

韩丙军,林靖凌,何秀芬.不同剂型苯醚甲环唑在香蕉中的残留消解动态[J].江苏农业科学,2015,43(3):279-280,304.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.03.092

不同剂型苯醚甲环唑在香蕉中的残留消解动态

韩丙军,林靖凌,何秀芬

(中国热带农业科学院分析测试中心/海南省热带果蔬产品质量安全重点实验室,海南海口 571101)

摘要:研究乳油、悬浮剂、水乳剂 3 种不同剂型对苯醚甲环唑在香蕉中残留消解动态的影响。按高剂量(有效成分浓度 187.5 mg/kg)施药 1 次后,苯醚甲环唑乳油、悬浮剂、水乳剂 3 种剂型的消解半衰期分别为 13、12、12 d。以高剂量、低剂量(有效成分浓度 125.0、187.5 mg/kg)2 个浓度分别在香蕉上施用 3 种不同剂型的苯醚甲环唑,结果表明,乳油、悬浮剂、水乳剂 3 种剂型的苯醚甲环唑以相同的施药浓度施用在香蕉上以后,消解规律相似,在香蕉中的消解半衰期分别为 13、12、12 d。乳油、悬浮剂、水乳剂 3 种剂型对苯醚甲环唑在香蕉上的消解动态影响不大。

关键词:农药剂型;苯醚甲环唑;农药残留

中图分类号: TQ450.2⁺63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2015)03-0279-02

农药对于促进农作物生长、提高农产品产量作出了巨大贡献。但是,农药残留所带来的农产品质量安全问题已经成为影响人类生活质量的重要因素,农药消解、残留也成为当前农业、食品等行业的研究热点。农药在使用过程必须加工配制成各种类型的制剂才能使用,目前我国使用最多的剂型包括乳油、悬浮剂、水乳剂、缓释剂等^[1-3]。传统的农药残留研究重点集中在农药残留的检测分析方法、农药在不同作物中的残留与消解、农药残留对于人体安全性评估等方面,关于农药剂型及其在作物中的残留、消解报道较少。苯醚甲环唑(difenoconazole)是一种新型的三唑类低毒杀菌剂,具有高效、广谱、低毒、用量低等特点。苯醚甲环唑属于内吸性杀菌剂,主要作用是抑制甾醇脱甲基化,被广泛应用于果树、蔬菜等作物,能有效防治黑星病、黑痘病、白腐病、斑点落叶病、白粉病、褐斑病、锈病、条锈病、赤霉病等^[4]。已有的文献报道通常集中在苯醚甲环唑的残留分析方法^[5-9]及其在作物中的残留消解等方面^[10-14],关于苯醚甲环唑不同剂型对其残留消解的影响目前尚未见报道。本研究以乳油、悬浮剂、水乳剂 3 种剂型的苯醚甲环唑作为研究对象,以香蕉为材料,研究 3 种剂型苯醚甲环唑在香蕉上的残留消解动态,以期为香蕉生产中苯醚甲环唑的剂型选择提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

25% 苯醚甲环唑乳油(江苏耕耘化学有限公司)、30% 苯醚甲环唑悬浮剂(陕西上格之路生物科学有限公司)、20% 苯醚甲环唑水乳剂(海南正业农药化工有限公司)。香蕉品种为海南省海口市主栽品种巴西香蕉。2011 年 3 月至 2011 年

6 月在海口市秀英区永兴香蕉种植基地进行试验,土壤有机质含量 15.8 g/kg,阳离子代换量 15.3 cmol/1 000 g,pH 值为 6.0。试验期间平均气温 26 ℃,降水量 390 mm。

1.2 仪器与试剂

Thermo Trace GC ultra 气相色谱仪-氮磷检测器(GC-NPD)(美国热电公司);FJ-200 型高速分散均质机(上海标本模型厂);WS-16 喷雾器(山东卫土植保机械有限公司);R-210 旋转蒸发仪(瑞士 Buchi 公司)。乙腈、丙酮、正己烷、NaCl 均为分析纯,其中 NaCl 在 140 ℃下烘烤 4 h 备用。

1.3 田间试验

1.3.1 消解动态试验设计 采用 1 次施药、多次取样的方法进行不同剂型苯醚甲环唑在香蕉上的消解试验。香蕉果穗断蕾后 3~4 周,选择长势良好、果实生长较为一致的香蕉作为试验对象,每 2 株作为 1 个试验小区,每小区重复 3 次。用 187.5 mg/kg 不同剂型的苯醚甲环唑进行全株喷雾施药 1 次,分别于施药后 2 h、1、3、7、14、21、28、42、60 d 采集香蕉果实。同时选择相同长势的 2 株香蕉树以清水喷雾作为对照。

1.3.2 最终残留试验设计 不同剂型苯醚甲环唑在香蕉上的残留试验采用多次施药、多次取样的方法进行。香蕉果穗断蕾后 1 周内,选择长势一致的香蕉作为试验对象,每 2 株作为 1 个试验小区,每小区重复 3 次。用不同剂型的苯醚甲环唑分别以 125、187.5 mg/kg 进行全株喷雾,施药次数为 3 次和 4 次,施药间隔为 14 d,分别于最后 1 次施药后 21、35、42 d 采集香蕉果实。同时选择相同长势的 2 株香蕉树以清水喷雾作为对照。

1.3.3 田间试验方法 选择风速小于 3 m/s 的天气,避免在高温(高于 40 ℃)、雨、雾天气施药,先用清水喷对照区,再按照剂量由低到高依次施药,每株树用药液 0.4~0.6 L。分别在每株香蕉树的上中下不同部位采集香蕉果实 4~6 个,每次每小区共采集 12~15 个香蕉果实,同时采集对照区香蕉果实。样品采集后切成小块,混匀后用四分法缩分保留约 250 g,用组织捣碎机粉碎混匀,装入封口塑料袋待测,放入 -20 ℃冰柜中保存^[15]。

收稿日期:2014-04-24

基金项目:海南省自然科学基金(编号:808172)。

作者简介:韩丙军(1982—),男,四川资阳人,硕士,助理研究员,主要从事农药残留检测研究。Tel:(0898)66895011;E-mail:hanbjun@163.com。

通信作者:何秀芬,工程师,主要从事食品质量安全研究。Tel:(0898)66895011;E-mail:hxfxz521@163.com。

1.4 样品分析

参照前人提出的方法^[4]分析香蕉中苯醚甲环唑的残留量。采用乙腈匀浆提取香蕉中的苯醚甲环唑,加入 NaCl 后剧烈振荡,静置,使乙腈相与水相分层,取上层乙腈相减压蒸干后使用 GC - NPD 法进行测定。色谱条件为:色谱柱为 ZB - 35 (15 m×0.25 mm,0.25 μm);程序升温为 120 ℃保持 0.5 min,随后以 35 ℃/min 升温至 280 ℃,保持 8 min;进样口温度:260 ℃;NPD 温度为 300 ℃;载气:氮气,纯度≥99.999%,流速为 1.5 mL/min;进样量:1.0 μL;进样方式:不分流进样。

2 结果与分析

2.1 检测方法

苯醚甲环唑在香蕉中的检出限为 0.010 mg/kg,分别在 0.02、0.20、1.00 mg/kg 3 个浓度进行添加回收率试验,回收率为 85%~107%,说明本方法可以满足香蕉中苯醚甲环唑残留的分析需求。

2.2 消解动态

由图 1 可以看出,随着时间的延长,3 种不同剂型苯醚甲环唑在香蕉中的残留量均逐渐下降。3 种不同剂型苯醚甲环唑均遵循相同的指数型消解规律。施药后 2 h 苯醚甲环唑乳油在香蕉上的原始沉积量为 0.850 mg/kg,消解动态方程为 $C=0.772 6e^{-0.053 2x}$,半衰期为 13 d。施药后 2 h 苯醚甲环唑悬浮剂在香蕉上的原始沉积量为 0.989 mg/kg,消解动态方程为 $C=0.973 1e^{-0.055 7x}$,半衰期为 12 d。施药后 2 h 苯醚甲环唑水乳剂在香蕉上的原始沉积量为 0.901 mg/kg,消解动态方程为 $C=0.666 3e^{-0.059 6x}$,半衰期为 12 d。

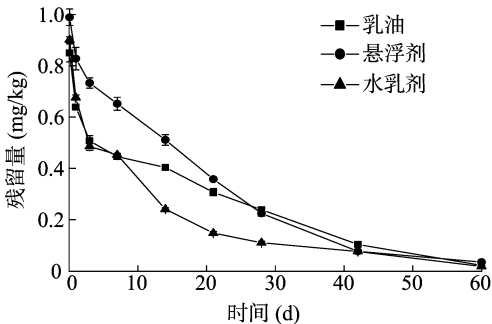


图1 不同剂型苯醚甲环唑在香蕉中的消解动态

2.3 最终残留

在苯醚甲环唑浓度 125、187.5 mg/kg 下,以 14 d 为施药间隔,进行 3 次和 4 次施药处理,分别于最后 1 次施药后 21、35、42 d 采集样品,测定苯醚甲环唑残留量(表 1)。从表 1 可以看出,随着时间的推移,3 种剂型苯醚甲环唑在香蕉中的残留量总体呈下降趋势。受施药剂量、施药次数的影响,同一时间采集的香蕉果实中农药残留量不同。总体而言,药剂施用浓度越高,次数越多,在作物上的残留量也越高,但并不全部呈正相关关系,可能还受植株个体长势、气候等因素的影响。

3 结论与讨论

施用农药后,农药残留量受温度、湿度、pH 值、降水量、农药制剂、施药浓度、土壤营养状况、蔬菜种类等各种因素的影

表 1 不同剂型苯醚甲环唑在香蕉中的最终残留量

剂型	施药浓度 (mg/kg)	施药间隔 (d)	施药次数 (次)	残留量(mg/kg)		
				21 d	35 d	42 d
乳油	125.0	14	3	0.187	0.079	0.019
	125.0	14	4	0.221	0.128	0.029
	187.5	14	3	0.298	0.119	0.033
	187.5	14	4	0.405	0.198	0.046
	125.0	14	3	0.146	0.089	0.044
悬浮剂	125.0	14	4	0.295	0.147	0.059
	187.5	14	3	0.259	0.133	0.053
	187.5	14	4	0.376	0.092	0.086
	125.0	14	3	0.148	0.049	0.025
	125.0	14	4	0.204	0.141	0.045
水乳剂	187.5	14	3	0.309	0.087	0.031
	187.5	14	4	0.414	0.141	0.059

响^[16]。本研究表明,乳油、悬浮剂、水乳剂 3 种剂型的苯醚甲环唑以相同的施药浓度施用在香蕉上后,不同剂型苯醚甲环唑具有相似的消解规律,在香蕉中的消解半衰期分别为 13、12、12 d。说明本试验所使用的乳油、悬浮剂、水乳剂 3 种剂型对于苯醚甲环唑在香蕉上的消解动态影响不大,原因可能是由于在施药过程中,均使用水作为溶剂对农药进行稀释,剂型对消解半衰期所带来的差异已经不明显。施用 3 种剂型的苯醚甲环唑后,其残留水平总体规律均为施药 4 次的残留量大于施药 3 次,施药高浓度大于低浓度,这与消解动态试验结果相符合。苯醚甲环唑属于消解较慢的农药,施用后残留半衰期通常为 3~12 d^[10]。本研究结果表明,苯醚甲环唑在香蕉中的残留消解半衰期为 12~13 d。剂型不是影响农药在作物中的残留、消解的主要因素。

参考文献:

[1] 李伟雄. 农药剂型悬浮剂及其应用前景[J]. 广东农业科学, 2007(6):63-65.

[2] 王以燕,宋俊华,赵永辉,等. 浅谈我国农药剂型名称和代码[J]. 农药,2013,52(10):703-709,716.

[3] 冯建国,张小军,于 迟,等. 我国农药剂型加工的应用研究概况[J]. 中国农业大学学报,2013,18(2):220-226.

[4] 张学强,陈 歆,韩丙军. 气相色谱法测定香蕉和土壤中苯醚甲环唑残留[J]. 热带农业科学,2011,31(7):60-62,92.

[5] 胡瑞兰,龚道新,刘灵宁,等. 30% 苯醚甲环唑·丙环唑乳油在水稻中的残留分析[J]. 农药,2010,49(3):194-196.

[6] 代雪芳,毛 佳,张雪燕,等. 苯醚甲环唑在香蕉和土壤中的残留分析方法研究[J]. 分析实验室,2010,29(5):66-68.

[7] 张新忠,罗逢健,陈宗懋,等. 超高效液相色谱串联质谱法测定茶叶、茶汤和土壤中氟环唑、啉虫威和苯醚甲环唑残留[J]. 分析化学,2013,41(2):215-222.

[8] 沈伟健,杨雯莹,沈崇钰,等. 气相色谱-负化学离子源质谱法检测食品中苯醚甲环唑的残留量[J]. 色谱,2007,25(3):418-421.

[9] 安晶晶,刘新刚,董丰收,等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定土壤、蔬菜及水果中苯醚甲环唑和丙环唑残留[J]. 农药,2009,48(7):506-508.

[10] 代雪芳,毛 佳,尹可锁,等. 苯醚甲环唑在香蕉中的残留及消解动态[J]. 果树学报,2012,29(3):483-487.

- [2] 于 颖,周启星. 污染土壤化学修复技术与进展[J]. 环境污染治理技术与设备,2005,6(7):1-7.
- [3] 廖晓勇. 城市工业污染场地:中国环境修复领域的新课题[J]. 环境科学,2011,32(3):784-794.
- [4] 谷庆宝,郭观林,周友亚,等. 污染场地修复技术的分类、应用与筛选方法探讨[J]. 环境科学研究,2008,21(2):197-202.
- [5] 裴广领,叶昭艳,严 辉,等. 污染土壤生态修复技术研究现状与展望[J]. 河南化工,2011,28(1):24-28.
- [6] 展漫军,李 婧,徐 慧,等. 菇渣应用于生物堆修复有机污染土壤的研究[J]. 江苏农业科学,2013,41(12):344-347.
- [7] 杨 勇,何艳明,栾景丽,等. 国际污染场地土壤修复技术综合分析[J]. 环境科学与技术,2012,35(10):92-98.
- [8] 王丽英,张国印,王志军,等. 土壤污染的生物修复技术研究现状及展望[J]. 河北农业科学,2003,7(9):75-70.
- [9] 王 海,张甲耀,魏明宝. 生物强化技术在生物修复中的应用[J]. 环境科学及技术,2003,26(12):81-83.
- [10] 欧阳威,刘 红,于 勇,等. 微生物强化处理与堆制强化处理含油污泥对比试验[J]. 环境科学,2006,27(1):160-164.
- [11] 欧阳威,刘 红. 生物强化处理油田含油污泥试验研究[J]. 农业环境科学,2005,24(2):349-352.
- [12] 陈 勇,郑向群,张 从,等. 降解菌对堆肥中多环芳烃降解作用的初步研究[J]. 农业环境保护,2000,19(1):83-85.
- [13] 罗启仕. 生物修复中有机污染物的生物可利用性[J]. 生态环境,2004,13(1):85-87.
- [14] 张瑞玲,李鑫钢,黄国强. 固体微生物菌剂现场修复油田污染土壤的应用研究初探[J]. 上海环境科学,2008,28(3):97-100.
- [15] 安 森,周 琪,李 晖. 土壤污染生物修复的影响因素[J]. 土壤与环境,2002,11(4):397-400.
- [16] Gogoi B K, Dutta N N, Goswamia P, et al. A case study of bioremediation of petroleum - hydrocarbon contaminated soil at a crude oil spill site[J]. Advances in Environmental Research, 2003, 7(2): 767-782.
- [17] Zhang W, Li J B, Huang G H, et al. An experimental study on the bio - surfactant - assisted remediation of crude oil and salt contaminated soils[J]. Journal of Environmental Science and Health, 2011, 46(3):306-313.
- [18] Rojas - Avelizapa N G, Roldan - Carrillo T, Zegarra - Martinez H, et al. A field trial for an ex - situ bioremediation of a drilling mud - polluted site[J]. Chemosphere, 2007, 6(3):1595-1600.
- [19] 姜昌亮,孙铁珩,李培军,等. 石油污染土壤长料堆式异位生物修复技术研究[J]. 应用生态学报,2001,12(2):279-282.
- [20] David S, Barbara Z, Iris K, et al. Bioremediation of diesel - contaminated soil by heated and humidified biopile system in cold climates [J]. Cold Regions Science and Technology, 2009, 55(1): 167-173.
- [21] Li L, Cunningham C J, Pas Valerie, et al. Field trial of a new aeration system for enhancing biodegradation in a biopile[J]. Waste Management, 2004, 24(2):127-137.
- [22] 闫毓霞. 利用土著微生物修复胜利油田含油污泥的工业实验[J]. 石油与天然气化工, 2008, 37(3):255-258.
- [23] 范建军,张 华,谢震震. 堆肥在土壤生物修复和污染控制中的应用[J]. 环境卫生工程, 2005, 13(3):46-49.
- [24] 田 炀,杨凤林,柳丽芬,等. 堆肥技术处理有机污染土壤的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002(12):31-37.
- [25] Sabate J, Vinas M, Solanas A M. Laboratory - scale bioremediation experiments on hydrocarbon - contaminated soils[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2004, 54(1):19-25.
- [26] 黄 健. 生物堆模拟法修复苯并[a]芘和二苯并[a,h]蒽污染土壤[J]. 生态与农村环境学报, 2012, 28((2):221-224.
- [27] 王 翔,王世杰,张 玉,等. 生物堆修复石油污染土壤的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(6):94-99.
- [28] Lei J Y, Sansregret J L, Cyr B. Biopiles and biofilters combined for soil cleanup[J]. Pollution Engineering, 1994, 6(1):56-58.
- [29] 钱 翌,梁昌金. 污染土壤中菲的修复技术研究进展[J]. 生态环境学报, 2013, 22(1):176-182.
- [30] Jorgensen K S, Puustinen J, Suortti A M. Bioremediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil by composting in biopiles[J]. Environmental Pollution, 2000, 107(2):245-254.
- [31] 姜 林,钟茂生,夏天翔,等. 工业化规模生物堆修复焦化类 PAHs 污染土壤的效果[J]. 环境工程学报, 2012, 5(6):1669-1676.
- [32] 杨丽丽,董肖杰,郑 伟. 土壤改良剂的研究利用现状[J]. 河北林业科技, 2012, 2:27-30.
- [33] 张晓海,邵 丽,张晓林. 秸秆及土壤改良剂对植烟土壤微生物的影响[J]. 西南农业大学学报, 2002, 24(2):169-172.
- [34] 申源源,韦武思,孙荣国,等. 秸秆-膨润土-PAM 改良材料对沙质土壤田间持水量的影响[J]. 西南大学学报, 2013, 35(1):43-48.
- [35] 王德汉,项钱彬,陈广银. 蘑菇渣资源的生态高值化利用研究进展[J]. 有色冶金设计与研究, 2007, 28(3):262-266.
- [36] 张 晶,林先贵,李烜桢,等. 菇渣和鼠李糖脂联合强化苜蓿修复多环芳烃污染土壤[J]. 环境科学, 2010, 31(10):2432-2438.
- [37] 林始联. 用蘑菇植床废料生产土壤调理剂[J]. 磷肥与复肥, 2002, 17(3):72-73.
- [38] 王 兰. 环境微生物学实验方法与技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2009.

(上接第 280 页)

- [11] 仇 微,王亚南,胡清玉,等. 浸果处理后苯醚甲环唑在贮藏苹果中的残留动态[J]. 农药, 2013, 52(8):590-592, 619.
- [12] 王 军,温家钧,边侠玲,等. 柑橘和土壤中苯醚甲环唑残留动态研究及安全性评价[J]. 西南农业学报, 2009, 22(3):644-647.
- [13] 初 春,王志华,秦冬梅,等. 苯醚甲环唑在芹菜及其土壤中的残留测定和消解动态研究[J]. 中国科学:化学, 2011(1):129-135.
- [14] 安晶晶,刘新刚,董丰收,等. 苯醚甲环唑在番茄和土壤中的残留动态研究[J]. 环境科学研究, 2009, 22(7):868-872.
- [15] 农业部农药检定所. 农药登记残留田间试验标准操作规程[M]. 北京:中国标准出版社, 2007.
- [16] 韩丙军,谢德芳,吕岱竹,等. 3 种农药在豇豆生产过程中的消解动态[J]. 农药, 2012, 51(7):520-522.