

硫丹(endosulfan)在苹果和土壤中的残留动态研究

明九雪^① 钱传范 申继忠
(应用化学系)

摘要 用带电子捕获检测器的气相色谱仪测定了硫丹(endosulfan)在苹果和土壤中的残留及消解动态。两年两地的试验结果表明,硫丹在苹果中消解快,但在土壤中消解相当慢;硫丹在苹果和土壤中的半衰期为2.1~2.3 d和15~26 d。在整个苹果生长期,使用硫丹 $175 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $350 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 喷雾2次、3次,最后1次施药距采收间隔期为15~30 d,硫丹在苹果中的残留量低于最大残留限量。

关键词 硫丹; 残留分析; 气相色谱

中图分类号 O657.32

Analysis for the Dynamic Situation of Endosulfan Residue in Apple and Soil

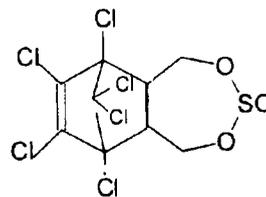
Ming Jiuxue Qian Chuanfan Shen Jizhong
(Dept. of Agroapplied Chemistry)

Abstract GC-ECD was used to measure residue and degradation of endosulfan in apple and soil. The results obtained from two years experiments showed that the degradation of endosulfan in apple was fast, but in soil was-relatively much more slow. Its half lives in apple and soil were 2.1~2.3 days and 15~26 days respectively. When endosulfan was sprayed two or three times with the dosage of $175 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $350 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ during the whole growing season of fruit trees, and the last application was carried out 15~30 days before the harvest, the residue of endosulfan in apple and soil was below the maximum residue limit at the harvest time.

Key words endosulfan; residue analysis; GC

硫丹(endosulfan),商品名硕丹(thionex),化学名称:6,7,8,9,10,10'-六氯-1,1',5,5',6,9,9a-六氢-6,9,-甲撑-2,4,3-苯并-(e)-二氧硫庚-3-氧化物。化学结构式:

其纯品为棕色结晶固体,对光稳定,在碱性介质中不稳定。不溶于水,易溶于大多数有机溶剂。硫丹的有效成分以两种异构体的混合物(α -硫丹和 β -硫丹)形式存在,两种异构体比例 α : β = 2 : 1,代谢产物为硫丹硫酸酯,毒性最高,本实验要对三



种成分进行分析, α -硫丹、 β -硫丹和硫丹硫酸酯。硫丹具有胃毒和触杀作用,适用于防治棉

收稿日期: 1996-01-04

^①明九雪,北京圆明园西路2号中国农业大学(西校区),100094

花、果树、蔬菜、烟草、马铃薯及苜蓿上的多种咀嚼式和刺吸式口器害虫,对作物不易产生药害,对蜜蜂安全、对鱼高毒,不能在水田使用。

1 仪器和试剂

1.1 试验仪器

气相色谱仪:日本岛津 GC-14A, ECD 检测器;高速组织捣碎机;旋转蒸发仪;层析柱(15 cm×1 cm)。

1.2 试验药剂

硫丹标准品:α-硫丹(100%),β-硫丹(99.3%),硫丹硫酸酯(99%);35%硫丹乳油(以色列 M. A. 农化公司提供);丙酮、石油醚(重蒸)、氯化钠、无水硫酸钠皆为分析纯;弗罗里硅土(60~80目),130℃活化 8 h,贮存于干燥器备用;活性炭。

2 田间试验

2.1 残留动态试验

试验在北京、山东荣成苹果园进行。品种为国光。设四个处理区,以不喷硫丹的果树为对照,每个处理 6 株苹果树,用 35%硫丹乳油稀释成 $175 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (2 000×), $350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (1 000×)的药液,用高压喷雾器均匀喷洒,直至有药液滴下为止。按试验设计施药日期二次为 06-05,09-05;三次为 06-05,07-20,09-05;采收均为 09-20,10-05;施药距采收间隔期均为 15 d 与 30 d。

2.2 消解动态试验

苹果中的消解动态试验为一次施药,多次采样,只设一个处理浓度($350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),为避免因苹果生长造成的误差,在果实基本定型时喷药,喷药后当天,1,3,7,15,21,28,40,60,74 d 分别采集苹果样品。土壤中的消解动态试验处理浓度为 $350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,采集苹果样品的同时采集土壤样品。

3 分析方法

3.1 样本的制备

3.1.1 苹果样本 每棵树按四个方位,每方位分上中下随机取样 10 kg,混合后用四分法从中取出 15 个苹果,每个苹果切 1/4,切碎充分混匀,贮存在 -20°C 冰箱内待分析。

3.1.2 土壤样本 采集苹果时采集土样,于果树周围四个方位距树干 1 m 处采土样 1 kg,取土深度 0~10 cm,风干后过 40 目筛,贮存于 -20°C 冰箱待测。

3.2 提取

3.2.1 苹果样本 称取 50 g 切碎的苹果样品于高速组织捣碎机中,加入 70 mL 丙酮,充分捣碎 3 min。抽滤,再用 70 mL 丙酮洗涤滤渣,滤液全部转入 500 mL 分液漏斗,加入 200 mL 10% NaCl 水溶液,振荡,用石油醚 100, 50, 30 mL 萃取,弃丙酮水相。石油醚相过无水硫酸钠漏斗于 250 mL 圆底烧瓶中,在旋转蒸发仪 40°C 左右减压浓缩近 2 mL,定容至 10 mL。待过柱。

3.2.2 土壤样本 称取 50 g 土壤样品置于 250 mL 三角瓶中,加入 50 mL 丙酮,于振荡

器上振荡 30 min。抽滤,再用 50 mL 丙酮洗涤滤渣,滤液全部转入 500 mL 分液漏斗中,加入 200 mL 10% NaCl 水溶液,振荡,用石油醚 100, 50, 30 mL 萃取,弃丙酮水相。石油醚相过无水硫酸钠漏斗于 250 mL 圆底烧瓶中,旋转蒸发仪在 40℃左右减压浓缩近 2 mL,定容至 10 mL。待过柱。

3.3 净化

在直径 15 cm×1 cm 玻璃层析柱内,底部垫少许脱脂棉,从下向上依次装入 1 cm 无水硫酸钠、1 g 弗罗里硅土、0.2 g(0.2 g 活性炭+8 g 弗罗里硅土)、1 cm 无水硫酸钠。装好柱后轻轻敲实。先用 5 mL 石油醚预淋,当液面接近无水硫酸钠时,加入 2 mL 浓缩液(开始接收),待近干时加入少量 10%丙酮/石油醚(V/V)淋洗液,然后加入 30 mL 10%丙酮/石油醚(V/V),此淋洗液浓缩定容至 10 mL,进气相色谱仪测定。

3.4 气相色谱测定

气相色谱仪:日本岛津 GC-14A,带 ECD 检测器;色谱柱:φ3 mm×2 m 玻璃柱,填充物 2%OV-17+2%QF-1 Gas Chrom Q(80~100目);柱温:200℃;进样口:240℃;检测器:260℃;极电极电流:0.5 nA;高纯氮:2.2 kg·cm⁻²;灵敏度:7;纸速:1 mm·min⁻¹;进样量:2 μL。

在此条件下,保留时间:α-硫丹为 8.45 min,β-硫丹为 15.54 min,硫丹硫酸酯为 24.74 min(见色谱图 1)。最小检出量:α-硫丹为 2×10⁻¹¹g,β-硫丹为 4×10⁻¹¹g,硫丹硫酸酯为 6×10⁻¹¹g。最小检出浓度:α-硫丹为 0.01 mg·kg⁻¹,β-硫丹为 0.02 mg·kg⁻¹,硫丹硫酸酯为 0.03 mg·kg⁻¹。

4 标准曲线的绘制

准确称取硫丹标准品配制成 500 μg·mL⁻¹石油醚贮备液,吸取定量贮备液以石油醚稀释定容配得 0.02, 0.05, 0.1, 0.5 μg·mL⁻¹标准系列,以上述色谱条件进样测定。进样量与峰高关系,直线方程见表 1。

表 1 进样量与峰高关系

进样量 /μg·mL ⁻¹	色谱峰高/mm			回归方程及相关系数
	α-硫丹	β-硫丹	硫丹硫酸酯	
0.02	2.0	1.0	0.5	α-硫丹:Y=-0.171 6+126.40X r=0.999 9
0.05	6.5	3.5	1.5	
0.10	12.5	6.0	3.5	β-硫丹:Y=-0.251 4+66.43X r=0.999 7
0.50	63.0	33.0	17.0	硫丹硫酸酯:Y=-0.118 1+34.29X r=0.999 9

5 方法添加回收率

用空白苹果添加 α-硫丹、β-硫丹、硫丹硫酸酯纯品后,用上述方法提取、净化。气相色谱分析,测得结果列于表 2 中,结果表明,添加回收率在 80%以上,说明方法是可靠的。

表2 硫丹在苹果和土壤中的添加回收率

样 本	样本重/g	添加浓度/mg·kg ⁻¹	药剂成分	$\bar{X} \pm S$	CV/%
苹 果	10	0.05	α -硫丹	90.8±3.03	3.3
			β -硫丹	88.7±1.06	1.2
			硫丹硫酸酯	95.2±2.84	3.0
		0.50	α -硫丹	82.8±2.19	2.6
			β -硫丹	94.8±1.90	2.0
			硫丹硫酸酯	97.4±1.06	1.1
土 壤	10	0.05	α -硫丹	91.8±2.90	3.2
			β -硫丹	91.2±2.10	2.3
			硫丹硫酸酯	88.5±3.90	4.4
		0.50	α -硫丹	88.6±1.51	1.7
			β -硫丹	96.2±1.30	1.4
			硫丹硫酸酯	100.8±3.2	3.2

6 结果与讨论

6.1 色谱图

图1为硫丹标样(α -硫丹、 β -硫丹、硫丹硫酸酯)、苹果对照、苹果样品、土壤对照、土壤样品的色谱图,可以看出本测定方法净化较好,无杂质峰干扰。

6.2 硫丹在苹果上的消解动态

用350 mg·L⁻¹的药液喷洒后,待药液晾干后,立即采样测得的结果为原始附着量。其后按期采样测定,结果(表3)表明, α -硫丹、 β -硫丹、硫丹硫酸酯的总量在苹果上消解速度不同,半衰期在北京、山东分别为2.3,2.1 d。由于在用药期间北京与山东的气温及光照强度的不同,致使两地的消解速度各有差异。

6.3 硫丹在土壤中的消解动态

从表3看出, α -硫丹、 β -硫丹、硫丹硫酸酯的总量在土壤中消解缓慢,半衰期在北京、山东分别为15和21 d。北京和山东试验地的土壤质地和降水量不同,造成药剂消解有差别。

6.4 硫丹在苹果和土壤中的残留动态

硫丹在苹果及土壤上不同施药量、不同施药次数、不同施药时期和相同施药次数的最终残留量测定结果列于表4,5。从表中看出,在苹果结果期喷药175 mg·L⁻¹2次、3次,最后一次施药距采收间隔期为15~30 d,苹果中的残留量为0.0064~0.3255 mg·kg⁻¹,土壤中的残留量为0.0309~1.5205 mg·L⁻¹;施药350 mg·L⁻¹2次、3次,间隔期为15~30 d,在苹果中的残留量为0.0393~0.7707 mg·kg⁻¹,土壤中的残留量为0.0665~1.8291 mg·kg⁻¹。根据FAO/WHO推荐硫丹在水果中的最大允许残留限量为2 mg·kg⁻¹,如果按推荐用量在苹果上的残留量均低于限定标准。

6.5 硫丹在果皮、果肉中的残留量

施药浓度350 mg·L⁻¹,施药3次,果皮中残留量 α -硫丹为0.0562 mg·kg⁻¹, β -硫丹为0.1306 mg·kg⁻¹,硫丹硫酸酯为0.0958 mg·kg⁻¹, α + β +酯为0.2826 mg·kg⁻¹;果肉中残留量 α -硫丹为0.0111 mg·kg⁻¹, β -硫丹为0.0063 mg·kg⁻¹, α + β +酯为0.0174 mg

·kg⁻¹;可见硫丹在苹果上的残留量主要集中在果皮上,在果肉中甚微。

表3 硫丹在苹果和土壤中的消解动态

地 点	喷药后间 隔天数/d	苹果残留量 / mg·kg ⁻¹				土壤残留量 / mg·kg ⁻¹			
		α-硫丹	β-硫丹	硫丹硫酸酯	α+β+酯	α-硫丹	β-硫丹	硫丹硫酸酯	α+β+酯
北 京	0	0.662 5	0.513 5	—	1.176 0	6.775 3	3.730 2	0.581 6	12.012 6
	1	0.184 9	0.186 9	—	0.371 8	4.751 4	2.648 6	0.507 6	7.450 8
	3	0.202 4	0.217 4	—	0.419 8	3.920 8	3.139 7	0.321 1	8.824 0
	7	0.133 5	0.179 4	0.012 4	0.325 3	4.975 3	3.689 2	0.159 5	7.381 6
	15	0.084 5	0.063 8	0.025 1	0.173 4	2.797 3	2.200 6	0.395 9	5.393 8
	21	0.028 5	0.038 5	0.021 3	0.088 3	2.806 0	3.111 9	1.314 5	7.232 4
	28	0.024 1	0.038 5	0.025 8	0.088 4	2.464 1	3.438 7	1.662 2	7.565 0
	40	0.023 8	0.036 5	0.029 9	0.090 2	1.179 8	1.803 2	1.328 0	4.311 0
	60	0.023 8	0.033 3	0.064 1	0.121 2	1.001 3	1.880 4	1.678 7	4.008 0
	74	0.009 9	0.021 6	0.012 4	0.084 7	1.116 6	2.060 8	1.854 7	5.032 1
山 东	0	0.731 4	0.612 6	—	1.344 0	4.310 1	2.154 6	0.207 7	6.672 4
	3	0.034 6	0.046 4	0.011 5	0.081 0	3.004 8	2.611 4	0.260 7	5.876 8
	10	0.032 8	0.049 4	0.024 3	0.082 2	3.124 1	1.601 5	0.354 0	5.079 6
	17	0.031 8	0.066 0	0.026 4	0.124 2	2.897 4	1.751 2	0.228 2	4.876 8
	24	0.032 6	0.022 8	0.027 6	0.046 4	2.715 6	0.982 8	0.303 7	4.002 1
	31	0.020 2	0.015 8	0.053 1	0.036 0	1.087 8	0.438 8	0.574 6	2.101 2
	38	0.019 4	0.016 4	0.061 6	0.097 4	0.214 3	0.290 9	0.823 7	1.328 9
	62	0.010 6	0.011 2	0.048 2	0.070 0	0.093 4	0.082 9	0.867 5	1.043 8

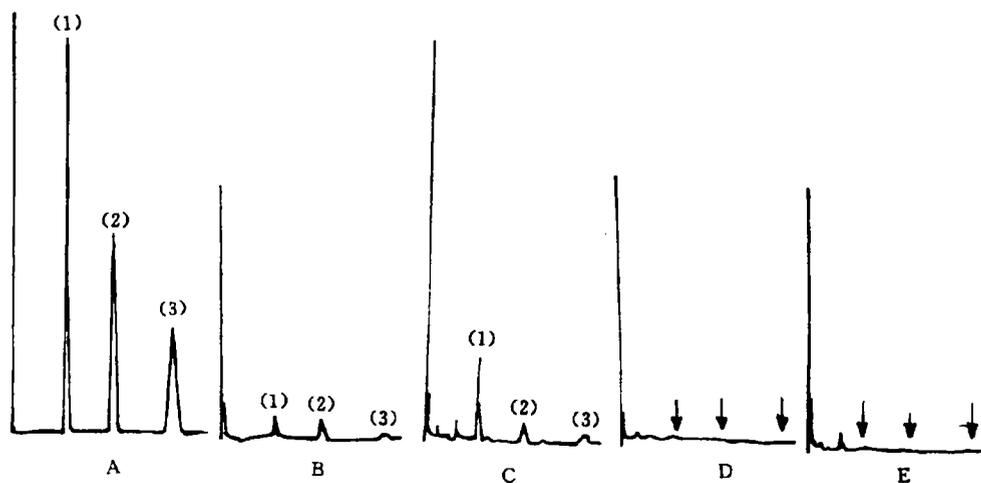


图1 色谱图

注:检出量单位.mg·kg⁻¹

项 目	A 标样	B 苹果样品 2 mg	C 土壤样品 2 mg	D 苹果对照	E 土壤对照
(1)α-硫丹	0.5	0.05	0.1	—	—
(2)β-硫丹	0.5	0.05	0.05	—	—
(3)硫丹硫酸酯	0.5	0.05	0.05	—	—

表4 硫丹在苹果和土壤中的残留量

mg·kg⁻¹

地点	年份	施药浓度 /mg·L ⁻¹	施药次数	最后一次施药距 采收间隔天数/d	苹果平均残留量			苹果总量	土壤平均残留量			土壤总量	
					α-硫丹	β-硫丹	硫丹硫酸酯		α-硫丹	β-硫丹	硫丹硫酸酯		
北京	1994	175 (2 000×)	2	15	0.021 7	0.020 8	0.006 8	0.049 2					
				30	0.009 0	—	—	0.009 0	0.037 9	0.013 3	0.087 6	0.136 8	
			3	15	0.024 0	0.043 2	0.018 4	0.084 8					
		30	0.017 6	0.019 0	0.022 6	0.059 2	0.015 3	0.077 2	0.173 9	0.266 5			
		350 (1 000×)	2	15	0.027 1	0.023 0	0.026 0	0.076 1					
			30	0.017 6	0.015 2	0.020 5	0.053 3	0.0767	0.1163	0.3303	0.5233		
	空白	30	0.062 0	0.075 2	0.024 3	0.161 4							
		30	0.024 0	0.044 5	0.031 6	0.100 1	0.093 1	0.213 5	0.493 6	0.800 1			
	北京	1995	350 (2 000×)	2	15	0.160 5	0.059 3	0.010 5	0.230 2				
					30	0.143 9	0.048 7	0.023 5	0.216 2	0.2861	0.2429	0.6930	1.2220
3				15	0.186 5	0.105 9	0.033 1	0.325 5					
30			0.155 5	0.048 9	0.024 6	0.229 0	0.293 6	0.302 5	0.924 5	1.520 6			
350 (1 000×)			2	15	0.284 3	0.167 9	0.043 3	0.495 5					
			30	0.169 0	0.117 1	0.051 2	0.337 3	0.300 2	0.249 6	1.003 3	1.553 1		
空白		3	15	0.378 6	0.301 5	0.090 6	0.770 7						
		30	0.261 5	0.155 7	0.102 8	0.520 0	0.228 2	0.368 1	1.232 9	1.829 2			
山东		1994	175 (2 000×)	2	15	0.011 5	0.014 5	—	0.025 9				
					30	0.006 4	—	—	0.006 4	0.016 8	0.002 1	0.012 1	0.031 0
	3			15	0.013 0	0.017 1	0.006 9	0.037 0					
	30		0.011 2	0.010 8	—	0.021 9	0.021 6	0.014 5	0.021 9	0.058 0			
	350 (1 000×)		2	15	0.015 4	0.026 0	0.018 7	0.060 1					
			30	0.010 7	0.015 3	0.013 3	0.039 3	0.034 9	0.006 8	0.024 9	0.066 5		
	空白	3	15	0.017 2	0.040 2	0.019 4	0.076 9						
		30	0.011 7	0.018 0	0.016 5	0.046 2	0.022 9	0.006 7	0.032 2	0.068 8			
	山东	1995	175 (2 000×)	2	15	0.015 8	0.172 3	—	0.033 0				
					30	0.007 5	—	—	0.007 5	0.020 3	0.006 4	0.014 6	0.041 3
3			15	0.016 8	0.019 1	0.011 1	0.047 0						
			30	0.014 9	0.012 7	—	0.027 6	0.022 0	0.022 0	0.024 1	0.068 1		
350 (1 000×)		2	15	0.017 9	0.029 2	0.021 1	0.068 2						
			30	0.014 1	0.017 0	0.015 2	0.045 6	0.040 4	0.008 2	0.040 8	0.089 4		
空白		3	15	0.017 7	0.045 1	0.033 3	0.096 1						
			30	0.015 7	0.020 2	0.018 4	0.054 3	0.047 1	0.009 0	0.042 0	0.098 1		

参 考 文 献

- 1 庄无忌主编. 各国食品和饲料中农药兽药残留限量大全. 北京: 中国对外经济贸易出版社, 1995. 766~767
- 2 吴景平等. 硫丹的高效液相色谱分析. 农药科学与管理, 1995, (1): 12~13
- 3 Thier H P, Zeumer H. Manual of pesticide residue analysis. Pesticide Commission VCH Weinheim Germany, 1987, 383~384