

水胺硫磷与甲基对硫磷在苹果中的残留动态研究

冯 炘, 胡卫萱, 丁 峰, 周宏伟, 宋文华

(天津理工大学环境科学与安全工程学院, 天津 300191)

摘 要:采用田间喷施试验方法,研究了水胺硫磷与甲基对硫磷在苹果中的残留动态。结果表明,水胺硫磷与甲基对硫磷相比具有高残留、消解慢的特点。在中熟品种上,喷药后的第 29 d,甲基对硫磷在果皮、果肉中的残留浓度分别为 0.027、0.002 3 mg·kg⁻¹,水胺硫磷分别为 0.956、0.112 mg·kg⁻¹,分别为甲基对硫磷的 35.41 倍和 48.7 倍。果皮中的残留浓度降至 1.412 mg·kg⁻¹,甲基对硫磷仅需 7 d,而水胺硫磷则需 23 d。早熟品种上也有相同的特点。从果实不同部位的残留情况来看,水胺硫磷在果实中的残留时间长,残留浓度大,说明水胺硫磷与甲基对硫磷相比应属高残留、消解慢的农药品种。从果实各部位残留量之比可以看出,水胺硫磷喷易于由果皮渗入果肉,其果皮果肉含量之比平均低于甲基对硫磷的 2 倍,而果肉与果心之比高出甲基对硫磷 1~2 倍。

关键词:苹果; 水胺硫磷; 甲基对硫磷; 残留; 消解

中图分类号:X839.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2005)04-0716-04

Residual Dynamics of Isocarbophos and Parathionmethyl in Apple

FENG Xin, HU Wei-xuan, DING Feng, ZHOU Hong-wei, SONG Wen-hua

(School of Environmental Science and Safety Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300191, China)

Abstract: Compared with parathion-methyl, isocarbophos had high residual content and long dissipation period. It had high residual content in the same dispelling time and needed more time to dissipate to the same residual content. In “GOLDEN DELICIOUS” apple, the residual content of parathion-methyl was 0.027 mg·kg⁻¹ in pericarp and 0.002 3 mg·kg⁻¹ in flesh in 27 days after spraying, while, that of isocarbophos was 0.956 mg·kg⁻¹ and 0.112 mg·kg⁻¹, being 35.4 and 48.7 times to that of arathion-methyl respectively. The residual content in pericarp of apple decreased below 1.412 mg·kg⁻¹ for parathion-methyl in 7days but in 23 days for isocarbophos. Thses results existed aslo in “Liao FU” apple. Compared with parathion-methyl, isocabophos had long dissipation time and high residual content in different parts of the fruit. The ratio of isocarbophos residual content in pericarp to flesth was 2 times lower than that of parathion-methyl, and the ratio of flesh to core was 1~2 times higher.

Keywords:apple; isocarbophos; residue; dissipation; parathion-methyl

有机磷农药属剧毒、高残留农药,曾在苹果生产中广泛应用。其中,甲基对硫磷和水胺硫磷是有机磷农药中常用的品种,在果实中的残留已有报道。由于 2 种农药的性质不同,它们在果实中残留时间的长短以及在果皮、果肉、果心 3 个部位的残留比例也不相同。本文针对这一点,对甲基对硫磷和水胺硫磷在早熟品种和中熟品种果实不同部位的消解规律作了横向比较,以期更深入了解这两种农药残留动态的差

异,为安全生产提供依据。

1 材料与方法

1.1 仪器

岛津 GC-9A 型气相色谱仪;FPD 检测器;ZFA-02 型旋转蒸发器;WARING BLENDER;K-D 浓缩器;真空泵;低温冰箱;普通冰箱;布氏漏斗;分液漏斗等常规分析仪器及器皿。

1.2 试剂

丙酮(分析纯);二氯甲烷(分析纯);无水硫酸钠(分析纯);Celite545;NaCl(分析纯);50%甲基对硫磷乳油(山东华阳集团);甲基对硫磷标准品,纯度 99%,购自天津人民农药厂;40%水胺硫磷乳油(山东

收稿日期:2005-03-28

作者简介:冯 炘(1961—),男,山东人,副教授,主要从事农药残留分析、难降解有机污染物的生物降解等研究。

E-mail:xfeng2100@sina.com

联系人:宋文华 E-mail:tjhuateng@vip.sina.com

青岛第二农药厂);水胺硫磷标准品,纯度 99%,购自天津人民农药厂。

1.3 处理及采样

试验于 2001 年 6 月至 2002 年 9 月在山东省泰安市泰山区进行。试材为 8 年生辽伏苹果和 8 年生金冠苹果。选 2 株辽伏喷施 50%甲基对硫磷乳油和 40%水胺硫磷乳油 1 000 倍稀释液(稀释后浓度分别为 500、400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),另选 2 株金冠喷施 50%甲基对硫磷和 40%水胺硫磷 1 000 倍稀释液(稀释后浓度分别为 500、400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),各取 1 株为空白对照。株用药液 10 kg,喷施至药液悬滴为止。喷药后,定期于树冠中均匀采果,每次 4 kg 左右,采后将果实分成果皮、果肉和果心 3 个部分,于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存,以供分析。

1.4 样品前处理

药剂提取、净化及浓缩参照张乔等人的方法^[1]。称取 50 g 样品置 300 mL 烧杯中,加入 100 mL 丙酮和 15 mL 水,用 WARING BLENDER 匀浆提取 1 min,匀浆液经铺有两层滤纸和约 10 g 助滤剂 celite545 的布氏漏斗减压抽滤。从滤液中准确量取 100 mL 过滤液移至 500 mL 分液漏斗中,加入 10~15 g 氯化钠使溶液处于过饱和状态,振摇 2~3 min,静置 10 min,使丙酮从水相中盐析出来,水相用 50 mL 二氯甲烷振摇提取 2 min,再静置分层。分出有机相经装有 20~30 g 无水硫酸钠的玻璃漏斗脱水过滤后,注入 250 mL 圆底烧瓶中,再以约 40 mL 二氯甲烷冲洗无水硫酸钠,冲洗液也并入烧瓶中,用旋转蒸发器浓缩至约 2 mL,浓缩液转移至定容到 10 mL,待 GC 测定。

1.5 分析方法

1.5.1 色谱条件

岛津 GC-9A 气相色谱仪,FPD 检测器。固定液 2.5%OV-17+3.5%OV。玻璃柱 200 $\text{cm}\times 0.3\text{ cm}$ 。载体 chromosorb W-AW-DMCS。柱温 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$,汽化室温度 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$,检测室温度 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。载气(N_2)35 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。氢气压力 80 kPa,空气压力 60 kPa。

1.5.2 定量方法

外标单点校正法,在本分析条件下色谱峰良好,以峰高为定量标准。计算公式为:

$$\text{样品中农药残留量} = \frac{\text{标样重量}(\text{g}) \times \text{样品峰高}(\text{mm})}{\text{标样峰高}(\text{mm})} \times$$

$$\frac{\text{定容体积}(\mu\text{L})}{\text{进样体积}(\mu\text{L})} \times \frac{\text{提取液总体积}(\text{mL})}{\text{采纳体积}(\text{mL})} \times \frac{1}{\text{样品重量}(\text{g})}$$

甲基对硫磷的最小检出量为 $1.17 \times 10^{-11}\text{ g}$,样品量为 50 g,定容 10 mL,进样量为 5 μL 时的最小检出浓度为 $2 \times 10^{-3}\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;水胺硫磷的最小检出量为 $1.26 \times$

10^{-9} g ,最小检出浓度为 $2 \times 10^{-2}\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

1.5.3 可靠性

以全过程的标准添加百分回收率来衡量,取 50 g 空白样品,分别添加 0.1×10^{-6} 、 1×10^{-6} 、 $10 \times 10^{-6}\text{ g}$ 相应的标准品,按前述方法提取,净化、浓缩、分析。平均回收率水胺硫磷为 $(88.52 \pm 5.36)\%$,甲基对硫磷为 $(96.8 \pm 6.35)\%$ 。变异系数分别为 6.06%和 6.56%,色谱峰良好。该方法可靠性达到执行农药残留试验研究中残留分析技术的要求^[2-4]。

2 结果与讨论

水胺硫磷和甲基对硫磷在早熟苹果辽伏各部位中的消解情况见表 1,在中熟苹果金冠各部位中的消解情况见表 2。

将表 1 中的数据进行统计分析得到甲基对硫磷和水胺硫磷在果皮中的残留降解方程分别为:

甲基对硫磷(果皮):

$$C_1 = 1.851\ 8e^{-0.175\ 2t}, r_1 = -0.929\ 5, t_{1/2} = 4.0\ \text{d}$$

水胺硫磷(果皮):

$$C_2 = 7.575\ 6e^{-0.095\ 9t}, r_2 = -0.796\ 9, t_{1/2} = 7.2\ \text{d}$$

甲基对硫磷和水胺硫磷在果肉中的残留动态经用广义多项式回归建立回归方程分别为^[5]:

甲基对硫磷(果肉):

$$C_1 = 0.00\ 06t^2 - 0.021\ 1t + 0.173\ 3, r_1 = 0.934\ 2$$

水胺硫磷(果肉):

$$C_2 = -0.002\ 5t^2 + 0.053\ 8t + 0.297, r_2 = 0.944\ 0$$

从表中的消解动态可以看出,水胺硫磷与甲基对硫磷相比,有以下几个特点:

(1)水胺硫磷残留浓度大,残留时间长,与甲基对硫磷相比应属高残留、消解慢的农药品种。

在早熟品种上喷施药液后,水胺硫磷的残留浓度大。由表 1 可以看出,喷药后的第 27 d,在果皮、果肉中,甲基对硫磷的残留浓度分别为 0.049、0.006 08 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,水胺硫磷分别为 0.204 和 0.022 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,分别为甲基对硫磷的 4.16 倍和 3.24 倍。在果肉中消解至 0.024 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,甲基对硫磷仅用 7 d,水胺硫磷所用的时间是 26 d,为甲基对硫磷的 3.71 倍。在中熟品种上喷药后的第 29 d,甲基对硫磷在果皮、果肉中的残留浓度分别为 0.027 和 0.002 3 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,水胺硫磷分别为 0.956 和 0.112 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,为甲基对硫磷的 35.41 倍和 48.7 倍。当果皮中的残留浓度降至 1.412 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,甲基对硫磷仅用 7 d 的时间,而水胺硫磷则用 23 d 的时间。可以看出:无论是早熟品种还是中

熟品种均表现出水胺硫磷比甲基硫磷高残留、消解慢的特点。

将表 2 中的数据进行统计分析得到甲基对硫磷和水胺硫磷在果皮中的残留降解方程分别为:

甲基对硫磷(果皮):
 $C_1=5.218\ 8e-0.183\ 4t$, $r_1=-0.997\ 5$, $t_{1/2}=3.8\ d$
水胺硫磷(果皮):
 $C_2=7.815\ 5e-0.076\ 3t$, $r_2=-0.992\ 9$, $t_{1/2}=9.1\ d$

甲基对硫磷和水胺硫磷在果肉中的残留动态经用广义多项式回归建立回归方程分别为:

甲基对硫磷(果肉):

表 1 甲基对硫磷和水胺硫磷在早熟苹果各部位的消解动态
($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Table 1 The residual dynamics of parathion-methyl and isocarbophos in different parts of "Liaofu"apple (2002)

甲基对硫磷			水胺硫磷		
距喷药天数/d	果皮	果肉	距喷药天数/d	果皮	果肉
1	3.045	0.162	0.5	4.682	0.239
3	1.747	0.147	2	3.911	0.433
5	0.688	0.05	6	6.183	0.657
7	0.373	0.024	10	3.617	0.544
11	0.149	0.008 6	14	3.604	0.505
15	0.076	0.004	21	2.328	0.320
19	0.044	0.003 1	26	0.204	0.022
26	0.049	0.006 08			

表 2 甲基对硫磷和水胺硫磷在中熟苹果各部位的消解动态
($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Table 2 The residual dynamics of parathion-methyl and isocarbophos in different parts of "GOLDEN DELICIOUS"apple (2002)

距喷药天数/d	甲基对硫磷			水胺硫磷		
	果皮	果肉	果心	果皮	果肉	果心
0.5	4.733	0.096	0.047	8.539	0.197	0.072
1	—	0.145	0.076	—	0.428	0.131
1.5	4.164	0.159	0.095	7.673	0.463	0.192
2	3.508	0.141	—	6.978	0.531	0.212
3	2.753	0.120	0.125	5.923	0.598	0.343
4	2.403	0.114	0.097	5.837	0.682	0.362
5	1.874	0.092	0.078	4.335	0.509	0.461
7	1.397	0.070		3.948	0.411	0.401
10	0.986	0.063		3.73		
11	0.900	0.045		3.673	0.359	
15	0.344	0.017		2.284	0.317	
18	0.183	0.008 6		2.057	0.223	
19	0.123	0.007 1		1.867	0.201	
23	0.093			1.412	0.161	
24	0.066	0.003 8		1.317	0.146	
28	0.027	0.003 5		0.956	0.112	
29	0.026	0.002 3		0.794	0.104	

$C_1=0.000\ 2t^2-0.011\ 9t+0.149\ 4$, $r_1=0.962\ 6$

水胺硫磷(果肉):

$C_2=-0.000\ 3t^2-0.005\ 8t+0.483\ 9$, $r^2=0.813\ 1$

甲基对硫磷和水胺硫磷在果心中的残留动态经用广义多项式回归建立回归方程分别为:

甲基对硫磷(果心):

$C_1=-0.011\ 2t^2+0.067t+0.018\ 7$, $r_1=0.97\ 40$

水胺硫磷(果心):

$C_2=-0.013\ 2t^2+0.152\ 9t-0.011\ 1$, $r^2=0.986\ 9$

式中: C 表示喷药后 t 天的残留深度, t 表示喷药后的天数, $t_{1/2}$ 表示半衰期。

从果实不同部位的残留情况来看,水胺硫磷在果实中的残留时间长、浓度大。就果皮而言,若以 $0.15\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 作为安全限量,其消解至 $0.15\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,水胺硫磷在中熟品种中是 39 d,甲基对硫磷是 19 d,水胺硫磷比甲基对硫磷增加 20 d,故水胺硫磷残留降至安全值的时间要比甲基对硫磷相应多出 105%。在早熟品种上,水胺硫磷在果皮中的残留浓度消解为 $2.328\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时所用的时间为 21 d,而甲基对硫磷只用不到 3 d。就果肉而言也表现出类似的特点,残留浓度降至 $0.15\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以下时,水胺硫磷在早熟和中熟品种中分别需要 26 d 和 24 d,甲基对硫磷则分别于喷后的第 4 d 和第 2 d 降至残留允许的标准 $0.15\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以下。在喷药后相同的时间内无论是早熟品种还是晚熟品种,果肉中都表现出水胺硫磷的残留浓度高于甲基对硫磷。可以看出,果实的不同部位,无论是果皮、果肉、果心,与甲基对硫磷相比,水胺硫磷都表现出高残留、消解慢的特点。

但两种农药有一点是一致的,即果皮中的残留浓度均高于果肉和果心,这是由于果实受药面为果皮,喷药后果皮上的残留量即为最大残留量的缘故。

(2)与甲基对硫磷相比,水胺硫磷喷施于果皮后易于由果皮渗入果肉,但在果实内薄皮组织中的渗透却较为困难。

农药渗入植物体内发挥作用,但不能为植物所运转^[6],所以果实受药后,果实内部的农药残留应该是由果皮上农药的渗入而造成的。并且喷药后,果皮、果肉、果心达到最高残留值的时间依次推迟,这也说明由果皮向内的依次渗入需要一个时间过程。从各部位残留量之比可以看出,在中熟品种中,水胺硫磷在果皮与果肉中含量之比平均低于甲基对硫磷约 2 倍(水胺硫磷果皮:果肉=11.97:1,甲基对硫磷果皮:果肉=22.13:1)。说明水胺硫磷易于由果皮渗入果肉,但在果

表 3 甲基对硫磷和水胺硫磷在中熟苹果各部位的残留量之比

Table 3 The residual proportions of parathion-methyl and isocarbophos in different parts of "GOLDEN DELICIOUS"apple (2002)						
距喷药天数 /d	甲基对硫磷			水胺硫磷		
	果皮/果肉	果肉/果心	果皮/果心	果皮/果肉	果肉/果心	果皮/果心
0.5	49.30	2.04	100.70	43.35	2.74	118.60
1	—	1.91	—	—	3.27	—
1.5	26.19	1.67	43.83	16.57	2.41	39.96
2	24.88	—	—	13.14	2.50	32.92
3	22.94	0.96	22.02	9.90	1.74	17.27
4	21.08	1.18	24.77	8.56	1.88	16.12
5	20.37	1.18	24.03	8.52	1.10	9.40
7	19.96			9.61	1.02	9.85
10	15.65			—		
11	20.00			10.23		
15	20.24			7.21		
18	21.28			9.22		
19	17.32			9.29		
23	24.47			8.77		
24	18.86			9.02		
28	11.74			8.54		
29	-			7.63		

实内薄皮组织中的渗透却较为困难。

(3)水胺硫磷同甲基对硫磷相比,在果实中的渗透运转是较为缓慢和持久的。

就果肉部位的残留动态来看,喷药后的前几天一直呈现增加的趋势,而且达到最高峰的时间,水胺硫磷比甲基对硫磷晚,且残留浓度大。在早熟和中熟品种中,水胺硫磷分别在第 7 d 和第 4 d 达到最高残留浓度 0.657 和 0.682 mg·kg⁻¹,而甲基对硫磷分别在 13 d 和不到 2 d 的时间内,达到最高残留浓度 0.162 和 0.159 mg·kg⁻¹。由此可以看出,水胺硫磷农药在果实中的渗透运转是较为缓慢和持久的。虽然水胺硫磷残留浓度大、残留时间长,在一定时间范围内影响果实的品质,有害于人们的身体健康,但无疑对害虫的防治起到了积极的作用。

3 小结

水胺硫磷较甲基对硫磷残留高、消解慢,并且易于由果皮渗入果肉,故水胺硫磷的治虫效果要好于甲

基对硫磷。但是水胺硫磷在苹果上应当慎用。由此看来,虽然有机磷农药属高残留农药种类,但是不同有机磷农药在苹果果实上的残留亦有很大差异,同时农药在苹果内表现出的残留运转、渗透习性也各不相同。这对了解不同农药作用规律,掌握它们在病虫害防治中的施用方法及效用,均提供了科学依据。

参考文献:

[1] 张 乔,李伟格,等.有机磷农药的残留气相色谱分析方法[J].环境科学学报,1988,8(3):367-372.
[2] 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,1995.28-35.
[3] 全国农药残留试验研究协作组.农药残留量实用检测方法手册(第二卷)[M].北京:化学工业出版社,2001.428-437.
[4] 岳永德.农药残留分析[M].北京:中国农业出版社,2004.75-78.
[5] 周宏伟,冯 旻,等.甲基对硫磷在中熟苹果品种金冠果实中的残留动态研究[J].环境科学进展,1994,2(2):42-46.
[6] 吴文君.农药学原理[M].北京:中国农业出版社,2000.273-280.