

甲基毒死蜱在甘蓝及土壤上的残留动态研究

范志先, 朱杰丽, 许允成, 侯志广, 陈 丹, 尚 梅, 王艳红

(吉林农业大学, 吉林 长春 130118)

摘 要: 采用气相色谱 (GLC – FPD) 分析技术测定了甲基毒死蜱在甘蓝及土壤上的残留消解动态和最终残留量。喷施 40% 雷丹乳油 (有效成分 $720\text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$) 测出甘蓝和土壤上的原始沉积量分别为 $5.82\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $2.12\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 半衰期为 0.4 d 和 1.4 d, 对甘蓝施药 3 次, 最后一次施药距采收 7 d, 测得甘蓝上残留量为 $0.02\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。甲基毒死蜱属于易降解农药。

关键词: 甲基毒死蜱; 气相色谱法; 甘蓝; 土壤; 残留动态

中图分类号: X839.2 文献标识码: A 文章编号: 1672–2043(2003)02–0235–03

Dynamics of Chlorpyrifos – Methyl Residues on Cabbage and Soil

FAN Zhi-xian, ZHU Jie-li, XU Yun-cheng, HOU Zhi-guang, CHEN Dan, SHANG Mei, WANG Yang-hong

(Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

Abstract: A gas liquid chromatographic method for determination of dynamics of dissipation and final chlorpyrifos – methyl residues in and on cabbage and soil was described. The cabbage was applied with 40% emulsification of the insecticide at a dose of $720\text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ and it has been found the initial residues in and on cabbage and soil were 5.82 and $2.12\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively. Furthermore, the half – lives for the insecticide residue in and on the leaf and soil were 0.4 and 1.4 days, respectively. The final residue on the cabbage was $0.02\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ for the sample receiving 3 times of applications and at last application with an interval of 7 days from harvest.

Keywords: chlorpyrifos – methyl; GLC; cabbage; soil; dynamic of residue

甲基毒死蜱化学名称为 O, O – 二甲基 – O – (3, 5, 6 – 三氯 – 2 – 吡啶基) 硫代磷酸酯, 商品名为雷丹, 是美国陶氏益农有限公司 (Dow AgroSciences) 开发生产的一种有望取代剧毒有机磷农药品种的硫代磷酸酯类杀虫剂。关于甲基毒死蜱的残留分析已有一些报道^[1–4], 本文采用气相色谱法 (GLC – FPD) 对甲基毒死蜱在甘蓝及土壤上的残留消解动态和最终残留量进行了研究。

1 材料和方法

1.1 试验材料

试验农药: 40% 雷丹乳油。

试验作物: 春茬甘蓝 (京丰 1 号)。

试验地点: 吉林农业大学实验站 (长春)。

试验时间: 2001 年。

1.2 施药方法及施药时间

施药方法: 将 40% 雷丹乳油采用两次稀释法稀释后, 用没得比—16 型背负式喷雾器叶面喷雾。

施药时间: 2001 年 6 月 14 日 ~ 6 月 29 日。6 月 14 日首次施药, 6 月 21 日第 2 次施药, 6 月 29 日第 3 次施药。

1.3 田间试验设计

1.3.1 残留消解动态试验

土壤中的消解动态试验为 1 次施药, 多次采样, 只设 1 个施药剂量 $720\text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ (有效成分), 各处理 3 次重复, 采用叶面喷雾法施药。待喷药雾滴挥干后, 分别于 1/24、1、2、3、7、14、21 d 采集土壤样品。各处理小区以 5 点法取样, 土壤采样深度为 0 ~ 15 cm, 最终取样不少于 1 kg。用连续四分法取 200 g, 阴干后过 333 μm (40 目) 标准筛, 放入聚乙烯塑料袋中备用待测。

甘蓝中的消解动态试验其施药剂量及采样时间同土壤。采集时, 各处理小区以 5 点法取样, 每点各采 1 棵, 共采 5 棵, 每小区样品采样不少于 2 kg。四分法取样切碎混匀, 在连续四分法取样 100 g, 贮存于 – 20

℃ 冰箱内待测。

1.3.2 最终残留试验

施药剂量两个水平,推荐剂量 $450 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ (有效成分),高剂量 $720 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ (有效成分)。施药次数分别为 1 次、3 次。先在施药 3 次小区施药 2 次,喷药间隔 7 d 后,再于各施药小区最后施药 1 次。采样间隔为施药后 1、3、7 d。

1.4 分析方法

1.4.1 仪器与试剂

仪器设备:日本岛津 GC-9A 气相色谱仪,配火焰光度检测器 (FPD-P),CR-3A 色谱数据处理器;高速组织捣碎机;回旋式振荡机;旋转薄膜蒸发器;进样器。

试剂:氯化钠、无水硫酸钠 (用前 650°C 灼烧 4 h),中性氧化铝 (130°C 烘烤 4~5 h,用前 6% 水减活);丙酮、石油醚 ($60^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$),均为分析纯,用前重蒸馏;甲基毒死蜱标准样品 (Dow AgroSciences) 含量 99%。

1.4.2 样品的提取与净化

1.4.2.1 提取

甘蓝:取制备好的样品 100 g (精确至 0.02 g),放入高速组织捣碎机中,加入 100 mL 丙酮匀浆后,用布氏漏斗铺垫 Celite 545 减压抽滤,每次用 30 mL 丙酮清洗组织捣碎机和布氏漏斗,共洗 3 次,合并滤液,清洗抽滤瓶,用丙酮定容至 250 mL 。

土壤:称取 20 g (精确至 0.02 g) 土样放入碘量瓶中,加入 100 mL 丙酮振荡提取 2 h,用 Celite 545 抽滤 3 份 50 mL 丙酮分 3 次清洗碘量瓶。

1.4.2.2 液-液分配和净化

液-液分配:将提取液 (甘蓝提取液 $1/5$) 转入 500 mL 分液漏斗,再加入 50 mL 5% NaCl 溶液,先用 50 mL 石油醚清洗抽滤瓶后,倒入分液漏斗中振摇萃取提取液,共重复 3 次,合并石油醚相,过无水硫酸钠柱滤入 250 mL 旋转浓缩瓶中,用少量石油醚清洗柱壁,合并滤液后加入 25% 癸醇 3 滴,在 38°C 水浴中浓缩近干,然后用氮气吹干。

净化:层析柱上下两端加 2 cm 厚无水硫酸钠,中间加 5 g 中性氧化铝,用 5 mL 石油醚预淋后, 3 mL 石油醚转移上样,用 70 mL 石油醚淋洗,收集全部淋洗液,加入 25% 癸醇 2 滴,浓缩近干,用 10 mL 石油醚定容,待测上机^[5]。

1.4.3 测定

1.4.3.1 仪器条件

色谱柱 SE 54 $15 \text{ m} \times 0.53 \text{ mm} \times 1.5 \mu\text{m}$ 。

温度 柱箱 60°C (1 min) $\xrightarrow{15^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}}$ 190°C (3 min);

汽化室 260°C ;检测器 260°C 。

流量: N_2 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; H_2 $95 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 空气 $780 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 尾吹气 (高纯氮) $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

纸速 $2 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

进样量 $5 \mu\text{L}$ 。

相对保留时间:约 9.1 min 。

1.4.3.2 定量方法

采用外标 (峰面积)-标准曲线法定量,以峰面积 Y 和进样量 $X (\text{ng})$ 作图,得回归直线方程为:

$$Y = -12.03 + 9370.64 X, r = 0.9999。$$

2 结果与讨论

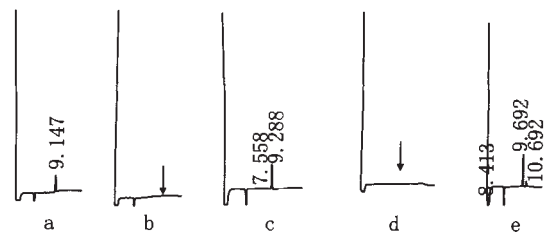
2.1 回收率测定结果

称取空白样品,分别添加不同量的甲基毒死蜱标准品,按上述处理方法提取,净化,测定回收率,回收率均符合要求,结果见表 1、图 1。本方法对甲基毒死蜱最小检出量: $2 \times 10^{-11} \text{ g}$,最低检出浓度 (甘蓝和土壤) $0.002 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

表 1 甲基毒死蜱在甘蓝和土壤上的添加回收率测定结果

Table 1 The recovery of chlorpyrifos-methyl from cabbage and soil

样品	添加量 / μg	添加水平 / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	回收率 /%	平均回收率 /%	相对标准偏差 /%
甘蓝	1	0.05	102, 105, 109	105	3.33
	2	0.1	99, 97, 97	98	1.18
	10	0.5	92, 81, 80	84	7.90
土壤	1	0.05	117, 118, 115	117	1.31
	2	0.1	113, 117, 109	113	3.54
	10	0.5	93, 101, 97	97	4.12



a. 甲基毒死蜱标样 b. 土壤 CK c. 在土壤中
d. 甘蓝 CK e. 在甘蓝中

图 1 甲基毒死蜱色谱图

Figure 1 Chromatograms of chlorpyrifos-methyl

2.2 40% 雷丹乳油在甘蓝和土壤中的消解动态

试验结果表明,甲基毒死蜱在甘蓝上降解速度较快,见表 2。消解动态方程

$$C_t = 5.300 e^{-1.548 \cdot 0 \cdot t} \quad r = 0.9963$$

半衰期仅为 0.4 d,施药 3 d 后消失率达 99%。这样快的降解速度主要原因之一是受了施药后连续 2 d 夜间降大暴雨的影响。甲基毒死蜱在土壤上降解速度比在甘蓝上慢,消解动态方程

$$C_t = 1.678 e^{-0.481 \cdot 4t} \quad r = 0.9798$$

半衰期为 1.4 d,距施药后第 14 d 采样,消失率为 99%。总之,甲基毒死蜱无论在甘蓝上还是土壤中都属于易降解农药。

表 2 甲基毒死蜱在甘蓝及土壤上的消解动态
Table 2 The residual dynamic of chlorpyrifos - methyl
in cabbage and soil

施药后取样时间 /d	施药 1 次			
	甘 蓝		土 壤	
	残留量 /mg · kg ⁻¹	消失率 /%	残留量 /mg · kg ⁻¹	消失率 /%
1/24	5.82	—	2.12	—
1	1.10	81	1.12	47
2	0.19	97	0.59	72
3	0.06	99	0.26	88
7	0.02	99	0.07	97
14	0.02	99	0.02	99
21	0.02	99	0.006	99

2.3 40% 雷丹乳油在甘蓝和土壤中最终残留量

2001 年在长春施用 3 次 40% 雷丹乳油,施药量为 720 g · hm⁻²(有效成分),最后一次施药距采收 3 d,甘蓝上的残留量为 0.05 mg · kg⁻¹;距采收 7 d,残留量为 0.01 mg · kg⁻¹。可以看出,甘蓝上的残留量较低,而且与施药次数和剂量无关。在土壤上的残留量稍高,消解稍慢,但随着施药量和施药次数的增加,残留量增加不显著,没有积累性。

3 小结

(1) 本残留试验研究结果表明,施用 3 次 40% 雷

丹乳油,施药量为 720 g · hm⁻²(有效成分),最后一次施药距采收 7 d,甘蓝上残留量为 0.02 mg · kg⁻¹,土壤上的残留量稍高。

(2) 40% 雷丹乳油在甘蓝和土壤中的消解半衰期分别为 0.4 d 和 1.4 d。

(3) 甲基毒死蜱的 ADI 值为 0.01 mg · kg⁻¹(1992),据此 FAO/WHO 规定甲基毒死蜱在甘蓝上的 MRL 值为 0.1 mg · kg⁻¹。参照这一规定,建议 40% 雷丹乳油在甘蓝上施药量不要高于 450 g · hm⁻²(有效成分),当季施药次数不超过 3 次,最后一次施药距采收间隔期不少于 3 d。最大残留限量建议暂定为 0.1 mg · kg⁻¹。

参考文献:

- [1] serrano R, et al. Multiresidue detn. of persistent organochlorine and organophosphorus compounds in whale tissues using automated liquid chromatography clean up and gas chromatography - mass spec - trometric detection Serrano[J]. *J Chromatography*, A 1999, 8559(2): 633 - 643.
- [2] Mastovska, et al. Fast temperature programming in routine analysis of multiple pesticide residues in food matrices[J]. *J Chromatogr*, A 2001, 907(1 - 2): 235 - 243 (Eng).
- [3] Cook, Joanne, et al. Multiresidue analysis of pesticides in fresh fruits and vegetables using procedures developed by the Floride Department of Agriculture and Consumer Services[J]. *J AOAC Int*, 1999, 82(60): 1419 - 1433 (Eng), AOAC International.
- [4] Botitsi, et al. Development and validation of a generic gas chromatography method for the determination of organophosphor as pesticide residues in various sample extracts[J]. *Spec Publ - R Soc chem*, 2000, 256: 120 - 127 (Eng).
- [5] Poulsen, et al. Validation of a multiresidue method for analysis of pesticides in fruit, vegetables and cereals by a GC/MS ion trap system[J]. *Spec Publ R Soc chem*, 2000, 256: 108 - 119 (Eng).