

◆ 环境与残留 ◆

25 g/L 灭菌唑悬浮种衣剂在小麦及其土壤中的 消解动态与残留

陈 柏

(辽宁省植物保护站 沈阳 110034)

摘要:为评价灭菌唑在小麦上使用的安全性,建立其使用规范,于2015年开展了25 g/L灭菌唑悬浮种衣剂消解动态研究及最终残留试验。样品采用乙腈提取,固相萃取柱净化,LC/MS/MS进行检测。结果表明:灭菌唑在小麦植株和土壤中的半衰期分别为1.8~11.7 d、12.5~17.5 d。灭菌唑在小麦、植株及土壤中的最终残留量均低于0.05 mg/kg。结合日本小麦上灭菌唑最大残留限量值,拟推荐灭菌唑在我国小麦上的最大残留限量为0.05 mg/kg。

关键词:灭菌唑;小麦;土壤;消解动态;最终残留量

中图分类号:TQ 450.2⁺63 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2017.02.014

Degradation Dynamics and Final Residues of Triticonazole 25 g/L FS in Wheat and Soil

CHEN Bai

(Plant Protection Station of Liaoning, Shenyang 110034, China)

Abstract: In order to evaluate the safety and establish the regular use of triticonazole in wheat. The residual dynamic experiments of triticonazole were carried out in 2015. Samples were extracted by acetonitrile, purified by solid phase extraction column, then detected by LC/MS/MS. The results showed that the half-lives of triticonazole in wheat and soil were 1.8-11.7 d, 12.5-17.5 d, respectively. The final residues of triticonazole in wheat, plant and soil were less than 0.05 mg/kg.

Key words: triticonazole; wheat; soil; degradation dynamics; final residue

灭菌唑(triticonazole)是由罗纳-普朗克公司(现拜耳公司)开发的三唑类杀菌剂,1993年首先在法国登记。其化学名称为(*RS*)-(*E*)-5-(4-氯苄基)-2,2-二甲基-1-(1*H*-1,2,4-三唑-1-基甲基)环戊醇,分子式为C₁₇H₂₀ClN₃O,相对分子质量为317.8。灭菌唑为甾醇生物合成中C-14脱甲基化酶抑制剂,主要用作种子处理剂,用于防治谷物锈病、白粉病、叶斑病、眼斑病、网斑病等,以及玉米黑穗病。灭菌唑用于防治小麦散黑穗病和腥黑穗病,每100 kg种子的有效成分用量为2.5~5 g^[1-3]。

目前我国尚未制定小麦上灭菌唑残留限量标准。本文结合在辽宁、河北、黑龙江、陕西、山东、安徽等地进行的田间残留试验,利用高效液相色谱-质谱/质谱法研究了灭菌唑在小麦植株、土壤中的残

留及消解动态,为安全合理使用该药,保护环境及食品安全提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 主要仪器及试剂

岛津LC-20AD高效液相色谱系统,日本岛津公司;API4000Q质谱系统,美国应用生物系统公司;数显回旋振荡器,常州国华电器有限公司;电子天平(精度0.01 g),常熟市双杰测试仪器厂;电子天平(精度0.01 mg),梅特勒-托利多公司。

25 g/L灭菌唑悬浮种衣剂,巴期夫欧洲公司。

1.2 试验方法

1.2.1 田间试验

按照《农药残留试验准则》(NY/T 788—2004)^[4]

收稿日期:2016-10-12;修回日期:2017-02-21

作者简介:陈柏(1985—),女,江苏省淮安市人,农艺师,硕士,主要从事农药残留分析工作。E-mail: zhenbaimobai@163.com

要求设计试验小区,小区面积30 m²,重复3次,随机排列,小区间设保护带。另设对照小区。于2015年在辽宁省阜新市、河北省隆尧县进行了25 g/L灭菌唑悬浮种衣剂在小麦植株和土壤中的残留消解动态和最终残留试验。在黑龙江省哈尔滨市、陕西省杨凌区、山东省济南市、安徽省凤阳县等地进行25 g/L灭菌唑悬浮种衣剂最终残留试验。

1.2.2 消解动态试验

小麦播种前拌种,100 kg种子用25 g/L灭菌唑悬浮种衣剂300 mL(有效成分用量为7.5 g)。待小麦苗高至10 cm开始第1次采样,并于第1次采样后1, 3, 5, 7, 14, 21, 30, 45 d采集植株样品。

选一块30 m²的地块,单独施药,25 g/L灭菌唑悬浮种衣剂有效成分用量为1 000 g/hm²,药后2 h、1, 3, 5, 7, 14, 21, 30, 45 d采集土壤样品。

1.2.3 最终残留试验

试验设2个拌种剂量:100 kg种子低有效成分用量为5 g(剂量0.2 L);高有效成分用量为7.5 g(剂量0.3 L)。小麦播种前拌种施药,于收获期采集小麦样品。每处理重复3次,另设空白对照,小区间用塑料薄膜隔开。

1.3 分析方法

1.3.1 样品提取及净化

称取磨碎后的样品(小麦籽粒、植株、土壤)5.0 g于250 mL磨口三角瓶中,加入20 mL纯水(pH值约为7.8)、50 mL乙腈,190 r/min振荡提取60 min。抽滤,10 mL乙腈洗涤残渣,滤液合并并转入250 mL茄型瓶中。40℃水浴缓慢旋蒸,直至茄型瓶中全部为水相。水相转移至25 mL玻璃试管中,纯水定容至20 mL,待净化。先用5 mL甲醇活化C₁₈固相萃取小柱,再用5 mL 0.1%甲酸水溶液平衡C₁₈小柱。将提取液5.0 mL转移至固相萃取柱,洗脱(洗脱液为2.5 mL体积比90:10的乙腈与0.1%甲酸水溶液混合物)。收集洗脱液,并定容至2.5 mL。净化后的样品,稀释适当倍数后进行LC/MS/MS测定。

1.3.2 仪器条件

LC/MS/MS 仪器型号:岛津 LC-20AD/AB Q TRAP 4000;色谱柱:Agilent Zorbax Extend C₁₈(50 mm×2.1 mm 3.5 μm);离子源:电喷雾离子源ESI;扫描方式:正离子模式;离子源电压:4 500 V;离子源温度:500℃;雾化气:25 L/min;进样量:10 μL;干燥气:50 L/min;加热气:40 L/min;检测方式:多重反应监测(MRM)。质谱条件见表1。

液相色谱采用梯度洗脱,流动相流速为0.5

mL/min。在0.5 min时,乙腈和0.1%甲酸水溶液的体积比为20:80;1.0 min时,乙腈和0.1%甲酸水溶液的体积比为95:5;2.9 min时,乙腈和0.1%甲酸水溶液的体积比为20:80;4 min时停止。

表1 质谱条件

定性离子对 (m/z)	定量离子对 (m/z)	去簇 电压/V	入口 电压/V	碰撞 能/eV	碰撞室出 口电压/V
318.1/125.2	318.1/125.2	100	10	41	10
318.1/70.1		100	10	15	10

2 结果与分析

2.1 方法的灵敏度及线性范围

在1.3.2仪器条件下,灭菌唑最小检出量为5×10⁻¹¹ g。在5~500 μg/L范围内,灭菌唑质量浓度与峰面积的线性回归方程为 $y=537x+286$,相关系数为0.997 7。表明灭菌唑质量浓度与色谱峰面积在一定范围内呈良好的线性关系。

2.2 添加回收率与相对标准偏差

在小麦籽粒、植株和土壤的空白样本中分别添加了0.02, 1.0 mg/kg 2个不同质量分数的灭菌唑标样溶液,摇匀,放置2 h后依样品提取、净化方法进行处理。测得小麦籽粒中灭菌唑添加回收率为84.7%~104.0%,相对标准偏差为2.1%~6.7%;小麦植株中添加回收率为86.8%~96.2%,相对标准偏差为1.5%~3.6%;土壤中添加回收率为81.9%~91.8%,相对标准偏差为2.1%~5.2%。该测定方法符合残留分析要求。根据添加回收率试验,灭菌唑在小麦籽粒中的最低检测浓度为0.01 mg/kg,在土壤与植株中的最低检测浓度为0.02 mg/kg。

2.3 灭菌唑在小麦植株和土壤中的消解动态结果

灭菌唑在小麦植株和土壤中的残留量随时间延长而逐渐降低,施药后间隔的时间与残留量成指数关系,消解动态符合一级动力学方程 $C_t=C_0e^{-kt}$ 。灭菌唑在小麦植株和土壤中的消解一级动力学方程见表2和表3。

从表2和表3可看出:灭菌唑在小麦植株中的残留消解半衰期为1.8~11.7 d,在土壤中的残留消解半衰期为12.5~17.5 d。

2.4 灭菌唑在小麦籽粒、植株和土壤中的最终残留

在高、低2个拌种剂量下,小麦收获期,灭菌唑在辽宁、河北、黑龙江、陕西、山东、安徽等6地小麦植株和土壤中的最终残留量均低于0.02 mg/kg。灭

菌唑在小麦籽粒中的最终残留量均低于0.01 mg/kg , 均为未检出。

表 2 灭菌唑在小麦植株中的残留消解动态试验结果

时间/d	辽宁省阜新市		河北省隆尧县	
	残留量/(mg·kg ⁻¹)	消解率/%	残留量/(mg·kg ⁻¹)	消解率/%
0	0.256		0.562	
1	0.244	4.9	0.445	20.9
3	0.150	41.3	0.214	62.0
5	0.037	85.7	0.193	65.7
7	<0.02		0.175	68.8
14	<0.02		0.154	72.6
21	<0.02		0.123	78.2
30	<0.02		0.029	94.9
45	<0.02		0.036	93.7
回归方程	$C_t=0.323\ 6\ e^{-0.383\ 7t}$		$C_t=0.341\ 8\ e^{-0.059\ 4t}$	
R^2	0.888\ 0		0.839\ 0	
$T_{1/2}$ /d	1.8		11.7	

表 3 灭菌唑在小麦土壤中的残留消解动态试验结果

时间/d	辽宁省阜新市		河北省隆尧县	
	残留量/(mg·kg ⁻¹)	消解率/%	残留量/(mg·kg ⁻¹)	消解率/%
0	0.545		0.898	
1	0.573	-5.2	1.263	-40.7
3	0.593	-8.9	0.753	16.1
5	0.605	-11.2	0.356	60.4
7	0.433	20.6	0.060	93.3
14	0.147	73.0	0.122	86.5
21	0.309	43.3	0.204	77.3
30	0.031	94.4	0.248	72.4
45	0.096	82.4	0.099	89.0
回归方程	$C_t=0.578\ 0\ e^{-0.055\ 6t}$		$C_t=0.490\ 4\ e^{-0.039\ 6t}$	
R^2	0.668\ 6		0.330\ 9	
$T_{1/2}$ /d	12.5		17.5	

3 结论与讨论

灭菌唑在小麦植株上的残留消解半衰期 辽宁为1.8 d、河北为11.7 d。灭菌唑在土壤中残留消解半衰期 辽宁为12.5 d、河北为17.5 d。结果显示 :灭菌唑为易降解农药 ,且在植株中的消解速率大于在土壤中的消解速率。

目前中国尚未制定灭菌唑在小麦中的最高残留限量标准。英国制定灭菌唑在玉米上的最高残留限量(MRL)为0.01 mg/kg ,日本制定灭菌唑在小麦上的最高残留限量(MRL)为0.05 mg/kg。参考日本制定的MRL值 ,我国小麦中灭菌唑最高残留限量值推荐为0.05 mg/kg。从试验可以看出 ,在文中用药剂量和方法下 ,小麦中灭菌唑的最终残留量均低于0.05 mg/kg。25 g/L灭菌唑悬浮种衣剂在推荐使用剂量和使用方法下 ,对小麦安全。

参考文献

[1] Tomlin C D S. The e-Pesticides Manual [DB/CD]. 16th ed. Brighton: British Crop Production Council, 2012: 906.

[2] 刘传德,王培松,王继秋,等.三唑类杀菌剂及其在小麦病害防治中的应用研究进展 [J]. 山东农业大学学报: 自然科学版, 2005, 36 (1): 157-160.

[3] 刘显辉. 28%灭菌唑悬浮种衣剂对玉米丝黑穗病防治效果试验 [J]. 黑龙江农业科学, 2015 (6): 46-47.

[4] 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.

(责任编辑:柏亚罗)

(上接第 40 页)

[3] 吴文铸,孔德洋,郭敏,等. 甲羧除草醚在土壤中的吸附和淋溶特性 [J]. 生态环境学报, 2012, 21 (12): 2013-2017.

[4] 何华,徐存华,孙成,等. 3种新型菊酯类卫生用药的吸附和解吸特性研究 [J]. 东南大学学报: 医学版, 2004, 23 (3): 163-166.

[5] Moreau-Kervevan C, Mouvet C. Adsorption and Desorption of Atrazine, Deethylatrazine, and Hydroxyatrazine by Soil Components [J]. Environ Qual, 1998, 27 (1): 46-53.

[6] 孔德洋,许静,韩志华,等. 七种农药在3种不同类型土壤中的吸附及淋溶特性 [J]. 农药学报, 2012, 14 (5): 545-550.

[7] 许秀莹,宋稳成,王鸣华. 氟啶胺在土壤中的吸附解吸与淋溶特性 [J]. 中国环境科学, 2013, 33 (4): 669-673.

[8] 姜蕾,贾林贤,林靖凌,等. 土壤有机质、pH 值和表面活性剂对杀菌剂戊菌唑在土壤中吸附与解吸行为的影响 [J]. 农药, 2015, 54

(12): 906-910.

[9] 韦桥现,廖世纯,林健乾. 80%莠灭净防除蔗田杂草药效评价 [J]. 广西农业科学, 2006, 37 (5): 548-550.

[10] 简秋,郑尊涛,宋稳成. 三元除草剂二甲四氯莠灭净除草率在甘蔗及土壤中的消解特性研究 [J]. 江西农业大学学报, 2015, 37 (5): 825-831.

[11] 幸红星,潘永波,谢德芳. 莠灭净在甘蔗及土壤中的残留分析及消解动态 [J]. 农药, 2014, 53 (12): 909-911.

[12] 中华人民共和国农业部. GB/T 31270.1—2014 化学农药环境安全评价试验准则 第1部分: 土壤降解试验 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.

[13] 杨炜春. 几种典型有机污染物的环境行为研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2004.

(责任编辑:柏亚罗)