

# 毒死蜱在蔬菜中的消解动态研究

苏群山

(松原市农业科学院, 吉林 松原 138000)

**摘要:** 采用对田间植株直接施药、定期采样提取、高效液相色谱仪检测的方法, 以毒死蜱杀虫剂为材料, 对生菜和彩椒两种蔬菜中农药的残留消除动态进行探究。结果表明: 在 1.6 mg/kg 和 3.2 mg/kg 施药剂量下, 毒死蜱在生菜和彩椒中的消解半衰期分别为 2.05 ~ 2.16 d、1.49 ~ 2.23 d, 半衰期均小于 3 d。

**关键词:** 毒死蜱; 消解动态

中图分类号: S482.3\*3

文献标识码: A

文章编号: 1003-8701(2017)06-0038-03

## Degradation Dynamic of Chlorpyrifos in Vegetables

SU Qunshan

(Songyuan Academy Of Agricultural Sciences, Songyuan 138000, China)

**ABSTRACT:** The degradation dynamic and removal methods of chlorpyrifos in vegetables were investigated using high performance liquid chromatography (HPLC). Lettuce and bell peppers were selected as representative vegetables. Results showed that the biological half-live of chlorpyrifos were about 2.05-2.16 days and 1.49-2.23 days at the application rates of 1.6 and 3.2 mg/kg in lettuce and bell pepper respectively, they were all less than 3 days.

**Key words:** Chlorpyrifos; Degradation dynamic

农药在保障蔬菜高产、稳产方面起到了重要作用,但是由于其具有难降解、高残留的弊端,加之农药不合理使用时有发生,蔬菜中的农药残留问题日益突出<sup>[1-2]</sup>。毒死蜱(Chlorpyrifos)是一种广谱性有机磷杀虫剂,具有触杀、胃毒、熏蒸作用,其高效、低毒的优势被认为是取代高毒、高残留甲胺磷的理想品种,并广泛应用在叶菜类和瓜果类蔬菜的病虫害防治之中。目前它是全球应用最广泛的五种杀虫剂之一,使用量 and 应用范围仍在不断扩大<sup>[3]</sup>。毒死蜱属中等毒性,对眼睛有轻度刺激,对皮肤有明显刺激<sup>[4]</sup>。近年来的环境毒理学研究发现,毒死蜱对生态环境具有潜在的危险性;还有研究认为毒死蜱具有干扰内分泌的功能,可导致神经元损伤、学习记忆能力降低、信息加工和认知功能缺陷;许多国家对毒死蜱在蔬菜中的最高残留限量的规定也变得越来越严格,并由此造成贸易壁垒问题<sup>[5-9]</sup>。所以,研究毒死蜱在蔬菜中的消除动态及去除方式意义重大。

毒死蜱在蔬菜中的消解动态及去除研究已有报道。吴华等<sup>[10]</sup>研究毒死蜱在豆角、辣椒和土壤中的残留动态,结果表明,毒死蜱在不同蔬菜中均有不同的消解动态,蔬菜前处理方式对毒死蜱的去除效果影响显著。但报道中并未对不同蔬菜中毒死蜱的残留动态做系统性研究。本文以叶菜类蔬菜生菜、瓜果类蔬菜彩椒为材料,以毒死蜱为研究对象,通过田间植株施药、定期采样提取、高效液相色谱仪分析的实验方法,探究家庭用蔬菜从栽培期到成熟采摘食用前,蔬菜中毒死蜱的消除动态及最佳农药残留去除方式。

## 1 材料与方 法

### 1.1 供试材料

#### 1.1.1 供试作物

生菜(意大利全年耐抽薹);彩椒(日本白王),栽培地点单独蔬菜大棚种植,生长期间不施任何农药。

#### 1.1.2 药剂与试剂

毒死蜱(chlorpyrifos)标准品(纯度 97.03%)、毒死蜱乳油(48%),均由山东翰生生物技术有限公司提供。硅胶,200 ~ 300 目(105℃灼烧 4 h 备用);无水硫酸钠、饱和氯化钠(纯度 99.5%)、丙酮

收稿日期: 2017-08-31

基金项目: 吉林省农业科技创新工程项目(C62903102)

作者简介: 苏群山(1969-),男,高级农艺师,主要从事植物保护、农产品质量安全研究。

(99.5%)、正己烷(95%)、莱阳市康德化工有限公司生产。以上试剂均为分析纯。

### 1.1.3 主要仪器

LC-10A型高效液相色谱仪,配紫外检测器(中国苏州岛津公司);RE-52C旋转蒸发仪(巩义市予华仪器有限责任公司);THZ-82荣华水浴恒温振荡仪(江苏荣华仪器制造);JA5003N电子分析天平(上海精密科学仪器有限公司);SHB-B88循环水式多用真空泵(郑州市长城科技工贸有限公司);KQ5200B超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);美的250 W搅拌机(美的集团)。

## 1.2 实验方法

试验于2012年9~10月进行,蔬菜大棚设置试验区划分为6个试验小区,生菜3个小区,彩椒3个小区。每小区面积20 m<sup>2</sup>,各小区之间设保护行。生菜、彩椒均设置不喷药对照区。每种蔬菜以毒死蜱乳油推荐剂量(1.6 mg/kg)和倍量(3.2 mg/kg)在采摘前2 h均匀喷洒,每种蔬菜其中一个小小区喷施推荐剂量(1.6 mg/kg),另一个小区喷施倍量(3.2 mg/kg),对照区不喷药。在蔬菜喷药液后2 h开始第一次取样采摘,对待取样生菜,喷药之后对其新生叶尖及时摘除,控制其顶端生长。取样时间为2 h、1 d、2 d、3 d、5 d、7 d、10 d。

取样时取生菜为13~14片叶龄,平均单株重量为1.16 kg/棵;彩椒采摘质地脆嫩,组织紧密的新鲜果实,平均重量为0.11 kg/个。将所取样品用搅拌机捣碎成待测样,放入-20℃冰箱中冷藏后待处理。测定重复3次。

## 1.3 分析方法

### 1.3.1 提取

精确称取20.0 g搅碎试样于锥形瓶中,加入100 mL丙酮后振荡60 min(100 r/min),减压抽滤,残渣用30 mL丙酮冲洗2次,滤液收集在平底烧瓶中,35℃下将丙酮旋蒸近干,并用N<sub>2</sub>吹干残余丙酮,得提取液。

### 1.3.2 萃取、净化条件

将1.3.1中的提取液转移至500 mL分液漏斗中,加入50 mL的饱和氯化钠溶液,用正己烷(50 mL×2)萃取。合并有机相,在40℃下旋转蒸发至近干,用氮气吹干残余水分等杂质。用5 mL正己烷定容蒸干液,待净化。

采用层析柱净化,柱内径为0.5 cm,层析柱中装填40 cm的硅胶(105℃烘烤4 h以上)。首先用三倍于硅胶体积的正己烷活化硅胶层析柱(5 g, 200~300目);待液面与硅胶面平齐后,用40 mL

淋洗剂(正己烷:二氯甲烷=85:15, v/v)预淋洗,加入待净化样品,用50 mL上述淋洗剂洗脱,收集淋洗液,旋转蒸干溶剂,加入5 mL甲醇定容,待HPLC检测。

### 1.3.3 色谱条件

液相色谱柱:C<sub>18</sub>反相色谱柱(Φ240×4.60 mm, 5μm;)流动相为甲醇(V):水(V)=90:10;流速1.0 mL/min;进样量为20μL;柱温为室温;检测波长为238 nm;毒死蜱保留时间为4.783 min,用外标法峰面积定量。

### 1.3.4 数据处理

所有数据处理、统计分析和作图均采用Excel 2010软件。

## 1.4 样品检测方法验证

### 1.4.1 标准曲线绘制

准确配制1 000 mg/kg毒死蜱标准溶液母液,用甲醇逐步准确稀释成系列浓度:0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10 mg/kg的标准工作溶液,由低浓度到高浓度,依次用高效液相色谱仪检测,以响应值A(峰面积)为纵坐标,毒死蜱质量浓度为横坐标,绘制标准曲线。

### 1.4.2 回收率实验

选取对照区生菜、彩椒样品,分别进行毒死蜱的添加回收率试验。两种蔬菜的添加水平分别为10 mg/kg和2 mg/kg毒死蜱标准溶剂各1 mL。分别按照1.3中的样品前处理方法处理和HPLC检测条件,测定毒死蜱的添加回收率和相对标准偏差(RSD)。每个添加水平重复3次。

## 2 结果与分析

### 2.1 标准曲线

结果表明:毒死蜱在0.1~10 mg/kg范围内,峰面积与质量浓度呈线性关系。回归方程为 $Y=567.41X+629.62$ ,  $R^2=0.9968$ ,线性关系良好。

### 2.2 添加回收率实验

添加回收率实验结果(见表1)表明,毒死蜱在生菜中的回收率为89.2%~96.2%,RSD为2.6%~3.9%;在彩椒中的回收率为82.4%~90.8%,RSD为1.7%~2.6%;毒死蜱在两种蔬菜中的平均回收率在83.8%~93.3%之间。以三倍信噪比(S/N)确定仪器的最小检出限量(LOD)为 $2\times 10^{-11}$  g,以最低添加水平计算,毒死蜱在生菜、彩椒中的最低检测浓度均为0.1 mg/kg。数据显示:实验方法精密度、准确度及灵敏度良好,适用于毒死蜱残留分析的要求。

表1 毒死蜱在蔬菜中回收率实验

(n=3)

供试蔬菜	添加浓度(mg/kg)	回收率(%)			平均回收率(%)	RSD(%)
		I	II	III		
生菜	0.5	94.3	91.0	89.7	91.7	2.6
	0.1	89.2	96.2	94.4	93.3	3.9
彩椒	0.5	88.2	86.2	90.8	88.4	2.6
	0.1	85.3	82.4	83.6	83.8	1.7

### 2.3 毒死蜱的消解动态

实验结果(见图1)表明,毒死蜱的常量(1.6 mg/kg)和倍量(3.2 mg/kg)喷施条件下,生菜和彩

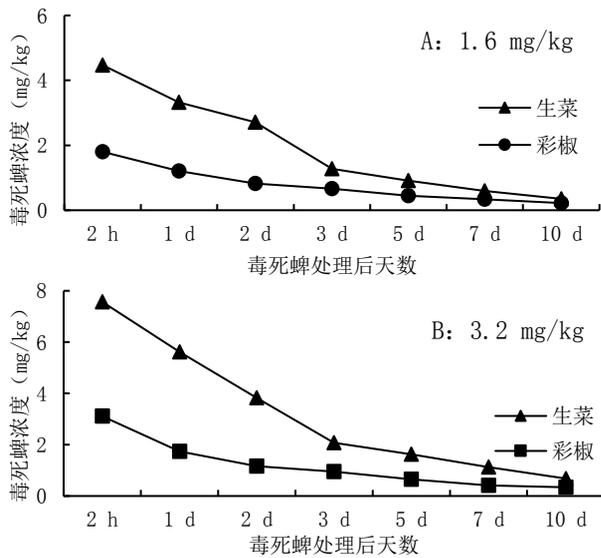


图1 毒死蜱在蔬菜中的消解动态

椒中毒死蜱农药在施药后前3 d消解速率快,第3 d消解速率分别为71.4%、63.3%和72.5%、69.5%,第10 d可消解87.8%以上,其在生菜中的最终残留量均低于1.0 mg/kg,彩椒中的农药最终残留量为0.22和0.34 mg/kg,符合食品安全国家标准规定

的MRL值(叶菜类MRL≤1.0 mg/kg,彩椒考虑番茄标准,MRL≤0.5 mg/kg)<sup>[8]</sup>。毒死蜱的消解动态符合一级反应动力学方程 $C_t=C_0 e^{-kt}$ ,消解动态数据见表2。若以施药后2 h毒死蜱在蔬菜中的最大残留量为初始浓度,则1.6 mg/kg和3.2 mg/kg毒死蜱在生菜和彩椒中的消解半衰期分别为2.16 d、2.23 d和2.05 d、1.49 d,消解速率均较快。实验结果与施海萍等<sup>[11]</sup>在不同栽培条件下青菜中毒死蜱的半衰期为1~3 d的结果相近。

有关毒死蜱在蔬菜类的残留动态已有报道。吴华等<sup>[10]</sup>对毒死蜱在广州和海口两地的豆角辣椒及土壤中的残留动态进行评价,结果表明,毒死蜱在两地豆角中的半衰期为4.30~4.45 d,在辣椒中的半衰期为3.99~4.78 d,在豆角、辣椒土壤中的半衰期分别为6.02~6.34 d和7.21~8.21 d。毒死蜱在正常使用剂量下,有效成分在两地豆角、辣椒和土壤中的最终残留量均低于0.5 mg/kg。陈振德等<sup>[12]</sup>探究毒死蜱在菠菜中的残留降解动态,发现毒死蜱在冬季大棚菠菜中的降解速率显著慢于春季大棚和露地中的降解速率,其降解半衰期分别为13.46 d、2.75 d、2.64 d。结合本次实验数据可知,毒死蜱在蔬菜中的降解较快,其降解速率受温度、地理环境及施药浓度的影响。

表2 毒死蜱在蔬菜中的消解动态

样品	毒死蜱浓度(mg/kg)	消解动态方程	相关系数	半衰期(d)
生菜	1.6	$C_t=3.9221e^{-0.260t}$	0.9575	2.16
	3.2	$C_t=6.1645e^{-0.239t}$	0.9449	2.05
彩椒	1.6	$C_t=1.4058e^{-0.200t}$	0.9537	2.23
	3.2	$C_t=2.1285e^{-0.211t}$	0.9109	1.49

## 3 结论

实验结果表明,毒死蜱的常量(1.6 mg/kg)和倍量(3.2 mg/kg)喷施条件下,生菜和彩椒中毒死蜱施药后前3 d消解速率快,均消解63.33%以上;第10 d可消解87.78%以上。其半衰期在生菜中

为2.05~2.16 d,彩椒中为1.49~2.23 d,显示出较快的消解速率。

由此可知,毒死蜱在蔬菜栽培期消解速率较快,采取合理的采收期能够保证毒死蜱残留量符合国家标准。

(下转第44页)

内氮沉积率、蛋白质或氨基酸的利用率显著负相关,较低的尿素氮水平说明饲料中蛋白质及氨基酸在动物体内的沉积与利用水平较高<sup>[7]</sup>。本试验中,秸秆生物发酵饲料降低了血清中尿素氮的水平,说明通过生物发酵中微生物及产生的消化酶使秸秆饲料中大分子蛋白质降解为易被消化吸收的肽类与氨基酸,促进了肉羊对蛋白质的消化吸收,与生长试验结果相一致。

#### 4 结 论

秸秆生物发酵饲料可显著促进肉羊生长、提高饲料利用率及营养物质的消化与吸收,效果优于青贮秸秆饲料的水平,同时秸秆生物饲料对提高肉羊消化吸收功能,提高动物免疫力具有较好的效果。

#### 参考文献:

- [ 1 ] 王 鹏,姜海龙,谷琳琳,等.玉米秸秆在饲料中的应用研究进展[J].饲料研究,2015(16):19-22.
- [ 2 ] 邱玉朗,罗 斌,于 维,等.发酵TMR对肉羊生长性能与血液生化指标的影响[J].饲料研究,2013(12):46-48.
- [ 3 ] 刘广华,王新颜,覃宪中,等.微生态制剂对小尾寒羊羔羊育肥性能的影响[J].安徽农业科学,2014,19(42):6261-6262.
- [ 4 ] 严 平,余雪梅,郝桂英,等.玉米秸秆微贮饲料饲喂肉羊效果观察[J].西昌学院学报,2008,22(1):33-34.
- [ 5 ] 李光梅,南木甲,祁全青,等.微生态制剂对青海细毛羊营养物质消化率、屠宰性能和肉品质的影响[J].黑龙江畜牧兽医,2015(12):59-60.
- [ 6 ] 杨 华,吴信明.微生态制剂对肉羊生长性能和血液生化指标的影响[J].吉林农业科学,2015,40(3):80-82.
- [ 7 ] 邱玉朗,万伶俐,陈 群,等.日粮大豆活性肽对仔猪生长和相关理化指标及抗氧化性能的研究[J].畜牧与兽医,2011,43(7):22-25.

(责任编辑:王 昱)

(上接第40页)

#### 参考文献:

- [ 1 ] 刘振龙,王开运,崔淑华,等.次氯酸钠去除水和小白菜中毒死蜱残留的研究[J].农药学学报,2007,9(2):197-200.
- [ 2 ] 朱喜凯.土壤中高效农药降解菌的分离和鉴定[D].青岛:青岛农业大学,2012.
- [ 3 ] 刘振龙,王开运,夏晓明,等.小白菜中毒死蜱残留去除方法的研究[J].农业环境科学学报,2007,26(2):729-733.
- [ 4 ] 化工部合成材料研究院.农用化学品手册[M].北京:工业出版社,1995:97-98.
- [ 5 ] 王会平,伍一军.毒死蜱的神经毒性作用及机制[J].环境与职业医学,2008,25(3):314-318.
- [ 6 ] Whitney K D, Seidler F J, Slotkin T A, et al. Development Neurotoxicity of Chlorpyrifos: cellular mechanisms[J]. Toxicology

and applied pharmacology. 1995, 134: 53-62.

- [ 7 ] Amyc N, Padilla S, Moset V, et al. The relationship of oral chlorpyrifos effects on behaviour cholinesterase inhibition and muscarinic receptor density in rat[J]. Pharmacology Biochemistry and Behaviour, 1997, 58(1): 15-23.
- [ 8 ] GB 2763-2012,食品安全国家标准—食品中农药最大残留限量[S].
- [ 9 ] 周世萍,段昌群,余泽芬,等.毒死蜱在大棚西芹中的残留降解动态[J].中国蔬菜,2007(7):23-25.
- [ 10 ] 吴 华,李冰清,林琼芳,等.毒死蜱在豆角、辣椒和土壤中的残留动态[J].农药,2007,46(11):767-778.
- [ 11 ] 施海萍,陈睿,叶建人.毒死蜱、乐果在大棚和露地青菜上的降解动态[J].浙江农业科学,2006(4):191-193.
- [ 12 ] 陈振德,陈雪辉,冯明祥,等.毒死蜱在菠菜中的残留动态研究[J].农业环境科学学报,2005,24(14):728-731.

(责任编辑:王 昱)