

毒死蜱在水稻中的消解动态与安全评价

刘 峰¹, 张晓波¹, 任红波¹, 金海涛¹, 马文琼¹, 潘 博¹, 李 阳²

(1. 黑龙江省农业科学院 农产品质量安全研究所/农业部谷物及制品质量监督检验测试中心, 黑龙江 哈尔滨 150086; 2. 哈尔滨道外区惠美食品厂, 黑龙江 哈尔滨 150020)

摘要:以水稻品种松粳9号为试材, 毒死蜱喷雾施药, 采用气相色谱法测定了毒死蜱在植株、田水、土壤中的消解动态和糙米、稻壳、植株、土壤中的最终残留量。结果表明:在植株、田水、土壤中的消解速率相对较快, 半衰期分别为5.5、11.7和12.5 d。采用推荐剂量施药, 毒死蜱在糙米中的残留量低于MRL值。

关键词:毒死蜱; 水稻; 消解动态; 残留量

中图分类号:S481.8

文献标识码:A

文章编号:1002-2767(2011)05-0088-04

水稻是我国种植面积较大、产量最多的粮食作物之一, 而稻米是我国人民直接消费的主要口粮。我国有近60%的人口以稻米为主食, 每年用于口粮的消费为1.2亿t左右, 稻米的产量、质量和安全关系到我国的国计民生。毒死蜱是一种高效、广谱的有机磷类杀虫剂, 对害虫有触杀、胃毒和熏蒸等作用, 主要用于防治水稻、果树、蔬菜、棉花、小麦、大豆、花生、茶叶、甘蔗等作物上的鳞翅目、鞘翅目、同翅目、半翅目害虫及害螨、蓟马等。然而, 环境毒理学研究却发现, 毒死蜱对生态环境具有潜在的危险性^[1], 对人类生活的不利影响也引起人们的关注, 特别是其对儿童和孕妇健康的潜在影响^[2], 日本、美国、欧盟等许多国家对毒死蜱在农产品中的残留量有严格的规定^[3], 我国在GB2763-2005《食品中农药最大残留限量》中也规定了毒死蜱在一些农产品中的最高残留限量标准(MRL)。迄今, 国内外关于毒死蜱在土壤及作物中的残留消解动态研究有许多报道^[4-6], 但毒死蜱在水稻上的残留消解动态研究及安全使用技术尚少有报道。现在自然条件下对水稻使用毒死蜱进行试验, 以明确该药剂在水稻中的残留动态, 进而评价其在水稻上使用的安全性。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 药剂和作物品种 试验药剂为48%毒死蜱微乳剂; 供试水稻品种为松粳9号。

1.1.2 分析试剂和仪器 供试试剂主要有丙

酮(北京益利化工有限公司)、二氯甲烷、氯化钠和无水硫酸钠。

试验仪器主要有: Agilent GC 6890 气相色谱仪、火焰光度检测器(FPD)、IKA 旋转蒸发器、IKA 组织捣碎机、数显恒温水浴锅、狮鼎循环水真空泵、粉碎机及各种玻璃仪器。

1.2 方法

1.2.1 田间试验 试验按常规兑水喷雾, 使用濠花手动喷雾器, 喷雾均匀。施药期间为晴朗天气, 日平均最低温度为18℃, 平均最高温度为28℃。

1.2.2 消解动态试验 按一次施药多次取样的方法进行, 试验设植株动态小区1个, 田水(土壤)动态小区1个。处理的施药剂量分别为推荐使用剂量 $2\ 250\text{g}\cdot\text{hm}^{-2}$ 和10倍推荐使用剂量, 兑水2 000倍, 施药次数为1次。处理和对照均重复3次, 植株动态面积为 30m^2 , 田水(土壤)面积为 10m^2 。施药后2 h, 于1, 2, 3, 5, 7, 10, 14, 21, 28和45 d按照《NY/T 788-2004 农药残留实验准则》对植株、田水、土壤分别进行采集和样品处理^[7-8]。

1.2.3 农药标准溶液的配制 准确称取标准品, 用丙酮为溶剂, 配制成 $1.0\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的标准储备液, 贮于冰箱(4℃)中, 使用时根据各农药品种的仪器响应情况, 吸取不同量的标准储备液, 用丙酮稀释成混合标准使用液。

1.2.4 样品的提取 称取粉碎后的糙米粉10.00 g为试样(植株称取10.00 g, 稻壳称取5.00 g, 田水称取25.00 g, 土壤称取25.00 g), 置于250 mL烧杯中, 加入20 mL水和50 mL乙腈浸泡过夜, 振荡器振荡90 min。匀浆液经铺有2层滤纸的布氏漏斗减压抽滤, 待净化。

收稿日期: 2011-03-27

第一作者简介: 刘峰(1976-), 男, 黑龙江省延寿县人, 硕士, 助理研究员, 从事农产品质量安全研究。E-mail: foodliufeng@126.com。

1.2.5 样品的净化 向滤液中加入 10~15 g 氯化钠使溶液处于饱和状态。剧烈振摇 2~3 min, 静置 30 min, 使乙腈与水相分层。用移液管取 10 mL 乙腈溶液, 在 60℃ 水浴上浓缩至近干, 用 2 mL 丙酮溶解, 待上机。

1.2.6 色谱条件 Agilent GC 6890: 附有火焰光度检测器 (FPD); 色谱柱: DB-170 130 m × 0.25 mm × 0.25 μm; 柱流量: 1.0 mL·min⁻¹ (恒流模式); 进样口 240℃; 检测器: 250℃; 柱温: 初温 100℃ 保持 2 min, 以 25℃·min⁻¹ 升温至 250℃, 再以 18℃·min⁻¹ 升温至 280℃ 保持 10 min; 进样体积: 1 μL。在此条件下, 毒死蜱保留时间约为 10.4 min。

2 结果与分析

2.1 方法的线性相关测定

将毒死蜱标准品用丙酮稀释配制成浓度为 0.1、0.2、0.5、1.0、2.5、5.0 μg·mL⁻¹ 的系列标准

液, 进样测定。以毒死蜱浓度 (C) 为横坐标, 峰面积 (A) 为纵坐标作图 (见图 1) 得出线性方程为: $A = 7360.01C - 417.34$, $R = 0.9990$ 。图 2 为毒死蜱标准样品色谱图, 图 3、图 4 分别为糙米空白色谱图和添加标准样品色谱图。

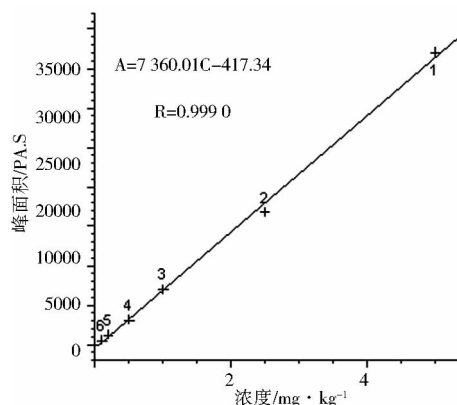


图 1 毒死蜱标准曲线图

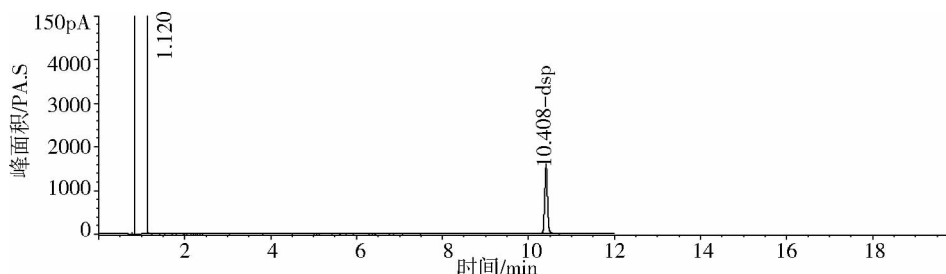


图 2 毒死蜱标样气相色谱图 (1.0 mg·kg⁻¹)

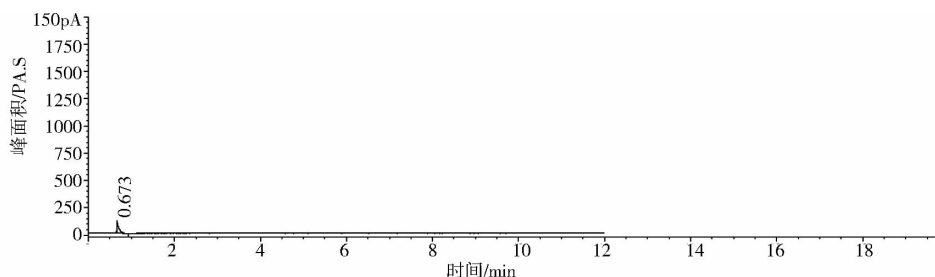


图 3 糙米空白色谱图

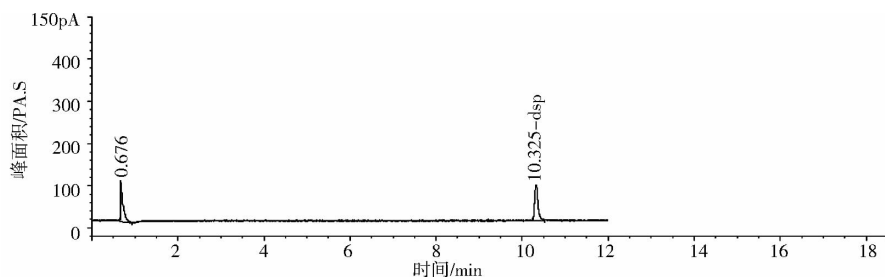


图 4 糙米空白添加毒死蜱色谱图

2.2 添加回收率与相对标准偏差

在植株、土壤、田水和空白对照样本中添加毒死蜱标准溶液,测得不同浓度下的添加回收率和变异系数。添加 0.02、0.05、0.10 mg·kg⁻¹ 3 个浓度毒死蜱的标准液,植株回收率为 89.0%~

106.7%,变异系数为 9.03%~4.89%,田水回收率为 86.4%~111.0%,变异系数为 8.92%~6.46%,土壤回收率为 89.3%~106.5%,变异系数为 5.04%~6.83%,准确度和精确度均符合残留分析的要求(见表 1)。

表 1 样本中添加回收率及相对标准偏差分析

样本	添加浓度/mg·kg ⁻¹	回收率/%					平均回收率/%	变异系数/%
		1	2	3	4	5		
糙米	0.02	0.0176	0.0166	0.0171	0.0185	0.0181	87.9	4.32
	0.05	0.0487	0.0484	0.0534	0.0496	0.053	101.2	4.74
	0.10	0.108	0.1044	0.1015	0.1016	0.1038	103.4	2.78
稻壳	0.02	0.0155	0.0179	0.017	0.0168	/	84.0	5.89
	0.05	0.0508	0.0565	0.0529	0.055	0.0522	107.0	4.24
	0.10	0.1065	0.0986	0.0983	/	0.0994	100.7	3.87
植株	0.02	0.0164	0.0164	0.0196	0.0195	0.0171	89.0	9.03
	0.05	0.0547	0.0558	0.0523	0.0538	0.0491	106.3	4.89
	0.10	0.1064	0.0981	0.1122	0.107	0.1096	106.7	4.98
田水	0.02	0.0197	0.0173	0.016	0.0159	0.0175	86.4	8.92
	0.05	0.0616	0.0542	0.0555	0.054	0.0523	111.0	6.46
	0.10	0.0962	0.1125	0.0983	0.097	0.1109	103.0	7.78
土壤	0.02	0.0173	0.0179	0.0191	0.0171	/	89.3	5.04
	0.05	0.0496	0.0571	0.0518	0.0556	0.0522	106.5	5.70
	0.10	0.1105	0.1099	0.1072	0.0954	0.0976	104.1	6.83

2.3 毒死蜱在水稻植株、田水和土壤中的消解动态

由图 5~图 7 可知,毒死蜱在植株中的残留消解半衰期为 5.5 d,消解动力学方程为 $y=$

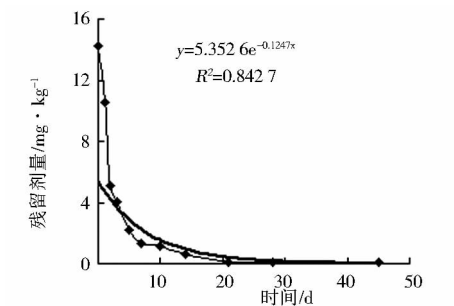


图 5 毒死蜱在植株中消解动态

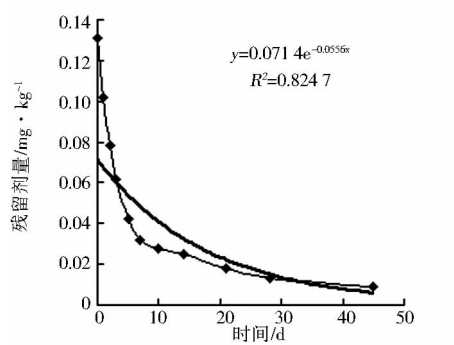


图 6 图 6 毒死蜱在田水中消解动态

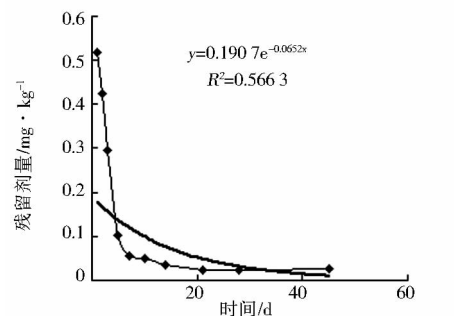


图 7 毒死蜱在土壤中消解动态

$5.3526e^{-0.1247x}$,在田水中的残留消解半衰期为 11.7 d,消解动力学方程为 $y=0.0714e^{-0.0556x}$,在土壤中的残留消解半衰期为 10.6 d,消解动力学方程为 $y=0.1907e^{-0.0652x}$ 。

2.4 毒死蜱在糙米、稻壳、植株、土壤中的最终残留

48%毒死蜱微乳剂按照 1 500 g·hm⁻² 剂量在水稻上分别喷施 1 次,末次施药 30~40 d 后,糙米中毒死蜱残留量在 0.057~0.044 mg·kg⁻¹,皆小于 0.1 mg·kg⁻¹。

按照 1 500 g·hm⁻² 剂量和 2 250 g·hm⁻² 的剂量施药 1 次和 2 次,末次施药 20~40 d 后,2 a 3 地试验结果表明,稻壳中毒死蜱残留量在 0.251~1.956 mg·kg⁻¹,植株中毒死蜱残留量在 0.200~2.605 mg·kg⁻¹,土壤中残留量均小于 0.02 mg·kg⁻¹

(见表 2)。

表 2 48%毒死蜱微乳剂最终残留量

处理剂量/g·hm ⁻²	处理次数	采样距末次施药间隔/d	残留量/mg·kg ⁻¹			
			糙米	稻壳	植株	土壤
1 500	1 次	20	0.129	1.170	1.558	<0.02
		30	0.057	0.426	0.293	<0.02
		40	0.044	0.251	0.200	<0.02
	2 次	20	0.161	1.101	0.996	<0.02
		30	0.105	0.612	0.916	<0.02
		40	0.067	0.441	0.572	<0.02
2 250	1 次	20	0.135	1.035	1.019	<0.02
		30	0.088	0.657	0.809	<0.02
		40	0.072	0.835	1.406	<0.02
	2 次	20	0.233	1.956	2.585	<0.02
		30	0.171	1.215	2.605	<0.02
		40	0.083	1.021	1.940	<0.02

3 结论

采用 GC 方法分析测定毒死蜱微乳剂中毒死蜱的含量,回收率较好,符合测定要求。动态消解试验表明,毒死蜱在植株中消解较快为 5.5 d,在田水和土壤中消解较慢,分别为 11.7 d 和 10.6 d。我国规定食品中毒死蜱在稻谷中最大允许残留限量(MRL)为 0.1mg·kg⁻¹,当施药浓度为推荐剂量时,毒死蜱在稻谷上的残留量在推荐安全期 30 d,均小于 MRL 值。

参考文献:

[1] 秦钰慧,王以燕.美国关于毒死蜱的最新决定[J].农药,2000,39(8):45.
[2] Berkowitz G S,Obel J,Deych E,et al. Exposure to indoor

pesticides during pregnancy in a Multiethnic Urban Cohort[J]. Environmental Health Perspectives, 2003, 111: 79-84.
[3] 王霓霓. 主要贸易国家和地区食品中农兽药残留限量标准(食品卷)[M]. 北京:中国标准出版社,2006.
[4] 冯明祥,陈振德,袁玉伟,等. 几种常用杀虫剂在洋葱上的残留消解动态[J]. 农药,2006,45(5):337-338,341.
[5] 陈振德,陈雪辉,冯明祥,等. 毒死蜱在菠菜中的残留动态研究[J]. 农业环境科学学报,2005,24(4):728-731.
[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消解动态[J]. 浙江农业科学,2002(4):191-192.
[7] 中华人民共和国农业行业标准 NY/T788-2008 农药残留试验准则[S].
[8] 农业部农药检定所. 农药登记残留田间试验标准操作规程[M]. 北京:中国标准出版社,2007.

Degradation Dynamics and Safety Evaluation of Chlorpyrifos in Paddy Rice

LIU Feng¹,ZHANG Xiao-bo¹,REN Hong-bo¹,JIN Hai-tao¹,MA Wen-qiong¹,PAN Bo¹,LI Yang²
(1. Quality and Safety of Agricultural Products Institute of Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences/Ministry of Agriculture Grain and Its Products Quality Supervision and Testing Center, Harbin, Heilongjiang 150086; 2. Hui-Mei Foods Plant Harbin Daowai District, Harbin, Heilongjiang 150020)

Abstract: Taking rice variety of Songjing No. 9 as experimental material, spraying pesticide chlorpyrifos, the degradation dynamics of chlorpyrifos in plants, field water and soil and the final residue in brown rice, rice husk, plant and the soil were determined The results showed that the digestion rate inthe plant, field water and soil was relatively fast, half-life was 5. 5, 11. 7 and 12. 5 d. Using the recommended dose of pesticide, chlorpyrifos residues in brown rice was less than in the MRL value.
Key words: chlorpyrifos; paddy rice; degradation dynamics; residues