

香料烟中 2 种菊酯农药的残留降解动态

杨韶松¹ 陈 静¹ 唐旭斌²

1. 云南省农业科学院农业环境资源研究所, 昆明 650205; 2. 云南烟草保山香料烟有限责任公司, 保山 678000

摘要 连续 2 a 的消解动态表明, 2.5% 溴氰菊酯乳油和 2.5% 高效氯氟氰菊酯乳油在香料烟叶中的降解符合一级动力学消解模式, 其半衰期分别为 5.28~5.73 d 和 7.05~8.98 d, 施药后 30 d 残留量分别在 0.012 8 mg/kg 和 0.358 2 mg/kg 以下, 降解率达 95% 以上。最终残留试验表明, 2.5% 溴氰菊酯乳油和 2.5% 高效氯氟氰菊酯乳油按其推荐剂量分别作 2 次和 3 次 2 种施药处理, 采收间隔期 15 d 后, 香料烟中的最终残留量分别低于 0.307 8 mg/kg 和 0.762 1 mg/kg, 均低于溴氰菊酯和高效氯氟氰菊酯在烟草中的最大残留限量 (MRL 值)。

关键词 香料烟; 溴氰菊酯; 高效氯氟氰菊酯; 农药; 残留; 降解

中图分类号 S 481.8 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2013)01-0068-05

拟除虫菊酯杀虫剂属神经轴突部位传导抑制剂, 同时具有驱避、击倒和毒杀 3 种不同的作用^[1]。菊酯类农药中, 溴氰菊酯 (deltamethrin) 和高效氯氟氰菊酯 (lambda-cyhalothrin) 是目前杀虫活性较高的拟除虫菊酯类农药, 2 种农药在农业生产中被广泛应用于杀灭各种害虫^[2]。在保山香料烟生产中, 溴氰菊酯是防治烟蚜的常用农药之一; 高效氯氟氰菊酯是防治烟青虫的常用农药之一。目前, 拟除虫菊酯的残留分析主要应用于食品、茶叶、药材等基质^[3-9], 测定香料烟中溴氰菊酯和高效氯氟氰菊酯的文献报道较少^[10-17]。笔者对保山香料烟区的常规使用农药 2.5% 溴氰菊酯乳油和 2.5% 高效氯氟氰菊酯水乳剂的残留进行研究, 并建立溴氰菊酯和高效氯氟氰菊酯农药在香料烟中的检测方法。

1 材料与方法

1.1 田间试验设计

1) 试验地点和药剂。试验地点为云南省保山市昌宁县卡斯乡香料烟种植基地。香料烟品种为克撒锡巴斯玛 (Xanthi Basma), 1990 年从希腊引入, 属芳香型巴斯玛类品种, 是云南保山香料烟主栽品种^[1]; 土壤为壤土, 肥力中等, 按当地优质烟叶生产规范进行田间管理。试验药剂为 2.5% 溴氰菊酯乳

油 (敌杀死), 德国拜耳公司生产; 2.5% 高效氯氟氰菊酯乳油 (功夫), 先正达公司生产。

2) 试验设计。试验参照文献^[18], 于 2009 年和 2010 年连续 2 a 在云南省保山市昌宁县卡斯乡的香料烟种植基地进行溴氰菊酯和高效氯氟氰菊酯的消解动态试验和最终残留试验。试验设空白对照区、高剂量试验区、低剂量试验区和消解动态试验区。

① 残留消解动态试验。在有代表性的香料烟地设置试验小区共 9 个, 每个小区面积为 30 m², 在香料烟生长旺季施药。分别用 2.5% 溴氰菊酯乳油的有效含量 30 g/hm² (商品量 1 200 mL/hm²) 剂量和 2.5% 高效氯氟氰菊酯乳油的有效含量 15 g/hm² (商品量 600 mL/hm²) 剂量, 按 750 kg/hm² 兑水对烟株进行喷雾 1 次处理, 设置空白对照区, 3 次重复。分别于施药前、施药后 2 h 和 1、3、5、7、14、21、30、45 d 采集烟叶样品。

② 最终残留试验。在有代表性的香料烟地设置试验小区共 30 个, 每小区面积为 30 m²。在香料烟生长旺季施药, 喷药 2~3 次, 施药间隔期为 7 d, 其中, 2.5% 溴氰菊酯乳油为有效含量 15 g/hm² (商品量 600 mL/hm²) 剂量 (推荐剂量) 和有效含量 30 g/hm² (商品量 1 200 mL/hm²) 剂量 (推荐剂量的 2 倍); 2.5% 高效氯氟氰菊酯乳油为有效含量 7.5

收稿日期: 2011-12-15

基金项目: 中国烟草总公司云南省公司科技计划项目 (08A16)

杨韶松, 硕士, 助理研究员。研究方向: 植物保护、农药、农药残留及农业生态研究。E-mail: yshaos@163.com

通讯作者: 陈 静, 副研究员。研究方向: 植物保护、农药残留及农业生态研究。E-mail: ygli98@yahoo.com.cn

g/hm² (商品量 300 mL/hm²) 剂量 (推荐剂量) 和有效含量 15 g/hm² (商品量 600 mL/hm²) 剂量 (推荐剂量的 2 倍)。分别按 750 kg/hm² 兑水对烟株进行喷雾处理, 每个处理 3 次重复。设置空白对照区。于末次施药后 5、10、15 d 采集烟叶样品。

3) 田间样品采集及制备。按试验设计方案在指定时间取样。每小区随机采取不低于 60 片烟叶, 四分法缩分, 切碎 (大小 1 cm² 左右), 混匀后取 200~500 g, -20 °C 低温保存。

1.2 残留检测

1) 仪器设备与试剂。TRACE 气相色谱仪, 配置 ECD; 色谱柱: TR-5 MS 30.0 m × 0.32 mm × 0.25 μm; RE200 旋转蒸发仪, IBBY 公司; AE163 电子天平 (感量: 0.000 1 g) 和 AE 166 电子天平 (感量: 0.01 g), 瑞士 Mettler 公司; SY-360 超声波提取器, 上海宁商超声仪器有限公司, 其他仪器为实验室常用仪器。丙酮、石油醚、甲苯等, 均为分析纯, 天津市北方化玻购销中心, 经全玻璃仪器重蒸处理; 无水硫酸钠、弗罗里硅土、活性炭 (农残级, 美国 Tedia 公司); 质量浓度为 100 μg/mL 溴氰菊酯和高效氯氟氰菊酯标准品, 纯度 99.99%, 农业部环境保护科研所制。

2) 样品前处理与分析。① 样品提取。用捣碎机将于 -20 °C 低温保存的大小为 1 cm² 的香料烟碎片捣碎成鲜烟叶, 保存于 -20 °C 低温下备用。称取香料烟叶 10 g, 置于 250 mL 具塞三角瓶中, 加 40 mL 石油醚: 丙酮 (V/V=9:1) 混合液, 再加入 10 g 无水硫酸钠摇匀, 超声提取 20 min, 滤纸过滤, 将过滤液旋转蒸发浓缩至 1 mL 左右, 加入 5 mL 石油醚溶解残余物, 待净化。② 样品净化。取 166.7 mg/mL 硅胶固相小柱, 用 5 mL 丙酮溶剂活化小柱后, 用 5 mL 石油醚溶剂使小柱失活, 当溶剂液面到达柱吸附层表面时, 将样品倒入柱中, 用 150 mL 浓缩瓶收集洗脱液, 用 5 mL × 3 石油醚: 甲苯 (V/V=65:35) 溶液洗脱, 收集的洗脱液用旋转蒸发器将溶液浓缩至近干, 用石油醚: 甲苯 (V/V=65:35) 混合溶液定容至 5 mL, 0.2 μm 滤膜过滤, 待测定。③ 样品检测。采用气相色谱检测, 色谱条件为: 柱室温度: 180 °C 保持 10 min 后, 以 8 °C/min 升温至 250 °C, 保持 15 min; 进样口温度: 250 °C; 检测器温度: 320 °C; 载气为氮气, 恒压 137.9 kPa, 分流比 1:10; 尾吹气 50 mL/min; 进样量 1 μL; 溴氰菊酯

的相对保留时间为 19.667 min; 高效氯氟氰菊酯的相对保留时间为 9.808 min。

2 结果与分析

2.1 方法的灵敏度、准确度和精密度

取质量浓度为 100 μg/mL 溴氰菊酯和高效氯氟氰菊酯标准品储备液用正己烷分别配制成 5、1、0.5、0.1、0.02 μg/mL 的标准液, 通过以上气相色谱条件进行色谱分析 (图 1), 以溴氰菊酯和高效氯氟氰菊酯的峰面积 (Y) 和进样量 (X, μg/mL) 作标准曲线, 其线性方程分别为 $Y=29\ 603X-673.3$ 和 $Y=22\ 869X+390.3$, 相关系数分别为 0.997 8 和 0.999 0。

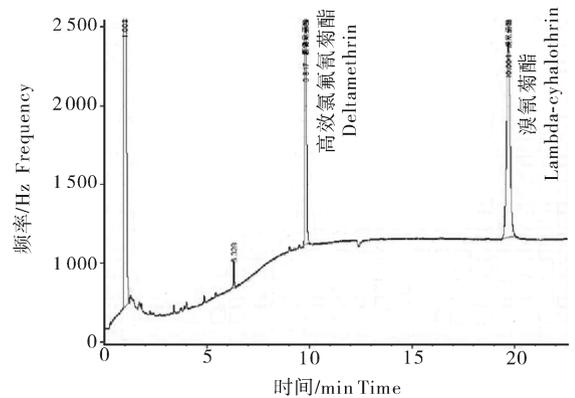


图 1 溴氰菊酯和高效氯氟氰菊酯标准样品色谱图

Fig. 1 Standard chromatogram chart of deltamethrin and lambda-cyhalothrin

在该气相条件下, 溴氰菊酯和高效氯氟氰菊酯最小检出量为 10^{-11} g; 最低检出质量分数 0.01 mg/kg。由表 1 可知, 当添加量为 0.5~8.0 mg/kg 时, 本试验方法的溴氰菊酯和高效氯氟氰菊酯回收率平均值分别为 82.96%~107.57% 和 90.89%~93.36%, 变异系数分别为 4.35%~7.57% 和 1.61%~2.95%, 准确度和精密度均较高, 符合残留分析要求, 可以进行溴氰菊酯和高效氯氟氰菊酯的残留定量分析。

2.2 香料烟中溴氰菊酯和高效氯氟氰菊酯乳油的消解动态

施用 2.5% 溴氰菊酯有效含量 30 g/hm² (商品量 1 200 mL/hm²) 1 次施药处理时, 2009 年和 2010 年烟叶上的原始沉积量分别为 1.045 3 mg/kg、0.576 7 mg/kg; 降解动态方程分别为 $C=1.105\ 3e^{-0.120\ 95t}$ 和 $C=0.507\ 5e^{-0.131\ 2t}$; 相关系数分别为 $R=-0.920\ 7$

表 1 溴氰菊酯和高效氯氟氰菊酯添加回收率试验

Table 1 Results of method recovery of deltamethrin and lambda-cyhalothrin($n=6$)

样品 Sample	添加量/(mg/kg) Append density	平均回 收率/% Recovery	变异系数/% Variation coefficient
溴氰菊酯鲜烟叶 Fresh tobacco leaf of deltamethrin	0.5 2.0 8.0	97.23 107.57 82.96	7.57 6.66 4.35
高效氯氟氰菊酯鲜烟叶 Fresh tobacco leaf of lambda-cyhalothrin	0.5 2.0 8.0	93.36 91.27 90.89	2.95 1.65 1.61

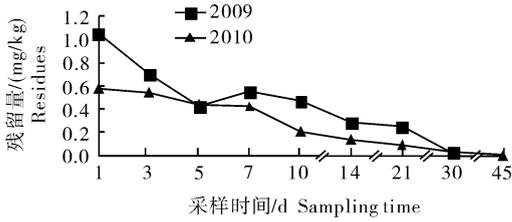


图 2 2.5% 溴氰菊酯乳油在香料烟中残留消解动态曲线

Fig. 2 Residue degradation dynamics curve of deltamethrin in oriental tobacco

和 $R = -0.972 2$; 半衰期分别为 $t_{1/2} = 5.73$ d 和 $t_{1/2} = 5.28$ d, 施药后 30 d 残留量在 $0.012 8$ mg/kg 以下, 降解率达 95% 以上, 在香料烟上属易降解农药。2 a 的数据均显示, 溴氰菊酯在香料烟上的消解前期较快, 后期较慢(图 2), 消解规律符合一级动力学模式。

施用 2.5% 高效氯氟氰菊酯有效含量 15 g/hm² (商品量 600 mL/hm²), 1 次施药处理时, 2009 年和 2010 年烟叶上的原始沉积量分别为 $2.422 8$ mg/kg、

$1.998 5$ mg/kg; 降解动态方程分别为 $C = 2.874 8e^{-0.077 2 t}$ 和 $C = 2.277 7e^{-0.098 3 t}$; 相关系数分别为 $R = -0.804 6$ 和 $R = -0.921 1$; 半衰期分别为 $t_{1/2} = 8.98$ d 和 $t_{1/2} = 7.05$ d; 施药后 30 d 残留量在 $0.358 2$ mg/kg 以下, 降解率达 95% 以上, 在香料烟上属易降解农药。2 a 的数据均显示, 高效氯氟氰菊酯在香料烟上的消解前期较快, 后期较慢(图 3), 消解规律符合一级动力学模式。

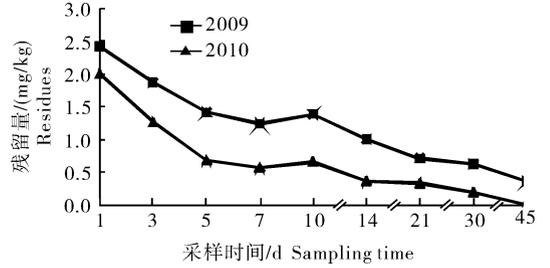


图 3 2.5% 高效氯氟氰菊酯乳油在香料烟中残留消解动态曲线

Fig. 3 Residue degradation dynamics curve of lambda-cyhalothrin in oriental tobacco

2.3 香料烟中溴氰菊酯乳油和高效氯氟氰菊酯乳油的最终残留

从表 2 可知, 2009 和 2010 年的 2 a 中, 2.5% 溴氰菊酯乳油按其推荐有效含量的 2 倍用量 30 g/hm² (商品量 $1 200$ mL/hm²) 作 2 次和 3 次 2 种施药处理, 采收间隔期 10 d 后, 香料烟中的最终残留量为 $0.072 8 \sim 0.920 8$ mg/kg; 15 d 后, 香料烟中的最终残留量为 $0.058 6 \sim 0.470 3$ mg/kg。采收间隔期、施药剂量和施药次数对最终残留量的影响不明显。

表 2 溴氰菊酯乳油在香料烟上最终残留量¹⁾

Table 2 Residue of deltamethrin in oriental tobacco

样品 Sample	施药量 Applying concentration	施药次数 Applying times	不同施药天数的残留量/(mg/kg) Residues of different days from spraying to harvesting		
			5 d	10 d	15 d
2009 年鲜烟样 Fresh tobacco samples in 2009	15 g/hm ²	2	0.855 1	0.396 4	0.140 8
	(600 mL/hm ²)	3	1.350 1	0.791 9	0.307 8
	30 g/hm ²	2	1.822 7	0.855 4	0.232 9
	(1 200 mL/hm ²)	3	1.123 2	0.920 8	0.470 3
2010 年鲜烟样 Fresh tobacco samples in 2010	15 g/hm ²	2	0.109 0	0.074 2	0.072 7
	(600 mL/hm ²)	3	0.144 9	0.074 4	<0.010 0
	30 g/hm ²	2	0.113 3	0.072 8	0.062 8
	(1 200 mL/hm ²)	3	0.210 8	0.083 7	0.058 6

1) 表中括号内为商品用量, 下同。Indicates the dosage of goods in brackets, the same as below.

从表 3 可知, 2009 和 2010 年的 2 a 中, 2.5% 高

15 g/hm² (商品量 600 mL/hm²) 作 2 次和 3 次 2 种施药处理, 采收间隔期 10 d 后, 香料烟中的最终残

留量为0.127 2~1.140 2 mg/kg;15 d后,香料烟中 隔期、施药剂量和施药次数对最终残留量的影响不
的最终残留量为0.046 6~1.006 7 mg/kg。采收间 明显。

表3 高效氯氟氰菊酯乳油在香料烟上最终残留量

Table 3 Residue of lambda-cyhalothrin in oriental tobacco

样品 Sample	施药量 Applying concentration	施药次数 Applying times	不同施药天数的残留量/(mg/kg) Residues of different days from spraying to harvesting		
			5 d	10 d	15 d
2009年鲜烟样 Fresh tobacco samples in 2009	15 g/hm ²	2	0.762 4	0.691 0	0.762 1
	(600 mL/hm ²)	3	1.256 8	0.715 9	0.416 1
	30 g/hm ²	2	2.121 1	1.030 9	0.997 3
	(1 200 mL/hm ²)	3	2.344 8	1.140 2	1.006 7
2010年鲜烟样 Fresh tobacco samples in 2010	15 g/hm ²	2	0.291 0	0.040 0	0.238 8
	(600 mL/hm ²)	3	0.511 2	0.153 4	0.120 2
	30 g/hm ²	2	0.332 8	0.127 2	0.046 6
	(1 200 mL/hm ²)	3	0.742 6	0.201 2	0.086 2

溴氰菊酯在国内没有规定烟草中的最大残留限量(MRL值),参考国外溴氰菊酯在烟草中的最大残留限量(MRL值)为0.5 mg/kg^[16],以该药剂推荐的高剂量和2倍剂量施药,15 d后烟草中溴氰菊酯残留量低于该值。氯氟氰菊酯在干烟叶中的最大残留限量(MRL值)为5 mg/kg^[19],以该药剂推荐剂量的2倍剂量施药后,烟草中的残留量低于该值。香料烟中溴氰菊酯和高效氯氟氰菊酯残留量与使用浓度和施药次数无明显相关性,随着施药浓度和施药次数的增加,溴氰菊酯和高效氯氟氰菊酯残留量无显著累积性。

3 讨论

试验结果表明,2.5%溴氰菊酯乳油和2.5%高效氯氟氰菊酯乳油在香料烟上以商品用量2倍的剂量施用后15 d采收,检测到的残留量均低于相对应的烟草残留限量。根据这一结果,可以在香料烟的生产过程中控制2.5%溴氰菊酯和2.5%高效氯氟氰菊酯的使用时间达到控制溴氰菊酯和高效氯氟氰菊酯在香料烟产品中的残留。香料烟中成分复杂,干扰物质较多,蔬菜、水果中的提取方法不能完全适用于烟草,本文的方法克服了香料烟中其他杂质的影响,能够很好地提取香料烟中的溴氰菊酯和高效氯氟氰菊酯,回收率高、重复性好、操作简单,在烟草样品中和杂质峰分离较好,相互不干扰,适合在香料烟中溴氰菊酯和高效氯氟氰菊酯的残留分析;和别的分析方法相比较,可作为云南省保山香料烟公司香料烟产品中溴氰菊酯和高效氯氟氰菊酯的残留检测方法。在检测方法上,笔者使用的是气相色谱分

析方法检测,因此,对被检测样品净化要求较高,不适合于现场快速检测,在快速检测上有待进一步完善。农药残留监控系统的建立,有利于提高保山香料烟的烟叶质量,保证烟叶的安全性,有利于增加保山香料烟在国际市场上的份额、增强其影响力和美誉度。

参 考 文 献

- [1] 赵善欢. 植物化学保护[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [2] 曹树球, 张一宾. 我国农药出口中有关问题的初探[J]. 农药, 2001, 31(1): 49-51.
- [3] 陈玲珑, 陈九星, 马铭, 等. 气相色谱法测定茶叶及土壤中的高效氯氟氰菊酯残留量[J]. 色谱, 2010, 28(8): 817-820.
- [4] 卫生部食品卫生监督检验所. GB/T 5009.146—2003. 植物性食品中有机氯和拟除虫菊酯类农药多种残留的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [5] 王旗, 杨彬, 刘庆, 等. 中药材中5种拟除虫菊酯农药残留量的测定[J]. 分析试验室, 2006(12): 99-102.
- [6] 李拥军, 黄志强, 戴华, 等. 茶叶中多种拟除虫菊酯类农药残留量的气相色谱—质谱测定[J]. 分析化学, 2002(7): 865-868.
- [7] 金钺, 杨美华, 陈建民, 等. 溴氰菊酯在大青叶中的残留动态研究[J]. 中国中药杂志, 2008, 33(22): 2707-2709.
- [8] 陈宗懋. 欧盟和日本颁布的茶叶中农残新标准[J]. 中国茶叶, 2004, 26(6): 12-13.
- [9] 张婧, 赵建庄, 王春娜, 等. 食品中溴氰菊酯农药的残留分析技术[J]. 北京农学院学报, 2007, 22(6): 124-127.
- [10] 牟定荣, 杨明权, 董勇, 等. 烟草中拟除虫菊酯类杀虫剂残留量的测定[J]. 烟草科技, 2000(8): 38-40.
- [11] 国家烟草质量监督检验中心. GB/T 13595—2004. 烟草及烟草制品拟除虫菊酯杀虫剂、有机氯杀虫剂、有机磷杀虫剂残留量的测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [12] 李亚龙. 美国农业部进口烟草农药残留量指标[J]. 烟草科技,

- 1995(1):46.
- [13] 程新胜. 美国烟草用农药的健康风险评估及残留管理[J]. 世界农业, 2004(4):46-48.
- [14] 陈丽. 大豆中氯氟氰菊酯残留分析标准方法的研究[D]. 合肥: 安徽农业大学资源与环境学院, 2006.
- [15] 陆畅, 徐娜, 宋洋, 等. 溴氰菊酯检测方法的研究与开发[J]. 安全与检测, 2009, 25(5):137-141.
- [16] 张洪非, 胡清源, 王芳, 等. 烟草农药多残留分析方法研究进展[J]. 中国烟草学报, 2007, 13(4):65-69.
- [17] HAIB J, HOFER I, RENAUD J M. Analysis of multiple pesticide residues in tobacco using pressurized liquid extraction automated solid-phase extraction clean-up and gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. J Chromatogr A, 2003, 1020(2):173-187.
- [18] 中华人民共和国农业部. 农药残留试验准则[S]. 北京: 中国农业出版社, 2004.
- [19] 农业部农药检定所. NY 1500. 17. 5-2007 农药最大残留限量氯氟氰菊酯烟叶(干)[S]. 北京: 中华人民共和国农业部, 2007.

Dynamics of residues and degradation of two chrysanthemum ester pesticides in oriental tobacco

YANG Shao-song¹ CHEN Jing¹ TANG Xu-bin²

1. *Institute of Agricultural Environment Resources, Yunnan Academy
of Agricultural Sciences, Kunming 650205, China;*

2. *Baoshan Oriental Tobacco Company, Baoshan 678000, China*

Abstract Results of two continuous years on the dynamics of residues and degradation showed that the degradation of 2.5% deltamethrin EC and 2.5% lambda-cyhalothrin EC fitted with level dynamics degradation model with the half-life period ranged from 5.28 to 5.73 days and 7.05 to 8.98 days, respectively. 30 days after spraying, the amount of residues were 0.012 8 milligram per kilogram and 0.358 2 milligram per kilogram. The rate of degradation reached higher than 95%. The residues experiment showed that when 2.5% deltamethrin EC and 2.5% lambda-cyhalothrin EC, 2 times and 3 times treatments, after 15 days interval of recovery was recommended, the residues in oriental tobacco were lower than 0.307 8 milligram per kilogram and 0.762 1 milligram per kilogram, which lower 0.5 milligram per kilogram and 5 milligram per kilogram that the maximum residues limit of deltamethrin and lambda-cyhalothrin in tobacco.

Key words oriental tobacco; deltamethrin; lambda-cyhalothrin; pesticide; residual; degradation

(责任编辑: 陆文昌)