

采前3种杀菌剂喷施对樱桃番茄采后品质的影响及啉菌噁唑残留检测

奉代力^{1,2}, 郑纪慈², 陈文学¹, 蔡磊明², 徐明飞², 仇厚援^{1,*}, 王强²

(1.海南大学食品学院, 海南 海口 570228; 2.浙江省农业科学院农产品质量标准研究所, 农业部农药残留检测重点实验室, 省部共建国家重点实验室培育基地“浙江省植物有害生物防控重点实验室”, 浙江 杭州 310021)

摘要:以金珠樱桃番茄为试材, 研究采前杀菌剂喷施对采后樱桃番茄发病率、质量损失率和食用品质的影响, 并测定樱桃番茄果实中啉菌噁唑残留变化。结果表明: 采前喷施杀菌剂显著降低了金珠樱桃番茄采后发病率, 提高了樱桃番茄果实中VC和可溶性固形物含量, 减缓了VC和可溶性固形物含量贮藏期间的损失; 但对质量损失率和可滴定酸含量的影响不显著 ($P < 0.05$)。对樱桃番茄采后贮藏保鲜效果最好的杀菌剂为啉菌噁唑, 喷施质量浓度为0.4 g/L。采前喷施啉菌噁唑后, 樱桃番茄中啉菌噁唑残留在采前和采后均呈下降趋势; 且采后樱桃番茄中啉菌噁唑残留下降的速度比采前下降的慢, 贮藏温度越低, 下降越慢。

关键词:采前杀菌剂喷施; 樱桃番茄; 品质; 啉菌噁唑残留

Effect of Preharvest Spraying with 3 Fungicides on Quality and SYP-Z048 Residues of Postharvest Cherry Tomato Fruits

FENG Dai-li^{1,2}, ZHENG Ji-ci², CHEN Wen-xue¹, CAI Lei-ming², XU Ming-fei², QIU Hou-yuan^{1,*}, WANG Qiang²

(1. College of Food Science, Hainan University, Haikou 570228, China; 2. State Key Laboratory Breeding Base for Zhejiang Sustainable Plant Pest Control, Key Laboratory for Pesticide Residue Detection, Ministry of Agriculture, Institute of Quality Standards for Agricultural Products, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China)

Abstract: “Jin Zhu” cherry tomato was used to investigate the effect of preharvest fungicide spraying on the incidence of diseases, weight loss, eating quality and SYP-Z048 residues of postharvest fruits. The results showed that pre-harvest fungicide spraying dramatically reduced the disease incidence of postharvest “Jin Zhu” cherry tomato, increased the contents of vitamin C and total soluble solids (TSS) and delayed their loss during postharvest storage, but did not significantly affect weight loss and the content of TA ($P < 0.05$). The best pre-harvest fungicide was SYP-Z048 at a concentration of 0.4 g/L. SYP-Z048 residues revealed a declining trend both in preharvest cherry tomato fruits and in postharvest ones, declining slower in postharvest fruits. Moreover, lower storage temperature resulted in a slower declining rate.

Key words: preharvest fungicide spraying; cherry tomato; quality; SYP-Z048 residues

中图分类号: S641.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2014) 06-0224-05

doi:10.7506/spkx1002-6630-201406048

樱桃番茄 (*Lycopersicon esculentum* var. *cerasiforme* Alef.) 又名微型番茄、迷你番茄、小番茄等, 是茄科番茄属番茄栽培亚种中的一个变种^[1]。樱桃番茄果实采后的各种生理^[2]、物理^[3]或病理^[4]上的因素是造成番茄采后品质下降和采后损耗的主要原因。Atherton等^[5]认为, 番茄采后主要病害为链格孢菌 (*Alternaria solani*)、灰葡萄孢菌 (*Botrytis cinerea*)、根霉属菌 (*Rhizopus*) 和有机械伤和生理障碍引起的霉变及细菌性软腐病 (*Erwinia carotovora*)。但事实上引起番茄采后病理性腐烂的远

不止这些病原菌, 如疫霉属 (*Phytophthora*)、壳针孢属 (*Septoria*)、叶点霉属 (*Phyllosticta*)、炭疽菌 (*Colletotrichum nigrum*) 等导致番茄田间病害的常见病原^[6-7], 都能引起番茄果实采后病理性腐烂。采前药剂处理^[8]是采前处理保鲜的重要方向, 保鲜药剂种类主要有: 杀菌剂^[9-10]、矿质元素^[11]、抗性诱导剂^[8]、植物生长调节剂^[12]等。采前田间杀菌剂处理可减少果实上病原菌的基数, 还能调节植物代谢, 诱导植物抗病性, 提高了果蔬的抗病性、耐贮性, 减慢其生理代谢, 对果实的采后品

收稿日期: 2013-04-28

基金项目: 杭州市科技发展计划项目 (20110232B25)

作者简介: 奉代力 (1984—), 女, 硕士研究生, 研究方向为农产品加工及贮藏。E-mail: zyyfdl23@163.com

*通信作者: 仇厚援 (1953—), 男, 教授, 本科, 研究方向为农产品加工及贮藏。E-mail: qiuhouyuan@sohu.com

质也有较好的保持作用,与采后处理相比,还减少了化学农药残留的风险^[13],国外学者已开始研究采前杀菌剂处理应用于番茄等果蔬采后保鲜的效果及其作用机理^[14-15]。

本实验通过采前田间不同杀菌剂喷施处理,研究了采前田间杀菌剂喷施对樱桃番茄采后不同贮藏条件下发病率、质量损失率、贮藏期品质的影响,同时测定了在不贮藏温度条件下樱桃番茄果实中啉菌噁唑残留的变化,以期减少樱桃番茄采后病理性腐烂提供更为简便采前处理方法,并初步了解樱桃番茄采后贮藏过程中农药残留量变化。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

金珠樱桃番茄种植于浙江绍兴市春-夏季大棚;25%啉菌噁唑乳油 沈阳科创化学品有限公司;8×10⁹ CFU/mL枯草芽孢杆菌水剂 新沂中凯农用化工有限公司;2×10⁸ CFU/g木霉菌液体可悬浮剂 山东泰诺药业有限公司;啉菌噁唑标准品(纯度为95.8%)沈阳化工研究院有限公司。

1.2 仪器与设备

MLR-350HT人工气候箱 日本三洋公司;SX-LK16背负式手动喷雾器 市下控股有限公司;SPS402F电子天平(感量0.01 g)、PL203-JC电子天平(感量0.001 g) 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;FA1004电子天平(感量0.1 mg) 上海天平仪器厂;Varian-920LC高效液相色谱仪(配有紫外检测器) 美国Varian公司;Sunfire™ C₁₈柱(250 mm×4.6 mm) 美国Waters公司。

1.3 采前田间杀菌剂喷施

将啉菌噁唑、枯草芽孢杆菌、木霉菌按表1的喷施量用清水稀释,分别于采前7 d用手动背负式喷雾器喷洒樱桃番茄叶片和果实表面,以清水喷洒为空白对照,每个处理3个平行。喷洒7 d后采收,成熟度约为八成熟,当日运回实验室。贮藏条件为20、12、5℃,用聚乙烯食品保鲜袋(35 cm×25 cm)分装,贮藏时间为21 d。

表1 供试药剂喷施量
Table 1 Spaying doses of fungicides

供试杀菌剂	稀释倍数及喷施有效成分量
25%啉菌噁唑乳油	稀释625倍,有效成分质量浓度0.4 g/L
8×10 ⁹ CFU/mL枯草芽孢杆菌水剂	稀释80倍,有效成分浓度1×10 ⁸ CFU/mL
2×10 ⁸ CFU/g木霉菌液体可悬浮剂	稀释600倍,有效成分浓度3.33×10 ⁵ CFU/mL
空白处理	清水

1.4 指标测定

1.4.1 发病率与质量损失率

贮藏21 d后统计各处理发病率和质量损失率,每个处

理重复3次,每个处理20个果实;樱桃番茄发病以果实表面出现可见病斑为依据,发病率计算如公式(1)^[16]所示:

$$\text{发病率}/\% = \frac{\text{发病总数}}{\text{总果数}} \times 100 \quad (1)$$

质量损失率测定采用称质量法^[17]。

1.4.2 品质指标

贮藏21 d后分别测定各处理金珠樱桃番茄中VC、可滴定酸(total acid, TA)、总可溶性固形物(total soluble solids, TSS)含量。VC含量测定:采用2,6-二氯酚酚滴定法^[18];TA含量测定:采用中和法^[19];TSS含量测定:采用手持测糖仪测定^[20]。VC、TA、TSS各指标每个处理重复测定3次,取平均值。

1.4.3 啉菌噁唑残留

分别测定啉菌噁唑喷施后2 h,喷施后7 d樱桃番茄果实中啉菌噁唑残留量;樱桃番茄贮藏后,分别在3、6、9、15、21 d测定樱桃番茄果实中啉菌噁唑残留量变化。所有测定重复3次,取平均值。啉菌噁唑残留检测参考韩平等^[21]的方法,并作一定的修改。

1.4.3.1 样品制备

取待测番茄样品500 g,用干净纱布擦去表面附着物,采用对角线分割法,分别取果实对角部分,约200 g,将其切碎,直接放入匀浆机中捣成匀浆。匀浆后放入聚乙烯瓶中,于-20℃保存。样品测定前于室温条件下解冻。

1.4.3.2 样品预处理

提取:分别称取20 g待测样品置于100 mL三角瓶中,加入50 mL乙酸乙酯,30℃恒温振荡60 min,布氏漏斗抽滤,将滤液转移至装有3~5 g无水氯化钠的100 mL具塞量筒内,剧烈振荡2 min,室温静置30 min,使有机相与水相充分分层。分别从上述100 mL具塞量筒中吸取25 mL上层乙酸乙酯有机相,放入150 mL圆底烧瓶中,40℃减压浓缩干。

净化:将Cleanert C₁₈-SPE小柱安装在固相萃取的真空抽滤装置上,依次用5 mL甲醇、5 mL预淋洗萃取柱,弃去全部预淋洗液;用10 mL淋洗液分两次超声溶解浓缩干的樱桃番茄样品,溶解后依次加入到固相萃取柱中,待淋洗液全部流出后(弃去淋洗液),再用10 mL的甲醇(分析纯)分两次洗脱,用150 mL圆底烧瓶收集全部洗脱液,40℃条件下减压浓缩至近干,再用氮气吹干。用2 mL色谱甲醇超声溶解,0.22 μm有机滤膜过滤,装入液相进样小瓶,待测。

1.4.3.3 液相色谱分析条件

Sunfire™ C₁₈柱(250 mm×4.6 mm);柱温:常温;检测波长:220 nm;流动相:1.0 mL/min;进样量:50 μL;流动相甲醇(B):水(A)为70:30;啉菌噁唑试样保留时间9.5 min。

1.4.3.4 结果计算

采用外标法定量, 峰面积为Z式和E式两个异构体峰面积之和。按式(2)计算樱桃番茄果实试样中啉菌噁唑含量:

$$X/(\text{mg/kg}) = \frac{A \times \rho_s \times V \times 50}{A_s \times m \times 25} \quad (2)$$

式中: X 为樱桃番茄试样中啉菌噁唑的残留量/(mg/kg); A 为样液的峰面积; ρ_s 为标准工作液中啉菌噁唑的质量浓度/(mg/L); V 为样液最终的定容体积/mL; A_s 为标准工作液中啉菌噁唑的峰面积; m 为样品称样质量/g; 50为乙酸乙酯提取液的体积/mL; 25为提取后吸取出的体积/mL。

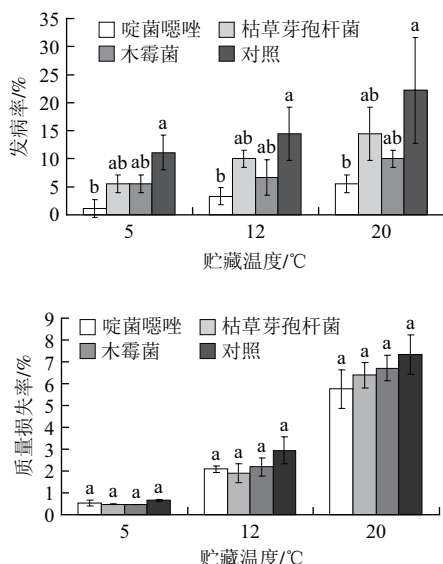
1.5 数据处理

采用Excel软件对检测数据进行统计分析与制图, 采用SPSS软件显著性差异分析。

2 结果与分析

2.1 采前杀菌剂喷施对樱桃番茄采后贮藏期发病率和质量损失率的影响

采前田间杀菌剂喷施后的金珠樱桃番茄样品, 在20、12、5℃条件下贮藏21 d, 发病率和质量损失率结果见图1。



不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$)。下同。

Fig.1 Effect of preharvest spraying with fungicides on disease incidence and weight loss of "Jinzhū" cherry tomato

由图1可知, 采前田间啉菌噁唑喷施后金珠樱桃番茄的发病率显著低于空白处理 ($P < 0.05$); 枯草芽孢杆菌喷施和木霉菌喷施后发病率有所降低, 但效果均不显著。采前田间杀菌剂喷施金珠樱桃番茄的质量损失率均低于空白处理, 但差异不显著 ($P > 0.05$)。

综合上述结果, 采前田间杀菌剂喷施后的金珠樱桃番茄采后发病率均有所降低, 采前田间啉菌噁唑喷施对降低樱桃番茄采后20、12、5℃贮藏条件下发病率的效果显著 ($P < 0.05$); 采前田间杀菌剂喷施对金珠樱桃番茄采后贮藏过程中质量损失率的影响不大。

2.2 采前杀菌剂喷施对樱桃番茄采后贮藏期品质的影响

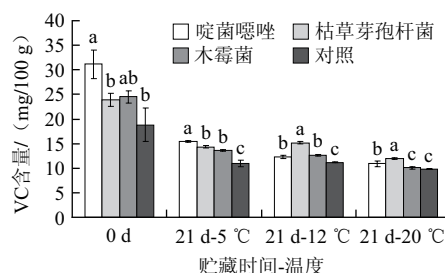


图2 采前杀菌剂喷施对金珠樱桃番茄中VC含量的影响
Fig.2 Effect of preharvest spraying with fungicides on vitamin C content of "Jinzhū" cherry tomato

由图2可知, 采前田间杀菌剂喷施7 d后, 各杀菌剂处理金珠樱桃番茄中VC含量均高于对照, 其中啉菌噁唑喷施对金珠樱桃番茄中VC含量的提高显著 ($P < 0.05$); 金珠樱桃番茄在20、12、5℃贮藏21 d后, 各杀菌剂喷施金珠樱桃番茄中VC含量均降低, 啉菌噁唑和枯草芽孢杆菌喷施后金珠樱桃番茄中VC含量均显著高于空白对照 ($P < 0.05$); 杀菌剂中, 枯草芽孢杆菌喷施对金珠樱桃番茄减少VC含量损失的效果较好。

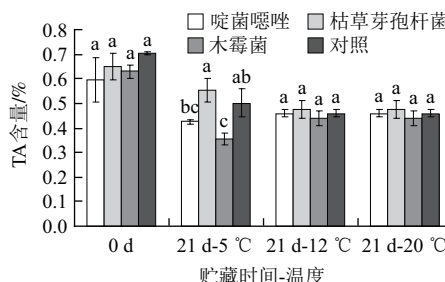


图3 采前杀菌剂喷施对金珠樱桃番茄TA含量的影响
Fig.3 Effect of preharvest spraying with fungicides on titratable acidity of "Jinzhū" cherry tomato

如图3所示, 采前田间杀菌剂喷施7 d后, 各杀菌剂处理的金珠樱桃番茄中TA含量有一定减少, 但影响不显著; 20、12、5℃贮藏21 d后, 各杀菌剂处理间金珠樱桃番茄中TA含量差异不显著 ($P > 0.05$)。

由图4可知, 采前田间杀菌剂喷施7 d后, 各杀菌剂处理金珠樱桃番茄中TSS含量均有所升高, 木霉菌喷施对金珠樱桃番茄中TSS的含量影响显著; 20、12、5℃贮藏21 d后, 各处理金珠樱桃番茄中TSS含量的差异不显著 ($P > 0.05$)。

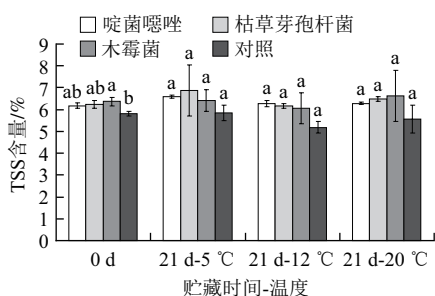


图4 采前杀菌剂喷施对金珠樱桃番茄TSS含量的影响

Fig.4 Effect of preharvest spraying with fungicides on total soluble solid content of "Jinzhū" cherry tomato

综合上述结果,采前田间杀菌剂喷施提高了金珠樱桃番茄中VC含量和TSS含量,对减缓樱桃番茄采后贮藏过程中VC含量的损失有一定效果,其中效果较好的杀菌剂为啉菌噁唑和枯草芽孢杆菌。

2.3 樱桃番茄果实中啉菌噁唑残留量的检测

2.3.1 啉菌噁唑检测方法的回收率和精密度

在樱桃番茄空白样品中,按照0.5、1.0、5.0 mg/kg 3个啉菌噁唑添加水平,测定得到回收率为88.69%~96.82%,相对标准偏差为2.21%~3.03%;该方法最低检出限为0.01 mg/kg。该方法满足本实验樱桃番茄果实中啉菌噁唑残留量检测的要求。

2.3.2 樱桃番茄果实中啉菌噁唑残留量的变化

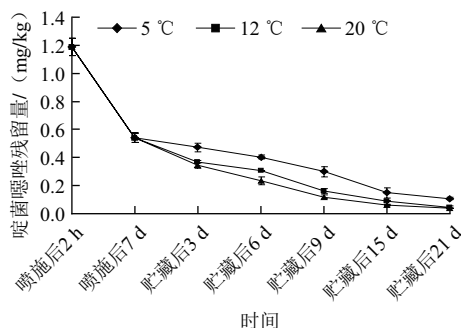


图5 金珠樱桃番茄果实中啉菌噁唑的残留量变化

Fig.5 The dynamic change of SYP-Z048 residue in "Jinzhū" cherry tomato fruits

由图5可知,田间喷施啉菌噁唑后的2 h~7 d,金珠樱桃番茄果实中啉菌噁唑残留由2 h的1.19 mg/kg迅速下降至7 d后的0.54 mg/kg;在樱桃番茄采摘后的室内贮藏过程中,啉菌噁唑残留继续降低,但变化趋势变缓,贮藏21 d后,20 °C贮藏樱桃番茄中啉菌噁唑残留降至0.04 mg/kg,12 °C贮藏降至0.05 mg/kg,而5 °C贮藏降至0.11 mg/kg。采前田间喷施后,樱桃番茄中啉菌噁唑残留在采前和采后呈下降趋势,但在采后贮藏

过程中下降速度比采前慢;采后贮藏樱桃番茄中啉菌噁唑残留下降低与贮藏温度有关,贮藏温度越低,啉菌噁唑下降越慢。

3 结论与讨论

杀菌剂的作用是抑制樱桃番茄果实中致病菌生长和增殖,增强樱桃番茄果实的抗病性,实验结果可知,采前杀菌剂喷施显著减少了金珠樱桃番茄采后贮藏期发病率,采前杀菌剂喷施对樱桃番茄采后贮藏仍能起到防治的效果。但是采前杀菌剂喷施对樱桃番茄果实中营养物质的影响及农药残留安全也是需要关注的一方面。本实验结果表明,采前杀菌剂喷施后提高了樱桃番茄中VC含量和TSS含量,但对TA含量的影响不显著,而且对采后TA和TSS含量的作用也不显著,还有待深入研究。

农产品采后农药残留量变化受到多种因素的影响,包括农药自身的挥发、渗透、代谢,还包括农产品呼吸和微生物活性的降解作用,以及贮藏环境(特别是温度)的影响^[22-23]。本研究中,采后贮藏过程中樱桃番茄中啉菌噁唑残留量呈下降趋势,但是与采前相比,下降速度减缓,这可能与樱桃番茄采后贮藏的环境有关,但需进一步研究证实。另外本研究发现,樱桃番茄贮藏温度下降时,啉菌噁唑残留量的下降速度也是明显降低的,因此贮藏温度是影响采后樱桃番茄果实中啉菌噁唑残留量变化的重要因素之一,这与李莉等^[23]的报道是一致的。目前,啉菌噁唑还没有残留限量标准,本实验只能测定其在采后的残留变化情况,不能对其残留安全进行评价,可为今后制定相关标准提供参考。

参考文献:

- [1] 张琪. 樱桃番茄品种资源评价和影响樱桃番茄耐贮性因素的初探[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2006: 1.
- [2] 肖红梅, 周光宏. 贮藏热处理对番茄采后生理的影响[J]. 食品科学, 2004, 25(8): 184-187.
- [3] 刘迎雪, 卢立新. 振动对小番茄生理特性的影响[J]. 包装工程, 2007, 28(6): 20-21; 46.
- [4] 韦莹莹, 刘威, 沙嫣, 等. 拮抗酵母结合热空气处理对樱桃番茄采后病害防治及其品质的影响[J]. 农产品加工: 学刊, 2013(8): 8-11.
- [5] ATHERTON J G, RUDICH J. 番茄[M]. 郑光华, 沈征言, 译. 北京: 北京农业大学出版社, 1989: 268-268.
- [6] 叶兴乾. 番茄贮藏保鲜与加工[M]. 北京: 中国农业出版社, 1992: 57-63.
- [7] 孙常青. 番茄采后常见病害及防治方法[J]. 中国果菜, 2011(6): 45-46.
- [8] 陈梦茵, 林河通, 林钟铨, 等. 提高采后果实品质和耐贮性的采前药剂种类及其作用机理[J]. 包装与食品机械, 2011, 29(6): 46-49.
- [9] 马凌云, 毕阳, 张正科, 等. 采前啉菌噁唑处理对“银帝”甜瓜采前及采

- 后主要病害的控制[J]. 甘肃农业大学学报, 2004, 39(1): 14-17.
- [10] KOBILE L, AKERMAN M, HUBERMAN L, et al. 采前与采后处理结合控制柿子贮藏过程中链格孢菌(*Alternaria alternata*)引起的黑斑病的研究[J]. 保鲜与加工, 2011, 11(5): 25.
- [11] 李莉, 王友生, 张帆, 等. 采前钙处理对树莓果实贮藏效果及清除自由基能力的影响[J]. 吉林农业大学学报, 2009, 31(5): 616-627.
- [12] 马庆华, 谭晓红, 梁丽松, 等. 生长调节剂DA-6和DCPTA处理对冬枣果实发育过程中活性氧及其相关生理指标的影响[J]. 食品科学, 2011, 32(8): 296-299.
- [13] 王贵禧, 宗亦臣, 梁丽松, 等. 桃综合贮藏保鲜技术研究 I. 采收成熟度及采前处理对贮藏效果的影响[J]. 林业科学研究, 1998, 11(1): 30-33.
- [14] TOMÁS-BARBERÁN F A, ESPÍN J C. Phenolic compounds and related enzymes as determinants of quality in fruits and vegetables[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2001, 81(9): 853-876.
- [15] DOMÍNGUE I, FERRERES F, del RIQUELME F P, et al. Influence of preharvest application of fungicides on the postharvest quality of tomato (*Solanum lycopersicum* L.)[J]. Postharvest Biology and Technology, 2012, 72: 1-10.
- [16] 农业部农药检定所. GB/T 17980.39—2000 农药田间药效实验准则: (一)杀菌剂防治柑橘贮藏病害[S]. 北京: 国家质量技术监督局, 2000.
- [17] 李西进, 于军香. 超声波处理对樱桃番茄贮藏品质的影响[J]. 北方园艺, 2010(24): 186-188.
- [18] 江苏省农科院综合实验室. GB/T 6195—1986 水果、蔬菜维生素C含量测定法: 2,6-二氯酚酚滴定法[S]. 北京: 国家标准局, 1986.
- [19] 中国食品发酵工业研究院. GB/T 12456—2008 食品中总酸的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [20] 杨增军, 张华云. 果蔬贮藏学实验指导[M]. 莱阳: 莱阳农学院, 1995.
- [21] 韩平, 刘鹏飞, 司乃国, 等. 杀菌剂啉菌唑的高效液相色谱分析[J]. 农药学报, 2006(3): 288-290.
- [22] 孔志强. 农产品加工及储存过程中农药残留变化规律研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2012.
- [23] 李莉, 江树人, 刘丰茂, 等. 蔬菜中农药残留的去除方法[J]. 农药, 2005, 44(8): 347-350.