

DOI:10.3865/j.issn.1001-3547.2009.10.025

番茄中己唑醇残留降解动态研究

马妍¹ 李薇² 仇少萍² 李莉² 赵建庄¹

(1.北京农学院,102206; 2.中国科学院动物研究所)

摘要 在田间试验条件下,对不同浓度、次数施药后番茄中的己唑醇进行了 GC-ECD 检测,测定了番茄种植过程中己唑醇的残留污染情况和其在果实中的降解规律。试验结果表明,在不同施药处理的番茄中,己唑醇残留量由高到低顺序为:225 g/hm² 浓度施药 4 次>225 g/hm² 浓度施药 3 次>150 g/hm² 浓度施药 4 次>150 g/hm² 浓度施药 3 次>225 g/hm² 浓度施药 1 次,喷药次数是影响农药残留量的主要因素。己唑醇降解规律符合一级动力学模型,主要残留在番茄果皮中,果肉中己唑醇的残留量最少,影响降解的主要因素包括雨水的淋洗作用、作物生长的稀释作用和果体内酶代谢作用。番茄 150 g/hm² 浓度施药后,己唑醇残留量在施药 7 d 后降解到 0.1 mg/kg 以下,低于我国和欧盟等国家对于番茄中己唑醇最大残留限量要求。己唑醇属于易降解农药,安全性较高。

关键词 番茄 己唑醇 农药残留 半衰期 降解动态

己唑醇, (RS)-2-(2,4-二氯苯基)-1-(1H-1,2,4-三唑-1-基)-己-2-醇,是一种广泛应用于农业生产的三唑类内吸性杀菌剂,毒性中等,能抑制甾醇脱甲基化,杀菌广谱。可有效地防治子囊菌、担子菌和半知菌所致病害,如白粉病、灰霉病、黑星病、锈病等^[1]。己唑醇在中性和弱酸性介质中水解缓慢,有效期可达数月。番茄在中国普遍种植,有众多高价值的副产品,也是入世后中国最具有国际竞争力的农产品之一。因此研究己唑醇在番茄中的消解动态和最终残留,对提高番茄产业化管理水平,提高番茄安全性具有重要的意义,也是提高中国番茄国际市场竞争力的关键。

目前,很多国家和国际组织都制定了不同食品中己唑醇最大残留限量,我国同欧盟及日本规定己唑醇在番茄中的最大残留限量都为 0.1 mg/kg^[2-3]。国内外对瓜果等食品中己唑醇的研究主要着重于检测方法,对其在土壤和粮食作物中残留降解规律也有一些研究^[4-5]。但专门针对番茄中己唑醇残留动态规律的研究尚未见报道。针对此点,本试验研究了番茄施用己唑醇后果实农药残留降解动态规律,比较不同施药浓度和施

药次数的残留变化及番茄不同部位己唑醇的残留情况,以期为指导番茄的安全生产和建立番茄安全综合指标体系提供科学依据。

1 材料和方法

1.1 田间试验

试验田为安徽淮北番茄主产区烈山区洪庄的菜园,栽培品种为金棚赛欧 F₁。

试验于 2007 和 2008 年 5~7 月进行。用人工背负式喷雾器均匀喷施杀菌剂 50 g/L 己唑醇悬浮剂。己唑醇田间试验设消解动态试验和最终残留试验,其中最终残留试验设高施药量(225 g/hm²)和低施药量(150 g/hm²)。以推荐剂量的高剂量作为残留试验的低剂量,以其 1.5 倍的剂量作为残留试验的高剂量,分别进行 3 次施药及 4 次施药试验,施药间隔期为 7 d。每试验小区面积不少于 15 m²,每个处理设 3 次重复,各不同处理小区间设保护行,并设空白对照小区。每 3 个小区长 32.6 m、宽 1.45 m,约 47.3 m²,中间设田埂。最后 1 次施药当天及以后定期取样测定番茄中己唑醇残留量。

1.2 分析方法

①仪器和试剂 仪器:惠普 5890II 型气相色谱,电子捕获检测器。毛细柱 DB-1701,30 m×0.32 mm×0.25 μm。EA583-112 食品搅拌机,FSH-2 高速匀浆,SPY-50 调速振荡器,EYELA OSB-2000 旋转蒸发器,

马妍(1983-),女,研究生,主要从事农产品质量安全检测工作,E-mail: mayan_556@163.com

赵建庄,通信作者,E-mail: zhaojianzhuang@263.net

收稿日期:2009-03-13

表 1 己唑醇在番茄中的降解回归方程及相关系数

处理	回归方程	相关系数	降解速率常数	半衰期 d	降解 99% 时间/d
150 g/hm ² 浓度施药 3 次	$y=0.181 2e^{-0.273 8x}$	0.98	0.27	2.5	17.1
150 g/hm ² 浓度施药 4 次	$y=0.255 8e^{-0.244 4x}$	0.90	0.24	2.8	19.2
225 g/hm ² 浓度施药 1 次	$y=0.180 5e^{-0.231 0x}$	0.98	0.23	3.0	20.0
225 g/hm ² 浓度施药 3 次	$y=0.487 6e^{-0.217 3x}$	0.95	0.22	3.2	20.9
225 g/hm ² 浓度施药 4 次	$y=0.523 1e^{-0.202 5x}$	0.97	0.20	3.4	23.0

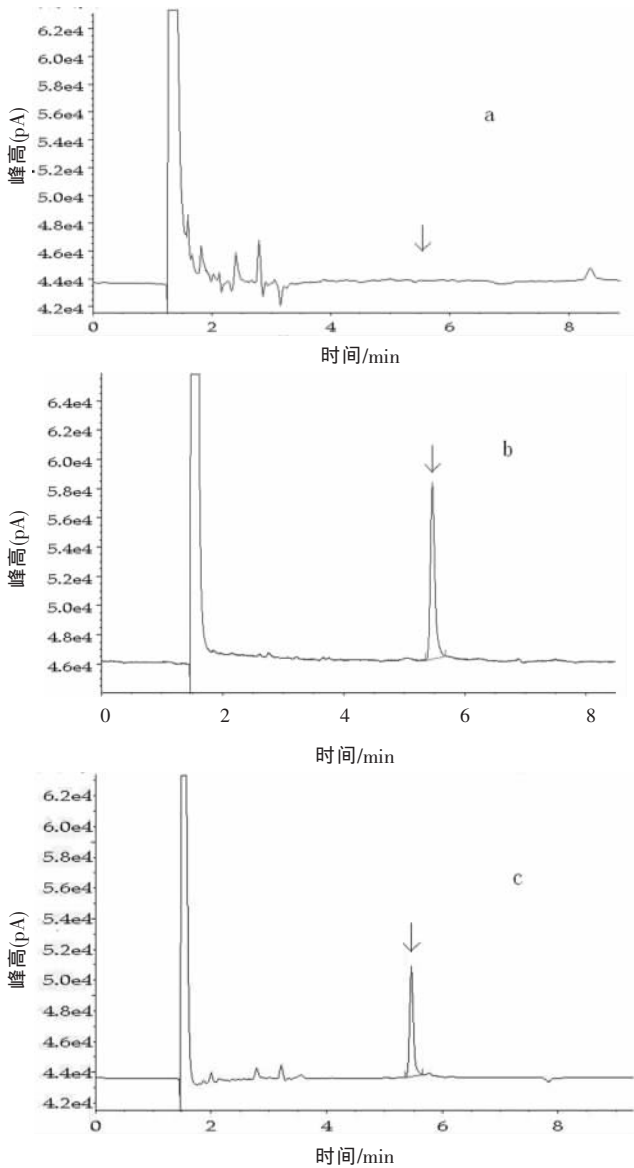


图 1 己唑醇气相色谱图

注: a 空白对照; b 0.1 mg/kg 己唑醇标准品; c 225 g/hm² 喷 7 d 后样品, 稀释 10 倍。

TDL-40B 低速台式大容量离心机。

试剂: 己唑醇标准品 (国家标准物质中心), 纯度 99.8%。丙酮、石油醚 (60~90℃)、乙腈、氯化钠、无水硫

表 2 己唑醇在番茄不同部位的降解

采样距施药时间 d	残留量/mg·kg ⁻¹		
	全果	果皮	果肉
0.04	0.16	0.35	0.01
1	0.12	0.26	0.01
3	0.10	0.15	<LOQ
7	0.05	0.08	<LOQ
14	0.01	0.06	<LOQ
21	<LOQ	0.01	<LOQ
30	<LOQ	<LOQ	<LOQ

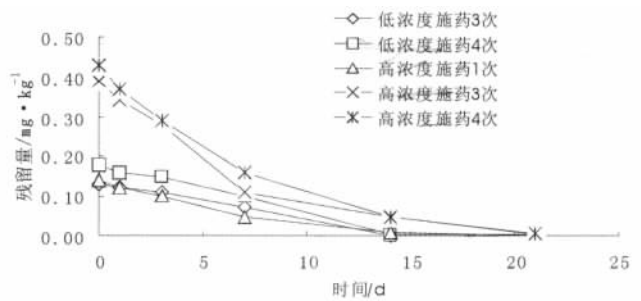


图 2 己唑醇残留降解曲线

酸钠均为分析纯。佛罗里硅土 (60~100 目) 使用前在 135℃ 烤箱内烤 4 h 备用, 并加 3% 蒸馏水活化。

② 样品采集及制备 番茄样品每小区随机采集 6~12 个果实, 不少于 2 kg。混合样品后, 切成小块, 四分法缩分后取 200 g 样品, 用食品加工器粉碎, 置于 -20℃ 低温冰柜中密封贮存, 等待分析。

③ 样品的提取与净化 提取: 准确称取 15 g 加工好的番茄样品, 准确加入 30 mL 乙腈, 高速匀浆 1.5 min。将样品过滤至称有 6 g NaCl 的 100 mL 具塞量筒内, 收集滤液。剧烈震荡约 1 min。在室温下静置约 15 min, 准确吸取乙腈层 10 mL, 放入圆底烧瓶中, 用旋转蒸发器 38℃ 蒸发近干, 并放置干燥。

净化: 制备玻璃净化柱 (0.6 cm×24 cm), 自下而上依次加入脱脂棉少许、无水硫酸钠 1~2 cm、佛罗里硅土 2 g (3% 蒸馏水失活)、无水硫酸钠 1~2 cm。依次用 5 mL 15% 丙酮: 石油醚, 5 mL 石油醚淋洗柱子, 弃去淋

洗液。取 40 mL 15%丙酮:石油醚淋洗液,将番茄样品洗入净化柱内并淋洗,前 6~8 mL 弃去后,淋洗液用圆底烧瓶收集。淋洗液用旋转蒸发器 30℃蒸发近干,并放置干燥。用 5 mL 15%丙酮:石油醚在圆底烧瓶内定容待测。

④测定条件与参数 气相色谱条件:检测器温度 300℃,进样口温度 240℃,柱温 240℃。柱流量:1.50 mL/min,线速度 35.9 m/s。保留时间:己唑醇 5.6 min。

试验采用外标法定量(峰面积)。方法回收率为 89%~110%,相对标准偏差 2.99%~5.88%;己唑醇最小检出量:6.3×10⁻¹² g,样品最低检测浓度:0.01 mg/kg (LOQ)。空白、标品和样品的气相色谱图见图 1。

2 结果与分析

2.1 己唑醇在番茄全果中的残留量和对番茄质量安全的影响

每个处理最后 1 次施药后的降解曲线见图 2。由图 2 可以看出,最后 1 次施药后当天己唑醇在番茄中的残留量高低为:225 g/hm² 浓度施药 4 次>225 g/hm² 浓度施药 3 次>150 g/hm² 浓度施药 4 次>150 g/hm² 浓度施药 3 次>225 g/hm² 浓度施药 1 次,在降解过程中,相同时间其残留量顺序亦基本不变。比较图中施药浓度与施药次数的关系,发现对于同一施药浓度,施药次数对残留量的影响明显,施药次数增加,残留量也加大,说明己唑醇在番茄上的残留容易累积,施药次数是影响己唑醇残留量的主要因素,施药浓度是影响施药当天番茄上药剂附着量的主要因素。

试验结果还表明,不同施药处理番茄中的己唑醇残留量在 7~14 d 后才降到我国己唑醇在番茄中的 MRL 值 0.1 mg/kg 以下。即高浓度施药 3,4 次,番茄全果中己唑醇的残留量在最后 1 次施药 14 d 后才会降到我国规定的最大残留量之下。但是按照惯例,最后一次施药时间应在番茄采收 7 d 前,此时采收低浓度 3,4 次施药番茄,检测结果显示己唑醇的残留量均低于 0.1 mg/kg。因此,依据试验结果制定安全合理使用准则:己唑醇 50 g/L 悬浮剂用药量 150 g/hm²,每季施药 3 次,施药间隔 7 d,最后 1 次施药距采收间隔期(安全间隔期)为 7 d。

2.2 己唑醇在番茄全果中的降解动态规律

不同处理番茄中己唑醇农药残留的统计分析符合一级动力学,模拟方程和相应参数见表 1。5 个

处理的降解方程的相关系数都大于 0.90,线性良好。根据动态模拟模型计算公式 $C_t=C_0e^{-kt}$ 、半衰期计算公式 $T=\ln(2/k)$ 和降解 99% 时间计算公式 $t_{0.99}=\ln(100/k)$ 可以得出己唑醇的降解趋势回归方程、半衰期和降解农药量 99% 时所需时间。

由表 1 可以看出,不同处理的番茄中己唑醇农药降解的半衰期差异不大,为 2.5~3.4 d,平均为 3.0 d,说明不同处理对番茄中己唑醇降解半衰期影响不大。与粮食作物和土壤相比,番茄中己唑醇的半衰期低于水稻的 7.9 d^[5],在植物中己唑醇的降解是光、酶、水分和自身生长稀释因素等共同作用的结果。任丽萍等^[6]研究压汞灯下己唑醇在溶液中的光化学降解,证明己唑醇在自然光下难以降解,室温(40℃ 以下)至少 9 个月内不分解,酸、碱性(pH 值为 5,7~9)水溶液中 30 d 内稳定,pH 值为 7 水溶液中紫外线照射下 10 d 内稳定^[7],可以说明己唑醇的光解和水解速度都很慢,对酸碱环境中也不敏感。其次番茄生长的膨胀作用大于水稻,所以己唑醇在番茄上的半衰期短于在水稻上的半衰期。因此可以说己唑醇的降解主要依靠作物生长的稀释、雨水的淋洗和酶的代谢。

2.3 番茄不同部位己唑醇的残留

2008 年 6 月 6 日开始以 225 g/hm² 喷药 1 次,不同时间测定番茄全果、果皮和果肉中己唑醇残留量,测定 7 次,具体残留量见表 2。由表 2 结果可知,在处理当天番茄全果、果皮及果肉中己唑醇残留量分别为:0.16,0.35,0.01 mg/kg,果皮残留分别为全果和果肉的 2.2 倍和 35 倍,果皮残留已超出了我国无公害番茄的 MRL 值;果皮、全果和果肉中己唑醇的残留量分别在施药后 30,21,7 d 后降到我国的 MRL 值之下。说明施药后,果皮是番茄己唑醇主要残存部位,果肉则残留较少。因此在番茄上施用己唑醇后,果皮部位的残留量是衡量其是否符合番茄安全限量标准的关键因子。从表中也可看出,己唑醇在果皮中的衰减速度快于全果中的衰减速度,果肉中己唑醇含量虽然微少但衰减速度最慢。这可能也是因为雨水淋洗加快了番茄表皮中己唑醇的降解速度。

3 小结与讨论

3.1 番茄中己唑醇残留与 MRL 值

我国及大部分地区(日本、欧盟等)现行标准规定己唑醇农药残留最大限量为 0.1 mg/kg。本研究结

果表明,在番茄上以高浓度施药3次或以上,14 d后番茄全果的残留才符合要求,则在目前番茄生产方式下,建议己唑醇在番茄上的施药剂量以低浓度为标准,每季施药3次,施药间隔7 d,最后1次施药距采收间隔期(安全间隔期)为7 d。此时残留污染性相对较小,对番茄的质量安全不会造成负面影响。为积极应对国际贸易技术壁垒,建议我国保留现行无公害番茄标准规定的己唑醇 MRL 值 0.1 mg/kg。

3.2 己唑醇在番茄和环境中的残留

与附着在蔬菜、水果表面的农药残毒相比,内吸性农药残毒更应引起人们重视。通过番茄不同部位己唑醇残留量研究得知,己唑醇主要残存于果皮部位,果肉部位残留很少。己唑醇施药后,果皮是番茄上主要残存部位,其残留量是果肉的30多倍,但其经水洗降解速度快,因此经过洗涤后食用时是非常安全的。

虽然低浓度施药时,己唑醇残存对番茄食用安全几乎没有影响,但其对环境的影响依然不可忽视。己唑醇与三唑醇和三唑磷农药的降解规律相似,在土壤中降解缓慢,残留时间过长^[8-10]。因此,今后应加强对己唑醇在环境中残留的监控,对施药环境进行为害评估。

3.3 己唑醇在番茄中的降解规律

番茄中己唑醇的降解符合一级动力学,施药浓度是影响施药当天番茄上药剂附着量的主要因素,残留量受施药次数影响较大,药量容易叠加,说明

其降解较缓慢。己唑醇在番茄上的降解速率比在水稻和土壤中快,主要是由于影响降解的因素不同,影响己唑醇降解的因素主要是雨水的淋洗、作物生长的稀释作用和酶代谢作用。

参考文献

- [1] 刘长令.世界农药信息手册[S].北京:化学工业出版社,2000.
- [2] 张志恒.农药合理使用规范和农药最高残留限量标准[M].北京:化学工业出版社,2007.
- [3] The European Union On-Line, Official Documents[EB/OL].
http://europa.eu.int,European Communities, 2000.
- [4] Liu Y, Zhao E C, Zhou Z Q. Single-Drop Microextraction and Gas Chromatographic Determination of Fungicide in Water and Wine Samples [J]. Analytical Letters, 2006,11(39): 2 333-2 344.
- [5] 刘光明,罗逢健,陈宗懋.5%己唑醇在水稻中残留降解动态研究[J].农药,2004,43(4):181-183.
- [6] 任丽萍,田芹,周志强,等.己唑醇的光化学降解[J].农药学报,2004,6(4):73-77.
- [7] 姚林.优秀的治疗性杀菌剂叶秀[J].四川农业科技,2008(5):50.
- [8] 王军,万宇,陈枫,等.三唑醇在京皖两地小麦和土壤中残留动态研究[J].农药科学与管理,2007,28(8):15-17.
- [9] 刘春来,李素平,胡昌弟,等.三唑磷在甘蓝中残留动态[J].农药科学与管理,2005,26(5):8-10.
- [10] Kumar V, Ravindranath S D, Shanker A. Fate of hexaconazole residues in tea and its behavior during brewing process[J]. Chemical Health and Safety, 2004,11(1):21-25.

Study on Residues and Degradation Dynamics of Hexaconazole in Tomato

MA Yan¹, LI Wei², QIU Shaoping², LI Li², ZHAO Jianzhuang¹

(1.Beijing Agricultural College, Beijing 102206; 2.Institute of Zoology, Chinese Academy of Sciences)

Abstract: Experiment was conducted to investigate the residual dynamic of hexaconazole of tomato fruit, pulp and pericarp in kaleyard. Hexaconazole residues in tomato which were treated with different concentration and different times were determined by GC-ECD method. The results indicated that the hexaconazole residues order for different treatments were as follows: spraying quartic at 225 g/hm² > thrice at 225 g/hm² > quartic at 150 g/hm² > thrice at 150 g/hm² > once at 225 g/hm². The spraying times of hexaconazole was the main factor for residues in tomato. The residues mainly remained in pericarp, and main degradation factors were rainfall leaching, crop dilution and enzyme degradation effect. Hexaconazole residues in tomato were lower than 0.1 mg/kg after spraying 7 d, which was under the MRL of China, European Union and other countries. This means that hexaconazole is a safety pesticide for tomato, which can be used in tomato production.

Key words: Tomato; Hexaconazole; Residue; Half life; Degradation dynamics