

多菌灵在草莓与土壤中的残留动态研究

郑志琴, 魏朝俊, 张志勇, 贾临芳, 梁 丹, 赵建庄

(北京农学院, 北京 102206)

摘 要:采用高效液相色谱(HPLC)分析方法,研究了多菌灵在草莓与土壤中的消解动态和最终残留。分析结果表明,多菌灵最低检出浓度为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,添加浓度在 $0.05 \sim 2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 范围内,回收率为 81.6%~102.6%,变异系数为 1.44%~5.35%。田间试验结果表明,多菌灵推荐浓度和加倍浓度在草莓中的消解动态方程分别为 $C=3.212 2e^{-0.135 t}$ 、 $C=8.810 3e^{-0.137 t}$,土壤中的消解动态方程分别为 $C=2.941 1e^{-0.101 t}$ 、 $C=6.173 3e^{-0.114 t}$ 。多菌灵消解较快,草莓中的消解半衰期为 4.2~6.7 d,土壤中的消解半衰期为 5.4~7.3 d。加倍浓度和推荐浓度各施药 2 次,30 d 后残留量均降至 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以下,低于多菌灵在果蔬中最大允许残留量(MRL) $0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

关键词:多菌灵;残留;草莓;土壤

中图分类号:X592 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2010)10-1948-05

Residue Dynamics of Carbendazim in Strawberry and Soil

ZHENG Zhi-qin, WEI Chao-jun, ZHANG Zhi-yong, JIA Lin-fang, LIANG Dan, ZHAO Jian-zhuang

(Beijing University of Agriculture, Beijing 102206, China)

Abstract: An analytical method “high-performance liquid chromatography (HPLC)” was conducted to reveal residual dynamics and eventual residue of carbendazim in strawberry and soil. The results showed that the limit of determination was $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. When the added concentration of carbendazim ranged from $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ to $2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, the recoveries changed from 81.6% to 102.6% and the coefficients of variation varied from 1.44% to 5.35%. Carbendazim degrades comparatively fast and the result indicated that the kinetic equations of carbendazim degradation in strawberry were $C=3.212 2e^{-0.135 t}$ and $C=8.810 3e^{-0.137 t}$, and the half lives were 4.2~6.7 d, the kinetic equations of carbendazim degradation in soil were $C=2.941 1e^{-0.101 t}$ and $C=6.173 3e^{-0.114 t}$, and the half lives were 5.4~7.3 d. Double concentration and recommended concentration were respectively applied to deliver drug for twice, and the final residue showed that carbendazim residues were dropped below $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ after the residual 30 d, which was below the maximum allowable residues of carbendazim (MRL) $0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Keywords: carbendazim; residue; strawberries; soil

多菌灵[carbendazim, N-(2-苯并咪唑基)氨基甲酸甲酯], 又名苯并咪唑 44 号、棉萎灵, 是一种高效、低毒、广谱的内吸性苯并咪唑类(benzimidazoles)杀菌剂, 能防治水稻、棉花、蔬菜、果树等多种作物由真菌

(如半知菌、多子囊菌)引起的多种病害, 通过干扰病原菌有丝分裂中纺锤体的形成, 影响细胞分裂, 起到杀菌作用, 可用于防治草莓灰霉病和白粉病两大病害, 是目前应用广泛的药剂之一。多菌灵在环境和农作物中的残留情况一直备受关注, 国内外关于多菌灵残留的研究针对茶叶、油菜、小麦、香草兰^[1-4]等均有报道, 而其在草莓和土壤中残留消解动态则鲜见报道。为了解多菌灵在草莓与土壤中的残留及消解动态特性, 进行了 50% 的多菌灵可湿性粉剂在草莓与土壤中的消解动态及最终残留量试验, 并对该药使用后对生态环境的安全性进行了评价, 以期多菌灵的安全合理使用提供相应的生态环境资料和科学依据。

收稿日期: 2010-05-02

基金项目: 2010 年度北京市属高等学校人才强教深化计划——学术创新人才(PHR201006124); 北京果园常用农药残留检测技术研究与应用(Z09060500600906); 北京市属高等学校人才强教深化计划资助项目——蔬菜优质安全生产理论与技术体系创新研究(PHR200907136); 农产品加工及贮藏工程北京市重点建设学科(PXM2009-014207-078172)

作者简介: 郑志琴(1985—), 女, 山西人, 硕士研究生, 主要从事农药残留分析方向的研究。E-mail: zhengzhiqin614@163.com

通讯作者: 赵建庄 E-mail: zhaojianzhuang@263.net

1 材料与方法

1.1 供试材料

1.1.1 供试作物

草莓为设施温室栽培,试验期间平均温度 20 ℃,平均相对湿度 75%,温、湿度日变化稳定。供试土壤为壤土。

1.1.2 供试农药与试剂

50%的多菌灵可湿性粉剂(上海富民农业植物保护有限公司);100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 多菌灵标准品(由中国计量科学研究院提供);甲醇色谱纯试剂(J.T.Baker, US-A);无水硫酸钠、氢氧化钠(分析纯,北京化学试剂公司);Florisil 固相萃取小柱(天津博纳艾杰尔科技有限公司);0.45 μm 微孔滤膜(上海新亚净化器件厂)。

1.1.3 试验仪器与设备

Agilent1200 高效液相色谱仪,配置可变波长紫外检测器和色谱工作站(美国 Agilent 公司);色谱柱(Eclipse XDB-C18, 4.6 mm $\times$ 150 mm, 5 μm);SGY-II 型多功能光化学反应仪(南京斯东柯电气设备有限公司);KQ-600 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);RE-52AA 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂);303-AO 型台式培养箱(南通科学仪器厂);高速组织匀浆机(天津市泰斯特仪器有限公司);万分之一分析天平(上海精密科学仪器有限公司);SANYO 超低温冰箱(-80 ℃);DP-01 溶剂过滤器;移液枪(德国 Eppendorf 公司);其他玻璃仪器。

1.2 试验方法

1.2.1 田间试验

参照《中华人民共和国农业行业标准(农药残留试验准则)》^[9]设计试验,田间试验地点在北京农学院产业集团实验站。

50%多菌灵可湿性粉剂在草莓中的消解动态试验:设3个重复小区,每小区面积 20 m²。按照一次施药多次取样方法,在草莓全株均匀喷施,以植株表面湿润并有药液滴下为准,设置推荐浓度和加倍浓度2种施药剂量,有效成分为 50 g $\cdot\text{hm}^{-2}$ 和 100 g $\cdot\text{hm}^{-2}$ 。在施药后 2 h 和 1、3、5、7、14、21、30 d 随机采集草莓果实样品,密封于惰性塑料袋中,贮藏于-80 ℃冰箱中待测。

50%多菌灵可湿性粉剂在土壤中的消解动态试验:在试验地块附近另选一块表面平整的地块,与草莓中消解动态试验同时施药,对土壤表面均匀喷施,设置推荐浓度和加倍浓度2种施药剂量,有效成分为

50 g $\cdot\text{hm}^{-2}$ 和 100 g $\cdot\text{hm}^{-2}$ 。在施药后 2 h 和 1、3、5、7、14、21、30 d 随机采集土壤(0~10 cm 深)样品,过 0.8 mm 筛,密封于惰性塑料袋中,贮藏于-80 ℃冰箱中待测。

50%多菌灵可湿性粉剂在草莓和土壤中的最终残留试验:试验地点和施药剂量同上,设置3次重复,各剂量每隔 7 d 施药 1 次,连续施药 2 次,末次施药后的第 7、14、30 d 分别采集草莓样品,同步采集土壤样品,均置于-80 ℃冰箱中待测。

1.2.2 样品测定

1.2.2.1 样品提取

称取 10 g 经高速组织匀浆机匀浆的草莓样品,加入 20 mL 乙腈和 2 mL NaOH(2 mol $\cdot\text{L}^{-1}$)溶液,超声提取 30 min,抽滤,并用乙腈冲洗残渣 3 次,合并提取液,过无水 Na₂SO₄ 脱水,收集脱水后溶液,60 ℃旋转蒸发近干,加入 2 mL 甲醇溶解,待净化。

称取 10 g 土壤样品,提取步骤同草莓样品。

1.2.2.2 样品净化

Florisil 固相萃取小柱(固定相为 C18),用 2 mL 甲醇预淋洗,待液面降至硅胶顶部时,将样品溶液上柱,再用少量甲醇洗涤浓缩瓶后上柱,弃去淋洗液,用 5 mL 甲醇淋洗净化柱,收集淋洗液,60 ℃蒸发浓缩近干,甲醇定容至 1.0 mL,过 0.45 μm 滤膜,待 HPLC 测定。

1.2.3 色谱检测条件

Agilent1200 高效液相色谱仪;色谱柱 Zorbax Eclipse XDB-C18;流动相为甲醇:磷酸盐缓冲液(pH 6.8)=40:60(V:V);流速 1.0 mL $\cdot\text{min}^{-1}$;波长 285 nm;柱温 40 ℃;进样量 10 μL 。

在上述条件下,多菌灵的保留时间为 6.5 min。

2 结果与分析

2.1 多菌灵残留分析方法

2.1.1 标准曲线

在上述色谱条件下,测定多菌灵标准系列溶液(0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 mg $\cdot\text{L}^{-1}$),多菌灵标准品液相色谱图见图 1。以标准溶液浓度为横坐标,峰面积为纵坐标作多菌灵标准工作曲线,其标准曲线方程为 $Y=45.829X+0.9728$, $R^2=0.9984$ ($n=5$)。结果表明,在 0.05~5.0 mg $\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内,多菌灵含量与峰面积有良好的线性关系(图 2)。此方法最小检出量为 5×10^{-10} g,最低检出限为 0.05 mg $\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

2.1.2 添加回收率

取空白草莓与土壤样品,进行添加回收试验,添

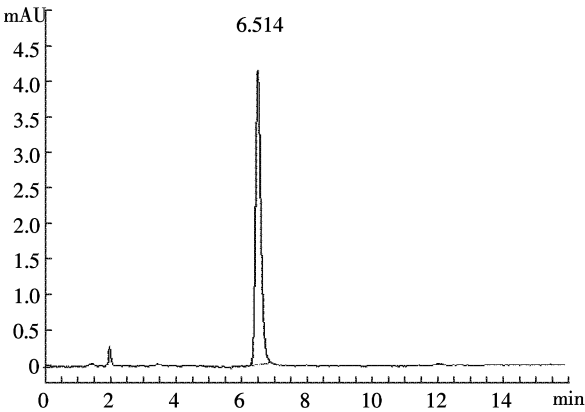


图 1 多菌灵标准品液相色谱图(1 µg·mL⁻¹)
Figure 1 HPLC of carbendazim(1 µg·mL⁻¹)

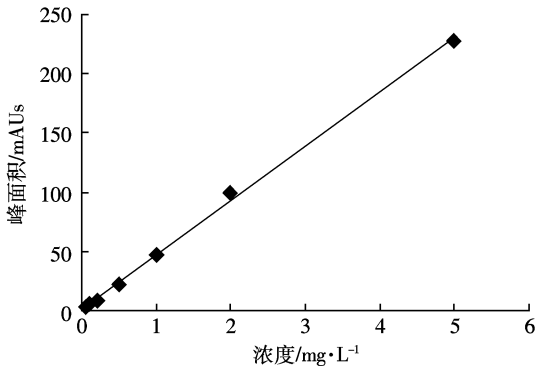


图 2 多菌灵标准曲线
Figure 2 The standard curve of carbendazim

加浓度为 0.05、0.5、2.0 mg·kg⁻¹，每个浓度 3 个平行。结果表明,多菌灵在草莓与土壤中的添加回收率分别在 81.6%~97.2%和 89.1%~102.6%之间, 变异系数在 2.57%~5.35%和 1.44%~5.03%之间(表 1)。从样品谱图(图 3 和图 4)看出,该方法对多菌灵有良好的分离效果,符合农药残留试验准则要求,可以用于多菌灵在草莓和土壤中的残留分析测定。

2.2 多菌灵在草莓和土壤中的消解动态

表 1 多菌灵在草莓和土壤中的添加回收率
Table 1 The recoveries of carbendazim in strawberry and soil

样品	添加浓度/ mg·kg ⁻¹	回收率/%				变异系 数/%
		I	II	III	平均	
草莓	0.05	84.0	80.7	80.1	81.6	2.57
	0.5	87.7	96.4	88.3	90.8	5.35
	2.0	96.9	93.5	101.2	97.2	3.97
土壤	0.05	87.3	94.2	85.8	89.1	5.03
	0.5	103.5	96.4	98.6	99.5	3.65
	2.0	101.7	104.3	101.8	102.6	1.44

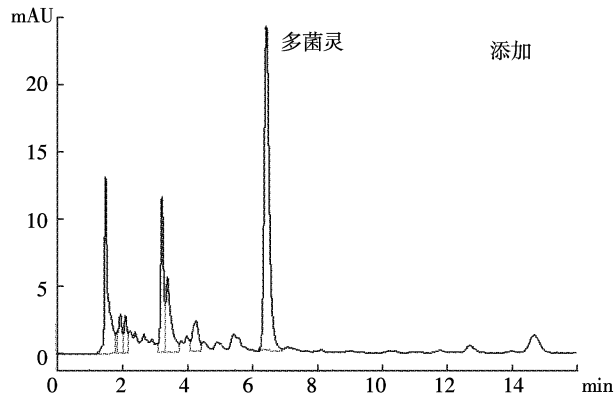
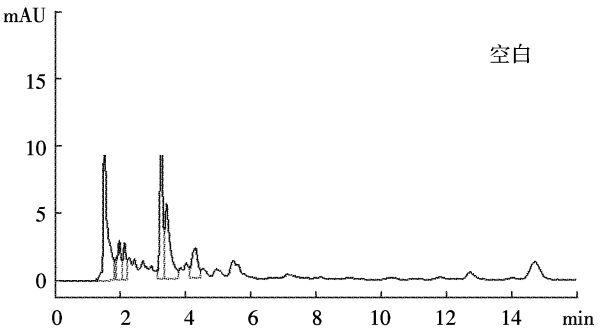


图 3 草莓样品空白及添加多菌灵液相色谱图
Figure 3 HPLC of CK and carbendazim in strawberry

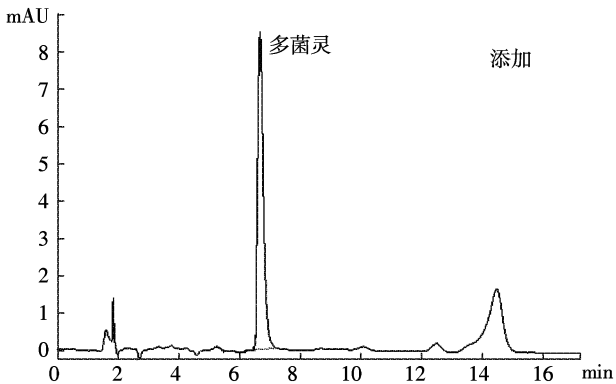
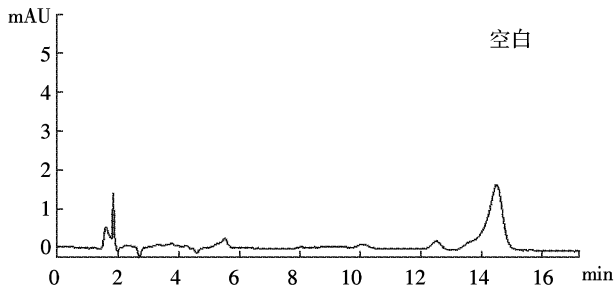


图 4 土壤样品空白及添加多菌灵液相色谱图
Figure 4 HPLC of CK and carbendazim in soil

依据上述残留分析方法,对草莓和土壤的消解动态试验样品进行了分析测定,以多菌灵残留量对施药后时间作图(图 5)。从图中可以看出,随着时间的延长,其残留量逐渐下降。消解动态曲线符合一级反应动力学方程 $C_t=C_0e^{-kt}$ (式中 C_0 为施药后的初始残留量, k 为消解速率常数, t 为施药后的天数, C_t 为施药后 t 时刻的残留量),多菌灵在草莓和土壤中的消解动力学方程见表 2。试验结果表明,加倍浓度 $100\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$ 消解速率比推荐浓度($50\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$)慢,推荐浓度多菌灵在草莓和土壤中的半衰期分别为 4.28 d 和 5.42 d,加倍浓度半衰期分别为 6.69 d 和 7.36 d,加倍浓度半衰期长于推荐浓度。

表 2 多菌灵在草莓和土壤中的消解方程				
Table 2 Degradation equations of carbendazim in strawberry and soil				
施药浓度/ $\text{g}\cdot\text{hm}^{-2}$	试验材料	动力学方程	R^2	半衰期/d
50	草莓	$C=3.212\ 2e^{-0.135\ 4t}$	0.961 5	4.28
	土壤	$C=2.941\ 1e^{-0.101\ 1t}$	0.973 5	5.42
100	草莓	$C=8.810\ 3e^{-0.137\ 9t}$	0.986 4	6.69
	土壤	$C=6.173\ 3e^{-0.114\ 4t}$	0.982 2	7.36

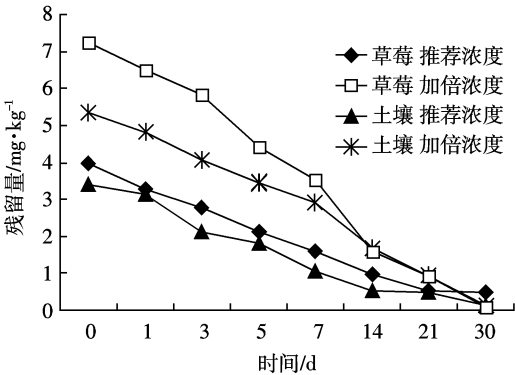


图 5 多菌灵在草莓和土壤中的消解动态
Figure 5 Residual dynamics of carbendazim in strawberry and soil

2.3 多菌灵在草莓和土壤中的最终残留

依据上述残留分析方法,对草莓和土壤的最终残留试验样品进行了分析测定,测定结果见表 3。两种施药剂量各连续施药 2 次,末次施药后 7 d 多菌灵残留量均降至 $1.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右,14 d 后残留量均降至 $1.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以下,30 d 后残留量均降至 $0.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以下,低于多菌灵在果蔬中最大允许残留量(MRL) $0.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,残留量均为加倍浓度大于推荐浓度。

3 讨论

(1)我国规定多菌灵在果蔬上最大允许残留量

表 3 多菌灵在草莓和土壤中的最终残留量				
Table 3 Residual amount of carbendazim in strawberry and soil				
	施药浓度/ $\text{g}\cdot\text{hm}^{-2}$	残留量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$		
		施药后 7 d	施药后 14 d	施药后 30 d
草莓	50	1.25	0.66	ND
	100	1.67	0.89	0.09
土壤	50	1.52	0.52	ND
	100	1.88	0.97	ND

(MRL)为 $0.50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。本试验表明,推荐浓度 $50\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$ 和加倍浓度 $100\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$,30 d 后多菌灵在草莓上的残留量均低于 MRL 值,未超出残留限量。但加倍浓度半衰期长于推荐浓度,随着农药用量的增加,其残留量增加,直接影响果品的安全食用。

(2)本试验结果表明多菌灵在土壤中半衰期为 5.4~7.3 d,消解较快。王中等^[4]研究表明多菌灵在土壤中半衰期为 7.6~9.0 d,与本试验结果差异不大;张玉婷等^[3]研究表明多菌灵在土壤中半衰期为 26.6~34.5 d,与本试验结果差异较大。究其原因,Sangita Thapar 等^[6]研究表明,多菌灵在粘土和粘壤土中的降解速度比在砂土中快;Torstensson L 等^[7]的研究表明,多菌灵在土壤中的持久性因土壤类型而异,说明环境条件及土壤类型的不同会影响多菌灵在土壤中的半衰期。本试验所采土壤为壤土,半衰期较短,可能由于实验地为设施温室条件,室内高温高湿,灌溉频繁,微生物群落多等环境条件最终导致半衰期较短的结果。

(3)最终残留试验表明,多次施药造成农药残留积累,连续 2 次施药后 14 d 多菌灵残留量仍偏高,30 d 后残留量低于 $0.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。因此,严格按照推荐浓度和施药次数合理使用农药,对于保证果蔬食品安全有重要意义。但农药大部分残留在果实表面,建议消费者食用草莓之前用流水清洗以降低农药残留。

4 结论

试验采用高效液相色谱紫外检测法测定草莓与土壤中多菌灵的残留量,试验结果表明,多菌灵在草莓中的消解半衰期为 4.2~6.7 d,在土壤中的消解半衰期为 5.4~7.3 d,属于易降解农药($T_{1/2}<30\text{ d}$)^[8]。连续 2 次施药 30 d 后残留量低于国家 MRL 限量标准。施药浓度或施药次数增大,消解半衰期增长,易造成残留量超标,应尽量避免高浓度或连续多次施药。

参考文献:

[1]樊 丹,甘小泽,卢耀英,等.多菌灵在茶叶中的残留动态研究[J].农

- 业环境科学学报, 2005, 24(增刊):298-300.
- FAN Dan, GAN Xiao-ze, LU Yao-ying. Dissipation dynamics of carbendazim in tea[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(Suppl): 298-300.
- [2] 游子涵, 陈智东, 柳训才, 等. 油菜植株及其土壤中多菌灵残留检测及动态[J]. 农药, 2006, 45(8):552-553.
- YOU Zi-han, CHEN Zhi-dong, LIU Xun-cai, et al. Carbendazim residue detection and dissipation dynamics in rapeseed plants and soil[J]. *Agrochemicals*, 2006, 45(8):552-553.
- [3] 张玉婷, 郭永泽, 刘磊, 等. 50%多菌灵 WP 在小麦和土壤中的残留动态研究[J]. 天津农业科学, 2007, 13(4):52-54.
- ZHANG Yu-ting, GUO Yong-ze, LIU Lei, et al. The residue dynamics of carbendazim 50% WP in wheat and soil[J]. *Tianjin Agricultural Sciences*, 2007, 13(4):52-54.
- [4] 王中, 侯宪文, 邓晓, 等. 多菌灵在香草兰和土壤中的残留动态[J]. 生态环境学报, 2009, 18(2):535-539.
- WANG Zhong, HOU Xian-wen, DENG Xiao, et al. Residual dynamics of carbendazim in the vanilla and soil[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(2):535-539.
- [5] 中华人民共和国农业行业标准(农药残留试验准则)[J]. 农业质量标准, 2004(4):29-33.
- The People's Republic of China agricultural industry standards(Guidelines for pesticide residue testing)[J]. *Agricultural Quality Standards*, 2004(4):29-33.
- [6] Sangita Thapar, Ravibhushan, Mathur R P. Degradation of organophosphorus and carbamate pesticides in soil: HPLC determination[J]. *Biomedical Chromatography*, 1995, 9:18-22.
- [7] Torstensson L, Wessen B. Interactions between the fungicide benomyl and soil microorganisms[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1984, 16(5):445-452.
- [8] 秦冬梅. 克菌丹 50%可湿性粉剂在草莓与土壤中的残留动态研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(3):1190-1193.
- QIN Dong-mei. Residual dynamics of captan in strawberry and soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(3):1190-1193.
- [9] 张少军, 杨更亮, 陈勇达, 等. 丙酯草醚在油菜和土壤中的残留动态研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(5):1037-1041.
- ZHANG Shao-jun, YANG Geng-liang, CHEN Yong-da, et al. Pyribambenz-propyl residue dynamics in rape and soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(5):1037-1041.