



河南省新乡地区设施黄瓜施药状况及杀菌剂 残留特征分析

李 焕,刘鸣韬

(河南科技学院,河南 新乡 453003)

摘要:为促进设施黄瓜科学施药,调查了豫北新乡地区设施春季黄瓜杀菌剂施用状况,并对黄瓜果实和土壤的杀菌剂残留量进行分析。结果表明:多菌灵、甲基硫菌灵、烯酰吗啉和苯醚甲环唑等常用杀菌剂均能在黄瓜果实和土壤中检测到,其中烯酰吗啉残留量最高,土壤中残留量为 $63.27 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,黄瓜中残留量为 $8.38 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。总体来看,河南豫北新乡地区设施黄瓜果实和土壤存在较高的杀菌剂残留量,这与当地在设施黄瓜生长季节大量施用杀菌剂密切相关。

关键词:设施黄瓜;杀菌剂残留;烯酰吗啉

我国是设施蔬菜大国,设施蔬菜的种植面积和产量居世界前列。2013 年设施蔬菜种植面积和总产量分别达 370 万 hm^2 和 2.5 亿 t,占蔬菜种植面积的 18% 和蔬菜总产量的 34% 以上^[1]。设施蔬菜极大地丰富了人民群众的菜篮子,也提高了农民收入,但同时也存在很多问题。我国设施蔬菜生产存在机械化水平低、环境调控能力差、管理粗放、缺乏标准化生产规程、新技术推广应用普及率低^[2],特别是设施蔬菜的农药残留问题也给人体健康和生态环境带来危害。由于设施蔬菜复

种指数高、环境湿度大、温度高,病虫害发生严重。农民为了防治蔬菜病害,大量施用农药,且设施温室多年连作,造成蔬菜和土壤中农药残留量高,残留农药种类多^[3]。长期食用农药残留超标的蔬菜,可导致农药在人体内积累,形成慢性中毒,降低人体免疫力,致使多种疾病发生。

新乡是河南省豫北地区设施蔬菜种植面积最大、种植历史最长的地区,大部分菜区已有 30~40 年种植史。该地区春季设施蔬菜主要为黄瓜,满足当地市场需求的同时,也为周边郑州、安阳等地提供大量新鲜黄瓜。然而,该地区设施黄瓜多年连作,导致设施黄瓜病害发生较重。为了防治病害,农民大量施用杀菌剂,这就增加了黄瓜中杀菌剂的残留。因此,有必要详细研究当地施药习惯和黄瓜及土壤中杀菌剂残留特征,以制定科学的施药策略,并为杀菌剂残留治理奠定基础。

收稿日期:2018-01-29

基金项目:河南省高等学校重点科研资助项目(16A210025);国家自然科学基金青年科学基金资助项目(31101418)。

第一作者简介:李焕(1983-),女,在读硕士,助教,从事杀菌剂残留研究。E-mail:411462804@qq.com。

Effects of Different Amounts of Biogas Fertilizer on the Yield and Quality of Sucui 1 Pear

MA Ning, FAN Ji-de, LI Gang-bo, ZHAO Lin, ZHANG Ting, YANG Feng

(Xuzhou Institute of Agricultural Sciences in Xuhuai Area of Jiangsu, Xuzhou 221121, China)

Abstract: In order to understand the efficacy of biogas and expend its utilization in agriculture, we took Sucui 1 pear as material to study the effects of different amount of biogas fertilizer on the yield, quality and other related traits of pear. The results showed that the application of biogas fertilizer significantly promoted the branch growth of Sucui 1 pear. When the dosage of biogas fertilizer was 70 kg per tree, the yield was the highest, and reached 33.18 kg per tree. At the same time, the application of biogas fertilizer could increase the content of VC, soluble sugar and soluble solid by 5.66%-9.95%, 16.95%-33.18% and 4.39%-21.30% in the pear pulp of Sucui 1, respectively. It could also reduce the content of organic acid and improve the taste of pear.

Keywords: biogas fertilizer; pear; yield; quality

1 材料与方法

1.1 材料

从河南省新乡市牧野菜区选择 20 户种植历史大于 20 年的设施大棚,种植模式为上半年黄瓜,下半年番茄。

1.2 方法

1.2.1 调查方法 自黄瓜定植到拔秧,每 7 d 调查 1 次田间病害发生情况。同时,让农户详细记录每次用药的种类、用量和日期。

1.2.2 田间取样 于黄瓜拔秧期,从 5 个设施大棚中取土壤样品。每个大棚选择 5 点,每点取 20 钻土壤,放入自封袋中。去除土壤样品中的植物根系、石块等杂物,研磨后过孔径 1 mm 筛,混匀,按四分法各留样 250 g,取一份土壤样品,检测杀菌剂残留种类和残留量。同时,每个取样点取 5 个黄瓜果实,检测杀菌剂残留种类和残留量。

1.2.3 土壤和黄瓜样品处理 称取 20.0 g 土壤样品,置于 250 mL 三角瓶中,用 30 mL 二氯甲烷超声波处理 15 min,无水硫酸钠过滤,合并滤液至平底烧瓶中,用旋转蒸发仪 40 ℃浓缩至近干,用石油醚定容至 10 mL,过 0.45 μm 滤膜,待测。黄瓜样品处理流程,主要参考王绍敏等^[4]的方法:将采取的黄瓜样品切碎,混匀,称取 20 g 捣碎,加入丙酮:石油醚溶液(3:1,V/V)后,匀浆,过滤,浓缩,萃取,最后石油醚定容 10 mL,待测。

表 1 杀菌剂残留检测条件

Table 1 The detection condition of 4 kinds of fungicide

化合物名称 Compound	母离子 Parent ion	子离子/ (m·z ⁻¹) Daughter ion	锥孔电压/V Cone voltage	保留时间/min Retention time
多菌灵	192	159.9*	20	1.3
		131.8	20	
甲基硫菌灵	343.3	150.9*	20	2.1
		311.2	10	
烯酰吗啉	388.3	301.1*	20	2.8
		165.0	20	
苯醚甲环唑	406.2	251.2*	20	4.2
		337.3	20	

带*的为定量离子对

* represented quantification ion pair.

1.2.4 仪器条件 采用 Waters ACQUITY HSS T3 色谱柱;流动相 A:乙腈,流动相 B:0.05% 甲酸水溶液,梯度洗脱。流速:0.3 mL·min⁻¹;柱温:30 ℃;进样量:2 μL;离子源:ESI 正离子;毛细管

电压 4000 V 鞘气温度 400 ℃;鞘气流速 11 L·min⁻¹;检测方式:MRM(多反应监测)。

1.2.5 数据分析 数据采用 SPSS16.0 软件处理,绘图并计算标准方差。

2 结果与分析

2.1 河南省新乡地区设施春季黄瓜施用的农药种类和剂量

豫北地区设施蔬菜主要是春季黄瓜,一般定植日期为 3 月中旬,拔秧期为 7 月初,黄瓜生长季节约为 110 d。在春季黄瓜常见害虫主要有白粉虱、蚜虫、红蜘蛛、小菜蛾(表 2),其中白粉虱和蚜虫危害较重。农民一般采用啉虫脒和吡虫啉防治白粉虱和蚜虫。而针对红蜘蛛,一般采用速螨酮,持效期较长,可达 30 d。小菜蛾发生较轻,在个别温室发生稍重,主要以氯虫苯甲酰胺和苦参碱防治,其中氯虫苯甲酰胺具有较强的渗透性和快速传导性,有效期可达 20 d 左右,且用药量少,单次用药在 600 g·hm⁻²,因此该药被农民普遍接受。总体来看,春季黄瓜虫害较轻,防治的药剂少,防治次数也少,因而杀虫剂残留问题较轻。

豫北地区设施春季黄瓜发生的病害种类较多,如霜霉病、灰霉病、细菌性角斑病、白粉病、根结线虫、枯萎病、根腐病、蔓枯病等。在防治霜霉病时,农民主要是霜霉威、烯酰吗啉、噻唑锌、杀毒矾,其中烯酰吗啉成本低且效果好,一次用量 600 g·hm⁻²于霜霉病发病期每 7 d 喷施 1 次,生长期用药 3~4 次,此外烯酰吗啉还对细菌性角斑病也有较好的防治效果,因此该药受到农民欢迎。防治灰霉病的常用药剂为甲基硫菌灵、腐霉利、凯泽,凯泽作为进口药剂,价格相比前两者高,但防治效果好,是环保型药剂,药量一次 800 g·hm⁻²,一茬用药 3 次左右,对灰霉病的防效好。黄瓜白粉病主要在黄瓜生长中后期发生,主要防治药剂有多菌灵、苯醚甲环唑、凯泽、翠贝、世高、绿颖、高渗腈菌唑等。黄瓜叶霉病的防治药剂主要以春雷霉素、甲基硫菌灵为主。甲基硫菌灵是广谱性内吸低毒杀菌剂,具有较好的内吸、预防及治疗作用,单次用药量在 1 500 g·hm⁻²左右,施药间隔期 7~9 d。黄瓜根结线虫普遍发生,且发生较重,常用噻唑膦防治。黄瓜枯萎病是难以防治的病害,一旦发生,黄瓜只能拔秧。针对该病主要采用南瓜嫁接苗,但成本比较高,但综合效益好,且南瓜嫁接苗还能抵抗根结线虫侵染,提高黄瓜长势,延长黄瓜收获期,该方法应大力推广。

综合来看,新乡地区设施春季黄瓜的病虫害

防治农药施用量比较大,针对每种病虫害防治用药 3~4 次。如遇到多雨阴天,还得追加 1 次用

药。因此在黄瓜整个生长季节,为了保障黄瓜的健康生长,施用了大量的杀虫剂和杀菌剂。

表 2 新乡地区设施蔬菜常见病虫害和常用药剂

Table 2 Common disease,pest and pesticide on vegetable in Xinxiang

防治对象 Control target	施用药剂 Pesticide	药剂施用量/ (g·hm ⁻²) Application amount	施药次数 Application frequency	施药时间 Application time	施药间隔期/d Application interval
白粉虱	啉虫脒	450	3	4 月中下旬	7~10
蚜虫	氯氰菊酯	450	4	4 月下旬	7~10
小菜蛾	氯虫苯甲酰胺	600	3	5-6 月	15~20
红蜘蛛	速螨酮	2250	3	5-6 月	30
霜霉病	烯酰吗啉	600	3	4 月中下旬	20
灰霉病	凯泽	800	3	4-6 月	7~9
细菌性角斑	春雷霉素	750	3	5-6 月	7~9
根结线虫	噻唑膦	1500	4	4-6 月	7~9
炭疽病	多菌灵	1500	4	5-6 月	20
斑枯病	代森锌	4500	3	4-6 月	15~20
叶霉病	甲基硫菌灵	1500	4	5-6 月	7~9

2.2 黄瓜果实和土壤中杀菌剂残留状况

由于春季黄瓜病害发生重,杀菌剂用量大,因此选择常见 4 种用量多的杀菌剂,多菌灵、甲基硫菌灵、烯酰吗啉和苯醚甲环唑进行残留检测。这 4 种杀菌剂均能从 5 个大棚的黄瓜和土壤中检测到(图 1)。黄瓜果实中烯酰吗啉残留量最高,为 8.38 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,其次为多菌灵 5.57 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,苯醚甲环唑 4.25 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,甲基硫菌灵 3.14 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。土壤中也检测出这 4 种杀菌剂,且残留量均高于黄瓜。土壤中残留量最高的杀菌剂为烯酰吗啉 63.27 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,其次为苯醚甲环唑 15.12 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,然后为多菌灵和甲基硫菌灵,分别为 12.33 和 7.76 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。总体来看,土壤中杀菌剂残留高于黄瓜果实。土壤中烯酰吗啉残留量是黄瓜果实中的 7.55 倍,苯醚甲环唑为 3.56 倍,多菌灵为 2.21 倍,甲基硫菌灵为 2.47 倍。

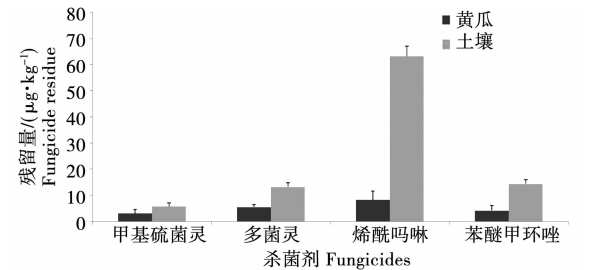


图 1 黄瓜果实土壤中 4 种杀菌剂残留状况
Fig.1 Fungicide residue in cucumber and soil

3 结论与讨论

本研究详细调查了新乡地区设施春季黄瓜施药情况,并对黄瓜果实和土壤中常见杀菌剂残留进行分析。由于农民在黄瓜生长季节对杀菌剂使用量较大,因此造成了黄瓜果实和土壤中存在较高的杀菌剂残留,其中残留量最高的是烯酰吗啉。

杀菌剂残留与农民施药习惯密切相关。河南省新乡地区春季黄瓜生产主要病害是黄瓜霜霉病。该病发生发展迅速,造成叶片枯死,严重影响了黄瓜产量。在河南新乡地区,该病主要在黄瓜结果盛期发生,一旦控制不住,会导致黄瓜减产。当前防治黄瓜霜霉病主要采用烯酰吗啉。农民为了控制黄瓜霜霉病,大量用药,且施药频率高。这导致了烯酰吗啉在黄瓜和土壤中残留量较高。烯酰吗啉为内吸治疗性专用低毒卵菌纲杀菌剂,能够阻碍卵菌细胞壁膜的形成,引起孢子囊壁的破裂,导致卵菌死亡。该药剂可防治霜霉属和疫霉属病菌引起的病害^[5],如黄瓜霜霉病、甜椒疫病、马铃薯晚疫病和番茄晚疫病等。然而,烯酰吗啉对土壤微生物具有抑制作用,能够降低土壤微生物的呼吸作用,且随着处理浓度的升高,抑制作用增强^[6]。烯酰吗啉大鼠急性经口 LD₅₀>3 900 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,经皮 LD₅₀>2 000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,大鼠急性吸入 LC₅₀>4.24 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。对兔皮肤无刺激性,对眼有轻微刺激。在试验条件下,无致突变,致畸和致癌作用,大鼠 90 d 喂养试验,无作用剂量 200 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

对鱼中等毒性,鲤鱼 LC_{50} $14\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (96 h)。在正常使用情况下,对蜜蜂低毒,经口 $LD_{50} > 100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{只}^{-1}$ 。对家蚕无毒害作用,对鸟低毒,野鸭急性经口 $LD_{50} > 2\,000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。烯酰吗啉属于低毒,对动物的影响较小。然而烯酰吗啉能够抑制土壤微生物活性,进而影响土壤有机质的分解和再循环,最终影响土壤肥力。目前未发现的对人体具有致病作用的报道。然而,杀菌剂对人体的作用可能是长期或隐性的,因此针对杀菌剂残留的问题应该重视。

本研究发现,黄瓜和土壤中苯醚甲环唑残留量也较高。苯醚甲环唑属三唑类杀菌剂,具有内吸性和保护性,抑制真菌的麦角甾醇的生物合成,造成真菌细胞壁破裂^[7]。目前,苯醚甲环唑是广泛使用的杀菌剂,防治多种病害。然而,该药剂降解缓慢,容易积累在土壤和果实中,导致残留量高。苯醚甲环唑对某些动物具有高毒性,如大型蚤和斑马鱼,降低产卵量、造成胚胎畸形和生长不良等^[8]。虽然苯醚甲环唑对人类低毒,人体每日允许摄入量为 $0\sim 0.01\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,急性参考剂量为 $0.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。因此,应严格控制苯醚甲环唑的施用,用新的药剂替代。

多菌灵和甲基硫菌灵都属于苯并咪唑类杀菌剂,化学性质稳定,具有较强的渗透性,耐雨水冲洗,对哺乳动物有一定的毒性,人食用多菌灵残留量高的蔬菜水果后也能中毒^[9]。因此,农产品中多菌灵残留量的测定越来越受到重视,美国、日本等国家现已严格控制食品中该类物质的残留量。目前各国对该类杀菌剂在水果和果汁中的最高残留量为 $0.05\sim 20.00\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。^[10]我国也已将食品中苯并咪唑类杀菌剂的残留量列为重要监测项目。本研究发现多菌灵和甲基硫菌灵在黄瓜和土壤中残留量也较高。在自然环境下,甲基硫菌

灵降解为多菌灵,而多菌灵难以降解,这可能是造成多菌灵残留量较高的原因。因此,该类杀菌剂也应该严格控制用量。

综合来看,新乡地区设施春季黄瓜用药量较大,造成了较高的杀菌剂残留量。因此在以后的设施黄瓜种植中应尽量选用高效、低毒环保型的药剂或生物防治制剂,既能提高防治效果又能降低杀菌剂残留。

参考文献:

[1] 董静,赵志伟,梁斌,等.我国设施蔬菜产业发展现状[J].中国园艺文摘,2017(1):75-77.

[2] 徐磊.我国蔬菜设施栽培发展现状、问题及对策[J].长江蔬菜,2009(17):1-4.

[3] 尹可锁,吴文伟,郭志祥,等.保护地蔬菜病虫害发生及土壤农药残留污染状况[J].云南大学学报:自然科学版,2008(S1):188-191.

[4] 王绍敏,宋国春,李苗,等.苯醚甲环唑在黄瓜和土壤中的残留及安全性评价[J].北方园艺,2012(22):127-130.

[5] Kim S W,El-Aty A M A,Rahman M M,et al. The effect of household processing on the decline pattern of dimethomorph in pepper fruits and leaves[J]. Food Control,2015,50:118-124.

[6] Liang H,Li L,Li W,et al. Dissipation and residue of dimethomorph in pepper and soil under field conditions[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2011, 74 (5): 1331-1335.

[7] Munkvold G P,Dixon P M,Shriver J M,et al. Probabilities for profitable fungicide use against gray leaf spot in hybrid maize[J]. Phytopathology,2001,91(5):477-484.

[8] Mu X,Pang S,Sun X,et al. Evaluation of acute and developmental effects of difenoconazole via multiple stage zebrafish assays[J]. Environmental Pollution,2013,175:147-157.

[9] 郭瑞刚,范崇辉,赵政阳,等. HPLC 法对苹果中多菌灵残留及其消解动态的测定[J]. 中国农学通报,2006,22(9):63-65.

[10] 庄无忌. 国际食品饲料中农药残留限量法规(第 1-4 卷)[M]. 北京:化学工业出版社,2010.

Application Status and Characteristic of Fungicide Residue in
Cucumber and Soil in Greenhouse in Xinxiang Area of
Henan Province

LI Huan,LIU Ming-tao

(Henan Institute of Science and Technology,Xinxiang 453003,China)

Abstract: In order to promote scientific application of fungicide, we investigated the status of application and fungicide residues in cucumber and soil of greenhouse. The results showed that fungicide including carbendazim, dimethomorph, difenoconazole and thiophanate-methyl were all detected. Dimethomorph residue was the highest with $63.27\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ in soil and $8.38\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ in cucumber respectively. In a conclusion, the fungicide residue was high in soil and cucumber result from a plenty of fungicide used during cucumber growing season.

Keywords: greenhouse cucumber; fungicide residue; dimethomorph