分类号 ： TQ 453.21　　学校代码 ： 10426
密级 ： 不保密　　学号 ： 2004022012

青岛科技大学

硕 士 研 究 生 学 位 论 文

论文题目：氯氰菊酯在玉米及土壤中的残留分析研究

姓　　名 ： 沈翠丽
指导教师 ： 范志先
学科专业 ： 分析化学
专业代码 ： 070302
研究方向 ： 农药残留分析

二 OO 七 年 四 月 十八 日

氯氰菊酯在玉米及土壤中的残留分析研究

学位论文完成日期：2007-04-18

指导教师签字：

答辩委员会成员签字：

氯氰菊酯在玉米及土壤中的残留分析研究

摘　要

本文对济南和沈阳试验点玉米田施用氯氰菊酯后的残留进行了研究。对玉米植株、土壤上氯氰菊酯的残留降解动态、玉米和土壤上氯氰菊酯的最终残留量进行了分析测定；对玉米田土壤上氯氰菊酯的残留数据和玉米植株上残留的氯氰菊酯分别进行了定量、定性确证。

采用石油醚-丙酮溶液提取、石油醚-水液液分配、硅胶层析柱净化、GC-ECD检测分析技术，建立了玉米籽粒、青玉米、玉米植株和土壤上氯氰菊酯的前处理和气相色谱分析方法。该方法对氯氰菊酯的最小检出量为 1×10^{-12} g，玉米籽粒（包括青玉米）、玉米植株、土壤上的最低检出浓度分别为 0.001 mg · kg $^{-1}$、0.0 004 mg · kg $^{-1}$、0.0 002 mg · kg $^{-1}$。玉米籽粒、青玉米添加水平为 0.05 mg · kg $^{-1}$、0.10 mg · kg $^{-1}$、0.20 mg · kg $^{-1}$，平均回收率分别为 87 % ~ 97 %；玉米植株添加水平为 0.01 mg · kg $^{-1}$、0.10 mg · kg $^{-1}$、0.20 mg · kg $^{-1}$，平均回收率为 93 % ~ 113 %；土壤添加水平为 0.005 mg · kg $^{-1}$、0.05 mg · kg $^{-1}$、0.10 mg · kg $^{-1}$，平均回收率为 94 % ~ 118 %。

在玉米心叶期喷施有效成分为 105.0 g · hm $^{-2}$的 10 %氯氰菊酯乳油，两年两地的试验结果表明：氯氰菊酯在玉米植株上的原始沉积量为 4.59 mg · kg $^{-1}$ ~ 12.69 mg · kg $^{-1}$；在土壤上的原始沉积量为 0.31 mg · kg $^{-1}$ ~ 2.08 mg · kg $^{-1}$。氯氰菊酯在玉米植株和土壤上降解较快，符合化学一级反应动力学方程。氯氰菊酯在玉米植株上半衰期最长的为 4.5 d，在土壤上半衰期最长的为 8.9 d。氯氰菊酯在玉米植株和土壤上都属于易降解农药。

对玉米籽粒、玉米植株和土壤上氯氰菊酯的最终残留量进行了测定。无论是高剂量还是低剂量施药，青玉米、玉米籽粒上氯氰菊酯的残留量均低于我国制定的玉米籽粒上最大残留限量标准（0.05 mg · kg $^{-1}$），玉米植株和土壤上氯氰菊酯残留量也较低。两年两地的残留测定数据表明我国制定的玉米籽粒最大残留限量标准科学、可行、合理。

本文采用正相高效液相色谱法，氰基色谱柱，以正己烷：四氢呋喃 ＝99：1(*V*/*V*)为流动相，对 GC-ECD 的测定数据进行了定量确证。结果表明，GC-ECD 的测定数据准确可靠。采用 GC-MS 对玉米植株上的残留物定性确证，结果证明了氯氰菊酯的存在。

另外，本文对内标法和外标法的采用进行了探讨。内标法与外标法相比，测

定数据更准确，误差较小。但外标法较简便，在误差允许范围内可以采用外标法定量。在农药残留登记试验中可以采用外标法；但为减少纠纷，食品中农药残留仲裁检验分析时，建议采用内标法以提高测定数据的准确度。

根据上述试验结果，考虑到药效、毒理学和氯氰菊酯对环境的影响，建议 10 %氯氰菊酯乳油在我国北方玉米田上的施药剂量为有效成分 52.5 g · hm $^{-2}$，施药次数 1 ~ 2 次，玉米籽粒采收距施药间隔期不少于 30 d。青贮玉米采收距施药间隔期不少于 7 d，建议我国应规定干玉米秸秆和青贮饲料上的氯氰菊酯最大残留限量为 5 mg · kg $^{-1}$。

关键词：氯氰菊酯 GC-ECD 玉米 农药残留

STUDY ON THE RESIDUE ANALYSIS OF CYPERMETHRIN IN MAIZE AND SOIL

ABSTRACT

In this paper the residue of cypermethrin in maize and soil samples from Jinan city and Shenyang city were studied. The dynamic residue of cypermethrin in maize plants and soil and the final residue of cypermethrin in maize seeds, maize plants and soil were determined by GC-ECD. The quantitative confirmatory tests of cypermethrin in soil were determined by NP-HPLC, and the qualitative confirmatory tests of cypermethrin in maize plants were processed by GC-MS.

The methods for determining cypermethrin in maize seeds, maize plants and soil were established. The samples of maize seeds, maize plants and soil were extracted with petroleum ether-acetone, distributed by petroleum ether and water solution of sodium chloride, and cleaned up with silica gel and then determined by GC-ECD. The limit of detection was 1×10^{-12} g， and the limits of quantification of maize seeds, maize plants and soil were 0.001 mg · kg $^{-1}$, 0.0004 mg · kg $^{-1}$, 0.0002 mg · kg $^{-1}$ respectively. In this paper the fortification levels of maize seeds(Including tender seeds) and maize plants were 0.05 mg · kg $^{-1}$(maize plants 0.01 mg · kg $^{-1}$), 0.1 mg · kg $^{-1}$ and 0.2 mg · kg $^{-1}$, and the results showed that the recovery ratio were 87 % ~ 97 % and 93 % ~ 113 % respectively. The fortification levels of soil were 0.005 mg · kg $^{-1}$, 0.05 mg · kg $^{-1}$ and 0.1 mg · kg $^{-1}$, and the results showed that the recovery ratio were 94 % ~ 118 %。

The two-year and two-place test results of high dosage 105.0 g · hm $^{-2}$(a.i.) aqueous solution of 10 % cypermethrin EC applied in maize plants and soil indicated that the original depositions in maize plants and soil were 4.59 mg · kg $^{-1}$ ~ 12.69 mg · kg $^{-1}$ and 0.31 mg · kg $^{-1}$ ~ 2.08 mg · kg $^{-1}$ respectively, and cypermethrin in maize plants and soil degraded fast. The dynamic equations of cypermethrin were according with $C_t = C_0 e^{-kt}$. The longest half-lives of cypermethrin in maize plants and soil were 4.5 d and 8.9 d respectively. The results showed that cypermethrin is easy to be degraded in maize plants and soil.

The final residue of cypermethrin in maize seeds, maize plants and soil were de-

termined by GC-ECD. The results showed that the final residue of cypermethrin in maize seeds and the tender was under the MRL (0.05 mg · kg $^{-1}$) in maize seeds whatever the high or the low dosage. The residue data showed that the MRL in maize seeds established by China is scientific, feasible and reasonable.

The quantitative confirmatory tests were processed by NP-HPLC for cypermethrin in soil with cyanogen bonded phase as the stationary phase and hexane and tetrahydrofuran with the volume proportion of 99∶1(*V/V*) as the mobile phase. The results showed that the data of cypermethrin determined by GC-ECD were veracious. The qualitative confirmatory tests were processed by GC-MS for cypermethrin in maize plants.

The effect to the result of cypermethrin between external and internal standard method was studied. Compared with external standard method, the data determined by internal standard method were more reliable, but the external standard method was simpler, so the quantitative analysis could be performed by external standard method on the condition of permitted error. For determination of pesticide residue, register test for pesticide residue could be performed by external standard method, when analyses of pesticide residue in food were performed for monitoring or enforcement purposes, it was suggested that internal standard method should be chosen to enhance the accuracy.

According to the results of the residual dynamics of cypermethrin, and considering the effectiveness of pesticide, the toxicology and the effect to environment of cypermethrin, it is suggested that 10 % EC cypermethrin should be applied 52.5 g a.i. · hm $^{-2}$ for 1 ~ 2 times in maize, while the interval from applying to harvesting should be more than 30 d for maize seeds and 7 d for tender seeds. It is suggested that the MRLs of cypermethrin in dried maize straw and fodder and green maize feeds in China should be 5 mg · kg $^{-1}$.

KEY WORDS: Cypermethrin GC-ECD Maize Pesticide residue

目　录

第一章 前 言 1
1.1 氯氰菊酯概述 1
1.1.1 基本信息 1
1.1.2 所属农药类别 1
1.1.3 理化性质 2
1.1.4 毒性、生态效应和环境归宿 2
1.1.5 作用特点及机理 3
1.1.6 制备方法 3
1.1.7 常用剂型、登记情况及主要用途 4
1.1.8 残留来源和管理 5
1.2 氯氰菊酯的紫外、三维、红外、核磁共振波谱、质谱图及解析 6
1.2.1 紫外吸收光谱图 6
1.2.2 三维谱图 7
1.2.3 红外光谱图 8
1.2.4 核磁共振波谱图 8
1.2.5 质谱图 9
1.3 氯氰菊酯残留分析研究进展 10
1.3.1 前处理技术 10
1.3.2 检测技术 11
第二章 田间试验设计实施与样品的制备 15
2.1 氯氰菊酯的田间试验设计 15
2.1.1 试验时间、地点 15
2.1.2 供试药剂、试验作物 15
2.1.3 试验方法 15
2.1.3.1 田间试验设计 15
2.1.3.2 施药方法 15
2.1.3.3 气候条件、土壤类型 16
2.1.3.4 降解动态试验 16
2.1.3.5 最终残留量试验 16
2.2 田间样品的采集 16
2.2.1 青玉米、玉米籽粒样品 16
2.2.2 玉米植株样品 17
2.2.3 土壤样品 17
2.3 实验室样品的包装、贮藏和运输 17
2.3.1 田间样品的缩分、包装和贮藏 17
2.3.2 实验室样品的运输 17

2.4 田间试验设计和样品运输的实施.....17
2.5 分析样品的制备.....17
2.5.1 青玉米、玉米籽粒样品.....17
2.5.2 玉米植株样品.....17
2.5.3 土壤样品.....18
第三章 氯氰菊酯在玉米、土壤上残留分析方法的建立.....19
3.1 材料与方法.....19
3.1.1 仪器设备、试剂、溶液和样品.....19
3.1.1.1 仪器设备.....19
3.1.1.2 试剂和溶液.....19
3.1.2 硅胶和淋洗液的选择.....19
3.1.2.1 氯氰菊酯前处理方法概述.....19
3.1.2.2 吸附剂的选择.....20
3.1.2.3 淋洗液极性和体积的选择.....20
3.1.3 内标法、外标法对氯氰菊酯测定的影响.....21
3.1.4 气相色谱操作条件.....21
3.1.5 氯氰菊酯最小检出量的测定及标准曲线的建立.....21
3.2 结果与讨论.....22
3.2.1 前处理方案的确定.....22
3.2.1.1 吸附剂选择结果.....22
3.2.1.2 淋洗液的选择结果.....25
3.2.2 内标法、外标法测定数据.....27
3.2.3 氯氰菊酯的最小检出量、最低检出浓度和标准曲线结果.....28
3.2.3.1 氯氰菊酯的最小检出量和最低检出浓度结果.....28
3.2.3.2 氯氰菊酯的标准曲线结果.....29
3.3 小结.....29
第四章 氯氰菊酯在玉米籽粒、青玉米上的残留量测定.....31
4.1 材料与方法.....31
4.1.1 仪器与设备.....31
4.1.2 试剂和溶液.....31
4.1.3 气相色谱操作条件.....31
4.1.4 样品的采集、制备与前处理.....31
4.1.4.1 样品的采集和制备.....31
4.1.4.2 样品前处理.....31
4.1.5 添加回收试验.....31
4.1.6 最终残留量试验.....31
4.2 结果与讨论.....32
4.2.1 添加回收试验结果.....32

4.2.2 最终残留量测定结果 33
4.3 小结 35
第五章 氯氰菊酯在玉米植株上的残留量测定 37
5.1 材料与方法 37
5.1.1 仪器与设备 37
5.1.2 试剂和溶液 37
5.1.3 气相色谱操作条件 37
5.1.4 样品的采集、制备与前处理 37
5.1.4.1 样品的采集和制备 37
5.1.4.2 样品前处理 37
5.1.5 添加回收试验 37
5.1.6 降解动态试验 37
5.1.7 最终残留量试验 37
5.2 结果与讨论 37
5.2.1 添加回收试验结果 38
5.2.2 降解动态试验结果 38
5.2.3 最终残留量测定结果 40
5.3 小结 42
第六章 氯氰菊酯在玉米田土壤上的残留量测定 43
6.1 材料与方法 43
6.1.1 仪器与设备 43
6.1.2 试剂和溶液 43
6.1.3 气相色谱操作条件 43
6.1.4 样品的采集、制备与前处理 43
6.1.4.1 样品的采集和制备 43
6.1.4.2 样品前处理 43
6.1.5 添加回收试验 43
6.1.6 降解动态试验 44
6.1.7 最终残留量试验 44
6.2 结果与讨论 44
6.2.1 添加回收试验结果 44
6.2.2 降解动态试验结果 44
6.2.3 最终残留量测定结果 46
6.3 小结 48
第七章 氯氰菊酯在玉米植株和土壤上的确证研究 49
7.1 材料与方法 49
7.1.1 土壤上氯氰菊酯的定量确证 49
7.1.1.1 仪器设备、试剂、溶液和样品 49

7.1.1.2 分析条件 49
7.1.1.3 样品的制备与前处理....50
7.1.1.4 液相色谱分析条件的优化....50
7.1.1.5 氯氰菊酯最小检出量、最低检出浓度的测定和标准曲线的建立....50
7.1.1.6 添加回收试验 50
7.1.1.7 土壤样品的定量确证试验....50
7.1.2 玉米植株上氯氰菊酯的定性确证 50
7.1.2.1 仪器设备、试剂、溶液和样品....50
7.1.2.2 分析条件 50
7.1.2.3 样品的制备与前处理....51
7.1.2.4 植株样品的定性确证....51
7.2 结果与讨论....51
7.2.1 定量确证试验结果 51
7.2.1.1 氯氰菊酯分析条件优化结果....51
7.2.1.2 氯氰菊酯最低检出浓度测定结果....52
7.2.1.3 氯氰菊酯的标准曲线....53
7.2.1.4 添加回收试验结果 53
7.2.1.5 定量确证试验结果 54
7.2.2 玉米植株上氯氰菊酯的GC-MS定性确证试验结果 55
7.3 小结....57
结　论....59
参考文献....61
致　谢....67
攻读学位期间发表的学术论文....69
声　明....71

第一章 前 言

1.1 氯氰菊酯概述

1.1.1 基本信息

中文通用名称：氯氰菊酯

英文通用名称：cypermethrin

中文商品名称：安绿宝、灭百可、兴棉宝、赛波凯

英文商品名称：Arrivo，Ripcord，Cymbush，Cyperkill

化学名称：（R,S）-α-氰基-3-苯氧苄基(1RS)-顺,反-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯

化学结构式和氯氰菊酯异构体见图 1-1 和图 1-2。

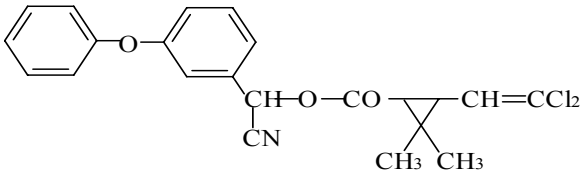


图 1-1 氯氰菊酯化学结构式

Fig.1-1 Chemical structure of cypermethrin

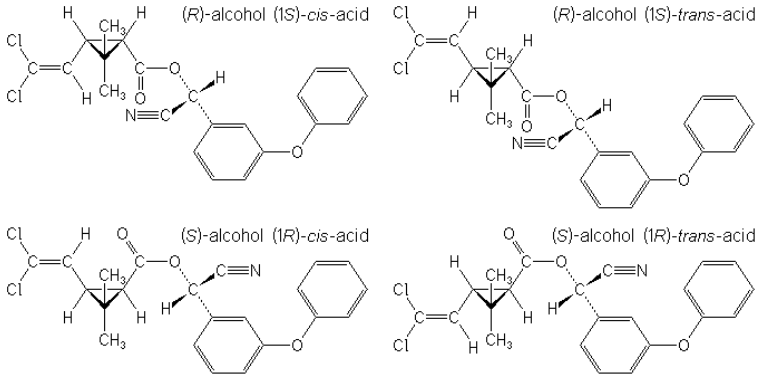


图 1-2 氯氰菊酯的顺反异构体

Fig.1-2 Chemical structure of cypermethrin *cis* and *trans* isomers

分子式：$C_{22}H_{18}Cl_2NO_3$；

分子量：416.3；

CAS 登记号：52315-07-8。

1974 年英国洛桑Rothamsted实验站的埃利奥特M.Elliott等首先研制成功。由瑞士汽巴—嘉基公司Ciba-Geigy Ltd.等先后开发[1~2]。

1.1.2 所属农药类别

农药按用途大致可以分为杀虫剂、杀菌剂、除草剂 3 大类。

杀虫剂是指防治农、林业害虫及病媒昆虫的农药。杀虫剂按照来源又可以分为有机合成杀虫剂、植物源杀虫剂、微生物杀虫剂、无机杀虫剂等几大类。有机合成杀虫剂按照化学结构又可以分为有机氯杀虫剂、有机磷杀虫剂、氨基甲酸酯杀虫剂、拟除虫菊酯杀虫剂等几大类。

拟除虫菊酯杀虫剂是一类化学结构类似天然除虫菊素的仿生合成杀虫剂。它是在天然除虫菊花有效成分及明确其分子化学结构研究的基础上发展起来的高效、安全杀虫剂。这类杀虫剂具有高效、广谱、低毒、低残留等优点，但大部分品种也存在着对鱼类毒性高、对天敌选择性差、无内吸传导作用、对螨类效果差、易产生抗药性等缺点。

氯氰菊酯为含氰基的合成拟除虫菊酯类杀虫剂，每种异构体均有其独特的化学、生物性质。所有异构体均有生物活性，尤其以顺式外消旋异构体生物活性为最高[2]。

1.1.3 理化性质

氯氰菊酯原药为 8 种异构体的混合物，包括 4 种顺反异构体和 4 种旋光异构体。纯异构体为无色结晶。原药为浅黄色至棕色粘稠状固体，熔点 60 ~ 80 ℃，折光率n_D^{25} 1.5 650，密度d_{20} 1.24，纯品 20 ℃时蒸汽压为 1.9×10^{-7} Pa，闪点 80 ℃，原药中约含有 60 %反式异构体与 40 %顺式异构体。

氯氰菊酯对光、热稳定，200 ℃以下稳定，弱酸性和中性介质中较稳定，碱性介质中易分解，在正常条件下贮存稳定。

难溶于水，在水中溶解度为 0.01 ~ 0.2 mg · L^{-1}（20 ℃）。易溶于乙醇、丙酮、二氯甲烷、氯仿、环己酮、己烷、二甲苯等有机溶剂，在丙酮、环己烷、乙醇、二甲苯、氯仿中溶解度大于 450 g · L^{-1}(20 ℃)[2]。

分配系数：6.6 020；吸附系数：100 000。

1.1.4 毒性、生态效应和环境归宿

氯氰菊酯主要是通过皮肤接触或呼吸摄入体内，毒性中等。皮肤大面积接触会引发麻木、震颤、发痒、灼热、小便失禁、供给失调、抽搐等症状，甚至可能导致死亡。氯氰菊酯会对神经中枢产生不良影响，大剂量吸入会导致恶心、长时间呕吐、胃痛、腹泻，进而会发展为痉挛、神志不清、昏迷等症状。

原药对大鼠急性经口LD_{50} 251 ~ 4 123 mg · kg^{-1}，对兔急性经皮LD_{50}＞2 400 mg · kg^{-1}，对大鼠急性经皮LD_{50} 1 600 mg · kg^{-1}，对大鼠亚急性无作用剂量为 7.5 mg · kg^{-1} · d^{-1}。对试验动物皮肤、眼睛有轻度刺激作用，在试验剂量内对试验动

物未发现致畸、致癌和致突变作用。对人体日容许摄入量（ADI）为 0.05 mg · kg $^{-1}$ · d $^{-1}$。

对鸟类低毒，急性经口LD_{50}＞2 000 mg · kg $^{-1}$。对鱼类等水生生物高毒，对虹鳟鱼、棕鲢鱼、普通白鲢鱼、赤睛鱼等鱼类TL_m＜1 μg · mL $^{-1}$。对蜜蜂、家蚕和蚯蚓高毒[2]。

氯氰菊酯在土壤上的降解：在土壤上的持久性中等。在实验室条件下，氯氰菊酯在砂质粘土、砂壤土中比在粘土中降解得快，在有机质含量低的土壤上降解得会更快。在有氧条件下，氯氰菊酯在土壤上半衰期（$T_{1/2}$）为 4 d到 8 周。在实验室条件下施于砂质土壤上，其$T_{1/2}$为 2.5 周。在无氧条件下，其持久性会更长。氯氰菊酯的光解作用明显，$T_{1/2}$为 8 ~ 16 d。在有氧条件下，它还会被微生物降解。氯氰菊酯不溶于水又很容易被土壤颗粒吸附，因此污染地下水的可能性不大。

氯氰菊酯在水中的降解：在中性和酸性水溶液中水解缓慢，在pH 9 时水解较快。在常温和一定的pH值下，氯氰菊酯相对稳定。在水中的$T_{1/2}$大于 50 d。光解$T_{1/2}$大于 100 d。研究池塘水中和实验室条件下拟除虫菊酯的降解时发现其浓度骤降的原因是水体中沉积物、悬浮颗粒和植物的吸附、微生物的降解及光解联合作用的结果。

氯氰菊酯在植物体内的降解：喷施在草莓植株上，1 d后残留 40 %，3 d后残留 12 %，7 d后残留 0.5 %；喷施在小麦植株上，喷洒后原始沉积量为 4 mg · kg $^{-1}$，27 d后降解至 0.2 mg · kg $^{-1}$，在收获的小麦上检测不出氯氰菊酯；在莴苣和芹菜上也获得了相似的检测结果。

1.1.5 作用特点及机理

氯氰菊酯杀虫活性高，属神经轴突毒剂，可引起昆虫极度兴奋、痉挛、麻痹，并产生神经毒素，最终可导致神经传导完全阻断，也可引起神经系统以外的其它细胞组织产生病变而死亡。

具有触杀和胃毒作用，对某些害虫的卵也有杀伤作用，无内吸传导和熏蒸作用。药效迅速，有良好的击倒作用，正确使用对作物安全，无药害。

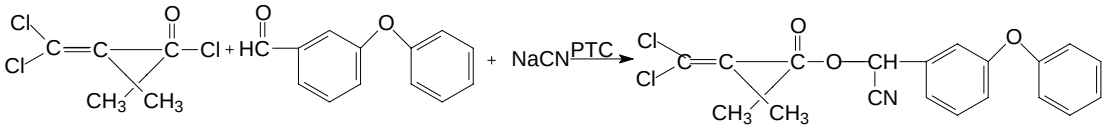
杀虫广谱，对鳞翅目、直翅目、等翅目、缨翅目、半翅目、鞘翅目、双翅目等多种农业害虫有效，对螨类和盲蝽效果差。用该药防治对有机磷农药已产生抗性的害虫效果良好，有负交互抗药性[2~3]。

1.1.6 制备方法

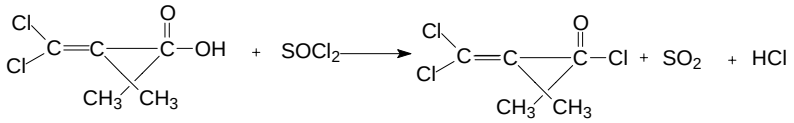
氯氰菊酯的合成制备方法一般有 4 种，最适合于工业化的生产方法为酰氯-醚醛法和酰氯-氰醇法，其中尤以酰氯-醚醛法最为简便，为工业化生产的主要方

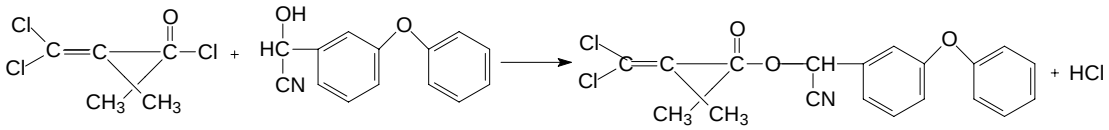
法之一[4~5]。

制备方法一　二氯菊酰氯、醛和氰化钠在相转移催化剂存在下反应。

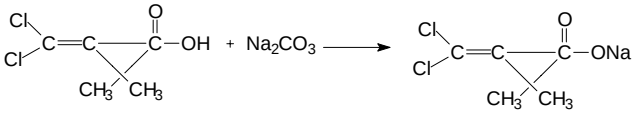


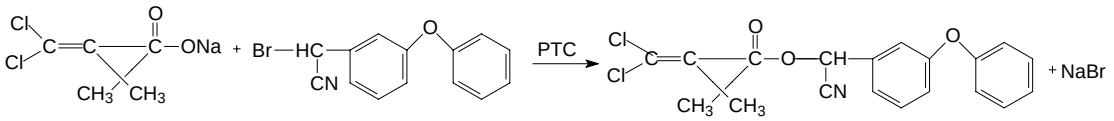
制备方法二　二氯菊酰氯与α-氰基-间苯氧基苯甲醇反应制得氯氰菊酯。



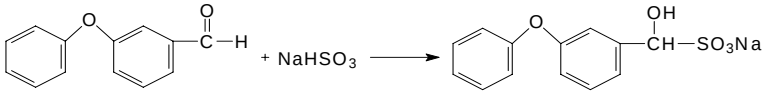


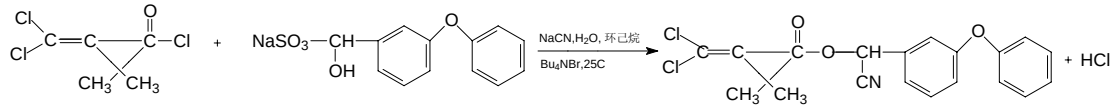
制备方法三　二氯菊酰钠与相应的α-卤代氰化合物反应制得氯氰菊酯。





制备方法四　二氯菊酰氯与相应的磺酸盐反应制得氯氰菊酯。





1.1.7 常用剂型、登记情况及主要用途

该药剂主要加工成乳油、超低容量液剂、可湿性粉剂等剂型使用。

商品制剂为安绿宝 10 %乳油，灭百可 10 %乳油，兴棉宝 10 %乳油，赛波凯 10 %乳油（含氯氰菊酯 100 g · L^{-1}）。

制剂为褐色至黄褐色液体，闪点依溶剂不同变化较大，乳化性能良好，常温贮存稳定性 2 年以上[4]。

急性经口LD_{50}依溶剂不同有较大差别，从 1 734 mg · kg^{-1}至 4 000 mg · kg^{-1}以上不等。经皮LD_{50}＞2 000 mg · kg^{-1}或 3 000 mg · kg^{-1} [6]。

安绿宝 10 %乳油已在我国茶、棉花上获正式登记，登记号为 PD 49-87。

灭百可 10 %乳油已在我国棉花、柑桔、蔬菜上获正式登记，登记号为 PD 10-85。

兴棉宝 10 %乳油已在我国棉花、叶菜、果菜上获正式登记，登记号为 PD 14-86，在柑桔、茶上获临时登记，登记号为 LS 84005。

赛波凯 10 %乳油在我国棉花、甘蓝、苹果上获临时登记，登记号为LS 86019[6]。

300 g · L $^{-1}$氯氰菊酯悬浮种衣剂在我国玉米上获临时登记，登记号为LS 20021995。

200 g · L $^{-1}$顺式氯氰菊酯悬浮种衣剂在我国玉米上获临时登记，登记号为LS 20060033。

氯氰菊酯主要用于玉米、棉花、蔬菜、果树、烟草、茶树、大豆、花卉等作物，防治玉米螟、棉铃虫、棉红铃虫、蚜虫、菜青虫、桃小食心虫、柑桔潜叶蛾、茶尺蠖、茶毛虫、丽绿刺蛾、大豆食心虫、花卉蚜虫等害虫。喷雾要均匀，对钻蛀性害虫应在幼虫蛀入作物茎秆前施药，残效期一般为 7 d ~ 14 d。由于氯氰菊酯对鱼有毒，因此在有些国家（如美国），是限制使用品种。

防治卫生害虫，室外用乳油，在害虫活动和栖息场所进行喷雾处理。室内用可湿性粉剂，在建筑物表面、害虫活动和栖息场所表面或缝隙作滞留喷粉。防治蚊、蝇、蜚蠊、臭虫等[2]。

1.1.8 残留来源和管理

足量、安全和优质的食物供给仍然是全球各国政府所面临的严峻挑战。目前农业行业还是满足这一需求的唯一行业。片面地追求单位面积产量和单一的作物生态环境条件非常有利于某种害物的繁殖和暴发，这时农药就成为调节害物种群数量的有效手段。当生产者的利益没有保证时，农药过量的使用会成为一种必然。生产者往往不会对消费者安全、健康给与考虑或负责。施用的农药，会在环境中发生物理化学降解、生物分解或生物稀释，仍然残存在食品、环境中和生物体内的痕量农药，通常被称作农药残留。农药残留包括农药母体及其有毒代谢物、降解物和杂质。农药残留量与农药本身的理化性质、作物种类、施药因素、环境条件和气候等有关[7]。实验结果证明，农药施于农作物上，10 % ~ 20 %的农药附着在植物体上，其他 80 % ~ 90 %的农药散落到土壤、水中、飘移到大气中。农作物还可以通过根和叶吸收、传导以及降雨等途径，将土壤、水、和大气中的一些不易降解的农药再转移到体内。如果人们长期大量施用农药，特别是滥用农药，农作物、土壤、水和大气中的农药残留量会超过规定的限量标准，导致农药对食品和环境的污染。农药残留在一定范围内的存在是客观的，是允许的，残留不等于毒害，这个问题有时会被社会、媒体、舆论而曲解。只要是被风险评估过的农药

品种，农民按照农药使用的良好农业操作规范（GAP），生产出来的食品就是安全的，人们完全没有必要整天生活在恐慌之中。当某一种农药残留量超过了最大残留限量（MRLs）就可能形成了农药残毒。化学性质稳定的农药残毒有 3 个主要来源：施用农药后药剂对作物的直接污染；作物在被污染环境中对农药的吸收；通过食物链的生物富集。农产品是人类的基本食物、动物的饲料，土壤、水和大气是人类赖以生存的环境，若人们长期生活在被农药污染的环境中，食用被农药污染的动、植物食品，那将时时、处处受到农药的威胁，必然会影响人们的身体健康，甚至给后代带来潜在的危害。

有机氯农药给人类和环境带来的危害问题，早已被世人瞩目。现代农药用于农业生产，对环境污染的问题正在逐步得到解决，随之而来的是食品贸易的技术壁垒。为了使各国食品贸易公平的进行，联合国粮食及农业组织/世界卫生组织（FAO/WHO）共同制定了国际食品法典标准，国际食品法典农药残留委员会（CCPR）负责农药残留的风险管理，制订农药最大残留限量；FAO/WHO农药残留专家联席会议（JMPR）负责农药残留的风险评估。一些发达国家，也都设有专门机构负责制定、发布有关法规；组织开展农药残留研究和调查；宣传、指导科学合理使用农药；采取有效措施防止和控制农药污染等。我国的农药残留管理工作实行多部委分工协作，由农业部提供残留试验数据，制定农药使用的良好农业操作规范；卫生部负责农药最大残留限量的标准制定；国家技术监督检验检疫总局负责进出口食品的农药残留量检测。在这些工作中，进行农药残留研究，最终目的是通过科学合理使用农药以减少对环境的污染以及对人类和生态系统的不良影响。在农药残留研究领域，农药残留分析是指对待测样品中痕量农药残留进行定性和定量分析。农药残留分析包括以下两方面内容：一是农药残留登记试验。这一方面又可以分为田间试验和残留量测定两个部分，主要作用是为新农药开发登记提供其在作物上的残留动态和最终残留资料，用于制定农药最大残留限量和合理使用准则。氯氰菊酯在玉米上的残留就是其中一项研究内容。二是农药残留监测。这一方面主要作用是为评价农药对农、畜产品和环境的污染及制定防治措施提供依据。控制食品中农药残留关键环节之一就是及时对食品中农药残留量做出准确地分析测定，以监控农药的合理使用，防止残留超标食品上市销售[3]。

1.2 氯氰菊酯的紫外、三维、红外、核磁共振波谱、质谱图及解析

1.2.1 紫外吸收光谱图

高效液相色谱 PDA 检测器获得的氯氰菊酯紫外吸收光谱图见图 1-3。

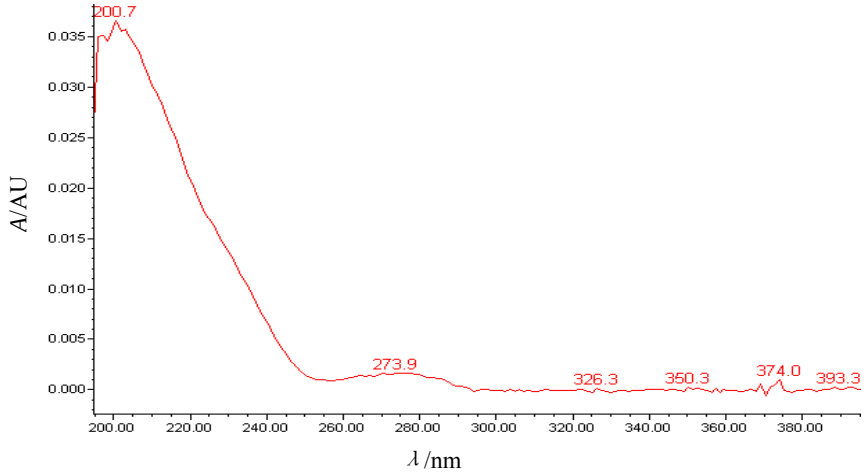


图 1-3 氯氰菊酯的紫外吸收光谱图

Fig.1-3 UV spectrum of cypermethrin

解析：274 nm 的紫外吸收峰是具有菊酸结构的拟除虫菊酯类化合物的特征吸收。由于氯氰菊酯分子结构中包含有一个较大的共轭体系，因此苯环（约 254 nm）的最大吸收峰发生了红移（274 nm）。

1.2.2 三维谱图

氯氰菊酯的三维谱图见图 1-4。

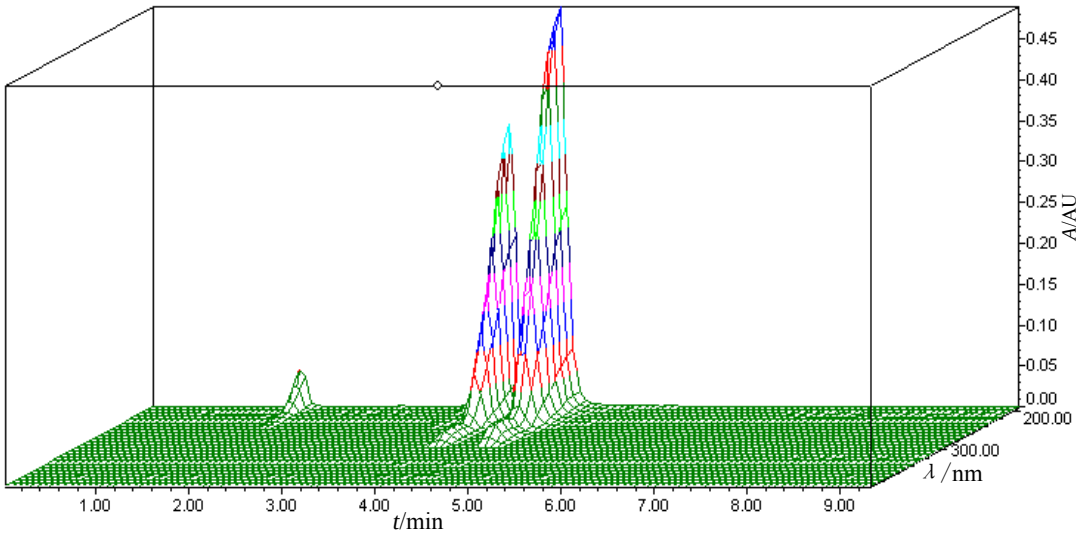


图 1-4 氯氰菊酯的三维谱图

Fig.1-4 3D graphs of cypermethrin

三维谱图是二极管阵列检测器能提供的特征谱图。二极管阵列检测器在色谱仪分析运行期间可以逐波长进行光谱扫描，得到以时间-波长-吸光度为坐标的三维图形，即三维谱图（简称 3D 图），通过该图可以直观、形象的显示组分分离情况及各组分在设定波长范围内的紫外-可见吸收光谱，可用于已建立光谱库的定性检索分析及对单一色谱峰分离（纯度）的鉴定。

1.2.3 红外光谱图

氯氰菊酯的红外光谱图见图 1-5。

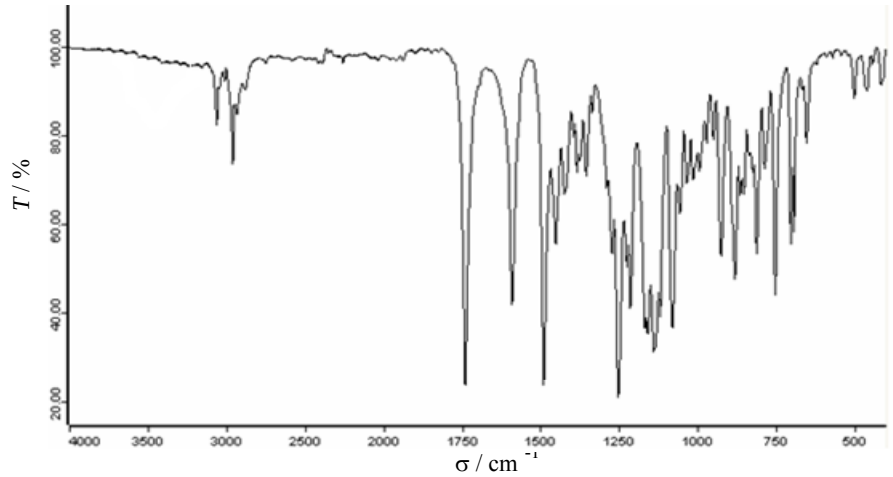


图 1-5 氯氰菊酯的红外光谱图

Fig.1-5 IR spectra of cypermethrin

解析：由图 1-5 可见：3 058 cm^{-1}附近为苯环不饱和C-H伸缩振动（W），2 956 cm^{-1}附近为甲基、亚甲基的伸缩振动（W），1 736 cm^{-1}为羰基的伸缩振动（S），1 587 cm^{-1}为碳碳双键的伸缩振动（M），1 486 cm^{-1}附近为苯环的骨架伸缩振动（S），1 250 cm^{-1}为C-O-C的伸缩振动（S），1 210 cm^{-1}为C-O-C结构的非对称伸缩振动（M），氯氰菊酯的苯环有单取代和间位取代，C-H弯曲振动复杂，807 cm^{-1}，750 cm^{-1}，699 cm^{-1}，688 cm^{-1}为苯环单取代C-H弯曲振动、间位取代C-H弯曲振动。

1.2.4 核磁共振波谱图

氯氰菊酯的^{1}H-NMR和^{13}C-NMR谱图分别见图 1-6 和图 1-7。

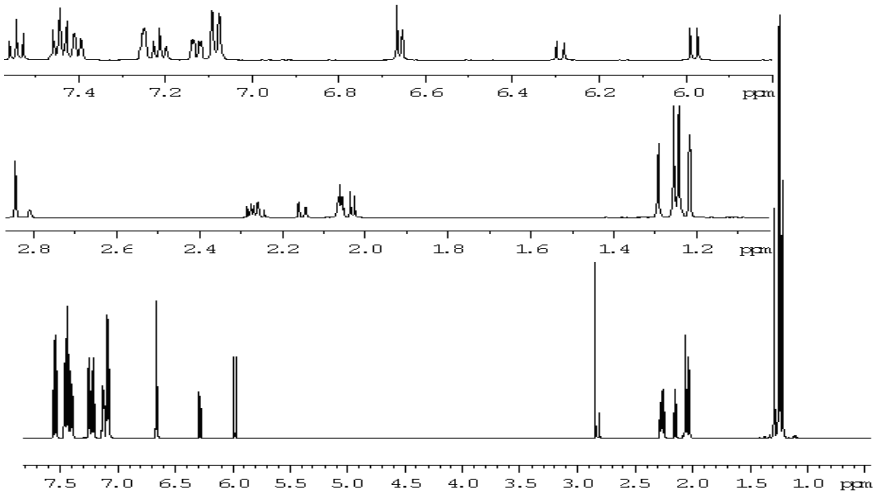


图 1-6 氯氰菊酯^{1}H-NMR谱图

Fig.1-6 ^{1}H-NMR spectra of cypermethrin

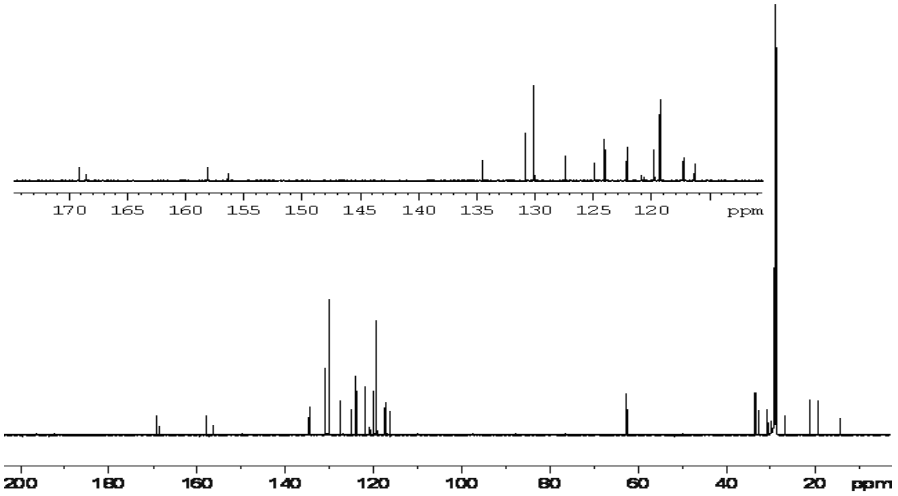


图 1-7 氯氰菊酯^{13}C-NMR谱图

Fig.1-7 ^{13}C-NMR spectra of cypermethrin

解析：化学位移 δ 205 和 δ 29 为溶剂氘代丙酮上碳的峰。δ 169 为氯氰菊酯的羰基碳的峰，δ 158 为 C=CCl 基团与氯相邻的碳的峰，δ 120-140 为苯环基团上的碳的峰，δ 117 为与环烷基相邻的碳碳双键上的碳的峰，δ 116 为氰基上的碳的峰，δ 62 为与羰基碳相连的环烷基上的碳的峰，δ 33 为与碳碳双键相邻的环烷基上的碳的峰，δ 20 为环烷基取代甲基碳的峰。

1.2.5 质谱图

氯氰菊酯的电子轰击离子源（EI）质谱和裂解机理图分别见图 1-8 和图 1-9。

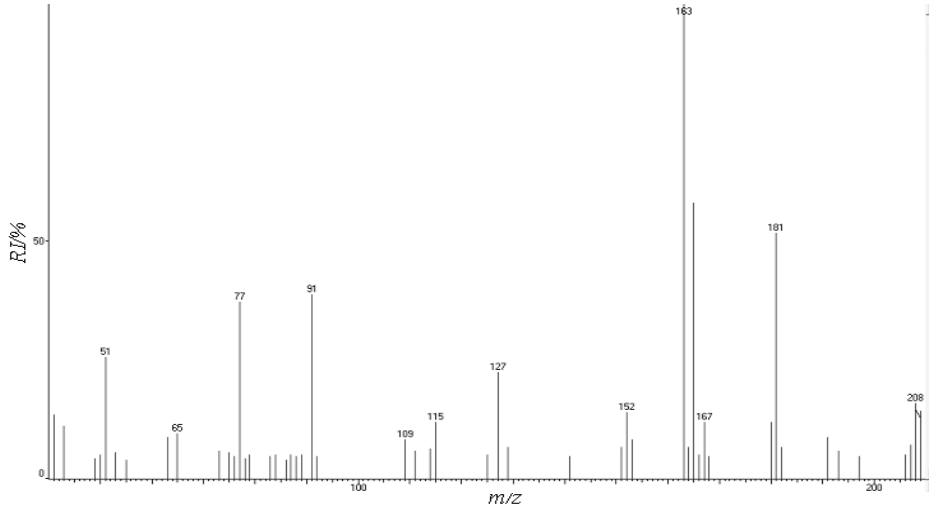


图 1-8 氯氰菊酯的质谱图(EI)

Fig.1-8 Full scan EI mass spectrum of cypermethrin

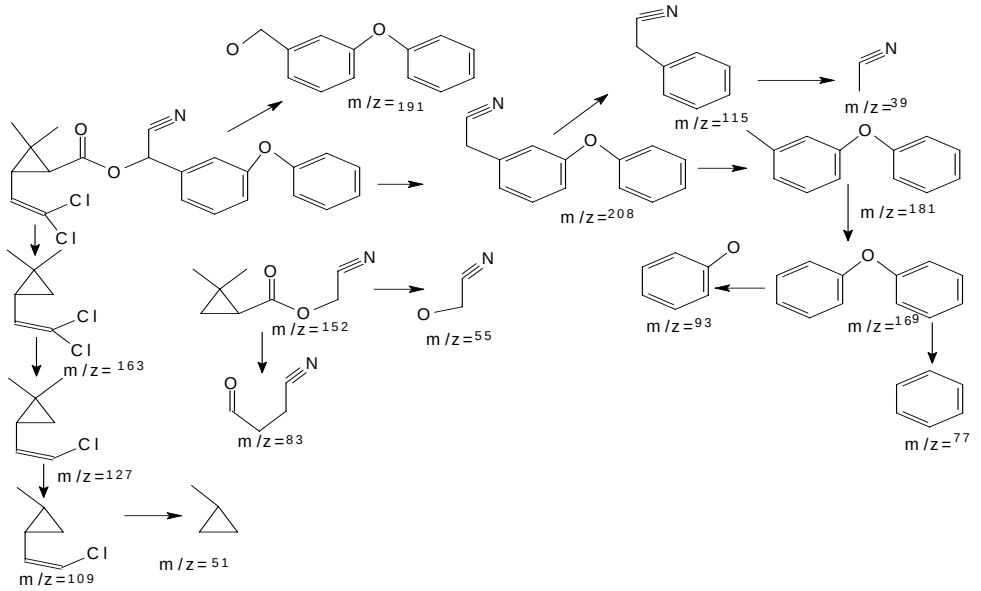


图 1-9 氯氰菊酯质谱分析时降解产物和途径

Fig.1-9 The degradation products and pathways of cypermethrin by MS

由图 1-8 可见：氯氰菊酯的基峰为 *m/z* 163，质荷比为 *m/z* 91、*m/z* 181、*m/z* 77、*m/z* 127、*m/z* 165、*m/z* 51 的几个离子峰的相对强度也较强。由质谱图的裂解碎片分析可以得出，氯氰菊酯分子结构在羰基与环丙烷之间的碳碳键比较容易断裂。氯氰菊酯的质谱图中含有峰强度 *m/z* 77、*m/z* 91 2 个离子碎片峰，而且这 2 个峰的相对强度在所有氯氰菊酯的离子碎片中排在三、四位，相对强度排在第二位的离子碎片的峰值为 *m/z* 181，相对强度超过 50 %，这个离子碎片中含有 2 个苯环，说明 2 个苯环之间的醚键和分子中的酯键也是比较容易断裂的。值得一提的是，气质联用仪采用 EI 源离子化方式获得的氯氰菊酯质谱图中没有发现其分子离子峰，而在美国国家标准技术研究所网站的 NIST 数据库中也没有发现其分子离子峰，这说明氯氰菊酯分子在能量较大（70 *eV*）的慢电子轰击下不稳定，全部发生裂解。

1.3 氯氰菊酯残留分析研究进展

1.3.1 前处理技术

农药残留的萃取、净化技术是农药残留分析的关键。氯氰菊酯的前处理技术，文献中已有很多报道。较为常用和比较传统的方法是振荡提取后液液分配萃取，然后采用柱层析净化。一般步骤为提取液（有机溶剂，如石油醚、丙酮）振荡提取后，石油醚，乙腈等有机溶剂液液分配萃取，然后过装有弗罗里硅土、硅胶或三氧化二铝的层析柱净化，最后旋转蒸发浓缩，很多报道的前处理都采用这种方法[8~9]。随着分析技术的进步，近年来出现了一些新的前处理技术。如超临界流

体萃取技术(SFE)、固相萃取技术（SPE）、固相微萃取技术（SPME）、基质固相分散（MSPD）、离子交换层析法等[10~18]。氯氰菊酯的其它前处理技术还有加速溶剂萃取（ASE）、微波辅助萃取（MAE）、吹扫捕集、膜抽提、凝胶渗透色谱空间排阻色谱等技术。1997 年，Ogawa Masahiko，Sakai Tohru，Ohkuma Kazuyuki 等以凝胶渗透色谱（GPC）为前处理技术，气质联用法离子选择模式（GC-MS-SIM）对农作物上 95 种农药进行了快速测定[19]。2002 年，夏阳、廖华勇等均对固相微萃取技术在农药残留分析上应用进行了综述[20~21]。2002 年，Barrionuevo W R，Lancas F M 以河水中拟除虫菊酯类农药为例对液液萃取，固相萃取，固相微萃取方法进行了对比研究[22]。2003 年，Beltran J，Deruga A，Pitarch E等应用固相微萃取和气质联用技术对拟除虫菊酯类杀虫剂进行了测定[23]。2003 年，Barrek Sami，Paisse Olivier，Grenier-loustalot Marie-Florence等以空间排阻色谱技术为前处理技术，采用气质联用法（GC-MS）和液质联用法（LC-MS）测定了橄榄油中多种农药的残留量[24]。2005 年，杨立荣等采用超临界流体萃取技术测定了小白菜上残留的高效氯氰菊酯和氟氯氰菊酯[25]。上述的这些前处理技术都在逐渐完善。

1.3.2 检测技术

国内外对氯氰菊酯残留检测报道很多。随着高、新分析技术引入农药残留检测之中，很多国家都采用先进的农药残留检测技术加强农药残留监测工作，所用检测技术如气质联用技术、液质联用技术、毛细管电泳与质谱联用技术以及气相、液相色谱与串联质谱联用技术等。这些技术的应用大大提高了检测技术的定性能力、检测灵敏度和测定覆盖范围。现在对氯氰菊酯的检测方法有气相色谱法（GC），高效液相色谱法（HPLC），GC-MS，LC-MS，气相色谱-串联质谱法（GC-MS-MS），全反射傅里叶变换红外光谱法（ATR-FTIR），毛细管区带电泳（CZE），生物传感器等[26~37]。其中以GC、GC-MS、HPLC为主。GC是目前氯氰菊酯检测应用最多的方法，大多使用电子捕获检测器（ECD）。2002 年，买光熙，刘潇威等采用GC-ECD同时检测了苹果、梨上的氯氰菊酯、联苯菊酯和氟氯氰菊酯的残留量[38]。2003 年，杨长志，李淑琪等采用GC-ECD检测了甜玉米上氯氰菊酯、氰戊菊酯的残留量[39]。2004 年，李畅方，何强等人采用GC-ECD对荔枝和土壤上的氯氰菊酯残留进行了研究[40]。2005 年，赖子尼等对渔业水采用液液分配，柱层析前处理方法，用GC-ECD检测了渔业水域中氯氰菊酯的含量[41]。2006 年，陆勋元, 蒋永祥采用GC-ECD同时检测了蔬菜上毒死蜱、氯氰菊酯和氰戊菊酯的残留量[42]。2006 年，冯明祥等人采用GB/T 5009 145 有机磷和氨基甲酸酯农药检测—GC-NPD和GB/T 5009 145 有机氯和拟除虫菊酯农药检测—GC-ECD中的方法对洋葱上的敌百虫、毒死蜱和氯氰菊酯的残留降解动态进行了研究。氯氰菊酯采用喷雾法施药，施药

后第 1 d，氯氰菊酯完全降解，可以作为喷雾用杀虫剂[43~45]。2006 年，周世萍等人采用GC-ECD对西芹上的氯氰菊酯残留降解动态进行了研究，氯氰菊酯在西芹上的$T_{1/2}$为 6.9 d，降解较快[46]。于永庆采用GC-MS方法分离鉴定了氯氰菊酯的光学异构体[47]。2003 年，Arrebola F J，Martinez Vidal J L，Mateu-Sanchez M等采用GC-MS-MS技术分析了新鲜食品中的 81 种农药[48]。目前，氯氰菊酯的气相色谱方法已经比较成熟。

对于采用液相色谱方法分析氯氰菊酯，有反相色谱法和正相色谱法两种。1998 年，王静采用正相高效液相色谱法以石油醚，乙腈为流动相对氯氰菊酯制剂进行了检测[49]。2000 年，孙文琴，闻柳采用正相高效液相色谱法，以正己烷，乙腈，乙酸乙酯（100/0.4/0.4，*V*/*V*/*V*）为流动相对氯氰菊酯制剂进行了定量分析研究[50]。2002 年，Ostroukhova O K，Zenkevich I G，Yuzikhin O S，Dolzhenko V I采用正相高效液相色谱法，以正己烷-乙腈为流动相，对含有氯氰菊酯在内的多种农药的分配系数进行了检测[51]。2000 年，冯大和采用正相高效液相色谱法对混剂中的氯氰菊酯和辛硫磷进行了分析[52]。2003 年，何华等以正相高效液相色谱法对实验室条件下土壤上氯氰菊酯的降解动态进行了研究[53]。2003 年，李云春等人采用反相高效液相色谱法，以乙腈-水为流动相，检测了茶叶上氯氰菊酯和氰戊菊酯的残留量[54]。通过前人的研究可知，对于含有多种异构体的氯氰菊酯，采用反相色谱方法时，氯氰菊酯异构体不能得到很好分离，这对于研究氯氰菊酯的各种异构体的药效和降解不利。而正相色谱法在合适的条件下对氯氰菊酯的 4 种立体异构体可以进行很好的分离，故采用液相色谱法对氯氰菊酯异构体进行分析时，多采用正相高效液相色谱法。

另外，还有多种检测方法可用于氯氰菊酯的测定。2003 年，徐琳等采用ATR-FTIR对白菜类蔬菜表面上的氯氰菊酯进行了定性定量分析[55]。2004 年，孙娜等对毛细管电泳在分析食品中农药残留分析的应用作了介绍[56]。2005 年，刘咏梅等对渗透凝胶色谱在农药残留检测中的应用进行了总结[57]。2003 年，Borman P，Boughtelower Bob，Cattanach Kaya等对手性柱高效液相色谱，超临界流体色谱，毛细管电泳技术在农药残留分析上的应用进行了对比研究[58]。除上述这些实验室检测技术外，还有可用于农药残留分析的现场快速检测方法，如化学法，酶抑制法，免疫分析法等。2004 年，Park Eun-kee，Kim Jung-Huun，Gee Shirley J等采用酶联免疫法（ELISA）检测了农产品上拟除虫菊酯类杀虫剂[59]。

玉米既是重要的粮食作物，也是重要的饲料作物，被誉为“饲料之王”。近年来，随着畜牧业、食品加工及酿酒业的发展，市场需求量不断增加。玉米在我国种植面积较大的省份有山东、吉林、河南、黑龙江、河北、四川、辽宁，目前全国玉米种植面积达两千三百多万公顷，仅次于水稻和小麦，位居第 3 位。到目

前为止，氯氰菊酯在玉米上的使用仍然没有获得正式登记，但农业生产实际上存在着大量使用的事实。这样生产出来的青玉米、玉米籽粒食用是否安全？氯氰菊酯是否对农业生态环境构成污染？回答这些问题使得开展玉米上氯氰菊酯的残留分析方法研究工作并获得实测残留数据显得十分重要。

从氯氰菊酯残留分析的研究进展可以看出，国内外关于氯氰菊酯在多种基质上（蔬菜，水果，茶叶，烟草）的残留分析已有报道，但数据不尽完善，且没有对环境因素（土壤）影响的考虑。《**GB 2763-2005** 食品中农药最大残留限量》标准中规定了氯氰菊酯在玉米上的最大残留限量为 **0.05 mg . kg** $^{-1}$[60]，该值实为参考国际食品法典（**Codex**）《食品中农药最大残留限量》标准而来，没有国内的残留实验数据支撑。因此开展了在我国北方气候条件下，氯氰菊酯在玉米植株和土壤上的残留动态和$T_{1/2}$及青玉米、玉米籽粒、玉米植株和土壤上的最终残留量两年两地的研究工作。目的是研究出一套合适的残留分析方法，掌握规范的田间残留试验数据。根据其制定氯氰菊酯在玉米上的合理使用准则，并对农药残留限量标准中的最大残留限量进行数据符合验证，同时为玉米质量安全控制提供合适的测定方法和科学依据。

第二章 田间试验设计实施与样品的制备

农药残留田间试验设计应按照农药残留试验准则的规定部署实施[61]。农药残留测定的数据和结果应当建立在规范的田间试验基础之上。没有科学合理的田间试验设计的实施和规范的样品采集制备，得到的残留数据就没有任何意义。农药残留的田间试验设计的基本原理是通过设置重复、随机排列和局部控制等手段以减少、排除或估计对试验的影响，来提高田间试验的准确性；田间试验设计的主要作用是避免污染，降低试验误差，提高试验精确度，对试验误差做出正确的估计。为达此目的，田间试验设计应遵循以下 3 条基本原则：设置重复；随机排列；局部控制。本章设计了氯氰菊酯在玉米及土壤上残留的田间试验，以获得田间试验样品进行室内测定分析。

2.1 氯氰菊酯的田间试验设计

2.1.1 试验时间、地点

试验年度：2003年 ～2004年。

施药时间：2003年：第1次 7月21日，第2次 7月28日，第3次 8月5日；

2004年：第1次 7月27日，第2次 8月3日，第3次 8月10日。

试验地点：济南市历城区，沈阳市辽中县。

2.1.2 供试药剂、试验作物

供试药剂：10 %氯氰菊酯乳油（红太阳集团南京第一农药厂生产）。

供试作物：玉米。品种：鲁原单 14 号；沈单 7 号。

2.1.3 试验方法

2.1.3.1 田间试验设计

试验小区面积：56.84 m^2（9.8 m × 5.8 m），设6个处理：推荐剂量(52.5 g · hm^{-2}，有效成分)施药2次、3次；高剂量(105.0 g · hm^{-2}，有效成分)施药1次、2次、3次和不施药空白对照区，每次施药的间隔期7 d，各处理3次重复，各重复间顺序排列，各处理间随机排列，田间试验设计见表2-1。

2.1.3.2 施药方法

玉米心叶期，用背负式喷雾器叶面喷雾，药液量350 L · hm^{-2}。将10 %氯氰菊酯乳油采用2次稀释法稀释后，用新购置的没得比—16型背负式喷雾器叶面喷雾。

表2-1 氯氰菊酯残留田间试验小区安排表

Tab.2-1 Arrangements of supervised residue trial of cypermethrin

2003年			2004年		
I	II	III	I	II	III
6	4	4	1	5	3
5	6	6	3	3	6
2	5	3	2	6	2
1	1	5	4	2	1
3	2	2	5	4	4
4	3	1	6	1	5

注：1 空白对照（水）；2 高剂量（105.0 g · hm $^{-2}$）1次；3 推荐剂量（52.5 g · hm $^{-2}$）2次；4 高剂量（105.0 g · hm $^{-2}$）2次；5 推荐剂量（52.5 g · hm $^{-2}$）3次；6 高剂量（105.0 g · hm $^{-2}$）3次。表中剂量均指氯氰菊酯有效成分。

2.1.3.3 气候条件、土壤类型

济南试验点属暖温带大陆性季风气候区，四季分明，年平均气温 14 ℃，年平均降水量 650 mm ~ 700 mm。土壤类型为壤土，pH 7.4，有机质含量 1.0 %，前茬为小麦。

沈阳市辽中县试验点属于温带大陆性季风气候区，四季分明，年平均气温为 8.1 ℃，年平均降水量 724.3 mm。土壤类型为沙壤土，pH 7.4，有机质含量 0.6 %。一年种植一季作物。

两年两地试验小区整个种植期内没有施用与氯氰菊酯类型相同的农药。

2.1.3.4 降解动态试验

土壤和玉米植株上的降解动态试验为一次施药（105.0 g · hm $^{-2}$，有效成分），多次采样。设 3 次重复。土壤和植株动态在施药后的采样间隔为 1/24 d、1 d、3 d、7 d、14 d、21 d、30 d、60 d。

2.1.3.5 最终残留量试验

施药剂量设 2 个水平，推荐剂量 52.5 g · hm $^{-2}$，高剂量 105.0 g · hm $^{-2}$（均为有效成分）。在青玉米期分 2 次（2 次采集间隔期为 10 d）采集青玉米；在玉米收获期分 2 次（2 次采样间隔期为 10 d）采集成熟玉米籽粒、植株和土壤样品测定。

2.2 田间样品的采集

在首次施药前，对玉米植株空白对照区、土壤空白对照区取样。

2.2.1 青玉米、玉米籽粒样品

对各处理小区的青玉米、玉米籽粒以 5 点法采样，每点各采 1 ～ 3 穗，每小区样品应不少于 1 kg。

2.2.2 玉米植株样品

对各处理小区的植株以 5 点法采样，每点各采 1～3 株，用修枝剪剪成长度 2～3 cm，每小区样品不少于 1 kg。

2.2.3 土壤样品

土壤采用 5 点法取样，用专用土壤采样铲，采样深度为 0～15 cm，每小区取样不少于 1 kg。

2.3 实验室样品的包装、贮藏和运输

2.3.1 田间样品的缩分、包装和贮藏

采用连续四分法将田间样品缩分为实验室样品。待贮藏的实验室样品质量为每小区 0.2 kg～0.5 kg。玉米籽粒、青玉米样品取可食用部分，土壤样品去掉石块、植物根等杂物。

将实验室样品冷藏在-20 ℃冰箱中。全部样品用聚乙烯塑料袋包装。空白对照样品、最终残留量和降解动态试验样品要单独包装，防治交叉污染。在样品包装袋内外各拴上一个防潮标签。

2.3.2 实验室样品的运输

待全部样品采集、缩分完毕，标示清楚，尽快在冷冻的状态下运送到农药残留分析实验室。抵达后要对样品进行认真核对记录。

2.4 田间试验设计和样品运输的实施

两年两地的田间试验设计和样品运输的实施由两地的中级技术职称以上的人员负责，届时将实验室样品按要求送达分析实验室。

2.5 分析样品的制备

2.5.1 青玉米、玉米籽粒样品

对玉米籽粒手工防污染脱粒、青玉米采用可食部分。将冷藏在-20 ℃冰箱中实验室样品测定前趁冻粉碎混匀，再连续四分法取样 0.2 kg 为分析样品。

2.5.2 玉米植株样品

将玉米植株长度剪成 2 ～ 3 cm 冷藏在-20 ℃冰箱中。测定前趁冻粉碎混匀样

品，再连续四分法取样 0.2 kg 为分析样品。

2.5.3 土壤样品

将实验室样品从冰柜中取出，置于室内阴凉干燥处，尽快使其阴干后过 333 μm 标准筛，用连续四分法取 0.2 kg，即为分析样品。

第三章 氯氰菊酯在玉米、土壤上残留分析方法的建立

氯氰菊酯在多种基质中的残留分析方法已有许多报道，但残留数据大都来自国外且不完整，如没有玉米植株和玉米田土壤上氯氰菊酯的分析方法报道。因此，有必要对玉米籽粒、玉米植株、土壤上的氯氰菊酯的残留分析方法进行系统的研究，建立完整的氯氰菊酯在玉米及土壤上的残留分析方法。本章采用GC-ECD对玉米籽粒、玉米植株、土壤上的氯氰菊酯残留分析进行全面研究，根据我国农药残留分析实验室的实际情况，建立了玉米籽粒、玉米植株、土壤上的残留分析的前处理和检测方法。同时探讨了内标和外标不同定量方法对氯氰菊酯残留量测定的影响。

3.1 材料与方法

3.1.1 仪器设备、试剂、溶液和样品

3.1.1.1 仪器设备

气相色谱仪：Varian CP -3800，配备^{63}Ni -ECD，STAR 6.0色谱工作站；

高速粉碎机；振荡机；分液漏斗；层析柱；旋转薄膜蒸发器；进样器(10 μL)等。

3.1.1.2 试剂和溶液

无水硫酸钠：分析纯，用前650 ℃灼烧4 h；助滤剂：Celite 545；石油醚（60～90 ℃）、丙酮、乙酸乙酯：分析纯，用前重蒸馏；乙腈：HPLC级。氯氰菊酯标准样品：99.7 %（国家标准物质研究中心）；氯化钠水溶液：2 %，*V/V*；乙腈水溶液：90 %，*V/V*；石油醚-丙酮溶液：50 %，*V/V*；乙酸乙酯-石油醚溶液：3 %、5 %、6 %，*V/V*；硅胶：粗孔180 μm-250 μm、150 μm-180 μm、125 μm-180 μm，细孔150 μm-180 μm、75 μm-150 μm；弗罗里硅土：美国产，PR级，180 μm-250 μm。

玉米籽粒、植株、土壤样品：济南试验点样品。

3.1.2 硅胶和淋洗液的选择

3.1.2.1 氯氰菊酯前处理方法概述

3.1.2.1.1 提取

玉米籽粒和植株：称取制备好的分析样品10 g（精确至0.02 g）放入碘量瓶中，加入60 mL（植株100 mL）石油醚-丙酮溶液，振荡2 h后静置，铺1 cm厚助滤剂，布氏漏斗过滤。用45 mL石油醚-丙酮溶液分3次清洗碘量瓶、漏斗，合并滤液。

土壤：称取制备好的分析样品20 g（精确至0.02 g），余同玉米籽粒和植株。

3.1.2.1.2 液液分配净化

玉米籽粒和植株：将滤液倒入分液漏斗中，加入100 mL（植株150 mL）氯化钠水溶液，用50 mL石油醚分3次冲洗抽滤瓶，合并后分液漏斗萃取，接着用30 mL×2次（植株50 mL×2次）石油醚萃取，合并萃取液。籽粒取1/5体积萃取液用石油醚定容至50 mL；植株取1/2体积浓缩定容至50 mL，用50 mL×3次乙腈水溶液液液分配。在合并的乙腈水溶液中加水70 mL，再用30 mL×3次石油醚萃取乙腈水溶液，必要时加入2滴浓硫酸破乳。合并石油醚相过无水硫酸钠柱（2 cm厚）干燥，在30 ℃水浴中旋转浓缩近干，用4 mL石油醚溶解提取物为上样液。

土壤：将过滤液倒入分液漏斗，加入100 mL氯化钠溶液，再加入50 mL石油醚萃取，接着用30 mL×2次石油醚萃取，合并萃取液。取1/2体积过无水硫酸钠柱干燥，在30 ℃水浴中旋转浓缩近干，用4 mL石油醚溶解提取物为上样液。

3.1.2.1.3 柱层析净化

层析柱上铺下垫2 cm厚无水硫酸钠，中间夹8 g硅胶（或弗罗里硅土），用石油醚预淋后，4 mL石油醚转移上样，用80 mL乙酸乙酯-石油醚溶液淋洗层析柱，弃掉前30 mL，收集后50 mL洗脱液，浓缩近干，用2 mL石油醚定容或稀释至适当浓度，上机测定。

在前处理中，使用弗罗里硅土还是硅胶作为吸附剂？选择何种规格的硅胶？如何处理硅胶？硅胶的使用量为多少？选择何种极性的淋洗液（乙酸乙酯的比例）？淋洗液体积为多少？弗罗里硅土价格昂贵，是否可以用硅胶代替？本文对这些因素进行探讨研究，选择氯氰菊酯前处理的最佳方案。

3.1.2.2 吸附剂的选择

3.1.2.2.1 硅胶处理方式的选择

以 125 μm-180 μm 硅胶为例，空白淋洗液分别过不同方式处理的硅胶和弗罗里硅土层析柱后，浓缩上机测定。所用硅胶一份未处理，一份用石油醚处理，一份用丙酮处理，一份用二级水处理。空白淋洗液洗脱浓缩后上机测定，通过对比确定用何种方法处理硅胶，以及硅胶是否可以代替弗罗里硅土。

3.1.2.2.2 硅胶粒径规格的选择

空白籽粒样品提取，液液分配后，分别过处理过的粗孔 180 μm-250 μm、150 μm-180 μm、125 μm-180 μm，细孔 150 μm-180 μm、75 μm-150 μm 硅胶层析柱（用量均为 8 g），通过对比选择合适粒径的硅胶。

3.1.2.2.3 硅胶用量的选择

以氯氰菊酯添加水平为0.01 mg · kg $^{-1}$的玉米籽粒为例，设计6 g，8 g，10 g 3种硅胶用量，通过分析对比确定硅胶的合适用量。

3.1.2.3 淋洗液极性和体积的选择

以氯氰菊酯添加水平为 0.01 mg · kg $^{-1}$的玉米籽粒为例，分别用 3 %，5 %，6

%乙酸乙酯-石油醚 80 mL淋洗，通过对比选择合适极性的淋洗液。

以氯氰菊酯添加水平为0.01 mg · kg $^{-1}$的玉米籽粒为例，淋洗液的极性为3 %，淋洗液的体积分别为70 mL，80 mL，100 mL，通过对比确定淋洗液的体积。

3.1.3 内标法、外标法对氯氰菊酯测定的影响

以土壤样品为例，探讨内标法、外标法对氯氰菊酯测定数据的影响。分别采用内标法和外标法，由3位经验不同的分析人员（分析人员A为农药残留分析工作经验丰富人员；分析人员B、C为刚从事分析工作人员）对氯氰菊酯标样溶液（0.05 μg · mL $^{-1}$）和土壤添加样品进行测定，每名分析人员对每种样品外标法、内标法各进样8次，计算两种定量方法的相对标准偏差（RSD）。其中内标法以溴氰菊酯为内标物，溴氰菊酯标样浓度为0.055 μg · mL $^{-1}$。

3.1.4 气相色谱操作条件

由于使用弹性石英毛细管柱分离样品，因此色谱柱箱温度选择程序升温，不仅避免了杂质峰的干扰，同时也延长了氯氰菊酯的出峰时间，使其在适宜的保留时间内出峰。尾吹气的存在确保了峰形的质量。采取不分流进样、1 min 后分流的方式进样。分析开始时分流阀关闭，保证氯氰菊酯组分全部进入色谱柱，提高分析灵敏度。1 min 后分流阀打开，避免溶剂过载。

色谱柱：Varian CP 8510（15 m×0.25 mm ×0.25 μm），固定相：CP-Sil 5CB；

柱温：100 ℃(保持 1 min) $\xrightarrow{20\ ℃/min}$ 280 ℃(保持 20 min)；

汽化室温度：300 ℃；

检测器温度：300 ℃；

载气：高纯氮，压力：70 KPa；

进样时间：1 min；

进样量：1 μL；

氯氰菊酯保留时间：约 12.5 min。

在上述色谱条件下，氯氰菊酯的4种顺反异构体不能完全分离。由于氯氰菊酯残留量以异构体总和计算，故没有采取对全部异构体分离开的色谱条件，以缩短分析时间。

3.1.5 氯氰菊酯最小检出量的测定及标准曲线的建立

称取0.1004 g氯氰菊酯标样于100 mL容量瓶中，石油醚定容，即为1 000 μg · mL $^{-1}$氯氰菊酯标样溶液。逐级稀释，用于最小检出量的测定、标准曲线的建立和添加回收试验。

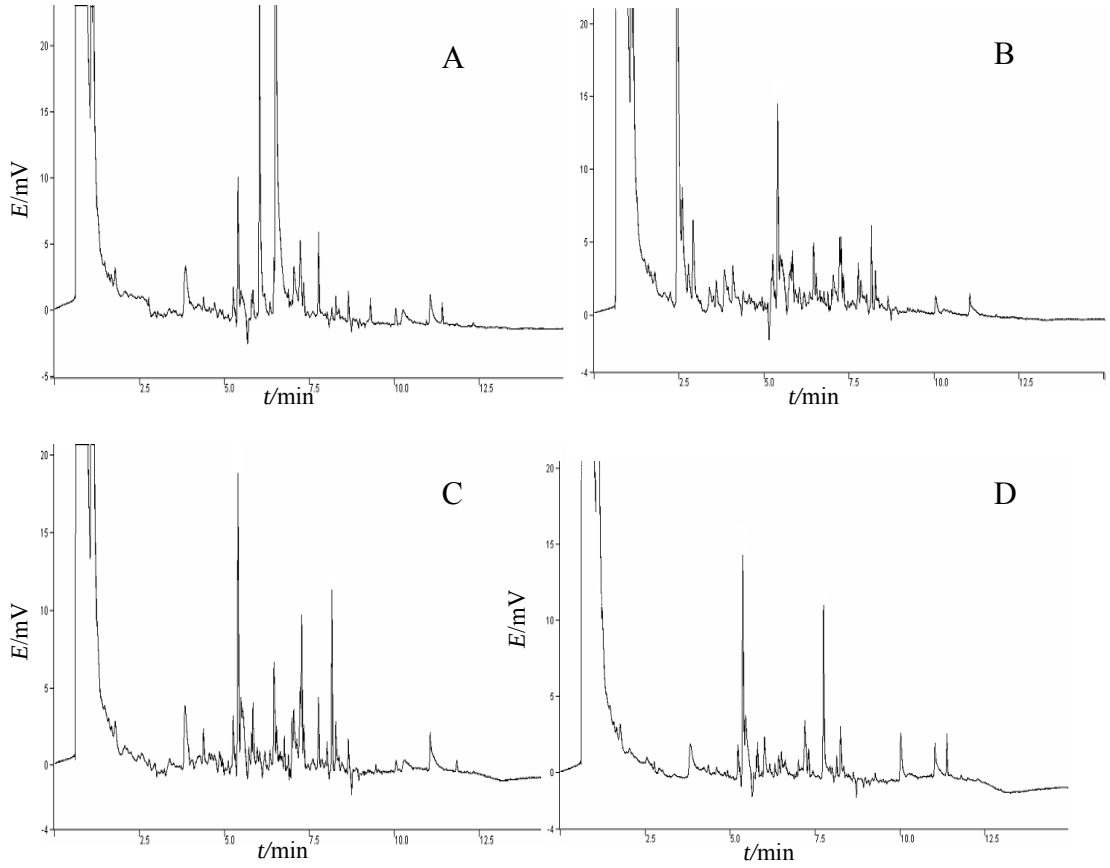
在3.1.4条件下测定氯氰菊酯的最小检出量，确定不同基质中氯氰菊酯最低检出浓度。用石油醚、0.0025 μg · mL $^{-1}$、0.005 μg · mL $^{-1}$、0.0075 μg · mL $^{-1}$、0.01 μg · mL $^{-1}$、0.025 μg · mL $^{-1}$、0.05 μg · mL $^{-1}$、0.075 μg · mL $^{-1}$、0.10 μg · mL $^{-1}$的氯氰菊酯标准溶液建立氯氰菊酯标准曲线。

3.2 结果与讨论

3.2.1 前处理方案的确定

3.2.1.1 吸附剂选择结果

未处理硅胶、不同方式处理的硅胶、弗罗里硅土为吸附剂的空白淋洗液色谱分离图见图 3-1～ 图 3-2。



A: Silica gel without treatment; B: Silica gel treated with acetone;
C: Silica gel treated with petroleum ether; D: Silica gel treated with redistilled water.

图 3-1 硅胶纯化气相色谱分离图

Fig.3-1 Gas chromatogram of purified Silica gel

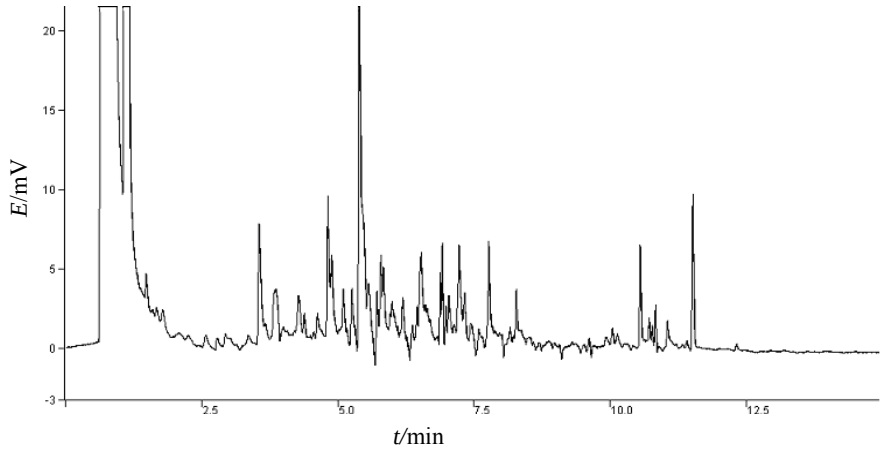


图3-2 弗罗里硅土的气相色谱分离图

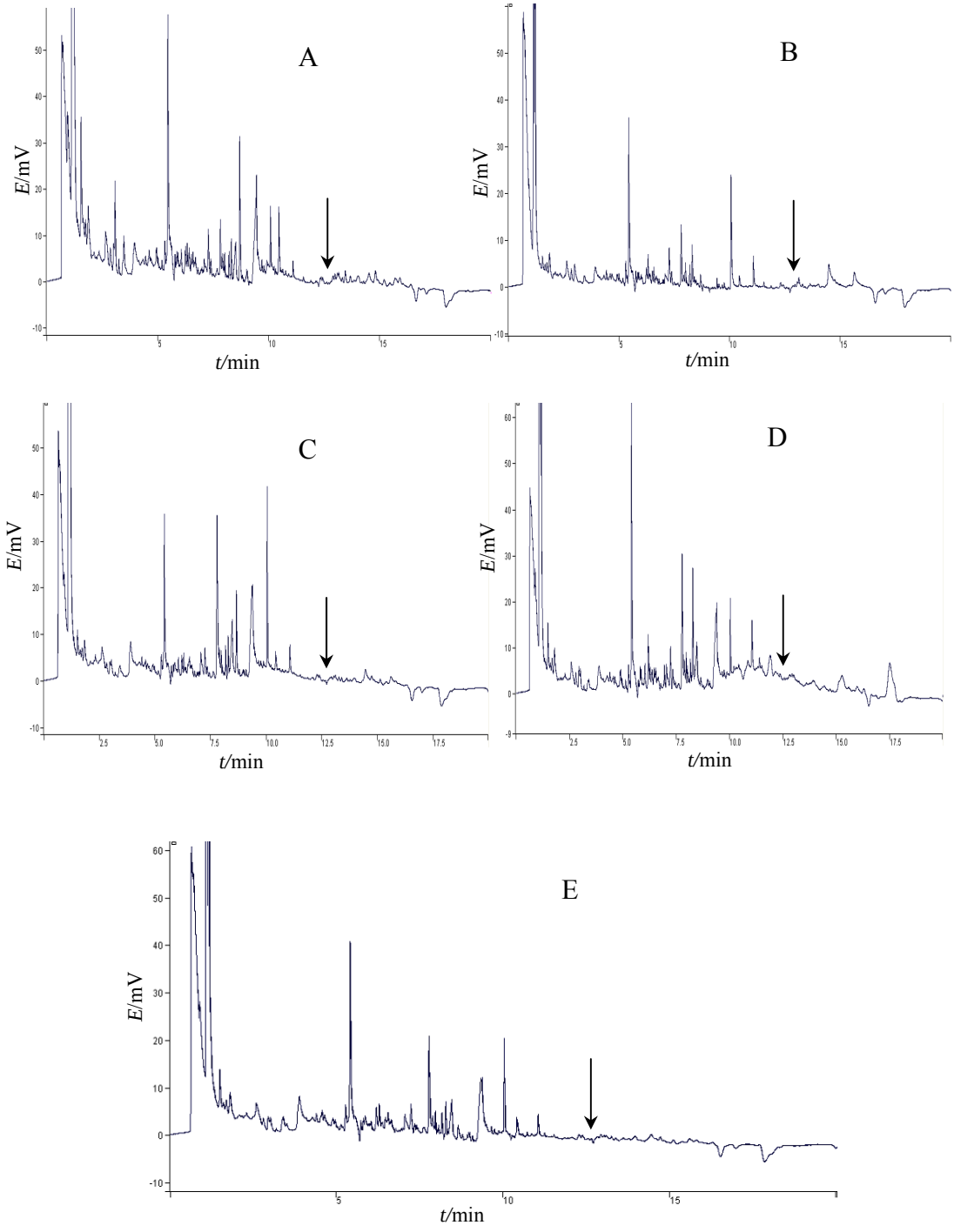
Fig.3-2 Gas chromatogram of Florisil

由图 3-1 可见，由二级水处理硅胶的净化效果最好，杂质峰少且杂质峰强度较小，由图 3-1 和图 3-2 可见，用二级水处理硅胶的净化效果总体较弗罗里硅土好，故可以选用价格较便宜的硅胶代替进口弗罗里硅土作为柱层析吸附剂。硅胶的处理方法选用二级水洗涤处理，硅胶与二级水的质量比约为 1:3。

粗孔 180 μm-250 μm、粗孔 150 μm-180 μm、细孔 150 μm-180 μm、粗孔 125 μm-180 μm，细孔 75 μm-150 μm 硅胶净化的空白玉米籽粒样品色谱分离图见图 3-3。由图 3-3 可见，使用粗孔 150 μm-180 μm 硅胶净化效果最好，杂质峰较少，且杂质峰强度较低。故选用粗孔 150 μm-180 μm 硅胶。

以 6 g、8 g、10 g 硅胶净化的玉米籽粒添加样品色谱分离图见图 3-4。由图 3-4 可见，硅胶用量较少时净化效果不好，杂质峰较高，而硅胶量大于 8 g 时杂质峰高变化较小，净化和节省测试成本两方便考虑，选择硅胶用量为 8 g。

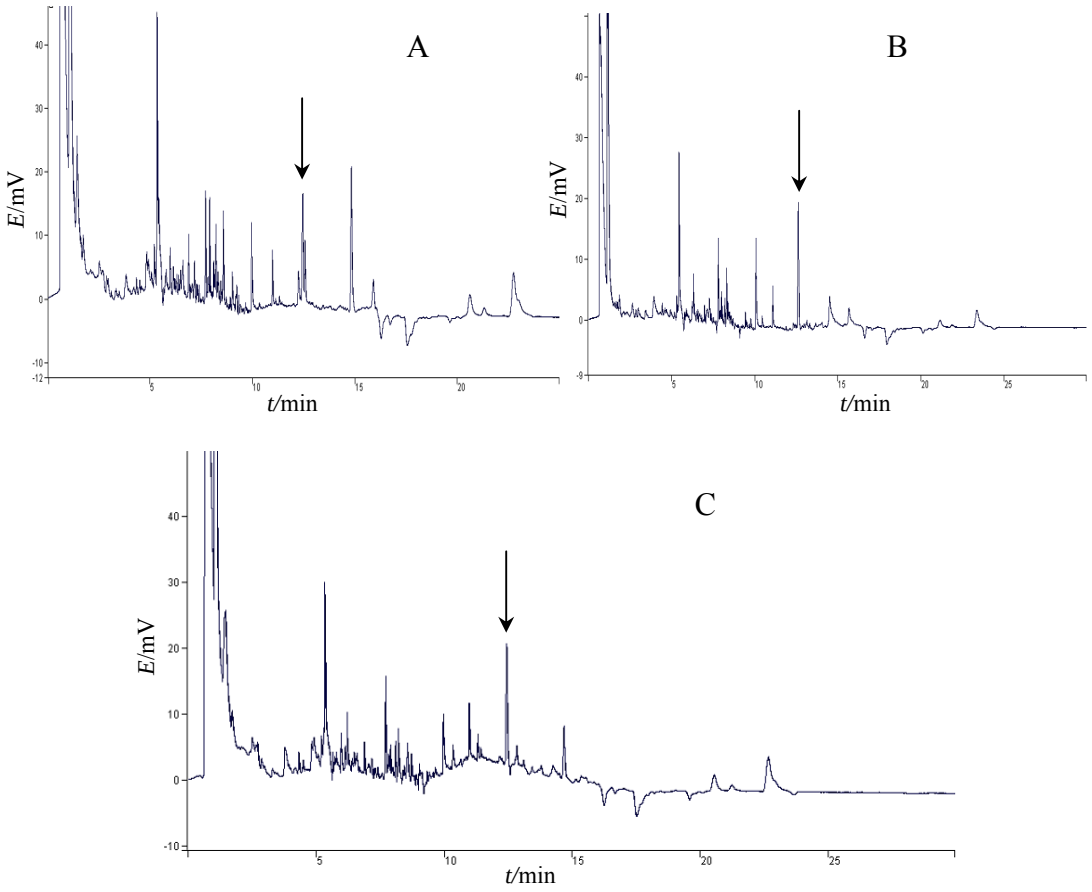
综上所述，硅胶选择粗孔 150 μm-180 μm，处理方式用二级水清洗，硅胶与二级水的质量比约为 1:3，硅胶用量为 8 g。



A: 180 μm-250 μm wide-pore; B: 150 μm-180 μm wide-pore; C: 150 μm-180 μm narrow-pore; D: 125 μm-180 μm wide-pore; E: 75 μm-150 μm narrow-pore.

图 3-3 硅胶净化的空白玉米籽粒气相色谱分离图

Fig.3-3 Gas chromatogram of extracts from blank maize seeds cleaned up by different pore and mesh Silica gel



A: 6 g Silica gel; B: 8 g Silica gel; C: 10 g Silica gel.

图3-4 0.01 mg · kg $^{-1}$氯氰菊酯添加回收玉米籽粒样品不同用量硅胶净化的气相色谱分离图

Fig.3-4 Gas chromatogram of extracts from blank maize seeds fortified with 0.01 mg · kg $^{-1}$ cypermethrin cleaned up by different dosage Silica gel

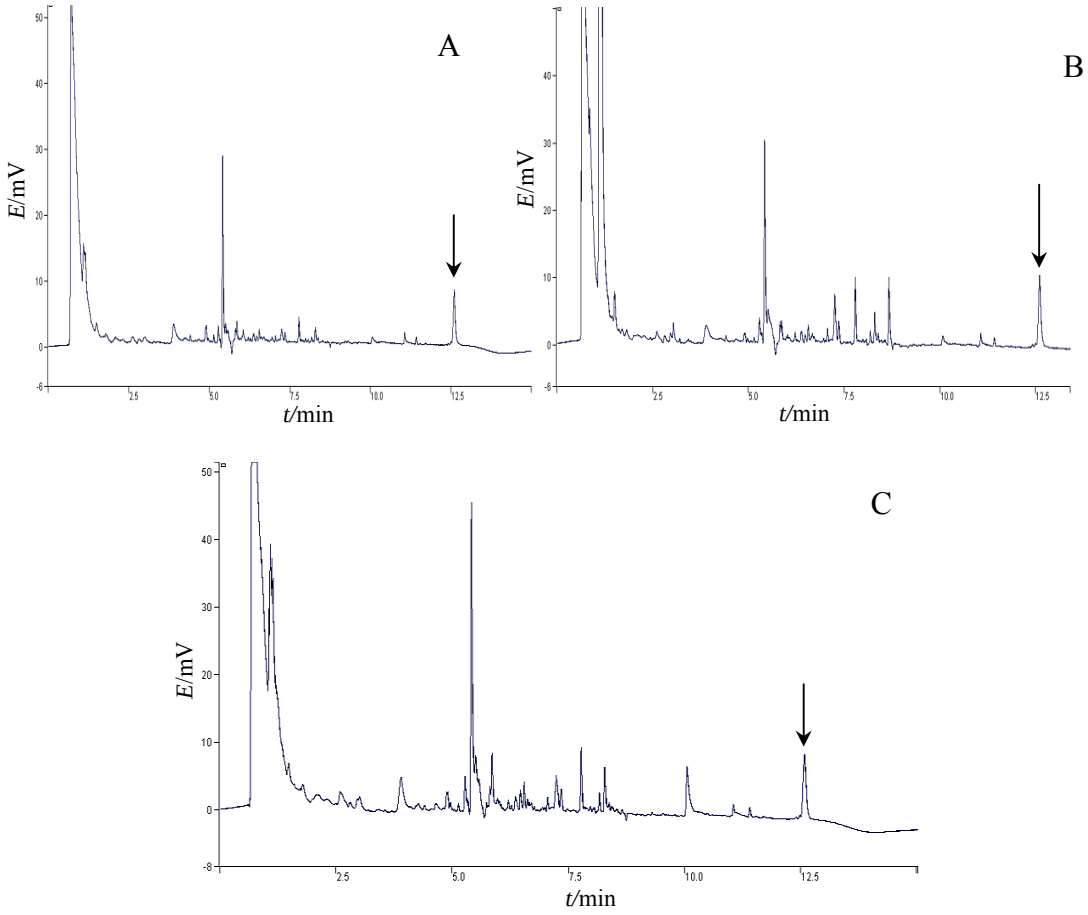
3.2.1.2 淋洗液的选择结果

玉米籽粒上氯氰菊酯添加水平为0.01 mg · kg $^{-1}$，以乙酸乙酯含量分别为3 %、5 %、6 %的石油醚淋洗液淋洗，色谱分离图见图3-5。由图3-5可见，3 %的淋洗液就可将氯氰菊酯完全洗脱下来，增加乙酸乙酯-石油醚溶液中乙酸乙酯的含量时，极性增强，样品和硅胶柱中的杂质洗脱下来的较多，如图 3-5。在保证完全洗脱样品的前提下淋洗液的极性尽可能的小，以避免洗脱下较多杂质。故选用3 %的乙酸乙酯-石油醚溶液。

采用乙酸乙酯含量为3 %的淋洗液，分别以70 mL 、80 mL、80 mL + 20 mL淋洗液洗脱玉米籽粒添加样品，不同淋洗液体积洗脱的玉米籽粒添加样品色谱分离图和0.05 μg · mL $^{-1}$氯氰菊酯标样色谱分离图见图3-6～ 图3-7。由图3-6可见，淋洗液体积为70 mL时，不能将氯氰菊酯完全洗脱下来，还有部分在层析柱中。80 mL淋洗液即可将氯氰菊酯完全洗脱下来。淋洗液体积为100 mL时，最后20 mL中不含有氯氰菊酯，即前80 mL已将氯氰菊酯全部洗脱下来。故淋洗液的体积选

择 80 mL。

综上所述，淋洗液选择 3 %乙酸乙酯-石油醚溶液，体积为 80 mL。



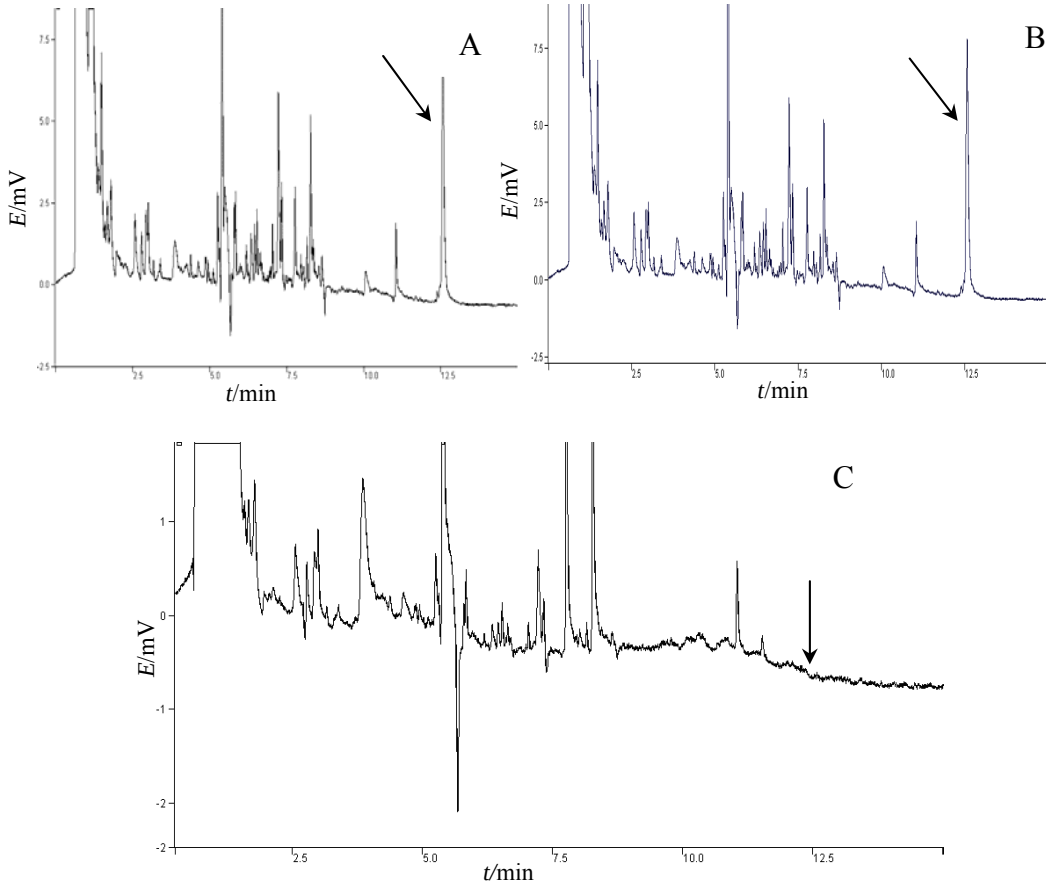
A: 3 % ethyl acetate-petroleum ether;

B: 5 % ethyl acetate-petroleum ether; C: 10 % ethyl acetate-petroleum ether.

图 3-5 不同极性淋洗液的 0.01 mg · kg $^{-1}$氯氰菊酯添加回收玉米籽粒气相色谱分离图

Fig.3-5 Gas chromatogram of extracts from maize seeds fortified

with 0.01 mg · kg $^{-1}$ cypermethrin eluented with different proportions eluent solution



A: 70 mL eluent solution; B: 80 mL eluent solution; C: The last 20 mL with eluent solution of 100 mL.

图 3-6 不同体积淋洗液的 0.01 mg · kg $^{-1}$氯氰菊酯添加回收玉米籽粒气相色谱分离图

Fig.3-6 Gas chromatogram of extracts from maize seeds fortified with 0.01 mg · kg $^{-1}$ cypermethrin eluented with different volume eluent solution

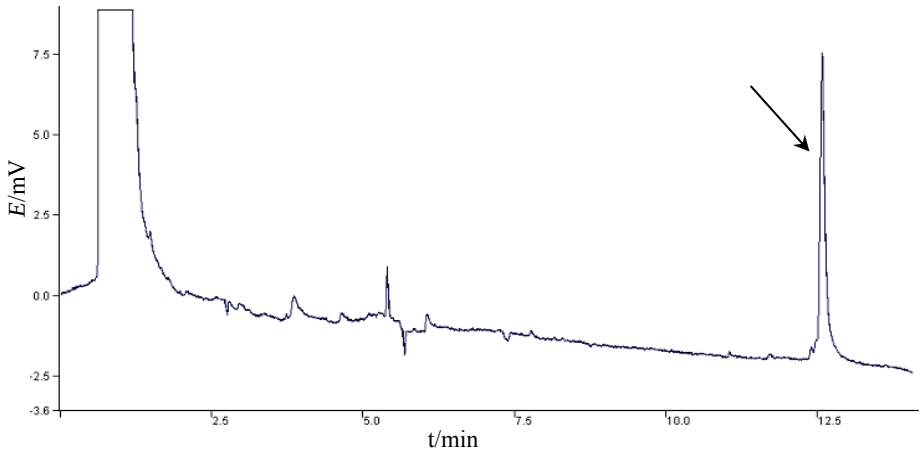


图 3-7 氯氰菊酯标样气相色谱分离图

Fig.3-7 Gas chromatogram of standard solution of cypermethrin

3.2.2 内标法、外标法测定数据

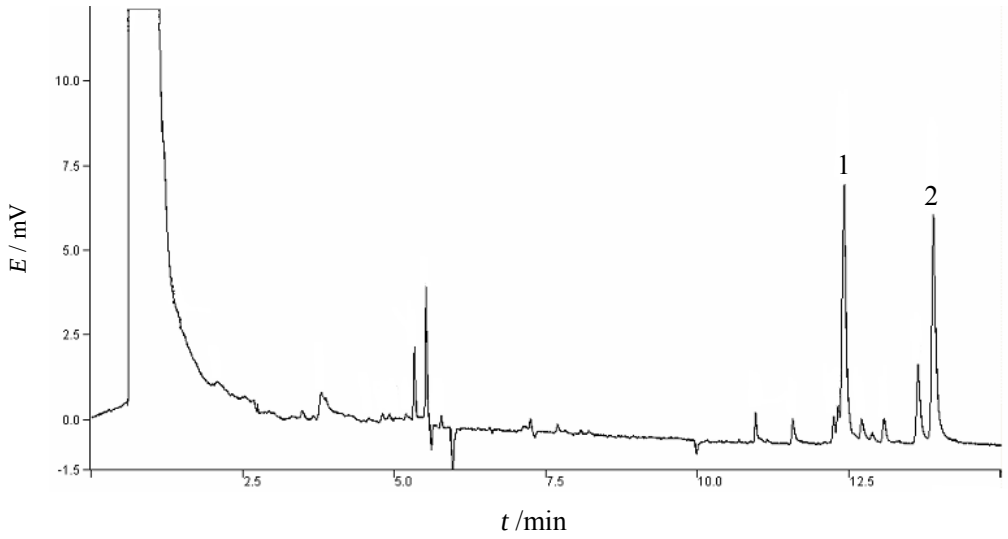
由不同经验的分析人员分别选用内标法和外标法对氯氰菊酯标样和土壤添加样品进行测定，测定数据见表3-1，色谱分离图见图3-8。

由表3-1可知，内标法较外标法RSD明显要小，与分析人员工作经验没有关系。故内标法测定数据更可靠。但实际分析工作中，外标法较简便，如农药残留登记试验可以使用外标法定量。在很多痕量分析中，比如食品中农药残留仲裁检验，建议使用内标法，以减少误判的机率，避免纠纷。

表 3-1 内标法、外标法测定结果

Tab.3-1 The results of internal and external standard methods

定量方法 Quantitative Methods	进样溶液 Inject solutions	RSD / %		
		分析人员 A Analyst A	分析人员 B Analyst B	分析人员 C Analyst C
外标法 External Standard	0.05 μg · mL $^{-1}$标样溶液	15.47	58.27	34.51
	约含 0.05 μg · mL $^{-1}$氯氰菊酯的土壤样品溶液	13.33	21.54	14.90
内标法 Internal Standard	0.05 μg · mL $^{-1}$标样溶液	4.25	9.09	4.80
	约含 0.05 μg · mL $^{-1}$氯氰菊酯的土壤样品溶液	5.21	8.50	6.75



a: 1 cypermethrin; 2 deltamethrin.

图 3-8 内标法测定氯氰菊酯的气相色谱分离图

Fig.3-8 Gas chromatogram of determination of cypermethrin by Internal Standard Method

3.2.3 氯氰菊酯的最小检出量、最低检出浓度和标准曲线结果

3.2.3.1 氯氰菊酯的最小检出量和最低检出浓度结果

氯氰菊酯的最小检出量为1×10 $^{-12}$ g，氯氰菊酯在不同基质上的最低检出浓度计算见式3-1、式3-2和式3-3。

$$玉米籽粒最低检出浓度(\mathrm{mg\cdot kg^{-1}}) = \frac{m_1 \times V_1}{V_2 \times m_2(10 \div 5)} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots（式3\text{-}1）$$

$$玉米植株最低检出浓度(\mathrm{mg\cdot kg^{-1}}) = \frac{m_1 \times V_1}{V_2 \times m_2(10 \div 2)} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots（式3\text{-}2）$$

$$土壤最低检出浓度(\mathrm{mg\cdot kg^{-1}}) = \frac{m_1 \times V_1}{V_2 \times m_2(20 \div 2)} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots（式3\text{-}3）$$

式中：

m_1— 最小检出量，1×10^{-12} g；

m_2— 称样量，g；

V_1— 样本溶液定容体积，2 mL；

V_2— 样本溶液进样体积，1 μL。

按照式3-1、式3-2和式3-3，氯氰菊酯在玉米籽粒、植株、土壤上的最低检出浓度分别为0.001 mg · kg $^{-1}$，0.0 004 mg · kg $^{-1}$、0.0 002 mg · kg $^{-1}$。

3.2.3.2 氯氰菊酯的标准曲线结果

氯氰菊酯标准曲线方程为$Y = 1\ 929 + 1378\ X$， $r = 0.9\ 906$。由相关系数检验表知，显著性水平0.01下的临界值r_{α}, (n-2) = 0.798，该标准曲线相关系数远大于临界值，表明标准曲线相关性很好。气相色谱分析用的氯氰菊酯标准曲线见图3-9。

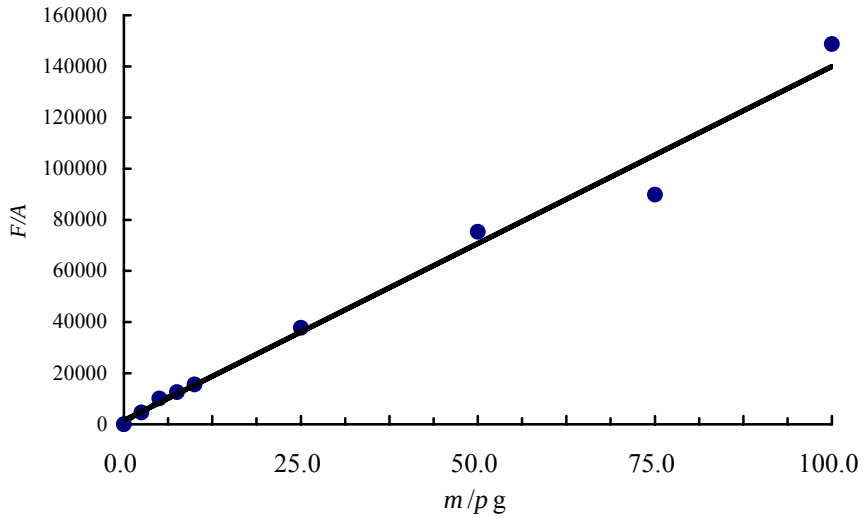


图3-9 气相色谱分析用氯氰菊酯标准曲线

Fig.3-9 The standard curve of cypermethrin by GC

3.3 小结

本章建立了氯氰菊酯在玉米籽粒、植株、土壤上的前处理和毛细管气相色谱（GC-ECD）检测一套分析方法。

以石油醚-丙酮溶液提取，石油醚-水液液分配、硅胶层析柱净化为前处理技术。对玉米籽粒、青玉米和植株，采用反萃取法以除去脂肪和色素等杂质；柱层析硅胶选择粗孔150 μm-180 μm，处理方式用二级水除杂清洗；淋洗液选择3 %乙酸乙酯-石油醚溶液，体积为80 mL。

起步关闭分流阀，1 min后打开分流阀的进样技术，保证氯氰菊酯全部进入冷柱头（相对而言），同时避免了溶剂的过载。

内标法较外标法测定数据更为准确可靠，误差较小，但外标法相对简便，在误差允许范围内可以采用外标法定量。在农药登记残留试验中可以采用外标法，而在农药残留的执法和检验工作中，建议采用内标法以提高测定结果的准确性。

第四章 氯氰菊酯在玉米籽粒、青玉米上的残留量测定

玉米是世界范围内最重要的栽培谷物品种之一。目前在国内大部分被加工成动物饲料，然后将其转化为肉、蛋、乳，供人们生活消费；另一部分用于贸易出口、酿酒、制药、制糖和食用，其中青玉米（包括甜玉米）是一种人们广泛喜爱的美味食品。玉米在生长发育的过程中会受到各种病、虫、草害的侵袭，其中为防治玉米螟等害虫的危害，会施用氯氰菊酯等杀虫剂，这时人们不仅关心其防虫效果，还要考虑收获的玉米籽粒上氯氰菊酯残留能否超标，是否构成对食用青玉米的污染。因此明确我国北方气候条件下，氯氰菊酯在玉米籽粒上的最终残留量，掌握氯氰菊酯在玉米籽粒上的残留试验数据；根据残留试验数据，制定氯氰菊酯在玉米上的合理使用准则是本文的核心研究内容。玉米籽粒中含有大量的淀粉和油脂（胚中），青玉米中含有糖份，去除这些杂质是残留分析净化工作的难点和重点。本章采用第三章建立的分析方法对两年两地玉米籽粒和青玉米上的氯氰菊酯最终残留量进行测定。

4.1 材料与方法

4.1.1 仪器与设备

同 3.1.1.1。

4.1.2 试剂和溶液

硅胶：粗孔 150 μm-180 μm，3 %乙酸乙酯-石油醚淋洗液，余同 3.1.1.2。

4.1.3 气相色谱操作条件

同 3.1.4。

4.1.4 样品的采集、制备与前处理

4.1.4.1 样品的采集和制备

同 2.2～2.5。

4.1.4.2 样品前处理

同 3.1.2.1。

4.1.5 添加回收试验

取空白玉米籽粒、青玉米样品进行氯氰菊酯添加回收试验，添加浓度设 0.05 mg · kg^{-1}、0.10 mg · kg^{-1}和 0.20 mg · kg^{-1} 3 个水平。每个水平 5 次重复。

4.1.6 最终残留量试验

同 2.1.3.5。

4.2 结果与讨论

4.2.1 添加回收试验结果

在玉米籽粒和青玉米上氯氰菊酯添加回收试验结果表明，添加水平为 0.05 mg ．kg $^{-1}$ ~ 0.20 mg ．kg $^{-1}$时，平均回收率为 87 % ~ 97 %；RSD为 7.2 % ~ 19.0 %。以上数据表明该方法的准确度和精密度均符合NY/T 788-2004 农药残留试验准则的要求[61]。添加回收试验测定结果见表 4-1，石油醚、氯氰菊酯标样、空白青玉米、青玉米添加样品、空白玉米籽粒、玉米籽粒添加样品色谱分离图见图 4-1 ~ 图 4-3。

表 4-1 氯氰菊酯在玉米籽粒和青玉米上的添加回收试验测定结果

Tab.4-1 The recovery of cypermethrin in maize seeds and the tender

样品 Matrix	称样量/ g Sample	添加量 / μg Fortification amount	添加水平 / mg·kg $^{-1}$ Fortification level	回收率 / % Recovery						RSD / %
				Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	$\overline{X}$	
玉米籽粒 Maize seeds	10	0.5	0.05	73	100	124	91	95	97	19.0
		1.0	0.10	108	84	77	83	90	88	13.4
		2.0	0.20	98	79	81	95	90	89	9.5
青玉米 Tender seeds		0.5	0.05	75	109	116	85	99	97	17.4
		1.0	0.10	101	94	86	76	79	87	11.9
		2.0	0.20	90	83	88	97	99	91	7.2

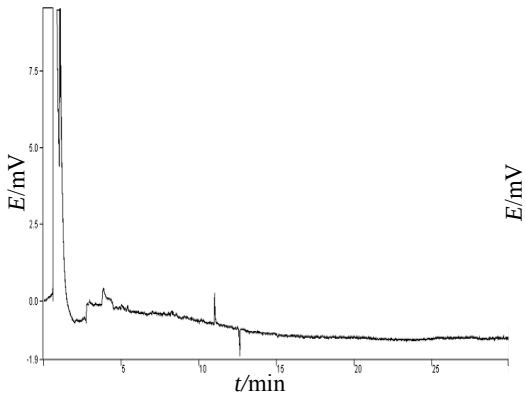


图4-1 石油醚气相色谱分离图

Fig.4-1 Gas chromatogram of petroleum ether

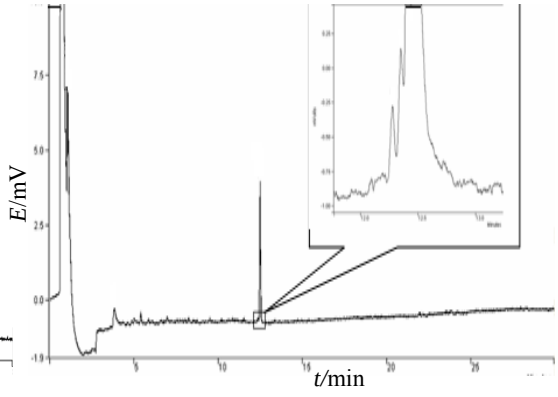
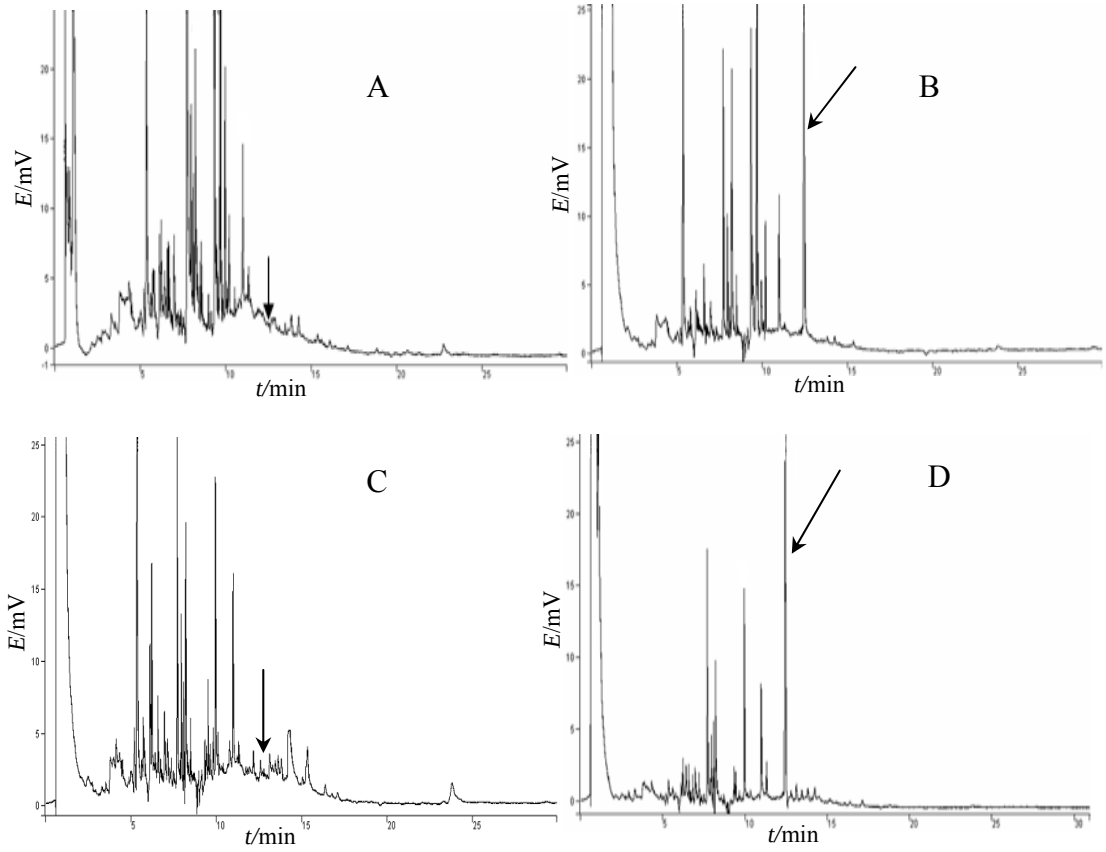


图4-2 氯氰菊酯标样气相色谱分离图(25 *p*g)

Fig.4-2 Gas chromatogram of cypermethrin(25 *p*g)



A: Blank tender seeds; B: Fortified with 0.05 mg · kg $^{-1}$ cypermethrin from the tender seeds;
C: Blank maize seeds; D: Fortified with 0.05 mg · kg $^{-1}$ cypermethrin from maize seeds.

图4-3 青玉米和玉米籽粒气相色谱分离图

Fig.4-3 Gas chromatogram of extracts from the tender and maize seeds

4.2.2 最终残留量测定结果

两年两地 10 %氯氰菊酯乳油在青玉米和收获期玉米籽粒上的最终残留量测定结果分别见表 4-2 和表 4-3，青玉米样品、收获期玉米样品色谱分离图见图 4-4。

由两年两地玉米籽粒上氯氰菊酯最终残留量测定结果可以看出，无论是推荐剂量还是高剂量，对于青玉米和玉米籽粒，氯氰菊酯的残留量都较低，最高的为 0.0210 mg · kg $^{-1}$。国际食品法典委员会（CAC）《主要贸易国家和地区食品中农兽药残留限量标准 农兽药卷》规定氯氰菊酯在玉米籽粒上的最大残留限量（MRL）为 0.05 mg · kg $^{-1}$，《食品中农药最大残留限量标准（第二卷）》中氯氰菊酯的日容许摄入量为 0.05 mg · kg $^{-1}$ · d $^{-1}$ (1981，1992 确认)[62]。我国规定氯氰菊酯在玉米上的最大残留限量为 0.05 mg · kg $^{-1}$，测定结果表明氯氰菊酯残留量均低于规定的最大残留限量（0.05 mg · kg $^{-1}$）。我国规定的氯氰菊酯在玉米上的最大残留限量标准合理。对玉米籽粒和青玉米，上述施药剂量和施药次数都是安全的，但从药效、毒理学和对环境的影响各方面考虑，建议 10 %氯氰菊酯乳油在我

国北方玉米上的施药剂量为 52.5 g · hm $^{-2}$（有效成分），施药次数为 1 ~ 2 次，施药距采收间隔期不少于 30 d。

表4-2 氯氰菊酯在青玉米期上的最终残留量测定结果

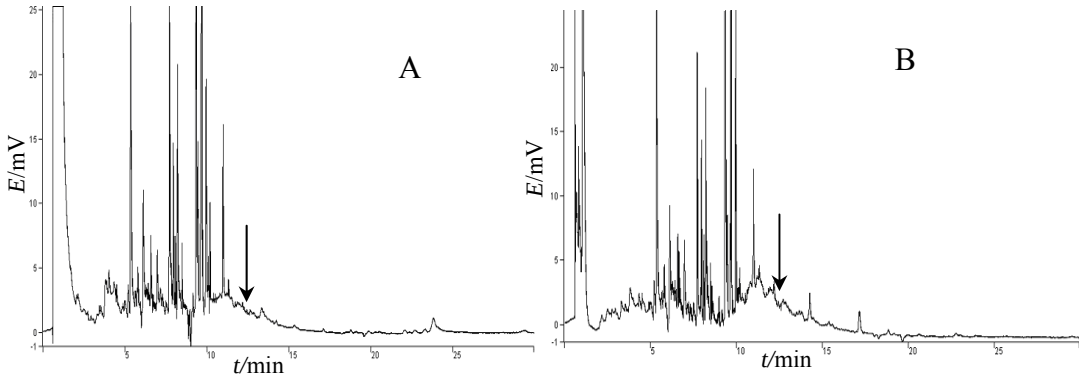
Tab.4-2 The final residue of cypermethrin in the tender seeds

试验地点 Trial site	施药剂量 / g · hm $^{-2}$, a.i. The dose of applying	取样间隔时间 / d Interval of sampling	平均残留量 / mg · kg $^{-1}$ Mean residue level			
			施药2次 Applying twice		施药3次 Applying three times	
			2003 年	2004 年	2003 年	2004 年
济南 Jinan	52.5	21	＜0.001	＜0.001	＜0.001	＜0.001
		32	＜0.001	＜0.001	＜0.001	＜0.001
	105.0	21	＜0.001	＜0.001	＜0.001	＜0.001
		32	＜0.001	＜0.001	＜0.001	＜0.001
沈阳 Shenyang	52.5	21	＜0.001	＜0.001	＜0.001	＜0.001
		30	＜0.001	＜0.001	＜0.001	＜0.001
	105.0	21	0.019	0.010	0.021	0.014
		30	0.012	0.007	0.015	0.008

表4-3 氯氰菊酯在玉米收获期籽粒上的最终残留量测定结果

Tab.4-3 The final residue of cypermethrin in maize seeds of harvest

试验地点 Trial site	施药剂量 / g · hm $^{-2}$, a.i. The dose of applying	取样间隔时间 / d Interval of sampling	平均残留量 / mg · kg $^{-1}$ Mean residue level			
			施药2次 Applying twice		施药3次 Applying three times	
			2003 年	2004 年	2003 年	2004 年
济南 Jinan	52.5	50	＜0.001	＜0.001	＜0.001	＜0.001
		62	＜0.001	＜0.001	＜0.001	＜0.001
	105.0	50	＜0.001	＜0.001	＜0.001	＜0.001
		62	＜0.001	＜0.001	＜0.001	＜0.001
沈阳 Shenyang	52.5	50	＜0.001	＜0.001	＜0.001	＜0.001
		60	＜0.001	＜0.001	＜0.001	＜0.001
	105.0	50	0.009	0.007	0.011	0.010
		60	0.005	0.003	0.005	0.004



A: Tender seeds sample; B: Maize seeds sample in harvest.

图 4-4 青玉米和收获期玉米籽粒样品气相色谱分离图

Fig.4-4 Gas chromatogram of extracts from the tender sample and maize seeds sample in harvest

4.3 小结

本章明确了两年两地玉米籽粒和青玉米上氯氰菊酯的最终残留量。用 10 %氯氰菊酯乳油（52.5 g · hm $^{-2}$，有效成分）喷雾，氯氰菊酯在青玉米和玉米籽粒上的最终残留量均小于 0.05 mg · kg $^{-1}$，低于国际食品法典规定的氯氰菊酯在玉米籽粒上的最大残留限量。

建议 10 %氯氰菊酯乳油在我国北方玉米上的施药剂量为有效成分 52.5 g · hm $^{-2}$，施药次数为 1～2 次，施药距采收间隔期不少于 30 d。

我国规定的氯氰菊酯在玉米上的最大残留限量为 0.05 mg · kg $^{-1}$科学、可行、合理，获得了两年两地残留实测数据的支持。

第五章 氯氰菊酯在玉米植株上的残留量测定

玉米植株可用作动物饲料，包括青贮饲料和玉米收获后的干秸秆和玉米叶饲料，为了保证畜禽安全以及畜禽产品-肉、蛋、乳免受污染，有必要对玉米植株上氯氰菊酯的降解情况和氯氰菊酯残留量进行分析测定，以明确玉米植株是否符合动物饲用要求。从残留分析净化角度看，植株中含有丰富的植物色素，较难去除，对采用 GC-ECD 的检测方法提出了挑战。本章采用第三章建立的残留分析方法对两年两地玉米植株上氯氰菊酯的残留动态和最终残留量进行测定。

5.1 材料与方法

5.1.1 仪器与设备

同 3.1.1.1。

5.1.2 试剂和溶液

同 4.1.2。

5.1.3 气相色谱操作条件

同 3.1.4。

5.1.4 样品的采集、制备与前处理

5.1.4.1 样品的采集和制备

同 2.2～2.5。

5.1.4.2 样品前处理

同 3.1.2.1。

5.1.5 添加回收试验

取空白玉米植株样品进行氯氰菊酯添加回收试验，添加浓度设 0.01 mg · kg $^{-1}$、0.10 mg · kg $^{-1}$和 0.20 mg · kg $^{-1}$ 3 个水平。每个添加浓度 5 次重复。

5.1.6 降解动态试验

同 2.1.3.4。

5.1.7 最终残留量试验

同 2.1.3.5。

5.2 结果与讨论

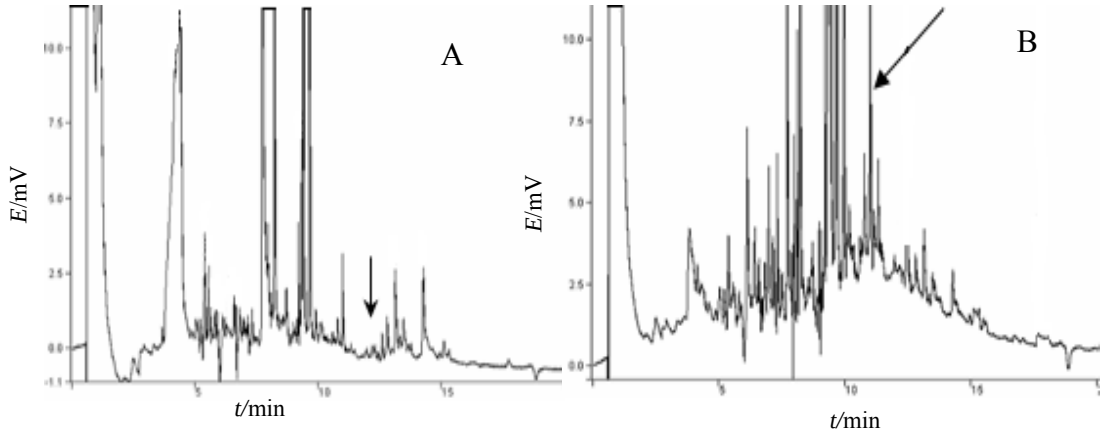
5.2.1 添加回收试验结果

玉米植株上氯氰菊酯添加回收试验结果表明，添加水平为0.01 mg · kg $^{-1}$ ~ 0.20 mg · kg $^{-1}$时，回收率为93 % ~ 117 %；RSD为5.4 % ~ 13.4 %。上述数据表明该方法的准确度和精密度均符合农药残留试验准则的要求[61]。玉米植株上氯氰菊酯的添加回收试验测定结果见表5-1，空白植株、植株添加样品色谱分离图见图5-1。

表 5-1 氯氰菊酯在玉米植株上的添加回收试验结果

Tab.5-1 The recovery of cypermethrin in maize plants

样品 Matrix	称样量 / g Sample	添加量 / μg Fortification amount	添加水平 / mg·kg $^{-1}$ Fortification level	回收率 / % Recovery						RSD / %
				Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	$\overline{X}$	
玉米植株 Maize plants	10	0.1	0.01	84	122	99	105	100	102	13.4
		1	0.1	111	116	121	105	110	113	5.4
		2	0.2	109	79	98	87	94	93	12.1



A: Blank maize plants; B: Fortified with 0.01 mg · kg $^{-1}$ cypermethrin.

图5-1 玉米植株气相色谱分离图

Fig.5-1 Gas chromatogram of extracts from maize plants

5.2.2 降解动态试验结果

两年两地施用 10 %氯氰菊酯乳油在玉米植株上不同间隔期取样的残留量及降解动态数据见表 5-2。试验结果经对数转换和回归分析得到氯氰菊酯在玉米植株上的降解动态方程及$T_{1/2}$，济南和沈阳玉米植株上氯氰菊酯降解动态曲线分别见图 5-2 和图 5-3。

表5-2 氯氰菊酯在玉米植株上的残留动态结果

Tab.5-2 The dynamic residue of cypermethrin in maize plants

试验地点 Trial site	施药剂量 / g · hm $^{-2}$, a.i. The dose of applying	取样间隔时间 / d Interval of sampling	2003 年		2004 年	
			平均残留量 / mg · kg $^{-1}$ Mean residual level	降解率 / % Rate of degradation	平均残留量 / mg · kg $^{-1}$ Mean residual level	降解率 / % Rate of degradation
济南 Jinan	105.0	1/24	4.5 874	—	5.0 956	—
		1	3.2 192	29.8	3.9 982	21.5
		3	1.6 771	63.4	1.8 745	63.2
		5	0.3 231	93.0	0.5 461	89.3
		7	0.4 090	91.1	0.4 678	90.8
		14	0.0 716	98.4	0.0 734	98.6
		21	0.0 675	98.5	0.0 957	98.1
		30	0.0 006	99.9	0.0 008	99.9
		60	＜0.0 004	99.9	＜0.0 004	99.9
沈阳		1/24	11.2 635	—	12.6 915	—
		1	8.3 372	26.1	7.7 655	38.8
		3	6.5 704	41.7	4.1 372	67.5
		7	3.2 163	71.5	2.1 986	82.7
		14	1.0 815	91.1	0.3 819	97.0
		21	0.1 887	98.4	0.1 108	99.1
		30	0.0 700	99.4	0.0 650	99.5
		60	＜0.0 004	99.9	＜0.0 004	99.9

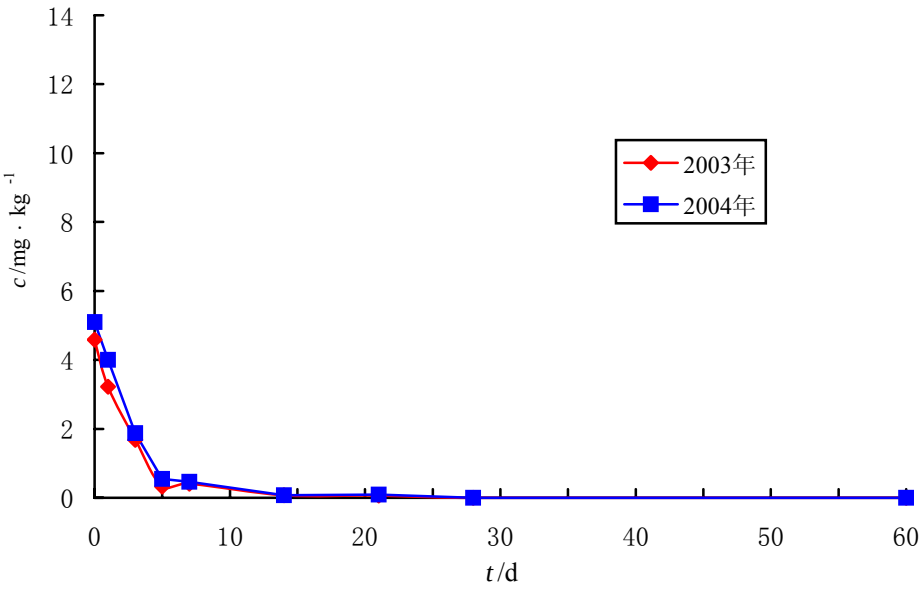


图5-2 氯氰菊酯在玉米植株上的降解动态曲线（济南）

Fig.5-2 Degradation curves of cypermethrin in corn plants (Jinan)

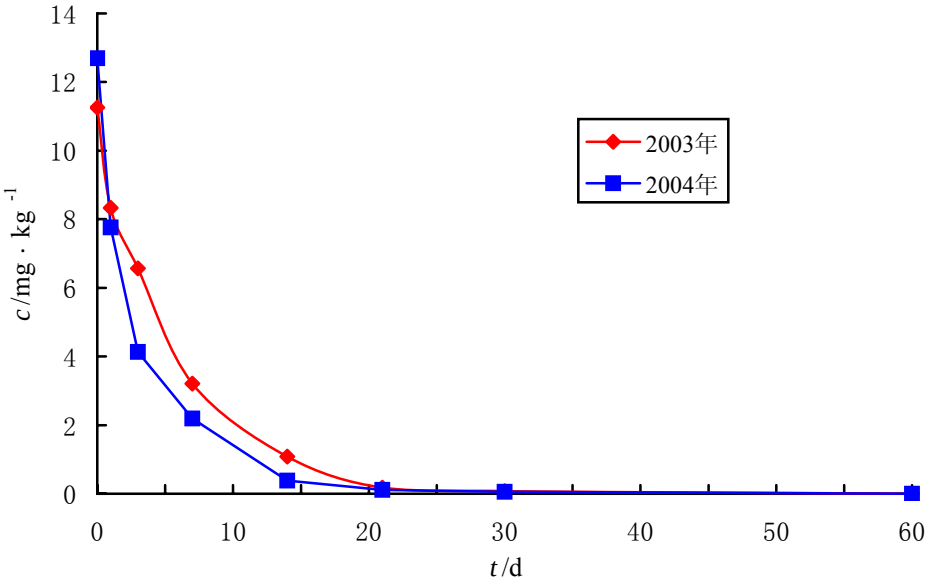


图5-3 氯氰菊酯在玉米植株上的降解动态曲线（沈阳）

Fig.5-3 Degradation curves of cypermethrin in corn plants (Shenyang)

由表 5-2 数据可知，植株上氯氰菊酯的原始沉积量为 4.59 mg · kg $^{-1}$ ~ 12.69 mg · kg $^{-1}$。施药后 14 d玉米植株上氯氰菊酯降解率均达到了 90 %以上，降解较快。两地植株上氯氰菊酯原始沉积量差别较大，此为田间试验误差，与施药操作人员、植株生长状态、不同玉米品种的叶片形状等有关。

表5-2数据表明，氯氰菊酯在玉米植株上降解速度较快，两年两地$T_{1/2}$最长的为4.5 d。氯氰菊酯在玉米植株上的残留动态曲线符合方程$C_t = C_0\, e^{-kt}$。2003年，氯氰菊酯在植株上的降解动态方程济南为：$C_t = 4.5\ 350\, e^{-0.3\ 973\, t}$，$r = 0.9\ 452$，$T_{1/2} = 1.7$ d；沈阳为：$C_t = 10.9\ 204\, e^{-0.1\ 488\, t}$，$r = 0.9\ 829$，$T_{1/2} = 4.5$ d。2004年，氯氰菊酯在植株上的降解动态方程济南为：$C_t = 4.4\ 191\, e^{-0.3\ 079\, t}$，$r = 0.9\ 830$，$T_{1/2} = 2.3$ d；沈阳为$C_t = 12.0\ 215\, e^{-0.1\ 859\, t}$，$r = 0.9\ 889$，$T_{1/2} = 3.7$ d。由半衰期可知，氯氰菊酯为易降解农药。由相关系数检验表知，显著水平为0.01的相关系数临界值为r_{α}，(n-2) = 0.798，因此两年两地玉米植株上氯氰菊酯降解动态可以用化学一级反应动力学方程模拟。

5.2.3 最终残留量测定结果

两年两地施用 10 %氯氰菊酯乳油后，在玉米植株上的最终残留量测定结果见表 5-3，玉米植株样品色谱分离图见图 5-4。

表5-3 氯氰菊酯在玉米植株上的最终残留量测定结果

Tab.5-3 The final residue of cypermethrin in maize plants

试验地点 Trial site	施药剂量 / g · hm $^{-2}$, a.i. The dose of applying	取样间隔时间 / d Interval of sampling	平均残留量 / mg · kg $^{-1}$ Mean residual level			
			施药2次 Applying twice		施药3次 Applying three times	
			2003 年	2004 年	2003 年	2004 年
济南 Jinan	52.5	50	＜0.0 004	＜0.0 004	0.0 476	＜0.0 004
		62	0.0 023	＜0.0 004	＜0.0 004	＜0.0 004
	105.0	50	＜0.0 004	＜0.0 004	＜0.0 004	＜0.0 004
		62	＜0.0 004	＜0.0 004	0.0 013	＜0.0 004
沈阳 Shenyang	52.5	50	＜0.0 004	＜0.0 004	＜0.0 004	＜0.0 004
		60	＜0.0 004	＜0.0 004	＜0.0 004	＜0.0 004
	105.0	50	0.0 106	＜0.0 004	0.0 211	＜0.0 004
		60	0.0 078	＜0.0 004	0.0 172	＜0.0 004

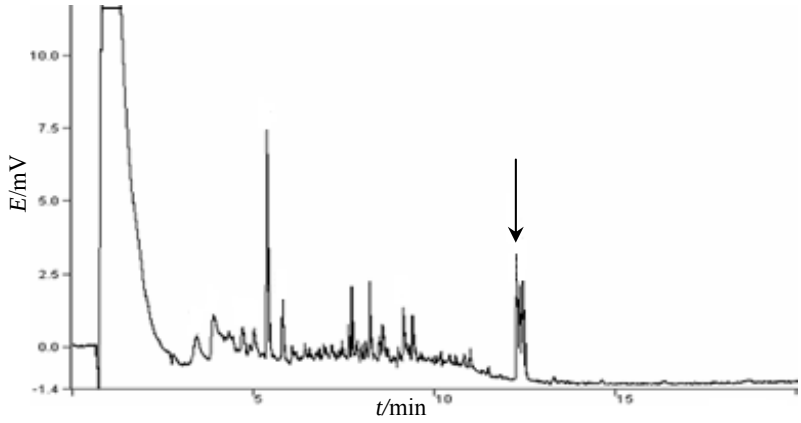


图5-4 玉米植株样品气相色谱分离图

Fig.5-4 Gas chromatogram of extracts from maize plants sample

由表 5-3 可知，两年两地施用 10 %氯氰菊酯乳油，最后一次施药，玉米植株上的残留量最高的为 0.0 476 mg · kg $^{-1}$，测定数据说明氯氰菊酯在玉米植株上没有积累，可安全的用于动物饲料。最终残留量试验结果仅有少数样品数据反常，但在允许误差范围内，可以接受。

图 5-4 玉米植株样品上氯氰菊酯色谱峰与图 4-2 中氯氰菊酯标样色谱峰不同，这是因为图 4-2 中氯氰菊酯标样中为纯度很高的单一氯氰菊酯立体异构体，而田间施加的氯氰菊酯乳油中为多种异构体共同存在的制剂，故色谱峰表现为图 5-4。在氯氰菊酯残留量测定时计算的是氯氰菊酯多种异构体的总和，故可以用该氯氰菊酯标样作为田间样品上施药的氯氰菊酯乳油含量测定的标样。

5.3 小结

本章明确了两年两地氯氰菊酯在玉米植株上的残留动态。获得了氯氰菊酯在玉米植株上的降解动态方程和$T_{1/2}$。植株上氯氰菊酯的原始沉积量为4.59 mg · kg^{-1} ~ 12.69 mg · kg^{-1}。施药后14 d玉米植株上氯氰菊酯降解率均达到了90 %以上，降解较快。2003年，氯氰菊酯在植株上的降解动态方程济南为：$C_t = 4.5\,350\,e^{-0.3\,973\,t}$，$r = 0.9\,452$，$T_{1/2} = 1.7$ d；沈阳为：$C_t = 10.9\,204\,e^{-0.1\,488\,t}$，$r = 0.9\,829$，$T_{1/2} = 4.5$ d。2004年，氯氰菊酯在植株上的降解动态方程济南为：$C_t = 4.4\,191\,e^{-0.3\,079\,t}$，$r = 0.9\,830$，$T_{1/2} = 2.3$ d；沈阳为$C_t = 12.0\,215\,e^{-0.1\,859\,t}$，$r = 0.9\,889$，$T_{1/2} = 3.7$ d。

本章明确了两年两地玉米植株上氯氰菊酯的最终残留量。用 10 %氯氰菊酯乳油（52.5 g · hm^{-2}，有效成分）喷雾，玉米植株上氯氰菊酯的最终残留量都较低。增加氯氰菊酯的施药量和施药次数对植株上氯氰菊酯的最终残留量影响较小。

参考国际食品法典中制定的玉米秸秆和饲料、干小麦秸秆和粗饲料、干高粱秸秆和饲料的MRLs均为 5 mg · kg^{-1} [63]，考虑到药效、毒理学和对环境的影响，施药剂量可规定为有效成分 52.5 g · hm^{-2}，施药 1 ~ 2 次。建议我国规定玉米干秸秆和青贮饲料中氯氰菊酯的最大残留限量为 5 mg · kg^{-1}。

第六章 氯氰菊酯在玉米田土壤上的残留量测定

农药在土壤上的行为大致分为吸附、降解（包括光解、水解、微生物降解等）、挥发等。土壤是农药在环境中的贮藏库与集散地，土壤上农药残留量的大小与持久时间的长短是评价农药对整个生态环境影响的一个重要指标。农药在土壤上的残留时间是研究农药环境行为的重要内容之一，农药持久的时间越长，对环境和农产品造成污染的可能性就越大。氯氰菊酯虽然是高效农药，用量较少，但也有必要明确土壤上氯氰菊酯的降解情况和残留量的研究，以明确氯氰菊酯对农业生态环境特别是对土壤的影响。文献中关于氯氰菊酯在土壤上的残留研究只有 1 篇报道，且为实验室条件下土壤上氯氰菊酯的研究，没有关于规范农药残留小区田间样品中氯氰菊酯残留的研究。德国 S-19 对土壤中农药残留分析净化推荐采用 GPC 技术，原因是土壤中杂质复杂，干扰严重。本章采用第三章的液液分配结合柱层析的前处理净化，GC-ECD 检测方法对两年两地土壤上氯氰菊酯的降解动态和最终残留量进行测定，明确施用氯氰菊酯后田间土壤上氯氰菊酯的降解和残留情况。

6.1 材料与方法

6.1.1 仪器与设备

同 3.1.1.1。

6.1.2 试剂和溶液

同 4.1.2。

6.1.3 气相色谱操作条件

同 3.1.4。

6.1.4 样品的采集、制备与前处理

6.1.4.1 样品的采集和制备

同 2.2～2.5。

6.1.4.2 样品前处理

同 3.1.2.1。

6.1.5 添加回收试验

取空白土壤样品进行氯氰菊酯的添加回收试验。添加浓度设 0.005 mg · kg^{-1}、0.05 mg · kg^{-1}和 0.10 mg · kg^{-1} 3 个水平。每个添加水平 5 次重复。

6.1.6 降解动态试验

同 2.1.3.4。

6.1.7 最终残留量试验

同 2.1.3.5。

6.2 结果与讨论

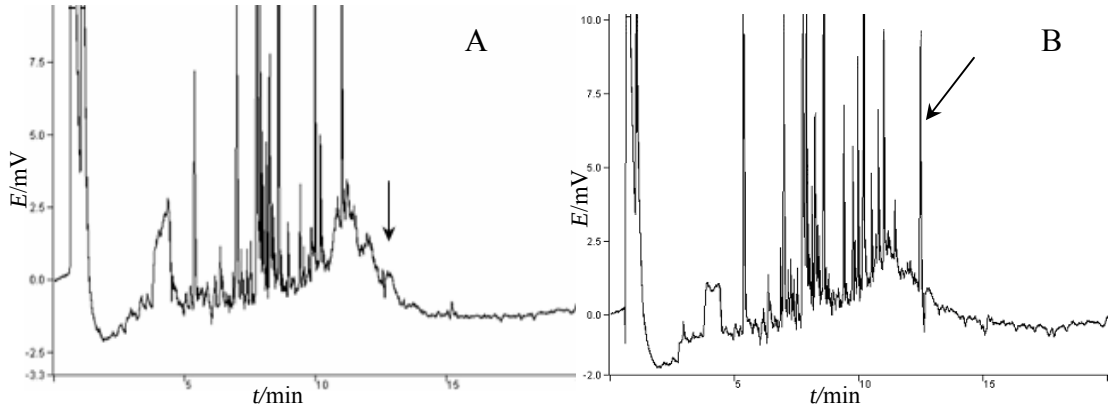
6.2.1 添加回收试验结果

玉米田土壤上氯氰菊酯添加回收试验结果表明，添加水平为0.005 mg · kg $^{-1}$ ~ 0.10 mg · kg $^{-1}$时，回收率为94 % ~ 118 %；RSD为9.1 % ~ 11.8 %。这些数据表明该方法的准确度和精密度均符合农药残留试验准则的要求[61]。玉米田土壤上氯氰菊酯添加回收试验测定结果见表6-1，空白土壤样品、土壤添加样品色谱分离图见图6-1。

表 6-1 氯氰菊酯在土壤上的添加回收试验结果(GC-ECD)

Tab.6-1 The recovery of cypermethrin in soil(GC-ECD)

样品 Matrix	称样量 / g Sample	添加量 / μg Fortification amount	添加水平 / mg·kg $^{-1}$ Fortification level	回收率/% Recovery						RSD / %
				Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	$\overline{X}$	
土壤 Soil	20	0.1	0.005	120	137	118	110	104	118	10.6
		1	0.05	96	83	111	105	89	97	11.8
		2	0.1	101	100	80	92	97	94	9.1



A: Blank soil; B: Fortified with 0.005 mg · kg $^{-1}$ cypermethrin.

图6-1 土壤气相色谱分离图

Fig.6-1 Gas chromatogram of extracts from soil

6.2.2 降解动态试验结果

两年两地施用 10 %氯氰菊酯乳油后，在土壤上不同间隔期取样的残留量及降解动态数据见表 6-2。试验结果经对数转换和回归分析得到氯氰菊酯在土壤上的降解动态方程及$T_{1/2}$，两年两地玉米田土壤上氯氰菊酯降解动态曲线分别见图 6-2 和图 6-3。

表6-2 氯氰菊酯在土壤上的残留动态结果

Tab.6-2 The dynamic residue of cypermethrin in soil

试验地点 Trial site	施药剂量 / g · hm^{-2}, a.i. The dose of applying	取样间隔时间 / d Interval of sampling	2003 年		2004 年	
			平均残留量 / mg · kg^{-1} Mean residual level	降解率 / % Rate of degradation	平均残留量 / mg · kg^{-1} Mean residual level	降解率 / % Rate of degradation
济南 Jinan	105.0	1/24	0.3 140	—	0.4 157	—
		1	0.3 198	—	0.3 896	7.2
		3	0.2 470	21.3	0.2 578	38.0
		5	0.1 440	54.1	0.2 466	40.7
		7	0.0 276	91.2	0.0 374	91.0
		14	0.0 188	94.0	0.0 206	95.0
		21	0.0 072	97.7	0.0 086	97.9
		30	0.0 058	98.2	0.0 095	97.7
		60	0.0 013	99.6	0.0 009	99.8
沈阳 Shen yang		1/24	2.0 831	—	0.8 338	—
		1	2.2 445	—	0.9 055	—
		3	1.8 270	12.5	0.5 376	36.1
		7	1.6 405	21.2	0.3 682	56.6
		14	0.9 629	53.8	0.0 705	91.6
		21	0.4 067	80.8	< 0.0 002	99.9
		30	0.0 606	97.1	< 0.0 002	99.9
		60	< 0.0 002	99.9	< 0.0 002	99.9

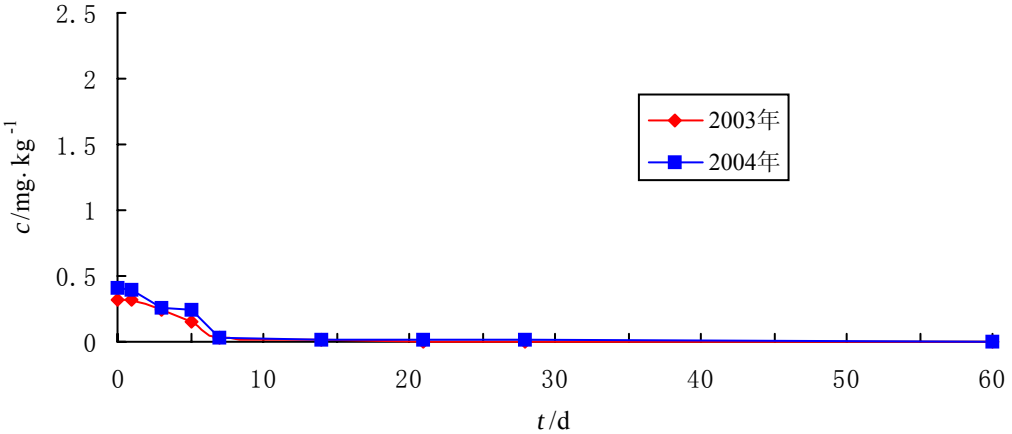


图6-2 氯氰菊酯在土壤上的降解动态曲线(济南)

Fig.6-2 Degradation curves of cypermethrin in soil (Jinan)

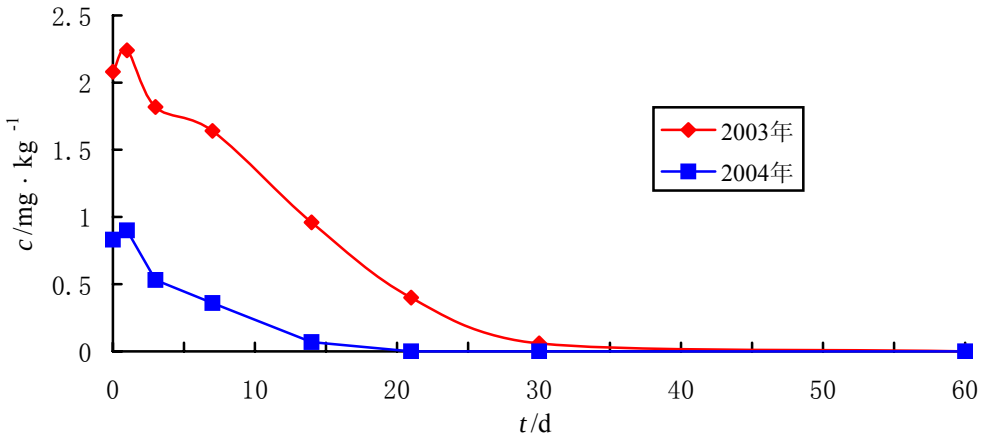


图6-3 氯氰菊酯在土壤上的降解动态曲线(沈阳)

Fig.6-3 Degradation curves of cypermethrin in soil（Shenyang）

由表6-2数据可知，土壤上氯氰菊酯的原始沉积量为0.31 mg · kg $^{-1}$ ~ 2.08 mg · kg $^{-1}$。施药后14 d土壤上氯氰菊酯降解率大都达到了90 %以上，只有一组数据反常，降解较快。两地土壤上氯氰菊酯原始沉积量也有一定差别，原因同玉米植株，为田间试验误差所致。

表6-2试验结果表明，在试验条件下，氯氰菊酯在土壤上的原始沉积量都较低。氯氰菊酯在土壤上的降解速度较快，$T_{1/2}$最长的为8.9 d。2003年，氯氰菊酯在土壤上的降解动态方程济南为：$C_t = 0.3\ 499\ e^{-0.2\ 296\ t}$，$r = 0.9\ 242$，$T_{1/2} = 3.0$ d；沈阳为：$C_t = 2.9\ 299\ e^{-0.1\ 156\ t}$，$r = 0.9\ 899$，$T_{1/2} = 8.9$ d。2004年，氯氰菊酯在土壤上的降解动态方程济南为：$C_t = 0.4\ 606\ e^{-0.2\ 361\ t}$，$r = 0.9\ 308$，$T_{1/2} = 2.9$ d；沈阳为$C_t = 0.8\ 300\ e^{-0.1\ 412\ t}$，$r = 0.9\ 906$，$T_{1/2} = 6.1$ d。由相关系数检验表知，显著水平为0.01的相关系数临界值为r_α，(n-2) = 0.798，两年两地土壤上氯氰菊酯的动态方程相关性很好。

降解动态试验的结果有3组反常数据，其中有2组为土壤上氯氰菊酯的原始沉积量低于1 d取样的土壤样品上氯氰菊酯的含量，原因比较复杂，主要是受水分的影响，刚施完药后地面比较潮湿，在1 d后水分挥发，氯氰菊酯浓缩，而降解较少，就造成了数据的反常。

6.2.3 最终残留量测定结果

两年两地施用 10 %氯氰菊酯乳油后，在玉米田土壤上的最终残留量测定结果见表 6-3，土壤样品色谱分离图见图 6-4。

表6-3 氯氰菊酯在土壤上的最终残留量测定结果

Tab.6-3 The final residue of cypermethrin in soil

试验地点 Trial site	施药剂量 / g · hm $^{-2}$, a.i. The dose of applying	取样间隔时间 / d Interval of sampling	平均残留量 / mg · kg $^{-1}$ Mean residual level			
			施药2次 Applying twice		施药3次 Applying three times	
			2003 年	2004 年	2003 年	2004 年
济南 Jinan	52.5	50	0.0 122	＜0.0 002	＜0.0 002	＜0.0 002
		62	0.0 094	＜0.0 002	＜0.0 002	＜0.0 002
	105.0	50	＜0.0 002	0.0 044	＜0.0 002	0.0 135
		62	＜0.0 002	0.0 079	0.0 002	0.0 178
沈阳 Shenyang	52.5	50	＜0.0 002	＜0.0 002	＜0.0 002	＜0.0 002
		60	＜0.0 002	＜0.0 002	＜0.0 002	＜0.0 002
	105.0	50	＜0.0 002	＜0.0 002	＜0.0 002	＜0.0 002
		60	＜0.0 002	＜0.0 002	＜0.0 002	＜0.0 002

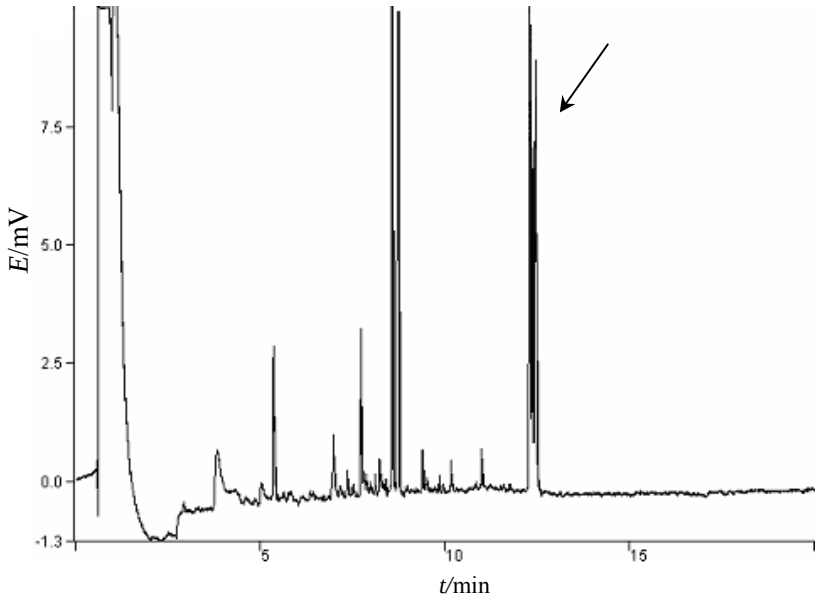


图6-4 土壤样品气相色谱分离图

Fig.6-4 GC of extracts from soil sample

由表 6-3 可知，施用 10 %氯氰菊酯乳油，施药剂量为 52.5 g · hm $^{-2}$和 105.0 g · hm $^{-2}$（有效成分），最后一次施药后，土壤上氯氰菊酯的残留量都较低。氯氰菊酯在土壤上基本上没有积累。考虑到氯氰菊酯的药效、对环境（如大气、地表水和地下水）的影响、以及氯氰菊酯对某些生物高毒的影响，氯氰菊酯的施药剂量控制在有效成分 52.5 g · hm $^{-2}$，施药 1~2 次。

图 6-4 土壤上氯氰菊酯色谱峰与图 4-2 中氯氰菊酯色谱峰不同，原因与玉米植株上相同，均为田间施药为多种氯氰菊酯异构体共同存在的氯氰菊酯制剂所致。

6.3 小结

本章明确了两年两地氯氰菊酯在土壤上的残留动态，获得了氯氰菊酯在土壤上的降解动态方程和$T_{1/2}$。土壤上氯氰菊酯的原始沉积量为0.31 mg · kg $^{-1}$ ~ 2.08 mg · kg $^{-1}$。施药后14 d土壤上氯氰菊酯降解率大都达到了90 %以上，降解较快。2003年，氯氰菊酯在土壤上的降解动态方程济南为：C_t = 0.3 499 $e^{-0.2\,296t}$，r = 0.9 242，$T_{1/2}$ = 3.0 d；沈阳为：C_t =2.9 299 $e^{-0.1\,156t}$，r = 0.9 899，$T_{1/2}$ = 8.9 d。2004年，氯氰菊酯在土壤上的降解动态方程济南为：C_t = 0.4 606 $e^{-0.2\,361t}$，r = 0.9 308，$T_{1/2}$ = 2.9 d；沈阳为C_t = 0.8 300 $e^{-0.1\,412t}$，r = 0.9 906，$T_{1/2}$ = 6.1 d。按照化学农药环境安全评价准则[64]，氯氰菊酯属于易降解农药。

本章明确了两年两地土壤上氯氰菊酯的最终残留量。用 10 %氯氰菊酯乳油（52.5 g · hm $^{-2}$，有效成分）喷雾，氯氰菊酯在土壤上的最终残留量都较低，且增加氯氰菊酯的施药量和施药次数对土壤上氯氰菊酯的最终残留量影响较小。氯氰菊酯在土壤上没有积累，可以认为残留的痕量氯氰菊酯对环境不足以造成污染。

第七章 氯氰菊酯在玉米植株和土壤上的确证研究

对于监测或执法目的的农药残留分析工作在形成检验报告之前，确证样品上含有何种农药或者是否超过最大残留限量的工作特别重要。原因是样品中含有的干扰化学物质可能被当成农药造成误判。例如在气相色谱法中包括ECD对酞酸酯化合物、选择性磷检测器对含硫与氮化合物的响应[65]。农药残留分析方法标准化的要求，使得定量和定性确证试验显得越来越重要。对于需要在高温的汽化室里对被测农药进行相态转化的方法，其定量结果是否准确可靠，有必要采用其他的分析方法进行定量确证。随着高效液相色谱测定技术的进步，已经逐渐满足农药残留分析最低检出浓度的要求，因此高效液相色谱法作为一种定量确证方法具有十分重要的意义。本章在参照氯氰菊酯制剂分析方法的基础上[66]，采用NP-HPLC方法对土壤上氯氰菊酯分析方法进行研究，对GC-ECD测定的数据进行定量确证；采用GC-MS对玉米植株上的氯氰菊酯进行定性确证研究。

7.1 材料与方法

7.1.1 土壤上氯氰菊酯的定量确证

7.1.1.1 仪器设备、试剂、溶液和试样

仪器设备：高效液相色谱仪：Waters 600高压泵，Waters 2996型二极管阵列检测器，Rheodyne 7725i六通阀进样器，Empower Pro中文版色谱工作站；色谱柱(依利特)：Hypersil BDS CN（250 mm×4.6 mm×5 μm），填料：Hypersil CN。余同3.1.1.1。

试剂和溶液：正己烷、四氢呋喃：HPLC级。余同3.1.1.2。

试样：济南试验田土壤样品。

7.1.1.2 分析条件

流动相：正己烷:四氢呋喃=99:1（*V/V*）；

流动相流速：1.6 mL · min $^{-1}$；氦气（99.995 %）喷射脱气；

定量管：20 μL；

柱箱温度：25 ℃；

检测波长范围：195 nm ~ 400 nm；

定量波长：200.7 nm；

采样速率：1.0；

分辨率：1.2 nm；

3D 数据采集；

保留时间：峰 1：顺式异构体+反式异构体（*cis A, B* + *trans C*），4.0 min；峰

2：反式异构体（*trans D*），4.4 min。

7.1.1.3 样品的制备与前处理

同 6.1.4。

7.1.1.4 液相色谱分析条件的优化

固定色谱柱、流动相流速、进样浓度，设定流动相比例分别为正己烷=100 %、正己烷:四氢呋喃=99.9:0.1、99.8:0.2、99.5:0.5、99:1，98:2、95:5、79:21、76:24对氯氰菊酯进行分离，选择最佳流动相配比。

7.1.1.5 氯氰菊酯最小检出量、最低检出浓度的测定和标准曲线的建立

以正己烷为溶剂，配制1 000 μg · mL $^{-1}$氯氰菊酯标样溶液。逐级稀释，用于最小检出量和最低检出浓度的测定、标准曲线的建立、添加回收试验及定量确证试验。

以正己烷、0.20 μg · mL $^{-1}$、0.30 μg · mL $^{-1}$、0.50 μg · mL $^{-1}$、0.75 μg · mL $^{-1}$、1.0 μg · mL $^{-1}$、1.2 μg · mL $^{-1}$、1.5 μg · mL $^{-1}$、2.0 μg · mL $^{-1}$、2.5 μg · mL $^{-1}$、3.0 μg · mL $^{-1}$、3.5 μg · mL $^{-1}$、4.0 μg · mL $^{-1}$的氯氰菊酯标准溶液建立氯氰菊酯标准曲线。

7.1.1.6 添加回收试验

称取空白土壤样品，分别添加0.05 mg · kg $^{-1}$、0.30 mg · kg $^{-1}$和0.50 mg · kg $^{-1}$ 3个水平，各处理5次重复。计算平均回收率和RSD。

7.1.1.7 土壤样品的定量确证试验

对 2 个田间试验样品分别采用 NP-HPLC-PDA 与 GC-ECD 两种方法同时测定。用 GC-ECD 测定时，对样品溶液进行适当稀释。然后对两种方法测定的数据进行分析比较、确证。

7.1.2 玉米植株上氯氰菊酯的定性确证

7.1.2.1 仪器设备、试剂、溶液和样品

仪器设备：GC-MS联用仪：菲尼根TRACE 2000 GC-MS联用仪；色谱柱：DB-17（30 m×0.25 mm×0.25 μm）石英毛细管柱；余同3.1.1.1。

试剂和溶液：同3.1.1.2。

样品：济南试验田植株样品。

7.1.2.2 分析条件

7.1.2.2.1 气相色谱仪

柱温：100 ℃（保持 2 min） $\xrightarrow{20\ ℃/min}$ 300 ℃（保持 10 min）；

汽化室温度：300 ℃；

检测器温度：310 ℃；

载气：高纯氦，压力：150 KPa；

分流模式：不分流；

进样时间：1 min；

进样体积：1 μL；

相对保留时间：约 13.9 min。

7.1.2.2.2 质谱仪

离子源：电子轰击离子源（EI 源）；

检测器电压：350 *V*；

质量分析器：四极杆滤质器；

检测方式：全扫描离子检测（Full Scan）；

检测质荷比范围：15-435。

7.1.2.3 样品的制备与前处理

同 5.1.4。

7.1.2.4 植株样品的定性确证

在 7.1.2.2 条件下对植株样品上是否存在氯氰菊酯进行鉴定。

7.2 结果与讨论

7.2.1 定量确证试验结果

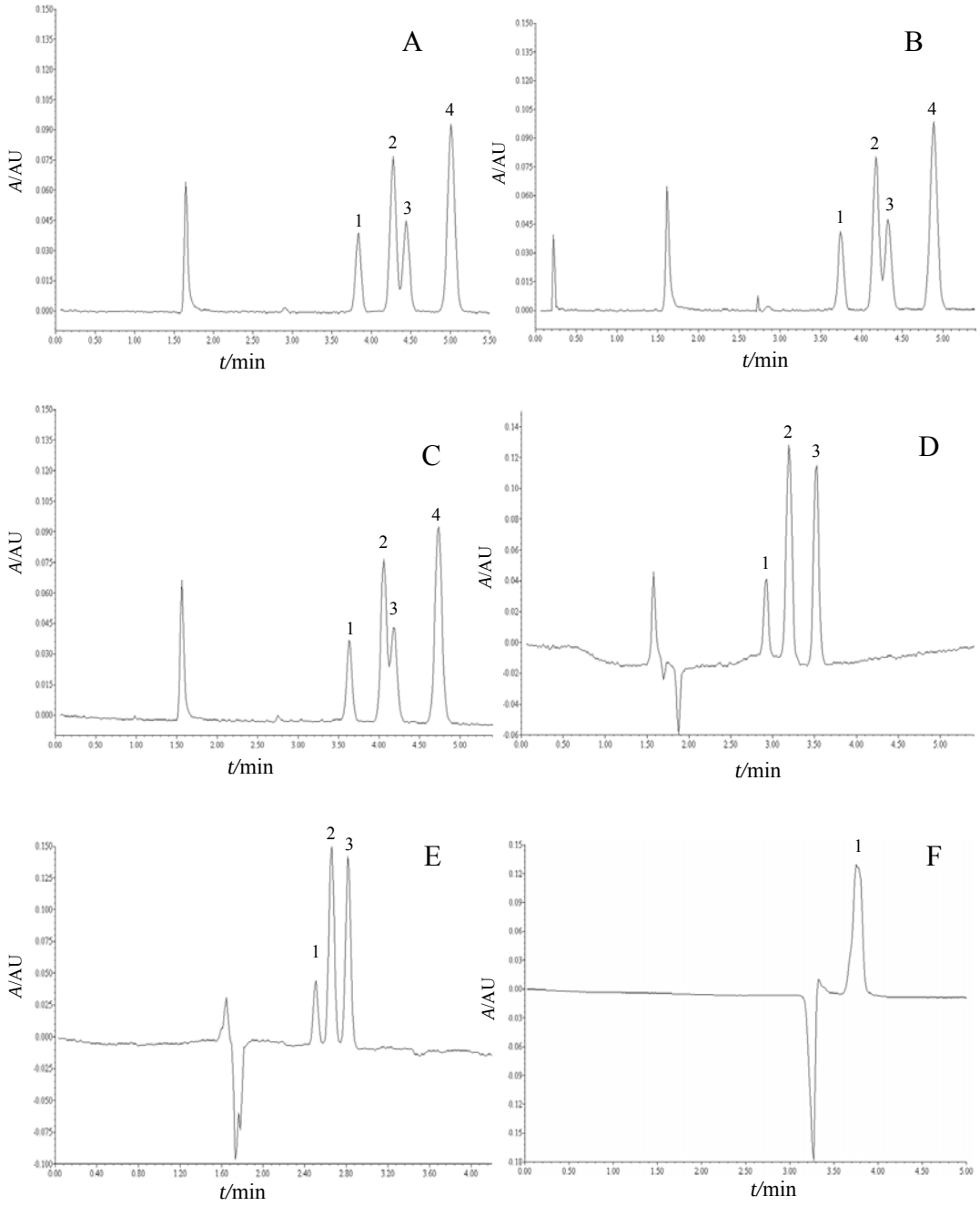
7.2.1.1 氯氰菊酯分析条件优化结果

流动相配比分别为正己烷 ＝100 %、正己烷:四氢呋喃 ＝99.9:0.1、99.8:0.2、99:1、95:5、75:25 时氯氰菊酯标样色谱分离图见图 7-1。

从图 7-1A~图 7-1C 可以看出，氯氰菊酯的第 1 个同分异构体和第 4 个同分异构体分离得很好，但中间的 2 个同分异构体没分离开，影响色谱峰峰面积的积分。图 7-1E 中氯氰菊酯同分异构体峰底相连，没完全分开；图 7-1F 中由于峰形拓宽，氯氰菊酯标样的浓度增大，但同分异构体峰高不能显著增加，在低浓度时，氯氰菊酯峰高高于 3 倍噪音的浓度增大，因此最低检出浓度增高，不利于残留分析。图 7-1D 的氯氰菊酯峰形完整，峰锐利，有利于分析测定。虽然第 2 个和第 3 个色谱峰没有分离，但不影响色谱峰峰面积的积分，考虑到计算氯氰菊酯含量为各异构体总和，故可以允许异构体不用完全分离。氯氰菊酯浓度很低时同分异构体数目与常量分析时数目不同，这是因为氯氰菊酯浓度很低时第 1 个同分异构体峰高会低于 3 倍噪音而表现不出来。

正相高效液相色谱法分析土壤上氯氰菊酯残留的最佳流动相比例为正己烷:四氢呋喃=99:1。需要指出的是所用流动相配比应手工配制，采用色谱仪自动配比时精度较差，组分保留时间重现性无法满足定量分析要求。采用反相色谱法分

析时，所有的异构体无法分离，不能用于异构体的降解研究。



a：1~4 为氯氰菊酯同分异构体峰

A: Hexane=100; B: Hexane:THF=99.9:0.1; C: Hexane:THF=99.8:0.2; D: Hexane:THF=99:1;
E: Hexane:THF=95:5; F: Hexane:THF=75:25.

图 7-1 氯氰菊酯高效液相色谱分离图

Fig.7-1 HPL Chromatogram of cypermethrin

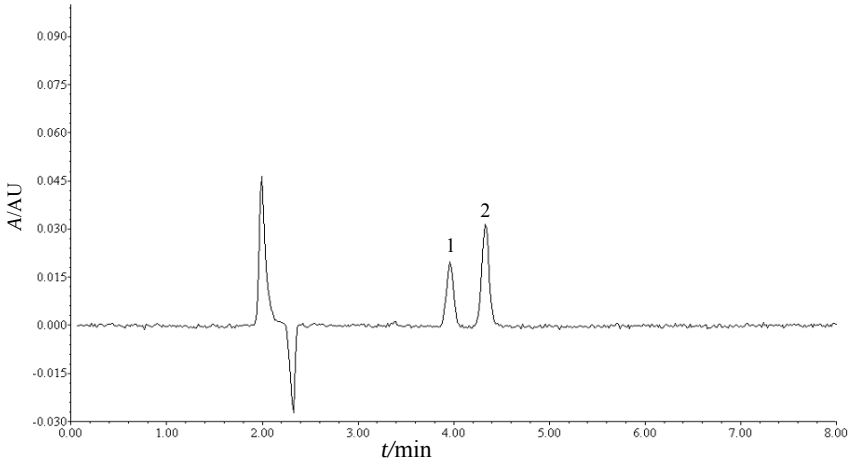
7.2.1.2 氯氰菊酯最小检出量、最低检出浓度测定结果

正相高效液相色谱法测定土壤上氯氰菊酯的最小检出量为 3×10^{-9} g，最低

检出浓度为 0.03 mg · kg $^{-1}$。

7.2.1.3 氯氰菊酯的标准曲线

氯氰菊酯的标准曲线方程为$Y = 13\ 601 + 1\ 242\ X$，相关系数$r = 0.9\ 974$，远大于从相关系数检验表中查得的相应显著性水平 0.01 下的临界值r_{α}，(n-2)（0.884），表明所建立的标准曲线相关性显著。氯氰菊酯标准溶液色谱分离图见图 7-2，标准曲线见图 7-3。



a: 1 顺式异构体+反式异构体（*cis* A, B+*trans* C）; 2 反式异构体（*trans* D）.

图 7-2 氯氰菊酯标样高效液相色谱分离图(60 ng)

Fig.7-2 HPL Chromatogram of cypermethrin standard (60 ng)

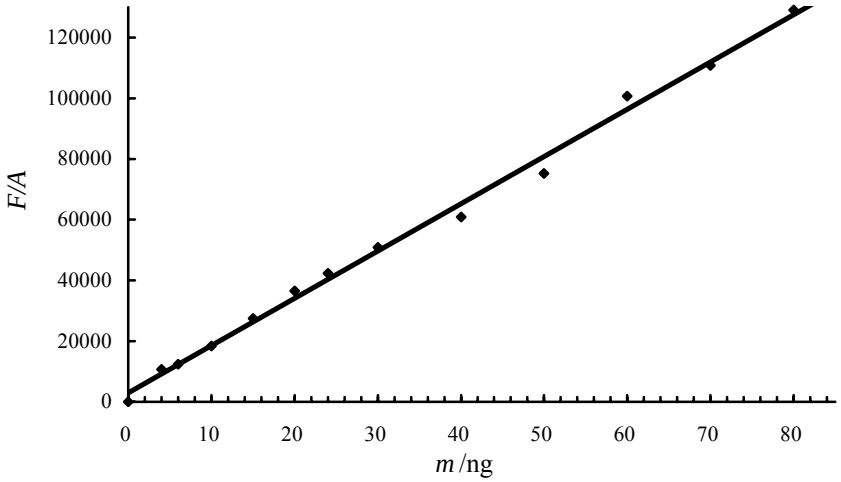


图 7-3 高效液相色谱分析用氯氰菊酯标准曲线

Fig.7-3 The standard curve of cypermethrin by HPLC

7.2.1.4 添加回收试验结果

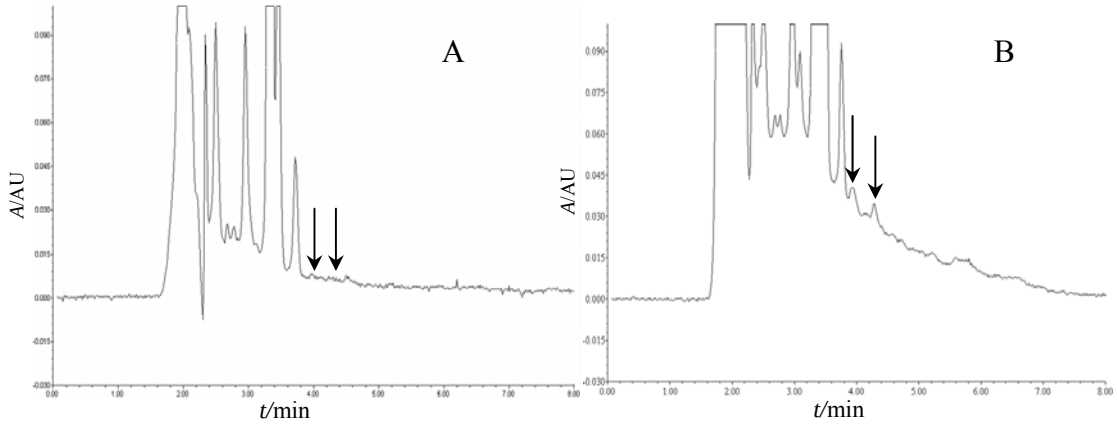
氯氰菊酯在土壤上添加回收试验结果表明：当添加水平为 0.05 mg · kg $^{-1}$ ~ 0.5 mg · kg $^{-1}$时，回收率平均为 90 % ~ 96 %；RSD为 3.3 % ~ 6.3 %。这些数据表

明该方法的准确度和精密度均符合农药残留试验准则的要求。添加回收试验测定结果见表 7-1，空白土壤样品、土壤添加样品色谱分离图见图 7-4。

表 7-1 氯氰菊酯在土壤上添加回收测定结果(NP-HPLC-PDA)

Tab.7-1 Recovery of cypermethrin in soil (NP-HPLC-PDA)

样品 Matrix	称样量 / g Sample	添加量 / μg Fortification amount	添加水平 / mg·kg $^{-1}$ Fortification level	回收率 / % Recovery						RSD / %
				Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	$\overline{X}$	
土壤 Soil	20.0	1.0	0.05	91	97	100	99	86	95	6.3
		6.0	0.30	83	95	96	86	90	90	6.2
		10.0	0.50	94	101	98	93	96	96	3.3



A: Blank soil; B: Fortified with 0.05 mg · kg $^{-1}$ cypermethrin.

图 7-4 土壤高效液相色谱分离图

Fig.7-4 HPL Chromatogram of extracts from soil

7.2.1.5 定量确证试验结果

采用NP-HPLC-PDA方法，测定数据平均值分别为 0.295 mg · kg $^{-1}$和 0.498 mg · kg $^{-1}$，RSD分别为 2.75 %和 1.03 %；GC-ECD方法的测定数据平均值分别为 0.308 mg · kg $^{-1}$和 0.501 mg · kg $^{-1}$，RSD分别为 7.66 %和 3.58 %。从以上数据可以看出，两种方法的准确度和精密度均符合农药残留试验准则的要求。NP-HPLC测定结果确证GC-ECD测得的数据准确可靠。NP-HPLC测定数据与GC-ECD测定数据相比，RSD较小。确证试验结果见表 7-2。

表 7-2 土壤上氯氰菊酯定量确证试验结果

Tab.7-2 Quantitative confirmatory Data of cypermethrin in soil

测定方法 Methods	样品 Samples	定量确证结果 / mg · kg $^{-1}$ Confirmatory Data						RSD / %
		Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	$\overline{X}$	
HPLC - PDA	1	0.301	0.298	0.284	0.302	0.288	0.295	2.75
	2	0.503	0.492	0.495	0.504	0.498	0.498	1.03
GC - ECD	1	0.311	0.283	0.319	0.334	0.275	0.308	7.66
	2	0.478	0.492	0.499	0.524	0.513	0.501	3.58

7.2.2 玉米植株上氯氰菊酯的 GC-MS 定性确证试验结果

0.05 mg · L $^{-1}$氯氰菊酯标样、2 h取样的玉米植株样品在Varian CP-3800 气相色谱仪上的色谱分离图、该玉米植株样品在TRACE 2000 GC-MS联用仪上的总离子流图、质谱图分别见图 7-5~图 7-8。由图 7-5 和 7-6 可见，氯氰菊酯标样峰保留时间和植株上组分的保留时间相同，可以初步确定植株上存在的是氯氰菊酯。图 7-5 和图 7-6 中氯氰菊酯有所差异，原因是氯氰菊酯标样为以一种异构体为主，而来自田间试验的样品上所施氯氰菊酯非氯氰菊酯标样，而是以多种异构体共同存在的氯氰菊酯乳油。由图 7-8 植株样品质谱图和图 1-8 中氯氰菊酯标准质谱图对比可知，玉米植株上残留物为氯氰菊酯。综合图 7-6 ~ 图 7-8 和图 1-8，可以采用气相色谱法对植株上的氯氰菊酯进行测定，与标样中保留时间一致的色谱峰即为氯氰菊酯峰。

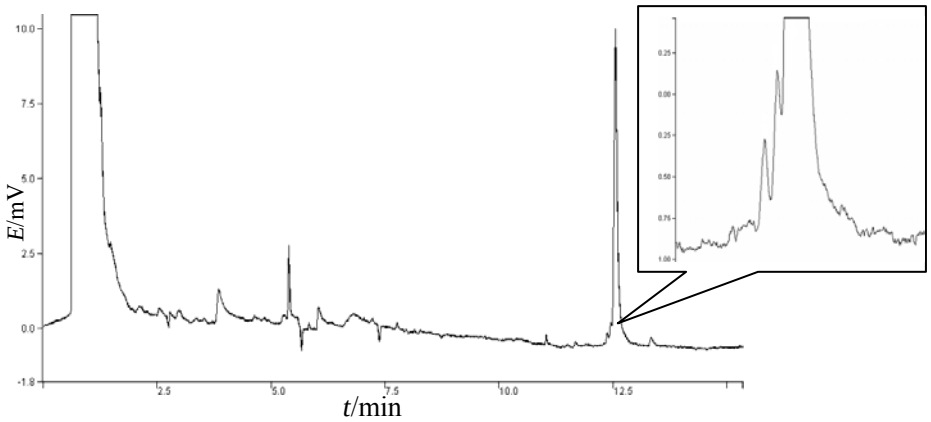


图7-5 氯氰菊酯（50 *p*g）标样气相色谱分离图(Varian CP-3800)

Fig.7-5 Gas chromatogram of cypermethrin (50 *p*g) by Varian CP-3800

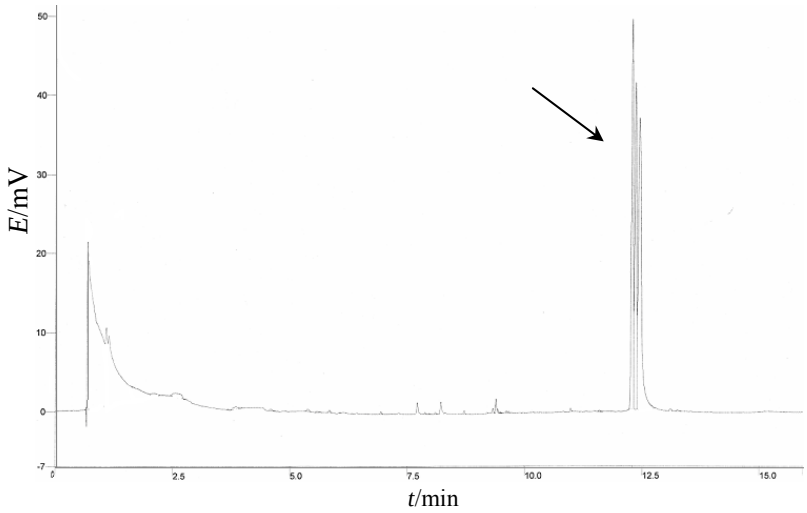


图 7-6 玉米植株样品气相色谱分离图(Varian CP-3800)

Fig.7-6 Gas chromatogram of extracts from the maize plants sample by Varian CP-3800

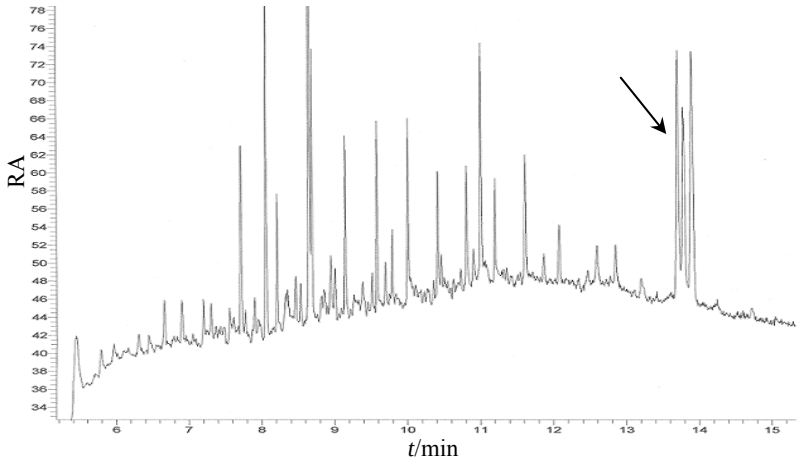


图 7-7 玉米植株样品在 GC-MS 上获得的总离子流图

Fig.7-7 TIC of cypermethrin in maize plants sample by GC-MS

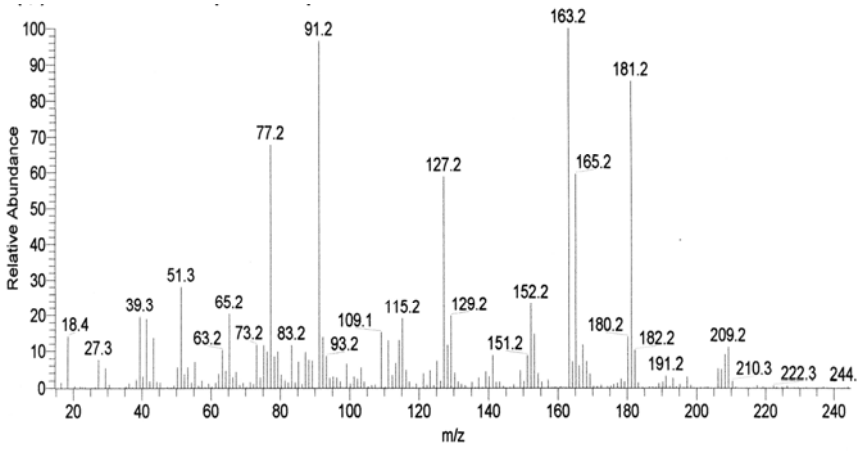


图 7-8 玉米植株样品上氯氰菊酯质谱图(EI)

Fig.7-8 Full scan EI mass spectrum of cypermethrin in maize plants sample

7.3 小结

本章建立的氯氰菊酯的正相高效液相色谱残留分析方法可以用于测定土壤上氯氰菊酯的残留量和各种异构体降解规律的研究或者用于 GC-ECD 测定数据的定量确证。本章只确证了 GC-ECD 的测定方法获得的残留数据是可以接受的，而前处理方法的确证还有待于进一步的工作。NP-HPLC-PDA 与 GC-ECD 测定结果相比较，NP-HPLC-PDA 的 RSD 较小，因此在避免和解决有争端的检测工作上更有意义。如高效液相色谱法能满足最低检出浓度要求，其残留量宜采用高效液相色谱法测定。

本章采用 GC-ECD 方法对植株上的氯氰菊酯进行了定性确证。确证试验结果表明玉米植株上残留物为氯氰菊酯。

结　论

1 本文建立了完整的氯氰菊酯在玉米籽粒、玉米植株和土壤上的气相色谱残留分析方法。优化的前处理反萃取技术可以有效地将玉米色素和脂肪除掉。层析柱填料可选用150-180 μm粗孔硅胶，硅胶的处理方式为二级水洗除杂；淋洗液选择3 %的乙酸乙酯–石油醚溶液，体积为80 mL。

2 内标法定量较外标法更准确可靠，但外标法较简便。农药新品种残留登记试验中可采用外标法定量，而农药残留仲裁检验或监测分析，建议采用内标法。

3 两年两地试验结果明确了氯氰菊酯在玉米植株和土壤上的原始沉积量和降解动态。氯氰菊酯在玉米植株上的原始沉积量为4.59 mg · kg $^{-1}$ ~ 12.69 mg · kg $^{-1}$；在土壤上的原始沉积量为0.31 mg · kg $^{-1}$ ~ 2.08 mg · kg $^{-1}$。施药14 d后氯氰菊酯降解90 %以上。降解动态符合化学一级反应动力学方程。在玉米植株上降解的半衰期为1.7 d ~ 4.5 d，在土壤上的为2.9 d ~ 8.9 d。氯氰菊酯属于易降解农药。

4 两年两地10 %氯氰菊酯乳油（52.5 g · hm $^{-2}$，有效成分）喷雾，氯氰菊酯在玉米籽粒上的最终残留量均低于最大残留限量值（MRL）；氯氰菊酯在玉米植株上的最终残留量也很低，可安全地用作青贮饲料和其他饲料。氯氰菊酯在土壤上的最终残留量较低，可以认为残留的氯氰菊酯对环境不会构成威胁。

5 建议10 %氯氰菊酯乳油在我国北方玉米上的施药剂量为氯氰菊酯的有效成分52.5 g · hm $^{-2}$，施药次数1 ~ 2次，籽粒采收距施药间隔期不少于30 d，青玉米不少于7 d。玉米籽粒最大残留限量0.05 mg · kg $^{-1}$标准可行、科学、合理；建议干玉米秸秆和青贮饲料的最大残留限量为5 mg · kg $^{-1}$。

6 NP-HPLC方法确证了GC-ECD测定的数据准确可靠。NP-HPLC与GC-ECD相比，RSD较小，因此在避免和解决检测争端上更有意义。正相流动相（正己烷:四氢呋喃 =99:1）需要手工配制，采用单泵模式，保证氯氰菊酯流出保留时间的重复性。本文采用GC-MS确证了玉米植株上存在的残留物为氯氰菊酯。

参考文献

[1] 李本昌. 农药残留量实用检测方法手册（第一卷）[M]. 北京：中国农业科技出版社，1995，1 - 40，129 - 145.

[2] 中国农业百科全书编辑部. 中国农业百科全书（农药卷） [M]. 北京：农业出版社，1993，33 - 34，225 - 226.

[3] 中国农业科学院植物保护研究所，农牧渔业部农药检定所，商业部农业生产资料局. 农药分析（第三版） [M]. 北京：化学工业出版社，1988，214 - 223.

[4] 周学良. 精细化学品大全 . 农药卷 [M]. 杭州：浙江科学技术出版社，2000，163, 203 - 206.

[5] 陈万义. 农药生产与合成 [M]. 北京：化学工业出版社，2000，191 - 193.

[6] 王焕民，张子明. 新编农药手册 [M]. 北京：农业出版社，1997，148 - 151.

[7] 张大弟，张晓红. 农药污染与防治 [M]. 北京：化学工业出版社，2001.

[8] 杨长志，李淑琪，康庆贺, 等. 气相色谱法测定甜玉米中的氯氰菊酯、氰戊菊酯的残留 [J]. 色谱，2003，21(5): 531.

[9] 李畅方，何强，罗时华, 等. 氯氰菊酯在荔枝和土壤中的残留试验研究 [J]. 农药，2004，43(7): 331 - 333.

[10] 阮长青，叶非. 超临界流体萃取技术在农药残留分析中的应用进展 [J]. 农药科学与管理，2001，22(4): 20 - 22.

[11] Betran J, Lopez F, Fencada M, *et al*. Microextraction procedures combined with large volume injection in capillary GC for the determination of pesticide residue in environmental aqueous sample [J]. Anal Chem. Acta, 1997, 356(2-3): 125 - 133.

[12] 江腾辉，鞠荣，徐汉虹. 固相萃取技术在农药残留分析中的应用 [J]. 农药，2004，43(10): 463 - 465.

[13] Albanis T A, Hela D G, Sakellarides T M, *et al*. Monitoring of pesticides and their metabolites in surface and underground waters for Imathia (N. Greece) by means of SPE with GC [J]. J Chromatography A, 1998, 823(1-2): 59 - 71.

[14] Li F, Dieter M, Antonius K. Simultaneous determination of sixteen phenylurea herbicides in water by HPLC and SPE [J]. Chromatogram, 2001, 19(6): 534 - 537.

[15] Khrolenko M, Dzygiel P, Wieczorek P, *et al*. Combination of supported liquid membrane and solid-phase extraction for sample pretreatment of triazine herbicides in juice prior to capillaryelectrophoresis determination [J]. J Chromatography A, 2002, 975(1): 219 - 227.

[16] 朱九生, 乔雄梧, 秦曙, 等. 固相萃取净化气相色谱法测定土壤中的氯氰菊酯残留 [J]. 环境化学，1997,16(2): 116 - 118.

[17] Betran J, Lopez F, Fencada M, *et al*. Microextraction procedures combined with large volume injection in capillary GC for the determination of pesticide residue in environmental aqueous sample [J]. Anal Chem. Acta, 1997, 356(2-3): 125 - 133.

[18] 耿昱，郭龙. 固相微萃取/气相色谱/质谱联用技术在农药残留分析中的应用 [J]. 分析测试技术与应用，2001, 7(4): 230 - 235.

[19] Ogawa Masahiko, Sakai Tohru, Ohkuma Kazuyuki, *et al*. Rapid determination of multiple pesticide residue in agricultural products by GPC clean-up and GC/MS-SIM [J]. Nippon Shokuhin Eisei Gakkai, 1997, 38(2): 48 - 61.

[20] 夏阳，刘俊亭. 固相微萃取法(SPME)在农药残留分析中的应用 [J]. 农药，2002，41(3): 15 - 16.

[21] 廖华勇，徐碧珠. 固相微萃取在农药残留分析中的应用 [J]. 中国卫生检验杂志，2002，12(1)：123 - 127.

[22] Barrionuevo W R, Lancas F M. Comparison of liquid-liquid extraction(LLE), solid-phase extraction(SPE)and solid-phase microbe traction(SPME) for pyrethroid pesticides analysis from enriched river water [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2002, 69(1): 123 - 128.

[23] Beltran J , Deruga A , Pitarch E, *et al*. Application of solid-phase micro extraction for the determination of pyrethroid residues in vegetable samples by GS-MS [J]. Analytical and Bio-analytical Chemistry, 2003, 376(4): 502 - 511.

[24] Barrek Sami, Paisse Olivier, Grenier-loustalot Marie-Florence, *et al*. Determination of residual pesticides in olive oil by GC-MS and HPLC-MS after extraction by size-exclusion chromatography [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2003, 376(3): 355 - 359.

[25] 杨立荣，陈安良，冯俊涛, 等. 小白菜中残留高效氯氰菊酯及氟氯氰菊酯的超临界流体萃取条件的研究 [J]. 农业环境科学学报，2005，24(3)：616 - 619.

[26] Galera M, Vidal J L M. Determination of cypermethrin fenvalerate and cis- and trans-permethrin in soil and groundwater by high-performance liquid chromatography using partial least-squares regression [J] . J.Chromatography A, 1996, 727: 39 - 46.

[27] Metwally M E S,Osman M S. A high-performance liquid chromatographic method for the determination of cypermethrin in vegetables and its application to kinetic studies after greenhouse treatment [J]. Food Chem. 1997, 59(2): 283 - 290.

[28] 舒友琴，罗国安. 毛细管电泳在食品分析中的应用 [J]. 食品科学，1999, 20(7): 8 - 12.

[29] 乌日娜，李建科. 生物传感器在农药残留分析中的研究现状及展望 [J]. 安全食品与检测, 2005, 21(2): 54 - 56.

[30] Ashok Mulchandani, Wilfred Chen, Priti Mulchandani, Joseph Wang, Kim R.Roger. Biosensors for direct determination of organophosphate pesticides [J]. Biosensors &Bioelectronics, 2001，(16): 225 - 230.

[31] Wigfield Y Y, McCormack K A, Grant R. Simultaneous determination of residues of paraquat and diquat in potato using high-performance capillary electraphoresis with ultraviolet detection [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1993, 41(12): 2315 - 2318.

[32] 高天兵，张曙明，田金改. 三七、白芍及西洋参中氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯的残留量测定 [J]. 药物分析杂志，1999, 19(5): 313 - 316.

[33] Holland P T, McGhie T K. Multiresidue method for determination of pesticides in kiwifruit, apples, and berryfruits [J]. J Assoc of Anal Chem, 1983, 66: 1003.

[34] 张强，高敬舜，许德成. 氯氰菊酯立体异构体的毛细管气相色谱分离与测定 ［J］. 农药，2003, 39(7): 18 - 19.

[35] Colum S,Gallego C M. Semiautomatic method for the screening and determination of 23 roganocholorine pesticides in horticultural samples by gas chromatography with electron-capture detection [J]. J Chromatogr A, 1999, 849: 235 - 243.

[36] 廖苑其，田兴山，李传瑛，等. 氯氰菊酯和高效氯氰菊酯的气相色谱分析 ［J］.农药，1999, 38(6): 10 - 11.

[37] 杨永珍. 美国农药残留监控概述. 农药科学与管理 [J]. 2001, 22(3): 9 - 10.

[38] 买光熙，刘潇威，翟广书. 毛细管气相色谱法同时测定苹果、梨中的氯氰菊酯、联苯菊酯和氟氯氰菊酯的残留量 [J]. 农业环境保护. 2002，21(3): 260 - 262.

[39] 杨长志，李淑琪，康庆贺. 气相色谱法测定甜玉米中的氯氰菊酯、氰戊菊酯的残留 [J]. 色谱，2003, 21(5): 531.

[40] 李畅方，何强，罗时华. 氯氰菊酯在荔枝和土壤中的残留试验研究 [J]. 农药，2004，43(7): 331 - 333.

[41] 赖子尼，庞世勋，魏泰莉, 等. 渔业水域氯氰菊酯的检测方法及其消解动态 [J]. 中国水产科学，2005, 12(2): 162 - 165.

[42] 陆勋元，蒋永祥. 气相色谱法同时检测和分析蔬菜中毒死蜱、氯氰菊酯和氰戊菊酯的残留量 [J]. 理化检验—化学分册，2006，42: 737 - 739.

[43] 冯明祥，陈振德，袁玉伟. 几种常用杀虫剂在洋葱上的残留降解动态[J]. 农药，2006，45(5): 337 - 338,341.

[44] 中华人民共和国卫生部，中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009 145—2003. 植物性食品中有机磷和氨基甲酸酯类农药多种残留的测定[S]. 北京：中国标准出版社，2003.

[45] 中华人民共和国卫生部，中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009 146—2003. 植物性食品中有机氯和拟除虫菊酯类农药多种残留量的测定[S]. 北京：中国标准出版社，2003.

[46] 周世萍，段昌群，刘宏程. 氯氰菊酯在大棚西芹上的降解残留研究 [J]. 农业环境科学学报，2006，25(2):482 – 485.

[47] 于永庆. 用 GC/MS 分离鉴定氯氰菊酯的光学异构体 [J]. 质谱学报, 2000, 21(3-4): 23 - 24.

[48] Arrebola F J, Martinez Vidal J L, Mateu-Sanchez M, et al. Determination of 81 multi class pesticides in fresh food stuffs by a single injection analysis using gas chromatography-chemical ionization and electron ionization tandem mass spectrometry [J]. Analytical Chemical acta, 2003, 484(2): 167 - 180.

[49] 王静. HPLC 法定量分析氯氰菊酯和高效氯氰菊酯 [J]. 农药, 1998, 37(3): 17 - 18.

[50] 孙文琴, 闻柳. 高效氯氰菊酯水悬浮剂的定量分析方法 [J]. 农药, 2000, 39(5): 23 - 24.

[51] Ostroukhova O K, Zenkevich I G, Yuzikhin O S, et al. Specific features of revered-phase high-performance liquid chromatography as applied to determining the distribution coefficients of pesticides in the hexane-acetonitrile system [J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2002, 75(1): 75 - 79.

[52] 冯大和. 高效液相色谱法测定混剂中的氯氰菊酯和辛硫磷 [J]. 2000, 21(4): 61 - 62.

[53] 何华，徐存华，孙成, 等. 高效氯氰菊酯在土壤中的降解动态 [J]. 中国环境科学，2003，23(5): 490 - 492.

[54] 李云春，易军，弓振斌，等. 反相高效液相色谱法测定茶叶中氯氰菊酯和氰戊菊酯农药残留[J]. 厦门大学学报, 2003, 42 (1).

[55] 徐琳，王乃岩，宋东明. ATR-FTIR 快速检验蔬菜表面残留氯氰菊酯 [J]. 光谱实验室，2003，20(6): 888 - 890.

[56] 孙娜，冯志彪. 毛细管电泳在分析食品中农药残留的应用[J]. 食品与发酵工业，2004，30(12): 101 - 105.

[57] 刘咏梅，王志华，储小刚. 凝胶渗透色谱技术在农药残留分析中的应用 [J]. 分析测试学报，2005，24(2): 123 - 127.

[58] Borman Phil, Boughtelower Bob, Cattanach Kaya, *et al*. Comparative performances of selected chiral HPLC, SFC and CE systems with a chemically diverse sample set[J]. Chirality, 2003, 15(Suppl): S1 - S12.

[59] Park Eun-kee, Kim Jung-Huun, Gee Shirley J, *et al*. Determination of Pyrethroid Residues in agricultural products by an Enzyme-linked immune sorbent Assay [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(18): 5572 - 5572.

[60] 中华人民共和国卫生部，中国国家标准化管理委员会. GB 2763-2005 食品中农药最大残留限量 [S]. 北京：中国农业出版社，2005，14.

[61] 中华人民共和国农业部. NY/T 788-2004 农药残留试验准则 [S]. 北京：中国农业出版社，2004.

[62] 《主要贸易国家和地区食品中农兽药残留限量标准》编委会. 主要贸易国家和地区食品中农兽药残留限量标准农兽药卷[M]. 北京：中国标准出版社，2004: 152.

[63] FAO and WHO. Pesticide residues in food-Maximum residue limits [S]. Rome, 2007, 2B: 173.

[64] 蔡道基. 农药环境毒理学研究[M]. 北京：中国环境科学出版社，1992，221.

[65 FAO and WHO. CAC/GL 56, Guidelines On The Use Of Mass Spectrometry (MS) For Identification, Confirmation And Quantitative Determination Of Residues [S]. Rome, 2005.

[66] Gunter Zweig，Joseph Sherma. Analytical methods for pesticides and plant growth regulators V Ⅻ Synthetic pyrethroids and other pesticides [M]. Orlando：Academic Press, Inc., 1984, Part Ⅰ. pyrethroids, 2. Cypermethrin.

附 录

略缩词	英文全称	中文名称
a.i.	active ingredient	有效成分
ADI	Acceptable Daily Intake	日容许摄入量
CAC	Codex Alimentarius Commission	国际食品法典委员会
CCPR	Codex Committee on Pesticide Residues	国际食品法典农药残留委员会
d	day	天
FAO	The Food and Agriculture Organization of the United Nations	联合国粮食及农业组织
GAP	Good Agricultural Practice in the Use of Pesticides	农药使用的良好农业操作规范
GC	Gas Chromatogram or Gas Chromatography	气相色谱图或气相色谱法或气相色谱仪
GC-ECD	Gas chromatography-Electron capture detector	气相色谱法-电子俘获检测器
GC-MS	Gas Chromatography-Mass Spectrograph	气质联用法
GC-MS-MS	Gas Chromatography-Mass Spectrograph-Mass Spectrograph	气相色谱-串联质谱法
hm^2	hectare	公顷
JMPR	The Joint FAO/WHO Meetings on Pesticide Residues	FAO/WHO 农药残留专家联席会议
LD_{50}	Median lethal dose	致死中量
MRLs	Maximum Residue Limits	最大残留限量
NP-HPLC	Normal phase-High performance liquid chromatography	正相高效液相色谱法
PDA	Photo Diode Array Detector	二极管阵列检测器
RSD	Relative standard deviation	相对标准偏差
THF	Tetrahydrofuran	四氢呋喃
TL_m	Median tolerance limit	忍受极限中浓度
WHO	World Health Organization	世界卫生组织

致　谢

本文在导师范志先教授的悉心关怀指导下完成。作者深深地感谢导师 3 年来从论文设计、试验实施到论文写作修改所倾注的大量心血，感谢导师对我学习、生活上给予的全心帮助。在 3 年的研究、学习过程中，老师无私、耐心地教导，使我学到了很多实用的知识，尤其是实验操作及仪器的使用，让我获益匪浅，更深刻地体会到了如何提高运用所学知识去解决实际问题的能力。老师的指点和信任使我得到了很好的锻炼，无论是理论知识还是实际操作水平都有非常大的提高。老师无私的关心和帮助让我终生难忘。老师对实验一丝不苟的态度、严谨的治学态度、勤奋钻研的科学态度给我留下了深刻的印象。在此，对老师表示深深的谢意并希望今后工作中能够继续给予指教。

作者感谢济南市历城区植保站林相璀农艺师、辽宁省农药检定所朱晶研究员完成了田间试验工作并提供了本文试验样品。

在本论文完成过程中，青岛科技大学化工测试中心提供了仪器设备和实验场所，在此表示感谢。青岛科技大学计算机与化工研究所的谈传明老师给予了大力帮助，在此表示感谢。对化学与分子工程学院核磁测试中心的老师表示感谢。同时，感谢朱庆书老师的帮助。

此外，在实验的过程中得到了丁宁、赵文英、刘丽荣、宋凯、陈敬涛等同学的大力帮助和支持。在此表示衷心感谢。

值此论文完成之际，向所有关心和支持本论文工作的老师、同学和朋友们表示真诚的谢意。

最后对审阅和评议本论文答辩委员会的全体专家、教授致以最诚挚的谢意！

二 OO 七年四月十八日于青岛

攻读学位期间发表的学术论文

[1] 沈翠丽，范志先，朱庆书. 氯氰菊酯在玉米及土壤中的残留分析[J]. 青岛科技大学学报，2006，27(3):202 - 206.

[2] 范志先，尚梅，沈翠丽. 对当前我国 Codex 工作的建议[J]. 中国标准化，2006，1:26 - 27.

声 明

独创性声明

本人声明所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢中所罗列的内容以外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含本人已用于其他学位申请的论文或成果。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中做了明确的说明并表示了谢意。

申请学位论文与资料若有不实之处，本人承担一切相关责任。

本人签名： 日期： 2007 年 4 月 18 日

关于论文使用授权的说明

本学位论文作者完全了解青岛科技大学有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权学校可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。本人离校后发表或使用学位论文或与该论文直接相关的学术论文或成果时，署名单位仍然为青岛科技大学。(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

本学位论文属于：

保密 □，在 年解密后适用于本声明。

不保密☑。

(请在以上方框内打“√”)

本人签名： 日期： 2007 年 4 月 18 日

导师签名： 日期： 2007 年 4 月 18 日