

杀菌剂吡唑醚菌酯在大白菜上的残留动态

张少军 郑振山 陈勇达 王莉 钱训

(河北省农林科学院遗传生理研究所, 河北石家庄 050051)

摘要: 采用高效液相色谱紫外法测定大白菜中杀菌剂吡唑醚菌酯的残留量, 对吡唑醚菌酯在河北、湖南两地大白菜中的残留规律进行了研究。结果表明, 该方法最低检出浓度为 $0.04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 残留量在 $0.04 \sim 2.00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 范围内的添加回收率为 $70\% \sim 106\%$, 变异系数为 $6.6\% \sim 10.0\%$ 。两地残留动态试验结果显示: 吡唑醚菌酯在大白菜上的半衰期分别为 2.97 d 和 3.34 d; 按推荐剂量 $12.50 \text{ g} \cdot (667 \text{ m}^2)^{-1}$ 和 1.5 倍剂量 $18.75 \text{ g} \cdot (667 \text{ m}^2)^{-1}$ 施药 3~4 次, 距最后 1 次施药 7 d, 吡唑醚菌酯在大白菜中的残留量为 $0.96 \sim 2.70 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

关键词: 大白菜; 杀菌剂; 吡唑醚菌酯; 残留

中图分类号: S482.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6346 (2011) 18-0077-04

Residue Dynamics of Fungicide Pyraclostrobin on Chinese Cabbages

ZHANG Shao-jun, ZHENG Zhen-shan, CHEN Yong-da, WANG Li, QIAN Xun

(Institute of Genetics and Physiology, Hebei Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Shijiazhuang 050051, Hebei, China)

Abstract: Liquid chromatography with UV detection was used to determine pyraclostrobin residues in Chinese cabbage [*Brassica campestris* L. ssp. *pekinensis* (Lour) Olsson]. The dynamics of degradation of pyraclostrobin residues in Chinese cabbages in Hebei and Hunan Provinces were studied. The results showed that the limit of determination was $0.04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The recoveries were $70\% \sim 106\%$ and coefficients of variation were $6.6\% \sim 10\%$ between the concentration of $0.04 \sim 2.00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The results indicated that the half lives of pyraclostrobin in Chinese cabbages in Hebei and Hunan were 2.97 d and 3.34 d, respectively. According to the research findings, when pyraclostrobin being applied 3 and 4 times to Chinese cabbage fields with dosages of active ingredient of 187.50 and $281.25 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$, the residues of pyraclostrobin in Chinese cabbages 7 days after the last application were between $0.96 \sim 2.70 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Key words: Chinese cabbage; Bactericide; Pyraclostrobin; Residues

大白菜 [*Brassica campestris* L. ssp. *pekinensis* (Lour) Olsson] 是我国冬春季主要的消费蔬菜, 也是出口创汇的主要蔬菜品种之一。我国大白菜播种面积居各类蔬菜之首, 而由真菌引起的霜霉病等病害严重影响着大白菜的品质和产量, 流行年份减产可达 50% 左右 (吕佩珂, 1982)。新型杀菌剂吡唑醚菌酯 (图 1) 是以天然的 Strobilurin A 为先导化合物开发出的醚菌酯类杀菌剂 (侯春青等, 2002; Karadimos et al., 2005; Forster et al., 2006; 王佩圣等, 2007; 张福远等, 2007; 张凤兰, 2008; Mercader et al., 2008), 其抑菌机理是作用于真菌线粒体呼吸链中胞色

收稿日期: 2011-03-02; 接受日期: 2011-04-08

作者简介: 张少军, 男, 研究员, 主要从事农药残留分析工作, E-mail: zhangshj601@sina.com

素 bc1 复合物, 阻止电子转移, 最终导致细胞死亡, 与常用的杀菌剂没有交互抗药性, 药效试验表明对蔬菜的真菌性病害如白粉病、霜霉病、炭疽病和叶斑病等有较好的防治效果(侯春青等, 2002)。

在我国, 农药的不合理使用导致的农产品及其加工制品中的农药残留问题时有发生, 对消费者的健康构成了威胁; 此外, 农药残留问题也是影响农产品出口贸易的一个重要因素。目前尚没有吡唑醚菌酯在我国大白菜上的残留研究数据, 本试验围绕吡唑醚菌酯在大白菜上的残留动态开展研究, 以探明吡唑醚菌酯在我国大白菜上的残留规律, 提出杀菌剂吡唑醚菌酯在我国大白菜上的合理使用建议。

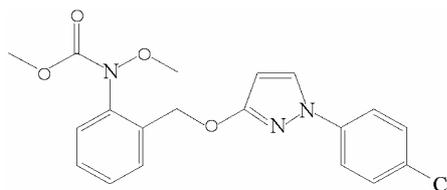


图 1 吡唑醚菌酯

1 材料与方方法

1.1 试剂

250 g · L⁻¹ 吡唑醚菌酯乳油, 吡唑醚菌酯标准品 (99.7%), 国家农药质检中心提供; 乙腈, 色谱纯; 水, 二次去离子水; 丙酮、正己烷、甲苯、二氯甲烷、氯化钠, 分析纯试剂; 无水硫酸钠, 550 °C 烘烤 2 h, 于干燥器中冷却后置于密闭容器中保存; 硅胶柱: 120 mm × 10 mm 玻璃柱, 下塞脱脂棉, 1 g 硅胶, 加 8 mL 正己烷调匀后湿法装柱, 上部以 1 cm 厚无水硫酸钠封顶, 用 5 mL 正己烷预淋。

1.2 仪器

Agilent 1100 液相色谱仪, 带可变波长检测器和色谱工作站 (安捷伦科技有限公司生产); 高速组织捣碎机 (江苏江阴科研器械厂生产); 匀浆机 (德国 IKA 生产); 超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司生产); 旋转蒸发器 (上海亚荣生化仪器厂生产); 常规玻璃仪器 (天津市天玻玻璃仪器有限公司生产); QTH-16 喷雾器 (台州市绿蜻蜓喷雾器有限公司生产)。

1.3 田间试验

试验于 2010 年在河北省石家庄市、湖南省长沙市进行。河北试验点大白菜品种为天正夏白 2 号 (河北省农业科学院提供), 8 月 8 日播种, 起垄种植, 定植密度 2 800 株 · (667 m²)⁻¹; 湖南试验点大白菜品种为夏冬青 (湖南省农业科学院提供), 8 月 20 日播种, 起垄种植, 定植密度 3 000 株 · (667 m²)⁻¹。

1.3.1 消解动态试验 在大白菜长至成熟个体 1/2 大小时一次性施药, 用背负式喷雾器均匀喷雾, 施药剂量 25 g · (667 m²)⁻¹, 药液量 40 L · (667 m²)⁻¹, 3 次重复, 小区面积 30 m²。于施药后 1 h, 1、3、7、14、21、28、35 d 随机采集大白菜样品, 每小区至少采集 4 株, 不少于 2 kg, 切除根部, 去掉明显腐坏和萎蔫部分的茎叶, 将剩余大白菜全株切碎混匀, 采用四分法留取 150 g 样品 2 份供测定。

1.3.2 最终残留试验 设 2 个施药剂量, 分别为 12.50 g · (667 m²)⁻¹ 和 18.75 g · (667 m²)⁻¹, 各设 3 次、4 次施药, 3 次重复, 小区面积 30 m², 小区之间用保护田埂隔开。于大白菜收获前 1 个月开始施药, 施药间隔期为 7 d, 3 次施药处理晚于 4 次施药处理 7 d 开始施药。于最后一次施药后 3、5、7 d 采集大白菜样品, 采样和处理方法同 1.3.1。

1.4 样品前处理

1.4.1 提取 称取上述经切碎混匀的大白菜样品 25 g, 加入 100 mL 丙酮, 匀浆后抽滤, 滤液于 50 °C 水浴中减压蒸除大部分丙酮, 加入 100 mL 10% 氯化钠溶液, 用二氯甲烷萃取 3 次, 每次 50 mL, 收集二氯甲烷萃取液, 减压蒸至近干, 加入 5 mL 正己烷, 蒸至约 3 mL, 待硅胶柱净化。

1.4.2 净化 硅胶柱用 5 mL 正己烷预淋, 待液面降至硅胶顶部时, 将残留物上柱, 再用 1 mL 正己烷洗涤容器后上柱, 弃去淋出液, 依次用淋洗剂 A (甲苯/正己烷, 65 V: 35 V)、B (甲苯)、C (甲苯/丙酮, 95 V: 5 V)、D (甲苯/丙酮, 8 V: 2 V) 各 3 mL 洗涤容器后上柱, 淋完后再各用 6 mL 淋洗剂分两次洗涤容器后上柱, 合并收集 C、D 两组分淋出液于 20 mL 试管中, 50 °C 水浴氮气吹干, 用乙腈定容至 5 mL 待测。

1.5 色谱检测条件

色谱柱: Kromasil 100-5 C₁₈, 4.6 mm × 250 mm, 5 μm; 流动相: 乙腈/水 (70 V: 30 V); 流量: 1 mL · min⁻¹; 检测波长: 275 nm; 柱温: 40 °C; 进样量: 20 μL。

2 结果与分析

2.1 吡唑醚菌酯残留分析方法考察

在本试验色谱条件下测定吡唑醚菌酯的标准系列溶液, 以峰面积对进样量作图, 绘制吡唑醚菌酯的标准工作曲线, 在 0.1 ~ 10.0 μg · mL⁻¹ 浓度范围内其回归方程为 $y = 3.4159x + 2.9417$, 相关系数 $r = 0.9999$; 以 3 倍信噪比计算, 该方法的最小检出量为 1 ng, 最低检出浓度为 0.04

mg · kg⁻¹。取对照大白菜样品, 做添加回收率试验, 添加浓度分别为 0.04、0.20、2.00 mg · kg⁻¹, 每个浓度做 5 个平行试验, 吡唑醚菌酯的回收率在 70% ~ 106% 之间, 变异系数为 6.6% ~ 10.0% (表 1), 表明该方法的准确度和精密度均符合农药残留测定的要求。从样品谱图可以看出 (图 2), 吡唑醚菌酯峰型对称, 与样品基质中其他干扰组分能够实现基线分离, 谱图和添加回收率试验证明该方法能够用于大白菜中吡唑醚菌酯残留量的分析测定。

表 1 吡唑醚菌酯在大白菜中的添加回收率

添加浓度 mg · kg ⁻¹	回收率/%						变异系 数/%
	1	2	3	4	5	平均	
0.04	70	87	90	89	76	82	10.0
0.20	106	96	95	106	91	99	6.6
2.00	97	90	89	79	101	91	7.5

2.2 吡唑醚菌酯在大白菜中的消解动态

对河北和湖南两地的消解动态试验样品进行了分析测定, 吡唑醚菌酯在大白菜上的残留消解动态曲线见图 3。两地消解动态试验样品残留量检测结果均符合一级动力学特征, 河北试验点施药当天吡唑醚菌酯在大白菜上的原始沉积量为 40.4 mg · kg⁻¹, 残留量按 $C = 28.8e^{-0.234T}$ 降解, 相关系数 $r = -0.9434$, 半衰期为 2.97 d; 湖南试验点施药当天吡唑醚菌酯在大白菜上的原始沉积量为 40.1 mg · kg⁻¹, 残留量按 $C = 22.4e^{-0.208T}$ 降解, 相关系数 $r = -0.9647$, 半衰期为 3.34 d (表 2)。两组试验数据显示, 在河北和湖南两地不同的气候条件下, 吡唑醚菌酯在大白菜上的消解速率相差不大, 且半衰期均较短, 说明吡唑醚菌酯在大白菜上比较易于降解。

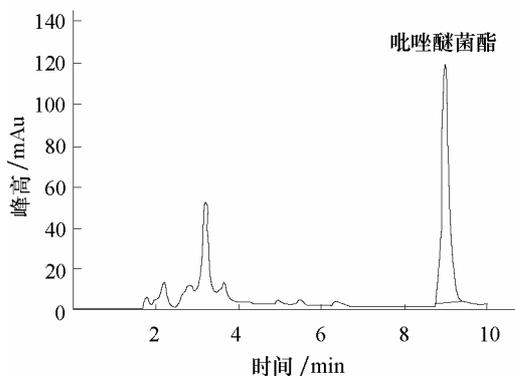


图 2 大白菜样品液相色谱图

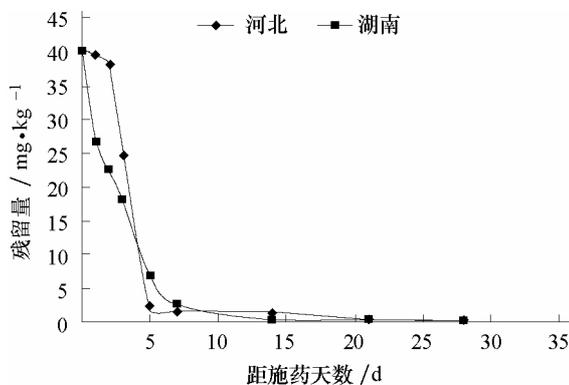


图 3 吡唑醚菌酯在大白菜中的消解动态曲线

2.3 吡唑醚菌酯在大白菜中的最终残留检测结果

对河北和湖南两地的最终残留试验样品进行了分析测定, 结果见表 3。按推荐剂量 $12.50 \text{ g} \cdot (667 \text{ m}^2)^{-1}$ 和 1.5 倍剂量 $18.75 \text{ g} \cdot (667 \text{ m}^2)^{-1}$, 施药 3 次、4 次, 距末次施药 3、5 d, 吡唑醚菌酯在大白菜中的残留量为 $1.50 \sim 7.68 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 距末次施药 7 d, 吡唑醚菌酯在大白菜中的残留量为 $0.96 \sim 2.70 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。施药次数和施药剂量对大白菜的最终残留结果有一定影响, 在施药次数相同的情况下施药剂量大的处理最终残留量高于剂量小的处理, 在施药剂量相同的情况下施药次数多的处理最终残留量高于施药次数少的处理。

表 2 吡唑醚菌酯在大白菜中的消解动态

施药后 天数/d	河北		湖南	
	残留量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	消解率/%	残留量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	消解率/%
0	40.400	—	40.100	—
1	39.500	2.2	26.400	34.2
2	38.000	5.9	22.400	44.1
3	24.600	39.1	18.100	54.9
5	1.920	95.2	6.690	83.3
7	1.650	95.9	2.470	93.8
14	1.250	96.9	0.287	99.3
21	0.284	99.3	0.248	99.4
28	0.049	99.6	0.054	99.9
35	<0.040	>99.6	<0.040	>99.9

表 3 吡唑醚菌酯在大白菜中的最终残留测定结果

施药剂量/ $\text{g} \cdot (667 \text{ m}^2)^{-1}$	施药次数/次	河北残留量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$			湖南残留量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$		
		3 d	5 d	7 d	3 d	5 d	7 d
12.50	3	3.35	2.19	0.96	2.22	1.50	1.20
	4	3.78	2.46	0.97	2.34	1.73	1.34
18.75	3	5.89	3.78	1.24	2.87	2.00	1.58
	4	7.68	6.13	1.45	6.00	3.71	2.70

3 结论

目前, 我国和联合国食品法典委员会 (CAC) 尚未规定吡唑醚菌酯在大白菜上的最高残留限量 (MRL) 值, 日本规定吡唑醚菌酯在大白菜上的 MRL 为 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 美国规定吡唑醚菌酯在蔬菜上 MRL 值也为 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。以此为依据, 根据本试验结果, $250 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 吡唑醚菌酯乳油防治大白菜炭疽病, 按推荐剂量和次数施药, 距最后一次施药 7 d 收获的大白菜中吡唑醚菌酯残留量满足残留限量要求, 食用安全。

参考文献

- 侯春青, 李志念, 刘长令. 2002. 新型 Strobilin 类杀菌剂唑菌胺酯. 农药, 41 (6): 34, 41-43.
- 吕佩珂. 1982. 包头市白菜霜霉病流行规律与防治. 内蒙古农业科技, (4): 26-31.
- 王佩圣, 程星, 朱金钰, 赵清春, 寇书莲. 2007. 60%吡唑醚菌酯·代森联水分散粒剂 (百泰) 防治黄瓜疫病田间药效试验. 农药科学与管理, (9): 43-45.
- 张凤兰. 2008. 大力发展大白菜生产和消费新模式. 中国蔬菜, (1): 9.
- 张福远, 王绍敏, 刘秀玲, 李霞, 梁金云. 2007. 60%吡唑醚菌酯·代森联 (百泰) 水分散粒剂对卵菌纲真菌引起的蔬菜病害控制作用研究. 农药科学与管理, (7): 35-37.
- Forster W A, Zabkiewicz J A, Liu Z Q. 2006. Cuticular uptake of xenobiotics into living plants. part 2: influence of the xenobiotic dose on the uptake of bentazone, epoxiconazole and pyraclostrobin, applied in the presence of various surfactants, into *Chenopodium album*, *Sinapis alba* and *Triticum aestivum* leaves. Pest Management Science, 62 (7): 664-672.
- Karadimos D A, Karoglanidis G S, Tzavella-Klonari K. 2005. Biological activity and physical modes of action of the Q₀ inhibitor fungicides trifloxystrobin and pyraclostrobin against *Cercospora beticola*. Crop Protection, 24 (1): 23-29.
- Mercader J V, Suarez-pantaleon C, Agullo C, Abad-somovilla A, Abad-fuentes A. 2008. Production and characterization of monoclonal antibodies specific to the strobilurin pesticide pyraclostrobin. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 56 (17): 7682-7690.