

桂维阳,许能祥,董臣飞,等. 青贮稻草中吡虫啉与三环唑降解动态及饲用安全性[J]. 江苏农业科学,2015,43(12):259-262.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.12.083

青贮稻草中吡虫啉与三环唑降解动态及饲用安全性

桂维阳,许能祥,董臣飞,程云辉,丁成龙

(江苏省农业科学院畜牧研究所,江苏南京 210014)

摘要:为探讨青贮稻草中的农药残留量及其饲用安全性,以 2 个粳稻品种为研究对象,分别喷施推荐用量以及推荐用量的 1.5、2.0 倍的吡虫啉和三环唑,分别于施药后 25、30、35 d 收获稻草并进行青贮处理,并分别于青贮后 40、50、60 d 测定 2 种农药的残留量。结果表明,吡虫啉和三环唑在青贮后稻草中的含量与施药剂量呈正相关,施药后取样时间距施药时间越短,其残留量越高,不同水稻品种间降解速率差异不显著。相同收获期不同青贮时间的稻草农药残留量差异不显著。同一水稻品种相同收获期不同青贮时间的农药降解程度随青贮时间的延长趋于一致,同一时间收获后 2 种农药的降解程度与喷施浓度及青贮时长无明显相关性。推荐使用量条件下,2 种农药施药后 35 d 收获的稻草无论是否青贮,这 2 种农药的残留量均处于安全水平,可安全用于草食动物的饲养。

关键词:青贮稻草;吡虫啉;三环唑;降解动态;饲用安全性

中图分类号: TQ450.2⁺6;S816.5⁺31.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2015)12-0259-04

水稻是我国重要的粮食作物,每年产生大量的秸秆。伴随人们生产生活方式的改变,稻秸被农民用作燃料的比例日益减少^[1],由于缺乏其他具有经济价值的利用方式,导致大量稻秸被废弃焚烧^[2],开发利用水稻秸秆既可以避免秸秆焚烧带来的大气污染,同时也有效地利用资源^[1,3]。稻草是我国广大农区反刍家畜粗饲料的重要来源之一,晒制稻草干草

是保存稻草的方法之一,但由于水稻收获季节气温较低不利于稻草的晒制,而对于晚粳型水稻收获期更晚,收获时期气温更低,并时常受到阴雨天气的困扰,致使稻草晒制过程中易霉变,而在晒制过程中由于光解等作用,稻草的饲用品质下降,适口性差^[1]。新鲜稻草青贮技术是提高秸秆饲用价值的主要技术措施之一,稻草青贮可以更好地保持水稻秸秆中的营养成分,而且青贮发酵过程中产生一定量的乳酸和芳香族化合物,这些化合物具酸香味,柔软多汁,适口性好,该方法已在畜牧生产中的逐步广泛应用^[3]。

稻米生产不同于常规牧草,由于在水稻生长过程中除草剂、杀虫剂的使用较多^[4-6],不可避免地造成稻秸中农药残留的发生。目前针对稻草用作动物饲料的饲用安全性研究较少^[7],本试验通过水稻中主要使用的农药残留检测以及农药在青贮条件下的降解动态研究,为青贮稻草的饲用安全性提

收稿日期:2015-06-11

基金项目:江苏省农业科技自主创新资金[编号: CX(12)1002];国家牧草产业技术体系项目(编号: CARS-35-31)。

作者简介:桂维阳(1989—),女,山东枣庄人,硕士研究生,从事饲料安全性评估研究。E-mail: 517794574@qq.com。

通信作者:丁成龙,博士,研究员,从事草饲料调制利用研究。Tel: (025)84391191; E-mail: dingcl@jaas.ac.cn。

小肠被旷置等^[3]。本试验研究发现,SG 组与 SO 组、C 组比较,有效控制了体质量和进食量,控制血糖和改善糖耐量的作用。表明体质量减轻和进食量减少是手术治疗糖尿病的机制之一,与相关报道结论^[4-5]一致。

大量文献资料显示,并不是手术改善糖尿病的唯一机制,术后胃肠道激素的变化直接或间接影响着胰岛素的分泌和作用^[6]。Ghrelin 在鼠及人体内可以抑制胰岛素释放,Ghrelin 水平降低与空腹胰岛素水平升高及胰岛素抵抗存在关联,表明 Ghrelin 在胰岛素释放过程中发挥着重要作用。本试验袖状胃切除术切除了 Ghrelin 的主要分泌部位——胃底部,直接减少了 Ghrelin 的分泌,SG 组在术后 2 周血清中的 Ghrelin 含量降低 50%,术后第 8 周几乎为零。表明 SG 手术对糖尿病有治疗作用,并且该作用是通过降低 Ghrelin 水平来实现。

SG 手术治疗糖尿病机制复杂,可以通过控制食欲、降低体质量来改善糖代谢,使血清 Ghrelin 水平降低,削弱其拮抗胰岛素的作用,有利于治疗糖尿病。但 SG 手术治疗糖尿病的生理生化机制还有待进一步研究阐明。

参考文献:

- [1] 杜冠华,李学军,张永祥,等. 药理学实验指南—新药发现和药理学评价[M]. 北京:科学出版社,2001:698-712.
- [2] Iizuka S, Suzuki W, Tabuchi M, et al. Diabetic complications in a new animal model (TSOD mouse) of spontaneous NIDDM with obesity[J]. Experimental Animals, 2005, 54: 71-83.
- [3] Pories W J, Albrecht R J. Etiology of type II diabetes mellitus: role of the foregut[J]. World Journal of Surgery, 2001, 25(4): 527-531.
- [4] Rubino F. Is type 2 diabetes an operable intestinal disease? A provocative yet reasonable hypothesis[J]. Diabetes Care, 2008, 31(Suppl 2): S290-S296.
- [5] Knowler W C, Barrett-Connor E, Fowler S E, et al. Reduction in the incidence of type 2 diabetes with lifestyle intervention or metformin[J]. New England Journal of Medicine, 2002, 346: 393-403.
- [6] Rubino F, Gagner M. Potential of surgery for curing type 2 diabetes mellitus[J]. Annals of Surgery, 2002, 236(5): 554-559.

供参考依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试水稻品种有 2 个,分别为新近育成并在生产上大面积推广应用的粳稻品种南粳 5055 和镇稻 10 号。

1.2 田间试验设计

试验小区面积 35 m²,四周设保护行。2013 年 8 月 23 日,在稻飞虱发生期用喷雾器均匀喷雾 1 次,农药喷施量设 3 个浓度梯度,即推荐用量(CK)、推荐用量的 1.5、2 倍,吡虫啉的用量分别为 300、450、600 g/hm²。三环唑的用量分别为 400、600、800 g/hm²。喷药后 25、30、35 d 取样,随机取 1 m² 水稻进行收割、去穗,用铡刀切割成 2 cm 左右的小段,取 500 g 添加同一浓度的乳酸菌后进行袋贮,每个处理青贮 20 袋。青贮后的 25、30、35 d 开袋取样,测定农药残留量。

1.3 样品的提取和净化

1.3.1 提取 取水稻秸秆约 30 g,粉碎后准确称量 20 g 于 100 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 乙腈,振摇 30 min 后超声提取 30 min,取上清液 15 mL 于 25 mL 离心管中,加入 4 g 无水硫酸镁,涡旋 1 min 后静置,3 000 r/min 离心 5 min,取上清液 10 mL 于试管中,氮气吹干,加入 1 mL 乙腈复溶,待净化。

1.3.2 净化 (1) 吡虫啉。取 Supelclo ENVI - 18 (0.5 g/3 mL)加 5 mL 乙腈预淋洗,再用 5 mL 25% 乙腈水溶液平衡柱,加载 1 mL 样品提取液,用 20 mL NaOH - NaCl 溶液洗柱,弃去,3 mL 30% 乙腈水溶液洗脱,收集洗脱液,HPLC 检测。(2)三环唑。称取 80 mg PSA 和 20 mg 石墨化炭黑于 2 mL 塑料离心管中,用移液枪移取 1 mL 提取液于上述离心管中,涡旋 30 s,再以 6 000 r/min 离心 1 min,从中移取 0.5 mL 上清液于进样小瓶中,用高效液相色谱法检测。

1.4 液相色谱条件

色谱柱:安捷伦 HC - C₁₈ 色谱柱,250 mm × 4.6 mm × 5 μm。吡虫啉液相色谱条件:检测波长 269 nm,柱温 40 ℃,流速 0.8 mL/min,进样量 20 μL,流动相为水:乙腈 = 60:40 (体积比),相对保留时间在 5.5 ~ 5.8 min 之间。

三环唑液相色谱条件:检测波长 223 nm,柱温 35 ℃,流速 1.0 mL/min,进样量 20 μL,流动相为甲醇:水 = 80:20 (体积比),三环唑相对保留时间在 3.2 ~ 3.8 min 之间。

2 结果与分析

2.1 标准曲线的绘制

准确称取吡虫啉及三环唑标准样品各 100 mg,分别置于 2 个 100 mL 容量瓶中,用乙腈精确定容,作为母液,配成浓度分别为 0.2、0.4、0.5、0.8、1.0、5.0、8.0 mg/L 的溶液。在上述色谱条件下,取各浓度溶液 1 mL 进行检测,以溶液浓度为横坐标、峰面积为纵坐标进行标准曲线绘制。吡虫啉标准溶液曲线回归方程为 $y = 133.14x - 5.8578$ ($r^2 = 0.9997$),三环唑标准溶液曲线回归方程为 $y = 104.35x - 7.512$ ($r^2 = 0.9995$),吡虫啉(图 1)和三环唑(图 2)标准曲线均呈良好线性关系。

2.2 回收率的测定

分别添加不同浓度吡虫啉和三环唑标准样品于 2 种水稻

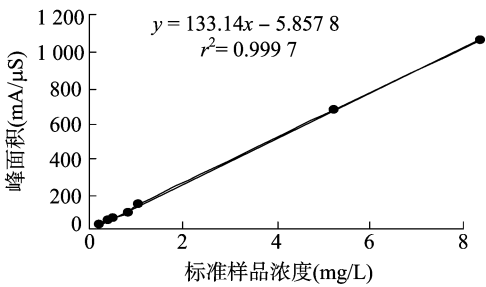


图1 吡虫啉的标准曲线

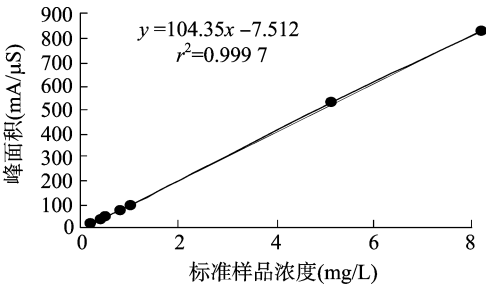


图2 三环唑的标准曲线

秸秆青贮后的空白对照样品中,经 HPLC 检测,计算回收率。添加回收率及变异系数详见表 1,2 种水稻秸秆中吡虫啉平均回收率在 93.13% ~ 109.28% 之间,变异系数在 5.92% ~ 11.03% 之间;三环唑的平均回收率在 90.68% ~ 116.09% 之间,变异系数在 2.96% ~ 8.13% 之间。在“1.4”节中描述的检测条件下,吡虫啉的最小检出量(由基质空白所产生的仪器背景信号的 3 倍值的相应量)为 1 ng,根据公式可得出吡虫啉最小检测浓度为 0.05 mg/kg;三环唑的最小检出量为 0.125 ng,三环唑最小检测浓度为 6.25 μg/kg。

表 1 吡虫啉及三环唑在青贮稻秸中添加回收率

秸秆样品	吡虫啉			三环唑		
	添加浓度 (mg/kg)	平均回 收率(%)	变异系 数(%)	添加浓度 (mg/kg)	平均回 收率(%)	变异系 数(%)
南粳 5055	0.05	95.13	11.03	0.05	116.09	4.25
	0.10	99.87	9.86	0.25	98.15	7.82
	0.25	107.29	8.61	0.50	90.68	8.13
镇稻 10 号	0.05	99.01	7.29	0.05	93.47	2.96
	0.10	93.13	8.47	0.25	93.83	6.84
	0.25	109.28	5.92	0.50	94.09	3.59

2.3 吡虫啉和三环唑在青贮稻草中的残留

分别于喷撒吡虫啉和三环唑后第 25、30 和 35 天收获稻草,对其进行青贮处理,这 2 种农药有效成分在秸秆中的残留量与施药剂量、收获时间、青贮时间等因素存在显著相关关系。

试验结果(表 2)表明,南粳 5055 秸秆青贮 40、50、60 d 后,正常喷施浓度条件下,青贮料中吡虫啉残留量为 0.063 1 ~ 0.713 0 mg/kg,消解率在 14.22% ~ 49.20% 之间;喷施 1.5 倍正常喷施浓度后青贮料中吡虫啉残留量是 0.056 ~ 0.731 mg/kg,消解率在 6.10% ~ 48.08% 之间;喷施 2.0 倍正常喷施浓度农药后青贮料中吡虫啉残留量为 0.061 ~ 0.926 mg/kg,消解率在 12.54% ~ 44.06% 之间。

镇稻 10 号秸秆青贮后,正常喷施浓度条件下,青贮料中吡虫啉残留量为 0.053 ~ 0.687 mg/kg,消解率在 4.84% ~

表 2 吡虫啉在南梗 5055 青贮秸秆中的残留

取样时间 (d)	农药推荐用量			农药推荐用量的 1.5 倍			农药推荐用量的 2.0 倍		
	开袋时间 (d)	残留量 (mg/kg)	消解率 (%)	开袋时间 (d)	残留量 (mg/kg)	消解率 (%)	开袋时间 (d)	残留量 (mg/kg)	消解率 (%)
25	40	0.713		40	0.731		40	0.926	
	50	0.547	23.28	50	0.608	16.83	50	0.682	26.35
	60	0.409	42.64	60	0.499	31.74	60	0.518	44.06
30	40	0.187		40	0.287		40	0.327	
	50	0.109	41.71	50	0.203	29.27	50	0.286	12.54
	60	0.095	49.20	60	0.149	48.08	60	0.209	36.09
35	40	0.091 4		140	0.082		40	0.096	
	50	0.078 4	14.22	50	0.077	6.10	50	0.083	13.54
	60	0.061 3	32.93	60	0.056	31.71	60	0.061	36.46

40.61%之间;喷施 1.5 倍正常喷施浓度后,青贮料中吡虫啉的残留量为 0.069 ~ 0.877 mg/kg,消解率在 8.54% ~ 52.43%之间;喷施 2.0 倍正常浓度农药后,青贮料中吡虫啉的残留量为 0.057 ~ 0.819 mg/kg,消解率在 6.85% ~ 49.45%之间(表 3)。

南梗 5055 秸秆青贮后,喷施正常浓度农药条件下,青贮

料中三环唑的残留量为 0.031 ~ 0.208 mg/kg,消解率在 18.75% ~ 59.56%之间;喷施 1.5 倍正常喷施浓度时,青贮料中三环唑的残留量为 0.077 ~ 0.319 mg/kg,消解率在 13.27% ~ 37.93%之间;喷施 2.0 倍正常浓度农药后,青贮料中的三环唑残留量为 0.086 ~ 0.384 mg/kg,消解率在 10.18% ~ 40.36%之间(表 4)。

表 3 吡虫啉在镇稻 10 号青贮秸秆中的消解动态

取样时间 (d)	农药推荐用量			农药推荐用量的 1.5 倍			农药推荐用量的 2.0 倍		
	开袋时间 (d)	残留量 (mg/kg)	消解率 (%)	开袋时间 (d)	残留量 (mg/kg)	消解率 (%)	开袋时间 (d)	残留量 (mg/kg)	消解率 (%)
25	40	0.687		40	0.877		40	0.819	
	50	0.513	25.33	50	0.766	12.66	50	0.738	9.89
	60	0.408	40.61	60	0.598	31.81	60	0.414	49.45
30	40	0.269		40	0.309		40	0.292	
	50	0.174	35.32	50	0.213	31.07	50	0.201	31.16
	60	0.165	38.66	60	0.147	52.43	60	0.183	37.33
35	40	0.062		40	0.082		240	0.073	
	50	0.059	4.84	50	0.075	8.54	50	0.068	6.85
	60	0.053	14.52	60	0.069	15.85	60	0.057	21.92

表 4 三环唑在南梗 5055 青贮秸秆中的消解动态

取样时间 (d)	农药推荐用量			农药推荐用量的 1.5 倍			农药推荐用量的 2.0 倍		
	开袋时间 (d)	残留量 (mg/kg)	消解率 (%)	开袋时间 (d)	残留量 (mg/kg)	消解率 (%)	开袋时间 (d)	残留量 (mg/kg)	消解率 (%)
25	40	0.208		40	0.319		40	0.384	
	50	0.132	36.54	50	0.245	23.20	50	0.318	17.19
	60	0.087	58.17	60	0.198	37.93	60	0.229	40.36
30	40	0.183		40	0.273		40	0.285	
	50	0.119	34.97	50	0.214	21.61	50	0.256	10.18
	60	0.074	59.56	60	0.178	34.80	60	0.217	23.86
35	40	0.048		40	0.098		40	0.112	
	50	0.039	18.75	50	0.085	13.27	50	0.097	13.39
	60	0.031	35.42	60	0.077	21.43	60	0.086	23.21

镇稻 10 号秸秆青贮后,喷施正常浓度农药条件下,青贮料中三环唑残留量为 0.033 ~ 0.287 mg/kg,消解率在 11.90% ~ 49.47%之间;喷施 1.5 倍正常喷施浓度农药后,青贮料中三环唑的残留量为 0.042 ~ 0.308 mg/kg,消解率在 9.80% ~ 36.46%之间;喷施 2.0 倍正常浓度农药后,青贮料中三环唑的残留量为 0.081 ~ 0.324 mg/kg,消解率在 8.33% ~ 36.18% 之间(表 5)。

吡虫啉和三环唑在青贮稻草中的含量与施药剂量密切相关,在其他条件相同时,施药剂量与青贮稻草中农药的残留量

呈正相关,取样时间距施药时间越短,则青贮稻秆中的残留量也越高,不同品种间农药降解速率差异不明显。相同收获期不同青贮时长的稻草样品间,农药残留量差异不明显,同品种相同收获期不同青贮时长的农药降解程度随青贮时间的延长趋于一致,同一时间收获的稻草青贮后,2 种农药的降解程度和喷施浓度及青贮时间无明显相关性。

2.4 青贮稻草的饲用安全性

我国尚未制定有关稻草用作饲料的吡虫啉及三环唑最高残留量的安全标准,按照推荐使用量喷施农药2次,在第2次

表 5 三环唑在镇稻 10 号青贮秸秆中的消解情况

取样时间 (d)	农药推荐用量			农药推荐用量的 1.5 倍			农药推荐用量的 2.0 倍		
	开袋时间 (d)	残留量 (mg/kg)	消解率 (%)	开袋时间 (d)	残留量 (mg/kg)	消解率 (%)	开袋时间 (d)	残留量 (mg/kg)	消解率 (%)
25	40	0.287		40	0.308		40	0.324	
	50	0.215	25.09	50	0.246	20.13	50	0.297	8.33
	60	0.176	38.68	60	0.207	32.79	60	0.218	32.72
30	40	0.188		40	0.288		40	0.293	
	50	0.134	28.72	50	0.216	25.00	50	0.225	23.21
	60	0.095	49.47	60	0.183	36.46	60	0.187	36.18
35	40	0.042		40	0.051		40	0.094	
	50	0.037	11.90	50	0.046	9.80	50	0.083	11.70
	60	0.033	21.43	60	0.042	17.65	60	0.081	13.83

施药后第 35 天收获并青贮 40 d,稻草中吡虫啉及三环唑的残留量均在美国和欧盟制定的食品药品安全范围内^[8]。试验中所用的材料为晚粳型水稻品种,收获期普遍较晚,施药后至收获的停药时间一般均在 35 d 以上,因此在推荐用量的条件下,稻草中的吡虫啉及三环唑含量均处于安全水平,可以安全用作动物饲料。

吡虫啉和三环唑的半衰期时间均较短,表明这 2 种农药都属于快速降解的类型。由于夏季气温高、光解作用强,利于农药降解,且夏季降雨量大,2 种农药均有一定的水溶性,较易随雨水流失。从食品安全角度分析,农药消解迅速不易造成残留超标,但从病虫害防治方面出发,消解速度快,会降低药效的保存时间,不利于病虫害防治。选择喷施农药时,使用者应综合 2 个方面的因素进行选择,既要考虑水稻的安全生产,也要兼顾农业环境保护。

3 结论与讨论

有关青贮过程对稻草中农药残留降解的影响未见有报道,本研究设定不同收获期、不同微贮时间对水稻秸秆中吡虫啉和三环唑残留量的影响。研究表明,吡虫啉和三环唑在青贮后稻草中的含量与施药剂量呈正相关,施药后取样时间距施药时间越短,其残留量越高,且不同水稻品种间降解速率差异不明显。相同收获期不同青贮时间的稻草间,农药残留量差异不显著。同一水稻品种相同收获期不同青贮时间的农药降解程度随青贮时间的延长趋于一致,同一时间收获后 2 种农药的降解程度与喷施浓度及青贮时长无明显相关性。

吡虫啉和三环唑的半衰期时间均较短,吡虫啉的消解半衰期为 1.6~4.3 d^[9-11],三环唑的半衰期为 2.59~9.00 d^[12-13],可见这 2 种农药都属于快速降解类型。由于夏季气温高、光照充足、光解作用强,利于农药降解,且夏季降雨量大,这 2 种农药均有一定的水溶性,较易随雨水流失。从食品安全角度分析,农药消解迅速,不易造成残留超标,但从病虫害防治方面考虑,消解速度快,会降低药效的保存时间,不利于病虫害防治。选择喷施农药时,使用者应综合两方面的因素进行选择,既要考虑水稻的安全生产,也要兼顾农业环境保护,以及保障性畜饲喂安全。

同前期自然条件下这 2 种农药的降解速率研究结果相比^[14],大田自然条件下稻草中残留农药的降解速率更高,而青贮过程对于残留农药的降解有一定的抑制作用,相同农药不同水稻品种间差异不明显。究其原因,青贮条件下为厌氧

且呈酸性环境,缺乏氧气及光解作用,同时这 2 种农药均呈弱酸性,因此青贮条件下其降解速率有一定程度的下降。但从饲用安全性方面来看,按正常推荐用量水平下,喷药后 35 d,稻草中吡虫啉和三环唑的残留量均处于饲用安全水平。

在本研究中只涉及到吡虫啉和三环唑在水稻植株中的残留分析,而生产实践中施用于水稻生产中的农药种类繁多,施用量视水稻发病程度而定,稻草作为饲料利用的安全性评价远不止于本试验的研究内容,因此本研究内容仅供稻草饲料化利用中安全性评价的参考,更多的研究还有待于进一步开展。

参考文献:

[1] 焦桂枝,马照民. 农作物秸秆的综合利用[J]. 中国资源综合利用,2003(1):19-21.

[2] 尹 聪,朱 彬,曹云昌,等. 秸秆焚烧影响南京空气质量的成因探讨[J]. 中国环境科学,2011,31(2):207-213.

[3] 陈明霞,刘秦华,张建国. 饲料稻新材料的特性及添加物对其青贮品质的影响[J]. 草业学报,2011,20(5):201-206.

[4] 边连全. 农药残留对饲料的污染及其对畜产品安全的危害[J]. 饲料工业,2005,26(9):1-5.

[5] 李凤娜,王继成. 影响饲料安全的因素[J]. 中国饲料,2005(2):37-39.

[6] 洪崇高,丁晓宇,林 伟,等. 我国水稻主产区农药使用调查及安全生产的建议与对策[J]. 亚热带农业研究,2008,4(2):136-140.

[7] 李 佳,龚道新,易丽君,等. 25% 己唑醇·三环唑悬浮剂在水稻植株上的残留与消解动态[J]. 农药,2010,49(8):590-592.

[8] European Union. Pesticide EU-MRLs[DB/OL]. (2010-10-08)[2013-10-16]. http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/.

[9] 吴声敢,吴俐勤,徐 浩,等. 吡虫啉在水稻及稻田环境中的残留动态研究[J]. 浙江农业学报,2004,16(5):274-278.

[10] 吴声敢,吴俐勤,徐浩地,等. 10% 吡虫啉在水稻中残留动态研究[J]. 农药,2006,44(1):25-27.

[11] 孙玉珍,罗明标,李建强,等. 液相微萃取-高效液相色谱法测定水稻中的吡虫啉[J]. 现代农药,2008,7(6):43-46.

[12] 付 羽,李 明,刘明垠,等. 高效液相色谱法同时测定水稻及土壤中稻瘟灵和三环唑[J]. 湖北农业科学,2012,51(11):2325-2328.

[13] 肖云祥,陈鹤鑫,奖德方. 三环唑在水稻和土壤中的消解动态和持久性研究[J]. 农业环境保护,1991,10(1):9-11.

[14] 桂维阳,许能祥,丁成龙. 稻秆中吡虫啉和三环唑的残留监测及饲用安全性研究[J]. 江苏农业学报,2014,30(5):1153-1160.