

乙撑硫脲在人参茎叶中的残留动态

许允成^a, 王春伟^b, 高洁^b

(吉林农业大学 a.资源与环境学院; b.农学院, 长春 130118)

摘要:[方法]通过田间试验和液相色谱分析技术研究了75%代森锰锌代谢物乙撑硫脲在茎和叶中残留动态和最终残留量。[结果]吉林抚松田间试验结果表明:施药剂量为推荐剂量的2倍(6250 g a.i./hm²)时,乙撑硫脲在茎和叶中原始沉积量分别为0.782、8.23 mg/kg;半衰期分别为4.9、19.5 d。施药1次,测得茎中乙撑硫脲残留量14 d后低于欧洲规定的MRL值(0.05 mg/kg),而叶中乙撑硫脲残留量均高于欧洲规定的MRL值(0.05 mg/kg)。[结论]综合多方面因素,按照推荐剂量3125 g a.i./hm²处理,建议我国在茎上乙撑硫脲的MRL值可暂定为0.05 mg/kg,茎安全间隔期为14 d,而叶上的残留量较高,建议MRL值可暂定为0.50 mg/kg,叶安全间隔期无法确定,施药次数为1次。

关键词:乙撑硫脲;人参;残留;茎;叶;液相色谱

中图分类号:TQ450.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-0413(2011)08-0591-03

Residual Decline of Ethylenethiourea in the Stem and Leaf of *Panax ginseng*

XU Yun-cheng^a, WANG Chun-wei^b, GAO Jie^b

(Jilin Agricultural University a.College of Resource and Environmental Science; b.College of Agronomy, Changchun 130118, China)

Abstract: [Methods] Field trial and high performance liquid chromatography were carried out to study residual dynamics and final residues of mancozeb's metabolite ethylenethiourea in the stem and leaf of *Panax ginseng*. [Results] The results of field trial in Fusong of Jilin province showed that when the sprayed dose was twice of the recommended dosage (6250 g a.i./ha), the original sedimentary of ethylenethiourea dosage were 0.782 and 8.23 mg/kg in the stem and leaf of *P. ginseng* respectively, and the half-lives were 4.9 and 19.5 d in the stem and leaf of *P. ginseng* respectively. The results revealed that the ethylenethiourea residue in the stem of *P. ginseng* was below the MRL of Europe (0.05 mg/kg). However, the ethylenethiourea residue in the leaf of *P. ginseng* was above the MRL of Europe (0.05 mg/kg) 14 days after sprayed once. [Conclusions] The dosage of 3125 g a.i./ha of ethylenethiourea was recommended to apply in the stem of *P. ginseng*, the MRL of ethylenethiourea may be suggested to be 0.05 mg/kg temporarily and the preharvest interval of ethylenethiourea may be set at 14 days, but the residues in the leaf of *P. ginseng* were a little higher to recommend the preharvest interval of ethylenethiourea, the MRL of ethylenethiourea cannot be suggested, application times is once.

Key words: ethylenethiourea; *Panax ginseng*; residual decline; stem; leaf; HPLC

代森锰锌(mancozeb)是一种广谱型保护性杀菌剂,为乙撑双二硫代氨基甲酸锰和锌离子的配合物^[1],因其具有成本低、用途广、对人畜低毒等优点^[2]而在人参病害防治中用量最大。然而,代森锰锌在生产加工、贮存和使用过程中会发生降解,产生主要代谢产物乙撑硫脲(ETU)^[3],而乙撑硫脲具有致畸、致癌、致突变作用^[4]。人参茎、叶中含有大量皂苷,而皂苷含量的高低是评价人参的一个主要指标^[5],具有提高人体免疫力、促进物质代谢、抗疲劳、抗衰老等作用^[6],并且人参茎叶皂苷还具有增加白细胞数量,抗肿瘤作用^[7]。因此加强人参茎叶中乙撑硫脲的检测对于保障人参品质安全和人体健康具有重要意义。

1 田间试验

1.1 供试药剂

供试药剂:75%代森锰锌WP,利民化工股份有限公

司。ETU标准品(纯度为98.0%),由吉林农大农药教研室提供。供试作物:人参(5年人参,产地吉林省抚松松江河,品种为大马牙)。

1.2 田间试验设计

1.2.1 消解动态试验

试验共设75%代森锰锌WP和空白对照2个处理,3次重复,小区面积为5 m²。于人参生长期施药1次,施药剂量为6250 g a.i./hm²。茎和叶于施药后0、1、7、14、21、28 d及收获期分别采样,人参茎和叶按对角线上中下取15点,四分法留样0.5 kg。同期采集空白样品,标签标记后-20℃条件下保存待测^[8]。

1.2.2 最终残留试验

试验共设推荐剂量、高剂量和空白3个处理,3次处理,推荐剂量3125 g a.i./hm²,高剂量6250 g a.i./hm²。施药次数

收稿日期:2011-01-27,修返日期:2011-04-18

基金项目:国家科技支撑计划(2007BAQ00159-01);吉林省科技发展计划(20090903)

作者简介:许允成(1965—),男(朝鲜族),黑龙江尚志人,高级实验师,在读博士研究生,研究方向农药残留和农药标品制备。E-mail:xyunc@sohu.com。

通讯作者:高洁。Tel:0431-84532849, E-mail:jiegao115@126.com。

为1次。在施药与收获期间在7、14、21、28 d采集茎和叶样品,同期采集空白样品,-20℃条件下保存待测^[8]。

2 分析方法

2.1 仪器和试剂

Agilent 1100高效液相色谱仪,含可变波长扫描紫外检测器(VW),Agilent 1100工作站;色谱柱:不锈钢柱,25 cm×0.46 cm,内装Spherisorb 5 μm-C₁₈;层析柱30 cm×2 cm;RE-52旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂);KQ-250DE型超声波清洗器;IKA T18型匀浆机;50 μL进样器等。

试剂:氯化钠、氨水、乙醇、丙酮、正己烷、三氯甲烷均为分析纯;甲醇(光谱纯);水,二次蒸馏;1%和25%癸醇丙酮溶液;淋洗液:乙醇-三氯甲烷(体积比10:90);氧化铝(层析用,中性,74~149 μm,125℃活化处理24 h,加2.5%水减少活性);Celite545助滤剂(国药集团化学试剂有限公司);102白色酸洗担体(硅藻土经碳酸钠助熔剂灼烧成150~180 μm,上海试剂一厂)。

2.2 样本前处理

称取50.0 g茎和叶样本于组织捣碎机缸内,加75 mL水,捣碎后迅速用氨水调整匀浆液pH值11~12,同时加入5 g氯化钠、5 g Celite545和100 mL乙醇,再混和匀浆2 min以上,用布氏漏斗过滤,甲醇少量多次冲洗样品缸和布氏漏斗,必要时调整过滤液pH值7~9,定容250 mL。取定容液25 mL于250 mL蒸发瓶中加入2滴1%癸醇丙酮溶液,35℃条件下,减压浓缩至约6 mL,向蒸发瓶中加入5 g上试102白色酸洗担体,迅速剧烈的振荡,直到全部团块散开。向蒸发瓶内加75 mL淋洗液,摇匀后,倒入准备好的氧化铝层析柱中,净化柱内装5 g已活化的氧化铝,柱下用内装10 mL水和3滴25%癸醇丙酮溶液的250 mL蒸发瓶接收。待75 mL淋洗液的液面接近上试102白色担体时,再用100 mL淋洗液分4次冲洗蒸发瓶和层析柱。当淋洗液自然滴干后,按上述减压蒸馏条件浓缩淋洗液约2~3 mL,停止浓缩加水定容5 mL,待测。

2.3 液相色谱测定条件

色谱分析条件:流动相为甲醇-水(体积比10:90);流速0.5 mL/min;波长233 nm;柱温40℃;保留时间约7.0 min;进样量20 μL。

2.4 标准曲线制作

配制1000 mg/L乙撑硫脲水溶液,逐级稀释成0.02、0.04、0.1、0.20、0.50、1.0、2.0、3.0、5.0、10.0 mg/L乙撑硫脲溶液。以质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线,建回归方程。

2.5 添加回收率

取空白对照区茎和叶样本50.0 g进行添加回收率试验。

共设2个添加水平,茎为0.04、0.50 mg/kg,叶为1.0、3.0 mg/kg,5次重复。

3 结果与讨论

3.1 线性范围

采用外标法定量(峰面积)。乙撑硫脲峰面积(y)与质量分数(x)茎在0.02~0.5 mg/kg范围内呈线性相关,线性方程为 $y=369.2x-2.315$, $r^2=0.9998$ 。叶在0.05~3.0 mg/kg范围内呈线性相关,线性方程为 $y=297.3x-0.6388$, $r^2=0.9991$ 。

3.2 精密度和灵敏度

从表1可以看出乙撑硫脲在茎中添加质量分数在0.04~0.5 mg/kg范围内,变异系数为1.4%~1.9%,乙撑硫脲在叶中添加质量分数在1.0~3.0 mg/kg范围内,变异系数为4.5%~7.2%。在所设定的仪器条件下,乙撑硫脲最小进样量峰高为仪器噪声2倍时,液相色谱的最小检出量为 1.0×10^{-9} g,茎和叶样本的最低检出质量分数为 2.0×10^{-3} 、 2.2×10^{-3} mg/kg。

表1 乙撑硫脲在茎和叶的添加回收率

	添加质量分数/(mg·kg ⁻¹)	平均回收率/%	标准偏差/%	变异系数/%
茎	0.04	86.7	1.7	1.9
	0.5	88.7	1.3	1.4
叶	1.0	93.0	4.2	4.5
	3.0	86.6	6.3	7.2

3.3 残留动态试验

通过2010年在吉林抚松松江河的田间试验,研究了乙撑硫脲在茎和叶中的降解动态。从表2可以看出:施药21 d后降解率即达60%以上。乙撑硫脲在茎和叶中降解动态符合一级反应动力学方程 $C=C_0e^{-Kt}$ (C为施药后间隔时间t时农药质量分数;C₀为施药后的原始沉积量;K为降解速率常数;t为施药后的天数)。由此可求出降解半衰期 $t_{1/2}=\ln 2 \cdot K^{-1}$ 。试验结果经对数转换与回归分析,乙撑硫脲在茎和叶中测定的降解半衰期分别为4.9、19.5 d。半衰期均比较短,属于易降解农药($t_{1/2}<30$ d)。

表2 乙撑硫脲在茎和叶上的残留动态及最终残留量

施药后取样 时间/d	茎		叶	
	残留量/(mg·kg ⁻¹)	消解率/%	残留量/(mg·kg ⁻¹)	消解率/%
0	0.782		8.23	
1	0.566	27.62	8.11	1.46
7	0.455	41.82	7.71	6.32
14	0.036	95.36	5.20	36.82
21	0.029	96.29	3.24	60.63
28	0.022	97.19	2.11	74.36
收获期	0.016	97.95	1.09	86.76
消解方程	$C=0.6787e^{-0.1403t}$		$C=9.1939e^{-0.0493t}$	
相关系数	$r^2=0.8859$		$r^2=0.9565$	
半衰期	4.9 d		19.5 d	

注:施药1次。

3.4 最终残留试验

人参生长期喷1次,施药量分别为3 125、6 250 g a.i./hm²,最终残留量见表3。试验结果表明:施用75%代森锰锌可湿性粉剂,施药量为3 125、6 250 g a.i./hm²,施药与收获期间间隔在7、14、21、28 d采集茎和叶样本,茎残留量14 d后低于0.05 mg/kg,而叶残留量均大于0.5 mg/kg。

表3 乙撑硫脲在人参茎叶中的最终残留测试结果

施药量/ (g a.i./hm ²)	施药 次数	间隔时间/d	残留量/(mg·kg ⁻¹)	
			茎	叶
3 125	1	7	0.289	3.21
		14	0.027	2.36
		21	0.019	1.57
		28	0.007	0.57
6 250	1	7	0.455	7.71
		14	0.036	5.20
		21	0.029	3.24
		28	0.016	1.09

4 小结

2010年吉林抚松松江河人参的残留动态试验结果表明:按推荐剂量3 125 g a.i./hm²施药,75%代森锰锌可湿性粉剂在茎和叶中的降解半衰期分别为4.9、19.5 d。半衰期均比较短,属于易降解农药($t_{1/2}<30$ d)。我国尚未制定乙撑硫脲在人参茎叶中最大残留限量标准,欧洲国家规定的植物性食品中乙撑硫脲的MRL值为0.05 mg/kg^[9]。

参照此标准、残留数据及我国在人参地中代森类杀菌剂只能用药1次或和其他农药混用,建议乙撑硫脲在茎上最大残留限量值MRL可暂定为0.05 mg/kg,在叶上最大残留限量值MRL可暂定为0.5 mg/kg。对于人参茎按上述推荐剂量及1次用药,在收获后入药是安全的,但人参叶在收获后入药是不安全的,需特殊处理降低残留量方可入药。

参考文献:

- [1] 秦冬梅,徐应明,黄永春.代森锰锌及其代谢物乙撑硫脲在马铃薯和土壤中的残留动态[J].环境化学,2008,27(3):305-309.
- [2] 赵丽娟,秦曙,乔雄梧,等.乙撑二硫代氨基甲酸酯类农药残留研究进展[J].农药,2007,46(11):727-730.
- [3] 朱鲁生.乙撑硫脲环境毒理学研究[J].环境科学进展,1995,3(4):64-71.
- [4] 马恒麟,纪然,张永刚,等.西瓜、瓜叶及土壤中代森锰锌残留气相色谱分析方法的研究[J].农药学报,2000,2(2):63-70.
- [5] 曹俊岭,李祖伦,付强,等.人参中8种皂苷的HPLC测定[J].中药材,2006,29(10):1038-1040.
- [6] 程秀娟,薛淑英,袁文学.人参茎叶皂苷的药理作用[J].沈阳药学院学报,1983(3):15-19.
- [7] 曾小莉,涂植光.人参总皂苷诱导人肝癌细胞分化初探[J].肿瘤防治学报,2000,27(3):188-189.
- [8] NY/T 788—2004.农药残留试验准则[S].北京:中国农业出版社,2004.
- [9] 秦冬梅,徐应明,黄永春,等.代森锰锌及其代谢物乙撑硫脲在马铃薯和土壤中的残留动态[J].环境化学,2008,27(3):305-309.

责任编辑:李新

(上接第590页)

- [9] 陈丽萍,李顺芳,林芑华.哒螨灵在蔬菜上残留的气相色谱法测定[J].农药科学与管理,2008,29(7):7-10.
- [10] 刘冬梅,胡德禹,宋宝安,等.气相色谱法测定柑橘中哒螨灵的农药残留[J].农药,2009,48(3):202-203.
- [11] 中华人民共和国农业部.中华人民共和国农业行业标准. NY/T 761—2008.蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留检测方法[S].2008.
- [12] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.中华人民共和国出入境检验检疫行业标准. SN/T 2230—2008.进出口食品中霉菌残留量的检测方法气相色谱-质谱法[S].2008.
- [13] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.中华人民共和国国家标准. GB/T 20769—2008.水果和蔬菜中450种农药及相关化学品残留量的测定液相色谱-串联质谱法[S].2008.
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.中华人民共和国国家标准. GB/T 19426—2006.蜂蜜、果汁和果酒中497种农药及相关化学品残留量的测定气相色谱-质谱法[S].2006.
- [15] Quality Control Procedures for Pesticide Residues Analysis.

Guidelines for Residues Monitoring in the European Union[S]. EU, Document No. SANCO/10476/2003.

- [16] 贺利民,刘祥国,曾振灵.气相色谱分析农药残留的基质效应及其解决方法[J].色谱,2008,26(1):98-104.
- [17] 黄宝勇,潘灿平,王一茹,等.气质联机分析蔬菜中农药多残留及基质效应的补偿[J].高等学校化学学报,2006,27(2):227-232.
- [18] HAJLSLOVA J, ZROSTLIKOVÁ J. Matrix Effects in (Ultra) Trace Analysis of Pesticide Residues in Food and Biotic Matrices[J]. J Chromatogr A, 2003, 1000: 181-197.
- [19] TAYLOR J. Matrix Effects: the Achilles Heel of Quantitative High Performance Liquid Chromatography-electrospray Tandem Mass Spectrometry[J]. Clin Biochem, 2005, 38: 328-334.
- [20] 贺利民,刘祥国,曾振灵.气相色谱分析农药残留的基质效应及其解决方法[J].色谱,2008,26(1):98-104.
- [21] 黄宝勇,潘灿平,王一茹,等.气质联机分析蔬菜中农药多残留及基质效应的补偿[J].高等学校化学学报,2006,27(2):227-232.

责任编辑:李新

美国环保署拟推迟苯线磷淘汰计划

由于夏威夷菠萝种植者提出申请,美国环保署建议在未来1年内,允许拜耳作物科学杀线虫剂Nemacur(苯线磷,fenamiphos)进行销售及分销,并定于3年之后淘汰该产品。根据这一建议,经销商将可以销售手中的Nemacur库存产品。拜耳已在2007年5月31日自动取消了苯线磷的登记,允许其库存的使用殆尽。环保署当时未预计到该产品会按时退出流通渠道并且消耗完相关库存,因此提议延期淘汰。(ZP)