

25% 异丙威·毒死蜱乳油在稻米和土壤中的最终残留测定

常 虹,陈 妍
(商丘职业技术学院,河南 商丘 476000)

摘要: 为全面准确地评价 25% 异丙威·毒死蜱乳油在水稻上使用后的生态环境安全性,指导其科学合理使用,借助 GC-NPD 检测技术,通过田间试验研究异丙威和毒死蜱在稻米和土壤中的最终残留。2010 年和 2011 年在贵阳、长沙和天津 3 地进行的田间残留试验结果表明,在水稻生长期按推荐用药剂量和 1.5 倍推荐剂量喷施 25% 异丙威·毒死蜱乳油 3~4 次,末次用药 33 d 后,异丙威在稻米中的残留量≤0.049 mg/kg,低于我国规定的最大残留限量(MRL)0.20 mg/kg,土壤中未检测到异丙威残留;毒死蜱在稻米中的残留量≤0.038 mg/kg,土壤中的残留量≤0.054 mg/kg,均低于我国规定的最大残留限量 0.10 mg/kg。建议采用 25% 异丙威·毒死蜱乳油防治水稻二化螟时,有效成分最高用量 0.27 g/m²,最多施药 4 次,安全间隔期为 33 d。

关键词: 异丙威; 毒死蜱; 稻米; 土壤; 最终残留
中图分类号: S481+.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-3268(2015)10-0104-05

Final Residue of 25% Isoprocarb and Chlorpyrifos EC in Rice and Soil

CHANG Hong, CHEN Yan
(Shangqiu Polytechnic, Shangqiu 476000, China)

Abstract: In order to assess the ecological environment safety of 25% isoprocarb and chlorpyrifos EC comprehensively after it was applied in paddy and to guide the use of 25% isoprocarb and chlorpyrifos EC scientifically and reasonably, this research conducted a field experiment to detect the pesticide residues of isoprocarb and chlorpyrifos in rice and soil, using the measurement technique of GC-NPD. The residues of 25% isoprocarb and chlorpyrifos EC in the trials in Guiyang, Changsha and Tianjin cities were investigated in the years of 2010 and 2011. The results showed that spraying 25% isoprocarb and chlorpyrifos EC for three to four times according to the conventional dosage and high dosage (1.5 times the conventional dosage) in the rice growing period, after 33 d, the residues of isoprocarb were ≤0.049 mg/kg in rice and were not detected in the soil. They were both below the maximum residue limit of 0.20 mg/kg set in China. The residues of chlorpyrifos were ≤0.038 mg/kg in rice, and ≤0.054 mg/kg in soil. They were both below the maximum residue limit of 0.10 mg/kg. These suggest that 25% isoprocarb and chlorpyrifos EC could be used in rice filed safely when the dosage is below 0.27 g/m², and the spray frequency should not be more than four times, with the preharvest interval (PHI) of 33 d.

Key words: isoprocarb; chlorpyrifos; rice; soil; residue

异丙威(isoprocarb)能抑制乙酰胆碱酯酶,使昆虫麻痹致死,药效迅速,残效期短^[1-4]。毒死蜱(chlorpyrifos)以杀虫谱广、安全、高效等特点逐渐成为一些禁用高毒农药的理想替代品种^[5]。毒死蜱与异丙威复配,使不同药剂的功能互补,减缓了稻飞虱对单剂产生抗药性的过程,同时还可以防治水稻

收稿日期:2015-04-05
基金项目:农业部农药检定所资助项目(2010P303)
作者简介:常 虹(1964-),女,河南商丘人,副教授,硕士,主要从事植物保护教学和研究工作。
E-mail:cheny0604@163.com

二化螟。但异丙威和毒死蜱的大量使用会对环境产生一定的影响且危害人体健康^[6-9],因此,研究异丙威和毒死蜱在稻米和土壤中的残留对保障人体健康、改善环境至关重要。而目前未见在稻米和土壤中同时检测异丙威和毒死蜱最终残留量的报道。为此,于 2010 年和 2011 年在贵州、湖南和天津进行了 25% 异丙威·毒死蜱乳油在水稻上的残留试验,以期明确异丙威、毒死蜱在水稻中的残留情况,为制定其在水稻上的安全使用方法提供科学依据。

1 材料和方法

1.1 试验材料

1.1.1 主要仪器 气相色谱仪:Agilent 6890N,具 NPD 检测器,带自动进样器(美国安捷伦公司);色谱柱:19091J-413 HP-5 (30.0 m×320 μm×0.25 μm);艾柯超纯水机:AKJY-10 型(台湾艾柯成都唐氏康宁科技发展有限公司);调速多用振荡器:HY-4 型(上海浦东物理光学仪器厂);电子天平:FA2104 (上海良平仪器仪表有限公司);涡旋混合器:QL-901 (其林贝尔仪器制造公司);旋转蒸发器:BUCHI R-210 型(瑞士 BUCHI 公司);循环水式真空泵:SHZ-D (Ⅲ) (郑州市亚荣仪器有限公司);氮吹仪:DC-12 型(上海安谱科学仪器有限公司);砗谷机:GLS.JLG-1 型(国家粮食储备局成都粮食储备科学研究所);具塞三角瓶等分析实验室常用玻璃仪器。

1.1.2 主要试剂 丙酮、二氯甲烷、乙酸乙酯、氯化钠,均为分析纯;超纯水;硅藻土 Celite 545;无水硫酸钠:450℃烘烤 4 h,于干燥器中保存;异丙威标准品(纯度 97.5%)、毒死蜱标准品(纯度 98.5%),均购自 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司;25% 异丙威·毒死蜱乳油(其中异丙威含量 10%,毒死蜱含量 15%),购自海南正业中农高科股份有限公司。

1.2 田间试验方法

1.2.1 田间试验设计 参照《农药残留试验准则》(NY/T 788—2008),2010 年、2011 年分别在贵州省贵阳市、湖南省长沙市和天津市进行 25% 异丙威·毒死蜱乳油在水稻上的残留试验。试验设空白对照区、高剂量区、低剂量区。

选择未施用过异丙威和毒死蜱的水稻(黔优 942)种植田,于水稻分蘖中后期,在稻田中施用 25% 异丙威·毒死蜱乳油,分别按照推荐剂量 0.18 g/m²(有效成分用量,下同)和 1.5 倍推荐剂量 0.27 g/m² 对水喷雾施药 3~4 次,施药间隔期为 7 d,每个处理重复 3 次,每个小区面积为 30 m²,小区间设立保护行,空白对照区不施药。于末次施药后第 11、22、33 天,按照《农药残留试验准则》分别采集稻

穗、土壤样品。

1.2.2 分析样品的制备 将田间采集的稻穗用脱粒机脱粒,然后用砗谷机将稻谷脱成糙米和谷壳,将糙米混匀,用四分法缩分后留样 200 g;将采集的土壤放在样品盘上,剔除土壤以外的侵入体,摊成薄薄的一层,置于干净整洁的室内通风处自然风干,粉碎并过 0.63 mm 筛,用四分法缩分后留样 200 g。以上样品置于 -20℃ 低温冷冻保存待测。

1.3 样品中农药残留测定方法

1.3.1 样品前处理

1.3.1.1 土壤样品 不同取样时间土壤中的含水量可能不同,为保证试验结果的一致性,提取前先准确称取 5.0 g 土壤样品于 105℃ 烘至恒质量,测定土壤中的含水量。再准确称取已制备好的稻田土壤样品 20.0 g,置于 150 mL 锥形瓶中,加入 70 mL 丙酮,超声提取 20 min 后取出,在铺有 Celite 545 的砂芯漏斗中抽滤,再用 20 mL 提取剂分 3 次洗瓶,合并滤液,待净化。

在 250 mL 分液漏斗中加入 5 g 氯化钠和 55 mL 二次纯水,摇匀。将滤液转移至分液漏斗中,用 50 mL 二氯甲烷萃取 2 次后,收集下层二氯甲烷相过装有无水硫酸钠和脱脂棉的三角漏斗。合并滤液于 45℃ 下旋蒸浓缩至近干,用甲醇定容至 2 mL,0.45 μm 滤膜过滤,待 GC-NPD 检测。

1.3.1.2 稻米样品 准确称取 10.0 g 糙米样品于 100 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 乙酸乙酯,超声提取 15 min 后取出,在铺有 Celite 545 的砂芯漏斗中抽滤,再用 20 mL 乙酸乙酯分 3 次洗瓶,合并滤液至 100 mL 梨形瓶中,10 mL 乙酸乙酯洗抽滤瓶。在 45℃ 下恒温浓缩至近干,待净化。

在 250 mL 分液漏斗中加入 50 mL 二次纯水和 3 g 氯化钠,摇匀。二氯甲烷涡旋洗涤上述梨形瓶,将滤液转移到分液漏斗中,萃取及以后的操作步骤同稻田土壤样品。

1.3.2 气相色谱测定 气相色谱柱:19091J-413 HP-5 (30.0 m×320 μm×0.25 μm);升温程序:柱温 120℃ 保持 2 min,以 15℃/min 升至 280℃,保持 2 min;进样口温度:300℃;检测器温度:330℃;载气(N₂)流速:24.9 mL/min;空气流速:60 mL/min;氢气(H₂)流速:3.0 mL/min;进样量 2.0 μL;不分流进样。采用外标法定量(峰面积)。

2 结果与分析

2.1 测定方法的线性相关性、准确度、精密度及灵敏度

2.1.1 线性关系 分别用无水甲醇配制不同质量

浓度的异丙威(0.05、0.1、0.5、1.0、2.0 mg/L)和毒死蜱(0.025、0.05、0.25、0.5、1.0 mg/L)混合标准溶液,在 1.3.2 检测条件下进行分析测定,以标准溶液质量浓度(x)为横坐标、色谱峰面积(y)为纵坐标作图,见图 1、2。异丙威回归方程为 $y = 517.46x - 0.108\ 0$,相关系数 $r = 0.999\ 9$;毒死蜱回归方程为 $y = 961.88x - 5.305\ 1$,相关系数 $r = 0.999\ 8$ 。

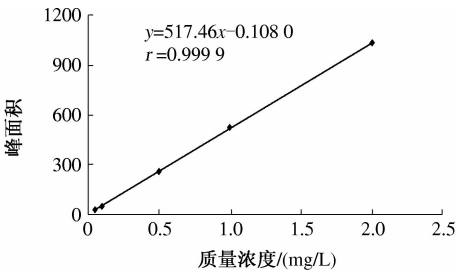


图 1 异丙威标准曲线

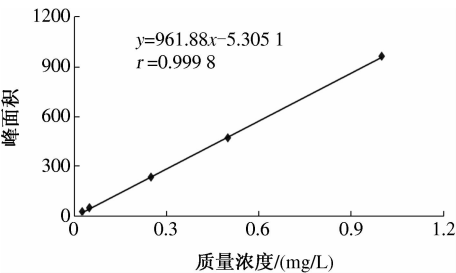


图 2 毒死蜱标准曲线

2.1.2 准确度、精密度 用未施用过异丙威和毒死蜱的稻米和土壤空白样品分别进行 3 个不同质量浓度(表 1)的添加回收率试验,添加混合标准样品溶液后,摇匀,放置 2 h 后依样品提取方法进行处理,每个质量浓度设 5 个重复,另设空白对照。由表 1 可知,异丙威在土壤样品中的添加水平为 0.01 ~ 0.20 mg/kg 时,回收率为 92.14% ~ 95.38%, RSD 为 0.70% ~ 1.10%;在稻米样品中的添加水平为 0.02 ~ 0.40 mg/kg 时,回收率为 94.26% ~ 99.72%, RSD 为 1.45% ~ 2.90%。毒死蜱在土壤样品中的添加水平为 0.005 ~ 0.10 mg/kg 时,回收率为 95.01% ~ 98.67%, RSD 为 0.63% ~ 0.81%;在稻米样品中的添加水平为 0.01 ~ 0.20 mg/kg 时,回收率为 95.91% ~ 98.10%, RSD 为 0.98% ~ 1.60%。以上结果满足农药残留分析的要求。

2.1.3 灵敏度 在本试验设定的仪器条件下,异丙威的最低检出量为 1.48×10^{-10} g,毒死蜱的最低检出量为 3.6×10^{-11} g;根据添加回收率试验,异丙威在土壤、稻米中的最低检测浓度为 0.01、0.02 mg/kg,毒死蜱在土壤、稻米中的最低检测浓度为 0.005、0.01 mg/kg。

2.2 异丙威在稻米和土壤中的最终残留

2010 年和 2011 年分别以 0.18 g/m^2 和 0.27 g/m^2

表 1 异丙威、毒死蜱在土壤和稻米中的添加回收率

药剂	样品	添加水平/ (mg/kg)	添加回收率/%					平均	RSD / %
			1	2	3	4	5		
异丙威	土壤	0.01	95.32	95.24	95.55	96.33	94.46	95.38	0.70
		0.10	92.32	91.83	93.94	93.54	91.69	92.66	1.10
		0.20	91.14	91.72	92.48	93.04	92.34	92.14	0.79
	稻米	0.02	100.8	97.95	98.79	101.5	99.58	99.72	1.45
		0.20	96.69	95.04	95.57	97.40	98.67	96.67	1.50
		0.40	97.99	94.48	90.90	92.45	95.46	94.26	2.90
毒死蜱	土壤	0.005	97.38	98.46	98.54	97.25	98.43	98.01	0.65
		0.05	94.66	94.20	95.20	95.25	95.76	95.01	0.63
		0.10	98.19	99.00	98.87	97.61	99.69	98.67	0.81
	稻米	0.01	94.83	95.91	94.50	95.87	98.42	95.91	1.60
		0.10	97.54	97.03	99.31	99.89	96.75	98.10	1.44
		0.20	99.17	96.64	97.96	97.17	98.05	97.80	0.98

剂量施用 25% 异丙威·毒死蜱乳油 3 ~ 4 次,分别在最后一次施药后 11、22、33 d 时采样测定,贵阳、长沙和天津 3 地土壤中异丙威的残留量均未检出 ($<0.01\text{ mg/kg}$);2010 年贵阳、长沙和天津 3 地稻米中异丙威的残留量分别为 $<0.02 \sim 0.063\text{ mg/kg}$ 、 $<0.02 \sim 0.076\text{ mg/kg}$ 和 $<0.02 \sim 0.082\text{ mg/kg}$,2011 年贵阳、长沙和天津 3 地稻米中异丙威的残留量分别为 $<0.02 \sim 0.058\text{ mg/kg}$ 、 $<0.02 \sim 0.067\text{ mg/kg}$ 和 $<0.02 \sim 0.079\text{ mg/kg}$ (表 2),低于我国规

定异丙威在大米上的最大残留限量(MRL) 0.20 mg/kg 。

2.3 毒死蜱在稻米和土壤中的最终残留

2010 年,贵阳、长沙和天津 3 地土壤中毒死蜱的残留量分别为 $<0.005 \sim 0.097\text{ mg/kg}$ 、 $<0.005 \sim 0.120\text{ mg/kg}$ 和 $<0.005 \sim 0.097\text{ mg/kg}$,稻米中毒死蜱的残留量分别为 $<0.01 \sim 0.096\text{ mg/kg}$ 、 $<0.01 \sim 0.089\text{ mg/kg}$ 和 $<0.01 \sim 0.087\text{ mg/kg}$;2011 年,贵阳、长沙和天津 3 地土壤中毒死蜱的残留量分别为

<0.005 ~ 0.085 mg/kg、<0.005 ~ 0.151 mg/kg 和别为 <0.01 ~ 0.091 mg/kg、<0.01 ~ 0.094 mg/kg
<0.005 ~ 0.102 mg/kg, 稻米中毒死蜱的残留量分和 <0.01 ~ 0.092 mg/kg, 具体见表 3。

表 2 异丙威在稻米和土壤中最终残留试验结果

样品	试验地点	施药剂量/ (g/m ²)	施药 次数	2010 年残留量/(mg/kg)			2011 年残留量/(mg/kg)		
				11 d	22 d	33 d	11 d	22 d	33 d
土壤	贵阳	0.18	3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			4	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
		0.27	3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			4	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	长沙	0.18	3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			4	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
		0.27	3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			4	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	天津	0.18	3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			4	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
		0.27	3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			4	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
稻米	贵阳	0.18	3	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
			4	0.039	0.024	<0.02	0.049	0.034	<0.02
		0.27	3	0.055	0.038	<0.02	0.045	0.039	<0.02
			4	0.063	0.049	0.049	0.0583	0.043	0.049
	长沙	0.18	3	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
			4	0.076	0.031	0.022	0.067	0.037	0.021
		0.27	3	0.055	0.046	0.036	0.057	0.045	0.026
			4	0.063	0.057	0.033	0.053	0.059	0.025
	天津	0.18	3	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
			4	0.076	0.031	0.021	0.067	<0.02	0.025
		0.27	3	0.066	0.042	0.031	0.063	0.039	0.033
			4	0.082	0.049	0.028	0.079	0.050	0.025

表 3 毒死蜱在稻米和土壤中最终残留试验结果

样品	试验地点	施药剂量/ (g/m ²)	施药 次数	2010 年残留量/(mg/kg)			2011 年残留量/(mg/kg)		
				11 d	22 d	33 d	11 d	22 d	33 d
土壤	贵阳	0.18	3	0.007	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
			4	0.012	0.006	<0.005	0.015	0.008	<0.005
		0.27	3	0.045	0.023	0.008	0.055	0.032	0.012
			4	0.097	0.066	0.031	0.085	0.056	0.023
	长沙	0.18	3	0.007	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
			4	0.022	0.016	0.006	0.025	0.021	0.014
		0.27	3	0.077	0.045	0.013	0.069	0.043	0.023
			4	0.120	0.085	0.054	0.151	0.076	0.035
	天津	0.18	3	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
			4	0.018	0.012	0.006	0.021	0.015	0.010
		0.27	3	0.055	0.031	0.015	0.064	0.054	0.032
			4	0.097	0.056	0.021	0.102	0.075	0.037
稻米	贵阳	0.18	3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			4	0.041	0.032	0.019	0.054	0.036	0.021
		0.27	3	0.066	0.047	0.035	0.057	0.043	0.017
			4	0.096	0.078	0.038	0.091	0.067	0.023
	长沙	0.18	3	0.023	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			4	0.052	0.038	0.024	0.047	0.034	0.021
		0.27	3	0.076	0.054	0.023	0.075	0.064	0.032
			4	0.089	0.056	0.022	0.094	0.065	0.025
	天津	0.18	3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			4	0.049	0.038	0.022	0.056	0.035	0.014
		0.27	3	0.079	0.057	0.030	0.076	0.054	0.025
			4	0.087	0.062	0.023	0.092	0.068	0.031

土壤中毒死蜱在高剂量施药 4 次后第 11 天的残留量相对较高,但 22、33 d 的残留量均小于 0.085 mg/kg,低于我国规定毒死蜱在大米上的最大残留限量 0.10 mg/kg。

3 结论与讨论

本研究结果表明,GC-NPD 检测器对异丙威的最低检出量为 1.48×10^{-10} g,在土壤、稻米中的最低检测浓度分别为 0.01、0.02 mg/kg;对毒死蜱的最小检出量为 3.6×10^{-11} g,在土壤、稻米中的最低检测浓度分别为 0.005、0.01 mg/kg。异丙威在土壤、稻米空白样品中添加平均回收率为 92.14% ~ 99.72%,RSD 为 0.70% ~ 2.90%;毒死蜱在土壤、稻米空白样品中添加平均回收率为 95.01% ~ 98.67%,RSD 为 0.63% ~ 1.60%。由此可见,该方法能满足异丙威、毒死蜱在土壤和稻米中的残留分析要求。

从 2 a 3 地异丙威在土壤和稻米中的残留测定结果可以看出,稻米中异丙威的残留量为 $<0.02 \sim 0.082$ mg/kg,低于 0.01 mg/kg,而土壤中异丙威的残留量均未检出。原因可能有以下两点:一是 25% 异丙威·毒死蜱乳油中异丙威仅占 10%,含量较低,因此其在土壤中初始含量很低,2 a 3 地的土壤样品中检测不出异丙威;二是异丙威在土壤中降解较快,消解半衰期短。后者与已报道的异丙威在土壤和菠菜中的残留半衰期均为 $1 \sim 2$ d^[2]、异丙威在土壤和大白菜上的消解半衰期为 $1.8 \sim 1.9$ d^[3]、异丙威在水稻土壤、植株中的残留半衰期分别为 $1.7 \sim 4.1$ d、 $0.8 \sim 2.6$ d^[4] 相一致。

2 a 3 地毒死蜱在试验地土壤中的残留测定结果表明,当施药剂量和采收间隔期相同时,残留量随着施药次数的增加而增加;当施药次数和施药剂量相同时,残留量随着采收间隔期的增加而减少,毒死蜱在高剂量施药 4 次后第 11 天的残留量偏高。Devashis 等^[10] 研究指出毒死蜱在土壤中主要转化为 3,5,6-三氯-2-吡啶醇(TCP)、3,5,6-三氯-2-甲氧基吡啶(TMP),Kale 等^[11] 研究表明毒死蜱在水环境中的主要降解产物是 TCP,因此对于水稻土壤中毒死蜱的代谢产物有待进一步研究。

本研究建立了稻米和土壤中同时检测异丙威和毒死蜱残留的分析方法,方法的灵敏度、精密度和回收率等方面均符合农药残留分析的要求。25% 异丙威·毒死蜱乳油是海南正业中农高科股份有限公司研发的,主要用于防治水稻二化螟,用药 33 d 后,异丙威在稻米中的残留量 ≤ 0.049 mg/kg,低于最大残留限量 0.20 mg/kg,土壤中未检测到异丙威残留。毒死蜱在稻米中的残留量 ≤ 0.038 mg/kg,土壤中的残留量 ≤ 0.054 mg/kg,均低于最大残留限量 0.10 mg/kg。

参考文献:

- [1] 陈妍. 异丙威在稻田土壤中的残留检测方法[J]. 生物技术世界,2014,74(1):24.
- [2] 徐应明,黄士忠,李军幸,等. 异丙威在菠菜和土壤中的残留动态研究[J]. 农业环境科学学报,2003,22(2):240-241.
- [3] 闫亚杰. 异丙威在大白菜和土壤中的残留消解动态研究[J]. 甘肃农业科技,2005(8):50-52.
- [4] 郑伟,王彦辉,李欣,等. 72% 吡蚜酮·异丙威 WG 在稻田环境中的残留动态[J]. 农药,2011,50(10):745-747.
- [5] 刘祥英,刘占山,柏连阳,等. 毒死蜱在水稻虫害防治上的应用[J]. 现代农业科技,2007(23):107-109.
- [6] 刘腾飞,邓金花,周峰杰,等. 毒死蜱在土壤中的降解及分析研究进展[J]. 中国农学通报,2014,30(9):26-34.
- [7] 陈妍,蒋丹,金林红,等. 气相色谱法同时测定水稻上的异丙威和毒死蜱[J]. 农药,2013,52(3):213-216.
- [8] 刘磊,邵辉,李娜,等. 40% 毒死蜱可湿性粉剂在苹果及土壤中的残留与消解动态[J]. 天津农业科学,2014,20(5):71-73.
- [9] 段海明. 两株降解菌混合对毒死蜱的降解特性研究[J]. 华北农学报,2013,28(2):219-224.
- [10] Devashis S, Ramen K K. Metabolism of chlorpyrifos in relation to its effect on the availability of some plant nutrients in soil[J]. Chemosphere,2005,61:1273-1280.
- [11] Kale S P, Carvalho F P, Raghu K, et al. Studies on degradation of ^{14}C -chlorpyrifos in the marine environment[J]. Chemosphere,1999,39:969-976.