

# 丁香菌酯在水稻及稻田环境中的残留检测方法与消解动态

周湘娟, 胡德禹\*, 张钰萍, 石慧, 张侃侃

(贵州大学 精细化工研究开发中心, 教育部绿色农药和农业生物工程重点实验室, 贵州 贵阳 550025)

**[摘要]** 为丁香菌酯在水稻上的应用提供科学依据, 采用 UPLC-PDA 方法, 测定了丁香菌酯在稻田土壤、水稻植株和糙米样品中的消解动态及最终残留。结果表明: 当丁香菌酯在土壤、植株和糙米中的添加水平为 0.0275~1.375 mg/kg 时, 其平均添加回收率在 78.53%~105.3%, 相对标准偏差(RSD)为 1.49%~9.83%。在大田分蘖期按推荐使用高剂量的 1.5 倍(225 g/hm<sup>2</sup>)分别施药 1 次和 2 次进行最终残留试验, 间隔期为 15 d, 距最后一次施药 30 d 后采样, 糙米中丁香菌酯的残留量均低于 0.05 mg/kg。

**[关键词]** 丁香菌酯; 超高效液相; 消解; 稻田; 残留检测

**[中图分类号]** S435.111

**[文献标识码]** A

## Detection Method and Dissipation Dynamics of Coumoxystrobin Residues in Paddy Plant and Environment

ZHOU Xiangjuan, HU Deyu\*, ZHANG Yuping, SHI Hui, ZHANG Kankan

(Research and Development Center for Fine Chemicals, Key Laboratory of Green Pesticide and Agricultural Bioengineering, Ministry of Education, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China)

**Abstract:** To provide a scientific basis for applying coumoxystrobin in paddy field, the dissipation dynamics and residues of coumoxystrobin in paddy field, plant and brown rice samples were detected by UPLC-PDA method. The results showed that the recoveries ranged from 78.53 to 105.3 with RSD of 1.49%~9.83%, with the adding amount of 0.0275~1.375 mg/kg. When sprayed for 1 and 2 times with 1.5 times of the recommended dosage(225 g/hm<sup>2</sup>), a pre-harvest time of 15 d after the last application, the final residues of coumoxystrobin in rice were lower than 0.05 mg/kg. A pre-harvest period of 30 d was suggested for the safe consumption of coumoxystrobin treated paddy plant at recommended dosage.

**Key words:** coumoxystrobin; UPLC; dissipation; paddy field; residues detection

丁香菌酯是沈阳化工研究院研制的新型甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂。甲氧基丙烯酸酯是一类通过阻塞细胞色素 b 和 c1 之间的电子传递进而阻止 ATP 产生的独特作用机制的杀菌剂<sup>[1]</sup>。丁香菌酯有广谱杀虫杀菌范围, 对水稻和蔬菜上黄瓜霜霉病(CDM)、黄瓜灰霉病(CGM)和水稻纹枯病(RSB)等均有很好的防治效果<sup>[2]</sup>。丁香菌酯与市场中的其他杀菌剂相比, 其杀菌谱广和杀菌活性高。目前, 仅见丁香菌酯在苹果上的分析方法的报道<sup>[3]</sup>, 但还未见关于水稻上残留分析方法的研究报道。对此, 笔者等建立了超高效液相测定方法, 测定了其在水稻及其环境中的消解动态和最终残留, 以期能为丁香菌酯在水稻上的应用提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

1.1.1 药剂与试剂 丁香菌酯标准品(纯度 90%), 吉林省八达农药有限公司提供; 二氯甲烷、甲醇为分析纯, 重庆川东试剂厂; 乙腈为色谱纯, 美国霍尼韦尔公司; Celite 硅藻土, 国药集团上海试剂有

限公司; 无水硫酸钠(550℃烘烤 4 h, 于干燥器中保存)。

1.1.2 主要仪器 Waters UPLC 带 PDA 检测器及 empower 工作站, 美国沃特斯公司; RE-52 型旋转蒸发器, 上海亚荣仪器厂; HY-4 型调速多用振荡器, 江苏金坛市佳美仪器有限公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 田间试验

1) 土壤消解动态。土壤残留消解动态试验在试验地附近另选一块平整后的空地, 按设计剂量用手持式喷雾器往返均匀施药。土壤消解动态试验为 1 次施药, 多次取样。以 225 g/hm<sup>2</sup> 施用 40% 丁香菌酯·戊唑醇悬浮剂, 小区面积 30 m<sup>2</sup>。另设 30 m<sup>2</sup> 空白小区为对照。于施药后 2 h、1 d、3 d、5 d、7 d、10 d、14 d、21 d、28 d、42 d 和 60 d 采样。

2) 植株消解动态。水稻孕穗期喷施药剂, 施药剂量为 225 g/hm<sup>2</sup>。小区面积 30 m<sup>2</sup>, 设 3 个平行小区和 1 个 30 m<sup>2</sup> 空白小区。施药后 2 h、1 d、3 d、5 d、7 d、10 d、14 d、21 d、28 d、42 d 和 60 d 采样。

3) 最终残留。按推荐使用高剂量(150 g/hm<sup>2</sup>)

[收稿日期] 2013-02-19; 2013-04-25 修回

[基金项目] 农业部农药残留登记项目(2011F254)

[作者简介] 周湘娟(1988-), 女, 在读硕士, 研究方向: 农药残留分析。E-mail: zhxj2003@163.com

\* 通讯作者: 胡德禹(1965-), 女, 研究员, 从事农药分析研究。E-mail: fcc.dyhu@gzu.edu.cn

及其 1.5 倍剂量(225 g/hm<sup>2</sup>)分别施药 1 次和 2 次,施药间隔期为 15 d,分别于末次施药后 15 d 和 30 d 随机采集样品。取晒干后的稻草 1 kg 以上,籽粒 2 kg 以上,随机取 0~15 cm 深土样 1 kg 以上。所有样品均直接分析或于 -20℃ 冰柜中保存待测。

### 1.2.2 分析方法

1) 土壤及糙米样品。准确称取土壤及糙米样品各 10 g 分别于 150 mL 具塞三角瓶中,各加入提取剂 50 mL(甲醇:水,7:3,V/V)振荡提取 1 h,抽滤上清液,收集滤渣。滤渣分别用甲醇:水(7:3,V/V)30 mL 进行 2 次提取 30 min,经铺有 Celite 545 的砂芯漏斗快速抽滤,分别合并 2 次滤液。将滤液分别转入 250 mL 的分液漏斗中,各加入 30 mL 饱和食盐水,分别用 50 mL、50 mL 和 30 mL 二氯甲烷萃取 3 次。分别收集二氯甲烷层,经无水硫酸钠脱水,于 45℃ 下减压浓缩至近干,氮吹仪吹干,1 mL 甲醇定容,待超高效液相检测。

2) 植株样品。准确称取植株样品 10 g 于 150 mL 具塞三角瓶中,加入提取剂 80 mL 甲醇:水(7:3,V/V)振荡提取 1 h,抽滤上清液,收集滤液。滤渣用甲醇:水(7:3,V/V)50 mL 进行 2 次提取 30 min,经铺有 Celite 545 的砂芯漏斗快速抽滤。合并 2 次滤液。将滤液转入 250 mL 的梨形瓶中,于 50℃ 下减压旋去甲醇,再将剩余滤液转入 250 mL 分液漏斗中,加入 20 mL 饱和食盐水,分别用 50 mL、50 mL、30 mL 二氯甲烷萃取 3 次。收集二氯甲烷层,经无水硫酸钠脱水。于 45℃ 下减压浓缩至近干,氮吹仪吹干,1 mL 甲醇定容,待超高效液相检测。

3) 色谱分析条件。色谱柱:Waters 公司生产 ACQUITY UPLC Behemide 色谱柱(50 mm × 2.1 mm,1.7 μm);流动相:乙腈:水;流速 0.3 mL/min 的梯度洗脱;丁香菌酯检测波长 310 nm;柱温为 40℃;进样量为 2.0 μL。稻田土壤、糙米的洗脱条件为乙腈:水(52:48,V/V),植株洗脱条件为乙腈:水(50:50,V/V)。

1.2.3 标准曲线的制作 准确称取丁香菌酯标准品 0.027 5 g 于 100 mL 容量瓶中,用甲醇溶解制成 275 μg/mL 作为标准储备液,用梯度稀释法配制丁香菌酯标准工作溶液,分别稀释为 0.275 μg/mL、1.375 μg/mL、2.75 μg/mL、5.5 μg/mL 和 13.75 μg/mL 的标准工作溶液,并在选定的超高效液相色谱条件下检测,以质量浓度为横坐标、峰面积为纵坐标绘制标准曲线,计算出丁香菌酯的线性回归方程。

1.2.4 添加回收率 将丁香菌酯标准溶液加入空白土壤、植株和糙米样品中,添加浓度分别为 0.027 5 mg/kg、0.275 mg/kg 和 1.375 mg/kg,每个浓度 5 次重复,测定其回收率。

## 2 结果与分析

### 2.1 在稻田土壤、植株和糙米中的添加回收率

经超高效液相色谱检测,丁香菌酯的线性回归

表 1 丁香菌酯在稻田土壤、植株和糙米中的添加回收率及相对标准偏差

Table 1 Recovery of coumoxystrobin and RSD in soil, rice straw and rice fortified with coumoxystrobin

样本 Sample	添加水平/ (mg/kg) Adding level	平均回收率/% Average recovery rate	RSD/%
土壤 Soil	0.027 5	84.99	9.40
	0.275	99.06	3.70
	1.375	82.56	9.83
植株 Plant	0.027 5	86.68	9.48
	0.275	78.53	4.71
	1.375	105.30	1.84
糙米 Brown rice	0.027 5	82.05	4.42
	0.275	85.34	7.90
	1.375	97.01	1.49

方程为  $y=16\ 412x+117.63$ ,相关系数  $r=0.999\ 9$ 。表明,在 0.275~1.375 μg/mL 的浓度范围内,丁香菌酯的峰面积与进样质量浓度间呈良好的线性关系。从表 1 看出,当土壤、植株、糙米样品中的添加水平为 0.027 5~1.375 时,丁香菌酯在样品中的平均添加回收率为 78.53%~105.3%,相对标准偏差(RSD)为 1.49%~9.83%。符合农药残留分析标准要求。

### 2.2 在稻田土壤及水稻植株上的消解动态

从图 1 可知,丁香菌酯在哈尔滨和长沙两地的稻田土壤中第 3~5 天时其降解率达最大值,之后逐渐降低,到第 28 天时的降解率达 90% 以上。丁香菌酯在两地土壤中的吸附量不同,可能是因为土壤的吸附性质受到土壤类型、农药的物理化学性质、形状、土壤中水分含量、温度、极化度的影响<sup>[5-6]</sup>。从图 2 看出,在长沙、贵阳和哈尔滨三地植株中的的半衰

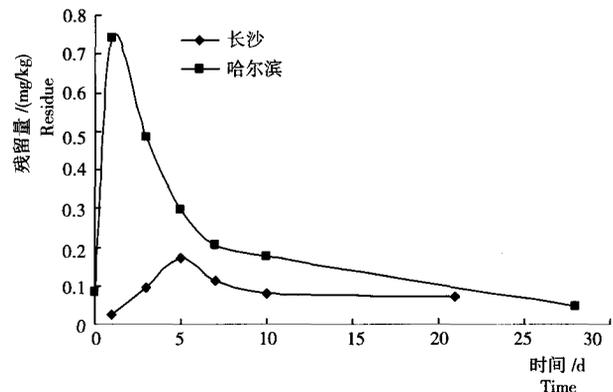


图 1 丁香菌酯在哈尔滨和长沙两地土壤中的消解动态

Fig. 1 Dissipation of residues for coumoxystrobin in soil of Harbin and Chongsha

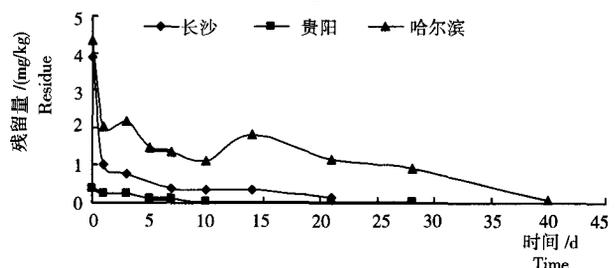


图 2 丁香菌酯在长沙、贵阳和哈尔滨三地植株中的消解动态

Fig. 2 Dissipation of residues of coumoxystrobin in rice plant in Changsha, Guiyang and Harbin

期分别为 5.42 d、8.75 d 和 9.72 d。施药后 5 d, 丁香菌酯在三地的消解量均大于原始量的 50%。长沙试验点(2011 年)在植株上的原始附着量为 3.897 2 mg/kg, 消解动态方程为  $c = 1.761 1 e^{-0.128 t}$ , 半衰期( $T_{1/2}$ )为 5.42 d, 21 d 时已降解 95.5%; 贵阳试验点(2011 年)在植株上的原始附着量为 0.373 2 mg/kg, 消解动态方程为  $c = 0.217 1 e^{-0.079 2 t}$ , 半衰期为 8.75 d, 28 d 已降解 91.9%; 哈尔滨试验点(2011 年)在植株上的原始附着量为 4.340 0 mg/kg,  $c = 3.007 2 e^{-0.071 3 t}$ , 半衰期为 9.72 d, 28 d 时已降解 82.1%。

### 2.3 丁香菌酯在稻田土壤、植株和糙米中的残留情况

丁香菌酯在贵阳、长沙和哈尔滨分别以低剂量 150 g/hm<sup>2</sup> 和高剂量 225 g/hm<sup>2</sup> 施药 1~2 次, 采收距最后一次施药 15 d、30 d 时, 丁香菌酯在稻田土壤、植株和糙米的最终残留量随着采收间隔期越长残留量越小。距采收期 30 d 后采收, 2011 年丁香菌酯在稻田土壤、植株的最大残留量分别为 0.116 3 mg/kg、0.255 9 mg/kg。在长沙和哈尔滨两地糙米中的残留量均小于 0.027 5 mg/kg, 贵阳糙米中最大残留量为 0.048 4 mg/kg。

### 3 结论与讨论

1) 试验结果表明: 建立的丁香菌酯在水稻及环境中的残留的 UPLC-PDA 分析方法简便、准确。与丁琦等<sup>[3]</sup>报道的方法相比, 本研究建立的分析方法降低了方法的最小检出质量分数。水稻土壤, 植株, 糙米中的添加回收实验结果均符合农药残留检测标准要求, 可用于丁香菌酯在水稻及其环境中的残留检测。

(上接第 105 页)

要环境, 其光照强度、地表温度、土壤温度、土壤水分等小气候因素在各小生境和不同的植物群落中都存在明显的差异。其中, 石面小生境中光照强度、地表温度均最高, 且日变化差异大; 石洞小生境中光照强度、地表温度、土壤温度均最低, 土壤含水量最高。植被难以忍受这种极端温度和剧烈的变温, 从小气候条件来看, 石面、石洞这两种小生境属于喀斯特中度石漠化中最为极端的两种小生境, 生态恢复中需要通过工程措施进行干预, 才能改变其相对极端恶劣的小气候环境。

2) 从不同植被群落对比分析, 中度石漠化中最常见的藤刺灌草群落与乔灌草群落, 各小生境中乔灌草群落的光照强度、地表温度、土壤温度均要明显低于藤刺灌草群落, 且变化日幅度趋于缓和, 土壤含水量相对较高。小生境中藤刺灌草群落的小气候环境相对于乔灌草群落日照、温度偏高, 变化幅度大, 土壤含水量低, 更加趋于极端, 随着植被群落演替过程, 乔灌草群落中对于小气候具有明显的改善作用, 同时小气候形成反过来又将促进植被恢复。

3) 喀斯特石漠化作为一种地形破碎复杂的石质荒漠化区域, 小生境类型不尽相同, 植被群落涵盖广泛, 导致其小气候环境差异十分明显, 常规气象站难以观测到石漠化生境的小气候环境。本文重点针

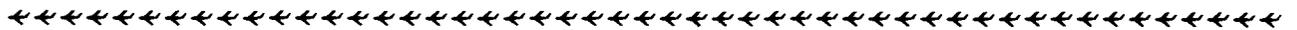
2) 丁香菌酯在三地土壤中的吸附量不同, 可能是因为土壤的吸附性质受到土壤类型、农药的物理化学性质、形状、土壤中水分含量和温度等的影响<sup>[4-5]</sup>。丁香菌酯在长沙、贵阳和哈尔滨三地和哈尔滨三地植株上的初始浓度也有差异。总之, 产生差异的原因很多, 叶面的倾角和雾滴大小等都会影响农药在植株上的沉积量。另外, 不同地区、不同基质中的丁香菌酯的半衰期均有差异。这也与植株的生长周期及环境等因素有关。

3) 丁香菌酯在稻田土壤、植株、糙米中的最终残留量随着采收间隔期越长其值越小。用 40% 戊唑醇·丁香菌酯悬浮剂按推荐剂量 225 g/hm<sup>2</sup> 对水喷雾施药 2 次, 距末次施药 30 d, 收获的糙米中丁香菌酯的残留量低于 0.05 mg/kg。目前, 国内暂无丁香菌酯在糙米中的 MRL 值, 该结果可为我国制定丁香菌酯在糙米中的 MRL 值标准提供参考。

### [参 考 文 献]

- [1] Dave W, John M, Jeremy R, et al. The strobilurin fungicides[J]. Pest Manag Sci, 2002, 58: 649-662.
- [2] Guan A, Liu C, Li M, et al. Design, synthesis and structure-activity relationship of novel coumarin derivatives[J]. Pest Manag. Sci., 2011, 67: 647-655.
- [3] 丁琦, 贾福艳, 陈光, 等. 苹果与土壤中丁香菌酯的残留分析[J]. 农药, 2012, 1(1): 53-54.
- [4] 友斌, 周静, 王兴祥, 等. 除草剂苄嘧磺隆在土壤中的吸附[J]. 环境科学, 2003, 24(3): 122-125.
- [5] George W, Joe L. Review of Adsorption and Desorption of Organic Pesticides by Soil Colloids, with Implications Concerning Pesticide Bioactivity[J]. Agric. Food Chem., 1964, 12(4): 324-331.

(责任编辑: 杨林)



对分布最为广泛的中度石漠化地区, 选取典型代表样地进行了石漠化不同生境不同植被群落小气候定量调查, 客观地将小气候特点进行了定量的对比分析, 对于喀斯特石漠化植被生态恢复具有参考意义。

### [参 考 文 献]

- [1] 容丽, 王世杰, 杜雪莲. 喀斯特低热河谷石漠化区环境梯度的小气候效应——以贵州花江峡谷区小流域为例[J]. 生态学杂志, 2006, 25(9): 1038-1043.
- [2] 李景文. 森林生态学[M]. 北京: 中国林业出版社, 1994: 118-133.
- [3] 向悟生, 李先琨, 吕仕洪, 等. 广西岩溶植被演替过程中主要小气候因子日变化特征[J]. 生态科学, 2004, 23(1): 25-31.
- [4] 覃家科, 李先琨, 吕仕洪, 等. 广西马山岩溶山地植被恢复过程的种类更替与小气候动态[J]. 广西科学, 2005, 12(2): 146-151.
- [5] 李安定, 卢永飞, 韦小丽, 等. 花江喀斯特峡谷地区不同小生境土壤水分的动态研究[J]. 中国岩溶, 2008, 27(1): 56-62.
- [6] 熊康宁. 喀斯特石漠化遥感——GS 典型研究[M]. 北京: 地质出版社, 2002.
- [7] 朱守谦. 喀斯特森林生态研究(Ⅲ)[M]. 贵阳: 贵州科技出版社, 2003.

(责任编辑: 王丽丽)