

◆ 残留与环境 ◆

## 苯醚甲环唑在芹菜体系中的沉积与残留规律

李艳杰, 喻歆茹, 余婷, 宁波, 丰谷粮, 赵学平, 张昌朋\*

(农产品质量安全与风险防控国家重点实验室(筹), 农业农村部农药残留检测重点实验室, 浙江省农业科学院农产品质量标准研究所, 杭州 310021)

**摘要:**为明确农药在设施条件下的沉积与残留规律,提高芹菜的食用安全性,通过田间试验和室内检测,研究了苯醚甲环唑在浙江和山东两地设施芹菜体系中的沉积与残留规律。结果表明,苯醚甲环唑在设施芹菜体系中的沉积规律为叶片中的沉积浓度高于茎中的沉积浓度,根中的沉积浓度高于土壤中的沉积浓度;沉积量由高到低依次为土壤、叶片、茎、根。苯醚甲环唑在设施芹菜叶片中的降解半衰期为10.1~11.4 d。苯醚甲环唑按推荐有效成分为100 g/hm<sup>2</sup>剂量下施药,对环境生物(蚯蚓)的风险为可接受;施药后5 d,芹菜叶片中的残留量为3.14~10.5 mg/kg,高于最大残留限量(MRL)3 mg/kg,茎中苯醚甲环唑残留量为0.14~0.73 mg/kg,低于MRL,建议消费者只食用芹菜茎,不食用或减少芹菜叶片的食用量。

**关键词:**苯醚甲环唑;芹菜;沉积;残留规律

中图分类号:TQ 450.2<sup>+</sup>63 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2020.02.008

### Deposition and Residue of Difenoconazole in Greenhouse Celery-soil

LI Yanjie, YU Xinru, YU Ting, NING Bo, FENG Guliang, ZHAO Xueping, ZHANG Changpeng\*

(State Key Laboratory for Managing Biotic and Chemical Threats to the Quality and Safety of Agro-products, Ministry of Agriculture and Rural Affairs Key Laboratory for Pesticide Residue Detection, Institute of Quality and Standard for Agro-Products, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China)

**Abstract:** To clarify the deposition and residue of pesticide and improve the edible safety of celery, the deposition and residue of difenoconazole in facility greenhouse celery-soil system were studied in Zhejiang and Shandong. The results showed that the concentration in leaves was higher than in stems while the root was higher than soil, and in terms of quality, the order from high to low were soil, leaves stems, root. The degradation half-life in celery leaves was 10.1-11.4 days. When the difenoconazole was applied at the effective dosage of 100 g/hm<sup>2</sup>, the risk to environmental organisms (earthworm) was acceptable. The residue of difenoconazole in celery leaves (3.14-10.5 mg/kg) on 5th day after application was higher than the maximum residue limit (MRL, 3 mg/kg) recommended by the Chinese Government. Difenoconazole residue in celery stems was 0.14-0.73 mg/kg, which was below MRL. Thus, consumers were advised to eat celery stems rather than celery leaves.

**Key words:** difenoconazole; celery; deposition; residue behavior

芹菜在我国已有2000多年的栽培历史,全国各地均有栽培,设施芹菜种植面积也越来越大<sup>[1-2]</sup>。由于设施温室具有高温、高湿、密闭等特点,设施条件下病虫害发生更严重、农药使用量大<sup>[3]</sup>,用于病虫害防治的农药的耐药性、药害、残留等问题突出。目

前,芹菜上共有166个农药登记,含杀菌剂43个,其中苯醚甲环唑登记产品23个,占杀菌剂的53.5%,可用于防治芹菜叶斑病、斑枯病等病害<sup>[4]</sup>。此外,芹菜中农药残留情况也比较突出,前期调查显示芹菜中苯醚甲环唑检出最大值为3.9 mg/kg,超过苯醚甲环

收稿日期:2020-02-28

基金项目:国家重点研发计划(2016YFD0200204, 2017YFD0201600)。

作者简介:李艳杰(1988—),女,浙江建德人,博士,助理研究员,主要从事农药残留与农产品安全研究。E-mail: gqblyj@163.com

通信作者:张昌朋(1981—),男,河南南阳人,博士,副研究员,主要从事农药残留与农产品安全研究。E-mail: cpzhang1215@126.com

啞在芹菜中的最大残留限量MRL值(3 mg/kg, GB 2763—2019《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》)。

苯醚甲环啞在稻米、小麦、芹菜、土壤中残留研究已有报道,贺敏<sup>[9]</sup>研究了苯醚甲环啞手性异构体在稻田的立体环境行为;胡秀卿等<sup>[6]</sup>研究了苯醚甲环啞在稻米中的残留;Zhang等<sup>[7]</sup>研究了苯醚甲环啞在小麦、土壤中的残留消解动态;Lauauna等<sup>[8]</sup>研究了苯醚甲环啞在胡萝卜上的消解动态;Dong等<sup>[9]</sup>研究了苯醚甲环啞在桃上的消解动态;毛江胜等<sup>[10]</sup>研究了苯醚甲环啞在梨中的残留消解动态;周旻等<sup>[11]</sup>研究了苯醚甲环啞在香蕉上的残留消解;初春等<sup>[12]</sup>研究了苯醚甲环啞在露地芹菜、土壤中的消解动态和最终残留量。但关于苯醚甲环啞在设施芹菜体系不同部位沉积与残留规律的研究未见报道。笔者结合田间试验和室内检测,对苯醚甲环啞在设施芹菜体系不同部位(叶片、茎、根)和土壤中的沉积与残留规律进行研究,并对环境生物进行风险评估,为设施条件下芹菜中的农药合理使用和芹菜安全食用提供科学依据。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 仪器设备

MH-D16-3A电动喷雾器,浙江濛花喷雾器有限公司;LCMS-8050三重四极杆液相色谱质谱联用仪,日本岛津公司;SPS402F电子天平(0.01 g)、AB135-S电子天平(0.000 1 g),梅特勒托利多称量设备系统有限公司;TYZD-IIA振荡器,姜堰市天仪电子仪器有限公司;VTX-3000L涡旋仪,MIXER UZUSIO公司;高速离心机,德国Sigma公司;TD5A-WS台式大容量离心机,金坛市金南仪器制造有限公司;HR2864匀浆机,飞利浦家用电器有限公司。

### 1.2 试剂和耗材

10%苯醚甲环啞WG(PD20070061),先正达南通作物保护有限公司;苯醚甲环啞标准品(纯度99.9%),德国Dr. Ehrenstorfer GmbH公司;乙腈(色谱纯),德国默克股份两合公司;甲酸(色谱纯),美国恩科化学公司;乙腈(分析纯),上海凌峰化学试剂有限公司;WondaPak QuEChERS提取盐,上海岛津技迹商贸有限公司;Agela Cleanert MAS-Q净化管,天津博纳艾杰尔科技有限公司。

### 1.3 田间试验

2019年6—9月在浙江杭州和山东齐河开展了

设施条件下的田间试验。浙江和山东的供试芹菜品种均为当地常规品种。分别设空白对照区、处理区,每小区20 m<sup>2</sup>,每个处理3个重复,于芹菜生长中期施药。10%苯醚甲环啞WG施药有效成分剂量为100 g/hm<sup>2</sup>(推荐最低剂量),兑水稀释后,采用背负式电动喷雾器均匀喷施于芹菜上,施药量为675 L/hm<sup>2</sup>。

分别于施药后2 h, 1、3、5、7、14、21 d采集芹菜、土壤样品,每个小区以5点法采集样品。用土钻采集土壤10 cm样品,混匀。芹菜样品采回后,分成叶片、茎、根,用剪刀剪碎,冷冻,待测定。

## 1.4 芹菜中苯醚甲环啞含量的检测

### 1.4.1 样品前处理

提取:分别称取芹菜叶片5 g、茎5 g、根2 g、土壤5 g(精确至0.01 g)样品于50 mL具塞离心管中,加入25 mL乙腈,振荡提取30 min,缓慢加入WondaPak QuEChERS提取盐,振荡提取5 min,然后再以4 000 r/min离心5 min。

净化:叶片、茎样品选取Agela Cleanert MAS-Q(C<sub>18</sub> 50 mg, PSA 50 mg, MgSO<sub>4</sub> 150 mg, PC 8 mg)净化,芹菜根、土壤样品选取Agela Cleanert MAS-Q(C<sub>18</sub> 50 mg, PSA 50 mg, MgSO<sub>4</sub> 150 mg)净化。量取1.5 mL上清液加入净化管中,涡旋1 min,9 000 r/min离心5 min,取上清液过0.22 μm有机滤膜,待测定。

### 1.4.2 液相色谱条件

色谱柱:Waters acquity UPLC® BEH C<sub>18</sub>(2.1 mm × 100 mm, 1.7 μm);流动相:0.1%甲酸水+乙腈(体积比为20:80);流速0.20 mL/min;柱温40℃;进样体积1.0 μL。

### 1.4.3 质谱条件

电离方式:正离子电离(ESI+),采用多反应离子监测模式;检测器电压4.0 kV;雾化气流速3.0 L/min;干燥气流速10 L/min;加热气流速10 L/min;检测器温度300℃;脱溶剂管温度250℃;加热块温度400℃;苯醚甲环啞定量离子对为406.10>251.00,定性离子对为406.10>337.05。

## 2 结果与分析

### 2.1 分析方法验证

在芹菜叶片、茎、根和土壤空白样品中添加三个浓度水平0.05、0.10和1.00 mg/kg,每个添加水平设3次重复,并做空白对照。

结果表明,苯醚甲环啞在芹菜叶片中的平均添加回收率为103.3%~107.3%,相对标准偏差为2.3%~4.4%;在芹菜茎中的平均添加回收率为92.6%~

100.0%, 相对标准偏差为4.6%~7.1%; 在芹菜根中的平均添加回收率为83.2%~99.4%, 相对标准偏差为2.0%~3.7%; 在土壤中的平均添加回收率为77.6%~97.8%, 相对标准偏差为2.0%~3.7%。该方法准确度和精密度均符合农药残留分析的要求, 可用于芹菜叶片、茎、根和土壤中苯醚甲环唑的残留检测。

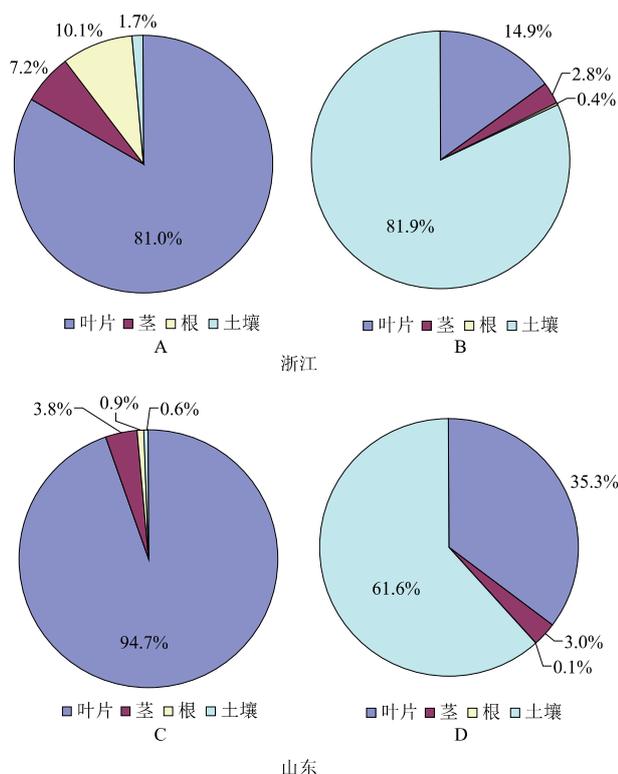
## 2.2 在设施芹菜体系中的沉积和分布

苯醚甲环唑在设施芹菜体系中的沉积量和分

布情况见表1和图1。由表1可知, 苯醚甲环唑在芹菜叶片、茎、根和土壤中的原始沉积量分别为5.50~5.84、0.22~0.52、0.052~0.73、0.036~0.12 mg/kg。苯醚甲环唑在芹菜叶片、茎、根和土壤中的沉积量的浓度比分别为81.0%~94.7%、3.8%~7.2%、0.9%~10.1%和0.6%~1.7% (图1-A和图1-C)。结果表明, 苯醚甲环唑在设施芹菜体系中的沉积量浓度比由大到小顺序为叶片、茎、根、土壤。

表1 苯醚甲环唑在设施芹菜体系中的沉积分布与残留情况

地点	时间/d	$T_{1/2}/d$	残留量/(mg·kg <sup>-1</sup> )			
			芹菜叶	芹菜茎	芹菜根	土壤
浙江	0.083	10.1	5.84 ± 0.690	0.52 ± 0.063	0.73 ± 0.008	0.12 ± 0.076
	1		10.6 ± 1.650	0.57 ± 0.082	0.72 ± 0.045	0.044 ± 0.011
	3		18.0 ± 0.240	0.66 ± 0.033	1.10 ± 0.170	0.031 ± 0.002
	5		10.5 ± 0.910	0.73 ± 0.240	0.37 ± 0.011	0.027 ± 0.002
	7		10.5 ± 0.300	0.57 ± 0.160	0.45 ± 0.022	0.029 ± 0.001
	14		5.58 ± 0.450	0.47 ± 0.170	0.38 ± 0.059	0.028 ± 0.004
	21		4.69 ± 0.400	0.47 ± 0.064	0.56 ± 0.008	0.063 ± 0.002
山东	0.083	11.4	5.50 ± 0.690	0.22 ± 0.023	0.052 ± 0.011	0.036 ± 0.053
	1		2.63 ± 0.240	0.22 ± 0.050	0.081 ± 0.014	0.012 ± 0.013
	3		1.81 ± 0.640	0.10 ± 0.042	0.044 ± 0.004	0.011 ± 0.004
	5		3.14 ± 0.760	0.14 ± 0.039	0.17 ± 0.019	0.003 2 ± 0.003
	7		2.23 ± 0.054	0.13 ± 0.038	0.052 ± 0.007	0.004 3 ± 0.003
	14		0.84 ± 0.490	0.063 ± 0.020	0.096 ± 0.001	0.003 0 ± 0.001
	21		1.32 ± 1.050	0.11 ± 0.016	0.14 ± 0.003	0.010 ± 0.008



注: A和C为沉积量的浓度比; B和D为沉积量的质量比

图1 苯醚甲环唑在设施芹菜体系中的沉积和分布

按照芹菜叶片、茎、根和土壤(土壤容重1.2 g/cm<sup>3</sup>, 土层10 cm)质量比3:63:7:80 000计算, 苯醚甲环唑在芹菜叶片、茎、根和土壤中沉积量的质量比分别为14.9%~35.3%、2.8%~3.0%、0.1%~0.4%和61.6%~81.9% (图1-B和图1-D)。结果表明18.1%~38.4%苯醚甲环唑沉积于芹菜茎叶(有效利用率); 苯醚甲环唑在设施芹菜体系中沉积量(以质量计)分布由高到低顺序为土壤、叶片、茎、根。

## 2.3 在设施芹菜体系中的残留试验结果

苯醚甲环唑在设施芹菜体系中的消解动态、半衰期和最终残留量见表1。我国GB 2763—2019《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》规定芹菜上苯醚甲环唑的MRL为3 mg/kg。根据标签信息, 苯醚甲环唑的安全间隔期为5 d, 施药后5 d, 设施芹菜叶片中苯醚甲环唑的残留量为3.14~10.5 mg/kg, 高于MRL值; 设施芹菜茎中苯醚甲环唑的残留量为0.14~0.73 mg/kg, 低于MRL值。

苯醚甲环唑在设施芹菜茎、根和土壤中的降解趋势不明显。初春等<sup>[12]</sup>研究表明苯醚甲环

唑在露地芹菜去根全株中的消解半衰期为7.3~19.7 d,不同年份和不同地区间消解速率差异较大。根据表1,苯醚甲环唑在设施芹菜叶片中的降解半衰期为10.1~11.4 d,在文献报道的范围内。本研究中,芹菜为设施栽培,浙江和山东地区种植的芹菜中的苯醚甲环唑的降解速率差异不大。

表2 设施芹菜中苯醚甲环唑食品安全最大允许施药量

地点	施药次数/次	施药间隔/d	安全间隔期/d	降解半衰期/d	最大残留限量/(mg·kg <sup>-1</sup> )	最大允许施药量/(g·hm <sup>-2</sup> )
浙江	3	7	5	10.1	3	123
山东	3	7	5	11.4	3	114

## 2.5 对环境生物(蚯蚓)的风险评估

蚯蚓是重要的环境生物,按照NY/T 2882.8—2017《农药登记 环境风险评估指南 第8部分:土壤生物》,评估设施场景下喷施苯醚甲环唑对蚯蚓的风险。

施药2 h后,土壤样品中苯醚甲环唑残留最大量为0.12 mg/kg,折算成干土残留量为0.15 mg/kg,与苯醚甲环唑对蚯蚓的LC<sub>50</sub>(610 mg/kg)比较,计算风险商值为0.002 5,远小于1,表明风险可接受。评估结果表明,在设施场景下以有效成分为100 g/hm<sup>2</sup>的剂量喷施苯醚甲环唑,对蚯蚓的风险可接受。

## 2.6 在设施芹菜上的推荐施用剂量

根据2.4食品安全最大允许施药量和2.5对环境生物(蚯蚓)的风险评估结果推荐有效成分剂量114~123 g/hm<sup>2</sup>,结合苯醚甲环唑防治芹菜叶斑病的推荐有效成分剂量100~125 g/hm<sup>2</sup>,拟推荐设施条件下苯醚甲环唑防治芹菜叶斑病的施用有效成分剂量为100~114 g/hm<sup>2</sup>。

## 3 结论

本文对苯醚甲环唑在设施芹菜体系中的沉积分布和残留情况进行研究,并在苯醚甲环唑施药后对环境生物(蚯蚓)进行风险评估,计算了食品安全最大允许施药量。结果表明,设施芹菜体系中苯醚甲环唑的沉积规律为叶片中的浓度高于茎、根中的浓度高于土壤;沉积质量由高到低分别为土壤、叶片、茎、根。苯醚甲环唑在设施芹菜叶片中的降解半衰期为10.1~11.4 d。在设施芹菜体系中,苯醚甲环唑以有效成分100 g/hm<sup>2</sup>剂量施药后5 d,其在芹菜叶片中的残留量高于MRL,在茎中的残留量低于MRL,建议消费者只食用芹菜茎,不食用或减少芹菜叶片的食用量。基于食品安全、环境安全和农药标签推荐剂量,建议在设施条件下,苯醚甲环唑用

## 2.4 食品安全最大允许施药量

根据苯醚甲环唑在设施芹菜叶片中的半衰期(10.1~11.4 d)、推荐的安全间隔期(5 d)和MRL值(3 mg/kg)等,按照食品安全施药阈值计算器进行计算,得到设施芹菜的食品安全最大允许施药量为114~123 g/hm<sup>2</sup>(表2)。

于防治芹菜叶斑病的推荐施用有效成分剂量为100~114 g/hm<sup>2</sup>。

## 参考文献

- [1] 李勇, 乌莉娅, 陈妍, 等. 芹菜的最新研究进展[J]. 中国野生植物资源, 2010, 29(1): 15-17.
- [2] 胡守信. 芹菜生产机械化经济效益分析[J]. 农业装备技术, 2019, 45(2): 1-2.
- [3] 豆亚红. 设施蔬菜病虫害发生特点及应对措施[J]. 病虫防治, 2013, 11: 40-41.
- [4] 中国农药信息网. 农药登记数据[DB]. [2020-03-15]. <http://www.chinapesticide.org.cn/yxcftozwf.html>.
- [5] 贺敏. 苯醚甲环唑手性异构体活性差异及其在稻田的立体环境行为[D]. 北京: 中国农业科学院, 2016.
- [6] 胡秀卿, 张昌朋, 俞建忠, 等. 稻米中苯醚甲环唑残留及其膳食摄入风险评估[J]. 浙江农业科学, 2019, 60(10): 1873-1876; 1881.
- [7] ZHANG Z Y, JIANG W J, JIAN Q, et al. Residues and dissipation kinetics of triazole fungicides difenoconazole and propiconazole in wheat and soil in Chinese fields[J]. Food Chemistry, 2015, 168: 396-403.
- [8] LAUANA P S, LEDA R D, ANTONINO F, et al. Difenoconazole and linuron dissipation kinetics in carrots under open-field conditions [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 168: 479-485.
- [9] DONG M F, MA L, ZHAN X P, et al. Dissipation rates and residue levels of diflubenzuron and difenoconazole on peaches and dietary risk assessment[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2019, 108: 104447.
- [10] 毛江胜, 陈子雷, 李慧冬, 等. 毒死蜱、吡虫啉、螺虫乙酯及其代谢物和苯醚甲环唑在梨中的残留消解动态[J]. 农药学报, 2019, 21(3): 395-400.
- [11] 周旻, 何秀芬, 董存柱, 等. 苯醚甲环唑和噻呋酰胺在香蕉上的残留消解及膳食风险评估[J]. 热带作物学报, [2019-10-15]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/46.1019.S.20191014.1602.002.html>.
- [12] 初春, 王志华, 秦冬梅, 等. 苯醚甲环唑在芹菜及其土壤中的残留测定和消解动态研究[J]. 中国科学:化学, 2011, 41(1): 129-135.

(责任编辑:高蕾)