

己唑醇在苹果和土壤中的残留及安全使用评价

李瑞娟¹, 于建奎¹, 宋国春¹, 于天行², 李襄良³

(1.山东省农业科学院 植物保护研究所 山东省植物病毒学重点实验室, 济南 250100; 2.山东大学 威海分校, 山东 威海 264209; 3.山东胜利股份有限公司, 济南 250101)

摘要:[方法]采用田间试验的方法,对己唑醇在苹果及土壤中的残留消解动态及最终残留量进行了研究。气相色谱电子捕获检测器进行定量分析。[结果]消解动态试验结果表明:己唑醇在土壤中的半衰期为7.1~14.4 d,在苹果中的半衰期为7.1~8.8 d;最终残留量试验结果表明:5%己唑醇悬浮剂按施药剂量为50、75 mg a.i./kg,连续喷药3~4次,施药间隔期7 d,喷药后21 d土壤中己唑醇残留量<0.01~0.215 mg/kg,苹果中己唑醇残留量为0.011~0.055 mg/kg,均低于0.1 mg/kg(MRL)。[结论]推荐5%己唑醇悬浮剂在苹果上使用安全间隔期为21 d。

关键词:己唑醇;苹果;土壤;残留;安全使用评价

中图分类号:TQ450.2 文献标志码:A 文章编号:1006-0413(2011)10-0748-03

Residue and Application Safety Assessment of Hexaconazole in Apple and Soil

LI Rui-juan¹, YU Jian-lei¹, SONG Guo-chun¹, YU Tian-xing², LI Xiang-liang³

(1.Institute of Plant Protection, Shandong Academy of Agricultural Sciences, Shandong Key Laboratory of Plant Virology, Jinan 250100, China; 2.Shandong University at Weihai, Weihai 264209, Shandong, China;

3.Shandong Shengli Co., Ltd., Jinan 250101, China)

Abstract: [Methods] A field experiment was conducted to reveal residual degradation dynamics and the final residues of hexaconazole in apple and soil, the residues of hexaconazole in apple and soil were determined by GC with ECD. [Results] The degradation dynamic test results showed that the half-life of hexaconazole in soil was 7.1-14.4 d, and the half-life of hexaconazole in apple was 7.1-8.8 d. The final residue tests showed that hexaconazole 5% SC was sprayed for 3 to 4 times continuously at application dose 50, 75 mg a.i./kg with 7 d spraying interval, 21 d after spraying, the final residues of hexaconazole in soil were less than 0.01-0.215 mg/kg and apple were 0.011-0.055 mg/kg, which were lower than 0.1 mg/kg(MRL). [Conclusions] Therefore, preharvest interval was suggested to be 21 d when hexaconazole was applied at recommended dosage 5% SC for apple.

Key words: hexaconazole; apple; soil; residues; application safety assessment

己唑醇(hexaconazole)化学名称(RS)2-(2,4-二氯苯基)-1-(1H-1,2,4-三唑-1-基)-己-2-醇,属唑类杀菌剂,是甾醇脱甲基化抑制剂,对真菌(尤其是担子菌纲和子囊菌纲)引起的病害具有广谱性的保护和铲除作用,可用于水稻、果树、花生等作物,能有效防治纹枯病、白粉病、黑毒病、叶斑病等^[1-3]。目前有关己唑醇的残留检测方法及其在作物上的残留研究已有报道,如气相色谱-电子捕获检测器法、气相色谱-氮磷检测器法、气相色谱-质谱法、高效液相色谱法^[4-6],李佳等^[4]对己唑醇在水稻中的残留进行了研究,马研等^[5]研究了己唑醇在番茄中的残留,而有关其在苹果中的残留趋势及安全性评价尚未见报道。本文通过山东、河北、陕西1年3地的残留试验,采用气相色谱法研究了5%己唑醇悬浮剂在苹果和土壤中的消解动态和最终残留,为己唑醇的进一步推广应用提供一定的数据基础,并对评价己唑醇的环境安全性具有重要的意义。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent-7890A型气相色谱仪(带ECD-Ni⁶³,美国安捷伦公司),旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂),超声波清洗机(天津奥特赛恩斯仪器有限公司),电子天平(METTLER),250 mL分液漏斗,250 mL碘瓶等玻璃仪器。

5%己唑醇悬浮剂(烟台绿云生物化学有限公司产品),己唑醇标准品(98.5%,烟台绿云生物化学有限公司)。二氯甲烷、石油醚(60~90 °C)、无水硫酸钠,均为分析纯。

1.2 田间试验方法

参照农业部农药检定所制定的《农药残留试验准则》^[9]和《农药登记残留田间试验标准操作规程》^[10],于2009年分别在山东、河北、陕西3地进行了消解动态试验及最终残留试验。

1.2.1 消解动态试验

土壤动态试验:在果园中选污染不到的地方划区,小

收稿日期:2011-05-13,修返日期:2011-08-16

基金项目:山东省科技攻关项目(2009GG20002037)

作者简介:李瑞娟(1978—),女,山东金乡人,助理研究员,主要从事农药残留分析、农药毒理研究。Tel:0531-83179549,E-mail:ruijuanli@163.com。

区面积10 m²,3次重复,同时设置空白对照区,小区顺序排列,小区间设保护行。5%己唑醇悬浮剂200 mg a.i./kg,按喷药液量900 kg/hm²地面均匀喷雾。喷药后2 h,1、3、5、7、14、21、28、42、50 d取样,土壤以十点取样法,用土壤钻取0~10 cm土壤1 kg,用四分法处理样品,最后取250 g,混匀,放于-20 ℃冰柜中待测。

苹果动态试验:选择未施用过己唑醇的苹果园划区,5%己唑醇悬浮剂200 mg a.i./kg,重复3次,共3个小区,每小区2株果树。6月下旬开始喷药,使用高压喷雾器,对枝、叶、果均匀喷雾。施药后2 h,1、3、5、7、14、21、28、42、50 d取苹果样品,取样方法:苹果每株果树分上、中、下、内、外、东、西、南、北取果实,共取2.5 kg,用四分法处理样品,最后取250 g,切碎,放于-20 ℃冰柜中待测。

1.2.2 最终残留量试验

选择未施用过己唑醇的苹果园划区,5%己唑醇悬浮剂50、75 mg a.i./kg,分3、4次施药,另加不施药为对照,共5个处理,每处理重复3次,共15个小区,每小区2株果树。第1次施药于6月下旬,每隔7 d施药1次,共施药3~4次。施药器械为高压喷雾器,对枝、叶、果均匀喷雾。距最后1次施药7、14、21、28 d各取样1次,取样方法:苹果每株果树分上、中、下、内、外、东、西、南、北取果实,共取2.5 kg,用四分法处理样品,切碎,最后取250 g,放于-20 ℃冰柜中待测。土壤以十点取样法,在果树树盘范围内用土壤钻取0~15 cm土壤1 kg,用四分法处理样品,最后取250 g,混匀,放于-20 ℃冰柜中待测。

1.3 分析方法

1.3.1 样品提取

土壤:称取20.0 g样品于碘瓶中,加入20 g无水硫酸钠,再加入60、40、40 mL二氯甲烷,超声波提取3次,各15 min,经无水硫酸钠过滤,合并二氯甲烷,用旋转蒸发仪在40 ℃下减压浓缩至干,用石油醚定容10 mL,待测定。

苹果:称取10.0 g样品,加入20 g无水硫酸钠和50 mL二氯甲烷,高速匀浆2 min,通过无水硫酸钠过滤到平底烧瓶中,残渣中再加入50、50 mL二氯甲烷,高速匀浆2次,过滤,合并滤液,在40 ℃下用旋转蒸发仪浓缩至干,石油醚定容至10 mL,待测。

1.3.2 仪器条件

检测器:电子捕获检测器;色谱柱:30 m×0.53 mm(内径)×1.0 μm毛细管柱,内涂OV-1701;柱温235 ℃;进样口温度240 ℃;检测器温度300 ℃;载气:高纯氮;流速:8 mL/min;进样量:1 μL。

2 结果与分析

2.1 结果计算

采用外标法峰面积定量。在一定范围内己唑醇的峰面积响应值(y)和进样量(x)有良好的线性关系。用

己唑醇标准品配5个不同质量分数(0.01、0.05、0.1、0.5、1.0 mg/kg)的样品,在上述条件下做标准曲线,己唑醇进样量在 $1 \times 10^{-11} \sim 1 \times 10^{-9}$ g之间,有良好的线性关系,直线回归式为 $y = 2 \times 10^6 x - 19785$, $r^2 = 0.9954$ 。

2.2 方法灵敏度、准确度及精密度

采用最小检出量及最低检测质量分数表示本方法的灵敏度。己唑醇最小检出量为 1×10^{-11} g,己唑醇最低检测质量分数土壤及苹果均为0.01 mg/kg。方法有较好的灵敏度,符合农药残留检测要求。方法的准确度及精密度采用添加回收率和相对标准偏差(RSD)表示。用未施过己唑醇的苹果园的土壤、苹果空白样品进行3个质量分数的添加回收率实验,土壤、苹果中的己唑醇实际添加量均分别为0.01、0.1、1.0 mg/kg,每个添加质量分数做5个平行样。土壤中己唑醇的平均添加回收率分别为93.9%、87.1%、84.7%,相对标准偏差分别为3.0%、1.9%、2.6%。苹果中己唑醇的平均添加回收率分别为94.7%、85.5%、79.8%,相对标准偏差分别为2.1%、1.9%、2.6%。方法有较好的准确度及精密度,符合农药残留检测要求。添加回收率试验结果见表1。

表1 己唑醇在苹果和土壤中的添加回收试验结果

样品	添加质量分数/ (mg·kg ⁻¹)	回收率/%					相对标准	
		1	2	3	4	5	平均	偏差/%
土壤	1.0	94.6	91.5	95.3	97.2	90.7	93.9	3.0
	0.1	85.2	89.7	86.4	87.5	86.7	87.1	1.9
	0.01	85.2	81.8	84.6	87.9	83.8	84.7	2.6
苹果	1.0	93.5	92.9	97.9	93.7	95.5	94.7	2.1
	0.1	86.8	85.2	87.3	84.5	83.5	85.5	1.9
	0.01	78.5	82.3	80.5	76.9	80.7	79.8	2.6

2.3 己唑醇在苹果、土壤中的残留消解动态

2009年在山东、河北、陕西进行了5%己唑醇悬浮剂在苹果、土壤中的残留消解规律试验研究,其消解规律均符合一级动力学方程式 $C_t = C_0 e^{-kt}$ 。式中: C_t 为施药后t时的农药残留量(mg/kg), C_0 为施药后的原始沉积量(mg/kg),k为消解速率常数,t为施药后的天数。己唑醇在苹果和土壤中消解动态方程和半衰期见表2。5%己唑醇悬浮剂在山东、河北、陕西土壤中的半衰期为7.1~14.4 d,药后42 d消解达90.5%以上。5%己唑醇悬浮剂在山东、河北、陕西苹果中的半衰期为7.1~8.8 d,药后28 d消解达90.5%以上。总的来说,5%己唑醇悬浮剂在苹果、土壤中消解速度较快。

表2 己唑醇在苹果、土壤中的残留消解动态

试验地点	样品	方程式 $C_t = C_0 e^{-kt}$	相关系数r	半衰期($t_{1/2}$)/d	消解率/%
山东	苹果	$0.350e^{-0.079t}$	-0.9483	8.8	93.3
	土壤	$0.272e^{-0.048t}$	-0.9323	14.4	90.5
陕西	苹果	$0.388e^{-0.080t}$	-0.9931	8.7	90.5
	土壤	$0.266e^{-0.059t}$	-0.9842	7.1	未检出
河北	苹果	$0.272e^{-0.059t}$	-0.9496	7.1	94.1
	土壤	$0.328e^{-0.071t}$	-0.9368	9.8	94.3

注:消解率苹果为药后28 d,土壤为药后42 d。

2.4 己唑醇在苹果、土壤中的最终残留量

将5%己唑醇悬浮剂按50、75 mg a.i./kg的剂量用高压喷雾器对枝、叶、果均匀喷雾,分别施药3、4次,每隔7 d施药1次。距最后1次施药7、14、21、28 d各取苹果、土壤1次,分别测定其中己唑醇的残留量。试验结果发现:药后7~14 d己唑醇在苹果中的残留量为0.021~0.127 mg/kg,部分超过0.1 mg/kg,药后21~28 d己唑醇在苹果中的残留量为<0.01~0.055 mg/kg,均未超过0.1 mg/kg。药后7~28 d土壤中的残留量为<0.01~0.312 mg/kg。对照区样品均未检出(<0.01 mg/kg)。从试验结果还可以看出己唑醇在苹果和土壤中的残留量和施药量成正相关(见表3)。

表3 5%己唑醇悬浮剂在苹果、土壤中的最终残留试验结果

施药 质量分数/ (mg a.i.·kg ⁻¹)	施药 次数	取样 间隔/d	残留量/(mg·kg ⁻¹)					
			山东		陕西		河北	
			苹果	土壤	苹果	土壤	苹果	土壤
50	3	7	0.043	<0.01	0.032	0.012	0.068	0.025
		14	0.021	<0.01	0.022	<0.01	0.051	<0.01
		21	0.014	<0.01	0.011	<0.01	0.025	<0.01
		28	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.024	<0.01
	4	7	0.051	0.077	0.042	0.041	0.072	0.101
		14	0.044	0.021	0.023	0.022	0.054	0.056
		21	0.031	<0.01	0.015	<0.01	0.036	0.055
		28	0.016	<0.01	<0.01	0.013	0.021	0.015
	75	3	0.078	0.202	0.054	0.221	0.088	0.215
		14	0.033	0.159	0.022	0.155	0.073	0.212
		21	0.031	0.065	0.021	0.121	0.033	0.176
		28	0.013	0.057	0.011	0.072	0.022	0.118
对照	4	7	0.113	0.175	0.067	0.311	0.127	0.312
		14	0.056	0.126	0.046	0.231	0.089	0.225
		21	0.034	0.078	0.031	0.117	0.055	0.215
		28	0.015	0.056	0.014	0.087	0.031	0.212
	7	7	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
		14	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
		21	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
		28	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

3 结论与讨论

在1.3.2检测条件下,己唑醇进样量在 $1 \times 10^{-11} \sim 1 \times 10^{-9}$ g之间,线性关系良好。其最小检出量为 1×10^{-11} g,在土壤及苹

果中的最低检测质量分数均为0.01 mg/kg。本方法有较好的灵敏度,符合农药残留检测要求。己唑醇在山东、河北、陕西3地苹果、土壤中的残留符合一级动力学方程,在苹果中的半衰期为7.1~8.8 d,药后28 d消解达90.5%以上。在土壤中的半衰期为7.1~14.4 d,药后42 d消解达90.5%以上。试验结果表明己唑醇在苹果中属易降解农药。我国尚未规定己唑醇在苹果中的最高残留限量,欧盟规定己唑醇在苹果中的最高残留限量为0.1 mg/kg^[11]。暂以0.1 mg/kg为依据,据2009年山东、陕西、河北残留试验结果,5%己唑醇悬浮剂按剂量为50、75 mg a.i./kg,对水喷雾,连续喷药3~4次,施药间隔期7 d,喷药后21 d收获的苹果中己唑醇残留量为0.011~0.055 mg/kg,均低于0.1 mg/kg,因此,确定5%己唑醇悬浮剂在苹果上使用安全间隔期为21 d。

参考文献:

- [1] 姚林. 优秀的治疗性杀菌剂—叶秀[J]. 四川农业科技, 2008(5): 50.
- [2] 胡健, 仇广灿, 成晓松, 等. 5%己唑醇SC防治黄瓜白粉病田间药效试验[J]. 上海蔬菜, 2009(1): 69-70.
- [3] 刘长令. 世界农药信息手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [4] 李佳, 龚道新, 易丽君, 等. 25%己唑醇·三环唑悬浮剂在水稻植株上的残留与消解动态[J]. 农药, 2010, 49(8): 590-592.
- [5] 马研, 李薇, 仇少萍, 等. 番茄中己唑醇残留降解动态研究[J]. 长江蔬菜, 2009(10): 68-71.
- [6] DENG Zhu-bo, HU Ji-ye, QIN Dong-mei, et al. Simultaneous Analysis of Hexaconazole, Myclobutanil, and Tebuconazole Residues in Apples and Soil by SPE Clean-Up and GC with Nitrogen-Phosphorus Detection[J]. Chromatographia, 2010, 71(7/8): 679-684.
- [7] 陈楚涛, 成妙金, 李欧燕. 醚菌酯·己唑醇40%悬浮剂高效液相色谱定量分析[J]. 农药科学与管理, 2011, 32(1): 51-54.
- [8] 杨尚春, 杨晓云, 宁焕焱, 等. MSPD-GC-μECD快速分析茶叶中己唑醇的残留[J]. 农药, 2010, 49(10): 750-752.
- [9] 中华人民共和国农业部. NY/T 788—2004. 农药残留试验准则[S]. 北京: 中国农业出版社, 2004.
- [10] 王运浩, 季颖, 龚勇, 等. 农药登记残留田间试验标准操作规程[M]. 北京: 中国标准出版社, 2007: 43-47.
- [11] EU. Maximum Residue Level (MRL) Database[DB/OL]. 2009-3-7. https://ec.europa.eu/EU_pesticides_database.

责任编辑: 李新

重点图书《世界农药大全——杀虫剂卷》即将问世

广告火热征集中……

由沈阳化工研究院刘长令教授主编的重点图书《世界农药大全——杀虫剂卷》已经完稿,将于2012年初由化学工业出版社正式出版发行。

该书精选308个农药品种,其中杀虫剂220个、杀螨剂33个、熏蒸剂和杀线虫剂21个、昆虫驱避剂3个、杀鼠剂15个,其他16个。这些品种主要选自我国生产或进口的农药品种和我国未生产亦没有进口的国外重要的品种以及在开发中的新品种(收集至2011年2月),还收集了常见重要混剂品种94个。内容涉及重要昆虫知识、新药创制经纬、产品简介(名称、理化性质、毒性、制剂、分析、作用机理)、应用(适宜作物与安全性、防除对象、应用技术、使用方法)、专利概况、专利与登记(包括专利名称、专利号、专利申请日期及该专利在世界其他国家申请的相关专利、工艺专利、制剂专利、登记情况等)、合成方法(包括最基本原料的合成方法、合成实例)、主要参考文献等。对每个品种均给出美国化学文摘主题索引或化学物质名称供检索,这是目前其他同类书籍中所没有的。书后附有重要杀虫、杀螨剂品种,杀虫、杀螨剂市场概况,杀虫、杀螨剂作用机理分类以及编排新颖、完善的索引供进一步检索。全书近200万字,16开精装,具有实用性强、信息量大、内容齐全、重点突出、索引完备等特点,是供从事农药或杀虫、杀螨剂管理、专利与信息、科研、生产、应用、销售、进出口等有关工作人员及高等院校有关师生参考的必备佳作。

广告价目表:封底15000元,封二、封三10000元,彩色插页8000元,黑白版广告按相应彩版的60%计算。

广告垂询热线:010-64519457,13810683813;联系人:刘先生;E-mail: jun8596@gmail.com, liujun@cip.com.cn。

化学工业出版社(2011-09-21)