

毒死蜱在菠菜中的残留动态研究

陈振德, 陈雪辉, 冯明祥, 袁玉伟

(青岛市农业科学研究院, 山东 青岛 266100)

摘要:在冬季大棚、春季大棚和露地栽培条件下,研究了有机磷农药毒死蜱在菠菜中的残留降解动态。结果表明,毒死蜱在冬季大棚菠菜中的降解速度显著地慢于在春季大棚和露地栽培菠菜中的降解速度,其降解半衰期分别为 13.46 d、2.75 d 和 2.64 d;在春季大棚菠菜中毒死蜱的降解速度与露地菠菜中的降解速度相差不大。结果表明,参照我国无公害菠菜的限量标准($1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),冬季大棚、春季大棚和露地栽培时的安全间隔期分别为 62、11 和 8 d;而参照日本的限量标准($0.01\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),其安全间隔期分别为 150、29 和 25 d。因此在控制菠菜中毒死蜱残留的过程中,要考虑用药季节、栽培条件和限量标准的差异性,从而保证合理的安全间隔期。

关键词:毒死蜱; 农药残留; 菠菜

中图分类号:X592 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2005)04-0728-04

Residue Dynamics of Chlorpyrifos in Spinach

CHEN Zhen-de, CHEN Xue-hui, FENG Ming-xiang, YUAN Yu-wei

(Qingdao Academy of Agricultural Sciences, Qingdao 266100, China)

Abstract: The degradation dynamics of chlorpyrifos residues in spinaches grown in winter-greenhouse, spring-greenhouse, and open-field was investigated. Residues of chlorpyrifos in spinach were determined with gas chromatography (GC3800, NPD). Based on the recommended dose and double dose, the half-life of chlorpyrifos residue decomposition in spinach varied with its growing conditions tested, being 13.46, 2.75 and 2.64 days under the conditions of winter-greenhouse, spring-greenhouse, and spring-field, respectively. The decomposition rate of chlorpyrifos residue in spinach grown in winter-greenhouse was significantly slower than that in spring-greenhouse and open-field, while it was similar in spring-greenhouse and open-field. It was concluded that the safe-times for chlorpyrifos were 62, 11 and 8 days under the conditions of winter-greenhouse, spring-greenhouse and spring-field, respectively, being referred to the MRL($1\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)of Chinese Standards; while to the MRL ($0.01\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)of Japanese Standards, it was 150, 29 and 25 days, respectively. It is better not to use chlorpyrifos for killing insects in spinach in winter-greenhouse. It is important to pay more attention to the differences in growing conditions, seasons of pesticide used and MRL for the safety use of pesticides in vegetable production.

Keywords: chlorpyrifos; residue; spinach

毒死蜱,商品名称乐斯本,具有触杀、胃毒、熏蒸作用的一种广谱性有机磷杀虫杀螨剂,广泛应用于叶菜类和瓜果类蔬菜的病虫害防治,甚至对于地下虫害,比如韭蛆也具有杀灭作用^[1]。由于毒死蜱的高效、低毒特性,1965 年美国陶氏化学公司在美国获得登记,是目前全球应用最广泛的五种杀虫剂之一,其 40%的乳油自 1984 年在农业部农药鉴定所获取登记

以来,广泛应用在水稻、棉花、柑桔、蔬菜等作物^[2]。

菠菜是山东省最重要的出口创汇蔬菜品种之一,出口量占全国菠菜出口总量的一半,它的加工产品如速冻菠菜球、冻干菠菜大量地出口到日本、韩国和欧盟等国家和地区。近几年来,农药残留作为技术壁垒在农产品贸易中的作用越来越大,同时又是食品安全的一个重要指标。因此,毒死蜱在菠菜上的最高残留限量变得越来越严格,例如日本规定毒死蜱在菠菜中的最高残留限量是 $0.01\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 欧盟的标准为 $0.05\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[3],这对中国的菠菜出口是一个严峻的考验和巨大的冲击。近两年,因毒死蜱残留限量超标而导致

收稿日期:2004-09-01

基金项目:青岛市科技局重点招标课题(03-1-NSH-23)

作者简介:陈振德(1957 —),男,研究员,主要从事蔬菜生理与食品安全方面的研究工作。E-mail:qdczd@tom.com

菠菜出口受限甚至退货的事件屡有发生。我国规定菠菜的毒死蜱最高残留限量为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[4], 是日本的残留限量标准的 100 倍。所以, 研究毒死蜱在菠菜中的降解规律具有重要的现实意义, 为该农药在菠菜的合理使用和安全生产提供科学依据。

在 2003 年 10 月—2004 年 5 月, 进行了毒死蜱在菠菜中的残留降解动态试验, 比较了毒死蜱在冬季大棚、春季大棚与露地栽培条件下菠菜中的残留降解速度情况, 并提出毒死蜱在菠菜上安全间隔期。

1 材料与方法

1.1 供试农药

乐斯本 48% 乳油, 有效成分含量 $480 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。制造商为美国陶氏益农 (DOW AGROSCIENCES PD47-87), 分装商为山东招远三联化工厂 (PD47-87-F00-0365), 生产日期为 2003 年 6 月 8 日 Y1005A。

1.2 种植试材

菠菜品种: 圣斐尔菠菜, 由先正达荷兰种子子公司生产, 生产日期 2003 年 5 月。

冬季大棚菠菜试验在青岛市农科院钢管塑料大棚中进行。每 666.7 m^2 施用 125 kg 有机肥 (青岛齐兴公司产) 和 20 kg 硫酸钾复合肥作基肥; 耕翻整平后做畦, 面积为 $1.0 \text{ m}^2 \times 3.3 \text{ m}^2$, 每畦作为一个试验小区。于 2003 年 10 月 15 日干籽直播, 在 12 月 2 日菠菜长有 6~7 片叶片、株高 10~15 cm 时进行试验处理。

春季大棚菠菜试验在青岛市农科院钢管塑料大棚中进行, 土地整畦同“冬季大棚菠菜”。2004 年 3 月 15 日播种 (干籽直播), 在 4 月 27 日菠菜长有 6~8 片叶片、株高 15~20 cm 时进行试验处理。

春季露地菠菜试验在青岛市农科院实验地上进行, 土地整畦同“冬季大棚菠菜”。2004 年 3 月 15 日播种 (干籽直播), 在 4 月 27 日菠菜长有 6~8 片叶片、株高 12~18 cm 时进行试验处理。

1.3 试验方法

试验设 3 个处理, 即空白对照、推荐农药用量 ($75 \text{ mL} \cdot 666.7 \text{ m}^{-2}$) 和加倍农药用量 ($150 \text{ mL} \cdot 666.7 \text{ m}^{-2}$), 每处理重复 3 次。用药时将原药用水稀释 1 000 倍, 采用手提式喷雾器喷洒均匀。

样品采集选用多点混合采样方法, 采取的样品立即送实验室检测。冬季大棚菠菜于 2003 年 12 月 2 日进行喷雾施药, 在施药后 2.5 h (药液干后) 采取第一个样, 此后分别于 1、3、5、7、14、21 d 采样检测, 共采样 6 次。春季大棚菠菜和春季露地菠菜于 2004 年 4

月 27 日喷雾施药, 喷药后 2.5 h 和第 1、3、7、14、21 d 采样检测, 共采样 6 次。

1.4 农药残留检测方法

农药残留检测采用气相色谱法, 遵照国标 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^[9], 其具体过程如下:

用电子天平称取菠菜样品 10.0 g , 加丙酮 20 mL , 然后置于超声波清洗器中处理 15 min , 离心 ($3\ 600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 5 min 后将上清液倒入分液漏斗, 用 30 、 15 、 15 mL 二氯甲烷萃取 3 次, 转移至烧瓶中 (无水硫酸钠脱水), 然后用氮气吹至近干, 丙酮定容 10 mL , 待测。

定量采用外标 (面积) 法定量。

仪器条件: GC3800 气相色谱仪 (NPD); 进样口温度 $230 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 检测器温度 $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$; 载气为高纯 N_2 (99.999%), 恒流 $1.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 色谱柱为 HP-1 石英毛细柱 ($30 \times 0.32 \times 0.25$), 程序升温测定, 在 $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min , 以升温速率 $15 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升到 $170 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min , 然后以 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升到 $235 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min 。

2 结果与分析

2.1 毒死蜱在冬季大棚菠菜中的降解动态

从图 1 可以看出, 毒死蜱在不同时段的降解变化

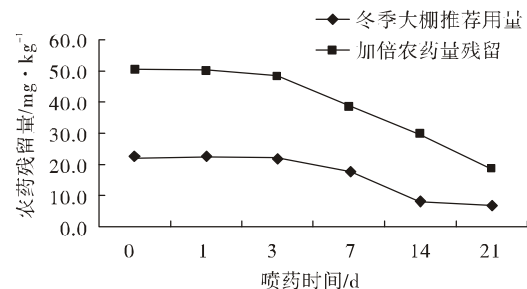


图 1 毒死蜱在冬季大棚菠菜上的残留降解曲线

Figure 1 Degradation curve of chlorpyrifos residue in spinach in winter-greenhouse

幅度差别比较大, 变化幅度最大的时段在第 3 至 21 d, 此段的曲线斜率最大。到试验结束的第 79 d 时, 菠菜中毒死蜱的残留量仍可达到 $0.244 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (推荐用量) 和 $0.422 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (加倍用量), 反映了毒死蜱在冬季大棚菠菜中缓慢的降解过程。

在菠菜中毒死蜱的降解符合一级动力学反应模式。采用厂商推荐农药用量处理的降解回归方程为 $C = 23.46 \times e^{-0.0515t}$, $r = 0.987$, 降解半衰期为 13.46 d 加倍推荐量的降解回归方程为

$C = 57.94 \times e^{-0.0497t}$, $r = 0.968$, 降解半衰期为 13.95 d

两个浓度的降解半衰期基本一致。

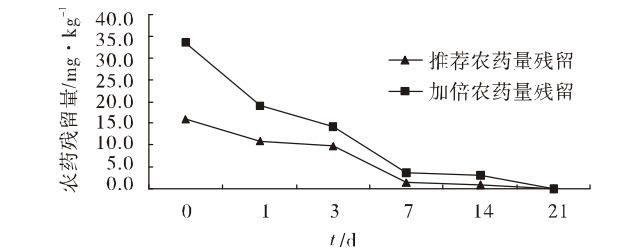


图2 毒死蜥在春季大棚菠菜中的残留降解动态

Figure 2 Degradation dynamics of chlorpyrifos residue in spinach in spring-green house

2.2 毒死蜥在春季大棚菠菜中的降解动态

图2的结果表明,毒死蜥在春季大棚菠菜中的残留降解动态也符合一级动力学反应曲线,推荐农药使用量的毒死蜥的降解回归方程

$C=15.59\text{e}^{-0.2520t}$, $r=0.978$, 降解半衰期为 2.75 d
加倍推荐农药使用量的降解回归方程为

$C=29.65\text{e}^{-0.2432t}$, $r=0.959$, 降解半衰期为 2.85 d

无论是推荐用量还是加倍用量,毒死蜥从喷药后至第7 d,农药残留量迅速降低,到第7 d时降解率已达90%左右;此后,降解速度变缓。

2.3 毒死蜥在春季露地菠菜中的降解动态

从表1看出,毒死蜥在春季露地菠菜中的残留降解比较快,在第7 d的降解率就超过了90%,分别为93.5%和93.2%;在第21 d,厂商推荐农药使用量的降解率达到了98.1%,残留量为0.02 mg/kg,其低于欧盟和中国在菠菜中的最高残留限量标准,也接近于日本的标准。喷施厂商推荐农药使用量的毒死蜥在春季露地菠菜的降解回归方程为

$C=8.269\text{e}^{-0.2621t}$, $r=0.971$, 降解半衰期为 2.64 d
二倍推荐农药使用量的降解回归方程为

$C=20.42\text{e}^{-0.2677t}$, $r=0.983$, 降解半衰期为 2.59 d
两者的半衰期非常接近。

3 讨论

3.1 在大棚环境条件下,不同季节栽培菠菜中毒死蜥的降解率不同

表1 毒死蜥在春季露地菠菜中的降解动态

Table 1 Degradation dynamics of chlorpyrifos residue in spinach in open-fields

用药时间/d		0	1	3	7	14	21
推荐使用量	残留量/mg·kg ⁻¹	12.40	5.35	2.98	0.80	0.51	0.02
	降解率/%	—	56.9	76.0	93.5	95.9	98.1
加倍使用量	残留量/mg·kg ⁻¹	22.13	16.35	11.76	1.50	0.76	0.07
	降解率/%	—	26.1	46.9	93.2	96.6	99.7

从图1和图2来看,冬季大棚菠菜和春季大棚菠菜中毒死蜥的降解存在明显的差异,前者比后者缓慢得多。从实测数据来看,喷施厂商推荐农药使用量,在药后7 d,春季大棚菠菜中毒死蜥的降解率就可达到90.5%,第21天的降解率为96.3%,此时菠菜中的毒死蜥残留量仅为0.06 mg/kg,已符合我国规定的最高残留限量标准;而冬季大棚菠菜在药后7 d的降解率仅为22.6%,要达到90.0%降解率则需要48 d;从降解半衰期来看,在冬季大棚的降解半衰期为13.46 d,在春季大棚的半衰期为2.75 d,后者的半衰期是前者的1/5。

由于该试验的实施时间不同,冬季大棚菠菜的长势没有春季的长势好,故在同样的喷药量情况下,整株菠菜的农药原始沉积量冬季大棚的要比春季高得多。而且冬季大棚中的光照比春季大棚弱,棚内温度也低于春季大棚的温度,农药的挥发和光解速度慢,同时冬季大棚温度较低,菠菜的生理代谢分解作用也比较低,从而导致冬季大棚菠菜中的毒死蜥降解速度明显地慢于春季大棚。

3.2 相同季节,不同栽培条件下菠菜中毒死蜥的降解率差别不大

试验结果表明,按照厂商推荐的农药用量进行喷施时,春季露地菠菜中毒死蜥的降解半衰期为2.64 d,春季大棚菠菜的降解半衰期为2.75 d,两者在降解半衰期上差别不大,露地的略小于大棚的。这反映了毒死蜥在春季大棚和春季露地两种环境条件下毒死蜥的降解过程是基本一致的。例如,在药后第14 d,两者的降解率分别是94.2%和95.9%。从图2和表1来看,毒死蜥在春季大棚和春季露地菠菜中的降解差异主要表现在前期(施药后前3 d),前者的降解率为39%,后者为76%,这与露地栽培条件下,光照、温度和天气等因子影响农药残留的挥发、降解和分解有关。该试验结果与施海萍^[6]等研究毒死蜥在大棚和露地栽培的青菜上的残留降解动态后,认为其半衰期分别为7.88和3.93 d有一定的差异。

3.3 小结

综上所述,有机磷农药毒死蜥在不同季节、不同种植方式下的降解速率是有差异的^[7],而且不同国家的限量标准是不一样的,因此其安全间隔期也应该相应调整。结果表明,参照我国无公害菠菜的限量标准(1 mg/kg)时,冬季大棚、春季大棚和露地栽培时的安全间隔期分别为62、11和8 d;而参照日本的限量标准(0.01 mg/kg)时,其安全间隔期分别为150、29和

25 d。由于冬季大棚栽培菠菜,病虫害也相对较少,基本不使用毒死蜱等农药,一般不会造成菠菜的农药残留问题,而且在春季,不论是大棚还是露地栽培,只要合理使用一般也不会造成农药残留的超标。同时,我国出口日本的菠菜基本上为冷冻菠菜或脱水菠菜,由于漂烫和脱水等加工方式的影响^[8],菠菜中的毒死蜱残留量也会大大降低。由此可见,日本所提出的毒死蜱在菠菜上的限量标准,在很大程度上不是食品安全性问题,而是贸易技术壁垒问题。

参考文献:

[1] 王险峰. 进口农药应用手册[M].北京:中国农业出版社出版,2000.

[2] 边全乐.使用毒死蜱的安全性[J].中国农学通报,1997,13(6):71.

[3] 林维宣. 各国食品中农药兽药残留限量规定[M].大连:大连海事大学出版社出版,2002.

[4] 农业部农药检定所. 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.

[5] 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].

[6] 施海萍,陈 睿,叶建人,等.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,2002,(4):191-192.

[7] Paolo Cabras, Alberto Angioni.Pesticide residues in grapes,wine and their processing products[J]. *J Agric Food Chem*, 2000,(48)4:967-968.

[8] 袁玉伟.加工过程对农产品中农药残留的影响[J].农业质量标准,2003,(6):38-41.