

毒死蜱、氰戊菊酯和高效氯氰菊酯在甘蓝中的 残留动态研究

袁玉伟¹, 司朝光², 林 桓³, 王 静¹, 叶志华¹

(1. 中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 北京 100081; 2. 青岛市农业科学研究院, 山东 青岛 266100; 3. 农业部蔬菜品质监督检验测试中心 (北京), 北京 100081)

摘 要:采用气相色谱法(GC-ECD)进行农药残留检测,研究了毒死蜱、氰戊菊酯和高效氯氰菊酯在春季结球甘蓝中的残留降解动态和最终残留量。结果表明,3种农药的半衰期不同,在甘蓝中不具有积累性残留效果。按照农药推荐用量,毒死蜱、高效氯氰菊酯和氰戊菊酯的半衰期分别为2.1、3.7和2.8 d。参照我国、日本和国际法典委员会(CAC)规定的残留限量要求,计算出3种农药的安全间隔期,建议高效氯氰菊酯的安全间隔期为3 d,适合在甘蓝种植中使用;其他两种农药的安全间隔期范围在3~14 d之间,应该执行良好农业操作,严格遵照农药标签说明使用。结论认为3种农药不同的最大残留限量(MRL)都在其理论 MRL 的范围内,都具有安全属性。

关键词:毒死蜱; 氰戊菊酯; 高效氯氰菊酯; 农药残留; 甘蓝

中图分类号: X592 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2008)03-1199-04

Residual Dynamics of Chlorpyrifos, Fenvalerate and Beta-Cypermethrin in Cabbage

YUAN Yu-wei¹, SI Chao-guang², LIN Huan³, WANG Jing¹, YE Zhi-hua¹

(1. Institute of Quality Standards and Testing Technology for Agro-Products, Chinese Academy of Agricultural Science, Beijing 100081, China; 2. Qingdao Academy of Agricultural Sciences, Qingdao 266100, China; 3. Supervision and Testing Center of Vegetable Quality, Ministry of Agriculture, Beijing 100081, China)

Abstract: The residual dynamics and final residues of chlorpyrifos, fenvalerate and beta-cypermethrin in cabbage grown in open-field in spring were studied using gas chromatography with ECD. The results showed that these pesticides had different half-lives, and there was no pesticide accumulation in cabbage. According to its recommended dose, the half-lives of chlorpyrifos, fenvalerate and beta-cypermethrin were about 2.1, 2.8 and 3.7 days, respectively. Based on the standards of China, Japan and Codex Alimentarius Commission (CAC), different safe intervals were calculated for these pesticides. Beta-cypermethrin with the least residue in cabbage, whose recommended interval was 3 days, was mostly suitable for insect control in cabbage production. However, chlorpyrifos and fenvalerate should be used with considerable caution in case of maximum residue limits (MRLs) exceeded, and the range of their safe intervals was from 3 to 14 days. Although different MRLs may be needed in different countries, all are legal limits with a health-based foundation. In order to meet the MRLs requirements of different countries, the good agricultural practice must be implemented and the application of pesticide must strictly comply with the direction on its label.

Keywords: chlorpyrifos; fenvalerate; beta-cypermethrin; pesticide residue; cabbage

结球甘蓝 (*Brassica oleracea L. var. capitata L.*), 简称甘蓝, 又名卷心菜、包菜、洋白菜、茼子白等。甘蓝具有耐寒、抗病、适应性强、易贮耐运、产量高和品质好等特点, 在我国各地普遍栽培, 是东北、西北、华北等地区春、夏、秋季的主要蔬菜之一。甘蓝在生产栽培过

程中, 受到不同病虫的侵害^[1-2], 其中常见的虫害有菜青虫、小菜蛾、蚜虫和夜蛾科害虫等。在采用化学防治时, 既要考虑农药的防治效果又要考虑所用农药的安全性。毒死蜱、氰戊菊酯和高效氯氰菊酯是生产中常用的高效低毒农药, 有关这几种农药在扁豆和小白菜的残留降解试验已有报道^[3-4]。其他农药如吡虫啉、锐劲特、富表甲氨基阿维菌素、甲基毒死蜱和溴虫腈在甘蓝中的残留降解动态有研究报道^[5-9], 但是尚未见有关毒死蜱、高效氯氰菊酯和氰戊菊酯在结球甘蓝中的

收稿日期: 2007-07-12
作者简介: 袁玉伟 (1975—), 男, 山东日照人, 博士研究生, 专业方向为农产品质量与食物安全。E-mail: ywytea@163.com
通讯作者: 叶志华

残留动态试验报道,本文对此 3 种农药进行残留动态试验研究,拟为农药的合理使用和安全评价提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试甘蓝品种为鲁甘 2 号(青岛农科院选育)的早春栽培品种,试验地点为青岛农科院试验场地。2007 年 1 月 20 日阳畦播种,2 月 25 日分苗,4 月 2 日露地定植。及时中耕、浇水、施肥。结球初期,每亩穴施 N、P、K 复合肥 15 kg,施后浇水。

试验用农药为 40%毒死蜱乳油 (惠州市中迅化工有限公司)、20%氰戊菊酯乳油 (上海中西药业股份有限公司)和 4.5%高效氯氰菊酯乳油(惠州市中迅化工有限公司)。

1.2 施药方法与施药时间

用手动背式喷雾器喷洒药液,叶面均匀喷洒,喷药前一天用清水喷洒确定需要药液量。第一次喷药时间为 5 月 10 日,第二次和第三次分别是 17 和 24 日,试验期间下过 3 次雨。

1.3 田间试验设计

1.3.1 残留降解动态试验

甘蓝中农药残留降解试验为 1 次施药,多次取样,分常量和加倍用药量两个处理(剂量见表 1),每个处理 3 个重复。取样间隔分别为 0(2 h)、1、3、5、7、14、21 d,每个重复随机取 5 棵甘蓝,四分法切碎混匀,取 200 g 左右样品贮存于-20 ℃冰箱,待分析检测。

1.3.2 最终残留试验

施药剂量为两个水平,分常量和加倍剂量两个处理(剂量见表 1),每个处理 3 个重复,喷药次数为 3 次,间隔 7 d 喷一次。取样时间为第 1 次喷药后 0 d 和第 3 次喷药后 7 d,取样方法同 1.3.1。

1.4 分析方法

1.4.1 仪器与试剂

岛津气相色谱仪(Shimadzu,GC-2010),小型家用粉碎机(Philips HR2864/00/BC),均质机(Ultra Turrax® T18 basic),真空旋转蒸发器(BüCHI Rotavapor R-200 and B-490);乙腈 (LAB-SCAN, Thailand)、正己烷 (LAB-SCAN, Thailand),色谱纯;固相萃取柱,弗罗里矽柱(Florisorb®),容积 6 mL,填充物 1 000 mg;标准品:均购自国家标准物质中心(纯度≥96%,有机磷农药用丙酮定容,拟除虫菊酯类农药用正己烷定容)。

1.4.2 样品前处理^[10]

提取与净化:准确称取 10.0 g 样品放入烧杯中,加入 50.0 mL 乙腈,在均质机中高速匀质 2 min 后抽滤,滤液收集到装有 5~7 g 氯化钠的 100 mL 具塞量筒中,盖上塞子,剧烈震荡 1 min,在室温下静置 2 h,使乙腈相和水相分层。吸取 10.0 mL 乙腈相提取液于 100 mL 圆底烧瓶内,40 ℃水浴加热,真空旋转蒸发仪浓缩至近干,加入 2.0 mL 正己烷;将弗罗里矽柱依次用 5.0 mL 丙酮:正己烷 (10:90/V:V)、5.0 mL 正己烷预淋洗,当溶剂液面到达柱吸附层表面时,倒掉淋洗液。将烧瓶内的样品溶液倒入淋洗柱,用 5 mL 丙酮:正己烷(10:90/V:V)涮洗小烧杯后转移到弗罗里硅柱,并重复一次,用 50 mL 平底烧瓶接收洗脱液。用真空旋转蒸发仪浓缩洗脱液至近干,加入 2.0 mL 正己烷,倒入进样瓶待测。

1.4.3 农药残留检测

气相色谱仪条件:进样口 250 ℃,不分流进样;电子捕获检测器(ECD)为 300 ℃;色谱柱为石英毛细柱 RTX-1,30 m×0.25 mm(id)×0.25 μm,初始温度为 150 ℃(1 min),30 ℃·min⁻¹升温至 220 ℃(0 min),3 ℃·min⁻¹升温至 270 ℃(30 min);载气为 N₂,纯度≥99.999%,流速为 0.80 mL·min⁻¹,尾吹为 30 mL·min⁻¹。

1.4.4 定量定性方法

外标法,保留时间定性,峰面积定量。

1.4.5 方法的添加回收率和精确度

甘蓝中分别添加 0.1 和 0.5 mg·kg⁻¹ 的试验农药标准品,方法回收率都在 98%~108%之间,相对标准偏差在 2.1%~9.8%之间,均符合农药残留试验准则(NY/T788—2004)^[11]的要求。

2 结果与分析

2.1 毒死蜱在甘蓝中的残留降解动态

农药喷施到作物后,受到光照、雨水、植物分解、生长稀释和自身降解等因素的影响,残留量逐渐减少,降解动态符合一级动力学方程 $C_t=C_0e^{-kt}$,常量和加倍剂量时的动力学方程、半衰期和相关系数见表 1。图 1 中数据表明毒死蜱在甘蓝中的降解呈现出先快后慢、趋于平缓的趋势。常量和加倍剂量喷药 0 d 的初始残留量分别为 8.05 和 10.78 mg·kg⁻¹,到第 3 d,残留量分别降解损失 81.5%和 82.3%;第 5 d 时,残留量低于我国和国际食品法典委员会(CAC)的最大残留限量(MRL)为 1.0 mg·kg⁻¹ 的要求^[12],分别为 0.62 和 0.80 mg·kg⁻¹;而到第 14 d 时,残留量分别为 0.07 和 0.11 mg·kg⁻¹,仍高于日本的 MRL 为 0.05 mg·kg⁻¹ 的

要求。由于毒死蜱乳油中有效成分含量高，一般为 40%或 48%，本试验发现按照中国的限量要求，常量用药时安全间隔期为 5 d；日本的限量要求严格，按照日本的要求为 14 d，因此在出口甘蓝种植过程中不建议使用或者慎用该农药。

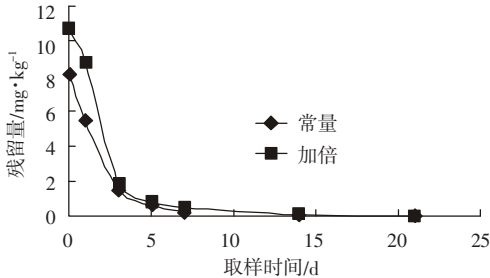


图 1 毒死蜱在甘蓝中的降解曲线

Figure 1 Degradation curve of chlorpyrifos in cabbage

2.2 高效氯氰菊酯在甘蓝中的残留降解动态

高效氯氰菊酯在甘蓝中的降解初期没有毒死蜱降解的快,降解曲线如图 2 所示,但是总体上也是开始快,在降解后期趋于平缓。半衰期在常量和加倍剂量的情况下分别为 3.9 和 3.5 d,二者相差不大,高于毒死蜱的半衰期。高效氯氰菊酯乳油有效成分含量为 4.5%，喷洒后附着在甘蓝的初始残留量与 40%的毒死蜱乳油相比,大约低一个数量级,常量和加倍用量喷药 0 d 的初始残留量分别为 0.485 和 0.8 mg·kg⁻¹。到第 3 d 时,残留降解损失分别达到 48.9%和 61.5%。喷药 7 d 后,残留降解率超过 80%,残留量低于限量要求的 10 倍以上,因此高效氯氰菊酯在甘蓝菜上的安全系数比较高。参照我国和日本关于氯氰菊酯在甘蓝中的残留限量分别为 2.0 和 1.0 mg·kg⁻¹ 的要求,虽然喷药后 0 d 残留量就均低于我国和日本的 MRL 要求,考虑安全风险等因素,建议在甘蓝采用高效氯氰菊酯进行虫害防治,安全间隔期为 3 d,而且比较适合生长后期的虫害防治。

2.3 氰戊菊酯在甘蓝中的残留降解动态

氰戊菊酯在甘蓝中的残留降解也呈现出先快后慢的趋势,降解曲线如图 3 所示。氰戊菊酯在甘蓝中

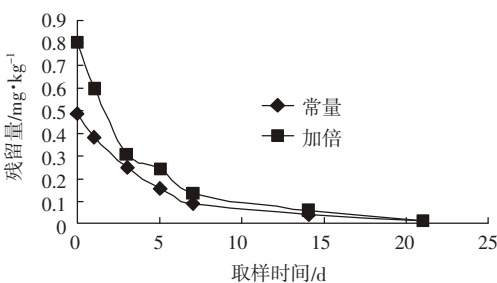


图 2 高效氯氰菊酯在甘蓝中的残留降解曲线

Figure 2 Degradation curve of beta-cypermethrin in cabbage

的残留降解动态也符合一级动力学方程 $C_t=C_0e^{-kt}$,见表 1。常量和加倍用量时的初始残留量分别为 2.65 和 3.93 mg·kg⁻¹,到第 3 d 时,降解损失率达 50%左右;第 7 d 时,降解损失率达 80%左右,残留量分别为 0.57 和 0.78 mg·kg⁻¹,超过我国关于氰戊菊酯在甘蓝中 MRL 为 0.5 mg·kg⁻¹ 的要求,但是远低于日本和 CAC 对氰戊菊酯在甘蓝中 MRLs 为 3.0 mg·kg⁻¹ 的要求。该农药常量使用时,建议我国的安全间隔期为 8 d,而且日本和 CAC 的要求也较为宽松,适合用于出口甘蓝的虫害防治。

2.4 3 种农药在甘蓝中的最终残留试验

毒死蜱、氰戊菊酯和高效氯氰菊酯在甘蓝中喷施 3 次,每次间隔 7 d,分别取第 1 次喷药后 0 d 和第 3 次喷药后 7 d 的样品分析结果如表 2。试验结果表明,从第 1 次喷药到第 3 次喷药后的 7 d,间隔 21 d,略高于喷药 1 次的第 21 d 的试验结果,上述 3 种农药没有在甘蓝菜中累积,除毒死蜱不符合日本的限量要求外,其余基本符合我国和日本的标准要求。其间甘蓝菜本身也进入成熟期,重量增加比较大,同样的剂量用药情况下,初始附着量与第 1 次喷药相比也有所减少;气温升高,降雨增多,降解速率也有所增加。

3 结论

3.1 毒死蜱、高效氯氰菊酯和氰戊菊酯在甘蓝中的半衰期与安全间隔期各不同

试验结果表明 3 种农药在甘蓝的半衰期不同,毒

表 1 毒死蜱、氰戊菊酯和高效氯氰菊酯在甘蓝中降解方程

Table 1 Kinetic equation of chlorpyrifos, fenvalerate and beta-cypermethrin in cabbage

农药种类	用药量剂量/g (a.i)·hm ⁻²	降解方程 $C_t=C_0e^{-kt}$	相关系数(r^2)	半衰期/d
毒死蜱(chlorpyrifos)	833	$C_t = 4.685\ 6e^{-0.31\ 51t}$	0.958\ 1	2.2
	1\ 667	$C_t = 7.259\ 5e^{-0.332\ 3t}$	0.968\ 0	2.1
氰戊菊酯(fenvalerate)	208	$C_t = 2.791\ 2e^{-0.219\ 3t}$	0.981\ 2	3.2
	417	$C_t = 5.068\ 9e^{-0.283\ 4t}$	0.927\ 0	2.4
高效氯氰菊酯(beta-cypermethrin)	47	$C_t = 0.422\ 2e^{-0.179\ 6t}$	0.987\ 1	3.9
	94	$C_t = 0.669\ 6e^{-0.195\ 9t}$	0.981\ 7	3.5

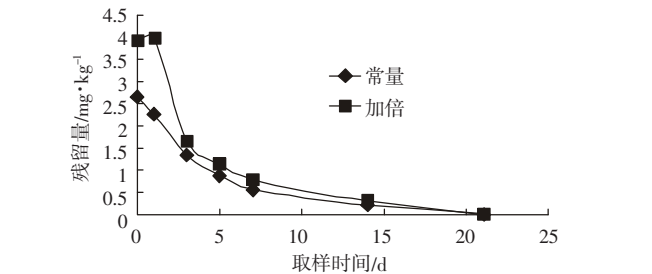


图3 氰戊菊酯在甘蓝中的残留降解曲线
Figure 3 Degradation curve of fenvalerate in cabbage

死蜱、高效氯氰菊酯和氰戊菊酯的半衰期分别为 2.1 d、3.7 d 和 2.8 d 左右,安全间隔期也从第 3 d 到第 14 d 不等。这与杨燕涛等(2006,2007)关于这 3 种农药在小白菜和扁豆上的试验结果不同,可能与试验作物和试验季节有关。虽然 3 种农药在我国都不属于禁用或限用农药,建议在出口甘蓝生产中慎用毒死蜱,优先使用高效氯氰菊酯,合理使用氰戊菊酯。

表 2 毒死蜱、高效氯氰菊酯和氰戊菊酯在甘蓝中最终残留试验结果
Table 2 Final residues of chlorpyrifos, beta-cypermethrin and fenvalerate in cabbage

农药种类	第 1 次喷药后 0 d		第 1 次喷药后 21 d		第 3 次喷药后 7 d	
	常量/mg·kg ⁻¹	加倍/mg·kg ⁻¹	常量/mg·kg ⁻¹	加倍/mg·kg ⁻¹	常量/mg·kg ⁻¹	加倍/mg·kg ⁻¹
毒死蜱	9.533	15.167	0.008	0.007	0.055	0.133
高效氯氰菊酯	0.77	1.10	0.01	0.01	0.01	0.07
氰戊菊酯	3.950	5.827	0.021	0.006	0.033	0.237

表 3 毒死蜱、高效氯氰菊酯和氰戊菊酯在甘蓝中最大残留限量(MRL)
Table 3 Maximum residue limit (MRL) of chlorpyrifos, beta-cypermethrin and fenvalerate in cabbage

农药种类	日允许摄入量(ADI) /mg·kg ⁻¹ bw	每日理论最大摄入量/mg	理论最大残留限量/mg·kg ⁻¹	最大残留限量 MRL/mg·kg ⁻¹		
				中国 ^[12]	CAC ^[12]	日本 ^[12]
毒死蜱	0.01 ^a	0.6	1.8	1.0	1.0	0.05
氰戊菊酯	0.02 ^b	1.2	3.6	0.5	3.0	3.0
高效氯氰菊酯	0.02 ^c	1.2	3.6	2.0	无	1.0

a: <http://www.inchem.org/documents/jmpr/jmpmono/v99pr03.htm>
b: <http://www.inchem.org/documents/jmpr/jmpmono/2002pr04.htm>
c: <http://www.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/Reports/75.htm>

参考文献:

[1] 马文辉.结球甘蓝的病虫害的防治方法[J].河北农业,2004, 11:21-22.
[2] 李建斌,吴力人,丁万霞,等.结球甘蓝优质无公害生产技术[J].江苏农业科学,2005, 6:91-93.
[3] 杨燕涛,殷春杭,丁晓莉,等.高效氯氰菊酯、氰戊菊酯与毒死蜱在扁豆上残留动态[J].安徽农学通报,2006,12(9):158-159.
[4] 杨燕涛,殷春杭,丁晓莉,等.毒死蜱、氯氰菊酯和氰戊菊酯在小白菜上的残留研究[J].江苏农业科学,2007, 1:202-204.
[5] 楼建晴,程敬丽,朱国念.吡虫啉在甘蓝上的残留动态[J].农药,2004, 43(1):40-43.
[6] 李培征,邓新平,罗公树,等.锐劲特在甘蓝中的残留动态研究[J].西南农业大学学报(自然科学版),2007, 27(3):331-334.
[7] 刘丰茂,王道全,明九雪,等.甘蓝及其土壤中富集甲氨基阿维菌素

3.2 不同国家或组织的最大残留限量是法定限量且具有安全属性

农药 MRL 的制定首先是保护消费者的身体健康,其次是规范农药的合理使用,另外有可能是进行技术贸易壁垒的手段。按照理论最大日摄入量(TM-DI, theoretical maximum daily intake) =ADI(mg·kg⁻¹) × 体重(60 kg)的公式,引用 2004 年我国城市人口每日蔬菜消费量约为 335 g 的数据^[13],根据理论 MRL=TM-DI/蔬菜消费量,计算出 TMDI 和 MRL 如表 3 所示。毒死蜱的理论 MRL 接近中国和 CAC 的 MRL 要求,日本的要求就过于苛刻,具有技术贸易壁垒的可能;氰戊菊酯的理论 MRL 接近 CAC 和日本的要求,而我国的要求比较严格,需要进行风险管理措施;我国和日本的高效氯氰菊酯的 MRL 也在理论 MRL 范围内。上述结果表明,虽然不同国家的 MRL 不同,但都在理论 MRL 范围内,都具有安全属性。

残留动态研究[J].农药学报,2002, 4(4):67-70.
[8] 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(2):235-237.
[9] 陈九星,曹永松,王跃龙,等.溴虫脲在甘蓝及土壤中的残留检测及降解动态[J].环境科学学报,2005, 25(10):1373-1377.
[10] 中华人民共和国农业部.中华人民共和国农业行业标准,NY/T788-2004,农药残留试验准则[S].2004.
[11] 中华人民共和国农业部.中华人民共和国农业行业标准,NY/T761-2004,蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留检测方法[S].2004.
[12] 张志恒.农药合理使用规范和农药最高残留限量标准[M].北京:化学工业出版社,2007.
[13] 汪晓银,谭劲英,谭砚文.城乡居民年人均蔬菜消费量长期趋势分析[J].湖南农业科学,2006, 45(2):135-137.