

◆ 残留与环境 ◆

# 氟啶胺在马铃薯和土壤中的残留及安全使用评价

李如美<sup>1</sup>, 王英华<sup>2</sup>, 李瑞娟<sup>1</sup>, 刘同金<sup>1</sup>, 梁慧<sup>1</sup>, 于建奎<sup>1\*</sup>

(1. 山东省农业科学院植物保护研究所, 山东省植物病毒学重点实验室, 济南 250100; 2. 山东省农业科学院试验基地服务中心, 济南 250100)

**摘要:** 为了评价50%氟啶胺水分散粒剂在马铃薯上的安全使用, 本研究采用田间试验及高效液相色谱分析方法在山东、安徽省开展了50%氟啶胺水分散粒剂在马铃薯和土壤中的消解动态及最终残留量试验。试验结果表明, 50%氟啶胺水分散粒剂在马铃薯植株和土壤中的消解动态均符合一级降解动力学方程, 在马铃薯植株中的半衰期为3.4~5.8 d; 在土壤中的半衰期为6.5~11.6 d。50%氟啶胺水分散粒剂在马铃薯块茎中最终残留量均未检出(<0.05 mg/kg); 土壤中氟啶胺残留量为0.124~0.431 mg/kg。因此推荐50%氟啶胺水分散粒剂用于防治马铃薯晚疫病时, 以最高用药量为250 g a.i./hm<sup>2</sup>用于马铃薯晚疫病发生初期, 喷药3次, 安全间隔期为14 d。

**关键词:** 氟啶胺; 水分散粒剂; 马铃薯; 土壤; 残留; 安全使用评价

中图分类号: TQ 450.2 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2022.01.011

## Residue and Application Safety Assessment of Fluazinam in Potato and Soil

LI Rumei<sup>1</sup>, WANG Yinghua<sup>2</sup>, LI Ruijuan<sup>1</sup>, LIU Tongjin<sup>1</sup>, LIANG Hui<sup>1</sup>, YU Jianlei<sup>1\*</sup>

(1. Institute of Plant Protection, Shandong Academy of Agricultural Sciences, Jinan 250100, China; 2. Test Base Service Center, Shandong Academy of Agricultural Sciences, Jinan 250100, China)

**Abstract:** To evaluate the safety of fluazinam in potato, the digestion dynamics and final residues in potato and soil were carried out in Shandong and Anhui province by HPLC method. The results showed that the degradation of fluazinam in potato plant and soil could be described by first-order degradation kinetics equation, the half-lives of fluazinam in potato plant were 3.4-5.8 d, and the half-lives in soils were 6.5-11.6 d. None of the final residues in potato tuber were detected (<0.05 mg/kg). The final residue of fluazinam in soils were 0.124-0.431 mg/kg. It is recommended that application of 50% fluazinam water dispersible granule to control early stage of potato late blight was three times at the highest dose of 250 g a.i./hm<sup>2</sup> with a safe interval of 14 d.

**Key words:** fluazinam; water dispersible granule; potato; soil; residue; application safety assessment

马铃薯是世界上第四大粮食作物<sup>[1]</sup>, 中国作为马铃薯生产消费第一大国, 2015年我国正式启动马铃薯主粮化战略<sup>[2]</sup>。目前马铃薯晚疫病作为全球第一大病害, 每年都会给全球带来巨大的经济损失<sup>[3]</sup>。氟啶胺是一种低毒、广谱、高效的吡啶胺类杀菌剂, 同时也是一种线粒体氧化磷酸化解偶联剂, 可通过影响氧化磷酸化过程达到杀灭病菌的作用。目前已

有研究表明, 氟啶胺对马铃薯晚疫病、铁皮石斛灰霉病、鳄梨白根腐病、大白菜根肿病等均具有良好的防效<sup>[4-9]</sup>。

农药残留联合专家会议(JMPR)在2018年的报告中指出将植物源中氟啶胺残留定义为氟啶胺, 报道其检测方法有液相色谱法、大气压电离源气相色谱-串联质谱法及超高效液相色谱-串联质谱法

收稿日期: 2021-05-08

基金项目: 农业农村部标准制定项目(181821301092372)

作者简介: 李如美(1981—), 女, 山东泰安人, 博士, 助理研究员, 主要从事农药残留及农药毒理工作。E-mail: rumeili0815@163.com

共同第一作者: 王英华(1981—), 女, 山东青岛人, 本科, 助理研究员, 主要从事农药残留分析工作。E-mail: wyhzy2006@163.com

通信作者: 于建奎(1964—), 男, 山东烟台人, 本科, 研究员, 主要从事农药残留工作。E-mail: gaozongjun@163.com

等<sup>[10-13]</sup>。目前关于氟啶胺在马铃薯上的最大残留限量(MRL)美国规定为0.02 mg/kg, 欧盟规定为0.02 mg/kg, 韩国规定为0.05 mg/kg, 澳大利亚规定为0.02 mg/kg, 日本规定为0.1 mg/kg, 国际食品法典委员会(CAC)尚未规定MRL值。在中国, 氟啶胺已在大白菜、马铃薯、黄瓜和苹果等作物上登记, 并制定其MRL值为0.5 mg/kg<sup>[14]</sup>。但是, 氟啶胺在马铃薯上的残留行为报道较少。本研究进行了氟啶胺在马铃薯上和土壤中的消解和最终残留试验, 旨在为该药剂在马铃薯上的安全使用提供合理建议。

## 1 材料与方 法

### 1.1 仪器与试剂

Waters 2695-2489高效液相色谱仪配紫外吸收检测器, 沃特世科技有限公司; 高速匀浆机、旋转蒸发仪, 德国IKA公司; Z326K高速冷冻离心机, 德国赫姆勒公司; SQP百分之一电子天平、BSA224S-CW万分之一电子天平, 赛多利斯科学仪器有限公司。

甲醇、乙腈为色谱纯, 美国TEDIA公司; 氯化钠、正己烷、二氯甲烷、乙酸乙酯为分析纯, 国药集团化学有限公司; 弗罗里硅土小柱, 安捷伦科技有限公司。

### 1.2 试验材料

供试马铃薯品种分别为‘鲁育803’‘双丰5号’。

供试药剂: 氟啶胺标样(纯度96.0%), 江阴苏利化学股份有限公司; 50%氟啶胺水分散粒剂、50%氟啶胺水分散粒剂, 江阴苏利化学股份有限公司。

### 1.3 田间试验方法

参照NY/T 788—2018《农作物中农药残留试验准则》<sup>[15]</sup>要求, 试验于2019和2020年在山东和安徽省进行。试验包括最终残留试验和消解动态试验2部分。样本采集、样品制备、储存等按照《农药登记残留田间试验标准操作规程》<sup>[16]</sup>执行。

#### 1.3.1 消解动态试验

马铃薯植株消解动态试验。于马铃薯生长期, 施药时应保证用于动态试验的马铃薯植株均匀着药。施药剂量为375 g a.i./hm<sup>2</sup>, 每个处理重复3次, 处理间设保护隔离区, 另设清水空白对照, 施药后2 h, 1、3、7、14、21、28、35 d采样。

土壤消解动态试验。在试验基地中选一块50 m<sup>2</sup>的地块, 单独施药, 施药剂量为375 g a.i./hm<sup>2</sup>, 施药后2 h, 1、3、7、14、21、28、35、50 d采样, 另设清水空白对照。

马铃薯植株样本的采集。在试验小区内按棋盘

式分布采集10~15株上的茎叶, 每株分别按上、中、下采集3~6片有代表性的叶片, 每小区采样量不少于500 g, 将采集的叶片叠放整齐, 装入样本容器中, 贴好标签, 带回实验室处理。

#### 1.3.2 最终残留试验

设2个施药剂量: 低剂量和高剂量。低剂量按250 g a.i./hm<sup>2</sup>, 高剂量按375 g a.i./hm<sup>2</sup>施药。每个剂量均施药3、4次, 每个处理设3次重复, 小区面积为50 m<sup>2</sup>, 在马铃薯生长后期喷药。另设清水空白对照, 处理间设保护带。

马铃薯块茎样本的采集。采样时间为马铃薯收获期, 在试验小区内按棋盘式分布采样, 在距离马铃薯秧约5 cm处用铁锹将下部块茎翻出, 拔下, 抖掉块茎上的泥土。每小区采9点, 采集块茎不小于2 kg, 装入样本容器中, 贴好标签, 带回实验室处理。

## 1.4 分析方法

### 1.4.1 提取与净化

马铃薯植株及块茎: 称取处理好的马铃薯10.0 g于50 mL离心管中, 加入5 mL水, 混匀, 再加入10 mL乙腈, 匀浆2 min, 再加入7 g氯化钠, 涡旋1 min, 12 000 r/min离心5 min, 取4 mL上清液转移至50 mL离心瓶中, 在60℃下浓缩至近干, 加入2 mL正己烷-二氯甲烷(95:5, V/V)溶解, 待净化。

用5 mL正己烷-二氯甲烷(95:5, V/V)预淋弗罗里硅土小柱, 当溶液到达吸附层表面时, 立即倒入待净化液, 用10 mL正己烷-二氯甲烷(95:5, V/V)洗脱, 弃去, 再用20 mL正己烷-二氯甲烷(80:20, V/V)洗脱收集。在40℃下浓缩至近干, 用甲醇定容至4 mL, 过0.22 μm滤膜, 待测。

土壤: 称取土壤样品10.0 g, 加入乙酸乙酯30 mL, 超声提取15 min, 以上操作重复3次后, 过滤于平底烧瓶中, 浓缩至干, 用甲醇溶液定容至10 mL, 过0.22 μm微滤膜, 待测。

### 1.4.2 检测条件

Waters 2695-2489高效液相色谱仪, 紫外吸收检测器; 色谱柱: ODS-C<sub>18</sub>液相色谱柱(150 mm×4.6 mm, 5 μm); 吸收波长: 239 nm; 柱温: 30℃; 进样量: 20 μL; 流速: 1 mL/min; 流动相: A相为甲醇, B相为蒸馏水; 流动相采用梯度洗脱程序见表1。

表 1 流动相梯度洗脱程序

时间/min	水/%	甲醇/%	时间/min	水/%	甲醇/%
0.00	65	35	15.01	65	35
8	80	20	25	65	35
15	80	20			

## 2 结果与分析

### 2.1 标准曲线绘制

配置0.05、0.10、0.50、1.00、5.00 mg/kg 5个不同质量浓度的氟啶胺标准品,采用外标法峰面积定量,在1.4.2色谱条件下做标准曲线。试验结果表明,氟啶胺进样质量浓度为0.05~5.00 mg/kg具有良好的线性关系,直线回归式为 $y=57\ 935x-759.07$ ,相关系数为 $R^2=1.00$ 。

### 2.2 方法灵敏度、准确度及精密度

在1.4.2色谱条件下,氟啶胺最小检出量为0.1 ng;氟啶胺在马铃薯植株、块茎和土壤中的最低检测浓度均为0.05 mg/kg。

马铃薯植株、块茎和土壤样品的添加水平均为0.05、0.5、5 mg/kg。氟啶胺在马铃薯植株、块茎和土壤

中的添加回收率分别为88.7%~95.8%、83.6%~101.9%和88.4%~107.3%,相对标准偏差分别为0.091%~1.3%、0.052%~2.2%和0.093%~1.2%。本方法有较好的准确度及精密度,符合农药残留检测要求<sup>[15]</sup>。

### 2.3 氟啶胺在马铃薯植株和土壤中残留消解动态

2019年试验,氟啶胺在山东地区马铃薯植株中的半衰期为3.4 d,药后21 d消解达99.0%,氟啶胺在安徽地区马铃薯植株中的半衰期为3.8 d,药后21 d消解达98.4%;2020年试验,氟啶胺在山东地区马铃薯植株中的半衰期为3.7 d,药后21 d消解达98.6%,氟啶胺在安徽地区马铃薯植株中的半衰期为5.8 d,药后21 d消解达93.5%(表2)。总趋势基本一致,消解动态符合一级动力学方程,消解速度较快。

表2 2019、2020年氟啶胺在马铃薯植株中的残留消解动态

时间	地点	指标	2 h	1 d	3 d	7 d	14 d	21 d	28 d	35 d	方程	$R^2$	$T_{1/2}/d$
2019年	山东	残留量/(mg·kg <sup>-1</sup> )	6.13	5.24	4.10	3.41	1.11	0.06	<0.05	<0.05	$C=8.312\ 3e^{-0.202T}$	0.898 7	3.4
		消解率/%		14.5	33.1	44.4	81.9	99.0					
	安徽	残留量/(mg·kg <sup>-1</sup> )	5.16	3.95	3.40	1.95	0.92	0.08	<0.05	<0.05	$C=5.893\ 9e^{-0.181T}$	0.934 8	3.8
		消解率/%		23.4	34.1	62.2	82.2	98.4					
2020年	山东	残留量/(mg·kg <sup>-1</sup> )	5.55	4.48	3.45	2.12	0.92	0.08	<0.05	<0.05	$C=6.425\ 1e^{-0.186T}$	0.938 8	3.7
		消解率/%		19.3	37.8	61.8	83.4	98.6					
	安徽	残留量/(mg·kg <sup>-1</sup> )	4.56	3.44	2.15	1.45	0.87	0.30	<0.05	<0.05	$C=3.806\ 4e^{-0.119T}$	0.972 4	5.8
		消解率/%		24.6	52.9	68.2	81.0	93.5					

注:空白表示未检出,下表同。

2019年试验,氟啶胺在山东地区土壤中的半衰期为6.7 d,药后28 d残留量未检出(<0.05 mg/kg),氟啶胺在安徽地区土壤中的半衰期为11.6 d,药后28 d消解达85.7%;2020年试验,氟啶胺在山东地区

土壤中的半衰期为6.5 d,药后28 d残留量未检出,氟啶胺在安徽地区土壤中的半衰期为10.0 d,药后28 d残留量未检出(表3)。总趋势基本一致,消解动态符合一级动力学方程,消解速度较快。

表3 2019、2020年氟啶胺在土壤中的残留消解动态

时间	地点	指标	2 h	1 d	3 d	7 d	14 d	21 d	28 d	35 d	50 d	方程	$R^2$	$T_{1/2}/d$
2019年	山东	残留量/(mg·kg <sup>-1</sup> )	0.722	0.393	0.266	0.194	0.084	0.068	<0.05	<0.05	<0.05	$C=0.462\ 9e^{-0.103T}$	0.895 5	6.7
		消解率/%		45.6	63.2	73.1	88.4	90.5						
	安徽	残留量/(mg·kg <sup>-1</sup> )	0.475	0.397	0.357	0.275	0.213	0.163	0.068	<0.05	<0.05	$C=0.450\ 6e^{-0.060T}$	0.951 9	11.6
		消解率/%		16.4	24.8	42.1	55.2	65.7	85.7					
2020年	山东	残留量/(mg·kg <sup>-1</sup> )	0.612	0.366	0.224	0.164	0.064	0.059	<0.05	<0.05	<0.05	$C=0.401\ 6e^{-0.106T}$	0.886 9	6.5
		消解率/%		40.2	63.4	73.2	89.5	90.4						
	安徽	残留量/(mg·kg <sup>-1</sup> )	0.359	0.325	0.209	0.195	0.117	0.078	<0.05	<0.05	<0.05	$C=0.319\ e^{-0.069T}$	0.957 5	10.0
		消解率/%		9.5	41.8	45.7	67.4	78.2						

### 2.4 氟啶胺在马铃薯块茎及土壤中的最终残留量

#### 2.4.1 马铃薯块茎中最终残留量

50%氟啶胺水分散粒剂施药剂量为250 g a.i./hm<sup>2</sup>

时,3、4次药后7、14、21d马铃薯块茎中氟啶胺残留量均未检出(<0.05 mg/kg);50%氟啶胺水分散粒剂施药剂量为375 g a.i./hm<sup>2</sup>时,3、4次药后7、14、21 d马铃薯块茎中氟啶胺残留量均未检出。对照区样品中

残留量均未检出。

#### 2.4.2 土壤中最终残留量

50%氟啶胺水分散粒剂施药剂量为250 g a.i./hm<sup>2</sup>时,3、4次药后7、14、21 d土壤中氟啶胺残留量为0.052~0.209 mg/kg;50%氟啶胺水分散粒剂施药剂量为375 g a.i./hm<sup>2</sup>时,3、4次药后7、14、21 d土壤中氟啶胺残留量为0.124~0.431 mg/kg。对照区样品中残留量均未检出(<0.05 mg/kg)。

### 3 结论与讨论

氟啶胺进样量在0.05~5.00 mg/kg之间线性关系良好,氟啶胺的最小检出量为0.1 ng,本方法有良好的灵敏度,符合农药残留检测要求。

50%氟啶胺水分散粒剂用于防除马铃薯晚疫病时,在马铃薯植株中的半衰期为3.4~5.8 d,药后21 d消解93.5%以上,在土壤中的半衰期为6.5~11.6 d,药后28 d消解85.7%以上,消解动态均符合一级动力学方程。总体来说,氟啶胺在马铃薯和土壤中消解速度较快。

根据GB 2763—2019,氟啶胺在马铃薯上最大残留限量为0.5 mg/kg,据2019—2020年山东、安徽残留试验结果,50%氟啶胺水分散粒剂用药量为250~375 g a.i./hm<sup>2</sup>,于马铃薯生长后期连续喷药3~4次,最后1次施药后7、14、21 d收获的马铃薯块茎中氟啶胺的残留量均未检出(<0.05 mg/kg)。推荐50%氟啶胺水分散粒剂用于防治马铃薯晚疫病,最高用药量为250 g a.i./hm<sup>2</sup>,于马铃薯晚疫病发生初期,喷药3次,安全间隔期为14 d较为合适。

#### 参考文献

- [1] ZHANG Z M, WANG R G. Progress and suggestion on potato late blight research in China[J]. Journal of Agricultural University of Hebei, 2001, 24(2): 4-10.
- [2] 杨雅伦, 郭燕枝, 孙君茂. 我国马铃薯产业发展现状及未来展望[J]. 中国农业科技导报, 2017, 19(1): 29-36.
- [3] 胡同乐, 张玉新, 王树桐, 等. 中国马铃薯晚疫病监测预警系统

- “China-blight”的组建及运行[J]. 植物保护, 2010, 36(4): 106-111.
- [4] ARJONA-LPEZ J M, TIENDA S, ARJONA-GIRONA I, et al. Combination of low concentrations of fluazinam and antagonistic rhizobacteria to control avocado white root rot[J]. Biological Control, 2019, 136: 103996.
  - [5] 张爱娟, 梁林, 马新刚, 等. 高效液相色谱串联质谱法快速检测大白菜中氟霜唑及其代谢物和氟啶胺的残留[J]. 农药科学与管理, 2018, 39(11): 48-53.
  - [6] 赵滨. 氟啶胺和氟霜唑对马铃薯晚疫病防治效果及产量的影响[J]. 黑龙江农业科学, 2018(4): 48-50.
  - [7] 钱斌彬. 50%氟啶胺悬浮剂防治铁皮石斛灰霉病效果研究[J]. 现代农业科技, 2016(4): 113.
  - [8] 姜友法, 田大军, 王宝林, 等. 40%氟啶胺悬浮剂对柑橘红蜘蛛的防治效果[J]. 世界农药, 2019, 41(1): 61-62; 64.
  - [9] 赵子丹, 张锋锋, 杨静, 等. 马铃薯中氟啶胺和霜霉病残留的同步检测及其储藏稳定性研究[J]. 保鲜与加工, 2020, 20(6): 184-188.
  - [10] Pesticide residues in food 2018: fluazinam[EB/OL]. (2018-09-27) [2020-04-21]. [https://www.who.int/foodsafety/areas\\_work/chemicalrisks/Pesticide\\_Residues\\_in\\_Food\\_18-27\\_September\\_2018.pdf](https://www.who.int/foodsafety/areas_work/chemicalrisks/Pesticide_Residues_in_Food_18-27_September_2018.pdf).
  - [11] 李玉霞. 40%烯酰·氟啶胺悬浮剂高效液相色谱分析[J]. 现代农药, 2017, 16(4): 32-34.
  - [12] PORTOLES T, GARLITO B, NACHER-MESTRE J, et al. Multi-class determination of undesirables in aquaculture samples by gas chromatography/tandem mass spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization: a novel approach for polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Talanta, 2017, 172: 109-119.
  - [13] LEE J, SHIN Y, LEE J, et al. Simultaneous analysis of 310 pesticide multiresidues using UHPLC-MS/MS in brown rice, orange, and spinach[J]. Chemosphere, 2018, 207: 519-526.
  - [14] 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.GB 2763—2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
  - [15] 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: 中国标准出版社, 2018.
  - [16] 王运浩. 农药登记残留田间试验标准操作规程[M]. 北京: 中国标准出版社, 2007: 275-279.

(责任编辑: 金兰)

## 塞尔维亚批准了科迪华的杀菌剂 Fenpicoxamid

塞尔维亚批准了科迪华的杀菌剂Univoq(商标为Inatreq),有效成分为Fenpicoxamid,也是该成分在塞尔维亚首次获批。Fenpicoxamid为吡啶酰胺类杀菌剂,对壳针孢属(*Septoria*)病菌有独特的防控作用,该产品使用获得专利的iQ-4配方,将杀菌剂黏在叶子上并在叶子上传递有效成分。该公司还强调了Fenpicoxamid对*Septoria*的新靶点,为农民提供了一种管理该疾病的新工具,因为它对现有的谷物杀菌剂没有交互抗性。该有效成分在欧洲也获得批准,包括比利时、法国、希腊、爱尔兰和英国。Univoq将于2022年在塞尔维亚上市,科迪华预计该有效成分在全球的年销售额约为3.5亿美元。

(金兰译于《AGROW》)