

赵 权. 噁环·咯菌腈在人参中的消解动态及最终残留[J]. 江苏农业科学, 2014, 42(10): 283–285.

噁环·咯菌腈在人参中的消解动态及最终残留

赵 权

(吉林农业科技学院中药学院, 吉林 吉林 132101)

摘要:以人参为试验材料, 研究杀菌剂噁环·咯菌腈在人参生长过程中的消解动态及最终残留。结果表明, 咯菌腈和噁菌环胺自喷药至收获在人参中的残留呈先升高再降低的变化趋势, 喷药后 14 d 含量积累最高, 而后开始下降, 采收期分别降至 0.001 3、0.001 4 $\mu\text{g/g}$; 4 个喷药浓度中高剂量为有效成分用量 626 g/hm^2 , 低剂量为有效成分用量 313 g/hm^2 , 最终残留量均为喷药 2 次最高。

关键词:噁环·咯菌腈; 人参; 消解动态; 最终残留

中图分类号: TQ450.2⁺63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002–1302(2014)10–0283–03

人参(*Panax ginseng* C. A. Meyer)为五加科人参属植物, 为名贵中药材。人参在长期的栽培过程中会发生黑斑病、灰霉病、立枯病等病害, 为防治病虫害而喷施农药会导致人参产品农药残留超标, 降低了人参品质, 限制了产品出口。农药使用不合理是造成农药残留超标的根本原因, 为了开展人参安全用药技术研究, 规范人参农药使用种类和施药量, 最终提出人参农药的使用标准, 控制人参生产过程中的化学农药污染, 对保障我国人参生产安全、提高人参产品的质量及国际市场竞争能力、突破人参出口的国际贸易技术壁垒具有重要意义。

咯菌腈(fludioxonil)是一种新型非内吸性苯基吡咯类杀菌剂, 能专一性抑制霉菌而广泛应用于防治农业生产中的真菌性病害, 对灰霉病菌的杀菌机制主要是干扰并破坏灰霉病菌的生物氧化和生物合成过程, 即溶解灰霉病菌的菌体细胞壁, 快速破坏灰霉病菌细胞膜上的疏水链, 将病菌生命活动的主要物质蛋白质氧化溶解, 破坏核酸与蛋白质的合成, 对灰霉病菌的杀灭有特效。目前, 咯菌腈的合成, 咯菌腈在棉花、土壤、蔬菜中残留已有报道^[1–4]。噁菌环胺(cyprodinil)是一种新型的噁啉胺类内吸广谱杀菌剂, 主要用于防治灰霉病、白粉病、黑星病、网斑病、颖枯病, 对灰霉病和斑点落叶病效果更佳^[5]。目前, 有报道利用高效液相色谱法和液质法检测豆类、种子、水果、蔬菜中噁菌环胺残留量^[6–8]。

噁环·咯菌腈(cyprodinil·fludioxonil)是一种新型的非内吸性苯基吡咯类复合杀菌剂, 商品名为适乐时(Celest 025FS)。因噁环·咯菌腈与苯并咪唑类杀菌剂间具有负交互抗性现象, 所以噁环·咯菌腈是目前防治人参灰霉病菌的主要药剂, 在人参生产上广泛应用, 但是在人参中消解动态及最终残留含量检测还未见报道, 开展人参中噁环·咯菌腈使用规程和残留量检测方法的研究, 有望为噁环·咯菌腈在人参生产上安全有效使用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

试验材料为吉林省集安市榆林镇大地参业有限公司 5 年生人参。供试药剂为噁环·咯菌腈(fludioxonil), 是一种新型的非内吸性苯基吡咯类复合杀菌剂, 商品名为适乐时(Celest 025FS), 总有效成分 62%, 其中含噁菌环胺 37%、咯菌腈 25%, 剂型为水分散粒剂。咯菌腈标准品纯度为 99.3% (CAS 号 131341–86–1); 噁菌环胺标准品纯度为 99.5% (CAS 号 121552–61–2)。

1.2 方法

试验时间为 2013 年 6—10 月。

1.2.1 消解动态试验 消解动态试验为人参生长期 1 次施药, 多次采样。试验共设施药和空白对照 2 个处理, 重复 3 次, 小区面积为 15 m^2 , 施药剂量为 626 g/hm^2 。在施药当天(在施药后药液基本风干的 2 h 之内)、1、7、14、21、28、35 d、收获期(施药后 50 d)分别采集人参样品。同期采集空白样品, 标签标记后于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下保存待测^[9]。

1.2.2 最终残留试验 试验设高剂量、低剂量、不施药空白对照 3 个处理, 高、低剂量分别为有效成分用量 626 g/hm^2 (高-1)、313 g/hm^2 (低-1); 7 d 后重复喷药, 分别记为高-2、低-2。小区面积为 15 m^2 , 重复 3 次。施药 1 次, 于人参收获期(施药后 50 d)采集人参样品。同期采集空白对照样品, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下保存待测^[9]。

1.2.3 试样的提取 称取 10 g (精确至 0.01 g) 粉碎后的人参, 加入 30 mL 乙腈, 剧烈振荡 20 min。提取液在布氏漏斗中抽滤到装有 5 g 氯化钠的 100 mL 具塞量筒中, 加入 10 mL 乙腈分 2 次洗烧杯, 洗液一并抽滤, 滤液摇匀, 室温下静置 30 min, 使乙腈相与水相充分分层。吸取 10 mL 上层有机相于圆底烧瓶中, 在 40 $^{\circ}\text{C}$ 旋转蒸发器中蒸发至近干, 用色谱纯甲醇定容至 5.0 mL^[10]。

1.2.4 色谱条件 色谱柱: DIAMONSIL–C₁₈ column (4.6 mm × 250 mm, 5 μm); 色谱柱温度: 室温; 检测波长: 220 nm; 流动相: 乙腈–水 (60 : 40); 流速: 0.8 mL/min; 进样量: 20 μL 。咯菌腈出峰时间为 10.03 min, 回归方程为 $Y = 225670.1X + 1215.4$ ($r = 0.9991$); 噁菌环胺出峰时间为 19.34 min (图

收稿日期: 2014–04–22

基金项目: 长白山动植物资源利用与保护吉林省高校重点实验室项目(编号: 吉农院合字[2013]第 S021 号)。

作者简介: 赵 权(1967—), 男, 博士, 教授, 研究方向为森林植物资源开发利用。E-mail: zhaquanbs@163.com。

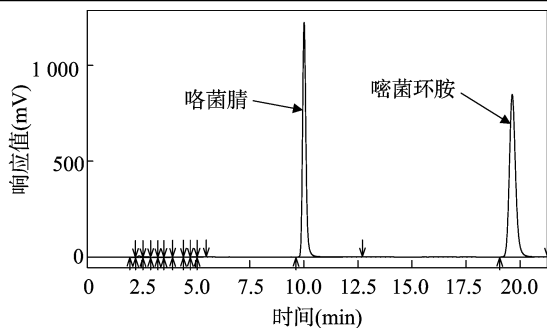


图1 嘧环·咯菌腈标准品色谱

1), 回归方程为 $Y = 298\ 614.5X + 981.603\ 4$ ($r = 0.999\ 9$)。

2 结果与分析

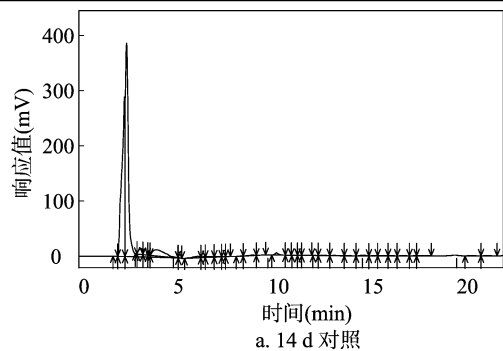
2.1 嘧环·咯菌腈消解动态

由图 2-a 可知, 对照在 10、19 min 没有峰出现, 未检测到咯菌腈和嘧菌环胺。其余样品均在 10、19 min 检测到峰。以 14 d 样品为例, 在 10.05、19.87 min 均检测到峰, 根据标准品出峰时间判断, 为咯菌腈和嘧菌环胺(图 2-b)。

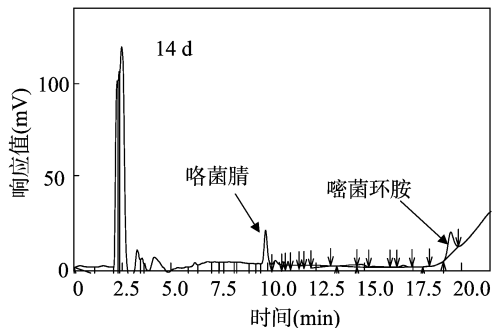
由图 3 可见, 咯菌腈和嘧菌环胺自喷药至收获在人参中的残留呈先升高再降低的变化趋势。咯菌腈从喷药后 1~7 d 积累较快, 喷药后 14 d 含量积累最高, 达 $2.107\ 3\ \mu\text{g/g}$; 而后开始降解, 含量迅速下降, 14~28 d, 2 周内下降至 $0.333\ 4\ \mu\text{g/g}$; 而后缓慢降解, 至采收期含量降低至 $0.001\ 3\ \mu\text{g/g}$ 。嘧菌环胺从喷药后到 7 d 时积累较慢, 从 $0.084\ 7\ \mu\text{g/g}$ 增加至 $0.548\ 8\ \mu\text{g/g}$; 而后迅速升高, 喷药后 14 d 积累最高, 达 $3.454\ 1\ \mu\text{g/g}$; 而后开始降解, 含量迅速下降, 从 14~21 d, 1 周内下降至 $0.393\ 3\ \mu\text{g/g}$; 而后缓慢降解, 至采收期含量降低至 $0.001\ 4\ \mu\text{g/g}$ 。

2.2 嘧环·咯菌腈最终残留

由图 4 可知, 采收期样品均在 10、19 min 左右检测到峰。根据标准品出峰时间判断, 为咯菌腈和嘧菌环胺。



a. 14 d 对照



b. 14 d 样品

图2 样品色谱

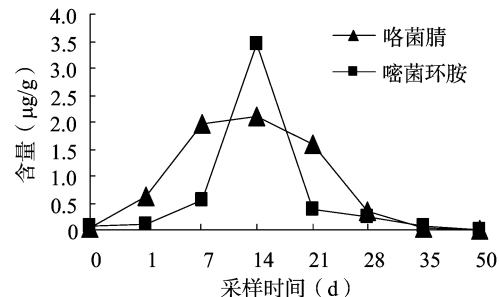
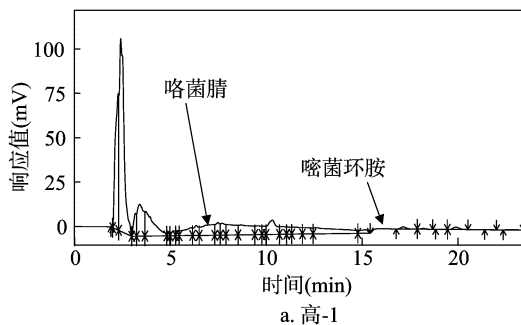
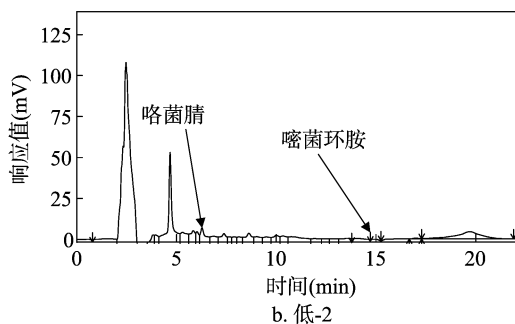


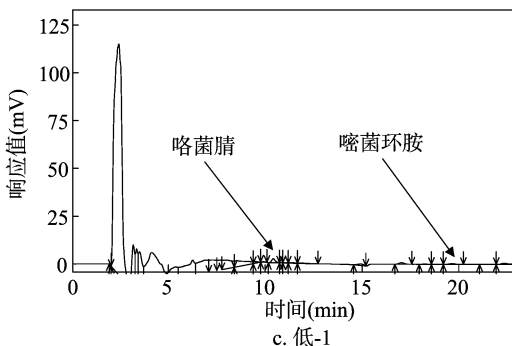
图3 嘧环·咯菌腈含量变化



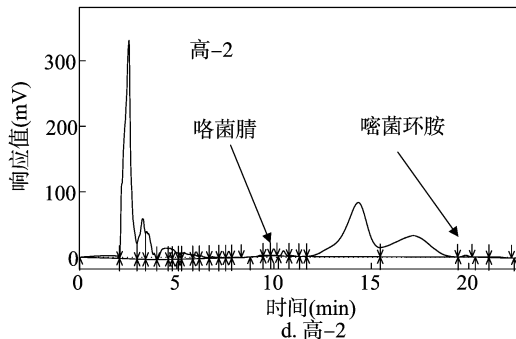
a. 高-1



b. 低-2



c. 低-1



d. 高-2

图4 采收期样品色谱

由图 5 可见,咯菌腈和啮菌环胺不同施药量处理在收获期在人参中的残留量差别显著。咯菌腈 4 个喷药浓度,高-2 处理残留最高,含量为 $0.0701\ \mu\text{g/g}$;低-1 处理残留最低;低-2 处理含量为 $0.0415\ \mu\text{g/g}$,高-1 处理为 $0.0092\ \mu\text{g/g}$ 。啮菌环胺 4 个喷药浓度残留,高-2 处理最高,含量为 $0.0802\ \mu\text{g/g}$;低-1 处理残留最低,含量为 $0.0025\ \mu\text{g/g}$;低-2 处理含量为 $0.0421\ \mu\text{g/g}$;高-1 处理为 $0.0328\ \mu\text{g/g}$ 。

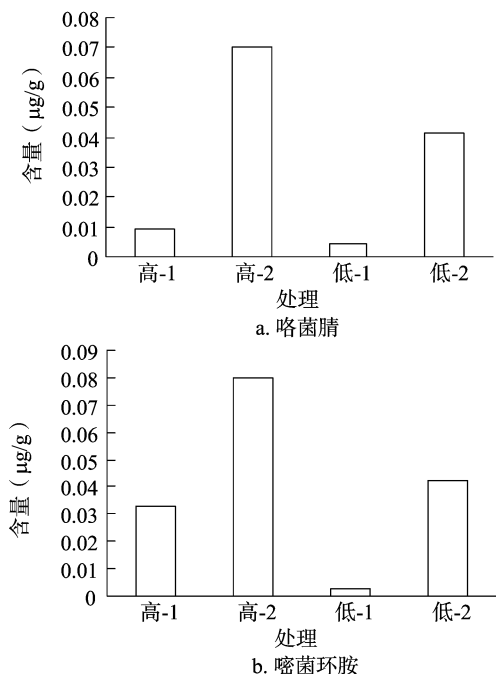


图5 采收期啮环·咯菌腈含量

3 结论与讨论

世界各国从 20 世纪 70 年代开始研究农作物的农药残留量问题,1980 年世界卫生组织将农药残留测定单独列为检测项目,我国从 80 年代初逐步将农残检测研究工作开展起来^[11]。人参中含有 Rb1、Rb2、Rd、Rc、Re、Rg1 等多种人参单体皂苷,其中很多成分的化学结构、理化性质等与农药相似,对进行痕量分析的农药残留检测增加了农药提取、分离、净化难度,将严重干扰测定,影响测定结果准确性,与食品、农产品

比较,人参中的农药残留量测定更为复杂,对检测方法提出更高的要求。啮环·咯菌腈为新型复合高效低毒杀菌剂,适用于小麦、大麦、葡萄、草莓、果树、蔬菜、观赏植物等,对作物安全、无药害,主要用于防治灰霉病、白粉病、黑星病、网斑病、颖枯病等^[5]。目前在很多动植物性食品中都进行过相关残留研究,如洋葱、苹果、桃、大葱、甘蓝、胡萝卜、番茄、草莓、大豆、玉米等动植物食品中制定了其残留限量,但在人参中的消解动态及最终的残留量的研究未见报道,对我国人参出口受到了限制。研究人参中啮环·咯菌腈残留检测分析方法及在人参中残留动态研究,可为我国人参残留限量标准的制定提供评价数据,同时为病虫害化学防治农药啮环·咯菌腈的规范使用提供依据。

参考文献:

- [1] 杨玉柱,焦必宁. 新型杀菌剂咯菌腈研究进展[J]. 现代农药, 2007,6(5):35-39.
- [2] 吴珉,李振,胡秀卿,等. 棉花和土壤中咯菌腈残留的分析方法[J]. 浙江农业学报,2004,16(3):159-161.
- [3] 占绣萍,余淑红. 液相色谱法测定蔬菜中咯菌腈、溴虫腈和虱螨脲等农药的残留量[J]. 农药科学与管理,2012,33(4):31-33.
- [4] 张晓光,王列平,钱一石,等. 咯菌腈原药的高效液相色谱分析[J]. 农药,2013,52(6):427-428.
- [5] 范文玉,马韵生. 啮菌环胺[J]. 精细与专用化学品,2005,13(11):13-14.
- [6] 日本肯定列表. 食品中农业化学残留检测方法(第一部分). 食品中残留农药、饲料添加剂和兽药成分物质的检测方法(啮菌环胺检测方法)[S]. 2005.
- [7] 国家质量监督检验检疫总局. SN/T 2235—2008 进出口食品中啮菌环胺残留量检测方法气相色谱-质谱法[S]. 2008.
- [8] 潘东,杨红,刘贤进. 葡萄中啮菌环胺的气相色谱分析[J]. 江苏农业学报,2009,25(5):1199-1200.
- [9] NY/T 788—2004 农药残留试验准则[S]. 北京:中国农业出版社,2004.
- [10] 崔丽丽. 人参 5 种农药多残留检测方法及啮菌环胺在人参和土壤中的残留研究[D]. 长春:吉林农业大学,2011:48-49.
- [11] 王华,彭小燕,李继兰. 加速溶剂萃取结合 GC-MS 法测定葡萄酒中甲霜灵的残留[D]. 杨凌:西北农林科技大学,2000.