

吡唑醚菌酯在花生中的残留与降解行为研究

毛江胜^{1,2}, 郭长英^{1,2}, 丁蕊艳^{1,2}, 李慧冬^{1,2}, 方丽萍^{1,2}, 王英华^{3*}

(1.山东省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 山东济南 250100; 2.山东省食品质量与安全检测技术重点实验室, 山东济南 250100; 3.山东省农业科学院试验基地服务中心, 山东济南 250100)

摘要 [目的]利用高效液相色谱分析方法和田间试验法,研究吡唑醚菌酯在花生上使用后的降解和残留行为,以期安全施药提供依据。[方法]利用紫外检测器,对吡唑醚菌酯进行检测。[结果]吡唑醚菌酯在花生植株中的消解动态满足一级降解动力学过程及其降解常数,半衰期为4.1~5.0 d。用药后15 d至收获期,吡唑醚菌酯在花生仁、花生壳、植株中的最终残留均未检出。[结论]该分析方法操作简单,精密、准确度和灵敏度都符合农药残留标准要求,适用于花生中的吡唑醚菌酯残留测定。

关键词 吡唑醚菌酯; 高效液相色谱; 降解; 残留; 花生

中图分类号 S481+.8 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2019)14-0201-03

doi:10.3969/j.issn.0517-6611.2019.14.059



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Study on the Residue and Degradation of Pyraclostrobin in PeanutMAO Jiang-sheng^{1,2}, GUO Chang-ying^{1,2}, DING Rui-yan^{1,2} et al (1. Institute of Quality Standards & Testing Technology for Agro-products of Shandong Academy of Agricultural Sciences, Jinan, Shandong 250100; 2. Shandong Key Laboratory of Testing Technology for Food Quality & Security, Jinan, Shandong 250100)

Abstract [Objective] The high performance liquid chromatography method and the field test method were used to study the degradation and residual behavior of pyraclostrobin in peanuts, and it provided a basis for safe application. [Method] Pyraclostrobin were detected by UV detector. [Result] The declining kinetics of pyraclostrobin in plant met first-degree dynamics matrix and constant. The half-life of pyraclostrobin were 4.1-5.0 days. The final residues of pyraclostrobin in peanut kernels, peanut shells and plants were not detected from 15 days after applying pesticide to the harvest period. [Conclusion] The analytical method is simple, precision, accuracy and sensitivity are accordance with the requirements of the pesticide residue standards, and are suitable for the determination of pyraclostrobin residues in peanuts.

Key words Pyraclostrobin; HPLC; Degradation; Residue; Peanut

农药残留是影响我国农产品质量和农产品安全的主要因素。吡唑醚菌酯属于甲氧基丙烯酸酯类新型广谱杀菌剂。吡唑醚菌酯具有保护、治疗、渗透、内吸等作用,且杀菌谱广,对子囊菌类、担子菌类、半知菌类及卵菌类均有很好的活性,还对作物生长有一定的调节作用,广泛用于作物霜霉病、白粉病、叶斑病、炭疽病等病害的防治^[1]。因此人们对此类药剂在植物和环境中的降解行为和残留检测较为关注。研究吡唑醚菌酯在花生中的降解行为,评估其在花生中使用的安全性,并且可以合理地开发使用这类药剂提供技术支撑。

农药残留量的分析方法主要有高效液相色谱法^[2-5]、液相色谱质谱联用法^[6-7]、电子捕获气相色谱法^[8],而液相色谱紫外检测法是残留量分析最常用的方法。经查文献,研究了作物中此类药物的残留及消解动态的有葡萄、苹果、人参、烟叶、甘蓝等;吴迪等^[9]只针对花生中的吡唑醚菌酯残留进行了研究。虽然已有相关研究的报道,但在花生中残留量降解动力学研究国内外鲜见报道。笔者利用高效液相色谱分析方法和田间试验法,研究吡唑醚菌酯在花生中的残留和降解规律,为吡唑醚菌酯合理使用及用药安全间隔期的提出提供依据。

1 材料与与方法

1.1 试剂 250 g/L 吡唑醚菌酯悬浮剂(山东康乔生物科技有限公司);吡唑醚菌酯纯品(含量>99%,农业部环保所提

供);乙腈、甲醇(色谱纯,美国 ThermoFisher);二次蒸馏水(自制);氯化钠(分析纯,中国国药集团);纯净水(娃哈哈(中国)集团)。

1.2 田间试验设计 试验时间为2015年,试验地点为山东济南和安徽合肥。山东济南属暖温带大陆性季风气候,季风明显,四季分明;花生生育期4—10月份,试验地土壤类型为砂壤。安徽合肥属亚热带季风性气候,四季分明,温和湿润,光照充足,雨量充沛;花生生育期4—10月份,试验地土壤类型为砂壤。该试验设计依据《农药残留试验准则》^[10]和《农药登记残留田间试验标准操作规程》^[11]进行,设置试验小区,每小区面积30 m²,每个处理重复3次,小区间设保护带,另设空白对照小区。

消解动态试验:喷药剂量为225 g a.i./hm²(1.5倍推荐剂量),于花生病害发生初期,对花生植株进行喷雾,喷雾量为675 L/hm²药液,施药1次。采样间隔期为施药后1 h、1、3、5、7、14、21、30 d。随机采集6~8株生长正常、无病害有代表性的花生植株,剪成小块,混匀,四分法缩分样品,分取200 g装瓶,于-20℃冰柜中保存备用。同时采集植株空白样品。

最终残留试验:施药采用150和225 g a.i./hm²,分别施药4次和5次,每个处理重复3次。于花生病害发生初期(时期同花生植株消解动态试验),间隔7 d连续施药,喷雾量为675 L/hm²,于最后1次施药后15 d及收获期,随机采集花生及植株样品1 kg。将采集的花生脱粒研碎后,四分法分取200 g装瓶,于-20℃冰柜中保存备用。同时采集空白样品。

1.3 样品前处理方法 称取花生壳及植株样品20.0 g,花生

作者简介 毛江胜(1977—),男,山东青州人,副研究员,从事农产品中农药残留限量标准研究。*通信作者,助理研究员,从事农业产业基地管理工作。

收稿日期 2018-12-25

仁样品 10.0 g, 于 200 mL 广口瓶中, 加入乙腈 100 mL, 高速匀浆后过滤, 滤液转入装有 NaCl 的具塞量筒中, 振荡摇匀, 静置 20 min, 待分层后移取 20 mL 上清液至 250 mL 旋转蒸发瓶, 减压浓缩至近干, 加入 5 mL 甲醇, 涡旋溶解, 待净化。

将溶解的提取液 5 mL 分别转入 10 mL 离心管中, 在 50 °C 水浴中氮气吹至近干, 待完全挥干后, 准确加入 5 mL 乙腈、0.1 g PSA、0.3 g 无水硫酸镁, 高速涡旋混合, 放置 2 h 后离心, 过 0.22 μm 滤膜, 待上机检测。

1.4 色谱分析 Waters 2695 型液相色谱仪, 配 2479 型紫外检测器, ODS C₁₈ 色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm); 流动相水-乙腈 (体积比 25:75); 流速 1.0 mL/min; 进样量 10 μL; 波长 278 nm; 柱温 35 °C; 保留时间 9.0 min。

1.5 标准曲线绘制 配制 10.0 mg/L 标准溶液, 分别稀释配制为 5.0、2.0、1.0、0.5、0.2、0.1 μg/mL, 按“1.4”色谱分析条件进样分析。以质量浓度为横坐标 (x)、峰面积为纵坐标 (y) 绘制标准曲线。同时配制标样空白溶液。标准图谱见图 1。

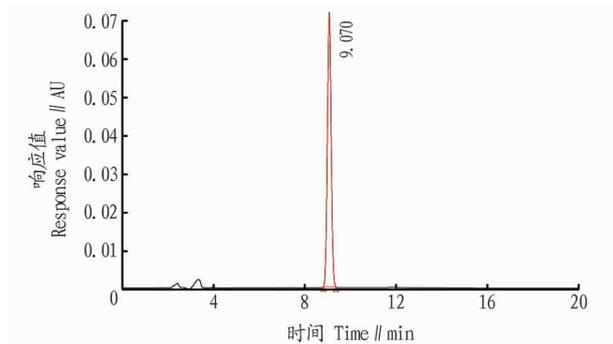
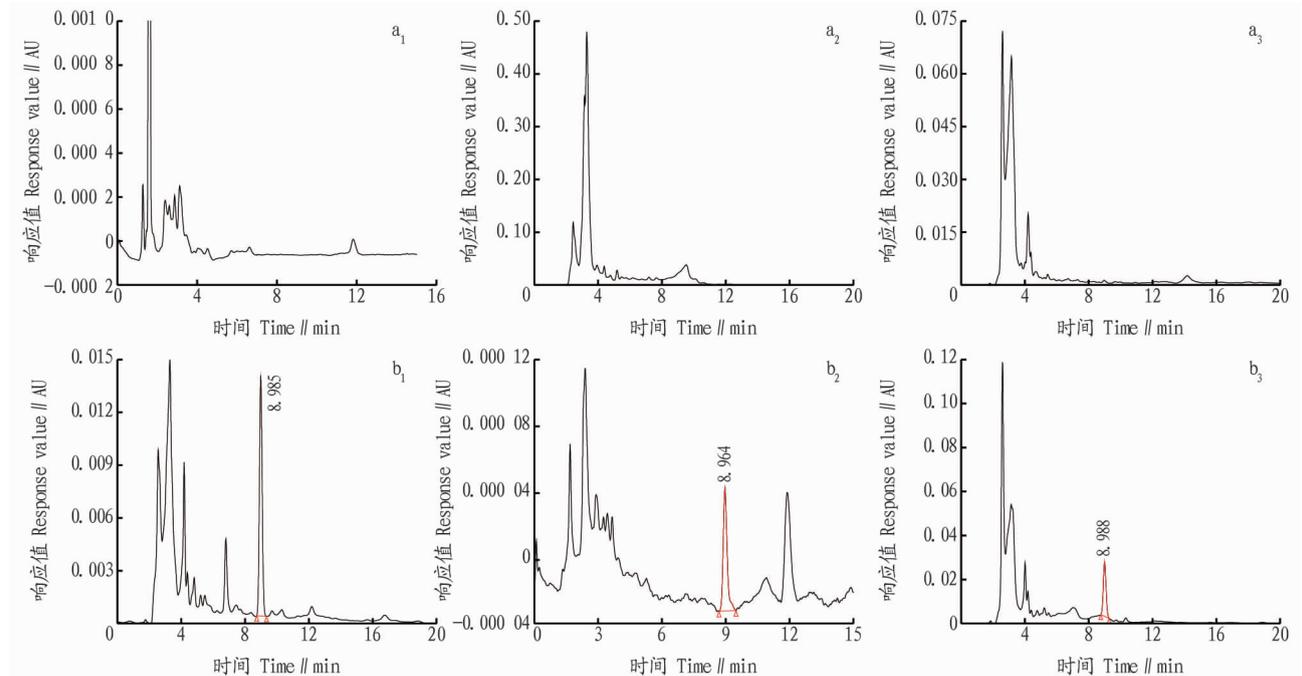


图 1 吡唑醚菌酯标准图谱

Fig.1 Pyraclostrobin standard map



注: a₁、b₁ 为花生仁; a₂、b₂ 为花生壳; a₃、b₃ 为植株

Note: a₁ and b₁ are peanut kernels; a₂ and b₂ are peanut shells; a₃ and b₃ are plants

图 2 吡唑醚菌酯在花生仁、花生壳、植株中的空白 (a) 和添加回收 (b) 色谱图

Fig.2 Blank (a) and added recovery (b) chromatogram of pyraclostrobin in peanut kernel, peanut shell and plant

2 结果与分析

2.1 方法线性范围及检出限 外标法定量分析结果表明, 在质量浓度 0.1~5.0 mg/L, 峰面积与质量浓度呈线性关系, 回归方程为 $y = 511.26x - 767.21$ ($r = 1.0$)。该方法仪器检出限为 1.0 ng。在花生仁、花生壳、植株中最低检测浓度均为 0.01 mg/kg。

2.2 方法回收率及精密性 在植株空白样品中加入 0.01、0.50、2.00 mg/kg 的标样, 在花生仁、花生壳中加入 0.01、0.30、0.50 mg/kg 的标样, 按“1.3”前处理方法和“1.4”色谱分析条件对样品进行验证分析。结果发现 (表 1), 植株中平均回收率为 95.7%~104.1%, 相对标准偏差为 0.6%~1.9%; 花生仁中平均回收率为 94.3%~97.4%, 相对标准偏差为 0.1%~4.4%; 花生壳中平均回收率为 90.3%~93.4%, 相对标准偏差为 1.0%~5.7%; 均符合农药残留试验准则中对残留检测方法要求。由代表性图谱 (图 2) 可知, 目标峰附近无其他杂峰, 前处理效果较好, 可保证结果的准确性。

表 1 植株、花生仁及花生壳中吡唑醚菌酯的添加回收率

Table 1 Addition recovery rate of pyraclostrobin in plants, peanut kernels and peanut shells

样品 Sample	添加量 Adding amount mg/kg	平均回收率 Average recovery rate//%	相对标准偏差 RSD//%
植株 Plant	0.01	104.1	1.4
	0.50	95.7	1.9
	2.00	98.7	0.6
花生仁 Peanut kernel	0.01	97.4	4.4
	0.30	94.3	2.0
	0.50	97.4	0.1
花生壳 Peanut hull	0.01	93.4	5.7
	0.30	90.3	1.0
	0.50	92.3	1.1

2.3 消解动态特征 农药在大田环境下的降解是一个复杂的过程,通常采用一级动力学方程描述其降解规律,以半衰期 $t_{1/2}$ 表示农药在植物体中的消解程度。以施药后的时间 (t) 为横坐标、残留量为纵坐标绘制指数曲线。消解动力学方程、半衰期见表 2。吡唑醚菌酯在植株中的原始沉积量为 8.53~9.74 mg/kg,施药后 7 d 消解率达 50%,14 d 时达 85%,30 d 时达 95% 以上,半衰期为 4.1~5.0 d。两地消解速率相差不大,安徽地区原始沉积量稍高于山东地区。

表 2 吡唑醚菌酯在植株中的消解动力学方程及其相关参数

Table 2 Digestion kinetic equations and related parameters of pyraclostrobin in plants

试验地点 Test site	消解动态方程 Digestion kinetic equations	相关系数 Correlation coefficient (r)	半衰期 Half-life ($t_{1/2}$) d
山东 Shandong	$C_t = 11.392e^{-0.167 9t}$	-0.99	4.1
安徽 Anhui	$C_t = 8.905 9e^{-0.135 5t}$	-0.99	5.0

2.4 最终残留试验结果 最终残留量的检测对于农药在花生上使用的安全性评估以及制定最大残留限量值 (MRL) 有着重要的意义。按照试验设计,高低 2 个施药剂量,施药 4 次和 5 次,分别收获的花生仁、花生壳、植株中吡唑醚菌酯的残留量为未检出 (<0.01 mg/kg)。

3 结论

该研究采用室外大田试验,在 2 个不同的气候区分别进行试验,吡唑醚菌酯在花生植株中的消解行为基本符合一级动力学模型。结果表明,消解行为地域差异不大,吡唑醚菌

酯在植株中的半衰期为 4.1~5.0 d。吡唑醚菌酯在山东、安徽两地试验的花生中半衰期均为 15 d 以内,属易降解农药。地域消解差异不大,施药 14 d 后,消解率均达到 85% 以上。

收获期采集的花生仁、花生壳中均未检出药剂残留,表明药剂符合农药残留安全标准要求。该研究结果可以为花生中吡唑醚菌酯 MRL 值的制定提供参考。

参考文献

- [1] 李军,鲁飞,贾国连.250 g/L 吡唑醚菌酯悬浮剂防治花生叶斑病效果研究[J].现代农业科技,2016(6):126,128.
- [2] 李瑞娟,于建奎,宋国春,等.60%吡唑·代森联水分散剂中吡唑醚菌酯在葡萄和土壤中的残留分析[J].环境化学,2010,29(4):619-622.
- [3] 石凯威,郑尊涛,马成,等.吡唑醚菌酯在苹果和土壤中的消解及安全性评价[J].农药,2015,54(1):45-47,57.
- [4] 闫晓阳,徐金丽,徐光军,等.高效液相色谱-串联质谱法检测吡唑醚菌酯在烟叶和土壤中的残留及消解动态[J].农药学报,2013,15(5):528-533.
- [5] FARHA W, RAHMAN M M, ABD EL-ATY A M, et al. A combination of solid-phase extraction and dispersive solid-phase extraction effectively reduces the matrix interference in liquid chromatography-ultraviolet detection during pyraclostrobin analysis in perilla leaves [J]. Biomed Chromatogr, 2015, 29(12):1932-1936.
- [6] 王燕,王春伟,高洁,等.高效液相色谱-串联质谱法研究吡唑醚菌酯在人参根、茎、叶和土壤中的残留动态及最终残留量[J].华南农业大学学报,2014,35(3):69-73.
- [7] DE SOUZA C F, DA CUNHA A L M C, AUCÉLIO R Q. Determination of picoxystrobin and pyraclostrobin by MEKC with on-line analyte concentration [J]. Chromatographia, 2009, 70(9):1461-1466.
- [8] 王岩,姚威风,梁爽,等.甘蓝和土壤中吡唑醚菌酯·烯酰吗啉残留分析[J].农药,2011,50(1):46-47,57.
- [9] 吴迪,莘婧,潘洪吉,等.凝胶渗透色谱-固相萃取-高效液相色谱法测定花生中的吡唑醚菌酯残留[J].农药学报,2012,14(6):681-684.
- [10] 刘光学,乔雄梧,陶传江,等.农药残留试验准则:NY/T 788—2004[M].北京:中国农业出版社,2004.
- [11] 农业部农药检定所.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.
- [12] 的金属铜离子吸附性能[J].纺织学报,2016,37(4):1-6.
- [11] KANG H L, LIU R G, HUANG Y. Graft modification of cellulose: Methods, properties and applications [J]. Polymer, 2015, 70: A1-A16.
- [12] BELGACEM M N, SALON-BROCHIER M C, KROUIT M, et al. Recent advances in surface chemical modification of cellulose fibres [J]. Journal of adhesion science & technology, 2011, 25(6/7):661-684.
- [13] 秦秀凤.柑橘皮中黄酮类化合物提取和纯化方法研究[D].雅安:四川农业大学,2011.
- [14] 张开畅,王涛,陈艺群,等.不同颜色茄子果实的若干营养成分分析[J].亚热带农业研究,2016,12(1):45-49.
- [15] 李志锐,乐粉鹏,王娟,等.超声微波协同萃取柚皮总黄酮及其抗氧化性研究[J].食品研究与开发,2018,39(5):60-63.

(上接第 187 页)

- [6] 张冬冬,徐迪,洪伟.超声提取柑橘皮中总黄酮的研究[J].农产品加工,2017(5):1-3.
- [7] 王金柱,刘春霞,刘凤云.响应面优化超声波辅助酶法提取橘皮黄酮的研究[J].食品研究与开发,2016,37(4):56-59.
- [8] YEDHU KRISHNAN R, CHANDRAN M N, VADIVEL V, et al. Insights on the influence of microwave irradiation on the extraction of flavonoids from *Terminalia chebula* [J]. Separation & purification technology, 2016, 170:224-233.
- [9] 王福涛.蔗渣纤维素疏水改性及纤维素基水凝胶的制备及应用[D].南宁:广西大学,2017.
- [10] 万和军,马明波,唐志荣,等.羧基化改性静电纺天然棕色棉纤维素膜