

功夫在大豆及土壤中的残留动态研究*

李治祥 黄士忠 凌联银

(农业部环境保护科学研究监测所, 天津 300191)

摘要 为了制订功夫在大豆上安全使用标准, 采用田间试验方法研究了功夫在大豆茎叶和土壤中的残留动态, 应用 GLC 法测定了功夫在青豆、成熟大豆和土壤中的残留量。2 年的试验结果表明, 功夫在大豆茎叶和土壤中消失较快, 其半衰期分别为 6.6—7.1 d 和 6.7—11.6 d。施药量(有效成分)为 15 g/hm², 施药 2 次, 收获时土壤中的残留量为 0.008 mg/kg; 在青豆和成熟大豆中残留量均低于最低检测浓度(0.004 mg/kg)。功夫属易降解农药($T_{1/2}$ < 30 d), 按推荐剂量(7.5 g/hm²)使用 2 次是安全的。

关键词 功夫, 大豆, 残留, 气相色谱法。

功夫, 通用名三氟氯氰菊酯(Cyhalothrin), 化学名称 3-(2-氯-3, 3, 3-三氟丙基)-2, 2-二甲基环丙烷羧酸-2-氰基-3-苯氧苄基酯。该药在棉籽、苹果中的残留量分析方法已有报道^[2], 加以改进可用于大豆中残留量分析, 但在大豆田施用后在植株上和土壤中的消解动态及在大豆中的残留量尚未见报道。为了对其在大豆田施用后的环境安全性进行量化评估及制订安全使用标准, 笔者在天津进行了为期 2 年(1994—1995)的试验研究。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试农药: 功夫 2.5% EC(英国 ICI 公司提供)。供试作物: 大豆科丰 34 号(天津市种子公司提供)。

1.2 施药方法:

用工农 16 型背负式手动喷雾器喷雾叶面。

1.3 田间试验设计

(1) 消解动态试验 在大豆田中设高浓度 1 个处理, 重复 3 次, 每个重复面积为 20 m²。在大豆食心虫盛孵期, 用功夫 2.5% 乳油 600 ml/hm² (15 g/hm² 有效成分) 兑水后叶面喷雾。于喷雾后 1 h 和 1、3、7、14、21、28 d, 按多点随机采样法采集大豆茎叶和土壤样品, 经缩分后

装入食品袋置 -20℃ 冰箱保存, 待测定残留量。

(2) 最终残留试验 在大豆食心虫盛孵期用功夫 2.5% 乳油兑水后进行叶面喷雾。设施药量为 600 ml/hm² (15 g/hm² 有效成分) 和 300 ml/hm² (7.5 g/hm² 有效成分) 2 个组, 每组施药次数分别为 1 次和 2 次, 每个重复面积为 20 m², 另设 1 个不施药的对照区。末次施药距采收样品间隔时间, 青豆为 10 d 和 20 d, 成熟大豆为 30 d 和 40 d, 采成熟大豆样时同步取土壤样, 缩分后存于 -20℃ 冰箱, 待测定残留量。

1.4 测定方法^[1]

(1) 样品提取 大豆: 称取粉碎样品 10 g, 放入滤纸筒内, 置索氏提取器中, 用 100 ml 丙酮: 石油醚(1:1) 混合液浸泡过夜, 在 65—70℃ 水浴上提取 1 h, 冷却后将提取液转入 250 ml 分液漏斗中, 加入 100 ml 5% NaCl 水溶液, 振荡 1 min, 将丙酮水溶液相转入另一支分液漏斗中, 用 50 ml 石油醚反提取 1 次, 合并石油醚相, 经无水硫酸钠脱水后, 在旋转蒸发器上(40℃ 水浴) 减压浓缩至 10 ml, 然后将此浓缩液转入 100 ml 分液漏斗中, 用乙腈和水(9+1) 混合液萃取 3 次, 每次 10 ml, 合并乙腈相, 加入

* 英国 ICI 公司合作研究项目

收稿日期: 1996-04-04

15 ml 水,使乙腈与水的体积比为 6/4,再用石油醚反萃取 3 次,每次 20 ml,合并石油醚相,经无水硫酸钠脱水后,浓缩至 2—3 ml,待净化。

茎叶:称取切碎样品 10 g,放入 250 ml 具塞三角瓶中,加入 100 ml 丙酮:石油醚(1:1)混合液浸泡过夜,在康氏振荡器上振荡提取 1 h,减压抽滤,用上述混合液冲洗滤渣,将滤液转入 250 ml 分液漏斗中,加入 100 ml 5% NaCl 水溶液,振荡 2 min,分离石油醚相,将含水丙酮相再用 50 ml 石油醚萃取 1 次,合并石油醚相,经无水硫酸钠脱水后,减压浓缩至 2—3 ml,待净化。

土壤:称取土壤样品 20 g(以干重计),放入 250 ml 具塞三角瓶中,加入 10 g 无水硫酸钠混匀,再加入 100 ml 丙酮:石油醚(1:1)混合液浸泡过夜,以下步骤同茎叶样品。

(2) 样品净化 取长 25 cm,内径 1 cm 玻璃层析柱,底部垫少量玻璃棉,自下而上装 2 g 无水硫酸钠,4 g 弗罗里硅土(加 5% 水脱活)和 0.1 g 活性炭(仅茎叶样品用)混合物,2 g 无水硫酸钠,装好后稍加振实。用 20 ml 5% 丙酮、石油醚混合液预淋层析柱,弃掉预淋液,将浓缩的提取液转移到层析柱中,用 100 ml 5% 乙酸乙酯、石油醚混合液淋洗,收集淋洗液,浓缩到一定体积待测定。

(3) 气相色谱条件(Sigma-2 气相色谱仪) 色谱柱:100 cm(长),2 mm(内径)玻璃柱填装 3.8% OV₁₀₁,80—100 目 Chromosorb W HP;检测器:ECD Ni⁶³;温度 290℃;柱温:250℃;进样口温度:265℃;载气:高纯氮 80 ml/min;纸速:5 mm/min。在上述条件下功夫的保留时间为 2 $\frac{2}{5}$ min,功夫标准品 0.05—1.0 ng 与峰高呈直线相关,相关系数 $r=0.9999$ (图 1)。本法的最低检出量为 9.1×10^{-12} g。

2 结果与讨论

2.1 添加回收率试验

用空白大豆、茎叶和土壤样品进行 3 个浓

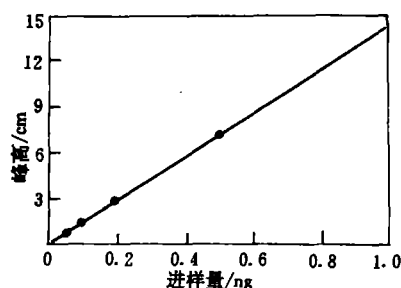


图 1 功夫标准曲线

度的添加回收率试验,每个浓度重复 3 次。结果(表 1)表明,大豆、茎叶和土壤的平均回收率分别为 89.3%—93.34%,87.81%—92.04%,92.11%—97.08%。其变异系数分别为 1.74%—2.46%,1.83%—2.67%,1.90%—2.91%。最低检出浓度分别为 0.004 mg/kg,0.004 mg/kg,0.002 mg/kg。该方法的准确度、精密度和灵敏度均符合残留分析要求^[2]。

表 1 功夫回收率试验结果

样品	添加浓度 /mg · kg ⁻¹	平均回收率 /%	标准差 /%	变异系数 /%
土壤	0.1	96.03	1.82	1.90
	0.5	97.08	2.53	2.61
	1.0	92.11	2.68	2.91
茎叶	0.1	87.81	2.34	2.67
	0.5	91.81	1.67	1.83
	1.0	92.04	1.95	2.12
大豆	0.05	89.30	1.74	1.95
	0.1	91.20	2.25	2.46
	1.0	93.34	1.62	1.74

2.2 功夫在大豆茎叶及土壤中消解动态

按前述田间试验设计,功夫在大豆茎叶及土壤中消解动态试验的施药量(有效成分)为 15 g/hm²,施药后间隔不同时间采样进行残留量测定,测定结果见表 2。从表 2 可以看出,施药量为 15 g/hm² 时,施药当天在大豆茎叶上原始沉积量为 0.791—2.04 mg/kg,在土壤上原始沉积量为 0.022—0.042 mg/kg。随时间延长,功夫在茎叶及土壤中的残留量逐渐下降,2 年试验结果表明,消解趋势较为一致。施药后间隔的时间与茎叶(或土壤)中的残留量呈负指数函数关系,残留动态曲线符合方程 $c_t = c_0 e^{-Kt}$,式中 c_t 为施药后间隔 t 时的农药浓度, c_0 为施药后的原始沉积量, K 为消解速率常数, t 为施药

表 2 功夫在大豆茎叶及土壤中的消解动态

采样距施药 间隔时间/d	1994		1995	
	残留量/mg·kg ⁻¹	消失率%	残留量/mg·kg ⁻¹	消失率%
1/24	0.791(0.022) ¹⁾	0	2.04(0.042)	0
1	0.701(0.019)	11.4(13.7)	1.11(0.037)	45.6(11.9)
3	0.527(0.016)	33.4(27.3)	0.97(0.023)	52.2(45.2)
7	0.255(0.010)	67.8(54.6)	0.65(0.008)	68.2(81.0)
14	0.108(0.009)	86.4(59.1)	0.37(0.007)	81.9(83.4)
21	0.092(0.005)	88.9(77.3)	0.27(0.004)	86.8(90.5)
28	0.040(0.004)	95.0(81.9)	0.19(0.002)	90.7(95.3)

1) 括弧内数字为土壤样品的测定值和消失率

表 3 功夫在大豆茎叶及土壤中消解动态回归方程

样品	年份	回归方程	相关系数	半衰期/d
茎叶	1994	$c_t=0.6815 e^{-0.1046t}$	0.9812	6.6
	1995	$c_t=2.2105 e^{-0.0971t}$	0.9289	7.1
土壤	1994	$c_t=0.0193 e^{-0.0596t}$	0.9803	11.6
	1995	$c_t=0.0319 e^{-0.1032t}$	0.9617	6.7

后的天数. 将表 2 结果统计分析, 得到功夫在大豆茎叶及土壤中残留消解动态的回归方程见表 3, 在茎叶和土壤中的半衰期分别约为 7 d 和 7—12 d.

2.3 在青豆、成熟大豆及土壤中的最终残留量

施药量(有效成分)分别为 7.5 g/hm² 和 15 g/hm², 分别施药 1 次和 2 次, 末次施药距采摘青豆的时间为 10 d 和 20 d, 距采收成熟大豆的时间为 30 d 和 40 d, 功夫在青豆和成熟大豆中残留量, 2 年测定结果一致, 均低于 0.004 mg/kg. 在土壤中残留量测定结果列入表 4. 从表 4 可以看出; 施药量为 7.5 g/hm²(有效成分), 施药 1 次和 2 次, 采样距末次施药间隔期为 30 d 和 40 d, 功夫在土壤中残留量均低于 0.002mg/kg. 施药量为 15 g/hm²(有效成分), 施药 1

表 4 功夫在土壤中的最终残留量

施药量	施药 次数	间隔时 间/d	残留量/mg·kg ⁻¹	
			1994	1995
2.5%乳油 300 ml/hm ² (7.5 g/hm ² 有效成分)	1	30	<0.002	<0.002
		40	<0.002	<0.002
	2	30	<0.002	<0.002
		40	<0.002	<0.002
2.5%乳油 600 ml/hm ² (15 g/hm ² 有效成分)	1	30	<0.002	0.006
		40	<0.002	0.003
	2	30	0.007	0.009
		40	0.005	0.005

次, 功夫在土壤中的残留量, 1994 年低于 0.002 mg/kg, 1995 年分别为 0.006 mg/kg 和 0.003 mg/kg. 施药 2 次的残留量, 间隔 30 d 为 0.007 mg/kg—0.009 mg/kg, 间隔 40 d 为 0.005 mg/kg. 以上结果不难看出, 功夫在土壤中的残留量甚微, 2 年的试验结果差异不大.

3 结论与建议

(1) 施用 2.5%功夫乳油 600 ml/hm²(15 g/hm² 有效成分), 其半衰期分别约为 7 d 和 7—12 d, 属易降解农药($T_{1/2}<30$ d).

(2) 施药量(有效成分)7.5 g/hm² 或 15 g/hm², 施药 1 次或 2 次, 末次施药距采摘青豆间隔 10 d 或 20 d, 距收成熟大豆 30 d 或 40 d, 功夫在青豆和成熟大豆中残留量均低于 0.004 mg/kg. 高浓度(15 g/hm²)施药 2 次, 在土壤中残留量(间隔 30 d)最高仅为 0.009 mg/kg.

(3) 功夫在大豆中的最高残留限量(MRL)标准, FAO/WHO 及我国均未制定. 参照日本的规定^[3], 青豆为 1.0 mg/kg, 成熟大豆为 0.2 mg/kg. 笔者 2 年试验结果均远低于日本规定的 MRL 值, 可认为按推荐用药量 7.5 g/hm², 使用 1—2 次, 间隔 10 d 以上采摘的青豆或间隔 30 d 以上采收的成熟大豆食用是安全的.

(4) 根据 2 年试验结果, 建议使用功夫防治大豆食心虫, 按推荐用药量 7.5 g/hm², 可施用 1—2 次, 其间隔期青豆为 10 d, 成熟大豆为 30 d, 这在生产中是可行的.

参 考 文 献

- 1 黄土忠, 姚建仁. 农药多组分残留量气相色谱分析法. 北京: 中国科学技术出版社, 1991: 94—104
- 2 农业部农药检定所. 农药残留量实用检测方法手册. 北京: 中国农业科技出版社, 1995: 28—34, 121—129
- 3 庄无忌. 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: 34

Study on the Residual Dynamics of Cyhalothrin in Soybean and Soil. Li Zhixiang et al. (Institute of Agro-environmental Protection, Tianjin, 300191); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(5), 1996, pp. 36—38

In order to make up the standards for safe use of cyhalothrin on soybean, a field experiment was conducted to study the residual dynamics of cyhalothrin in soil and leaves of soybean. The residues of cyhalothrin in green soybean, mature soybean and soil were determined by GLC. Results of two years' study showed that cyhalothrin dissipated rapidly from leaves and soil. Its half lives in leaves and soil were 6.6—7.1 and 6.7—11.6 days, respectively. The soybean field was sprayed twice with cyhalothrin at a rate of 15 g a.i./hm². At harvest, the final residues of cyhalothrin in soil was 0.008 mg/kg, the residues of cyhalothrin in green and mature soybean were all below their detectable limits (0.004 mg/kg). Cyhalothrin is a pesticide of easy dissipation ($T_{1/2} < 30$ d). It is safe if applied twice at a recommended rate (7.5 g a.i./hm²).

Key words: cyhalothrin, soybean, residue, GLC, soil.

Application of Solvent Extraction for Treatment of Wastewater from Luminous Powder (ZnS) Manufacturing Process. Zhu Wapeng and Yang Zhihua (Dept. of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(5), 1996, pp. 39—41

A solvent extraction process for zinc recovery from wastewater from luminous powder (ZnS) manufacturing process was studied. The optimum operation parameters of each unit were determined in laboratory. The zinc ion (I) in wastewater was extracted by D₂EHPA (di-(2-ethyl-hexyl)-phosphoric acid) in the state of saponification-kerosene solution and extracted back by sulfuric acid solution. The zinc recovery rate was more than 95%, nickel in wastewater was not extracted and extraction rate of copper in wastewater was less than 7%. The concentrated zinc solution could be reused in luminous powder (ZnS) manufacturing process. Concentration of zinc, copper and nickel in effluent, after treated by using lime, are lower than the National Wastewater Discharge Standards.

Key words: solvent extraction, zinc, D₂EHPA, di-(2-ethyl-hexyl)-phosphoric acid, luminous powder (ZnS).

pH Value Effect on the Reaction Mechanism of Wet FGD with Lime/Limestone. Chen Zhaoqiong et al. (Dept. of Chemical Eng., Xiangtan University, Xiangtan 411105); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(5), 1996, pp. 42—44

The reaction mechanism of wet FGD with Lime/Limestone was studied. The results showed that the species of ions and compounds in the solution effected significantly the reaction mechanism of wet FGD. While pH of the system < 7, main species of sulfur negative ions is HSO₃⁻ and desulphudation are forming Ca(HSO₃)₂ mainly. pH of the system > 7, then main species of sulfur negative ions is SO₃²⁻ and desulphudation are forming CaSO₃ · 1/

2H₂O or CaSO₄ · 2H₂O mainly.

Key words: pH value, FGD with lime/limestone, mechanism.

Designing and Implementation of Acidic Deposition Management Information System in Liuzhou. Guo Jinghai and He Kebin. (Dept. of Environ. Eng. Tsinghua University Beijing, 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(5), 1996, pp. 45—47

According to analysis on environmental information regulator regime and combined with the feature of acidic deposition in Liuzhou, the structure and function of management information system of acidic deposition were analyzed systematically, system analysis, requirement analysis and software design were made in detail, on which the overall frame of system were established and five subsystem including database operating, chart, picture, database repairment and model were designed.

Key words: acid rain, acidic deposition, management information system.

Environmental Decision Support System. Peng Zhiliang et al. (South China Institute of Environmental Sciences, NEPA, Nanjing 510655); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(5), 1996, pp. 48—52

In this paper a new structure map for decision support systems (DSS) was presented and the concept, content and design guidelines of environmental decision support systems (EDSS) were discussed. An example based on the design guidelines above mentioned was given to illustrate the application of EDSS to regional water quality management.

Key words: environmental management, decision support system, environmental decision support system.

Determination of Nitrite and Nitrate in Water by Capillary Electrophoresis. Ren Hongxing et al. (Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, National Analytical Research Center of Electrochemistry and Spectroscopy, Changchun, 130022); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(5), 1996, pp. 53—55

Nitrite and nitrate in mineral water and well water have been determined by capillary electrophoresis with internal standard method at 211 nm in pH 8.2 borate buffer. Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) was used as electroosmotic flow modified (EOF) reagent, and the reproductivity RSDs of migration time for nitrite and nitrate anions were less than 1.5%. Dimethyl sulfoxide (0.05%) was applied as the internal standard in this detection, and the RSDs of peak high ratio of anions to dimethyl sulfoxide were around 20% for the concentration at µg/g level. Detection limits for nitrite were 2.5×10^{-11} mol, and 1.8×10^{-11} mol, respectively. The results were good agree with the results of ion chromatography.

Key words: nitrite, nitrate, internal standard method, capillary electrophoresis.

The petroleum Hydrocarbons in Economical Shellfish along the Coast of Huanghai and Bohai Seas. Shang