

噻嗪酮在茶园环境中的残留行为研究

张存政¹, 孙 星¹, 张志勇¹, 何丹军², 吴长付¹, 刘贤进¹

(1.农业部食品安全监控重点开放实验室;江苏省食品质量安全重点实验室——省部共建国家重点实验室培育基地,南京 210014;2.南京出入境检验检疫局,南京 210003)

摘 要:参照《农药残留试验准则》,采用田间试验方法,研究在不同地域、不同气候带、不同施药季节条件下杀虫剂噻嗪酮在南京、南宁地区茶园环境中的残留行为,并进行环境影响因素(降水、温度)分析,药剂的作物适用性及区域适用性分析,探讨了不同种植地域 MRL 值制定的依据。结果表明,噻嗪酮在不同环境条件下的残留行为不同。同季节施药后在两地茶叶上的消解规律相近,统计分析表明两地区的残留消解行为无显著性差异,半衰期为 3.97~4.69 d;不同施药季节的降水及气温均可显著影响噻嗪酮在茶叶上的残留状态,降水可明显减少其残留量,而低温则可延长其残留半衰期;在土壤中的残留消解受土壤性质的影响较大,在南京、南宁地区的半衰期相近,但消解过程差异显著,半衰期为 10.34~29.96 d。除 2008 年南京地区外,其他地区与年份不同处理剂量的噻嗪酮药后 7 d 在茶叶上的残留量均小于 10 mg·kg⁻¹,据此并参考国内外噻嗪酮 MRL 值的制定情况,建议延用国标(GB/T8321.6—2000)的 MRL 值 10 mg·kg⁻¹,建议噻嗪酮在茶叶上使用的安全间隔期为 7 d。

关键词:茶园;噻嗪酮;残留;消解动态;*t* 检验

中图分类号:X592 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2010)08-1483-07

Dissipation Behavior of Pesticide Buprofezin in Tea Garden Under Different Climate Conditions in China

ZHANG Cun-zheng¹, SUN Xing¹, ZHANG Zhi-you¹, HE Dan-jun², WU Chang-fu¹, LIU Xian-jin¹

(1.Key Lab of Food Safety Monitoring and Management of Ministry of Agriculture, Key Lab of Food Quality and Safety of Jiangsu Province—State Key Laboratory Breeding Base, Nanjing 210014, China; 2.Nanjing Exit Entry Inspection and Quarantine Bureau, Nanjing 210003, China)

Abstract: The dissipation behavior of pesticide of Buprofezin (insecticide) in tea garden under different environmental condition (temperature and rainy frequency included) was studied in order to provide basic profile information for recommending the maximum residue limit (MRL). Field trial was designed according to The Guideline on Pesticide Residue Trials. The results showed that buprofezin performed different dissipation behavior upon the climate condition and the soil type. Similar degradation magnitude of buprofezin in tea leaves was found in Nanjing and Nanning when buprofezin was applied in the same season, and the half life time of buprofezin in tea leaves (DT₅₀) were 3.97~4.69 days. When buprofezin was applied in different seasons, degradation behavior was affected by rain frequency and temperature. The dissipation of buprofezin in soil was complex, and characters of soil played an important role in pesticide dissipation. Even the half life time of buprofezin in soil (DT₅₀: 10.34~29.96 days) were similar between Nanjing and Nanning, but the processes of dissipation were significantly different between the two places. The harvest residues of buprofezin were generally less than 10 mg·kg⁻¹ after 7 days intervals in the same season insecticide application, except in winter of Nanjing. The MRL of buprofezin residue in tea was proposed to be 10 mg·kg⁻¹ and the post-harvest interval was suggested to be 7 days, at least.

Keywords: tea garden; buprofezin; residue; dissipation; *t* test

噻嗪酮 (Buprofezin) 是噻二嗪类昆虫生长调节剂,能抑制昆虫几丁质合成和干扰其新陈代谢,对飞

虱、叶蝉、粉虱防治效果明显^[1],在我国茶区广泛使用,是我国出口茶叶中严重超标的农药品种,位列第三^[2]。因为缺少残留资料,欧盟已于 2009 年 3 月 30 日正式撤销噻嗪酮的登记,之前欧盟对其在茶叶中的限量标准为 0.05 mg·kg⁻¹ (Code No:0600000.6; Code No:0610000)^[3],茶叶出口欧盟将会愈加严格。

美国 EPA 对噻嗪酮的毒性分级为急性经口为 III

收稿日期:2010-01-19

基金项目:江苏省引智项目(20093200147);支撑计划子课题(2006BAD08A03)

作者简介:张存政(1974—),男,山东烟台人,博士,副研究员,主要从事食品质量安全、农业环境污染等方向研究工作。

E-mail:zhcz2007@gmail.com

级,虽有启发性的致癌毒性证据,但不足以评估人类致癌的可能性,2009年EPA开展了其环境激素(对甲状腺样副作用)风险分析。2007年EPA曾对噻嗪酮的残留限量(MRL)进行了多次修正与限定,在作物上的残留限量值从 $0.05 \sim 80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 不等(40 CFR 180.511),对动物产品油脂、肝脏、肉产品的限定值为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,牛奶为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,并未限定茶叶上的残留量值。基于噻嗪酮在不同植物、动物中的代谢产物不同,EPA于2009年调整了检测对象,当制定残留限量值时(MRL),检测对象为噻嗪酮,当进行风险评估时,则需包括代谢产物BF4、BF9、BF12、BF2、BF23,不同作物或动物组织中所包含的对象不同^[5]。美国EPA的风险评估(DEEM-FCIDTM软件分析)表明,对于13~49岁的女性人群,噻嗪酮急性膳食暴露风险为低风险,慢性风险评估则表明,婴儿及1~2岁的儿童为高风险暴露人群^[4-6]。

我国对于噻嗪酮在动物源食品中的残留限量规定较少,在动物、植物中的代谢研究不多,作为在我国农业生产上(特别是茶叶生产)大面积使用的药剂,对其环境生态风险、综合环境因素影响的残留行为的研究亦不多见,未有对人体健康残留风险的报道。关于不同地域环境条件下的消解规律研究,中文仅见周碧青^[7]于1995年关于福建安溪地区茶叶中噻嗪酮的残留消解过程报道。对噻嗪酮不同环境条件下的残留行为进行研究,可为残留限量值的制定、安全性分析及合理的调整用药模式、风险分析提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 田间试验

试验于2008—2009年,分别于江苏省南京、广西省南宁地区的茶园进行,田间试验方案设计按NY/T 788—2004《(农药)残留试验准则》进行,试验对象为灌木丛态茶树(南京)及单株茶树(南宁)。试验开始时间:南京地区为2008年11月、2009年4月,南宁地区为2008年4月、2009年4月。试验期间记录天气情况,降水量与温度。试验药剂为40%噻嗪酮悬浮剂。

1.1.1 噻嗪酮在茶叶上、土壤中的最终残留

分别以 $292 \text{ ai} \cdot \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (推荐最高剂量)、 $438 \text{ ai} \cdot \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (1.5倍推荐最高剂量)的噻嗪酮喷雾处理1次和2次,施药间隔期7d,对茶树均匀喷雾,(对于灌木丛态的茶树,用水量为 $900 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$,对于单株茶树则采取计算相近的树冠面积原始沉积量后,进行均匀喷雾处理),最后一次施药后2、7、14、21d取样,采取

多点随机取样法,每株分上、中、下、内、外取茶叶,共取1kg;土壤以10点取样法,在茶树树冠、根系范围内用土壤钻钻取0~15cm土壤2kg;四分法处理样品,于冰柜中 -20°C 低温保存。

1.1.2 噻嗪酮在茶叶上、土壤中的残留消解动态

40%噻嗪酮悬浮剂按913倍液($438 \text{ ai} \cdot \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)对叶面均匀喷雾处理1次,于施药后当日2h和1、3、5、7、9、14、21、28、35、45、60d取样,取样及样品处理方法与最终残留试验的处理方法相同。

选取试验茶园旁的空白地块进行土壤动态残留试验,以913倍液($438 \text{ ai} \cdot \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)对土壤表面均匀喷雾,样品的采集时间间隔期同前,取0~10cm土层进行采样检测,10点取样。取样量2kg, -20°C 保存。

1.2 检测方法

1.2.1 样品中噻嗪酮的提取

称取经切碎及匀浆处理的茶叶样品5g于三角瓶中,加入乙腈30mL,高速匀浆1min,过滤后收集于装有2g氯化钠的100mL的具塞量筒中,收集滤液40~50mL,剧烈振荡2min,静置分层,取上层乙腈相定容至50mL,待净化;称取经研磨筛分处理的土壤样品10g于三角瓶中,加入乙腈20mL,摇床振荡提取2h,经无水硫酸钠过滤于三角瓶中,洗涤残渣后合并滤液约40mL,加入2g氯化钠,剧烈振荡后静置分层,取上清液定容至40mL,待净化。

1.2.2 提取液的净化

移取滤液10mL,水浴 40°C 氮气浓缩蒸发至干,用2mL正己烷溶解,涡旋振荡溶起后净化。净化柱的填充:从上至下(0.1g活性炭+0.5g弗罗里硅土)净化柱依次用5mL丙酮:正己烷(10:90,V/V),5mL正己烷预淋洗,当溶剂液面达到柱子表面时,把提取液转移至净化柱内后,用洗液丙酮:正己烷(10:90,V/V)进行洗脱,收集洗液10mL,水浴 40°C 吹干,1mL丙酮定容检测。

1.2.3 色谱检测条件

气相色谱Agilent 6890N(NPD,氮磷检测器),毛细管柱HP-5,30m $\times$ 320 μm $\times$ 1.00 μm 。程序升温:柱箱温度初始 80°C ,保持1min,以 $15^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温到 280°C ,保持10min。进样口温度 250°C ,检测器(NPD)温度 330°C 。载气为高纯氮气 $2.1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,不分流进样,进样量1 μL 。噻嗪酮出峰时间为12.575min,方法的最低检测浓度为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。噻嗪酮在茶叶中的添加回收率: $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时为 $(98.43 \pm 8.47)\%$; $0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时为 $(95.50 \pm 5.17)\%$; 1.0

$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时为 $(90.10 \pm 2.73)\%$, 噻嗪酮在土壤中的添加回收率: $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时为 $(111.17 \pm 16.08)\%$; $0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时为 $(85.06 \pm 1.84)\%$; $5.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时为 $(101.25 \pm 5.04)\%$ 。

2 结果与分析

2.1 噻嗪酮在茶叶中的消解动态

试验结果表明, 噻嗪酮在茶叶中的消解规律符合一级动力学方程: 南京地区噻嗪酮在茶叶上的半衰期 $DT_{50}=4.6\sim 6.38 \text{ d}$; 南宁地区 $DT_{50}=3.97\sim 4.05 \text{ d}$ 。2008 年南京地区的实验开始时间为冬季, 因为气温的影响, 噻嗪酮的残留半衰期要长于 2009 年的试验结果, 实际测得的原始沉积量为 $48.29 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (2008 年)、 $23.71 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (2009 年), 且经过模型拟合计算所得的残留原始沉积量 ($62.3426 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 也比 2009 年的原始沉积量增加近 6 倍。说明天气因素共同影响了噻嗪酮的残留消解, 低温及相对较低的蒸腾压, 使得药剂附着量增加, 风化及热分解、阳光紫外线辐射或其他复杂的条件的显著不同, 使得降解变缓^[9] (详见表 1)。消解动态曲线见图 1。

t 检验结果表明, 噻嗪酮在茶叶中南京地区两年的残留消解行为为差异显著, 在用药剂、方法、对象一致

的情况下, 环境气候条件的不同, 显著影响了噻嗪酮在茶叶上的消解行为。分析可知降水、温度的明显不同是影响其消解行为的主要原因。尤其是温度的影响, 南京地区 2008 年试验期为冬季, 而 2009 年的试验期为春夏之际, 气候条件差异明显。南宁地区两年的消解动态无统计学差异, 所得的消解方程与结果可以代表噻嗪酮在南宁地区 4 月至 7 月期间在茶叶上用药的消解行为。在相同的季节, 南京地区 2009 年的噻嗪酮在茶叶上的消解行为与南宁地区的消解行为无显著性差异, 说明噻嗪酮在两地茶叶上的消解行为相似, 而且残留原始沉积量亦相近 ($10.4878\sim 16.1044 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 因此 $3.97\sim 4.69 \text{ d}$ 可代表为该药的消解半衰期。基于未获得有关茶中噻嗪酮对人健康的风险分析数据, 两地噻嗪酮的用药模式可以相互借鉴。若风险评估表明用药模式须调整, 则两地可进行相似的调整。现有研究表明, 两地有关茶叶的饮用安全相似, 两个地区噻嗪酮的用药及安全间隔期的制定应与害虫用药防治时期一致, 非施药季节用药或是无序用药均会导致残留的增加。参见表 2, 图 2。

表 2 噻嗪酮在茶叶中消解动态差异分析—— t 检验 ($P<0.05$)
(南京、南宁)

Table 2 t test ($P<0.05$) for dissipation of Buprofezin in tea leaves in Nanjing, Nanning

t 检验 ($P<0.05$)	南京(2008) 南京(2009)	南宁(2008) 南宁(2009)	南京(2009) 南宁(2009)	南京(2009) 南宁(2008)
P	0.018 1	0.870 9	0.923 3	0.983 8
差异显著性	有	无	无	无

表 1 噻嗪酮在茶叶中的残留消解动态方程
Table 1 Dynamic equation for Buprofezin dissipation in tea leaves

试验地点	试验年份	动态方程	R	DT_{50}/d	DT_{90}/d
南京	2008	$C=62.3426e^{-0.1087t}$	-0.875 1	6.38	21.19
	2009	$C=10.4878e^{-0.1479t}$	-0.950 1	4.69	15.57
南宁	2008	$C=14.4623e^{-0.1711t}$	-0.908 7	4.05	13.45
	2009	$C=16.1044e^{-0.1745t}$	-0.983 9	3.97	13.20

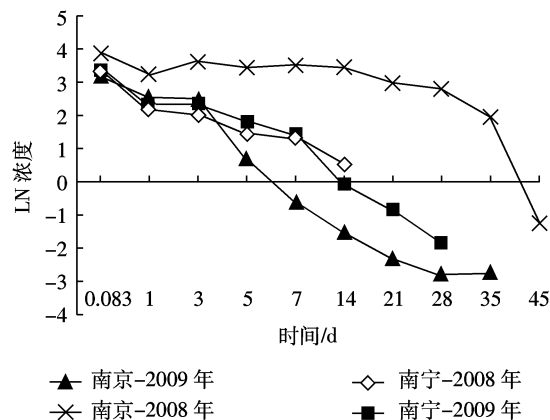


图 1 噻嗪酮在茶叶上的残留消解动态

Figure 1 Decline curve of Buprofezin in tea leaves

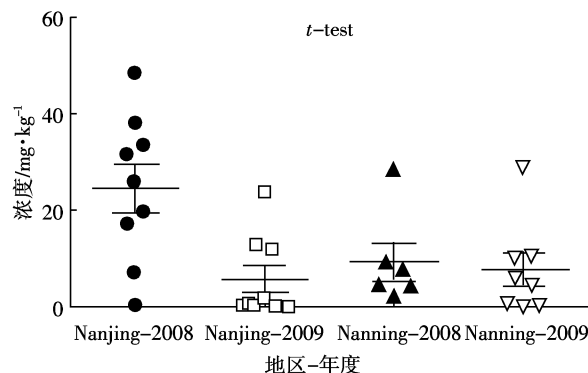


图 2 茶叶中噻嗪酮的残留动态 t 测验 (GraphPad Prism 软件)

Figure 2 t -test for dissipation of Buprofezin in tea leaves in Nanjing, Nanning (by GraphPad Prism Software)

关于环境激素分析及野生动物的影响分析, 美国环保局 EPA 有着较为完善的法制和流程, 其根据联

邦食品药物和化妆品法(FFDCA),及修订的食品质量保护法(FQPA),制定检查计划,以确定是否某些物质(包括活性成分和其他所有农药成分)“可能对人体产生类似于由自然的雌激素产生的影响,或其他影响内分泌的效果”。根据内分泌干扰物筛选和测试咨询委员会(EDSTAC)的建议,美国环保署确定有科学依据后,雄激素和甲状腺激素作为该计划的一部分,也被列入系统,并通过 EDSTAC 对野生动物的潜在影响评估的建议。EPA 依据联邦杀虫剂、杀真菌剂和灭鼠剂法(FIFRA),在对野生动物的影响程度评估时,延伸确定是否可能对人类造成影响,FFDCA 有权力要求进行野生动物评价。随着科学的发展和资源的允许,更多激素系统的检查可能会被添加到内分泌干扰物的筛选程序(EDSP)^[4]。

2.2 噻嗪酮在土壤中的消解动态

试验结果表明,在南京地区噻嗪酮消解规律并不完全符合一级动力学方程,以一级动力学方程拟合后的结果为 $DT_{50}=28.51\sim153.82$ d,同时引用欧盟(EU)农药登记准则推荐的农药残留降解计算方法^[8],利用统计软件 Graphpad Prism 进行了单相指数衰减(One phase exponential decay)、两相指数衰减(two phase exponential decay)方程拟合,单相指数衰减未有统计学意义,两相指数衰减结果见表 4。其他模型也均未得到良好的拟合度,采用不同的统计学方法进行分析时,不同的模型会得出不同的结果,计算的拟合趋势原始沉积量也会不同。因此,选择模型时,要求能够很好地反映实际数据趋势,而不会背离太多,并

要求使用者有一定的实践经验。在南宁地区土壤中的消解残留规律较为符合一级动力学方程: $DT_{50}=10.34\sim29.96$ d。详见表 3,消解动态曲线见图 3。

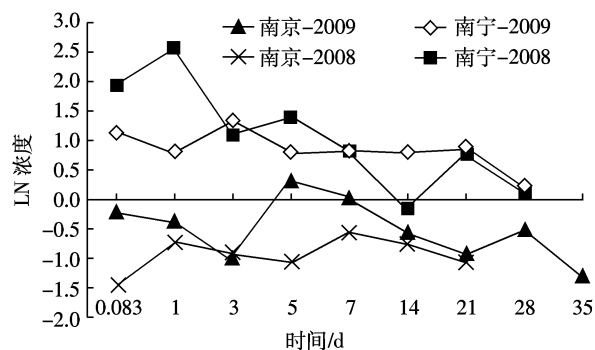


图 3 噻嗪酮在土壤中的残留消解动态

Figure 3 Decline curve of Burprofesin in soil

t 检验结果表明,噻嗪酮在茶园土壤中的残留消解行为较为复杂,2008、2009 年噻嗪酮在南京地区土壤中的消解动态虽差异不显著($P=0.0709$),但已达差异显著的临界状态。在土壤性质相同的条件下,环境气候条件,特别是温度影响了噻嗪酮在土壤中的消解行为。相同施药季节不同年份在南宁地区的试验表明,噻嗪酮在南宁地区土壤中的消解行为差异不显著;而 2009 年南京地区与南宁地区的土壤消解过程差异却极显著,虽然两者的残留半衰期相近(28.51 d 和 29.96 d),但残留动态数量级不同,南京地区的残留原始沉积量远小于在南宁地区的沉积量(南京地区 $0.3753\sim0.8221\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;南宁地区 $2.9738\sim4.9002\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。施药当日的环境气候条件,在土壤表面过程的不同,环境土壤中残留背景的不同,及统计拟合趋势计算的结果与实测的差异等因素,是造成原始沉积量不同的原因。综合环境气候条件影响及此两地区 2009 年茶叶上噻嗪酮残留消解过程差异不显著的结果,表明外部气候条件对衰减过程的影响作用相似,分析对消解过程的影响主要因素应为土壤性质的不同,当药剂喷洒至土壤表面时,其衰减很大程度上依赖于土壤的类型、pH 值、有机质含量、含水量、土壤生

表 3 噻嗪酮在茶园土壤中的消解动态方程
Table 3 Dynamic equations for Buprofezin dissipation
in soil planted tea

试验地点	试验年份	动态方程	R	DT_{50}/d	DT_{90}/d
南京	2008	$C=0.3753e^{-0.0045t}$	0.2109 8	153.82	510.99
	2009	$C=0.8221e^{-0.0243t}$	-0.596 3	28.51	94.70
南宁	2008	$C=4.9002e^{-0.0670t}$	-0.758 8	10.34	34.36
	2009	$C=2.9738e^{-0.0231t}$	-0.730 0	29.96	99.52

表 4 噻嗪酮在茶园土壤中的消解动态方程——南京地区(GraphPad Prism)

Table 4 Dynamic equations for Buprofezin dissipation in soil planted tea——Nanjing(By GraphPad Prism)

模型	试验年份	动态方程	拟合度(Goodness of fit)			
			R^2	DT_{50}/d	A.S.S	Sy.X
二期指数衰减方程	2008	$C=9.609e^{-0.00011t}-1.560e^{-23.54t}-9.153$	0.495 2	6 762.029 5	0.038 4	0.138 5
	2009	$C=340.1e^{-4.472E-5t}-0.3525e^{-22.03t}-339.2$	0.280 5	15 498.031	0.712 5	0.422 1

表 5 噻嗪酮土壤中消解动态差异分析——*t* 检验
(*P*<0.05)(南京、南宁)

Table 5 *t*-test(*P*<0.05) for dissipation of Buprofezin in soil in
Nanjing, Nanning

<i>t</i> 检验 (<i>P</i> <0.05)	南京 (2008)	南宁 (2008)	南京 (2009)	南京 (2009)	南京 (2008)	南京 (2008)
	南京 (2009)	南宁 (2009)	南宁 (2009)	南宁 (2008)	南宁 (2009)	南宁 (2008)
<i>P</i>	0.070 9	0.256 4	0.000 04	0.030 4	0.000 2	0.056 9
差异显著性	无	无	有	有	有	无

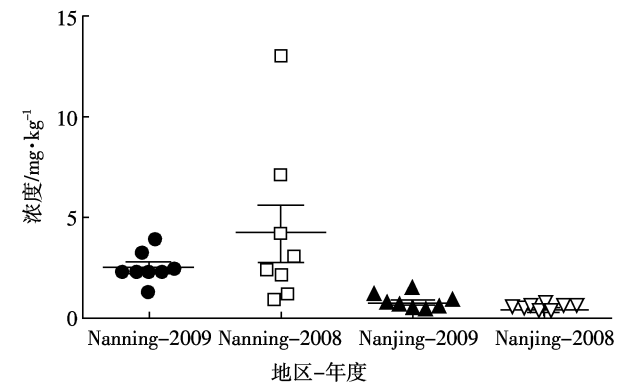


图 4 土壤中噻嗪酮的残留动态 *t* 检验(GraphPad Prism 软件)
Figure 4 *t*-test for dissipation of Buprofezin in soil in Nanjing, Nanning (by GraphPad Prism Software)

表 5 噻嗪酮在茶叶中的最终残留量(南京、南宁,2008 年和 2009 年)

Table 5 Harvest residue of Buprofezin in tea leaves(Nanjing, Nanning, 2008 and 2009)

处理剂量/a.i.mg·kg ⁻¹	用药次数	采收间隔期/d	残留量±SD/mg·kg ⁻¹			
			南京		南宁	
			2008 *	2009	2008	2009
292	1	21	21.60±3.271 2	0.23±0.007 4	0.24±0.008 2	0.21±0.010 9
		14	20.88±3.781 0	0.34±0.036 4	0.48±0.050 1	0.97±0.031 7
		7	35.42±0.747 5	1.59±0.222 6	1.90±0.315 6	3.69±0.218 0
		2	----	7.87±0.258 2	3.98±1.082 0	11.44±0.350 1
	2	21	8.71±0.344 4	0.17±0.005 1	0.14±0.027 7	0.17±0.027 6
		14	24.78±6.051 9	0.37±0.050 1	0.58±0.015 9	0.53±0.088 2
		7	37.65±0.287 3	2.62±0.080 0	2.38±0.245 6	1.70±0.104 1
		2	45.58±3.091 9	12.51±0.657 5	14.54±2.035 1	7.65±0.725 5
	438	21	24.50±4.246 1	0.56±0.017 9	0.16±0.017 5	0.26±0.039 4
		14	24.88±1.952 5	0.54±0.067 4	0.51±0.024 3	0.63±0.359 7
		7	36.83±8.385 4	2.44±0.554 5	3.20±0.421 7	2.72±0.213 4
		2	----	17.08±0.153 5	4.92±1.326 8	7.14±0.092 9
	2	21	13.20±0.560 3	0.25±0.035 0	1.67±0.049 2	0.12±0.004 4
		14	29.24±5.850 3	0.74±0.142 1	5.12±0.692 7	0.46±0.001 8
		7	48.98±6.694 3	1.85±0.346 4	3.66±0.023 1	3.32±0.195 1
		2	56.28±3.318 3	14.02±1.585 0	16.18±0.280 0	13.49±1.559 4

注:----数据丢失;* 非害虫防治时期用药(冬季)。

物及土壤表面的光解过程、土壤吸附作用等其他环境条件,两地土壤性质的不同是造成消解不同的主要原因。其他年份的(除 2008 年南京、南宁地区)显著性差异也说明了同样的原因。同时气候条件(降水量)也是影响因素之一。详见表 5、图 4。

2.3 噻嗪酮在茶叶中的最终残留

以 40%噻嗪酮悬浮剂 292 a.i.mg·kg⁻¹ (推荐使用最高剂量)、438 a.i.mg·kg⁻¹ (推荐使用最高剂量 1.5 倍剂量)喷雾后,施药 1 次,经 7 d 以后,噻嗪酮在茶叶中的终残留均小于 10 mg·kg⁻¹ (除了南京地区 2008 年冬季的试验)。详见表 5。

2008 年南京地区的最终残留试验,于害虫非发生季节用药(冬季)进行,药剂残留受低温及天气的影响较大,如同前述影响茶叶、土壤的残留消解因素一样,环境气候因素的不同是影响残留消解过程的主要因素。2008 年与 2009 年的试验结果差异明显。试验表明,安全间隔期、MRL 的制定应与实际生产中害虫用药防治时期相一致,而且防治的害虫对象及用药时间与季节应有严格的限定。

3 讨论

关于农药对生态环境及健康的风险。噻嗪酮对蜜

蜂具有高毒性,从农田灌溉溶淋污染环境水源的风险,Okamura Hideo 等^[10]报道了日本 Kojima 湖附近农业耕作区的农药使用(包括噻嗪酮)对湖水的影响,对湖水的毒理试验表明,湖水的毒性变化与稻田农药的使用有关,并且检测到湖水中的农药残留。Ock Kyoung Chun 等^[11]报道了韩国食源性农药的理论日最大摄入量(TMDI),结果表明噻嗪酮的理论日最大摄入量占到日可接受摄入量的 88.41%。

关于残留消解动态的研究,Fenoll José 等^[12]报道了噻嗪酮等药剂在辣椒上的残留消解,其降解规律符合伪一级动力学方程,在辣椒上的半衰期为 13.39~16.28 d,在间隔期 7 d 后收获的辣椒中噻嗪酮不超标(MRL=0.5 mg·kg⁻¹, 西班牙),低温储藏辣椒试验表明,低温可延长噻嗪酮的半衰期 5~9 倍,这与我们的不同季节田间试验结果分析一致。Valverde-García A 等^[13]报道了噻嗪酮在茄子上的残留消解半衰期为 4.6 d,与本研究噻嗪酮在茶叶上的残留半衰期相近。可见噻嗪酮在不同植物中及气候环境条件下的消解、代谢过程不同。

关于残留消解模型的研究。欧盟^[8]规定了对于农药的残留与动态消解的计算判断模型 GraphPad Prism,对于不同模型的判断及分析统计,要有相应的实践经验。Qingli Ma 等^[14]、Gan 等^[15]分别报道了不同降解模型对农药残留的影响分析,不同的模型计算运用会产生不同的结果。

关于土壤性质对农药残留的影响,土壤有机碳、微生物量、pH 值、表面过程、呼吸作用等因素影响化合物在土壤中的残留。Qingli Ma 等^[14]报道了乙草胺在新西兰 Hamilton、Horotium 两个地区土壤中的残留动态,结果表明,土壤中有机碳的含量及其他因素导致乙草胺在 Horotium 地区土壤表面的快速降解,因此乙草胺在 Horotiu 地区的使用量在不产生药害的情况下,应加大用量才能保证除草效果。Gan 等^[15]报道了阿特拉津在粘壤土中的降解远远快于在沙壤土,原因为有机碳含量的显著不同,导致了微生物种群活性的不同。Rahman 等^[16]报道了要保证除草剂 80% 的药效,除草剂在有机质含量大于 19% 的土壤中的使用量远大于有机质含量小于 8% 的土壤中的用量。以上研究与本次研究的结果相一致。南宁与南京两地土壤性质的不同,导致了噻嗪酮的残留降解行为不同。

综上所述,农药安全间隔期及 MRL 的制定应与实际害虫用药防治时期相一致,防治的害虫对象、作物品种适用性、及用药时期应有严格的限定,否则会

产生不同的残留情况。加之我国农业生产上高频率的农药使用,无序性的用药,不仅会造成害虫的抗药性与再猖獗,而且极易造成残留超标。因而农药登记应转变传统的毒性分级模式,引入风险分析的理论^[17],科学调整与改变原有的农药评定体系,这样可以从源头上改变我国食品中农药残留的状况。其次完善我国农药登记中的药效试验数据与残留数据及风险评估相脱节的问题。其他如施药过程药剂的飘移暴露风险及采样规程(Spray Drift Task Force)均需制定详细的过程及评估。EPA 现已进行此项工作,并建立了相应的计算机模型 AgDRIFT[®],对提交的数据进行合理的评估与筛选^[4],对不同区域的数据进行科学的评价,而不是要求不同区域试验结果的一致性,从而综合评定药剂的区域使用合理性,例如英国的农药登记采用了区域划分登记试验,以评价农药在不同区域使用的合理性;再者应结合风险评估进行 MRL 值的制定与修正,并调整田间用药的模式及适用作物对象。例如美国 EPA 通过环境残留行为研究与风险分析,调整了毒死蜱的适用作物对象,于 2001 年 12 月 31 日起禁止毒死蜱在家庭、室内环境及草坪等的使用,并限定只能在陆地、温室非食用性作物中使用^[18],而我国在这方面尚无详细规定。

4 结论

(1)噻嗪酮在南京、南宁地区相同季节里用药,在茶叶上的残留消解动态相似。天气状况对噻嗪酮的环境残留行为影响较大,降水可明显减少其残留量,而低温则可延长其残留半衰期。

(2)噻嗪酮在土壤中的残效期较长,不完全符合一级动力学方程,残留行为主要受土壤性质的影响,其次受温度等气候条件影响。

(3)MRL 值:中国制定噻嗪酮在茶叶上的 MRL 值为 10 mg·kg⁻¹ (GB/T8321.6—2000),欧盟为 0.05 mg·kg⁻¹ (Code No:0600000.6; Code No:0610000),日本为 20 mg·kg⁻¹,Codex 未制定,美国(180.511)未制定。40%噻嗪酮悬浮剂,按 292 a.i.mg·kg⁻¹ (推荐最高剂量)、438 a.i.mg·kg⁻¹ (推荐最高剂量 1.5 倍)于幼虫发生盛末期喷雾处理,施药 1 次,安全间隔期 7 d 后,噻嗪酮在茶叶中的终残留量小于 10 mg·kg⁻¹ (除 2008 年南京地区,非害虫防治季节冬季用药)。

(4)基于目前的研究结果与文献报道,噻嗪酮适用于南京、南宁地区的茶叶生产,但应按照使用准则进行,将来进行风险分析及环境激素风险分析和研究

仍需环境残留噻嗪酮背景数据的支持。

参考文献:

- [1] 李拥军, 黄志强, 戴 华, 等. 茶叶中噻嗪酮残留量的 GC-MS 测定[J]. 分析测试学报, 2002, 21(2): 78-79.
- LI Yong-jun, HUANG Zhi-qiang, DAI Hua, et al. Determination of buprofezin residue in tea by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2002, 21(2): 78-79.
- [2] 于萍萍, 谢 涛, 唐 文, 等. 气相色谱法检测茶叶中噻嗪酮 (优乐得) 和菊酯类农药的残留量[J]. 山东农业科学, 2007, 3: 99-101.
- YU Ping-ping, XIE Tao, TANG Wen, et al. Residual determination of buprofezin and chrysanthemum ester pesticides in tea by GC[J]. *Shandong Agricultural Sciences*, 2007, 3: 99-101.
- [3] European Union Commission Decision of 30 September 2008. Concerning the non-inclusion of buprofezin in Annex I to Council Directive 91/414/EEC and the withdrawal of authorisations for plant protection products containing that substance (notified under document number C (2008) 5109) [J]. *Official Journal of the European Union*, (2008/771/EC), L263: 18-19.
- [4] Bloem Thomas, Shah P V, Kelly L, et al. Buprofezin-Human-Health Risk Assessment for the Requested Stone Fruit Registration and the Proposed Amendment for the Grape and Papaya and Related Tropical Fruit Registrations[C]. MEMORANDUM, D327268, United States Environmental Protection Agency, Washington, D. C. 20406, 2007: 1-24.
- [5] Becky Daiss, Reregistration Branch 4, Health Effect Division. Buprofezin-Revised Acute and Chronic Dietary and Drinking Water Exposure and Risk Assessments[C]. MEMORANDUM, DP#365822, United States Environmental Protection Agency, Washington, D. C. 20406. EPA-HQ-OPP-2008-0589-0005, 2009: 1-28.
- [6] Bloem Thomas, Shah PV, Dow Mark, et al. Buprofezin (PC Code 275100)- Human Health Risk Assessment for Establishment of Permanent Almond Hull, Cottonseed, and Cotton Gin Byproduct Tolerances and Extension of the Tomato Time-limited Tolerance. Registration 71711-16. DP #: 328804. Decision #: 359609 [C]. MEMORANDUM, United States Environmental Protection Agency, Washington, D. C. 20406, 200: 1-20.
- [7] 周碧青, 宋寿龄, 王玉琰, 等. 噻嗪酮在茶叶中残留与消解过程的气相色谱研究[J]. 福建农业大学学报, 1995, 24(2): 243-246.
- ZHOU Bi-qing, SONG Shou-ling, WANG Yu-cong, et al. Study on the remain and degradation of buprofezin in tea by gas chromatography[J]. *Journal of Fujian Agricultural University*, 1995, 24(2): 243-246.
- [8] Boesten J J T I, Aden K, Beigel C, et al. Guidance document on estimating persistence and degradation kinetics from environmental fate studies on pesticides in EU registration[S]. Report of the FOCUS Work Group on Degradation Kinetics, EC Document Reference Sanco/10058/2005, version 2. 0, 2006: 48-67.
- [9] Spynu E I. Predicting pesticide residues to reduce crop contamination[J]. *Reviews of Environment Contamination and Toxicology*, 1989, 109: 89-107.
- [10] Okamura Hideo, Omoria Motoko, Luo Rong, et al. Application of short-term bioassay guided chemical analysis for water quality of agricultural land run-off[J]. *The Science of the Total Environment*, 1999, 234: 223-231.
- [11] Ock Kyoung Chun, Hee Gon Kang. Estimation of risks of pesticide exposure, by food intake, to Koreans [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2003, 41: 1063-1076.
- [12] Fenoll José, Ruiz Encarnación, Hellín Pilar, et al. Dissipation rates of insecticides and fungicides in peppers grown in greenhouse and under cold storage conditions[J]. *Food Chemistry*, 2009, 113: 727-732.
- [13] Valverde-García A, González-Pradas E, Aguilera Del Real A. Analysis of buprofezin residues in vegetables. application to the degradation study on eggplant grown in a greenhouse[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1993, 41: 2319-2323.
- [14] Ma Qingli, Rahman Anis, Holland Patrick T, et al. Field dissipation of acetochlor in two new zealand soils at two application rates[J]. *J Environ Qual*, 2004, 33: 930-937.
- [15] Gan J, Becker R L, Koskinsen W C. Degradation of atrazine in two soils as a function of concentration[J]. *J Environ Qual*, 1996, 25: 1064-1072.
- [16] Rahman A, Dyson C B, Burney B. Effect of soil organic matter on the phytotoxicity of soil-applied herbicides-field studies[J]. *N Z J Exp Agric*, 1978, 6: 69-75.
- [17] 张存政, 张心明, 田子华, 等. 稻米中毒死蜱和氟虫腈的残留规律及其暴露风险[J]. 中国农业科学, 2010, 43(1): 151-163.
- ZHANG Cun-zheng, ZHANG Xin-ming, TIAN Zi-hua, et al. Degradation of chlorpyrifos and fipronil in rice from farm to dining table and risk assessment[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2010, 43(1): 151-163.
- [18] Adgate J L, Barr D B, Clayton C A, et al. Measurement of children's exposure to pesticides: Analysis of urinary metabolite levels in a probability-based sample[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2001, 109(6): 583-590.