

不同生态环境苹果园中高效氯氟氰菊酯降解研究

尹可锁 张雪燕 代雪芳 毛 佳 浦恩堂

(云南省农业科学院 农业环境资源研究所 云南 昆明 650205)

摘要: 为评价高效氯氟氰菊酯在不同生态环境苹果园的降解行为。在昆明、北京和太原进行田间试验。结果表明,高效氯氟氰菊酯在苹果及土壤中的降解符合一级动力学消解模式,苹果中降解半衰期为 17.8~24.0 d,土壤中半衰期为 12.1~15.8 d。苹果和土壤中最终残留量分别是 0.015~0.051 mg/kg, < 0.01~0.027 mg/kg, 低于我国规定的最高残留限量(MRL 值) 0.2 mg/kg。三地的气候条件和土壤理化性质有差异,但高效氯氟氰菊酯在苹果和土壤中的降解行为基本一致。在不同环境苹果园使用高效氯氟氰菊酯,其残留对苹果的安全质量不会造成影响。

关键词: 高效氯氟氰菊酯; 苹果; 土壤; 残留

中图分类号: S661.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-7091(2011)增刊-0202-04

The Degradation Trends of Lambda-cyhalothrin in Different Kinds of Eco-environment Planted Apple

YIN Ke-suo ZHANG Xue-yan DAI Xue-fang MAO Jia PU En-tang

(Institute of Agricultural Environment and Resource Yunnan Academy of Agriculture Sciences Kunming 650205 China)

Abstract: In order to assess degradation trends of lambda-cyhalothrin in different kinds of eco-environment planted apple. The field trail were conducted in suburbs of Taiyuan, Kunming and Beijing city, the apples and soils were analyzed by gas chromatography with ECD detector. The result showed that the degradation behaviors of lambda-cyhalothrin accorded with first order kinetics, the half life were from 17.8 to 24.0 days in apple, 12.1 to 15.8 days in soil respectively. The last application was done 21 days before harvesting, the residues in apple and soil were not more than 0.2 mg/kg that was the maximum residues limits. The rate of degradation in three sites related to the air temperature and soils characteristic of physics and chemistry, but the difference was not significant, so it is safe to apply lambda-cyhalothrin.

Key words: Lambda-cyhalothrin; Apple; Soil; Residues

苹果是我国产量最大的水果,2008 年产量 2 984 万 t,占全国水果的 26.3%。我国也是世界第一大苹果出口国。苹果树对生长环境适应性强,在我国很多地区均有种植,但主要分布在北方的渤海湾产区和西北黄土高原产区,南方有零星种植,分布在西南冷凉高地^[1]。苹果树受多种虫害危害,主要有山楂叶螨 *Tetranychus viennensis* Zacher、桃小食心虫 *Carpocapsa niponensis* Walsingham、绵蚜 *Eriosoma lanigerum* 和苹果蠹蛾 *Laspeyresia pomonella*,严重影响其产量和产品质量^[2]。

虫害危害严重,生产过程中使用大量农药。近年来,由于绿色、无公害苹果生产技术的推广应用,

大量有机磷农药被禁用,而高效氯氟氰菊酯具有杀虫谱广、活性高、药效迅速、喷洒后耐雨水冲刷的特性,在生产中被普遍使用^[3]。随着生产中大量的使用,其残留污染已引起人们的重视。关于高效氯氟氰菊酯在苹果中残留的研究已有报道^[4-6],但未见不同生态环境中残留降解的研究。我国南北气候和土壤环境差异较大。为了解高效氯氟氰菊酯在不同生态环境苹果园中降解特性,和对土壤环境安全性的评价。本研究选择了苹果主要种植区的北京、山西和南方种植区的云南,进行了高效氯氟氰菊酯在这三种生态环境中降解特征研究,以期为苹果生产过程中科学、安全和合理使用提供科学依据。

收稿日期: 2011-10-21

基金项目: 云南省重点新产品开发计划(2011BB007)

作者简介: 尹可锁(1980-),男,云南腾冲人,助理研究员,硕士,主要从事农药残留研究。

通讯作者: 张雪燕(1959-),女,云南昆明人,研究员,主要从事农药残留研究。

1 材料和方法

1.1 苹果和土壤中降解动态田间试验

试验地在昆明、北京、太原管理较为规范的苹果园,品种为红富士。试验于2010年在苹果成熟采收前2个月左右进行,供试药剂为2.5%高效氯氟氰菊酯水乳剂。

苹果降解动态试验^[7]:设3次重复,小区面积为3棵树,共6棵。以2.5%高效氯氟氰菊酯水乳剂1:500倍液全株喷雾至滴药液,药液干后约2 h和1 3 5 7 14 21 28 35 42 60 d采样。采样方法为每棵树分东、西、南、北、中5个方向,随机采集5个苹果,每小区共采集15个,四分法切小块缩分保留200 g装入封口塑料袋中,置于-20℃冰箱中储藏。

土壤降解动态试验^[5]:小区面积10 m²,以2.5%高效氯氟氰菊酯水乳剂1:500倍液200 mL/m²的用量进行地面喷雾,施药后2 h和1 3 7 14 21 28 35 42 60 d采样。采样方法为每小区随机多点采集0~10 cm土壤约1 kg,混匀缩分留样300 g放于密闭的塑料袋中,-20℃冰箱保存。

1.2 苹果和土壤最终残留试验

苹果和土壤最终残留试验,小区面积2棵树,每处理设3次重复,施药剂量为1:1000倍液和1:667倍液,分别喷雾处理2次和3次,施药间隔为7 d。末次施药后21 28 d分别采集苹果和土壤样品。采样方法同上。

1.3 样品分析

1.3.1 仪器和试剂 TRACE气相色谱仪(ECD),TR-5 MS色谱柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm)。纯度为99.3%高效氯氟氰菊酯标品购自农业部环境保护科研检测所,中性氧化铝(100~200目,550℃烘5 h,6%水失活,干燥器中平衡过夜),乙腈、石油

醚(60~90℃)、丙酮经全玻璃仪器重蒸处理,无水硫酸钠、氯化钠、无水硫酸镁为分析纯。

1.3.2 样品前处理 苹果样品提取^[3 6]:称取10.00 g苹果样品于200 mL广口瓶中,准确加入50 mL乙腈匀浆提取1 min,提取液滤纸过滤于装有5 g氯化钠的100 mL具塞三角瓶中,剧烈振荡后静置30 min分层,准确量取乙腈层10 mL于150 mL浓缩瓶中浓缩至近干,氮气吹干,用2~3 mL石油醚溶解残留物待柱层析净化。

土壤样品提取^[8 9]:称取10.00 g土壤样品于250 mL具塞三角瓶中,先加10 g无水硫酸钠摇匀充分吸水,再准确加入50 mL丙酮-石油醚(1:1)浸泡过夜,次日振荡提取1 h,提取液转入50 mL离心管中以3 000 r/min离心5 min,准确量取上清液25 mL于150 mL浓缩瓶中浓缩至近干,氮气吹干用2~3 mL石油醚溶解残留物待柱层析净化。

苹果和土壤样品净化:自填SPE小柱2 g 6%失活中性氧化铝,石油醚湿法装柱,将上述残留物转入柱中,再用石油醚2 mL×3洗涤浓缩瓶3次,依次转入柱中,淋出液弃去;然后用石油醚-丙酮(95:5)10 mL淋洗收集,定容待测。

1.3.3 分析条件 检测器300℃,进样口250℃,基座280℃,柱温初温180℃,保持1 min,以20℃/min的速率升至280℃,保持10 min,载气为高纯氮气,柱流量为2.0 mL/min,进样量为1.0 μL,非分流进样。

1.3.4 计算方法 采用外标法峰面积定量,用石油醚做溶剂,配制0.002~0.1 mg/L的系列标准工作溶液,在上述仪器条件下进行测定,以高效氯氟氰菊酯的峰面积 y 对 x 进样量(ng)作图,得到高效氯氟氰菊酯标准曲线 $y = bx \pm a$,相关系数为0.997。

1.3.5 土壤理化性质分析 参考NY/T1121.6-2006进行土壤中有有机质和pH值的测定^[10]。

表1 高效氯氟氰菊酯在苹果和土壤中添加回收率与相对标准偏差
Tab.1 The recovery of Lambda-cyhalothrin in apple and soil samples

| 样本 Sample | 添加浓度 /(mg/kg) Recovery level | 回收率/% Recovery | | | | | 平均 Average | 相对标准偏差/% Relative standard deviation |
|--------------|------------------------------------|----------------|-------|-------|------|-------|---------------|---|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | |
| 苹果 | 0.01 | 91.3 | 89.6 | 90.6 | 93.5 | 93.0 | 91.6 | 1.6 |
| Apple | 0.10 | 78.4 | 89.4 | 89.7 | 89.3 | 83.0 | 86.0 | 5.1 |
| 土壤 | 0.01 | 107.9 | 102.4 | 106.2 | 99.4 | 91.6 | 101.5 | 6.4 |
| Soil | 0.10 | 95.4 | 94.7 | 103.9 | 99.9 | 109.4 | 100.7 | 6.2 |

2 结果与分析

2.1 方法的准确度与精密度

本方法的灵敏度采用最小检测量和最低检测浓度来衡量,高效氯氟氰菊酯最小检测量为0.002 ng,在苹果和土壤样品中最低检出浓度为0.01 mg/kg。

苹果和土壤样品中0.01 mg/kg、0.1 mg/kg加标浓度的回收率分别为89.6%~107.9%,78.4%~109.4%。表明该研究采用的方法符合农药残留分析质量要求。

2.2 高效氯氟氰菊酯在苹果和土壤中降解

试验结果表明,高效氯氟氰菊酯在苹果和土壤

中的降解规律符合一级动力学模型(图1 2)。北京苹果中原始沉积量为 0.157 μg,降解方程为 $C = 0.1459e^{-0.0399t}$, $R = 0.9274$,半衰期 17.8 d;昆明原始沉积量为 0.0461 μg,降解方程为 $C = 0.0324e^{-0.0289t}$, $R = 0.8914$,半衰期 24.0 d;山西太原原始沉积量为 0.176 μg,降解方程为 $C = 0.1276e^{-0.0321t}$, $R = 0.7894$,半衰期 21.7 d。北京土壤中原始沉积量为 0.090 0 μg,降解方程为 $C = 0.0494e^{-0.0511t}$, $R = 0.8745$,半衰期 13.6 d,山西太原原始沉积量为 0.184 μg,降解方程为 $C = 0.0496e^{-0.0574t}$, $R = 0.9674$,半衰期 12.1 d,昆明原始沉积量为 0.060 8 μg,降解方程为 $C = 0.1754e^{-0.0439t}$, $R = 0.9445$,半衰期 15.8 d。

图1 高效氯氟氰菊酯在苹果中残留降解动态
Fig.1 The dynamic of Lambda-cyhalothrin in apple

表2 高效氯氟氰菊酯在苹果和土壤中最终残留量

Fig.2 The final residue of Lambda-cyhalothrin in apple and soil

| 施药剂量(制剂) Application dose | 施药次数 Times | 距收期/d Interval | 苹果残留量/(mg/kg) Average residue in apple | | | 土壤残留量/(mg/kg) Average residue in soil | | |
|------------------------------|---------------|-------------------|---|---------------|---------------|--|---------------|---------------|
| | | | 昆明 Kunming | 北京 Beijing | 太原 Taiyuan | 昆明 Kunming | 北京 Beijing | 太原 Taiyuan |
| | | | | | | | | |
| 1:1000 倍液 | 2 | 21 | 0.015 | 0.015 | 0.025 | 0.012 | 0.027 | <0.01 |
| | | 28 | 0.018 | 0.015 | 0.035 | <0.01 | 0.018 | 0.010 |
| | 3 | 21 | 0.022 | 0.025 | 0.035 | 0.011 | 0.027 | 0.010 |
| | | 28 | 0.029 | 0.020 | 0.039 | <0.01 | 0.019 | 0.010 |
| 1:667 倍液 | 2 | 21 | 0.023 | 0.051 | 0.041 | <0.01 | 0.016 | 0.010 |
| | | 28 | 0.019 | 0.025 | 0.033 | <0.01 | 0.010 | 0.010 |
| | 3 | 21 | 0.040 | 0.047 | 0.046 | 0.012 | 0.036 | 0.010 |
| | | 28 | 0.016 | 0.035 | 0.049 | 0.013 | 0.014 | 0.010 |

我国规定高效氯氟氰菊酯在苹果中的最大残留限量(MRL值)为 0.2 mg/kg^[13],以该药剂推荐的高剂量和 1.5 倍剂量施药 21 d 后苹果中高效氯氟氰菊酯残留量低于该值。苹果及土壤中高效氯氟氰菊酯残留量与使用浓度和施药次数无明显相关性,随着施药浓度和施药次数的增加,高效氯氟氰菊酯残留量无显著累积性。

3 结论与讨论

3.1 苹果和土壤中高效氯氟氰菊酯提取

苹果和土壤样品中高效氯氟氰菊酯残留,分别

图2 高效氯氟氰菊酯在土壤中残留降解动态

Fig.2 The dynamic residue of Lambda-cyhalothrin in soil

高效氯氟氰菊酯在苹果上的降解速率比土壤慢,主要是由于降解机理不同,土壤降解主要是吸附和微生物作用的结果,果实上降解主要是水和光作用的结果^[5 6]。三地试验中,同样施药剂量,苹果和土壤中高效氯氟氰菊酯的原始沉积量有一定差异,这可能是施药器械、试验地气候条件(风力、湿度)、土壤含水量等的影响。

2.3 高效氯氟氰菊酯在苹果和土壤中最终残留

从表2 可看出 2.5% 高效氯氟氰菊酯水乳剂按其推荐的高剂量 1:1 000 倍液和 1.5 倍推荐剂量 1:667倍液施用 2~3 次,采收间隔期 21 和 28 d,苹果中最终残留量为 0.015~0.051 mg/kg,土壤中为 <0.01~0.027 mg/kg。采收间隔期、施药剂量和施药次数对最终残留量的影响不明显。

用乙腈和丙酮-石油醚(1:1/V:V)作为提取剂,中性氧化铝小柱净化。本方法取得了较好的提取和净化效果。较文献报道中采用玻璃层析柱(250 mm×15 mmid)净化^[3 4 6],既节省了溶剂用量、节省了时间又简化了处理步骤,取得了较好的经济和环保效果。

3.2 环境温度对高效氯氟氰菊酯在苹果中降解的影响

高效氯氟氰菊酯水乳剂在昆明、北京、太原的苹果中消解动态符合一级动力学模式,半衰期苹果中为 17.8~24.0 d。按其推荐高剂量和 1.5 倍推荐高

剂量施用 2~3 次,采收间隔期 21~28 d,苹果中最终残留量为 0.015~0.051 mg/kg,低于我国规定的 MRL 值。气候条件对高效氯氟氰菊酯的降解有一定影响,三地 2010 年 6~9 月平均温度以北京的最高,为 24.7~27.8℃,山西的次之,为 19.4~26.2℃,而昆明的最低,为 18.0~21.4℃。刘静等^[12]研究表明温度在 0~50℃,高效氯氟氰菊酯在苹果中的半衰期随温度升高而降低,在 20~30℃时半衰期随温度的递减出现了一个平缓区域。三个试验点高效氯氟氰菊酯在苹果中半衰期为 17.8~24.0 d,以昆明的最长,太原的次之,北京的最短,差异不明显。因此,可以认为高效氯氟氰菊酯水乳剂在推荐用量下,在不同气候条件的地点使用,其残留污染性都很小,对苹果的安全质量不会造成影响。

3.3 土壤理化性状对高效氯氟氰菊酯降解的影响

高效氯氟氰菊酯土壤中降解半衰期,昆明为 15.8 d,高于北京的 13.6 d 和山西的 12.1 d。按推荐高剂量和 1.5 倍推荐高剂量施用 2~3 次,三地的土壤中最终残留量为 <0.01~0.027 mg/kg。农药在土壤中降解受多种因素影响,其中有机质含量和 pH 值对高效氯氟氰菊酯的降解有较大影响,有机质含量升高,降解速率逐渐下降;而碱性土壤中易降解^[9,12]。昆明土壤有机质含量为 3.5%,pH 为 5.8,北京土壤有机质含量为 2.0%,pH 为 7.1,山西土壤有机质含量为 2.0%,pH 为 7.8。这可能主要是因为昆明土壤中有机质含量高于其他两个地方,且是酸性土壤。有机质含量提高能增加对高效氯氟氰菊酯的吸附作用,避免淋溶、流失或挥发损失等^[9]。

参考文献:

[1] 王金政,薛晓敏,路超.我国苹果生产现状与发展对

策[J].山东农业科学,2010,6:117-119.

- [2] 范仁俊,高越,张润祥,等.2.5% 高效氯氟氰菊酯微乳剂对苹果桃小食心虫的田间应用技术研究[J].昆虫知识,2010,47(2):384-386.
- [3] 梁俊,赵政阳,李海飞,等.苹果中毒死蜥残留降解动态研究[J].农业环境科学学报,2008,27(6):2461-2466.
- [4] 梁俊,李海飞,刘静,等.苹果中氯氟氰菊酯残留降解研究[J].果树学报,2008,25(5):661-665.
- [5] 王智睿,李会科,梁俊,等.氯氟氰菊酯在苹果园土壤中的降解行为研究[J].西北林学院学报,2009,24(4):130-134.
- [6] 詹萍,田洪磊.苹果中残留拟除虫菊酯检测的前处理方法研究[J].江苏农业科学,2008(4):265-268.
- [7] 李海飞,梁俊,赵政阳.苹果中三氟氯氰菊酯残留 GC-ECD 测定[J].西北农业学报,2006,15(5):136-139.
- [8] 陈玲珑,陈九星,马铭.气相色谱法测定茶叶及土壤中的高效氯氟氰菊酯残留量[J].色谱,2010,28(8):817-820.
- [9] 李慧冬,张海松,陈子雷,等.高效氯氟氰菊酯在玉米和土壤中的残留及消解动态[J].生态环境学报,2010,19(5):1103-1107.
- [10] 刘静,赵政阳,梁俊.温度对几种拟除虫菊酯在苹果中残留降解影响[J].北方园艺,2009(12):59-62.
- [11] 中华人民共和国农业部.土壤检测(NY/T1121.6—2006)[S].北京:中国标准出版社,2006.
- [12] 马婧玮,张军锋,吴绪金,等.高效氯氟氰菊酯在小白菜及土壤中的残留动态[J].农药,2009,48(4):278-281.
- [13] 聂继云,李静,刘凤之,等.苹果农药最大残留限量标准研究[J].浙江农业科学,2009(5):987-991.