

代森锰锌和ND-901中代森锰锌在大棚

黄瓜上残留动态的研究

范志先 宋述尧 张 浩 张玉琼* 许允成 X592-0323

(吉林农业大学土壤化学系, 长春 130118)

文摘 采用顶空气相色谱 (GLC-MS) 分析技术测定了代森锰锌、ND-901中代森锰锌在大棚黄瓜上的残留动态。喷施70%代森锰锌可湿性粉剂的500倍、250倍药液, 测出黄瓜上原始沉积量分别为0.88~2.70mg/kg、1.11~3.79mg/kg; 半衰期为1.6~9.5天、2.3~10.9天。黄瓜叶片上原始沉积量分别为148.01~164.08 mg/kg、246.26~254.51 mg/kg; 半衰期为15.8~16.2、18.4天。ND-901中代森锰锌的残留量均低于单剂。另外, 自来水去污处理可有效地减少瓜上代森锰锌的残留量, 平均去污率87%。

关键词: 代森锰锌残留分析; 顶空分析; 二硫化碳; 大棚黄瓜。

近半个世纪以来, 具有高效、广谱、经济特点的二硫代氨基甲酸盐类 (EBDC) 杀菌剂在全世界得到了广泛应用。代森锰锌为后期开发的、目前吨位较大的代表性品种之一^[1,2], 现已广泛、大量地用于防治蔬菜、果树和大田作物的多种病害。在大棚黄瓜上, 国内主要应用70%代森锰锌可湿性粉剂单剂; 58%甲霜灵锰锌可湿性粉剂、64%杀毒矾M8可湿性粉剂、70%ND-901可湿性粉剂 (吉林农业大学研制, 含40%三乙磷酸铝和30%代森锰锌) 等二元混配制剂防治霜霉病、炭疽病等病害。代森类杀菌剂的残留和毒性研究已有许多报道, 近年来关于其使用范围以及安全性等问题再度受到关注^[3~6], 但代森锰锌在大棚黄瓜上的残留检测工作, 国内还未见公开报道。为了更加科学、合理、安全用药, 本文分别测定了代森锰锌、ND-901中代森锰锌在大棚黄瓜上的残留动态。

1 材料与方法

1.1 田间试验

试验地点: 吉林农业大学农业科学研究

所。

栽培品种: 长春密刺 (春茬) 和津研4号 (秋茬)。

供试药剂: 70%代森锰锌可湿性粉剂 (南通第三化工厂); 70%ND-901可湿性粉剂 (本校加工)。

施药浓度: 两种药剂均为500倍 (推荐浓度) 和250倍液。折算成代森锰锌有效成分含量每公顷单剂约为2950g (500倍) 和5900g (250倍); ND-901约为1233g (500倍) 和2466.6g (250倍)。采用工农-16型喷雾器进行叶片正反面喷雾。

塑料大棚面积1000m², 小区面积4~14m², 各处理重复3~5次。栽培管理按照常规。

1.2 样品处理

取样间隔时间为0、1、2、3、6和12天。各处理小区每次取商品瓜3条, 四分法取样300g匀浆待测。每个处理小区取上、中、下位叶片各10片, 剪碎混匀, 取150g加水450mL匀浆待测。瓜用水洗去污处理, 采用手

收稿日期: 1992-05-04

*本校农化专业91届毕业生

本试验为吉林省青年科学技术基金资助项目

致谢: 本文承蒙刘伊玲教授指导并审阅

搓洗方式,自来水冲洗半分钟后匀浆待测。

1.3 检测原理、条件和方法

1.3.1 原理

检测EBDC类杀菌剂的残留分析方法主要有分光光度法^[7-10];液相色谱法^[11,12];原子吸收光谱法^[13,14];气相色谱法和顶空气相色谱法^[8,15-17]。McLeod等(1969)首次报道了应用顶空技术测定EBDC类杀菌剂^[17]。这种方法经过反复协作研究,已经公认为成熟的残留分析方法。顶空气相色谱分析是指对液体或固体样品中挥发性成分的蒸气相进行气相色谱分析的一种间接测定方法,它是在热力学平衡的蒸气相与被分析样品共存于同一个密闭的系统中进行的^[18]。本试验条件下,代森锰锌在密闭加热的反应瓶中被无机酸分解定量转化成二硫化碳。在相同的温度、混合液条件下,通过测定反应瓶中二硫化碳的含量推算出代森锰锌的残留量。代森锰锌纯品约含二硫化碳57%^[15,19]。

1.3.2 试剂和配制

盐酸、氯化亚锡、抗坏血酸、正丁醇、二硫化碳(以上均为分析纯)、滑石粉(医用)、88.62%代森锰锌原粉。

二硫化碳标准母液:取比重为1.263的二硫化碳0.79mL,用正丁醇定容至100mL,得10000ppm标准母液。

准确称取88.62%代森锰锌原粉(黄原酸盐法测定含CS₂50.80%,本方法测定含CS₂51.99%)23.2mg和20.0g经烘干的滑石粉,充分缓慢研磨混匀后即成为代森锰锌标准粉。

2%氯化亚锡—盐酸溶液:称取2g氯化亚锡,溶于100mL盐酸溶液中(36%盐酸:蒸馏水=2:3),用前配制。

1.3.3 仪器、气相色谱仪及操作条件

600mL医用葡萄糖瓶作反应瓶,翻口胶塞内装11mm色谱用硅胶垫。超级恒温水浴,恒温水浴槽。高速组织捣碎机。

SP-501型气相色谱仪,FPD(s)。2m×3mm玻璃柱,内装5%SE-30+上试101白色酸洗担体(80~100目)。柱箱65℃,汽化室120℃,检测室150℃。-600V高压,10²×1/4,纸速10×30mm/h,柱前压1.0。氮气35mL/min,氢气82mL/min,空气*1184mL/min,空气*292mL/min。进样量40μL,二硫化碳保留时间1.30min。外标法定量。

1.3.4 二硫化碳标准曲线的建立

取250mL蒸馏水于反应瓶中,加翻口胶塞密封。用10μL进样器取标准母液2、4、6、8、10μL注入各自反应瓶中,待气液平衡后,取上部空间气体40μL进样检测。对反应瓶中二硫化碳质量(ng)和相应的峰高(mm)取双对数作标准曲线(图1)。该标准曲线仅用于回收率试验和残留动态检测,不能用于代森锰锌酸解后计算二硫化碳的释放量。

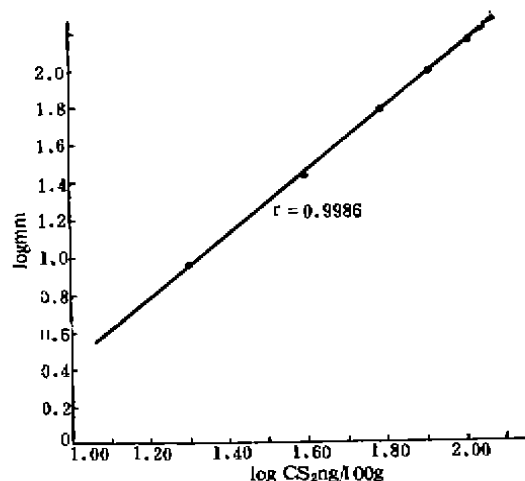


图1 二硫化碳标准曲线

1.3.5 样品测定步骤

分别取100g黄瓜样品或10g叶片样品(加入90mL蒸馏水)于反应瓶中,加抗坏血酸0.1g和150mL 2%氯化亚锡—盐酸溶液后,立即加塞密封。充分振荡。将反应瓶转

表 1 100g黄瓜样品中代森锰锌的添加回收率

药剂处理	添加代森锰 锌 (mg a.i)	黄 瓜			叶 片		
		回 收 量 (mg a.i)	回 收 率 (%)	变 异 系 数 (%)	回 收 量 (mg a.i)	回 收 率 (%)	变 异 系 数 (%)
代森锰锌	0.089	0.083	93.3	3.74	0.075	84.3	5.79
	0.539	0.522	96.8	0.93	0.451	83.7	2.41
ND-901	0.118	0.106	89.8	4.67	0.095	80.5	3.91
	0.236	0.198	83.9	7.07	0.191	80.9	3.83
	0.707	0.612	86.6	5.23	0.597	84.4	3.79

移到80℃水浴中(瓶口朝下)反应4h,每隔15min振荡1次。反应完毕,取出反应瓶自然冷却至室温,置于超级恒温水浴中(25±1℃)半小时。待气液平衡后用100μL进样器吸反应瓶上部空间气体,进行气相色谱检测。

1.3.6 添加回收率试验

用对照的黄瓜和叶片(未施药)进行添加代森锰锌标准粉回收试验。代森锰锌单剂添加浓度为0.89mg a.i/kg、5.39mg a.i/kg; ND-901混剂(以代森锰锌计)为1.18mg a.i/kg、2.36mg a.i/kg、7.07mg a.i/kg。各浓度重复处理3次。每一浓度处理反应瓶分为两组:一组为样品反应瓶,另一组为空白反应瓶(只加入代森锰锌标准粉,不加黄瓜或叶片样品)。裂解后,气相色谱检测,得二硫化碳峰高,从二硫化碳标准曲线上查得二硫化碳的含量。以样品反应瓶中的二硫化碳与相应的空白反应瓶中的二硫化碳之比计算添加回收率。若同时乘系数0.57,代森锰锌添加回收率还可按下式表示:

代森锰锌添加回收率% =

$$\frac{\text{样品反应瓶中的代森锰锌回收量}}{\text{空白反应瓶中的代森锰锌添加量}}$$

2 结果与分析

2.1 添加回收率试验结果

无论高低浓度添加处理的黄瓜和叶片样

品其回收率均大于80%(表1、图2),二硫化碳最小检出浓度0.01ppm,符合残留分析要求^[13]。

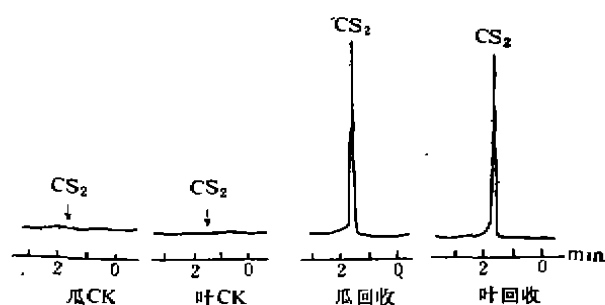


图 2 二硫化碳气相色谱分离

2.2 代森锰锌在黄瓜上的残留动态

经春秋两茬3次试验结果表明(表2),黄瓜生长期喷施500倍、250倍的代森锰锌药液,瓜上残留量分别为0.88~2.70mg/kg、1.11~3.79mg/kg。按推荐浓度施药,须经2~6天降到日本规定的最大允许残留量^[20]。其消失速度春茬大于秋茬。春茬间隔7天用药一次,瓜上的残留量不会有明显累积。喷施500倍、250倍的ND-901药液,瓜上的代森锰锌原始沉积量分别为0.56mg/kg、0.79mg/kg(表3)。尽管消失速度较慢,但瓜上的药剂残留量不超过1mg/kg。另外要说明的是瓜上的残留量还同叶片的茂密程度即遮挡作用有密切关系。

代森锰锌在黄瓜上的消失率与大棚环境条件下较高的温湿度和较快的黄瓜生长速率成正相关,但其中黄瓜自身快速生长稀释起

表 2 代森锰锌在黄瓜上的残留动态

施药 浓度	取样 间隔 时间 (d)	春 茬 (1990.5.31~6.9)		春 茬 (1990.7.7~7.19)				秋 茬 (1990.9.12~9.25)			
		商 品 黄 瓜		商 品 黄 瓜		叶 片		商 品 黄 瓜		叶 片	
		残 留 量 (mg/kg)	消 失 率 (%)	残 留 量 (mg/kg)	消 失 率 (%)	残 留 量 (mg/kg)	消 失 率 (%)	残 留 量 (mg/kg)	消 失 率 (%)	残 留 量 (mg/kg)	消 失 率 (%)
500倍	0	2.700	0	0.88	0	164.08	0	1.36	0	148.01	0
	1	1.820	32.59	1.16	-31.82	164.56	-0.29	1.98	-45.59	188.94	-27.65
	3	1.182d	56.30	0.36	59.09	134.98	17.74	1.55	13.97	157.16	-6.18
	6	0.364d	86.67	0.27	69.32	127.44	22.33	1.02	25.00	144.65	2.27
	12	0.298d	89.26	0.11	87.50	97.78	40.41	0.48	64.71	86.15	41.79
回归方程		$Ct = 2.15e^{-0.242835t}$		$Ct = 0.92e^{-0.180125t}$		$Ct = 164.06e^{-0.042728t}$		$Ct = 1.84e^{-0.105835t}$		$Ct = 178.46e^{-0.054233t}$	
γ 半衰期		-0.9253, 1.6d		-0.9507, 4.0d		-0.9824, 15.8d		-0.9339, 9.5d		-0.8955, 16.2d	
250倍	0	3.790	0	1.11	0	254.51	0	2.06	0	246.26	0
	1	2.880	24.01	1.25	-12.61	243.40	4.37	2.16	-4.85	270.62	-9.89
	3	1.972d	48.02	0.68	38.78	229.78	9.72	1.77	14.08	249.06	-1.14
	6	1.134d	70.18	0.27	75.68	203.65	19.98	1.16	43.69	186.77	24.16
	12	0.398d	89.71	0.20	31.98	162.68	36.08	1.04	49.51	164.56	33.18
回归方程		$Ct = 3.68e^{-0.284151t}$		$Ct = 1.23e^{-0.309743t}$		$Ct = 254.51e^{-0.037158t}$		$Ct = 2.09e^{-0.083048t}$		$Ct = 263.22e^{-0.041327t}$	
γ 半衰期		-0.9987, 2.3d		-0.9834, 4.4d		-0.9994, 18.4d		-0.9349, 10.9d		-0.9328, 18.4d	

表 3 黄瓜上ND-901中代森锰锌的残留动态

施 药 浓 度	取样间隔时间		春 茬 (1991.6.5~1991.6.17)			
			黄 瓜		叶 片	
	(d)		残 留 量 (mg/kg)	消 失 率 (%)	残 留 量 (mg/kg)	消 失 率 (%)
500倍	0		0.56	0	61.22	0
	1		0.52	7.14	60.52	1.14
	3		0.31	44.64	57.53	6.03
	6		0.09	83.93	22.13	63.85
	12		<0.01	98.21	5.37	91.23
回归方程			$Ct = 0.0703e^{-0.34047t}$		$Ct = 77.757e^{-0.21488t}$	
γ 半衰期			-0.9951, 2.7d		-0.9790, 4.3d	
250倍	0		0.79	0	119.10	0
	1		0.82	-3.80	109.88	7.74
	3		0.36	54.43	103.73	12.91
	6		0.23	70.89	53.82	54.81
	12		0.03	96.20	27.54	76.88
回归方程			$Ct = 1.103e^{-0.29389t}$		$Ct = 127.460e^{-0.12828t}$	
γ 半衰期			-0.9752, 3.5d		-0.9854, 6.0d	

表 4 黄瓜水洗去污后代森锰锌的残留量

施药浓度	取样间 隔时间 (d)	春 茬 (1990.7.7—7.19) 代 森 锰 锌			秋 茬 (1990.9.13—9.25) 代 森 锰 锌			春 茬 (1991.6.5—6.17) ND-901		
		水洗前 残留量 (mg/kg)	水洗后 残留量 (mg/kg)	去污率 (%)	水洗前 残留量 (mg/kg)	水洗后 残留量 (mg/kg)	去污率 (%)	水洗前 残留量 (mg/kg)	水洗后 残留量 (mg/kg)	去污率 (%)
500倍	0	0.88	0.11	88	1.36	0.27	80	0.56	0.09	84
	1	1.16	0.11	91	1.98	0.25	87	0.52	0.08	85
	3	0.36	未检出	—	1.55	0.27	83	0.31	0.03	90
	6	0.27	未检出	—	1.02	0.18	82	0.09	0.01	89
	12	0.11	未检出	—	0.48	未检出	—	未检出	未检出	—
250倍	0	1.11	0.11	90	2.06	0.36	83	0.79	0.10	87
	1	1.25	0.38	70	2.16	0.29	87	0.82	0.12	91
	3	0.68	0.11	84	1.77	0.30	83	0.36	0.06	83
	6	0.27	未检出	—	1.16	0.20	83	0.23	0.02	91
	12	0.20	未检出	—	1.04	未检出	—	0.03	未检出	—

着主导作用。从单剂与混剂残留量测定结果对比看出,复配药剂ND-901中的代森锰锌残留量小于单剂,安全性会有所提高。因此,在防治效果相同的情况下,目前以首选代森锰锌的混剂防治黄瓜病害为宜。

2.3 代森锰锌在叶片上的残留动态

春秋茬单剂两种浓度处理的叶片上代森锰锌残留量(表2)分别为148.01~164.08 mg/kg、246.26~254.51 mg/kg。ND-901两种浓度处理为61.22 mg/kg、119.10 mg/kg。由于施药保护目标主要是叶片,因此叶片上的着药量比瓜上多100倍左右。按推荐浓度间隔7~10天用药,叶片上的代森锰锌残留量会有明显累积。

2.4 残留动态曲线、回归方程及半衰期

代森锰锌在瓜、叶片上的残留动态曲线符合方程 $C_t = C_0 e^{-kt}$, 14组方程的 r 值均大于0.05显著水平。从表2可以看出,推荐浓度喷施的代森锰锌在瓜上的半衰期分别为1.6、4.0d(春茬); 9.5d(秋茬)。半衰期相差较大的主要原因是春茬棚中温度较高(活动积温1990.5.31—6.13为214℃, 7.7—7.19为299℃),瓜也采摘频繁;秋茬气温较低(活动积温9.13—9.25为130℃),瓜生长缓慢,收瓜次数少。

代森锰锌单剂在叶片上半衰期均达15d以上,这样长的持久性应该有较高的防治效果。生产上屡次失败的主要原因是由于黄瓜叶片的扩展^[21]。施药后叶片逐渐扩展,很快会出现新的易被病原侵入的裸露区(保护剂药膜破裂)。这表明防治黄瓜霜霉病等叶面病害,每次用药浓度不宜过高(减轻对果实的污染),而用药间隔时间不宜过长(保证药膜完整性)。总之,除黄瓜自身迅速生长稀释外,代森锰锌在大棚环境条件下相对比较稳定。

从表2还可看出,施药后第一天残留量均高于原始沉积量,出现这种反常情况是取样时,瓜和叶片上药液水分没有挥发彻底。这样瓜上药剂于前处理时容易丢失;对于叶片,称取单位重量的叶片数会明显减少,而药剂的残留量又同叶片数成显著正相关。

2.5 水洗去污处理

水洗去污处理结果表明(表4),自来水冲洗是一种十分有效、简便易行的去污方法。残留在黄瓜表皮上的药剂容易被水冲洗掉。去污率为70%—91%,平均达87%。水洗后黄瓜上的代森锰锌残留量会降低近一个数量级,两种浓度处理的瓜样品水洗后的代森锰锌原始残留量分别为0.11~0.27

mg/kg, 0.11~0.36mg/kg。春茬第3天水洗瓜上的残留量低于0.1mg/kg。ND-901处理的黄瓜样品水洗后代森锰锌含量极微。水洗去污动态分析结果还表明, 代森锰锌在黄瓜表皮上没有渗透作用。

3 讨论

3.1 顶空法测定代森锰锌在黄瓜上残留动态, 其显著特点是高效、简便、快速、准确、经济、检出极限符合规定^[5]。由于本法未采用顶空进样器, 因此需要认真操作, 以保证农药残留分析要求的准确度和精密性^[12]。必须注意取样时要缓慢匀速一次将针柄拉到刻度, 不能在取样时往复抽动针柄(否则CS₂在针内部分液化)。经常用水清洗进样器, 保证畅通不堵塞。每进样一次后, 应将进样器插入另一路汽化室中, 用载气将残余物彻底冲走并预热, 保证重复性。

3.2 本试验条件下能将CS₂和H₂S分离开, $R=1.55$ (图3), 从而排除了H₂S干

扰定量的可能性。经过验证, 代森锰锌的主要降解产物乙撑硫脲(ETU)^[10], 在本试验条件下不产生二硫化碳, 因此测定的结果为代森锰锌母体的残留量。

3.3 关于黄瓜上代森锰锌最大允许残留(MRL), 日本规定为1mg/kg, FAO/WHO在1980~1982年报告中公布为0.5ppm(以CS₂计)。根据我国实际情况, 参考本试验结果, 建议暂定代森锰锌在黄瓜上最大允许

残留量为1mg/kg, 安全间隔期2天。

参考文献

- 1 王仪, 郑斐能. 代森类杀菌剂在国外发展的回顾与评议. 农牧情报研究, 1989, (6): 43~48
- 2 洪锡午. 加强对代森类杀菌剂管理的建议. 农药科学与管理, 1991, (3): 43~44
- 3 庄无忌. 国际关注的农药残留问题. 农药译丛, 1990, 12(4): 53~58
- 4 朱庆华摘译. 英国ACP谈代森类杀菌剂安全性问题. 农药科学与管理, 1990, (2): 47
- 5 顾宝根摘译. 有关美国取消EBDC类杀菌剂登记的情况. 农药科学与管理, 1990, (2): 46
- 6 黄蕴桐. 美国对部分农药的管理动态. 农药科学与管理, 1990, (3): 39~44
- 7 国家商检局FDA-PAM编译组编译. 农药残留量分析手册. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1990
- 8 姚建仁, 郑永权, 焦淑贞. 蔬菜中有机硫杀菌剂残留量气相色谱检测方法. 中国农业科学, 1989, 22(5): 76~80
- 9 Keppel G E. Collaborative study of the determination of dithiocarbamate residues by a modified carbon disulfide evolution method. JAOAC, 1971, 54(3): 528~532
- 10 Hartley D, Kidd H. The agrichemicals handbook. Surrey: Unwin Brothers Limited pr., 1983
- 11 Gustafsson K H, Fahlgren C H. Determination of dithiocarbamate fungicides in vegetable foodstuffs by high-performance liquid chromatography. J. Agric. Food Chem., 1983, 31(2): 461~463
- 12 Kirkbright G F, Mullins F G P. Separation of dithiocarbamates by high-performance liquid chromatography using a micellar mobile phase. Analyst, 1984, 109(4): 493~496
- 13 樊德方主编. 农药残留量分析与检测. 上海: 上海科学技术出版, 1982
- 14 Nilsson C, Nygren O, Sikstrom E. Determination of mancozeb in air occupational exposure during its use in control of potato late blight. Chemo-



图3 硫化氢(1)和二硫化碳(2)气相色谱

- sphere, 1987, 16(10-12): 2423~2428
- 15 Maini P, Boni R. Gas chromatographic determination of dithiocarbamate fungicides in workroom air. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 1986, (37): 931~937
- 16 McGhie T K, Holland P T. Headspace gas chromatography of carbon disulphide in the determination of dithiocarbamate fungicide residues. Analyst, 1987, 112(7): 1075~1076
- 17 Anonymous. Determination of residues of dithiocarbamate pesticides in foodstuffs by a headspace method. Analyst, 1981, 106(7): 782~787
- 18 李世壮, 吴如金等译. 液上气相色谱分析. 上海, 上海科学技术出版社, 1981
- 19 高敬琮, 王传胜, 王玉卿等. 乙撑双二硫代氨基甲酸锰的X射线衍射和红外光谱. 农药, 1990, 29(2): 4~7
- 20 林郁编. 农药应用大全. 北京: 农业出版社, 1989
- 21 洪传学. 黄瓜霜霉病流行过程的定量分析. 植物保护学报, 1990, 17(3): 263~265

STUDY ON THE RESIDUAL DYNAMICS OF MANCOZEB AND MANCOZEB IN ND-901 IN PLASTIC HOUSE CUCUMBERS

Fan Zhixian Song Shuyao Zhang Hao Zhang Yuqiong Xu Yunchen
(Jilin Agricultural University, Changchun 130118)

Abstract The residual dynamics of mancozeb and mancozeb in ND-901 in plastic house cucumbers by a headspace chromatography were presented. When 0.2% and 0.4% mancozeb 70WP were applied in a plastic house, the mancozeb residues on cucumber were 0.88~2.70mg/kg and 1.11~3.79mg/kg; on the leaves were 148.01~164.08mg/kg and 246.26~254.51mg/kg on hour 1 respectively. The half-lives of mancozeb were 1.6~9.5 and 2.3~10.9 days on the fruits; 15.8~16.2 and 18.4 days on the leaves respectively. Mancozeb in ND-901 residue was lower than its individual. The cucumbers were washed to reduce mancozeb residues effectively by tap water, the average decontamination was 87%.

Key words: Mancozeb residues analysis; Headspace analysis; Carbon disulphide; Plastic house cucumbers.

纸 张 回 用 可 能 弊 大 于 利

设在维也纳的一个国际学会的研究人员称, 大量纸张回用可能对环境弊大于利。国际应用系统分析学会 (IIASA) 教授, 学会森林资源项目负责人 Sten Nilsson 在一个新闻发布会上说, 向纸张回用这个不可达到的目标努力可能会增加不可再生资源的消耗。

Nilsson 说: “对于任何一个欧洲国家, 纸张回用显然是有利的, 但有一个限度, 如果我们想要回用所有的纸制品, 则其净效果将是增加大气污染和矿物燃料的消耗”。

IIASA 说, 在欧洲, 城市固体废物中 35% 是纸。研究表明, 过度推行普遍回用, 二氧化硫、氮

氧化物和二氧化碳排放都会增加, 造成欧洲森林不断衰退。

回用也减少对新的木质纤维的需求, 使商业林主缺乏动力去照料他们的树林, 则树木更易受病害、虫害、大气污染物和火灾的侵害。

Nilsson 说: “回用的目的不在于其本身, 而在于鼓励坚持资源保护的方法。在寻求环境持续发展时, 回用是一种重要的手段, 但它并不是万应良药”。

致或摘译自《World Environment Report》
Vol.19, No.2, 13 (1993)