

烟叶中甲氨基阿维菌素苯甲酸盐的消解动态

邱雪柏, 陈兴江, 向章敏*, 商胜华

(贵州省烟草科学研究院, 贵州 贵阳 550081)

摘 要: 利用高效液相色谱法, 对 0.5% 甲氨基阿维菌素苯甲酸盐(俗称甲维盐)微乳剂在烟叶中的消解动态和最终残留进行检测。结果表明: 甲维盐在烟叶中的消解符合化学反应一级动力学方程, 方程为 $C=0.255\ 8e^{-0.325\ 3t}$, 半衰期为 2.13 d, 线性相关性系数 $R^2=0.884\ 3$; 在施药 20 d 后其含量平均低于 0.006 mg/kg, 30 d 后未检出甲维盐。

关 键 词: 甲氨基阿维菌素苯甲酸盐; 烟草; 消解动态; 最终残留

中图分类号: S482.3

文献标志码: A

文章编号: 1007-1032(2013)04-0401-03

Degradation dynamics of emamectin benzoate in tobacco

QIU Xue-bai, CHEN Xing-jiang, XIANG Zhang-min*, SHANG Sheng-hua

(Tobacco Science Research Institute of Guizhou Province, Guiyang 550081, China)

Abstract: By using the high performance liquid chromatography(HPLC), this paper detected the degradation dynamics and final residue of 0.5% emamectin benzoate microemulsion and found the degradation of 0.5% emamectin benzoate microemulsion tobacco conformed to the first class kinetics equation of the chemical reaction, its degradation curve equation was $C=0.255\ 8e^{-0.325\ 3t}$, and the degradation half-life times were 2.13 days, linear correlation coefficient(R^2) was 0.884 3. The final residue test showed that residues of emamectin benzoate was very low in tobacco samples 20 days later after its being sprayed, lower than 0.006 mg/kg. there was no emamectin benzoate detected in tobacco 30 days after its being sprayed.

Key words: emamectin benzoate; tobacco; degradation dynamics; final residue

甲氨基阿维菌素苯甲酸盐, 俗名甲维盐, 是从发酵产品阿维菌素 B1 开始合成的一种新型高效半合成抗生素杀虫剂^[1]。甲维盐对为害烟草的鳞翅目、双翅目害虫, 如烟蚜夜蛾、斜纹夜蛾、烟草天蛾、烟青虫等具有超高效、低毒、低残留等特性^[2], 已连续 4 年作为中国烟叶公司推荐杀虫剂使用, 但在 CORESTA 规定的 99 种农药中并未提到甲维盐残留限量(GRL 值)。甲维盐的残留检测方法主要为高效液相色谱法^[3-4]。张艳等^[5]利用高效液相色谱荧光检测法测定蔬菜中残留的甲维盐, 孙明娜等^[6]建立了甲维盐在甘蓝和土壤中的残留检测方法, 均为柱前衍生化反相高效液相色谱法, 对甲维盐的残留

研究大多集中在果蔬类或动物的残留^[7-12]。笔者运用高效液相色谱法研究甲维盐在烟草中的消解动态, 以期甲维盐在烟草上的合理安全使用提供依据。

1 材料与方法

1.1 材 料

烟草品种云烟 85, 由贵州省烟草科学研究院良繁中心提供。甲维盐标准品(纯度 > 99.9%, Fluka 公司出品); 0.5% 甲维盐微乳剂(有效成分含量 0.5%, 海南正业中农高科股份有限公司出品)。

主要仪器有高效液相色谱仪(Agilent 1200 RRLC); 自动双重过滤器 SZ-93(上海亚荣生化仪器

收稿日期: 2012-02-15

基金项目: 贵州省烟草公司项目(黔烟科 200908)

作者简介: 邱雪柏(1975—), 男, 贵州余庆人, 助理研究员, 主要从事烟草栽培研究, qiuXB99@gmail.com; *通信作者, xiangzhangmin@126.com

厂);高速离心机(Anke T DL80-2B)。

1.2 方 法

试验于 2011 年在贵州省福泉市贵州省烟草科学研究院试验基地进行。

1.2.1 消解动态试验

0.5%甲维盐微乳剂稀释 1 000 倍,于烟株移栽后 60 d 全株喷施 1 次,分别于施药后 2 h 和 1、3、5、10、15、20、30、45 d 随机采集烟叶,测定甲维盐在烟叶中的消解动态及半衰期。

1.2.2 最终残留试验

0.5%甲维盐微乳剂稀释 500 倍,于烟株旺长期全株喷施 2 次,2 次喷施间隔期为 10 d,分别于最后一次施药时间间隔 10、20、30 d 随机采集烟叶,测定甲维盐在烟叶中的最终残留量。

消解动态和最终残留试验均采用随机区组法,每处理 3 次重复,每小区 5 行烟,每行栽烟 30 株,另设空白对照 1 个。

1.2.3 样品分析

参考向章敏等^[13]的方法,采用柱前衍生化法,以 SB-C18 为分离色谱柱对烟叶进行高效液相色谱

分析。以丙酮为提取剂,正己烷为纯化试剂,按 0.016、0.08、0.40 μg/g 3 个剂量进行添加回收试验。

2 结果与分析

2.1 甲维盐测定方法的建立

选用乙腈作为溶剂,将甲维盐标准品配制成 0.02、0.4、0.8、1.6、2.0 μg/mL 的标准系列,根据峰面积与进样浓度进行线性回归,以进样浓度为横坐标,峰面积响应值为纵坐标,绘制标准曲线(图略)。

标准曲线的回归方程为: $A=2\,421.948C+38.809\,8$, 相关系数 $r=0.999\,59$,表明甲维盐在 0.02~2.0 μg/mL 与峰面积呈良好的线性关系,能达到外标法定量分析的目的。

分别对未施药处理的空白烟草添加 3 个不同浓度 (0.016、0.080、0.400 μg/g) 的甲维盐标准品,得到不同添加浓度下的回收率和相对标准偏差(表 1)。由表 1 知,甲维盐的添加回收率均在 90.55%以上,平均回收率 90.55%~97.75%,相对标准偏差($n=5$)为 4.5%~7.9%。所建立的方法有较高的回收率和良好的精密度,能达到《农药残留分析标准》^[14]的要求。

表 1 甲维盐的添加回收率及相对标准偏差

添加质量浓度 (μg·g ⁻¹)	添加回收率/%						RSD/%
	1	2	3	4	5	平均值	
0.016	91.25	97.50	95.00	103.80	101.30	97.75	4.5
0.080	108.30	105.00	89.00	93.00	92.00	97.45	7.9
0.400	99.50	83.50	85.50	93.15	91.10	90.55	6.3

2.2 甲维盐在烟叶中的消解动态

应用所建立的方法对消解动态试验样品进行检测,结果(表 2)表明,施用 0.5%甲维盐微乳剂后,其有效成分甲维盐的降解速率较快,施药后 1 d 降解率就能达 59%,3 d 后达到 93.36%,施药后 5~15 d,消解速率呈减慢趋势,仅消解了 3.65%,这表明甲维盐在烟叶表面的消解受外界环境因素影响较大,可能主要是光照及降雨,而当烟叶吸收甲维盐后,在叶片内部的消解速率减慢。

表 2 甲维盐在烟草中的残留量和降解率

Table 2 The degradation dynamics of emamectin benzoate in tobacco leaves		
间隔时间/d	残留量/(mg·kg ⁻¹)	降解率/%
0.08	0.619 7	—
1	0.254 1	59.00
3	0.041 2	93.36
5	0.025 8	95.84
10	0.008 3	98.65
15	0.003 2	99.49
30		>99.90
45		>99.90

从消解动态曲线(图1)可看出,甲维盐在烟草中的消解符合化学反应一级动力学方程,消解曲线方程为 $C=0.255 8e^{-0.325 3t}$,半衰期为 2.13 d,线性相关性系数 $R^2=0.884 3$ 。

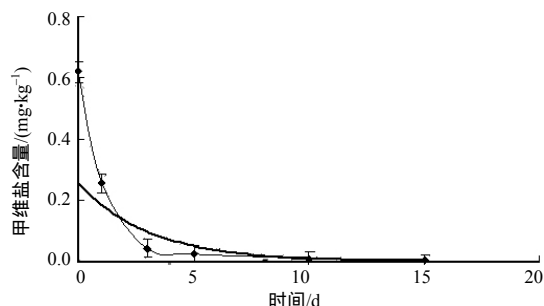


图1 喷施甲维盐后烟叶中甲维盐的含量

Fig. 1 The emamectin benzoate degradation curve in tobacco leaves

2.3 甲维盐在烟叶中的最终残留

甲维盐在鲜烟叶中的最终残留试验结果表明,施药 10 d 后,甲维盐平均含量低于 0.026 mg/kg,20 d 后平均含量低于 0.006 mg/kg,30 d 后未检出甲维盐。

3 讨论

本研究结果表明,甲维盐在烟叶中的半衰期为 2.13 d,相比烟草上使用的其他常用杀虫剂,甲维盐的半衰期较短(吡虫啉在烟草上的消解半衰期为 3.98 d,高效氯氰菊酯的为 4.82 d^[15]),属于易降解农药。最终残留结果表明,甲维盐在鲜烟叶中残留量非常低,10 d 时低于 0.026 mg/kg,20 d 时低于 0.006 mg/kg,30 d 后未检测出,而烘烤还可加速农药的降解,故在烘烤烟叶中,甲维盐的残留量应更低,甚至检测不到。目前国际国内尚无烟叶中甲维盐残留限量(MRL)的标准,对照甲维盐在其他作物上残留限量标准(甘蓝 0.1 mg/kg、蘑菇 0.05 mg/kg、棉籽 0.02 mg/kg),鲜烟叶中的甲维盐残留量不易超标,烘烤后烟叶更为安全,因此,只要按照推荐方法合理使用,甲维盐将是烟草上残留较低、安全性较高的杀虫剂。

参考文献:

[1] Prabhu S V, Wehner T A, Egan R S, et al. Determination of 4,2-deoxy-2,4,2-(epimethyl-amin) averment B1 Benzoate(MK20244) and its delta-8,9,2-Isomer in celery

and lettuce by HPLC with fluorescence detection [J]. J Agric Food Chem, 1991, 39: 2226-2230.

[2] 李季军, 陈斌. 0.5%甲氨基阿维菌素苯甲酸盐微乳剂对烟青虫的防治效果研究[J]. 云南农业大学学报, 2007, 22(3): 358-360.

[3] Loretta Syintsakos Allen, Christopher L Wrzesinski, William F Feely, et al. Incorporation of Emamectin Benzoate (MK-0244) residues into soluble sugars of plants[J]. J Agric Food Chem, 1997, 45(10): 4131-4136.

[4] 梁振益, 李嘉诚, 王永强. 高效液相色谱法同时测定阿-甲微乳剂中的阿维菌素和甲氨基阿维菌素苯甲酸盐[J]. 海南大学学报:自然科学版, 2007, 25(4): 12-15.

[5] 张艳, 吴银良, 胡继业, 等. 高效液相色谱荧光检测法测定蔬菜中残留的甲氨基阿维菌素苯甲酸盐[J]. 色谱, 2008, 26(1): 110-112.

[6] 孙明娜, 万宇, 朱传明, 等. 液相色谱-荧光法测定甲氨基阿维菌素苯甲酸盐在甘蓝和土壤中的残留[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(18): 7533-7534.

[7] Heasook Kim-Kang, Alice Bova, Louis S Crouch, et al. Tissue distribution, metabolism, and residue depletion study in atlantic salmon following oral administration of [³H]emamectin benzoate [J]. J Agric Food Chem, 2004, 52(7): 2108-2118.

[8] Amechi C Chukwudebe, William F Feely, Thomas J Burnett, et al. Uptake of emamectin benzoate residues from soil by rotational crops [J]. J Agric Food Chem, 1996, 44: 4015-4021.

[9] 刘丰茂, 王道权, 明雪久, 等. 甘蓝及其土壤中富表甲氨基阿维菌素残留动态研究[J]. 农药学报, 2002, 4(4): 67-70.

[10] 王立君, 杨挺, 赵健, 等. 柱前衍生-高效液相色谱法测定蔬菜中甲氨基阿维菌素的残留[J]. 现代农药, 2007, 6(5): 32-34.

[11] 刘利云. 0.2%高渗甲维盐乳油的高效液相色谱分析[J]. 现代农药, 2007, 6(3): 25-27.

[12] 李晶, 董丰收, 刘新刚, 等. 高效液相色谱检测梨中阿维菌素残留方法研究[J]. 农药科学与管理, 2008, 29(2): 17-21.

[13] 向章敏, 邱雪柏, 商胜华, 等. 烟叶中甲氨基阿维菌素苯甲酸盐的残留分析方法[J]. 贵州农业科学, 2012, 38(12): 199-201.

[14] NY/T 788—2004 农药残留试验准则[S].

[15] 花日茂, 汤桂兰, 李桂兰, 等. 几种农药在烟草上的消解动态与复合效应[J]. 中国环境科学, 2003, 23(4): 440-443.

责任编辑: 罗慧敏

英文编辑: 张健