

克菌丹 50%可湿性粉剂在草莓和土壤中的残留动态研究

秦冬梅

(农业部农药检定所残留室, 北京 100026)

摘要:采用田间试验方法,研究了克菌丹在草莓和土壤中的消解动态和最终残留。样品经溶剂浸泡提取,层析柱净化,用带 ECD 检测器的气相色谱仪测定,外标法定量。结果表明,克菌丹在该方法下的最小检出量为 3×10^{-12} g,在草莓和土壤中的最低检出浓度分别为 0.1 和 0.04 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,草莓中克菌丹的平均回收率为 90.92%~96.32%,变异系数为 6.50%~7.22%,土壤中克菌丹的平均回收率为 95.46%~103.52%,变异系数为 1.43%~2.81%。田间试验结果表明,克菌丹消解较快,在山东和沈阳两地草莓中降解半衰期分别为 2.92 和 2.98 d,土壤中降解半衰期分别为 2.36 和 5.67 d。在草莓上使用克菌丹 50%可湿性粉剂,按照推荐剂量的 2 倍、200 倍液和 400 倍液喷雾 3~4 次,距最后一次施药 2 d,草莓和土壤中的克菌丹残留量分别为 0.92~4.94 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 ND~2.36 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,均小于 10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。说明克菌丹在草莓和土壤中属低残留、易降解农药。

关键词:克菌丹;草莓;土壤;残留;气相色谱法

中图分类号:X592 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)05-2048-04

Residue Dynamics of Captan in Strawberry and Soil

QIN Dong-mei

(Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture, Beijing 100026, China)

Abstract: A field experiment was conducted to reveal the residue dynamics of captan in strawberry and soil. The residues of captan in strawberry and soil were determined by gas chromatography. The method was accurate with the lowest detection limit, and could satisfy the requirement for rapid analysis of captan in samples. The minimum detectable amount of captan was 3.0×10^{-12} g, and the minimum detectable concentration of captan in the samples of strawberry and soil were 0.1 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ and 0.04 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively. The average recoveries ranged from 90.92%~96.32% in strawberry and 95.46%~103.52% in soil, with variation coefficient from 6.50%~7.22% in strawberry and 1.43%~2.81% in soil. The results of two years field trial showed that the half-lives of captan in strawberry were in a range of 2.92~2.98 days. When the strawberry field was treated three to four times with captan 50%WP of 1:200 and 1:400, the final residues of captan were 0.92~4.94 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ in strawberry and ND~2.36 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ in soil at 2 days after application, which implied that captan belonged to non-persistent pesticides and easy was degraded ($T_{1/2}<30$ d).

Keywords: captan; strawberry; soil; residue; gas chromatography

克菌丹 50%可湿性粉剂是以色列马克西姆化学公司研制的产品,本产品为广谱、低毒的保护性杀菌剂。可防治苹果、梨、草莓、葡萄等作物多种病害,具有防治效果好、药害小、适当使用还有刺激植物生长的作用。其主要作用机理是阻断病原真菌呼吸过程。有关克菌丹在土壤中的代谢问题,国内外已有详细研究

报道^[1-4]。国内对克菌丹在苹果^[5,6]、蔬菜^[7]等中残留检测方法进行了较多研究,但对克菌丹在农产品,特别是草莓中的残留动态研究尚无报道。为给该药的安全使用提供科学依据,本文研究了克菌丹 50%可湿性粉剂在草莓、土壤中的消解动态以及最终的残留状况,从而为制定克菌丹在草莓中的合理使用准则及开展其安全性评价提供重要的科学依据。

1 试验方法

1.1 田间试验

克菌丹 50%可湿性粉剂(Merpan),以色列马克西

收稿日期:2008-03-26

基金项目:农业部农药登记残留试验项目

作者简介:秦冬梅(1963—),女,高级工程师,主要从事农药登记管理及农药残留分析方法研究工作。

E-mail: qindongmei@agri.gov.cn

姆公司提供;试验作物:草莓;参照农业部农药检定所制定的《农药残留试验准则》(NY/T788)进行,在山东及沈阳进行了两年两地田间消解动态试验及最终残留试验。试验均设空白对照区、高剂量试验区、低剂量试验区、消解动态试验区。

1.2 克菌丹在草莓及土壤中的消解动态和最终残留量试验

1.2.1 克菌丹在草莓中消解动态试验

在供试的草莓地设 4 个小区,每个小区面积为 20 m²,随机排列。其中 3 个小区为施药处理区,另一个小区为不施药对照区,小区之间设保护行,3 个重复小区,每个小区 20 m²,在草莓发病初期以 200 倍液(2 500 mg·L⁻¹)(2 倍推荐最高剂量)施药 1 次后,按间隔 1 h、1、3、7、14、21 和 30 d 采草莓样。每个小区随机同步采集土壤样品,草莓肉切碎混匀,按四分法取 0.5 kg 样品,-20 ℃保存待测,土壤样品去掉小石块等杂物,过 40 目筛,按四分法取 0.5 kg 样品,-20 ℃保存待测。

1.2.2 克菌丹在土壤中消解动态试验

选用一块空白地(20 m²),按 200 倍液(2 500 mg·L⁻¹)用药量兑水均匀喷雾地面 1 遍,采样距施药间隔为 1 h、1、3、7、14、21 和 30 d 采集土壤样品。

1.2.3 克菌丹在草莓和土壤中最终残留量试验

分别以高、低剂量施药 3~4 次,施药间隔 6 d,末次施药后间隔 2、3、5 d 采集草莓和种植地土壤样品。测定草莓和土壤中克菌丹的残留量。

1.3 分析方法

1.3.1 样品提取

称取草莓样品 50 g(土壤样品 20 g)于 250 mL 三角瓶中,加 100 mL 提取液(丙酮:二氯甲烷=1:4,V/V),回旋式振荡器振荡过夜,次日再用超声波振荡机提取 30 min,静止 5 min,抽滤,滤渣用 60 mL 提取液分两次洗涤,合并提取液于 250 mL 分液漏斗中。分液漏斗中加 40 mL 15%氯化钠溶液,充分振荡,静置分层,下层水相弃去,收集上层有机相,过无水硫酸钠除水,35 ℃减压浓缩至近干,加少许甲苯,继续浓缩至干,重复 2 次,待柱层析净化。

1.3.2 层析柱净化

玻璃层析柱中依次装入 2 cm 厚无水硫酸钠、1 g 硅胶,2 cm 厚无水硫酸钠,用 20 mL 石油醚预淋洗,将浓缩液无损失转入层析柱,100 mL 甲苯洗脱,收集全部淋出液,35 ℃减压浓缩至干,用丙酮定容 5 mL 待测定。

1.3.3 气相色谱测定条件

气相色谱仪:Agilent6890N 型气相色谱仪;色谱柱:HP-5(30 m×0.32 mm×0.25 μm)小口径毛细管柱;进样口温度:260 ℃;检测器(ECD)温度:300 ℃;柱温:60 ℃(2 min)→5 ℃·min⁻¹→200 ℃→20 ℃·min⁻¹→280 ℃(8 min);保留时间:30.7 min。

采用外标法测定。数据用 Agilent-6890N 色谱工作站处理。样品回收率用单点校正法定量,样品最终残留及消解动态试验用标准曲线法定量,其线性回归方程式为:y=928.597 9x-22.711 2,相关系数 r=0.999 9。

2 结果与讨论

2.1 方法灵敏度、准确度及精密度

采用最小检出量和最低检出浓度来表示本方法的灵敏度。克菌丹在草莓和土壤中的最小检出量为 3×10⁻¹² g,最低检出浓度草莓为 0.1 mg·kg⁻¹,土壤为 0.04 mg·kg⁻¹。

本方法的准确度及精密度采用添加回收率和变异系数来表示。在制备的空白草莓和土壤样品中添加适量的克菌丹标准溶液,按上述的分析方法测定回收率,空白样品均用 20 g(±0.1),添加浓度及测定结果列入表 1 和表 2。

从表 1 和表 2 的回收率可知,草莓中克菌丹的平均回收率为 90.92%~96.32%,变异系数为 6.50%~7.22%;土壤中克菌丹的平均回收率为 95.46%~103.52%,变异系数分别为 1.43%~2.81%,符合农药残留分析的要求。

表 1 克菌丹在草莓上的添加回收率

Table 1 Recovery ratio of captan in the strawberry fortified with captan

添加浓度/ mg·kg ⁻¹	回收率/%					平均回收率/ %	标准 偏差	变异系数/ %
	1	2	3	4	5			
0.1	88.0	90.0	82.0	98.37	96.21	90.92	6.57	7.22
1	99.0	100.2	97.4	85.42	91.62	94.73	6.16	6.50
10	102.4	101.0	100.3	88.05	89.84	96.32	6.80	7.06

表 2 克菌丹在土壤上的添加回收率

Table 2 Recovery ratio of captan in soil fortified with captan

添加浓度/ mg·kg ⁻¹	回收率/%					平均回收率/ %	标准 偏差	变异系数/ %
	1	2	3	4	5			
0.1	96.0	92.0	98.0	94.2	97.1	95.46	2.40	2.51
1	99.8	102.4	101.6	98.9	99.9	100.52	1.43	1.43
10	102.2	106.6	105.9	99.4	103.5	103.52	2.91	2.81

2.2 克菌丹在草莓及土壤中的消解动态

两地样品测定的结果分别列入表 3 中。从表 3 可以看出,克菌丹的原始沉积量:在山东地区草莓和土壤中分别为 30.33 和 4.30 mg·kg⁻¹; 在沈阳地区草莓和土壤中分别为 19.67 和 45.95 mg·kg⁻¹。随着时间的延长克菌丹的残留量逐渐下降,两地的消解状况较为一致。施药后间隔时间与草莓及土壤中的残留量成指数关系。残留动态曲线符合方程 $C_t=C_0e^{-kt}$ 。式中: C_t 为施药后间隔 t 天草莓和土壤中残留农药量, C_0 为施药后的原始沉积量, t 为施药后的天数, k 为消解速率常数。但从试验土壤原始沉积量结果发现两地差异较大,这可能与克菌丹残留试验时土壤温度及施药和采样不均导致的误差有关。

表 3 克菌丹在草莓和土壤中的消解动态					
Table 3 Degradation dynamics of captan in strawberry and soil					
地点	施药后 天数	草莓中克菌丹 含量/mg·kg ⁻¹	草莓中克菌丹 消失率/%	土壤中克菌丹 含量/mg·kg ⁻¹	土壤中克菌丹 消失率/%
山东	2 h	30.33	—	4.30	—
	1 d	12.30	59.45	2.17	49.53
	3 d	5.76	81.01	0.91	78.83
	7 d	3.31	89.09	0.09	97.91
	14 d	0.15	99.51	0.04	99.07
	21 d	ND	—	ND	—
	30 d	ND	—	ND	—
沈阳	2 h	19.67	—	45.95	—
	1 d	12.78	35.03	35.06	23.70
	3 d	11.83	39.86	27.44	40.28
	7 d	10.21	48.09	13.32	71.01
	14 d	1.14	94.20	4.11	91.06
	21 d	0.56	97.15	3.00	93.47
	30 d	ND	—	1.13	97.54

注:“ND”为未检测出。

将表 3 中数据进行统计分析,得到克菌丹在草莓及土壤中残留量的消解动态回归方程,分别列于表 4。在山东地区草莓及土壤中克菌丹的半衰期分别为 2.92 和 2.36 d,在沈阳地区草莓及土壤中的半衰期分

表 4 克菌丹在草莓及土壤中消解动态回归方程				
Table 4 Degradation dynamic regression equation of captan in soil and strawberry				
地点	样品	回归方程	相关系数 r	半衰期/d
山东	草莓	$C_t=13.879e^{-0.237\ 3t}$	0.953 3	2.92
	土壤	$C_t=1.6196e^{-0.293\ 3t}$	0.944 9	2.36
沈阳	草莓	$C_t=26.576e^{-0.232\ 8t}$	0.963 3	2.98
	土壤	$C_t=36.898e^{-0.122\ 4t}$	0.984 8	5.67

别为 2.98 和 5.67 d。

2.3 克菌丹在草莓及土壤中的最终残留

分别同步采集草莓和土壤样品进行残留测定,测定结果列于表 5 和表 6。从表 5 和表 6 两年两地最终残留试验结果可以看出,山东地区按推荐剂量(400 倍稀释液)施药 3~4 次,5 d 后克菌丹在草莓和土壤中的残留量分别为 0.46~1.17 mg·kg⁻¹ 和 ND~ND。按推荐剂量 2 倍(200 倍稀释液)施药 3~4 次,5 d 后克菌丹在草莓和土壤中的残留量分别为 1.12~1.33 mg·kg⁻¹ 和 ND~0.11 mg·kg⁻¹。沈阳地区按推荐剂量(400 倍稀释液)施药 3~4 次,5 d 后克菌丹在草莓和土壤中残留量分别为 0.35~0.89 mg·kg⁻¹ 和 ND~0.28 mg·kg⁻¹; 按推荐剂量 2 倍(200 倍稀释液)施药 3~4 次,5 d 后克菌丹在草莓和土壤中的残留量分别为 1.32~1.81 mg·kg⁻¹ 和 ND~0.36 mg·kg⁻¹。

表 5 克菌丹在草莓中的最终残留量(mg·kg ⁻¹)								
Table 5 The final residues of captan in strawberry(mg·kg ⁻¹)								
年份	施药剂量 /mg·L ⁻¹		山东			沈阳		
			2 d	3 d	5 d	2 d	3 d	5 d
2005	200 倍液 (2 500)	喷 3 次	2.99	1.84	1.21	2.54	1.43	1.32
		喷 4 次	4.03	2.05	1.33	3.98	1.91	1.43
	400 倍液 (1 250)	喷 3 次	2.33	1.49	0.46	1.94	1.56	0.50
		喷 4 次	2.49	1.62	1.17	2.10	1.64	0.89
2006	200 倍液 (2 500)	喷 3 次	2.82	1.56	1.12	2.38	2.33	1.67
		喷 4 次	3.89	2.68	1.21	4.94	4.22	1.81
	400 倍液 (1 250)	喷 3 次	1.98	1.45	1.01	0.92	0.46	0.35
		喷 4 次	3.12	1.78	1.10	1.44	1.35	0.43

表 6 克菌丹在土壤中的最终残留量(mg·kg ⁻¹)								
Table 6 The final residues of captan in soil(mg·kg ⁻¹)								
年份	施药剂量 /mg·L ⁻¹		山东			沈阳		
			2 d	3 d	5 d	2 d	3 d	5 d
2005	200 倍液 (2 500)	喷 3 次	1.17	0.27	ND	1.08	0.57	0.26
		喷 4 次	2.36	0.60	ND	1.96	0.68	0.36
	400 倍液 (1 250)	喷 3 次	1.06	0.19	ND	0.94	0.36	0.24
		喷 4 次	1.12	0.20	ND	1.02	0.39	0.28
2006	200 倍液 (2 500)	喷 3 次	1.35	0.79	ND	0.16	0.13	ND
		喷 4 次	2.10	0.85	0.11	0.42	0.20	ND
	400 倍液 (1 250)	喷 3 次	1.05	0.22	ND	ND	ND	ND
		喷 4 次	1.23	0.26	ND	1.05	ND	ND

注:“ND”为未检出。

综上所述,在草莓上使用克菌丹 50%可湿性粉剂,按照推荐剂量的 2 倍(200 倍稀释液)为施药剂量,消解动态试验结果表明,克菌丹在草莓上的半衰期为 2.92~2.98 d,14 d 可降解到 94%以上;在土壤中

的半衰期为 2.36~5.67 d, 14 d 可降解 91% 以上, 表明克菌丹属于易降解农药 ($T_{1/2} < 30$ d)。两年两地最终残留试验结果表明, 克菌丹 50% 可湿性粉剂按 200 倍液和 400 倍液喷雾 3~4 次, 距最后一次施药 2 d, 草莓中的残留量 $0.92 \sim 4.94 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 均小于 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。目前, 我国尚未制定克菌丹在草莓中的最大残留限量 (MRL), 参照国际食品法典委员会 (CAC) 规定克菌丹在草莓中的 MRL 值为 $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 澳大利亚为 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 加拿大为 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。建议克菌丹 50% 可湿性粉剂在草莓上以 400~600 倍液, 施药 2~3 次, 安全间隔期为 2 d, 残留限量 (MRL) 为 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Jones D, Stringham E O. Trangenic stains of the nematode *C. elegans* in biomonitoring and toxicology: Effects of captan and related compound on the stress response[J]. *Toxicology*, 1996, 109: 9-127.
- [2] Wendell W K, Wray W, Robea W. Gas chromatographic determination of captan residues[J]. *J Agr Food Chem*, 1967, 15(6): 1035-1037.
- [3] Marek K, Janusz N, Andrzej P, et al. Residues of captan (contact) and difenoconazole (systemic) fungicides in bee products from an apple orchard, apidologic[J]. *INRA/DIB-AGIB/EDP Sciences*, 2000, 15(3):

531-541.

- [4] 刘 伟, 姬志勤, 李智文, 等. 克菌丹在苹果园土壤中的代谢研究[J]. 西北农业学报, 2006, 15(1): 85-87.
LIU Wei, JI Zhi-qin, LI Zhi-wen, et al. Study on the metabolization of captan in soil[J]. *Acta Agriculturae Boreali-occidentalis Sinica*, 2006, 15(1): 85-87.
- [5] 王淑菊, 于彦彬, 谭培功, 等. 固相萃取-高效液相色谱法同时测定苹果中残留的克菌丹和灭菌丹[J]. 色谱, 2007, 25(2): 226-229.
WANG Shu-ju, YU Yan-bin, TAN Pei-gong, et al. Simultaneous determination of captan and folpet pesticide residues in apples by solid-phase extraction and high performance liquid chromatography[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2007, 25(2): 226-229.
- [6] 李智文, 刘 伟, 于福利, 等. 苹果中克菌丹残留量分析方法研究[J]. 西北大学学报(自然科学版), 2004, 34(3): 309-310, 330.
LI Zhi-wen, LIU Wei, YU Fu-li, et al. A study on the residue of captan in apple[J]. *Journal of Northwest University (Natural Science Edition)*, 2004, 34(3): 309-310, 330.
- [7] 樊苑牧, 俞雪钧, 谢东华, 等. 气相色谱法测定水果蔬菜中克菌丹残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(1): 28-30.
FAN Yuan-mu, YU Xue-jun, XIE Dong-hua, et al. Gas chromatographic determination of captan residues in fruits and vegetable[J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2006, 16(1): 28-30.