

基于 GC/MS 测定法的不同种植条件下代森锰锌在菜豆上的残留及消解动态

邵 辉, 程 禹, 李 辉, 刘 磊, 李 娜, 林宏芳,
杨云艳, 杨丽静, 闫 琳, 张玉婷, 郭永泽*

(天津市农业质量标准与检测技术研究所, 农业农村部农产品质量安全风险评估实验室(天津), 天津 300381)

摘要 采用正己烷吸收, 气质联用仪测定, 建立了代森锰锌在菜豆中的 GC/MS 测定法。方法回收率为 79.0%~85.6%, 相对标准偏差为 4.4%~9.9%, 定量限以代森锰锌表示为 0.04 mg/kg。在此基础上开展了不同种植条件下代森锰锌在菜豆上的消解动态试验和最终残留量试验, 设施条件下和露地条件下代森锰锌在菜豆上的半衰期分别为 9.4 d 和 5.1 d, 最终残留量为 0.17~0.45 mg/kg, 均低于我国限量标准 3 mg/kg。可为 70% 硫磺·锰锌可湿性粉剂用于防治菜豆病害登记提供数据支撑。

关键词 GC/MS 测定法; 种植条件; 代森锰锌; 菜豆; 残留; 消解动态

中图分类号: S 481.8 **文献标识码:** A **DOI:** 10.16688/j.zwbh.2019307

Residue and degradation of mancozeb in kidney bean under different planting conditions based on GC/MS

SHAO Hui, CHENG Yu, LI Hui, LIU Lei, LI Na, LIN Hongfang, YANG Yunyan,
YANG Lijing, YAN Lin, ZHANG Yuting, GUO Yongze*

(Tianjin Institute of Agricultural Quality Standard and Testing Technology, Laboratory of Agricultural Product Quality Safety Risk Assessment of Ministry of Agriculture and Rural Affairs (Tianjin), Tianjin 300381, China)

Abstract An analytical method for determination of mancozeb in kidney bean was established. The accuracy and precision were assessed at three concentration levels, showing that the average recoveries were between 79.0% and 85.6% with the RSDs between 4.4% and 9.9% and the limit of quantitation was 0.04 mg/kg. Furthermore, the testing of residue and degradation of mancozeb in kidney bean under different planting conditions were carried out. The half-lives of mancozeb in kidney bean in the greenhouse and the open field were 9.4 d, and 5.1 d, respectively. The final residues of mancozeb in kidney bean under different planting conditions were 0.17~0.45 mg/kg, lower than the national food safety standard (3 mg/kg). Our study provides a reference for the use of 70% sulphur·mancozeb wettable powder in the control of kidney bean diseases.

Key words GC/MS; planting conditions; mancozeb; kidney bean; residue; degradation

代森锰锌, 英文名称为 mancozeb, CAS 号为 8018-01-7。代森锰锌为广谱保护性杀菌剂, 广泛应用于果树、蔬菜以及大田作物, 可防治多种真菌病害。菜豆营养丰富, 在我国各地均有种植, 代森锰锌对于菜豆病害有良好防效, 但目前在菜豆上尚无代森锰锌农药产品登记。关于代森锰锌在农产品种植体系中的残留及消解动态研究, 目前仅在西红柿、黄

瓜、荔枝、马铃薯、苹果、辣椒、芦笋、豇豆、杨梅上有报道^[1-10], 未见在菜豆上残留及消解动态研究。因此, 本研究基于溶剂吸收 GC/MS 测定法开展了设施和露地条件下代森锰锌在菜豆上的残留和消解试验, 为代森锰锌在菜豆上安全合理使用和产品登记提供技术支撑, 对农药减量化施用和保障农产品质量安全具有重要意义。

收稿日期: 2019-06-20 修订日期: 2019-07-23

基金项目: 国家重点研发计划子课题(2016YFD0200204-5); 2018 年农业部部门预算项目(GJFP2018002, GJFP2018015)

* 通信作者 E-mail: guoyz1971@126.com

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 仪器设备

气质联用仪(Agilent 6890N/5973,美国安捷伦公司);电子天平(感量 0.01 g,TD2102,天津市天马仪器厂);100 mL 顶空瓶、密封铝盖(20 mm,带聚四氟乙烯/硅橡胶密封垫)、压盖器(口径 20 mm)(均为上海安谱实验科技股份有限公司);电热鼓风干燥箱(DGG-101-2,天津天宇机电有限公司)。

1.1.2 试剂

代森锰锌标准品(96.4%,德国 Fluka 公司);抗坏血酸(分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司);正己烷(色谱纯,德国 Fisher 公司);浓盐酸(分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司);氯化亚锡(天津基准化学试剂有限公司);试验用水为 Milli-Q 纯水仪所制超纯水;氯化亚锡盐酸溶液:430 mL 浓盐酸加入 570 mL 超纯水中,再加入 15 g 氯化亚锡溶解混匀。

1.2 分析方法

1.2.1 样品前处理

称取样品 10.00 g 于 100 mL 顶空瓶中,加 10 mL 水、0.05 g 抗坏血酸、10 mL 正己烷、40 mL 氯化亚锡盐酸溶液。待瓶中无气泡产生时,盖上密封铝盖,用压盖器迅速将瓶口密封,放入 85℃ 烘箱中酸解 2 h,每 15 min 摇 1 次。取出冷却至室温,再放入冰箱冷藏 10 min,吸取上层有机相,供 GC/MS 测定。

1.2.2 仪器条件

进样口温度:200℃,进样方式:分流进样,分流比 20:1,进样体积:1 μ L。

色谱柱:DB-5MS,30 m $\times$ 0.25 mm,0.25 μ m,柱流速:1 mL/min 保持 2 min,以 100 mL/min 速度升至 4 mL/min。载气:高纯氦气(99.999%)。

炉温程序:50℃ 保持 2 min,以 100℃/min 的速度升温到 270℃,保持 3 min。离子源温度:230℃,四极杆温度:150℃,溶剂延迟:0 min,时间事件:2 min 后质谱扫描关闭,扫描方式:选择离子监测(SIM)76、77、78 m/z ,定量离子为 76 m/z 。

1.2.3 定性定量

进行样品测定时,如果检出色谱峰的保留时间与标准品的保留时间一致,在扣除背景样品

质谱图中,所选择的离子均出现且丰度比与标准品的离子丰度比一致,则可判断样品中存在代森锰锌。以外标标准曲线法定量,并且保证所测化合物响应在仪器线性范围之内,残留物以二硫化碳表示。

1.3 田间试验

设施条件下和露地条件下代森锰锌在菜豆上消解规律和最终残留量试验均于 2018 年在天津市汉沽区进行。试验农药为 70% 硫磺·锰锌可湿性粉剂(硫磺 42%,代森锰锌 28%)。

消解动态:在菜豆生长至可采收个体一半大小时喷雾施药 1 次,施药剂量为 286 g/667 m²,喷雾 2~3 遍保证施药均匀。每处理 3 次重复,处理间设保护隔离区,另设清水为空白对照。施药后在试验小区内按 5 点法,设施条件下间隔 0、1、3、7、14、20、30 d 取样,露地条件下间隔 0、1、3、5、7、13、21、28 d 取样。

最终残留量:在第一次采样前 21 d 喷雾施药 3 次,两次施药间隔 7 d,施药剂量为 286 g/667 m²,喷雾 2~3 遍保证施药均匀。每处理 3 次重复,处理间设保护隔离区,另设清水为空白对照。施药后在试验小区内按 5 点法距离最后一次施药 7、10、14 d 取样。

采集生长正常的菜豆样品 2 kg 以上,装入带密封口塑料袋中,贴好标签,贮存于-20℃ 冰柜中保存,待检测分析。

2 结果与讨论

2.1 溶剂吸收 GC/MS 测定法的优点

本方法采用正己烷吸收二硫化碳后进液体样品,有效克服了进气体样品的缺点,可以确保方法的重复性达到农药残留分析的要求。采用选择离子监测(SIM)模式,选择 76、77、78 m/z 3 个离子可以达到以质谱作为确认方法的要求。气相和液相色谱测定法如初步检出为阳性结果,尚需用质谱或其他手段进一步确证,而本方法对目标化合物和杂质有良好的区分能力,一步完成,高效准确。图 1、图 2 和图 3 为定量离子 76 m/z 的选择离子谱图,二硫化碳的保留时间为 1.48 min,通过比较可以看出菜豆空白基质的峰和二硫化碳的峰基本可以达到基线分离,不影响定量。

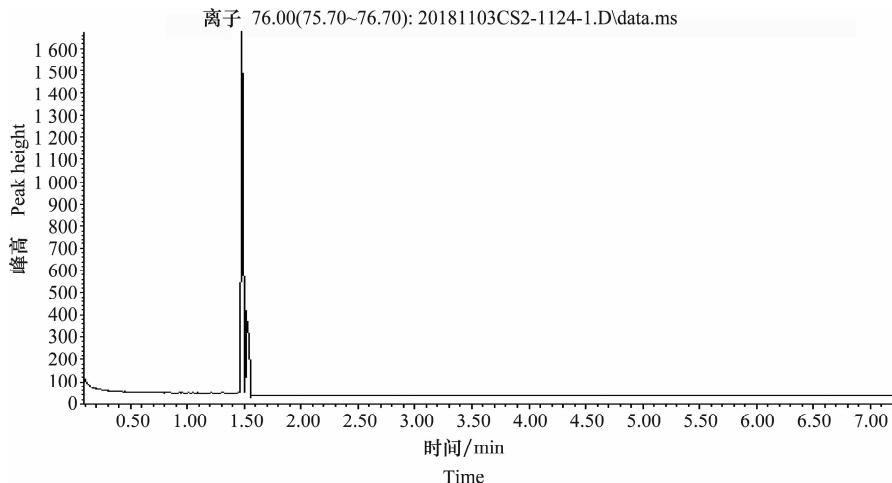


图 1 二硫化碳谱图

Fig. 1 Chromatogram of CS₂

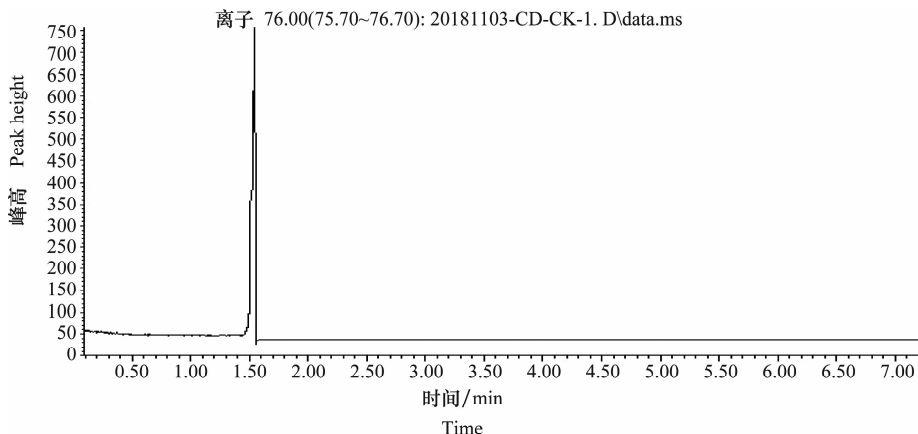


图 2 菜豆空白对照谱图

Fig. 2 Chromatogram of kidney bean (blank)

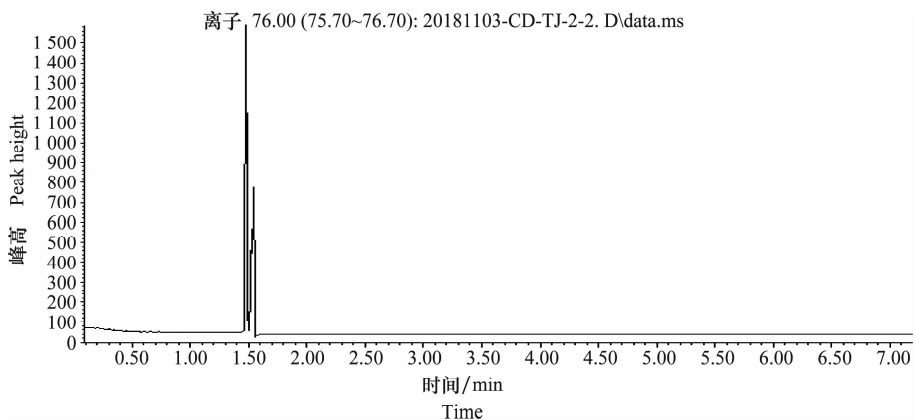


图 3 菜豆添加代森锰锌谱图

Fig. 3 Chromatogram of kidney bean spiked with mancozeb

2.2 标准曲线线性

将二硫化碳标准工作溶液用正己烷逐级稀释,得到系列浓度 0.005、0.01、0.05、0.1、0.5 mg/L,在上述仪器条件下进样,以二硫化碳浓度为横坐

标,以对应的峰面积为纵坐标做标准曲线。得二硫化碳线性方程为 $y = 8\,315.2x - 3.317\,4$, $R = 0.999\,9$,可见在 0.005~0.5 mg/L 浓度范围内,线性关系良好。

2.3 回收率、相对标准偏差和定量限

空白样品中添加代森锰锌浓度水平为 0.04、0.4、0.8 mg/kg 和 6 mg/kg, 平均回收率在 79.0%~85.6%, 相对标准偏差(RSD)在 4.4%~9.9%, 均满足农药残留分析对准确度和精密度的要求(表 1)。根据实测, 方法定量限为 0.04 mg/kg。我国标准(GB 2763—2016)规定代森锰锌在菜豆中的最大残留限量(MRL)值以二硫化碳表示为 3 mg/kg, 考虑到转化系数和转化率, 正好对应添加代森锰锌 6 mg/kg, 可见本方法的定量限满足对灵敏度的要求。

表 1 GC/MS 方法的平均回收率和相对标准偏差

Table 1 Average recoveries and relative standard deviations (RSDs) by GC/MS								
添加浓度/ mg · kg ⁻¹ Spiked concentration		回收率/% Recovery					平均回 收率/% Average recovery	相对 标准 偏差/% RSD
0.04	77.7	90.4	73.2	89.8	76.3	81.5	9.9	
0.4	85.5	78.2	75.3	79.5	76.4	79.0	5.0	
0.8	89.1	87.3	77.8	84.6	76.9	83.1	6.7	
6	90.1	87.0	85.6	85.4	79.8	85.6	4.4	

2.4 代森锰锌在菜豆中消解动态

设施条件下和露地条件下消解试验结果表明, 菜豆中代森锰锌残留量随时间延长呈逐渐降低趋势, 对残留量和取样时间的相关性进行回归分析, 发现代森锰锌在菜豆中的消解规律符合一级动力学方程, 设施条件下方程为 $C=0.867e^{-0.074t}$, 相关系数 r 为 -0.909 6, 半衰期 $T_{1/2}$ 为 9.4 d; 露地条件下方程为 $C=1.1137e^{-0.136t}$, 相关系数 r 为 -0.954 0, 半衰期 $T_{1/2}$ 为 5.1 d。消解曲线见图 4 和图 5。设施条件下代森锰锌消解速度慢于露地条件, 可能与露地条件下菜豆暴露于无遮挡的阳光、空气和风雨之中有关, 这与范志先等在不同种植条件下黄瓜上的消解研究结果相吻合^[2]。

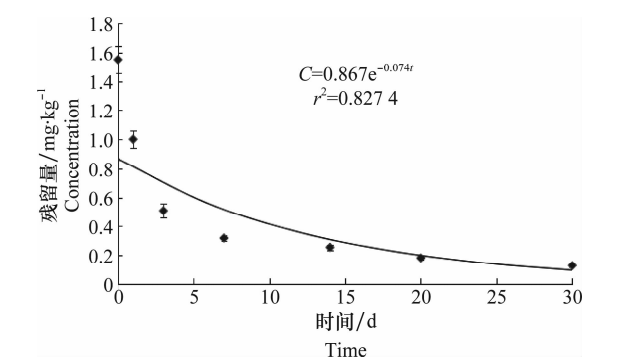


图 4 设施条件下菜豆中代森锰锌消解动态曲线
Fig. 4 Dynamic curve of mancozeb in kidney bean in the greenhouse

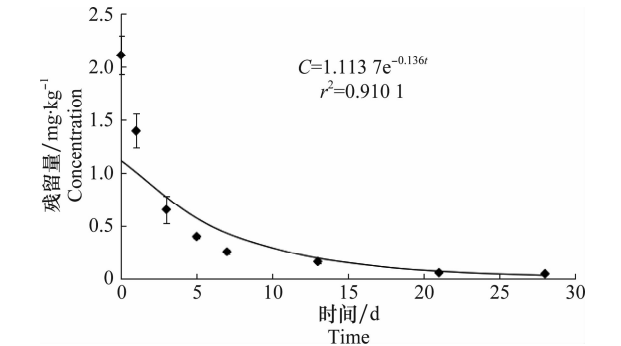


图 5 露地条件下菜豆中代森锰锌消解动态曲线
Fig. 5 Dynamic curve of mancozeb in kidney bean in the open field

2.5 代森锰锌在菜豆中最终残留量

不同栽培条件下最终残留量试验结果表明, 设施条件下距最后一次施药 7、10、14 d 取样, 菜豆中代森锰锌最终残留量平均值为 0.45、0.36、0.24 mg/kg; 露地条件下距最后一次施药 7、10、14 d 取样, 菜豆中代森锰锌最终残留量平均值为 0.37、0.26、0.17 mg/kg。我国标准 GB 2763—2016 规定, 代森锰锌在菜豆中最大残留限量值为 3 mg/kg, 本试验结果均低于我国标准规定 MRL 值, 可为 70% 硫磺·锰锌可湿性粉剂用于防治菜豆病害登记提供数据支撑。

3 结论

本研究采用溶剂吸收 GC/MS 测定法, 方法操作简单, 重复性好, 灵敏度高, 对目标化合物和杂质有良好的区分能力, 定性定量一步完成, 高效准确。代森锰锌在菜豆上消解规律符合一级动力学方程, 设施条件下和露地条件下均降解较快, 为 5.1~9.4 d, 露地条件下降解速度明显快于设施条件。露地条件下和设施条件下代森锰锌在菜豆中的最终残留量均低于国标规定 MRL 值, 可为 70% 硫磺·锰锌可湿性粉剂用于防治菜豆病害登记提供数据支撑。

参考文献

[1] 莫仁甫, 林明珍, 卢植新, 等. 80%代森锰锌可湿性粉剂在西红柿及土壤中的残留动态研究[J]. 广西农药科学, 1997(3): 132-135.
[2] 范志先, 叶志强, 许允成, 等. 代森锰锌、乙撑硫脲在大棚和露地黄瓜上的残留动态对比研究[J]. 吉林农业大学学报, 2001, 23(1): 69-71.
[3] 王寒, 龚道新, 陈恒辉, 等. 气相色谱法测定黄瓜和土壤中代森锰锌的残留及其消解动态分析[J]. 环境监测管理与技术, 2018, 30(3): 56-59.

药性的比较[J]. 植物保护, 1996, 22(5): 3-6.

- [16] 蔡春霞, 李茂业, 陈德鑫, 等. 八株蜡蚧轮枝菌的生物学特性及其对烟蚜致病性的影响[J]. 中国烟草科学, 2018, 39(5): 86-93.
- [17] 张慧, 吴圣勇, 李娟, 等. 不同培养基继代培养球孢白僵菌对西花蓟马毒力和产孢量的影响[J]. 中国农业科学, 2016, 49(15): 2977-2987.
- [18] 张璐璐, 吴圣勇, 王帅宇, 等. 防治蓟马的球孢白僵菌 SDDZ-9 菌株液体发酵工艺优化[J]. 中国农业科学, 2015, 48(15): 2985-2994.
- [19] 方大琳. 4 株蜡蚧轮枝菌对扶桑绵粉蚧的毒力测定[J]. 福建林业, 2018(1): 42-45.
- [20] 韩珍珍, 谢映平, 薛皎亮, 等. 不同基质多代培养对蛱虫病原真菌蜡蚧霉毒力的影响[J]. 微生物学报, 2010, 50(2): 211-221.
- [21] 黄鹏, 余德亿, 姚锦爱, 等. 蜡蚧轮枝菌生物学特性及其与榕

母管蓟马毒力的相关性[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2016, 44(11): 172-177.

- [22] 黄大庆, 姚剑. 球孢白僵菌菌株产孢量及其与毒力关系的研究[J]. 宿州师专学报, 2004(2): 106-108.
- [23] 刘智辉, 陈守文, 郭志红, 等. 球孢白僵菌胞外蛋白酶和几丁质酶活性与对亚洲玉米螟毒力的相关性分析[J]. 华中农业大学学报, 2005, 24(4): 364-368.
- [24] 林海萍, 魏锦瑜, 毛胜凤, 等. 球孢白僵菌蛋白酶、几丁质酶、脂肪酶活性与其毒力相关性[J]. 中国生物防治, 2008(3): 290-292.
- [25] 蒲蛰龙, 李增智. 昆虫真菌学[M]. 合肥: 安徽科学技术出版社, 1996: 76-111.
- [26] 彭国雄, 张永军, 杨星勇, 等. 球孢白僵菌不同世代菌株胞外蛋白酶与毒力的关系[J]. 中国生物防治, 2000(2): 61-64.

(责任编辑: 田 喆)

(上接 59 页)

- [13] 张乃芹, 于凌春, 王明友, 等. 小麦蚜虫抗性现状 & 综合治理策略[J]. 江西农业学报, 2007, 19(8): 50-52.
- [14] 韩启虎. 大通县春小麦主要病虫害的发生特点及防治措施[J]. 现代农业科技, 2013(14): 149-150.
- [15] 孟克. 柴达木盆地春小麦病虫害防治措施和技术[J]. 青海农技推广, 2017(4): 39-40.
- [16] 孙向春, 贾玉娟. 酒泉市春小麦复种冬油菜套种饲用甜高粱高效栽培技术[J]. 中国糖料, 2018, 40(3): 63-64.
- [17] 马麟, 侯生英, 张贵. 青海春小麦主要病虫害的发生与综合防治[J]. 青海农林科技, 2004(2): 14-16.
- [18] 武予清, 赵文新, 蒋月丽, 等. 小麦红吸浆虫成虫的黄色粘板监测[J]. 植物保护学报, 2009, 36(4): 381-382.
- [19] 曹雅忠, 李克斌, 尹姣. 浅析我国地下害虫的发生与防治现状[M]. 北京: 中国农业出版社, 2005: 389.
- [20] 谢水仙, 陈万权, 陈扬林, 等. 天水市小麦有害生物综合防治技术体系[J]. 植物保护学报, 1995, 22(3): 251-255.
- [21] 曹世勤, 何理, 陈杰新, 等. 平凉市崆峒区小麦条锈菌越冬调查初报[J]. 中国植保导刊, 2018, 38(1): 34-36.
- [22] 王万军, 曹世勤, 王晓明, 等. 小麦已知抗白粉病基因在甘肃省的有效性及其在抗病育种中的利用价值[J]. 江苏农业科学,

2016, 44(6): 187-190.

- [23] 曹世勤, 何理, 陈杰新, 等. 2016 年平凉市崆峒区小麦白粉病发生特点及防控策略[J]. 甘肃农业科技, 2017(7): 64-66.
- [24] 邵振润, 周明国, 仇剑波, 等. 2010 年小麦赤霉病发生与抗性调查研究及防控对策[J]. 农药, 2011, 50(5): 385-389.
- [25] 钱兰娟, 李宝, 许永进, 等. 防治小麦赤霉病的杀菌剂应用情况分析[J]. 农药科学与管理, 2019, 40(5): 18-22.
- [26] 侯生英. 24%福·醇悬浮种衣剂包衣防治春小麦根腐病[J]. 青海大学学报(自然科学版), 2007, 25(4): 52-54.
- [27] 陈志国, 郜和臣, 张怀刚, 等. 青海柴达木盆地都兰地区农田杂草的综合防治[J]. 安徽农业科学, 2003, 31(3): 363-364.
- [28] FAN Yinjun, SHI Xueyan. Characterization of the metabolic transformation of thiamethoxam to clothianidin in *Helicoverpa armigera* larvae by SPE combined UPLC-MS/MS and its relationship with the toxicity of thiamethoxam to *Helicoverpa armigera* larvae [J]. Journal of Chromatography B, 2017, 1061-1062: 349-355.
- [29] 刘丰茂. 农药质量与残留实用检测技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.

(责任编辑: 田 喆)

(上接 63 页)

- [4] 金怡, 石利利, 单正军, 等. 代森锰锌及其代谢产物在荔枝与土壤中的残留动态[J]. 农村生态环境, 2005, 21(2): 58-61.
- [5] 秦冬梅, 徐应明, 黄永春, 等. 代森锰锌及其代谢物乙撑硫脲在马铃薯和土壤中的残留动态[J]. 环境化学, 2008, 27(3): 305-309.
- [6] 冯秀琼, 李璇, 赵秋霞, 等. 代森锰锌及其代谢物乙撑硫脲在苹果及土壤中的残留研究[J]. 农药, 1997, 36(5): 31-33.
- [7] 简韬, 杨仁斌, 杨周宁, 等. 代森锰锌在辣椒和土壤中的残留动态[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(23): 14167-14169.

- [8] JIAN Tao, YANG Renbin, ZHOU Yang, et al. Residue dynamics of mancozeb in *Capsicum annuum* Linn and soil [J]. Plant Diseases and Pests, 2011, 2(3): 45-48.
- [9] 方楠, 侯志广, 张中北, 等. 代森锰锌在芦笋和豇豆中的残留消解动态[J]. 农药, 2018, 57(2): 127-129.
- [10] 吴振旺, 余宏傲, 黄金生. 代森锰锌在杨梅果实中的残留动态及安全使用技术研究[J]. 现代农业科技, 2009(24): 169.

(责任编辑: 田 喆)