农业资源与环境学报
2013年12月·第30卷·第6期:83-86

Journal of Agricultural Resources and Environment
December 2013·Vol.30·No.6:83-86

噻呋酰胺在马铃薯和土壤中检测方法及残留动态研究

秦　旭,孙　扬,徐应明*,王　倩,姚金刚,高　阳

(农业部环境保护科研监测所,农业部产地环境质量重点实验室/天津市农业环境与农产品安全重点实验室,天津 300191)

摘　要:建立了马铃薯果实、植株和土壤样品中噻呋酰胺的分析方法,并测定了噻呋酰胺在马铃薯田中的残留消解动态及最终残留量。样品采用丙酮提取,二氯甲烷萃取,气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)检测。当样品中添加的质量分数为0.001~0.05 mg·kg^{-1}时,平均添加回收率为85.76%~93.53%,相对标准偏差(RSD)为1.44%~7.33%,噻呋酰胺的最低检出质量浓度(LOQ)为0.001 mg·kg^{-1}。2009—2010年在天津和南京两地的田间残留试验结果表明:噻呋酰胺在马铃薯植株和土壤中消解较快,半衰期分别为6.08~6.30 d和4.92~7.07 d,施药后21 d的消解率均在91%以上;240 g·L^{-1}噻呋酰胺悬浮剂按推荐剂量480 g·hm^{-2}和1.5倍推荐剂量720 g·hm^{-2}兑水喷雾1次,在马铃薯收获期时噻呋酰胺在马铃薯果实和土壤中的最终残留量分别为质量浓度0.076 2~0.649 6 mg·kg^{-1}和0.020 7~0.305 0 mg·kg^{-1}。根据大田试验结果,建议噻呋酰胺在马铃薯中的最大残留限量标准为1.0 mg·kg^{-1}。

关键词:噻呋酰胺;检测;马铃薯;土壤;残留;消解动态

中图分类号:X830.2　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:2095-6819(2013)06-0083-04

Residue Determination and Degradation of Thifluzamide in Potato and Soil

QIN Xu, SUN Yang, XU Ying-ming*, WANG Qian, YAO Jin-gang, GAO Yang

(Agro-environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Key Laboratory of Original Agro-environmental Quality of Ministry of Agriculture/Tianjin Key Laboratory of Agro-Environment and Agro-Product Safety, Tianjin 300191, China)

Abstract: A method for determination of the thifluzamide residue in the potato, potato plant and soil was established. The field residue decline study and final residue trials of thifluzamide in potato in Tianjin City and Nanjing City were designed. Samples were extracted with acetone, partitioned by methylene chloride, and then detected by gas chromatography(GC) with electron capture detector(ECD). The fortified recovery at level of 0.001 mg·kg^{-1} to 0.05 mg·kg^{-1} was ranged from 85.76% to 93.53%, with relative standard deviation of 1.44% to 7.33%. The limit of quantification was 0.001 mg·kg^{-1}. The half-life of thifluzamide in potato plant and soil were 6.08~6.30 d and 4.92~7.07 d respectively,with over 91% degradation rate after 21 d pesticide application. When the recommended dosage (480 g·hm^{-2}) and 1.5 times recommended dosages(720 g·hm^{-2}) of 240 g·L^{-1} thifluzamide SC was sprayed once, the final residues of thifluzamide in potato and soil were between 0.076 2~0.649 6 mg·kg^{-1} and 0.020 7~0.305 0 mg·kg^{-1}, respectively at harvest time. According to the results of this study, the maximum residue limit of thifluzamide in the potato is 1.0 mg·kg^{-1}。

Keywords: thifluzamide; determination; potato; soil; residue; degradation

噻呋酰胺(thifluzamide)是美国孟山都公司研制的一种广谱性杀菌剂,1994年美国罗门哈斯购买了专利并开始商品化生产,商品名为满穗。其理化性质为:纯品为白色粉状固体,其熔点为177.9~178.6 ℃。20 ℃时在水中溶解度为1.6 mg·L^{-1},分配系数4.1;制剂外观为褐色悬浮剂,比重为1.15,pH值6.5,悬浮率99%。大鼠急性经口LD_{50}>5 000 mg·kg^{-1},大鼠急性经皮LD_{50}>5 000 mg·kg^{-1}。噻呋酰胺属于噻唑酰胺类杀菌剂,具有用量少、毒性低、药效高和代谢能力强等特性[1-2]。由于含氟,在生化过程中其竞争力很强,一旦与底物或酶结合就不易恢复。对丝核菌属、柄锈菌属、黑粉菌属、腥黑粉菌属、伏革菌属以及核腔菌属等致病真菌均有活性,尤其对担子菌纲真菌引起的病害如纹枯病、立枯病等有特效[3-6]。

目前酰胺类农药国内外开展研究较多[7],但有关

收稿日期:2013-09-11
基金项目:农业部农药登记残留试验项目
作者简介:秦　旭(1982—),男,硕士,助研,主要从事农药残留污染行为与分析技术研究。E-mail:qinxu621@163.com。
* **通信作者**:徐应明　E-mail:ymxu1999@126.com

噻呋酰胺在农产品中的残留分析方法报道的很少,仅有 Rejeb 等[8]使用高效液相色谱法(HPLC)检测了其在花生中的残留,以及 Lee 等[9]使用气相色谱-三重四级杆质谱法(GC-MS/MS)检测了其在人参中的残留,而国内仅有吴厚斌等[10]采用 GC-FID 对其标准品进行的分析报道。本文采用气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)进行检测,建立了噻呋酰胺在土壤、马铃薯植株和马铃薯中的残留分析方法,并通过田间试验研究了噻呋酰胺在马铃薯中的残留污染行为,为该制剂在马铃薯上的最大残留限量(MRL)和安全使用规则的制定提供了重要的科学依据。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 7890A 型气相色谱仪,带电子捕获检测器(ECD)(美国安捷伦科技公司);Heidolph LABOROTA 4000 型旋转蒸发仪(德国海道尔夫公司);ZHWY-2102C 型调速多用振荡器(中国上海智诚分析仪器制造有限公司);T-25 basic ULTRA-TURRAX 高速植物组织捣碎机 (德国 IKA 公司);MILLI-Q 超纯水仪(美国 Millipore 公司);SL-302 电子天平 (中国上海民桥精密科学仪器有限公司);SHZ-D(Ⅲ)循环水式真空泵(中国河南巩义市予华仪器有限公司)及抽滤装置等。

丙酮、二氯甲烷、无水硫酸钠和氯化钠均为分析纯;96%噻呋酰胺标准品和 240 g·L^{-1} 噻呋酰胺悬浮剂,均由美国陶氏化学(中国)投资有限公司北京分公司提供。

1.2 分析方法

1.2.1 前处理方法

土壤样品:称取 20 g 土壤置于 250 mL 磨口带塞三角烧瓶中,加入 50 mL 丙酮,震荡提取 1 h。抽滤,使用 30 mL 丙酮洗涤残渣。合并丙酮相于分液漏斗,加入 100 mL 5% NaCl 溶液。分别用 50 mL 二氯甲烷萃取 2 次,合并二氯甲烷相并用无水硫酸钠脱水。旋转蒸发浓缩至干,使用 10 mL 丙酮定容待测。

马铃薯果实及植株样品:分别称取 20 g 已切碎的马铃薯果实及植株样品于 250 mL 烧杯中,加入 50 mL 丙酮,在高速植物组织捣碎机上匀浆提取 2 min。抽滤,使用 30 mL 丙酮洗涤残渣。以下步骤同土壤处理方法。

1.2.2 色谱检测条件

GC-ECD,进样口温度 270 ℃,进样量 1 μL,不分流进样;HP5-MS 毛细管柱(30 m×320 μm×0.25 μm);载气为高纯氦气,流速为 2 mL·min^{-1};程序升温:起始温度 150 ℃,保持 1 min,以 15 ℃·min^{-1} 升温至 230 ℃,保持 5 min;检测器温度 270 ℃。在此条件下,噻呋酰胺的保留时间约为 8.8 min。

1.2.3 标准曲线的绘制

分别用丙酮配制一系列的噻呋酰胺标准溶液,质量浓度分别为 0.001、0.02、0.1、0.2、0.5、2 mg·L^{-1},在 1.2.2 的色谱条件下进行测定,以进样量为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线。

1.2.4 添加回收率试验

分别称取空白土壤、马铃薯植株和马铃薯果实样品各 20 g,向其中各添加适量的标准溶液,使其添加质量分数分别为 0.001、0.01、0.05 mg·kg^{-1},每个质量分数设 5 个平行试验,并按上述分析方法测定回收率。

1.3 田间试验

1.3.1 在马铃薯中的消解动态

设 3 个重复小区,每小区面积 20 m^2。在马铃薯生长至茎叶期手动喷雾施药处理 1 次,施药剂量为 720 g·hm^{-2}。距施药后 2 h、1、3、7、14、21 d 每小区以随机多点方式采集马铃薯植株 2 kg,切碎混匀后按四分法留样 250 g,所有样品用塑料袋封装、编号,-20 ℃以下低温冰柜保存待测。

1.3.2 在土壤中的消解动态

在试验地块附近选一块 10 m^2 表面平整、墒情适中的地块做土壤消解动态试验,与马铃薯植株消解动态试验同时进行,人工喷雾施药处理 1 次,施药剂量为 720 g·hm^{-2}。距施药后 2 h、1、3、7、14、21 d 以随机多点方式采集土壤(0~10 cm)2 kg,去除杂物后,碾磨过 1 mm 筛充分混匀,按四分法留样 250 g,所有样品用塑料袋封装、编号,-20 ℃以下低温冰柜保存待测。

1.3.3 最终残留试验

设 2 个施药剂量, 分别为 480 g·hm^{-2} 和 720 g·hm^{-2},240 g·L^{-1} 噻呋酰胺悬浮剂在马铃薯播种后覆土前垄沟喷雾施药处理 1 次,小区面积 20 m^2,重复 3 个小区。在马铃薯收获期每小区随机采集马铃薯 2 kg,切碎混匀后按四分法留样 250 g。每小区采土壤(0~15 cm)2 kg,去除杂物后碾磨过 1 mm 筛充分混匀,按四分法留样 250 g。所有样品用塑料袋封装、编号,-20 ℃以下低温冰柜保存待测。

1.3.4 对照试验

在远离试验区选定不施药的马铃薯地块作为对照区,在马铃薯收获期分别采集马铃薯和土壤各 500

g 作为对照样品,所有样品用塑料袋封装、编号,-20 ℃以下低温冰柜保存待测。

2　结果与分析

2.1 提取溶剂的选择

分别选取丙酮、甲醇和乙腈这 3 种常见的提取剂来对比提取效果。结果表明:使用这 3 种试剂提取均能达到 80%以上的回收率,且在色谱图中基本无杂质峰干扰,但由于乙腈价格较高且对人体的危害要强于丙酮和甲醇,而使用甲醇提取马铃薯果实和植株样品在萃取时有轻微的乳化现象,故本实验选取丙酮为提取剂。

2.2 线性关系

分别用色谱纯丙酮配制一系列的噻呋酰胺标准溶液,质量浓度分别为 0.02、0.04、0.1、0.2、0.5 mg·L^{-1},在 1.2.2 色谱条件下进行测定,求出线性回归方程 y=1 589.1x-18.73,相关系数 r=0.999 6,说明其在 0.02~0.5 mg·L^{-1} 范围内呈良好的线性关系。

2.3 方法的检出限、准确度和精密度

分别称取空白土壤、马铃薯植株和马铃薯果实样品,向其中各添加适量的噻呋酰胺标准溶液,通过添加回收试验获得本方法在土壤、马铃薯植株和马铃薯果实样品中的最低检出质量浓度为 0.001 mg·kg^{-1}。当噻呋酰胺在样品中的添加质量分数分别为 0.001、0.01、0.05 mg·kg^{-1} 时, 其平均添加回收率为 85.76%~93.53%,变异系数为 1.44%~7.33%,完全满足农药残留分析方法的要求(表 1),部分色谱图见图 1~图 4。

2.4 消解动态试验结果

2009—2010 年在天津和江苏南京两地开展了 2 年的大田试验。结果表明:噻呋酰胺在马铃薯植株和土壤中的残留量均随着施药时间的延长而逐渐下降,距施药后 21 d,噻呋酰胺在马铃薯植株中的消解率均在 91%以上,其在马铃薯植株和土壤中的残留消解半衰期分别为 6.08~6.30 d 和 4.92~7.07 d(表 2)。按照《化学农药环境安全评价试验准则》的评价标准[11],噻呋酰胺在马铃薯植株和土壤中均属于易降解农药($T_{1/2}$<30 d)。

2.5 最终残留试验结果

240 g·L^{-1} 噻呋酰胺悬浮剂推荐剂量施药 1 次的试验区,在马铃薯收获期,噻呋酰胺在马铃薯和土壤中的最终残留量分别为 0.076 2~0.132 4 mg·kg^{-1} 和 0.020 7~0.102 8 mg·kg^{-1};1.5 倍推荐剂量施药 1 次的试验区,噻呋酰胺在马铃薯和土壤中的最终残留量分

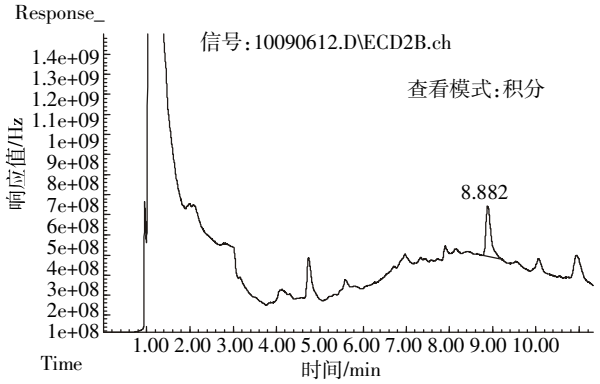

图 1 植株中噻呋酰胺添加回收谱图(0.05 mg·kg^{-1})

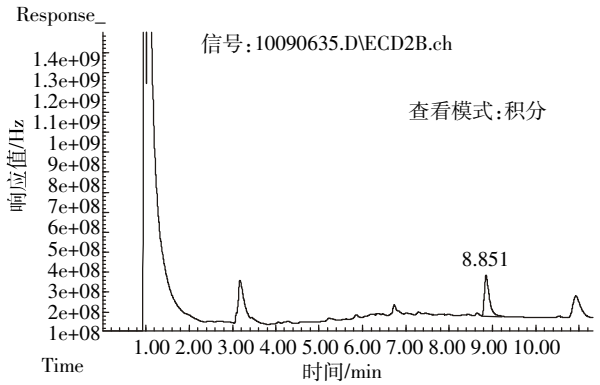

图 2 植株样品实测谱图

表 1 噻呋酰胺在马铃薯果实、植株和土壤中的添加回收率

样品	添加水平/mg·kg^{-1}	回收率/%					平均回收率/%	相对标准偏差/%
		1	2	3	4	5		
马铃薯	0.001	92.09	83.52	82.86	89.78	80.55	85.76	5.74
	0.01	90.12	90.40	88.18	85.24	92.82	89.35	3.17
	0.05	91.44	93.55	89.40	90.57	93.87	91.77	2.09
土壤	0.001	83.63	85.05	96.09	83.27	95.37	88.68	7.30
	0.01	93.34	89.88	92.49	86.35	84.62	89.34	4.24
	0.05	88.23	89.37	86.90	90.30	88.85	88.73	1.44
植株	0.001	93.21	86.05	104.69	92.84	90.86	93.53	7.33
	0.01	83.92	92.37	91.91	86.35	89.15	88.74	4.08
	0.05	83.66	84.98	85.70	89.86	88.33	86.50	2.93

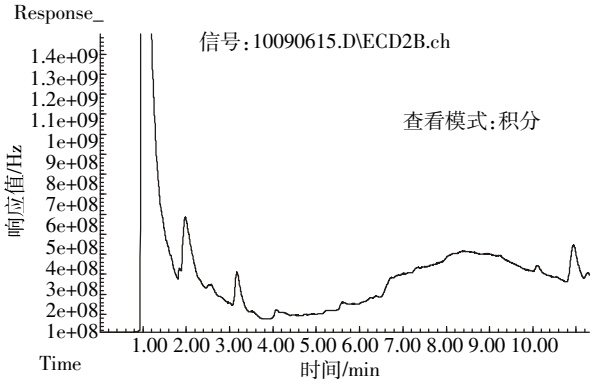

图 3 马铃薯空白谱图

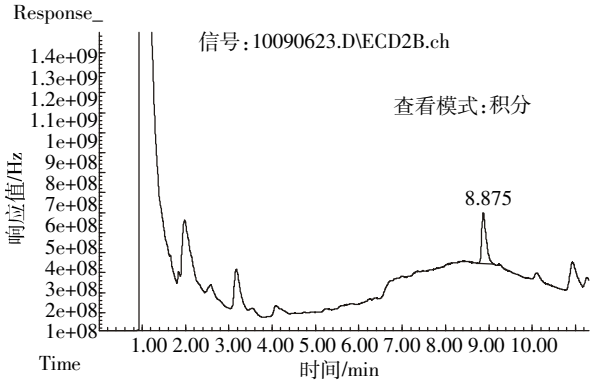

图 4 马铃薯中噻呋酰胺添加回收谱图(0.05 mg·kg^{-1})

表 2 噻呋酰胺在马铃薯植株和土壤中残留消解动态

采样间隔时间	天津				南京			
	植株		土壤		植株		土壤	
	残留量/mg·kg^{-1}	消解率/%	残留量/mg·kg^{-1}	消解率/%	残留量/mg·kg^{-1}	消解率/%	残留量/mg·kg^{-1}	消解率/%
2 h	2.007 3	—	0.960 8	—	2.153 1	—	0.386 1	—
1 d	1.498 0	25.37	0.585 4	39.07	1.654 1	23.17	0.147 6	61.76
3 d	0.898 3	55.25	0.393 2	59.08	1.234 5	42.66	0.138 8	64.05
7 d	0.458 6	77.15	0.360 4	62.49	0.404 8	81.20	0.108 2	71.96
14 d	0.429 1	78.62	0.134 4	86.01	0.294 5	86.32	0.067 4	82.54
21 d	0.149 3	92.56	0.035 3	96.33	0.193 6	91.01	0.029 0	92.48
消解动态方程	C_t=1.522 3e$^{-0.110t}$		C_t=0.792 2e$^{-0.141t}$		C_t=1.640 8e$^{-0.114t}$		C_t=0.230 4e$^{-0.098t}$	
相关系数/γ	0.956 7		0.982 6		0.945 3		0.936 6	
半衰期/d	6.30		4.92		6.08		7.07	

别为 0.089 7~0.649 6 mg·kg^{-1} 和 0.022 5~0.305 0 mg·kg^{-1}。说明随着施药剂量的增加,马铃薯和土壤中噻呋酰胺的累积量呈逐渐增大趋势。

3 结论

本文研究建立了噻呋酰胺在马铃薯和土壤中的残留分析方法,同时研究了噻呋酰胺在马铃薯和土壤中的残留污染行为, 建立了 GC-ECD 法测定马铃薯和土壤中噻呋酰胺的残留分析方法。田间残留结果表明:噻呋酰胺在马铃薯植株和土壤中消解较快,在马铃薯播种后覆土前垄沟喷雾施药 240 g·L^{-1} 噻呋酰胺悬浮剂 1 次,按推荐剂量 480 g·hm^{-2} 施用的小区中噻呋酰胺在马铃薯中的最高残留量为 0.132 4 mg·kg^{-1},按 1.5 倍推荐剂量 720 g·hm^{-2} 施用的小区中噻呋酰胺在马铃薯中的最高残留量为 0.649 6 mg·kg^{-1}。目前世界各国均未规定噻呋酰胺在马铃薯中的最大残留限量(MRL)及采收安全间隔期,本研究的最终残留试验结果可以为制定这些标准提供依据。

参考文献:

[1] 潘立刚. 含氟芳香族杀菌剂唑氟菌胺[J]. 世界农药,2000,22(5): 56-57.

[2] 肖 捷,李 巍,周雪琴,等. 2-甲基-4-三氟甲基-5-噻唑甲酸的合成工艺改进[J]. 化学工业与工程,2011,28(4): 30-33.

[3] 刘 仕. 24%噻呋酰胺 SC 防治水稻纹枯病、稻曲病效果试验[J]. 安徽农学通报,2011,17(14): 192-194.

[4] 贺雪平,陈运康,王争文,等. 24%噻呋酰胺(满穗)SC 防治水稻纹枯病研究初报[J]. 农业科技通讯,2010(2): 44-45.

[5] 陈会柱,钱国华. 24%噻呋酰胺悬浮剂(满穗)对水稻纹枯病的药效试验[J]. 农药科学与管理,2007,25(3): 30-31.

[6] 朱卫刚,胡伟群,陈 杰.噻呋酰胺与井冈霉素复配对防治水稻纹枯病的增效作用[J]. 中国稻米,2011,17(2): 54-55.

[7] 秦冬梅,秦 旭,孙 扬,等. 氟虫双酰胺在土壤和白菜中的高效液相色谱分析[J]. 农药,2009,48(10): 755-756.

[8] Rejeb S B , Cleroux C , Lawrence J F , et al. Development and characterization of immunoaffinity columns for the selective extraction of a new developmental pesticide thifuzamide from peanuts[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 432(2): 193-200.

[9] Lee K, Jo E. Multiresidue pesticide analysis in Korean ginseng by gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2012, 134(4): 2497-2503.

[10] 吴厚斌,王国联,李国平,等. 噻呋酰胺的气相色谱分析[J]. 农药科学与管理,2006,25(8): 1-3.

[11] 国家环境保护总局. 化学农药环境安全评价试验准则[G]. 北京: 国家环境保护总局,2003.