

广东省荔枝园土壤农药残留现状研究

姚丽贤, 黄连喜, 李国良, 何兆桓, 周昌敏, 杨苞梅, 国彬

(广东省农业科学院土壤肥料研究所广东省养分资源循环与耕地保育重点实验室, 广州 510640)

摘要:荔枝收获完毕后在广东省荔枝主产区采集 208 个荔枝园土壤样本, 检测了 9 种荔枝常用农药甲霜灵、代森锰锌、多菌灵、溴氰菊酯、氯氰菊酯、三氟氯氰菊酯、敌百虫、乐果和敌敌畏的残留含量。结果表明, 农药检出率为氯氰菊酯 (59.1%) > 多菌灵 (51.0%) > 代森锰锌 (11.1%) > 甲霜灵 (6.7%) > 三氟氯氰菊酯 (3.4%)。乐果和敌敌畏仅在个别果园检出, 溴氰菊酯和敌百虫均未检出。土壤同时检出不同种类农药果园的百分数为只检出 1 种农药 (40.4%) > 同时检出 2 种 (31.3%) > 未检出 (18.8%) > 同时检出 3 种 (8.2%) > 同时检出 4 种 (1.4%)。检出的 7 种农药中, 代森锰锌残留平均含量最高达 $39.05 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 氯氰菊酯次之为 $7.83 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。其它 5 种农药平均含量为 $0.19 \sim 1.65 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。整体上广东省荔枝园土壤农药残留状况较轻。

关键词:荔枝; 土壤; 农药残留

中图分类号: X592 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)11-2723-04

Pesticide Residual Status in Litchi Orchard Soils in Guangdong, China

YAO Li-xian, HUANG Lian-xi, LI Guo-liang, HE Zhao-huan, ZHOU Chang-min, YANG Bao-mei, GUO Bin

(Guangdong Key Laboratory of Nutrient Cycling and Farmland Conservation, Soil and Fertilizer Institute, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Litchi is a famous tropical and subtropical fruit originated in South China. Guangdong is one of the most important litchi production areas in China. Two hundred and eight soil samples were collected in litchi orchards after harvesting the fruit, in which nine often-used pesticides including metalaxyl, mancozeb, carbendazim, deltamethrin, cypermethrin, cyhalothrin, dipterex, dimethoate and dichlorvos were detected. The results showed that the detectable rates of various pesticides were ranked cypermethrin (59.1%) > carbendazim (51.0%) > mancozeb (11.1%) > metalaxyl (6.7%) > cyhalothrin (3.4%). Dimethoate and dichlorvos were detectable in few soil samples, and deltamethrin and dipterex were undetectable in all samples. The percentages of soil samples where different pesticides could be detected in one sample followed the order: one pesticide detectable (40.4%) > two pesticides simultaneously detectable (31.3%) > pesticide undetectable (18.8%) > three pesticides simultaneously detectable (8.2%) > four pesticides simultaneously detectable (1.4%). The concentrations of mancozeb in detectable samples averaged $39.05 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, and that of cypermethrin was $7.83 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. The mean concentrations of the other five pesticides ranged from $0.19 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ to $1.65 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Totally, the pesticide residue status in litchi orchards in Guangdong was venial.

Key words: litchi; soil; pesticide residue

根据 2009 年初国家荔枝产业技术体系在我国荔枝主产区广东、广西等 6 省区的调查结果, 荔枝霜疫霉病、炭疽病和蒂蛀虫是影响荔枝生产最为严重的三大病虫害^[1]。荔枝霜疫霉病大流行时造成的经济损失可高达 80%; 若与炭疽病混合发生, 产量损失更大, 防治难度也更大。荔枝蒂蛀虫危害造成的损失在正常年份约为 10% ~ 20%, 严重年份可高达 60% ~ 90%。在荔枝果期, 霜疫霉病、炭疽病和蒂蛀虫往往同时发生, 已成为荔枝增产、农户增收的重要障碍。因此, 喷施化学农药已成为保障荔枝正常生产必要的措施。该调查结果同时显示, 甲霜灵、代森锰锌、多菌灵常用于防治荔枝霜疫霉病和炭疽病, 菊酯类农药如溴氰菊酯、氯氰菊酯、三氟氯氰菊酯等, 常用于防治蒂蛀虫。常见的广谱性杀虫剂如敌百虫、敌敌畏、乐果等, 也用于防治蒂蛀虫^[1]。目前对农药在

水果中残留、降解及其对有机体的生态毒性等方面已有大量的研究, 但对荔枝园土壤的农残现状并不清楚。因此, 本研究首先对我国最大的荔枝产地广东省的荔枝园土壤农药残留进行调查和评价, 以期对荔枝园的农药残留控制及降解研究和荔枝的安全生产提供基础数据及参考。

1 材料与方法

1.1 采样区域

在广东省茂名、湛江、深圳和广州产区采集当地有代表性的生产性果园土壤样本共 208 个。根据四大产区的荔枝种植面积来确定每个产区的采样个

收稿日期: 2009-11-12; 修订日期: 2010-05-15

基金项目: 国家现代农业产业技术体系建设专项 (nycyt-32)

作者简介: 姚丽贤 (1971 ~), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为施肥与农业生态环境关系, E-mail: lyaox@ yahoo. com. cn

数. 其中, 茂名产区包括高州、电白、化州、茂南区、茂港区和信宜, 湛江产区有阳东、阳西和廉江, 深圳产区覆盖深圳、东莞、博罗、惠阳、惠东、惠来和饶平, 广州产区主要有从化、增城、花都和萝岗.

1.2 采样方法

在荔枝收获后开始在主产区采样, 按从南至北的方向在一个月内采完. 在选定荔枝园的荔枝树滴水线下向外约 20 cm 处采集 1 钻深 50 cm 的土, 每个果园采 8 钻土混匀作为一个样本.

1.3 样本制备和测定

样本带回实验室后, 经充分混匀, 剔除植物残茬, 鲜样马上送至广州市分析测试中心进行农药残留检测. 测定的农药包括甲霜灵、代森锰锌、多菌灵、溴氰菊酯、氯氰菊酯、三氟氯氰菊酯、敌百虫、敌敌畏和乐果等. 土壤甲霜灵、多菌灵和敌百虫用乙腈超声提取, 再用高效液相色谱-质谱法测定 (Agilent 1200LC/6410B MS 液相色谱/串联四级杆质谱联用仪). 代森锰锌用 $\text{SnCl}_2\text{-HCl}$ 提取后利用气相色谱-

质谱法测定 (Agilent 7000A 三重串联四极杆气相色谱-质谱联用仪. 敌敌畏、乐果、三氟氯氰菊酯、氯氰菊酯和溴氰菊酯用乙腈超声提取后利用气相色谱-串联质谱法测定 (Agilent 6890N GC/5973 MS 气相色谱/质谱联用仪). 上述农药含量均用峰面积来计算. 9 种农药检测限分别为: 甲霜灵、多菌灵、敌敌畏 $0.1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 三氟氯氰菊酯 $0.5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 敌百虫、乐果、溴氰菊酯、氯氰菊酯 $1.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 代森锰锌 $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 荔枝园土壤农药检出情况

从表 1 看, 9 种农药中以氯氰菊酯检出率最高, 达 59.1%; 多菌灵次之为 51.0%. 有 11.1% 的果园检出代森锰锌, 甲霜灵和三氟氯氰菊酯的检出率分别仅有 6.7% 和 3.4%. 仅有极个别果园检出乐果和敌敌畏. 在所有采样果园中, 均未检出溴氰菊酯和敌百虫.

表 1 广东荔枝园土壤常用农药残留检出率/%

Table 1 Detectable rates of commonly used pesticides in litchi orchard soils in Guangdong/%

产区	样本数	甲霜灵	代森锰锌	多菌灵	溴氰菊酯	氯氰菊酯	三氟氯氰菊酯	敌百虫	乐果	敌敌畏
茂名	98	7.1	22.4	52.0	0	79.6	5.1	0	0	0
湛江	43	6.5	2.2	54.3	0	71.7	2.2	0	0	2.2
深圳	39	10.3	0	38.5	0	2.6	0.0	0	5.1	0.0
广州	28	0	0	53.6	0	39.3	3.6	0	0	3.6
合计	208	6.7	11.1	51.0	0	59.1	3.4	0	1.0	1.0

9 种农药的检出率存在较大差别, 应与它们在土壤的半衰期有较大关系. 据研究, 氯氰菊酯在土壤的降解与施肥模式、土壤有机质和速效氮含量、pH、温度等有关, 半衰期在 6.5 ~ 31.4 d 之间^[2-5]. 对于多菌灵在土壤的半衰期, 已有研究差别较大. 文献报道半衰期较短的为 2.6 ~ 8.6 d^[6, 7], 较长的达 55.2 ~ 57.1 d^[8], 报道最长的在裸地为 6 ~ 12 个月, 草皮中为 3 ~ 6 个月^[9]. 从荔枝园土壤多菌灵检出率较高的现象来看, 似乎表明多菌灵在荔枝园土壤的半衰期应该是较长的. 另外, 多菌灵是另外 2 种常用农药苯菌灵和甲基托布津的水解产物, 也是这 2 种农药的活性基团^[10], 可能这也是荔枝园土壤中多菌灵检出率较高的主要原因之一. 尽管代森锰锌在土壤的半衰期也较短, 通常为 5.6 ~ 9.9 d^[11], 但其检出率也达 11.1%, 这可能与代森锰锌也是其它常用农药如甲霜灵锰锌、杀毒矾和克露等的有效组分有关. 甲霜灵及其异构体在土壤中的半衰期为 2.8 ~ 12.8 d^[12-14], 三氟氯氰菊酯在水稻土的半衰期为

0.96 ~ 7.35 d^[15]. 这 2 种农药较短的半衰期也证实不易在荔枝园土壤中检出甲霜灵和三氟氯氰菊酯. 敌百虫在土壤的半衰期很短, 仅为 0.5 ~ 1.2 d^[16], 而且敌百虫可降解为敌敌畏^[17], 而敌敌畏在土壤半衰期也仅为 4.3 d^[18], 因此, 这基本上解释了所有采样果园土壤均未检出敌百虫、同时敌敌畏检出率也极低的现象. 目前对溴氰菊酯在土壤中的半衰期缺乏研究, 但有研究表明其在水体中的半衰期少于 6 d^[19]. 乐果在土壤的半衰期仅为 1.5 d^[20]. 估计是很短的半衰期导致乐果的检出率极低, 而溴氰菊酯则未检出.

对不同荔枝产区进行比较 (表 1), 粤西茂名和湛江产区果园土壤氯氰菊酯检出率分别高达 79.6% 和 71.1%, 这表明在粤西荔枝园较普遍使用氯氰菊酯防治荔枝虫害. 广州产区检出率约为粤西产区的一半, 深圳产区则仅在 2.6% 的果园土壤检出氯氰菊酯. 多菌灵检出率除深圳产区较低外, 其它三大产区均较为接近, 有超过一半的荔枝园使用多

菌灵. 代森锰锌在茂名产区的检出率最高, 达 22.4%, 湛江产区有个别果园检出, 深圳和广州产区则未检出. 甲霜灵除在广州产区未检出外, 其它三大产区检出率也仅为 6.5% ~ 10.3%. 三氟氯氰菊酯在深圳产区未检出, 在其它产区也仅有少量检出.

从同一果园土壤同时检出农药个数来看(表 2), 只检出 1 种农药的果园最多, 达 40.4%, 检出 2 种的为 31.3%, 未检出的为 18.8%, 同时检出 3 种的占 8.2%, 同时检出 4 种的仅占 1.4%. 荔枝产业调查结果表明, 97.2% 的荔枝种植户将 2 种及 2 种以上的农药混合使用, 其中, 78.3% 的农户将 2 ~ 3 种混合喷施, 甚至有 18.9% 的农户将 4 种及其以上的药剂混合使用^[1]. 以上数据显示, 土壤同时检出不同种类农药果园百分数明显低于同时喷施不同种类农药种植户百分数, 这表明同时使用的农药中至少有部分农药是容易降解的, 在喷后至采样期间已降解至检出限之下.

2.2 荔枝园土壤农药含量状况

表 3 显示, 在所检测的农药中, 虽然代森锰锌在十的检出率并不高, 但其残留平均含量最高, 达

表 2 广东荔枝园土壤同时检出不同数目农药果园百分数/%
Table 2 Percentages of litchi orchards in Guangdong where various pesticides were simultaneously detectable in one orchard/%

产区	未检出	检出 1 种	检出 2 种	检出 3 种	检出 4 种
茂名	4.1	42.9	37.8	13.3	2.0
湛江	14.0	37.2	39.5	7.0	2.3
深圳	56.4	28.2	15.4	0	0
广州	25.0	53.6	17.9	3.6	0
合计	18.8	40.4	31.3	8.2	1.4

39.05 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 含量范围为 10.2 ~ 80.6 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 氯氰菊酯平均含量次之, 为 7.83 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 检出范围为 1.01 ~ 70.1 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 其它 5 种农药平均含量很低, 在 0.19 ~ 1.65 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间. 从不同荔枝主产区来看, 由于茂名产区荔枝园土壤氯氰菊酯、多菌灵等农残检出率最高, 该地区的农残含量就大体反映了广东省荔枝主产区荔枝园土壤的农残状况. 目前, 我国缺乏土壤农药残留的限量标准. 同时, 由于所有土壤样本所检农药的含量甚至大大低于我国水果农药残留限量国家标准, 因此, 整体上广东省荔枝园土壤农药残留较轻.

表 3 广东荔枝园土壤农药残留含量状况
Table 3 Concentration of pesticide residue in litchi orchard soils in Guangdong

产区	统计值	甲霜灵	代森锰锌	多菌灵	氯氰菊酯	三氟氯氰菊酯	乐果	敌敌畏
茂名	范围/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.11 ~ 0.52	10.2 ~ 80.6	0.1 ~ 0.80	1.09 ~ 70.1	0.51 ~ 0.82	ND ¹⁾	ND
	平均/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.22	38.08	0.20	10.4	0.68		
	变异系数/%	77.6	58.18	66.8	102.1	18.8		
湛江	范围/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.11 ~ 0.18	60.4	0.1 ~ 0.57	1.02 ~ 11.7	0.56	ND	ND
	平均/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.15	60.4	0.26	3.77	0.56		
	变异系数/%	24.0		53.8	71.13			
深圳	范围/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.1 ~ 0.24	ND	0.13 ~ 0.38	1.15	ND	1.07 ~ 2.23	ND
	平均/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.16		0.22	1.15		1.65	
	变异系数/%	37.5		37.9			49.7	
广州	范围/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	ND	ND	0.11 ~ 0.55	1.01 ~ 7.54	0.83	ND	0.17
	平均/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$			0.25	2.45	0.83		0.17
	变异系数/%			60.5	87.5			
十	范围/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.1 ~ 0.52	10.2 ~ 80.6	0.1 ~ 0.8	1.01 ~ 70.1	0.51 ~ 0.83	1.07 ~ 2.23	0.17 ~ 0.56
	平均/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.19	39.05	0.22	7.83	0.69	1.65	0.37
	变异系数/%	66.8	56.7	59.2	117.8	19.0	49.7	75.6

目前关于代森锰锌对土壤的生态毒性研究很少. 有研究指出, 氯氰菊酯 (20 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 对土著微生物有较强的抑制作用^[21], 对动物及人的毒副作用包括对神经系统、血液系统、消化系统、免疫系统和生殖系统均有不良影响^[22, 23]. 因此, 有必要加强对这 2 种农药在土壤中的降解、转化、吸附-解吸等行为的的研究, 对土壤的生态毒性影响也需加以重视. 值得指出的是, 进行荔枝园土壤农残控制和降解研究时应充分考虑荔枝园土壤农残实际含量来设置研究

的农药含量. 如果含量设置过高, 与果园土壤实际含量差别太大, 将过高估计果园的农残程度及其生态毒性. 根据本调查结果, 提出进行相关研究时添加农药含量范围宜控制在 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 级.

3 结论

(1) 广东省荔枝主产区荔枝园土壤常用农药残留检测结果显示, 检出率为氯氰菊酯 (59.1%) > 多菌灵 (51.0%) > 代森锰锌 (11.1%) > 甲霜灵

(6.7%) > 三氟氯氰菊酯(3.4%)。此外,仅有极个别果园检出乐果和敌敌畏,所有采样果园均未检出溴氰菊酯和敌百虫。

(2) 茂名和湛江产区果园土壤氯氰菊酯检出率分别高达 79.6% 和 71.1%。多菌灵检出率除深圳产区较低外,茂名、湛江和广州产区为 52.0% ~ 54.3%。代森锰锌检出率以茂名产区最高,为 22.4%。甲霜灵在广州产区未检出,其它产区检出率为 6.5% ~ 10.3%。三氟氯氰菊酯在深圳产区未检出,在其它产区也仅有少量检出。

(3) 只检出 1 种农药的荔枝园最多,占 40.4%,同时检出 2 种的占 31.3%,未检出的占 18.8%,同时检出 3 种和 4 种的分别占 8.2% 和 1.4%。

(4) 代森锰锌在土壤残留平均含量最高,达 $39.05 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,氯氰菊酯次之为 $7.83 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。其它 5 种农药平均含量在 $0.19 \sim 1.65 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间。整体上广东省荔枝园土壤农药残留很低。

参考文献:

- [1] 姜子德. 基于荔枝产业可持续发展对未来五年植保研究的思考[J]. 荔枝科技通讯, 2009, (3): 29-33.
- [2] 王智睿, 李会科, 梁俊孙, 等. 氯氰菊酯在苹果园土壤中的降解行为研究[J]. 西北林学院学报, 2009, 24(4): 130-134.
- [3] 谢文军, 周健民, 王火焰. 长期施肥对土壤中氯氰菊酯降解转化的影响[J]. 农业工程学报, 2007, 23(11): 234-238.
- [4] 赵卫星, 龚道新, 杨仁斌, 等. 氯氰菊酯在荔枝和土壤中的消解动态[J]. 生态科学, 2005, 24(4): 350-354.
- [5] 周世萍, 段昌群, 刘宏程. 氯氰菊酯对土壤蔗糖酶、脲酶活性的影响[J]. 环境科学导刊, 2008, 27(4): 14-16.
- [6] 田亚男, 蔡磊明, 惠秀娟, 等. 杀菌剂氟吗啉和多菌灵对蚯蚓的急性毒性[J]. 农药, 2007, 46(7): 475-476.
- [7] 向月琴, 高春明, 庞国辉, 等. 土壤中多菌灵的降解动态及其对土壤微生物群落多样性的影响[J]. 土壤学报, 2008, 45(4): 699-704.
- [8] 张浩, 王岩, 逯忠斌. 40% 多菌灵 SC 在大豆和土壤中的残留动态[J]. 农药, 2006, 45(10): 695-696.
- [9] WHO Environmental health criteria 149: carbendazim [EB/OL]. 2009-10-23. http://www.inchem.org/documents/hsg/hsg/hsg82_e.htm#SectionNumber:2.3.
- [10] Mazellier P, Leroy É, Laat J D, et al. Degradation of carbendazim by UV/H₂O₂ investigated by kinetic modelling[J]. Environ Chem Lett, 2003, 1: 68-72.
- [11] 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.
- [12] 曹爱华, 李义强, 孙惠青, 等. 烟草及土壤中精甲霜灵残留分析方法和降解规律研究[J]. 中国烟草科学, 2007, 28(3): 35-37, 42.
- [13] 陈莉, 贾春虹, 戴荣彩, 等. 精甲霜灵水分散粒剂在葡萄和土壤中的残留试验[J]. 农药, 2008, 47(3): 195-197.
- [14] 丁蕊艳, 陈子雷, 李瑞菊, 等. 马铃薯及土壤中精甲霜灵残留动态[J]. 农药学报, 2008, 10(4): 450-454.
- [15] Gu B G, Wang H M, Chen W L, et al. Risk assessment of λ-cyhalothrin on aquatic organisms in paddy field in China [J]. Regul Toxicol Pharm, 2007, 48(1): 69-74.
- [16] 刘建, 韩凤梅, 刘军, 等. 敌百虫在棉花和土壤中的残留研究[J]. 分析科学学报, 2009, 25(2): 139-142.
- [17] Samuelsen O B. Aeration rate, pH and temperature effects on the degradation of trichlorfon to DDVP and the half-lives of trichlorfon and DDVP in seawater [J]. Aquaculture, 1987, 66(3-4): 373-380.
- [18] 郭建辉, 陈丽萍, 施通华. 敌敌畏在 3 种豆类蔬菜及其土壤中残留降解研究[J]. 亚热带植物科学, 2006, 35(1): 20-21.
- [19] 迟恒, 李健, 王吉桥, 等. 水环境中低浓度溴氰菊酯的降解规律及其动力学研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(5): 1725-1728.
- [20] 姜慧梅, 孙慧, 顾黄辉, 等. 40% 乐果乳油在甘蓝和土壤中的残留及消解动态[J]. 农药, 2007, 46(4): 254-256.
- [21] 许育新, 李晓慧, 滕齐辉, 等. 氯氰菊酯污染土壤的微生物修复及对土著微生物的影响[J]. 土壤学报, 2008, 45(4): 693-698.
- [22] 李海斌, 李君. 氯氰菊酯毒作用研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2007, 24(5): 372-374.
- [23] 李海斌, 李君, 姚三巧. 氯氰菊酯对雌性大鼠生殖器官的影响[J]. 环境与健康杂志, 2008, 25(8): 708-710.