

土壤中涕灭威及其有毒代谢物的分析

马瑞霞 云兆菁 陈兴吴 孙维相 刘文娥

(中国科学院环境化学研究所)

涕灭威通用名 Aldicarb, 并有 Temik 等商品名称, 其化学名称为 0-(甲基氨基甲酰基)-2-甲基-2-(甲硫基)丙醛肟。它是一种具有内吸作用的高效杀虫、杀螨剂及土壤杀线虫剂, 也是一种高度抗胆碱酯酶的剧毒药物^[1], 对大鼠的急性口服毒性 LD_{50} 为 0.93mg/kg。

涕灭威在土壤中的半衰期小于 7d^[2], 两天后即开始被代谢为剧毒的涕灭威亚砷及涕灭威砷^[3]。因此, 对土壤内涕灭威残留的分析, 是个重要问题。

关于涕灭威残留的分析, 国外多使用乙腈、正己烷、乙醚等试剂^[1,2,5,8], 它们价格昂贵, 毒性大, 试验中有一定危险性, 国内对这种农药的分析方法的研究仅处于开始阶段, 尚未见报道。

本文报道一种测定土壤中涕灭威及其有毒代谢物的简便方法, 所用试剂较国外便宜, 安全, 易于推广应用。

一、实 验 部 分

1. 试剂

丙酮, 重蒸馏, 环己烷; 二氯甲烷; 三氯甲烷均为分析纯。

以上试剂分别浓缩 200 倍后, 注入色谱测定不应有干扰峰。

冰乙酸, 浓硫酸, 碳酸氢钠均为分析纯。过氧化氢(30%)为优级纯。

玻璃棉用丙酮回流抽提 10h 后, 晾干备用。

佛罗里硅土 (Florisil, P. R. Grade) 60—100 目, 在马弗炉内于 670℃ 灼烧 4 小时, 冷

却至低于 100℃ 后, 放入干燥器内备用。

2. 仪器

气相色谱仪 日本岛津 GC-R1A 型, 带有火焰光度检测器及疏滤光片。

色谱柱 内径 2.7 mm, 外径 5 mm, 长 2.7m 的玻璃柱。

固定液 1.6%ov17 + 6.4%ov-210。

担体 Gas-chromQ, 80—100 目。

柱温 180℃。

汽化温度 300℃。

检测温度 210℃。

载气 高纯氮气, 流量 50ml/min; 空气流量 80ml/min。

3. 测定步骤

涕灭威在环境中不稳定, 易氧化为涕灭威亚砷和相对稳定的涕灭威砷。本方法利用过乙酸, 将涕灭威及涕灭威亚砷定量地氧化成涕灭威砷, 然后进行气相色谱测定。

(A) 提取: 将土壤样品风干, 过 1mm 筛, 根据采样时间不同, 称取样品 50—200g^[4] (另称 10g 测含水量), 置于烧杯中。以 100—400ml (土样重量的 2 倍) 二氯甲烷: 丙酮 (1:1) 混合液分三次提取 (搅拌 15, 10, 10 min)。将提取液通过盛有适量无水硫酸钠的布氏漏斗。第三次提取后将泥浆及提取液全部转入漏斗中, 用二氯甲烷: 丙酮 (1:1) 混合液冲洗容器。滤液接收于 500 毫升的烧杯中。

(B) 氧化、中和: 氧化剂的配制^[5]: 取 0.1ml 的浓硫酸, 加入 10ml 冰乙酸内混合均匀, 待散热后, 再加 10ml 的 30% 过氧化氢。

于 (A) 节的滤液中, 加入为土壤样品重量百分之五的氧化剂。氧化剂是在室温和磁

力搅拌下,渐渐滴进的;氧化时间以半小时为宜。为中和过量的酸,向经过氧化的溶液中,用同样方式滴入为氧化剂量 10 倍的 10% 的碳酸氢钠溶液;中和时间约 20—30min。

(C) 液-液分配 将中和以后的溶液移至分液漏斗;用 3×50 ml (或 3×70 ml) 的三氯甲烷进行萃取。萃取液经过 100—150g 无水硫酸钠干燥后,过滤到烧瓶中,再置于 40°C 的水浴上浓缩至干;用丙酮定容 1ml。

(D) 柱层析纯化 弗罗里硅土柱为 $\phi 1 \times 20\text{cm}$ 的玻璃层析柱,底部塞有少许玻璃棉。取 0.5ml 上述浓缩液,使之通过弗罗里土柱进行纯化;再用 200ml 环己烷:丙酮(1:1)混合液淋洗之,淋洗液接收于 250 毫升烧瓶中,并在 40°C 水浴中浓缩至 0.5ml,待测定。

(E) 气相色谱的标准谱图

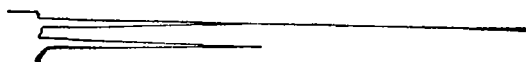


图 1 涕灭威砒标准色谱图

(F) 绘制标准曲线

在规定的色谱条件下,用同一浓度的标准溶液 ($10\mu\text{g}/\text{ml}$), 分别取不同微升量进样。在双对数坐标纸上以测得的峰高为纵坐标, 涕灭威含量为横坐标, 绘制标准曲线。在带硫片的火焰光度检测器上, 峰高与样品的质量平方呈线性关系^[6](图 2)

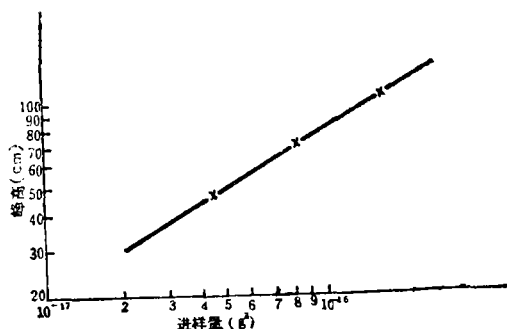


图 2 涕灭威砒的标准曲线

注: 图中峰高单位应为 mm。

4. 计算方法

样品中涕灭威总砒含量 (ppm)

$$= \frac{C \times V \times K \times D}{Q \times W}$$

式中: C 由峰高从标准曲线查得涕灭威总砒量(g); V 纯化物总体积 (μl); K 色谱衰减倍数; D 样品稀释倍数; Q 进样量 (μl); W 样品重 (g)。

5. 回收率的测定

由于涕灭威在土壤中不稳定, 能较快的转变成涕灭威亚砒及涕灭威砒。因此在本实验中, 向 30g 土中, 分别加入 1ml 涕灭威 ($10\mu\text{g}/\text{ml}$), 1 毫升涕灭威亚砒 ($10\mu\text{g}/\text{ml}$) 和 1ml 涕灭威砒 ($10\mu\text{g}/\text{ml}$), 测定步骤同前所述。

6. 棉田土壤样品的测定

田间试验在中国农科院棉花研究所 (河南安阳) 及河北省晋县的张村, 宿村两地区。测定步骤同前。

二、结果与讨论

表 1 给出回收率的测定结果。向土壤添加涕灭威, 涕灭威亚砒及涕灭威砒三种混合物是比较符合涕灭威施入土壤后的实际情况。添加量分别为 1.0ppm 时, 平均回收率为 95.24%, 标准偏差为 13.30%, 变异系数为 14.5%; 添加量为 0.1ppm 时, 平均回收率为 103.3%, 标准偏差为 10.0%, 变异系数为 9.6%; 此方法的灵敏度为 $2.8 \times 10^{-3}\text{mg}/\text{kg}$ 。因此, 认为本方法可以满足测定土壤样品中涕灭威含量要求。

表 1 方法回收率

添加农药含量(ppm)	实验次数	平均回收率 (%)	标准偏差 (%)	变异系数 (%)
1.0	11	95.24	13.8	14.5
0.1	3	103.5	10.0	9.6

据文献报道, 国外许多作者在进行土壤中涕灭威测定时, 多用乙腈为提取剂, 并用

不同比例的丙酮-乙醚或丙酮-正己烷为淋洗剂^[1,2,5]。乙腈剧毒,正己烷价钱昂贵,乙醚沸点低,挥发性大,具有一定的危险性。本方法采用丙酮:二氯甲烷(1:1)为提取剂,以丙酮:环己烷(1:1)为淋洗剂。这样操作较为安全,试剂价格较低,淋洗效果也好。

在室温下,当淋洗速度为 1.4ml/min,测得涕灭威砒标样淋洗实验的结果如表 2 所示。表 2 表明,用 100 毫升淋洗液淋洗时,回收率可接近 100%;但若将涕灭威,涕灭威亚砒和涕灭威砒三种标样添加于土壤中,经氧化所得的涕灭威砒,用同一淋洗液淋洗,直到淋洗液体积增加到 200ml 时,平均回收率可达 95.2%。

表 2 涕灭威砒的淋洗结果

化 合 物	淋洗体积	回收率%	淋 洗 剂
涕灭威砒 (标样)	15ml	0	丙酮:环己烷 (1:1)
	30ml	67.8	
	50ml	87.0	
	80ml	94.4	
	100ml	97.7	

本方法用于对安阳及晋县棉田土壤中涕灭威总砒量的测定,结果见表 3,图 3。

由表 3 看出,涕灭威颗粒剂施入棉田 10d 后(施药日期为 4 月 18 日),其残留浓度为 0.19ppm,59d 后为 0.001ppm;结果与文献报道基本相符合,与药效保留时间也颇为一致。据文献报道^[2]及国内药效实验结果,涕灭威的半衰期小于 7d,在 83 克/亩施药量的灌溉田中,施药 13d 后,田间平均残留为 0.70ppm,42d 后已测不出残留量,药效在 50d 左右。

涕灭威在田间的消失速度,随土壤质地和气候条件不同而有差异。河南安阳棉田是灌溉田,土壤湿度大,有机质含量高,因此消失速度较快。

三、结 语

本实验所述方法,适用于测定土壤中涕

灭威残留量。回收率与重复性良好。对棉田土壤的测定结果表明,方法可实际应用于环

表 3 棉田土壤样品测定结果

采样地点	采样日期	播种后天数	涕灭威总砒 的残留量 (ppm)	土壤有机质 含量(%) [*]
河南安阳	1984 年			
	4 月 23 日	5	6.47	
	4 月 28 日	10	0.19	
	5 月 8 日	20	0.24	
	5 月 16 日	28	0.08	1.12
	5 月 26 日	38	0.04	
	6 月 7 日	50	0.01	
	6 月 16 日	59	0.001	
河北晋县				
	张村	9 月 5 日	130	0.009
	宿村	9 月 5 日	130	ND

* 测定方法按文献[8]。

ND: 未检出。

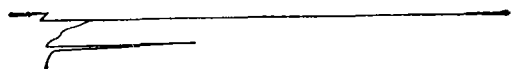


图 3 5 月 8 日安阳棉田土壤样品色谱图

境样品的分析。与文献报道相比较,有下列优点:

(1)试剂毒性小,操作较安全,(2)试剂价格低廉,(3)反应条件要求不苛刻,易于掌握,可推广应用。

参 考 文 献

- [1] J. C. Maitien et al., *J. Agric and Food Chem.*, 16, 549(1968).
- [2] N. R. Andrawes et al., *ibid*, 19, 727 (1971).
- [3] D. L. Bull, *J. Econ, Ent*, 61, 1598(1968).
- [4] D. W. Woodham et al., *J. Agric. and Food Chem.*, 21, 303—307(1973).
- [5] M. Galoux et al., *J. Chromatography*, 177, 245—253(1979).
- [6] 孙传径,“气相色谱分析原理与技术” p.164,化学工业出版社,北京,1979.
- [7] J. C. Maitlem et al., *J. Agric and Food Chem.*, 30, 589—592(1982).
- [8] 中国土壤学会土壤农化分析专业委员会,“土壤常规分析方法”科学出版社,北京 p.140, 1974.