

李胤均, 钱 程, 谢德芳. 芒果套袋前后喷施吡虫啉·噻嗪酮农药的消解动态研究[J]. 江苏农业科学, 2016, 44(3): 276–278.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.03.079

# 芒果套袋前后喷施吡虫啉·噻嗪酮 农药的消解动态研究

李胤均<sup>1,2</sup>, 钱 程<sup>1,2</sup>, 谢德芳<sup>1</sup>

(1. 华中农业大学, 湖北武汉 430070; 2. 中国热带农业科学院分析测试中心, 海南海口 571101)

**摘要:**建立喷施清水的对照、套袋前喷药、套袋后喷药、不套袋喷药 4 种处理方法, 喷施 38% 吡虫啉和噻嗪酮混合悬浮剂, 建立芒果中吡虫啉、噻嗪酮残留的高效液相色谱(HPLC)检测方法。结果表明, 在 0.05~0.5 mg/kg 添加水平下, 吡虫啉和噻嗪酮的平均回收率分别为 82.6%~93.8%、101.4%~104.2%, 相对偏差(RSD)分别为 1.9%~4.5%、9.3%~15.6%。芒果中吡虫啉、噻嗪酮的最小检出量均为 0.01 mg/kg。吡虫啉套袋前施药、套袋后施药、不套袋施药 3 种处理方式下的半衰期分别是 16.74、6.38、8.10 d。噻嗪酮在套袋前施药、不套袋施药 2 种处理方式下的半衰期分别是 9.72、9.23 d。套袋后施药的噻嗪酮的残留量低, 第 3 天已经低于检出限。套袋处理降低了 2 种农药在芒果上的消解速率, 吡虫啉在芒果上有较强的内吸性。

**关键词:**吡虫啉; 噻嗪酮; 芒果; 动态; 内吸性

**中图分类号:** S481<sup>+</sup>.8      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1002-1302(2016)03-0276-03

我国于 20 世纪 90 年代从日本引进套袋技术, 主要应用在苹果、葡萄、梨等温带果树上。近年来, 随着套袋技术的推广, 套袋技术在热带作物上的应用也越来越普及。芒果是热带作物, 栽培环境需要高湿高热, 常常会受到病菌、害虫的侵袭。每年我国因病虫害造成的芒果产量损失占总产量的 30%<sup>[1]</sup>。套袋技术的应用可以避免果实受病虫害侵袭, 减少机械损伤, 提高外观品质, 减少农药使用次数, 对芒果的种植具有积极影响<sup>[2]</sup>。套袋技术不能完全代替农药对作物的保护作用。本研究探索对作物喷施农药的前提下如何更有效地使用套袋技术, 确保农药在作物上的消解半衰期更短, 从而指导实际生产。

国内外关于芒果套袋研究较多, 主要集中在套袋对果实品质影响以及套袋对农药残留的影响。一般认为, 套袋能提高芒果的外观品质, 增强芒果表面的光洁度、减少斑点、改善色泽, 从而提高芒果的商品品质。套袋处理可以降低水果中的农药残留。绝大多数农药残留试验的处理方式是套袋后对果树进行喷药处理<sup>[3-4]</sup>, 这种处理减少了果实和农药的直接接触, 农药的原始积累量降低了, 因此必定降低了农药残留量。在实际生产中, 芒果从保花保果到果实的最后成熟期间, 往往多次喷药, 在未套袋之前, 芒果可能已经接触到农药。且不同性质的农药对最终残留量也有较大影响, 套袋前后喷药对于内吸性农药与不内吸农药的影响也不相同。吡虫啉是烟碱类超高效杀虫剂, 具有内吸、胃毒、拒食等作用, 目前已成为

世界上普遍使用的农药品种<sup>[5-6]</sup>。我国对吡虫啉在芒果中的限量还未作规定, 国际食品法典委员会(CAC)规定, 吡虫啉在芒果上的 MRL 值为 0.2 mg/kg。噻嗪酮是抑制昆虫生长的新型选择性杀虫剂, 对飞虱、叶蝉、粉虱有特效<sup>[7]</sup>。CAC 规定, 噻嗪酮在芒果中的 MRL 值为 0.1 mg/kg。本研究通过建立吡虫啉、噻嗪酮 2 种农药的 HPLC 方法, 对比芒果套袋前后喷药的消解动态, 研究套袋与施药顺序对芒果上农药的消解影响, 旨在为降低吡虫啉、噻嗪酮 2 种农药在芒果中的残留量提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要仪器、药剂与试剂

waters 2695 高效液相色谱配 waters 2496 紫外检测器, 乙腈(色谱纯), IKAT25 高速匀浆机(上海万捷科技有限公司), R206 旋转蒸发仪(上海申生科技有限公司), AL204 电子天平、DL 2002/01 电子顶载天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司], Srata NH<sub>2</sub> 柱[500 mg/6 mL, NH<sub>2</sub> 柱使用前用正己烷-丙酮(V/V 为 6:4)溶液 6 mL 活化, 美国 Phenomenex 公司], 乙腈、正己烷、甲醇(均为色谱纯, 上海 Fisher Scientific 公司), 丙酮(色谱纯, 美国 Tedia 公司), 氯化钠(分析纯, 使用前 160 ℃ 煅烧 4 h, 广州化学试剂厂), 吡虫啉(纯度为 99.5%)、噻嗪酮(纯度为 99.6%)标准品。

### 1.2 方法

1.2.1 田间试验 芒果树品种为台农, 试验地点为海南省昌江天河农场芒果园, 选择生长状况基本一致的芒果树 32 棵, 分成 12 个小区, 每小区 2 棵树, 4 种处理方法, 每处理设 3 个重复, 4 种处理方法分别为: 喷施清水的对照, 套袋前喷药, 套袋后喷药, 不套袋喷药。所用的农药为 38% 吡虫啉和噻嗪酮混合的悬浮剂, 其中噻嗪酮含量为 34%, 吡虫啉含量为 4%, 施药浓度为 379.5 mg/kg(有效剂量), 套袋在第二次生理落

收稿日期: 2015-03-13

基金项目: 公益性(农业)行业科研专项(编号: 201203092-4-2)。

作者简介: 李胤均(1989—), 男, 湖北随州人, 硕士研究生, 主要从事食品安全及农产品检测研究。Tel: (089) 866895011; E-mail: liyinjunpp@163.com。

通信作者: 谢德芳, 副研究员, 主要从事食品安全及农产品检测研究。

Tel: (089) 866895011; E-mail: xdfangl@163.com。

果结束、芒果长至鸡蛋大小时进行<sup>[8]</sup>。2014 年 4 月 15 日对所选果树进行套袋和喷药处理,采收距施药间隔期为 0、1、2、3、5、7、14、21、28、42 d,采收后当天把芒果送往中国热带农业科学院分析测试中心,选择果实大小、成熟度相同的果品进行制样检测。

1.2.2 样品前处理 样品通过制样机打成浆状搅拌均匀,称取 25 g 样品置于干净的烧杯中,加入 50 mL 乙腈,在匀浆机上匀浆 3 min,过滤到装有氯化钠(已煅烧 4 h)的具塞量筒内,振荡 1 min 后静置 1 h。待具塞量筒中溶液明显分层且乙腈层澄清,用移液管移取 10 mL 乙腈于圆底烧瓶内,置于旋转蒸发仪上蒸干,配制丙酮:正己烷体积比为 4:6 的淋洗液,用淋洗液润洗圆底烧瓶,过 SPE NH<sub>2</sub> 小柱,置于旋转蒸发仪上蒸干后定容。过 0.22 μm 滤膜,待测。

1.2.3 高效液相色谱检测条件 色谱柱:waters C<sub>18</sub> 色谱柱 150 mm×4.6 mm,5 μm。流动相:乙腈+超纯水梯度洗脱(表 1),流速为 1.0 mL/min;进样量 10 μL;柱温 40 ℃,检测波长:245、270 nm。

表 1 梯度洗脱条件		
时间 (min)	流动相(mL)	
	乙腈	超纯水
0	40	60
2.0	40	60
2.5	80	20
18.0	80	20
18.5	40	60
25.0	40	60

2 结果与分析

2.1 高效液相色谱检测色谱图

液相色谱中吡虫啉出峰时间为 2.272 min,噻嗪酮出峰时间为 9.274 min(图 1、图 2)。

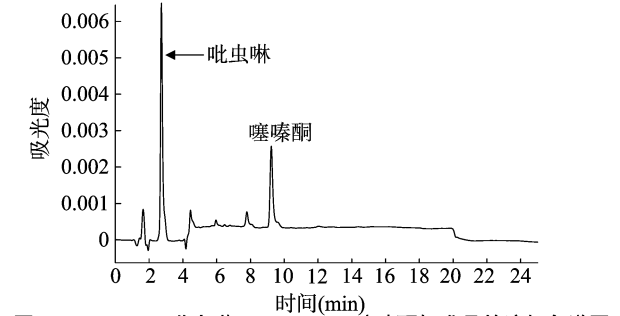


图1 0.5 mg/kg 吡虫啉、0.5 mg/kg 噻嗪酮标准品的液相色谱图

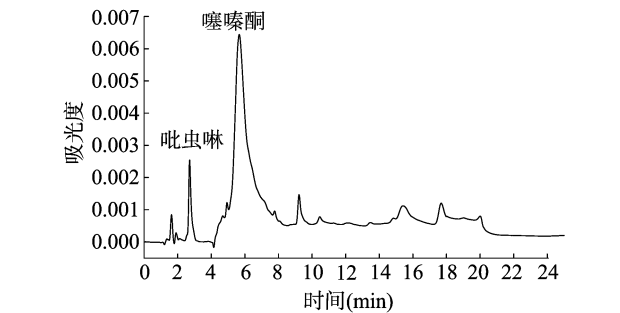


图2 芒果样品中吡虫啉、噻嗪酮的液相色谱图

2.2 线性范围和检出限

在建立的色谱分析条件下,采用外标法定量,以 3 倍信噪比( $S/N=3$ )确定仪器的最低检出限,结果显示,吡虫啉、噻嗪酮在芒果中的最低检出限分别为 0.005、0.01 mg/kg。其中标准曲线方程和相关系数见表 2。

表 2 标准曲线方程、相关系数		
农药	线性范围(0.01 ~ 1 μg/L) 标准曲线方程	相关系数
吡虫啉	$Y=5.24 \times 10^4 X + 2.05 \times 10^3$	0.999 9
噻嗪酮	$Y=2.36 \times 10^4 X - 1.24 \times 10^2$	0.999 4

2.3 方法的平均回收率和标准偏差

向空白的芒果样品中添加 3 个浓度水平的 2 种农药的混合标准溶液,按照上述的前处理以及仪器检测方法进行回收率试验,每个添加浓度做 5 个平行试验,结果见表 3。2 种农药的平均回收率为 82.6% ~ 104.2%,相对标准偏差为 1.9% ~ 15.6%,符合农药残留标准要求。

表 3 吡虫啉、噻嗪酮 2 种农药的添加回收率、相对标准偏差			
农药	添加水平 (mg/kg)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
吡虫啉	0.05	82.6	4.5
	0.20	93.8	1.9
	0.50	92.9	3.7
噻嗪酮	0.05	103.8	9.3
	0.10	101.4	15.6
	0.50	104.2	9.6

2.4 样品检测结果

从吡虫啉、噻嗪酮在芒果中的残留动态曲线图可以看出:吡虫啉在套袋前施药、套袋后施药、不套袋施药 3 种处理方法的原始累积量分别为 0.463、0.071、0.367 mg/kg。噻嗪酮在套袋前施药、套袋后施药、不套袋施药 3 种处理方法的原始累积量分别为 0.460、0.05、0.299 mg/kg。因套袋处理方式不同,农药的原始累积量差异较大。2 种杀虫剂套袋前施药的原始累积量大于不套袋,这可能是由于不套袋的果树在施药后,药剂顺着果实滴下,减少了果实上农药的原始积累量。套袋前施药的果实,药剂黏附在果袋上,与果实接触,从而增加了果实的原始累积量(图 3、图 4)。

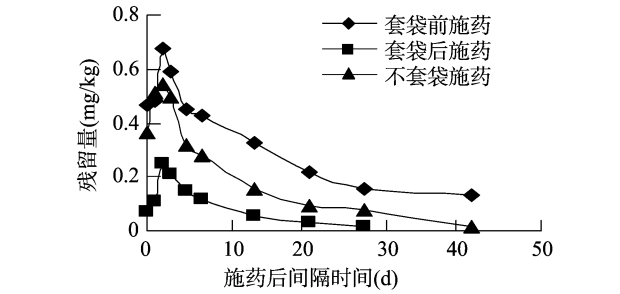


图3 吡虫啉在芒果上的消解动态

由图 3 可以看出,3 种处理方式下,施药后吡虫啉在芒果中的检出量先逐渐上升,达到最高值后逐渐下降,第 3 天达到最高值。由此可知,吡虫啉在芒果上具有内吸性,果实中的农药除了喷施直接渗透外,还包括植物内部的疏导组织从根部、

叶片部分运输至果实。

由图4可以看出,套袋前施药和不套袋施药处理下,噻嗪酮在芒果中的检出量也呈先上升后下降的趋势。套袋后施药处理下,吡虫啉、噻嗪酮在芒果中都有少量的原始积累量,这可能是由于对果树喷施农药后,农药随着果梗流到果实上。随后吡虫啉在果品中的检出量升高,最高达0.248 mg/kg,说明吡虫啉在芒果上的内吸性强。第3天噻嗪酮在芒果上的检出量低于检出限。

由图5可以看出,套袋前施药处理下,吡虫啉的降解速率

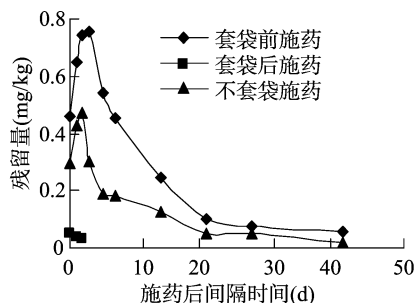


图4 噻嗪酮在芒果上的消解动态

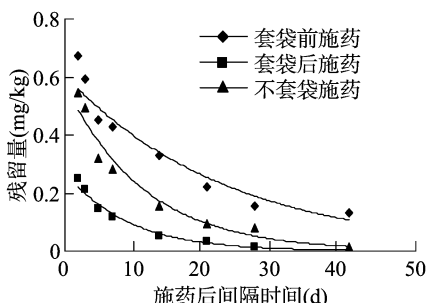


图5 吡虫啉在芒果上的消解曲线

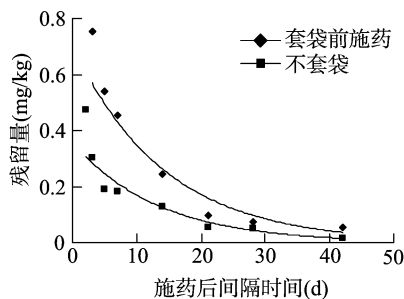


图6 噻嗪酮在芒果上的消解曲线

表4 吡虫啉和噻嗪酮在芒果上的消解动力学方程及其相关参数

农药	处理	消解动态方程	相关系数 ( <i>r</i> )	半衰期 ( <i>d</i> )
吡虫啉	套袋前施药	$C_t = 0.6059e^{-0.0414t}$	0.9591	16.74
	套袋后施药	$C_t = 0.2748e^{-0.1086t}$	0.9868	6.38
	不套袋施药	$C_t = 0.5771e^{-0.0859t}$	0.9786	8.10
噻嗪酮	套袋前施药	$C_t = 0.7340e^{-0.0713t}$	0.9605	9.72
	套袋后施药			
	不套袋施药	$C_t = 0.3573e^{-0.0751t}$	0.8955	9.23

### 3 结论与讨论

本研究通过对套袋前、套袋后施药方式进行比较,探究吡虫啉、噻嗪酮2种杀虫剂在芒果上的降解动态,显示了内吸性杀虫剂吡虫啉的特性,在芒果上即使没有原始积累量,喷施在植株上的药剂通过内吸作用也可以到达芒果内部,从而影响残留量。Laurent等利用 $^{14}\text{C}$ 标记吡虫啉,用吡虫啉包衣向日葵籽后检测了向日葵植株不同生长阶段药剂在不同部位的分布情况,结果表明,当植株开花时,各个叶片中药剂的含量不均匀,在向日葵植株中吡虫啉具有明显的顶端优势,向日葵最顶部叶片中的药剂浓度是最底部叶片的20倍<sup>[9]</sup>。宗建平通过在番茄、甘蓝叶片上喷施吡虫啉,采集1、2、4、7、10 d的叶片,一部分叶片进行冲刷处理,一部分叶片不冲刷,对比两者中吡虫啉的含量,确定吡虫啉的内吸性,结果表明,冲刷率在10 d内基本保持不变,说明吡虫啉在番茄、甘蓝的叶片上不具内吸作用<sup>[10]</sup>。本研究结果表明,对芒果树喷施吡虫啉,其内吸作用可以传输到果实中。徐凤仙研究噻嗪酮在柑橘内的消解动态,结果表明,噻嗪酮在柑橘内无内吸作用<sup>[11]</sup>。戴志一等用相同浓度的噻嗪酮对水稻进行粗喷雾、泼浇、弥雾、毒土等不同施药方式处理,发现水稻上的内吸作用和稻茎对田水中药剂的吸收、富集能力是该药在田间长效的主要原因<sup>[12]</sup>。本研究结果表明,噻嗪酮在套袋前施药和不套袋施药

大于不套袋施药处理,说明套袋减缓了吡虫啉的降解速率。从表4可以看出,套袋后施药处理下,吡虫啉的半衰期为6.38 d,是3种施药处理中半衰期最短的方式。套袋前施药处理下吡虫啉半衰期最长,达16.74 d。不套袋施药处理下吡虫啉半衰期是8.1 d。由此可见,套袋前施药处理下,芒果果面受光照减少、雨水冲刷减少、空气流动减少等原因降低了吡虫啉在芒果中的降解速率。套袋前施药和不套袋施药处理下噻嗪酮的半衰期变化不明显,说明套袋对噻嗪酮的降解速率影响不大(图6)。

处理方式下都有内吸现象,说明噻嗪酮在不同作物中的内吸性不同。虽然套袋前施药和不套袋施药处理下噻嗪酮的消解趋势均为先上升后下降,但套袋后施药噻嗪酮没有上升趋势,因此不能确定噻嗪酮在芒果上是否具有内吸性,应开展进一步研究。

### 参考文献:

- [1]潘启城,李明将. 5—6月芒果病虫害发生趋势[J]. 农药市场信息,2012,10(14):44.
- [2]朱敏,高爱平,陈业渊,等. 我国芒果套袋技术研究进展[J]. 亚热带农业研究,2007,3(2):104-107.
- [3]刘建海,李丙智,张林森,等. 套袋对红富士苹果果实品质和农药残留的影响[J]. 西北农林科技大学学报:自然科学版,2003,31(增刊1):16-18,21.
- [4]常有宏,蔺经,李晓刚. 套袋对梨果实品质和农药残留的影响[J]. 江苏农业学报,2006,22(2):150-153.
- [5]刘温喜,孔祥虹,郝少莉,等. 超高效液相色谱法测定进出口浓缩苹果汁中的吡虫啉残留量[J]. 分析试验室,2009,32(4):70-72.
- [6]王明明,龚艳,陈浩,等. 吡虫啉在番茄中的残留动态及残留去除方法[J]. 食品科学,2010,31(19):133-136.
- [7]朱良天. 农药[M]. 北京:化学工业出版社,2004:183.
- [8]王元理,秦达达,李桂珍,等. 套袋时期与所用材料对芒果果实品质的影响[J]. 热带农业科学,2004,24(3):9-12.
- [9]Laurent F M, Rathahao E. Distribution of  $^{14}\text{C}$  imidacloprid in sunflowers (*Helianthus annuus* L.) following seed treatment[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(27):8005-8010.
- [10]宗建平. 灌根和喷雾施用吡虫啉在番茄植株上的内吸特性及对烟粉虱的生物活性[D]. 泰安:山东农业大学,2009.
- [11]徐凤仙. 20%噻嗪酮可湿性粉剂在柑桔中的残留消解动态研究[D]. 福州:福建农林大学,2010.
- [12]戴志一,杨益众,刘曙照,等. 噻嗪酮在水稻上的内吸输导作用和消解动态[J]. 中国水稻科学,1993,7(3):167-171.