

噻胺灵在西瓜土壤和西瓜中的降解动态和最终残留量

张宁, 李洪, 周游, 胡威, 张志祥*

(1.华南农业大学天然农药与化学生物学教育部重点实验室, 广东 广州 510642; 2.华南农业大学农药工程与安全评价中心, 广东 广州 510642)

摘 要: 采用气相色谱法研究 19% 噻胺灵乳油在广东、广西地区西瓜田中的降解动态和最终残留量。结果表明: 噻胺灵的最小检出量为 5.0×10^{-3} ng, 在土壤和西瓜中的最低检出质量分数分别为 0.005、0.010 mg/kg; 噻胺灵在土壤和西瓜中的添加回收率分别为 71.81%~101.45% 和 77.63%~100.23%, 相对标准偏差(RSD)分别为 2.27%~3.59% 和 4.08%~10.43%, 其结果均符合一级动力学指数模型; 噻胺灵在广东和广西土壤中的半衰期分别为 4.12、4.52 d, 在西瓜中的半衰期分别为 1.81、1.90 d; 噻胺灵在西瓜中的降解较土壤中的快, 属于易降解农药($T_{1/2} < 30$ d); 分别按推荐剂量(300 g/hm^2)和 1.5 倍推荐剂量施药 3~4 次, 测得收获期噻胺灵在土壤和西瓜中的最终残留量分别为 0.049 9~0.682 2、0.028 5~0.514 1 mg/kg, 其残留量均低于马来西亚规定的最大残留限量(MRL)1.0 mg/kg。

关 键 词: 噻胺灵; 西瓜; 土壤; 降解; 残留量

中图分类号: S481+.8

文献标志码: A

文章编号: 1007-1032(2013)03-0298-06

Degradation dynamics and residues analysis of triforine in soil and watermelon

ZHANG Ning, LI Hong, ZHOU You, HU Wei, ZHANG Zhi-xiang*

(1.Key Laboratory of Pesticide and Chemical Biology, Ministry of Education, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2.Pesticide Engineering and Safety Evaluation Center, South China Agriculture University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: Degradation dynamics and residue of 19% triforine emulsifiable concentrate in soil and watermelon of Guangdong and Guangxi province were investigated by gas chromatography. The results showed that the limit of detection established was 0.005 ng, and the lowest limit of quantification of the proposed method was 0.005 mg/kg in soil and 0.010 mg/kg in watermelon. The average recovery of soil ranged from 71.81% to 101.45% with a relative standard deviation (RSD) of 2.27% to 3.59%; and that of watermelon ranged from 77.63% to 100.23% with a RSD range from 4.08% to 10.43%, which fitted with the first-order kinetics exponential equation. The half-life of triforine in soil from Guangdong and Guangxi were 4.12 d and 4.52 d, respectively, and that in watermelon were 1.81d and 1.90 d, respectively. Triforine, which belonged to the easily degradable pesticide, declined faster in soil than that in watermelon. It was tested that the residue of triforine in soil and watermelon during harvest were 0.049 9~0.682 2 mg/kg and 0.028 5~0.514 1 mg/kg respectively under the 3~4 of frequency usage at the recommended dosage and at the 1.5 times recommended dosage circumstance, respectively. These residues were below the maximum limit of 1.0 mg/kg in fruits specified by Malaysia government.

Key words: triforine; watermelon; soil; degradation; residue

噻胺灵(N,N'-噻嗪 1,4-二[2,2',2''-三氯-1-甲酰胺基乙基]噻嗪)是一种内吸性杀菌剂, 主要用来防

治蔬菜、果树、谷物的白粉病、锈病、黑心病等^[1], 其作用机理是通过抑制麦角甾醇的合成来使病原

收稿日期: 2013-01-24

基金项目: 国家农业部农药残留试验研究项目(2011F317)

作者简介: 张宁(1987—), 女, 陕西咸阳市人, 硕士研究生, 主要从事农药残留研究, zhning8734@163.com; *通信作者, zdsys@scau.edu.cn

菌细胞膜的通透性发生改变^[2],从而达到杀菌的目的。马来西亚、印度尼西亚等国家以及国际食品法规定委员会(CAC)都规定了噻胺灵在苹果和草莓上的最大残留限量(分别均为 2.0、1.0 mg/kg),中国暂无噻胺灵最大残留限量的规定。

噻胺灵残留量的检测方法主要有气相色谱(ECD 检测器)检测法(GC)、高效液相色谱检测法(HPLC)、高效液相色谱-质谱检测法(HPLC-MS)等^[3-6]。有关噻胺灵残留降解动态的研究^[7]尚少,分析其在土壤中残留量的研究少见报道。为评价噻胺灵及其制剂在土壤和西瓜中使用后的生态环境效应和农产品安全性,笔者在文献[5、6]的基础上对前处理进行优化,采用 GC-ECD 技术研究土壤和西瓜中噻胺灵的残留降解动态和残留量,现将结果报道如下。

1 材料与方法

1.1 材料

供试西瓜品种广东为郑杂 7 号,广西为黑美人。

1.2 仪器与试剂

主要仪器有岛津 GC-2010Plus 气相色谱仪(配电子捕获器检测器)、Rtx-1(30.00 m×0.25 mm, 0.25 μm)石英毛细管柱(日本 Shimadzu 公司)、KQ5200D 型声数控超声仪(江苏舒美超声仪器公司)、Sartorius BSA2245-CW 万分之一天平(德国赛多利斯科学仪器(北京)有限公司)、JJ100Y 电子天平(广州深华生物科技有限公司)、TLT-DC II 型氮吹仪(北京同泰联科技发展有限公司)。

主要试剂有噻胺灵标样(纯度 95%,农业部环境保护科研检测所)、19%噻胺灵乳油(triforine EC, 住友商事株式会社)、甲醇和乙腈(分析纯)、甲醇(色谱纯)。

1.3 噻胺灵标准溶液的配制和添加回收率试验

准确称取噻胺灵标准品(0.10±0.01) g,置于 100 mL 容量瓶中,用甲醇色谱纯溶解,得 1 g/L 的噻胺灵标准溶液,于 -20 °C 冰箱中保存。使用前用甲醇配制成所需的标准工作溶液。

分别在空白土壤和西瓜中添加 1.0、0.5、0.1 mg/L 和 0.5、0.2、0.1 mg/L 3 个水平的噻胺灵标准溶液,进行添加回收率试验,每个水平重复 5 次。

1.4 样品的提取和净化

1.4.1 提取

称取 20.0 g 试验样品于 250 mL 具塞三角瓶中,加 50.0 mL 乙腈摇匀,超声提取 10 min,过滤。滤液转到 50 mL 具塞量筒中,加 10.0 g NaCl,振摇 1 min,静置分层。从 50 mL 具塞量筒中准确吸取上层溶液 25 mL 于旋转蒸发仪(40 °C)蒸发近干,用正己烷定容至 10.0 mL。

1.4.2 净化

参照文献[6]中的方法对净化方法进行优化。在柱层析柱中依次加入少许无水硫酸钠、3 g 中性氧化铝、0.1 g 活性炭和无水硫酸钠。先用 25 mL 正己烷淋洗,待正己烷液面下降至柱填料表面时,将上述正己烷提取液转移到柱中,再用 20 mL 乙酸乙酯-正己烷(体积比 1 : 9)溶液淋洗,弃去流出液。然后用 60 mL 乙酸乙酯-正己烷(体积比 1 : 1)溶液洗脱,收集流出液。在 40 °C 水浴上浓缩近干,用甲醇定容到 4.0 mL,供气相色谱测定。

1.5 色谱条件

色谱柱为 Rtx-1 石英毛细管柱。柱初始温度 60 °C,保留 2 min,15 °C/min 升至 260 °C,保留 8 min;进样口温度 260 °C,不分流;检测器温度 300 °C;尾吹气 60 mL/min;载气(氮气 99.999%)2 mL/min;进样量 1 μL,运行 20 min;保留时间约 8.9 min。

1.6 田间试验

1.6.1 降解动态试验

按照“农药残留试验准则”^[8],2011 年分别于广东和广西两地进行 19%噻胺灵乳油在土壤和西瓜中的降解动态试验。采用喷雾法将 19%噻胺灵乳油按有效成分 450 g/hm² 均匀喷施于土壤和植株,小区面积 20 m²,每处理重复 3 次,处理间设保护带。另设清水空白对照。喷雾后 2 h 和 1、2、3、5、7、10、14 d 定时采集分析样品,置于 -20 °C 冰箱,待测。

1.6.2 最终残留试验

分别按 19%噻胺灵乳油有效成分 300(推荐剂量)、450(1.5 倍推荐剂量) g/hm² 施药,小区面积 20 m²,每个处理设 3 个重复。于西瓜开花期均匀喷药

3~4 次, 每隔 7 d 施药 1 次, 距末次施药后 1、3、5 d 采集土壤和西瓜样品。

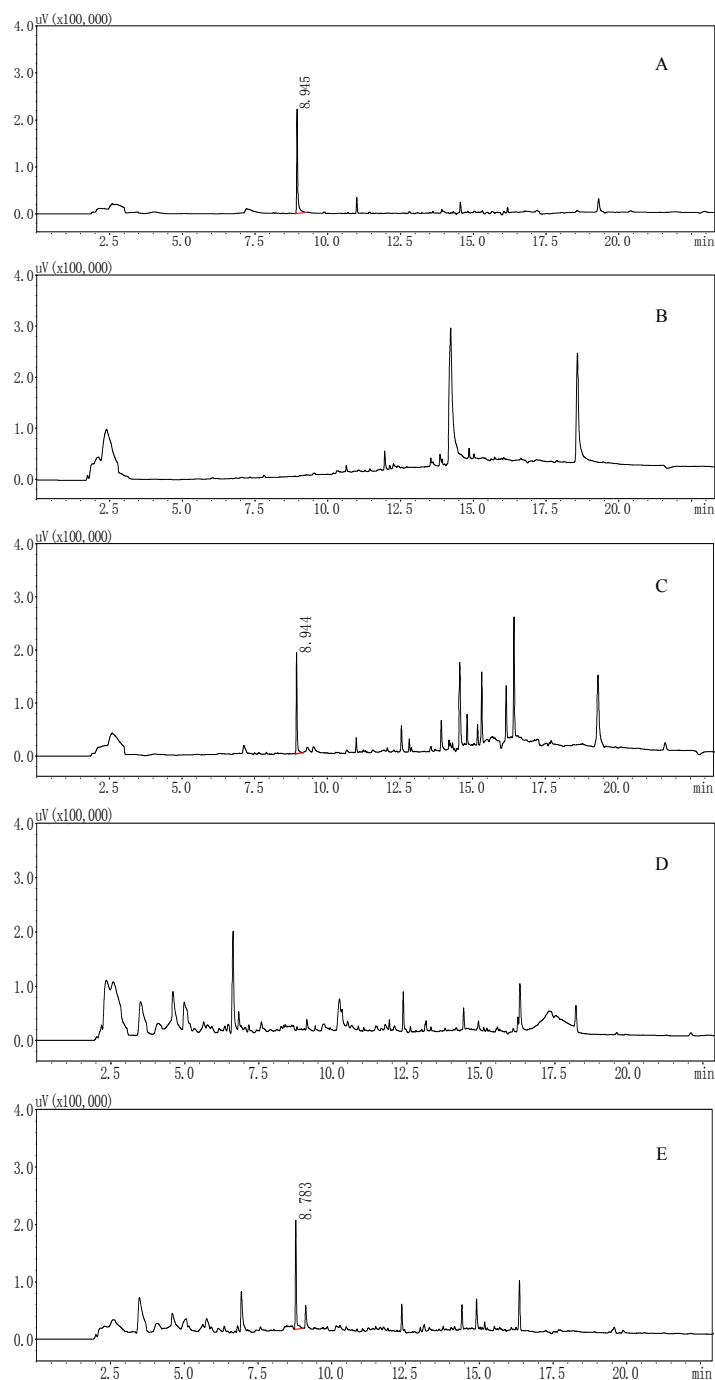
1.6.3 膳食暴露及风险评价

调查不同人群每人每天的西瓜消费量, 根据西瓜的最终残留量统计噻胺灵的膳食暴露风险。

2 结果与分析

2.1 标准曲线和方法的准确度

将工作母液用甲醇稀释, 配得 2.0、0.5、0.2、0.1、0.05 mg/L 系列标准溶液。在 1.4 节气相色谱条件下进行测定, 测定结果见图 1。



A 噻胺灵标准品(0.5 mg/L); B 土壤空白样品; C 添加噻胺灵标准品的土壤样品; D 西瓜空白样品; E 添加噻胺灵标准品的西瓜样品。

图 1 噻胺灵标准品和土壤、西瓜空白样品及添加了噻胺灵标准品的土壤、西瓜样品的色谱图

Fig.1 Trifluralin chromatogram of standard sample, soil sample, watermelon sample, spiked trifluralin and blank samples

以噻胺灵标准溶液浓度与气相色谱检测的峰面积作标准曲线,得线性方程为 $y=1448x-78.201$,相关系数 $R^2=0.998\ 9$,结果表明峰面积和进样量具有良好的线性关系。

根据3倍信噪比得出噻胺灵的最小检出量为 5.0×10^{-3} ng。噻胺灵在土壤中的最低检出质量分数为0.005 mg/kg,在西瓜中为0.01 mg/kg。

由表1可见:土壤中的添加回收率为71.81%~101.45%,相对标准偏差(RSD)为2.27%~3.59%;在西瓜中的添加回收率为77.63%~100.23%,RSD为4.08%~10.43%,均符合“农药残留试验准则”要求。

表1 噻胺灵在土壤和西瓜中的添加回收率和相对标准偏差
Table 1 Average recovery and relative standard deviation(RSD) of triforine in soil and watermelon samples spiked at different levels

样品	添加水平/(mg·kg ⁻¹)	平均回收率/%	RSD/%
土壤	0.1	101.45	2.27
	0.5	71.81	3.46
	1.0	97.33	3.59
西瓜	0.1	100.23	10.43
	0.2	77.63	8.99
	0.5	84.07	4.08

2.2 田间降解动态

2.2.1 噻胺灵在土壤中的降解动态

图2结果表明:广东省土壤中的噻胺灵原始附着量为0.495 8 mg/kg,喷雾后14 d土壤中噻胺灵残留量为0.044 1 mg/kg,降解率为91.10%,降解动态方程 $C=0.341\ 1e^{-0.168\ 3t}$,相关系数 $r=0.938\ 8$,半衰期 $T_{1/2}=4.12$ d;广西省土壤中的噻胺灵的原始附着量为0.396 9 mg/kg,喷雾后14 d土壤中噻胺灵的残留量为0.044 3 mg/kg,降解率为88.84%,降解动态方程 $C=0.298\ 8e^{-0.153\ 4t}$,相关系数 $r=0.939\ 2$,半衰期为 $T_{1/2}=4.52$ d。

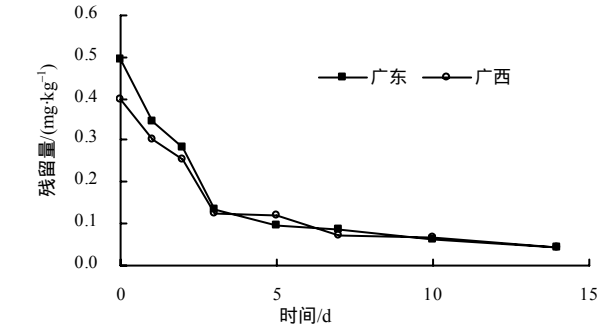


图2 噻胺灵在土壤中的降解动态
Fig.2 Degradation dynamics of triforine in soil

2.2.2 噻胺灵在西瓜中的降解动态

图3结果表明:噻胺灵在广东地区西瓜中的原始附着量为0.423 9 mg/kg,喷药后10 d未检出,降解率93.29%,降解动态方程 $C=0.297\ 2e^{-0.381\ 5t}$,相关系数 $r=0.952\ 1$,半衰期 $T_{1/2}=1.81$ d;噻胺灵在广西地区西瓜中的原始附着量为0.556 5 mg/kg,喷药后10 d未检出,降解率93.72%,降解动态方程 $C=0.353e^{-0.364\ 5t}$,相关系数 $r=0.949\ 7$,半衰期为 $T_{1/2}=1.90$ d。

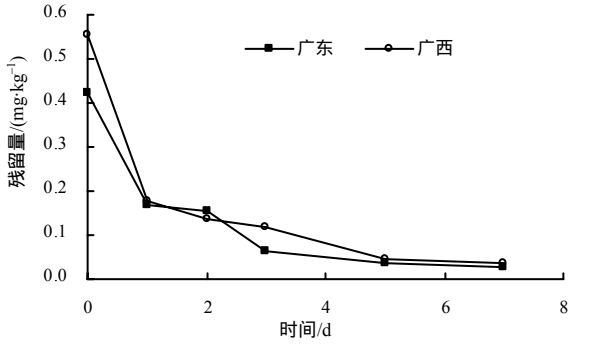


图3 噻胺灵在西瓜中的降解动态
Fig.3 Degradation dynamics of triforine in watermelon

2.3 最终残留量

表2结果表明,噻胺灵的使用剂量越高,喷药次数越多,在西瓜中的残留越多。噻胺灵在广东、广西地区土壤中的残留量分别为0.054 3~0.503 7、0.049 9~0.682 2 mg/kg;在西瓜中的残留量分别为0.028 5~0.3319、0.038 1~0.514 1 mg/kg。

表 2 噻胺灵在土壤和西瓜中的最终残留量

Table 2 Final residues of triforine in soil and watermelon						
施药剂量	施药 频率/次	取样 时间/d	残留量/(mg·kg ⁻¹)			
			广东		广西	
			土壤	西瓜	土壤	西瓜
推荐剂量	3	1	0.181 2	0.042 0	0.147 0	0.355 5
		3	0.092 7	0.035 5	0.086 6	0.066 8
		5	0.054 3	0.028 5	0.052 4	0.039 4
	4	1	0.266 9	0.085 6	0.306 3	0.395 2
		3	0.103 8	0.039 7	0.147 5	0.072 1
		5	0.072 7	0.034 5	0.049 9	0.038 1
1.5 倍推荐剂量	3	1	0.385 6	0.221 6	0.473 1	0.441 1
		3	0.132 2	0.065 6	0.236 0	0.143 9
		5	0.127 9	0.043 0	0.086 6	0.039 4
	4	1	0.503 7	0.331 9	0.682 2	0.514 1
		3	0.237 3	0.068 1	0.374 7	0.148 3
		5	0.137 0	0.050 2	0.110 8	0.089 8

2.4 膳食暴露及风险评价

根据农药残留专家联合会议(JMPR)的评估报告,水果中噻胺灵的日允许摄入量为 0.02 mg/kg(鲜重)。根据马来西亚规定的噻胺灵在水果中的最大残留限量 1.0 mg/kg 推断,中国通过西瓜所摄入的噻胺灵的人均每日最大残留限量为 0.20~0.33 mg。本

研究测得噻胺灵在西瓜上的最终残留量最高为 0.514 1 mg/kg(理论摄入量),因此,可以推断中国每人每天通过西瓜所摄入的噻胺灵为 0.102 8~0.169 7 mg,其值低于理论摄入量,风险商值为 12.9%~34.3%,膳食暴露风险较低。

表 3 噻胺灵在西瓜中的膳食暴露及风险评估

Table 3 Dietary exposure and risk assessment of triforine in watermelon						
年龄	体质量/kg	人均西瓜消费量/ (kg·d ⁻¹)	人均允许摄入量/ (mg·d ⁻¹)	人均理论摄入量/ (mg·d ⁻¹)	人均基于残留试验 摄入量/(mg·d ⁻¹)	风险商值/%
2~10	15	0.20	0.3	0.20	0.102 8	34.3
>10~18	40	0.25	0.8	0.25	0.128 5	16.1
>18~60	60	0.33	1.2	0.33	0.169 7	14.1
>60	60	0.30	1.2	0.30	0.154 2	12.9

3 结论与讨论

噻胺灵在广东、广西两地土壤和西瓜中的降解动态曲线符合一级动力学方程,降解行为相似,其在广东和广西土壤中的半衰期分别为 4.12、4.52 d,在西瓜中的半衰期分别为 1.81、1.90 d,属于易降解农药($T_{1/2}<30$ d)^[9]。温度、相对湿度、pH 值、有机质含量、含水量等环境因子对农药降解有极大的影响^[10]。广东和广西气候条件相似,都属于亚热带

季风气候,广东年平均气温 20.7℃,年平均降水量 1 900 mm,试验地土壤 pH 值为 6.8,有机质含量为 3.1%。广西年平均气温 21.6℃,年均降水量 1 304.2 mm,试验地土壤 pH 值 6.9,有机质含量 2.7%。此外,植物的稀释作用对农药降解有一定的影响^[11],因此,噻胺灵在西瓜中的消解较快。

19%噻胺灵乳油以推荐剂量的 1.5 倍(有效成分 450 g/hm²)连续喷药 4 次,距末次施药后 1 d,噻胺灵在西瓜上的最终残留量最高,为 0.514 1 mg/kg,

低于马来西亚规定的最大残留限量值(中国暂无规定)。结合噻胺灵在西瓜上的膳食暴露和风险评估^[12],可以推断 19%噻胺灵乳油按推荐剂量和推荐剂量的 1.5 倍在西瓜上使用,距最后一次施药后 1 d 采收是安全的。

参考文献:

- [1] 杀菌剂噻胺灵[J]. 陕西化工, 1978(3): 40–50.
- [2] Sherald J L, Sisler H D. Antifungal mode of action of triforine[J]. Pesticide Biochemistry and Physiology, 1975, 5(5): 477–488.
- [3] Greve P A, Hogendoorn E A. Determination of triforine in chicory, carrot, red beet, brussels sprout, white cabbage and kale after conversion to chloroform[J]. Med Fac Landbouww Rijksuniv Gent, 1988, 40(4): 1531–1533.
- [4] Harrold J A, Sykes M D, Goodrum M, et al. Determination of triforine using high-performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2004, 18(7): 775–779.
- [5] 刘银, 龚婧如, 毛秀红, 等. 高效液相色谱-质谱联用

法测定白芍药材中 23 种农药残留[J]. 农药学学报, 13(5): 496–502.

- [6] 潘健伟, 祁彦, 李淑娟, 等. 毛细管柱头衍生化气相色谱法测定水果、蔬菜中噻胺灵残留量[J]. 检验检疫科学, 2004, 14(2): 19–21.
- [7] Bourke J B, Nelsen T R, Eichler D. Residues and disappearance of triforine from various crops[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1977, 25(1): 36–39.
- [8] NY/T 788–2004 农药残留试验准则[S].
- [9] 国家环境保护总局. 化学农药环境安全评价试验准则[Z]. 北京: 国家环境保护总局, 2003.
- [10] 张韩杰, 闫艳春. 农药残留及微生物在农药降解中的应用与展望[J]. 广西植保, 2004, 1(2): 31–35.
- [11] Li Li, Jiang Gaiqing, Liu Congyun, et al. Clothianidin dissipation in tomato and soil, and distribution in tomato peel and flesh[J]. Food Control, 2012, 25(1): 265–269.
- [12] 中国农业科学院农业质量标准检测技术研究所. 农产品质量安全风险评估: 原理、方法和应用[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2008.

责任编辑: 王赛群

英文编辑: 王 库

(上接第 273 页)

- [4] 冯献宾, 董倩, 李旭新, 等. 黄连木和黄山栎树的抗寒性[J]. 应用生态学报, 2011, 22(5): 1141–1146.
- [5] Francesco Bartolozzi, Massimo Mencuccin, Giuseppe Fontanazza. Enhancement of frost tolerance in olive shoots *in vitro* by cold acclimation and sucrose increase in the culture medium[J]. Plant Cell, Tissue and Organ Culture, 2001, 67: 299–302.
- [6] 吴晓东, 曹敏建. 不同药剂处理对玉米苗期形态特征及抗旱能力的影响[J]. 玉米科学, 2006, 14(1): 120–122, 126.
- [7] 王学智, 曹敏建, 蒋文春. 抗旱剂处理对玉米种子的萌发及苗期抗旱力的影响[J]. 玉米科学, 2005, 13(2): 82–84, 89.
- [8] 李合生. 植物生理生化实验指导[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 164–169.
- [9] 史树德, 孙亚卿, 魏磊. 植物生理学实验指导[M]. 北京: 中国林业出版社, 2011: 127–144.
- [10] 高俊凤. 植物生理学实验指导[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006: 45–50.
- [11] 刘光立, 周鑫, 潘远志, 等. 低温胁迫对黄金柳抗寒性生理指标的影响[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(22): 12062–12064.
- [12] 李叶云, 庞磊, 陈启文, 等. 低温胁迫对茶树叶片生理特性的影响[J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学

版, 2012, 40(4): 134–138, 145.

- [13] Zhou C Y, Yang C D, Zhan L. Effects of low temperature stress on physiological and biochemical characteristics of podocarpus nagi[J]. Agricultural Science & Technology, 2012, 13(3): 533–536.
- [14] 谭艳玲, 张艳嫣, 高冬冬, 等. 低温胁迫对铁皮石斛抗坏血酸过氧化物酶活性及丙二醛和脯氨酸含量的影响[J]. 浙江大学学报: 农业与生命科学版, 2012, 38(4): 400–406.
- [15] 林宁, 谢安德, 王凌晖, 等. 低温胁迫对观光木幼苗离体叶片生理特性的影响[J]. 湖北农业科学, 2012, 51(16): 3524–3527, 3533.
- [16] 崔帅, 赵兰勇, 李承水, 等. 卫矛属 3 种常绿阔叶树木抗寒性研究[J]. 中国农学通报, 2012, 28(7): 17–20.
- [17] 邓化冰, 史建成, 肖应辉, 等. 开花期低温胁迫对水稻剑叶保护酶活性和膜透性的影响[J]. 湖南农业大学学报: 自然科学版, 2011, 37(6): 581–585.
- [18] 张京, 孙小明, 吴家森, 等. 4 种常绿水生鸢尾抗寒性的初步研究[J]. 河北农业大学学报, 2012, 35(2): 30–34, 40.

责任编辑: 王赛群

英文编辑: 王 库