

石凯威, 郑尊涛, 马成, 等. 吡唑醚菌酯在苹果和土壤中的消解及安全性评价[J]. 农药, 2015, 54(1): 45-47.

## 吡唑醚菌酯在苹果和土壤中的消解及安全性评价

石凯威<sup>1</sup>, 郑尊涛<sup>2</sup>, 马成<sup>1</sup>, 李莉<sup>1</sup>

(1.中国科学院 动物研究所 农业虫害鼠害综合治理国家重点实验室 北京 100101; 2.农业部 农药检定所 北京 100125)

**摘要** [目的]研究吡唑醚菌酯在苹果及土壤中的消解动态和残留变化趋势,评价吡唑醚菌酯在苹果上使用的安全性。[方法]吡唑醚菌酯经乙腈超声辅助提取, *N*-丙基乙二胺(PSA)净化,高效液相色谱(HPLC)检测。[结果]在加标量0.05~5.0 mg/kg的范围内,添加回收率为90.8%~94.2%,相对标准偏差(RSD)为0.9%~2.1%,定量限(LOQ)为0.05 mg/kg,在0.1~7.5 mg/kg的范围内线性良好。在北京和安徽2地,苹果中吡唑醚菌酯的半衰期为16.5、15.4 d,土壤中半衰期为19.3、21.0 d。按推荐剂量的高剂量、次数进行施药,3个采收间隔期(21、28、35 d)苹果上的残留量在0.08~0.16 mg/kg范围内。[结论]参照我国规定吡唑醚菌酯在苹果上的最大残留限量(MRL)标准0.5 mg/kg,按推荐方法使用,间隔35 d后的苹果是相对安全的。

**关键词** 吡唑醚菌酯; 消解动态; 残留; 苹果; 土壤

**中图分类号** :TQ450.2 **文献标志码** :A **文章编号** :1006-0413(2015)01-0045-03

## Dissipation and Safety Evaluation of Pyraclostrobin in Apple and Soil

SHI Kai-wei<sup>1</sup>, ZHENG Zun-tao<sup>2</sup>, MA Cheng<sup>1</sup>, LI Li<sup>1</sup>

(1.State Key Laboratory of Integrated Management of Pest Insects and Rodents, Institute of Zoology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 2.Institute for Pesticide Control, Ministry of Agriculture, Beijing 100125, China)

**Abstract:** [Aims] Based on the method for the determination of pyraclostrobin in apple and soil, the dissipation dynamics and residues in apple and soil were investigated, and the safety of the application of this pesticide on apple was evaluated. [Methods] The samples were extracted with acetonitrile by ultrasound-assisted method, purified by primary secondary amine (PSA), and determined by high performance liquid chromatography equipped with ultraviolet detector (HPLC-UV). [Results] At fortified levels of 0.05-5.0 mg/kg, the average recoveries ranged from 90.8 to 94.2%, with the relative standard deviations (RSD) of 0.9-2.1%. The limit of quantification (LOQ) was 0.05 mg/kg. The linearity was acceptable in the range of 0.1-7.5 mg/kg. The results showed that the half-lives ( $t_{1/2}$ ) were 15.4 and 16.5 d in apple, while 19.3 and 21.0 d in soil from Beijing and Anhui, respectively. The final residues of pyraclostrobin in apple were in the range of 0.08-0.16 mg/kg on 21, 28 and 35 d after the last application with the high level of recommend dose and times. [Conclusions] The pyraclostrobin residue in apple harvested at 35 d after the final application was below the maximum residue limit set by China (MRL, 0.5 mg/kg), therefore, the apple was relatively safe to human.

**Key words:** pyraclostrobin; dissipation dynamics; residue; apple; soil

吡唑醚菌酯(pyraclostrobin),又名唑菌胺酯,为新型广谱杀菌剂,高效、低毒、对非靶标生物安全,对使用者和环境均安全友好。现已被广泛用于防治小麦、大麦、大豆、果树、草坪及其他大田作物上由子囊菌等几乎所有类型的真菌病原体引起的病害,如谷物上的叶枯病、锈病,花生上的褐斑病以及柑橘上的黑星病等<sup>[1]</sup>。在我国,吡唑醚菌酯在苹果上的最大残留限量为0.5 mg/kg。

目前,国内外有关吡唑醚菌酯在食品中的研究主要集中在检测方法方面<sup>[2-6]</sup>,主要的检测方法为高效液相色谱法和气谱法,有关吡唑醚菌酯在食品中的残留与行为

的研究限于草莓、玉米等作物<sup>[7-11]</sup>,未见其在苹果上的残留与行为研究。本文建立了一种简单有效的测定吡唑醚菌酯在苹果及其土壤中残留量的方法,并研究了吡唑醚菌酯在苹果上的残留及消解变化趋势,为该种农药在苹果上的安全使用提供科学依据。

### 1 材料与方法

#### 1.1 供试材料

试验农药:20%吡唑醚菌酯可湿性粉剂;试验作物:苹果(北京为富士、安徽为乔纳金);试验地点:北京市昌

收稿日期:2014-10-08,修返日期:2014-12-01

作者简介:石凯威(1990—),男,北京人,硕士研究生。

通讯作者:李莉(1981—),女,山西人,副研究员,博士,主要研究方向为农药残留分析与环境毒理。E-mail: lili2008@ioz.ac.cn。

平区和安徽省宿州市。

## 1.2 施药方法

推荐施药剂量:100~200 mg a.i./L(制剂1 000~2 000倍稀释),施药方法:喷雾,施药次数:3次,施药间隔:14 d;推荐安全间隔期:35 d。

## 1.3 田间试验设计

苹果残留消解动态按400 mg a.i./L(制剂500倍稀释)于苹果生长至半大时喷雾施药1次,分别于施药后0、1、3、5、7、10、14、21、30、45 d进行采样。土壤残留消解动态按控制剂量0.5 g/m<sup>2</sup>(100 mg a.i./m<sup>2</sup>)喷雾施药1次,分别于施药后0、1、3、5、7、10、14、21、30、45、60 d进行采样。

最终残留:按照推荐剂量的高剂量制剂量1 000倍稀释(200 mg a.i./kg)施药3次,施药间隔14 d,采样时间距离最后一次喷药的间隔时间为21、28、35 d。每个处理重复3次,每小区2棵树,另设清水空白对照。处理间设保护带。

## 1.4 分析方法

### 1.4.1 仪器与试剂

Agilent 1200LC液相色谱仪(Agilent Technologies,美国);昆山KQ-600型超声波清洗器,EYELA OSB-2000型旋转蒸发仪,瑞江TDL-40B型离心机,Thermo Pico 17离心机,XM-A108/109大功率碎冰机,QL-901 VORTEX涡旋器。

吡唑醚菌酯标准品:纯度97.0%,Dr. Ehrenstorfer Gmbh公司;氯化钠、乙腈(前处理用):分析纯;乙腈:色谱纯,经0.45 μm滤膜过滤,用于样品定容和液相色谱流动相。PSA:40 μm,安捷伦科技有限公司。

### 1.4.2 标准工作液的配制

准确称取吡唑醚菌酯标准品,色谱纯乙腈溶解并逐级稀释配制成质量浓度为0.10、0.20、0.50、1.0、2.0、5.0、7.5 mg/L的标准溶液系列,在1.4所述条件下进行测定。

### 1.4.3 提取与净化

冷冻的苹果样品用碎冰机粉碎,土壤样品测量含水量(残留量以干土计)。称取10 g苹果和土壤样品于50 mL离心管内,加入20 mL乙腈,超声提取15 min。加入6 g NaCl,剧烈摇动1 min,3 000 r/min离心3 min,取上清液10 mL于茄形瓶中,35 °C下旋转蒸发至干。

苹果残余物用2.5 mL色谱纯乙腈溶解后,移取1.5 mL至称有50 mg PSA吸附剂离心管中,涡旋1 min,10 000 r/min离心1 min,取上清液,过0.22 μm滤膜,待测定。土壤残余物用2.5 mL色谱纯乙腈溶解并定容,过0.22 μm滤膜,待测定。

### 1.4.4 色谱条件

色谱柱:Agilent HC-C<sub>18</sub>(4.6 mm×250 mm,5 μm);柱温:25 °C;进样量:20 μL;流动相:乙腈-水(体积比65:35);

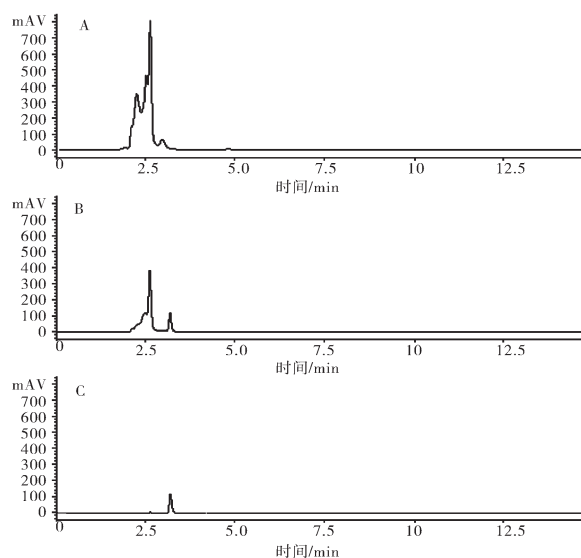
流速:1 mL/min;检测器:紫外检测器(VWD);波长:275 nm。

## 2 结果与分析

### 2.1 方法优化及线性范围、回收率、精密度、检出限和定量限

文献中,González-Rodríguez等<sup>[8]</sup>使用Envi Carb-II/PSA SPE柱净化,测定葡萄酒中的吡唑醚菌酯;You等<sup>[9]</sup>利用QuEChERS技术对玉米中的吡唑醚菌酯进行检测,对PSA、中性氧化铝、弗罗里硅土、GCB和C<sub>18</sub>几种分散净化剂的种类和用量进行优化,通过回收率、响应值以及峰形对比,最终选择50 mg C<sub>18</sub>净化;Zhang等<sup>[10]</sup>应用QuEChERS技术对花生中的吡唑醚菌酯进行净化测定。

本方法对实验室常用的弗罗里硅土柱和PSA分散净化方式进行了比较,PSA可以去除极性有机酸、某些糖类和脂类<sup>[12]</sup>,弗罗里硅土柱可以净化基质中的有机酸和酮类等杂质。PSA可以更好的吸附苹果提取液中的杂质。因此,最终选择简单、快速、有效的PSA分散净化方式进行实验。不同净化方式的空白样品色谱图见图1。

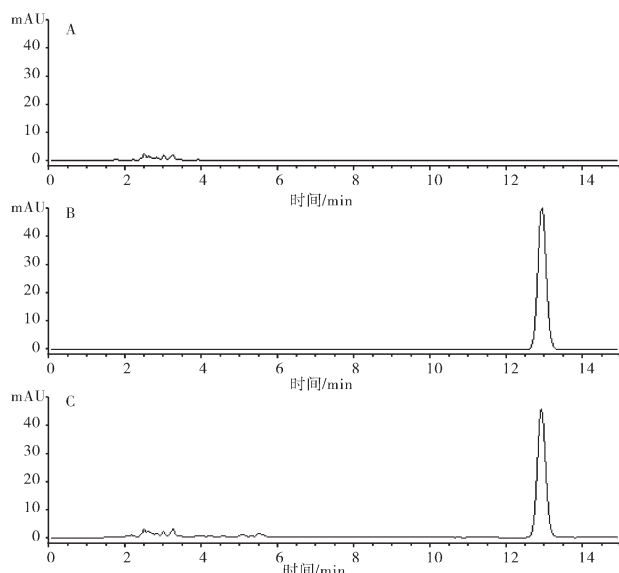


A 为不净化, B 为弗罗里硅土柱, C 为 PSA

图1 不同净化方式苹果空白样品色谱图

以吡唑醚菌酯标准溶液质量分数与峰面积作标准曲线。结果表明,在0.1~7.5 mg/kg的线性范围内,方程为 $y = 80.73x + 0.60$ ,相关系数 $r$ 为1.00,呈良好的线性关系。

在空白苹果和土壤中进行0.05、0.5、5.0 mg/kg三个质量分数的添加回收率试验,每个添加质量分数5个平行测定。吡唑醚菌酯在苹果和土壤中的平均回收率为90.8%~94.2%,相对标准偏差(RSD)为0.9%~2.1%,定量限(LOQ)为0.05 mg/kg。上述结果表明该方法具有良好的准确度和精密度。吡唑醚菌酯在苹果及溶剂中的色谱图见图2。平均添加回收率及相对标准偏差结果见表1。



A 为苹果空白, B 为溶剂标样 10 mg/L, C 为在苹果中添加 5 mg/kg

图2 吡唑醚菌酯在苹果及溶剂中的色谱图

表1 苹果和土壤中吡唑醚菌酯的添加回收率 (n=5)

样品	添加水平 / (mg·kg <sup>-1</sup> )	平均回收率 / %	相对标准偏差 RSD/
			%
苹果	0.05	93.2	1.6
	0.50	92.6	1.3
	5.00	90.8	2.1
土壤	0.05	94.2	2.0
	0.50	91.8	1.6
	5.00	90.8	0.9

## 2.2 吡唑醚菌酯在苹果和土壤中的消解动态

按400 mg a.i./kg(制剂500倍稀释)于苹果生长至半大时喷雾施药1次后,吡唑醚菌酯逐渐消解。吡唑醚菌酯在苹果和土壤中的消解符合一级动力学方程,拟合结果见表2。

表2 苹果和土壤中吡唑醚菌酯的消解动态

基质	地点	降解曲线(y=)	相关系数	半衰期(t <sub>1/2</sub> )/d
苹果	北京	0.794 5e <sup>-0.042x</sup>	0.940 3	16.5
	安徽	0.399 2e <sup>-0.045x</sup>	0.988 4	15.4
土壤	北京	1.568 6e <sup>-0.036x</sup>	0.953 3	19.3
	安徽	1.039 2e <sup>-0.033x</sup>	0.951 0	21.0

动态试验结果表明,吡唑醚菌酯的消解符合一级动力学,在北京和安徽苹果上的半衰期分别为16.5、15.4 d,且在苹果上的消解要比土壤中消解速率稍快。已有文献中,吡唑醚菌酯在玉米、花生、人参和葡萄中的半衰期分别为1.6~1.7<sup>[9]</sup>、10.3~11.2<sup>[10]</sup>、6.35~8.36<sup>[11]</sup>和3.7~3.8 d<sup>[13]</sup>,为易降解农药(t<sub>1/2</sub><30 d)。通常,农药的消解受物理和化学等多方面因素影响,例如光、热、pH值、湿度和生长稀释作用。生长稀释是农药喷洒到作物体后,由于作物的自身生长而导致农药在植物体内单位含量相对下降的物理过程<sup>[14]</sup>。喷药时苹果仍处于生长阶段,苹果个体的生长对

吡唑醚菌酯的残留量有稀释作用。本试验中作物生长状况是苹果上消解快于土壤中的主要因素之一。2地苹果品种虽不同,生长状况相似,稀释作用相近,因此吡唑醚菌酯在2地苹果上的半衰期没有明显差别。

试验中,吡唑醚菌酯在2地土壤中的半衰期没有明显差别,主要原因是2地土壤种类和pH值相近,北京和安徽的土壤均属于沙壤土,pH值分别为7.1、7.4。据报道,在花生土壤中的半衰期为13.1~16.5 d<sup>[9]</sup>,在人参土壤中的半衰期为8.75 d<sup>[11]</sup>,在葡萄土壤中的半衰期为8.7~10.2 d<sup>[13]</sup>,吡唑醚菌酯在土壤中的降解速率受试验年份天气、降水情况、土壤种类、pH值、有机质含量等综合因素影响。

## 2.3 吡唑醚菌酯在苹果和土壤中的最终残留

施药次数3次,施药间隔14 d,苹果和土壤样品采收间隔分别为21、28、35 d时采收,吡唑醚菌酯在苹果和土壤上最终残留量分别为0.08~0.16、0.25~0.68 mg/kg,结果见表3。

表3 苹果和土壤中吡唑醚菌酯的最终残留量

样品	施药次数	采收间隔 /d	残留量/(mg·kg <sup>-1</sup> )	
			北京	安徽
苹果	3	21	0.16	0.11
		28	0.14	0.08
		35	0.12	0.08
土壤	3	21	0.39	0.68
		28	0.25	0.50
		35	0.37	0.58

最终残留试验结果表明,3个采收间隔期苹果中的吡唑醚菌酯残留量均低于我国的最高残留限量0.5 mg/kg(GB 2763—2014),说明所推荐的安全间隔期是合理的。

## 3 结论

建立了高效液相色谱法检测分析苹果和土壤中的吡唑醚菌酯的残留方法。该方法快速简单,有良好的准确度和精密度,可满足农药残留检测标准。研究了吡唑醚菌酯在苹果核土壤中的消解动态和最终残留,为该杀菌剂的安全摄入评估提供有效依据。吡唑醚菌酯在北京和安徽苹果的半衰期分别为16.5、15.4 d,土壤的半衰期分别为19.3、21 d。3个采收间隔期的最终残留结果均低于我国的最高残留限量,推荐施药后35 d采收。

## 参考文献:

- [1] 杨丽娟,柏亚罗. 甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂-吡唑醚菌酯[J]. 现代农药, 2012, 11(4): 46-50.
- [2] 周先学,刘传德,鹿泽启,等. 苹果与土壤中吡唑醚菌酯残留分析方法研究[J]. 中国农学通报, 2014, 30(10): 312-315.
- [3] 郑杨,戴海波,刘运凤,等. 吡唑醚菌酯-烯酰吗啉18.7%水分散粒剂高效液相色谱分析[J]. 农药科学与管理, 2009, 29(12): 9-12.
- [4] 张志勇,王冬兰,刘贤进. 西瓜与土壤中吡唑醚菌酯残留的分析方法[J]. 安徽农业科学, 2011(34): 19386-19387.

(下转第 57 页)

品净化的最优选择,证明PSA对棉籽中的脂肪酸以及棉叶中的色素的净化无显著效果,而与李增梅等<sup>[9]</sup>的研究结果则基本一致,采用玻璃层析柱,不仅提高了样品承载量,同时有效减少了在255 nm紫外波长下有色谱吸收的物质,大大降低了干扰,其中脂肪酸的净化率高达89%以上,主要色素成分叶绿醇的平均净化率达50%左右,这不仅减少了杂质对色谱系统的污染、降低了维护成本,同时也为分析检测的准确定量提供保障。本文的研究结果为复杂基质的农药残留分析检测提供了很好的解决思路,采用GC-MS技术对棉籽及棉叶中的主要成分进行了初步鉴定,并结合二极管阵列检测技术,考察了净化前后色谱峰吸收的变化以及杂质的主要吸收波长范围,有针对性的选择净化方法,为其他农药在棉叶及棉籽上的分析检测提供了有利参考,同时为今后研究棉籽及棉叶中的化学成分奠定基础。

## 参考文献:

- [1] 赵延胜. 基于有机磷农药残留检测的韭菜复杂基质净化技术研究(学位论文)[D]. 苏州: 江苏大学, 2009.
- [2] 丁旭光, 侯冬岩, 回瑞华, 等. 棉籽化学成分的分析[J]. 分析试验室, 2005, 24(11): 57-60.
- [3] 刘永利, 丁琦, 贾福艳, 等. 液相色谱串联质谱法分析氟铃脲在棉花中的残留[J]. 农药, 2012, 51(12): 905-906.
- [4] 毛江胜, 刘宾, 郭栋梁, 等. 氟铃脲在棉花和土壤中的残留与降解行为研究[J]. 生态环境学报, 2011, 20(2): 364-367.
- [5] 路彩虹, 刘新刚, 董丰收, 等. 烯啶虫胺在棉花和土壤中的残留及消解动态[J]. 环境化学, 2010, 9(4): 614-618.
- [6] 刘满满, 康澍, 姚成. QuEChERS方法在农药多残留检测中的应用研究进展[J]. 农药学报, 2013, 15(1): 8-22.
- [7] 盛宇, 徐军, 刘新刚, 等. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法快速检测棉花和土壤中氟铃脲的残留[J]. 农药学报, 2010, 12(3): 294-298.
- [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] 李增梅, 邓立刚, 岳晖, 等. 霸螨灵在棉花和土壤中的残留降解动态[J]. 生态与农村环境学报, 2009, 25(4): 106-109.

责任编辑 李新

(上接第47页)

- [5] ESTEVE-TURRILLAS F A, MERCADER J V, AGULLÓ C, *et al.* Development of Immunoaffinity Columns for Pyraclostrobin Extraction from Fruit Juices and Analysis by Liquid Chromatography with UV Detection[J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(30): 4902-4909.
- [6] 王岩, 姚威风, 梁爽, 等. 甘蓝和土壤中吡啶醚菌酯·烯酰吗啉残留分析[J]. 农药, 2011, 50(1): 46-47.
- [7] 张志恒, 李红叶, 吴珉, 等. 百菌清, 腈菌唑和吡啶醚菌酯在草莓中的残留及其风险评估[J]. 农药学报, 2009, 11(4): 449-455.
- [8] GONZÁLEZ-RODR ÍGUEZ R M, CANCHO-GRANDE B, SIMAL-GÁNDARA J. Efficacy of New Commercial Formulations to Control Downy Mildew and Dissipation of Their Active Fungicides in Wine after Good Agricultural Practices[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2009, 89(15): 2625-2635.
- [9] YOU Xiang-wei, LIU Cong-yun, LIU Feng-mao, *et al.* Dissipation of Pyraclostrobin and Its Metabolite BF-500-3 in Maize under Field Conditions[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2012, 80: 252-257.
- [10] ZHANG Feng-zu, WANG Lei, ZHOU Li, *et al.* Residue Dynamics of Pyraclostrobin in Peanut and Field Soil by QuEChERS and LC-MS/MS[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2012, 78: 116-122.
- [11] 王燕, 王春伟, 高洁, 等. 高效液相色谱-串联质谱法研究吡啶醚菌酯在人参根、茎、叶和土壤中的残留动态及最终残留[J]. 华南农业大学学报, 2014, 35(3): 69-73.
- [12] 李琰, 蔡跃, 杨胜琴, 等. 改进的 QuEChERS方法配合 GPC-GC-MS在线联用系统测定果蔬中31种农药残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, 21(2): 277-279.
- [13] 李瑞娟, 于建垒, 宋国春, 等. 60% 唑啉·代森联水分散剂中吡啶醚菌酯在葡萄和土壤中的残留分析[J]. 环境化学, 2010(4): 619-622.
- [14] 夏会龙, 王运浩, 万海滨, 等. 茶树生长稀释在农药降解中的定量[J]. 茶叶科学, 1992, 12(1): 1-6.

责任编辑 李新

## 扬农化工南通项目投料试车 麦草畏产能将达 6500 t

扬农化工南通项目2014年12月上旬已投料试车,5000 t麦草畏项目已经开工,预计2015年1季度正式投产。南通项目于2013年3月投建,项目实施方为扬农控股子公司江苏优嘉化学有限公司,涉及5000 t/年麦草畏、5000 t/年莠亭酸甲酯、800 t/年联苯菊酯、600 t/年氟啶胺及300 t/年抗倒酯5个项目,投资总额达6.1428亿元。

受草甘膦抗性杂草问题加剧、孟山都耐麦草畏转基因性状在美国获批,耐麦草畏转基因大豆、棉花作物品种有望于近期商业化等的影响,麦草畏潜在需求巨大。据业内人士预测,未来麦草畏市场需求将从1.5万t增至5万t左右。

扬农在麦草畏生产上在国内占据绝对优势。麦草畏原料二氯苯或三氯苯在国内仅为扬农集团生产,国内所有麦草畏的生产原料基本均采购自扬农集团。其次,麦草畏生产工艺复杂,扬农对麦草畏二氯苯工艺的掌握和控制已达到极高水平,生产成本得到了控制,已降至与三氯苯法相当。此外,在环保方面,公司也已做好大量前期投入,保证三废排放符合标准。据悉,扬农化工麦草畏产能即将达到6500 t,全球市场占有率将达30%以上。