

温度对几种拟除虫菊酯在苹果中残留降解影响

刘 静, 赵政阳, 梁 俊

(西北农林科技大学 园艺学院 陕西省苹果工程技术研究中心 陕西 杨凌 712100)

摘 要:采用室内模拟方式,结合气相色谱分析技术测定苹果样品中农药残留量,研究温度变化对甲氰菊酯、功夫菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 4 种农药降解规律的影响。结果表明:4 种菊酯农药降解规律均符合一级动力学关系 $C=C_0 \cdot e^{-kt}$ 。温度对其降解有着较大的影响,且影响一致,即 4 种农药半衰期均随温度的升高而减小。温度对菊酯类农药降解的影响较大,希望能为菊酯农药在苹果生产中的降解行为研究提供理论依据。

关键词:苹果;菊酯类农药;降解;温度;半衰期

中图分类号:S 661.1; TS 207.5⁺3 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2009)12-0059-04

苹果是我国四大水果之一,其中残留的农药对消费者的健康危害已引起广泛关注,且制约着我国苹果的国际贸易^[1-3]。在目前常用的化学农药中,菊酯类农药以高效、低毒、低残留等特点成为极具潜力的农药类型之一^[4-11]。现今对菊酯类农药的研究主要集中在降解、残留检测、药效、毒理等方面,而关于其降解途径、环境影响因子等研究甚少^[4-11]。影响菊酯类农药降解的因素有很多,如温度、湿度、pH 值、果实表面结构和有机物含量、农药的理化性质等^[12]。该试验采用室内模拟方法,以甲氰菊酯、功夫菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 4 种菊酯农药为例,研究了温度变化对 4 种农药的降解规律的影响,希望能为菊酯农药在苹果生产中的降解行为研究提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器 瓦里安 CP-3800 气相色谱仪,电子捕获检测器(ECD),CP-Sil 5 CB 色谱柱(15 m×0.32 mm×0.25 μm,美国 VARAIN 公司),star 工作站,旋转蒸发仪(BüCHI B-480,德国),组织粉碎机(PHILIPS),匀浆机,氮吹仪,恒温水浴,冷冻离心机(Eppendorf Centrifuge 5804 R,德国),超低温冰箱,超声波清洗器,氮吹仪等。

1.1.2 试剂 甲氰菊酯、功夫菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯标品(农业部环境保护科研检测所),乙腈(色谱纯),正己烷(色谱纯),丙酮(色谱纯),无水硫酸钠(分析纯,于

550℃灼烧 4 h 后取出冷却至室温,置于干燥器中备用),氯化钠(分析纯,于 120℃烘过夜,置于干燥器中备用),无水硫酸镁(分析纯),固相萃取装置及 Florisil 小柱(SUPELCO)。

1.1.3 试验材料 富士苹果,果面洁净无病虫害。将苹果打浆,加入 4 种农药标准品混合溶液(浓度为甲氰菊酯 0.076 mg/kg、功夫菊酯 0.032 mg/kg、氰戊菊酯 0.168 mg/kg、溴氰菊酯 0.180 mg/kg)密封。分别置 0、20、30、40、50℃下遮光保存,并在加药后一定的天数取样进行分离、净化,GC-ECD 法检测其残留量。采样时间见表 1。

表 1 不同温度采样时间

温度 Temperature/℃	采样时间点 Sampling time/d
0	0.1, 3.5, 7.9, 13, 17, 23, 29
20	0.1, 2.3, 5.7, 9.13, 18, 23
30, 40	0.1, 2.3, 5.7, 9.13, 17, 23
50	0.0, 5.1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 13

1.2 试验方法

1.2.1 色谱条件 色谱柱:CP-Sil 5 CB 毛细管色谱柱(15 m×0.32 mm×0.25 μm,美国 VARAIN 公司);载气: N₂(纯度 99.999%);进样量: 1 μL;进样口温度: 250℃;进样方式:不分流;气流速度: 21.7 mL/min;尾吹气: 30 mL/min;柱温: 从 140℃以 40℃/min 升高到 250℃,并保持 30 min;检测器: 300℃。

1.2.2 样品预处理 准确称取 25 g 苹果样品,加入 50 mL 乙腈,匀浆机匀浆 2 min 用滤纸过滤到 100 mL 具塞量筒,加入 5~7 g 氯化钠剧烈震荡 1 min 后静置,取上清液 10 mL 加入 100 mL 小烧杯,70℃水浴氮吹仪吹至近干,用正己烷定容至 5 mL 具塞试管,过 Florisil 小柱至 100 mL 小烧杯,再于 70℃水浴氮吹仪吹至近干,用正己烷定容至 5 mL 具塞试管,待测。

1.2.3 4种农药标准品、样品及加标样品色谱图 按

第一作者简介:刘静(1984-),女,陕西省西安人,硕士,研究方向为果树生理生态学。E-mail:lj840821@126.com。
基金项目:“十一五”国家科技支撑计划资助项目(2006BAK02A24);陕西省“13115”重大科技创新专项资助项目(20072DKG-08)。
收稿日期:2009-06-20

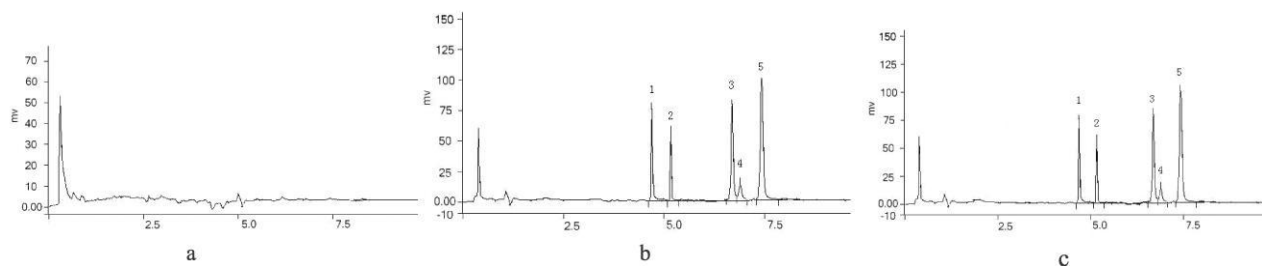


图 1 苹果样品、标准品及样品添加色谱图

Fig. 1 Chromatograms of apple mixed pesticide standards and the sample added pesticides

注: a: 苹果样品色谱图 Note: a: Apple sample chromatogram; b: 4 种菊酯农药混标色谱图 b: Mixed pesticide standards chromatogram; c: 样品添加色谱图 c: Chromatogram of the sample added pesticides.

1.2.1 色谱条件, 分别对 4 种农药混合标准品、苹果样品及加标样品进行测定, 色谱图如图 1。

在相同的色谱条件下, 将图 1 的 a、b、c 进行对照, 根据保留时间确定样品中的 4 种菊酯农药。标样和样品色谱图中各农药的保留时间分别为甲氰菊酯(1)4.685 min, 功夫菊酯(2)5.173 min, 氰戊菊酯(3,4)6.681、6.881 min, 溴氰菊酯(5)7.417 min, 峰形尖锐, 对称。

2 结果与分析

表 2

方法的标准曲线回归方程、检出限、精密度和回收率

Table 2

Regression equations, detection limits, precision and recovery of the method

菊酯农药 Pyrethrins	回归方程 Degradation equation	相关系数 R	现对标准偏差 RSD/%(n=6)	最小检出量/mg·kg ⁻¹	回收率/%
甲氰菊酯 Fenpropathrin	$y = 4E+06x + 14183$	0.9999	4.67	0.00015	99.25~100.87
功夫菊酯 Cyfluthrin	$y = 9E+06x + 306938$	0.9955	5.93	0.00068	95.75~99.47
氰戊菊酯 Fenvalerate	$y = 7E+06x + 205630$	0.9966	5.07	0.00237	99.07~103
溴氰菊酯 Deltamethrin	$y = 8E+06x + 158997$	0.9984	6.00	0.00274	98.13~105.17

2.2 温度对各农药的半衰期的影响

试验对不同温度条件下 4 种农药在苹果中的残留量进行测定, 降解曲线如图 2。

结果表明, 各农药的降解均符合一级动力学关系, 相关系数和模型确定系数 RR (拟合度)的范围分别为 0.8644~0.9805, 0.7472~0.9618, 说明残留量降解与时间之间的相关性极为显著, 拟合效果很好, 能很好的拟合实际测定数据, 其回归方程是可以应用的。因此进一步得到各温度条件下 4 种农药在苹果中的残留半衰期。图 3 为 0~50℃之间 4 种农药在苹果中的半衰期随温度升高的变化趋势。将 4 种菊酯类农药在不同温度条件的半衰期用 DPS 进行方差分析, 结果如表 3。

表 3 农药半衰期影响因子方差分析

Table 3 Analysis of variance about impact factors of pesticides' half-life

变异来源	平方和	自由度	均方	F 值	显著水平
Variation source	Q	df	Var	F	Marked
农药品种 Pyrethrins	1 058.5764	3	352.8588	12.307	0.0006
温度 Temperature	2 954.6386	4	738.6597	25.763	0.0000

由此可见, 随温度的升高 4 种菊酯类农药半衰期均呈递减趋势, 且这种影响达到了极显著水平(表 3)。由

2.1 方法的准确度与精密度

用浓度为 0.005~1.0 mg/L 的系列标准工作溶液, 以拟除虫菊酯的峰面积 y 对质量浓度 x (mg/L)进行线性回归分析, 表明 4 种农药的相关系数均 >0.99 , 相对标准偏差均 $\leq 6.00\%$ 。最小检出限均在 0.003 mg/kg 以下。样品不同浓度加标回收率在 95.75%~105.17%之间(表 2)。表明该研究采用的方法符合农药残留分析质量控制要求。

图 3 还可以看出, 20~30℃位置农药半衰期随温度的递减速度明显减慢, 出现了一个平缓区域。

2.3 温度对各农药半衰期影响的原理推测

根据试验结果分析, 菊酯类农药降解的途径主要分为物理降解、生物降解、化学降解(由于避光措施, 这里主要为水解)3 个方向, 温度可以影响这些过程。周华等^[15]的研究证明农药施用前期会发生大量的挥发, 并且挥发的速度随着温度的升高会大幅加快, 故温度越高越利于农药的挥发。试验用 4 种菊酯类农药都属于羧酸酯类化合物。马军营^[16]研究证明羧酸酯类的水解主要分为酰氧键和烷氧键断裂两大类, 这 2 类反应都属于吸热反应, 故高温有利于菊酯农药的水解。

另外温度还可影响环境 pH 值。朱忠林等^[17]研究表明溴氰菊酯的降解速度随 pH 的增大而加快, 即低 pH 值抑制溴氰菊酯的水解。试验对不同温度下苹果的 pH 值进行测定, 结果表明, 20、30℃条件下环境 pH 值较其它 3 个温度低很多(图 4), 可以在图 2 中看到 20~30℃位置出现了一个平缓区域。

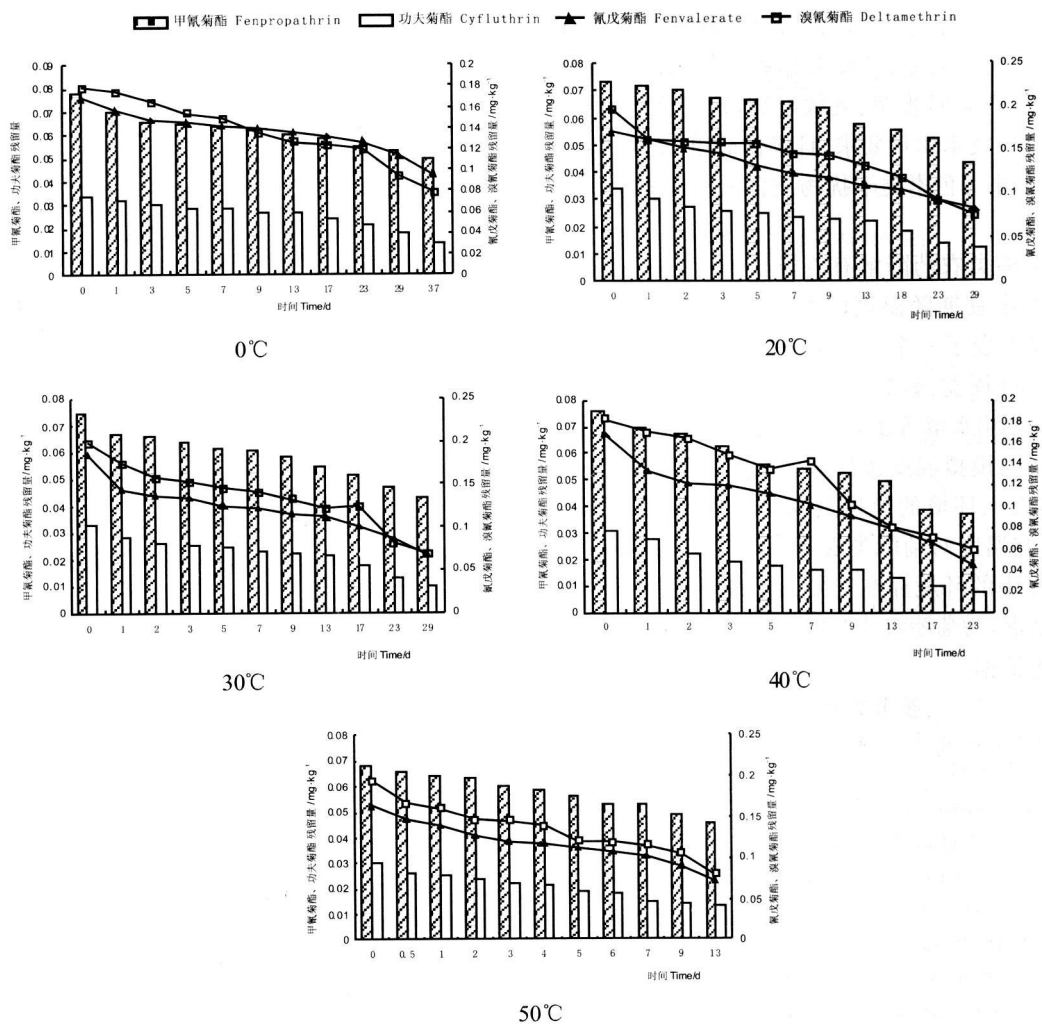


图 2 不同温度下 4 种农药降解曲线

Fig. 2 Degradation curve of four pesticides in different temperature

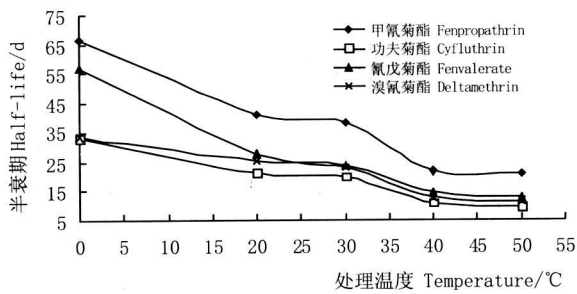


图 3 温度对农药半衰期的影响趋势

Fig. 3 Effect of temperature on the impact of trends in pesticides half-life

李海飞等人对自然条件下甲氰菊酯和功夫菊酯(常规浓度施药)在苹果上降解规律进行研究,结果表明,半衰期分别为 20.3、11.2 d^[13];丁明等对土壤样品研究结果表明甲氰菊酯、功夫菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯的半衰期分别为 8.4、9.5、8.1、5.7 d^[14]。由图 3 可见,该试验条

件下 4 种菊酯类农药的半衰期较自然环境下的苹果和土壤中长很多,其主要原因是室内影响因子单一,缺少自然环境下光照、雨水冲刷、微生物等促进农药降解的条件。

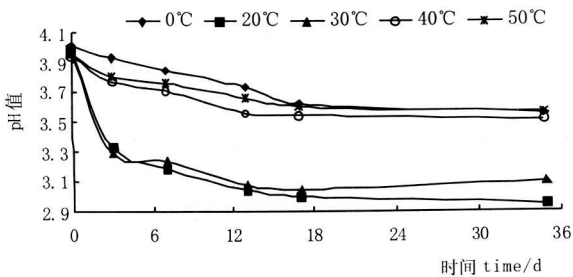


图 4 不同温度下苹果的 pH 值变化趋势

Fig. 4 pH trends of apples at different temperatures

3 讨论与结论

该研究采用的菊酯类农药测定方法是对相关国家

标准和报道进行的改进^[18-22], 结果证明, 在进行苹果样品中甲氰菊酯、功夫菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯等农药残留量测定时, 样品回收率、灵敏度高、精密度、准确度均达到农残分析技术质量要求, 且操作简单、快速、节约试剂, 适合在苹果等色素类干扰物质含量较低的果品农残检测中应用。

温度对菊酯类农药降解有着极显著的影响。菊酯类农药的降解半衰期随温度的升高而逐渐减小, 且在 20~30℃位置出现了一个平缓区域。推测可能是温度影响农药的物理挥发、影响水解反应速率, 以及通过影响 pH 值间接影响水解等多方面原因综合作用的结果。该试验是在室内模拟温度条件对菊酯类农药降解规律的影响, 虽然人工环境的模拟造就单一因子变化的环境, 更利于研究温度对菊酯类农药降解规律的影响, 但必然与自然界中的环境存在差异。但希望能从一个侧面反应实际情况, 为菊酯农药在苹果生产中的降解行为研究提供理论依据。

参考文献

- [1] 聂纪云, 从佩华, 杨振峰等. 中国苹果农药残留研究进展[J]. 有机农业与食品科学, 2005, 21(10): 89-90.
- [2] Monitoring of pesticide residues in products of plant origin in the European Union, Norway, Iceland and Liechtenstein (2001 report)[EB/OL]. http://europa.eu.int/comm/food/fs/inspections/fnaoi/reports/annual_eu_monrep_2001_en.pdf, / 2005-06-02
- [3] Department of agriculture, food & rural development, pesticide control service, Ireland. Pesticide residues in food-2000[EB/OL]. <http://www.pes.agriculture.gov.ie/Docs/residu00.pdf> / 2005-06-02
- [4] Wrubel J. Pesticide Product Registration[M]. New York: New York State Department of Environmental Conservation, 2004.
- [5] Mak S K, Shan G, Lee H. Development of a class selective immunoassay for the type II pyrethroid insecticides[J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 534(1): 109-120.
- [6] Soler G, MA S, ES J, Pió Yolanda. Liquid chromatography- electros-

- pray quadrupole iontrap mass spectrometry of nine pesticides in fruits[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1048(1): 41-49.
- [7] Matovska K, Lehotay S J. Evaluation of common organic solvents for gas chromatographic analysis and stability of multiclass pesticide residues[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1040(2): 259-272.
- [8] Ramesh A, Ravi P E. Electron ionization gas chromatography mass spectrometric determination of residues of thirteen pyrethroid insecticides in whole blood[J]. Journal of Chromatography B, 2004, 802(2): 371-376.
- [9] Cai J B, Liu B Z, Zhu X L. Determination of pyrethroid residues in tobacco and cigarette smoke by capillary gas chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2002, 964(1-2): 205-211.
- [10] 董严. 农药的代谢作用[J]. 世界农药, 1999, 21(4): 51-54.
- [11] 李海飞. 几种农药在苹果中的残留分析研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学硕士学位论文, 2005.
- [12] 丁明, 方学智, 费学谦等. 柿果和土壤中菊酯类农药的残留检测和消解动态研究[J]. 江西农业大学学报, 2006, 28(4): 512-515.
- [13] 庾琴, 周华, 王静等. 啮虫脒在环境中的降解代谢及其安全性的研究进展[J]. 农药, 2007, 46(4): 223-226.
- [14] 马军营. 羧酸酯水解的类型及影响因素[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版), 1998, 11(4): 417-421.
- [15] 朱忠林, 单正军, 蔡道基. 溴氰菊酯的光解、水解与土壤降解[J]. 农村生态环境, 1996, 12(4): 5-7, 36.
- [16] Hui R H, Hou D Y, Li T C. Analysis of Volatile Components in Phellodendron Chinense Schneid[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2001, 29(3): 361-364.
- [17] Heller S R, Milne G W A. EPA/NIH mass spectral database[M]. Washington: US Government Print Of 2fice, 1978: 1-4.
- [18] Jalal A M Awadh, Lou Jian, Zhao D S, et al. Determination of multiple pyrethroid insecticides in chrysanthemum flower[J]. Chinese Journal of Pesticides, 2001, 3(4): 81-85.
- [19] Commission Decision 93/256/EEC, Laying down the methods for detecting residues of substances having a hormonal or thyrostatic[J]. OJ. No. 1993, 14(4): 118.
- [20] Khanna R N, Gupta G S, Da Anand M. Kinetics of distribution of cypermethrin in blood brain and spinalcord after a single administration to rabbits[J]. Environ Contam Toxicol, 2002, 69: 749-755.

Effects of Temperature on the Degradation of Pyrethrins in Apple

LIU Jing, ZHAO Zheng-yang, LIANG Jun

(College of Horticulture, Northwest Agriculture and Forestry University, Shaanxi Apple Engineering Research Center, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: In order to research the effect on degradation of pyrethrins (Fenpropathrin, Cyfluthrin, Fenvalerate, Deltamethrin) residues on apple by different factors such as temperature, apple varieties and so on. Determined the pyrethrins residues of sample in different sampling time by methods of gas chromatography and the indoor simulation, then analyzed effects of temperature on degradation. The degradation of pyrethrins could be described with equation: $C = C_0 \cdot e^{-kt}$. The effect was very obviously which about degradation by temperature changed. The effect was very obviously which about degradation by temperature changing, and half-life decreasing with temperature raised. Hope to be able to provide a theoretical basis on pyrethrins pesticides degradation behavior in apple production.

Key words: Apple; Pyrethrins; Degradation; Temperature; Half-life