

科技核心期刊
数据一中国核心期刊(遴选)数据库收录期刊
农家书屋重点出版物推荐目录

ISSN 1002-5480

CN 11-2678/S

农药 科学与管理

9
2014

第35卷 Vol.35
农业部农药检定所主办 IAMA

PESTICIDE SCIENCE AND ADMINISTRATION

本期导读

- 加强农药监管是保障农产品安全的关键
- 磺酰脲类除草剂的微生物降解研究进展
- 农药对蚯蚓的生长和繁殖毒性及其在生态风险评估中的应用
- 高效液相色谱法测定芹菜中的吡蚜酮残留
- 环虫酰肼5%悬浮剂高效液相色谱分析方法研究
- 五种农药获得欧盟批准

江苏省激素研究所股份有限公司

50多个生产品种

地址：江苏省金坛市经济开发区环园北路95号

农业部农药检定所

电话：0519-82838135 / 82825329

www.chinapesticide.gov.cn

欢迎访问

中国农药信息网



Pesticide Science and Administration

(Monthly Journal)

Vol.35 No.9 Sep. 15, 2014

Sponsored/Distributed

Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture, People's Republic of China

Chief Editor

Sui Pengfei

Printed

Printed by Beijing Huazheng Printing Co., Ltd.

Edited

Editorial Board of (Nongyao Kexue Yu Guanli) (Pesticide Science and Administration)

Address

No.22, Maizidian Street, Chaoyang District, Beijing, People's Republic of China 100125

Cable

ICAMA

E-mail

icamainf@agri.gov.cn

http://www.chinapesticide.gov.cn

常务编委:

丁东 亢建斌 王文航 王凯宇 白音
乔日红 邢胜利 孙叔宝 孙承业 孙彭寿
朱建华 吴兵兵 李刚 李鹏 杨理健
杨茵 姜福元 陈宝珠 陈森 林永
周春江 罗胜军 金星 胡昌弟 钟永荣
徐汉虹 袁会珠 曹明坤 黄国洋 樊瑞忠
傅铭新 舒畅 韩德坤 蒲荣建 靳祥云
编委:
孙化田 江腾辉 贡和平 吴志华 吴晓波
张忠明 李伟 李中华 李治祥 李畅方
李常平 李智文 杜传玉 陆一林 陈琳
周国义 林伯能 郝成锐 姜军侠 段培奎
赵俊成 夏忠敏 徐永 顾明清 高黎功
崔守帮 黄俊霞 黄光瑞 黄秀根 彭超美

Main Contents

- Strengthening Pesticide Supervision, the Key Point of Safeguarding Agricultural Product Security Li Jianying, Zhang Yuping (1)
- Situation of Pesticide Use and Development of Green Agriculture in Heilongjiang Province Wei Min, Xiao Di et al. (5)
- The Review on the Pesticide Agendas in 37th Codex Alimentarius Commission Zhang Hongjun, Qiao Xiongwu et al. (8)
- Research Progress on the Microbial Degradation of Sulfonyleurea Herbicides Wu Chunxian, Nie Guo et al. (11)
- Study on the Formula of Chesulfamide and Chlorothalonil 50% Wettable Powder Huang Yuanyu, ZhangHaibin et al. (19)
- Effects of Pesticides on the Growth and Reproduction of Earthworm and Its Application in Ecological Risk Assessment Jiang Jinlin, Cheng Yan et al. (23)
- Determination of Pymetrozine Residues in Celery by HPLC Zhao Rui, Li Erhu et al. (33)
- Results Analysis and Countermeasures of Celery Pesticide Residue Testing in Shanxi Province Yan Huiping (37)
- Analytical Method of Chromafenozide 5% SC By HPLC Zhang Aijuan, Jiang Yifei et al. (40)
- Analytical Method for the Determination of Metconazole TC by HPLC Chen Genliang, Xia Jun et al. (43)
- Analytical Method of Ethalfuralin by GC Wan Hongjian, Wang Honglei (46)
- Analysis of Fenvalerate and Phoxim 35% EC by HPLC Liang Yongxing, Deng Xinyi et al. (49)
- Study on the Field Efficacy of Prochloraz-copper Rosin 18% EC Against Rice Blast Liu Hongbin, Chen Xuan et al. (53)
- Study on the Control Effect of A New Fungicide Amisulbrom Against *Pseudoperonospora cubensis* Zhou Zhenbiao, Tan Yaohua et al. (56)
- Effects of Prohexadione Calcium 25%SC on Lodging Resistance and Yield of Direct Seeding Rice Zheng Xianfu, Zheng Hao et al. (59)

本刊广告咨询服务

北京际峰承启信息技术有限公司
地址:北京市海淀魏公村街1号韦伯豪家园5号楼2单元901室
邮编:100081
电话:010-88578681, 88578680, 88579001
传真:010-88578681
Email: jftz@vip.163.com
网址: http://www.j-f.com.cn
联系人: 李超

加强农药监管是保障农产品安全的关键

李剑英¹, 张玉萍²

(1.陕西省千阳县农业行政综合执法大队, 陕西 千阳 721100;
2.陕西省千阳县农业科学技术推广中心, 陕西 千阳 721100)

Strengthening Pesticide Supervision, the Key Point of Safeguarding Agricultural Product Security

Li Jianying (Qianyang Agricultural Comprehensive Administrative Enforcement, Qianyang 721100, China)

Zhang Yuping (Qianyang Agricultural Science and Technology Promotion Center, Qianyang 721100, China)

Abstract: Based on practical experience of pesticide management, this paper introduced some existing problems facing by the regulations, technology, distribution, application and supervision of pesticide. The countermeasures were put forward to strengthen pesticide supervision and ensure agricultural product security, which covered the fields of perfecting laws and regulations, improving management system, controlling risk pesticide, implementing business license, strengthening the guidance of pesticide use, promoting rational pesticide use, carrying out publicity and training, upholding integrity management, improving supervision system and cracking down on violations.

Key words: pesticide; agricultural products; security; supervision

摘要: 本文通过对农药监管工作实践, 提出了农药在法规、技术、流通、使用和监管等五个方面存在的问题, 从完善法律法规、健全管理体制, 严控风险农药、实行定点经营, 加强用药指导、合理使用农药, 开展宣传培训、依法诚信经营, 完善监管制度、打击违规行为等方面提出了加强农药监管, 保障农产品安全的对策。

关键词: 农药; 农产品; 安全; 监管

中图分类号: S482 文献标识码: C 文章编号: 1002-5480 (2014)09-01-04

民以食为天, 食以安为先。近年来“毒韭菜”、“毒豇豆”、“花椒”、“爆裂西瓜”等农产品安全事件, 已对人民群众身体健康和经济社会发展产生较大影响, 引起了社会的高度关

收稿日期: 2014-07-04

作者简介: 李剑英, 男, 高级农艺师。联系电话: 13359172880; E-mail: QYLJY08@163.com。

2014年《农药科学与管理》理事会

2014年《农药科学与管理》- 理事会形象展示

理事长

农业部农药检定所

顾宝根 副所长

副理事长

拜耳作物科学(中国)有限公司 贺远波 总经理
 北京颖泰嘉和生物科技有限公司 李生学 董事长
 成都新朝阳作物科学有限公司 何其明 董事长
 杜邦中国集团有限公司 Elizabeth Lam 董事长
 江苏辉丰农化股份有限公司 仲汉根 董事长
 江苏省激素研究所股份有限公司 孔繁蕾 董事长

江西正邦生物化工股份有限公司 邹喜明 董事长
 先正达(中国)投资有限公司 柯博尔 中国区总经理
 浙江新安化工集团股份有限公司 季诚建 董事长
 浙江金帆达生化股份有限公司 孔鑫明 董事长
 中化农化有限公司 李大军 总经理

常务理事 (以下按字母排序)

安徽丰乐农化有限责任公司 沈良红 董事长兼总经理
 安徽久易农业股份有限公司 沈运河 法人代表
 巴斯夫(中国)有限公司 关志华 巴斯夫大中华区董事长
 北京燕化永乐农药有限公司 蒋勤军 董事长
 甘肃华实农业科技开发有限公司 穆岗浪 董事长
 江苏耘农化工有限公司 李泽方 董事长
 江苏好收成韦恩农化股份有限公司 江连 总经理
 江苏蓝丰生物化工股份有限公司 梁华中 总经理
 江苏龙灯化学有限公司 吴一凡 总经理
 江苏联化科技有限公司 郎玉成 总经理
 江苏扬农化工集团有限公司 程晓曦 董事长
 江苏长青农化股份有限公司 于国权 董事长兼总经理

江西天人生态股份有限公司 梁小文 董事长
 宁夏大荣实业集团有限公司 朱振林 董事长
 南通江山农药化工股份有限公司 薛健 总经理
 上海汉飞生化科技有限公司 苏建勇 董事长
 兴农药业(中国)有限公司 杨文彬 董事长
 允发化工(上海)有限公司 林素贞 董事长
 世科姆化学贸易(上海)有限公司 耿平田 总经理
 沃尔集团有限公司 余永功 董事长
 浙江升华拜克生物股份有限公司 张文骏 董事长兼总经理
 一帆生物科技集团有限公司 吴正绍 董事长
 中农立华生物科技股份有限公司 苏毅 董事长兼总经理
 淄博新农基农药化工有限公司 邵长禄 董事长

理事 (以下按字母排序)

爱利思达生物化学(上海)有限公司 张大业 总经理
 常州永泰丰化工有限公司 陈国庆 董事长
 广西安泰化工有限责任公司 梁东海 法人代表
 广西化工研究院 孙果宋 院长
 广西乐土生物科技有限公司 廖华 董事长
 广西钦州谷虫净总厂 徐黎峰 总裁
 河北三农农用化工有限公司 刘书延 董事长
 河北万特生物化学有限公司 宋文长 董事长
 河北益海安格诺农化有限公司 王澄宇 总经理
 湖北仙隆化工有限公司 覃军 董事长
 湖南国发精细化工科技有限公司 胡晓珊 总经理
 湖南海利化工股份有限公司 黄明智 总经理
 湖南株洲京西祥隆化工有限公司 杨雪清 董事长
 江苏常隆化工有限公司 陆明若 总经理
 江苏泛华进出口有限公司 张健 农化部总经理
 江苏剑牌农化股份有限公司 张志勋 董事长
 江苏七洲绿色化工股份有限公司 周耀德 董事长
 江苏省农垦生物化学有限公司 朱承心 董事长
 江苏托球农化有限公司 廖大章 董事长
 江苏新仁信精细化工有限公司 狄峰 法人代表兼厂长
 江苏耕耘化学有限公司 李泽方 董事长
 江阴苏利化学股份有限公司 缪金凤 董事长兼总经理
 江西日上化工有限公司 边峰 董事长
 昆明农药有限公司 殷池明 董事长

利尔化学股份有限公司 陈学林 总经理
 利民化工股份有限公司 李明 董事长
 乐斯化学有限公司 陈呈新 董事长
 美丰农化有限公司 谢祥其 总经理
 牡丹江佰佳佳生物科技有限公司 蒋勤军 董事长
 南京惠宇农化有限公司 张长平 董事长
 南京太化化工有限公司 黄树华 董事长
 宁波中化化学有限公司 邓长空 董事长
 日曹达贸易(上海)有限公司 荒井良昌 董事/总经理
 山东科源化工有限公司 曲江升 董事长
 山东省绿士农药有限公司 李焕众 董事长
 山东中石药业有限公司 周庆龙 董事长
 山东潍坊润丰化工股份有限公司 王文才 董事长
 陕西美邦农药有限公司 张少武 总经理
 陕西上格之路生物科学有限公司 郑敬敏 董事长
 上海惠光环境科技有限公司 陈荣东 董事长
 上海禾本药业有限公司 叶光武 总经理
 深圳诺普信农化股份有限公司 卢柏强 董事长
 石家庄市兴柏生物工程有限公司 刘中须 董事长
 新沂中凯农用化工有限公司 张志高 总经理
 新疆永盛源生化开发有限公司 崔雯 总经理
 盐城利民农化有限公司 黄海军 总经理
 浙江海正化工股份有限公司 赵毅 总经理
 浙江省桐庐汇丰生物化工有限公司 倪烈 总经理

理事会—副理事长单位形象展示

 <p>江苏省激素研究所股份有限公司 孔繁蕾 董事长 电话: 0519-82825329 传真: 0519-82821700 www.jsmone.com</p>	 <p>Bayer CropScience 拜耳作物科学(中国)有限公司 贺远波 总经理 电话: 010-65893001 www.bayercropscience.com.cn</p>	 <p>NUTRICHEM 北京颖泰嘉和生物科技有限公司 李生学 董事长 电话: 010-82819999 传真: 010-82819899 www.nutrichem.cn</p>
 <p>江苏辉丰农化股份有限公司 仲汉根 董事长 电话: 0515-83252333 传真: 0515-83252111 www.hfagro.com</p>	 <p>新朝阳 成都新朝阳作物科学有限公司 何其明 董事长 电话: 028-85551481 传真: 028-85643718 www.cdxy.com</p>	 <p>DUPONT 杜邦中国集团有限公司 Elizabeth Lam 董事长 电话: 010-85571000 传真: 010-85571999</p>
 <p>正邦生物 江西正邦生物化工股份有限公司 邹喜明 董事长 电话: 0791-88115275 传真: 0791-88115275 jiangxizhengbang@163.com</p>	 <p>中化农化有限公司 中化农化有限公司 李大军 总经理 电话: 021-61381970 传真: 021-63742318 www.sinochemagro.com</p>	 <p>syngenta 先正达(中国)投资有限公司 柯博尔 中国区总经理 电话: 010-65506888 www.syngenta-china.com</p>
 <p>Wynca 新安 浙江新安化工集团股份有限公司 季诚建 董事长 电话: 0571-64723891 传真: 0571-64713774 www.wynca.com</p>	 <p>金帆达 浙江金帆达生化股份有限公司 孔鑫明 董事长 电话: 0571-56986623 传真: 0571-56986685 www.jinfanda.com</p>	


理事会—常务理事单位形象展示

 <p>南通江山农药化工股份有限公司 薛健 总经理 电话: 0513-83517081 传真: 0513-83531195 www.jsac.com.cn</p>	 <p>Yaloo 燕化永乐 北京燕化永乐农药有限公司 蒋勤军 董事长 电话: 010-89360210 传真: 010-89360213 www.yaloo.cn</p>	 <p>BASF The Chemical Company 巴斯夫(中国)有限公司 关志华 巴斯夫大中华区董事长 电话: 021-23203000 传真: 021-23203599 www.greater-china.basf.com</p>
 <p>安徽丰乐农化有限责任公司 沈良红 董事长兼总经理 电话: 0551-5360943 传真: 0551-5360912 www.fengle-pesticide.com</p>	 <p>BIOK 浙江升华拜克生物股份有限公司 张文骏 董事长兼总经理 电话: 0572-8400308 传真: 0572-8400383 www.biok.com</p>	 <p>华实农科 甘肃华实农业科技开发有限公司 穆岗浪 董事长 手机: 13909381555 传真: 0932-8201091 邮箱: hsnks@163.com</p>
 <p>DARONG 宁夏大荣实业集团有限公司 朱振林 董事长 电话: 0952-2164376 传真: 0952-2179745 www.darong.com</p>	 <p>久易 安徽久易农业股份有限公司 沈运河 法人代表 电话: 0551-65578277 传真: 0551-65573693 www.jynongye.cn</p>	 <p>联化科技 江苏联化科技有限公司 郎玉成 总经理 电话: 0515-86730099 传真: 0515-86734222 www.hlchem.com</p>
 <p>耘农化工 江苏耘农化工有限公司 李泽方 董事长 电话: 0511-81987588 传真: 0511-81987519 www.greencsic.com</p>	 <p>江苏长青农化股份有限公司 于国权 董事长兼总经理 电话: 0514-86421237 传真: 0514-86421039 www.jscq.com</p>	 <p>天人集团 江西天人生态股份有限公司 梁小文 董事长 电话: 0796-8403926 传真: 0796-8402585 www.jxtianrengroup.com</p>
 <p>蓝丰 江苏蓝丰生物化工股份有限公司 梁华中 总经理 电话: 0516-88983486 传真: 0516-88929484 www.jslanfeng.com</p>	 <p>江苏扬农化工集团有限公司 程晓曦 董事长 电话: 0514-87813243 传真: 0514-87814008 www.yangnong.com.cn</p>	 <p>兴农 兴农药业(中国)有限公司 杨文彬 董事长 电话: 021-57493733 传真: 021-57493703 www.sinon.com.cn</p>
 <p>好收成 江苏好收成韦恩农化股份有限公司 江连 总经理 电话: 0513-83689007 传真: 0513-83885700 www.good-harvest.cn</p>	 <p>SIPCAM 世科姆化学贸易(上海)有限公司 耿平田 总经理 电话: 021-32551753 传真: 021-32551750 www.sipcam.cn</p>	 <p>沃尔集团 沃尔集团有限公司 余永功 董事长 电话: 0392-3333877 传真: 0392-3301109 www.nongyao.com.cn</p>
 <p>汉飞 上海汉飞生化科技有限公司 苏建勇 董事长 郑南华 总经理 电话: 021-52363300 54962666 传真: 021-54960222 www.hanfeibc.com</p>	 <p>一帆 一帆生物科技集团有限公司 吴正绍 董事长 电话: 0577-86637855 传真: 0577-86636638 www.chinayifan.com</p>	 <p>中国农资 中农立华生物科技股份有限公司 苏毅 董事长兼总经理 电话: 010-58725986 传真: 010-88416629 www.sino-agri-sal.com</p>
 <p>Pilarquim 允发化工(上海)有限公司 林素贞 董事长 电话: 021-57589888 传真: 021-57589666 www.pilarquim.com</p>	 <p>NAB 淄博新农基农药化工有限公司 邵长禄 董事长 电话: 0533-8437868 传真: 0533-8437078 www.nabagro.com</p>	 <p>ROTAM 江苏龙灯化学有限公司 吴一凡 总经理 电话: 0512-57711988 传真: 0512-57718697 www.rotamchina.com</p>

2014年《农药科学与管理》- 理事会形象展示

2014年《农药科学与管理》- 理事会形象展示

理事会—理事单位形象展示

 Arysta LifeScience
爱利思达生物化学品(上海)有限公司
张大业 总经理
电话: +86 21 52418855
传真: +86 21 52418882
www.arystchina.com


 广西钦州谷虫净总厂
徐黎峰 总裁
徐杏苗 厂长
电话: 0777-3525158
传真: 0777-3525966
www.qzgchj.com


 广西安泰化工有限责任公司
梁东海 法人代表
电话: 0775-3252183
传真: 0775-3252183
www.gxantai.com


 广西乐士生物科技有限公司
廖华 董事长
电话: 0771-3210628
传真: 0771-3210606
www.letusw.com

 广西化工研究院
孙果宋 院长
电话: 0771-3331726
传真: 0771-3315527
www.gxchem.com

 河北益海安格诺农化有限公司
王澄宇 总经理
电话: 0311-85159099
传真: 0311-85159098
www.yihaiaagro.com


 湖南江西祥隆化工有限公司
(株洲邦化化工有限公司)
杨雪清 董事长
电话: 0731-22546966
传真: 0731-22161488
www.jxxchem.com

 湖南国发精细化工科技有限公司
胡晓珊 总经理
电话: 0730-8461271
传真: 0730-8461271
www.gofar.com.cn


 河北万特生物化学有限公司
宋文长 董事长
电话: 0311-83616000
传真: 0311-83653551
www.hebeiwante.com

 常州永泰丰化工有限公司
陈国庆 董事长
电话: 0519-89807068
传真: 0519-85770668
www.wintafone.com


 湖南海利化工股份有限公司
黄明智 总经理
电话: 0731-85357883
传真: 0731-85357800
www.hnlc.com

 湖北仙隆化工有限公司
覃军 董事长
电话: 0728-3221415
传真: 0728-3224243
xichem@xlem.com


 江苏泛华进出口有限公司
张健 农化部总经理
电话: 0511-84416352
传真: 0511-84441036
www.ic-agrochemicals.com


 江苏新仁信精细化工有限公司
狄峰 法人代表兼厂长
电话: 025-58393455-8002
传真: 025-58393455-8008
www.trustchem.com


 江苏托球农化有限公司
廖大章 董事长
电话: 0515-88557873
传真: 0515-88550542
www.tuoqiu.com


 江苏常隆化工有限公司
陆明若 总经理
电话: 0519-85481164
传真: 0519-85481155
www.jschanglong.com


 江苏耕耘化学有限公司
李泽方 董事长
电话: 0511-84351058
传真: 0511-84351739
www.froychem.com


 江西日上化工有限公司
边峰 董事长
电话: 0794-7468322
传真: 0794-7468333
www.rshg.com.cn

 江苏省农垦生物化学有限公司
朱承心 董事长
电话: 025-58392246
传真: 025-58393250
www.sufarm.com


 江苏七洲绿色化工股份有限公司
周福德 董事长
电话: 0512-58678398
传真: 0512-58686995
www.sevencontinent.com

 江阴苏利化学股份有限公司
缪金凤 董事长兼总经理
电话: 0510-86636223
传真: 0510-86636221
www.suli.com

 江苏剑牌农化股份有限公司
张志勋 董事长
电话: 0515-86253585
传真: 0515-86255033
www.swordchem.com

 美丰农化有限公司
谢祥其 总经理
电话: 0577-86521217
传真: 0577-86521212
www.maifon.com


 昆明农药有限公司
殷池明 董事长
电话: 0871-5021387
传真: 0871-5021367
www.kmjpc.cn

 利尔化学股份有限公司
陈学林 总经理
电话: 0816-2841584
传真: 0816-2845440
www.lierchem.com


 利民化工股份有限公司
李明 董事长
电话: 0516-88984587
传真: 0516-88937719
www.chinalimin.com

 河北三农农化有限公司
刘书延 董事长
电话: 0311-85468822
传真: 0311-85468811
www.sjzsn.com


 南京惠宇农化有限公司
张长平 董事长
电话: 025-57606338
传真: 025-57605252
www.zhongyuchem.com

 乐斯化学有限公司
陈呈新 董事长
电话: 0577-61609981
传真: 0577-6160999
www.lerui.com


 南京太化化工有限公司
黄树华 董事长
电话: 025-58394828
传真: 025-58394808
www.tevachem.com


 日曹达贸易(上海)有限公司
荒井良昌 董事/总经理
电话: 021-64731277
传真: 021-64731322
www.nippon-soda.co.jp

 宁波中化化学品有限公司
邓长空 董事长
电话: 0574-87770003
传真: 0574-87774751
www.nbsinochem.com

 山东科源化工有限公司
曲江升 董事长
电话: 0535-2887570
传真: 0535-2839180
http://sdkeyuanchem.com

 陕西美邦农药有限公司
张少武 总经理
电话: 029-87999509
传真: 029-87999695-185
www.meibang.cn


 陕西上格之路生物科学有限公司
郑敏敏 董事长
电话: 029-88256421
传真: 029-88745698
www.sunger.com.cn


 山东省绿士农药有限公司
李焕众 董事长
电话: 0534-5756113
传真: 0534-5697717


 深圳市易普乐生物科技有限公司
朱贤定 董事长
电话: 0755-82353001
传真: 0755-82225900
www.iprochem.com


 山东潍坊润丰化工股份有限公司
王文才 董事长
电话: 0531-88875225
传真: 0531-88875252
www.rainbowchem.com

 山东中石药业有限公司
周庆龙 董事长
电话: 0635-6820989
传真: 0635-6820989
www.sdzsy.com

 上海禾本药业有限公司
叶光武 总经理
电话: 021-67231000
传真: 021-67231333
www.shheben.com


 牡丹江佰佳信生物科技有限公司
蒋勤军 董事长
电话: 010-89360210(北京) 0456-5977108(牡丹江)
传真: 010-89360213(北京) 0456-5963266(牡丹江)
www.yoloo.cn(北京) www.bioseen.cn

 上海惠光环境科技有限公司
陈荣东 董事长
电话: 021-64148568
传真: 021-34120203
www.huikwang.com

 盐城利民农化有限公司
黄海军 总经理
电话: 0515-88719678
传真: 0515-88719382
www.chinapesticides.com

 新沂中凯农化有限公司
张志高 总经理
电话: 0516-88969682
传真: 0516-88939418
www.zkagrochem.com

 石家庄市兴柏生物工程有限公司
刘中须 董事长
电话: 0311-84707968
传真: 0311-84707959
www.xingbai.com

 浙江省桐庐汇丰生物化工有限公司
倪烈 总经理
电话: 0571-64611173
传真: 0571-64611738
www.hfbiocem.com

 浙江海正化工股份有限公司
赵毅 总经理
电话: 0576-88827608
传真: 0576-88827732
www.hisunchem.com

 新疆永盛源生化开发有限公司
崔要 总经理
电话: 0991-5810297
传真: 0991-5848111
www.xjysy.cn

Nongyao Kexue yu Guanli

农药科学与管理

(月刊)

第35卷

2014年第9期

总字第230期 9月15日出版

管 中华人民共和国农业部
 办 农业部农药检定所
 辑 出版 《农药科学与管理》编辑部
 任 隋鹏飞 刘永泉
 主 任 刘杰民 顾宝根 叶纪明
 魏启文 刘学 李颖
 编 隋鹏飞
 主 编 吴厚斌 宋稳成 林艳
 任 编辑 周蔚 武丽辉
 行 王丽

刊特约顾问:

蔡道基 陈宗懋 姚佩佩 江树人
 高希武 乔雄梧 周明国
 址 北京市朝阳区麦子店街22号楼
 话 010-65937010 (编辑部)
 010-65937011 (发行部)
 真 010-59194075
 政 编 码 100125
 址 www.chinapesticide.gov.cn
 =mail icamainf@agri.gov.cn
 行 范 围 国内外发行
 号 ISSN 1002-5480
 CN 11-2678/S
 内 定 价 ¥10.00元
 外 定 价 \$5.00元
 刷 北京华正印刷有限公司

告经营许可证

期正商广字第0104号

目 次

- 农药管理 ●
 - 加强农药监管是保障农产品安全的关键 李剑英, 张五萍 (1)
- 综 述 ●
 - 黑龙江省农药使用情况与绿色农业发展 魏 民, 肖迪, 庄磊, 等 (5)
 - 国际食品法典委员会第37届大会有关农药部分概述 张宏军, 乔雄梧, 崔野寒 (8)
- 研究与开发 ●
 - 磺酰脲类除草剂的微生物降解研究进展 吴春先, 聂果, 高立明, 等 (11)
 - 环己磺菌胺·百菌清50%可湿性粉剂的配方研究 黄媛玉, 张海滨, 梁晓梅, 等 (19)
- 环境安全 ●
 - 农药对蚯蚓的生长和繁殖毒性及其在生态风险评价中的应用 姜锦林, 程燕, 卜元卿, 等 (23)
- 农药残留 ●
 - 高效液相色谱法测定芹菜中的吡蚜酮残留 赵 瑞, 李二虎, 李桂红, 等 (33)
 - 山西省芹菜农残检测结果分析及治理对策 阎会平 (37)
- 农药分析 ●
 - 环虫酰肼5%悬浮剂高效液相色谱分析方法研究 张爱娟, 姜宜飞, 张峰祖, 等 (40)
 - 叶菌唑原药高效液相色谱分析方法研究 陈根良, 夏俊, 刘春杰, 等 (43)
 - 乙丁烯氟灵原药的气相色谱分析方法研究 万宏剑, 王洪雷 (46)
 - 氰戊·辛硫磷35%乳油高效液相色谱分析 梁永星, 邓欣毅, 谭仁景, 等 (49)
- 应用技术 ●
 - 松脂·咪鲜胺18%乳油防治水稻稻瘟病田间药效研究 刘洪斌, 陈莹, 邹美汝, 等 (53)
 - 新型杀菌剂吡唑磺菌胺对黄瓜霜霉病的防治效果研究 周振标, 谭耀华, 徐伟松 (56)
 - 调环酸钙25%悬浮剂对直播稻抗倒伏和产量性状的影响 郑先福, 郑昊, 蹇天佑, 等 (59)
- 信息窗口 ●
 - 五种农药获得欧盟批准 卢松玉 (7)
 - 扬农股份参加FAO/WHO农药标准联席会议和CIPAC/FAO/WHO联席会议暨CIPAC年会 (36)
 - 欧盟律师支持欧盟委员会反对MRL复审 卢松玉 (55)
- 广 告 ● 封面封二封三封底夹页

注。目前造成农产品质量安全隐患的主要是农药和肥料的滥用、残留,其中滥用农药和农药残留超标是关键因素。因此加强农药管理已经是保障农业生产安全、生态环境安全、农产品质量和人民群众消费安全的第一道防线。

1 主要做法

1.1 出台监管新措,夯实了监管责任 近年来,千阳县以高毒农药定点经营管理为抓手,积极行动,多措并举,全面加强农药市场管理,构筑起了农产品质量安全第一道防线。制定下发了《关于进一步加强农药经营管理工作的实施意见》,出台了一整套操作性强的农药全程监管新措施。县农业局与各监管单位签订了农药监管责任书,分解落实了监管责任。各监管单位分别与各经营企业、生产基地、农民专业合作社等监管对象签订责任书65份,并为每个监管对象确定了一名监管责任人。

1.2 严格市场准入,取缔了无照经营 县农业局与工商局联合开展了农药经营单位调查摸底和清理整顿,深入全县各镇村进行了拉网式排查,现场检查所有经营门店的经营资质和范围、经营场所、设备、仓储设施、安全措施、管理制度,依法取缔了7户不符合条件的农药经营户和6户无照经营户,确认了17户农药合法经营单位,并在县农业信息网公布。

1.3 严管高毒农药,实行了定点经营 为了规范高毒农药定点经营管理,在全县农药经营单位中按照条件严格筛选,对符合要求的县农业生产资料公司、草碧农资专业合作社、宝鸡市农药药械联销服务部千阳分部等3户企业(门店)确认定点经营高毒农药,明确了定点经营的限用和高毒农药名录,与经营单位负责人签订了《高毒农药定点经营承诺书》。定点经营单位严格按照购进备案制、经营专柜制、购买实名制、销售台账制、公开承诺制等五项管理制度经营,实现了高毒农药销售信息可查询、流向可追踪、质量可保证,大幅降低了农产品质量安全隐患。

1.4 加强监督检查,打击了违法行为 近年来,对我县使用量较大的小麦田、玉米田除草剂产品试行购进备案制,今年已扩大到全部农药产品,从源头上保证了农药质量。加强农药质量监督检查,开展了省级农药质量监督抽检,抽取了五种农药送省农药质量检测站进行检测。组织开展了农药专项整治行动,加强了农药市场日常检查,与工商、质监等相关部门开展综合执法,对检查发现的8起假冒农药登记证或农药登记证过期的违法行为进行了立案查处。

1.5 强化宣传指导,营造了良好氛围 以《农药管理条例》、高毒农药定点经营的各项规定和有关要求、国家禁止和国省严格控制的限用和高毒农药名单、农药科学安全使用技术以及相关的法律法规为主,对所有农药经营人员开展培训,培养懂技术、明法规、知责任的文明经营人员。充分利用宣传车、标语、网络、挂图等方式,向广大群众、农业专业合作社、种植大户广泛宣传了禁限用高毒农药的种类、使用产生的危害以及农药科学使用技术,营造了全民抵制高毒农药、科学合理使用农药的社会氛围。

2 存在问题

2.1 法律层面问题 我国农药管理法律、法规体系不健全,至今仍没有制订专门的防治农药污染的法律。目前实施的《农药管理条例》,其管理重点在农药生产及质量管理上,对于农药进入到使用阶段以后的管理,缺乏监督处罚的条款,而恰恰农药的使用是造成环境污染和农产品安全的主要原因。在管理职责和其相应的权力方面,分工不很明确,易造成部门间相互推诿,没有一个专门部门负责对农药的生产、运输、贮存和使用过程进行监督管理。

2.2 技术层面问题 农产品的安全很大程度上取决于农药的研制和生产,需要既利环保又有良效的农药,而目前市场上销售大多是高毒、高残留、残效期长的农药产品,植物生长调节剂无限扩大使用,名目繁多的催熟、膨大、染

色、保鲜等激素产品层出不穷。高毒、限用农药、激素的使用范围、使用量、使用时期没有严格的控制要求,这些农药的使用技术规范、操作规程、环境标准、控制污染的各种工艺技术要求等没有严格的法律限制和约束,生产出来的农产品没有质量安全保障。

2.3 流通环节问题 农药生产、经营和销售市场混乱,许多农药企业在生产过程中,无登记证或冒用登记证、添加未登记成分、扩大使用范围,生产经营假劣农药屡禁不止。一些地下黑窝点、小作坊为了满足特殊市场需求并谋取私利,非法生产加工假冒伪劣农药和禁限使用的农药和各类添加剂。在经营环节中,个别不法商户非法经销劣质、高毒剧毒农药和激素、添加剂,产品有效成分标识不明、生产厂家标注不清、毒性标识随意改变等,甚至经销“三无”产品。这些违禁药品、添加剂和不合格产品一经流入农业生产和食品加工环节,不可避免造成农产品中含有影响人体健康的有害成分,形成农产品安全隐患。

2.4 使用环节问题 由于长期受传统生产观念影响,生产者缺少社会监督和自我约束,片面追求产量,忽视质量。特别在当前优质优价的市场机制尚未完全建立、安全农资价格过高、投入与产出比例失调的情况下,科学用药及标准化生产规程很难在生产上完全实施。部分种植户为追求防治效果,在用药时大剂量、高浓度、多种农药混用,不仅造成浪费,也影响了农产品质量安全。此外,新发展的农业企业、农民专业合作社、专业生产大户质量安全意识差,为追求眼前利益,使用农药不规范,过量使用催熟剂、膨大剂、着色剂等激素药物,在安全生产间隔期内提早采摘上市,这也是导致农产品质量安全生产环节监管困难的重要原因。

2.5 监管环节的问题 从目前农药最主要的监管部门就是公安、安检、工商和农业部门,公安、安检部门是按危险化学品药品进行管理,他们不涉及农产品安全。工商部门主要是市场管

理,实质是经营资格管理,高毒、限用等内容他们不监管。剩下的监管内容就只有农业部门全部包揽。就农业部门内部也有植物保护、农产品检测、技术推广(粮食、蔬菜、果业等)、农业执法等单位,他们都承担相应的农产品安全监管责任,但职能划分不是十分清晰。将农产品质量安全监管作为一个整体来看,这种监管模式在每一个阶段内部仍存在着职能交叉和管理缺位的混乱局面,不能摆脱农产品质量安全监管所面临的困境。

3 建议与对策

3.1 完善法律法规,健全管理体制 应完善我国的农药管理法规,健全农药管理机构,逐步建立起适合我国国情的农药管理体制。以健全农药管理法规体系、监管体系和残留标准体系为前提,在修订完善《农药管理条例》的基础上出台“农药管理法”,制定配套规章,明确和细化农药的研制、生产、销售、使用和管理等各个环节的责任,做到有法可依,违法可纠。理顺农药管理的体制,强化农药全过程管理。县工商局负责农药经营单位执照发放和年检、日常监督检查、无照经营清理、违法行为查处等工作。县农业局按照“局级统一领导、单位分工负责”的原则分解落实农药监管责任;县农业执法大队负责农药生产、销售环节的执法监督;县农技中心(包括植保站、蔬菜站)、果业发展中心等农业技术推广单位负责农药使用环节监管(包括生产基地、农民专业合作社从生产厂家、县外市场购回的农药使用监管)和农药废弃包装物清理指导工作;县农产品检测站负责农药残留的检测和生产基地技术指导;“一喷三防”、高产创建、现代果业等农业项目配送的农药,其分发、使用由项目实施单位负责监管。各监管单位要与每户监管对象签订监管责任书,并确定专人负责,确保农药监管各项措施的落实。

3.2 严控风险农药,实行定点经营 严格市场准入,取缔无照经营,经营农药必须具有与其

经营的农药相适应的技术人员;有与其经营的农药相适应的营业场所、设备、仓储设施、安全防护措施和环境污染防治设施、措施;有与其经营的农药相适应的规章制度;有与其经营的农药相适应的质量管理制度和管理手段。同时严格推行高毒农药定点经营和中低毒限用农药设点销售。通过进一步加强农药市场管理,达到全部农药经营单位有明确的监管责任人,农药经营单位证照齐全;对国家和陕西省严格控制的限用和高毒农药实行定点单位经营,“五项管理制度”落实到位;实现经营单位核定规范化、购买农药实名化、流向记录信息化、定点管理动态化和高毒农药销售100%信息可查询、100%流向可跟踪、100%质量可保证。

3.3 开展宣传培训,依法诚信经营 要全面开展所有农药经营人员的培训,提高经营人员整体水平。要制定科学的培训计划和实施方案,对每个经营单位进行全员培训。通过法律法规、农药科学使用知识和诚信经营培训,使农药经营人员成为懂技术、明法规、知责任的文明经营人员。农药经营单位要不经销假劣农药、不对农药质量、服务、功效、适用范围等作虚假宣传,落实各项自律制度、措施,建立健全农药经营进销货台账,完整保存索证索票资料,向购买农户开具发票,指导农民科学选购农药、合理使用农药,避免农药药害事故和农产品质量安全事件发生,自觉接受农业、工商等行政执法等部门的监督、检查和管理。

3.4 加强用药指导,合理使用农药 各监管责任单位要加强监管,对全县销售和使用的农药实行购进备案制,从源头上消除农产品质量安全隐患。要积极开展农药科学使用技术的宣传培训工作。通过举办技术培训班、农民田间学校和印发技术挂图、技术资料等形式,培

训村组干部、农民科技示范户和广大农民群众。要充分利用广播、电视、短信、网络等媒体,大范围、广角度、多频次宣传农药安全使用的有关法规和规定以及绿色防控技术措施,做到家喻户晓、人人皆知,营造全民抵制高毒农药、科学合理使用农药的社会氛围。加强对农民专业合作社和农产品生产企业用药行为监管,督促其严格按标准使用农药,严格执行农药使用安全间隔期规定,建立健全农药使用档案。大力推广绿色防控和高效、安全施药技术。要对农药废弃包装物进行无害化集中处理,防止对环境造成二次污染。妥善处理农药药害等突发事件,保障农业生产安全和农村社会稳定。

3.5 完善监管制度,打击违规行为 一是对农药经营单位开展拉网式清查行动。由农业行政主管部门牵头,会同工商、食安等部门对本辖区所有农药经营网点进行全面清查、登记造册,对无照经营和不符合经营资质要求的,坚决依法取缔;符合条件的经营单位逐一核实并在农业网上公布。二是开展农药市场产品质量、标签标识、广告三大专项抽查行动。重点查处非法生产、违法经营、非法添加禁用高毒农药的不法行为,查处有效成分不足、种类与登记不符、证号不全等假冒伪劣农药产品,以及违规标签和违法广告。三是加强农药市场日常监督管理,督促农药经营单位建立健全进货查验制度、经销台帐制度、农药质量安全承诺制度等,加强辖区内农药经营单位分类监督,对被国家、省级通报农药质量或标签严重不合格的单位,实行“黑名单”管理制度。四是完善举报投诉制度,设立举报电话,通过电视、网络、广播和宣传单的形式向社会公布。要制定举报投诉受理办法,明确受理程序和处理工作流程,及时进行调查处理。

黑龙江省农药使用情况与绿色农业发展

魏民¹, 肖迪², 庄磊³, 张贺^{4*}

(1.黑龙江省农药管理检定站, 黑龙江 哈尔滨 150090;

2.黑龙江省植检植保站, 黑龙江 哈尔滨 150090;

3.哈尔滨市农业科学院, 黑龙江 哈尔滨 150070;

4.东北农业大学, 黑龙江 哈尔滨 150030)

Situation of Pesticide Use and Development of Green Agriculture in Heilongjiang Province

Wei Min (Institute for the Control of Agrochemicals of Heilongjiang Province, Harbin 150090, China)

Xiao Di (Heilongjiang Plant Quarantine and Protection Station, Harbin Heilongjiang 150090, China)

Zhuang Lei (Harbin Academy of Agricultural Sciences, Harbin 150070, China)

Zhang He (Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract: This paper introduced the situation of pesticide use and development of green agriculture in Heilongjiang province, and put forward the suggestions for pesticide use to promote the development of green agriculture industry.

Key words: Heilongjiang province; pesticide; green agriculture

摘要: 本文阐述了黑龙江省农药使用情况变化以及绿色农业产业发展, 提出了促进绿色产业发展的农药使用建议。

关键词: 黑龙江省; 农药; 绿色农业

中图分类号: S482

文献标识码: C

文章编号: 1002-5480 (2014)09-05-03

黑龙江是我国农业大省, 2013年黑龙江省粮食作物播种面积达到20 913.1万亩, 总产达1 200.82亿斤, 约占全国粮食产量的1/10, 保持全国领先地位。蔬菜种植面积(含食用菌)600多万亩; 总产量1 426万吨, 年外销蔬菜125万吨, 其中出口30万吨。黑龙江省病、虫、草、鼠害发生面积在2.6~3.47亿亩次, 虽然目前仍

呈逐年上升的趋势, 但随着人们环保意识的增强、农药科学安全使用宣传力度加大以及黑龙江省政府对绿色农业产业的倡导与扶持, 全省在农药使用上产生了一定的变化, 本文对近年黑龙江省农药使用情况进行分析, 并对未来农药使用提出建议, 旨在提高农药使用水平, 促进黑龙江省绿色农业产业发展。

收稿日期: 2014-06-23

作者简介: 魏民, 男, 副研究员, 主要从事农药管理及研究工作。联系电话: 0451-82282103; E-mail: weim_hlj@sina.com。

通讯作者: 张贺, 副研究员, 主要从事蔬菜遗传育种与生物技术研究工作。E-mail: 50437993@qq.com。

1 黑龙江省农药使用总量变化

黑龙江省由于耕地面积大,农药使用总量位居全国前列,但是单位面积农药使用量低于全国平均水平。2001—2007年随着黑龙江省病、虫、草、鼠害发生面积增加以及农药企业的高速发展,农药使用呈急速上升趋势。由图1可以看出,黑龙江省2001年农药使用总量为3.1万吨,到2007年,农药使用总量增加到5.79万吨,总量增长近一倍,增幅达86.77%。成为东北地区农药使用量最大的省份^[1]。

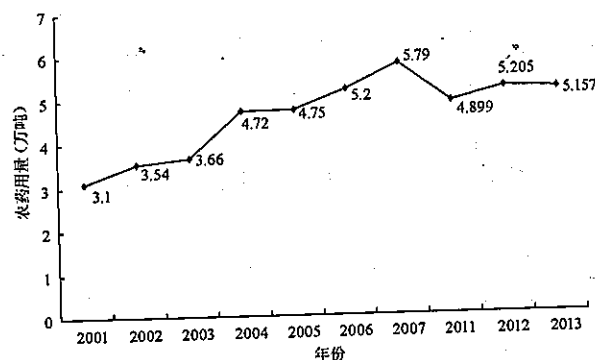


图1 不同年份黑龙江省农药使用总量变化

近三年黑龙江省农药使用总量均低于2007年。使用总量总体变化趋于平缓,2011年农药用量最少,为4.899万吨,比2007年减少0.89万吨。2012年黑龙江省粮食作物播种面积为20 637万亩,农药使用总量为5.205万吨。2013年播种面积为20 913.1万亩,农药使用总量为5.157万吨。虽然2013年比2012年粮食作物播种面积增加276.1万亩,但农药使用总量反而呈下降趋势,减少了0.048万吨,这与黑龙江省农药使用宣传力度加大、安全高效农药使用等密切相关。

2 黑龙江省农药产品结构变化

除草剂方面,黑龙江省农药使用依然以除草剂为主,2004—2006年除草剂用量占的70%以上。使用比例在76.4%~83.4%之间,而杀虫剂、杀菌剂、植物生长调节剂等所占比例不足30%。近三年除草剂所占农药总使用总量份额加大到了90%左右,2011—2013年除草剂所占农药总使用总量份额分别为89.5%、90.47%和90.73%。

杀虫剂方面,与2004—2006年相比,黑龙江省农药使用最大的变化就是甲拌磷颗粒剂停用,杀虫剂总体用量减少,2004—2006年杀虫剂的使用比例在8.3%~12.3%之间,而2011—2013年杀虫剂占农药总使用总量份额分别为2.328%、2.2%和2.22%,远低于全国杀虫剂使用量,而且从2012年开始,生物杀虫剂苏云金杆菌开始占有一定的市场,占杀虫剂总用量的6.35%。

杀菌剂用量总体保持平稳,一直在1 200~1 500吨之间,占农药总使用总量份额分别为2.75%、2.72%和2.41%,也低于2004—2006年杀菌剂所占份额。

近年种衣剂的用量有所增加,由2011年的707吨增加到2013年的1 255吨。

3 黑龙江省绿色农业产业发展

食品源于优良的动植物生长环境,黑龙江自然资源得天独厚,有世界三大黑土带最好的一部分。黑龙江省开发年限短,近50%的土地的垦龄在30~50年之间,森林覆盖率达45.2%,黑土的有机质和微量元素含量是一般黄土的10倍多,境内还有大量的水系、湿地、湖泊等优质水资源。由于年温差大,全省耕地有半年处于休眠状态,每年的平均化肥使用量是内地一般地区的37.5%,农药使用量是内地一般地区的33.25%左右^[2],是天然的绿色食品“摇篮”。

黑龙江省绿色农业的发展起步于20世纪90年代初,1999年省政府提出“开发建设绿色食品基地,推动质量效益型农业发展”,制定了《黑龙江省2000—2001年绿色食品发展规划》,2001年8月制定了《黑龙江省绿色食品管理条例》,从而使绿色食品开发走上了规范化、法制化的管理轨道。目前全省无公害以上等级农作物种植面积达1.45亿亩,占全省农作物总播种面积的67%。全省有效使用绿色(有机)和无公害农产品标志的产品数量约占全国的八分之一。黑龙江省绿色企业发展到550家,其中,年产值超过亿元的企业发展到近50家。初步形成了绿色玉米、大豆等八大类产品生产加工体系。全省绿色食品总产值实现1 330亿元,绿色食品经

济总量全国第一。全省15个绿色食品产品获中国驰名商标,190多个绿色食品产品获省著名商标,农产品地理标志产品达68个,“三品一标”认证数量全国第一。绿色食品省外销售额达470亿元,产品远销欧、美、日和东南亚40个国家和地区。

4 加强农药使用管理的建议

4.1 加强农药管理体系建设 要建立健全现行的农药环境管理法规体系,特别是农药污染防治及农药环境安全监督管理等方面的条例和办法要加紧制订和出台。农业行政主管部门要切实落实《农药管理条例》中有关农药安全生产和科学使用的规定,并积极开展病虫害综合治理的研究。

4.2 加强农药科学使用宣传 虽然黑龙江省近三年杀虫剂和杀菌剂占农药总使用总量份额都在10%以下,远低于全国平均水平,但为了继续扩

大黑龙江省绿色农业产业发展,需要进一步加强高效、安全农药以及农药科学使用的宣传工作。制定相关的高毒农药管理办法,并加大生物农药、绿色农药、先进绿色作物栽培模式以及先进病虫害防治技术的推广宣传。

4.3 加强除草剂使用指导 近2年黑龙江省除草剂用量占农药总使用总量份额都达到90%以上,因喷施除草剂引导的药害时有发生。因此,需指导农民选用高效、安全、低残留除草剂,严格掌握用药时期和剂量,避免长期使用单一除草剂品种,减少杂草抗药性(耐药性)的产生及杂草优势种群的更替等。

参考文献

- [1] 马军韬.浅析黑龙江省农药使用情况.农药科学与管理,2009,30(2):55-56.
- [2] 强红梅.黑龙江省绿色农业产业化发展研究.经济研究导刊,2010(1):41-42.

五种农药获得欧盟批准

根据欧盟第528/2012号生物农药产品法规,五种作为非作物使用的农药获得了欧盟的批准。它们是:杀菌剂环丙唑醇,用于木材防腐剂;四氟苯菊酯和合成的无定形二氧化硅作为杀虫剂/杀螨剂使用;丁基乙酰氨基丙酸乙酯以及月桂酸用作趋避剂/引诱剂。

所有这五种有效成分接受了欧盟对现有农药的审查,并在今年早些时候通过了欧盟标准委员会对生物农药的审查(《Agrow》No.686, p.10)。批准有效期从2015年11月1日开始,各公司和国家监管机构可以在这之前去适应新的使用条件。

与通常的十年获准期限不同,环丙唑醇的获准期限只有五年。并且如果可行的话,它将被指定的低毒产品所替代。这项决定是因为该农药的生殖毒性等级高达1B而且持久性有

毒。该产品一般情况下不能用于双真空浸渍工业用途,除非采取必要的安全操作步骤以及合适的保护措施,同时还要采取措施防止有效成分损失到土壤和水体中。环丙唑醇目前已经通过欧盟农药使用批准。

四氟苯菊酯在不能确保安全的情况下不能用于室内熏蒸也不能用作杀虫剂线圈。这项决定是基于该农药对水体,沉积物以及土壤的风险。对二氧化硅来讲目前并没有具体的风险缓解措施,但是该项批准仅限于合成的无定型的二氧化硅有效成分。

丁基乙酰氨基丙酸乙酯是使用在人体皮肤上的昆虫趋避剂,因此要采取一些措施以最小化它的曝光量,如说明其使用量等。关于月桂酸的使用现在也没有明确的风险化解措施。

(卢松玉 译自《Agrow》No.688)

国际食品法典委员会第37届大会 有关农药部分概述

张宏军¹, 乔雄梧¹, 崔野寒²

(1.农业部农药检定所, 北京 100125; 2.农业部科技发展中心, 北京 100122)

The Review on the Pesticide Agendas in 37th Codex Alimentarius Commission

Zhang Hongjun, Qiao Xiongwu (Institute for the Control of the Agrichemicals, Ministry of Agriculture, Beijing 100125, China)

Cui Yehan (Centre of Science and Technology Development Ministry of Agriculture, Beijing 100122, China)

Abstract: The review on the basic information, main agendas, interview of the hosting country's secretariat of CAC, and some suggestions based on the discussion of CAC plenary and Chinese pesticide management, etc, were summarized in this paper. It could facilitate pesticide management in China and make sure the safety of agricultural products by putting more efforts on the main agendas, pushing the transfer of CAC standards, putting more funds for researches in this field and expanding the international spaces for the CCPR hosting country.

Key words: Codex Alimentarius Commission (CAC); Codex Committee on Pesticide Residue (CCPR); Maximum Residue Limit (MRL)

摘要: 本文概述了第37届CAC大会的基本情况、主要议题和成效及会中参加主席国秘书处见面会等活动, 并根据大会议题的讨论情况, 结合我国农药登记管理实际情况, 提出了几点建议。加强CAC议题研究、加快CAC标准转化、加大科技投入、拓展CCPR主席国空间等, 将有利于提高我国农药登记管理水平, 保证我国农产品质量安全。

关键词: 国际食品法典委员会; 农药残留委员会; 农药残留限量标准

中图分类号: S482

文献标识码: C

文章编号: 1002-5480 (2014)09-08-03

国际食品法典委员会 (CAC) 第37届大会于2014年7月13日至18日在瑞士日内瓦的国际会议中心召开。来自170个成员国、1个成员组织

(欧盟)、28个国际政府间组织与非政府组织的相关代表出席了会议¹⁾。

现将CAC大会的基本情况、主要议题和成

收稿日期: 2014-07-29

作者简介: 张宏军, 男, 副研究员, 理学博士, 主要从事农药登记管理和国际食品法典农药残留相关工作。E-mail: zhanghongjun@agri.gov.cn。

zhanghongjun@agri.gov.cn。

效、会中参加主席国秘书处见面会及主席见面会等活动进行梳理, 并根据大会议题的讨论情况, 结合我国农药登记管理实际, 为提升我国农药登记管理水平而提出了几点工作建议。

1 基本情况

大会由CAC主席Sanjay Dave博士 (印度) 主持, 三位副主席Samuel Godefroy博士 (加拿大)、Awilo Ochieng Pernet女士 (瑞士)、Samuel Sefa-Dedeh教授 (加纳) 协助主席开展工作。

世界卫生组织卫生安全与环境事务助理总干事福田敬二博士参加大会, 并代表世界卫生组织 (WHO) 总干事Margaret Chan博士致辞。他表示WHO将增加对CAC的经费预算, 继续推动2003年启动的信托基金; 2015年“世界健康日”的主题将是食品安全, WHO将加强支持CAC开展工作, 以推动全球范围的食物安全, 保障公众健康。

粮农组织农业及消费者保护部助理总干事王韧博士, 也出席了会议, 并代表联合国粮农组织 (FAO) 总干事Jose Graziano da Silva先生致辞。他表示尽管CAC的作用至关重要, 但其在全球的宣传和影响力度还不够, 有必要加强CAC秘书处的战略性; 还需要通过全球伙伴通力开展合作, 以切实改善当前食品安全和粮食安全等问题。

中国派出了由卫生计生委、农业部、国家质检总局和香港食环署组成的代表团一行22人参加了大会。

2 主要议题及成效

大会审议了《主席关于执行委员会第69届会议的报告》、《程序手册》拟议修正案、各专业委员会制定的法典标准草案和相关文本、现行CAC标准和相关文本的废除和修正、各所属委员会提出的有关事项、《2014—2019的CAC战略计划》、FAO和WHO提出的有关事项、CAC与相关国际组织的关系等, 选举了CAC主席和副主席, 确认了CAC各专业委员会、执行委员和区域协调员等, 确定了2015—2016 CAC大会的会议时间安排和地点等共16项议题。本届会议中有关

《议事规则》中CAC主席和副主席的职责; 《鲜活双壳软体动物标准》海洋生物毒素确证方法; CAC主席和副主席的选举等, 讨论较为热烈。

Awilo Ochieng Pernet女士 (瑞士) 以很强的优势当选为下一届CAC主席, Guilherme Antonio da Costa Jr先生 (巴西)、Yayoi Tsujiyama女士 (日本) 和Mahamadou Sako先生 (马里) 当选下一届CAC副主席。

我国作为国际食品添加剂法典委员会 (CCFA) 和国际食品法典农药残留委员会 (CCPR) 的主席国, 在本届会议上继续作为CAC执行委员会委员开展工作。本届CAC大会, 关于农药的议题, 主要有以下几个方面:

2.1 有关《程序手册》拟议修正案 (议题3) 《农药残留法典委员会应用的风险分析原则》除了阿根廷、巴西、智利、哥伦比亚、哥斯达黎加、厄瓜多尔和乌拉圭在定期审查程序方面持有保留意见外, 得到了各成员国的普遍支持; 大会通过了该风险分析原则。大家认为该原则在定期审查工作的灵活性方面已经有所提高, 但一些发展中国家仍担心该原则在修订后仍可能允许在缺乏科学证据的情况下, 撤销法典规定的农药最大残留限量标准, 他们认为这不符合《食品法典框架内风险分析应用的工作原则》和食典委其他下属委员会制定的风险分析原则。大会还要求下一届的CCGP委员会审议食典委各下属委员会制定的风险分析原则的一致性, 协调一致后, 该文件将载入《国际食品法典程序手册》中。

2.2 有关步骤8的标准草案及相关文本 (议题4) 大会审查, 并通过了啮虫眯等43种农药在动植物产品中600余项残留限量标准草案。尽管在膳食消费数据非常缺乏的情况下, 基于日本提交的对金桔的膳食消费数据, 大会同意将金桔列入柑橘类水果, 并对“柑橘类水果”和“柠檬和酸橙”的农药最大残留限量进行了相应的修正。对此, 部分非洲国家表示保留意见, 质疑仅用日本数据评估的可靠性。

2.3 现行食典标准及相关文本的废除 (议题6)

大会同意废除敌草快等14种农药的71种商品上,共104项农残限量标准。

3 其他重要磋商与交流

作为国际食品法典农药残留委员会(CCPR)的主席国,在本届CAC大会期间,还参加了如下几项交流活动。

3.1 主席国秘书处交流会 7月16日,CAC秘书处组织各专业委员会主席国秘书处、区域协调员秘书处一起,就举办相关主题年会,如何更好地为成员国代表提供签证、网络、打印及磋商等服务,为会议相关议题的电子工作组提供会议室等,交流了好的经验和做法。大家也交流了个别成员国在网上注册、签证办理、国家反馈意见、CRD文件等要求上存在的一些实际困难与问题;还交流了未建交国家的签证办理及受CAC资助的参会代表须购买相应的医疗保险等事宜。

CAC秘书处要求各专业委员会秘书处,按照CODEX的程序手册的相关要求,为各成员国尽可能地做好各方面服务工作,CRD文件需要及时打印和分发;同时也提到网上的注册系统需要进一步完善与更新;还邀请了该系统开发公司有关技术人员介绍了的系统功能进一步完善与维护情况,并解答了各秘书处提出的有关问题。

3.2 主席见面会 7月18日,召开食品法典主席非正式会议,本届及新当选的CAC主席、副主席与各专业委员会主席、区域协调员代表及CAC秘书参加会议。

会议就2013年7月罗马主席非正式会议以来的工作进展进行了回顾和讨论,涉及执委会成员的代表性问题、CAC执委会及大会前委员会主席预备会、罗马会议室电子选举设备配置、主席工作手册、网络建设、50周年庆祝活动等提取了Dave主席的报告和讨论。兽残委的主席提出对各委员会主席分列坐席或独立设立标志牌,并建议对保持主席独立性和提高达成共识能力做进一步的培训。多数委员会主席赞成这一动议,建议在28届CCGP会议期间举办研讨会加以落实。

3.3 美国与亚洲国家代表见面会 7月11日下午,美国代表团与到会的中国、日本、泰国代表会面。就本次会议议题及关心的问题进行了讨论。美国主要关注兽残委的建议获得通过、主席在执委会的代表性问题、食品卫生委员会的新工作任务等,日本代表希望美国支持其担任CAC副主席,并关注金橘加入柑橘类水果后对相应残留限量标准的修订;泰国代表表示如果日本因为当选副主席而辞去亚洲协调员职务的情况下,泰国愿意承担临时协调员。中国代表对美国代表团在第46届CCPR会议期间推进风险分析原则修订所给予的协助表示感谢。

3.4 马来西亚代表团与相关国家代表见面会 7月11日下午,马来西亚代表团在泰国代表协助下与到会的中国、巴西、乌干达代表会面。马来西亚主要关注一般原则委员会职能的修订和婴儿奶粉中铅限量标准问题,马来西亚代表表达了承担下一届执委会亚洲委员的愿望;巴西代表希望大家支持其代表竞选CAC副主席。

4 几点建议

4.1 大会议题需要持续深度技术研究 CAC大会涵盖了二十多个专业委员会的工作内容,议题非常内容丰富,专业性强,技术水平要求高。无论是发达国家,还是发展中国家,只要是代表团有发言的,无不进行了系统研究和精心准备。本届会议尤以“鱼和渔产品法典委员会”提出的《鲜活双壳软体动物标准》海洋生物毒素确证方法,因存在较大分歧,最为引人注目。对于相应毒素在化学法和生物法的测定的精确性和一致性及采样方法等方面,存在较大分歧,CAC大会要求将该文本退回其专业委员会重新讨论确定。纵观CAC专业委员会主席国关于技术引领国际规则的做法,我国亟需一批专家深度并持续参与到一些重要议题的研究工作中。有必要设立CAC会议议题研究专项;不但培养专业人才,除了语言上做到无障碍交流以外,更重要的是熟悉标准制定程序,掌握风险评估原则,持续跟踪CAC标准制定动态,深度参与农药风险评估全球联合评审等工作,达 (下转第22页)

磺酰脲类除草剂的微生物降解研究进展

吴春先, 聂果, 高立明, 王广成, 陈丙坤, 许艳秋, 李婷

(四川省农药检定所, 四川 成都 610041)

Research Progress on the Microbial Degradation of Sulfonylurea Herbicides

Wu Chunxian, Nie Guo, Gao Liming, Wang Guangcheng, Chen Binkun, Xu Yanqiu, Li Ting
(Institute for the Control of Agrochemicals of Sichuan Province, Chengdu 610041, China)

Abstract: The sulfonylurea herbicides are used to control a wide variety of grasses and broad-leaved weeds. Microbial degradation is one of the most important degradation pathways of sulfonylurea herbicides. This review introduced the current knowledge about the microbial degradation, degradation mechanisms of sulfonylurea herbicides by soil microorganism and the factors impacting degradation.

Key words: sulfonylurea herbicides; microorganisms; degradation

摘要: 磺酰脲类除草剂是使用最广泛的除草剂之一。微生物降解是磺酰脲类除草剂在土壤中降解的重要方式。本文简要概述了土壤微生物对磺酰脲类除草剂的降解、降解机理及影响微生物降解磺酰脲类除草剂的因素。

关键词: 磺酰脲类除草剂; 微生物; 降解

中图分类号: S482.4 文献标识码: A 文章编号: 1002-5480 (2014)09-11-08

1 引言

Levitt (1978)^[1]与Finnerty (1979)^[2]最早报道了N-(1,3,5-三氯苯基氨基羰基)苯磺酰胺的活性,并由美国杜邦公司于1982年开发了第1个磺酰脲类除草剂品种—氯磺隆(clorsulfuron)。由于其生物活性超过传统除草剂的100~1 000倍,使用量以g/hm²计。因此,拉开了超高效除草剂开发、应用的序幕,使除草剂的研发应用进入了超高效时代。目前世界上已开发了40多种磺酰脲类除草剂,其中商品化的有30多个品种。

磺酰脲类除草剂与其它类别的除草剂或农药种类相比,具有四个突出特点:一是使用范围广、除草谱宽;二是生物活性高、使用量极

低,使用方便。除个别品种外,磺酰脲类除草剂的活性比传统除草剂高出100~1 000倍,一般每公顷有效成分用药量在5~100g之间,目前已发现了用量在1g以下的品种,是一类超高效除草剂;三是对人畜低毒,对使用者和动物安全性良好;四是对环境友好。

磺酰脲类除草剂一问世就受到世界各地的普遍欢迎,推广使用面积快速增长。磺酰脲类除草剂占世界除草剂的份额也逐年上升,从1998年的9.2%增长到2003年的12.2% (2003世界除草剂销售额134亿美元),2003年磺酰脲类除草剂占乙酰乳酸合成酶抑制剂市场的70%。目前,磺酰脲类除草剂已广泛应用于水稻、麦类

收稿日期: 2014-03-15

作者简介: 吴春先,男,高级农艺师,主要从事农产品农药残留分析和农药质量分析工作。E-mail: wchx74120@163.com。

作物(小麦、大麦)、大豆、玉米、油菜、甜菜、甘蔗、谷子、蔬菜等多种作物田,以及草坪、林业和其他非耕地,苗前、苗后茎叶处理,有效防除多种阔叶杂草、禾本科杂草、莎草科杂草等。磺酰脲类除草剂成为世界上开发成功品种最多一类除草剂,使用量仅次于有机磷类除草剂^[3-4]。

磺酰脲类除草剂由芳环、磺酰脲桥和杂环三部分组成,为内吸传导型选择性除草剂,通过作用于植物体内的乙酰乳酸合成酶(ALS)抑制植物根和幼芽顶端生长,从而达到杀死杂草的目的。由于它具有极高的活性和极强的选择性,一些品种如氯磺隆、氯嘧磺隆、胺苯磺隆等在土壤中少量的残留即可对后茬敏感作物产生药害,因此该类除草剂在土壤中的残留对后茬作物的安全性等问题引起了人们的普遍关注。国内外研究表明,磺酰脲类除草剂在土壤中的降解方式有光解、化学水解和微生物降解。然而,磺酰脲除草剂光解作用很少,且发生在土壤表层,在较深土层中几乎不发生。在酸性和中性土壤中,磺酰脲除草剂的消失主要是微生物降解和化学水解共同作用的结果;而在碱性土壤中,主要起作用的是微生物的分解作用^[5]。

2 土壤微生物对磺酰脲类除草剂的降解情况

很多实验证明,磺酰脲类除草剂在土壤中的降解都有微生物的参与。Jean等发现噻吩磺隆在不灭菌的土壤中能够迅速降解,而在高温灭菌土壤中的降解速度非常缓慢,表明土壤微生物在该除草剂的降解中起重要作用^[6]。Joshi等发现,氯磺隆在环氧乙烷或 γ -射线消毒后的土壤中降解速率显著降低,经土壤微生物的重新接种,其降解速率又恢复,表明了土壤微生物在其降解过程中起着重要作用^[7];Brown等研究表明,土壤未灭菌时,噻吩磺隆降解50%需要1d,经过灭菌的土壤降解50%则需要50~70d^[8]。Strek实验得出微生物降解是醚苯磺隆在土壤中消失的主要原因^[9]。Miller等应用土壤微宇宙系统在灭菌和非灭菌条件下监测两个月来研究14C-氟嘧

磺隆的降解,在0~5cm、20~25cm的非灭菌土壤中,它的半衰期分别是2.1、3.4星期,而在同样的深度的灭菌土壤中,半衰期则大于七个星期^[10]。甲嘧磺隆在土壤中苯环能够被降解成CO₂,Anderson进一步推测甲嘧磺隆一开始的降解可能是由于在酸性条件下的水解,随后,微生物对其水解产物进行作用^[11]。杨基峰等(2006)研究发现添加高效降解菌MD的灭菌土壤和灭菌土壤对比,甲磺隆的降解速率常数在10mg/L和1mg/L分别是7.52倍和3.61倍,添加MD的土壤中甲磺隆的半衰期缩短为灭菌土壤的13.4%和28.2%,说明在甲磺隆的降解过程中,降解菌MD在其中起着主要作用。自然土壤中甲磺隆的降解介于灭菌土壤和加菌的灭菌土壤之间,表明土著性微生物对甲磺隆的降解起一定作用^[12]。郭正元(2006)和唐美珍等(2006)研究发现微生物对甲磺隆钠盐的降解作用十分强烈,在未灭菌的土壤中甲磺隆钠盐降解十分迅速,15d后降解达80%以上,半衰期仅有6.0d。而在相同时间内,经过灭菌的土壤降解曲线下降平缓,降解速率减小,半衰期长达15.3d^[13-14]。刘亚光等(2007)添加有益微生物群EM(Effective microorganisms)能加快土壤中绿磺隆的降解速率,而且EM的添加量越大,绿磺隆的降解速率越大^[15]。胡立芳等(2007)研究发现接种甲磺隆高效降解菌株*Penicillium* sp.的根际土壤(IP)中甲磺隆的降解半衰期为8.6d,其降解速率是对照未接种*Penicillium* sp.的根际土壤(OP)的2.7倍,根际灭菌土壤(SP)的10.13倍。非根际土壤接种*Penicillium* sp.后甲磺隆的降解速率也明显提高,接种*Penicillium* sp.非根际土壤(IN)的降解速率分别是未接种*Penicillium* sp.非根际土壤(ON)、非根际灭菌土壤(SN)的2.05、11.25倍^[16]。刘辉等(2003)研究发现氯磺隆在非灭菌的土壤中11d内有95%被降解,而同等条件下的灭菌土壤中仅有5%的被降解^[17]。滕春红等(2006)发现当分离得到的真菌F8加到土壤中时,可明显促进氯嘧磺隆的降解,在28℃,土壤含水量20%,接种

量20mL/kg时可使30 μ g/kg氯嘧磺隆的降解半衰期由自然条件下的46.52d缩短为15.03d^[18]。黄星等(2008)研究发现降解菌S113(*Methylophila* sp.)能够以甲磺隆为唯一碳源生长,72h对50mg/L甲磺隆的降解率达98.38%。投加降解菌S113可显著提高土壤中甲磺隆的降解速率。当甲磺隆浓度为10mg/kg干土, S113接种量为10⁸个/g土时,第30d土壤中甲磺隆降解率为76.9%,对照土壤中甲磺隆降解率仅为11.9%^[25]。

3 降解磺酰脲类除草剂的土壤微生物

降解磺酰脲类除草剂的土壤微生物主要是细菌、放线菌和真菌。Joshi等(1985)从土壤中分离得到对氯磺隆具有代谢作用的放线菌浅灰链霉菌(*Streptomyces griseolus*)、真菌黑曲霉(*Aspergillus niger*)和青霉(*Penicillium* sp)等3种,并且还证实,黑曲霉和青霉能催化磺酰脲桥的水解,产生相应的磺酰胺和杂环^[7]。Brown等(1997)又成功地从土壤中筛选出了7种可降解噻吩磺隆的微生物,其中4种为放线菌属,3种为细菌属。液体培养时,7种微生物能在3~8d内专一降解噻吩磺隆为噻吩磺隆酸^[8]。Geraldine等从土壤中分离获得了*Burkholderiacepacia*,可水解噻吩磺隆^[19]。沈东升等(2002)以甲磺隆为唯一碳源,从经甲磺隆驯化的潮土分离到4株细菌、9株真菌和20株放线菌。根据分离微生物的最大忍耐浓度和甲磺隆降解速率,筛选出其中的最优菌株F7,并初步鉴定为青霉属^[20]。Kulowski等研究发现灰色链状真菌能降解氯磺隆^[21]。周旭辉从经甲磺隆驯化的潮土中分离得到降解甲磺隆的优选菌株——青霉属F7^[22]。马文漪等报道,假单胞菌能降解土壤中的氯磺隆和甲磺隆,使用放线菌浅灰链霉菌可以使甲嘧磺隆迅速地降解,并且产生了9种代谢产物^[23]。丁伟等(2006)从农药厂排放的废水和污泥混合物中分离得到能够降解氯嘧磺隆的1株细菌,通过生理生化鉴定和16S rRNA序列分析结果显示:该菌株为羧基酮丛毛单胞菌,命名为YW-1^[24]。滕春红等(2006)从氯嘧磺隆驯化的土壤中分离出一株大

豆田除草剂氯嘧磺隆高效降解真菌F8^[18]。黄星等(2008)筛选出一株甲磺隆降解细菌S113(*Methylophila* sp.),该菌能够以甲磺隆为唯一碳源生长^[25]。沈东升等(2002)和胡立芳(2007)获得了一株甲磺隆降解真菌,属于青霉属(*Penicillium* sp.)^[16,26]。黄星等(2006)从生产噻吩磺隆的农药厂内土壤中采取土样,经驯化富集后筛选到1株能高效降解噻吩磺隆的细菌FLX,根据表型特征、生理生化特性及16S rDNA分析,鉴定FLX初步为寡养单胞菌(*Stenotrophomonas* sp.)^[27]。Gu等(2007)从除草剂生产厂的泥土中分离到一株能降解胺苯磺隆的细菌SW4,根据生理生化特性及16S rRNA分析,鉴定SW4初步为*Pseudomonas* sp.^[28]。ZANARDINI等(2007)从土壤中分离到了一株能降解绿磺隆和苯磺隆的细菌B2,属于*Pseudomonas fluorescens*^[29]。Zhu等(2005)采用连续富集培养法从土壤中获得了一株能降解甲磺隆的细菌BH,经鉴定属于*Brevibacterium*^[30]。He等(2006)从土壤中获得了能降解甲磺隆的真菌DS11F,经鉴定属于*Penicillium* sp.^[31,32]。Zanardini等(2002)研究发现荧光假单胞杆菌(*Pseudomonas fluorescens*) B1和B2混合培养的条件下,除草剂氯磺隆和甲磺隆的降解速度明显加快^[32]。Boschin等(2003)研究发现黑曲霉(*Aspergillus niger*)对氯磺隆和甲磺隆的降解起作用^[33]。Luo等(2008)研究发现细菌(*Brevibacterium* sp.)与不同碳源、氮源和磷源都能加快甲磺隆的降解^[34]。

4 磺酰脲类除草剂微生物降解的途径

农药的代谢方式主要有酶促与非酶促方式,而微生物的降解作用主要是通过其分泌酶的代谢来完成,其本质为酶促反应,其中包括:(1)微生物以农药或其分子中某部分作为能源和碳源。部分微生物能以某种农药为唯一碳源和能源。有些农药能被微生物立即利用,有的则不能立即利用,需先经产生特殊酶后再使农药降解;(2)微生物通过共代谢作用使农药降解。由于某些化学农药的结构复杂,单一的微

生物不能使其降解, 需靠两种或两种以上的微生物共同代谢降解; (3) 去毒代谢作用。微生物不是从农药中获取营养或能源, 而是发展为保护自身生存的解毒作用。另外, 还有通过pH改变、辅酶或化学产物的降解^[30]。常见的降解酶类主要有以下几种: (1) 水解酶类: 磷酸酶、对硫磷水解酶、酯酶、硫基酰胺酶、裂解酶等。(2) 氧化还原酶类: 过氧化物酶和多酚氧化酶(酪氨酸酶、漆酶)^[31]。目前, 关于磺酰脲类除草剂的微生物降解机理主要集中于两方面的研究:

4.1 共代谢 共代谢指微生物利用营养基质的同时将污染物分解代谢成无害物质, 从而达到降解目的。共代谢过程的主要特点可以概括为:

(1) 微生物利用一种易于摄取的基质作为碳和能量的来源; (2) 污染物作为第二基质被微生物降解; (3) 污染物与营养基质之间存在竞争现象; (4) 污染物共代谢的产物不能作为营养被同化为细胞质, 有些对细胞有毒害作用; (5) 共代谢是需能反应, 能量来自营养基质的产能代谢, 进一步的研究发现共代谢反应是由种类有限的几种活性酶决定的, 即关键酶。而且, 不同类型微生物所含有的关键酶的功能都是类似的。例如, 好氧微生物中的关键酶主要是单氧酶和双氧酶, 关键酶的具体反应特点包括: (1) 关键酶控制着整个反应节奏, 其浓度由第一基质诱导决定; (2) 毒性中间产物抑制关键酶的活性微生物能够迅速启动自我修复功能以对抗毒性抑制作用; (3) 微生物通过关键酶提供共代谢反应所需要的能量^[38-39]。许多有机污染物是通过共代谢开始而完成降解全过程的, 如放线菌浅灰链霉菌在磺酰脲类存在的情况下, 可产生诱导性的共代谢, 发生羟基化、O-去烷基化或去酯化反应。进一步对脱细胞提取液进行研究发现, 放线菌浅灰链霉菌脱细胞提取液是依靠NAD(P)H进行磺酰脲类代谢, 结果表明在浅灰链霉菌中存在着诱导性的、依赖细胞色素P450的磺酰脲代谢系统。在磺酰脲类除草剂

存在下, 放线菌浅灰链霉菌细胞中可溶性细胞色素P450的量大大提高, 这是由于有一种主要的P450形态出现, 这种形态的P450在用除草剂处理过后, 数量增加, 而且水解酶活性也加强^[40]。Zanardini等研究发现, 除草剂氯磺隆和甲磺隆作为唯一的碳源和能源, 起始浓度为100mg/L, 荧光假单胞杆菌(*Pseudomonas fluorescens*) B1和B2混合培养的条件下, 对氯磺隆和甲磺隆的降解率为11%、15%; 而在共代谢的条件下, 两周后荧光假单胞杆菌B2对氯磺隆和甲磺隆的降解率分别为21%、32%, 这表明在共同酶作用下的降解作用更加明显^[32]。Luo等(2008)在室内研究了不同碳源、氮源和磷源情况下苄嘧磺隆的微生物共代谢。结果发现碳源的添加能加速细菌(*Brevibacterium* sp.)对苄嘧磺隆的降解。与葡萄糖、蔗糖相比, 乳酸钠是最好的碳源。氮源和磷源的添加都能提高苄嘧磺隆的微生物降解率^[34]。磺酰脲类除草剂的水解产物可经微生物的作用完全降解为低分子量的化合物, 苯环可降解为CO₂, 甲氧基三嗪环可开环降解为一未知产物, ¹⁴C酰磺隆及其水解产物也可被土壤微生物利用, 最终形成¹⁴CO₂或其他产物。因此, 微生物不仅可以直接降解母体化合物, 还可以通过分解水的产物来促进水解反应^[7, 41-42]。

4.2 水解 微生物通过分解水解产物促进化学水解, 有些微生物还能催化磺酰脲桥的水解产生相应的磺酰胺和杂环, 如黑曲霉和青霉^[7, 21, 43]。Kulowshi等研究发现, 利用灰色链状真菌降解氟磺隆时, 作用于三嗪环水解甲基生成苄基醇, 作用于芳香碳环3和4碳时生成酚和邻苯二酚, 作用于丙基三氟化物侧链时生成另一种苄基醇。微生物降解磺酰脲除草剂的实质为脂肪族和芳香族的1次水解和2次水解, 断裂异恶唑的N-C键及脱掉异恶唑环形成氯苯醇^[21]。很多学者认为磺酰脲类除草剂在介质中首先水解, 产生甲氧基三嗪环, 然后微生物作用于三嗪环, 打开环产生一未知产物。苏少泉证实了土壤微生物对水解产物中的苯环发生作用, 使其降解为CO₂, 从

而促进了水解^[44]。Boschin等在室内条件严格控制化学降解的条件下研究了黑曲霉菌(*Aspergillus niger*)对氯磺隆和甲磺隆的生物降解, 表明主要的代谢中间产物是通过磺酰脲桥的裂解获得, 此外, 真菌还能水解氯磺隆的苯环, 甲磺隆唯一的代谢产物是三嗪环的衍生物的情况下, 苯环被完全降解^[33]。

5 影响磺酰脲类除草剂微生物降解的因素

微生物在降解磺酰脲类除草剂中起着非常重要的作用, 因此凡是能够影响微生物活动的因素都将影响它们的降解, 如温度、湿度、pH值、土壤微生物数量以及土壤有机质含量等^[5, 40, 45, 46]。

5.1 pH值 pH可直接影响微生物群落种类及微生物数量等, 从而对微生物的降解能力产生影响; 而且不同的pH值可通过改变磺酰脲类的存在形态, 从而间接影响微生物的降解, 如在酸性和中性条件下, 磺酰脲类除草剂主要以中性型存在, 这种形态对水解非常敏感, 很易水解, 随后微生物作用于水解产物, 从这个意义上微生物降解和化学水解是相互促进; 但在碱性条件下, 则以阴离子型存在, 水溶性较强, 这种形态不易水解, 此时主要微生物对磺酰脲类除草剂的降解起主要作用^[5, 45, 47]。

Thirunarayanan等报道, 在pH值为6.2、7.1、7.7和8.1时土壤中氯磺隆半衰期分别为38、60、82、99d^[48]。Brown进一步研究认为, pH值通过对磺酰脲类化合物在介质中存在的形式影响着化合物的降解方式^[9]。姚东瑞等在研究太湖水稻土、砂姜黑土、高砂土的pH值依次递增, 而降解速率依次递减, 因而认为氯磺隆降解速率与土壤pH值呈明显的负相关^[49]。据报道, 土壤pH值5.5、6.7、7.6时, 胺苯磺隆在土壤中的半衰期分别为33、60、167d, 差异非常明显^[50]。磺甲磺隆钠盐在土壤中的降解以微生物降解为主, 化学降解和光降解为辅, 其降解速率pH值呈负相关^[49]。

5.2 微生物数量 具有降解污染物能力的微生物数量多少直接影响着污染物的降解情况, 大量

的微生物可加速的污染物的降解^[15]。Andersen等研究发现甲磺隆、氯磺隆、苯磺隆、噻吩磺隆4种磺酰脲类除草剂在不同深度的土壤中, 其降解的速率也不一样, 其原因是由于随着土壤的加深, 土壤的微生物数量也减少, 因此认为应当注意其深处残留向下淋溶而导致污染地下水源^[11]。Walker等研究氯磺隆和甲磺隆在土壤中的不同深度0~20、20~40、40~60cm的降解和吸附速率, 发现两种除草剂的吸附与土壤的pH值成反比, 而与土壤有机质含量成正比, 两除草剂的降解速率一般地随土壤的深度增加而下降, 它与土壤中微生物量成正比^[51]。

5.3 化合物结构 磺酰脲类除草剂的水解与化合物的结构有很大的关系^[52]。结构相同的磺酰脲化合物分子型比阴离子型敏感250~1 000倍; 不同结构的磺酰脲类除草剂化学水解的途径也不相同, 含苯系芳的化合物易发生脲桥水解和杂环部分烷氧基的基取代反应^[53, 54]; 芳基部分为杂环的化合物除脲的水解外, 还可发生其他反应, 噻吩磺隆可发生噻吩环上取代酯基的水解^[55]; 氯磺隆可发生吡啶环的分子内亲核取代反应^[56]; 不同化学结构的磺酰脲化合物水解速度也相差悬殊, 苯磺隆的噻吩取代芳基也容易水解^[57]。近年来开发的麦田除草剂苯磺隆、噻吩磺隆初始降解速度比氯磺隆、甲磺隆快20~50倍, 半衰期仅为7d左右, 主要是由于化学结构的改变所致, 从结构上看, 苯磺隆和噻吩磺隆都是甲磺隆的“类似物”, 区别在于苯磺隆的磺酰脲桥上多一个取代甲基, 这一改变使苯磺隆在酸性和碱性条件下, 磺酰脲桥对水解更加敏感, 水解速度比“正常桥”快10~25倍, 所以虽在碱性条件下仍能迅速水解, 而噻吩磺隆则以噻吩代替甲磺隆的苯环, 此变化决定了噻吩磺隆在土壤中对微生物分解更加敏感^[49]。

5.4 温度、湿度 磺酰脲除草剂的降解速度受温度、湿度的影响。氯磺隆在土壤中的半衰期, 10℃时64d, 30℃时9d, 45℃时0.4d^[58]; 烟嘧磺隆在20℃时的降解几乎是10℃时的2倍^[59]; Dinelli等

(1997) 研究了4种磺酰脲除草剂的降解速度与温度的关系后得出, 温度越高, 降解半衰期越短^[60]。磺酰脲类除草剂在土壤中的降解随湿度和温度的升高而加快, 然而温度和湿度的作用是相互依赖的, 且大多数时候还受其他相关因素的制约, 温度、湿度的变化明显地影响磺酰脲的降解及残留, 而且不同化合物对温度、湿度具有不同的反应, 因为温度、湿度影响着化合物在土壤水相中的可溶性及活性, 从而影响降解速度; 另外, 温度、湿度也影响土壤中微生物活动及酶的活性, 对微生物降解的速度产生影响^[61]。Oppong等^[23]研究表明, 30℃时醚苯磺隆降解半衰期为11~13d, 10℃时为30~79d, 温度越高, 降解速率越快, 田间持水量分别为25%、75%和100%时, 醚苯磺隆的降解速率分别为87.5%、97.5%和96.3%。这说明随土壤湿度增加, 除草剂降解速率变大, 但与温度的影响相比, 湿度对降解速率的影响较小^[62]。郭正元等研究发现碘甲磺隆钠盐降解速率与土壤温度、湿度呈正相关^[13]。水分增加可促进化学水解, 并利于微生物代谢降解^[63]。

5.5 其他因素 除了上述土壤pH、微生物数量、化学结构、温度和湿度对磺酰脲类除草剂微生物降解有着重大影响外, 其它因子如土壤有机质、降雨量、氧气供应、施用量以及施用时期, 亦影响着该类化合物在土壤中的降解速度。如有机质对降解速率的影响主要在于它改变土壤酸碱度, 还可通过改变吸附作用和土壤微生物种类、数量影响绿磺隆的降解^[63]。

6 展望

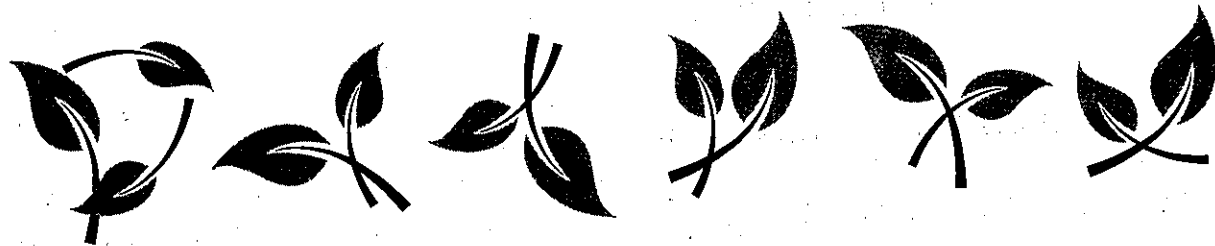
随着磺酰脲类除草剂的开发和广泛应用, 由残留物引起的环境问题亦已引起人们的重视。磺酰脲类除草剂除对禾谷类和豆类等作物产生药害外, 还对果蔬、麻、地方性植物及森林树种等非靶标类植物有药害^[64]。磺酰脲类除草剂在环境中的行为已成为人们关注的问题^[47]。磺酰脲类在土壤中降解主要有微生物降解、光解和化学降解, 其中光解较少, 主要是水解和微生物降解, 在各种环境中影响因子不同, 不同化合

物的生物降解率有所不同。微生物降解是磺酰脲类除草剂降解的重要途径之一。为了更有效、安全、经济地使用该类除草剂, 目前对微生物降解磺酰脲类除草剂的研究有一定的探索, 但是, 如何在自然界中筛选多功能微生物资源; 如何使实验室条件下微生物降解与实际应用效果接近; 以及如何克服影响微生物降解效果的各种限制因子; 构建的工程菌及其农药降解质粒的稳定性及菌种的安全管理; 对于农药微生物降解制剂产品、其降解农药能力的评价及产品进入市场的管理应及早有相应的配套法律法规; 微生物降解技术在农业生产实践中的具体应用技术等问题有待进一步研究。

参考文献

- [1] Levitt, G. US Patent 4127405. 1978.
- [2] Finnerty, D. et al., Proc North Cent. Weed Control Conference. 34. 1979.
- [3] 邓金保. 浅谈磺酰脲类除草剂的发展现状[J]. 世界农药, 2003, 25(3): 24-32.
- [4] 刘金胜, 寇俊杰, 刘桂龙. 磺酰脲类除草剂的应用研究进展[J]. 农药, 2007, 46(3): 145-147.
- [5] 刘祥英, 柏连阳. 土壤微生物降解磺酰脲类除草剂的研究进展[J]. 现代农药, 2006, 5(1): 29-32.
- [6] Jean P, Cambon J B. Mechanism of thifensulfuron-methyl transformation in soil[J]. J. Agric. Food. Chem., 1998, 46(3): 1210-1216.
- [7] Madan Joshi, Hugh M Brown. Degradation of Chlorsulfuron by Soil Microorganism[J]. Weed Science, 1985, 33: 888-893.
- [8] Hugh M Brown, Madan M Joshi, Ailien T Van, et al. Degradation of Thifensulfuron-Methyl in Soil: Role of Microbial Carboxyesterase Activity[J]. Agric. Food Chem., 1997, 45(3): 955-961.
- [9] Streck, J. Fate of Chlorsulfuron in the Environment. 2. Field Evaluations [J]. Pestic. Sci., 1998, 53: 52-70.
- [10] Miller, J. L. and Wollum, A. G. Sterile and Nonsterile Degradation of Carbon-14-Primisulfuron in Soil from Four Depths[J]. J Environ Qual, 1997, 26: 440-445.
- [11] Andersen S M, P B Hertz, T Holst, et al. Mineralisation Studies of ¹⁴C Labeled Metsulfuron-methyl, Tribenuron-methyl, Chlorsulfuron and Thifensulfuron in One Danish Soil and Groundwater Sediment Profile[J]. Chemosphere, 2001, 45: 775-782.
- [12] 杨基峰, 虞云龙, 方华, 等. 甲磺隆污染土壤的生物修复[J]. 环境化学, 2006, 25(1): 76-79.
- [13] 郭正元, 唐美珍, 袁敏, 等. 碘甲磺隆钠盐在土壤中的降解[J]. 生态与农村环境学报, 2006, 22(3): 76-79, 92.
- [14] 唐美珍, 郭正元, 袁敏, 等. 碘甲磺隆钠在土壤中的降解动态研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(4): 724-727.
- [15] 刘亚光, 郑旭舍, 胡亚军. 有效微生物群对绿磺隆降解的研究[J]. 东北农业大学学报, 2007, 38(3): 356-360.
- [16] 胡立芳, 沈东升, 贺永华. 接种Penicillium sp.和根际分泌物对土壤甲磺隆的协同降解研究[J]. 环境科学, 2007, 28(1): 199-203.
- [17] 刘辉, 陶波. 土壤微生物对氯磺隆降解的研究[J]. 农业与技术, 2003, 23(1): 36-39, 55.
- [18] 滕春红, 陶波, 赵世君. 高效降解真菌对大豆田除草剂氯磺隆的降解特性研究[J]. 大豆科学, 2006, 25(1): 58-61.
- [19] Geraldine P, Danielle V, Jean B. Microbial hydrolysis of methyl aromatic esters by Burkholderia cepacia isolated from soil[J]. FEMS Microbiology Ecology, 2001, 37: 251-258.
- [20] 沈东升, 方程冉, 周旭辉. 土壤中降解甲磺隆除草剂的微生物的分离与筛选[J]. 上海交通大学学报(农业科学版), 2002, 20(3): 186-189.
- [21] Kerry Kulowski, Eric LZ, Bruce MT, et al. Microbial transformations of prosulfuron[J]. Agric Food Chem, 1997, 45: 1479-1485.
- [22] 周旭辉. 土壤中甲磺隆微生物降解研究[D]. 浙江大学硕士学位论文, 2000.
- [23] 马文漪, 孔志明, 尹大强. 微生物降解四种农药的毒性效应[J]. 南京大学学报(自然科学), 1993, 29(4): 631-636.
- [24] 丁伟, 杨薇, 白赫, 等. 长残留除草剂氯磺隆降解菌的筛选、鉴定和降解特性[J]. 作物杂志, 2007(4): 88-91.
- [25] 黄星, 潘继杰, 孙纪全, 等. 降解菌S113对甲磺隆污染土壤生物修复作用的研究[J]. 土壤学报, 2008, 45(1): 150-154.
- [26] 沈东升, 方程冉, 周旭辉. 一株甲磺隆降解真菌(Penicillium sp)的降解特性研究[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2002, 28(5): 542-546.
- [27] 黄星, 何健, 潘继杰, 等. 啶吩磺隆降解菌FLX的分离鉴定及降解特性[J]. 中国环境科学, 2006, 26(2): 214-218.
- [28] Gu Li-feng, Jiang Jian-dong, Li Xiao-hui, et al. Biodegradation of Ethametsulfuron-Methyl by Pseudomonas sp. SW4 Isolated from Contaminated Soil[J]. Curr Microbiol, 2007, 55: 420-426.
- [29] E. ZANARDINI, A. ARNOLDI, G. BOSCHIN, et al. Degradation pathways of chlorsulfuron and metsulfuron-methyl by a Pseudomonas fluorescens strain [J]. Annals of Microbiology, 2002, 52: 25-37.
- [30] Ya-Wei Zhu, Yu-Hua Zhao, Xiao-Yan Lin, et al. Isolation, characterization and phylogenetic analysis of an aerobic bacterium capable of degrading bensulfuron-methyl[J]. World Journal of Microbiology & Biotechnology, 2005, 21: 1195-1200.
- [31] Yong Hua He, Dong Sheng Shen, Cheng Ran Fang, et al. Rapid biodegradation of metsulfuron-methyl by a soil fungus in pure cultures and soil[J]. World J Microbiol Biotechnol, 2006, 22: 1095-1104.
- [32] Zanardini E, Arnoldi A, Boschini G, et al. Microbial degradation of sulfonylurea herbicides: chlorsulfuron and metsulfuron-methyl[C]. Microbiology of composting, 2002: 309-322.
- [33] Boschini G, Alessandra D. Biodegradation of Chlorsulfuron and Metsulfuron-Methyl by Aspergillus niger in Laboratory Conditions[J]. Journal of Environmental Science and Health. Part B, Pesticides, Food Contaminants and Agricultural Wastes, 2003, 6(38): 737-746.
- [34] Wei Luo, Yuhua Zhao, Haitao Ding, et al. Co-metabolic degradation of bensulfuron-methyl in laboratory conditions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 158: 208-214.
- [35] Yong Hua He, Dong Sheng Shen, Li Fang Hu, et al. Study on Metsulfuron-Methyl Degradation in Simulated Wheat (Triticum Aestivum L.) Rhizospheric Soil with Penicillium sp. Inoculation [J]. Water Air Soil Pollut, 2007, 179: 297-307.
- [36] 仪美芹, 王开运, 姜兴印, 等. 微生物降解农药的研究进展[J]. 山东农业大学学报(自然科学版), 2002, 33

- (4):519-552.
- [37] 和文祥, 蒋新, 朱茂旭, 等. 酶修复土壤农药污染的研究进展[J]. 生态学杂志, 2001, 20(3):47-51.
- [38] 张锡辉, 白志伟. 降解有机污染物共降解机理分析[J]. 上海环境科学, 2000, 19(7):297-301.
- [39] 张锡辉, R Bajpai. 以关键酶为基础共代谢模型的建立——以甲烷细菌共代谢三氯乙烯为例[J]. 环境科学学报, 2000, 20(5):558-562.
- [40] 闻长虹. 磺酰脲类除草剂的微生物降解与转化[J]. 池州师专学报, 2004, 18(5):43-45.
- [41] 姚东瑞, 陈杰, 宋小玲. 磺酰脲类除草剂残留与降解研究进展[J]. 农药, 1997, 36(7):32-36.
- [42] Smith A E, Aubin A J. Degradation of ¹⁴C amidosulfuron in aqueous buffers and in an acidic soil[J]. J Agric Food Chem., 1993, 41:240-243.
- [43] Gigliotti C, Allievi L, Salardi C, et al. Microbial ecotoxicity and persistence in soil of the herbicide bensulfuron-methyl[J]. Environ Sci Health B, 1998, 33(4):381-398.
- [44] 苏少泉. 除草剂作用机制的生物化学与生物技术的应用[J]. 生物工程进展, 1993, 14(2):30-34.
- [45] 肖艳松, 谭琳, 陈桂华, 等. 磺酰脲类除草剂的微生物降解[J]. 农药研究与应用, 2007, 11(3):15-19.
- [46] 欧阳天贽, 谢九皋, 李学垣. 磺酰脲类除草剂在土壤中的吸附与降解研究进展[J]. 华中农业大学学报, 2004, 23(3):375-379.
- [47] 仇宏伟, 胡继业, 周革菲. 磺酰脲类除草剂在土壤及植物中行为综述[J]. 莱阳农学院学报, 2000, 17(2):132-138.
- [48] Thirunaryanan K, Zimdahl R L, Smika D E. Chlorsulfuron adsorption and degradation in soil[J]. Weed Sci, 1985, 33:558-563.
- [49] 姚东瑞, 陈杰, 宋小玲, 等. 绿黄隆在三种土壤中的降解[J]. 江苏农业学报, 1998, 14(4):215-219.
- [50] 龚庆维, 李璞. 油菜除草剂胺苯磺隆的应用前景探讨[J]. 农药科学与管理, 1995(3):10-14.
- [51] A.WALKER, E.G. COTTERILL, SARAH J. Adsorption and degradation of chlorsulfuron and metsulfuron-methyl in soils from different depths[J]. Weed Research, 1989, 29(4):281-287.
- [52] 欧晓明, 步海燕. 磺酰脲类除草剂水化学降解机理研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(5):1607-1614.
- [53] Sabadie J. Hydrolyse chimique acide du metsulfuron methyle [J]. Weed Res, 1990, 30:413-419.
- [54] Hemmama S, Calmon M, Calmon JP. Kinetics and hydrolysis mechanism of chlorsulfuron and metsulfuron-methyl[J]. Weed Sci, 1994, 40:71-76.
- [55] Cambon JP, Bastide J. Hydrolysis kinetics of thifensulfuron methyl in aqueous buffer solutions[J]. Agric Food Chem, 1996, 44:333-337.
- [56] 邵颖, 王琪全, 宣日成, 等. 磺酰脲类除草剂DPX-E9636的水解机理[J]. 环境科学, 1997, 18(2):9-11.
- [57] 姚东瑞, 陈杰, 宋小玲. 磺酰脲类除草剂残留与降解研究进展[J]. 农药, 1997, 36(7):32-36.
- [58] 李德平. 磺酰脲除草剂在土壤中的物理化学行为[J]. 土壤, 1996(3):128-133.
- [59] Singles SK, Dean GM, Dirpatrick DM, et al. Fate and behavior of flupyr-sulfuron-methyl in soil and aquatic systems[J]. Pestic Sci, 1999, 55:288-300.
- [60] Dinelli G, Vicari A, Bonetti A, et al. Hydrolytic dissipation of four sulfonylurea herbicides[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 4(45):1940-1945.
- [61] 魏东斌, 张爱茜, 韩朔葵, 等. 磺酰脲类除草剂研究进展[J]. 环境科学进展, 1999, 5(7):34-42.
- [62] Fuesler T P, Hanafey M K. Effect of moisture on chlorimuron degradation in Soil[J]. Weed Sci, 1990, 38:256-261.
- [63] 苏少泉, 周景恺. 嗉磺隆在土壤中降解的研究[J]. 杂草学报, 1990, 4(1):1-7.



环己磺菌胺·百菌清50%可湿性粉剂的配方研究

黄媛玉¹, 张海滨², 梁晓梅³, 金晓莉², 王道全³

(1.南通农业职业技术学院, 江苏 南通 226001;

2.南通江山农药化工股份有限公司, 江苏 南通 226017;

3.中国农业大学应用化学系, 北京 100193)

Study on the Formula of Chesulfamide and Chlorothalonil 50% Wettable Powder

Huang Yuanyu (Nantong Agricultural College, Nantong 226001, China)

Zhang Haibin, Jin Xiaoli (Nantong Jiangshan Agrochemical & Chemicals Co., Ltd., Nantong 226017, China)

Liang Xiaomei, Wang Daoquan (Department of Applied Chemistry, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract: The optimum formula for chesulfamide and chlorothalonil 50% wettable powder (WP) was determined by making researches on the varieties and contents of carrier, wetting agent and dispersant. The quality control parameters of the formulated product were measured, and the results showed that all of them complied with the requirements of WP formulation. The field efficacy tests were conducted against downy mildew on the cucumber in greenhouse, and the results showed that the mixed product had a better control effect than the individual ones when used against cucumber downy mildew.

Key words: chesulfamide; chlorothalonil; wettable powder; formula

摘要: 通过对载体、润湿剂、分散剂类型和用量的研究, 确定了环己磺菌胺·百菌清50%可湿性粉剂的最佳配方, 并测定了制剂的质量控制指标, 各项指标符合可湿性粒剂的要求。对黄瓜霜霉病的温室盆栽进行了药效试验, 结果表明: 所制成的制剂对黄瓜霜霉病的防治效果优于单剂。

关键词: 环己磺菌胺; 百菌清; 可湿性粉剂; 配方

中图分类号: S482.2 文献标识码: A 文章编号: 1002-5480(2014)09-19-04

1 前言

可湿性粉剂(wettable powder, WP)是指可分散于水中形成稳定悬浮液的粉状制剂。具有附

着性强、漂移少、对环境污染轻等优点, 而且

研制和开发农药新品种时, 一般都加工成WP^[1]。

环己磺菌胺(开发代号CAUWL-2004-L-13)

收稿日期: 2014-05-16

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划项目(2011BAE06A02)

作者简介: 黄媛玉, 女, 副教授, 主要从事基础化学、生物化学等方面的教学及研究。联系电话15358775997; E-mail:

zhanghaibin@jsac.com.cn.

是由中国农业大学新发现的新颖杀菌剂,是由南通江山农药化工股份有限公司申请命名认定和开发,对防治番茄灰霉病、油菜菌核病、黄瓜褐斑病和黑星病等病害具有良好的防效^[2-3]。百菌清(chlorothalonil)是一种非内吸性广谱杀菌剂,对多种作物真菌具有预防作用,持效期长^[4-5]。试验研究表明环己磺菌胺与百菌清的混配制剂具有增效杀菌效果。

为此,本文进行了环己磺菌胺·百菌清50%可湿性粉剂的研究。以期能更好地使用中国农业大学新发现的新颖杀菌剂,拓宽其应用领域,为我国农药产业化服务。

2 材料与与方法

2.1 试验材料 环己磺菌胺95%原药(南通江山农药化工股份有限公司制);百菌清96%原药(南通江山农药化工股份有限公司制);润湿剂:磺酸盐1004,十二烷基硫酸钠K12,萘磺酸钠;分散剂:木质素磺酸钠,聚乙二醇,烷基酚聚氧乙烯基磷酸酯;载体:高岭土,活性白土,硅藻土,白炭黑。

2.2 试验仪器 气流粉碎机(上海赛山),气相色谱仪(GC-2014C上海岛津);恒温箱(101A-1电热恒温鼓风干燥箱)。

2.3 试验方法 研制WP传统的工艺路线是原药与助剂混合后直接气流粉碎,即制成WP。

工艺流程如下:

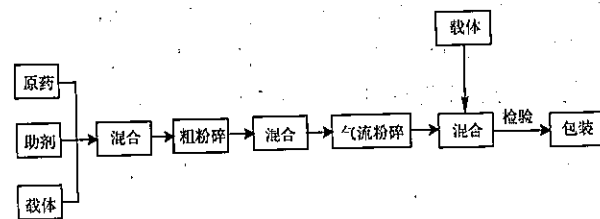


图1 WP生产工艺流程图

3 结果与讨论

3.1 润湿剂及用量的筛选 可湿性粉剂中润湿剂用以降低液-固的表面张力,增加液体在固体上的扩展性和渗透力。主要作用是排空农药活性成分粒子表面上的空气,加快粒子进入速度,使粒子迅速润湿,提高制剂的悬浮性能。通常

选用低泡的阴离子或非离子表面活性剂作润湿剂^[6]。

分别选用K12, 1004, 萘磺酸盐等助剂进行试验,用量分别为2%, 4%, 6%,添加到原药中混合,经超细粉碎后测定表面张力,结果(表1)。

表1 润湿剂及用量的筛选结果

润湿剂	表面张力 (mN/m)		
	2%	4%	6%
K12	43.6	39.2	38.7
1004	39.6	36.1	35.9
萘磺酸钠	34.9	31.5	32.3

由表1可以看出:在所选择的助剂中,相同浓度下萘磺酸盐的表面张力最低。浓度过低,表面张力增大,影响制剂药效性能;浓度增大,表面张力并未明显降低,用量过大反而会影响崩解速度,适得其反。因此选择萘磺酸盐的浓度为4%。

3.2 分散剂及用量的筛选 分散剂是指能阻止固-液分散体系中固体粒子相互凝聚,使固体粒子在液相中较长时间保持均匀分散的一类物质。可湿性粉剂要求粒子要细,表面自由能就越大,因此就越容易发生团聚,从而降低悬浮能力。所以要提高细微粒子在悬浮液中的分散性,就必须克服团聚现象,其主要手段就是加入分散剂。分散剂选择适当,就可以阻止药粒之间的凝聚,从而获得良好的分散性^[7]。

分别选用聚乙二醇,烷基酚聚氧乙烯基磷酸酯,木质素磺酸钠等助剂进行试验,用量分别为8%、10%、12%,经超细粉碎后测定悬浮率,结果(表2)。

由表2可以看出:在所选择的助剂中,相同浓度下木质素磺酸钠的分散性能最好,悬浮率最高,浓度选择为10%。

3.3 载体的选择 载体是指用于吸附、稀释农药用的惰性成分,是农药WP必不可少的成分,尽管载体本身不具备生物活性,但载体的性质将直接影响WP的性能和使用效果。因此,载体必须要具有一定的吸附容量、流动性好、无活

性等指标。所以本文选用原料易得、贮量丰富、价格低廉的白炭黑作为WP的载体。

3.4 最佳配方 环己磺菌胺·百菌清50%可湿性粉剂最佳配方(表3)。

表2 分散剂及用量的筛选结果

分散剂	用量 (%)	分散性能	悬浮率 (%)
聚乙二醇	8	中	71
	10	中	72
	12	良	79
烷基酚聚氧乙烯基磷酸酯	8	差	58
	10	中	70
木质素磺酸钠	8	良	84
	10	优	93
	12	优	94

表3 50%环己磺菌胺·百菌清可湿性粉剂典型配方

组分	用量 (%)
环己磺菌胺	25
百菌清	25
萘磺酸钠	4
木质素磺酸钠	10
白炭黑	补至100%

3.5 主要质量控制指标 环己磺菌胺·百菌清50%可湿性粉剂的主要质量控制指标(表4)。

表4 主要质量控制指标

项目	指标	测试结果
环己磺菌胺质量分数 (%)	25.0±1.0	25.1
百菌清质量分数 (%)	25.0±1.0	25.3
pH值范围	4.0~9.0	6.5
水分 (%)	≤2.0	0.8
悬浮率 (%)	≥80	94
湿筛试验(通过75μm试验筛) (%)	≥98	99
润湿时间 (s)	≤120	58
分散性 (%)	≥90	96
粒度范围 (850μm~297μm) (%)	≥85	94
持久起泡性 (1min后) (mL)	≤50	25
热贮稳定性 ^a	合格	合格

注: a为抽检项目,每6个月进行一次。

4 药效试验

为了验证环己磺菌胺·百菌清50%可湿性粉剂的杀菌效果,本文对黄瓜霜霉病的温室盆栽杀菌效果进行了药效试验,并与单剂进行了比较,结果(表5)。

表5 环己磺菌胺·百菌清对黄瓜霜霉病的温室盆栽药效

序号	施用浓度 (mg有效成分/L)	防治率 (%)
1	200	94
2	200	98
3	200	86
4	200	90

注: (1)环己磺菌胺·百菌清40%乳油; (2)环己磺菌胺·百菌清50%可湿性粉剂; (3)环己磺菌胺50%可湿性粉剂; (4)百菌清50%可湿性粉剂。

由表5可以看出:研究的制剂对黄瓜霜霉病的防治效果优于单剂。

5 结论

配制环己磺菌胺·百菌清50%可湿性粉剂最佳配方为:环己磺菌胺25%,百菌清25%,萘磺酸钠4%,木质素磺酸钠10%,白炭黑补齐至100%。该工艺简单易行,所用原料易得,价格适中,配制方便。制剂的性能稳定,质量可靠,生物活性高。而且环境污染小,使用安全,适应现代化植保需要,有较强市场竞争力和开发前景。

参考文献

[1] 吴学民,徐妍. 农药制剂加工试验[M]. 北京:化学工业出版社,2008:36-40.

- [2] 张海滨, 张建军, 闫晓静, 等. 创制杀菌剂——环己磺菌胺[J]. 农药, 2012, 51(4): 287-288.
- [3] 张海滨, 金晓莉, 许鑫, 等. 环己磺菌胺50%水分散粒剂的配方研究[J]. 农药科学与管理, 2013, 34(7): 19-21.
- [4] 张国生, 李永志, 王丽颖, 等. 28%百菌清·啶菌酯悬浮剂的研制[J]. 农药, 2012, 51(6): 433-435.
- [5] 徐映明, 朱文达. 农药问答[M]. 北京: 化学工业出版社,

2005: 301-308.

- [6] 张荣胜. 以百菌清为例探讨水悬浮剂配方研究及工业化生产问题[J]. 第二届环境友好型农药制剂加工技术及生产设备研讨会论文集[C]. 2010: 61-67.
- [7] 张海滨, 梁晓梅, 薛健, 等. 环己磺菌胺和百菌清的组合农药、用途及其使用方法, CA 201410157121.7[P]. 2014-04-19.

(上接第10页)

到“了解规则、运用规则、维护利益、提升影响”的目的。

4.2 GMO安全问题值得深入研究 随着全球GMO农作物品种的日益增加, 种植面积和全球贸易量的快速增长, GMO及其商品的安全问题成为CAC大会关注的热点问题。

本届CAC大会期间, 就GMO商品的安全问题进行了专门交流, 各国由于在研发和商品化种植及膳食风险评估等方面的发展很不均衡, 而存在一定分歧。尽管GMO在商品化前, 都已经开展了一些风险评估工作; 但在大范围长期种植情况下, 有些安全问题值得关注和深入研究。

4.3 CAC标准转化工作宜加大力度 今年8月份, 我国农药残留标准GB2763-2014正式实施, 规定了387种农药的3650项最大残留限量。同时, 近年来我国还主导制定了多项CAC农残标准, 标志着我国农药残留标准制定能力实现了质的飞跃。但是, 我国农药残留标准总量还远远少于欧美发达国家, 尤其是在加工产品和动物性产品的农残限量标准方面还是处于空白。有必要加大财政支持, 根据我国农业生产实际和公众消费特点, 加快农药残留限量标准制定

和CAC标准向国家标准的转化。由此, 国内标准总量可快速提升, 农产品执法和检测可有据可依, 农产品质量安全可更有保障。

4.4 CCPR主席国平台可为我所用 CAC大会期间, 不但有成员国代表参加, 还有很多非政府的国际组织、行业协会等作为观察员列席, 且都非常关心和重视CAC的标准制定和政策导向等对国际贸易的影响。我国农药生产和出口均居于世界前列, 2013年农药产量(折百)达到146万吨, 出口商量量达到168万吨; 而且农产品进出口贸易额也在不断增加, 有必要引导国内出口企业或行业协会更好地了解CAC标准的制定程序、评估原则及最新标准的制定情况^[1]。作为CCPR主席国, 有很好的工作和交流平台, 可以更大发挥“为我所用”的空间, 引导和鼓励更多的利益相关方参与进来, 更好地学习国际规则和运用国际规则, 避免或减少贸易损失, 增强国际竞争力。

参考文献

- [1] www.codexalimentarius.org.
- [2] www.chinapesticide.gov.cn.

农药对蚯蚓的生长和繁殖毒性及其在生态风险评估中的应用

姜锦林, 程 燕, 卜元卿, 单正军, 周军英, 孔德洋

(环境保护部南京环境科学研究所, 江苏 南京 210042)

Effects of Pesticides on the Growth and Reproduction of Earthworm and Its Application in Ecological Risk Assessment

Jiang Jinlin, Cheng Yan, Bu Yuanqing, Shan Zhengjun, Zhou Junying, Kong Deyang (Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Nanjing 210042, China)

Abstract: A great proportion of biomass of terrestrial invertebrates is represented by earthworms, which play an important role in mass transfer between terrestrial creatures and soil organisms. Earthworms are more sensitive to certain pollutants than many other soil animals and therefore they are ideal organisms to indicate the soil agrochemicals pollution in terrestrial ecosystem. Mortality is one of the most frequently used parameters to evaluate the toxicity of chemicals on earthworms, however, survival is less sensitive to agricultural products exposure and therefore the acute toxicity test would not provide the most sensitive risk estimate for earthworms in the majority of cases. Under such a background, the search for more suitable earthworm biomarkers used in the ecological risk assessment is very meaningful and the related studies can provide a safety threshold to protect the soil fauna. In this review, the most frequently used earthworm toxicological methods and its application in risk assessment of agrochemicals for soil organisms were introduced, as well as the limitation and impact factors for these methods were discussed. Finally, some suggestions were put forward for this area.

Key words: pesticides; earthworm; growth; reproduction; ecological risk assessment

摘要: 蚯蚓占了陆生无脊椎生物生物量的绝大部分, 是农田生态系统土壤物质循环中的重要一环, 且蚯蚓对某些污染物比许多其它土壤动物更为敏感, 是陆生生态系统中土壤农用化学品污染的理想指示生物。死亡率是最常用于评估化学品对蚯蚓毒性的参数, 但大多数情况下蚯蚓死亡率变化对农用化学品暴露并不敏感, 因此急性毒性测试结果并不能为评

收稿日期: 2014-05-08

基金项目: “十二五”科技支撑计划 (No.2011BAE06B09)

作者简介: 姜锦林, 男, 博士, 助理研究员。联系电话13813927226; E-mail: jjl_jiang@zju.edu.cn.

通讯作者: 单正军, 男, 研究员, 主要从事农药生态毒理学研究。E-mail: jjl@nies.org.

估化学品对蚯蚓种群危害提供最敏感的风险预测。因此,研究更多可应用于土壤污染评价的蚯蚓生物标志物十分有意义,可对保护整个土壤动物区系的安全阈值设定提供参考。本文从蚯蚓常用毒理学研究方法入手,重点综述了农药对蚯蚓的生长和繁殖毒性效应以及相关毒理学测试指标在农药土壤生物风险评价中的应用,并讨论了影响蚯蚓生态毒理学测试结果的各项因素,最后对该领域未来研究提出了展望和建议。

关键词: 农药; 蚯蚓; 生长; 繁殖; 生态风险评价

中图分类号: S482; X503 文献标识码: A 文章编号: 1002-5480 (2014)09-23-10

1 引言

蚯蚓占了陆生无脊椎生物生物量的绝大部分(80%),其可通过摄食、挖掘等活动改善土壤的物理、化学和生物属性,提高土壤孔隙度、排水能力和通气性能;在生态食物链中,蚯蚓作为陆生生物与土壤生物之间物质传递的桥梁,对于维持正常的自然生态环境和以蚯蚓为食的陆生脊椎生物十分重要^[1-2]。蚯蚓作为农田生态系统土壤物质循环中的重要一环,其对某些污染物的敏感性使得蚯蚓可以作为陆生生态系统中土壤污染的理想指示生物,给土壤环境质量退化提供早期预警^[2-6]。蚯蚓适合作为土壤污染指示生物,与其具有独特的生物学特征有关,蚯蚓可以摄取分解大量的垃圾、动物粪便和土壤中的其它有机质,并转化为肥沃的表层土,在这过程中会与土壤污染物接触频繁,有报道称蚯蚓种群的衰退与大量有机化合物对土壤的污染是紧密相关的^[2,6-8]。此外,蚯蚓表皮是还污染物吸收的重要途径^[9],因此蚯蚓对某些污染物比许多其它土壤动物更为敏感,可以提供一个保护整个土壤动物区系的安全阈值,研究可应用于生态风险评价的蚯蚓生物标志物是十分有意义的^[10]。

蚯蚓属环节动物门寡毛纲,适合人工养殖的蚯蚓种类有威廉环毛蚓、参环毛蚓、白颈环毛蚓和爱胜属蚯蚓等,赤子爱胜蚓(*Eisenia fetida*)是应用于陆生生态毒理学研究中最为普遍的标准受试种,其世代时间短,繁殖力强,且易于在实验室培养^[11-15],赤子爱胜蚓对化学物质的敏感性使其可以在一定程度上模拟真实土壤生物在受污染土壤中的反应。虽然也有敏感

性对比研究表明,赤子爱胜蚓在众多种类中的敏感性并不是最强的^[16-17],但赤子爱胜蚓仍是国内外相关研究中使用最多、研究最为深入的受试蚯蚓物种,可以胜任绝大多数的土壤毒理学试验需求,但仍需注意其不同地区的外推适宜性(如温带条件下得出的试验结果不适用于热带条件下使用)。

2 农药对蚯蚓毒理学研究方法

2.1 蚯蚓急性毒性测试 蚯蚓急性毒性试验主要采用人工土壤法(Artificial soil test)^[18]或自然土壤法,在规定条件下,以14d为试验周期,将蚯蚓暴露于不同浓度受试物的土壤中,根据蚯蚓中毒与死亡情况,确定蚯蚓死亡50%时的受试物浓度(LC₅₀)及95%置信限。此外,OECD还推荐滤纸接触法作为化学品对蚯蚓急性毒性的补充或者初筛试验方法^[19]。在我国农药登记与环境安全性评价中,一般采用人工土壤法作为农药对蚯蚓的急性毒性试验方法,蚯蚓死亡率(14d-LD₅₀/LC₅₀)是最常用来评价农药对蚯蚓毒性的指标^[18-21]。在常规施用剂量的条件下,大多数农药暴露并不会引起蚯蚓的快速死亡效应,但蚯蚓在土壤中长期接触农药所产生的慢性毒性仍然是不可忽视的,有可能引起除致死效应之外的其它不利效应。随着我国农药登记管理制度的日益完善,应引入类似于美国、欧盟和经合组织OECD(Organization for Economic Cooperation and Development)现行的以多层次农药生态风险评价为理念的农药登记管理制度,通过风险评价技术证实对蚯蚓可能具有慢性毒性风险的农药将要求补充慢性毒性试验数据。

2.2 蚯蚓回避行为测试 蚯蚓回避行为测试

(earthworm avoidance test)与蚯蚓急、慢性毒性试验不同点在于从不同的测试终点反映化学品的毒性,回避行为试验是反映化学品对蚯蚓行为的影响,相对于仅限于测定较高浓度化学物质毒性的蚯蚓急性毒性试验以及耗时费力(56d)的蚯蚓慢性毒性试验,蚯蚓回避行为测试具有反应简单快速(2d),重现性较好及灵敏度高的特点^[22-24]。在回避测试中应用较为广泛的蚯蚓品种是赤子爱胜蚓(*Eisenia fetida*)和安德爱胜蚓(*Eisenia andrei*),通过测试一定浓度的某化学物质对蚯蚓个体行为的影响程度来判断其毒性。国际标准化组织(ISO)提供的蚯蚓回避反应装置为两室型^[25]。据研究证实,蚯蚓回避行为测试对某些种类的化学物质灵敏度高,当土壤中杀虫剂含量达到半数致死效应(LC₅₀)的1/2~1/25,蚯蚓即表现出明显的逃逸行为^[24]。利用其敏感性,可以将其应用于杀虫剂污染土壤生态毒理诊断的早期预警。近年来,蚯蚓回避行为测试在农药生态毒理学评价中也应用广泛。但由于化学物质本身物理化学性质的不同和蚯蚓自身特点,回避测试也存在明显的局限性,比如蚯蚓会回避某些无毒但有气味的物质(如大蒜),而对于某些有毒物质却无回避反应,且蚯蚓对某些化学物质的刺激并不敏感,只是挖掘能力的下降。Capowiez和Bérard^[26]利用两室型回避装置研究流蚓属蚯蚓*Aporrectodea nocturna*和异唇蚓属蚯蚓*Allolobophora icterica*对吡虫啉的回避行为,发现这两个品种的蚯蚓在吡虫啉浓度为0.5mg/kg和1mg/kg时,均无回避行为,只是挖掘能力下降,而这两个浓度下的吡虫啉已可以使蚯蚓生物量显著下降。

2.3 蚯蚓慢性毒性测试 对赤子爱胜蚓和安德爱胜蚓的慢性毒性测试试验是通过测试对蚯蚓亚致死参数(如成蚓产茧率、幼蚓孵化率和蚓茧成活率)和体重变化的影响,用来评价土壤污染物对蚯蚓的生长和繁殖毒性。在试验中,将十条成年蚯蚓暴露于含一系列不同浓度化学物质的标准人工土壤(500g干土)中;若使用天然土壤,匀质、风干后的土壤样品需过筛,再

添加到测试容器中,并将湿度调整到特定值。培养四周后测定对成蚓生长影响和死亡率影响,八周后测定繁殖影响。该方法可以用来测定各种不同类型的化学物质(如重金属和农药)对蚯蚓的慢性毒性效应。从实验室质量控制的角度,使用适合的测试土壤对于该测试方法是十分重要的。目前在国际上该测试方法已经标准化^[12,14],许多国际组织(如OECD和ISO)认可并推广该方法,并计划将其发展成环境质量评价中的国际标准化测试导则。急性蚯蚓毒性测试虽然到目前为止还是我国化学农药环境安全评价试验体系中基本毒性测试方法的重要部分,但鉴于蚯蚓繁殖毒性测试的生态相关性更大,农药慢性暴露下对蚯蚓的生长和繁殖影响是十分有效的亚致死标准,未来有望将此测试方法应用于我国农药登记管理中。

3 农药对蚯蚓生长和繁殖毒性效应研究进展

虽然我国农药登记管理制度暂时还未要求提供蚯蚓的慢性毒性测试数据,但从生态毒理学的角度来看,在大多数情况下蚯蚓死亡率变化对农用化学品暴露并不敏感,因此急性毒性测试结果并不能为评估化学品对土壤生物危害提供最敏感的风险预测^[20],越来越多的研究也表明许多农药对蚯蚓生长和繁殖有着不可忽略的影响。常规施用剂量的农药暴露可能不会引起蚯蚓的快速死亡,但蚯蚓在土壤中长期接触农药所产生的慢性毒性仍是不可忽视的,有可能引起除致死效应外的其它毒性效应。Amorim等^[27]通过比较除草剂苯敌草对白线蚓*Enchytraeus albidus*和线蚓科蚯蚓*Enchytraeus luxuriosus*的急慢性毒性,发现繁殖毒性指标远比死亡率变化敏感。慢性毒性暴露后,寻找并应用敏感的亚致死效应指标来预测农药环境效应更为接近实际情况,因为农药在野外的实际暴露浓度一般都非常低^[28]。蚯蚓急性毒性测试虽然是我国化学农药环境安全评价试验体系中基本毒性测试方法的重要部分,但蚯蚓繁殖毒性测试的生态相关性更大,因此,在急性毒性测试基础上还需推荐生长和繁殖毒性效应为有效的亚致死毒性效

应标准^[29-30]。

需要注意的是, 农药对蚯蚓产生的毒性效应是多种多样的, 除常见的急性毒性指标(如死亡率)和慢性繁殖毒性指标, 农药还能影响蚯蚓的呼吸强度, 损伤蚯蚓体(如体表和肠道)超微结构, 影响体内的一些重要物质(如蛋白质、氨基酸和葡萄糖等)含量和酶(乙酰胆碱酯酶、纤维素酶、转氨酶和常见抗氧化系统酶等)活性, 影响蚯蚓溶酶体膜稳定性, 以及造成蚯蚓DNA损伤等^[6]。由于本综述立足于农药管理角度, 试图介绍和引入可用于农药土壤生物风险评价的指标和方法, 因而将重点叙述该方面的毒理学研究进展。

3.1 农药对蚯蚓的生长毒性影响 生长抑制毒性指标可以作为指示蚯蚓生理应激的一个有价值指标, 表现在许多蚯蚓生长受抑制程度与其中毒程度和暴露时间显著相关^[26,31]。许多研究人员都报道过农药能对蚯蚓生长造成不利影响, 生长率是指示农药污染的重要生物标志物。大部分的农药对蚯蚓慢性毒性影响研究都是针对赤子爱胜蚓和安德爱胜蚓进行。据报道, 与死亡率变化相比, 体重变化是指示蚯蚓乙草胺和甲胺磷中毒更为敏感的指标^[32]; 有机磷杀虫剂暴露对蚯蚓具有较显著的生长毒性影响, 研究发现5mg/kg的毒死蜱暴露8周后对蚯蚓生长有不利影响^[33], 而赤子爱胜蚓暴露于马拉硫磷、对硫磷和乐果, 均观察到处理组蚯蚓体重的显著下降^[5,34-35]; 体重下降也是指示赤子爱胜蚓有机氯杀虫剂(氯乙酰胺、五氯苯酚等)中毒, 或则杀真菌剂(苯菌灵、多菌灵、王铜等)和除草剂(乙草胺、百草枯、甜菜宁等)中毒的典型症状之一^[18,30,35-37]。对其他种类的蚯蚓, 农药也表现出明显的生长毒性。Choo和Baker^[38]发现在野外或者实验室条件下, 用含常规施用剂量硫丹的土壤处理5周均能发现流蚓属蚯蚓*Aporrectodea trapezoids*幼虫体重的显著下降。而在实验室条件下, 用十倍常规施用剂量的苯线磷和灭虫威处理后蚯蚓的体重才显著降低。Van Gestel等^[39]报道了对硫磷能影响安德爱胜蚓的生长。室

内研究结果表明, 赤子爱胜蚓受到王铜、多菌灵、草甘膦和乐果暴露后, 其生长率均呈剂量依赖性降低^[37,39]。Xiao等^[40]认为生长率是评估乙草胺对蚯蚓毒性的敏感参数。Booth等^[41]和Mosleh等^[42]的研究结果也表明, 毒死蜱、二嗪农、涕灭威、辛硫磷、丙溴磷、定虫隆、阿特拉津和甲霜灵等多种农药处理均都造成内栖类流蚓属蚯蚓*Aporrectodea caliginosa*生长率出现下降。

龄期显著影响蚯蚓对农药的生长毒性敏感性。对比不同龄期的影响, 大多数情况下蚯蚓的生长率在幼虫阶段比在成虫阶段对农药的敏感性更大^[43-44]。二嗪农、毒死蜱、氯氰菊酯、甲萘威和狄氏剂暴露对赤子爱胜蚓幼虫生长均有显著影响^[43-45]。值得一提的是在推荐施用剂量(5kg/ha)的狄氏剂暴露下, 便能造成赤子爱胜蚓幼虫生长迟缓^[4]。

行为和形态指标一直是蚯蚓生态毒理试验中经常使用的个体水平试验评价指标, 包括蚯蚓体型、质量和颜色的变化, 有无环节松弛、溃烂甚至脱离现象; 有无行为上的卷曲、扭动或麻痹状态, 以及死亡情况等^[47]。有机磷杀虫剂暴露抑制蚯蚓生长的原因被认为是与中毒蚯蚓的肌肉功能发生变化有关。对硫磷暴露处理后能观察到蚯蚓一个典型的中毒症状便是身体发生卷曲, 这种肌肉功能发生的变化进而会引起中毒蚯蚓在土壤中移动困难, 从而在一定程度上造成蚯蚓进食能力的减弱甚至丧失, 使蚯蚓生长受到抑制, 体重降低^[5]。

3.2 农药对蚯蚓的繁殖毒性影响 迄今为止, 已有诸多研究报道过外源性化合物对蚯蚓的繁殖毒性影响, 产茧率、孵化率, 幼虫的成活率^[18,45,46,48-52]和性成熟参数等是最为常用的繁殖毒性参数^[46]。研究表明产茧率是指示百草枯、三苯基氢氧化锡、苯菌灵、甜菜宁、甲萘威、王铜和狄氏剂暴露的敏感参数^[37,52-54], 而幼虫孵化率是指示五氯苯酚、对硫磷、多菌灵和王铜污染的敏感参数^[37,52-53]; Xiao等^[40]认为幼虫孵化数/茧是评估乙草胺对蚯蚓毒性的最敏感参数。Bustos-Obregón和Goicochea^[55]研究了对硫磷暴露

对赤子爱胜蚓繁殖参数的影响, 如产精子量和产茧量的影响, 及其对雄性生殖细胞的基因毒性, 试验结果表明蚯蚓精子量、产茧数量和孵化幼虫数发生显著性改变。Choo和Baker^[38]也发现正常施用量的硫丹和苯线磷在以及十倍施用量的甲硫威便可以降低流蚓属蚯蚓*Aporrectodea trapezoides*的产茧数量。Espinoza-Navarro和Bustos-Obregón^[56]用有机磷农药马拉硫磷处理赤子爱胜蚓后发现蚯蚓受精囊(spermatheca)中精液活力降低, 改变了细胞增殖和精原细胞中DNA结构。从一些研究结果来看, 精子数也是一个非常敏感的生标志物^[42,46], 如马拉硫磷处理能影响蚯蚓精子数, 此外, 它的代谢物还能影响精子活性^[55]。

很多农药能以剂量依赖性的方式影响蚯蚓的各项繁殖参数, 降低其产茧量和茧孵化率, 并延长幼虫孵化时间, 暴露浓度越高则影响越大。如0.125mg/kg的西维因和氨基甲酸酯便可以诱发粒粪腔环蚓*Metaphire posthuma*的精子头部出现畸形, 其中: 0.125mg/kg西维因暴露可以观察到精子发生波浪形头部变形, 而0.25mg/kg和0.5mg/kg剂量组则使精子头部出现无规则形状^[57]。研究证实, 乙草胺在大田施用剂量范围(5~10mg/kg)内对赤子爱胜蚓繁殖无长期影响, 而在更高的浓度下(20~80mg/kg)则引发亚致死毒性效应^[40]; Zhou等报道, 5mg/kg的毒死蜱暴露8周后对蚯蚓繁殖力有不利影响^[33]。

与生长毒性类似, 龄期也显著影响蚯蚓对农药的繁殖毒性敏感性。对比不同龄期的影响, 大多数情况下蚯蚓的繁殖毒性指标在幼虫阶段比在成虫阶段对农药的敏感性更大。如氯氰菊酯对幼虫繁殖影响比成年蚯蚓影响更大, 20mg/kg的氯氰菊酯则可以引发蚯蚓出现明显的繁殖毒性^[44]。

如前所述, 农药抑制蚯蚓生长的原因可能与中毒蚯蚓的肌肉功能发生变化有关, 与此类似的, 农药之所以造成蚯蚓的繁殖毒性, 部分原因也在于肌肉功能发生变化导致中毒蚯蚓运动困难, 因而较难找到配偶, 同时这也会影响

蚯蚓的交配姿势或者交配行为, 使交配出现异常, 影响蚯蚓的繁殖过程。观察对硫磷中毒的蚯蚓, 体内可以发现大量的精子, 说明其排精行为也受到抑制。因此虽然对硫磷不会影响蚯蚓产生精子, 但中毒蚯蚓出现排精异常仍然会导致蚯蚓的繁殖毒性^[5]。除此之外, 有些农药(如马拉硫磷)还对蚯蚓的精子产生直接的细胞毒性, 如引起精子尾部卷曲, 增加染色体异常性, 影响精子数量等^[55]。

4 蚯蚓毒理学测试在农药土壤生物风险评价中的应用

农药土壤生态风险评价就是采用生态风险评价的方法和技术评价农药对土壤生态系统带来的风险, 包括评价使用农药后对土壤功能的影响。农药土壤生物风险评价的对象是从土壤功能保护的角度出发, 主要考虑蚯蚓和土壤微生物群落等在农业生态系统中对有机物质分解和矿化等具有重要作用的土壤生物, 因为不同类群的土壤生物具有高度的功能冗余。由于土壤功能具有高度的可恢复性, 因此相对水生生物和陆生生物风险评价, 国际上对农药对土壤生物风险评价的必要性也有不同的看法, 目前, 评价农药对土壤生态系统的影响主要为OECD国家优先考虑的问题, 但美国EPA在登记时并不要求农药对土壤生物的风险评价数据。利用蚯蚓进行农药生态风险评价, 毒性评价数据来源主要是采用单一类型的蚯蚓(如赤子爱胜蚓)进行急性毒性测试或繁殖毒性测试数据, 以农药对这个种类蚯蚓的影响为代表, 来评价农药对土壤中其他种类的蚯蚓甚至整个土壤动物区系所造成的影响。

农药土壤生物风险评价遵循分层次的评价步骤, 即由低层次逐级递进到高层次评价。首先进行低层次的评价, 即筛选水平的评价。低层次评价以基本的毒性效应数据和简单模型为基础, 筛选水平的评价可以快速地为以后的工作排出优先次序。筛选水平的评价结果通常比较保守, 预测的风险往往比实际存在的风险要高。如果筛选水平的评价结果显示有不可接受

的高风险,那么就要进入更高层次的评价。更高层次的评价需要更多的毒性效应数据、使用更复杂的模型或进行模拟研究、实际监测研究,力图更接近实际情况。笔者建议未来我国农药土壤生物生态风险评价按照以下三个层次进行。每个层次评价重点在于暴露评价、效应评价和风险表征。

4.1 第一层次评价(筛选水平评价) 第一层次评价的目标是在一系列基本的毒性效应数据和保守模型的基础上,预测农药对土壤生物的风险,决定是否需要进行更高层次的评价。根据农药的使用特点、暴露方式、生物类群的敏感程度与生态价值等方面选择典型的、有代表性的生态受体和评价终点,以反映使用该农药对土壤生态系统的影响。第一层次效应评价数据主要来自蚯蚓急性毒性测试数据(LC₅₀)。暴露评价是农药生态风险评价的关键步骤,暴露评价的目的是得到农药在环境中的暴露浓度值。

土壤暴露评价是研究农药在土壤生态环境中的时空分布规律,确定农药在土壤中的残留浓度。第一层次暴露评价是基于农药的田间最大施用量,模拟最坏条件下农药对土壤生物的暴露情况,得到的是一个保守的环境暴露浓度(EEC)值,用于风险表征。风险商值(Risk Quotient, RQ)根据效应评价阶段得到的毒性终点值和暴露评价阶段得到的暴露浓度值进行风险商值的计算,即暴露浓度与效应的比值。第一层次土壤生物风险评价的风险商值主要考虑急性风险商值。风险触发值可选择RQ(LC₅₀) > 0.1或者受试农药DT₅₀ > 90d,此时,风险等级为存在风险,需要进入第二层次评价。

4.2 第二层次评价 第二层次评价的目标是使用蚯蚓慢性效应数据(也可以考虑土壤氮转化测试数据^[50]),并可进一步用更准确的复杂模型进行暴露估计,确认第一层次中所预测的风险是否仍然存在。第二层次效应评价与第一层次相比,相关测试结果主要表征农药对土壤生物(土壤功能)的长期可能影响,本文所关注的蚯蚓生长和繁殖毒性指标,即可以应用在第二层

次效应评价。在国际上现有土壤生物风险评价体系,效应评价一般只考虑蚯蚓生长和繁殖毒性数据,因此除非有特定需要(保护特定生物或某种土壤功能),否则不需要进行额外慢性效应评价试验,评价终点为NOEC。如前所述,许多农药对蚯蚓生长和繁殖有着不可忽略的慢性毒性影响,而该部分的基础数据在我国目前极为匮乏,大部分数据还是来源于国外研究结果,这是由我国现阶段农药登记资料数据仅要求急性毒性数据决定的,因此大力开展第二层次效应评价,补充相应慢性毒性数据意义重大。

暴露评价主要采用更为准确的模型对第一层次的暴露预测进行优化,结合慢性效应评价终点指标进行风险评价。目前还没有专门针对不同土壤场景开发的EEC计算模型,因此,本指南推荐在进入第二层次风险评价时,可以先使用第一层次暴露评价采用的方法来计算EEC。若在该层次得到的风险水平为无不可接受风险,则可直接终止评价。但若该层次得到的风险水平为存在风险,则需要进一步使用更为细致的模型来预测EEC值,常用的有PRZM、PELMO和PEARL等模型。需要指出的是,若在使用某个模型推算的EEC得到农药对蚯蚓繁殖存在慢性风险的结果,为了避免直接进入代价昂贵的第三层次评价,可尝试采用更为准确的模型对暴露预测进行优化,这可以通过使用更复杂的、接近现实的模型和优化的场景或输入参数来实现。第二层次风险表征同样采取商值法,将暴露浓度与毒性终点值相比得到风险商值。第二层次判断风险时同样将风险商值与风险分级标准进行比较,判断风险大小。当RQ(NOEC-chronic) > 1时,需要进入第三层次评价。

4.3 第三层次评价 第三层次评价的目标是用实际监测效应评价方法进行优化评价,确认第二个层次中所预测的风险是否仍然存在。第三层次效应评价主要关注田间研究位点当地的土壤生物物种,选取当地有高度代表性且敏感性高的物种作为评价受体,一般采用当地所有种类的蚯蚓。与第二层次暴露评价相比,第三层

次暴露评价更为接近现实,通过土壤中宇宙模拟或田间研究实现,暴露浓度由采样检测得到。风险表征同第二层次。当风险等级为无不可接受风险时,即可终止评价;第三层次高度灵活且费用较高,需要登记者和管理者之间相互磋商决定是否需要进行这个层次的评价。根据评价结果,在农药实现预期施用效果的基础上,通过实施风险减少措施来实现对土壤生物的保护。

5 蚯蚓生态毒理学测试的影响因素

生态风险评价中,毒性试验的标准化和试验数据的科学性、准确性及可互认性是十分重要的,目前应用蚯蚓生态毒理学测试结果时可能会有所偏离,这由多个原因造成,如单一物种测试忽略了土壤性质的不同,如有机质含量、持水量、pH值、阳离子交换量、碳/氮比和粘土含量,土壤和化学物质的相互作用等,而且不同测试蚯蚓种的选择,都会对结果造成影响^[2]。土壤pH值对成蚓的存活状态影响很大,因此会影响幼蚓数量。与砂土相比,细小的过筛土壤中蚯蚓后代较少,这表明土壤的孔隙率可能会影响蚯蚓的运动能力和气体交换,因此影响其生命周期。而且经过本研究室长期的蚯蚓毒理学试验表明,农药在人工土壤中与在自然土壤中相比,往往具有更大的毒性。不同的蚯蚓具有不同的敏感性,且不同种类之间存在交互作用,OECD之所以选择特定种类蚯蚓如赤子爱胜蚓来进行测试,主要是因为这种蚯蚓在试验室条件下容易饲养,但是赤子爱胜蚓喜欢温暖的气候条件,在较寒冷的北方地区这种蚯蚓就很少见^[6];而且,农药本身的理化参数差异导致其在热带和温带地区使用时对土壤生物毒性差异极大^[20]。一方面,热带地区具有高的温度和湿度,有利于土壤中化学物质的降解和挥发^[7],另一方面,潮湿温暖的条件也可能通过增加农药对动物皮肤穿透力从而增加某些农药毒性。目前,有关农药在热带地区使用产生的毒副作用的文献资料还很少,因此基于温带地区得出的毒性数据而进行的风险评价可能不适用于热带

条件。De Silva等^[51]发现的不同温度和土壤种类条件下产生的亚致死效应(繁殖和生长毒性)并不一致。即便是使用同样的蚯蚓种,温带条件下得到的毒性数据也不能用来直接推断农药毒性^[51]。因此,建议热带地区风险评价使用其最本土或者其它相关蚯蚓种,这将使得结果更接近实际情况^[51],对于热带土壤来说,掘穴环爪蚓 *Perionyx excavatus*可能更适于作为热带地区的标准测试物种使用^[57]。

如前所述,蚯蚓生态毒理学研究的一个重要目标是利用室内试验结果预测有害化学物在田间的效应。标准化实验室测试可以在一定程度上预测其野外效应。在野外环境中,蚯蚓的暴露量与土壤表层中农药的残留量、土壤中农药环境行为和土壤中蚯蚓的垂直分布关系密切。土壤生态系统十分复杂,其中非生物因子和生物因子发生各种交互作用。因此,实验室研究得到的农药效应外推至野外研究时,需要考虑影响蚯蚓暴露量的各种环境变量(特别是土壤特性和天气条件)^[58]。高层级的测试对于生态风险评价来说是重要的,但鉴于其高度复杂性、高费用和耗时长久,目前该类试验很少开展。大多数情况下,利用室内试验结果预测田间试验结果是可行的,但仍需开展大量相关研究来验证相关结果^[59-61]。

6 展望

综上所述,农药可以对蚯蚓生长和繁殖产生不良影响,暴露于农药的蚯蚓生长和繁殖参数是评价土壤污染有用生物标志物,具有相当的发展潜力,该类研究测试简单易行且不需要高技术含量。但是,到目前为止,此类研究只针对个别种类的蚯蚓,将来还需要开展对不同种类的蚯蚓种研究,包括不同评价终点、温度状况和土壤类型的研究。此外,应考虑选用生态相关性高的蚯蚓种类,以此来获得更为全面的农药污染产生的生物效应。

目前,国际国内对蚯蚓的生态毒理学和生态风险评价已有相当的研究基础,但从管理角度来看,我国还较少从保护土壤生态系统的角

度出发考虑农药对土壤动物、土壤微生物可能造成的影响^[6], 应用相关研究成果略显滞后, 通过制定符合国情的土壤生物生态风险评估程序可以为制定我国农药环境质量标准提供依据。未来还需要获知更详细的农用化学品特性、对蚯蚓的致毒机理和土壤中农药的降解途径等知识, 在管理上才能避免农药施用对土壤动物以及食物链中更高级生物的伤害。

参考文献

- [1] BEEBY A. What do sentinels stand for Environmental Pollution, 2001, 112(2): 285-298.
- [2] SHAHLA Y, D'SOUZA S. Effects of pesticides on the growth and reproduction of earthworm: a review[J]. Applied and Environmental Soil Science, 2010(2010): 1-9.
- [3] CULY M D BERRY E C. Toxicity of soil-applied granular insecticides to earthworm populations in cornfields[J]. Down to Earth 50, 1995, 50: 20-25.
- [4] SOROUR J, LARINK O. Toxic effects of benomyl on the ultrastructure during spermatogenesis of the earthworm *Eisenia fetida*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2001, 50(3): 180-188.
- [5] BUSTOS-OBREGON E, GOICOCHEA R I. Pesticide soil contamination mainly affects earthworm male reproductive parameters[J]. Asian Journal of Andrology, 2002, 4(3): 195-199.
- [6] 左海根, 林玉锁, 龚瑞忠. 农药污染对蚯蚓毒性毒理研究进展[J]. 农村生态环境, 2004, 20(4): 1-5.
- [7] SANDOVAL M C, VEIGA M, HINTON J, et al. Review of biological indicators for metal mining effluents: a proposed protocol using earthworms[C]. Proceedings of the 25th Annual British Columbia Reclamation Symposium, 2001: 67-79.
- [8] 张友梅, 王振中, 邢协加, 等. 土壤污染对蚯蚓的影响[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 1996, 19(3): 84-90.
- [9] LORD K A, BRIGGS G G, NEALE M C, et al. Uptake of pesticides from water and soil by earthworms[J]. Pesticide Science, 1980, 11(4): 401-408.
- [10] SANCHEZ-HERNANDEZ J C. Earthworm biomarkers in ecological risk assessment[J]. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 2006, 188: 85-126.
- [11] ISO. Soil quality—effects of pollutants on earthworms (*Eisenia fetida*)—part 1: determination of acute toxicity using artificial soil substrate, ISO 11268-1, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 1993.
- [12] ISO. Soil quality—effects of pollutants on earthworms (*Eisenia fetida*)—part 2: determination of effects on reproduction, ISO 11268-2, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 1998.
- [13] OECD. Guideline for testing of chemicals, no. 207, Earthworm Acute Toxicity Test. Organization for Economic Co-Operation and Development, Paris, France, 1984.
- [14] OECD. Guideline for testing of chemicals, no. 222, Earth-worm Reproduction Test (*Eisenia fetida/andrei*). Organization for Economic Co-Operation and Development, Paris, France, 2004.
- [15] 孔志明, 藏宇, 崔玉霞, 等. 两种新型杀虫剂在不同暴露系统对蚯蚓的急性毒性[J]. 生态学杂志, 1999, 18(6): 20-23.
- [16] MAAND W C, BODT J. Differences in toxicity of the insecticide chlorpyrifos to six species of earthworms (*Oligochaeta*, *Lumbricidae*) in standardized soil tests [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1993, 50(6): 864-870.
- [17] FITZGERALD D G, WARNER K A, LANNO R P, et al. Assessing the effects of modifying factors on pentachlorophenol toxicity to earthworms: applications of body residues [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1996, 15(12): 2299-2304.
- [18] VAN GESTEL C A M, VAN DIS W A. The influence of soil characteristics on the toxicity of four chemicals to the earthworm *Eisenia fetida andrei* (*Oligochaeta*) [J]. Biology and Fertility of Soils, 1988, 6(3): 262-265.
- [19] VAN GESTEL C A M, VAN DIS W A, VAN BREEMEN E M, et al. Development of a standardized reproduction toxicity test with the earthworm species *Eisenia fetida andrei* using copper, pentachlorophenol, and 2,4-dichloroaniline [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1989, 18(3): 305-312.
- [20] 蔡道基. 化学农药环境安全评价试验准则 [J]. 农药科学与管理, 1990(2): 1-28.
- [21] 蔡道基, 张壬午, 李治祥, 等. 农药对蚯蚓的毒性与危害性评估[J]. 农村生态环境, 1986, 2(2): 14-18.
- [22] 卜春红, 高大文. 蚯蚓回避反应在生态毒理研究中的应用进展[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25: 799-804.
- [23] ISO. Draft: soil quality—avoidance test for evaluating quality of soils and the toxicity of chemicals. Test Earthworms (*Eisenia fetida/andrei*). International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 2004.
- [24] 台培东, 李培军, 刘延斌. 蚯蚓对土壤中杀虫剂的回避行为——一种用于土壤健康质量快速诊断的装置和方法[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(2): 408-410.
- [25] CAPOWIEZ Y, BERRARD A. Assessment of the effects of imidacloprid on the behavior of two earthworm species (*Aporrectodea nocturna* and *Allolobophora icterica*) using 2D terraria [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2006, 64(2): 198-206.
- [26] FRAMPTON G K, JANSCH S, SCOTT-FORDSMAND J J. Effects of pesticides on soil invertebrates in laboratory studies: a review and analysis using species sensitivity distributions [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2006, 25(9): 2480-2489.
- [27] AMORIM M J, RÖMBKE J, SOARES A M. Avoidance behaviour of *Enchytraeus albidus*: effects of Benomyl, Carbendazim, phenmedipham and different soil types [J]. Chemosphere, 2005, 59(4): 501-510.
- [28] RÖMBKE J, GARCIA M V, SCHEFFCZYK A. Effects of the fungicide benomyl on earthworms in laboratory tests under tropical and temperate conditions [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2007, 53(4): 2007.
- [29] PAOLETTI M G. The role of earthworms for assessment of sustainability and as bioindicators [J]. Agriculture, Ecosystems and Environment, 1999, 74(1-3): 137-155.
- [30] VAN GESTEL C A M, DIRVEN-VAN BREEMEN E M, BAERSEL-MAN R, et al. Comparison of sublethal and lethal criteria for nine different chemicals in standardized toxicity tests using the earthworm *Eisenia andrei* [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1992, 23(2): 206-220.
- [31] VAN GESTEL C A M, ZAALJ, DIRVEN-VAN BREEMEN E M, et al. Comparison of two test methods for determining the effects of pesticides on earthworm reproduction [J]. Acta Zoologica Fennica, 1995, 196: 278-283.
- [32] ZHOU Q X, ZHANG Q R, LIANG J D. Toxic effects of acetochlor and methamidophos on earthworm *Eisenia fetida* in phaeozem, northeast China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2006, 18(4): 741-745.
- [33] ZHOU S P, DUAN C Q, FU H. Toxicity assessment for chlorpyrifos-contaminated soil with three different earthworm test methods [J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, 19(7): 854-858.
- [34] ESPINOZA-NAVARRO O, BUSTOS-OBREGON E. Effect of malathion on the male reproductive organs of earthworms, *Eisenia foetida* [J]. Asian Journal of Andrology, 2005, 7(1): 97-101.
- [35] MARTIKAINEN E. Toxicity of dimethoate to some soil animal species in different soil types [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1996, 33(2): 128-136.
- [36] ADDISON J A, HOLMES S B. Comparison of forest soil microcosm and acute toxicity studies for determining effects of fenitrothion on earthworms [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1995, 30(2): 127-133.
- [37] HELLING B, REINECKE S A, REINECKE A J. Effects of the fungicide copper oxochloride on the growth and reproduction of *Eisenia fetida* (*Oligochaeta*) [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2000, 46(1): 108-116.
- [38] CHOO L P D, BAKER G H. Influence of four commonly used pesticides on the survival, growth, and reproduction of the earthworm *Aporrectodea trapezoides* (*Lumbricidae*) [J]. Australian Journal of Agricultural Research, 1998, 49(8): 1297-1303.
- [39] YASMIN S, D'SOUZA D. Effect of pesticides on the reproductive output of *Eisenia fetida* [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2007, 79(5): 529-532.
- [40] XIAO N, JING B, GE F, et al. The fate of herbicide acetochlor and its toxicity to *Eisenia fetida* under laboratory conditions [J]. Chemosphere, 2006, 62(8): 1366-1373.
- [41] BOOTH L H, HEPPELTHWAITE V J, O'HALLORAN K. Growth, development and fecundity of the earthworm *Aporrectodea caliginosa* after exposure to two organophosphates [J]. New Zealand Plant Protection, 2000, 53: 221-225.
- [42] MOSLEH Y Y, ISMAIL S M M, AHMED M T, et al.

Comparative toxicity and biochemical responses of certain pesticides to the mature earthworm *Aporrectodea caliginosa* under laboratory conditions[J]. *Environmental Toxicology*, 2003, 18(5): 338-346.

[43] BOOTH L H, O'HALLORAN K. A comparison of biomarker responses in the earthworm *Aporrectodea caliginosa* to the organophosphorus insecticides diazinon and chlorpyrifos[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2001, 20(11): 2494-2502.

[44] ZHOU S, DUAN C, WANG X, et al. Assessing cypermethrin-contaminated soil with three different earthworm test methods[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(11): 1381-1385.

[45] NEUHAUSER E F, CALLAHAN C A. Growth and reproduction of the earthworm *Eisenia fetida* exposed to sublethal concentrations of organic chemicals[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1990, 22(2): 175-179.

[46] VENTER J M, REINECKE A J. Dieldrin and growth and development of the earthworm, *Eisenia fetida* (oligochaeta)[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1985, 35(5): 652-659.

[47] 龚鹏博, 李健雄, 郭明昉, 等. 蚯蚓生态毒理试验现状与发展趋势[J]. *生态学杂志*, 2007, 26(8): 1297-1302.

[48] REINECKE S A, PRINSLOO M W, REINECKE A J. Resistance of *Eisenia fetida* (Oligochaeta) to cadmium after long-term exposure[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1999, 42(1): 75-80.

[49] MABOETA M S, REINECKE A J, REINECKE S A. Effects of low levels of lead on growth and reproduction of the Asian earthworm *Perionyx excavatus* (Oligochaeta)[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1999, 44(3): 236-240.

[50] ROBIDOUX P Y, SVENDSEN C, CAUMARTIN J, et al. Chronic toxicity of energetic compounds in soil determined using the earthworm (*Eisenia andrei*) reproduction test[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2000, 19(7): 1764-1773.

[51] DE SILVA P M C S, PATHIRATNE A, VAN GESTEL C A M. Influence of temperature and soil type on the toxicity of three pesticides to *Eisenia andrei*[J]. *Chemosphere*, 2009, 76(10): 1410-1415.

[52] VAN GESTEL C A M. Validation of earthworm toxicity

tests by comparison with field studies: a review of benomyl, carbendazim, carbofuran, and carbaryl[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1992, 23(2): 221-236.

[53] GUPTA S K, SAXENA P N. Carbaryl-induced behavioural and reproductive abnormalities in the earthworm *Metaphire posthuma*: a sensitive model[J]. *Alternatives to Laboratory Animals*, 2003, 31(6): 587-593.

[54] CIKUTOVIC M A, FITZPATRICK L C, VENABLES B J, et al. Sperm count in earthworms (*Lumbricus terrestris*) as a biomarker for environmental toxicology: effects of cadmium and chlordane[J]. *Environmental Pollution*, 1993, 81(2): 123-125.

[55] ESPINOZA-NAVARRO O, BUSTOS-OBREGÓN E. Sublethal doses of malathion alter male reproductive parameters of *Eisenia fetida*[J]. *International Journal of Morphology*, 2004, 22(4): 297-302.

[56] OECD. Guideline for testing of chemicals, no. 216, Soil Microorganisms: Nitrogen Transformation Test. Organization for Economic Co-Operation and Development, Paris, France, 2000.

[57] DE SILVA P M C S. Pesticide effects on earthworms: a tropical perspective[D]. Department of Ecological Science, VU University, Amsterdam, The Netherlands, 2009.

[58] KULA H. Comparison of laboratory and field testing for the assessment of pesticide side effects on earthworms[J]. *Acta Zoologica Fennica*, 1995, 196: 338-341.

[59] HOLMSTRUP M. Field assessment of toxic effects on reproduction in the earthworms *Aporrectodea longa* and *Aporrectodea rosea*[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2000, 19(7): 1781-1787.

[60] HEIMBACH F. Correlation between data from laboratory and field tests for investigating the toxicity of pesticides to earthworms[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1992, 24(12): 1749-1753.

[61] JÄNSCH S, FRAMPTON G K, RUMBKE J. Effects of pesticides on soil invertebrates in model ecosystem and field studies: a review and comparison with laboratory toxicity data [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, 25(9): 2490-2501.

[62] 高岩, 骆永明. 蚯蚓对土壤污染的指示作用及其强化修复的潜力[J]. *土壤学报*, 2005, 1(42): 140-148.

高效液相色谱法测定芹菜中的吡蚜酮残留

赵瑞, 李二虎, 李桂红, 张武, 张圆圆, 仇微
(农业部农药质量监督检验测试中心(天津), 天津 300061)

Determination of Pymetrozine Residues in Celery by HPLC

Zhao Rui, Li Erhu, Li Guihong, Zhang Wu, Zhang Yuanyuan, Qiu Wei (Supervise and Test Center for Pesticide of Ministry of Agriculture (Tianjin), Tianjin 300061, China)

Abstract: The determination of pymetrozine residue in celery was conducted by HPLC method. The sample were extracted from celery with dichloromethane under weak alkali condition, and the extract was cleaned up by SPE column and determined by HPLC equipped with VWD. The result showed that the lowest detectable limit for pymetrozine in celery was 1.7×10^{-2} mg/kg. The mean recoveries were between 84.62% and 101.25%. The variation coefficients ranged from 2.11% to 3.16%. This method is simple and quick, and fitted for the demand of pesticide residue analysis and detection.

Key words: pymetrozine; celery; cucumber; HPLC

摘要: 建立了高效液相色谱法研究芹菜中吡蚜酮残留的分析方法, 样品在弱碱性条件下, 用二氯甲烷提取, 提取液经固相萃取小柱净化, 高效液相色谱(VWD)测定。结果表明, 该方法对芹菜中吡蚜酮的最低检出浓度为 1.7×10^{-2} mg/kg。回收率在84.62%~101.25%之间, 变异系数在2.11%~3.16%。该方法简便快捷, 符合农药残留检测要求。

关键词: 吡蚜酮; 芹菜; 残留; 高效液相色谱

中图分类号: S482.3; O657.7*2; S481*8 文献标识码: A 文章编号: 1002-5480(2014)09-33-04

吡蚜酮(Pymetrozine), 化学名称为(E)-4, 5-二氢-6-甲基-4-(3-吡啶亚甲基胺)-1, 2, 4-三嗪-3(2H)-酮, 是由瑞士汽巴-嘉基公司开发的新型吡啶类杀虫剂, 具有高效、低毒、高选择性、对环境友好等特点, 对多种作物上的刺吸

式口器害虫防效好^[1], 近年来已被列为重点推广的高毒农药替代产品^[2]。美国环境保护总署已将吡蚜酮视为有机磷农药的替代品, 然而, 最近一些吡蚜酮对小鼠的研究结果显示, 吡蚜酮可导致小鼠产生肿瘤, 因此日本、欧盟、美国等

收稿日期: 2014-05-07

作者简介: 赵瑞, 男, 助理农艺师, 主要从事农药残留分析工作。联系电话: 13752315603, 022-28450637; E-mail: tyrone0407@163.com.

对吡蚜酮在农作物中的最高允许残留量均作了规定^[3]。

目前,国内对吡蚜酮残留量分析方法研究不多,因此,开展吡蚜酮残留量检测方法研究,对于其合理开发和安全使用,应对农产品技术贸易壁垒具有重要的现实意义^[4]。为此,作者利用高效液相色谱分析方法对吡蚜酮在芹菜中的残留进行研究。本方法具有稳定性和灵敏性。

1 实验方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器 液相色谱仪 (Agilent 1260) 配有VWD检测器、高速匀浆机 (IKA®-WERKE, T25 basic)、水浴氮吹仪 (N-EVAP111, Organo-mation Associates, Inc.)、电子天平、高速冷冻离心机、超声波清洗器。

1.1.2 试剂与材料 吡蚜酮标准品 (≥99.50%), 甲醇、乙腈均为HPLC级 (Merck, Darmstadt, Germany), 二氯甲烷、乙酸铵、氨水、氯化钠 (使用前650℃烘烤2h备用) 均为分析纯; 娃哈哈纯净水; 氨基柱 (Cleanert NH2-SPE; 500mg/6mL); 0.22μm过滤膜。

1.1.3 标准工作液的配制 将吡蚜酮标准品用甲醇配置成浓度为206.375μg/mL作为储备液。系列浓度的标准工作溶液由吡蚜酮标准储备溶液用甲醇配制 (现用现配)。

1.1.4 液相色谱检测条件 流动相: 乙腈体积 (V):0.02mmol/L乙酸铵溶液 (V)=10:90。

流速: 0.8mL/min; 检测波长: 299nm; 进样量: 10μL; 保留时间 7.824min; 检测器: VWD; 色谱柱: XDB-C₈柱 (4.6×150mm, 5μm); 色谱柱柱温: 30℃。

1.2 试验方法

1.2.1 样品提取 称取10.00g样品, 置于50mL离心管中, 加入20mL二氯甲烷, 8g氯化钠, 6mL 0.10mol/L氨水, 匀浆2min, 离心, 收集清液于分液漏斗中。再加入20mL二氯甲烷, 8g氯化钠, 6mL 0.10mol/L氨水, 匀浆1min, 离心, 合并清液, 振荡1min, 静置分层。准确量取8mL二氯甲

烷相溶液在50℃的水浴上氮吹至干, 加入2~3mL二氯甲烷+甲醇 (95+5) 溶液溶解残渣。

1.2.2 样品净化 先用5mL二氯甲烷+甲醇 (95+5) 溶液预淋氨基柱, 条件化, 当液面下降至小柱的填料层时, 加入提取样品, 用二氯甲烷+甲醇 (95+5) 溶液5mL洗脱小柱3次, 收集。在50℃水浴上氮吹至干。加2mL甲醇溶解, 并置于超声波清洗器中1min, 用[乙腈+0.02mol/L乙酸铵 (1+9)]混合液定容至5.0mL, 过0.22μm有机膜, 待测。

1.2.3 测定步骤 在1.1.4色谱工作条件下, 待仪器稳定后, 按标准溶液、样品溶液、标准溶液的顺序进行色谱分析。采用外标法对样品进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 提取方法的确定 考虑吡蚜酮在弱碱性条件下会比较稳定, 本试验分别在加氨水和不加氨水条件下用甲醇、乙腈、石油醚、二氯甲烷等常见有机溶剂, 对芹菜中的吡蚜酮进行提取试验。通过添加回收率的结果对比, 发现在加氨水条件下用二氯甲烷提取具有较好的效果。

在确定了提取试剂之后, 又分别进行了1次提取和2次提取, 平均回收率分别为55.32%和90.58%, 结果表明采用2次提取方式对芹菜中的吡蚜酮提取的比较完全。

2.2 洗脱液选择 本方法在过SPE柱净化柱时采用10mL和15mL不同的淋洗液淋洗, 比较了不同淋洗液对吡蚜酮添加回收率的影响 (表1)。结果表明, 采用3次5mL二氯甲烷+甲醇 (95+5) 洗脱时回收率最佳, 杂质干扰小。

2.3 检测波长的选择 分别采用254、230、299nm作为检测波长。当选择254nm作为检测波长时, 吡蚜酮的检测灵敏度较低。选择230nm作为检测波长, 杂质峰干扰比较多。用299nm作为吡蚜酮的检测波长, 则灵敏度高, 杂质干扰比较少。

2.4 分析方法的线性相关测定 在上述确定的色谱条件下, 由吡蚜酮标准储备溶液用[乙腈+

表1 不同淋洗液对芹菜样品中吡蚜酮添加回收结果影响

淋洗液	体积 (mL)	平均回收率 (%)	变异系数 (%)
二氯甲烷+甲醇 (80+20)	10	42.35	5.64
	15	60.38	6.34
二氯甲烷+甲醇 (90+10)	10	51.28	4.23
	15	76.39	3.06
二氯甲烷+甲醇 (95+5)	10	75.25	4.15
	15	94.73	2.98

0.02mol/L乙酸铵 (1+9)]水溶液稀释成0.01~0.60mg/L系列不同浓度的标准溶液, 将系列浓度分别进样10μL, 在液相色谱仪上测定峰面积, 每个浓度测得的峰面积与对应的吡蚜酮标准溶液浓度绘制标准曲线。结果表明, 进样浓度和峰面积之间呈良好的线性关系, 线性方程为 $y=66.862x-0.4249$, $R^2=0.9997$, 最低检测限

($S/N \geq 10$) 为0.017mg/kg。

2.5 精密度、回收率试验 分别在芹菜空白样品中添加已知含量的吡蚜酮标准溶液, 每个质量分数设置5个重复和空白对照, 按上述条件测定并计算回收率。吡蚜酮标准样品色谱图 (图1), 芹菜中吡蚜酮的添加样品色谱图 (图2), 芹菜空白样品的色谱图 (图3)。具体数据 (表2)。

表2 芹菜中吡蚜酮添加回收率 (n=5)

样品	添加量 (mg/kg)	回收率 (%)					平均回收率 (%)	变异系数 (RSD) (%)
		1	2	3	4	5		
芹菜	0.017	100.00	101.25	94.38	100.00	98.24	98.77	2.71
	0.023	90.26	92.91	91.30	94.96	90.62	92.01	2.11
	0.057	89.46	91.23	90.70	85.47	86.21	88.61	2.96
	0.114	84.62	86.32	90.95	90.44	89.82	88.43	3.16

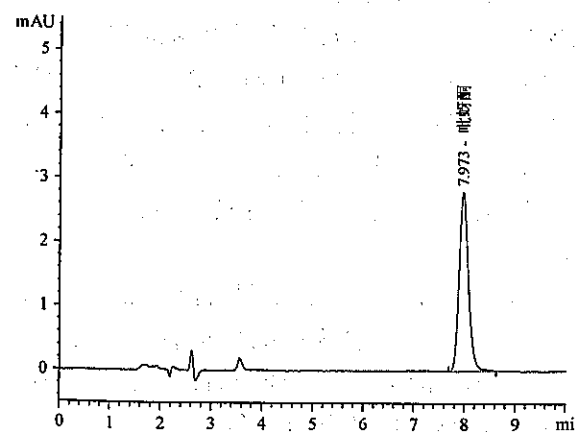


图1 标准样品色谱图

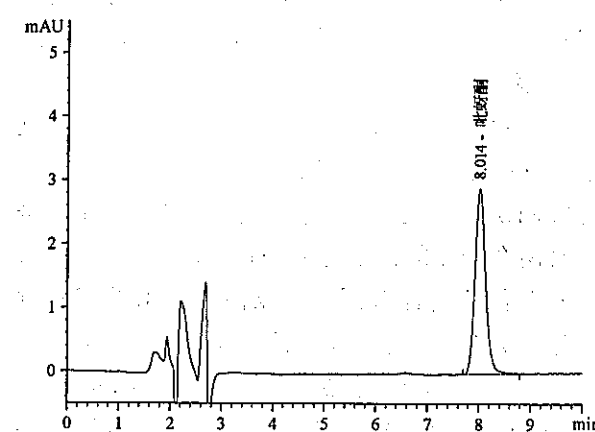


图2 芹菜样品添加

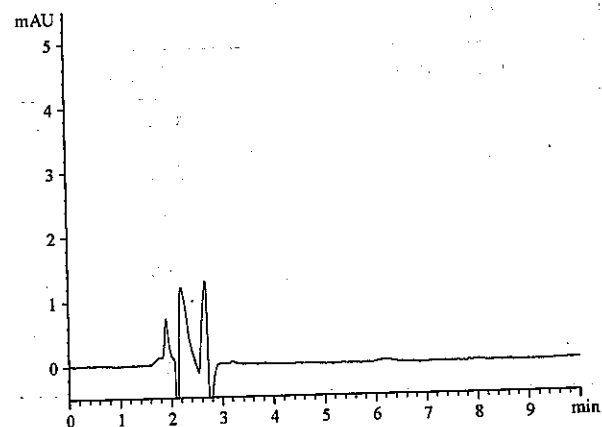


图3 芹菜空白对照

3 结论

本实验研究了检测芹菜中吡蚜酮残留量的样品处理方法和液相色谱分析条件,建立了吡蚜酮残留检测方法。结果表明,该方法预处理

操作简单,溶剂用量较少,回收率好,灵敏度高,吡蚜酮的相关系数为0.999 7,回收率为84.62%~101.25%,变异系数均<3.16%。该方法符合农药残留分析标准要求,适用于芹菜中吡蚜酮残留量的检测。

参考文献

- [1] 吴永汉,刘福明,胡彬彬. 10%烯啶虫胺水剂等防治黄瓜烟粉虱田间药效试验[J]. 温州农业科技,2008,47(3): 16-17.
- [2] 孙娟,赵便果. 吡蚜酮应用与市场前景[J]. 世界农药,2009,31(5):35-38.
- [3] Pest Management Regulatory Agency.Pymetrozine(TGAI) endeavor 50WG fulfill 50WG[R]. Canada:Pest Management Regulatory Agency,2002.
- [4] 刘群,张进忠. 有机磷农药残留检测技术研究进展[J]. 环境污染与防治,2006,28(1): 55-71.

扬农股份参加FAO/WHO农药标准联席会议和CIPAC/FAO/WHO联席会议暨CIPAC年会

2014年6月,江苏扬农化工股份有限公司副总经理周景梅、总经理助理沈阳等一行四人参加了在比利时列日举行的第十三届FAO(联合国粮农组织)/WHO(世界卫生组织)农药标准联席会议(JMPS)和第十一届CIPAC(国际农药分析协会)/FAO/WHO联席会议暨第五十八届CIPAC年会。

扬农股份公司于2013年提交了高效氯氟氰菊酯和联苯菊酯两个产品的FAO/WHO联合标准的等同认定,此次参加JMPS会议的主要任务是针对两个产品的评审意见进行现场答辩。会前,扬农股份公司针对评审专家前期提出的审核意见作了充分准备,6月22日,在FAO/WHO/JMPS农药标准专家审定会上, JMPS主席Marku D. Muller先生、FAO秘书处杨永珍女士和WHO秘书处Rajpal Yadav先生以及来自多国的其他十位

JMPS专家对扬农股份提交的两个产品等同认定资料进行了评议,总经理助理沈阳代表扬农股份对专家现场提出意见进行了解答,最终评审专家一致初步认可两个产品标准等同性获评通过。

6月25日,在随后召开的第十届CIPAC/FAO/WHO联席会议暨第五十八届CIPAC年会上,扬农股份公司陈媛媛又作了右旋胺菊酯分析方法的大会交流发言,得到了CIPAC主席Ralf博士的初步认可,他表示,在进一步做一些同行验证的基础上,可将右旋胺菊酯的分析方法制定成CIPAC方法。

FAO和WHO是世界权威国际组织,通过JMPS的评审,意味着被认可可能生产符合新导则下FAO/WHO国际标准的农药产品,将有助于国内农药企业更好地参与国际竞争。

(江苏扬农化工股份有限公司)

山西省芹菜农残检测结果分析及治理对策

阎会平

(山西省农产品质量安全检验监测中心,山西太原 030025)

Results Analysis and Countermeasures of Celery Pesticide Residue Testing in Shanxi Province

Yan Huiping (Inspecting and Monitoring Center of Quality and Safety of Agricultural Products of Shanxi Province, Taiyuan 030025, China)

Abstract: Sampling detection of 40 kinds of pesticide residue in celery from 2009 to 2013 of Shanxi province's production bases, wholesale markets and supermarkets, the results show that, the overall trend of exceed rate of pesticide residues in celery of Shanxi province is downward, however, relative to other types of vegetables, exceed rate to the standard is still high. The wholesale market is the highest, the supermarket is the second, the production base is relatively low. Through the comparative analysis, the pesticide residue exceed rate to the standard is higher 0.8 percentage points from other provinces than Shanxi province in celery. Among the pesticides which exceed the standard, the phorate which is forbidden and the chlorpyrifos which is not forbidden are relatively more. This paper puts forward some countermeasures to solve the problems, such as supervise the highly toxic pesticides strictly, improve the quality of the peasants, implement the origin out and market access, enhance the construction of inspection and testing system.

Key words: celery; pesticide residue testing; countermeasures

摘要:通过对山西省2009—2013年生产基地、批发市场和超市芹菜中40种农药残留进行抽样检测,结果表明,山西省芹菜中农药残留超标率总体呈下降趋势,但相对其他类别的蔬菜,超标率仍然较高。批发市场最高,超市次之,生产基地则相对较低。通过对比分析,外省芹菜样品农药残留超标率比本省样品高出0.8个百分点。在超标的农药品种中,禁用农药甲拌磷和非禁用农药毒死蜱相对较多。本文针对性地提出了严管剧毒农药、提高农民素质、实行产地准出和市场准入、加强检验检测体系建设等治理对策。

关键词: 芹菜; 农残检测; 治理对策

中图分类号: S482; S481⁺.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-5480 (2014)09-37-03

收稿日期: 2014-06-26

作者简介: 阎会平,男,二级研究员,主要从事农产品质量安全检验监测工作。联系电话: 13603535309, 0351-6779078。

芹菜是人们日常生活中不可缺少的蔬菜品种。近年来,随着种植业结构的调整,山西省芹菜种植面积逐年增加,但在芹菜生长过程中,地下害虫、斑潜蝇、白粉虱、蚜虫、野蛭蛄、叶斑病、立枯病、早疫病、灰霉病、根结线虫病等病虫害危害呈加重趋势,农药使用次数和剂量随之增加,有的菜农甚至违法使用剧毒农药治虫,导致芹菜农药残留超标时有发生,给广大消费者带来安全隐患。

1 芹菜农药残留现状

为了解掌握山西省市场上芹菜中农药残留状况,山西省农产品质量安全检验监测中心从2009年开始,对全省11个市开展了蔬菜农药残留例行监测和芹菜专项抽查。例行监测每年4次,每次抽检芹菜样品44个;专项抽查每年1

表1 山西省2009—2013年芹菜农药残留检测结果

年度	生产基地			批发市场			超市			平均超标率(%)
	抽样数(个)	超标数(个)	超标率(%)	抽样数(个)	超标数(个)	超标率(%)	抽样数(个)	超标数(个)	超标率(%)	
2009	125	19	15.2	84	14	16.7	77	11	14.3	15.4
2010	120	14	11.7	86	12	14.0	80	10	12.5	12.6
2011	121	12	9.9	87	9	10.3	78	9	11.5	10.5
2012	124	9	7.3	83	8	9.6	79	6	7.6	8.0
2013	129	9	7.0	85	6	7.1	72	5	6.9	7.0
合计	619	63	10.2	425	49	11.5	386	41	10.6	10.7

从表1可以看出,2009—2013年省芹菜农药残留超标率总体呈逐年下降趋势,由2009年的15.4%下降到了2013年的7.0%,平均下降了8.4个百分点。从抽样地点来看,生产基地芹菜农残超标程度相对较低,超市次之,批发市场则相对较高。尽管芹菜农残超标率降幅较大,但和我省例行监测中其它蔬菜品种相比,超标率还是相对比较高的,应引起重视。

1.2 省内、省外芹菜农药残留超标情况 从表2可以看出,2009—2013年,共抽检本省芹菜样品1 050个,经检测,超标样品110个,五年平均超标率为10.5%;从超市和批发市场共抽取外省芹菜样品380个,经检测,超标样品43个,平均

超标率为11.3%。外省芹菜样品农药残留超标率比本省样品高出0.8个百分点。

次,每次抽检芹菜样品110个。样品来源为生产基地、批发市场和超市。检测农药品种为甲胺磷、对硫磷、甲基对硫磷、甲拌磷、氧乐果、水胺硫磷、甲基异柳磷、克百威(含三羟基克百威)、乐果、敌敌畏、毒死蜱、乙酰甲胺磷、三唑磷、杀螟硫磷、丙溴磷、马拉硫磷、亚胺硫磷、伏杀硫磷、辛硫磷、二嗪磷、三氯杀螨醇、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯、甲氰菊酯、联苯菊酯、氯氟氰菊酯、氟氯氰菊酯、氟胺氰菊酯、氟氰戊菊酯、灭多威、除虫脲、灭幼脲、吡虫啉、五氯硝基苯、三唑酮、百菌清、腐霉利、乙烯菌核利、多菌灵等共计40种。

1.1 山西省2009—2013年芹菜农药残留检测结果 截至2013年底,共检测样品1 430个,其中农药残留超标样品153个,平均农残超标率10.7%。

超标率为11.3%。外省芹菜样品农药残留超标率比本省样品高出0.8个百分点。

1.3 芹菜中超标农药品种与频次 从表3、表4可以看出,2009—2013年5年累计,剧毒禁用农药超标次数为87次,其中甲拌磷最为严重,达到52次,占禁用农药超标总数的59.8%,氧乐果次之,超标12次,占禁用农药超标总数的13.8%。常规农药超标73次,其中毒死蜱最为严重,超标56次,占常规农药超标总数的76.7%。总体来看,剧毒禁用农药超标次数逐年下降,但甲拌磷和氧乐果超标现象仍十分严重,应引起有关部门的高度重视。常规农药超标次数也呈下降趋势,但毒死蜱超标次数下降趋势不明显。

表2 省内、省外芹菜农药残留超标情况统计

年度	本省样品			外省样品		
	抽样数(个)	超标数(个)	超标率(%)	抽样数(个)	超标数(个)	超标率(%)
2009	225	34	15.1	61	10	16.4
2010	214	27	12.6	72	9	12.5
2011	211	21	10.0	75	9	12.0
2012	199	15	7.5	87	8	9.2
2013	201	13	6.5	85	7	8.2
合计	1 050	110	10.5	380	43	11.3

表3 禁用农药超标次数统计

年度	甲拌磷	甲胺磷	对硫磷	甲基对硫磷	氧化乐果	水胺硫磷	克百威	合计
2009	16	2	3	1	4	1	2	29
2010	10	2	2	2	3	1	0	20
2011	12	0	1	0	2	0	1	16
2012	9	0	0	1	2	0	2	14
2013	5	0	0	0	1	1	1	8
合计	52	4	6	4	12	3	6	87

表4 常规农药超标次数统计

年度	毒死蜱	氯氰菊酯	氟氯氰菊酯	辛硫磷	三唑磷	五氯硝基苯	百菌清	合计
2009	13	1	0	1	1	0	1	17
2010	12	1	1	0	3	1	0	18
2011	14	0	0	0	1	0	1	16
2012	9	0	1	0	0	0	0	10
2013	8	1	0	1	1	1	0	12
合计	56	3	2	2	6	2	2	73

2 芹菜中农药残留超标原因分析

针对山西省芹菜农药残留超标比较严重的实际,笔者通过实地调研,认为造成芹菜农药残留超标的原因主要有以下几点:

2.1 农药使用总量增加 近年来芹菜病虫害发生种类逐年增多,危害程度也相对较重,尤其是设施蔬菜面积的扩大,加重了芹菜病虫害的危害,使得农药使用总量增加。

2.2 违法使用剧毒农药 一些地方在防治芹菜地下害虫和根结线虫病时,部分菜农违法使用以甲拌磷、克百威为代表的剧毒农药处理土壤,虽然有较好的防效,但由于这类农药具

有较强的内吸性,导致芹菜农残超标严重。

2.3 科学用药知识缺乏 针对剧毒农药在蔬菜上滥用的问题,近年来,各地农业执法部门加大了查处力度,一些菜农也开始使用中、低毒替代农药防治芹菜病虫害,但由于缺乏科学、安全用药知识和技术,整个生长季节都使用一种或两种农药,不交替轮换用药,随意加大用药剂量,增加用药次数现象时有发生,致使芹菜中这农药超标现象严重,毒死蜱农药表现尤其明显。

2.4 不按安全间隔期采收 安全间隔期是控制农产品中农药残留的重要技术 (下转第52页)

环虫酰肼5%悬浮剂高效液相色谱分析方法研究

张爱娟¹, 姜宜飞², 张峰祖², 王胜翔², 刘伟¹

(1.山东省农药科学研究院, 山东 济南 250100; 2.农业部农药检定所, 北京 100125)

Analytical Method of Chromafenozide 5% SC By HPLC

Zhang Aijuan, Liu Wei (Shandong Academy of Pesticide Sciences, Shandong Jinan 250100, China)

Jiang Yifei, Zhang Fengzu, Wang Shengxiang (Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture, Beijing 100125, China)

Abstract: A method for separation and quantitative analysis of chromafenozide 5% SC by HPLC with acetonitrile and H₃PO₄ solution as mobile phase, ZORBAX SB-C₁₈ column and DAD at 250nm wavelength was described. The result showed that the linear correlation coefficient was 1.000 0, the standard deviation was 0.005 5, the variation coefficient was 0.11%, the average recovery was 99.24%.

Key words: chromafenozide; SC; HPLC; analysis

摘要: 本文采用高效液相色谱法, 以乙腈+磷酸溶液为流动相, 使用ZORBAX SB-C₁₈色谱柱和二极阵列检测器, 在250nm波长下对环虫酰肼悬浮剂进行分离和定量分析。结果表明, 该分析方法的线性相关系数为1.000 0, 标准偏差为0.005 5, 变异系数为0.11%, 平均回收率为99.24%。

关键词: 环虫酰肼; 悬浮剂; 高效液相色谱; 分析

中图分类号: S482.3; O657.7² **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-5480 (2014)09-40-03

1 前言

环虫酰肼ISO通用名: chromafenozide, CAS号: 143807-66-3, 分子式: C₂₄H₃₀N₂O₃, 化学名称: 2'-叔丁基-5-甲基-2'-(3,5-二甲基苯甲酰基)色满-6-甲酰肼^[1]。环虫酰肼是一种新型双酰肼类杀虫剂, 适用于防治蔬菜、茶树、果树、观赏性植物及水稻等作物上的鳞翅目害虫幼虫。

它通过调节幼体荷尔蒙和蜕皮激素活动干扰昆虫的蜕皮过程, 引起昆虫的过早蜕皮死亡^[2]。

目前国内有关环虫酰肼悬浮剂的分析方法尚未见公开报道。本文采用高效液相色谱法, 对环虫酰肼悬浮剂进行分析, 该方法操作简便、快速、准确, 分离效果好, 准确度和精密度均能达到定量分析的要求, 可以作为企业生产过

收稿日期: 2014-06-26

作者简介: 张爱娟, 女, 助理工程师, 主要从事农药分析相关工作。联系电话: 15168867960; E-mail: aijuan921@163.com。

com。

程质量控制和质检机构分析检测的参考方法。

2 试验部分

2.1 试剂和溶液 乙腈: 色谱纯; 超纯水: 电阻率18.2MΩ·cm (25℃); 磷酸: 分析纯; 磷酸溶液: ψ(H₂O:H₃PO₄)=1 000:0.1; 环虫酰肼标样: 已知质量分数99.4% (由农业部农药检定所提供); 环虫酰肼悬浮剂 (由某公司提供)。

2.2 仪器 高效液相色谱仪 Agilent1100, 具有二极管阵列检测器和自动进样器; Agilent色谱工作站; Millipore超纯水制备系统; 色谱柱: 250mm×4.6mm (i.d.) 不锈钢柱, 内装ZORBAX SB-C₁₈, 5μm填充物。

2.3 液相色谱操作条件 流动相: ψ(乙腈:磷酸溶液)=75:25; 流量: 1.0mL/min; 柱温: 30℃; 检测波长: 250nm; 进样体积: 5μL; 保留时间: 环虫酰肼约4.7min。

上述液相色谱操作条件, 系典型操作参数, 可根据不同仪器特点, 对给定的操作参数作适当调整, 以期获得最佳效果。环虫酰肼标样和悬浮剂的高效液相色谱图 (图1、2)。

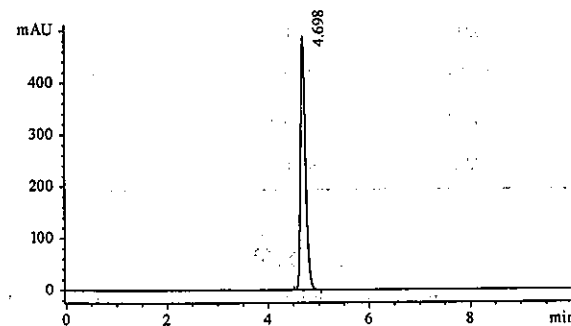


图1 环虫酰肼标样高效液相色谱图

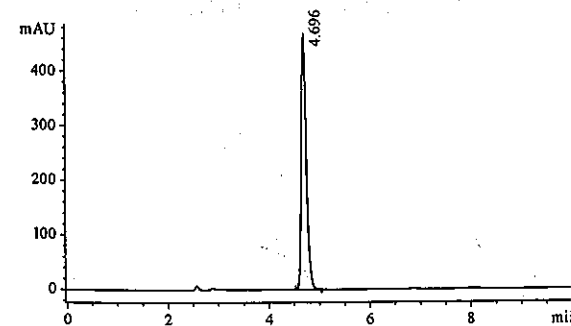


图2 环虫酰肼悬浮剂高效液相色谱图

2.4 测定步骤

2.4.1 标样溶液的配制 称取环虫酰肼标样0.04g (精确至0.000 2g), 置于100mL容量瓶中, 用乙腈溶解并稀释至刻度, 摇匀。

2.4.2 试样溶液的配制 称取含环虫酰肼0.04g的试样 (精确至0.000 2g), 置于100mL容量瓶中, 用乙腈溶解并稀释至刻度, 摇匀。

2.4.3 测定 在上述操作条件下, 待仪器基线稳定后, 连续注入数针标样溶液, 直至相邻2针标样溶液的响应值相对变化<1.5%后, 按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行测定。

2.4.4 计算 将测得的2针试样溶液以及试样前后2针标样溶液中环虫酰肼峰面积分别进行平均。试样中环虫酰肼的质量分数ω (%), 按下式计算:

$$\omega = \frac{A_2 \times m_1 \times P}{A_1 \times m_2}$$

式中: A₁—标样溶液中环虫酰肼峰面积的平均值;

A₂—试样溶液中环虫酰肼峰面积的平均值;

m₁—标样的质量, g;

m₂—试样的质量, g;

P—标样中环虫酰肼的质量分数, %。

3 结果与讨论

3.1 色谱条件的选择 通过Agilent1100高效液相色谱仪的光谱数据采集功能, 获得环虫酰肼的紫外波长扫描图 (图3)。从图中可以看到环虫酰肼在210nm处有最大吸收, 在250nm处也有

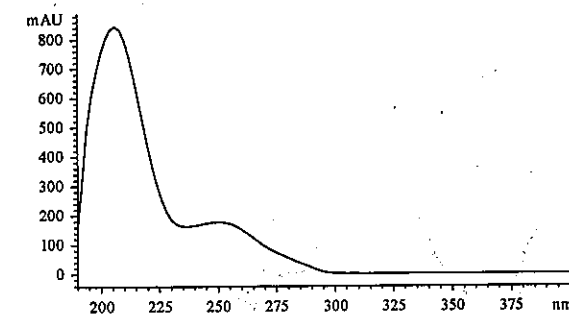


图3 环虫酰肼紫外吸收谱图

较大吸收,为了尽量减少溶剂的干扰,将检测波长定为250nm。

色谱柱选择常用的ZORBAX SB-C₁₈反相柱。依据环虫酰胺物化性质,用乙腈作为溶剂溶解样品,并选择乙腈和水作为流动相,为了得到更好的分离效果和峰形,在1.000mL水里加入0.1mL磷酸。将流动相按不同比例在色谱柱上进行试验,最终确定流动相为 ψ (乙腈:磷酸溶液)=75:25,在流速1.0mL/min时,有效成分与杂质能得到很好的分离,峰形对称,基线平稳,并且分析时间较短,提高了工作效率。

3.2 分析方法的线性相关性试验 将2.4.1中配制的标样溶液在上述色谱操作条件下进行分析,

进样量分别为1、2、3、5、6 μ L,以环虫酰胺质量为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线;得线性方程为 $y=1\ 569.8x+5.842\ 8$,其线性相关系数为1.000 0。

3.3 分析方法的精密度试验 从同一产品中准确称取5个试样,在上述色谱操作条件下进行分析,测得环虫酰胺的标准偏差为0.005 5,变异系数为0.11% (表1)。

3.4 分析方法的准确度试验 从已知质量分数的环虫酰胺悬浮剂(4.91%)中称取5个试样,分别加入一定量的环虫酰胺标样(99.4%),在上述色谱操作条件下进行分析,测得环虫酰胺的平均回收率为99.24% (表2)。

表1 分析方法的精密度试验结果

编号	1	2	3	4	5	平均值 (%)	标准偏差	变异系数 (%)
环虫酰胺质量分数 (%)	4.90	4.91	4.91	4.90	4.91	4.91	0.005 5	0.11

表2 分析方法的准确度试验结果

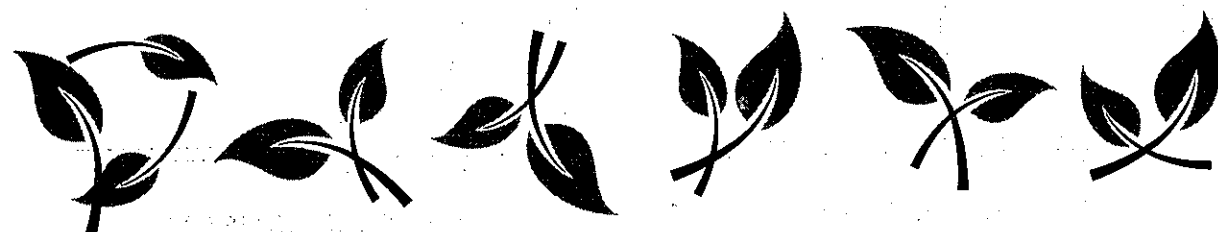
编号	试样称样量 (mg)	标样称样量 (mg)	理论值 (mg)	实测值 (mg)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
1	402.27	22.88	42.49	42.20	99.32	
2	375.62	26.24	44.53	44.01	98.83	
3	404.76	22.35	42.09	41.75	99.19	99.24
4	404.50	20.68	40.42	40.08	99.16	
5	408.28	21.16	41.08	40.95	99.68	

4 结论

试验结果表明,本方法具有较高的准确度和精密度,线性关系良好,并且操作简便、快速,是进行产品质量检测较理想的分析方法。

参考文献

- [1] C D S Tomlin. The e-Pesticide Manual [CP/DK]. (Version 5.0 2009-2010)[2013-12-26].
- [2] 百度百科. 环虫酰胺 [DB/OL]. (2011-12-14)[2013-12-26]. <http://baike.baidu.com/view/7076838.htm>.



叶菌唑原药高效液相色谱分析方法研究

陈根良, 夏俊, 刘春杰, 叶珊, 秦龙

(浙江新安化工集团股份有限公司, 浙江 建德 311600)

Analytical Method for the Determination of Metconazole TC by HPLC

Chen Genliang, Xia Jun, Liu Chunjie, Ye Shan, Qin Long (Zhejiang Xinan Chemical Industrial Group Co., Ltd., Zhejiang Jiande 311600, China)

Abstract: A method for separation and quantitative analysis of metconazole TC by HPLC with methanol and water solution as mobile phase, CAPCELL PAK C₁₈ (5 μ m) column and DAD at 220nm wavelength was described. The results showed that the linear correlation coefficient was 0.999 8, the standard deviation was 0.24, the variation coefficient was 0.25%, the average recovery was 99.84%.

Key words: metconazole; HPLC; analysis

摘要: 本文采用高效液相色谱法,以甲醇+水为流动相,使用CAPCELL PAK C₁₈ (5 μ m) 不锈钢柱,二极管阵列检测器,在220nm波长下对叶菌唑原药进行分离和定量分析。结果表明,该分析方法的线性相关系数为0.999 8;标准偏差为0.24;变异系数为0.25%;平均回收率为99.84%。

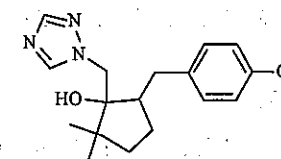
关键词: 叶菌唑; 高效液相色谱; 分析

中图分类号: S482.2; O657.7*2 文献标识码: A 文章编号: 1002-5480 (2014)09-43-03

1 前言

叶菌唑 (metconazole) 又称羟菌唑。CAS登记号: 125116-23-6, 分子式: C₁₇H₂₂ClN₃O, 化学名称: (1RS,5RS;1RS,5SR)-5-(4-氯苯基)-2,2-二甲基-1-(1H-1,2,4-三唑-1-基甲基)-环戊醇^[1]。是一种新的广谱内吸性杀菌剂,其作用机理为影响甾醇类生物合成,使菌体细胞膜功能受到破坏。对壳针孢属和锈病活性优异,兼具优良的保护及治疗作用,既可茎叶处理又可作种子处理。叶菌唑对非靶标生物低毒,用量低而杀菌活性高,适用于用于小麦、大麦、燕

麦、黑麦、小黑麦等作物。叶菌唑的结构式为:



目前叶菌唑的具体分析方法未见报道。本文采用高效液相色谱法,对试样中的叶菌唑进行定量分析,得到了很好的效果。该方法操作简便、快速、准确,分离效果好,准确度和精密度均能达到定量分析的要求,适用于农药产品的质量分析检测。

收稿日期: 2014-06-04

作者简介: 陈根良,男,工程师,主要从事农药、化工产品质量分析与企业标准制、修订等。联系电话: 0571-64796376; E-mail: cgl1538@sina.com.

2 试验部分

2.1 试剂和溶液 甲醇：色谱纯；水：超纯水；叶菌唑标样：已知质量分数98.0% (德国Dr. Ehrenstorfer公司)；叶菌唑原药 (外购)。

2.2 仪器 高效液相色谱仪：Agilent 1200，具有二极管阵列检测器和自动进样器；Agilent Chemstation 色谱工作站；Millipore超纯水制备系统；色谱柱：150mm×4.6mm (i.d.) 不锈钢柱，内装CAPCELL PAK C₁₈、5μm填充物。

2.3 液相色谱操作条件 流动相：Ψ(甲醇+水)=70:30；流量：1.0mL/min；柱温：30℃；检测波长：220nm；进样体积：5μL；保留时间：叶菌唑约6.5min。

上述液相色谱操作条件是典型的，可根据不同的仪器特点，对给定的参数做适当的调整，以期获得最佳效果。典型的叶菌唑原药的高效色谱图 (图1)。

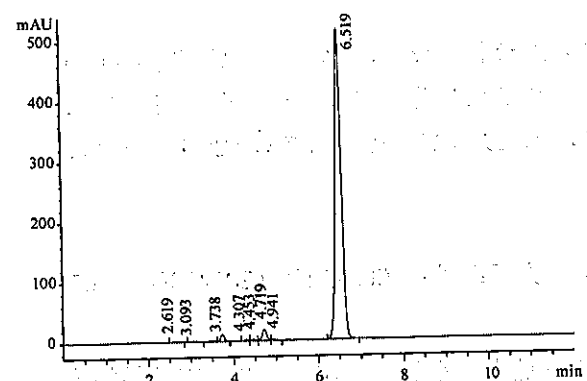


图1 叶菌唑原药高效液相色谱图

2.4 测定步骤

2.4.1 标样溶液的配制 准确称取叶菌唑标样约0.1g (精确至0.000 2g)，置于100mL容量瓶中，用甲醇溶解并稀释至刻度，摇匀。

2.4.2 试样溶液的制备 称取叶菌唑原药0.1g (准确至0.000 2g)的试样，置于100mL容量瓶中，用甲醇溶解并稀释至刻度，摇匀。

2.4.3 测定 在上述操作条件下，待仪器充分稳定后，连续注入数针标样溶液，计算各针相对响应值，直至相邻2针相对响应值变化<1.5%后，按照标样溶液、样品溶液、样品溶液、标

样溶液的顺序进行测定。

2.4.4 计算 将测得的两针试样溶液以及试样前后2针标样溶液中叶菌唑峰面积值分别进行平均。叶菌唑的质量分数X，数值以%表示，按下式计算：

$$X = \frac{A_2 \times m_1 \times P}{A_1 \times m_2}$$

式中：A₁—标样溶液中，叶菌唑峰面积的平均值；

A₂—试样溶液中，叶菌唑峰面积的平均值；

m₁—叶菌唑标样质量的数值，单位为克，g；

m₂—叶菌唑试样质量的数值，单位为克，g；

P—标样中叶菌唑质量分数的数值，单位为百分数，%。

3 结果与讨论

3.1 流动相的选择 甲醇的截止波长为205nm，所以选择甲醇做流动相，不会对叶菌唑的测定产生干扰。在100%甲醇做流动相时，杂质未分离，根据叶菌唑不易水解^[1]的特性，调节加入水的比例，最终确定Ψ(甲醇+水)=70:30时杂质峰能有效分离，流速为1.0mL/min，出峰时间也较快，能快速、准确地测定叶菌唑含量。

3.2 检测波长的选择 利用二极管阵列检测器对叶菌唑的紫外吸光波长 (190~400nm) 进行扫描 (图2)。从图中可以看出叶菌唑的最大吸收波长为220nm附近，因此将检测波长定为220nm。

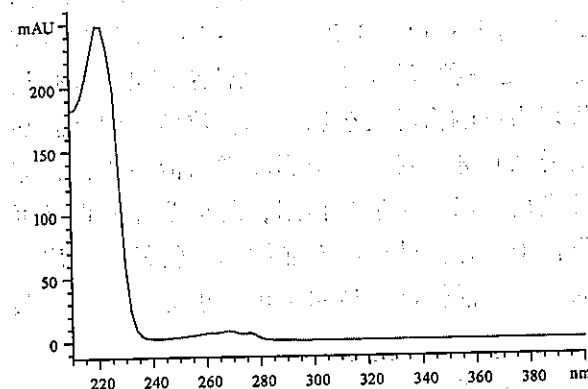


图2 叶菌唑紫外吸收光谱图

3.3 方法精密度的测定 按照上述处理方法，同样的仪器条件，称取同一样品，进行5次平行测定，计算标准偏差和变异系数，结果统计叶菌唑的标准偏差为0.24，变异系数为0.25%，表明该分析方法的精密度良好。

3.4 方法准确度的测定 称取5份不同质量的样品，分别加入一定量的叶菌唑标准品，按照上述处理方法和同样的仪器条件进行回收率测定，经计算叶菌唑的平均回收率为99.84%。

表1 叶菌唑分析方法精密度测定结果

批次	1	2	3	4	5	平均	标准偏差	变异系数 (%)
叶菌唑 (%)	94.95	95.13	95.26	95.39	95.58	95.26	0.24	0.25

表2 叶菌唑分析方法准确度测定结果

称样量 (mg)	加入量 (mg)	总量 (mg)	测定值 (mg)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
35.2	53.1	88.3	87.7	99.32	
43.1	47.8	90.9	91.3	100.44	
28.7	56.5	85.2	85.1	99.88	99.84
45.6	41.7	87.3	86.8	99.43	
39.4	46.8	86.2	86.3	100.12	

3.5 线性相关性的测定 配制一系列不同质量浓度的叶菌唑标样溶液，在上述色谱条件下进行分析，记录测定结果。结果表明叶菌唑溶液质量浓度介于时线性关系良好，以叶菌唑的质量浓度50.6~202.4 (mg/L) 为横坐标，测定的峰面积为纵坐标作图，可得该分析方法的线性关系图，线性回归方法为y=12.947 8x-0.031 5，线性相关系数R²为0.999 8。

4 结论

试验结果表明，本文测定叶菌唑原药所采用的分析方法，具有较高的准确度和精密度，线性关系良好，重现性好，具有简便、快速、准确及分离效果好等优点，能满足产品的日常检验和质量控制要求。

参考文献

[1] 郭柏春, 冯化成. 三唑类杀菌剂种菌唑和叶菌唑[J]. 世界农药, 2001, 23(3): 52-53.



乙丁烯氟灵原药的气相色谱 分析方法研究

万宏剑, 王洪雷

(上海丰山化工科技有限公司, 上海 松江 201612)

Analytical Method of Ethalfluralin by GC

Wan Hongjian, Wang Honglei (Shanghai fengshan Chemical technology Co., Ltd., Songjiang 201612, China)

Abstract: A method for separation and quantitative analysis of Ethalfluralin by gas chromatography with acetone as the solvent, diisobutyl phthalate as internal standard, DB-5 capillary column and flame ionization detector was described. The results showed that the linear correlation coefficient was 0.999 9, the standard deviation was 0.26, the variation coefficient was 0.27%, the average recovery was 99.9%.

Key words: ethalfluralin; GC; Quantitative analysis

摘要: 本文采用气相色谱法, 试样用丙酮为溶解, 以邻苯二甲酸二异丁酯为内标物, 使用DB-5毛细管柱和氢火焰离子化检测器对试样中乙丁烯氟灵进行分离和定量分析。结果表明乙丁烯氟灵线性相关系数为0.999 9; 标准偏差为0.24, 变异系数为0.25%; 平均回收率99.9%。

关键词: 乙丁烯氟灵; 气相色谱; 定量分析

中图分类号: S482.4; O657.7+1 文献标识码: A 文章编号: 1002-5480 (2014)09-46-03

1 前言

本品为植前除草剂, 在杂草芽前施用, 已成长的杂草对其有耐药性。性能与“氟乐灵”近似, 可用于防除棉花、豆类、蔬菜田间的一年生阔叶和窄叶杂草。该方法操作简便、快速、准确, 分离效果好, 可作为企业生产过程中质量控制和质检机构质量检测的参考方法。

ISO通用名称: Ethalfluralin

CAS号: 55283-68-6

收稿日期: 2014-05-05

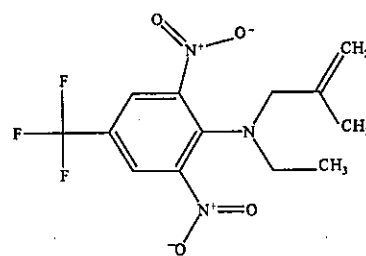
作者简介: 万宏剑, 男, 农药分析工程师, 主要从事农药分析方法开发研究。联系电话: 13651748894; E-mail:

595539701@qq.com.

分子量: 333.26

分子式: $C_{13}H_{14}F_3N_3O_4$

分子结构式:



2 实验部分

2.1 仪器 气相色谱: Shimadzu GC 2010plus 配自动进样器, 氢火焰离子化检测器 (FID), GC-Solution色谱工作站, 色谱柱: Agilent DB-5 (30m×0.32mm×0.25 μ m) 毛细管柱。

2.2 试剂和溶液 乙丁烯氟灵标准品 (已知质量分数, 97.7%, Dr.Ehrenstrofer); 乙丁烯氟灵原药 (技术部提供); 丙酮 (分析纯); 内标物: 邻苯二甲酸二异丁酯 (无干扰分析杂质), 内标溶液配制: 称取邻苯二甲酸二异丁酯3.0g于1 000mL容量瓶中, 加入丙酮溶解并稀释至刻度摇匀备用。

2.3 气相色谱操作条件^[1-2] 柱温180 $^{\circ}$ C; 气化室温度250 $^{\circ}$ C, 检测器温度260 $^{\circ}$ C, 载气 (N_2): 流速2.0mL/min, 氢气 (H_2): 40mL/min, 空气 (Air): 400mL/min; 分流比: 40:1, 进样量: 1 μ L; 保留时间: 乙丁烯氟灵约4.7min。内标物约8.7min。乙丁烯氟灵试样色谱图 (图1)。

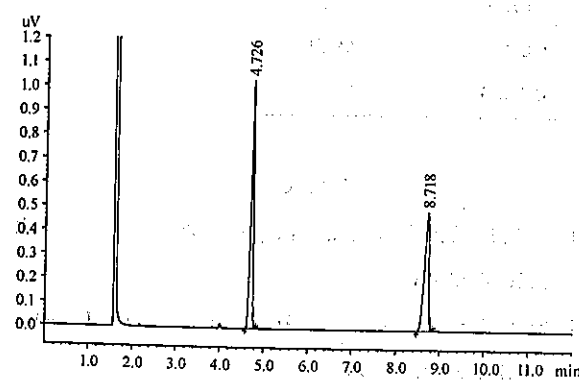


图1 乙丁烯氟灵试样气相色谱图

2.4 测定步骤

2.4.1 标样溶液配制 称取标样0.05g (精确到0.000 2g) 于10mL容量瓶中, 用移液管准确加入10mL内标溶液, 摇匀备用。

2.4.2 试样溶液配制 称取试样含0.05g (精确

到0.000 2g) 于10mL容量瓶中, 用移液管准确加入10mL内标溶液, 摇匀备用。

2.4.3 测定 在上述操作条件下, 待仪器稳定后, 连续注入数针标样溶液、直至相邻2针乙丁烯氟灵与内标物的峰面积比的相对变化<1.0%后, 按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液顺序进行测定。

2.4.4 计算 以质量分数表示乙丁烯氟灵含量 $X(\%)$, 按下式计算:

$$X = \frac{r_2 \times m_1 \times p}{r_1 \times m_2} \times 100\%$$

式中: r_1 —标样溶液中, 乙丁烯氟灵与内标物峰面积的比值;

r_2 —试样溶液中, 乙丁烯氟灵与内标物峰面积的比值;

m_1 —乙丁烯氟灵标样的质量, g;

m_2 —试样的质量, g;

p —标样中乙丁烯氟灵的质量分数, %。

3 结果与讨论

3.1 内标物的选择 为了准确测定乙丁烯氟灵的质量分数, 需要选择一合适内标物, 因此使用邻苯二甲酸二戊酯、邻苯二甲酸二异丁酯, 邻苯二甲酸二乙酯等多种常用的内标物进行试验。结果表明, 采用邻苯二甲酸二异丁酯做内标物, 其与各组分杂质能达到较好分析, 峰形对称。

3.2 分析方法线性相关性试验 分别称取0.022 3、0.040 8、0.063 3、0.081 1、0.010 33g于10mL容量瓶中, 用移液管准确加入10mL内标溶液, 摇匀备用。按上述方法测定, 以乙丁烯氟灵与内标的质量比为横坐标, 相对应的峰面积比为纵坐标做图, 得线性回归方程 $y=0.657 1x-0.025 8$, 相关系数 $r=0.999 9$ (表1)。

表1 分析方法的线性相关性试验结果

编号	1	2	3	4	5
乙丁烯氟灵与内标物质量比	0.557 5	1.020 0	1.555 0	2.027 5	2.582 5
乙丁烯氟灵与内标物峰面积比	0.330 4	0.654 3	1.000 3	1.308 5	1.665 5

3.3 方法精密度测定 按上述方法对乙丁烯氟灵试样的同一样品平行测定5次, 所得结果(表2): 标准偏差为0.24, 变异系数为0.25%。
3.4 方法准确度的测定 称取5份乙丁烯氟

灵试样, 分别加入不同量的乙丁烯氟灵标样, 准确加入10mL内标溶液, 摇匀备用, 按操作条件下测定, 测得平均回收率为99.9% (表3)。

表2 分析方法精密度试验

序号	含量 (%)	平均值 (%)	标准偏差	变异系数 (%)
1	96.5	96.4	0.24	0.25
2	96.3			
3	96.8			
4	96.2			
5	96.4			

表3 分析方法准确度试验数据

序号	样品量 (g)	添加量 (g)	理论质量 (g)	实测量 (g)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
1	0.040 3	0.021 3	0.061 6	0.061 5	99.84	99.9
2	0.050 7	0.022 4	0.073 1	0.073 3	100.27	
3	0.055 5	0.023 2	0.078 7	0.078 9	100.25	
4	0.060 1	0.021 1	0.081 2	0.080 8	99.51	
5	0.061 2	0.025 1	0.086 3	0.086 0	99.65	

4 结论

试验结果表明, 本方法的准确度和精密度较高, 线性关系良好, 具有简便、快速、准确、重现性好, 分离效果能满足产品的检验要求, 是一种较理想的分析检测方法。

参考文献

- [1] 吴烈钧, 气相色谱检测方法 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 80-86.
- [2] Shackelford DD. Journal of Agricultural and Food Chemistry SCI.2000, 48(9).



氟戊·辛硫磷35%乳油高效液相色谱分析

梁永星¹, 邓欣毅¹, 谭仁景¹, 韦庆书¹, 蓝宏彦¹, 邓明学^{2*}

(1. 柳州市惠农化工有限公司, 广西 柳州 545616; 2. 广西柑桔研究所, 广西 桂林 541004)

Analysis of Fenvalerate and Phoxim 35% EC by HPLC

Liang Yongxing, Deng Xinyi, Tan Renjing, Wei Qingshu, Lan Hongyan (Liuzhou Huinong Chemical Co., Ltd., Guangxi Liuzhou 545616, China)

Deng Mingxue (Guangxi Citrus Research Institute, Guangxi Guilin 541004, China)

Abstract: The quantitative analysis of fenvalerate and phoxim 35% EC by normal phase HPLC using n-hexane+anhydrous ether as mobile phase, silica column and UV detector was described. The results showed that the standard deviations of fenvalerate and phoxim were 0.027 0 and 0.042 8, the variation coefficients were 0.51% and 0.14%, the average recoveries were 99.66% and 99.90%, and the linear correlations were 0.999 9 and 0.999 7, respectively.

Key words: fenvalerate; phoxim; HPLC; analysis

摘要: 采用高效液相色谱法, 以正己烷+无水乙醚为流动相, 使用紫外检测器、SiO₂不锈钢柱分离测定氟戊·辛硫磷35%乳油中有效成分氟戊菊酯和辛硫磷的质量分数。结果表明: 氟戊菊酯和辛硫磷的标准偏差分别为0.027 0和0.042 8; 变异系数分别为0.51%和0.14%; 平均回收率为99.66%和99.90%; 线性相关系数分别为0.999 9和0.999 7。

关键词: 氟戊菊酯; 辛硫磷; 高效液相色谱法; 分析

中图分类号: S482.3; O657.7² **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-5480 (2014)09-49-04

氟戊菊酯为广谱高效杀虫剂, 以触杀和胃毒作用为主, 作用迅速, 击倒力强, 在柑橘上登记用于防治潜叶蛾^[1]。辛硫磷属于高效低毒有机磷杀虫剂, 以触杀和胃毒为主, 无内吸作用, 杀虫谱广, 击倒力强, 对鳞翅目幼虫很有效,

在柑橘上没有登记。两种杀虫剂按照合理含量复配, 既减少了单剂用量, 又扩大了防治对象, 也延缓抗药性的发展, 实现对多种害虫长期、有效控制的目标。

杨春龙等 (2009) 报道了辛氟20%乳油的高

收稿日期: 2014-05-21

基金项目: 广西壮族自治区科技攻关项目 (桂科攻1123003-2B)

作者简介: 梁永星, 男, 工程师, 主要从事农药分析工作。联系电话: 0772-6668089; E-mail: 503768450@qq.com。

通讯作者: 邓明学, 男, 副研究员, 主要从事柑橘病虫害防治和农药应用技术研究。联系电话: 0773-5835506; E-mail: dengmxgl@163.com。

效液相色谱分析方法^[2],其中采用HPLC同时测定辛氰20%乳油中氰戊菊酯和辛硫磷的含量,以乙醚+石油醚作为流动相,并发现用正己烷代替石油醚的分离效果不及乙醚+石油醚。本文采用高效液相色谱法,以正己烷+无水乙醚为流动相,使用SiO₂正相柱和可变波长紫外检测器,对氰戊·辛硫磷35%乳油中的氰戊菊酯和辛硫磷同时进行定量分析。探索发现以正己烷+无水乙醚作为流动相对氰戊·辛硫磷35%乳油进行高效液相色谱分析,准确度和精确度均能达到定量分析要求。该方法操作简便、快速、准确,分离效果好,可以作为企业生产过程质量控制和质检机构质量检测的参考方法。

1 试验部分

1.1 试剂与仪器 试剂:正己烷,色谱级;无水乙醚,色谱级;氰戊菊酯标样(99.0%)、辛硫磷标样(99.0%),均来自国家农药质量监督检查中心;氰戊·辛硫磷35%乳油,由柳州市惠农化工有限公司实验室提供。

仪器:岛津LC-10AT高效液相色谱仪、带可变波长紫外检测器;Kromasil silica(250mm×4.6mm, 5μm)不锈钢色谱柱;过滤器,滤膜孔径约0.45μm。

1.2 色谱操作条件 柱温:室温;流动相:V(正己烷):V(无水乙醚)=97:3;流速:1.0mL/min;检测波长:240nm;进样体积:20μL。在上述色谱操作条件下,辛硫磷的保留时间约为9.9min,反式氰戊菊酯的保留时间约为11.4min顺式氰戊菊酯的保留时间约为12.8min(图1)。

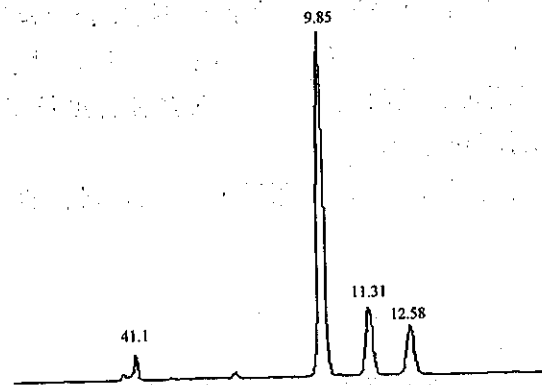


图1 样品液相色谱图

该操作条件是典型的色谱条件,可根据不同的仪器和色谱柱作适当的调整,以获得最佳效果。

1.3 测定步骤

1.3.1 标样溶液的配制 称取0.01g氰戊菊酯和0.06g辛硫磷标样(精确至0.0002g),置于50mL容量瓶中,加入正己烷溶解,定容,摇匀备用。

1.3.2 试样溶液的配制 称取0.2g(精确至0.0002g)氰戊·辛硫磷35%乳油试样,置于50mL容量瓶中,加入正己烷溶解,定容,摇匀待测。

1.3.3 测定 在上述色谱操作条件下,待仪器稳定后,连续注入数针标样溶液,直至相邻2针标样溶液峰面积相对变化<1.5%时,按下列顺序进行分析:标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液。

1.3.4 计算 将测得的2针试样溶液及试样前后2针标样溶液中氰戊菊酯、辛硫磷的峰面积分别进行平均,试样中氰戊菊酯、辛硫磷的质量分数w(%)按下式计算:

$$w(\%) = \frac{A_2 \times m_1 \times P}{A_1 \times m_2}$$

式中: A₁—试样溶液中氰戊菊酯(或辛硫磷)峰面积的平均值;

A₂—标样溶液中氰戊菊酯(或辛硫磷)峰面积的平均值;

m₁—试样的质量, g;

m₂—标样的质量, g;

P—标样中氰戊菊酯(或辛硫磷)的质量百分含量, %。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

2.1.1 检测波长的选择 利用带可变波长紫外检测器的液相色谱仪在不同波长下对试样进行分析,得到不同的色谱图,经过对比发现,氰戊·辛硫磷35%乳油中的有效成分氰戊菊酯和辛硫磷在240nm波长下均有较好的吸收,吸收比例与产品中2个有效成分的复配比例相适应,且受

杂质影响较小,因此,选择240nm作为本方法的最佳吸收波长。

2.1.2 色谱柱和流动相的选择 分离柱采用常用SiO₂柱,从分离时间和效果考虑,选择250mm×4.6mm(i.d.)不锈钢色谱柱,内装Kromasil silica填料。分别选用正己烷和无水乙醚配成不同体积比的流动相,反复筛选进样,得到不同的分离效果图。经多种分离情况对比,当流动相为V(正己烷):V(无水乙醚)=97:3时,样品中氰戊菊酯和辛硫磷得到较理想的分离,且基线平稳,峰形对称。因此,选择V(正己烷):V

(无水乙醚)=97:3为流动相。

2.2 分析方法线性相关性试验 分别称取不同质量的氰戊菊酯和辛硫磷标样,置于50mL容量瓶中,用正己烷溶解并稀释至刻度,摇匀备用。按上述色谱操作条件下分别进样。以氰戊菊酯(或辛硫磷)的称样量为横坐标,氰戊菊酯(或辛硫磷)的峰面积为纵坐标,绘制线性相关曲线(图2、图3)。

2.3 分析方法精密度试验 采用上述方法对同1个氰戊·辛硫磷35%乳油的样品平行测定5次,结果(表1)。

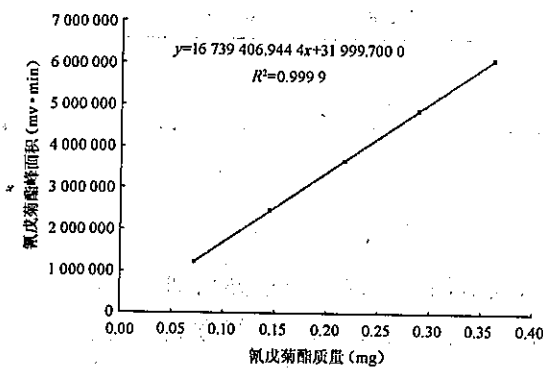


图2 氰戊菊酯线性关系图

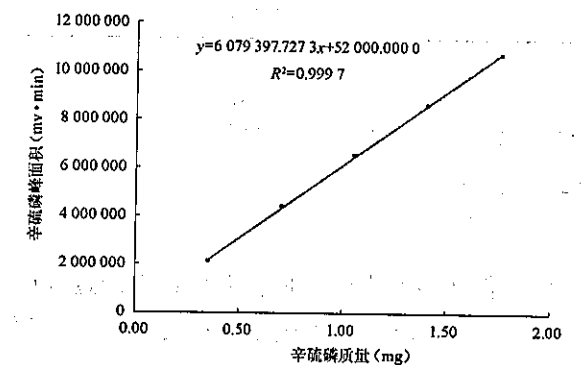


图3 辛硫磷线性关系图

表1 分析方法精密度试验结果

有效成分	质量分数(%)					平均值	标准偏差	变异系数(%)
	1	2	3	4	5			
氰戊菊酯	5.26	5.28	5.33	5.29	5.31	5.29	0.0270	0.51
辛硫磷	30.48	30.37	30.46	30.42	30.45	30.44	0.0428	0.14

2.4 分析方法准确度试验 称取已知含量的样品5份(0.2009、0.2029、0.2089、0.2024、0.2055g,准确至0.0002g),分别加入不同量的氰戊菊酯和辛硫磷标样,在上述操作条件下进行分析,测定添加回收率,结果(表2)。

3 结论

上述试验结果表明,本方法同时检测氰戊·辛硫磷35%乳油中的氰戊菊酯和辛硫磷含量有较高的准确度和精密度,线性关系良好,具有简

便、快速、准确及分离效果好的优点,能满足生产过程中的质量控制要求。

参考文献

[1] 中国农药信息网. <http://www.chinapesticide.gov.cn/service/asp/CPMX.ASPX?ID=53F9F41535217BF730D8BD47E5182A92>.
 [2] 杨春龙,王鸣华,等. 20%辛氰乳油的高效液相色谱分析. 农药,1995,34(6):21-22.

表2 分析方法准确度试验结果

有效成分	序号	试样中 (g)	加入量 (g)	总量 (g)	实测值 (g)	回收率 (%)	平均值 (%)
氟戊菊酯	1	0.010 6	0.010 9	0.021 5	0.021 3	98.16	99.66
	2	0.010 7	0.011 3	0.022 0	0.022 1	100.88	
	3	0.011 0	0.011 8	0.022 8	0.022 7	99.15	
	4	0.010 6	0.010 5	0.021 1	0.021 2	100.95	
	5	0.010 8	0.012 2	0.023 0	0.022 9	99.18	
辛硫磷	1	0.061 2	0.062 1	0.123 3	0.123 6	100.48	99.90
	2	0.061 8	0.061 3	0.123 1	0.122 8	99.51	
	3	0.063 7	0.062 5	0.126 2	0.126 0	99.68	
	4	0.061 7	0.061 9	0.123 6	0.123 1	99.19	
	5	0.062 6	0.060 8	0.123 4	0.123 8	100.66	

(上接第39页)

指标,但实地调查中发现,在芹菜生产过程中,部分菜农根本不知道安全间隔期,另有一部分菜农为了自身利益,明知故犯,不按安全间隔期采收,更有个别菜农,当天施药,第二天就摘菜上市,严重损害了消费者的利益。

3 治理对策

3.1 强化执法力度,严管高毒农药 《农药管理条例》、《农产品质量安全法》等法律法规明确规定,剧毒、高毒农药不得用于蔬菜、瓜果、茶叶和中草药材等。各级农业行政执法部门要切实加强对农药经营和使用管理,农药经营单位要建立台账,实行剧毒农药购买登记制度,对在芹菜上使用剧毒农药的违法行为要严肃查处。

3.2 加强技术培训,提高菜农素质 科学合理施用农药,是降低芹菜中农药残留的前提,是保障农产品质量安全的重要途径。各级农业植保部门要进一步加大培训和宣传力度,要组织

技术人员深入基层,通过办培训班、印发宣传资料、田间地头现场指导等方式,向农民群众普及病虫害防治技术和科学用药知识,切实提高菜农素质,降低农药残留风险。

3.3 实行产地准出,规范市场准入 在抓好人员素质提高、科学使用农药、建立生产记录档案的同时,建议有条件的地方实行产地准出制度,对进入市场前的芹菜进行检验检测,不合格的坚决不准运出。同时,应规范市场准入制度,除批发市场和超市自建检测室外,还应由政府出面,投入经费和人员,对入市蔬菜进行严格的抽检,严防不合格的蔬菜进入市场。

3.4 健全检测体系,依法检验检测 目前县级质检站建设已基本达到了全覆盖,但真正运行起来的还不多。各县级农产品质检站要尽快配备技术人员,增加检测经费,取得合法检测资质,全面开展检验检测工作,为农业执法提供技术支持,确保消费者舌尖上的安全。

松脂·咪鲜胺18%乳油防治水稻稻瘟病田间药效研究

刘洪斌¹, 陈莹¹, 邹美汝², 廖基常², 陈伟峰²

(1.湖南省农药检定所,湖南长沙410005; 2.湖南省新化县植保站,湖南新化417600)

Study on the Field Efficacy of Prochloraz-copper Rosin 18% EC Against Rice Blast

Liu Hongbin, Chen Xuan (Institute for the Control of Agrochemicals, Hunan Province, Changsha, 410005, China)

Zou Meiru, Liao Jichang, Chen Weifeng (Plant Protection Station of Xinhua County, Hunan Province, Xinhua 417600, China)

Abstract: The results of field test showed that prochloraz-copper rosin 18% EC had good effects to control rice blast. The suitable application rate was 162~270g·ai/hm². Under this rate, the control effect were 91.7%~94.6% and 81.5%~86.4% for leaf blast and spike blast, respectively. For controlling leaf blast, the appropriate application times were at the early stage of disease occurrence and 7 days after the first application if necessary. For controlling spike blast, the appropriate application times were at the rupturing stage and full heading stage of rice with once for each stage.

Key words: rice blast; prochloraz-copper rosin 18% EC; control effect

摘要: 试验结果表明,松脂·咪鲜胺18%乳油对水稻稻瘟病有较好的防治效果。适宜施药剂量为162~270g·ai/hm²,对水稻叶瘟和穗瘟的防效分别为91.7%~94.6%和81.5%~86.4%。施药适期:防治叶瘟在发病初期施药1次,视病害发生情况间隔7d左右施第2次药,防治穗瘟在破口期和齐穗期各用药1次。

关键词: 稻瘟病; 松脂·咪鲜胺18%乳油; 防治效果

中图分类号: S482 **文献标识码:** C **文章编号:** 1002-5480(2014)09-53-03

水稻稻瘟病是我国南北稻区危害最严重的水稻病害之一,常年均有不同程度的发生,流行年份,重病地区一般减产10%~20%,重的达40%~50%,局部田块甚至颗粒无收。90年代以来,我国稻瘟病的年发生面积均在380万hm²以上,年损失稻谷达数亿公斤^[1]。

松脂·咪鲜胺18%乳油是一种新型复配杀菌剂,具有杀菌谱广、药效高、持效长、安全可靠、成本低等特点^[2]。为了明确松脂·咪鲜胺18%乳油对水稻稻瘟病的防治效果、最佳用药剂量及安全性,我们于2013年7~8月进行了松脂·咪鲜胺18%乳油防治水稻稻瘟病的田间药效试验,

收稿日期: 2014-05-23

作者简介: 刘洪斌(1977-),男,农艺师,主要从事农药应用技术研究。E-mail: plantist@sohu.com。

现将试验结果总结如下。

1 试验材料及方法

1.1 供试药剂及来源 1) 松脂·咪鲜胺18%乳油, 湖南万家丰科技有限公司生产并提供; 2) 松脂酸铜12%乳油, 天津施普乐农药技术公司产品, 试验单位自购; 3) 咪鲜胺450克/升水乳剂, 江苏瑞泽农化有限公司产品, 试验单位自购。

1.2 试验地基本情况 试验安排在新化县水车镇建国村进行, 试验地总面积2.38/667m², 该地为水稻稻瘟病常年重发区。上年为一季稻, 冬闲垌田, 地势平坦, 潜育型水稻沙土, 排灌方便, 肥力水平中等, 耕作水平一般, 中稻, 4月23日播种, 5月23日移栽, 株行距22.6×32.9cm, 生长较均匀。

1.3 试验设计 试验共设6个处理, 即: 1) 松脂·咪鲜胺18%乳油, 162g/hm²; 2) 松脂·咪鲜胺18%乳油, 216g/hm²; 3) 松脂·咪鲜胺18%乳油, 270g/hm²; 4) 松脂酸铜12%乳油, 540g/hm²; 5) 咪鲜胺450克/升水乳剂, 405g/hm²; 6) 空白对照。采用随机区组排列, 重复四次, 共计24个小区, 每小区面积30m², 相邻小区间设保护行, 以防药剂间相互干扰。

1.4 施药时期, 次数和方法 于2013年7月19日叶瘟发病初期施第1次药, 7月27日施第2次药, 8月4日水稻破口期施第3次药, 8月12日水稻齐穗期施第4次药, 共施药4次。采用喷雾法, 用山东卫士牌WS-16型背负式压缩喷雾器, 亩喷药液45kg, 均匀喷施于水稻植株上。

1.5 药效调查

1.5.1 调查时间和方法 药前调查叶瘟病情基数, 叶瘟定案期8月2日调查叶瘟防治效果, 穗瘟定案期8月25日调查穗瘟防治效果, 共调查3次。采用对角线5点取样法, 每小区调查25蔸, 计数各级病叶(穗)数。

1.5.2 分级标准^[2] 病叶分级标准: 0级, 无病; 1级, 病斑少于5个, 长度少于1cm; 3级, 叶片病斑6~10个, 部分病斑长度大于1cm; 5级, 叶片病斑11~25个, 部份病斑连成片, 占叶面积

10%~25%; 7级, 病斑26个以上, 病斑连成片, 占叶面积26%~50%; 9级, 病斑连成片, 占叶面积50%以上或全叶枯死。

病穗分级标准: 0级, 无病; 1级, 每穗损失5%以下(个别枝梗发病); 3级, 每穗损失6%~20%(三分之一左右枝梗发病); 5级, 每穗损失21%~50%, (穗颈或主轴发病, 谷粒半瘪); 7级, 每穗损失51%~70%, (穗颈发病, 大部瘪谷); 9级, 每穗损失71%~100%(穗颈发病, 造成白穗)。

1.6 数据处理

$$\text{病情指数} = \frac{\sum[\text{各级病叶(穗)数} \times \text{相对级数值}]}{\text{调查总叶(穗)数} \times 9} \times 100\%$$

$$\text{叶瘟防治效果} = \left(1 - \frac{\text{空白区药前病指} \times \text{处理区药后病指}}{\text{调查空白区药后病指} \times \text{处理区药前病指}}\right) \times 100\%$$

$$\text{穗瘟防治效果} = \frac{\text{空白区病指} - \text{处理区病指}}{\text{空白区病指}} \times 100\%$$

数据采用DPS (Data Process System) 数据处理系统进行Duncan's新复极差法对不同处理的校正防治效果进行统计分析^[4]。

2 试验结果与评价

2.1 松脂·咪鲜胺18%乳油对水稻稻瘟病防治效果 松脂·咪鲜胺18%乳油162, 216, 270g/hm²防治水稻稻瘟病, 对叶瘟的防效分别为91.7%、93.2%、94.6%; 对穗瘟的防效分别为81.5%、84.4%、86.4%。试验结果(表1)。

2.2 评价与讨论 松脂·咪鲜胺18%乳油用于防治水稻稻瘟病, 对叶瘟和穗瘟均有较好防效, 对水稻安全, 是防治稻瘟病的较理想药剂。施药适期: 防治叶瘟在发病初期施药1次, 视病害发生情况间隔7天左右施第2次药, 预防穗瘟在破口期和齐穗期各用药1次, 共施药4次; 用药量: 松脂·咪鲜胺18%乳油, 以162~270g·ai/hm²较为适宜。使用方法: 常规喷雾法, 将药液均匀细水喷施于水稻植株上。

松脂酸铜作为有机铜制剂, 常用于柑橘溃疡病、葡萄霜霉病等病害防治, 目前无产品在水稻上登记。松脂·咪鲜胺18%乳油是由松脂酸铜与咪鲜胺复配而成, 对水稻稻瘟病有较好的防治效果, 且具有增效、延缓抗药性等特点, 推广和应用前景广阔。

表1 松脂·咪鲜胺18%乳油防治水稻稻瘟病田间药效试验表

处理项目	用药量 g·ai/hm ²	叶瘟试验结果调查			穗瘟试验结果调查	
		药前基数 (病指)	定案期调查		病指	防效(%)
			病指	防效(%)		
松脂·咪鲜胺18%乳油	162	11.41	1.73	91.7 c	4.47	81.5 c
	216	11.46	1.42	93.2 b	3.75	84.4 b
	270	11.49	1.14	94.6 a	3.29	86.4 a
松脂酸铜12%乳油	540	11.40	1.54	92.6 b	4.43	81.6 c
咪鲜胺450克/升水乳剂	405	11.39	1.98	90.5 d	5.29	78.1 d
空白对照	—	11.52	21.20	—	24.18	—

注: 表中数据为4次重复的平均值, 小写字母表示显著水平 (P<0.05)。

参考文献

- [1] 孙国昌, 杜新法, 陶荣祥, 毛雪琴, 孙淑沅. 水稻稻瘟病防治研究进展和21世纪初研究设想[J]. 植物保护, 2000, 26(1): 33-35.
- [2] 黄安辉, 张燕, 王谷良. 18咪鲜·松脂铜乳油中咪鲜胺的

分析[J]. 农药, 2008, 47(9): 663-664

[3] 国家质量技术监督局. 杀菌剂防治水稻叶部病害, 农药田间药效试验准则(一)[M]. 北京: 中国标准出版社, 2000: 77-81.

[4] 唐启义. 实用统计分析及其DPS数据处理系统[M]. 北京: 科学出版社, 2002.

欧盟律师支持欧盟委员会反对MRL复审

近日, 欧洲法院 (ECJ) 的一项法律意见支持欧盟委员会在欧盟农药残留法规复审不被强制执行。法律总顾问Niilo Jääskinen提出若欧洲法院的普通法院推翻之前的判决, 那么环保组织将被允许提出对委员会进行法规的内部审查的要求 (《Agrow》No.643, p.8)。他表示, 欧盟委员会否决这些要求的做法是正确的, 而他的这个意见也将被考虑进欧洲法院最终的判决中。

欧盟第396/2005号法规规定将以一个统一的欧盟范围内的农药最大残留量 (MRLs) 来替代原本各国规定的最大残留量。该法规与第149/2008号法规是相关联的, 后者在附件中列出了特定有效成分/作物组合的临时最大残留量。该临时值将一直使用到欧盟范围内最大残留量最终确定之时。然而, 环保组织自然环境基金会 (Stichting Natuur en Milieu) 和欧洲农药行动网络 (PAN Europe) 批评了该临时最大残留量, 并要求委员会展开内部审议。委员会拒绝了该要求, 但2012年普通法庭的判决里驳回了委员会的反对 (Agrow ibid)。法律总顾问

最新的意见是建议委员会对2012年的裁决提出上诉。

对环保组织来说, 提出异议和复审的要求源于他们对《奥胡斯公约》的应用。公约涉及了信息知情和公众对关于环境问题决策的参与。而Jääskinen指出, 该公约的主要目的其实是允许公众对未很好落实法律规定的环保标准的案例提出质疑。但是, 实际的立法行为不能基于公约进行复审。Jääskinen不赞同普通法庭对委员会在采用第149/2008号法规时使用执行权力的解释。相反的, 他表示该法规恰恰是以立法的身分进行的, 被确定的附件是最大残留量法规的一部分, 是经由欧盟的监管委员会、欧盟部长及欧洲议会三方通过完整的协商过程而采纳的。

法律总顾问建议, 欧洲法院应取消之前2012年普通法庭的判决, 驳回自然环境基金会和欧洲农药行动网络关于质疑委员会反对他们要求的原诉, 并对这两个环保组织处以罚款。

(卢松玉 译自《Agrow》No.688)

新型杀菌剂吡唑啉菌胺对 黄瓜霜霉病的防治效果研究

周振标^{1,2}, 谭耀华³, 徐伟松^{1,2}

(1.广东省农药检定所, 广东 广州 510500;

2.广东省农业有害生物预警防控中心, 广东 广州 510500;

3.高要市农业技术推广中心, 广东 高要 526100)

Study on the Control Effect of A New Fungicide Amisulbrom Against *Pseudoperonospora cubensis*

Zhou Zhenbiao, Xu Weisong (Institute for the Control of Agrochemicals Guangdong Province, Guangzhou 510500, China)

Zhou Zhenbiao, Xu Weisong (Crop Pest Forecast and Control Center of Guangdong Province, Guangzhou 510500, China)

Tan Yaohua (Gaoyao Agricultural Technology Promotion Center, Gaoyao 526100, China)

Abstract: The results of field trials in 2012 and 2013 showed that amisulbrom 200g/L SC could effectively control *pseudoperonospora cubensis*, and the last control effect was above 82% when used at the concentration of 80g(ai)/hm². There was no observed phytotoxicity on cucumber under the recommended dosage scope.

Key words: amisulbrom; *pseudoperonospora cubensis*; control effect

摘要: 2012和2013两年田间药效试验结果表明, 吡唑啉菌胺200g/L悬浮剂对黄瓜霜霉病具有较好防效, 使用80g(ai)/hm²的末次防效达82%以上, 是防治黄瓜霜霉病较为理想的药剂, 在推荐用量下使用对黄瓜安全。

关键词: 吡唑啉菌胺; 黄瓜霜霉病; 防效

中图分类号: S482.2; S481.9 文献标识码: A 文章编号: 1002-5480 (2014)09-56-03

黄瓜霜霉病是黄瓜上的重要病害, 是由古巴假霜霉菌 [*Pseudoperonospora cubensis* (Berk. & M.A. Curtis) Rostovzev] 侵染引起的一种气传病害, 为害严重, 对黄瓜生产带来较大威胁。黄瓜霜霉病在广东常年发生面积可达60万亩次。相关研究表明, 黄瓜霜霉菌对甲霜灵、恶唑烷酮及乙磷铝已普遍发生抗药性^[1], 对烯肟菌酯

也具有较高抗性风险^[2], 生产上曾一度使用多菌灵、百菌清等药剂防治黄瓜霜霉病, 致使防效大大降低^[3]。研究开发新型杀菌剂用于防治黄瓜霜霉病是一个很重要的领域^[4]。

吡唑啉菌胺是日本日产化学工业株式会社研究开发的三唑啉酰胺类杀菌剂, 该药剂对疫病及霜霉病具有很高的杀菌活性, 特别对病菌

收稿日期: 2014-05-20

作者简介: 周振标, 男, 高级农艺师, 主要从事农药生测工作。联系电话: 020-37288041; E-mail: zhouzhenbiao@126.com。

游离孢子活性甚高, 是一个以预防为主药剂^[5]。吡唑啉菌胺原药曾于2008年在英国获得登记, 之后在德国、日本、台湾和韩国等也获得登记批准, 目前尚未在我国取得农药登记。笔者于2012年和2013年对日本日产化学工业株式会社的吡唑啉菌胺200g/L悬浮剂进行田间药效试验, 以了解这个新药剂对黄瓜霜霉病的防治效果和田间安全性, 探讨合适的使用剂量和使用技术, 为该产品申报农药登记和推广应用提供依据。

1 材料与方法

1.1 供试药剂 试验药剂: 吡唑啉菌胺200g/L悬浮剂, 日本日产化学工业株式会社产品; 对照药剂: 代森锰锌80%可湿性粉剂, 利民化工股份有限公司产品(市购)。

1.2 试验地情况 2年试验均在广东省高要市蚬岗镇富佛村进行, 黄瓜品种分别为保来1号和金品1号青瓜, 均为当地常栽品种。试验各小区肥水管理和作物长势等条件基本一致。试验田土壤为河流冲积土, 灌溉方便, 肥力较好, pH值5.8。

1.3 试验处理 试验设5个处理, 分别为吡唑啉菌胺200g/L悬浮剂40、60、80g(ai)/hm²、代森锰锌80%可湿性粉剂2 040g(ai)/hm²及清水对照, 每处理4次重复, 随机区组排列, 每小区面积20m²。

1.4 施药方法 2年试验均在黄瓜霜霉病发病初期施第1次药, 以后每隔7~10d施药1次, 全期

共施药3次, 用新加坡利农牌HD-400手摇式压缩喷雾器对黄瓜叶片正、反面进行均匀喷雾, 3次施药药液用量均为900L/hm², 空白对照区喷等量清水, 试验期间供试田块均未施用其它杀菌剂。

1.5 调查时间和方法 每次施药前和第3次施药后10d各调查1次, 全期共调查4次。每小区随机选取4点, 每点调查2株黄瓜, 每株调查全部叶片, 记录总叶数和各级病叶数, 计算病情指数和防效^[6]。试验结果用DPS数据处理系统处理, 差异性分析采用邓肯氏新复极差(DMRT)法。

病害分级标准(以叶片为单位): 0级: 无病斑; 1级: 病斑面积占整个叶片面积5%以下; 3级: 病斑面积占整个叶片面积6%~10%; 5级: 病斑面积占整个叶片面积11%~25%; 7级: 病斑面积占整个叶片面积26%~50%; 9级: 病斑面积占整个叶片面积51%以上。

1.6 防效计算公式

$$\text{病情指数} = \frac{\sum(\text{各级病叶数} \times \text{相对级数值})}{\text{调查总叶数} \times 9} \times 100\%$$

防效=

$$\left[1 - \frac{\text{对照区施药前病情指数} \times \text{施药区施药后病情指数}}{\text{对照区施药后病情指数} \times \text{施药区施药前病情指数}} \right] \times 100\%$$

2 结果与分析

2.1 对黄瓜和其它生物的影响 试验期间未发现试验药剂对黄瓜叶片和幼瓜产生药害现象, 也未发现对有益生物产生不良影响。据目测观察, 试验药剂对黄瓜炭疽病也有一定防效。

2.2 对黄瓜霜霉病的防治效果 2012年试验结果(表1), 第3次施药后10d调查, 试验药剂吡

表1 吡唑啉菌胺200g/L悬浮剂对黄瓜霜霉病防治效果(2012)

处理编号	药前病指	第2次施药前调查		第3次施药前调查		第3次施药后10d调查	
		病指	防效(%)	病指	防效(%)	病指	防效(%)
1	0.68	1.02	62.72 Bc	1.72	70.42 Cc	2.42	74.35 Cc
2	0.62	0.82	66.28 Bb	1.29	75.38 Bb	1.70	79.98 Bb
3	0.70	0.74	73.29 Aa	1.18	79.66 Aa	1.55	83.62 Aa
4	0.65	0.70	72.37 Aa	1.13	79.16 Aa	1.50	83.06 Aa
5	0.65	2.54	—	5.44	—	8.88	—

注: 表中数据为4个重复的平均值, 数据后大写字母不同者表示经邓肯氏新复极差法(DMRT)统计分析在0.01水平上差异显著, 小写字母不同者表示在0.05水平上差异显著(表2同)。

唑啉菌胺200g/L悬浮剂3个处理的防效在74.35%~83.62%之间, 防效均在0.01水平上差异显著, 对照药剂代森锰锌80%可湿性粉剂的防效为83.06%, 方差分析结果表明, 唑啉菌胺200g/L悬浮剂80g(ai)/hm²处理的防效与代森锰锌80%可湿性粉剂2 040g(ai)/hm²的防效相当。

2013年试验结果(表2), 第3次施药后10d

调查, 试验药剂唑啉菌胺200g/L悬浮剂3个处理的防效在69.31%~82.07%之间, 防效均在0.01水平上差异显著, 对照药剂代森锰锌80%可湿性粉剂的防效为78.26%, 方差分析结果表明, 唑啉菌胺200g/L悬浮剂60g(ai)/hm²处理的防效与代森锰锌80%可湿性粉剂2 040g(ai)/hm²的防效相当, 而使用80g(ai)/hm²处理的防效则优于对照药剂。

表2 唑啉菌胺200g/L悬浮剂对黄瓜霜霉病防治效果(2013)

处理编号	药前病指	第2次施药前调查		第3次施药前调查		第3次施药后10d调查	
		病指	防效(%)	病指	防效(%)	病指	防效(%)
1	0.74	1.13	61.15 Bc	2.88	65.92 Cc	4.95	69.31 Cc
2	0.73	0.98	65.91 Aab	2.18	73.75 ABb	3.53	77.81 Bb
3	0.71	0.91	67.47 Aa	1.83	77.40 Aa	2.80	82.07 Aa
4	0.67	0.92	64.75 Ab	2.02	73.39 Bb	3.17	78.26 Bb
5	0.70	2.74	—	7.97	—	15.15	—

3 结论与讨论

2012、2013两年试验结果表明, 尽管黄瓜种植季节不同、品种不同、药前病指不同, 试验药剂唑啉菌胺200g/L悬浮剂对黄瓜霜霉病均有较好的防效, 防效随着用药量的增加而提高, 且两年的防效趋势基本相同, 均在3次药后达到最高, 其中使用80g(ai)/hm²处理的末次防效达82%以上。2个年度试验期间均未发现试验药剂对供试黄瓜产生药害现象, 也未发现对有益生物产生不良影响。

综上, 试验药剂唑啉菌胺200g/L悬浮剂对黄瓜霜霉病有较好的防效, 是防治黄瓜霜霉病较为理想的药剂。使用技术上, 建议在黄瓜霜霉病发病前或发病初期进行第1次施药, 以后每隔7~10d施药1次, 一般连续施药2~3次, 具体施药次数视作物生育期、病害发生程度和天气情况而定, 用药量以60~80g(ai)/hm²(20~26.7mL/667m²)为宜。施药时注意均匀喷湿黄瓜叶片

正、反面。

参考文献

- [1] 王文桥, 刘国荣. 葡萄霜霉菌和马铃薯晚疫病菌对三种杀菌剂的抗药性风险研究[J]. 植物病理学报, 2000, 30(1): 48-52.
- [2] 王岩, 冯明鸣, 刘鹏飞, 等. 黄瓜霜霉菌对烯肟菌酯敏感性及抗药性突变体生物学性状研究[J]. 植物病理学报, 2005, 35(6): 111-112.
- [3] 伏松平, 谢谦, 鲁爱军. 69%代森锰锌·烯酰吗啉可湿性粉剂防治黄瓜霜霉病药效试验[J]. 农药科学与管理, 2006, 27(5): 22-24.
- [4] ODDS F C, BROWN A J P, GOW NAR. Antifungal Agents: Mechanisms of Action[J]. Trends Microbiol, 2009, 11: 272-279.
- [5] 张亦冰. 新穎杀菌剂——amisulbrom[J]. 世界农药, 2009, 31(1): 54.
- [6] 国际质量技术监督局. GB/T17980.1-17980.53-2000 农药田间药效试验准则(一)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2000.

调环酸钙25%悬浮剂对直播稻抗倒伏和产量性状的影响

郑先福¹, 郑昊², 蹇天佑², 刘彦涛², 万翠², 禹震洋^{2*}

(1.河南农业大学, 河南 郑州 450002; 2.郑州郑氏化工产品有限公司, 河南 郑州 450000)

Effects of Prohexadione Calcium 25%SC on Lodging Resistance and Yield of Direct Seeding Rice

Zheng Xianfu (Henan Agricultural University, Zhengzhou City, Henan Province, Henan Zhengzhou 450000, China)

Zheng Hao, Qian Tianyou, Liu Yantao, Wan Cui, Yu Zhenyang (Zhengzhou Zheng Shi Chemical Co., Ltd., Zhengzhou City, Henan Province, Henan Zhengzhou 450000, China)

Abstract: To make researches on the application of prohexadione calcium 25% suspension concentrate (SC) on direct seeding rice, the field trials of prohexadione calcium 25% SC on the transplanting rice and direct seeding rice were conducted. The results showed that this product could reduce rice height significantly, shorten stem basal internode length, improve lodging resistance and increase the yield of rice when used at the tillering stage with the application dosage of 12-15g product/667m².

Key words: prohexadione calcium 25% suspension concentrate; direct seeding rice; lodging resistance; increase yield

摘要: 为了研究新型植物生长调节剂调环酸钙在直播稻上的应用效果, 本研究设计了调环酸钙25%悬浮剂在直播稻武运粳8号上的田间试验, 用来了解其对直播稻的抗倒伏性状和产量性状的影响。试验结果表明: 在直播稻武运粳8号的分蘖期使用调环酸钙25%悬浮剂12-15g/667m²均能够显著降低水稻的株高, 缩短茎基部节间长度, 提高水稻的抗倒伏能力, 同时也能显著提高水稻产量。

关键词: 调环酸钙25%悬浮剂; 直播稻; 抗倒伏; 增产

中图分类号: S482.8; S481.9 文献标识码: A 文章编号: 1002-5480(2014)09-59-04

直播稻在江苏等沿海省份还有广大的种植面积, 在其生长后期极容易受到台风等不良天气影响, 而造成水稻倒伏减产。虽然常用的植物生长调节剂-多效唑能够显著降低水稻株高, 提高水稻的抗倒伏能力, 增加水稻产量^[1], 但如长期使用, 多效唑易在土壤中形成残留,

收稿日期: 2014-04-14

作者简介: 郑先福, 男, 硕士, 教授, 主要从事植物生长调节剂研究。联系电话: 0371-63558132; E-mail: Zxf001001@126.com。

通讯作者: 禹震洋, 男, 硕士, 主要从事农药田间药效试验工作。E-mail: coolzy0816@163.com。

影响下茬作物^[2]。调环酸钙是最先由日本组合化学工业公司开发的一种新型的植物生长调节剂,属酰胺基环己烷二酮类生长延缓剂的一种,它通过干扰赤霉素生物合成,降低作物体内赤霉素含量来控制作物的旺长。调环酸钙通过叶面处理起作用,与三唑类延缓剂相比,对轮作植物无残留毒性,对环境无污染,具有广泛的应用前景^[3]。目前关于调环酸钙的应用研究多集中于移栽稻,对调环酸钙在直播稻上的应用研究还鲜有报道。本试验主要研究调环酸钙25%悬浮剂在直播稻上的应用效果安全性及合适的使用剂量。

1 材料与方法

1.1 供试材料 供试药剂调环酸钙25%悬浮剂及对照药剂多效唑15%可湿性粉剂均由郑州郑氏化工产品有限公司生产提供。供试水稻品种为直播稻武运梗8号。

1.2 试验处理 根据调环酸钙5%泡腾片在移栽稻上应用的研究^[4-6],将调环酸钙25%悬浮剂在直播稻武运梗8号的用药量设置为4个处理,另设一个药剂对照,一个空白对照(CK),共计6个处理。每个处理的用药量(表1)。小区采用随机区组排列,每个小区20m²,小区四周设置保护行。每个处理设3个重复。

表2 倒伏情况分级标准

倒伏时期		倒伏程度		倒伏面积	
级别	倒伏发生于抽穗后的天数	级别	收获前稻株直立状况	级别	倒伏占全区面积(%)
1	30	0	直立	1	0
2	25	1	微斜	2	25
3	20	2	半倒	3	50
4	15	3	匍匐	4	75
5	10			5	100
6	5				
7	0				

2 结果与分析

2.1 调环酸钙25%悬浮剂对水稻株高的影响 药后22d,调环酸钙25%悬浮剂各个处理的水稻

表1 处理剂量

编号	处理	用药量(g/667m ²)
1		9
2	调环酸钙25%悬浮剂	12
3		15
4		20
5	多效唑15%可湿性粉剂	40
CK	等量清水	0

在武运梗8号播种后36d施药,此时水稻处于六叶一心的分蘖期,各个处理均兑清水15kg,搅拌均匀后叶面喷雾,喷施药液量为15kg/667m²。

1.3 试验田概况 试验田设在江苏省盐城市建湖县建阳镇,土壤为黄棕壤,有机质含量2.71%,pH值为7.2。武运梗8号的播种量为7.5kg/667m²,试验田遵循与周围水稻田一致的田间管理方法。

1.4 调查时间和方法 施药后22、35d,及收获前1d,每个处理随机调查10穴,测定主茎株高,并于收获前1d测定节间长,穗长,亩有效穗数,千粒重,穗粒数,结实率等。

在水稻抽穗期至收获期间观察记录水稻倒伏情况。倒伏指数=倒伏时期级别×倒伏程度级别×倒伏面积级别。倒伏时期、倒伏程度、倒伏面分级(表2)。

株高均显著矮于空白对照的,且随剂量增大矮化效果增加,处理4显著矮于处理5;药后35d各药剂处理的水稻株高仍显著矮于空白对照的,

处理3和处理4显著矮于处理5;收获前1d的经过药剂处理的株高仍显著的矮于空白对照的,但各个药剂处理之间并没有显著性,另与空白对照的株高差距也略有减小(表3)。

表3 调环酸钙25%可湿性粉剂对水稻株高的影响

处理编号	武运梗8号株高(cm)		
	药后22d	药后35d	收获前1d
1	53.37±0.38	67.80±1.16	89.57±0.58
2	52.33±0.19	68.13±1.11	88.92±0.97
3	49.87±0.58	65.20±0.31	88.31±0.24
4	48.90±1.29	64.23±0.71	87.93±0.17
5	51.67±0.03	68.53±1.30	88.59±0.28
CK	60.63±0.78	76.13±0.67	94.26±0.16

2.2 调环酸钙25%悬浮剂对水稻穗长的影响 对于直播稻武运梗8号,随着调环酸钙浓度的加大,稻穗长度有缩短的趋势。各处理剂量对不同水稻品种的稻穗长度的影响不同,但总体表现为高剂量药剂处理有缩短稻穗长度的趋势,

表5 调环酸钙25%悬浮剂对水稻节间长度的影响

水稻品种	处理编号	节间长度(cm)				
		倒一节	倒二节	倒三节	倒四节	
武运梗8号	1	22.14±0.29	18.58±0.40	14.69±0.42	12.26±0.10	8.18±0.07
	2	21.41±0.32	17.88±0.33	15.94±0.27	12.54±0.52	8.38±0.30
	3	21.40±0.32	18.31±0.40	15.24±0.40	12.08±0.18	7.95±0.66
	4	21.57±0.26	17.77±0.35	15.17±0.19	12.23±0.38	8.14±0.47
	5	23.12±0.40	19.47±0.23	13.61±0.11	11.48±0.08	6.28±0.36
	CK	22.03±0.05	18.27±0.06	14.90±0.18	15.17±0.06	10.54±0.06

2.4 调环酸钙25%悬浮剂对水稻抗倒伏能力的影响 经试验后期观察,在抽穗后39d时,武运梗8号的空白对照和多效唑15%可湿性粉剂40g/667m²的处理出现倒伏,倒伏面积分别占各自处理面积的16.67%和8.33%,倒伏程度都是匍匐状,倒伏指数分别是5和4;调环酸钙25%悬浮剂处理的小区未出现倒伏现象。说明调环酸钙25%悬浮剂能够提高直播稻武运梗8号的抗倒伏能力。

所以使用中应注意控制药剂的用量,调环酸钙25%悬浮剂使用量不宜超过20g/667m²(表4)。

表4 调环酸钙25%悬浮剂对水稻穗长的影响

处理编号	武运梗8号穗长(cm)
1	13.70±0.13
2	12.77±0.23
3	13.33±0.03
4	13.04±0.16
5	14.63±0.08
CK	13.34±0.14

2.3 调环酸钙25%悬浮剂对水稻节间长度的影响 在水稻收获前,对各个处理的节间长度进行调查,发现经药剂处理过的水稻,茎基部的倒四节和倒五节的长度显著低于空白对照的,但上部节间长度与空白对照相比并没有显著性,说明各个处理剂量对直播稻武运梗8号有缩短基部两个节间长度的效果,但对上部节间的生长抑制较弱,这也可能是后期控旺的效果没有前期突出的原因之一(表5)。

2.5 调环酸钙25%悬浮剂对不同水稻品种产量及其构成的影响 调环酸钙25%悬浮剂12、15、20g/667m²的处理对武运梗8号均有增加亩穗数的趋势,以20g/667m²的亩穗数最高,且15、20g/667m²用量的亩穗数都显著高于对照药剂和空白对照的。

随着调环酸钙25%悬浮剂处理浓度的增加,武运梗8号的每穗总粒数有降低趋势。可能是由于土壤肥力一致,在亩穗数随着处理剂量的增

加而增加时, 每穗总粒数有下降的趋势。

处理2显著增加了武运粳8号的千粒重, 而处理5显著降低了武运粳8号的千粒重, 其他处理则与空白对照无显著差别。各个处理对武运粳8号的结实率没有显著影响。

各处理浓度对直播稻武运粳8号均有一定增产作用, 其中以调环酸钙25%悬浮剂15g/667m²的处理产量最高, 且与多效唑处理和空白对照有显著性, 但随后发生转折, 随施药剂量增加, 产量会降低(表6)。

表6 调环酸钙25%悬浮剂对水稻产量及构成的影响

处理编号	亩穗数 (万穗)	总粒数 (个/穗)	千粒重 (g)	结实率 (%)	理论产量 (kg/667m ²)	80%理论产量 (kg/667m ²)
1	22.01±0.42	103.56±0.48	34.09±0.48	97.34±0.15	777.11±2.36	634.31±14.61
2	24.41±0.64	92.21±0.15	35.76±0.14	95.50±1.45	804.98±21.04	643.98±16.83
3	25.84±0.18	93.02±0.38	34.37±0.25	96.30±0.15	826.01±12.14	660.83±9.71
4	26.77±0.52	87.82±0.83	34.04±0.32	95.40±0.59	800.35±23.05	640.28±18.44
5	23.44±0.50	106.15±2.81	32.33±0.45	93.70±0.73	805.06±39.44	644.04±31.55
CK	23.39±0.35	95.52±0.50	33.33±0.03	95.41±1.57	744.57±7.45	595.66±5.96

3 结果与讨论

在直播稻武运粳8号六叶一心时喷施一定剂量调环酸钙25%悬浮剂均能够促进分蘖, 增加亩穗数, 对提高产量有显著的促进作用。也都有一定的矮化水稻株高的作用, 在水稻的生长前期能够显著缩短易倒伏的倒四节和倒五节长度。

调环酸钙25%悬浮剂处理武运粳8号时, 对穗粒数、稻穗长度、千粒重的影响各不相同, 但以15g/667m²产量最高, 剂量增加到20g/667m²时仍能增加水稻产量, 但产量呈下降趋势。综合分析, 调环酸钙25%悬浮剂在直播稻武运粳8号上的使用适宜剂量为12~15g/667m², 且在这个剂量范围内, 调环酸钙25%悬浮剂的抗倒伏和增产效果要比多效唑15%可湿性粉剂的好。但是增加使用剂量会使水稻产量有降低的趋势, 所以

在实际应用中应掌握好使用剂量不能随意增加。

参考文献

- [1] 吴同斌, 庞爱军, 吴睿, 庞伯良, 杨震. 多效唑对水稻抗倒伏能力影响的研究[J]. 湖南农业科学, 2010(11): 33-35.
- [2] 隋艳晖, 张剑. 多效唑及其在花卉上的应用[J]. 北京农业职业学院学报, 2006, 20(2): 22-26.
- [3] 郑先福. 植物生长调节剂应用技术[M]. 第2版. 北京: 中国农业大学出版社, 2013: 63-65.
- [4] 崔庆斌. 5%调环酸钙泡腾片防治水稻倒伏试验[J]. 湖北植保, 2013(5): 11-15.
- [5] 张丰转, 姚军, 杨卫斌. 5%调环酸钙在水稻上的应用效果[J]. 现代化农业, 2013(11): 26-27.
- [6] 姜照伟, 李小平, 赵雅静, 李义珍, 陈双龙. 立丰灵对水稻抗倒性和产量性状的影响[J]. 福建农业学报, 2011, 26(3): 355-359.

