

百菌清和毒死蜱在大棚番茄中的分布与降解特征

汪志威, 李非里, 何岸飞, 汤宇恋, 邱宇平*

(浙江工业大学生物与环境工程学院, 杭州 310032)

摘要 大棚和露地环境下, 分别对番茄植株一次性喷洒推荐剂量的百菌清(CHT)和毒死蜱(CHP), 研究喷药后两周内农药在番茄根、茎、叶和果实中分布的持久性及其动态降解规律。实验结果表明, 百菌清在大棚番茄中的残留浓度分布呈现为叶片>果实>茎>根, 毒死蜱呈现为叶片>果实>茎>根。大棚番茄各部位的最高残留浓度出现时间滞后于喷药时间 8~60 h; 空间浓度分布上表现为大棚中间区域浓度高于两侧, 这与棚内的空气对流有关。大棚番茄果实中百菌清和毒死蜱的残留半衰期分别为 5.8 d 和 7.2 d, 明显高于文献报道。

关键词 百菌清; 毒死蜱; 番茄; 大棚

中图分类号: X592 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2011)06-1076-06

The Distribution and Degradation of Chlorthalonil and Chlorpyrifos in Tomatoes in Greenhouse

WANG Zhi-wei, LI Fei-li, HE An-fei, TANG Yu-lian, QIU Yu-ping*

(College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract Tomato plants growing in both greenhouse and open air were sprayed with chlorthalonil(CHT) and chlorpyrifos(CHP) at recommended dosages. The persistence and degradation of the pesticides in tomato roots, stems, leaves and fruits over a period of 2 weeks following spray were determined. The results showed that at a specific time the level of CHT in greenhouse tomato plants decreased in the order of leaf>fruit>stem>root, and that of CHP in the order of leaf>fruit>stem>root. The maximum levels of pesticide residues in a specific tomato plant part were recorded between 8 h and 60 h after spray. In terms of the spatial distributions, the pesticide levels were higher in the middle of greenhouse than in other locations alongside the greenhouse due to cross-ventilation in greenhouse. The half-lives of CHT and CHP in tomato fruits were 5.8 d and 7.2 d, respectively, which were longer than reported in the literature.

Keywords chlorthalonil; chlorpyrifos; tomato; greenhouse

大量市售蔬菜源于设施技术栽培, 值得注意的是, 农药在设施大棚中的降解周期一般要长于露地种植环境^[1-4]。但目前农药的推荐剂量没有对大棚和露地条件加以区分, 这可能会导致设施作物中的农药超标严重。

本文选取的设施作物是市售番茄。毒死蜱和百菌清是近年来蔬菜检测超标率较高的两种农药^[5], 以往

对蔬菜中农残的调查或研究侧重于叶片或果实等可食部位^[6-7], 而本实验定位于全面研究农药在根、茎、叶、果实间的浓度分布与时间降解特征, 以阐明残留农药在设施环境中的时空变化规律。

1 材料和方法

1.1 实验材料与设备

供试药剂: 标样百菌清(纯度>97.5%)和毒死蜱(纯度>99.5%)购自 Dr.Ehrenstrofer 公司, 75%可湿性粉剂达科宁(百菌清商品名)和 480 g·L⁻¹ 乐思本(毒死蜱商品名)购自浙江省农科院。中性氧化铝 200~300 目, 硅胶 100~200 目; 正己烷、丙酮均为分析纯; 无水硫酸钠。

收稿日期 2010-10-28

基金项目 国家重点基础研究发展规划(973 计划)(2009CB119006); 中国水利水电研究院开放基金

作者简介 汪志威(1984—), 男, 硕士研究生, 主要从事农药环境行为研究。E-mail:wangzhiwei1106@126.com

* 通讯作者 邱宇平 E-mail: ypqiu@zjut.edu.cn

实验设备:超声清洗器(SK3200H),旋转蒸发仪R-210(BUCHI,瑞士)配备水浴加热器(B-491)和循环水真空泵,气相质谱联用仪GC(7890A)-MSD(5975C)。

1.2 实验设计与条件

本实验设计参照农业行业标准《农药残留试验准则》,实验时间为春季3月19日—4月1日(一般14 d已达标^[8])。大棚设置于杭州市富阳地区,面积324 m²(40.5 m×8 m),东西走向,高2.5 m,自东向西分为5垄番茄地,按对角线将大棚分为5个采样单元。喷洒农药(推荐剂量:百菌清0.401 g·m⁻²稀释1 000倍,毒死蜱加入百菌清药液中,用量为0.113 mL·m⁻²)时番茄植株正处于结果期(3周后可上市),长势良好。分别在喷洒完农药之后1、3、8、12、24、36、48、60、72、96、336 h于每个采样单元中随机取番茄的整株根、3个不同位置10 g左右的茎、10片叶子和3个半成熟状态的果实,标记后于-18℃下冷藏保存。在采样完毕后称量样品,根取10 g,茎、叶和果实各取2 g左右,检测其农药残留量。喷洒农药前在大棚中随机取5株番茄植株,作为空白对照。另在大棚外平行的东侧露地(40.5 m×3.2 m)种植番茄作为对比,设置两个采样单元,农药喷洒、采样和保存方法同上。采样期间同时监测大棚内外温度。

1.3 样品前处理

番茄中农药的提取:准确称取番茄的根10 g,茎、叶和果实2~4 g,分别剪碎于研钵中并加入无水硫酸钠磨碎,转移至锥形瓶中,用50 mL的丙酮/正己烷(V/V=2/3)^[9]冲洗研钵后转入锥形瓶超声萃取,萃取液转入250 mL圆底烧瓶中,再用25 mL上述萃取液重复萃取1次,最后用10 mL萃取液冲洗锥形瓶,萃取液和冲洗液一并转入圆底烧瓶中,用旋转蒸发仪(40℃)浓缩至近干。

净化:浓缩后的萃取液过内径为10 mm的硅胶-中性氧化铝层析柱(从上至下为:无水硫酸钠2 cm,100~200目硅胶5 cm,200~300目中性氧化铝1 cm),用丙酮/正己烷(V/V=1/9)混合液淋洗并将淋洗液收集后定容至25 mL,待测。

1.4 GC-MS 检测条件

色谱柱 Agilent19091J-433,325℃,30 m×250 μm×0.25 μm,HP-5 5%-Phenyl Methyl Siloxan,在80℃下保持3 min,以20℃·min⁻¹的速率升温至260℃,保持5 min,进样口温度250℃,连接口温度300℃;不分流进样;载气为氦气,纯度≥99.99%,流速1.0

mL·min⁻¹,进样量1 μL,溶剂延迟8 min,SIM模式下检测样品,特征离子为266和199。

1.5 回收率与数据处理方法

在根中添加目标农药0.5 mg·kg⁻¹(低浓度)和25 mg·kg⁻¹(高浓度)各3组,将6组加标回收率取平均值。茎、叶和果实的加标回收率方法与根的处理相同。结果表明,番茄根、茎、叶和果实中,百菌清的平均回收率分别为95.9%、98.2%、86.2%和98.1%,毒死蜱的平均回收率分别为105.4%、99.5%、97.0%和98.0%,均达到检测要求。百菌清和毒死蜱的最低检测浓度分别为0.028 mg·L⁻¹和0.033 mg·L⁻¹。

用Excel 2007软件处理两种农药的残留量数据,用SPSS 16.0软件对实验过程中番茄各部位对两种农药的降解特征间的相关性进行分析。

2 结果与分析

2.1 农药在番茄植株中的分布特征

2.1.1 百菌清的分布特征

将各时间点样品的农药残留量按根、茎、叶和果实取平均值,百菌清在大棚番茄植株上相应的平均残留量分别为2.12、19.62、637.9 mg·kg⁻¹和36.18 mg·kg⁻¹,在露地番茄植株上的平均残留量分别为0.49、4.39、95.8 mg·kg⁻¹和4.24 mg·kg⁻¹。百菌清浓度分布特征表现为(大棚)叶片>果实>茎>根,(露地)叶片>茎>果实>根,并且在同样的喷洒量条件下,棚内番茄各部位百菌清的浓度均高于露地栽培。

2.1.2 毒死蜱的分布特征

将各时间点样品的农药残留量按根、茎、叶和果实分别取平均值,毒死蜱在大棚番茄植株根、茎、叶和果实的平均残留量分别为0.15、1.64、33.13 mg·kg⁻¹和31.34 mg·kg⁻¹,在露地条件下的平均残留量分别为0.04、0.10、3.67 mg·kg⁻¹和1.10 mg·kg⁻¹。毒死蜱浓度分布特征表现为(大棚)叶片>果实>茎>根,(露地)叶片>果实>茎>根,并且在同样的喷洒量条件下,棚内番茄各部位毒死蜱的浓度均要高于露地栽培,这与百菌清的结果相似。

2.2 农药在大棚内的空间分布特征

喷洒农药当天早、中、晚棚内温度分别为13、31、24℃,棚外温度分别为9、26、24℃,日间增温效果明显。大棚内温度分布不均匀,日间大棚中间温度比两侧高1~2℃,夜间则两侧比中间高1~2℃。

由于大棚内空间存在受热不均的现象,农药在大棚中的残留分布也存在差异。我们将大棚内由东向西

的5垄地分别编号为1、2、3、4、5五个采样单元,在每个单元中采取番茄叶片和果实样品并对其中的农药残留量进行测定,测定结果取平均值,见图1。

在1~5各采样单元中,百菌清和毒死蜱在番茄叶片上的平均浓度分别为564、709、762、788、366 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和33、34、43、37、19 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。在番茄果实上的平均浓度分别为28、40、46、31、33 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和24、35、35、29、32 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。可以看出,两种农药在大棚番茄上的残留浓度均存在中间(2、3、4)比两侧(1、5)大的特征,造成这一现象的原因可能是棚内热空气由两侧升至棚顶后向中间下沉,形成对流循环,导致中间的番茄得到更多的农药沉降。另外大棚早晚的两次透气(将两侧大气中农药排到室外)和大棚半圆柱结构(中间有较多可沉降的含农药大气),都可能导致该现象的产生。

2.3 两种农药残留的时间变化特征

2.3.1 百菌清在大棚和露地的时间变化特征

农药喷洒后,百菌清在大棚和露地番茄植株各组织上的动态残留曲线如图2所示。大棚番茄植株的叶片中最高浓度出现在施药后8 h时,达到1 082 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;果实中的最高浓度出现在24 h时,达到63.14 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;番茄的茎部最高浓度出现在48 h时,为31.56 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;根部在36 h时出现最高浓度5.0 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。在

施药后两周的时候(336 h),番茄各部位的百菌清含量均达到观察期内的最低值,然而此时番茄果实中百菌清含量仍为 $8.79 \pm 1.60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,略高于瓜果类蔬菜中农药最大残留限量标准^[10]规定的5 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

露地番茄植株各部位中,百菌清在叶片和茎中的最高浓度出现在施药后1 h时,分别为263.1 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和6.13 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,而在果实中的最高浓度出现在48 h时,达到6.99 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,根部在24 h时出现最高浓度为1.09 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。在施药后1周时,露地条件下所有样品中的百菌清含量已达到观察期内的最低值(1周时残留量已基本持平)。果实中残留量 $4.89 \pm 1.41 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,基本符合最大残留限量标准。

2.3.2 毒死蜱在大棚和露地条件的变化特征

毒死蜱在番茄大棚和露地根、茎、叶和果实中的残留动态曲线如图3所示。

大棚番茄植株中,毒死蜱在叶片中的最高浓度出现在8 h时,达到58.79 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;在果实中的最高浓度出现在12 h时,达到53.84 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;在番茄的茎部最高浓度出现在48 h时,为3.27 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;根部在60 h时出现最高浓度0.36 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。在2周的时候,叶片和果实中毒死蜱含量均达到观察期内的最低值,而根和茎中毒死蜱含量在168 h时略有增加。喷洒农药后两周时,番茄果实中的毒死蜱仍然高达 $7.79 \pm 1.75 \text{ mg} \cdot$

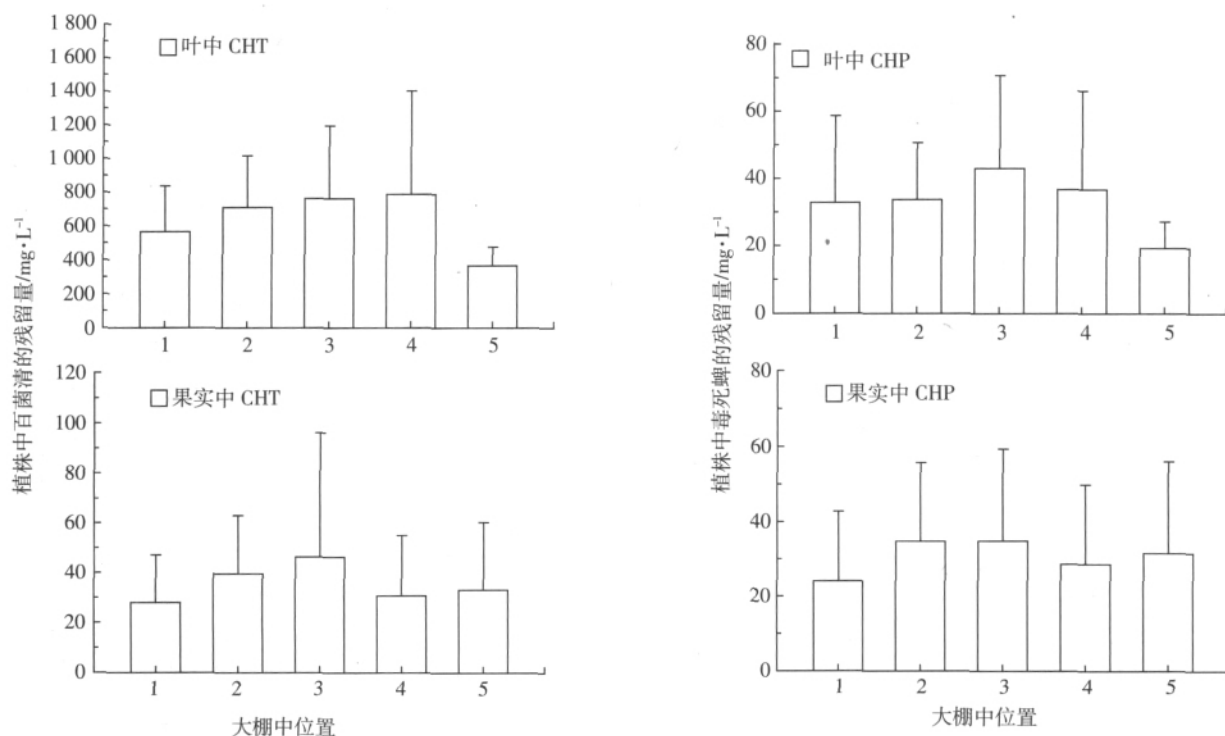


图1 百菌清和毒死蜱在大棚番茄中的空间分布

Figure 1 Spatial distributions of CHT and CHP in tomato in greenhouse

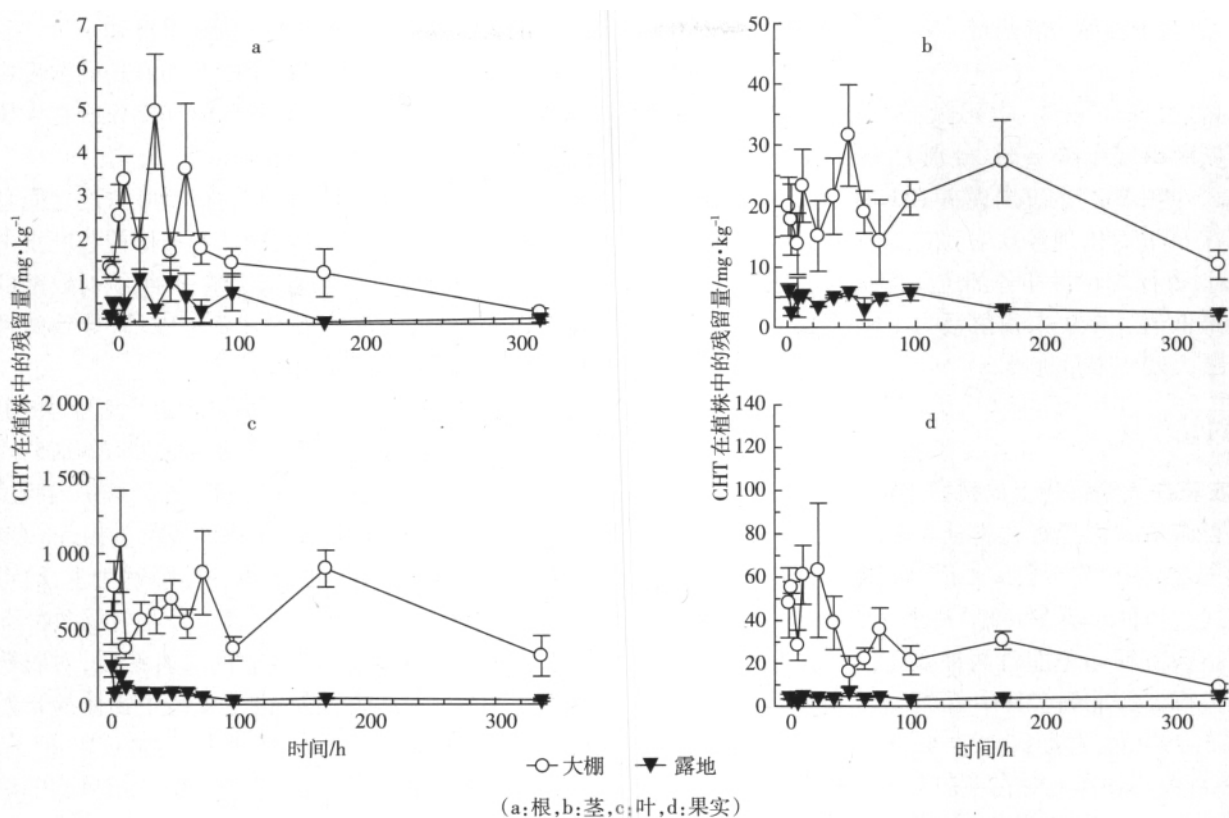


Figure 2 Residual dynamics of CHT in tomato plants in both greenhouse and open air

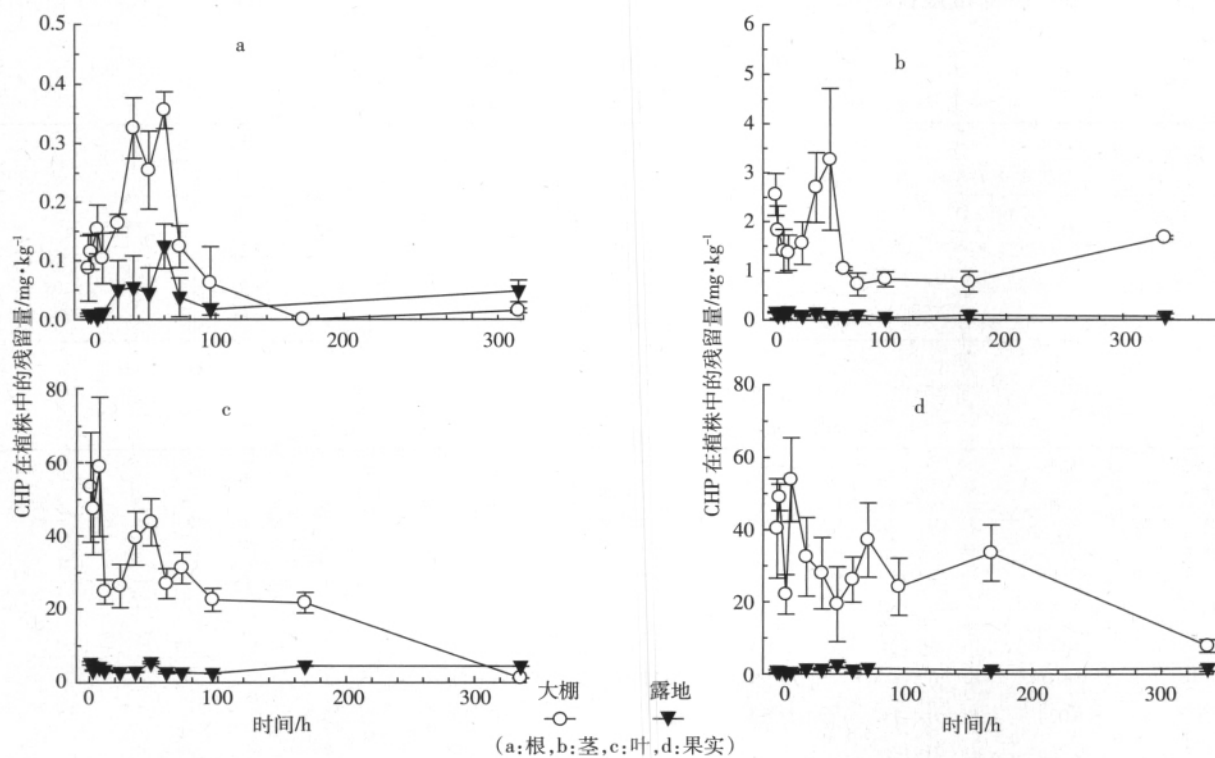


Figure 3 Residual dynamics of CHP in tomato plants in both greenhouse and open air

kg^{-1} , 远高于食品中农药最大残留限量标准规定的 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

露地番茄植株中,毒死蜱在叶片和果实中的最高浓度同时出现在 48 h 时,分别为 $5.44 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $2.50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,茎中最高浓度出现在 12 h 时,为 $0.17 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,根部在 60 h 时出现最高浓度 $0.12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。在施药后 1 周时,毒死蜱在番茄各部位残留量均已达到观察期内的最低值。果实中残留量为 $1.60 \pm 0.88 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,仍高于最大残留限量标准。

3 讨论

3.1 农药在大棚番茄上的残留特征

百菌清和毒死蜱在番茄大棚中的消减动态特征见表 1。部分相关系数较小说明指数方程并不能很好地描述这两种农药在大棚中的残留特征。尽管如此,通过指数方程还是能对两种农药在大棚番茄上的半衰期进行大致推测。其中,百菌清半衰期为 116~693 h,即 5~29 d,而毒死蜱介于 53~693 h 之间,即 2~29 d。而百菌清和毒死蜱在番茄果实中的半衰期分别为 5.8 d 和 7.2 d,明显高于施海萍报道的秋季大棚番茄上百菌清的半衰期^[11]。造成此差异的原因可能是季节、温度以及土壤环境因素等的影响。

3.2 农药在大棚番茄各部位残留的相关性分析

由表 2 的 SPSS 相关性分析结果可知:

(1)番茄根、茎、叶和果实中两种农药的浓度之间都表现为极显著正相关,即百菌清和毒死蜱在大棚番茄植株上的降解行为特征相似。

(2)百菌清和毒死蜱均在番茄茎叶浓度之间呈现极显著正相关,说明两种农药在番茄植株茎叶上的降解行为特征类似。这可能源于茎、叶组织对农药的吸附能力均很强,牢牢地吸附住两种农药,导致两种农药在其上的降解规律也相似。

(3)叶与果实上毒死蜱的残留浓度表现为极显著正相关,而百菌清则不存在显著相关性($P>0.05$)。其原因是两种农药的理化性质不同。毒死蜱是内吸型农药,进入植物体后在叶和果实中的残留量相近(见图 3 的 c 和 d),其降解方式也均以自然降解为主,故毒死蜱表现为极显著正相关,而百菌清是非内吸型农药^[13],主要残留在植株表面,果实表面具有蜡层,对农药的吸附能力弱,其降解方式也主要是生物体的自然降解,而叶片吸附了大量农药(见图 2 的 c 和 d),其去除方式主要是脱附,导致百菌清在叶片与果实的浓度之间不存在显著相关性。

3.3 农药在大棚番茄植株上最大残留量的迟滞分析

番茄各部位最大残留量出现时间及对应残留量见表 3。大棚内番茄植株各部位最大农药残留量出现

表 1 百菌清和毒死蜱在番茄大棚中的消减速率

Table 1 Dissipation rates of CHT and CHP in tomato plants in greenhouse

样品	CHT			CHP		
	消减速率方程	相关系数 r	半衰期/h	消减速率方程	相关系数 r	半衰期/h
根	$y=2.661e^{-0.006x}$	0.774	116	$y=0.171e^{-0.013x}$	0.560	53
茎	$y=20.458e^{-0.001x}$	0.364	693	$y=1.6047e^{-0.001x}$	0.241	693
叶	$y=668.260e^{-0.002x}$	0.389	347	$y=52.239e^{-0.01x}$	0.928	69
果实	$y=43.586e^{-0.005x}$	0.756	139	$y=37.716e^{-0.004x}$	0.761	173

表 2 番茄植株中百菌清和毒死蜱的相关性系数

Table 2 Correlation coefficients for CHT and CHP in tomato plant parts

植株部位	CHT根	CHT茎	CHT叶	CHT果实	CHP根	CHP茎	CHP叶	CHP果实
CHT 根	1.000							
CHT 茎	0.178	1.000						
CHT 叶	0.069	0.351**	1.000					
CHT 果实	0.170	-0.121	0.180	1.000				
CHP 根	0.635**	0.395**	0.254	0.007	1.000			
CHP 茎	0.024	0.441**	0.158	-0.133	0.120	1.000		
CHP 叶	0.268*	0.413**	0.747**	0.282*	0.424**	0.400**	1.000	
CHP 果实	0.210	-0.096	0.272*	0.944**	0.106	-0.166	0.297*	1.000

注:**表示极显著正相关($P<0.01$),*表示显著相关($0.01<P<0.05$)。

表3 番茄植株各部位最大残留量及其出现时间

Table 3 Maximum residual levels in tomato plant parts and the recorded corresponding times of their appearance

最大残留量/出现时间 mg·kg ⁻¹ /h	根/时间	茎/时间	叶/时间	果实/时间
棚内 CHT	5.00/36	31.56/48	1 082/8	63.14/24
棚内 CHP	0.36/60	3.27/48	58.79/8	53.84/12

时间均呈现迟滞现象,这是由于农药在密闭大棚内逐渐沉降造成的。叶片与喷洒的农药接触面积最大,因此残留量也最大。农药沉降与植株自身降解的叠加效应使两种农药在叶片上的迟滞时间均约为8 h。果实在8 h后受叶片中农药迁移至其上的影响,农药最大残留量的迟滞时间更长,分别为24 h(CHT)和12 h(CHP)。茎部同样受到叶片中农药迁移的影响,不同的是其迟滞时间更长均约为48 h。根在土壤下未能直接接触喷洒的农药,故其来源主要是从土壤中吸收和茎部迁移,其最大浓度出现时间很晚,分别为36 h(CHT)和60 h(CHP)。综合以上迟滞现象分析可知,农药在大棚番茄植株中大体迁移方向应为叶→茎→根和叶→果实。

4 结论

(1)本次实验百菌清和毒死蜱在大棚番茄中的残留量均高于露地条件。农药喷洒2周后的残留量均高于最大残留限量标准,说明两种农药的推荐喷洒剂量不适用于大棚条件,需要在保证药效的前提下有所降低。

(2)大棚内由于温度不均,农药残留量存在空间性差异,大棚两侧残留量明显小于大棚中央。对于采摘时间的要求,露地条件2周的安全间隔期在合理喷洒农药量的前提下已基本满足需要;而对于大棚2周的安全间隔期仍不够,需要适当延长。

(3)大棚番茄果实中百菌清和毒死蜱的半衰期分别为5.8、7.2 d,明显高于文献报道值。番茄各部位最高浓度呈现8~60 h的迟滞,主要原因是农药在喷洒后仍存在于棚内大气中。大棚内农药的时间变化是涉及大气沉降、吸附、挥发、吸收、迁移和降解等多个复杂的过程,要彻底弄清楚其迁移机制还需要深入长期地观察研究。

参考文献:

[1] 沈根祥,柯福源,章家骥.上海设施蔬菜主要品种污染物含量调查

评估[J].上海环境科学,2002,21(8):475-477.

SHEN Gen-xiang, KE Fu-yuan, ZHANG Jia-qi. Investigation and evaluation of the content of pollutants in greenhouse vegetables in Shanghai suburbs[J]. *Shanghai Environmental Sciences*, 2002, 21(8):475-477.

[2] 范志先,叶志强,许允成,等.代森锰锌、乙撑硫脲在大棚、露地黄瓜上的残留动态对比研究[J].吉林农业大学学报,2004,23(1):69-71.

FAN Zhi-xian, YE Zhi-qiang, XU Yun-cheng, et al. Comparison of residual dynamics of mancozeb and ethylenethiourea on cucumbers grown in plastic house and open field[J]. *Journal of Jilin Agricultural University*, 2004, 23(1):69-71.

[3] 陈振德,陈雪辉,冯明祥,等.毒死蜱在菠菜中的残留动态研究[J].农业环境科学学报,2005,24(4):728-731.

CHEN Zhen-de, CHEN Xue-hui, FENG Ming-xiang, et al. Residue dynamics of chlorpyrifos in spinach [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(4):728-731.

[4] 张晓红,张大弟,陈佩青.农药在大棚蔬菜上的残留消解[J].上海环境科学,1998,17(5):1-4.

ZHANG Xiao-hong, ZHANG Da-di, CHEN Pei-qing. Residue degradation of pesticide on plastic shed vegetables[J]. *Shanghai Environmental Science*, 1998, 17(5):1-4.

[5] 尚艳芬,赵海香,史文礼,等.蔬菜中农药残留快速检测与色谱法检测结果的比较分析[J].农药,2009,48(1):39-49.

SHANG Yan-fen, ZHAO Hai-xiang, SHI Wen-li, et al. Comparison between the determination results of pesticides in vegetable of rapid bioassay and chromatography[J]. *Agrochemicals*, 2009, 48(1):39-49.

[6] 王文娇,姜瑞德,张涛,等.六种常用农药在番茄上的残留动态研究[J].山东农业科学,2009,12:98-101.

WANG Wen-jiao, JIANG Rui-de, ZHANG Tao, et al. Dynamic research on residue of six commonly used pesticides in tomato[J]. *Shandong Agriculture Sciences*, 2009, 12:98-101.

[7] 张玉婷,郭永泽,刘磊,等.番茄及土壤中百菌清残留量的动态研究[J].天津农学院学报,2008,15(1):29-31.

ZHANG Yu-ting, GUO Yong-ze, LIU Lei, et al. Dynamic research on residue of chlorothalonil in tomatoes and soils[J]. *Journal of Tianjin Agricultural University*, 2008, 15(1):29-31.

[8] 肖艺,张志勇,孙淑玲,等.吡虫啉在设施草莓上的残留研究[J].农业环境科学学报,2007,26(3):1076-1079.

XIAO Yi, ZHANG Zhi-yong, SUN Shu-ling, et al. Residual dynamics of imidacloprid on shed strawberry[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(3):1076-1079.

[9] Raymond A Putnam, Judd O Nelson, Clark J Marshall. The persistence and degradation of chlorothalonil and chlorpyrifos in a cranberry bog[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(1):170-176.

[10] GB2763—2005.食品中农药最大残留限量[S].

GB2763—2005. Maximum residue limits for pesticides in food[S].

[11] 施海萍,陈晔,李大文,等.百菌清农药在蔬菜中的降解动态及残留规律研究[J].中国瓜菜,2006(5):15-17.

SHI Hai-ping, CHEN Jian, LI Da-wen, et al. Study of chlorthalonil's degradation and residues in vegetables[J]. *China Cucurbits and Vegetables*, 2006(5):15-17.