

◆ 环境与残留 ◆

苯醚甲环唑和啞菌酯在石榴中的 残留行为与合理使用评价

王素琴, 沈莹华, 于福利

(陕西省农药管理检定所, 西安 710003)

摘要:采用田间小区方法进行苯醚甲环唑和啞菌酯在石榴中的最终残留和消解动态试验, 为两者的合理使用及其安全性评价提供科学依据。样品经乙腈提取, 固相萃取法净化, GC-ECD进行测定。苯醚甲环唑和啞菌酯在石榴中的降解规律符合一级动力学指数模型, 消解半衰期分别为2.7~7.7 d和2.3~5.9 d。325 g/L苯甲·啞菌酯悬浮剂在有效成分用量216.7~325.1 mg/kg, 施药3~4次, 施药间隔7~10 d, 采收间隔21 d时, 苯醚甲环唑在石榴籽中的残留量<0.02 mg/kg, 啞菌酯在石榴籽中的残留量≤0.050 mg/kg。膳食风险评估结果表明: 两者对8类人群的膳食摄入风险均低。采用325 g/L苯甲·啞菌酯悬浮剂防治石榴叶斑病, 建议有效成分最高用药量为216.7 mg/kg, 每季宜施药2~3次, 安全间隔期21 d。

关键词:苯醚甲环唑; 啞菌酯; 石榴; 消解动态; 残留; 膳食暴露; 风险评估

中图分类号: TQ 450.2+63 文献标志码: A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2017.06.013

Residue Dynamics and Reasonable Use of Difenoconazole and Azoxystrobin in Pomegranate

WANG Su-qin, SHEN Ying-hua, YU Fu-li

(Institute for the Control of Agrochemicals of Shaanxi Province, Xi'an 710003, China)

Abstract: To evaluate the residue dynamics of difenoconazole and azoxystrobin in pomegranate, and provide the scientific basis for rational use and safety assessment, the field experiments were carried out in 2013-2014. The samples were extracted with acetonitrile, cleaned up by Florisil extract column and detected by GC-ECD. The half-lives of difenoconazole and azoxystrobin in pomegranate were 2.7-7.7 d and 2.3-5.9 d, respectively. The residues of difenoconazole in pomegranate were less than 0.02 mg/kg, the residues of azoxystrobin were less than or equal to 0.050 mg/kg. The results indicated that the *RQ* and *RP* were under 1 and 100%, respectively. The preharvest interval of difenoconazole + azoxystrobin 325 g/L SC was 21 d, it could be sprayed 2-3 times, and the highest dose was 216.7 mg/kg.

Key words: difenoconazole; azoxystrobin; pomegranate; degradation dynamics; residue; dietary exposure; risk assessment

石榴为石榴科植物, 汉朝年间由西域引进, 现中国南北地区均有栽培^[1]。石榴叶斑病是石榴的一种常见病害, 石榴栽培区发生较普遍。该病主要危害石榴叶片, 也可危害果实。植株受害严重时, 叶片提早落光, 严重影响植株生长发育。啞菌酯是新型甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂, 对几乎所有真菌病害有效。苯醚甲环唑是三唑类杀菌剂, 具有保护和治疗

作用。将两者复配能有效防治石榴叶斑病^[2-3]。

本文采用GC-ECD测定石榴中苯醚甲环唑和啞菌酯的残留量, 对苯醚甲环唑和啞菌酯在石榴中的消解规律进行了系统研究, 并运用风险商对其结果进行了评估, 旨在为苯醚甲环唑和啞菌酯在防治石榴叶斑病过程中的合理使用及其安全性评价提供科学依据。

收稿日期: 2017-06-05

作者简介: 王素琴(1982—), 女, 湖南省攸县人, 主要从事农药质量与残留检测工作。E-mail: wangsuqin1982@163.com

1 材料与amp;方法

1.1 试验材料

供试农药 325 g/L 苯甲·啞菌酯悬浮剂(125 g/L 苯醚甲环唑+200 g/L 啞菌酯), 江阴苏利化学股份有限公司提供。供试石榴品种 陕西为净皮甜, 安徽为红白皮。

1.2 田间试验设计

试验地点: 陕西西安、安徽萧县; 试验时间: 2013—2014年。

1.2.1 消解动态试验

果实长至一半大时用药, 采用手动喷雾器均匀喷雾石榴树全株, 至药液开始从叶片滴下为止。有效成分用药量为325.1 mg/kg(1 000倍稀释液), 施药后2 h、1, 3, 5, 7, 14, 21, 30, 45 d 采样, 重复3次, 处理间设保护隔离区, 另设清水空白对照。

1.2.2 最终残留试验

试验设2个施药量: 低有效成分用药量216.7 mg/kg(1 500倍稀释液)、高有效成分用药量325.1 mg/kg(1 000倍稀释液)。试验设3次和4次施药处理, 每个处理3次重复, 每个小区3株果树, 施药间隔期7~10 d。最后1次施药后7, 14, 21 d 采样。另设清水空白对照, 处理间设保护带。

1.2.3 样品采集

采集石榴树上、中、下、内、外、阴、阳部位生长正常、无病害的果实, 每小区采集石榴果实不少于12个, 用不锈钢刀纵向切成均匀的4瓣, 取对角的2瓣收集300 g 石榴籽样品2份, 分别装入封口样品容器中, 贴好标签, 放置-20℃冰箱中贮存备测。

1.3 分析方法

1.3.1 仪器和试剂

GC-2010 Plus 气相色谱仪(带ECD检测器)、电子天平、匀浆机、离心机、氮吹仪、Rtx-1 毛细色谱柱、弗罗里硅土柱及各种玻璃器皿。丙酮、乙腈、正己烷均为色谱纯试剂; 氯化钠、碳酸钠为分析纯; 淋洗液: 丙酮+正己烷(体积比2:8); 苯醚甲环唑标准品(99.1%)、啞菌酯标准品(99.0%), 国家农药质量监督检验中心(北京)。

1.3.2 样品的制备

冷冻的石榴籽样品用组织捣碎机粉碎。称取石榴籽样品12.5 g 于100 mL 离心管中, 加入25.0 mL 乙腈, 高速匀浆1 min, 再加入4.0 g 无水氯化钠涡旋混合1 min, 2 500 r/min 离心5 min, 静置1 h。取上清液5.0 mL 置于20 mL 刻度试管中, 于70℃ 下通氮气蒸

发近干, 加入2.5 mL 淋洗液后盖上塞子, 待净化。

将弗罗里硅土柱依次用5.0 mL 淋洗液、5.0 mL 正己烷预淋洗, 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20 mL 刻度试管接收洗脱液。用5.0 mL 淋洗液淋洗刻度试管, 并重复1次。将盛有淋洗液的刻度试管置于氮吹仪上, 在水浴温度50℃ 下通氮气蒸发近干, 用淋洗液定容至2.5 mL, 在混合器上混匀, 移入样品瓶中, 待测。

1.3.3 实验条件

色谱柱: Rtx-1 柱(30 m × 0.53 mm, 1.0 μm); 进样口温度: 280℃, 不分流模式; 载气流速(N₂): 67.0 mL/min; 升温程序: 起始温度200℃, 保持3 min, 以15℃/min 升到250℃, 保持11 min, 再以15℃/min 升到280℃, 保持4 min; 检测器温度: 290℃; 进样体积: 0.2 μL。

1.4 膳食暴露风险评估

1.4.1 风险评估数据来源

石榴籽中苯醚甲环唑和啞菌酯残留量(mg/kg) 采用试验测定数据; 目标人群平均体重(kg) 采用文献[1]中发布的不同年龄及性别人群的体重, 消费数据由文献[4]计算而来。

1.4.2 膳食暴露量评估

膳食暴露量主要用来评估可能接触的暴露途径及剂量水平, 明确实际与预期暴露的剂量水平及可能受危害的敏感人群。通过食用被污染的食物是人群暴露的主要途径, 本研究仅以石榴为单一的农药残留暴露途径, 以风险商(RQ, risk quotient) 和风险概率(RP, risk probability) 分别进行慢性风险和急性风险评估, 根据公式(1)~公式(3) 计算。

$$EED = \frac{RL \times FI}{bw} \quad (1)$$

式(1)中 EED 为估计膳食暴露量, mg/(kg bw · d); RL 为试验中获得的石榴中农药残留量(本文采用试验测得的最大残留量), mg/kg; FI 为日均食物摄入量, kg/d; bw 为体重(不同人群体重见表1), kg。

表1 不同人群的体重和石榴摄入量

人群类别	平均体重/kg	日均摄入量/(kg · d ⁻¹)
2~6岁男孩	20.1	0.059
2~6岁女孩	19.1	0.063
7~14岁男孩	42.6	0.075
7~14岁女孩	39.3	0.088
18~30岁男	70.3	0.052
18~30岁女	56.0	0.073
60~70岁男	69.5	0.061
60~70岁女	62.7	0.065

$$RQ = \frac{EED}{ADI} \quad (2)$$

式(2)中:RQ为风险商;ADI为每日允许摄入量,mg/(kg bw·d)。

$RQ \geq 1$,风险不可接受; $RQ < 1$,风险可接受。

$$RP/\% = \frac{EED}{ARfD} \times 100 \quad (3)$$

式(3)中:RP为风险概率,%;ARfD为急性参考剂量,mg/(kg bw·d)。

$RP \geq 100\%$,风险不可接受; $RP < 100\%$,风险可

接受。

2 结果与讨论

2.1 添加回收率

在空白石榴籽样品中,添加质量分数分别为0.02, 0.1, 0.5 mg/kg的混合标样溶液,放置2 h后,提取、检测。嘧菌酯的添加回收率在90.7%~116.3%之间,相对标准偏差在2.3%~5.9%之间;苯醚甲环唑的添加回收率在85.1%~110.2%之间,相对标准偏差在4.8%~6.0%之间(见表2)。

表2 石榴籽中嘧菌酯和苯醚甲环唑的添加回收率

有效成分	添加质量分数/ (mg·kg ⁻¹)	回收率/%					平均值	RSD/%
		1	2	3	4	5		
嘧菌酯	0.02	109.5	106.5	95.8	97.2	99.5	101.7	5.9
	0.10	116.3	106.3	113.1	110.7	101.2	109.5	5.4
	0.50	90.7	92.4	95.7	92.8	95.8	93.5	2.3
苯醚甲环唑	0.02	98.3	100.5	104.2	95.8	110.2	101.8	5.5
	0.10	92.5	88.3	93.8	86.3	97.3	91.7	4.8
	0.50	85.1	91.7	88.9	95.8	99.0	92.1	6.0

方法符合农药残留分析要求。

2.2 苯醚甲环唑和嘧菌酯在石榴中的残留消解动态

2013—2014年,陕西、安徽石榴中的消解动态试验结果表明:苯醚甲环唑在石榴中的原始沉积量

在0.29~0.53 mg/kg之间,半衰期在2.7~7.7 d之间;嘧菌酯在石榴中的原始沉积量为0.21~0.87 mg/kg,半衰期在2.3~5.9 d之间。2种农药均属于易降解农药($T_{1/2} < 30$ d),两者消解动态符合一级动力学方程,消解行为差异不明显(见表3)。

表3 嘧菌酯和苯醚甲环唑在石榴中的消解动态方程、相关系数及半衰期

地点	有效成分	年份/年	消解动态方程	相关系数	半衰期/d
陕西	嘧菌酯	2013	$C=0.2441e^{-0.1939t}$	0.7937	3.6
		2014	$C=0.5706e^{-0.1173t}$	0.9709	5.9
	苯醚甲环唑	2013	$C=0.1951e^{-0.1097t}$	0.8207	6.3
		2014	$C=0.3356e^{-0.0901t}$	0.8581	7.7
安徽	嘧菌酯	2013	$C=0.1892e^{-0.2985t}$	0.9661	2.3
		2014	$C=0.3680e^{-0.2244t}$	0.9238	3.1
	苯醚甲环唑	2013	$C=0.3571e^{-0.2585t}$	0.9732	2.7
		2014	$C=0.2679e^{-0.1273t}$	0.9017	5.4

2.3 最终残留量

2013—2014年,325 g/L苯甲·嘧菌酯悬浮剂以有效成分用量为216.7~325.1 mg/kg,在果实长至一半大小时施药3~4次(间隔7~10 d)。陕西、安徽最终残留试验结果显示:采收间隔7 d时,石榴籽中苯醚甲环唑的残留量在<0.02~0.078 mg/kg之间;石榴籽中嘧菌酯的残留量在<0.02~0.16 mg/kg之间。采收间隔14 d时,苯醚甲环唑在石榴籽中的残留量均<0.02 mg/kg;嘧菌酯在石榴籽中的残留量为<0.02~0.081 mg/kg。采收间隔期为21 d时,苯醚甲环唑在石榴籽中的残留量均<0.02 mg/kg;嘧

菌酯在石榴籽中的残留量为<0.02~0.050 mg/kg。具体结果见表4。

2.4 膳食摄入风险

苯醚甲环唑和嘧菌酯的ADI值分别为0.01和0.2 mg/(kg bw·d)^[5]。根据JMPR评估报告,嘧菌酯属于不需要制定ARfD的农药,苯醚甲环唑的ARfD值为0.3 mg/(kg bw·d)^[6-7]。风险评估结果表明(表5和表6):距最后1次施药间隔7, 14, 21 d时,石榴籽中苯醚甲环唑和嘧菌酯对8类人群的风险商(RQ)均远小于1,慢性风险可接受;苯醚甲环唑对8类人群的RP亦远小于100%,急性风险可接受。

表4 苯醚甲环唑和啞菌酯在石榴籽中的最终残留量

年份/年	地点	施药量/ (mg·kg ⁻¹)	施药次数/ 次	残留量/(mg·kg ⁻¹)					
				苯醚甲环唑			啞菌酯		
				7 d	14 d	21 d	7 d	14 d	21 d
2013	陕西	216.7	3	<0.02	<0.02	<0.02	0.046	0.037	<0.02
			4	<0.02	<0.02	<0.02	0.068	0.058	<0.02
		325.1	3	0.060	<0.02	<0.02	0.082	0.053	0.026
			4	0.078	<0.02	<0.02	0.160	0.081	0.050
	安徽	216.7	3	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
			4	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
		325.1	3	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
			4	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
2014	陕西	216.7	3	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
			4	<0.02	<0.02	<0.02	0.020	<0.02	<0.02
		325.1	3	<0.02	<0.02	<0.02	0.030	<0.02	<0.02
			4	<0.02	<0.02	<0.02	0.062	<0.02	<0.02
	安徽	216.7	3	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
			4	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
		325.1	3	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
			4	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02

表5 不同采收间隔期啞菌酯的膳食暴露量和风险商

人群类别	估计膳食暴露量/[mg·(kg bw·d) ⁻¹]			风险商		
	7 d	14 d	21 d	7 d	14 d	21 d
2~6岁男孩	4.7E-04	2.4E-04	1.5E-04	2.3E-03	1.2E-03	7.3E-04
2~6岁女孩	5.3E-04	2.7E-04	1.6E-04	2.6E-03	1.3E-03	8.2E-04
7~14岁男孩	2.8E-04	1.4E-04	8.8E-05	1.4E-03	7.1E-04	4.4E-04
7~14岁女孩	3.6E-04	1.8E-04	1.1E-04	1.8E-03	9.1E-04	5.6E-04
18~30岁男	1.2E-04	6.0E-05	3.7E-05	5.9E-04	3.0E-04	1.8E-04
18~30岁女	2.1E-04	1.1E-04	6.5E-05	1.0E-03	5.3E-04	3.3E-04
60~70岁男	1.4E-04	7.1E-05	4.4E-05	7.0E-04	3.6E-04	2.2E-04
60~70岁女	1.7E-04	8.4E-05	5.2E-05	8.3E-04	4.2E-04	2.6E-04

表6 不同采收间隔期苯醚甲环唑的膳食暴露量、风险商和风险概率

人群类别	估计膳食暴露量/[mg·(kg bw·d) ⁻¹]			风险商			风险概率/%		
	7 d	14 d	21 d	7 d	14 d	21 d	7 d	14 d	21 d
2~6岁男孩	2.3E-04	5.9E-05	5.9E-05	2.3E-02	5.9E-03	5.9E-03	0.076	0.020	0.020
2~6岁女孩	2.6E-04	6.6E-05	6.6E-05	2.6E-02	6.6E-03	6.6E-03	0.086	0.022	0.022
7~14岁男孩	1.4E-04	3.5E-05	3.5E-05	1.4E-02	3.5E-03	3.5E-03	0.046	0.012	0.012
7~14岁女孩	1.7E-04	4.5E-05	4.5E-05	1.7E-02	4.5E-03	4.5E-03	0.058	0.015	0.015
18~30岁男	5.8E-05	1.5E-05	1.5E-05	5.8E-03	1.5E-03	1.5E-03	0.019	0.005	0.005
18~30岁女	1.0E-04	2.6E-05	2.6E-05	1.0E-02	2.6E-03	2.6E-03	0.034	0.009	0.009
60~70岁男	6.8E-05	1.8E-05	1.8E-05	6.8E-03	1.8E-03	1.8E-03	0.023	0.006	0.006
60~70岁女	8.1E-05	2.1E-05	2.1E-05	8.1E-03	2.1E-03	2.1E-03	0.027	0.007	0.007

3 结论

通过田间试验,采用GC-ECD方法,研究了苯醚甲环唑和啞菌酯在石榴中的消解规律、最终残留水平以及膳食摄入风险。结果表明:苯醚甲环唑和啞菌酯在石榴中降解规律符合一级动力学指数模型,其消解半衰期分别为2.7~7.7 d和2.3~5.9 d。325 g/L

苯甲·啞菌酯悬浮剂用药量为216.7~325.1 mg/kg,施药3~4次,施药间隔7~10 d,采收间隔21 d时,苯醚甲环唑在石榴籽中的残留量均<0.02 mg/kg;啞菌酯在石榴籽中的残留量为<0.02~0.050 mg/kg。急(慢)性膳食风险评估结果表明:两者对8类人群的急(慢)性膳食摄入风险均较低。因此,建议采用325
(下转第51页)

- 估[J]. 农药科学与管理, 2017, 38 (7): 37-43.
- [14] 柏亚罗. 2015—2020年28个专利到期农药 [J]. 农药快讯, 2014 (21): 4-5.
- [15] 佚名. 拜耳作物科学在美国上市花生杀菌剂Provost Opti(丙硫菌唑+戊唑醇) [J]. 农药, 2016, 55 (7): 523.
- [16] 世界农化网. 2017年1-4月登记上市种子处理剂产品 [EB/OL]. [2017-09-05]. <http://cn.agropages.com/News/NewsDetail---14146.htm>.
- [17] 世界农化网. 拜耳在阿根廷上市谷物杀菌剂Cropton Xpro [EB/OL]. [2017-09-06]. <http://cn.agropages.com/News/NewsDetail---14875.htm>.
- [18] Phillips McDougall. AgrAspire [EB/OL]. [2017-09-03]. http://www.agraspire.com/searchByProduct_detailRegion.asp.
- [19] 武春亮, 胡笑彤. 农药丙硫菌唑全球专利分析 [J]. 精细与专用化学品, 2015, 23 (7): 13-17.
- [20] Phillips McDougall AgriService. Products Section—2015 Market [R]. Phillips McDougall—Agriservice, 2016.
- [21] Phillips McDougall AgriService. Products Section—2014 Market [R]. Phillips McDougall—Agriservice, 2015.
- [22] 戴宝江. 2016年度南通农药行业发展状况 [EB/OL]. [2017-10-08]. http://www.agroinfo.com.cn/news_detail_9147.html.
- [23] 柏亚罗. 五大产业链拥有国际话语权 红太阳披露2016年度业绩快报 [J]. 农药快讯, 2017 (4): 16.
- [24] 王友定. 丙硫菌唑将成开发热点 [EB/OL]. [2017-10-08]. http://www.agroinfo.com.cn/news_detail_8703.html.
- [25] 陈燕玲. 新安股份/湖南海利/海利尔同日发布半年报 [EB/OL]. [2017-10-08]. http://www.agroinfo.com.cn/news_detail_9278.html.
- [26] 佚名. 山东海利尔化工将建丙硫菌唑原药项目 [J]. 氯碱工业, 2017 (4): 48.
- [27] 柏亚罗. 巴斯夫未来第一大产品——杀菌剂Revysol将首先发力这些市场 [J]. 农药快讯, 2017 (18): 13.
- [28] Enigma Marketing Research. New Off-Patent/Generic Agrochemicals-Post 2015 [R]. Agrochemical Consultancy Company, 2014.
- [29] 北京众联新科信息技术有限公司. 农药助手 [DB/OL]. [2017-09-08]. <http://www.ny188.cn>.

(责任编辑:顾林玲)

(上接第44页)

g/L苯甲·嘧菌酯悬浮剂防治石榴叶斑病,有效成分用药量为216.7 mg/kg,施药2~3次,安全间隔期21 d。

参考文献

- [1] 王陇德. 中国居民营养与健康状况调查报告之一: 2002综合报告 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2007.
- [2] 候生英, 王爱玲, 张贵, 等. 3%苯醚甲环唑悬浮剂防治小麦全蚀病试验 [J]. 植物保护, 2005, 31 (5): 88-90.
- [3] 薄海波, 毕阳, 陈立仁. 气相色谱法测定甜瓜和苹果中嘧菌酯残留 [J]. 分析化学, 2005, 33 (5): 695-698.
- [4] 金水高. 中国居民营养与健康状况调查报告之十: 2002营养与健康状况数据集 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2008.
- [5] 张丽英, 陶传江. 农药每日允许摄入量手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.
- [6] Food and Agriculture Organization of the United Nations. Azoxystrobin [EB/OL]. [2017-06-05]. http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation13/Azoxystrobin.pdf.
- [7] Food and Agriculture Organization of the United Nations. Difenoconazole [EB/OL]. [2017-06-05]. http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation2015/DIFENOCNAZOLE_224_.pdf.

(责任编辑:柏亚罗)

巴西国家商品供应公司(Conab)预测 2017/18 年 巴西大豆种植面积将增加 2.1%~4.2%

巴西农业部下属的国家商品供应公司(Conab)2017年11月中旬最新的预测报告显示,2017/18年度巴西种植热点转向大豆,主要夏、冬作物种植面积比10月份的首次预测略有增加。

2017/18年度巴西作物种植总面积预计为6 090万~6 210万hm²。其中,大豆种植面积预计为3 460万~3 530万hm²,增幅为2.1%~4.2%。大豆种植面积首次预测为3 450~3 520万hm²,增幅为1.6%~2.4%。玉米1年2季,第1季种植时间为8~12月,种植面积为490万~510万hm²,降幅在7.5%~11.5%之间,早期预测降幅在6.1%~10.1%之间;第2季种植面积预计为1 210万hm²。Conab预测玉米2017/18年总种植面积为1 700万~1 720万hm²。菜豆种植面积下降趋势较首次调查更为显著。菜豆每年种植3季,第1季已基本结束。第1季种植面积预计为99.2万~100万hm²,降幅约为7%~10.7%。该数值与早期预测数据有5.2%~8.2%的跌幅。棉花种植面积为100万~110万hm²,增幅在6%~15.8%之间,略高于首次调查的增幅5.5%~15.4%。水稻种植面积为190万~200万hm²,变动幅度在-2.4%~0.7%之间。(陈晨译自《AGROW》)