

文章编号:1672-6987(2006)03-0202-05

氯氰菊酯在玉米及土壤中的残留分析

沈翠丽, 范志先*, 朱庆书

(青岛科技大学 化工学院, 山东 青岛 266042)

摘 要: 采用 GC-ECD 测定了氯氰菊酯在玉米及其土壤中的残留动态和最终残留量。结果表明, 喷施 10% (质量分数) 氯氰菊酯乳油, 土壤中的原始沉积量为 $0.314 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 半衰期 3 d, 植株中的原始沉积量 $4.59 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 半衰期 1.74 d。收获期玉米籽粒中的最终残留量低于方法检出限 ($0.001 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

关键词: 氯氰菊酯; 玉米; 土壤; GC-ECD; 残留动态

中图分类号: TQ 453.21 **文献标识码:** A

Residual Analysis of Cypermethrin in Corn and Soil

SHEN Cui-li, FAN Zhi-xian, ZHU Qing-shu

(College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The residual dynamics and final residual level of cypermethrin in corn and soil were determined with GC-ECD. A method for pretreatment and analysis of samples was established. The results showed that when using 10% cypermethrin ($105.0 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ a. i.) the primitive quantities of sediment in soil and corn plants were $0.314 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $4.59 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively, the half-lives were 3 d and 1.74 d respectively. The final residues in corn was $<0.001 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Key words: cypermethrin; corn; soil; GC-ECD; residual dynamics

氯氰菊酯 (cypermethrin), 是一种拟除虫菊酯类杀虫剂, 适用于玉米田中, 主要用于防治玉米螟^[1,2]。氯氰菊酯在三七、芍药、西洋参等植物样品上及渔业水域中的残留已有报道^[3,4]。为明确该农药在我国玉米田土壤中的残留状态, 制定其合理使用准则, 本工作采用气相色谱法 (GC-ECD) 对田间小区试验样品进行了研究。

1 试验部分

1.1 材料与仪器

试验农药: 10% (质量分数) 氯氰菊酯乳油。

试验作物: 玉米 (品种: 鲁原单 14 号)。

氯氰菊酯标准样品, 99.7% (国家标准物质研究中心); 氯化钠, 优级纯; 乙腈, HPLC 级; 石油醚

(60~90)、丙酮、乙酸乙酯均为分析纯, 用前重蒸馏; Celite 545; 无水硫酸钠, 分析纯, 用前 650 灼烧 4 h; 硅胶, 试剂级, $149 \sim 119 \mu\text{m}$, 预先 120 至少活化 4 h, 趁热放入避光的干燥器中, 使用前用 1.5% 水减活。

高速粉碎机; 离心机; 振荡机; 旋转薄膜蒸发器; 进样器。分液漏斗 (250 mL, 500 mL); 层析柱 (25 cm (长) \times 2 cm (内径))。美国 Varian 3800 气相色谱仪, 配有电子捕获检测器 (^{63}Ni -ECD), STAR 6.0 色谱工作站。色谱柱: Varian 15 m \times 0.25 mm I.D. \times 0.25 μm 的石英毛细管柱; 固定相: CP-Sil 5 CB; 柱箱 100 (保持 2 min) $\xrightarrow{20 \cdot \text{min}^{-1}}$ 280 (保持 20 min); 汽化室及检测

收稿日期: 2009-09-14

作者简介: 沈翠丽 (1980~), 女, 硕士研究生。 *通讯联系人。

室:300 ;载气(N_2) 0.07 MPa;补充气:高纯 N_2 ,流量 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;进样时间2 min;进样量 $1\text{ }\mu\text{L}$;氯氰菊酯相对保留约12.5 min。

1.2 试验方法

1.2.1 田间试验设计

试验地点:山东省济南市历城区

试验小区面积 56.84 m^2 ($9.8\text{ m}\times 5.8\text{ m}$)。实验设6个处理:推荐剂量($52.5\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$,有效成分)施药2次、3次;高剂量($105\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$,有效成分)施药1次、2次、3次和不施药空白对照区CK,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。

施药方法:玉米心叶期,用背负式喷雾器叶面喷雾,药液量 $350\text{ L}\cdot\text{hm}^{-2}$ 。将10%氯氰菊酯乳油采用2次稀释法稀释后,用没得比-16型背负式喷雾器叶面喷雾。

1.2.2 降解动态试验

按高剂量水平($105\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$,有效成分)一次施药,多次采样,设3次重复。土壤和植株施药后的采样间隔为1/24 d、1 d、3 d、5 d、7 d、14 d、21 d、30 d、60 d。

1.2.3 最终残留试验

按施药剂量2个水平(推荐剂量 $52.5\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$,有效成分;高剂量 $105\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$,有效成分),在青玉米期分2次(2次采集间隔期为10 d)采样;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、植株和土壤样品进行测定。

1.3 抽样、样品制备和贮藏

按照农药分析的常规方法处理^[5,6]。

1.4 分析方法

1.4.1 玉米籽粒和植株中残留农药的提取

称取制备好的样本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($V/V=1/1$),振荡2 h后静止,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。

1.4.2 土壤中残留农药的提取

称取制备好的样本20 g(精确至0.02 g),处理方法与玉米籽粒和植株的处理方法相同。

1.4.3 玉米籽粒和植株的液-液分配

将过滤液倒入分液漏斗中,加入100 mL(植株150 mL)质量分数2%的氯化钠溶液,用50 mL石油醚分3次冲洗抽滤瓶,合并后振摇分液漏斗萃取,再接着用30 mL $\times 2$ 次(植株50 mL \times

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体积萃取液定容至50 mL,用相同体积质量分数90%的乙腈水溶液液-液分配3次。在合并的乙腈水溶液中加水70 mL,再用30 mL $\times 3$ 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 °C水浴中旋转浓缩近干,用4 mL石油醚溶解提取物为上样液。

1.4.4 土壤的液-液分配

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 $\times 2$ 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 °C水浴中旋转浓缩近干,用4 mL石油醚溶解提取物为上样液。

1.4.5 净化

层析柱上铺下垫2 cm厚无水硫酸钠,中间夹8 g硅胶,用石油醚预淋后,4 mL石油醚转移上样,用80 mL质量分数5%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,上机测定。

1.4.6 标准曲线的建立

用石油醚定容配制 $1\ 000\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 氯氰菊酯溶液,然后逐级用石油醚稀释,即可用于添加回收率试验和氯氰菊酯标准曲线的建立。用石油醚和浓度分别为 $0.002\ 5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $0.005\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $0.007\ 5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $0.010\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $0.025\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $0.050\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $0.075\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $0.100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $0.200\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 氯氰菊酯标准溶液建立标准曲线。以峰面积 Y 和进样量 X (μg)作图,得到直线回归方程: $Y=1\ 929+1\ 378X$, $r=0.990\ 6$,氯氰菊酯(0.025 ng)标样色谱图及标准曲线分别见图1、图2。

1.5 添加回收率试验

取空白对照区玉米、植株和土壤样品进行添加回收率试验。添加浓度:玉米和植株均设 $0.05\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $0.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 3个水平;土壤设 $0.005\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $0.05\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 3个水平。各处理重复3次。

2 结果与讨论

2.1 添加回收率试验结果

玉米籽粒、植株和土壤的添加回收率、相对标准偏差见表1,气相色谱图见图3~图5。

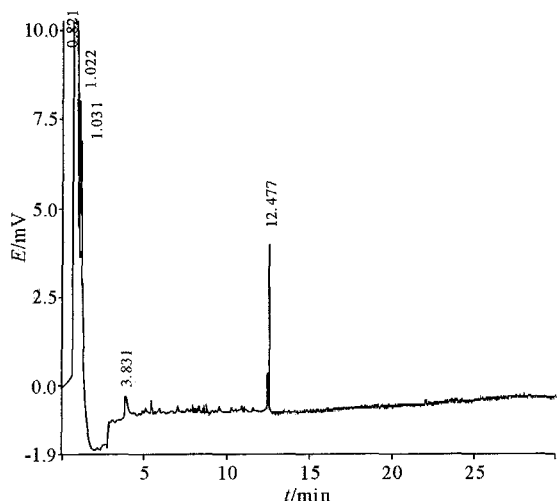


图 1 氯氰菊酯标样色谱分离图

Fig. 1 GC chromatogram of standard cypermethrin sample

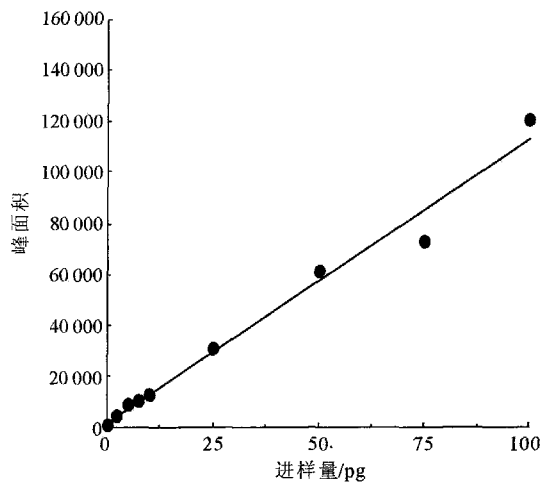


图 2 氯氰菊酯标准曲线

Fig. 2 The standard curve of cypermethrin

表 1 氯氰菊酯在玉米籽粒、植株和土壤上的添加回收率试验结果

Table 1 The recovery results of cypermethrin in corn, plants and soil

样品	称样量 / g	添加量 / μg	添加浓度 / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	回收率 / %			平均值	相对标准偏差 RSD / %
玉米籽粒	10	0.5	0.05	100	124	84	102.7	19.61
		1	0.1	108	84	83	91.7	15.44
		2	0.2	98	81	79	86	12.14
玉米植株	10	0.1	0.01	84	122	99	101.7	18.80
		1	0.1	111	116	121	116.0	4.31
		2	0.2	109	79	98	95.3	15.90
土壤	20	0.1	0.005	137	139	118	131.3	8.83
		1	0.05	96	83	111	96.7	14.50
		2	0.1	101	100	80	93.7	12.65

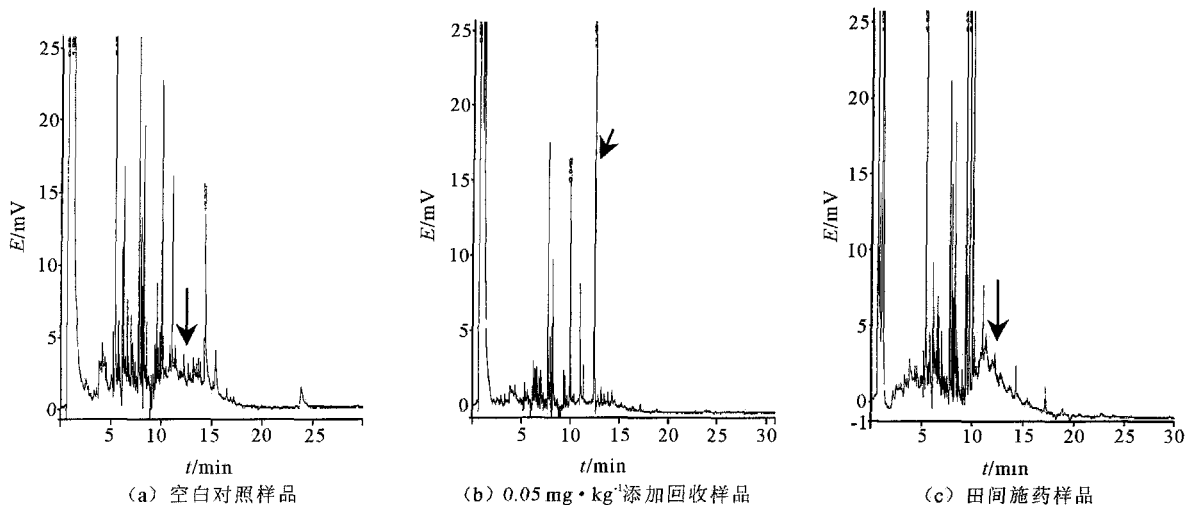


图 3 玉米籽粒样本气相色谱图

Fig. 3 GC chromatograms of cypermethrin in corn

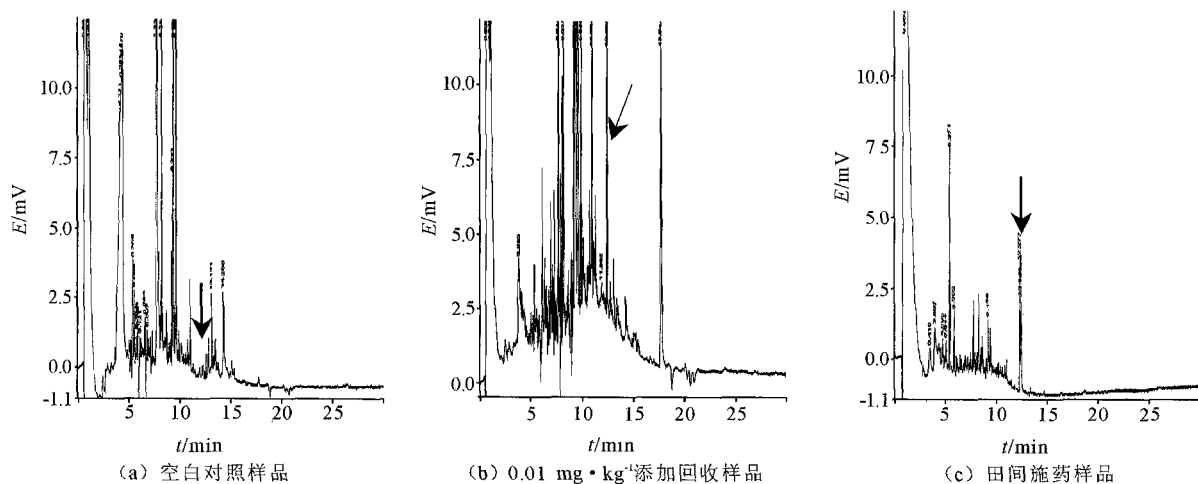


图 4 玉米植株样本气相色谱图

Fig. 4 GC chromatograms of cypermethrin in plants

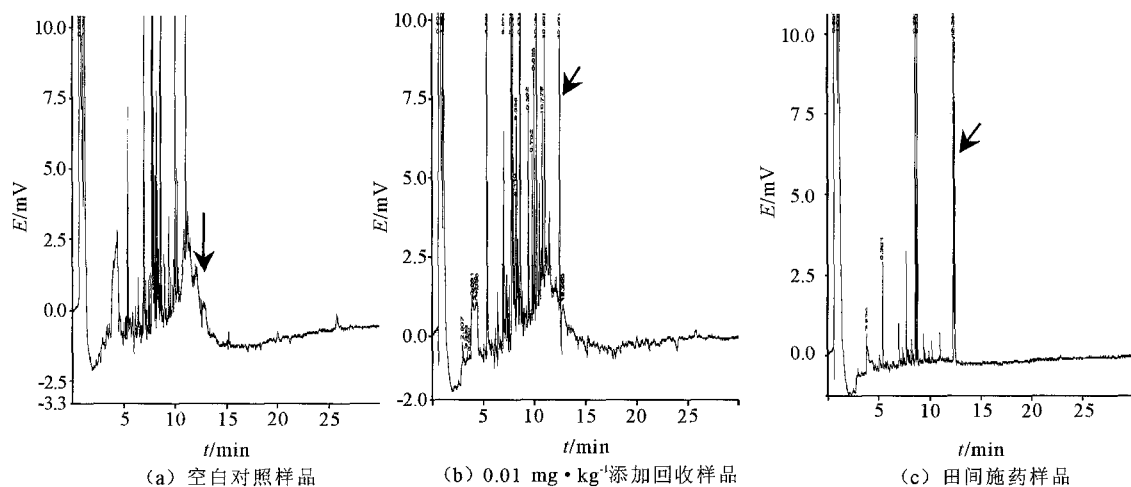


图 5 土壤样本气相色谱图

Fig. 5 GC chromatograms of cypermethrin in soil

本方法对氯氰菊酯的最小检出量 $1 \times 10^{-12} \text{ g}$, 方法检出限: 玉米籽粒、植株、土壤分别为 $0.001 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $0.0004 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $0.0002 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2.2 10% (质量分数) 氯氰菊酯乳油在玉米植株和土壤上的降解动态结果

根据测定的残留量数据, 绘制的 10% (质量分数) 氯氰菊酯在玉米植株和土壤上的降解动态曲线见图 6 和图 7。试验结果表明, 氯氰菊酯在玉米植株上的降解速度较快, 半衰期仅为 1.74 d, 施药 5 d 后消解率即达 90% 以上。氯氰菊酯在土壤上降解速度比在玉米植株上稍慢, 半衰期为 3.0 d, 距施药后第 7 d 采样, 消解率降为 91%。根据降解半衰期指标, 对照有关准则和规定, 氯氰

菊酯无论在玉米植株上还是土壤中都属于易降解农药。

氯氰菊酯在玉米植株、土壤中的残留动态曲线符合方程 $C_t = C_0 e^{-kt}$ 。由试验数据计算得出氯氰菊酯在玉米植株和土壤上的消解动态方程分别为: $C_t = 4.535 e^{-0.3973t}$, $r = 0.9452$, 半衰期为 1.7 d; $C_t = 0.3499 e^{-0.2296t}$, $r = 0.9242$, 半衰期 3.0 d。两方程的 r 值均大于显著水平 0.05。

2.3 10% (质量分数) 氯氰菊酯乳油在玉米籽粒、植株和土壤上的最终残留量

10% (质量分数) 氯氰菊酯乳油在玉米籽粒、植株和土壤上的最终残留测定结果见表 2。

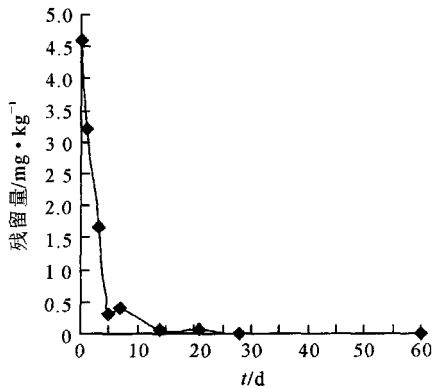


图6 氯氰菊酯在玉米植株上的降解动态曲线

Fig. 6 The degradation dynamic curve of cypermethrin in plants

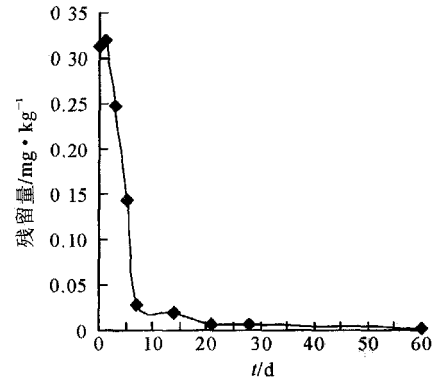


图7 氯氰菊酯在土壤上的降解动态曲线

Fig. 7 The degradation dynamic curve of cypermethrin in soil

表2 氯氰菊酯在玉米及土壤上的最终残留量测定结果

Table 2 The final residual levels of cypermethrin in corn, plants and soil

取样日期	药后取样间隔时间 / d	施药剂量 / $g \cdot hm^{-2}$	平均残留量 / $mg \cdot kg^{-1}$								
			施药1次			施药2次			施药3次		
			籽粒	植株	土壤	籽粒	植株	土壤	籽粒	植株	土壤
9月26日	52	52.5	—	—	—	<0.001	<0.000 4	0.012 2	<0.001	0.047 6	<0.000 2
10月6日	62	52.5	—	—	—	<0.001	0.002 3	0.009 4	<0.001	<0.000 4	<0.000 2
9月26日	52	105	<0.001	<0.000 4	<0.000 2	<0.001	<0.000 4	<0.000 2	<0.001	<0.000 4	0.003 5
10月6日	62	105	<0.001	<0.000 4	<0.000 2	<0.001	<0.000 4	<0.000 2	<0.001	0.001 3	<0.000 2

由结果可以看出,施用1次10%(质量分数)氯氰菊酯乳油,施药量为 $105 g \cdot hm^{-2}$ (有效成分),到收获期采样,玉米籽粒、植株、土壤上的残留量均低于方法检出限。施用3次10%氯氰菊酯乳油,距采收52 d,玉米籽粒的残留量也低于方法检出限,可以看出,氯氰菊酯在玉米籽粒上的残留量很低,而且与施药次数和剂量无关。氯氰菊酯在土壤上的最终残留量稍高,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,试验数据说明其没有积累性,为易降解农药。

3 结论

建立了氯氰菊酯在玉米籽粒、植株及土壤上的气相色谱(GC-ECD)分析方法,方法的不确定度符合农残检测的要求。试验结果表明,氯氰菊酯在土壤上的半衰期为3.0 d,在玉米植株上的半衰期为1.74 d,属于易降解农药。

从国际食品法典委员会(CAC)的《食品中农药最大残留限量标准(第二卷)》中查到氯氰菊酯的ADI值为 $0.05 mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ (1981,1996确

认),方法检出限为 $0.05 mg \cdot kg^{-1}$ [17]。建议10%氯氰菊酯乳油在玉米上施药量不要高于有效成分 $52.5 g \cdot hm^{-2}$,施药1~2次,施药距采收间隔期不少于21 d。在玉米籽粒和青玉米中最大残留限量建议暂定为 $0.1 mg \cdot kg^{-1}$ 适宜。

参考文献

- [1] 农业部农药检定所. 新编农药手册[M]. 北京:农业出版社,1989.
- [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] 高天兵,张曙明,田金改. 三七、芍药、西洋参中的氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯的残留量测定[J]. 药物分析杂志,1999,19(5):313-316.
- [4] 赖子尼,庞世勋,魏泰丽,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.
- [5] 农业部农药检定所. 农药残留量实用检测方法手册1[M]. 北京:中国农业出版社,1995.
- [6] 范志先,朱杰丽,许允成,等. 甲基毒死蜱在甘蓝及土壤上的残留动态研究[J]. 农业环境科学学报,2003,22(3):235-237.
- [7] FAO WHO. Pesticide residues in food-Maximum residue limits[M]. Rome:CODEX ALIMENTARIUS, 2000.