

烯肟菌酯在苹果及土壤中的残留动态研究*

秦冬梅¹ 徐应明^{2**} 黄永春² 孙扬² 刘良柱²

(1 农业部农药检定所残留室, 北京, 100026;

2 农业部环境保护科研监测所, 农业部农业环境与农产品安全重点开放实验室, 天津, 300191)

摘要 对烯肟菌酯在苹果和土壤中的残留消解规律和最终残留进行分析, 结果表明, 烯肟菌酯的最小检出量为 4.10×10^{-13} g, 对苹果和土壤中烯肟菌酯的最小检出浓度分别为 $0.002 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.003 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 苹果中烯肟菌酯的平均回收率为 92.19%—97.69%, 变异系数为 4.78%—10.71%; 土壤中烯肟菌酯平均回收率为 100.43%—107.84%, 变异系数为 2.21%—4.61%。烯肟菌酯在苹果中的消解动态以及最终残留试验显示, 烯肟菌酯消解较快, 在天津市和合肥市两地苹果中降解的半衰期分别为 7.74d 和 2.91d, 土壤中降解的半衰期分别为 8.85d 和 11.09d。在苹果树上按推荐剂量的 2 倍使用 18% 氟环唑·烯肟菌酯悬浮剂施药 3 次, 距最后一次施药 21d, 烯肟菌酯在苹果和土壤中的残留量分别为 $0.0247 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ — $0.0843 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.1013 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ — $0.1480 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 苹果收获时烯肟菌酯的消解率在 90% 以上。

关键词 烯肟菌酯, 苹果, 土壤, 气相色谱法。

烯肟菌酯属甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂, 具有杀菌谱广、活性高、毒性低和与环境相容性好等特点, 对由鞭毛菌、结合菌、子囊菌、担子菌及半知菌引起的多种植物病害有良好的防治效果^[1, 2]。

本文研究了烯肟菌酯在苹果和土壤中的残留分析方法, 并测定了它在天津市和安徽省合肥市两地田间试验使用后的残留动态规律和最终残留量。

1 实验部分

1.1 田间试验

将 18% 氟环唑·烯肟菌酯悬浮剂(烯肟菌酯标准品纯度为 98.3%, 由沈阳化工研究院试验厂提供)分别在天津市及安徽省合肥市两地进行消解动态试验及最终残留试验。试验均设空白对照区、高剂量试验区、低剂量试验区和消解动态试验区。

1.1.1 残留消解动态试验

采用 1 次施药多次采样的方法进行。在供试的苹果园中, 设 3 个重复的施药处理区和 1 个不施药的对照区, 每个小区 3 棵苹果树。参照农业部行业标准《农药残留试验准则》(NY/T 788), 在苹果幼期(约成熟苹果一半大小)按照推荐剂量的 2 倍(450 倍稀释液)手动喷药。施药后 1h, 1d, 3d, 7d, 14d, 21d, 28d 和 35d, 每个小区随机同步采集苹果和土壤样品, 进行消解动态试验。

苹果肉切碎混匀, 按四分法取 0.5kg 样品, -20°C 保存待测, 土壤样品去掉小石块等杂物, 过 40 目筛, 按四分法取 0.5kg 样品, -20°C 保存待测。

1.1.2 最终残留试验

试验处理浓度分别为推荐剂量(900 倍稀释液)和推荐剂量的 2 倍(450 倍稀释液), 施药 2—3 次, 每组设 3 个重复的施药处理区, 每个小区 3 棵树, 每次施药间隔 10d, 距最后一次施药 7d, 14d 和 21d 各采样一次, 进行最终残留试验。采样方法同残留消解动态试验。

1.2 分析方法

苹果样品的提取: 称取 20g 切碎混匀的苹果样品置于捣碎杯中, 加入 50ml 丙酮, 于高速组织捣碎机捣碎匀浆 3min, 减压抽滤, 用 40ml 丙酮分 3 次洗涤滤渣, 滤液转入 500ml 分液漏斗中, 加入

50ml 3% 氯化钠溶液, 分别向分液漏斗中加入 40ml, 30ml 和 30ml 二氯甲烷, 充分振摇后静置分层, 取下层有机相, 经无水硫酸钠干燥后收集于平底烧瓶中, 在旋转蒸发器上(50℃水浴)减压浓缩近干, 待净化.

土壤样品的提取: 称取 20g 土壤样品置于 300ml 具塞三角瓶中, 分别加入 10ml 水和 50ml 丙酮, 在振荡器上振荡 2h, 静置过夜, 减压抽滤, 其余步骤同苹果样品的提取.

层析柱的净化: 取长 25cm, 内径 1cm 玻璃层析柱, 底部垫少量的玻璃棉, 首先加入 15ml 正己烷, 然后自下而上按次序装入 2g 无水硫酸钠、3g 加 5% 水脱活的氧化铝和 2g 无水硫酸钠, 稍加振实. 用 15ml 二氯甲烷预淋, 弃去预淋液, 将待净化的样品浓缩液转移至柱中, 用 20ml 二氯甲烷淋洗液分两次淋洗, 收集淋洗液, 浓缩至 2ml, 氮气吹干, 用正己烷溶解定容至 10ml, 用气相色谱仪测定.

气相色谱条件: Agilent 6890 气相色谱仪, 带电子捕获检测器(GC-ECD); 色谱柱: HP-5 色谱柱, 5% Phenyl methyl siloxane, 30.0 μ m \times 0.32mm \times 0.25 μ m; 进样口温度: 220℃; 检测器(ECD)温度: 280℃; 柱温: 190℃ (保持 0.5 min), 以 8℃ \cdot min⁻¹ 升至 270℃ (保持 8min); 载气(N₂)流速: 5.0ml \cdot min⁻¹; 保留时间: 15'09".

采用外标峰面积定量计算. 样品回收率用单点校正法定量, 样品最终残留及消解动态试验用标准曲线法定量.

2 结果与讨论

2.1 方法灵敏度、准确度及精密度

采用最低检出量和最低检出浓度来表示本方法的灵敏度^[3]. 烯炔菌酯在苹果和土壤中的最低检出量为 4.10 \times 10⁻¹³g, 最低检出浓度分别为 0.002 mg \cdot kg⁻¹ 和 0.003 mg \cdot kg⁻¹.

本方法的准确度及精密度采用添加回收率和变异系数来表示^[4,5]. 在制备的空白苹果和土壤样品中添加适量的烯炔菌酯标准溶液, 按上述分析方法测定回收率, 空白样品均用 20g(\pm 0.1g), 添加浓度及测定结果列于表 1.

从表 1 可知, 苹果中烯炔菌酯的平均回收率为 92.19%—97.69%, 变异系数为 4.78%—10.71%; 土壤中烯炔菌酯的平均回收率为 100.43%—107.84%, 变异系数分别为 2.21%—4.61%, 符合农药残留分析的要求.

表 1 烯炔菌酯在苹果和土壤中的添加回收率

Table 1 Recovery ratio of enestrobrurin in the apples and soil fortified with enestrobrurin

添加浓度/mg \cdot kg ⁻¹	回收率/%					平均回收率/%	变异系数/%	
	1	2	3	4	5			
苹果	0.25	92.74	86.08	98.46	95.49	97.04	93.96	5.20
	0.5	103.57	97.65	90.73	99.58	96.93	97.69	4.78
	1.0	85.37	80.00	108.06	95.67	91.85	92.19	10.71
土壤	0.25	103.58	98.24	99.37	99.09	101.87	100.43	2.21
	0.5	98.77	103.64	98.03	101.91	103.57	101.18	2.62
	1.0	112.71	113.63	102.86	105.64	104.36	107.84	4.61

2.2 烯炔菌酯在苹果及土壤中的消解动态

从表 2 可以看出, 烯炔菌酯的原始沉积量: 在天津地区苹果和土壤中分别为 0.9184mg \cdot kg⁻¹ 和 0.6377mg \cdot kg⁻¹; 在合肥市苹果和土壤中分别为 0.4031mg \cdot kg⁻¹ 和 0.2366 mg \cdot kg⁻¹. 随着时间的延长烯炔菌酯的残留量逐渐下降, 两地的消解状况较为一致. 施药后间隔时间与苹果及土壤中的残留量呈指数关系.

将表 2 数据进行统计分析, 烯炔菌酯在苹果及土壤中残留量的消解动态回归方程列于表 3. 在天津地区苹果及土壤中烯炔菌酯的半衰期分别为 7.74d 和 8.85d, 在合肥市苹果及土壤中的半衰期分别为 2.91d 和 11.09d.

表 2 烯肟菌酯在苹果和土壤中的消解动态

Table 2 Degradation dynamics of enestroburin in apples and soil

地点	施药后天数/d	苹果中烯肟菌酯	苹果中烯肟菌酯	土壤中烯肟菌酯	土壤中烯肟菌酯
		含量/mg · kg ⁻¹	消失率/%	含量/mg · kg ⁻¹	消失率/%
天津市	1/24	0.9184	—	0.6377	—
	1	0.7200	21.60	0.3019	52.66
	3	0.3460	62.33	0.2740	57.03
	7	0.1851	79.85	0.1111	82.58
	14	0.1226	86.65	0.1086	82.97
	21	0.0587	93.61	0.0689	89.19
	28	0.0445	95.15	0.0475	92.55
	35	0.0368	95.99	0.0229	96.41
合肥市	1/24	0.4031	—	0.2366	—
	1	0.2032	49.64	0.2192	7.32
	3	0.0718	82.19	0.2005	15.22
	7	0.0748	81.44	0.1726	27.02
	14	0.0487	87.92	0.1405	40.59
	21	0.0453	88.76	0.1065	54.97
	28	未检测出	未检测出	0.0695	70.61
	35	未检测出	未检测出	0.0162	93.15

表 3 烯肟菌酯在苹果及土壤中消解动态回归方程

Table 3 Degradation dynamic regression equation of enestroburin in soil and apples

地点	样品	回归方程	相关系数	半衰期/d
天津市	苹果	$C_t = 0.5529e^{-0.0896t}$	0.9516	7.74
	土壤	$C_t = 3.5345e^{-0.0783t}$	0.9520	8.85
合肥市	苹果	$C_t = 0.6597e^{-0.2379t}$	0.9333	2.91
	土壤	$C_t = 0.2691e^{-0.0625t}$	0.9260	11.09

注: C_t 为施药后间隔 t 时间烯肟菌酯的浓度, C_0 为施药后烯肟菌酯的原始沉积量, k 为消解速率常数, t 为施药后的天数.

2.3 烯肟菌酯在苹果及土壤中的最终残留

分别同步采集苹果和土壤样品进行残留测定, 结果列于表 4. 从表 4 可以看出, 天津地区按推荐剂量(900 倍稀释液) 施药 2—3 次, 21d 后烯肟菌酯在苹果和土壤中的残留量分别为 $0.0428 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ — $0.0891 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.0322 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ — $0.0190 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 按推荐剂量的 2 倍(450 倍稀释液) 施药 2—3 次, 21d 后烯肟菌酯在苹果和土壤中的残留量分别为 $0.0612 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ — $0.0843 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.1190 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ — $0.1013 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 安徽省合肥市按推荐剂量(900 倍稀释液) 施药 2—3 次, 21d 后烯肟菌酯在苹果和土壤中残留量分别为 ND—ND 和 $0.0931 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ — $0.0753 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 按推荐剂量 2 倍(450 倍稀释液) 施药 2—3 次, 21d 后烯肟菌酯在苹果和土壤中的残留量分别为 $0.0408 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ — $0.0247 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.0937 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ — $0.1480 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

3 结论

综上所述, 在苹果树上使用 18% 氟环唑·烯肟菌酯悬浮剂, 按照推荐剂量的 2 倍(450 倍稀释液), 在苹果幼期施药 1 次, 测得烯肟菌酯在天津地区苹果及土壤中的半衰期分别为 7.74d 和 8.85d, 在合肥市苹果及土壤中的半衰期分别为 2.91d 和 11.09d, 表明烯肟菌酯属于易降解农药($t_{1/2} < 30\text{d}$). 在苹果树上使用 18% 氟环唑·烯肟菌酯悬浮剂, 按照推荐剂量(900 倍稀释液) 和推荐剂量的 2 倍(450 倍稀释液), 最多施药 3 次, 距最后一次施药 21d, 在合肥市的试验中, 烯肟菌酯在苹果和土壤中的残留量分别为 ND— $0.0247 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.0286 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ — $0.1480 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 在天津市的试验中,

烯肟菌酯在苹果和土壤中的残留量分别为 $0.0891 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ — $0.0843 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.0190 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ — $0.1013 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 说明烯肟菌酯在苹果和土壤中属低残留农药.

表 4 烯肟菌酯在苹果及土壤中的最终残留量

Table 4 The final residues of enestroburin in apples and soil

稀释 倍数	施药 次数	末次施药 距采样期/d	天津市		合肥市	
			苹果中烯肟菌酯 含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	土壤中烯肟菌酯 含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	苹果中烯肟菌酯 含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	土壤中烯肟菌酯 含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
450	2	7	0.2010	0.3109	0.1840	0.1761
		14	0.1168	0.1970	0.0601	0.1547
		21	0.0612	0.1190	0.0408	0.0937
	3	7	0.3450	0.2579	0.0901	0.3623
		14	0.1992	0.1771	0.0840	0.2369
		21	0.0843	0.1013	0.0247	0.1480
900	2	7	0.1746	0.1102	0.0728	0.1132
		14	0.0921	0.0843	0.0330	0.0516
		21	0.0428	0.0322	ND	0.0342
	3	7	0.1739	0.1060	0.0324	0.1062
		14	0.1483	0.0761	0.0302	0.0665
		21	0.0891	0.0190	ND	0.0286

注: ND 为未检测出.

参 考 文 献

- [1] 周凤琴, 汪红, 烯肟菌酯对白菜霜霉病的防治效果. 农药, 2006, 45 (6): 422—426
 [2] 沈阳化工研究院试验厂, 新农药介绍: 烯肟菌酯 [J]. 农药科学与管理, 2003, 24 (4): 47
 [3] 农业部农药检定所编著, 农药残留量实用检测方法手册(第三卷) [M]. 北京: 中国农业出版社, 2005, 386—387
 [4] 吴丽华, 李建科, 伍小红, 气相色谱法测定苹果中的多种农药残留量 [J]. 分析试验室, 2006, 25 (11): 46—50
 [5] 郭筠, 莫汉宏, 安凤春等, 咪鲜胺及其代谢物在黄瓜和土壤中残留的分析方法 [J]. 环境化学, 2004, 23 (6): 704—706

RESIDUE DYNAMICS OF ENESTROBURIN IN APPLES AND SOIL

QIN Dong-mei¹ XU Ying-ming² HUANG Yong-chun² SUN Yang² LIU Liang-zhu²

(1 Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture, Beijing, 100026, China;

2 Key Laboratory of Agro-Environment and Agro-Product Safety, Agro-Environmental Protection Institute of MOA, Tianjin, 300191, China)

ABSTRACT

The studies on the final residues and dynamic degradation of enestroburin in apples and soil were carried out. The results showed that the minimum detectable limit was $4.10 \times 10^{-13} \text{ g}$ and the minimum detectable concentrations were $0.002 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ for apples and $0.003 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ for soil, respectively. The average recoveries were, respectively, 92.19%—97.69% in apples and 100.43%—107.84% in soil fortified with enestroburin. The coefficients of variation were 4.78%—10.71% in apples and 2.21%—4.61% in soil, respectively. Enestroburin disappeared rapidly from both apples and soil. Its half-lives in apples and soil were 2.91d—7.74d and 8.85d—11.09d, respectively. When the apple was sprayed three times with enestroburin 18% SC of 1:450, at the 21st day after the last application, the final residues of the enestroburin were $0.0247 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ — $0.0843 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in apples and $0.1013 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ — $0.1480 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in soil, which implied that enestroburin belonged to non-persistent pesticides and easy was degraded ($t_{1/2} < 30 \text{ d}$).

Keywords: enestroburin, apple, soil, gas chromatography.