

• 研究论文 •

温度、光照及生物因子对啉虫脒和吡虫啉在油菜叶面消解的影响

庾 琴^{1,2}, 秦 曙¹, 王 霞¹, 乔雄梧^{1*}

(1 山西省农业科学院 山西省农药重点实验室, 山西 太原 030031;

2 山西农业大学 农学院 植物保护系, 山西 太谷 030801)

摘 要: 采用室内模拟方法研究了啉虫脒、吡虫啉在温度、光照和生物因子作用下在油菜叶面的消解趋势。结果表明: 在 14、25、35℃下啉虫脒在油菜叶面消解的半衰期分别为 19.3、6.6 和 5.2 d, 同条件下吡虫啉的消解半衰期分别为 8.7、3.8 和 2.9 d, 两者的消解速度均随温度升高而加快, 但消解趋势有所不同; 在光照强度为 500、3 000、6 000 lx 条件下, 啉虫脒的消解半衰期分别为 19.1、10.4 和 6.6 d, 吡虫啉的消解半衰期分别为 6.9、6.2 和 3.7 d, 两者消解速度均随光强的增加而加快, 但光强变化对啉虫脒消解影响更为明显。25℃时, 自然叶面、消毒处理叶面啉虫脒消解半衰期分别为 6.6 和 8.1 d, 吡虫啉为 3.8 和 3.5 d, 表明叶面微生物稍加快了啉虫脒的消解, 而对吡虫啉的消解影响不显著。

关键词: 啉虫脒; 吡虫啉; 消解; 半衰期; 温度; 光强

中图分类号: X 592 S 482.3

文献标识码: A

文章编号: 1008-7303(2006)02-0147-05

Dissipation of Acetamiprid and Imidacloprid Under Different Temperature, Light and Biological Factors on Phyllosphere of *Brassica chinensis*

YU Q in^{1,2}, Q IN Shu¹, WANG X ia¹, Q IAO X iong-w u^{1*}

(1 Shanxi Key Laboratory of Pesticide Science, Shanxi Academy of Agricultural Sciences, Taiyuan 030031, China;

2 Department of Plant Protection, College of Agronomy, Shanxi Agricultural University, Taigu 030801, China)

Abstract Dissipation of acetamiprid and imidacloprid on Chinese mustard (*Brassica chinensis*) under different environmental and biological factors was investigated in stimulated condition. The half-life value of acetamiprid was 19.3 d, 6.6 d and 5.2 d by 14℃, 25℃ and 35℃, respectively. While that of imidacloprid was 8.7 d, 3.8 d and 2.9 d in the same conditions. Although both of the dissipation speeds were accelerated with increasing temperature, their dissipation trends were not always uniform and the dissipation speed of imidacloprid was much faster than that of acetamiprid in the same condition. Under the light intensities of 500 lx, 3 000 lx and 6 000 lx, the half-life value of acetamiprid was 19.1 d, 10.4 d and 6.6 d, and that of imidacloprid was 6.9 d, 6.2 d and 3.7 d. Both of them were also depleted faster with increasing of light intensity, but the effect on acetamiprid depletions was more

收稿日期: 2005-10-13 修回日期: 2005-12-01.

作者简介: 庾琴 (1972-), 女, 山西人, 在读硕士, 主要从事农药残留分析和农药应用技术研究; * 通讯作者: 乔雄梧 (1959-), 男, 山西人, 博士, 博士生导师, 主要从事农药的环境毒理学研究. 联系电话: 0351-7127683 E-mail: xwqia@public.ty.sx.cn

基金项目: 山西省自然科学基金项目 (20021095)

significantly than that on imidacloprid. By 25°C and 6 000 k light intensity, the half-life value of acetamiprid was 8.1 d and 6.6 d, that of imidacloprid was 3.5 d and 3.8 d with sterilization and nonsterilization of the leaves surface. Influence of microorganism to depletion speed on acetamiprid was also more significant than that on imidacloprid.

Key words acetamiprid; imidacloprid; dissipation; half-life value; temperature; light

啉虫脒 (acetamiprid) 和吡虫啉 (imidacloprid) 分别是 1996 年和 1991 年由日本曹达株式会社和德国拜耳公司开发研制的, 同属于氯化烟碱类杀虫剂^[1], 具有触杀、胃毒、渗透和内吸等多种作用方式, 主要作用于昆虫神经系统触角后膜的乙酰胆碱受体及周围神经^[2,3], 可有效用于防治对有机磷、氨基甲酸酯和拟除虫菊酯类农药产生抗性的害虫, 是原有杀虫剂的有效替代品。吡虫啉和啉虫脒因对害虫高效, 对人、畜低毒以及对益虫和生态环境相对安全而得到广泛应用, 据统计, 1998 年已经占有世界杀虫剂市场的 6% ~ 7%, 2003 年达到 15% 左右^[3], 而且还在逐年快速发展。但是, 啉虫脒和吡虫啉的过量及不合理使用, 也带来了部分害虫抗药性问题日趋严重和生态环境不断恶化等负面影响^[3], 因此有必要对这类农药在环境中的消解规律和持效性进行深入研究。

国内外关于这两种农药的剂型开发和药效研究较多, 而对其在植物体及环境中的消解滞留规律和生态环境效应的研究较少^[4]。笔者在现有研究的基础上, 通过室内模拟培养, 系统研究了两种农药在不同环境和生物因子作用下的消解规律及两者的差异性。

1 材料和方法

1.1 供试材料

五月蔓油菜, 由山西运城蔬菜良种推广中心提供, 于 25°C 温室中, 用 10 cm × 10 cm 塑料钵培养植株至 20 cm 时待用, 每钵 3 苗。

3% 啉虫脒可湿性粉剂 (acetamiprid 30 WP), 江苏省宜兴农药厂; 10% 吡虫啉可湿性粉剂 (imidacloprid 100 WP), 江苏镇江农药厂。

仪器和试剂: HP1050 型液相色谱仪, RE-52A 型旋转蒸发仪, PYB 型普通摇床, SB-500 型超声清洗机, GXZ 型光照培养箱, HG 303 型恒温培养箱。试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 植株喷药及样品采集 用改进后的彼得喷雾塔进行喷雾处理, 每钵油菜分别喷施浓度为

15 μg/mL 的啉虫脒或吡虫啉溶液 30 mL, 喷药后将油菜放入光照培养箱中培养, 隔天浇水一次。分别于喷药后 0.5 h 及 1、3、7、14、21、28、35 d 采样, 弱光培养由于植株长势不理想, 采样于第 14 d 结束。在处理后的油菜植株上随机采取面积大致相同的叶片, 每个处理取 15 g 切碎并混合均匀, -20°C 条件下保存待测。

1.2.2 温度对农药消解的影响 将喷药后的植株置于人工气候培养箱中 (湿度 50% ~ 60%, 光强 6 000 ~ 8 000 lx), 分别在 14、25、35°C 下培养, 定时取样分析。每处理重复 3 次, 下同。

1.2.3 光照对农药消解的影响 将喷药后的植株置于可调智能光照培养箱中培养 (湿度 50% ~ 60%, 温度 25°C, 光强分别调至 500、2 000 ~ 3 000、6 000 ~ 8 000 lx), 定时取样分析。

1.2.4 叶面灭菌对农药消解的影响 将待处理的油菜植株置于紫外灯 (245 nm, 1 000 ergs·m⁻²·s⁻¹) 下 20 cm 处, 叶片的正反面分别照射 30 s, 用质量分数为 75% 的酒精溶液冲洗后再迅速用无菌水将酒精洗净^[5,6]。将经上述叶面灭菌处理后的植株喷药后置于温度为 25°C、湿度 50% ~ 60%、光强 6 000 ~ 8 000 lx 的智能光照培养箱中培养, 定时取样分析。

1.2.5 分析方法

提取: 准确称取 5.0 g 样品, 置于 100 mL 具塞三角瓶中, 加入 50 mL 甲醇, 充分浸泡 30 min, 匀浆 1 min, 减压抽滤, 用 20 mL 甲醇洗涤, 合并滤液于 250 mL 分液漏斗中; 依次用 100 mL 质量分数为 5% 的 NaCl 水溶液、50 mL 石油醚和 80 mL 二氯甲烷液分配, 收集有机相, 旋转蒸发浓缩至干待净化。

柱层析净化: 在内径为 1.0 cm 的玻璃柱中塞入脱脂棉, 石油醚湿法装入 1.0 g 含 1.5% 水的脱活硅胶, 加入 2.0 cm 高无水硫酸钠, 再加入用 2 mL 石油醚-乙酸乙酯 (3:7 体积比, 下同) 溶解后的样品。先用 10 mL 石油醚-乙酸乙酯 (3:7) 淋洗后, 再分别用 10 mL (3:7) 和 2 mL (1:9) 石油醚-乙酸乙酯淋洗, 弃去淋出液, 最后, 用石油醚-乙酸乙酯 (1:9) 淋洗并收集淋出液, 定容至 10 mL。

取其中 1 mL 用氮气吹干, 用 1 mL 甲醇-水 (3: 2) 溶解, HPLC 测定。

色谱条件: 流动相为甲醇-水 (3: 2), VWD 检测器, 色谱柱为 Phenomenex Kromasil C₁₈ 柱 (4.6 mm × 250 mm, 5 μm)。所用波长-时间程序: 270 nm, 0.00~5.40 min; 239 nm, 5.40~9.00 min; 流速 0.800 mL/min; 保留时间 9.00 min; 进样量 20 μL。

在上述样品处理及色谱条件下, 仪器对啶虫脒、吡虫啉的最低检出量分别为 1×10^{-10} g 和 1×10^{-9} g 对样品的最低检测浓度均为 0.05 μg/g。样品中添加啶虫脒和吡虫啉的浓度分别为 0.1、1.0 和 5.0 mg/kg 时, 啶虫脒的添加回收率为 89.2% ~ 93.1%, 标准偏差为 2.61% ~ 10.22%, 吡虫啉的添加回收率为 85.1% ~ 92.0%, 标准偏差为 3.11% ~ 10.52%。

2 数据处理

农药消解动态方程采用一级动力学方程描述: $C_t = C_0 e^{-kt}$, 其中 C_t 为 t 时刻农药的残留量 (mg/kg), C_0 为农药的初始浓度 (mg/kg), k 为消解速率常数 (1/d), t 为时间 (d)。农药消解半衰期的计算公式为: $T_{0.5} = 1/k \ln 2$ 。

3 结果与分析

3.1 温度对啶虫脒和吡虫啉在叶面消解的影响

啶虫脒和吡虫啉在不同温度条件下的消解规律见图 1 图 2。随着温度的升高, 两者消解都加快, 半衰期缩短, 但不同温度下啶虫脒和吡虫啉的消解存在很大的差异。在 14、25 和 35℃ 条件下, 两者的半衰期分别为 19.3、6.6、5.2 d 及 8.7、3.8、2.9 d。总体来说啶虫脒的半衰期都要比吡虫啉长 1 倍左右, 由此认为啶虫脒在叶面的稳定性较好; 但温度变化对啶虫脒消解的影响更大, 14℃ 处理和 25、35℃ 处理下啶虫脒的消解半衰期相差 3.7 倍, 而吡虫啉大约相差 3 倍。

从图 1、图 2 还可以看出, 喷药后 3 d 内, 35℃ 处理下啶虫脒和吡虫啉在叶面的消解速度很快, 相应时间内, 14℃ 和 25℃ 处理的消解速率较小。7 d 后不论是啶虫脒还是吡虫啉, 25 和 35℃ 处理的消解速率差异都不大, 尤其是啶虫脒, 两温度下的消解速率基本一致, 均大于 14℃ 处理。

3.2 光强对啶虫脒和吡虫啉消解的影响

光的强弱对两种农药的消解也有明显影响, 如图 3 图 4 所示。随着光强的增加, 啶虫脒和吡虫啉的消解速度加快, 在 500、3 000 和 6 000 lx 下, 两者的半衰期分别为 19.1、10.4、6.6 d 及 6.9

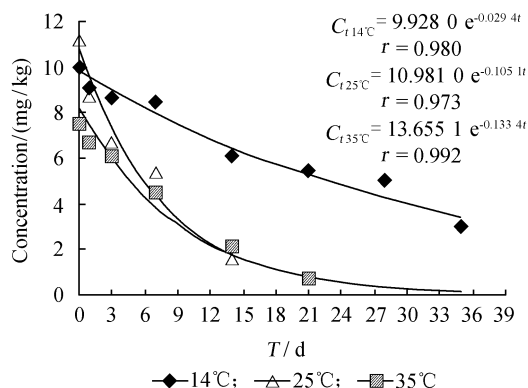


Fig. 1 Degradation of acetamiprid at different temperature

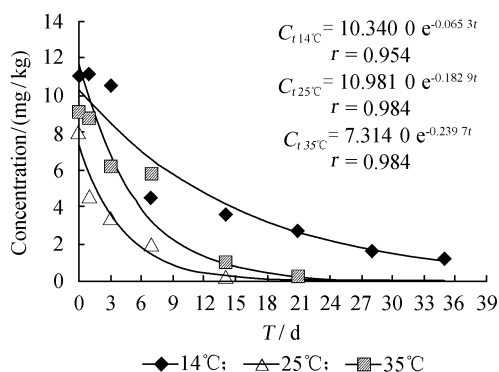


Fig. 2 Degradation of imidacloprid at different temperature

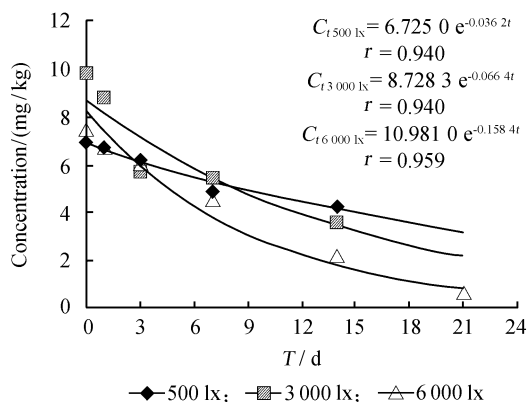


Fig. 3 Degradation of acetamiprid at different light intensity

5.3和38d消解规律大致相同。但吡虫啉随光强变化的幅度较小,啶虫脒在强弱光照处理下消解半衰期相差1.5~3.0倍,而吡虫啉大约相差1.8倍,可见,光照对啶虫脒消解的影响更加明显。

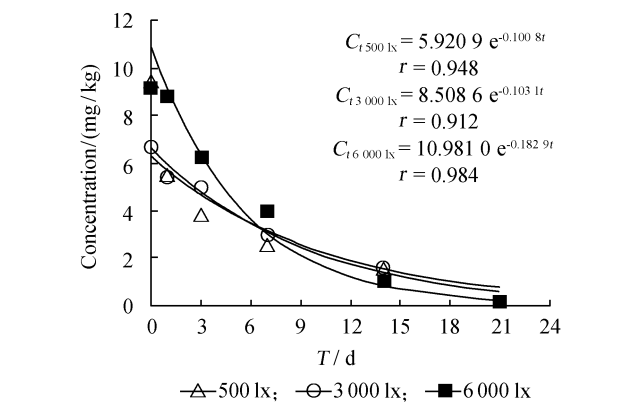


Fig. 4 Degradation of imidacloprid at different light intensity

从图3图4还可以看出,在喷药后3d内,光强越大啶虫脒和吡虫啉消解越快。7d后,啶虫脒和吡虫啉在500和3000lx处理下的消解速度差异不大,但6000lx下的消解速度明显比前两者要快,说明光照对两种农药消解的作用主要表现在叶片的表面,当农药进入叶片内部后只有强光对消解起作用。

3.3 叶面微生物对啶虫脒和吡虫啉消解的影响

叶面经消毒处理后,微生物的量会减少2~3个数量级^[6],一段时间后才不会逐渐恢复到以前的水平。本研究中叶面消毒处理前后微生物数量变化情况见表1。由结果分析可知,叶面微生物对啶虫脒的消解有一定作用,灭菌与未灭菌处理的半衰期分别为8.1和6.6d,但叶面消毒处理与否对吡虫啉消解的影响较小,两者半衰期基本一致,分别为3.8和3.5d,说明在本试验范围内,微生物对吡虫啉消解的作用不明显(见图5、图6)。

Table 1 Change of number of bacteria and epiphyte on sterilized and unsterilized leaves

Treatment		Time/d					
		0	1	3	5	7	14
Bacteria ($\times 10^5$ /g)	Unsterilized	6.6	13.0	15.0	15.0	15.0	6.9
	Sterilized	0.7	2.1	5.8	12.3	20.0	11.3
Epiphyte ($\times 10^2$ /g)	Unsterilized	26.0	30.0	16.9	20.0	32.0	40.2
	Sterilized	0.7	1.4	4.0	12.0	14.0	34.0

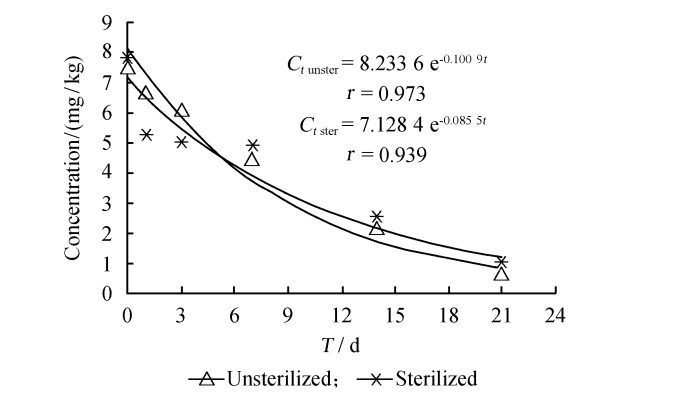


Fig. 5 Microbial effect on degradation of acetamiprid

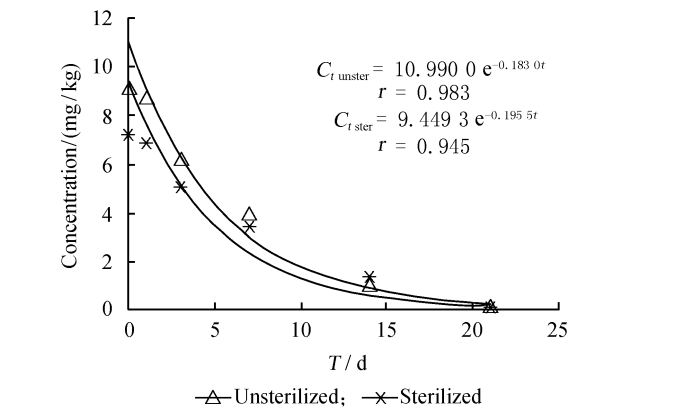


Fig. 6 Microbial effect on degradation of imidacloprid

4 结论与讨论

叶面上农药的消解途径主要有挥发、光解、微生物降解和化学降解等,研究表明,光照、温度及微生物对啶虫脒和吡虫啉在叶面上的消解均有不同程度的影响。

温度对农药消解的作用是多方面的,可能影响到挥发、生物降解和化学降解等途径。在试验温度范围内,温度的升高能加速啶虫脒和吡虫啉的消解。山本出等^[7]研究认为,水分的大量蒸发甚至会引起农药的共蒸馏,即使是不易挥发的农药。温度升高使得叶面水分蒸发加快,同时叶面上的农药处于分散状态,也会促使两种农药的挥发速度加快;再者,温度升高有利于农药化学反应的发生,可加快农药的化学降解。Turechek等^[8]研究表明,温度变化对叶际微生物的群落结构和生物活性也有一定的影响,在较低温度下,总的微生物和适宜降解农药的微生物数量都较少,随着温度的升高,微生物数量明显增多。同时,温度变化也会影响植物酶系对农药的分解活性和效率。

此外, 光照的强弱对啮虫脒和吡虫啉的消解也有影响。随着光强的增加, 两种农药的半衰期明显缩短, 并且光照对两种农药消解的影响主要表现在叶片的表面, 农药进入植物内部后, 作用明显减弱。可能的原因有: 农药吸收太阳光能后呈激发态分子, 使得光化学反应得以进行; 分布在叶片表面的农药容易吸收光能, 进入叶片内部后, 由于叶表面可能对光的吸收和传导产生阻碍、掩蔽效应, 影响农药对紫外光的吸收。同时, 实验还表明啮虫脒比吡虫啉对光强的变化更敏感。胡双庆等^[9]的研究表明, 啮虫脒在 300 W 低压汞灯下水相中的光解半衰期为 17 min, 相同条件下, Moza 等^[10]证明吡虫啉光解半衰期为 6.81 h, 光强的增加对啮虫脒消解比对吡虫啉的影响要大。但从本研究结果看差别不是很大, 这也符合两者结构相似性质相仿的特点。

消毒与否对叶际微生物的数量和种群影响很大, 进而会影响到对农药的降解。叶面微生物对啮虫脒的消解有一定作用, 而对吡虫啉消解影响很小, 可能与两种农药的适宜降解菌和降解酶系及农药本身性质不同有关。Moza 等证明, 吡虫啉的生物代谢途径以无氧代谢为主^[11], 因而叶际的好氧微生物对其消解的影响很小, 而啮虫脒的生物降解主要是靠有氧代谢途径^[12]。这些研究结果旁证了本试验中叶际微生物对啮虫脒消解的影响要比对吡虫啉大的合理性。

啮虫脒和吡虫啉的结构相似, 但两者不同的理化性质和消解途径, 决定了其在环境中的行为有一定的差异。在叶面上, 啮虫脒比吡虫啉稳定, 主要是由于啮虫脒的蒸气压比吡虫啉要小约一个数量级^[11, 12], 喷药前期吡虫啉在叶面的挥发量大。进入叶片后, 两者的消解途径均转变成植物体内的水解、酶解、微生物降解等生物和化学因子的作用, 挥发和光解作用减少。由于温度变化对适宜降解的微生物种类、酶系都有影响, 因此温度变化对两者消解的影响程度决定了两者后期的消解速度。

啮虫脒和吡虫啉在植物叶面上的环境行为取决于它们的物理化学性质及环境中生物、非生物因子的综合作用, 决定着这两种农药在田间的持效性。本实验仅从单一环境因子出发比较两种农

药在叶面的消解过程, 还不能给出准确的环境行为描述, 特别是对主要因子的确定, 还有待进一步深入进行研究。

参考文献:

- [1] TANG Zhen-hua(唐振华). 新烟碱类杀虫剂的结构与活性及其药效基团 [J]. *Modern Pestic (现代农药)*, 2002, (1): 1-6.
- [2] LI Huiming(李惠明), XING Ping(邢平), WANG Xiaoping(王小平), et al. 啮虫脒防治蚜虫药效试验 [J]. *Changjiang Vegetable (长江蔬菜)*, 2000, (5): 19-20.
- [3] MO Jian-chu(莫建初), CHENG Jia-an(程家安). 新烟碱类杀虫剂抗性研究进展 [J]. *Acta Phytophylacica Sinica (植物保护学报)*, 2003, 30(1): 91-95.
- [4] ZHU Zhong-lin(朱忠林), LI Wei(李伟), SHAN Zheng-jun(单正军), et al. 吡虫啉的光解水解和土壤消解 [J]. *County Environment (农村生态环境)*, 1997, 13(4): 25-28.
- [5] Wilson M, Hirano S. S. Location and survival of leaf-associated bacteria in related to pathogenicity and potential for growth within the leaf [J]. *Applied and Environment Microbiology*, 1999, 65(4): 1435-1443.
- [6] WANG Jing(王静). 毒死蜱对叶面微生物的影响研究 [A]. *Proceedings of the 8th China Environmental Microbiology Workshop (第八次全国微生物学学术讨论会论文摘要集)* [C]. Nanjing Agricultural University (南京农业大学), 2001, 9.
- [7] 山本出, 深见顺一. Degradation and Toxicology of Pesticides (农药的代谢消解与毒理) [M]. Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 1980. 410-415.
- [8] Turechek W W, Stevenson K L. Effects of host resistance, temperature, leaf wetness and leaf age on infection and lesion development of Pecan scab [J]. *Phytopathology*, 1998, 88(12): 1294-1301.
- [9] HU Shuang-qing(胡双庆), YIN Da-qiang(尹大强), CHEN Zhang-yan(陈章燕). 吡虫脒等 4 种新农药的水生态安全性评价 [J]. *County Environment (农村生态环境)*, 2002, 18(4): 23-34.
- [10] Moza P N, Hustert K, Feicht E, et al. Photolysis of imidacloprid in aqueous solution [J]. *Chemosphere*, 1998, 36(3): 497-502.
- [11] Moza P N, Cox C. Imidacloprid—expert overview—bayer [J]. *J Pestic Reform*, 2001, 21(1): 15-21.
- [12] New York State Department of Environmental Conservation. Pesticide Product Registration Section [R/OL]. <http://www.dec.state.ny.us/web site/dshn>.

(Ed. TANG J)