

# 甲基毒死蜱在棉花上的残留动态研究

张少军, 王 莉, 钱 训, 陈勇达, 默 涛

(河北省农林科学院遗传生理研究所, 河北 石家庄 050051)

**摘要:** 通过大田试验和气相色谱分析, 研究了甲基毒死蜱在棉花上的消解动态和最终残留。研究表明, 甲基毒死蜱在棉花上的半衰期为 4.92~6.09 d, 在土壤中的半衰期为 4.76~6.95 d。40%甲基毒死蜱乳油按推荐剂量 2 250 mL/hm<sup>2</sup> 和加倍剂量 4 500 mL/hm<sup>2</sup> 施药 3~4 次, 施药间隔 10 d, 距最后一次施药 30 d 采样, 在棉籽中未检出甲基毒死蜱的残留。

**关键词:** 甲基毒死蜱; 棉花; 残留动态; 气相色谱

中图分类号: X592 文献标识码: A 文章编号: 1000-7091(2003)院庆专辑-0121-03

## Study on the Behavior of Chlorpyrifos-methyl Residue in Cotton

ZHANG Shao-jun, WANG Li, QIAN Xun, CHEN Yong-da, MO Tao

(Institute of Genetics and Physiology, Hebei Academy of Agriculture  
and Forestry Sciences, Shijiazhuang 050051, China)

**Abstract:** The residual dynamics and final residues of chlorpyrifos-methyl in Cotton were studied through field experiments and chromatographic analyses. The half-lives of chlorpyrifos-methyl were 4.92-6.09 days in cotton and 4.76-6.95 days in soil. Being treated 3-4 times for every 10 days each with chlorpyrifos-methyl 40% EC at recommended dosage of 2 250 mL/hm<sup>2</sup> and double dosage of 4 500 mL/hm<sup>2</sup>, the residue of chlorpyrifos-methyl in cotton seeds 30 days away from the last treatment was not detectable respectively.

**Key words:** Chlorpyrifos-methyl; Cotton; Residual dynamics; Gas chromatography

甲基毒死蜱的化学名称 O, O-二甲基-O-(3, 5, 6-三氯-2-吡啶基)硫代磷酸酯, 具有触杀、胃毒和熏蒸作用, 适用于贮粮害虫、作物叶面害虫、蚊、蝇等防治。本研究经在河北、湖北两个主要棉产区为期两年的残留试验, 探明了 40%甲基毒死蜱乳油在我国棉花和土壤中的消解动态和终残留, 为甲基毒死蜱在棉花上的合理使用提供了科学依据。

### 1 材料和方法

#### 1.1 供试农药

40%甲基毒死蜱乳油(40%Reldan EC), 美国陶氏益农公司提供。

#### 1.2 供试作物

棉花, 试验地点设在湖北省农业科学院试验地,

河北省农林科学院棉花所。

#### 1.3 田间试验设计

在供试的田间, 按消解动态、最终残留、空白对照设置不同的试验处理, 每个处理设 3 个重复小区, 每个小区面积为 30 m<sup>2</sup>, 在棉花长至 3~4 叶期开始施药, 用背负式手动压力喷雾器喷雾。

1.3.1 消解动态试验 施药剂量为 40%甲基毒死蜱乳油 4 500 mL/hm<sup>2</sup> (有效成分 1 800 g/hm<sup>2</sup>), 在棉花 3~4 叶期一次喷洒棉株和地面。施药后 1/24, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 22, 30, 45 d 随机采集棉叶和土壤(0~15 cm)样品, 低温保存待测。

1.3.2 最终残留试验 设两个施药剂量: 推荐剂量 2 250 mL/hm<sup>2</sup> (有效成分 900 g/hm<sup>2</sup>) 和加倍剂量 4 500 mL/hm<sup>2</sup> (有效成分 1 800 g/hm<sup>2</sup>)。每个剂量

收稿日期: 2003-06-20

作者简介: 张少军(1963-), 男, 副研究员, 主要从事环境污染与防治, 农药合理使用及农药残留分析研究工作。

各设 3, 4 次施药两个处理。在棉花盛花期开始首次施药, 施药间隔为 10 d。距最后一次施药 30, 40 d 采集棉株、棉籽及土壤样品, 同时采集对照样品, 低温保存待测。

1.4 残留测定方法

1.4.1 仪器设备 气相色谱仪, 带电子捕获检测器; 高速组织捣碎机; 超声波清洗机; 旋转蒸发器; 低温冰箱; 微量天平; 分液漏斗等。

1.4.2 主要试剂 丙酮、石油醚(60~90℃)、乙腈、乙醚、氯化钠、无水硫酸钠均为分析纯。助滤剂 Celite545, 甲基毒死蜱标品, 纯度 99.6%。

1.4.3 样品的提取与净化 ①提取: 称取棉株样品 10 g, 土壤样品 20 g。分别加入 60 mL 丙酮/水(3:2)浸泡 4 h, 超声波振荡 10 min, 抽滤。滤渣再用 15 mL×3 丙酮/水洗涤抽滤, 合并滤液于分液漏斗中, 加 10%氯化钠溶液 60 mL, 用 20 mL×3 石油醚萃取, 蒸干萃取液(≤45℃), 用 10 mL 石油醚溶解残留物, 待柱层析净化。称取棉籽碎样 10 g, 加入 60 mL 石油醚浸泡 4 h, 超声波振荡 10 min, 抽滤, 再用 15 mL×3 石油醚洗涤残渣抽滤。合并滤液于分液

漏斗中, 用 30, 20 mL 乙腈萃取 2 次, 弃去石油醚相。在乙腈萃取液中加入 5%氯化钠水溶液 100 mL, 用 30 mL×2 石油醚反萃取, 将石油醚萃取液蒸干。用 10 mL 石油醚溶解残留物, 待柱层析净化; ②净化: 玻璃层析柱, 填 3 g 弗罗里硅土, 以 2 cm 厚无水硫酸钠封顶。用 15 mL 石油醚预淋, 转移残留物上柱, 用 10 mL 石油醚淋洗, 弃去淋洗液, 再用 10 mL×4 石油醚/乙醚(3:1)洗脱, 收集洗脱液, 蒸干。用石油醚溶解残留物定容 5 mL, 待色谱测定。

1.4.4 色谱测定条件 GC-8A 气相色谱仪, 电子捕获检测器; 色谱柱: 2 m×3 mm 玻璃柱, 内填装 2%OV-101/chromosorb WHP 80-100 目; 检测温度: 气化室与检测器 260℃, 柱箱 170℃; 载气: N<sub>2</sub> 纯度≥99.999%, 流量 50 mL/min; 进样量: 0.6 μL。

1.4.5 标准曲线的制作 在上述色谱条件下, 测定甲基毒死蜱的标准系列溶液, 绘制标准曲线。甲基毒死蜱的线性回归方程为  $y=212.83x$ , 相关系数  $r=0.9995$ , 在试验范围内响应值与进样量成良好的线性关系(图 1)。

表 1 甲基毒死蜱在棉叶、棉籽及土壤中的添加回收率

添加浓度 (mg/kg)	棉 叶		棉 籽		土 壤	
	回收率	变异系数	回收率	变异系数	回收率	变异系数
0.01	92.2	5.08	97.2	5.80	96.8	5.53
0.05	93.2	1.73	94.5	1.96	97.6	3.62
0.1	95.2	2.41	93.9	2.83	98.0	4.54

注: 表中回收率为 3 个平行样品的添加回收率的平均值。

1.4.6 最小检出量和最低检出浓度 在上述色谱条件下, 对甲基毒死蜱的最小检出量为 0.007 ng。对棉叶、棉籽样品的实测最低检出浓度为 0.006 mg/kg, 对土壤样品的实测最低检出浓度为 0.003 mg/kg。

1.4.7 添加回收率试验 在空白的棉叶、棉籽和土壤样品中, 添加已知的甲基毒死蜱标品, 按上述方法测定计算回收率。添加浓度及测定结果列入表 1。

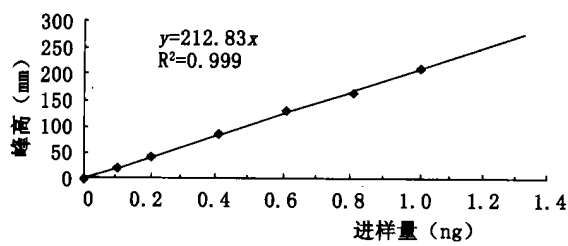


图 1 甲基毒死蜱标准曲线

2 结果与分析

2.1 消解动态试验结果

甲基毒死蜱在棉叶上的消解动态试验结果见表 2。由表 2 的结果可以看出, 甲基毒死蜱在河北棉叶上的原始沉积量为 46.2 mg/kg, 残留量按指数函数关系  $C=13.4e^{-0.141T}$  降解, 相关系数  $r=-0.9255$ , 半衰期为 4.92 d。在湖北棉叶上的原始沉积量为 80.0 mg/kg, 按指数函数  $C=14.7e^{-0.114T}$  降解, 相关系数  $r=-0.9044$ , 半衰期为 6.09 d。

甲基毒死蜱在土壤中消解动态试验结果见表 3。由表 3 可以看出, 甲基毒死蜱在河北土壤中的原始沉积量为 0.838 mg/kg, 残留量按指数函数  $C=0.166e^{-0.100T}$  降解, 相关系数  $r=-0.8105$ , 半衰期为 6.95 d。在湖北土壤中的原始沉积量为 2.60 mg/kg, 残留量按指数函数  $C=0.307e^{-0.146T}$  降解, 相关系数  $r=-0.8413$ , 半衰期为 4.76 d。

表 2 甲基毒死蜱在棉株上的消解动态试验结果				
距施药 天数(d)	河 北		湖 北	
	残留量	消解率	残留量	消解率
	(mg/ kg)	(%)	(mg/ kg)	(%)
1/ 24	46. 20	—	80. 00	—
1	12. 60	72. 7	19. 50	75. 6
3	8. 35	81. 9	7. 97	90. 0
5	5. 63	87. 8	6. 41	92. 0
7	4. 71	89. 8	3. 92	95. 1
10	3. 20	93. 1	1. 85	97. 7
15	1. 63	96. 5	1. 83	97. 7
22	0. 14	99. 7	1. 27	98. 4
30	0. 08	99. 8	0. 26	99. 7
45	0. 09	99. 8	0. 20	99. 7

表 3 甲基毒死蜱在土壤中的消解动态试验结果				
距施药 天数(d)	河 北		湖 北	
	残留量	消解率	残留量	消解率
	(mg/ kg)	(%)	(mg/ kg)	(%)
1/ 24	0. 838	—	2. 600	—
1	0. 574	31. 5	1. 080	58. 5
3	0. 145	82. 7	0. 335	87. 1
5	0. 072	91. 4	0. 086	96. 7
7	0. 037	95. 6	0. 042	98. 4
10	0. 019	97. 7	0. 021	99. 2
15	0. 011	98. 7	0. 004	99. 8
22	0. 009	98. 9	0. 008	99. 7
30	0. 008	99. 0	0. 003	99. 9
45	0. 006	99. 3	0. 003	99. 9

表 4 40%甲基毒死蜱乳油在棉株、棉籽和土壤中的最终残留测定结果									mg/ kg
试验年份	施药剂量 (mL/ hm <sup>2</sup> )	施药次数	距最后施 药天数(d)	河 北			湖 北		
				棉株	棉籽	土壤	棉株	棉籽	土壤
2000	2 250	3	30	0. 039	ND	0. 012	0. 069	ND	0. 006
			40	0. 006	ND	0. 009	0. 055	ND	ND
		4	30	0. 056	ND	0. 014	0. 103	ND	0. 008
			40	0. 011	ND	0. 010	0. 048	ND	0. 004
		3	30	0. 122	ND	0. 022	0. 162	ND	0. 010
			40	0. 078	ND	0. 012	0. 092	ND	0. 003
	4 500	4	30	0. 189	ND	0. 026	0. 236	ND	0. 013
			40	0. 133	ND	0. 013	0. 133	ND	0. 005
		—	—	ND	ND	ND	ND	ND	ND
			—	—	—	—	—	—	—
		3	30	1. 620	ND	0. 022	1. 530	ND	0. 003
			40	0. 478	ND	0. 014	0. 436	ND	0. 005
2001	2 250	4	30	1. 860	ND	0. 023	1. 660	ND	0. 004
			40	0. 812	ND	0. 009	0. 648	ND	0. 003
		3	30	1. 250	ND	0. 016	1. 140	ND	0. 006
			40	0. 466	ND	0. 013	0. 409	ND	0. 004
		4	30	1. 580	ND	0. 100	1. 440	ND	0. 069
			40	0. 795	ND	0. 014	0. 724	ND	0. 007
	4 500	—	—	ND	ND	ND	ND	ND	ND
			—	—	—	—	—	—	—
		3	30	1. 620	ND	0. 022	1. 530	ND	0. 003
			40	0. 478	ND	0. 014	0. 436	ND	0. 005
		4	30	1. 860	ND	0. 023	1. 660	ND	0. 004
			40	0. 812	ND	0. 009	0. 648	ND	0. 003

2.2 最终残留试验结果

不同施药情况, 甲基毒死蜱在棉株、棉籽及土壤中的残留测定结果见表 4。由测定结果表明, 距最后一次施药 30, 40 d 采样, 在土壤中的残留量<0. 1 mg/kg, 在棉株中的残留量低于 2 mg/kg, 且与施药剂量、次数、采样间隔等因素有关。施药剂量越高, 次数越多, 残留量越高, 采样间隔越长, 残留量越低。在棉籽中, 两年两地试验均未检出甲基毒死蜱残留(<0. 006 mg/kg)。

3 结论

甲基毒死蜱系广谱性有机磷杀虫剂, 结构中含有电负性元素(Cl), 用气相色谱火焰光度检测器检测和气相色谱电子捕获检测器检测均可, 经试验比

较, 后者灵敏度较高。故本方法采用气相色谱电子捕获检测。经添加回收率试验, 其回收率为 92. 2%~98. 0%, 变异数为 1. 73%~5. 80%。说明该残留测定方法准确度和精密度符合残留试验准则要求, 所测数据准确可靠。

按照推荐剂量 40% 甲基毒死蜱乳油 2 250 mL/hm<sup>2</sup>和加倍剂量 4 500 mL/hm<sup>2</sup>, 施药 3~4 次, 距最后一次施药 30 d 及 40 d 采样, 在两年两地的棉籽样品中均未验出甲基毒死蜱残留。目前, 我国和联合国 WHO/FAO 均未制定甲基毒死蜱在棉花上的 MRL 值。西班牙规定甲基毒死蜱在棉籽中的 MRL 值为 0. 02 mg/kg。本研究表明了 40%甲基毒死蜱乳油用于棉花害虫防治安全, 不会对环境造成污染。