

溴菌腈在苹果和土壤中的残留消解动态研究

刘 伟^{1,2}, 秦 曙³, 吴文君², 郭正彦², 沈 玲²

(1. 农业部农药质量监督检验测试中心, 陕西 西安 710003; 2. 西北农林科技大学, 陕西 杨凌 712100; 3. 山西省农业科学院山西省农药重点实验室, 山西 太原 030031)

摘要: 采用田间试验及气相色谱检测方法, 研究了溴菌腈在苹果和土壤中的残留消解动态。结果表明, 溴菌腈在苹果和土壤中消解较快。在苹果中半衰期为 0.9~1.0 d, 药后 14 d 消解 90% 以上; 在土壤中的半衰期为 0.8~1.2 d, 药后 21 d 消解 90% 以上。25% 溴菌腈可湿性粉剂, 施药浓度 2 000~4 000 mg·kg⁻¹ (有效成分 500~1 000 mg·kg⁻¹), 施药 3~4 次, 药后 7、14、21 d 苹果和土壤中残留量均未超过 0.1 mg·kg⁻¹。

关键词: 溴菌腈; 苹果; 土壤; 残留动态

中图分类号: X592 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2008)02-0792-03

The Dynamics of Bromothalonil Residue Disappearance in Apples and Soil

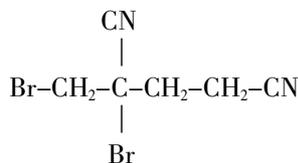
LIU Wei^{1,2}, QIN Shu³, WU Wen-jun², GUO Zheng-yan², SHEN Ling²

(1. Centre of Agrochemicals Quality Supervision and Test, Ministry of Agriculture, Xi'an 710003, China; 2. Northwest Science and Technology University of Agriculture and Forestry, Yangling 712100, China; 3. Shanxi Key Laboratory of Pesticide Science, Shanxi Academy of Agricultural Sciences, Taiyuan 030031, China)

Abstract: Bromothalonil is commonly used for control of apple diseases. To determine the dynamics of bromothalonil residue disappearance, apple and soil samples were collected after bromothalonil application on apple trees. Residues were extracted with toluene, acetone and dichloromethane, cleaned up by SPE cartridge, and determined with GC equipped by ECD detector. Bromothalonil decomposed quickly in apples and soil, with half-lives of 0.9~1.0 d and 0.8~1.2 d, respectively. Bromothalonil decomposed more than 90% after 14 d in apples and after 21 d in soil. When bromothalonil 25 WP at 500 mg·L⁻¹ and 1 000 mg·L⁻¹ dilutions was applied 3 or 4 times on apple trees, detectable residues were less than 0.1 mg·kg⁻¹ in apples and soil 7, 14 and 21 d after the last application.

Keywords: bromothalonil; apple; soil; residue decomposition dynamics

溴菌腈(bromothalonil)又名炭特灵, 是一种低毒广谱兼有杀菌、防霉、灭藻性能的新颖化合物, 化学名称为: 2-溴-2-溴甲基戊二腈 (1,2-Dibromo-2,4-dicyanobutane), 化学结构式:



溴菌腈能抑制和铲除细菌、真菌及藻类的生长,

适用于纺织品、皮革等的防腐、防霉、工业废水处理。在国外还应用于医药、化妆品的生产^[5,6], 在国内主要应用于农作物病害的防治和鱼塘灭藻及工业废水处理, 是目前国内杀菌剂中防治各类作物炭疽病的特效药剂, 能有效地防治苹果等作物的炭疽病。目前, 国内尚未制定苹果中溴菌腈残留标准, 溴菌腈制剂、残留分析方法也未见公开报道。为了解溴菌腈在苹果中的残留消解动态及最终残留状况, 制订安全使用标准, 本文于 2006 年在陕西和山东进行了溴菌腈在苹果及土壤中的残留试验。

1 材料与amp;方法

试验在陕西省杨凌区和山东省济南市的苹果园进行, 苹果树品种: 陕西为红富士, 山东为金帅, 树龄

收稿日期: 2007-05-21

基金项目: 农业部农药检定所残留项目(2004ZN106)

作者简介: 刘 伟(1977—), 男, 河南淮滨人, 博士研究生, 主要从事农药残留检测与农药管理工作。

E-mail: (029)wumin@nwu.edu.cn

12 a,管理粗放,苹果炭疽病发生较重;土壤:陕西为黄壤土,pH值8.5,有机质含量1.5%,山东为沙壤土,pH值7.2,有机质含量1.0%。

两地溴菌腈消解动态与最终残留试验的第1次施药时间均为2006年7月10日。

1.1 田间试验方法

1.1.1 溴菌腈在苹果中消解动态试验

25%溴菌腈可湿性粉剂施药浓度4 000 mg·kg⁻¹,加空白对照,2个处理,3次重复,共6个小区,每小区3棵树,施药区植株均匀喷雾。药后1 h、1、3、5、7、14、21、30 d取样,每棵树按东、西、南、北、中、上、下取样,取样后按四分法处理样品,切碎,混匀,立即将样品放于-20℃冰箱中保存待测。

1.1.2 溴菌腈在土壤中消解动态试验

25%溴菌腈可湿性粉剂施药浓度4 000 mg·kg⁻¹,加空白对照,2个处理,3次重复,共6个小区,在果园中选择一块60 m²表面松软、平整的地块,分成6个小区,地面均匀喷雾。药后1 h、1、3、5、7、14、21、30 d取样,10点取样,用土壤钻取0~15 cm土壤,混匀后立即将样品放于-20℃冰箱中保存待测。

1.1.3 溴菌腈在苹果及土壤中最终残留量试验

25%溴菌腈可湿性粉剂,施药浓度2 000 mg·kg⁻¹,施药3次、4次,施药浓度4 000 mg·kg⁻¹,施药3次、4次,加空白对照,5个处理,3次重复,共15个小区。每小区3棵树,施药区整个植株均匀喷雾,施药间隔期均为10 d。于最后一次喷雾后7、14、21 d收获期取苹果和土壤,取样方法同动态试验。

1.2 样品检测

溴菌腈在苹果中残留量采用丙酮和二氯甲烷混合提取,氟罗里硅土固相萃取小柱净化,丙酮/乙酸乙酯(1/9)溶液淋洗;溴菌腈在土壤中残留量采用丙酮

和甲苯混合提取,氟罗里硅土固相萃取小柱净化,丙酮/乙酸乙酯(1/9)溶液淋洗^[1]。用气相色谱仪(电子捕获检测器)检测。最小检知量为0.02 ng;最低检知浓度0.03 mg·kg⁻¹;添加回收率:苹果80.6%~96.7%,土壤80.4%~105.1%;变异系数:苹果2.0%~4.0%,土壤1.9%~8.4%。方法灵敏度、准确度及精密性均符合农药残留量分析要求。

2 结果与分析

2.1 溴菌腈在苹果中消解动态

从试验结果(表1)可以看出,溴菌腈在陕西苹果中的半衰期为0.9 d,药后14 d消解达91.5%,溴菌腈在山东苹果中的半衰期为1.0 d,药后14 d消解达94.7%,总趋势基本一致,平均半衰期为1.0 d,消解速度较快。残留消解曲线的回归方程为:

陕西杨凌 $C=0.274 5e^{-0.086 47t}$,半衰期为0.9 d, $r=0.793 9$

山东济南 $C=0.320 5e^{-0.100 37t}$,半衰期为1.0 d, $r=0.772 2$

2.2 溴菌腈在土壤中消解动态

从试验结果(表1)可以看出,溴菌腈在陕西土壤中的半衰期为0.8 d,药后21 d消解达91.2%,溴菌腈在山东苹果中的半衰期为1.2 d,药后21 d消解达90.7%,总趋势基本一致,平均半衰期为1.0 d,消解速度较快。残留消解曲线的回归方程为:

陕西杨凌 $C=0.229 6e^{-0.082 57t}$,半衰期为0.8 d, $r=0.838 9$

山东济南 $C=0.243 5e^{-0.079 17t}$,半衰期为1.2 d, $r=0.800 4$

2.3 溴菌腈在苹果及土壤中最终残留量

从试验结果(表2)看出,25%溴菌腈可湿性粉剂施药浓度2 000~4 000 mg·kg⁻¹(有效成分500~1 000 mg·L⁻¹),施药3~4次,间隔期7~21 d,在苹果中的最终残留量为0.035~0.089 mg·kg⁻¹之间,在土壤中的最终残留量在0.036~0.084 mg·kg⁻¹之间。

表1 溴菌腈在苹果及土壤中的残留消解动态试验结果

Table 1 Dynamics of bromothalonil residue and decomposition in apples and soil

间隔/d	土 壤				苹果			
	杨 凌		济 南		杨 凌		济 南	
	残留量/mg·kg ⁻¹	消解率/%						
0	0.490	-	0.539	-	0.592	-	0.711	-
1	0.201	59.0%	0.243	54.8%	0.299	49.5%	0.405	43.1%
3	0.176	64.1%	0.195	63.9%	0.237	59.9%	0.285	60.0%
5	0.125	74.5%	0.096	82.3%	0.123	79.2%	0.135	81.0%
7	0.078	84.1%	0.093	82.7%	0.082	86.2%	0.078	89.1%
14	0.053	89.2%	0.061	88.7%	0.050	91.5%	0.038	94.7%
21	0.043	91.2%	0.050	90.7%	0.044	92.6%	0.034	95.2%
30	0.025	94.9%	0.029	94.6%	0.031	94.7%	0.030	95.8%

表 2 溴菌腈在苹果及土壤中最终残留试验结果
Table 2 Final residues of bromothalonil in apples and soil

施药剂量	施药次数	采样距最后一次 施药天数/d	苹果残留量/mg·kg ⁻¹		土壤残留量/mg·kg ⁻¹	
			杨凌	济南	杨凌	济南
500 mg·kg ⁻¹ (有效成分)	3	7	0.045	0.042	0.050	0.069
		14	0.043	0.038	0.048	0.058
		21	0.036	0.035	0.040	0.051
	4	7	0.057	0.048	0.063	0.082
		14	0.044	0.045	0.050	0.061
		21	0.039	0.036	0.043	0.057
1 000 mg·kg ⁻¹ (有效成分)	3	7	0.085	0.083	0.068	0.074
		14	0.080	0.078	0.049	0.059
		21	0.078	0.075	0.036	0.059
	4	7	0.089	0.088	0.073	0.084
		14	0.082	0.084	0.064	0.063
		21	0.076	0.077	0.047	0.061

3 结论

溴菌腈用于防治苹果炭疽病,在苹果中的残留消解半衰期为 0.9~1.0 d,药后 14 d 消解达 90%以上,在土壤中的残留消解半衰期为 0.8~1.2 d,药后 21 d 消解达 90%以上。总之,溴菌腈在苹果及土壤中半衰期较短,消解速度较快。

我国及其他国家都未制订溴菌腈在苹果上的最高残留限量,经文献检索,美国 FDA 推荐溴菌腈作为非直接食用用途,在食品级中的 MRL 值为 50 mg·kg⁻¹^[5,6],欧盟推荐溴菌腈作为化妆品中的防腐剂使用,其使用最大浓度值为 1 000 mg·kg⁻¹。

ADI 和 MRL 值的推算:根据江苏托球农化有限公司提供资料,溴菌腈 90 d 喂饲(狗)试验:NOEL<4.8 mg·kg⁻¹·d⁻¹,两代繁殖致畸试验——NOEL:雌 7.5 mg·kg⁻¹·d⁻¹,雄 6.3 mg·kg⁻¹·d⁻¹,据此计算 NOEL 的平均值为 6.2 mg·kg⁻¹·d⁻¹,除以 100 的安全系数得到 ADI 值 0.062 mg·kg⁻¹·d⁻¹,以标准人体重 65 kg 计算可得每人允许摄入量 4.03 mg·d⁻¹。根据中国营养学会平衡膳食宝塔模型,推荐每人每日摄入油脂 25 g,蔬菜 400~500 g,水果 100~200 g,豆制品 50 g,谷物 300~500 g,动物性食品 200 g,奶制品 50 g^[4],也就是植物性食品 1 275 g。溴菌腈现有登记作物:黄瓜、柑橘、苹果、棉花。源于这 3 类(蔬菜、水果、植物油)食品占推荐膳食的 56.9%,为 725 g。假设水果中苹果占 1/2,消费 100 g,则其占 3 类食品的比例为 13.8%。据此,可算得苹果中理论允许残留量为 5.6 mg·kg⁻¹。根据 2002 年全国营养调查结果,每人每日摄入食品 1 007.6 g,其中

蔬菜、水果、植物油占 36.5%,为 367.8 g,假设水果中苹果占 1/2,消费 23.0 g,则其占 3 类食品的比例为 6.3%。据此,可算得苹果中理论允许残留量为 11.0 mg·kg⁻¹。因为溴菌腈没有在国际上作为农产品使用产品登记,因此,目前缺乏全面的风险评估数据,特别是经口摄入风险评估数据不齐全,为此,根据美国及国际上的惯例,加大风险系数 1~10 倍,即允许摄入量缩小最多至 1/10,这样理论允许残留量就应为 0.56 或 1.1 mg·kg⁻¹。有鉴于此,根据残留试验结果,推荐溴菌腈在苹果上的最高残留限量暂定为 0.1 mg·kg⁻¹。

根据 2006 年在山东济南和陕西杨凌进行一年两地残留试验结果,建议 25%溴菌腈可湿性粉剂按生产厂家推荐的最高剂量喷施 2 000 mg·kg⁻¹ (有效成分 500 mg·kg⁻¹),施药 3 次,安全间隔期为 7 d,苹果中的最终残留量都低于最高残留限量为 0.1 mg·kg⁻¹,采收后食用是安全的。

参考文献:

- [1] 陶传江,郑姗姗,刘 伟,等.蔬菜样本柱层析净化方法研究[J].农药科学与管理,2001,22(2):18-20.
- [2] 樊德方.农药残留量分析与检测[M].上海:上海科学技术出版社,1982.
- [3] 农业部农药检定所.农药残留量实用检测方法手册[M].北京:中国农业科技出版社,1995.
- [4] 吴永宁.现代食品安全科学[M].北京:化学工业出版社,2005.9-17.
- [5] dibromodicyanobutane.Reregistration Eligibility Decision List B CASE 2780. EPA.
- [6] dibromodicyanobutane. r.e.d.facts.epa.
- [7] opinion on methyl dibromoglutaronitrile. scientific committee on consumer products scsp.eu,20 june 2006.