

王德飘, 田春亚, 蒙邦花, 等. 绿豆和向日葵中福美双的残留分析[J]. 农药, 2017, 56(7): 518-520.

## 绿豆和向日葵中福美双的残留分析

王德飘, 田春亚, 蒙邦花, 孟信刚, 吴玉娥, 卢平, 薛伟, 胡德禹

(贵州大学 绿色农药与农业生物工程国家重点实验室培育基地 教育部绿色农药与生物工程重点实验室  
精细化工研究开发中心, 贵阳 550025)

**摘要** [目的]建立气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)检测绿豆和向日葵中福美双残留量的方法,为18%辛硫磷·福美双微囊悬浮剂在绿豆和向日葵上的田间应用提供科学用药参考。[方法]实验研究根据GB 2763—2014规定,将福美双衍生化为CS<sub>2</sub>。样品在SnCl<sub>2</sub>·HCl溶液中加热到85℃分解产生CS<sub>2</sub>,正己烷吸收CS<sub>2</sub>,GC-ECD检测,仪器的最小检出量(LOD)为2.52×10<sup>-11</sup>g,最低检测质量分数(LOQ)为0.08 mg/kg。[结果]绿豆和向日葵中的福美双添加质量分数为0.13、0.67、5.33 mg/kg时,福美双在绿豆中的平均回收率为86.24%~101.72%,相对标准偏差为0.99%~5.10%,在向日葵中平均回收率为83.64%~100.52%,相对标准偏差为1.00%~5.60%。田间试验研究结果显示,福美双在绿豆和向日葵中的最终残留量(福美双转化为CS<sub>2</sub>,以CS<sub>2</sub>计)均低于0.08 mg/kg。[结论]绿豆按18%辛硫磷·福美双微囊悬浮剂推荐剂量1:(80~53)(药种比)的制剂用量施用,向日葵按推荐剂量1:(17~25)(药种比)的制剂用量施用,收获的成熟绿豆和向日葵是安全的。

**关键词** 福美双; 绿豆; 向日葵; 气相色谱; 残留量; 田间应用

中图分类号:TQ450.2 文献标志码:A 文章编号:1006-0413(2017)07-0518-03

DOI:10.16820/j.cnki.1006-0413.2017.07.015

## Analysis of Thiram Residues in Mung Bean and Sunflower

WANG De-piao, TIAN Chun-ya, MENG Bang-hua, MENG Xin-gang,

WU Yu-e, LU Ping, XUE Wei, HU De-yu

(Guizhou University, State Key Laboratory Breeding Base of Green Pesticide and Agricultural Bioengineering,  
Key Laboratory of Green Pesticide and Agricultural Bioengineering, Ministry of Education, Guiyang 550025, China)

**Abstract:** [Aims] A gas chromatography-electron capture detector (GC-ECD) method for determination of thiram residues in mung bean and sunflower was developed to provide a reference for the rational use of phoxim·thiram 18% microcapsule suspension in the field. [Methods] According to the national standard GB 2763—2014, thiram was derivatized to carbon disulfide, then carbon disulfide was extracted with n-hexane and determined by gas chromatography-electron capture detector. The limits of detection (LOD) were 2.52 × 10<sup>-11</sup> g, and the limits of quantitation (LOQ) were 0.08 mg/kg. [Results] When the spiked levels were 0.13, 0.67 and 5.33 mg/kg, the recoveries of thiram in mung bean were 86.24-101.72% with the relative standard deviations of 0.99-5.10%; the recoveries of thiram in sunflower were 83.64-100.52% with the relative standard deviations of 1.00-5.60%. The final residues of thiram in mung bean and sunflower were less than 0.08 mg/kg (measured as CS<sub>2</sub>). [Conclusions] Mung bean and sunflower were treated with phoxim·thiram 18% microcapsule suspension at the recommended dose of 1 : (80-53) and 1 : (17-25) (mass ratio), respectively. The final residues of thiram in mung bean and sunflower were safely at harvest.

**Key words:** thiram; mung bean; sunflower; gas chromatography; residue; field application

福美双(thiram)是由美国杜邦(DuPont)公司在1931年开发的一种广谱保护性低毒杀菌剂,对多种病原真菌具有活性<sup>[1]</sup>。长期以来,我国广泛使用福美双防治水稻<sup>[2]</sup>、棉花<sup>[3]</sup>、小麦<sup>[4]</sup>、玉米<sup>[5]</sup>、西瓜<sup>[6]</sup>、大豆<sup>[7]</sup>、番茄<sup>[8]</sup>和黄瓜<sup>[9]</sup>等作物病害。有研究表明,福美双可阻碍哺乳动物的肝脏功能并降低肠道对锌和铜等离子的吸收<sup>[10-11]</sup>,为了明确在作

物上使用后对动物的安全性,有学者对福美双在蔬菜、水稻、棉花、香蕉和小麦等作物上的残留进行了研究<sup>[12-16]</sup>,福美双制剂及原药定量分析方法有高效液相色谱法<sup>[17-19]</sup>、紫外分光光度法<sup>[20-21]</sup>、比色法<sup>[22]</sup>等。但福美双在绿豆和向日葵上的残留研究尚未见报道。通过开展1年6露地田间试验,分别以施药量(药种比)1:80和1:53的制剂用量

收稿日期 2017-02-27,修返日期 2017-03-23

基金项目 国家自然科学基金(213670071),贵州大学研究生创新基金(研理工2015053)

作者简介 王德飘(1992—),女,贵州安龙人,硕士研究生,研究方向:农药残留分析。E-mail:18786624402@163.com。

通讯作者 胡德禹(1965—),女,教授,研究方向:农药残留分析。E-mail:fee.dyhu@gzu.edu.cn。

对绿豆进行种子处理,以施药量(药种比)1:25和1:17的制剂用量对向日葵进行种子处理,于绿豆和向日葵收获期采收样品进行福美双的残留检测,以探明18%辛硫磷·福美双微囊悬浮剂在绿豆和向日葵种子上处理后,福美双在绿豆和向日葵中的最终残留状况,为福美双在绿豆和向日葵上最大残留限量标准的制订及该剂型在绿豆和向日葵上安全、科学合理使用提供重要的科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

福美双标准品(纯度99.1%,北京勤诚亦信科技开发有限公司);18%辛硫磷·福美双种子处理微囊悬浮剂(有效成分含量辛硫磷8%、福美双10%,山西省临汾海兰实业有限公司);CS<sub>2</sub>(纯度99.9%,上海安谱科学仪器有限公司);二水合氯化亚锡( ) (纯度98.0%,西陇化工股份有限公司);抗坏血酸(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);正己烷(分析纯,天津市优谱化学试剂有限公司);盐酸(重庆川东化工有限公司)。

### 1.2 仪器与设备

仪器:安捷伦GC-7890B气相色谱仪(配ECD检测器、自动进样器、化学工作站),超声波清洗器(张家港海立超声电器有限公司),SHA-C水浴恒温振荡器(上海皓庄仪器有限公司),ALC-210.4型电子天平(德国Sartorius公司)。

### 1.3 分析方法

#### 1.3.1 气相色谱分析条件

色谱柱:Agilent Gaspro (30.00 m × 0.32 mm)毛细管柱;升温程序:柱温80℃,保持1 min,以20℃/min的升温速率升至130℃,保持3 min,再以20℃/min升温速率升温至200℃,保留3 min。进样口温度260℃,不分流,进样量2 μL,载气:高纯氮气(φ为99.999%),流量2.0 mL/min。检测器温度:190℃,尾吹氮气30 mL/min,在此色谱条件下质量浓度为0.0126 mg/L的CS<sub>2</sub>标样的保留时间为3.94 min,见图1。

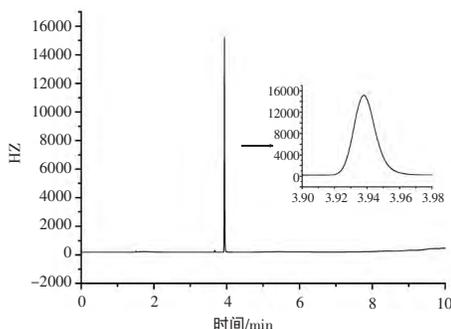


图1 CS<sub>2</sub>标准溶液气相色谱图(0.0126 mg/L)

以上述色谱条件检测质量浓度分别为0.0126、0.0315、0.07875、0.1575、0.3150、0.6300、1.2600 mg/L的CS<sub>2</sub>标准溶液,每个样品进样3次,以CS<sub>2</sub>质量浓度 $x$ (mg/L)为横坐标、峰面积的平均值 $y$ (HZ)为纵坐标,求得CS<sub>2</sub>的标准曲线方程为 $y=2516.9x + 71.5$ ( $r^2=0.9998$ )。

#### 1.3.2 样品前处理方法

称取3.0 g样品于100 mL顶空瓶中,加入0.2 g抗坏血酸,准确加入10 mL正己烷,加40 mL氯化亚锡-盐酸溶液(2 g SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O,用100 mL 5 mol/L HCl溶解),迅速密封,于85℃恒温水浴振荡器中振荡2 h,冷却至常温,超声3 min。静置10 min,取1 mL上层有机溶液(正己烷层)经0.22 μm滤膜过滤,待气相色谱检测。

#### 1.3.3 转化率试验

向100 mL顶空瓶中添加福美双标样,使其添加质量分数分别为0.13、0.67、5.33 mg/kg,每个添加质量分数重复5次,按1.3.2方法进行前处理,1.3.1方法进行检测,转化率按式(1)~(3)计算。

$$m_0 = \frac{m_1 \times M_2 \times 2}{M_1} \quad (1)$$

$$m_1 = C \times V \quad (2)$$

$$Z(\%) = \frac{m_1}{m_0} \times 100 \quad (3)$$

式中 $m_0$ 为添加的福美双转化为二硫化碳的理论量(μg), $m_1$ 为添加到样品中的福美双的量(μg), $M_2$ 为二硫化碳相对分子质量76.1, $M_1$ 为福美双的相对分子质量240.4, $Z$ 为福美双转换为二硫化碳的理论换算系数, $m_1$ 为福美双转化为二硫化碳的实际量(μg), $C$ 为二硫化碳进样质量浓度(mg/L), $V$ 为加入正己烷的体积(mL), $Z$ 为福美双的转化率(%)。

#### 1.3.4 添加回收率试验

称取3.0 g空白样品(绿豆和向日葵)于100 mL顶空瓶中,添加福美双标样,使其添加质量分数分别为0.13、0.67、5.33 mg/kg,每个添加质量分数重复5次,按1.3.2方法进行前处理,方法进行检测。回收率( $R$ )按式(4)计算。

$$R(\%) = \frac{m_1}{b \times Z} \times 100 \quad (4)$$

式中 $R$ 为回收率(%) $m_1$ 为福美双转化为二硫化碳的实际量(μg), $b$ 为添加的福美双转化为二硫化碳的理论量(μg), $Z$ 为福美双的转化率(%)。

## 1.4 田间试验

2016年按农药残留试验准则(NY/T 788—2004)操作规程,在黑龙江省哈尔滨市红旗乡、安徽省宿州市王寨镇、北京市通州区潮县镇、广西壮族自治区南宁市西乡塘区、山西省晋中市榆次区东阳镇和山东省蓬莱市登州街道办事处沙河李家村6露地进行了18%辛硫磷·福美双

种子处理微囊悬浮剂在绿豆上的最终残留试验。试验设2个处理,每个处理重复3次,小区面积为30 m<sup>2</sup>,随机排列,小区间设保护带,另设对照小区。2个处理的施药制剂量分别为低剂量1:80和高剂量1:53(药种比),施药次数1次。施药方法 种子包衣。于绿豆收获期采集样品。

在黑龙江省哈尔滨市红旗乡、安徽省宿州市王寨镇、北京市通州区潮县镇、广西壮族自治区南宁市西乡塘区、江苏省句容市和内蒙古自治区呼和浩特市特武川县6露地进行了18%辛硫磷·福美双种子处理微囊悬浮剂在向日葵上的最终残留试验。试验设2个处理,每个处理重复3次,小区面积为30 m<sup>2</sup>,随机排列,小区间设保护带,另设对照小区。2个处理的施药制剂量分别为低剂量1:25和高剂量1:17(药种比),施药次数1次。施药方法 种子包衣。于向日葵收获期采集样品。

## 2 结果与讨论

### 2.1 福美双的转化率

向100 mL顶空瓶中添加福美双标样,使其添加质量分数分别为0.13、0.67、5.33 mg/kg,每个添加质量分数重复5次,试验结果表明,福美双转化为CS<sub>2</sub>的转化率为83.82%~88.07%,相对标准偏差1.37%~5.86%,结果见表1。

表1 不同添加质量分数福美双转化为CS<sub>2</sub>的转化率(n=5)

添加质量分 数/(mg·kg <sup>-1</sup> )	转化率/%					平均值	相对标准 偏差/%	
	1	2	3	4	5			
0.13	76.36	83.51	82.86	89.15	87.20	83.82	5.86	
0.67	87.16	87.28	89.29	90.70	85.94	88.07	2.15	
5.33	81.52	83.54	84.39	83.91	84.07	83.49	1.37	
转化率总平均值							85.13%	

### 2.2 福美双在绿豆和向日葵中的精密度和准确度

分别在空白样品(绿豆和向日葵)中,准确添加3个质量分数的福美双标准溶液(0.13、0.67、5.33 mg/kg),每个质量分数重复5次,测定回收率,结果显示福美双在气相色谱仪上的峰形及重现性较好,且无杂质干扰。福美双在绿豆中的平均回收率为86.24%~101.72%,相对标准偏差0.99%~5.10%,在向日葵中平均回收率为83.64%~100.52%,相对标准偏差为1.00%~5.60%(见表2)。准确度和精密度符合我国农药残留试验准则NY/T 788—2004对不同添加质量浓度对回收率的要求,说明此方法可行。

### 2.3 福美双在绿豆和向日葵中的最终残留

最终残留试验以18%辛硫磷·福美双微囊悬浮剂处理绿豆和向日葵,绿豆的施药制剂用量为低剂量1:80和高剂量1:53(药种比),收获期采集绿豆样品。检测结果显示,在黑龙江、安徽、北京、广西、山东和山西6地绿豆样

品中福美双的最终残留量(以CS<sub>2</sub>计)均小于0.08 mg/kg。向日葵的施药制剂用量为低剂量1:25和高剂量1:17(药种比),收获期采集向日葵样品。检测结果显示,在黑龙江、安徽、北京、广西、江苏和内蒙古6地向向日葵样品中福美双的最终残留量(以CS<sub>2</sub>计)均小于0.08 mg/kg。

表2 福美双在绿豆和向日葵中的添加回收率 (n=5)

样品 名称	添加质量 分数/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	回收率/%					平均值	相对标 准偏差 RSD/%
		1	2	3	4	5		
绿豆	0.13	96.21	109.72	101.56	98.25	102.84	101.72	5.10
	0.67	91.52	87.29	87.44	88.70	91.49	86.24	2.35
	5.33	96.50	99.12	97.58	97.44	97.15	99.91	0.99
向日葵	0.13	100.67	104.11	91.11	101.18	105.51	100.52	5.60
	0.67	79.95	85.03	85.02	84.46	83.74	83.64	2.55
	5.33	86.12	85.99	85.26	84.08	85.10	85.49	1.00

## 3 结论

建立了气相色谱法测定绿豆和向日葵中福美双残留的分析方法,该方法的精确度及准确度均符合农药残留分析的要求。通过1年6露地田间试验,以18%辛硫磷·福美双微囊悬浮剂处理绿豆和向日葵种子,绿豆的施药量1:80~1:53(药种比),向日葵的施药量1:25~1:17(药种比),施药方式均为种子包衣,于采收期采集绿豆和向日葵样品,福美双在绿豆和向日葵中的最终残留量均小于0.08 mg/kg(以CS<sub>2</sub>计)。我国规定福美双在油料和油脂作物中的最大残留限量为0.33 mg/kg(以CS<sub>2</sub>计),据此,按该推荐剂量施用18%辛硫磷·福美双种子处理微囊悬浮剂,于收获期采收的绿豆和向日葵安全。

### 参考文献:

- VERMA B C, SOOD R K, SIDHU H S. A New Colorimetric Method for the Determination of Carbon Disulphide and Its Application to the Analysis of Some Dithiocarbamate Fungicides[J]. Talanta, 1983, 30(10): 787-788.
- 陈上进. 50%福美双可湿性粉剂防治水稻稻瘟病的田间试验[J]. 广西植保, 2008, 21(4): 11-12.
- 师勇强, 冯自力, 李志芳, 等. 400 g·L<sup>-1</sup>福美双·萎锈灵悬浮种衣剂对棉花苗期立枯病的防治效果[J]. 中国棉花, 2014, 41(9): 28-30.
- 束兆林, 杨红福, 缪康, 等. 咪鲜胺与福美双及其混剂对小麦赤霉病菌的抑制效果与增效研究[J]. 农学学报, 2015, 5(4): 40-43.
- 陈景莲, 徐利敏, 于传宗. 6%福美双·戊唑醇·氟菌菊酯悬浮种衣剂防治玉米丝黑穗病药效试验[J]. 内蒙古农业科技, 2012, 11(1): 69-70.
- 陈多永. 80%福美双·福美锌WP防治西瓜炭疽病田间药效试验[J]. 安徽农学通报, 2009, 15(3): 178, 202.
- 陈申宽, 闫路海, 刘玉良, 等. 35.6%阿维菌素·多菌灵·福美双悬浮种衣剂对大豆苗期病虫害的防治试验[J]. 植物医生, 2008, 21(3): 38-40.

(下转第 523 页)

菌以色列亚种防效较低,可能与其防治特性有关,其对菇蚊幼虫防效效果较好,而此时处于菇蚊幼虫正处于发生高峰期,土壤内成虫数较多,导致其效果较差。

表2 除虫脲对菇蚊幼虫的防治效果

药剂	施药剂量/ (g a.i.·m <sup>-2</sup> )	药后3 d 防效/%	药后7 d 防效/%
25%除虫脲WP	0.4	70.3c	76.7b
	0.8	83.3b	93.9a
	1.2	93.3a	97.2a
1000 ITU/mg苏云金杆菌以色列亚种SC	1000倍液	50.6c	59.4c

注:数字为3次重复平均,防治效果标有相同字母者差异不显著(P=0.05)。

### 3 讨论

作为季节性栽培双孢蘑菇的重要害虫,菇蚊幼虫的高效安全应急控制在很大程度上依赖高效低毒化学农药<sup>[4-7]</sup>。除虫脲在蚊蝇类幼虫的防治上表现出理想室内与田间的防效<sup>[8-9]</sup>,同时采用拌料,对部分地区的菇蚊幼虫防治也表现出较好的效果<sup>[10-11]</sup>。但未有其对菇蚊幼虫的室内活性与田间防效的系统研究。本研究表明,除虫脲对菇蚊幼虫表现出理想的室内活性,其田间防效速效性较好,持效期较长。田间观察表明,其对双孢蘑菇的安全性也很高。

目前我国在双孢蘑菇菇蚊幼虫防治的登记农药少,菇农盲目施用甚至滥用农药的现象越来越突出,导致防治成本的增加和产品品质的下降,致使综合效益大大降低。筛选优良药剂,合理防治越来越受到人们重视,除虫脲为苯甲酸苯基脲类除虫剂,杀虫机理是通过抑制昆

虫的几丁质合成酶,从而抑制幼虫、卵、蛹表皮几丁质的合成,使昆虫不能正常蜕皮虫体畸形而死亡,从而影响害虫整个世代。除虫脲防治菇蚊幼虫防效较好,同时安全性较高,是双孢蘑菇安全生产中具有应用前景的药剂,建议25%除虫脲WP 0.8~1.2 g a.i./m<sup>2</sup>,于菇蚊幼虫盛发期喷雾防治,作为季节性栽培双孢蘑菇生育前期(即前三潮)化学防治品种的储备。

### 参考文献:

- [1] 暴增海,王文广,马洪静. 食用菌病虫害生物防治的研究与应用[J]. 世界农业, 2000, 22(12): 30-32.
- [2] 罗佳,庄秋林. 福建食用菌双翅目害虫的种类、为害及防治[J]. 福建农林大学学报, 2007, 36(3): 237-239.
- [3] 边广. 秀珍菇菇蚊幼虫的消长规律及无公害防治技术研究(硕士论文)[D]. 福建: 福建农林大学, 2009.
- [4] 刘世祥. 浅谈菇蚊幼虫的防治[J]. 食用菌, 1997(6): 32.
- [5] 王增洪. 菇蚊、菇蝇的发生及综合防治[J]. 食用菌, 2001, 23(6): 32-33.
- [6] 徐桂堂,蔡为明,金群力,等. 蘑菇菇蚊、菇蝇安全防治技术[J]. 食用菌, 2008, 16(1): 50-51.
- [7] 温志强,边广. 秀珍菇菇蚊幼虫的消长规律与物理防治技术[J]. 热带作物学报, 2011, 32(10): 1931-1934.
- [8] 仇序佳,黄燕维,罗金华,等. 广东城镇地区防治蚊虫试验[J]. 昆虫学报, 1990, 33(1): 77-83.
- [9] 毕富春,熊丽霞,汪清民,等. 15种昆虫生长调节剂对库蚊幼虫的杀虫活性[J]. 农药科学与管理, 2008, 29(5): 25-27.
- [10] 曲绍轩,宋金佛,马林,等. 灭蝇胺、除虫脲拌料处理防治古田山多菌蚊[J]. 食用菌学报, 2010, 17(3): 64-67.
- [11] 周作玉. 除虫脲和灭蝇胺拌料防治菇蚊效果好[J]. 农药市场信息, 2011(27): 43.

责任编辑 赵平

(上接第 520 页)

- [8] 胡健,仇广灿,成晓松. 80%多菌灵·福美双WP防治番茄叶霉病田间药效试验简报[J]. 上海农业科技, 2009, 12(2): 107.
- [9] 何献声,孙利. 40%啶菌噁唑·福美双悬浮剂防治黄瓜灰霉病田间药效试验初探[J]. 农药, 2012, 51(4): 310-311.
- [10] BEBE F N, PANEMANGALORE M. Pesticides in the Diet Modify the Retention of Calcium, Zinc and Copper Metals in the Small Intestines[J]. FASEB J, 2004, 18(4): 364.
- [11] DALVI P S, WILDER-OFIE T, MARES B. Effect of Cytochrome P450 Inducers on the Metabolism and Toxicity of Thiram in Rats[J]. VetHum Toxicol, 2002, 44(6): 331-333.
- [12] 孟凡立,崔兆丰,王志坤,等. 高效液相色谱法检测福美双在蔬菜及土壤中的残留[J]. 东北农业大学学报, 2010, 41(6): 28-31.
- [13] 宋国春,于建垒,李美,等. 福美双在棉花及土壤中残留量分析方法[J]. 农药科学与管理, 2000, 21(5): 13-23.
- [14] 李恒,杨仁斌,蒋为,等. 福美双在水稻和稻田土壤中残留动态研究[J]. 农药科学与管理, 2009, 30(2): 26-29.
- [15] 覃慧丽,谭辉华,李雪生,等. 高效液相色谱法测定香蕉和土壤中福美双的残留量[J]. 农药, 2013, 52(10): 740-742.
- [16] 李伟华,胡小宁,吕雪霞,等. 比色法快速测定小麦中福美双的残留量[J]. 农药, 2011, 50(3): 213-214.
- [17] 黄永忠,魏东,杨彩玲. 15%福美双·吡虫啉·烯啶醇悬浮种衣剂的RP-HPLC分析[J]. 农药, 2008, 47(2): 114-115.
- [18] 董广新,周良佳,杜薇. 40%啶菌噁唑·福美双悬浮剂高效液相色谱分析[J]. 农药, 2005, 44(12): 551-552.
- [19] 俞幼芬. 吡虫啉、拌种灵和福美双三元复配种衣剂分析方法研究[J]. 农药, 2001, 40(4): 22.
- [20] 刘淑凤,孙式吉,戎鹏举,吕静珍. 紫外分光光度法测定福美双含量[J]. 农药, 1985(1): 34-35.
- [21] 王颖,郭兴杰. 福美双的分光光度测定法[J]. 农药, 1994, 33(5): 20.
- [22] 诸本贤. 福美双的比色测定[J]. 农药, 1983, 21(5): 17-39.

责任编辑 李新