

溴氰菊酯在枣树上的残留降解*

周长文 赵文芳 谢遵逸

(中国科学院动物研究所)

河南新郑县是我国主要产枣区之一,新郑红枣肉厚味甜,枣花蜜也是蜜中之冠。红枣和蜂蜜都是人们喜爱的食品,而且每年都有大量红枣销售到东南亚及西欧各国,为我国换取大量外汇。但是,近年来新郑枣区大量使用溴氰菊酯来防治虫害,为弄清溴氰菊酯在枣树叶中的残留情况,指导该药的使用,我们分析了不同施药期及不同浓度溴氰菊酯在枣叶上的残留量。现将实验方法及结果总结如下。

一、田间试验方法

1984年5月、8月及1985年6月在河南新郑进行了三次田间实验。选生长情况及自然条件相同的枣树二十棵作为实验用树。5月正是枣树萌动、抽枝、展叶成蕾期,用2.5%溴氰菊酯乳剂30000倍和6000倍液喷洒枣树,防治枣步曲,6月花期喷此药防治枣花心虫,7月幼果期及8月果实迅速生长期防治桃小食心虫。因为枣树较高,喷药时要注意喷雾均匀。

二、残留量的分析

1. 取样

每次喷药后1小时左右,此时药液已干,采集枣树叶分析溴氰菊酯残留量作为原始附着量,以后分别在1,3,5,7,9,11,13天采集枣叶样分析药的残留量。采样时分别采集树的上、中、下及不同方位。然后把枣叶每个浓度分成三堆,每堆称取二十克,用剪子剪碎。

2. 提取

将剪碎的枣叶置于300毫升三角瓶中,加入丙酮100毫升,用玻棒不断搅拌1—2小

时,用布氏漏斗抽滤。残渣用镊子夹回原三角瓶内,分别用60,40毫升丙酮提取两次,每次半小时,合并滤液。并用少量丙酮洗三角瓶及漏斗上的残渣。

3. 净化

(1) 液-液分配

将丙酮提取液转入内盛150毫升水和10毫升饱和食盐水的500毫升分液漏斗中,加入石油醚50毫升,用力振摇,静止10分钟,分层后把水相放回原抽滤瓶中,有机相过无水硫酸钠柱除去水份,收集在梨形瓶中。水相再用50,25毫升石油醚反提两次,有机相仍过无水硫酸钠柱除水,合并在梨形瓶中。再在40—45℃水浴上旋转浓缩至2—3毫升。

(2) 柱净化

层析柱内径1.5厘米,长35厘米,底部垫少许用己烷处理过的脱脂棉,从下至上分别装2厘米厚无水硫酸钠,5克弗罗里硅土,2厘米无水硫酸钠,轻轻拍柱边,使其装填均匀,上面放一小片滤纸。弗罗里硅土用前在140℃烘箱中烘烤8小时,贮于干燥器中,用时加3%的水脱活。柱子装好后用30毫升7%乙醚-石油醚预淋,收集后弃掉。待预淋液面接近上层无水硫酸钠时,将浓缩的提取液转入柱中,用少量淋洗液洗净浓缩液收集瓶,倒入柱中。再用80毫升淋洗柱子,去掉前20毫升,收集淋出液50毫升。经多次试

* 河南新郑枣树研究所大力协助,何凤琴同志参加部份野外实验,谨致谢意。

本课题为中国科学院科学基金资助课题。

验,前 20 毫升没有溴氰菊酯流出,而色素等杂质主要在此部分流出。将淋洗液浓缩并转入到 10 毫升刻度浓缩管中,根据药剂的含量用石油醚定容待测。

4. 溴氰菊酯的定量分析

(1) 色谱操作条件

英国 PERKIN-ELMER 公司 F-17 型气相色谱仪, Ni^{63} 电子捕获检测器,直流电源电压 6 伏。玻璃柱内径 3 毫米长 2 米,固定液 2%OV-101,担体 Gas Chrom Q80—100 目。柱温 245℃,进样口与检测器温度 275℃,高纯氮流速 60 毫升/分,灵敏度 100,衰减 32,纸速 5 毫米/分。最小检出量为 $2.5 \times 10^{-11}g$ 。

(2) 定量分析

(a) 配制标准溶液作标准曲线

表 1 枣叶上溴氰菊酯的回收*

枣叶重(g)	加入药量(μg)	回收药量(μg)	回收率(%)
20	1.94	1.95	100.5
20	4.85	4.76	98.1
20	9.69	10.51	108.5

* 平均回收率 102%。

准确称取含量为 97.5% 的溴氰菊酯 2 毫克,置于 100 毫升容量瓶中,用石油醚溶解并稀释到刻度,此标准液浓度为 19.38 微克/

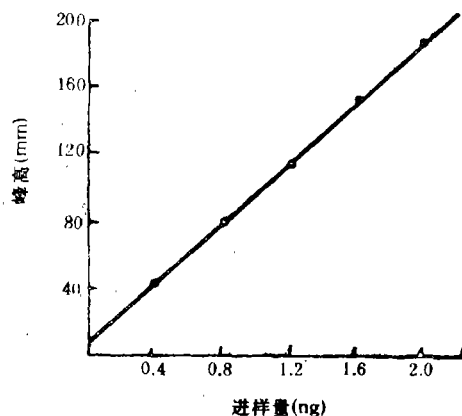


图 1 溴氰菊酯的标准曲线

表 2 2.5% 溴氰菊酯乳剂在枣树叶上的残留降解

实验时间	用药浓度	喷后天数	鲜叶中溴 氰菊酯含 量(ppm)	与原始附 着量相比 降解(%)	
第一次 1984年 5月	30000 倍液	0	0.289		
		1	0.168	41.87	
		3	0.153	47.06	
		5	0.145	49.83	
		7	0.098	66.09	
	6000 倍液	0	1.187		
		1	0.776	34.63	
		3	0.566	52.32	
		5	0.383	67.73	
		7	0.346	70.85	
第二次 1984年 8月	30000 倍液	0	0.248		
		1	0.174	29.84	
		3	0.116	53.23	
		5	0.088	64.52	
		7	0.097	60.89	
	6000 倍液	0	0.880		
		1	0.862	2.05	
		3	0.523	40.57	
		5	0.664	24.55	
		7	0.610	30.68	
	第三次 1985年 6月	30000 倍液	0	0.125	
			1	0.068	45.60
			3	0.055	56.00
			5	0.049	60.80
7			0.045	64.00	
9			0.045	64.00	
11			0.054	56.80	
13			0.035	72.00	
6000 倍液		0	0.672		
		1	0.347	48.36	
		3	0.307	54.32	
		5	0.190	71.73	
		7	0.197	70.68	
		9	0.179	73.36	
		11	0.177	73.66	
		13	0.177	73.66	

毫升。用此标准液再分别配制浓度为 0.1938 微克/毫升、0.3876 微克/毫升、0.5814 微克/毫升、0.7754 微克/毫升、0.969 微克/毫升的标准溶液五个。在上述色谱条件下分别进样 2 微升,量出相应的峰高。由进样量 (ng) 与对应的峰高 (mm) 作标准曲线(图 1),由液

度与对应的峰高,求出直线回归方程为:

$$y = 7.00 + 88.25x \quad r = 0.9998$$

式中: y 为峰高 (mm) x 为溴氰菊酯量 (ng)

r 为相关系数

(b) 回收试验

采未施溴氰菊酯及其他农药的枣叶,用添加溴氰菊酯的方法测定溴氰菊酯在枣叶上的回收率,其结果见表 1:

三、结果与讨论

两年三次的田间试验结果表明(表 2、图 2) 溴氰菊酯是一种降解较慢的农药。用 6000 倍液喷雾时,枣叶上溴氰菊酯的原始附着量为 0.67ppm—1.19ppm,喷药后一天降解率平均为 27.5%,第五天以后降解速度减慢,到第十三天降解率平均为 80%,此时溴氰菊酯的浓度为 0.177ppm。用 30000 倍液喷洒枣树时,原始附着量为 0.13ppm—0.29 ppm, 喷

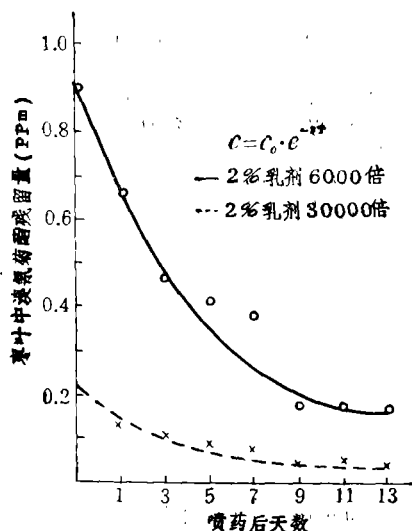


图 2 溴氰菊酯在枣叶上的残留降解

后一天降解率平均为 38%, 同样, 第五天以后降解速度变慢, 到第十三天降解率平均为 84%, 此时溴氰菊酯的浓度为 0.035ppm。根据原始附着量计算, 用 6000 倍液喷雾时, 溴

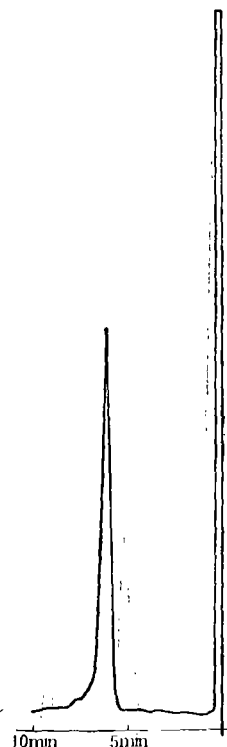


图 3 溴氰菊酯标样色谱图

氰菊酯在枣叶上的半衰期为 5.3 天, 30000 倍则为 5.5 天。由此可以看出, 用不同浓度药液喷洒时, 降解速度基本相似。用同一浓度在不同时间喷洒时, 虽然原始附着量不同, 如用喷 6000 倍液, 84 年 5 月为 1.187 ppm, 84 年 8 月为 0.88 ppm, 85 年 6 月为 0.672 ppm。无论原始附着量高低与否, 其降解率基本相似。由于两种浓度喷洒原始附着量不同, 因此持效期不同, 考虑药害及花期采蜜问题, 在 5 月初及花期用 30000 倍好, 若用 6000 倍, 致使嫩枣叶枯萎, 药害明显。而花期正是当地放蜂采蜜的大好季节, 适于低浓度喷雾, 这样既保证枣花蜜的质量及蜂的安全又能杀死花期害虫。在果实生长期, 新郑枣区用 30000 倍液喷雾, 每隔 12—14 天喷药一次, 一般喷 3—4 次。从表 2 可以看出, 用 6000 倍液喷洒, 到第十三天的降解率平均为 80%, 此时溴氰菊酯的浓度为 0.177ppm, 与用 30000 倍

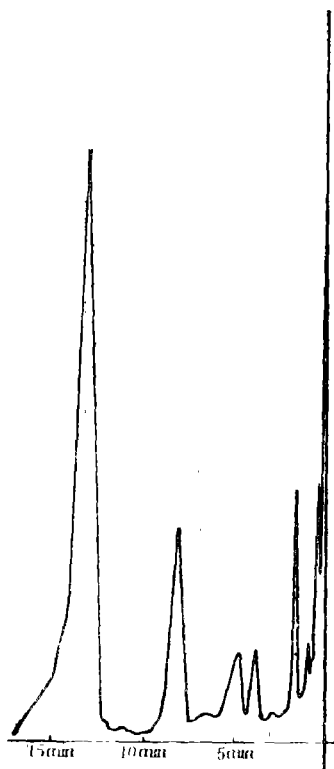


图 4 枣叶空白样本色谱图

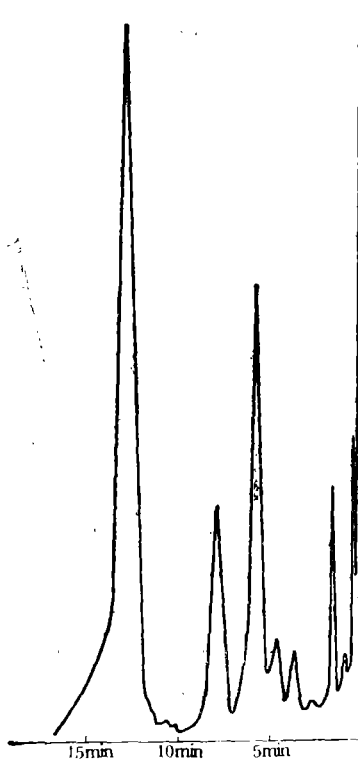


图 5 枣叶样本色谱图

液喷雾的原始附着量相近,因此在果实生长期,若改用 6000 倍液,只喷 1—2 次,这样既省人力又保证了红枣的质量。

参 考 文 献

[1] 钱传范等,环境科学,6(1),68(1985).

[2] 陈宗懋等,昆虫学报,26(2),146(1983).

[3] Lee, Y. W. et al., J. A. O. A. C., 61(4), 869 (1981).

[4] Braun, H. E. and J. Stanek, J. A. O. A. C., 65(3), 685(1982).

·环境信息·

用吸附在磁铁矿石上的微生物去除水中有机氯杀虫剂

据英刊 *Water Research* 1986 年 20 卷 9 期报道,澳大利亚昆士兰大学微生物学系的 I. C. Mac Rae 研究了用固定化微生物同时去除水中六种有机氯杀虫剂的效率。这六种有机氯化物是: α -666、 γ -666、狄氏剂、艾氏剂、七氯环氧化物和 p,p' -DDT。I. C. Mac Rae 把一种名为 *Rhodopseudomonas Sphaeroides* 6128 的细菌固定在磁铁矿石上,在六种化合物的起始浓度均为 20ng/ml 的混合水中,使其与固定化微

生物接触 20min。经过气相色谱检测,结果发现:水中的七氯环氧化物、艾氏剂和 p,p' -DDT 含量减少到低于气相色谱电子捕获检测器的检测水平, α -666、 γ -666 和狄氏剂的浓度分别降低了 29.5%, 32.0% 和 88.9%。

陈祖建 马强 编译自 *Water Research*, 20(9), 1150(1986).