

克露在荔枝果树上的残留代谢消解规律 及安全性评价

卢植新, 林明珍, 黄辉晔, 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:克露是霜脲氰和代森锰锌组成的多元混合制剂。试样经粉碎溶剂浸泡提取,混合柱净化,霜脲氰和代谢物乙撑硫脲用液相色谱定量,代森锰锌气相色谱定量。在广西和广东采用田间试验方法进行了克露在荔枝果(皮)中的消解动态试验。结果表明,3 d 消解率分别为 83.53%和 82.96%,21 d 消解率均>97.00%。半衰期(T.2)分别为 24 h 和 19.2 h;土壤中的消解速率与果(皮)相仿,半衰期两地分别为 20 h 和 18 h。代森锰锌在荔枝果(皮)和土壤中均能产生代谢物乙撑硫脲,其产生量,荔枝果(皮)约为母体的 4.68%~5.78%,土壤约为母体的 8.26%~9.17%,最终残留检测,残留量与施药次数呈正相关,与距收期呈负相关。在果肉中均未检出有残留,即使采用最高浓度 250 倍,最多 5 次,最短距收期 3d,在果(皮)和土壤中的残留也仅分别 0.365 7~0.373 5 mg·kg⁻¹ 和 0.421 9~0.483 1 mg·kg⁻¹, 参照欧共体规定代森锰锌 MRL 值 0.5 mg·kg⁻¹,分析结果均在允许值范围内。据此,说明用 72%克露在荔枝挂果期用 250~500 倍,施药 4~5 次,距收期 3~21 d 是安全的。

关键词:克露; 荔枝; 土壤; 残留消解代谢

中图分类号:X592 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2005)06-1203-05

Residual Dynamics of Curzate in Lichee Tissues and Soil

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

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

Abstract: Curzate, a fungicide, is a formulation of cymoxanil and mancozeb. Cymoxanil and metabolite ethylenethiourea (ETU) of mancozeb were determined by HPLC, and miancozeb by GC in the present study. The result showed that the minimum detectable limits were 2.1×10⁻⁹ g for Cymoxanil, 1.3×10⁻¹⁰ g for mancozeb and 2.5×10⁻¹⁰ g for ETU, respectively. The minimum detectable concentrations were found to be: 0.02 mg·kg⁻¹ for lichee skin; 0.015 mg·kg⁻¹ for flesh and 0.01 mg·kg⁻¹ for soil, respectively. In terms of cymoxanil, mancozeb and ETU were, respectively, 0.025 mg·kg⁻¹ and 0.02 mg·kg⁻¹ for the three kinds of samples. The average recoveries were 84.0%~94.0% for cymoxanil, 89.2%~95.9% for mancozeb, 89.1%~95.1% for ETU, respectively, fortified in the plant tissues. The coefficients of variation were 0.93~6.67. The half-lives of were 19.2~24 hours in lichee skin and 18~20 hours in the soil. In addition, over 97% had degraded after 21 days the curzate was applied.It has been also found that the highest residues of curzate were in an arrange of 0.365 7~0.373 5 mg·kg⁻¹ in lichee skin, 0.421 9~0.483 1 mg·kg⁻¹ in the soil, and untreated in lichee, flesh at harvest time. It may be concluded that in consideration of the MRL (0.5mg·kg⁻¹) of EU, application curzate with dilutions of 250~500 times and spraying 4~5 times of 72% curzate WP over the plant growth will cause little problems for food safety.

Keywords: Curzate; Lichee; soil; residues

克露 (curzate-mg), 通用名: 霜脲氰+代森锰锌

收稿日期:2005-01-21

基金项目:农业部“九五”重点项目(199906)

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:lxnngx@163.com

(cymoxanil+mancozeb)。美国杜邦公司生产的 72%克露 WP 是由 8%霜脲氰与 64%代森锰锌混配而成的复合杀菌剂,属低毒农药,对作物霜霉科的疫霉属、单轴霉属、霜霉属等造成的霜霉病、疫霉病有较好的防治效果,在我国南方防治荔枝霜霉病、疫霉病因其特别

有效而被广泛应用,但使用后在果实中的消解动态及残留安全性如何,怎样使用才安全,在国内外尚未有研究报道。作者在我国进行了 2 年两地试验测定。

1 材料及方法

1.1 残留试验设计及试样采集

试验点设在广西南宁市柳沙园艺场、广州市郊两地,分 2 年重复进行。供试农药为 72%克露 WP(美国杜邦公司提供)。荔枝品种:丁香荔。最终残留试验设 250 倍、500 倍 2 个浓度,分别于荔枝小果至成熟期施 4 次和 5 次,最后 1 次药距收期 3、7、14、21 d。残留消解动态试验采用高剂量 250 倍,多次施药 1 次采收,即施药后 1、3、6、24 h、2、3、7、14、21 d 分别采样,另设喷清水为空白对照。药液量以手摇杆式喷枪均匀喷洒于树冠叶片上滴水为宜。每处理 3 次重复,每重复 3 棵树。以上试验,按设定日期在荔枝树的东、南、西、北、中五点,土壤在树冠下 0~10 cm 土层在东、南、西、北向每点取荔枝,土壤各 0.5 kg,混合后分别取代表性样各 1 kg,装入保鲜袋并在-20℃冰库保存待分析。

1.2 实验室分析

1.2.1 仪器及试剂

仪器:HP1050 液相色谱仪(美国惠普公司产)。GC-17A 气相色谱仪 FPD.S 检测器(日本岛津公司产)、组织捣碎机、旋转蒸发仪、振荡器、层析柱及实验室常用器具等。

试剂及参比物:甲醇、二氯甲烷、石油醚、乙酸乙酯、抗坏血酸、氯化亚锡、盐酸、无水乙醇等均为 AR 级;霜脲氰 99.6%、代森锰锌 81.2%、乙撑硫尿(ETU) 97.19%等标样(杜邦公司提供)。

1.2.2 克露残留量分析

1.2.2.1 分析原理

克露的 2 个有效组分中霜脲氰在作物体中主要以本体存在,并随时空变化而消解。因其热稳定性较差,故以液相色谱检测定量。而另 1 组分代森锰锌在作物有机体中除以本体的形式存在外,尚随时空变化产生有毒的代谢产物乙撑硫脲(ETU),故测其残留物时必须本体及代谢物均测定。而代森锰锌的分析定量原理是:根据代森锰锌与氯化亚锡-盐酸溶液在密闭反应瓶中,恒温加热条件,产生二硫化碳气体,抽取反应瓶上部的气体进行气相色谱分析,测得二硫化碳气体量,由此得出在此条件下二硫化碳对代森锰锌的产率,把样品在同样条件下进行反应,测定其生成二硫化碳的量,将 CS₂ 转成代森锰锌的含量,需除以系数

0.57。其代谢物乙撑硫脲(ETU)为强极性物质,蒸汽压极低,高温易分解难以用气相色谱测定,因此,选用液相色谱检测定量。

1.2.2.2 样品制备

把荔枝果果皮和果肉分别于组织捣碎机捣碎(果皮捣碎时需加皮重的 3 倍蒸馏水后捣碎);土壤经自然风干后粉碎过 40 目筛,装于广口玻璃瓶中。

1.2.2.3 样品提取

霜脲氰提取。荔枝果肉或果皮:称取经组织捣碎的果肉或果皮 50 g 置于三角瓶中,加 60 mL 乙酸乙酯浸泡过夜后,振荡 30 min 后抽滤,滤渣用 40 mL 乙酸乙酯洗涤两次,合并全部滤液转入分液漏斗中,振摇,静置分层后,收集有机相,水相再用 20 mL 乙酸乙酯重萃取 1 次,收集乙酸乙酯全部提取液,经无水硫酸钠干燥后置于旋转蒸发器中浓缩至干。土壤:称取粉碎土样 20 g 置于三角瓶中,加 60 mL 甲醇浸泡过夜后,振摇 30 min,抽滤,用 50 mL 甲醇冲洗滤渣,收集全部滤液置于旋转蒸发器浓缩至干。

代森锰锌提取。称取捣碎的荔枝果肉、果皮样和经粉碎过 40 目筛土壤样各 50 g(土壤样另加 29 mL 蒸馏水),置于反应瓶中,加 0.2 g 抗坏血酸、3 g 氯化亚锡和 150 mL 10%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 30 min 取出振摇 5 min,最后放入 40℃恒温水浴中,用微量注射器吸取反应瓶上部空间气体进色谱定量(免进一步净化程序)。

代谢物乙撑硫脲(ETU)提取。称取捣碎的荔枝果肉、果皮和经粉碎过 40 目筛土壤样品各 50 g 置于具塞三角瓶中,加入甲醇 80 mL 浸泡过夜,振荡 30 h,用布氏漏斗抽滤,用甲醇 30 mL 分多次洗涤三角瓶及滤渣,合并滤液,转置分液漏斗中,用 80、60、60 mL 石油醚振摇洗涤 3 次,静置分层后,弃去石油醚,将甲醇提取液在旋转蒸发器上浓缩约至 10 mL。再转入分液漏斗中,加入 20 g KF·2H₂O 和 0.6 氯化铵,振摇使完全溶解,用二氯甲烷:甲醇(9:1, V/V)萃取 2 次(100 mL×2),合并萃取液并经无水硫酸钠干燥、置于旋转蒸发器中浓缩至 1~2 mL。

1.2.2.4 样品净化

霜脲氰柱净化。柱内依次装入少许玻璃棉、2 cm 无水硫酸钠、10 g 弗罗里硅土、1 g 混合净化剂(活性炭:助滤剂 454=5:1, m/m)、2 cm 无水硫酸钠。用 20 mL 甲醇:二氯甲烷(4:1, V/V)混合液预洗层析柱,用少量混合液将果肉、果皮、土壤各样品的浓缩提取液无损

地移入层析柱中,用 80 mL 上述甲醇、二氯甲烷混合液淋洗、收集淋洗液、浓缩至干,用甲醇定容,气谱定量。

ETU 柱净化。层析柱依次填入少许玻璃棉、2 cm 无水硫酸钠、混合净化剂(弗罗里硅土:活性炭=10:1, *m/m*)、2 cm 无水硫酸钠,用 25 mL 混合液(二氯甲烷:无水乙醇=95:5 *V/V*)预洗,然后将提取浓缩液无损地移置层析柱中,用少量混合液多次洗涤盛器并转入柱中,再用 80 mL 混合液淋洗,收集淋洗液,在旋转蒸发器中浓缩至干,用流动相(甲醇:水=30:70, *V/V*)定容,并用 Millipore 专用滤膜滤器过滤后液相色谱定量。

1.2.2.5 仪器分析条件

霜脲氰液谱测定条件:HP1050 惠普产液谱仪,484 紫外光度检测器,波长 254 nm;色谱柱 C₁₈,250×4.6 mm;流动相为甲醇:缓冲液(KH₂PO₄)(缓冲液配制:称 2.07 g 磷酸二氢钾溶于 3 000 mL 双蒸馏水中,用磷酸调 pH 为 2.65)=600 mL:550 mL;流速 1 mL·min⁻¹;纸速 25 mm·min⁻¹。

ETU 液谱测定条件:惠普产 HP1050 液谱仪,484 紫外光度检测器,波长 254 nm;色谱柱 C₁₈,250×4.6 mm;流动相为甲醇:水=30:70 (*V/V*);流速 0.4 mL·min⁻¹。

代森锰锌气谱测定条件:日本岛津产 GC-17A. FPD(S)气谱,色谱柱 2 m×3 mm 玻璃柱,5%SE-30. GCS 880AW DMCS,80~100 目;温度:柱温 65℃,气化室 150℃;检测室 145℃。气量:N₂=251 mL·min⁻¹,H₂=151 mL·min⁻¹,Air=301 mL·min⁻¹。纸速:50 mm·min⁻¹。

代森锰锌转化物(CS₂)标准曲线绘制:于反应瓶中加 50 mL 水及一定浓度 CS₂ 标准溶液(以丁酮为溶剂),在上述色谱条件下测定,以进样浓度 *c* 的平方对

数 log*c*² 为横坐标,相应进样量峰高 *h* 的对数 log*h* 为纵坐标,绘得 log*c*²-log*h* 标准曲线,其线性回归方程 *y*=0.366 3*x*+2.360 4,相关系数 *r*=0.987 0。

霜脲氰的标准曲线绘制:将霜脲氰标准品分别配成系列不同浓度标准液,以进样量为横坐标,相应量的色谱峰高为纵坐标,绘制标准曲线,其线性回归方程 *y*=1.36*x*+1.146 3,相关系数 *r*=0.999 0。

代谢物乙撑硫脲(ETU)标准曲线绘制:称取 ETU 标准样,溶解在 30%的甲醇水溶液中,在上述色谱条件下分别进 5、10、20、30、40 ng 量,以进样量为横坐标,相应的峰高为纵坐标绘得标准曲线,其线性回方程 *y*=2.54*x*+2.83,相关系数 *r*=0.997 6。

在上述检测条件下,它们的最低检出量霜脲氰为 2.1×10⁻⁹ g、代森锰锌母体为 1.326×10⁻¹⁰ g、ETU 为 2.5×10⁻¹⁰ g。最低检出浓度,霜脲氰为果皮 0.02 mg·kg⁻¹、果肉为 0.015 mg·kg⁻¹、土壤为 0.01 mg·kg⁻¹;代森锰锌母体:果皮、果肉、土壤均为 0.025 mg·kg⁻¹,ETU:果皮、果肉、土壤均为 0.02 mg·kg⁻¹。

相对保留时间:霜脲氰为 6.02 min、CS₂ 为 0.85 min、ETU 为 7.5 min。各组份分离好,峰形对称。

1.2.2.6 添加回收率试验

在荔枝肉、荔枝皮、土壤空白样品中分别添加霜脲氰 0.05~0.20 mg·kg⁻¹、代森锰锌(CS₂)0.2~5.0 mg·kg⁻¹、乙撑硫尿(ETU)0.05~1.00 mg·kg⁻¹ 设 3 个梯度浓度,每浓度重复 3 次,分别按上述样品提取方法提取、净化及气谱条件测定,结果各组分的回收率:霜脲氰是 84%~94%,代森锰锌为 89.2%~95.9%,代谢物 ETU 为 89.10%~95.1%,变异系数(CV)均在 0.93%~6.67% 范围内,符合残留分析要求,见表 1。

表 1 克露及其代谢物添加回收率试验										
Table 1 Recoveries of Curzate and its metabolite from fortified lichee pulp,skin and soil										
检测组分	添加浓度 /mg·kg ⁻¹	荔枝肉			荔枝皮			土壤		
		平均回收 /%	标准差	变异系数 /%	平均回收 /%	标准差	变异系数 /%	平均回收 /%	标准差	变异系数 /%
霜脲氰	0.05	91.60	6.11	6.67	91.50	1.13	1.24	94.00	3.23	3.44
	0.10	89.20	3.68	4.13	89.50	0.83	0.93	87.00	1.44	1.65
	0.20	90.50	5.17	5.71	85.90	1.46	1.70	84.00	3.53	4.19
代森锰锌(CS ₂)	0.20	94.00	1.41	1.50	94.00	1.85	1.97	95.90	2.04	2.13
	1.00	93.80	2.33	2.48	93.20	2.93	3.14	91.60	2.31	2.52
	5.00	91.10	1.55	1.70	89.20	1.37	1.53	90.30	1.68	1.86
乙撑硫脲(ETU)	0.05	94.00	4.34	4.62	95.10	3.21	3.38	95.13	1.65	1.73
	0.50	94.30	3.13	3.32	91.57	0.75	0.82	92.43	2.85	3.09
	1.00	91.17	2.40	2.64	89.33	2.60	2.91	89.10	1.49	1.68

2 残留试验测定结果

2.1 克露在荔枝和土壤中的残留消解动态

2 年 2 地试验检测结果表明,在荔枝果肉中的残留量均未检出,只能检出果皮和土壤中的残留量。

克露在荔枝果皮中的消解动态:药后原始沉积量,广西为 1.494 4 mg·kg⁻¹,广东为 1.265 5 mg·kg⁻¹,施药后 3 d 的消解率广西为 83.53%,广东为 82.96%,经 21 d 后广西、广东两地的消解率均达 97%以上。消解方程:广西为 $C=0.794\ 1e^{-0.160\ 6T}$, $r=-0.939\ 1$; 广东为

$C=0.661\ 2e^{-0.163\ 9T}$, $r=-0.928\ 9$ 。半衰期 (T.2): 广西为 4.3 d,广东 4.2 d。

在土壤中的消解动态:原始沉积量广西为 1.552 8 mg·kg⁻¹,广东为 1.388 2 mg·kg⁻¹,药后 3 d 的消解率广西、广东分别为 85.28%和 82.9%,经 21 d 后广西、广东两地的分解率均达 97%以上。消解方程:广西为 $C=0.756\ 1e^{-0.166\ 6T}$, $r=-0.935\ 4$; 广东为 $C=0.661\ 2e^{-0.163\ 9T}$, $r=-0.896$ 。半衰期(T.2):广西为 4.2 d,广东 4.1 d。

试验还表明,克露中的有效组分,代森锰锌在果皮和土壤中均能产生代谢产物乙撑硫脲 (ETU),其

表 2 克露在荔枝及土壤中的残留消解动态
Table 2 Residual dynamics of Curzate on lichee and in soil

样品	地点	距收期/d	残留量/mg·kg ⁻¹				降解率/%	降解方程及 T. 2
			霜脲氰	代森锰锌(母体)	ETU	总量		
荔枝果皮	广西	1. 24	0. 664 5	0. 786 8	0. 043 1	1. 494 4	—	$C=0.794\ 1e^{-0.160\ 6T}$ $r=-0.939\ 1$ T. 2=4. 3 d
		3. 24	0. 384 2	0. 774 4	0. 035 6	1. 194 2	20. 09	
		6. 24	0. 264 8	0. 664 8	0. 026 4	0. 956	36. 03	
		1	0. 098 6	0. 516 3	0. 023 2	0. 638 1	57. 3	
		2	0. 046 6	0. 325 6	<0. 02	0. 372 2	75. 09	
		3	<0. 02	0. 246 2	<0. 02	0. 246 2	83. 53	
		7	<0. 02	0. 188 4	<0. 02	0. 188 4	87. 39	
		14	<0. 02	0. 075 6	<0. 02	0. 075 6	94. 94	
		21	<0. 02	0. 037 2	<0. 02	0. 037 2	97. 51	
	广东	1. 24	0. 525 6	0. 698 3	0. 041 6	1. 265 5	—	$C=0.661\ 2e^{-0.163\ 9T}$ $r=-0.928\ 9$ T. 2=4. 2 d
		3. 24	0. 296 8	0. 653 6	0. 038 8	0. 989 2	21. 83	
		6. 24	0. 188 4	0. 582 5	0. 032 1	0. 803	36. 55	
		1	0. 076 5	0. 468 8	0. 026 4	0. 569 9	54. 97	
		2	0. 034 2	0. 321 4	<0. 02	0. 355 6	71. 9	
		3	<0. 02	0. 215 6	<0. 02	0. 215 6	82. 96	
		7	<0. 02	0. 108 9	<0. 02	0. 108 9	91. 39	
		14	<0. 02	0. 052 3	<0. 02	0. 052 3	95. 87	
		21	<0. 02	0. 034 6	<0. 02	0. 034 6	97. 27	
土壤	广西	1. 24	0. 784 8	0. 716 4	0. 051 6	1. 552 8	—	$C=0.756\ 1e^{-0.166\ 6T}$ $r=-0.935\ 4$ T. 2=4. 2 d
		3. 24	0. 411 6	0. 696 6	0. 049 7	1. 157 9	25. 43	
		6. 24	0. 235 7	0. 568 4	0. 046 2	0. 850 3	45. 24	
		1	0. 084 6	0. 476 8	0. 042 4	0. 603 8	61. 12	
		2	0. 039 6	0. 312 6	0. 031 6	0. 383 8	75. 28	
		3	<0. 02	0. 204 2	0. 024 3	0. 228 5	85. 28	
		7	<0. 02	0. 143 6	<0. 02	0. 143 6	90. 75	
		14	<0. 02	0. 066 8	<0. 02	0. 066 8	95. 7	
		21	<0. 02	0. 032 7	<0. 02	0. 032 7	97. 89	
	广东	1. 24	0. 647 8	0. 687 2	0. 053 2	1. 388 2	—	$C=0.616\ 9e^{-0.170\ 1T}$ $r=-0.896$ T. 2=4. 1 d
		3. 24	0. 396 8	0. 654 3	0. 050 2	1. 101 3	20. 67	
		6. 24	0. 254 6	0. 568 3	0. 047 2	0. 870 1	37. 32	
		1	0. 098 2	0. 386 8	0. 036 6	0. 521 6	62. 43	
		2	0. 029 8	0. 205 4	0. 028 4	0. 263 6	81. 01	
		3	<0. 02	0. 113 2	0. 024 2	0. 137 4	90. 1	
		7	<0. 02	0. 097 6	<0. 02	0. 097 6	92. 97	
		14	<0. 02	0. 048 8	<0. 02	0. 048 8	96. 48	
		21	<0. 02	0. 028 6	<0. 02	0. 028 6	97. 94	

注:①* 代谢物 ETU:母体≈果皮中为 4.68%~5.78%,土壤中为 8.26%~9.17%。 ②在果肉中残留均未检出。

ETU的产生量,果皮中约为母体的 4.68%~5.78%,土壤中约为母体的 8.26%~9.17%。

2.2 克露的最终残留检测结果

72%克露施药浓度 250~500 倍,施药 4~5 次,距收期 3~21 d,最终残留分析结果,荔枝果肉中均未检出有残留。而低浓度 500 倍,最多施药次数 5 次,最短距收期 3 d 在果皮和土壤中的残留分别是 0.168 0~0.169 4 mg·kg⁻¹ 和 0.366 4~0.440 1 mg·kg⁻¹;最长距收

期 21 d,在果皮和土壤中的残留分别是 0.013 2~0.033 8 mg·kg⁻¹ 和 0.032 8~0.033 8 mg·kg⁻¹。若采用高浓度 250 倍,最多施药次数 5 次,最短距收期 3 d 时,在果皮和土壤中的残留分别是 0.365 7~0.373 5 mg·kg⁻¹ 和 0.421 9~0.483 1 mg·kg⁻¹,距收期 21 d 时,果皮和土壤中的残留分别是 0.035 8~0.036 3 mg·kg⁻¹ 和 0.036 7~0.045 0 mg·kg⁻¹,残留量与施药次数呈正相关与距收期呈负相关,见表 3。

表 3 克露最终残留量检测结果(mg·kg⁻¹)
Table 3 Final residues of of Curzate on lichee and in soil(mg·kg⁻¹)

施药浓度 /倍	施药 /次	距收期 /d	广 西						广 东					
			果皮			土壤			果皮			土壤		
			2000 年	2001 年	平均	2000 年	2001 年	平均	2000 年	2001 年	平均 mean	2000 年	2001 年	平均
250	4	3	0.247 1	0.223	0.240 1	0.403 2	0.435	0.433 5	0.258 5	0.247 1	0.252 8	0.342 8	0.348 6	0.345 7
		7	0.15	0.156 2	0.153 1	0.307 6	0.343 4	0.325 5	0.160 7	0.143 6	0.152 2	0.206 9	0.216 4	0.211 7
		14	0.081 7	0.078 2	0.08	0.051 6	0.112 6	0.082 1	0.075 3	0.066 8	0.071 1	0.042 7	0.110 6	0.076 7
		21	0.032 5	0.031 6	0.032 1	0.028 8	0.053 4	0.041 1	0.031 6	0.040 6	0.036 1	0.034 6	0.042 1	0.038 4
	5	3	0.383 5	0.347 8	0.367 5	0.489 8	0.476 4	0.483 1	0.388 6	0.353 8	0.373 5	0.454 6	0.389 4	0.421 9
		7	0.318 8	0.291 8	0.305 3	0.297 5	0.373 6	0.335 6	0.291 1	0.272 3	0.281 7	0.277 1	0.266	0.271 6
		14	0.118 7	0.098 6	0.108 7	0.068 7	0.122 6	0.095 7	0.097 8	0.088 2	0.093	0.043 6	0.123 2	0.083 4
		21	0.037 2	0.035 4	0.036 3	0.026 3	0.046 8	0.036 7	0.038 9	0.032 7	0.035 8	0.038 6	0.051 3	0.045
	500	3	0.14	0.168	0.154	0.431 6	0.446 5	0.439 1	0.147 1	0.172 6	0.159 9	0.330 3	0.321	0.327
		7	0.107 5	0.125 4	0.116 5	0.298 4	0.345 8	0.322 1	0.075 4	0.126 1	0.100 8	0.325 2	0.228 4	0.231 8
		14	0.043 5	0.055 4	0.049 5	0.032 6	0.114 2	0.073 4	0.036 7	0.086 4	0.061 6	0.030 6	0.081 7	0.056 2
		21	ND	0.026 3	0.013 2	0.022 4	0.036 3	0.029 4	ND	0.038 6	0.019 3	0.022 2	0.038 4	0.030 3
对照	—	3	0.162 8	0.173 1	0.168	0.446 3	0.434 4	0.440 1	0.156 5	0.182 2	0.169 4	0.401 8	0.331	0.366 4
		7	0.101 7	0.119 5	0.110 6	0.191 6	0.349 5	0.270 6	0.103	0.141 1	0.122 1	0.270 7	0.247 9	0.259 3
		14	0.052 4	0.056 8	0.054 6	0.072 4	0.107 1	0.089 8	0.044 6	0.089 2	0.066 9	0.061 8	0.088 3	0.075 1
		21	ND	0.027 1	0.013 2	0.024 4	0.043 2	0.033 8	0.026 4	0.041 2	0.033 8	0.034 4	0.031 2	0.032 8
	—	3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		14	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		21	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	—	3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		14	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		21	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

注:(1)残留量为各组分和代谢物总和;(2)果肉均未检出残留;(3)ND 表示未检出。

3 安全性评价及安全使用建议

试验证明 72%克露在荔枝上施用 250~500 倍剂量,连续施 4~5 次,距收期 3~21 d,甚至高剂量 250 倍 1 次施药,距收期 1~24 h 果肉中残留量均未检出;在果皮和土壤中的降解速度比较快,半衰期为 18~24 h,3 d 消解率达 82.9%~85.28%,21 d 消解率均达 97% 以上;克露的有效组分中代森锰锌在作物有机体和土壤中均能产生代谢产物乙撑硫尿(ETU),其转化产生量果皮中约为母体的 4.68%~5.78%,土壤中约为母体的 8.26%~9.17%,因 ETU 属有毒代谢物,因此代谢生成物量应计入残留量总体中加以重视;最终残留试验还证明,克露在荔枝果实、土壤中的残留与施药次数呈正相关,与距收期呈负相关。其最终残留水平,即使采用最高浓度 250 倍,最多施药次数 5 次,最短距收期 3 d,在果皮和土壤中的残留分别为 0.365 7~0.373 5

mg·kg⁻¹ 和 0.421 9~0.483 1 mg·kg⁻¹。

克露在荔枝上的最高残留允许量(MRL)值在我国和联合国 FAO·WHO 尚未有标准,参照欧共体(94.30.EC)规定代森锰锌在荔枝上的最高残留允许量为 0.5 mg·kg⁻¹。按以此为依据,建议在我国克露在荔枝上的 MRL 值暂定为 0.5 mg·kg⁻¹,按此标准评价,本试验的最高剂量 250 倍,最多次数 5 次,最短距收期 3 d 的残留量还在允许范围内,说明 72%克露在荔枝挂果期采用 250~500 倍,施 4~5 次,距收期 3~21 d,是安全的。

参考文献:

[1] 全国农药残留分析协作组.农药残留实用检测方法[M].北京:化工出版社,2001.226~227.
[2] 王险峰.进口农药手册.北京:中国农业出版社,2000.231~233,319~321.
[3] 国外农药品手册.新版合订本.化工部农药信息总站,1996.516~517.