

崔丽丽, 冯志伟, 高洁, 等. 氟菌唑在人参和土壤中的残留动态和残留限量研究[J]. 华南农业大学学报, 2014, 35(1): 69-72.

氟菌唑在人参和土壤中的残留动态和 残留限量研究

崔丽丽^{1,2}, 冯志伟³, 高洁¹, 许允成¹, 王春伟¹,

(1 吉林农业大学农学院, 吉林 长春 130118; 2 中国农业科学院特产研究所, 吉林 长春 130112;

3 延边大学农学院, 吉林 延吉 133002)

摘要:【目的】对人参中氟菌唑残留动态进行研究,使其在人参上的使用合理化.【方法】通过田间试验和气质联用方法检测了质量分数为30%氟菌唑WP施药后0、7、14、21、28和74 d(收获期)在人参和土壤中的消解动态及最终残留量.【结果和结论】施药剂量为1 000 g·hm⁻²,施药1次时,氟菌唑在人参和土壤中的原始沉积量分别为0.54和0.25 mg·kg⁻¹;半衰期分别为19.9和25.4 d;收获时鲜人参根中氟菌唑最终残留量为0.04 mg·kg⁻¹、干人参的残留量为0.14 mg·kg⁻¹;综合多方面因素,建议我国鲜人参中氟菌唑的最大残留限量值(MRL)暂定为0.05 mg·kg⁻¹、干人参暂定为0.20 mg·kg⁻¹;施药量不高于1 000 g·hm⁻²,一个生长季节施药1次.安全间隔期无法确定.

关键词:氟菌唑;人参残留;土壤残留;气质联用色谱法(GC-MS)

中图分类号:S481+.8

文献标志码:A

文章编号:1001-411X(2014)01-0069-04

Residual dynamics and residual limits of triflumizole in ginseng and soil

CUI Lili^{1,2}, FENG Zhiwei³, GAO Jie¹, XU Yuncheng¹, WANG Chunwei¹,

(1 College of Agronomy, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China;

2 Institute of Special Wild Economic Animal and Plant Science, CAAS, Changchun 130112, China;

3 College of Agriculture, Yanbian University, Yanji 133002, China)

Abstract:【Objective】The research aims to achieve the reasonable application of triflumizole in *Panax ginseng*. 【Method】Field trial and gas chromatography mass spectrometry were carried out to study residual decline and final residues of triflumizole 30% WP after being sprayed in 0, 7, 14, 21, 28, 74 days. 【Result and conclusion】The results showed that the original deposition of triflumizole was 0.54 and 0.25 mg·kg⁻¹ respectively in ginseng and soil; the half-life of triflumizole was 19.9 and 25.4 d respectively in ginseng and soil. The final residue was 0.04 mg·kg⁻¹ and 0.14 mg·kg⁻¹ respectively in fresh root and dry root, while the sprayed dosage was 1 000 g·hm⁻². Based on many factors, the maximum residual limit (MRL) of triflumizole is suggested to be 0.05 mg·kg⁻¹ and 0.2 mg·kg⁻¹ in the fresh root and dry root respectively. Application of triflumizole should be just once in every growing season, and the practical dosage should not be over 1 000 g·hm⁻². The preharvest interval can not be determined.

Key words: triflumizole; residual in ginseng; residual in oil; GC-MS

收稿日期:2012-12-31 优先出版时间:2013-11-07

优先出版网址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/44.1110.S.20131107.1610.015.html>

作者简介: 崔丽丽(1984—),女,硕士, E-mail: cbscui@126.com; 通信作者: 高洁(1964—),女,教授,博士, E-mail: jiegao115@126.com

基金项目: 吉林省世行贷款农产品质量安全项目(2011-Z24); 吉林省2011年人参产业发展专项资金项目(2011省财政厅)

氟菌唑(Triflumizole)是日本曹达公司于1979年开发的一种咪唑类低毒高效麦角甾醇脱甲基化抑制剂,是一种高效、低毒、低残留的内吸性杀菌剂,对白粉病、锈病等兼具预防和治疗作用,广泛用于防治麦类、蔬菜、瓜果的白粉病、锈病,茶树炭疽等病害^[1],其制剂具有活性高,使植物不易产生抗药性等特点而受到普遍重视.其单剂和混剂主要用于防治人参的黑斑病、灰霉病、疫病、根腐病、立枯病、锈腐病等^[2].氟菌唑在蔬菜、水果及麦类上有检测方法^[3]及残留报道^[3],但未见在人参上的残留报道.本文以气相色谱质谱联用法研究了氟菌唑在人参根及土壤中的残留动态.

1 材料与方 法

1.1 材 料

品种为5年生二马牙人参.

仪器:Agilent 6890/Agilent 5973气相色谱质谱仪(美国安捷伦公司)、组织捣碎机(20 000 r/min)、匀浆机(德国IKA)、RE-52A旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂)、分析天平、固相萃取柱(Florisil[®], 1 000 mg, 6 mL或相当者)、常用玻璃器皿.

试剂:药剂为氟菌唑WP(w 为30%),氟菌唑标准品(w 为99.5%)由北京迪马公司提供.正己烷、丙酮、乙腈等所用的有机试剂均为优级纯,水为二级蒸馏水^[4],氯化钠(于140℃烘4h后置于干燥器中备用).

1.2 方 法

试验在吉林省抚松县松江河镇曙光林场人参地进行,2010年7月2日采用背负式喷雾器喷雾打药,小区面积为15 m².

1.2.1 消解动态试验 参照文献^[5-8]的方法人参长期1次施药,多次采样.试验设高剂量1 000 g·hm⁻²和空白对照,3次重复.在施药后间隔为0(在施药后药液基本风干的2h之内)、7、14、21、28、74 d(收获期)分别采样.每小区按对角线取5点,取土深度为0~10 cm,四分法留样1.0 kg.同期采集空白样品,标签标记后在-20℃条件下保存.

1.2.2 最终残留试验 高低施药剂量分别为1 000 g·hm⁻²和660 g·hm⁻²,3次重复,施药1次.设空白对照,采样时间为施药后21、28、74 d(收获期),采样和试样保存的方法同消解动态试验.

1.2.3 试样的制备、提取和净化 室温下解冻保存样品,人参直接放入组织捣碎机中倒碎;土壤40℃烘干后过40目(380 μm)筛,各称取1 kg密封标记,于-20~-16℃条件下保存备用.分别精密称取人

参和土壤10.00 g于烧杯中,加入30 mL乙腈,匀浆机中高速匀浆2 min.分别将人参和土壤提取液在布氏漏斗(布氏漏斗放定量滤纸)中抽滤,加入20 mL乙腈分2次洗烧杯,洗液一并抽滤,滤液剧烈震荡摇匀,室温下静置10~30 min,使乙腈相与水相充分分层.吸取10 mL上层有机相于圆底烧瓶中,在40℃下旋转蒸发器中蒸发至近干,准确加入5.0 mL丙酮溶解残渣,供净化.预淋洗:将弗罗里硅柱安装在固相萃取装置上,加入5 mL丙酮-正己烷(体积比1:9),弃去流出液;再加入5 mL丙酮-正己烷,弃去流出液.净化:弗罗里硅柱预淋洗后,当溶剂液面到达柱吸附层表面时,立即倒入上述待净化溶液;用5 mL丙酮-正己烷(体积比1:9)洗2次盛装提取液的圆底烧瓶,洗液过柱,收集液在旋转蒸发仪上旋转蒸发至近干,加2 mL正己烷定容,供检测.

1.2.4 GC-MS测定及条件 色谱柱:HP-5石英毛细管柱,30 m×0.25 mm(内径)×0.25 μm(膜厚);程序:初始柱温120℃保持1 min,10℃/min升至260℃后保持10 min,自动调谐模式,进样口温度250℃,检测器温度280℃,载气为氦气($\varphi \geq 99.999\%$),流速1.0 mL/min;尾吹气流量29 mL/min,进样体积为1 μL,进样方式为脉冲不分流进样,脉冲压172 250 Pa,延时0.75 min后开阀.离子源为电子轰击源(EI),70 eV电离能量,溶剂延迟时间8 min.SIM选择离子监测模式,选择离子为: m/z 73、 m/z 278、 m/z 287,其中 m/z 73为定量离子.

1.3 残 留 量 计 算

残留量按下式计算:

$$X = \frac{A_i \cdot C_0 \cdot V_1 \cdot V_2}{A_0 \cdot M \cdot V_3}$$

式中: X 为试样中被测农药残留量(mg·kg⁻¹); A_i 为样品溶液中被测农药的峰面积(Hz); A_0 为标准工作溶液中被测农药的峰面积(Hz); C_0 为标准工作溶液中被测农药的质量浓度(mg/L); V_1 为提取溶剂体积(mL); V_2 为样品最终定容体积(mL); V_3 为移取样液量(mL); M 为称取的样品质量(g).

1.4 标准曲线制作和回收率的测定

将100 mg/L氟菌唑标准储备液配制成0.01、0.05、0.50、1.00、5.00、10.00 mg/L的标准工作液,按选定的试验方法进行试验,经选择离子定量扫描,以峰面积(y)为纵坐标、以进样量(x)为横坐标作标准曲线,得氟菌唑的线性回归方程和相关系数.

分别准确称取空白对照区的土壤10.00 g,人参10.00 g空白试样,每份中准确加入一定量的氟菌唑标准溶液,使添加质量分数分别为0.05、0.10、0.50

$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,按上述所选择的最优条件进行测定,每个添加试验设定 3 个平行和 1 个对照,计算加标平均回收率和 3 次测定的相对标准偏差(RSD).

2 结果与分析

2.1 标准曲线和回收率

本试验氟菌唑的线性回归方程为 $y = 39\ 958x + 1\ 913.9$, $R^2 = 0.999\ 6$,标准曲线如图 1,表明氟菌唑标准液在 $0.01 \sim 10\ \text{mg/L}$ 内呈良好线性.本方法的最低检出质量浓度为 $0.002\ \text{mg/L}$.

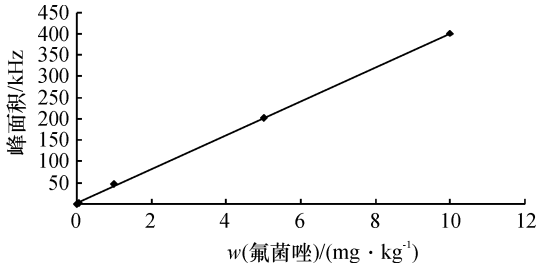


图 1 氟菌唑标准曲线

Fig. 1 Standard curve of triflumizole

从表 1 中可见,氟菌唑在 $0.05 \sim 0.50\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的添加水平下,平均回收率人参根和土壤中分别在 $80.1\% \sim 106.6\%$ 、 $82.0\% \sim 87.8\%$ 之间,相对标准偏差(RSD)分别为 $4.33\% \sim 5.77\%$ 、 $2.82\% \sim 5.77\%$.该方法对氟菌唑具有良好的分离效果,灵敏度和准确度均符合农药残留分析要求.

表 1 氟菌唑在人参和土壤中的添加回收率

Tab. 1 Recoveries of triflumizole in ginseng and soil

w (氟菌唑)/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	人参根		土壤	
	添加 回收率/%	RSD/%	添加 回收率/%	RSD/%
0.05	80.1	5.15	82.0	2.82
0.10	96.6	5.77	83.3	5.77
0.50	106.6	4.33	87.8	5.34

2.2 降解动态和最终残留试验

30% 氟菌唑 WP 在人参根及土壤中的消解动态试验结果经对数转换与回归分析,得出降解动态方程,从表 2 中可以看出,氟菌唑在人参、土壤中降解动态符合一级反应动力学方程 $C_t = C_0 e^{-kt}$,由此可求出原始沉积量 C_0 和降解半衰期 $T_{1/2} = \ln 2 / k$.氟菌唑人参和土壤半衰期分别为 19.9 和 25.4 d,均属于易降解农药 ($T_{1/2} < 30\ \text{d}$) (表 2).

质量分数为 30% 氟菌唑 WP 在人参根及土壤中的最终残留试验结果表明:在人参生长期施用 1 次质量分数为 30% 氟菌唑 WP,收获期推荐使用剂量 ($660\ \text{g} \cdot \text{hm}^{-2}$) 和高剂量 ($1\ 000\ \text{g} \cdot \text{hm}^{-2}$) 根中残留

量分别为未检出和 $0.04\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,土壤残留量为 0.014 和 $0.028\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (表 3).

表 2 氟菌唑在人参根及土壤中的消解动态¹⁾

Tab. 2 Residual dynamics of triflumizole in ginseng and soil

$t_{\text{取样}}/\text{d}$	人参		土壤	
	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	0.54	-	0.253	-
7	0.45	16.23	0.164	35.18
14	0.29	45.18	0.110	56.52
21	0.23	57.91	0.115	54.55
28	0.12	77.14	0.111	56.12
74	0.04	92.07	0.028	88.93
消解方程	$C = 0.048\ 1e^{-0.034\ 7t}$		$C = 0.208\ 9e^{-0.027\ 3t}$	
相关系数(R)	0.950 2		0.954 3	
半衰期/d	19.9		25.4	

1) 施药量 $1\ 000\ \text{g} \cdot \text{hm}^{-2}$

表 3 氟菌唑在人参根及土壤中的最终残留量¹⁾

Tab. 3 Final residues of triflumizole in ginseng and soil

$t_{\text{取样}}/\text{d}$	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$			
	人参根		土壤	
	I	II	I	II
21	0.024	0.23	0.110	0.115
28	0.023	0.12	0.047	0.111
收获期	未检出	0.04	0.014	0.028

1) I、II 分别为收获期推荐使用剂量 $660\ \text{g} \cdot \text{hm}^{-2}$ 和高剂量 $1\ 000\ \text{g} \cdot \text{hm}^{-2}$.

3 讨论与结论

按高剂量 $1\ 000\ \text{g} \cdot \text{hm}^{-2}$ 施药 1 次,质量分数为 30% 氟菌唑 WP 在人参根及土壤中的降解半衰期分别为 19.9 和 25.4 d,小于 30 d,属于易降解农药.其在人参上的最终残留量为 $0.04\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,如果按照 3.5 kg 鲜人参可制成 1 kg 干人参计算,不考虑人参加工过程中氟菌唑的降解,推测出干人参中氟菌唑的最终残留量为 $0.14\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,因此,建议质量分数为 30% 氟菌唑 WP 在人参鲜根中的最大残留限量值(MRL)可暂定为 $0.05\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,干参中的 MRL 可暂定为 $0.2\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,在人参生长期与其他杀菌剂交替施用,施药量不高于 $1\ 000\ \text{g} \cdot \text{hm}^{-2}$,施药 1 次.从国际食品法典委员会(CAC)可查得氟菌唑的每日允许摄入量(ADI)为 $0.05\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [9-10],按照人均体质量 60 kg,中国人每日摄入的食品标准总量为 1.028 6 kg,植物油的摄入量为 0.032 7 kg,人参在日常食用比植物油要少,以食用油来计算,仅占

3.18%, 则氟菌唑在人体内毒理学上最大允许残留量为 $MLRs = (ADI \text{ 值} \times 60) \div 3.18\% = 94.34 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 据此建议氟菌唑在人参鲜根中的 MRL 为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 干参中的 MRL 为 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 是合理的, 小于毒理学上允许的最大残留限量. 国外欧盟 (http://ec.europa.eu/food/plant/protection/pesticide/index_en.html) 和韩国 (<http://www.mfds.go.kr/index.do?mid=19&seq=46793&cmd=v>) 规定氟菌唑在人参根中的最大残留限量均为 $0.10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 而美国、加拿大、日本、澳大利亚目前没有提出氟菌唑在人参中的限量标准^[11-13]. 日本在苹果、葡萄、梨上规定氟菌唑的残留限量值为 $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 韩国在韭菜、甘蓝、茼蒿上残留限量值为 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 而加拿大在苹果上残留限量为 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 各国在蔬菜药草中的最大残留限量值 MRLs 在 $0.5 \sim 5.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, 我国目前没有制定氟菌唑在蔬菜、水果和人参中的残留限量标准^[14].

本试验中采用气相色谱质谱联用(GC-MS)进行检测, 该方法是近年来发展起来的分析检测技术, 逐步成为农药残留分析的常用方法. 其最大特点是将气相色谱和质谱仪连接起来, 可以减少干扰物影响, 既有气相色谱高分离效能, 又有质谱鉴定化合物结构的特点, 可达到同时定性和定量的检测目的^[15]. 本试验中氟菌唑的最低检出浓度 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 添加回收率为 $80.1\% \sim 106.6\%$, 相对标准偏差为 $2.82\% \sim 5.77\%$, 符合残留试验要求. 关于氟菌唑的残留检测方法, 国内报道了氟菌唑在水果、蔬菜和茶中的高效液相色谱检测方法, 蔬菜中及原药的气相色谱质谱检测方法^[3,16-17], 本试验中采用的 GC-MS 方法检测人参中氟菌唑的残留量国内鲜见报道.

参考文献:

- [1] 刘长令. 世界农药大全: 杀菌剂卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 202-203.
- [2] 王春伟. 吉林省人参主要病害安全用药技术研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2011.
- [3] 中华人民共和国农业部. NY/T1379—2007 蔬菜中 334 种农药多残留的测定气相色谱质谱法和液相色谱质谱法[S]. 北京: 中国农业出版社, 2007.
- [4] 中华人民共和国农业部. GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [5] 刘光学. NY/T 788—2004 农药残留试验准则[S]. 北京: 中国农业出版社, 2004.
- [6] 中华人民共和国农业部. GB/T 8321.1—9 农药合理使用准则(所有部分)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2000-2009.
- [7] 张志恒. 农药合理使用规范和最高残留限量标准[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [8] 中华人民共和国农业部. NY/T789—2004 农药残留分析样本的采样方法[S]. 北京: 中国农业出版社, 2004.
- [9] WHO. Guidelines for predicting dietary intake of pesticide residues(revised)[M]. Geneva: WTO, 1997.
- [10] FAO, WHO. Codex Alimentarius Commission Procedural Manual[S]. Rome: Agriculture and consumer protection, 2004.
- [11] The Japanese Ministry Ofhealth, Labour and Welfare. The first draft of provisional maximum residue limits (MRLs) for agricultural chemicals in foods[DB/OL]. (2006-04-14) [2012-12-20]. <http://www.mhlw.go.jp/english/topics/mrls/final/dl/mrls10-70.pdf>.
- [12] United States Environmental Protection Agency. PHOSMET/PHOSMET OXON papers that were accepted for EC-OTOX[DB/OL]. (2011-05-19) [2012-12-20]. <http://www.epa.gov/espp/litstatus/effects/redleg-frog/phosmet/appendix-e.pdf>.
- [13] Health Canada's Pest Management Regulatory Agency (PMRA), Pesticides & Pest management [DB/OL]. (2012-02-29) [2012-12-20]. <http://www.hc-sc.gc.ca/cps-spc/pest/part/protect-proteger/food-nourriture/mrl-definitions-lmr/index-eng.php>.
- [14] 食品伙伴网. 农兽药数据库[DB/OL]. [2012-12-20]. <http://db.foodmate.net/pesticide/>.
- [15] 秦红霖. 气质联用技术在食品农药残留测定中的应用[J]. 中国实用医药, 2011, 6(7): 268-269.
- [16] 佚名. JAP 059 氟菌唑检测方法[S]. 东京: 标准出版社, 2006.
- [17] 李维宏, 赵梦. 氟菌唑原药气相色谱分析方法研究[J]. 浙江化工, 2010, 41(6): 29-30.

【责任编辑 霍 欢】