

◆ 残留与环境 ◆

## 嘧菌酯在洋葱中的残留量及消解动态分析

李春勇, 金 静, 王 霞, 秦 曙\*

(山西功能农产品检验检测中心 农业农村部农产品质量安全风险评估实验室(太原) 太原 030031)

**摘要:**为了评价嘧菌酯在洋葱上使用的安全性,对其在洋葱中的残留水平、消解趋势进行研究。样品用乙腈提取,提取液经PSA、GCB吸附剂分散固相萃取净化后,用高效液相色谱-串联质谱检测。结果表明,嘧菌酯在洋葱头中的平均回收率在94%~104%,相对标准偏差为3%。在洋葱植株中的平均回收率在100%~101%,相对标准偏差在0.4%~2%,最小检出量为 $1.0 \times 10^{-10}$  g。按照有效成分300 g/hm<sup>2</sup>和450 g/hm<sup>2</sup>的用量,喷雾施药2~3次,施药间隔7 d,距末次施药间隔10、14、21 d采样。在山西、河南、江苏、上海、广西、山东的最终残留试验表明,嘧菌酯在洋葱头中的最终残留量值为小于0.010~1.08 mg/kg,其中在江苏、广西的洋葱植株上的降解半衰期分别为3.9、3.8 d。该方法简单可靠,可满足嘧菌酯在洋葱的残留检测要求。洋葱中嘧菌酯残留量低于联合国粮农/世卫组织联合法典委员会(CAC)、欧盟和日本规定的最大残留量。

**关键词:**嘧菌酯;洋葱;残留;消解动态

中图分类号:TQ 450.2+63 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2021.01.008

### Analysis on Residues and Dissipation Dynamics of Azoxystrobin in Onion

LI Chunyong, JIN Jing, WANG Xia, QIN Shu\*

(Shanxi Center for Testing of Functional Agro-Products, Laboratory of Quality and Safety Risk Assessment for Agro-Products (Taiyuan), Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Taiyuan 030031, China)

**Abstract:** To evaluate the safety of pyrimidil on onion, the residue level and digestion trend of pyrimidil in onion were studied. The samples were extracted with acetonitrile, purified by PSA and GCB adsorbent dispersion solid-phase extraction, and then detected by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. The average recovery rate of cyproil in onion was 94%-104%. The relative standard deviation was 3%. The average recovery rate in onion plants was between 100% and 101%. The relative standard deviation was between 0.4% and 2%. The minimum detection amount was  $1.0 \times 10^{-10}$  g. According to the dosage of active ingredients 300 g/hm<sup>2</sup> and 450 g/hm<sup>2</sup>, spray application was conducted for 2-3 times with 7 d interval and sampling at 10, 14 and 21d interval between the last application. The final residue test in Shanxi, Henan, Jiangsu, Shanghai, Guangxi and Shandong showed that the final residue of cytosyl in onion was less than 0.010-1.08 mg/kg. The degradation half-lives of onion plants in Jiangsu and Guangxi were 3.9 and 3.8 d, respectively. The method is simple and reliable, and can meet the requirement of pyrimidil residue in onion. The residual amount of pyrimethanil in onion is lower than the maximum residue amount stipulated by CAC, EU and Japan.

**Key words:** azoxystrobin; onion; residue; dissipation dynamics

嘧菌酯(azoxystrobin)是一种全新的 $\beta$ -甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂,用于防治作物白粉病、褐斑病、霜霉病等多种病害<sup>[1]</sup>,在我国已登记使用在黄瓜、水稻、

大豆等多种作物上<sup>[2-5]</sup>。目前国际上已制定的嘧菌酯在洋葱上的最大残留限量值为美国(1.0 mg/kg)、澳大利亚(2.0 mg/kg)、韩国(0.1 mg/kg)、欧盟(10 mg/kg)、

收稿日期:2020-09-29

基金项目:农业农村部农业行业标准制定和修订项目(农财发[2018]46号);山西省重点研发计划重点项目(201903D211011)

作者简介:李春勇(1989—),男,山西吕梁人,本科,研究实习员,主要从事农药残留检测研究。E-mail:18234011626@163.com

通信作者:秦曙(1968—),女,山西晋城人,硕士,研究员,主要从事农药残留和农产品质量安全研究。E-mail:qinshu55@126.com

日本(10 mg/kg),但我国尚未制定啞菌酯在洋葱上的最大残留限量。

目前,啞菌酯在作物和蔬菜上的检测分析方法及残留行为已有较多报道<sup>[6-8]</sup>,大多通过乙腈提取,固相萃取柱净化后,采用气相、液相色谱法进行检测。2018年农药残留联席会议报道了啞菌酯在番石榴、火龙果、甘蔗、油菜籽等作物上的残留行为<sup>[9]</sup>。结果表明,各种基质的添加回收率及相对标准偏差均符合试验要求,其中在埃及进行的番石榴试验中,啞菌酯残留量为小于0.014~0.106 mg/kg,在印度尼西亚和越南进行的火龙果试验中,其最终残留量值为小于0.008~0.653 mg/kg;在巴西甘蔗试验中,其最终残留量值为小于0.010~0.080 mg/kg;在加拿大、美国的油菜籽试验中,其最终残留量值为小于0.010~1.350 mg/kg。然而,关于啞菌酯在洋葱上的残留消解未见报道。

本研究采用高效液相色谱-串联质谱仪(UPLC-MS/MS)检测技术,结合QuEChERS前处理方法,检测洋葱中啞菌酯残留量,研究其残留和消解趋势,为我国制定啞菌酯在洋葱上的残留限量标准提供科学依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 仪器及试剂

TSQ QUANTUM ACCESS高效液相色谱-串联质谱仪,赛默飞世尔科技公司;QUINTIX224-1CN、BS210S、CAP8201天平,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;GM300刀式研磨仪,德国莱驰公司;5804 R、5824 R离心机、Varispenser 10-50 mL瓶口分液器,艾本德(德国)公司;LP2500多管涡旋混合仪,莱普特科学仪器;XK80-A快速混匀器,江苏新康医疗器械有限公司。

啞菌酯标准品:纯度99.0%,国家农药质检中心;50%啞菌酯水分散粒剂,海利尔药业集团股份有限公司;甲醇(色谱纯),德国默克公司;乙腈(色谱纯),美国天地试剂公司;甲酸(色谱纯),美国费希尔公司;乙酸铵(光谱纯),天津光复科技发展有限公司;柠檬酸三钠、柠檬酸氢二钠盐(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;氯化钠(分析纯),北京化工集团有限公司;无水硫酸镁(分析纯),天津鼎盛鑫化工有限公司;PSA、Cleanert PestiCarb(GCB),博纳艾杰尔科技有限公司;盐包:SHIMADZU-GL WondaPak QuEChERS SPE(4 g MgSO<sub>4</sub>+1 g NaCl+1 g 柠檬酸钠+0.5 g 柠檬酸氢二钠)、吸附剂:

SHIMADZU-GL WondaPak QuEChERS SPE(142.5 mg MgSO<sub>4</sub>+20 mg PSA+7.5 mg GC-e),岛津(上海)实验器材有限公司。

### 1.2 田间试验方法

于2018年分别在山西省晋中市、河南省济源市、江苏省南京市、上海市奉贤区、广西南宁市、山东省济南市六地进行了啞菌酯在洋葱上的残留田间试验。50%啞菌酯水分散粒剂在洋葱上的最终残留试验的施药剂量为300、450 g/hm<sup>2</sup>,施药2次和3次,施药间隔7 d,每个处理重复3次,小区面积15 m<sup>2</sup>。消解动态试验按剂量450 g/hm<sup>2</sup>于洋葱生长至一半大小时施药1次,重复3次,在处理小区相邻位置设置空白对照,小区间设置隔离带。

于最后一次施药后14、21、28 d用随机的方法在试验小区内采集12株生长正常、无病害的洋葱头作为最终残留样品。距施药后2 h,1、3、5、7、10、14、21、30、45 d采用相同的办法采集洋葱植株样品作为消解动态样品,切成1 cm以下的碎块,充分混匀,用四分法分取150 g 2份,于-20℃冰柜保存,备用。

### 1.3 分析方法

#### 1.3.1 样品提取与净化

称取粉碎的洋葱样品10.0 g于50 mL离心管中,加入10 mL乙腈,2 500 r/min涡旋振荡提取5 min。加入4 g无水硫酸镁、1 g NaCl、1 g柠檬酸钠和0.5 g柠檬酸氢二钠,2 500 r/min涡旋振荡5 min,8 000 r/min离心5 min。取上清液1.5 mL,至含吸附剂(142.5 mg MgSO<sub>4</sub>+20 mg PSA+7.5 mg GC-e)的2 mL净化管中,2 500 r/min涡旋振荡5 min,5 000 r/min离心2 min,取上清液过0.22 μm滤膜后待测。

#### 1.3.2 仪器分析条件

液相条件:Waters Atiantis dC<sub>18</sub>色谱柱(100 mm×2.1 mm,5 μm),液相流速0.3 mL/min,柱温30℃,进样量10 μL,流动相A为4 mmol/L乙酸铵甲醇溶液(含0.1%甲酸),流动相B为4 mmol/L乙酸铵水溶液(含0.1%甲酸)梯度洗脱,见表1。

表1 梯度洗脱条件

时间/min	流速/(mL·min <sup>-1</sup> )	A/%	B/%
0	0.3	10	90
2	0.3	10	90
2.1	0.3	90	10
7	0.3	90	10
7.1	0.3	10	90
10	0.3	10	90

质谱条件:电喷雾离子源(ESI),正离子扫描模

式,毛细管电压为1.5 kV,鞘气气压为1 750 kPa,辅助气压为875 kPa,毛细管温度为270℃,套管透镜补偿电压为95 V,碰撞气体为氦气。在该质谱条件下,噁菌酯的保留时间为5.10 min,定性离子对为404.0/329.0  $m/z$ (碰撞能为30 eV),定量离子对为404.0/372.0  $m/z$ (碰撞能为15 eV)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 方法的线性相关性

精确称取噁菌酯标准品(精确至0.1 mg),以乙腈溶解定容至10 mL,配成1 000  $\mu\text{g/mL}$ 标准储备液。分别用洋葱头、洋葱植株的空白对照样品溶液(空白对照样品溶液制备过程同样品前处理,每次与样品同时制备)将1 000  $\mu\text{g/mL}$ 标准储备液逐级稀释配制得到0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0  $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液。按1.3.2检测条件测定,每个样品进样3次,以质量浓度 $x$ 为横坐标,平均色谱峰面积 $y$ 为纵坐标,得到洋葱头基质标准曲线方程为 $y=5 \times 10^7 x + 134\ 505$ ,相关系数 $R^2=0.999\ 9$ ,洋葱植株基质标准曲线方程为 $y=5 \times 10^7 x + 51\ 304$ ,相关系数 $R^2=0.999\ 8$ ,方法定量限为0.01  $\mu\text{g/mL}$ 。

### 2.2 方法添加回收率及相对标准偏差

洋葱头在0.01、0.1、2.0 mg/kg添加水平下,噁菌酯的平均回收率分别为96%、104%和94%,相对标准偏差(RSD)均为3%,洋葱植株在0.01、0.1、15.0 mg/kg添加水平下,平均回收率分别为101%、100%和100%,RSD值为2%、0.4%和2%,符合NY/T 788—2018《农作物中农药残留试验准则》<sup>[10]</sup>。

### 2.3 最终残留量

按1.2进行最终残留试验,洋葱头样品采收间隔分别为10、14、21 d时,噁菌酯在洋葱头上最终残留量(表2):山西(紫皮洋葱)残留量小于0.010~0.021 mg/kg;河南(黄皮洋葱)残留量小于0.010~0.015 mg/kg;江苏(红皮洋葱)残留量小于0.010 mg/kg;上海(紫玉洋葱)残留量小于0.010~0.015 mg/kg;广西(红皮洋葱)残留量小于0.045~1.08 mg/kg;山东(早紫洋葱)残留量小于0.010~0.021 mg/kg。广西(红皮洋葱)最终残留量显著大于其他5个地区,可能与其的品种特殊有关,其他五地为常见洋葱品种,单个植株只有一个较大的球状鳞茎,而广西样品虽名叫红皮洋葱,但单株有多个鳞茎且呈不规则状,对农药可能有较强的吸附能力。

表2 噁菌酯在洋葱头中最终残留试验结果

施药剂量/(g·hm <sup>-2</sup> )	次数	采收天数/d	最终残留量/(mg·kg <sup>-1</sup> )					
			山西	河南	江苏	上海	广西	山东
300	2	10	0.020	<0.010	<0.010	<0.010	0.42	0.014
		14	<0.010	0.015	<0.010	<0.010	0.42	<0.010
		21	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	0.045	<0.010
	3	10	0.018	<0.010	<0.010	0.015	0.45	0.010
		14	0.012	0.010	<0.010	<0.010	0.62	<0.010
		21	<0.010	<0.010	<0.010	0.010	0.092	<0.010
450	2	10	0.021	0.011	<0.010	<0.010	0.31	0.021
		14	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	0.79	0.014
		21	0.011	<0.010	<0.010	<0.010	0.21	<0.010
	3	10	0.017	0.015	<0.010	<0.010	1.08	0.016
		14	<0.010	0.010	<0.010	0.012	0.79	0.013
		21	<0.010	<0.010	<0.010	0.013	0.25	<0.010
对照		ND	ND	ND	ND	ND	ND	

注:ND为残留量小于方法定量限0.01 mg/kg。

### 2.4 噁菌酯在洋葱植株中的消解动态

由动力学方程拟合结果(表3)表明,洋葱植株中噁菌酯的消解符合一级动力学特征,江苏、广西的消解半衰期分别为3.9、3.8 d,降解较快。

## 3 结论

本研究建立了QuEChERS与高效液相色谱-串联质谱仪联用(UPLC-MS/MS)检测洋葱中噁菌酯

残留量的方法,回收率、精密度均符合检测要求<sup>[10]</sup>。噁菌酯在山西、江苏、广西洋葱植株中消解较快,开始采集5 d消解率达到80%左右。农药残留量数值受作物品种和生长期、施药方式、施药时间、以及气候条件等多方面因素影响。从洋葱动态试验结果来看,山西、江苏、广西三地噁菌酯的消解半衰期为5.7、3.9、3.8 d,试验期间平均气温分别为23.1℃、27.8℃、21.5℃,三地平均气温相差不大,消解半衰

期较接近,推测啞菌酯在洋葱上的消解可能与气温有关。根据啞菌酯在我国登记批准的GAP数据和依据NY/T 788—2018《农药残留试验准则》<sup>[10]</sup>,在洋葱上取得的残留试验数据表明,洋葱中啞菌酯最终残留量在小于0.010~1.08 mg/kg,低于世卫组织联合法典委员会(CAC)、欧盟和日本规定的最大残留量10.0 mg/kg<sup>[11]</sup>。按照《食品中农药残留风险评估指南》<sup>[12]</sup>和《我国农产品及食品中农药最大残留限量制定指导原则》<sup>[13]</sup>,参照国际食品法典农药残留委员会(CCPR)农药风险分析原则和世卫组织农药残留联合专家会议(JMPR)风险评估方法,提出了洋葱上的最大残留限量(MRL)建议值为2 mg/kg。结合我国农药登记情况和我国居民的人均膳食结构<sup>[14]</sup>,普通人群啞菌酯的国家估算每日摄入量是1.7 mg,占日允许摄入量的13.7%。根据本次试验结果表明,拟推荐的最大残留限量不会对一般人群产生不可接受的风险,建议在洋葱上使用50%啞菌酯水分散剂时,最高制剂用量为40 g/亩(有效成分为300 g/hm<sup>2</sup>),最多施药2次,施药间隔7 d,安全间隔期14 d。本研究结果为科学合理用药、国家制定MRL值提供了基础数据。

表3 啞菌酯在洋葱植株中消解动力学参数

时间/d	江苏省		广西壮族自治区	
	残留量/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	消解率/ %	残留量/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	消解率/ %
0	5.98		11.60	
1	5.25	12.1	11.90	-2.7
3	5.98	0.032	12.60	-9.0
5	0.25	95.9	3.66	68.4
7	0.48	92.0	3.05	73.7
10	0.25	95.8	1.75	84.9
14	0.20	96.7	1.30	88.8
21	0.082	99.3	0.390	96.7
30	0.041	>99.9	0.049	99.6
45	<0.010		<0.010	>99.6
消解动力学方程	$y=4.0413e^{-0.179x}$		$y=113.145e^{-0.181x}$	
R <sup>2</sup>	0.930 1		0.987 8	
T <sub>1/2</sub>	3.9		3.8	

## 参考文献

- [1] 邹锋康,丁广洲,贾海伦,等.甜菜褐斑病及种质资源抗性研究进展[J].中国糖料,2019,41(4):63-69.
- [2] 农业农村部农药检定所.中国农药信息网:农药登记数据[DB/OL].[2018-07-03].<http://www.icama.org.cn/hysj/index.jhtml> China pesticide.
- [3] 洪文英,吴燕君,章虎,等.啞菌酯和吡唑醚菌酯在黄瓜中的残留降解行为及安全使用技术[J].浙江农业学报,2012,24(3):469-475.
- [4] 高阳,徐应明,秦旭,等.戊唑醇和啞菌酯在水稻中的消解动态及累积分配特征[J].生态与农村环境学报,2014,30(2):246-251.
- [5] 殷利丹,侯志广,陈超,等.啞菌酯在大豆中的残留及消解动态[J].农药学报,2011,13(3):304-309.
- [6] 王亚慧,侯志广,密东林,等.高效液相色谱法同时测定马铃薯及其土壤中的霜脲氰和啞菌酯[J].农药,2014,53(11):815-817;820.
- [7] 陈勇达,钱训,郑振山,等.高效液相色谱-串联质谱法测定黄瓜中啞菌酯残留[J].食品安全质量检测学报,2019,10(10):2955-2960.
- [8] 李瑞娟,刘同金,崔淑华,等.小麦中啞菌酯残留及膳食摄入风险评估[J].麦类作物学报,2017,37(7):978-984.
- [9] Food and Agriculture Organization of the United Nations. AGP-D list of pesticide evaluated by JMPR and JMPS-D[DB/OL].[2019-06-14].<http://www.fao.org/agriculture/crops/thematic-sitemap/theme/pests/lpe/lpe-d/en/>.
- [10] 中华人民共和国农业农村部.NY/T 788—2018 农作物中农药残留试验准则[S].北京:中国农业出版社,2018.
- [11] 中华人民共和国国家卫生健康委员会,中华人民共和国农业农村部,国家市场监督管理总局.NY/T 788—2018 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量[S].北京:中国农业出版社,2019.
- [12] 中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所.农产品质量安全风险评估:原理、方法和应用[M].北京:中国标准出版社,2007:20-57.
- [13] 简秋,单炜力,段丽芳,等.我国农产品及食品中农药最大残留限量制定指导原则[J].农药科学与管理,2012,33(6):24-27.
- [14] 金水高.中国居民营养与健康状况调查报告之十:2002年营养与健康状况数据集[M].北京:人民卫生出版社,2008.

(责任编辑:高蕾)

## 草地贪夜蛾性诱剂产品发明专利获转让

2021年1月26日,中国农业科学院植物保护研究所(简称“植保所”)生物杀虫剂的创制与应用创新团队的发明专利“一种草地贪夜蛾的高效诱剂及其应用”正式转让。该专利符合农药减量与绿色植保的发展方向,具有良好的应用前景。

草地贪夜蛾是世界性的重大迁飞性害虫,严重威胁我国重要粮食作物的产量和品质。植保所生物杀虫剂的创制与应用创新团队与全国农技推广中心通力协作研发的草地贪夜蛾性诱剂性能领先,具有广泛的应用推广价值。2020年,利用该性诱剂产品在北京昌平区诱捕监测到了第一头草地贪夜蛾。同年在云南、广西等地进行的田间示范推广中,该性诱剂引诱效果与其他参试产品相比,引诱到的虫量最多、灵敏度最好,两天平均诱捕数量为100多头/桶。

专利转让后,双方将继续开展研究优化产品,争取早日实现产业化开发,为草地贪夜蛾防控和国家粮食安全、食品安全及环境安全提供技术支撑。

(来源:中国农业科学院植保所)