◆ 药效与应用 ◆

异菌脲对桃树褐腐病防效和膳食风险评估

张颂函¹, 陈秀¹, 李玉博², 黄兰淇¹, 高永东¹, 赵莉^{1*}

(1. 上海市农业技术推广服务中心, 上海 201103; 2. 上海市农业科学院, 上海 201106)

摘要:褐腐病是桃树主要病害之一, 发生较重时可降低桃树产量和品质, 威胁桃产业发展。本研究开展了异菌脲对桃树褐腐病1年3地的田间药效试验和1年8地的农药残留试验, 进行了膳食风险评估。试验结果表明, 50%异菌脲WP能有效防治桃树褐腐病, 防效最高可达85.53%; 药后7~12 d, 药剂在果肉中残留量为0.046~3.920 mg/kg, 小于最大残留限量10 mg/kg; RQ为26.5%, 膳食风险可接受。推荐50%异菌脲WP使用有效剂量为333.3~500 mg/kg(制剂量1 000~1 500倍液), 于桃树谢花后开始施药, 间隔7~14 d施药1次, 连续施药3次, 安全间隔期为7 d。

关键词:桃树; 褐腐病; 异菌脲; 防效; 膳食风险

中图分类号: TQ 450.2 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2023.01.013

Control Effect and Dietary Risk Assessment of Iprodione against the Brown Rot on Peach

ZHANG Songhan¹, CHEN Xiu¹, LI Yubo², HUANG Lanqi¹, GAO Yongdong¹, ZHAO Li^{1*}

(1. Agriculture Technology Extension Service Center of Shanghai, Shanghai 201103, China; 2. Shanghai Academy of Agricultural Sciences, Shanghai 201106, China)

Abstract: The brown rot is one of the main diseases on peach, which can reduce the yield and quality of peach and threaten the development of related peach industry when disease was serious. In this study, field efficacy trials and residual tests were conducted to evaluate the field efficacy and the dietary risk of iprodione. The results showed that iprodione 50% WP could effectively control the disease with maximum value of 85.53%. The iprodione concentrations in pulp after 7-21 d were 0.046-3.920 mg/kg, which were less than iprodione's MRL (10 mg/kg) on peach. RQ was 26.5%, and the dietary risk was acceptable. The recommended dosage is 333.3-500 mg/kg (1 000-1 500 times). The first suitable applying time is after anthesis, totally three times in a row with a interval of 7-14 d. The preharvest interval is 7 d.

Key words: peach; brown rot; iprodione; control efficacy; dietary risk

桃树褐腐病是一种由链核盘菌属(*Monilinia*)真菌引起的病害, 其分布广、传播快、潜在危害重^[1]。该病可危害桃树的花器、叶片和枝梢, 并导致严重落果和烂果^[2-3]。近年来, 桃树褐腐病在上海发生程度越来越重, 严重降低桃的产量和品质, 给本地桃产业的安全生产构成了严重威胁^[3]。当前我国登记用于防治桃树褐腐病的农药品种非常少, 仅有9个产品, 涉及10个有效成分^[4]。

异菌脲(Iprodione)作为一种广谱触杀型二甲酰

亚胺类杀菌剂, 对葡萄孢属(*Botrytis*)、链孢霉属(*Neurospora*)、核盘菌属(*Sclerotinia*)、小菌核属(*Sclerotium*)等真菌有较好的杀菌效果^[5], 对病菌的孢子、菌丝体、菌核同时起作用, 抑制病菌孢子萌发和菌丝生长。异菌脲在植物体内几乎不能渗透, 以触杀和保护作用为主, 也具有一定的治疗作用^[6]。目前已经登记在甜瓜(*Cucumis melo*)、葡萄(*Vitis vinifera*)、苹果树(*Malus pumila*)等作物上防治灰霉病、菌核病等病害^[4]。

收稿日期: 2022-10-24

基金项目: 上海市2022年度科技兴农项目(沪农科推字(2022)第2-4号)

作者简介: 张颂函(1968—), 男, 浙江绍兴人, 本科, 高级农艺师, 主要从事农药药效和特色小宗作物登记用药开发工作。E-mail: jdszsh@163.com

通信作者: 赵莉(1972—), 女, 河南信阳人, 硕士, 研究员, 主要从事农药残留和农药管理工作。E-mail: zhaoli5741@aliyun.com

为拓宽桃树褐腐病防治药剂种类,延缓病原菌抗药性的发生发展,本研究通过开展田间药效和农药残留试验,评价了异菌脲对桃树褐腐病防治效果及膳食风险,为50%异菌脲WP在桃树上的合理使用和膳食安全提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

50%异菌脲WP,兴农药业(中国)有限公司;24%腈苯唑SC,科迪华农业科技有限责任公司;1 001.1 $\mu\text{g/mL}$ 异菌脲标准品,北京振翔科技有限公司。

乙腈(色谱纯)、甲醇(色谱纯),德国Merck公司;甲酸(色谱纯),美国安捷伦公司;氯化钠(分析纯),国药集团化学试剂有限公司。LC MS-8045三重四极杆液质联用仪(统计分析软件:LabSolution Version 5.91),岛津(中国)有限公司;Talboys数显多管涡旋混合器,Talboys公司;离心机,上海安亭科学仪器厂。

各省开展试验的桃树品种由每个试验点提供,具体品种信息如下:‘锦绣黄桃’(上海)‘胭脂脆桃’(四川)‘仓方早生’(山东)‘水蜜桃’(上海)‘北京14号’(北京)‘北京7号’(宁夏)‘森泰四号’(河南)‘黄桃’(湖南)‘白花桃’(贵州)‘春雪’(山东)‘鹰嘴桃’(广东)。

1.2 异菌脲防治桃树褐腐病田间药效试验

在上海、四川、山东3地进行试验,试验共设置5个处理,处理1、2、3为试验药剂组,处理4为对照药剂,处理5为空白对照(表1)。每个处理4次重复,小区随机区组排列,每小区2株桃树。于桃树谢花后开始施药,间隔7~14 d施药1次,连续施药3次。空白对照区使用清水处理。于桃收获期每小区调查2株树,每株树分东、西、南、北、中5个方向各随机抽取10个果实,调查病果数。按式(1)和(2)分别计算病果率和防效。

表1 异菌脲防治桃树褐腐病田间药效试验设计

处理	药剂名称	制剂稀释倍数/倍	有效成分浓度/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
1		2 000	250
2	50%异菌脲WP	1 500	333.3
3		1 000	500
4	24%腈苯唑SC	2 500	96
5	空白对照		

$$\text{病果率}/\% = \frac{\text{病果数}}{\text{总果数}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{防效}/\% = \frac{\text{空白对照区病果率} - \text{药剂处理区病果率}}{\text{空白对照区病果率}} \times 100 \quad (2)$$

1.3 异菌脲在桃树上残留试验

1.3.1 田间试验

在上海、北京、山东、宁夏、湖南、贵州、河南和广东8地开展试验,使用剂量为500 mg/kg (1 000倍),设3次施药,施药间隔7 d,小区为4株树,另设清水空白对照处理(4株树),施药后第7、14 d和21 d分别采集样品。从4株树上的各部位(上、下、内、外、向阳和背阴面)随机采集12个生长正常、无病害的桃果实,至少2 kg。

1.3.2 样品制备和前处理

将田间桃样品去除果柄和果核后,记录果核比,切块,采用四分法分取不少于400 g,3份,装入样品容器中,贴好标签,于(-20 $\pm$ 2) $^{\circ}\text{C}$ 条件下保存。准确称取均匀制样的桃样品5.00 g于50 mL离心管中,加入10 mL乙腈涡旋提取20 min,再加入3 g氯化钠,涡旋30 s,5 000 r/min离心5 min。取上清液过0.22 μm 的PTFE滤膜后,液相色谱-串联质谱测定残留量。

1.3.3 检测条件

色谱条件。Waters Acquity 色谱柱(2.1 mm $\times$ 50 mm, 1.7 μm);柱温:40 $^{\circ}\text{C}$;流速:0.50 mL/min;进样量:5 μL ;梯度洗脱条件如表2。

表2 液相色谱梯度洗脱条件

时间/min	甲醇/%	0.1%甲酸水/%
0.00	10	90
0.50	10	90
1.00	90	10
3.50	90	10
4.00	10	90
4.50	10	90

质谱条件。离子源:电喷雾离子源ESI;扫描方式:正离子模式;雾化器流量:3 L/min;加热器流量:10 L/min;接口温度:300 $^{\circ}\text{C}$;脱溶剂温度:250 $^{\circ}\text{C}$;加热块温度:400 $^{\circ}\text{C}$;干燥气流量:10 L/min;检测方式:多重反应监测(MRM)如表3。

1.3.4 标准曲线绘制

将1 001.1 $\mu\text{g/mL}$ 的异菌脲标准储备液用乙腈配制成10 mg/L 异菌脲工作液。分别用乙腈和空白桃基质稀释配制成0.01、0.05、0.1、0.5 mg/L 和1 mg/L 系列溶剂标准溶液和基质标准溶液,在1.3.3所述的液相色谱串联质谱条件下进行测定,以异菌脲质量浓度为横坐标,相应的峰面积为纵坐标,分别作溶剂标准溶液曲线和基质标准溶液曲线。

表 3 多重反应监测参数

名称	保留时间/min	定量离子对 (m/z)	定性离子对 (m/z)	四极杆1预杆/V	碰撞能量/V	四极杆3预杆/V
异菌脲	1.77	330.00/288.1	330.00/245.00	-23.0	-16.0	-26.0
			330.00/288.1	-16.0	-14.0	-30.0

1.3.5 添加回收试验

在空白桃基质中添加0.02、1 mg/kg和10 mg/kg的异菌脲标准溶液,每个添加量重复5次,按1.3.2节分析方法提取并检测,测定回收率。

1.4 基质效应

基质效应(ME)的计算公式为式(3)。

$$ME/\% = \frac{\text{溶剂标准曲线斜率} - \text{基质标准曲线斜率}}{\text{基质标准曲线斜率}} \times 100 \quad (3)$$

1.5 异菌脲在桃全果中残留量

按式(4)计算异菌脲在桃全果中残留量。

$$X = (1 - \omega) \times C \times n \times V/m \quad (4)$$

式中: X为桃全果中异菌脲残留量, mg/kg; ω 为桃核重量与桃全果重量的比值, %; C为异菌脲溶液质量浓度, mg/L; n为前处理过程中的稀释倍数; V为定容体积, mL; m为样品称样质量, g。

按照果肉中的残留量和核果比折算成全果中的残留量,即全果残留量=果肉中残留量 $\times$ (1- ω),若残留量低于定量限,则无需折算,直接以定量限计。

1.6 异菌脲在桃中膳食风险评估

在毒理学和化学残留量基础上,根据我国居民膳食消费量,估算农药膳食摄入量,包括长期/短期摄入,评估膳食风险^[7],按式(5)~(6)计算。

$$NEDI = \sum [STMR_i \times F_i] \quad (5)$$

$$RQ/\% = \frac{NEDI}{ADI \times bw} \times 100 \quad (6)$$

式中: NEDI为国家估算每日摄入量, mg; STMR_i为异菌脲在某一食品中的规范残留试验中值, mg/kg; F_i为一般人群某一食品的消费量, kg。ADI为农药每日允许摄入量, mg/kg bw; bw为我国普通人群人均体重,按63 kg计^[7]。计算NEDI时,如果没有合适的STMR,可以使用相应的MRL值代替^[7]。RQ为风险概率, %。当RQ $\leq$ 100%时,认为该农药残留对一般人群健康的影响在可接受的风险水平,值越小,风险越低。

2 结果与分析

2.1 异菌脲对桃树褐腐病的防效

为明确异菌脲对桃树褐腐病作用效果及防效稳定性,根据农药登记田间药效试验准则,2021在

四川、山东、上海3地开展了异菌脲防治桃树褐腐病田间药效试验,田间药效试验结果见表4。供试药剂50%异菌脲WP不同施药剂量对桃树褐腐病均表现出显著的防效,且随着施药浓度的提高,防效也逐步提高。在四川地区,50%异菌脲WP 3个施药浓度的防效为68.00%~78.00%,对照药剂24%腈苯唑SC防效为72.00%;50%异菌脲WP 1 500倍液与1 000、2 000倍液防效相当,1 000倍液防效在0.05水平上显著高于对照药剂防效,而1 500、2 000倍液防效与对照药剂防效相当。在山东地区,50%异菌脲WP防效为76.32%~85.53%,其1 500、1 000倍液防效在0.05水平上显著高于2 000倍液防效,1 000倍液防效与对照药剂防效86.84%相当。在上海地区,50%异菌脲WP防效为58.44%~76.62%,对照药剂防效为63.64%,供试药剂1 500倍液防效与1 000、2 000倍液防效差异不显著,其3个剂量防效与对照药剂防效相当。试验结果表明,10%异菌脲WP在3个地区对桃树褐腐病均表现出较好的防效,总体防效与对照药剂24%腈苯唑SC相当,在生产上可有效控制桃树褐腐病的危害。此外,试验过程中3地桃树生长正常,未观察到药害症状。

表 4 50%异菌脲 WP 防治桃树褐腐病药效试验结果

地区	药剂处理	制剂量/倍	病果率/%	防效/%
四川	50%异菌脲WP	2 000	4.00	68.00 $\pm$ 5.27 bA
		1 500	3.00	76.00 $\pm$ 4.38 abA
	24%腈苯唑SC	1 000	2.75	78.00 $\pm$ 10.62 aA
		2 500	3.50	72.00 $\pm$ 8.50 bA
	空白对照		12.50	
山东	50%异菌脲WP	2 000	4.50	76.32 $\pm$ 1.98 cB
		1 500	3.50	81.58 $\pm$ 1.44 bAB
	24%腈苯唑SC	1 000	2.75	85.53 $\pm$ 1.45 abA
		2 500	2.50	86.84 $\pm$ 1.93 aA
	空白对照		19.00	
上海	50%异菌脲WP	2 000	8.00	58.44 $\pm$ 4.11 bA
		1 500	6.50	66.23 $\pm$ 1.38 abA
	24%腈苯唑SC	1 000	4.50	76.62 $\pm$ 4.31 aA
		2 500	7.00	63.64 $\pm$ 6.28 abA
	空白对照		19.25	

注:不同大、小写字母分别表示同一地区不同处理在0.01和0.05水平上差异显著性。

2.2 异菌脲在桃中的残留

2.2.1 方法验证

异菌脲在桃中的基质效应为-26.6%,超过 $\pm 20\%$ 要求。因此,本文采用基质标准溶液进行定量分析。在0.01~1 mg/L范围内,异菌脲标准溶液质量浓度与其响应值间的线性关系良好。溶剂标准溶液线性回归方程为 $y=196\ 200x-464.4$, $R^2=1$;基质标准溶液线性回归方程为 $y=114\ 700x+199.8$, $R^2=0.999\ 9$ 。添加水平为0.02、1 mg/kg和10 mg/kg时,异菌脲在桃中的平均回收率为89%~101%,相对标准偏差为3%~7%。异菌脲在桃中的定量限为0.02 mg/kg。本研究建立的残留检测方法可满足《农作物中农药残留试验准则》^[8]的要求,适用于异菌脲在桃中的残留分析。

2.2.2 异菌脲在桃中的最终残留量

2021年在8个试验省份开展了异菌脲在桃树上残留试验。结果表明,在50%异菌脲WP施药剂量500 mg/kg(1 000 倍液)于发病初期施药,施药间隔期为7 d,在共施药3次的条件下,末次施药后7、14、21 d,其在桃果肉中残留量分别为0.287~3.920、0.089~2.230 mg/kg和0.046~1.420 mg/kg,在桃全果中残留量分别为0.271~3.560、0.085~2.110 mg/kg和0.044~1.340 mg/kg(表5)。

2.3 膳食风险评估

异菌脲在我国已在黄瓜、番茄、草莓和葡萄等30种作物上取得登记。GB 2763—2021《食品安全国

家标准 食品中农药最大残留限量》^[9]中规定了异菌脲的ADI值为0.06 mg/kg bw。根据异菌脲在中国登记使用情况,以及居民人均膳食结构调查数据,结合本研究得到的残留试验中值进行膳食风险评估。为遵循风险最大化原则,选用末次施药后7 d桃果肉中的异菌脲残留中值1.140 mg/kg进行膳食风险评估。根据表6中的评估数据可知,普通人群异菌脲的国家估算每日摄入量为1.003 1 mg,RQ为26.5%,结果表明异菌脲对一般人群健康风险可接受。

表5 异菌脲在桃中的残留量

试验地点	残留部位	最终残留量/(mg·kg ⁻¹)		
		采收间隔期7 d	采收间隔期14 d	采收间隔期21 d
上海	果肉	0.287	0.089	0.046
	全果	0.271	0.085	0.044
北京	果肉	1.820	0.901	0.529
	全果	1.590	0.810	0.481
山东	果肉	0.975	0.474	0.148
	全果	0.098	0.446	0.139
宁夏	果肉	3.790	2.230	1.420
	全果	3.560	2.110	1.340
湖南	果肉	1.140	0.823	0.675
	全果	1.020	0.711	0.578
贵州	果肉	3.920	1.930	1.010
	全果	3.200	1.590	0.837
河南	果肉	0.434	0.119	0.074
	全果	0.416	0.114	0.071
广东	果肉	1.140	0.860	0.457
	全果	1.070	0.824	0.435

表6 异菌脲膳食风险评估模型

食物种类	F/kg	参考限量/(mg·kg ⁻¹)	限量来源	NEDI/mg	日允许摄入量/mg	RQ/%
米及其制品	0.239 9					
面及其制品	0.138 5					
其他谷类	0.023 3					
薯类	0.049 5	0.5	中国	0.024 75		
干豆类及其制品	0.016					
深色蔬菜	0.091 5	5	中国	0.457 5		
浅色蔬菜	0.183 7	2	中国	0.367 4		
腌菜	0.010 3					
水果	0.045 7	1.140	残留中值	0.052 098		
坚果	0.003 9				ADI× 63	26.5
畜禽类	0.079 5					
奶及其制品	0.026 3					
蛋及其制品	0.023 6					
鱼虾类	0.030 1					
植物油	0.032 7	2	中国	0.065 4		
动物油	0.008 7					
糖、淀粉	0.004 4					
食盐	0.012					
酱油	0.009	4	中国	0.036		
合计	1.028 6			1.003 1	3.78	

3 讨论与结论

桃树是我国重要的果树之一,在我国种植范围广泛,品种多,产值高,经济价值可观。陈笑瑜等^[10]于2006年发表的文章中报道了北京地区桃褐腐病菌对异菌脲比较敏感,未产生明显抗性群体,表明异菌脲对桃褐腐病具有较好的防治效果。李正^[11-12]研究报道了50%扑海因可湿性粉剂和50%速克灵可湿性粉剂(有效成分均为异菌脲)对上海地区桃褐腐病的防效在70%左右,另外李正^[13]也报道了50%扑海因可湿性粉剂对山东地区桃褐腐病的防效在75%左右。这些研究结论与本研究中在上海、四川、山东3地的田间药效试验结果是基本一致的,且因桃褐腐病对果实的商品性影响极大,相较于李正等^[11-13]采用的叶片发病情况计算防效,本研究中采用调查病果率来计算防效可能更加符合生产实际。

关于异菌脲在作物中的残留研究,在苹果^[14]、番茄^[15]、大白菜^[16]和葱^[17]等作物上已有相关报道,但未在桃树上相关试验报道。宋国春等^[14]报道了50%异菌脲悬浮剂稀释500~1 000倍防治苹果病害在苹果中的最终残留量在4.16~0.16 mg/kg之间,异菌脲在苹果上的MRL值5 mg/kg。张正辉等^[15]报道了异菌脲施药剂量为157.5 g a.i./hm²,在设施番茄和露地番茄上药后7 d的最终残留量分别为0.10~0.73 mg/kg和<0.01~0.25 mg/kg,均小于异菌脲在番茄上的MRL值5 mg/kg。邵燕等^[16]报道了50%异菌脲可湿性粉剂施用500 g a.i./hm²,在大白菜中的最终残留量为0.003 37~0.351 mg/kg之间。本研究中异菌脲在桃果肉中的最终残留量在0.046~3.920 mg/kg之间,小于异菌脲在桃中的最大残留限量10 mg/kg。相关残留研究表明,异菌脲在不同作物中的最终残留量不一样,这跟不同的施药剂量和次数以及不同的作物种类的降解特性有关,但最终残留量均可被接受。此外,上述研究仅开展了异菌脲在作物中的残留状况研究,并未开展相应的膳食风险评估。韩永涛等^[17]开展了异菌脲在葱中的残留状况研究和膳食风险评估。结果表明,255 g/L异菌脲悬浮剂按推荐剂量和推荐安全间隔期在葱上施用不会对一般人群造成膳食摄入风险。这与本研究获得的“通过桃摄入异菌脲残留对人体产生的长期膳食风险较低,对一般人群健康风险可接受”结论一致。

综合田间药效试验和残留试验结果,建议异菌脲可登记用于生产中防治桃树褐腐病,推荐制剂稀释1 000~1 500倍(有效成分333.3~500 mg/kg),于

桃树谢花后开始施药,施药间隔7~14 d,连续施药3次,安全间隔期为7 d。在推荐剂量范围内可放心使用,为桃树褐腐病的防治药剂提供多种选择。另外,建议与已登记的其他不同作用机制的杀菌剂轮换使用,以延缓抗性产生和发展。

参考文献

- [1] 罗朝喜. 果树褐腐病的研究现状及其展望[J]. 植物病理学报, 2017, 47(2): 145-153.
- [2] 陆彦, 龚卫良, 殷茵, 等. 不同杀菌剂对桃褐腐病的田间防治效果[J]. 农药科学与管理, 2019, 40(2): 58-61.
- [3] 董云天. 上海地区桃褐腐病的发生情况与绿色防控[J]. 上海农业科技, 2020(2): 112-114.
- [4] 中国农药信息网. 农药登记数据[DB/OL]. [2022-10-18]. <http://www.chinapesticide.org.cn/hysj/index.jhtml>.
- [5] 农业部种植业管理司, 农业部农药检定所. 新编农药手册第2版[M]. 北京: 中国农业出版社, 2015: 331-332.
- [6] 上海市农业技术推广服务中心. 农药安全使用手册第2版[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2021: 423-426.
- [7] 中华人民共和国农业部. 中华人民共和国农业部公告第2308号: 《食品中农药残留风险评估指南》和《食品中农药最大残留限量制定指南》[EB/OL]. (2015-10-08)[2022-11-15]. http://www.moa.gov.cn/govpublic/ZZYGLS/201510/t20151012_4860918.htm.
- [8] 中华人民共和国农业部. NY/T 788—2018 农作物农药残留试验准则[S]. 北京: 中国农业出版社, 2018.
- [9] 农业农村部, 国家市场监督管理总局, 国家卫生健康委员会. GB 2763—2021 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S]. 北京: 中国农业出版社, 2021.
- [10] 陈笑瑜, 师迎春, 骆勇, 等. 桃褐腐病菌(*Monilinia fructicola*)对3种杀菌剂的敏感性[J]. 植物保护, 2006, 32(3): 25-28.
- [11] 李正. 五种杀菌剂对桃褐腐病的防治效果试验[J]. 上海农业科技, 2019(2): 124; 126.
- [12] 李正. 四种药剂对桃褐腐病的防治效果试验报告[J]. 上海农业科技, 2019(1): 120; 124.
- [13] 李正. 不同杀菌剂对桃褐腐病的防治效果研究[J]. 现代农业科技, 2019(22): 65; 68.
- [14] 宋国春, 于建磊, 张君亭, 等. 异菌脲在苹果和土壤中的残留消解动态研究[J]. 农药, 2004, 43(4): 184-185; 180.
- [15] 张正辉, 贺敏, 赵尔成, 等. 50%异菌脲·腐霉利悬浮剂在设施和露地番茄上的残留与安全性评价[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(13): 4091-4097.
- [16] 邵燕, 王良贵, 韦祥庆. 异菌脲在大白菜和土壤中的残留消解动态[J]. 浙江农业科学, 2017, 58(8): 1425-1428.
- [17] 韩永涛, 张艳峰, 王会利. 异菌脲在葱上的残留行为及长期膳食风险评估[J]. 农药学报, 2020, 22(6): 1033-1039.

(责任编辑: 金兰)