

周 松, 张玉涛, 张秋云, 等. 三唑酮和苯醚甲环唑在草莓及土壤中残留消解动态[J]. 江苏农业科学, 2017, 45(15): 164–166.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.15.044

三唑酮和苯醚甲环唑在草莓及土壤中残留消解动态

周 松, 张玉涛, 张秋云, 张玉波

(安顺学院化学化工学院/贵州省教育厅功能材料与资源化学特色重点实验室, 贵州安顺 561000)

摘要:采用田间试验的方式, 对三唑酮及苯醚甲环唑在草莓及土壤中降解、残留情况进行研究。结果表明, 2 种农药的降解符合一级动力学方程, 苯醚甲环唑在草莓果实、茎叶、土壤中的半衰期分别为 4.09、8.21、13.38 d; 三唑酮在草莓果实、茎叶、土壤中的半衰期分别为 3.38、5.31、15.64 d。建议草莓中苯醚甲环唑的最大残留量(maximum residue limit, 简称 MRL)为 0.5 mg/kg, 10% 苯醚甲环唑水分散剂、20% 三唑酮乳油分别按照 100、60 g a. i./hm² 剂量施用 4 次, 安全间隔期为 7 d。

关键词:三唑酮; 苯醚甲环唑; 降解; 残留; 草莓; 半衰期; 消解动态

中图分类号: S481⁺.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)15-0164-03

我国是农药需求大国。农药在农业生产中起着重要作用, 但农药的不合理使用对我国农产品的出口造成了较大障碍, 特别是对蔬菜、瓜果类食品来说, 病害较多、施药频繁, 而且生长期短、农药消解程度较低, 造成农药残留超标现象日渐加重。随着环保、健康观念的深入人心, 科学合理地使用农药已经成为当前农业生产中必须重视的问题。

三唑酮杀菌剂具有高效、广谱、低毒、残效期长、良好的内吸传导性能等特点, 在农业生产中被广泛应用^[1]。三唑酮和苯醚甲环唑分别由德国拜耳公司和瑞士诺华公司开发, 进入我国以后, 因具有良好的防治效果, 在多种农作物迅速推广使用。我国学者对 2 种杀菌剂在作物及土壤中的残留动态研究也做了大量的工作。研究发现, 苯醚甲环唑在稻田水、土壤、水稻植株中的平均消解半衰期分别为 7.35、8.15、5.86 d, 施药 21 d 后最终残留量低于 0.009 mg/kg^[2]; 在西瓜中的消解半衰期为 5.12~5.60 d; 在瓜地土壤中的消解半衰期为 9.36~11.95 d^[3]。刘纲华研究发现, 施药 42 d 后, 苯醚甲环唑在黄瓜、番茄、大白菜、西瓜及其土壤中的消解率均高达 90% 以上; 在作物上消解半衰期低于 7 d, 在几种作物的土壤中消解半衰期为 10 d 左右^[4]; 香蕉中苯醚甲环唑半衰期为 12 d 左右, 土壤半衰期超过 30 d^[5]。

三唑酮的环境消解速率高于苯醚甲环唑, 研究发现, 三唑酮在荔枝和土壤中半衰期分别为 3.6~6.6、4.1~4.8 d^[6]; 在水稻植株中的半衰期为 2.2~3.2 d, 稻田土壤中为 23 d^[7]; 在金银花和土壤中的半衰期为 2.07~4.19、4.08~7.93 d^[8]。

以上研究说明, 三唑酮和苯醚甲环唑在作物中的消解速率明显快于土壤, 同时, 消解过程符合一级动力学方程, 作物栽培方式、光照度、土壤类型及理化性质等环境因子对其消解速率也存在明显影响^[3,5-6]。

目前, 三唑酮和苯醚甲环唑在草莓上的施用研究多集中在药效评估方面^[9-12], 在残留消解动态方面的研究较少, 同时, 2 种药剂对草莓的白粉病、炭疽病表现出良好的防治效果。为能合理使用农药, 扩大其使用范围, 在贵州省安顺市进行对三唑酮和苯醚甲环唑在草莓及土壤中的残留及消解动态试验。

1 材料与方法

1.1 试验地点与材料

试验于 2014 年 2 月在贵州省安顺市西秀区草莓田中进行, 土壤类型为黄壤土, 土壤 pH 值为 5.6。高原型湿润亚热带季风气候, 年均降水量为 1 360 mm, 年均气温为 14 ℃, 年均相对湿度为 80%, 太阳辐射低。供试农药为 10% 苯醚甲环唑水分散粒剂(上海生农生化制品有限公司)、20% 三唑酮乳油(江苏建农农药化工有限公司)。供试草莓品种为奉冠 1 号。试验田地之前未施用过三唑酮及苯醚甲环唑农药。

1.2 田间试验设计

三唑酮和苯醚甲环唑的残留消解试验分开进行, 均设置施药处理和对照处理。各处理小区面积为 30 m², 小区之间起垄隔开。最终残留试验处理苯醚甲环唑低、高剂量分别为 100、200 g a. i./hm², 三唑酮低、高剂量分别为 60、120 g a. i./hm², 各设置施药 3、4 次 2 个处理, 施药间隔时间为 7 d; 在消解动态试验处理中, 苯醚甲环唑设置高剂量为 200 g a. i./hm², 三唑酮设置高剂量为 120 g a. i./hm², 施药 1 次, 设置空白对照区。每个处理重复 3 次, 试验期间无恶劣天气。消解动态区于施药后 2 h、1 d、3 d、7 d、10 d、14 d、21 d、28 d、45 d 采样, 最终残留区设置最后 1 次施药后 7、14、21 d 采样。

土壤样品为在各小区随机选取 15 个点采集表面 0~10 cm 土壤, 不少于 1 kg, 去掉杂草、石子后混合均匀, 四分法

收稿日期: 2016-03-31

基金项目: 贵州省科技厅三方联合基金(编号: 黔科合 LH 字[2016] 7278); 贵州省科技厅农业科技攻关项目(编号: 黔科合 NZ[2013] 3029 号); 贵州省教育厅自然科学研究项目(编号: 黔教科 2011054 号)。

作者简介: 周 松(1965—), 男, 四川成都人, 硕士, 副教授, 研究方向为农产品储存与加工。E-mail: 345777275@qq.com。

通信作者: 张玉涛, 博士, 教授, 研究方向为环境化学。E-mail: zyt0516@126.com。

取 200 g,冷冻干燥后研磨过 60 目筛,低温储藏。草莓植株样品采样时,选取整株草莓,去掉枯叶和泥土,去离子水冲洗后阴干,将草莓果实和植株分开称质量后匀浆,冷藏。

1.3 样品制备与分析

土壤、植物体中苯醚甲环唑、三唑酮的提取与纯化过程,前人已经进行大量的工作^[6,13-14],此处不再赘述。制备样品采用 Agilent 6890N(配置 ECD 检测器)进行检测。三唑酮检测条件:进样口温度为 250 ℃,ECD 检测器温度为 280 ℃,载气为高纯氮气,流速为 60 mL/min。升温程序:初始温度为 160 ℃,保持 2 min,以 20 ℃/min 升至 240 ℃,保持 6 min。进样体积为 1 μL。苯醚甲环唑检测条件,进样口为 260 ℃;检测器为 290 ℃;升温程序:柱温为 140 ℃,以 10 ℃/min 升至 260 ℃,再以 2 ℃/min 升至 266 ℃/min,保持 13 min,然后以 10 ℃/min 升至 276 ℃/min,保持 3 min。进样体积为 2 μL。峰面积外标法定量。

1.4 数据处理

消解动态采用一级动力学方程式计算。
$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$$
式中: C_0 表示起始浓度,mg/kg; C_t 表示施药 t d 后的浓度,mg/kg; k 表一级动力学反应常数;半衰期为 $t_{1/2} = \ln(2/k)$ ^[15]。

2 结果与分析

2.1 残留消解动态

2.1.1 苯醚甲环唑的消解动态 由表 1 可知,苯醚甲环唑的原始残留量呈现出土壤 > 茎叶 > 果实的趋势,分别为 1.45、1.31、1.24 mg/kg。苯醚甲环唑的消解速率较快,施药 7 d 后,草莓果实、茎叶、土壤中的消解率分别达到 66.61%、60.31%、44.83%。施药 21 d 后,果实、茎叶中消解率分别达到 97.07%、83.97%,土壤样品中的消解率为 75.86%。因为果实样品中的原始残留量较低,施药 28 d 后,样品未检出苯醚甲环唑。施药 45 d 后,苯醚甲环唑在土壤中的消解率达到 90% 以上,在草莓果实、茎叶中未检出有残留。

由表 2 可知,苯醚甲环唑在草莓果实、茎叶、土壤中的消解动力学都能较好地符合一级反应动力学方程,半衰期分别为 4.09、8.20、13.38d,消解速率由高到低依次为果实 > 茎

表 1 苯醚甲环唑在草莓果实、茎叶和土壤中的消解动态

时间 (d)	果实		茎叶		土壤	
	残留量 (mg/kg)	消解率 (%)	残留量 (mg/kg)	消解率 (%)	残留量 (mg/kg)	消解率 (%)
0	1.240	—	1.31	—	1.45	—
1	0.970	21.61	0.84	35.88	1.35	6.90
3	0.650	47.34	0.76	41.98	0.92	36.55
7	0.410	66.61	0.52	60.31	0.80	44.83
10	0.200	83.71	0.46	64.89	0.63	56.55
14	0.095	92.33	0.32	75.57	0.46	68.28
21	0.036	97.07	0.21	83.97	0.35	75.86
28	N. D		0.11	93.13	0.21	85.52
45	N. D		N. D		0.14	90.34

注:N. D 表示未检出有残留。下表同。

表 2 苯醚甲环唑在草莓果实、茎叶、土壤中的消解动力学方程

样品	降解方程	R^2	半衰期 (d)
果实	$C_t = 1.169 1e^{-0.169 3t}$	0.993 9	4.09
茎叶	$C_t = 1.048 4e^{-0.084 5t}$	0.976 2	8.20
土壤	$C_t = 1.155 8e^{-0.051 8t}$	0.939 0	13.38

叶 > 土壤。

2.1.2 三唑酮的消解动态 由表 3 可知,在果实、茎叶和土壤样品中三唑酮的原始残留量分别为 4.856、3.481、0.152 mg/kg,与苯醚甲环唑相反,呈现出果实 > 茎叶 > 土壤的规律。这种现象与前人的研究结果相近,如牛红红等对 20% 三唑酮乳油在甘蓝及其土壤中的消解试验研究表明,施药 1 h 后,甘蓝和土壤样品的原始沉积量分别为 4.613 3、0.882 8 mg/kg^[16],其他研究也呈现类似现象^[7-8,17]。在本试验中,三唑酮的剂型为乳油,苯醚甲环唑为水分散粒剂,剂型的不同有可能是造成这 2 种农药原始沉积量呈现不同趋势的重要原因^[18]。施药 7 d 后,果实、茎叶中的消解率分别为 78.21%、59.03%,都达到了 50% 以上,而土壤样品的消解率较低,仅达到 38.29%。施药 45 d 后,在果实、茎叶中未检出三唑酮,在土壤中的残留浓度为 0.021 mg/kg,消解率为 86.18%。

表 3 三唑酮在草莓果实、茎叶和土壤中的消解动态

时间 (d)	果实		茎叶		土壤	
	残留量(mg/kg)	消解率(%)	残留量(mg/kg)	消解率(%)	残留量(mg/kg)	消解率(%)
0	4.856	—	3.481	—	0.152 0	—
1	3.274	32.58	3.052	12.32	0.141 0	07.24
3	2.125	56.24	2.879	17.29	0.118 5	22.04
7	1.058	78.21	1.426	59.03	0.093 8	38.29
10	0.729	84.99	0.874	74.89	0.092 8	38.95
14	0.538	88.92	0.461	86.76	0.073 0	51.97
21	0.246	94.93	0.217	93.77	0.052 0	65.79
28	0.080	98.35	0.105	96.98	0.036 0	76.32
45	N. D		N. D		0.021 0	86.18

虽然原始沉积量不同,但三唑酮和苯醚甲环唑在消解速率方面呈现出同样的特征,果实和茎叶样品中的消解速率较快,半衰期分别为 3.38、5.32 d,土壤中的消解速率较慢,半衰期为 15.65 d(表 4)。

2.2 最终残留试验

由表 5 可知,按照 100 g a. i./hm² 剂量施用 10% 苯醚甲环唑水分散剂 3、4 次,施药 14 d 后,草莓果实中残留量小于 0.1 mg/kg。施药 28 d 后,低剂量施药 3、4 次处理的果实、茎

表 4 三唑酮在草莓果实、茎叶、土壤中的消解动力学方程

样品	降解方程	R^2	半衰期 (d)
果实	$C_t = 1.685\ 3e^{-0.205\ 3t}$	0.954 3	3.38
茎叶	$C_t = 3.505\ 9e^{-0.130\ 4t}$	0.990 9	5.32
土壤	$C_t = 0.138\ 9e^{-0.044\ 3t}$	0.986 6	15.65

表 5 苯醚甲环唑在草莓果实、茎叶、土壤中的最终残留量

间隔期 (d)	施药量 (g a. i./hm ²)	施药 次数	残留量(mg/kg)		
			果实	茎叶	土壤
7	100	3	0.206	0.385	0.651
		4	0.264	0.409	0.708
		200	3	0.502	1.365
		4	0.603	0.705	1.627
14	100	3	0.079	0.126	0.145
		4	0.087	0.247	0.185
		200	3	0.152	0.692
		4	0.192	0.453	0.714
28	100	3	N. D	N. D	0.081
		4	N. D	N. D	0.094
	200	3	N. D	0.032	0.230
		4	N. D	0.039	0.250

叶样品均未检出残留,土壤样品残留量小于 0.1 mg/kg;高剂量施药 3、4 次处理下,草莓果实中未检出残留,茎叶中残留量低于 0.1 mg/kg,土壤样品中的降解率达到 99% 以上。这表明苯醚甲环唑属于易降解农药,可以在草莓上安全施用。

由表 6 可知,按照 60 g a. i./hm² 剂量喷施 3、4 次 20% 三唑酮乳油,14 d 后,果实样品中残留量分别为 0.267、0.305 mg/kg。28 d 后,草莓果实残留量低于 0.1 mg/kg,土壤样品中的残留量为 0.01 mg/kg 左右。草莓茎叶中的残留量最高,3、4 次施药后残留量分别为 0.206、0.212 mg/kg。

表 6 三唑酮在草莓果实、茎叶、土壤中的最终残留量

间隔期 (d)	施药量 (g a. i./hm ²)	施药 次数	残留量(mg/kg)		
			果实	茎叶	土壤
7	60	3	0.426	0.825	0.092
		4	0.541	0.839	0.095
	120	3	1.628	1.857	0.182
		4	1.739	1.912	0.186
14	60	3	0.267	0.562	0.062
		4	0.305	0.589	0.065
	120	3	0.905	0.842	0.127
		4	0.928	0.862	0.131
28	60	3	0.052	0.206	0.015
		4	0.065	0.212	0.018
	120	3	0.153	0.115	0.032
		4	0.162	0.116	0.041

3 结论

苯醚甲环唑在草莓果实、茎叶、土壤中的半衰期分别为 4.09、8.20、13.38 d;三唑酮的半衰期分别为 3.38、5.32、15.65 d。2 种农药的消解规律符合一级动力学方程。

苯醚甲环唑按照 100 g a. i./hm² 剂量施用 3、4 次,施药

14 d 后,草莓果实中残留量小于 0.1 mg/kg,28 d 后未检出有残留。目前我国尚未制定苯醚甲环唑在草莓上的最大残留量值(MRL),根据 GB 2763—2014《食品中农药最大残留限量》最大残留量值为 0.05 mg/kg(西番莲)~2.0 mg/kg(橄榄),考虑到苯醚甲环唑的低毒性及易水解的性质^[5],结合草莓的日平均食用量,建议我国可暂以 0.5 mg/kg 作为 MRL 值。

GB 2763—2014《食品中农药最大残留限量》规定的三唑酮在草莓上的 MRL 为 0.7 mg/kg。以 60 g a. i./hm² 剂量喷施 3、4 次 20% 三唑酮乳油,7 d 后草莓果实残留量分别为 0.426、0.541 mg/kg,说明在此剂量下施用三唑酮,7 d 后收获草莓果实是安全的。

参考文献:

[1] 张一宾. 全球三唑类杀菌剂的市场、品种、特点及发展[J]. 中国农药,2010(12):11-13.

[2] 冯雪玲. 苯醚甲环唑在水稻中的农药残留分析研究[D]. 北京:北京化工大学,2007.

[3] 周圣超,龚道新,伍一红,等. 苯醚甲环唑在西瓜和土壤中的消解动态研究[J]. 湖南农业科学,2010(19):81-83.

[4] 刘纲华. 苯醚甲环唑在几种果蔬中的残留降解行为研究[D]. 长沙:湖南农业大学,2012.

[5] 周楷博. 苯醚甲环唑在香蕉和土壤中的残留动态及水化学、光化学降解研究[D]. 海口:海南大学,2010.

[6] 刘艳萍,孙海滨,刘景梅. 三唑酮在荔枝果实和果园土壤的残留动态分析[J]. 广东农业科学,2007(6):60-62.

[7] 李 国,李义强,孙惠青,等. 三唑酮及其代谢物在水稻中残留规律研究[J]. 山东农业科学,2008(4):84-87.

[8] 刘清浩,倪霞霞,刘新涛,等. 三唑酮在金银花及土壤中的残留动态[J]. 农药,2008,47(2):128-129.

[9] 朱卫刚,胡伟群,张蕊蕊,等. 醚菌酯与苯醚甲环唑混用对防治草莓白粉病的增效作用[J]. 中国蔬菜,2012(6):85-88.

[10] 李红霞,马志强. 几种杀菌剂对草莓白粉病的防效研究[J]. 农药学报,2003,5(3):50-54.

[11] 冷 鹏,崔爱华,宿刚爱,等. 戊菌唑 20% 水乳剂田间防治草莓白粉病药效试验[J]. 农药科学与管理,2012,33(11):54-56.

[12] 毛雪琴,魏彩燕,柴荣耀,等. 生防菌株 MT-06 对草莓炭疽病的防效及定殖力测定[J]. 江苏农业科学,2011,39(2):193-194.

[13] 张玉涛. 10% 博邦水分散剂在西瓜上的残留检测方法研究[D]. 贵阳:贵州大学,2006.

[14] 刘新艳. 逆固相基质分散净化——色质联机测定草莓和枸杞中农药多残留[D]. 北京:中国农业大学,2006.

[15] Gao J, Garrison A W, Hoehamer C, et al. Uptake and phytotransformation of organophosphorus pesticides by axenically cultivated aquatic plants[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,2000,48(12):6114-6120.

[16] 牛红红,王 岩,逮忠斌,等. 三唑酮在甘蓝及土壤中的残留动态研究[J]. 吉林农业大学学报,2005,27(2):209-211.

[17] 刘毅华,杨仁斌,郭正元. 三唑酮在油菜及土壤中的残留动态[J]. 农药,2004,43(12):559-560.

[18] 秦 曙,庞 斌,乔雄梧,等. 农药剂型、喷雾参数与采样方法对代森锰锌在小油菜上原始沉积量的影响[J]. 农药学报,2010,12(3):319-323.