

露地黄瓜啮氧菌酯的残留分析及 黄瓜个体残留水平的差异

孙 扬,秦 旭,赵立杰,徐应明*

(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:在天津主要蔬菜产区对新型杀菌剂啮氧菌酯在露地黄瓜上的残留状况进行研究,并对黄瓜个体的差异与农药残留量之间的关系进行分析和评价,为啮氧菌酯在黄瓜上的污染控制及其合理使用提供科学依据。首先建立了基于 QuEChERS 方法结合液相色谱法的黄瓜中啮氧菌酯残留量分析检测方法,在 0.02 mg/kg、0.2 mg/kg 和 1 mg/kg 3 个添加水平上啮氧菌酯的平均回收率为 76.5%~93.4%,相对标准偏差均小于 10%,其准确度和精确度均符合我国农药残留试验准则要求。在对黄瓜中啮氧菌酯的残留状况进行研究时发现,施药后 1 d 内药剂消解迅速,之后消解速率逐渐趋缓,3 d 时残留量已降至欧盟制定的最大残留限量(0.05 mg/kg)以下。而在对黄瓜个体中啮氧菌酯残留量的差异进行研究时发现,平均残留量(0.639 mg/kg)大于残留量中值(0.508 mg/kg),黄瓜个体的质量与其中啮氧菌酯的残留量没有明显的关系。

关键词:黄瓜;啮氧菌酯;残留量;质量;差异

中图分类号:S481+.8 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-3268(2016)03-0098-04

Residue Analysis of Picoxystrobin in Cucumber under Field Condition and Individual Variations of Residue Levels

SUN Yang, QIN Xu, ZHAO Lijie, XU Yingming*

(Ministry of Agriculture Key Laboratory of Producing Environmental Quality/Tianjin Key Laboratory of
Agricultural Environment and Agricultural Products Safety, Institute of Agro-environmental Protection,
Ministry of Agriculture of China, Tianjin 300191, China)

Abstract: The residue of picoxystrobin in cucumber under field condition was investigated in the main vegetable producing areas of Tianjin, and the relationship between the individual variations of cucumber and the amount of pesticide residues was analyzed and evaluated as well, to provide scientific basis for controlling the pollution and the rational use of the novel fungicide picoxystrobin on cucumber. A method for determination of the residual amount of picoxystrobin in cucumber by using QuEChERS method and liquid chromatography was established. The average recoveries at fortified levels of 0.02 mg/kg, 0.2 mg/kg and 1 mg/kg ranged from 76.5% to 93.4% with *RSD* less than 10%, indicating that the accuracy and precision were suitable for the requirements of pesticide residues testing standards in China. Picoxystrobin in cucumber dissipated quickly in one day after application, then gradually slow, and the residue concentration of picoxystrobin in cucumber at three days after treatment was lower than the MRL of EU (0.05 mg/kg). The median residue (0.508 mg/kg) of picoxystrobin in cucumber was lower than their mean value (0.639 mg/kg). No obvious correlation between the weight of individual cucumber and the

收稿日期:2015-08-31
基金项目:农业部农药残留试验资助项目(NC2014F134)
作者简介:孙 扬(1981-),男,河南新蔡人,助理研究员,在读博士研究生,主要从事农药环境污染行为与残留分析工作。
E-mail:suny09@163.com

* 通讯作者:徐应明(1964-),男,安徽铜陵人,研究员,博士,主要从事农药在环境/植物系统中的污染行为及机制研究。
E-mail:ymxu1999@126.com

residue level of picoxystrobin was observed.

Key words: cucumber; picoxystrobin; residue concentration; weight; variation

啶氧菌酯是一种线粒体呼吸抑制剂,能够有效防治对14-脱甲基化酶抑制剂、苯甲酰胺类、二羧酰胺类和苯并咪唑类产生抗性的菌株。由于啶氧菌酯具有内吸活性和蒸发活性,施药后其有效成分能有效再分配及充分传递,因此比商品化的肟菌酯和嘧菌酯治疗活性更为显著^[1]。在我国粮食和蔬菜病害防治中,啶氧菌酯得到了广泛应用^[2-4]。啶氧菌酯对黄瓜白粉病和霜霉病均有良好的防治效果^[3,5]。

虽然啶氧菌酯毒性不大[大鼠急性经口半数致死量(LD₅₀) > 5 000 mg/kg]^[6],但欧盟2008年9月规定啶氧菌酯在黄瓜中的最大残留限量(MRL)为0.05 mg/kg,其在黄瓜上的潜在毒性不容忽视。原因主要有两点:一是黄瓜生长较快,采收间隔期较短,附着农药没有充足的时间消解;二是随着人们生活习惯的改变,黄瓜会用于制作色拉或凉菜而被更多地生食,其中的农药会因未烹调受热得以进入人体富集,从而使人体健康受到威胁^[7-8]。故检测啶氧菌酯在黄瓜中的残留很有必要性。国内外已对啶氧菌酯在水体、蔬菜和水果中的残留进行了检测分析^[9-12]。

受药作物个体上的农药残留由于诸多因素的影响也存在很大差异,如农药的理化性质、施药方式、采收间隔期、农业操作方式、农业环境、天气状况、采样方法以及生长速率等^[13-15]。Fujita等^[16]发现,正常施药情况下苹果个体中氯氰菊酯的残留水平最大能相差10倍,苹果整体中的农药残留水平高于可食部分。Fujita等^[13]学者在评价日本甘蓝和葡萄个体中啶虫脒和氯氰菊酯残留水平的差异时发现,2种农药的残留量在葡萄中均呈现正态分布,而在甘蓝中的分布倾向于较低浓度水平,农药的残留水平与甘蓝和葡萄的大小没有明显的相关性。对于生长较快的黄瓜,在研究其中的农药残留时,其个体大小对农药残留浓度的稀释影响应该被作为主要因素进行考虑^[17]。

本研究利用QuEChERS方法结合液相色谱法测定露地黄瓜中啶氧菌酯的最终残留量,分析残留量与黄瓜个体质量之间的关系以及黄瓜个体中残留量的差异性,以期对黄瓜上啶氧菌酯的污染控制及啶氧菌酯的合理用药提供科学依据。

1 材料和方法

1.1 前处理方法

准确称取5.0 g黄瓜于50 mL塑料离心管中,

加入10 mL乙腈,涡旋提取3 min。然后加入3.0 g氯化钠,涡旋提取2 min。再以3 800 r/min转速离心3 min,待净化。移取1.5 mL上层萃取液于2 mL盛有150 mg无水硫酸镁和50 mg PSA的小离心管中,涡旋2 min,再离心1 min,取1 mL上清液过0.22 μm孔径有机滤膜于进样小瓶中,待测。

1.2 分析条件

检测仪器为Dionex Ultimate 3000型高效液相色谱仪,带可变波长紫外检测器,色谱柱为Agilent ZORBAX Extend-C18反相色谱柱(25 cm × 4.6 mm × 5 μm);柱温设为30 ℃;流动相为乙腈和去离子水的混合液(70:30, V/V);流速为1 mL/min;检测波长为245 nm;进样量为20 μL。此条件下,啶氧菌酯的保留时间为6.5 min。

1.3 添加回收试验

分别在空白黄瓜中添加3种浓度的啶氧菌酯标准溶液,使啶氧菌酯在黄瓜中的含量分别为0.02 mg/kg、0.2 mg/kg和1 mg/kg,重复5次,按上述分析方法测定回收率。

1.4 田间试验方法

根据农药登记残留田间试验标准操作规程(SOP)^[18],在天津市西青区辛口镇,选定一块6 m × 20 m的黄瓜地块作为试验用地,黄瓜品种为津研4号,试验农药制剂为25%啶氧菌酯悬浮剂(江西众和化工有限公司)。试验地被均分为3个4 m × 5 m的重复小区,小区边缘设有保护带,小区之间设有间隔。于2014年6月11日开始第1次施药,施药剂量为推荐剂量的1.5倍即每20 m²施药2.0 g,施药次数为推荐次数加1次即3次,施药间隔为7 d。在第3次施药后2 h、1 d、2 d、3 d、5 d每小区采集6~7根黄瓜,将黄瓜切片混匀装入样品袋中,置于-20 ℃冰箱中贮藏。另外在第3次施药后2 h 3个小区共随机采取30根黄瓜,逐个称质量后,切片混匀装入样品袋中同上贮藏。

2 结果与分析

2.1 啶氧菌酯在黄瓜上的添加回收率

利用QuEChERS方法结合液相色谱法对黄瓜空白样品和添加样品进行了分析检测,结果见表1。分析结果表明:在空白样品色谱图上,啶氧菌酯的保留时间附近没有干扰峰;在3个添加水平上的平均回收率为76.5%~93.4%,重复间的相对标准偏差为4.6%~9.3%,符合我国农药残留试验准则要求^[19]。

表 1 黄瓜中啉氧菌酯的添加回收率 (n = 5)

添加量/(mg/kg)	添加回收率/%					平均值	RSD/%
	1	2	3	4	5		
0.02	81.0	78.7	75.9	75.0	71.8	76.5	4.6
0.2	81.4	97.8	99.9	98.4	89.4	93.4	8.4
1	87.6	96.8	100.4	81.7	82.6	89.8	9.3

2.2 啉氧菌酯在黄瓜上的残留量

3 次施药后 2 h,啉氧菌酯在黄瓜上的原始沉积量为 0.470 mg/kg,1、2、3、5 d 后的残留量分别为 0.132、0.075、0.044、0.036 mg/kg(表 2)。啉氧菌酯在黄瓜上的残留量随时间延长逐渐降低,施药 2 h

到 1 d 期间,啉氧菌酯的消解速率最快,从 1 d 到 5 d 消解速率逐渐趋缓,在施药后 3 d 残留量已降至 MRL 值以下(图 1)。所以啉氧菌酯在黄瓜上的安全间隔期(PHI)可以设为 3 d。

表 2 不同采收间隔期黄瓜中啉氧菌酯的残留量

采收间隔期	残留量/(mg/kg)				RSD/%
	1	2	3	平均值	
2 h	0.484	0.420	0.506	0.470	9.55
1 d	0.123	0.134	0.140	0.132	6.57
2 d	0.074	0.085	0.067	0.075	12.37
3 d	0.046	0.037	0.048	0.044	13.93
5 d	0.038	0.034	0.036	0.036	5.84

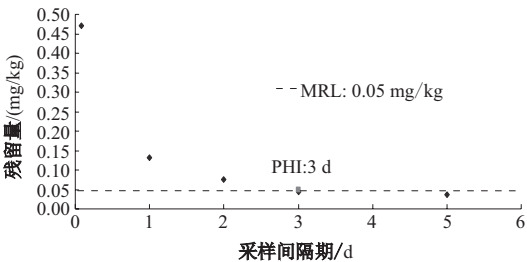


图 1 黄瓜中啉氧菌酯的消解趋势

2.3 黄瓜个体上的残留差异

黄瓜个体上啉氧菌酯的残留量范围为 0.081 ~ 1.668 mg/kg,分布频率见图 2。黄瓜个体上啉氧菌酯的残留量值并不呈现常见的正态分布,多数残留量值小于平均残留量(0.639 mg/kg)。残留量中值为 0.508 mg/kg,平均残留量大于残留量中值,这说明采样量较少时(如 SOP 中规定黄瓜采集 6 条以上),可能出现样品中农药残留量低于实际残留值的情况。农药残留量的这种分布情况仅在分析甘蓝中啉虫脒和氯氰菊酯残留量的分布时出现过^[13],而

苹果、花菜、甜椒和葡萄等初级农产品中的农药残留量则呈现正态分布^[20]。

2.4 采集样品的大小与农药残留量间的关系

用来测定个体残留量差异的 30 根黄瓜样品个体质量范围为 32.18 ~ 193.4 g,平均质量为 105.2 g (RSD = 44.1%)。采用常用的数学模型对这些数据进行了模拟(图 3),没有发现黄瓜个体质量与其中啉氧菌酯残留量有明显的关系。这与 Fujita 等^[13]所做的葡萄和甘蓝中啉虫脒和氯氰菊酯的残留量与其质量关系的试验结果一致。

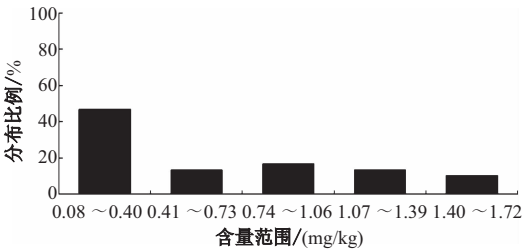


图 2 黄瓜个体中啉氧菌酯残留量区间分布

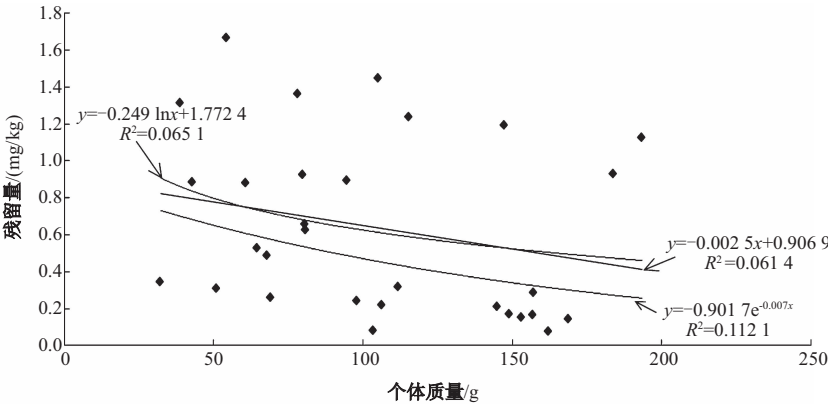


图 3 黄瓜中啉氧菌酯残留量与个体质量间的关系

3 结论与讨论

本研究开发的用于分析黄瓜中啉氧菌酯残留量的 QuEChERS 优化方法简便快捷,在 0.02 mg/kg、0.2 mg/kg 和 1 mg/kg 3 个添加水平上啉氧菌酯的平均回收率为 76.5% ~ 93.4%, *RSD* 为 4.6% ~ 9.3%, 准确度和精确度均符合我国农药残留试验准则要求。

啉氧菌酯在黄瓜上的残留量随时间延长逐渐降低,施药 2 h 到 1 d 期间,啉氧菌酯的消解速率最快,从 1 d 到 5 d 消解速率逐渐趋缓。在施药后 3 d 残留量已降至 MRL 值以下,建议将啉氧菌酯在黄瓜上的安全间隔期设为 3 d。

黄瓜个体中啉氧菌酯的平均残留量大于残留量中值,说明采样量较少时会出现样品中农药残留量低于实际残留值的情况,具体采样数量多少能满足要求有待进一步研究。而黄瓜个体的质量与其中啉氧菌酯的残留量之间没有明显关系。

参考文献:

[1] Bartlett D, Clough J, Godwin J, *et al.* The strobilurin fungicides [J]. *Pest Management Science*, 2002, 58 (7): 649-662.

[2] 汪晓红, 潘万明, 陈茜. 啉氧菌酯 250 克/升悬浮剂防治辣椒炭疽病、葡萄黑痘病田间试验研究[J]. *农药科学与管理*, 2012, 33(8): 59-62.

[3] 朱爽. 啉氧菌酯和吡虫啉高效杀虫杀虫组合物对黄瓜白粉病及蚜虫的防治效果研究[J]. *现代农业科技*, 2013(16): 102, 104.

[4] Balba H. Review of strobilurin fungicide chemicals [J]. *Journal of Environmental Science and Health (Part B)*, 2007, 42: 441-451.

[5] 吴厚斌, 任晓东, 武丽辉, 等. 2012 年我国登记的新农药品种及特点研究[J]. *农药科学与管理*, 2013, 34(5): 7-9.

[6] Agriculture & Environment Research Unit (AERU). The pesticide properties database (PPDB) [DB/OL]. (2007 - 03 - 02). <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>.

[7] Chen M F, Chen J F, Syu J J, *et al.* Insecticide residues in head lettuce, cabbage, Chinese cabbage, and broccoli grown in fields [J]. *J Agric Food Chem*, 2014, 62(16): 3644-3648.

[8] Liang Y, Wang W, Shen Y, *et al.* Effects of home preparation on organophosphorus pesticide residues in raw cucumber [J]. *Food Chemistry*, 2012, 133(3): 636-640.

[9] 朱海霞, 杨新安, 张王兵, 等. 流动注射化学发光法测定啉氧菌酯 [J]. *安徽工业大学学报 (自然科学版)*, 2011, 28(4): 384-386, 391.

[10] Lehotay S, de Kok A, Hiemstra M, *et al.* Validation of a fast and easy method for the determination of residues from 229 pesticides in fruits and vegetables using gas and liquid chromatography and mass spectrometric detection [J]. *Journal of AOAC International*, 2005, 88(2): 595-614.

[11] 王云凤, 葛宝坤, 高建会, 等. 液相色谱 - 质谱法测定果蔬中 8 种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂残留量 [J]. *食品研究与开发*, 2009, 30(4): 130-133.

[12] Campillo N, Vias P, Aguinaga N, *et al.* Stir bar sorptive extraction coupled to liquid chromatography for the analysis of strobilurin fungicides in fruit samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(27): 4529-4534.

[13] Fujita M, Yajima T, Iijima K, *et al.* Comparison of the variability in the levels of pesticide residue observed in Japanese cabbage and grape units [J]. *J Agric Food Chem*, 2012, 60(6): 1516-1521.

[14] 石凯威, 汤丛峰, 李莉, 等. 叶菌唑在小麦中的残留消解及膳食风险评估 [J]. *农药学学报*, 2015, 17(3): 1-6.

[15] 张学杰, 付萌, 郭科, 等. 霜霉威吡虫啉腐霉利在结球生菜上的消解动态及相关因子的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(1): 180-184.

[16] Fujita M, Yajima T, Hamano H, *et al.* Studies for some factors affecting cypermethrin residue levels in apples from Japanese orchards [J]. *Journal of Pesticide Science*, 2012, 37(2): 183-189.

[17] 庞斌, 秦曙, 乔雄梧, 等. 农药登记中残留田间实验采样的研究进展和方法 [J]. *农药*, 2009, 48(5): 317-321.

[18] 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: 3-10, 123-127.

[19] 中华人民共和国农业部. NY/T 788—2004 农药残留试验准则 [S]. 北京: 中国农业出版社, 2004.

[20] Fujita M, Yajima T, Iijima K, *et al.* Effect of sampling size on the determination of accurate pesticide residue levels in Japanese agricultural commodities [J]. *J Agric Food Chem*, 2012, 60(18): 4457-4464.