

• 专栏 •

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

秦 曙, 庞 斌, 乔雄梧*, 赵丽娟, 王 霞

(山西省农业科学院 山西省农药重点实验室, 太原 030031)

摘 要:以代森锰锌为对象,研究了农药剂型、喷雾参数和采样技术对小油菜施药后原始沉积量的影响。结果表明:不同剂型、相同有效成分用药量的代森锰锌在小油菜上的原始沉积量不同,30%代森锰锌悬浮剂喷雾后在小油菜上的原始沉积量(94.4~115.8 mg/kg)明显高于70%可湿性粉剂(34.3~86.1 mg/kg)和75%水分散粒剂(61.1~82.4 mg/kg);同种剂型和剂量条件下,施药液量的多少对代森锰锌在小油菜上的原始沉积量有显著影响,随着施药液量的增加,沉积量呈递减趋势;喷片孔径从0.7 mm增大至1.6 mm时,代森锰锌在小油菜上的沉积量由86.3 mg/kg减小至65.1 mg/kg;喷雾压力对代森锰锌在小油菜上的原始沉积量影响不大;采用对角线采样方法,当采样数量为5时,代森锰锌在小油菜上的原始沉积量与采样数量15、25相比差异显著;当采取随机采样方法,采样数量分别为25、50和100时,三者之间代森锰锌在小油菜上的原始沉积量差异不显著,但与对角线采样法相比差异显著。可见农药剂型、喷雾参数和采样方法成为影响农药原始沉积量的主要因素。

关键词:农药剂型;喷雾参数;采样方法;小油菜;代森锰锌;原始沉积量

DOI 10.3969/j.issn.1008-7303.2010.03.15

中图分类号: S48 S49

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2010)03-0319-05

Effects of formulation, spray parameters and sampling methods on initial residue of mancozeb in cole

QIN Shu, PANG Bin, QIAO Xiong-wu*, ZHAO Lijuan, WANG Xia

(Shanxi Key Laboratory of Pesticide Science, Shanxi Academy of Agricultural Sciences, Taiyuan 030031, China)

Abstract Effects of formulation, spray parameters and sampling methods on initial residue in cole (Brassica ampestris L.) was studied using mancozeb. The results showed that the initial residues in cole of different formulations of mancozeb with same application rate were different. The initial residues in cole by spraying of mancozeb 300 suspension concentrate (94.4–115.8 mg/kg) was significantly higher than mancozeb 700 wettable powder (34.3–86.1 mg/kg) and mancozeb 750 water dispersible granule (61.1–82.4 mg/kg). Under condition of same formulation and same application rate, the applied spray volume was decisive. The initial residues of mancozeb tended decreasing with increase of

收稿日期: 2010-07-07 修回日期: 2010-09-10

作者简介: 秦曙 (1969-), 女, 山西陵川人, 副研究员, 主要从事农药环境化学研究, E-mail qinshu55@126.com; * 通讯作者 (Author for correspondence): 乔雄梧 (1959-), 男, 山西浑源人, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事农药残留和农药环境化学研究, 电话: 0351-7581865

E-mail xwqiao@public.ty.sx.cn

基金项目: 山西省重点实验室开放基金资助项目 (200503013 2009011059-6).

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

spray volume. When the nozzle diameter changed from 0.7 to 1.6 mm, the initial residues of mancozeb in cole decreased from 86.3 to 65.1 mg/kg while spraying pressure had no significant effects on initial residues. In case of diagonal sampling, there was significant difference between the sampled plants of 5, 15, and 25, while in the case of random sampling, there was no significant difference between sampled plants of 25, 50 and 100. It indicated that formulations, spray parameters and sampling methods are the main factors that led to changing of initial residues.

Key words formulation, spray parameter, sampling method, cole, mancozeb, initial residue

农药残留试验是农药登记系列试验的重要组成部分, 残留试验数据是农药登记评审和制定农药最大残留限量标准的重要依据^[1]。农药登记残留试验中的施药技术及采样方法与最终的残留结果密切相关。

残留数据不确定度的来源首先是残留量在田间施药点之间的可变性, 占 40% ~ 50%; 其次是施药点田间残留分布的可变性, 占 25% ~ 35%; 再次是样品实验室制备, 占 15% ~ 25%, 最后是分析方法的不确定度, 占 5% ~ 15%^[2-3]。

作物上的残留量是由原始沉积量和消解作用共同决定的。而决定收获作物上残留量高低的原因包括生物和非生物两个方面, 其中作物本身的形状和生长周期是生物因素之一, 施药技术和采样方法是非生物因素。尽管目前农药残留量由于时间和空间的变化而产生差异的原因并不明确, 但是即使在时间和空间因素近似的条件下, 残留量的变化范围仍然很广^[4]。目前相关的研究主要是探究同一生产条件下同种或不同作物的小区之间产生残留差异的原因^[5]。

采样理论在分析化学和计量化学两个领域有很大的发展^[6]。一般认为采样误差可以通过采用合适的采样方案而减小^[7]。FAO/WHO 对采样的方法与数量都有详细的规定, 其目的就是为了尽可能的减少不确定度带来的影响。我国针对施药技术和采样方法的研究还非常薄弱, 在行业标准中提出了部分农产品、商品等采样方法^[1-8], 其中一部分是借鉴国外的成熟方法修改而来的。在此基础上制定的《农药登记残留田间试验标准操作规程》包括部分施药和采样方案。目前, 我国针对农药残留检测数据与实验方法的控制多是集中在实验室误差的分析与检测方法的改进, 而对于施药和采样过程产生的不确定结果与相关标准的制定等比较薄弱。这就极大地限制了农药残留检测数据准确性的提高, 势必会增加残留量的不确定度, 影响到农药在作物上的合理使用准则的制定。

为了探究采用同一方案进行田间试验而产生原始沉积量差异的原因, 本文对施药技术 (包括剂型、施药液量、喷孔直径、喷雾压力) 和采样方式 (采样方式和数量) 对小油菜中代森锰锌残留原始沉积量的影响进行了研究。

1 材料与方法

1.1 药剂及药械

70% 代森锰锌可湿性粉剂 (mancozeb 700 WP), 75% 代森锰锌水分散粒剂 (mancozeb 750 WG), 30% 代森锰锌悬浮剂 (mancozeb 300 SC), 均由河北双吉化工有限公司提供。

Jacto HD 400 喷雾器, 配细喷实心雾 (0.7 mm)、粗喷实心雾 (1.6 mm) 喷头, 以及 0.38, 0.47, 0.68, 0.71 L/min 流速控制配件, 新加坡利农有限公司生产。气相色谱-火焰光度检测器 (岛津 GC-14C/FPD, S-滤光片)。

1.2 供试作物

小油菜 *Brassica campestris* L., 品种: 杂交青梗白菜, 生育期 65 ~ 70 d。

1.3 试验时间和地点

2008 年 7 月于山西省晋中市乌金镇。

1.4 小油菜中代森锰锌残留分析方法

称取在冷冻状态下切碎混匀的小油菜样品 (NY/T 789-2004^[8]规定小油菜的分析部位是除去根部后的整个植株) 20.0 g 于 100 mL 顶空瓶中, 加入 0.05 g 抗坏血酸、40 mL 5 mol/L SnCl_2/HCl 和 20.0 mL 正己烷, 使用压盖器迅速将瓶口用聚四氟乙烯-硅橡胶密封垫 (20 mm) 和密封铝盖 (20 mm) 密封, 放入 85 °C 烘箱中酸解 2 h, 每隔 15 min 摇 1 次, 冷却至室温, 用气相色谱进行残留检测, 用酸解后产生的二硫化碳的量来表示代森锰锌残留量。

2 施药与采样试验方案

参照《农药登记残留田间试验标准操作规程》^[9]和 NY/T 788-2004《农药残留试验准则》^[1]进行。

菜园内设空白对照区和施药区。在小油菜收获期按照田间喷雾施药标准操作规程 (SOP FT- 02- 07) 进行施药^[9], 先用清水喷对照处理区小油菜, 再对施药处理区喷雾。

喷药后 2 h按照小油菜田间样本采集标准操作规程 (SOP FT- 03- 07) 进行采样^[9]。

每畦小油菜面积是 2 4 m × 6 4 m, 每畦种 5 行, 施用剂量为 2 400 g /hm² (有效成份用药量), 据此计算, 每小区农药制剂施用量为: 30% 代森锰锌悬浮剂 12 28 g 70% 代森锰锌可湿性粉剂 5 26 g 75% 代森锰锌水分散粒剂 4 9 g

2 1 不同剂型和不同施药液量对代森锰锌在小油菜上原始沉积量的影响

2 1 1 施药方案 设 6 个处理小区, 在小区中按照下述用药量和施药液量用相同喷头 (喷头孔径 0 7 mm) 喷施, 行走速度保持匀速。a) 30% 悬浮剂 12. 28 g 1 4 L 施药液量; b) 30% 悬浮剂 12 28 g 2 8 L 施药液量; c) 70% 可湿性粉剂 5 26 g 1 4 L 施药液量; d) 70% 可湿性粉剂 5. 26 g 2 8 L 施药液量; e) 75% 水分散粒剂 4 9 g 1 4 L 施药液量; f) 75% 水分散粒剂 4 9 g 2 8 L 施药液量。

2 1 2 采样方案 喷药后 2 h采集样品, 每小区平均分为 100 个单元, 按随机数采样。每个单元样采 12 株, 每小区采 3 个样。

2 2 喷头孔径对小油菜中代森锰锌原始沉积量的影响

设 2 个处理小区, 70% 可湿性粉剂 5 26 g 施药液量 1 4 L, 按农药喷洒方式设细喷实心雾 (0 7 mm)、粗喷实心雾 (1 6 mm) 两个处理, 分别在 2 个小区中喷施, 行走速度保持匀速。采样方案同 2. 1. 2 节。

2 3 喷雾压力对小油菜中代森锰锌原始沉积量的影响

70% 可湿性粉剂 5 26 g 施药液量 1 4 L, 设 4 个处理, 按 0 38 0 47, 0 68, 0 71 L /m in 4 个喷雾压力, 分别在 4 个小区中用相同喷头 (喷头孔径 0 7 mm) 喷施, 匀速行走。喷速控制由喷雾器配带的不同流速控制装置实现。采样方案同 2 1 2 节。

2 4 采样方法对小油菜中代森锰锌原始沉积量测定结果的影响

70% 可湿性粉剂 5. 26 g 施药液量 1 4 L, 细雾喷施, 匀速行走。喷药后 2 h进行样品采集, 设 2 个采样方案处理小区。a) 对角线采样: 选择一小区, 按对角线排列的 5 个点, 分别按 5 15 25 株采样, 采 3 个样; b) 随机采样: 另一小区平均分为 100 个单元, 按随机数采样, 样品量为 25 50 100 株, 采 3 个样。

3 结果与分析

3 1 剂型和施药液量对代森锰锌在小油菜上原始沉积量的影响

比较表 1 结果, 在有效成分剂量相同时, 悬浮剂喷雾产生的沉积量明显高于可湿性粉剂和水分散粒剂。这可能是由于悬浮剂中加有适量的增粘剂, 在对水喷雾时适宜的粘度可控制雾滴的大小, 减少水分蒸发和漂移, 同时也增强了药剂在小油菜表面的粘着性, 从而产生较高的原始沉积量; 也可能是由于悬浮剂有效成分粒径较小, 表面积较大, 利于提高农药的附着量。可见农药剂型是造成原始沉积量差异的因素之一。

剂型相同时, 在面积相同的小油菜小区中, 分别用 1 4 L 和 2 8 L 水稀释相同有效成分用药量的同一剂型的农药后喷雾, 结果表明, 稀释倍数越大, 药

表 1 剂型和喷药液量对小油菜中代森锰锌原始沉积量的影响

Table 1 The deposition rate of mancozeb on with different formulation and spray volume

剂型 Formulation	施药液量 Spray volume/L	沉积量 ^a Initial residue ^a ±SE /(mg/kg)	相对标准偏差 RSD /%
可湿性粉剂 (WP)	1. 4	86. 1 ±3. 97 a	7. 2
	2. 8	34. 3 ±3. 76 b	7. 8
悬浮剂 (SC)	1. 4	115. 8 ±4. 56 a	7. 7
	2. 8	94. 4 ±3. 87 b	5. 4
水分散粒剂 (WG)	1. 4	82. 4 ±4. 61 a	9. 6
	2. 8	61. 1 ±2. 34 b	6. 7

注: ^a 3 次重复实验的平均值 ±SE, 同列中同一剂型结果后的不同字母表示差异显著性 (P < 0. 05)。
Note ^a A verage of three replicates ±SE. Means within a row having different superscripts differ significantly (P < 0. 05).
© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

剂在小油菜上的残留量越小。这可能是由于田间喷雾时, 加大水量使得农药药液浓度降低, 沉积持留中的有效成分降低, 在叶片沉积相同质量药液时残留量较小, 可见水量的多少会对残留量产生一定影响, 而 SOP对小油菜喷雾施药液量要求在 750~900 L /hm², 有必要推荐在残留方案中明确规定统一施药液量, 以便使结果更具可比性。

试验数据中标准误和相对标准偏差接近, 说明施药的重复性较好, 结果一致。

3 2 喷片孔径对代森锰锌在小油菜上原始沉积量的影响

从表 2 中可以看出, 采用不同喷片孔径的喷头施药时, 孔径 0.7 mm 的沉积量比孔径 1.6 mm 的沉积量高。这可能是由于大孔径的喷头雾滴大, 使得雾滴在叶面上重复沉积、聚并, 容易发生药液流失, 而流失后由于惯性作用, 叶片上的药液持留量将迅速降低^[10]。因此在选择喷头时应严格遵守 SOP对喷片直径≤1 mm 的规定。1.6 mm 孔径的喷头雾滴大, 分布相对不均匀, 因此产生的样品的标准误和变异系数较 0.7 mm 孔径的大。

表 2 喷片孔径对小油菜中代森锰锌原始沉积量的影响

Table 2 The initial residues of mancozeb on cole of different aperture

剂型 Formulation	喷孔孔径 Aperture /mm	原始沉积量 Initial residue ^a ±SE /(mg/kg)	RSD /%
可湿性粉剂 (WP)	0.7	86.3 ±1.14 a	2.1
	1.6	65.1 ±3.90 b	10.3

注: ^a 3 次重复实验的平均值 ±SE, 同列中的不同字母表示差异显著性 (P < 0.05)。
Note ^a Average of three replicates ±SE. Means within a row having different superscripts differ significantly (P < 0.05).

3 3 喷雾压力对原始沉积量的影响

表 3 结果显示: 分别用 0.38、0.47、0.68 L /m in 3 种喷速施药后的原始残留量差异不显著, 当喷速达到 0.71 L /m in 时, 残留量较小, 且与 3 个低喷速差异显著。这可能是由于喷速在 0.38~0.47 L /m in 之间, 是处于叶片持留药液的流速范围内, 在此期间药液能有效附着在叶片表面, 故原始沉积量差异不显著, 但当喷速加大到 0.71 L /m in 时, 药液在叶片上的滞留已超过其承载能力, 造成药液不能完全附着, 在叶片表面形成药液径流, 从而造成残留量减小。建议 SOP应标准化喷速, 特别是针对叶菜类。

表 3 施雾压力对小油菜中代森锰锌残留量的影响

Table 3 The initial residues of mancozeb on cole of different spraying pressure

剂型 Formulation	施雾压力 Spraying pressure /(L/min)	残留量 Initial residue ^a ±SE/(mg/kg)	RSD /%
可湿性粉剂 (WP)	0.38	97.2 ±7.2 a	11.1
	0.47	95.1 ±1.3 a	2.3
	0.68	105.9 ±2.6 a	4.2
	0.71	86.1 ±3.97 b	2.1

注: ^a 3 次重复实验的平均值 ±SE, 同列中的不同字母表示差异显著性 (P < 0.05)。
Note ^a Average of three replicates ±SE. Means within a row having different superscripts differ significantly (P < 0.05).

3 4 采样数量和方法对代森锰锌在小油菜上原始沉积量测定结果的影响

比较表 4 结果, 当对角线 5 点采样数量分别为 5、15、25 株时, 5 株的残留量与 15、25 株的差异显著, 这可能是由于采样数量较少时样品的代表性差, 使得残留量变化大。

表 4 对角线采样数量不同对小油菜中代森锰锌残留量的影响

Table 4 The initial residues of mancozeb on cole of different size by diagonal sampling method

剂型 Formulation	对角线采样数 Diagonal sampling	残留量 Initial residue ^a ±SE/(mg/kg)	RSD /%
可湿性粉剂 (WP)	5	106.5 ±8.5 a	13.8
	15	85.4 ±8.4 b	17.1
	25	79.1 ±5.0 b	10.8

注: ^a 3 次重复实验的平均值 ±SE, 同列中的不同字母表示差异显著性 (P < 0.05)。
Note ^a Average of three replicates ±SE. Means within a row having different superscripts differ significantly (P < 0.05).

从表 5 中可以看出, 当统计随机采样数量分别为 25、50、100 时, 三者之间的沉积量差异不显著, 但当采样量为 25 时与对角线采样量为 25 时的残留量差异显著, 其原因可能是由于对角线采样范围较小, 有一定的局限性和机械性, 使得样品不具代表性, 推荐对叶菜类植株采用随机采样, 同时保证足够数量的样品个体。

表 5 随机采样数量不同对小油菜中代森锰锌原始沉积量的影响

Table 5 The initial residues of mancozeb on cole of different size by random sampling method

剂型 Formulation	随机采样数 Random sampling	沉积量	
		Initial residue ^a ±SE /(mg /kg)	RSD %
可湿性粉剂 (WP)	25	91.6±2.5 a	4.8
	50	99.3±4.9 a	8.5
	100	100.4±3.6 a	6.2

注: ^a 3次重复实验的平均值 ±SE, 同列中的不同字母表示差异显著性 (P<0.05).

Note ^a Average of three replicates ±SE. Means within a row having different superscripts differ significantly (P<0.05).

4 讨论

采样误差的产生一般包括: 采样点选择误差、采样定量误差。人员采样操作误差; 具体到单个样品, 则与农药在样品上的分布情况有关, 因此采样方案在不同作物上有不同的具体要求。本试验针对施药当天农药原始沉积量与采样相关的如采样数量、采样方法等各种不同因素的影响进行了初步研究。

试验得到的原始沉积量数值还受其它多方面因素影响, 如作物品种和生育期、施药方式、施药时间、农药剂型、以及气候条件等等。其中有许多不确定因素, 例如所使用的喷雾器的种类、雾化性能等, 都会直接影响到农药在作物上的附着, 从而产生出不同的原始沉积量。所以靠简单的回归不能正确反映残留规律, OECD 和 FAO 专家组已对此做过相关研究, 原始沉积量、农艺措施和施药至采收期间的天气条件是决定残留量的重要因素^[11]。

农业部农药检定所 2007年颁布的《农药登记资料规定》中将 10种作物的试验点数由两地改为三地以上, 无疑对采样和施药的标准化提出了更高要求。应细化和量化采样方法和施药技术的相关准则, 从而减少采样和施药不确定度对残留量的影响。

鉴于施药技术和采样方式均会对农药残留量产生较大影响, 技术人员在进行田间残留试验时, 应严格按照 SOP的施药和采样规程进行, 并且将关键的试验参数如: 喷雾器喷片孔径、喷雾压力、作物品种及生育期、施药液量、样品个体数量、样品个体大小、

喷药时风速等数据详细记录。这样就赋予了试验数据可追溯性, 使我国登记的农药残留试验数据更加准确, 据此制定的国家标准《农药合理使用准则》——农药使用的良好农业规范 (GAP)将会更加可靠。

谨以此文敬贺钱传范教授八十华诞!

参考文献:

[1] Ministry of Agriculture of the People's Republic of China(中华人民共和国农业部). NY/T 788- 2004 农药残留试验准则 [S]. Beijing(北京): China Agriculture Press(中国农业出版社), 2004

[2] EPA. Recommended methods of sampling for the determination of pesticide residues for compliance with MRLs [EB/OL]. (2006-5-15) [2008-09-12]. [http // www. codexalimentarius. net/download/ standards/361/CXG_033e. pdf](http://www.codexalimentarius.net/download/standards/361/CXG_033e.pdf)

[3] PAN Can-ping(潘灿平), QIAN Chuan-fan(钱传范), JIANG Shu-ren(江树人). 农药残留分析不确定度的评价及其应用 [J]. Modern Agrochemicals(现代农药), 2002(2): 12- 14.

[4] WENIS J.A. Spatial scaling in ecology[J]. Funct Ecol, 1989, 3: 385- 397.

[5] CAC. Codex. General guidelines on sampling[EB/OL]. (2004-12-09) [2008-09-12].

[6] GY P.M. . Proceedings of first world conference on sampling and blending[J]. Special Issue of Chemometrics and Intelligent Lab Systems, 2004, 74: 7- 70

[7] SCHILLING E.G. A lot sensitive sampling plan for compliance testing and acceptance sampling[J]. J Quality Technology, 1978, 10(2): 47- 51.

[8] NY/T 789- 2004 农药残留分析样本的采样方法 [S]. Beijing(北京): China Agriculture Press(中国农业出版社), 2004.

[9] WANG Yun-hao(王运浩), JI Ying(季颖), GONG Yong(龚勇), et al. Standard Operating Procedures on Pesticide Registration Residue Field Trials(农药登记残留田间试验标准操作规程) [M]. Beijing(北京): Standards Press of China(中国标准出版社), 2007

[10] YUAN Hui-zhu(袁会珠), QI Shu-hua(齐淑华), YANG Dai-bin(杨代斌). 药液在作物叶片的流失点和最大稳定持留量研究 [J]. Chin J Pestic Sci(农药学报), 2000, 2(4): 66- 71

[11] Report of the OECD/FAO Zoning Project 2002. [http // www. fao. org/ag/AGP/AGIP/Pesticid/ MIR/Download/ENV-M-PEST-2002-15. pdf](http://www.fao.org/ag/AGP/AGIP/Pesticid/MIR/Download/ENV-M-PEST-2002-15.pdf)

(责任编辑: 金淑惠)