

代森锰锌及其代谢物在香蕉和土壤中的消解动态及残留安全性评价

卢植新, 黄辉晔, 林明珍, 李雪生

(广西农业科学院应用农药研究中心, 广西 南宁 530007)

摘要:采用气相色谱测定代森锰锌和代谢物乙撑硫脲,最小检出量分别是 1.125×10^{-10} g 和 6.82×10^{-10} g;最小检出浓度 $0.003\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.014\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;回收率 90.6%~97.8%和 89.2%~98.2%。结果表明,香蕉和土壤中的残留量与施药剂量、次数呈正相关,与等收期呈负相关,本试验条件下,最高剂量 150 倍,最多施 4 次,等收期 7 d,在香蕉皮中的最终残留量为 $0.641\sim0.670\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,代森锰锌在蕉肉中和乙撑硫脲在香蕉、土壤中残留量均未检出。在香蕉中的残留量低于 FAO/WHO 规定的 $\text{CS}_2=1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $\text{ETU}=0.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。据此,推荐生产上用 42%代森锰锌 SC,300~400 倍,喷施 2~4 次,每次间隔 7~10 d,最后 1 次距收期 7~14 d,是安全的。

关键词:代森锰锌;乙撑硫脲;香蕉;土壤;消解动态

中图分类号:X592 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)03-1194-05

Residues Dynamics of Mancozeb and Its Metabolite Ethylenethiourea in Banana and Soil

LU Zhi-xin, HUANG Hui-ye, LIN Ming-zhen, LI Xue-sheng

(Applied Pesticide Research Center, Guangxi Academy of Agriculture Sciences, Nanning 530007, China)

Abstract:In order to evaluate the safety of mancozeb in banana and soil, a field experiment was conducted to reveal the residual dynamics and final residues of mancozeb and its metabolite ethylenethiourea (ETU) in banana and soil by GC. The minimum detectable amount by the GC method were 1.125×10^{-10} g and 6.82×10^{-10} g, the minimum detectable concentration were $0.003\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ and $0.014\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, and the average recovery rates were 90.6%~97.8% and 89.2%~98.2% in banana and soil respectively. The experiment indicated that the degradation of mancozeb and ETU in banana and soil was in accordance with a dynamic equation $C=C_0e^{-kt}$, with the half life of mancozeb and ETU being 3.3~3.4 d in banana, 5.3~5.9 d in soil, respectively. After 7 days of application, the final residue in banana was $0.641\sim0.670\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ with 150 times dilution and spraying four times, the residual mancozeb in banana pulp, ETU in banana and soil were all lower than their detection limits. Therefore, based on the FAO/WHO MRL of mancozeb and ETU in banana, $1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ and $0.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, the recommended dosage with 300~400 times dilution and spraying 2~4 times of 42% manlozeb SC was safe.

Keywords:mancozeb, ethylenethiourea; banana; soil; residue

代森锰锌(mancozeb)是 1961 年由美国 Rohm&Hass 公司发现的新型有机硫杀菌剂,属低毒杀菌剂。该药因具有高效、低毒、对人畜植物安全以及防治植物病害广泛和价格低廉等特点而被广泛使用。有关代森锰锌及其代谢物乙撑硫脲在农作物上的残留国内外都做了不少的工作^[1-6],但对于其在香蕉这一大宗经济类水果上于田间施用后的残留动态问题,国内外目前

未见报道,为此作者分别于 2001、2002 年两年在广西、广东两地进行试验测定。

1 材料及方法

1.1 试验材料

供试农药:42%代森锰锌悬浮剂,代森锰锌标样(纯度 81.8%),ETU 标样(纯度 99%,美国 Rohm&Hass 公司)。

供试作物:香蕉,威廉斯 B6。

仪器:气相色谱仪(Sigma 2B NPD 检测器;美国 Perkin-Elmer 公司),组织捣碎机,电热恒温水浴锅,

收稿日期:2007-08-31

项目来源:农业部“九五”项目

作者简介:卢植新(1939-),男,广西横县人,研究员,研究生导师,主要从事农药残留分析工作。E-mail:lxznngx@163.com

250 mL 医用葡萄糖注射瓶及实验室常用器具等。

试剂:浓盐酸、丁酮、二硫化碳、氯化亚锡、抗坏血酸、二氯甲烷、氢氧化钠、无水乙醇、溴化苄、无水硫酸钠(以上试剂均为分析纯)、重蒸馏水等。

1.2 试验设计

1.2.1 残留消解动态

残留消解动态试验浓度为 42%代森锰锌悬浮剂 150 倍(有效成分 $2.8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$),按不同距收期分设 2 h、1、3、7、14、21、28 d 施药,同一天采收。以上试验分别采收香蕉果实、土壤进行残留量测定。

1.2.2 最终残留试验

最终残留试验设 150 倍(有效成分 $2.8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)、400 倍(有效成分 $1.05\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)、香蕉中果期(约开花后 50~60 d)开始喷施,每隔 7 d 和 14 d 喷 1 次,分别设施药 2 次、4 次和空白(不施药),共 5 个处理。最后 1 次施药距收期设有 7 d 和 14 d。

试验点设在广西农业科学院农场和广东省湛江市市郊两地,分别于 2001 年和 2002 年两年重复进行。每处理重复 3 次。每重复设 3 株香蕉树。

1.3 分析方法

本方法对代森锰锌及其代谢产物 ETU 分别采用不同的分析方法进行分析检测。

1.3.1 代森锰锌残留量分析

1.3.1.1 分析方法原理

代森锰锌在加热条件下,在密封的反应瓶中,被无机酸分解生成二硫化碳并全部气化于反应瓶上部空间气相中,通过测定反应瓶中液-气平衡状态下气相中二硫化碳的量,则可确定代森锰锌的残留量。联合国 FAO/WHO 规定,代森锰锌类的残留量可以以实测二硫化碳的量来表示。

1.3.1.2 样品提取及纯化

称取捣碎的香蕉肉、蕉皮和过 40 目筛的土壤样品各 50 g(土壤另加 29 mL 蒸馏水),放入反应瓶中,加入 0.2 g 抗坏血酸、3 g 氯化亚锡和 150 mL10%盐酸,立即加塞密封,振荡 5 min,于 70 ℃恒温水浴中反应 2 h,每隔 0.5 h 取出振摇 5 min。最后放入 40 ℃水浴恒温后用微量注射器吸取反应瓶上部空间气体,进行色谱分析。

1.3.1.3 气相色谱分析

Sigma 2B- NPD,玻璃柱:长 2 m,内径 3 mm,填充 Cas Chrome Q(80~100 目),内涂 2%QF—1+1.5%OV—17。温度:柱温 80 ℃,汽化室 120 ℃,检测室 145 ℃。气体流速:氮气 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,空气 $15\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,氢气

$10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。纸速: $5\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。进样量: $10\text{ }\mu\text{L}$ 。在上述条件下,二硫化碳分离好,峰形对称,保留时间为 29 s(图 1),采用外标法定量,最小检出量 $1.125\times 10^{-10}\text{ g}$,最小检出浓度 $0.003\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

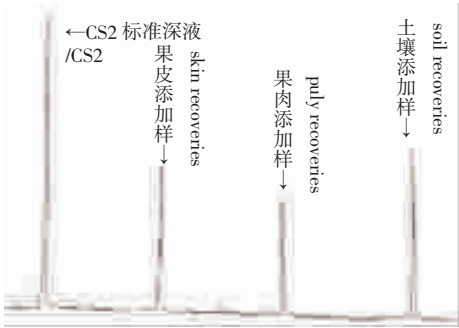


图 1 CS₂ 色谱图
Figure 1 GC map of mancozeb

1.3.1.4 二硫化碳标准曲线绘制

于反应瓶中加入 50 mL 水及梯度浓度为 0.031 5~4.095 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CS₂ 标准溶液(以丁酮为溶剂),在上述色谱条件下测定,以峰高 h 为纵坐标,以浓度 C 为横坐标,得标准曲线呈一直线,回归方程为 $y=174.36x+23.049$,相关系数 $r=0.9975$ (图 2)。供外标定量。

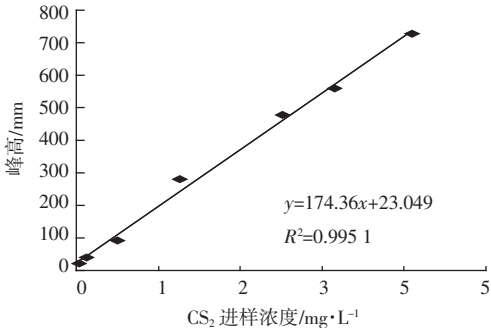


图 2 CS₂ 标准曲线
Figure 2 The standard curve of CS₂

1.3.1.5 回收率和方法准确度试验

分别以香蕉肉、蕉皮、土壤不施药的空白样品为材料,分别添加代森锰锌 0.05、0.50、5.00 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,按上述处理程序操作,平均回收率 90.6%~97.8%,标准偏差 0.25~0.87,变异系数 0.28%~0.91%(表 1)。

1.3.2 代森锰锌代谢物乙撑硫脲的残留分析

1.3.2.1 代谢物分析方法原理

代谢物乙撑硫脲(ETU)为强极性物质,蒸气压极低,难以用气相色谱测定,如用溴化苄转化为低沸点的 S-苄基乙撑硫脲,即可进行气谱测定。

1.3.2.2 S-苄基乙撑硫脲(S-ETU)的制备

表 1 代森锰锌及其代谢物乙撑硫脲在香蕉和土壤中的添加回收率

Table 1 Recoveries of mancozeb and its metabolite ethylene-thiourea in banana and soil samples fortified with different amounts

药物组分	分析样品	添加浓度/mg·L ⁻¹	回收率/%			平均值	标准差	变异系数/%
			1	2	3			
代森锰锌	香蕉肉	0.05	97.9	98.1	96.5	97.5	0.87	0.89
		0.50	95.6	94.2	95.8	95.2	0.87	0.91
		5.00	92.3	92.0	91.8	92.0	0.25	0.28
	香蕉皮	0.05	97.5	98.2	97.8	97.8	0.35	0.36
		0.50	94.8	94.3	95.1	94.7	0.66	0.70
		5.00	90.5	92.0	91.4	91.3	0.75	0.83
	土 壤	0.05	96.7	96.4	95.9	96.3	0.66	0.69
		0.50	95.3	94.8	95.1	94.8	0.41	0.43
		5.00	89.8	90.5	91.4	90.6	0.80	0.89
乙撑硫脲	香蕉肉	0.05	96.4	95.6	96.4	96.0	0.40	0.42
		0.50	92.8	93.6	91.9	92.8	0.70	0.75
		5.00	90.1	89.6	90.4	90.0	0.31	0.34
	香蕉皮	0.05	92.3	90.6	91.5	91.5	0.85	0.93
		0.50	89.7	91.4	90.5	90.5	0.85	0.94
		1.00	88.6	89.3	89.8	89.2	0.60	0.68
	土 壤	0.05	95.3	96.7	97.2	96.4	0.98	1.02
		0.50	98.2	98.6	97.9	98.2	0.35	0.36
		1.00	89.5	89.2	90.4	89.7	0.62	0.70

取 0.5 gETU，加溴化苄 1 mL，无水乙醇回流 30 min,用 50 mL 二氯甲烷转入分液漏斗中,加 20 mL 盐酸、50 mL 蒸馏水,振摇后静置分层,弃去水层,再加 20 mL10%氢氧化钠溶液,用 2×50 mL 苯液分配提取,集中苯液,用无水硫酸钠吸水干燥后,浓缩得结晶产品,再用苯重结晶两次,得熔点 68~69 ℃的 S-ETU 结晶。

1.3.2.3 代谢物提取及纯化

分别称取捣碎的蕉肉、蕉皮和粉碎过 40 目筛土壤样品 50 g,置 250 mL 三角瓶中,加入水 50 mL,无水乙醇 100 mL,振荡 30 min,减压抽滤,准确取 100 mL 滤液于 250 mL 烧瓶中，加浓度为 1.443×10⁻⁴ g·mL⁻¹ 溴化苄乙醇溶液 2 mL，回流反应 30 min，冷却后用 100 mL 蒸馏水转入分液漏斗中，加 1 mol·L⁻¹ 盐酸 5 mL，振荡后加 50 mL 二氯甲烷，充分振荡后静置分层,弃水层,再用二氯甲烷提取 1 次,方法同上。集中二氯甲烷,加 5 mL10%氢氧化钠溶液,振荡后分别用 3×50 mL 二氯甲烷提取 3 次,集中提取液经无水硫酸钠脱水,浓缩定容 5 mL,气谱测定。

1.3.2.4 气相色谱检测

气谱仪、填充柱、检测器均同上。检测温度:气化室 260 ℃,柱温 245 ℃,检测室 246 ℃。气体流速:氮气 20 mL·min⁻¹,空气 15 mL·min⁻¹,氢气 8 mL·min⁻¹。纸速:5 mm·min⁻¹。进样量 5 μL。在此条件下,S-ETU 分离好,峰形对称,保留时间 1.24 min (图 3),最小检出量 6.82×10⁻¹⁰ g。最低检出浓度 0.014 mg·kg⁻¹。

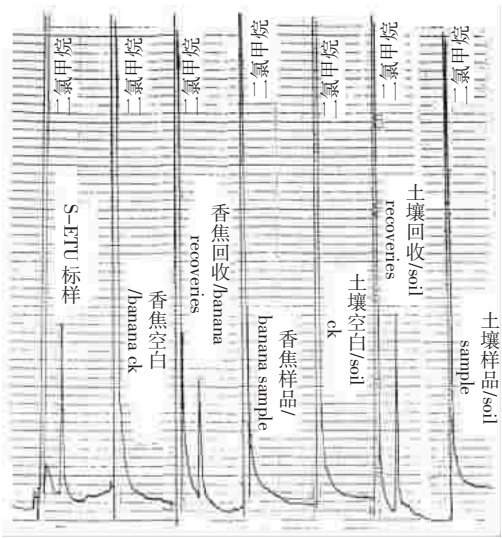


图 3 S-苄基乙撑硫脲色谱图

Figure 3 The GC map of S-ETU

1.3.2.5 工作曲线绘制

分别进样 5~40 ng 共 6 个不同浓度,在上述色谱条件下测定,以峰高 h 为纵座标,以浓度 C 为横座标得标准曲线呈一直线,回归方程为 y=2.61x+2.93,相关系数 r=0.997 4 (图 4)。

1.3.2.6 代森锰锌代谢物的回收率和方法准确度试验

取不施药的香蕉和土壤样品,分别添加 0.05、0.1 和 1 mg·kg⁻¹ 3 个浓度的 ETU 标准溶液,按上述方法提取分析测定,其回收率为 89.2%~98.2%,标准偏差 0.35~0.98,变异系数为 0.36%~1.02% (表 1)。

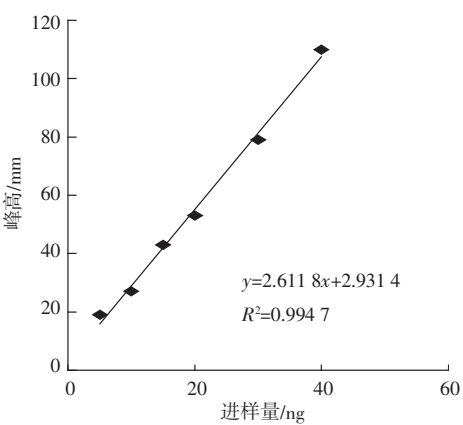


图 4 S-ETU 标准曲线

Figure 4 The standard curve of S-ETU

2 结果与分析

2.1 代森锰锌在香蕉及土壤中残留消解动态

用高剂量代森锰锌 150 倍喷施,分析该药的残留消解动态,结果是代森锰锌在蕉皮当天的残留量广西点为 2.516 mg·kg⁻¹,广东点 2.311 mg·kg⁻¹,半衰期两地均为 3 d;土壤中当天残留量广西点 2.889 mg·kg⁻¹,广东点 2.891 mg·kg⁻¹,半衰期广西 6 d、广东 5 d。施药后 28 d,代森锰锌在蕉皮中的消解率为 99.35%~99.39%,土壤中的消解率为 95.80%~95.93% (表 2),其消解曲线见图 5-1 及图 5-2。消解方程如下:

香蕉:广西 $C=2.355e^{-0.181t}$, $r=-0.993$ 0, $D/2=3.4$ d

广东 $C=2.102e^{-0.181t}$, $r=-0.994$ 2, $D/2=3.3$ d

土壤:广西 $C=2.757e^{-0.109t}$, $r=-0.996$ 7, $D/2=5.9$ d

广东 $C=2.636e^{-0.113t}$, $r=-0.997$ 4, $D/2=5.3$ d

2.2 代森锰锌及其代谢物在香蕉和土壤中的最终残留量

经两年两省 (区) 试验测定结果,42%代森锰锌 SC 于香蕉中果期始用药,在香蕉 (蕉皮) 和土壤中的

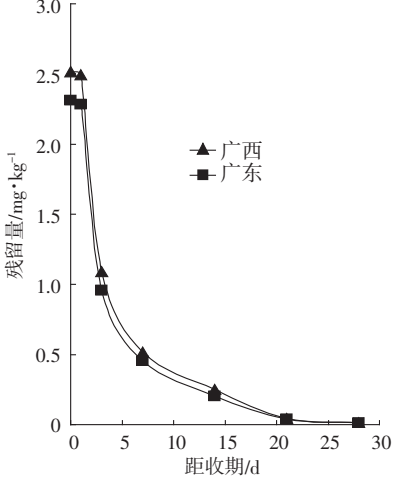


图 5-1 喷克在香蕉中的消解曲线

Figure 5-1 The degradation dynamic of mancozeb in banana

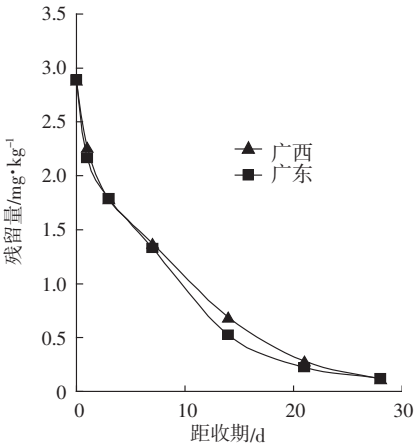


图 5-2 喷克在土壤中的消解曲线

Figure 5-2 The degradation dynamic of mancozeb in soil

最终残留量,随不同剂量、不同施药次数和距收期而异。当用低剂量 400 倍液喷施,施 2 次,距收期 14 d 时,香蕉和土壤中的最终残留量分别为 0.125~0.217 mg·kg⁻¹ 和 0.474~0.508 mg·kg⁻¹;距收期 7 d 时,分别

表 2 代森锰锌在香蕉及土壤中残留消解动态

Table 2 Degradation dynamics of mancozeb in banana and soil

样品	试验地点	残留量 (mg·kg ⁻¹)消解率 (%)						
		2 h	1 d	3 d	7 d	14 d	21 d	28 d
香蕉	广西	2.516	2.495	1.093	0.516	0.251	0.042	0.016
			0.83	56.57	79.50	90.01	98.33	99.35
	广东	2.311	2.282	0.957	0.453	0.202	0.041	0.014
			1.29	58.61	80.38	91.24	98.21	99.39
土壤	广西	2.889	2.267	1.786	1.376	0.688	0.282	0.118
			21.53	38.15	52.36	76.20	90.25	95.93
	广东	2.891	2.162	1.792	1.327	0.525	0.224	0.121
			25.24	38.04	54.10	81.83	92.26	95.80

为 0.337~0.337 mg·kg⁻¹ 和 1.198~1.287 mg·kg⁻¹; 施 4 次, 距收期 14 d 时, 分别是 0.147~0.243 mg·kg⁻¹ 和 0.435~0.682 mg·kg⁻¹; 距收期 7 d 时, 分别是 0.359~0.442 mg·kg⁻¹ 和 1.260~1.377 mg·kg⁻¹。当高剂量 150 倍液喷施 2 次, 距收期 14 d 时, 分别为 0.281~0.361 mg·kg⁻¹ 和 0.670~0.721 mg·kg⁻¹;距收期 7 d 时, 分别为 0.531~0.598 mg·kg⁻¹ 和 1.407~1.501 mg·kg⁻¹;施药 4 次,距收期 14 d 时, 分别为 0.383~0.413 mg·kg⁻¹ 和 0.733~0.832 mg·kg⁻¹; 距收期 7 d 时, 分别为 0.641~0.670 mg·kg⁻¹ 和 1.538~1.633 mg·kg⁻¹。试验测定结果还表明,代森锰锌在香蕉肉中均未检出有残留,其代谢物乙撑硫脲在蕉皮、蕉肉、土壤中均未检出,其残留量均低于检测极限 0.014 mg·kg⁻¹ (表 3)。

表 3 代森锰锌在香蕉及土壤中的最终残留量
Table 3 Final residues of mancozeb in banana and soil

地区	施药浓度/倍	施药次数	距收期/d	残留量/mg·kg ⁻¹	
				蕉皮	土壤
广 西	150	2	7	0.598	1.501
			14	0.361	0.700
		4	7	0.670	1.538
			14	0.413	0.733
	400	2	7	0.337	1.287
			14	0.125	0.474
		4	7	0.359	1.260
			14	0.147	0.435
广东	150	2	7	0.531	1.407
			14	0.281	0.721
		4	7	0.641	1.633
			14	0.383	0.836
	400	2	7	0.337	1.198
			14	0.217	0.508
		4	7	0.442	1.377
			14	0.243	0.682

注:代森锰锌在蕉肉中、乙撑硫脲在香蕉和土壤中均未检出,其残留量低于检出极限;表中数据为两年实测平均值。

Note:Mancozeb was not detected in banana pulp and ethylenethiourea was not detected both in banana and soil, their residual amounts were lower than the detection limit; the values in the table are means of the observation of two years.

3 结论

香蕉和土壤中的残留量与施药的剂量、次数呈正相关,与等收期呈负相关。试验测得最高剂量 150 倍,最多施 4 次,等收期最短 7 d 的香蕉 (皮)和土壤中的残留量分别为 0.641~0.670 mg·kg⁻¹ 和 1.538~1.633 mg·kg⁻¹。等收期最长 14 d 时香蕉 (皮)和土壤中的残

留量分别为 0.383~0.413 mg·kg⁻¹ 和 0.733~0.832 mg·kg⁻¹。试验还表明,代森锰锌在蕉肉中,代谢物乙撑硫脲在香蕉、土壤中均未检出,其残留量均低于检出极限。结果说明在香蕉中的残留量还在联合国 FAO/WHO 规定的允许范围内 (CS₂=1 mg·kg⁻¹,ETU=0.1 mg·kg⁻¹)。

代森锰锌用作防治香蕉病害,建议推荐 42%代森锰锌 SC 使用浓度 300~400 倍,施药 2~4 次,每次间隔 7~10 d,最后 1 次施距收获期 7~14 d,其蕉肉中残留量未检出,蕉皮中的残留量为 0.125~0.442 mg·kg⁻¹。均低于 FAO/WHO 规定代森锰锌在香蕉的最高允许残留量 1 mg·kg⁻¹ (以 CS₂ 计),乙撑硫脲为 0.1 mg·kg⁻¹。按此推荐量和施用原则实施是安全的。

参考文献:

[1] 曹爱华, 徐光军, 李义强, 等. 代森锰锌在烟草中的残留分析[J]. 烟草科技/烟草化学, 2005, 7: 24-26.
CAO Ai-hua, XU Guang-jun, LI Yi-qiang, et al. Analysis of mancozeb residue in tobacco[J]. *Tobacco science&technology/tobacco chemistry*, 2005, 7: 24-26.

[2] 冯秀琼, 李 琥. 代森锰锌及其代谢物乙撑硫脲在苹果及土壤中的残留研究[J]. 农药, 1997, 36 (5): 31-33.
FENG Xiu-qiong, LI Hu. A study on the residues of mancozeb and its metabolite ethylenethiourea in apples and soils[J]. *Pesticides*, 1997, 36 (5): 31-33.

[3] 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, 2001, 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*, 2001, 23 (1): 69-71.

[4] 金 怡, 石利利, 单正军, 等. 代森锰锌及其代谢产物在荔枝与土壤中的残留动态[J]. 农村生态环境, 2005, 21 (2): 58-61.
JIN Yi, SHI Li-li, SHAN Zheng-jun, et al. Dynamics of residues of mancozeb and its metabolite in lichi and soil[J]. *Rural Eco Environment*, 2005, 21 (2): 58-61.

[5] 徐应明, 秦冬梅, 何丽丽, 等. 马铃薯和土壤中代森锰锌的气相色谱分析方法[J]. 环境化学, 2007, 26 (4): 535-537.
XU Ying-ming, QIN Dong-mei, HE Li-li. An analytical method for determination of mancozed in potatoes and soil by gas chromatography [J]. *Environmental Chemistry*, 2007, 26 (4): 535-537.

[6] 马恒麟, 纪 然, 张永刚. 西瓜、瓜叶及土壤中代森锰锌残留气相色谱分析方法的研究[J]. 农药学学报, 2000, 2: 63-70.
MA Heng-lin, JI Ran, ZHANG Yong-gang. Study on an analytical method for determination of mancozeb residue in watermelon, watermelon leaf and soil by gas chromatography[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2000, 2: 63-70.