保护隔离区,另设清水空白对照。分别于施药后 2 h 及、1、3、5、7、10、14、21、30 d 采样,每次采样随机在试验小区内采集 10 株以上(不少于 2 kg)生长正常的植株样品,切碎后混匀,四分法留样 250 g,于 -20 ℃ 保存,待测。

1.2.2 最终残留试验 设 2 个施药剂量:低剂量按有效成分 13.5 g/hm²(制剂量 50 mL/667 m²),高剂量按有效成分 20.25 g/hm²(制剂量 75 mL/667 m²),设 2 次施药和 3 次施药 2 个处理,每个处理 3 次重复,小区面积 20 m²,采样时间距离最后 1 次施药的间隔时间分别为 5、7 和 10 d。处理间设保护带,另设清水空白对照。采样及样品预处理方法与消解动态试验一致。

1.3 分析方法

1.3.1 样品前处理 准确称取 20.0 g(精确至 0.01 g)样品于 100 mL 塑料离心管中,加入 50.0 mL 丙酮,振荡 0.5 h;加入 5.0 g 氯化钠,剧烈振荡 1 min,于 3 000 r/min 下离心 5 min;取上清液 25 mL,于 40 ℃ 水浴旋转蒸发至约 2 mL;转入 SPE C₁₈ 柱,用 5 mL 水淋洗,弃去淋洗液;用 5 mL 甲醇洗脱,收集洗脱液,用氮气吹至近干;准确加入 2.0 mL 甲醇溶解残渣,用 0.45 μm 滤膜过滤,待液相色谱测定。外标法定量。

1.3.2 液相色谱检测条件 ODS-C₁₈ 色谱柱(150 mm × 4.6 mm, 5 μm),紫外检测波长 245 nm,柱温 30 ℃,流动相为 V(乙腈):V(水)=90:10,流速 1.0 mL/min,进样量 20 μL。

2 结果与分析

2.1 线性范围

在 0.05~2.0 mg/L 范围内,阿维菌素的质量浓度与对应的峰面积间呈良好的线性关系,线性方

程为 $y = 51\,062.9x + 161.8$, 相关系数 $r = 0.999\,9$ 。其色谱图见图 1。

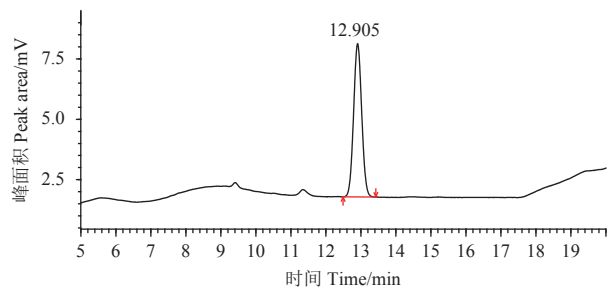


图 1 阿维菌素标准品色谱图 (0.5 mg/L)
Fig. 1 LC chromatogram of abamectin standard sample(0.5 mg/L)

2.2 添加回收率和定量限

分别在空白芥蓝、叶芥菜、芜菁叶和芜菁根中添加阿维菌素标准溶液, 添加水平分别为 0.01、0.05 和 0.5 mg/kg, 进行添加回收试验, 设空白对照, 每个添加水平重复 5 次。结果 (表 1)

表 1 阿维菌素在 3 种十字花科蔬菜中的平均添加回收率及相对标准偏差 (n = 5)

基质 Matrix	添加水平 Spiked level/ (mg/kg)	平均回收率 Average recovery/%	相对标准偏差 RSD/%
芥蓝 Cabbage mustard	0.01	89	6.1
	0.05	84	3.9
	0.5	88	3.5
叶芥菜 Leaf mustard	0.01	94	3.9
	0.05	83	3.1
	0.5	93	2.9
芜菁叶 Turnip tops	0.01	89	10
	0.05	97	2.5
	0.5	84	2.2
芜菁根 Turnip	0.01	96	5.5
	0.05	95	2.9
	0.5	84	1.7

表明: 在 0.01、0.05 和 0.5 mg/kg 添加水平下, 阿维菌素在芥蓝、叶芥菜、芜菁叶和芜菁根中平均回收率分别为 84%~89%、83%~94%、84%~97% 和 84%~96%, 相对标准偏差分别为 3.5%~6.1%、2.9%~3.9%、2.2%~10% 和 1.7%~5.5%。3 种蔬菜中阿维菌素残留的定量限均为 0.01 mg/kg。表明该方法准确度和精密度符合 NY/T 788—2004《农药残留试验准则》的要求^[20]。

2.3 消解动态试验结果

阿维菌素在哈尔滨市和绍兴市 2 个试验点 3 种十字花科蔬菜中的残留消解动态见表 2。由表中可以看出: 阿维菌素在芥蓝、叶芥菜和芜菁中的降解符合一级反应动力学方程 ($c_t = c_0e^{-kt}$), 属易消解型农药。施药后, 阿维菌素在芥蓝、叶芥菜、芜菁叶中的原始沉积量分别为 0.093 2~0.14、0.332~0.334 和 0.175~0.399 mg/kg, 可见, 其在不同试验点相同作物和相同试验点 3 种不同作物中的原始沉积量均有差异, 这可能是由于施药的天气条件, 如温湿度、风速等不同造成的。随着采样时间的延长, 阿维菌素在 3 种不同作物中的含量均不同程度的降低。施药后 3 d, 阿维菌素在芥蓝和芜菁叶中的消解率均在 80% 以上, 在叶芥菜中的消解率在 60% 以上; 施药后 5 d, 阿维菌素在芥蓝和芜菁叶中的残留量均低于定量限 0.01 mg/kg, 而在叶芥菜中的消解率在 70% 左右; 施药后 14 d, 阿维菌素在叶芥菜中的残留量低于定量限 0.01 mg/kg。由以上结果看出, 阿维菌素在叶芥菜中的降解速度比在芥蓝和芜菁叶中的慢, 显示了不同作物的差异性。此外, 大棚条件下阿维菌素在 3 种作物中的半衰期均略长于露地条件下的半衰期。

2.4 最终残留量试验结果

按阿维菌素在 3 种作物上的推荐使用最高

表 2 阿维菌素在 3 种十字花科蔬菜中的消解动力学方程

基质 Matrix	试验地点 Test site	消解动力学方程 Dissipation equation	半衰期 Half-life/d
芥蓝 Leaf mustard	黑龙江哈尔滨 (露地) Harbin, Heilongjiang(Open ground)	$c_t = 0.140e^{-2.08t}$	0.3
	浙江绍兴 (大棚) Shaoxing, Zhejiang(Greenhouse)	$c_t = 0.093\,2e^{-1.09t}$	0.6
叶芥菜 Leaf mustard	黑龙江哈尔滨 (露地) Harbin, Heilongjiang(Open ground)	$c_t = 0.334e^{-0.317t}$	2.2
	浙江绍兴 (大棚) Shaoxing, Zhejiang(Greenhouse)	$c_t = 0.332e^{-0.223t}$	3.1
芜菁叶 Turnip tops	黑龙江哈尔滨 (露地) Harbin, Heilongjiang(Open ground)	$c_t = 0.175e^{-0.848t}$	0.8
	浙江绍兴 (大棚) Shaoxing, Zhejiang(Greenhouse)	$c_t = 0.399e^{-0.678t}$	1.0

剂量 (13.5 g/hm^2) 和推荐高剂量的 1.5 倍 (20.25 g/hm^2), 施药 2~3 次, 分别于施药后 5、7 和 10 d 取样。阿维菌素在 1 年 6 地芥蓝中的最终残留量分别为 5 d: $<0.01\sim0.0183 \text{ mg/kg}$; 7 d: $<0.01 \text{ mg/kg}$; 10 d: $<0.01 \text{ mg/kg}$; 在 1 年 6 地叶芥菜中的最终残留量分别为 5 d: $<0.01\sim0.214 \text{ mg/kg}$, 7 d: $<0.01\sim0.07 \text{ mg/kg}$, 10 d: $<0.01 \text{ mg/kg}$; 在 1 年 6 地茼蒿叶中的最终残留量分别为 5 d: $<0.01\sim0.0216 \text{ mg/kg}$, 7 d: $<0.01\sim0.0113 \text{ mg/kg}$, 10 d: $<0.01 \text{ mg/kg}$; 在 1 年 6 地茼蒿根中的最终残留量均 $<0.01 \text{ mg/kg}$ 。阿维菌素在叶芥菜中的最终残留量均比同期芥蓝和茼蒿中的残留量大, 与消解动态试验数据相吻合。各期空白对照样品均未检出阿维菌素, 在相同的施药剂量和施药次数条件下, 随着采样间隔期的延长, 各试验点芥蓝、叶芥菜和茼蒿中阿维菌素的残留量均随之下降。

3 结论与讨论

目前, 尚未见有关阿维菌素在芥蓝、叶芥菜和茼蒿中的残留消解动态方面的研究报道。笔者于 2016 年在山东烟台、河北保定、浙江绍兴、贵州贵阳、黑龙江哈尔滨和安徽宿州 6 个试验点进行了阿维菌素在芥蓝、叶芥菜和茼蒿中的残留消解动态田间试验, 对阿维菌素在芥蓝、叶芥菜和茼蒿 (茼蒿叶、茼蒿根) 中的残留分析方法进行了研究, 最终确定的残留分析方法在准确度和灵敏度方面均符合残留分析的要求。本研究结果表明, 阿维菌素在芥蓝、叶芥菜和茼蒿叶中的半衰期分别为 $0.3\sim0.6 \text{ d}$ 、 $2.2\sim3.1 \text{ d}$ 和 $0.8\sim1.0 \text{ d}$ 。施药后 3 d, 阿维菌素在芥蓝和茼蒿叶中的消解率均在 80% 以上, 叶芥菜中的消解率在 60% 以上, 消解速率均较快, 阿维菌素在叶芥菜中的降解速率比在芥蓝和茼蒿叶中的相对较慢, 显示了不同作物的差异性。此外, 大棚条件下阿维菌素在 3 种作物中的半衰期均略长于露地条件下的半衰期, 这说明降解规律除了与农药本身的化学特性有关, 环境条件对农药的降解也有较大的影响。

在施药剂量为有效成分 13.5 和 20.25 g/hm^2 , 2~3 次施药, 7 d (安全间隔期) 后, 芥蓝、叶芥菜、茼蒿叶和茼蒿根中阿维菌素残留量分别为 $<0.01 \text{ mg/kg}$ 、 $<0.01\sim0.070 \text{ mg/kg}$ 、 $<0.01\sim0.011 \text{ mg/kg}$ 和 $<0.01 \text{ mg/kg}$, 阿维菌素在芥蓝、叶芥菜及茼蒿中的残留中值分别为 0.01、0.014、

0.01 mg/kg , 表明阿维菌素在芥蓝、叶芥菜及茼蒿中降解速率均较快。本研究结果探明了阿维菌素在芥蓝、叶芥菜和茼蒿中的消解动态规律与最终残留量, 为阿维菌素及其制剂在 3 种十字花科蔬菜上使用后的生态环境效益和食用安全性及其 MRL 值的制定提供了科学依据。

参考文献 (Reference):

- [1] 李卫平. 阿维菌素的研究进展[J]. 中国药业, 2012, 21(19): 108-110.
LI W P. Research progress of abamectin[J]. China Pharmaceut, 2012, 21(19): 108-110.
- [2] 孙娟, 孟水强. 阿维菌素的中国市场现状及发展趋势[J]. 世界农药, 2009, 31(S2): 18-21.
SUN J, MENG S Q. Status and development trend of avermectin in Chinese market[J]. World Pestic, 2009, 31(S2): 18-21.
- [3] 扈洪波, 朱蓓蕾, 李俊锁. 阿维菌素类药物的研究进展[J]. 畜牧兽医学报, 2000, 31(6): 520-529.
HU H B, ZHU B L, LI J S. Progress in research of avermectins[J]. Acta Veterinaria et Zootechnica Sinica, 2000, 31(6): 520-529.
- [4] 徐汉虹, 梁明龙, 胡林. 阿维菌素类药物的研究进展[J]. 华南农业大学学报, 2005, 26(1): 1-6.
XU H H, LIANG M L, HU L. Progress status in research of avermectins[J]. J South China Agric Univ, 2005, 26(1): 1-6.
- [5] 郑明奇, 邱立红, 王成菊, 等. 9 种含阿维菌素或氨基阿维菌素的农药对蜜蜂安全性评价[J]. 安徽农业科学, 2005, 33(6): 980-981.
ZHENG M Q, QIU L H, WANG C J, et al. Safety evaluation of pesticides containing avermectin or emamectin benzoate[J]. J Anhui Agric Sci, 2005, 33(6): 980-981.
- [6] 孙英健, 刁晓平, 沈建忠. 阿维菌素 B1a 对土壤微生物和蚯蚓的影响[J]. 应用生态学报, 2005, 16(11): 2140-2143.
SUN Y J, DIAO X P, SHEN J Z. Effects of avermectin B1a on soil microorganism and earthworm (*Eisenia fetida*)[J]. Chin J Appl Ecol, 2005, 16(11): 2140-2143.
- [7] 王静, 朱九生, 高海燕, 等. 7 种农药对家蚕的毒性评价及中毒症状学观察[J]. 生态毒理学报, 2010, 5(1): 57-62.
WANG J, ZHU J S, GAO H Y, et al. Toxicological evaluation of seven pesticides to *Bombyx mori* and observation of toxicosis symptoms[J]. Asian J Ecotoxicol, 2010, 5(1): 57-62.
- [8] 谢显传, 张少华, 王冬生, 等. 阿维菌素对蔬菜地土壤微生物及土壤酶的生态毒理效应[J]. 土壤学报, 2007, 44(4): 740-743.
XIE X C, ZHANG S H, WANG D S, et al. Eco-toxicological effects of abamectin on vegetable-growing soil microorganisms and enzymes activity[J]. Acta Pedologica Sinica, 2007, 44(4): 740-743.
- [9] 许玉艳, 刘巧荣, 付晓苹, 等. 阿维菌素对水生动物的毒性效应及残留检测研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(6): 2281-2288.
XU Y Y, LIU Q R, FU X P, et al. Toxicity effects of abamectin to

aquatic animals and its residue detection methods[J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(6): 2281-2288.

[10] LANKAS G R, GORDON L R. Toxicology[M]//CAMPBELL W C. Ivermectin and abamectin. New York: Springer-Verlag, 1989: 89-112.

[11] 中国 WTO/TBT-SPS 通报咨询网. 食品中农药残留限量[EB/OL]. [2017-03-12]. <http://www.tbt-sps.gov.cn/Pages/home.aspx>.
WTO/TBT-SPS Notification and Enquiry of China. Pesticide residues in food maximum residue limits[EB/OL]. [2017-03-12]. <http://www.tbt-sps.gov.cn/Pages/home.aspx>.

[12] 食品伙伴网. 食品数据库-日本肯定列表查询[DB/OL]. [2017-03-12]. <http://db.foodmate.net/kending/>.
Food Partner Network, Ministry of Agriculture. Food database-inquiries of Japan's Positive List[DB/OL]. [2017-03-12]. <http://db.foodmate.net/kending/>.

[13] 农业部农药检定所. 中国农药信息网农药综合查询系统[DB/OL]. [2017-03-02]. <http://www.chinapesticide.gov.cn/>.
Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture. Integrated pesticide query system in China pesticide information network[DB/OL]. [2017-03-02]. <http://www.chinapesticide.gov.cn/>.

[14] 食品中农药最大残留限量: GB 2763—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
National food safety standard—maximum residue limits for pesticides in food: GB 2763—2014[S]. Beijing: Standards Press of China, 2014.

[15] 袁蕾, 王会利, 李建中. 阿维菌素在油菜和土壤中的残留及降解行为研究[J]. 环境化学, 2011, 30(2): 490-494.
YUAN L, WANG H L, LI J Z. Residue and dissipation kinetics of abamectin in cole and soil[J]. Environ Chem, 2011, 30(2): 490-494.

[16] 袁蕾, 李建中, 莫汉宏, 等. 规范残留试验下阿维菌素在油白菜和结球甘蓝中的残留及消解动态[J]. 农药学报, 2010, 12(2): 185-189.
YUAN L, LI J Z, MO H H, et al. Residue and decline dynamics of abamectin in *Brassica campestris* and *Brassica oleracea* under supervised field trials[J]. Chin J Pestic Sci, 2010, 12(2): 185-189.

[17] 李增梅, 邓立刚, 赵淑芳, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法研究阿维菌素在苹果和土壤中的残留消解动态[J]. 分析化学, 2010, 38(10): 1505-1509.
LI Z M, DENG L G, ZHAO S F, et al. Determination of abamectin in apples and soil by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chin J Anal Chem, 2010, 38(10): 1505-1509.

[18] 段劲生, 王梅, 董旭, 等. 3% 阿维菌素 ME 在梨和土壤中残留动态研究[J]. 中国农学通报, 2015, 31(8): 128-133.
DUAN J S, WANG M, DONG X, et al. Residual dynamics of abamectin 3% ME in pear and soil[J]. Chin Agric Sci Bull, 2015, 31(8): 128-133.

[19] 农业部农药检定所. 农药登记残留田间试验标准操作规程[M]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture. Standard operating procedures on pesticide registration residue field trials[M]. Beijing: Standards Press of China, 2007.

[20] 农药残留试验准则: NY/T 788—2004[S]. 北京: 中国农业出版社, 2004.
Guideline on pesticide residue trials: NY/T 788—2004[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2004.

(责任编辑: 曲来娥)

• 书 讯 •

《中国农药科技界著名老专家传略》

李正名 主编

由南开大学中国工程院院士李正名教授主编的《中国农药科技界著名老专家传略》一书已于 2017 年 10 月由天津南开大学出版社正式出版, 全书介绍了 58 位我国农药界著名老专家传略, 计 11.5 万字, 共 162 页, 需者可直接向出版社函购(天津南开区卫津路 600 号南开大学出版社), 每本售价 62.00 元。

(张一宾 提供)