

对硫磷在苹果上的残留动态

安凤春¹, 莫汉宏¹, 王天华², 邓文红², 吴京科²

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 2. 北京林业大学, 北京 100083)

摘要: 报道了对硫磷在苹果上的残留动态以及残留在苹果上的对硫磷在储存期间含量变化的研究结果。研究表明, 对硫磷在苹果上消解半衰期为 15.20—17.45 d; 储存期间, 残留于苹果上的对硫磷的消解半衰期为 12.53—13.32 d。在苹果树上禁用对硫磷甚为必要。

关键词: 对硫磷; 苹果; 残留

中图分类号: X592 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000–0267(2001)02–0117–03

Persistence of Parathion in Apple

AN Feng-chun¹, MO Han-hong¹, WANG Tian-hua², DENG Wen-hong², WU Jing-ke²

(1. Research Center for Eco–Environmental Sciences, CAS, Beijing, 100085 China;

2. Beijing Forestry University, Beijing, 100083)

Abstract: The persistence of parathion in apple tree and stability of parathion residue in the stored apple were reported in this paper. The present research results showed that the half–life values of parathion in the apple and in the stored apple were in ranges of from 15.20 to 17.45 and 12.53 to 13.32 days, respectively. It is suggested that it is of essence that the application of parathion on apple be prohibited.

Keywords: parathin; residue; apple

1982 年 6 月 5 日由农牧渔业部和卫生部联合颁布的《农药安全使用规定》的文件中明确指出: 甲拌磷、1605、甲基 1605、1059、久效磷、甲胺磷、氧化乐果、异丙磷、三硫磷等高毒农药不准用于蔬菜、茶叶、果树、中药材等作物, 不准用于防治卫生害虫与人、畜皮肤病。1997 年 5 月 8 日国务院第 216 号发布自 1997 年 5 月 8 日起执行的《中华人民共和国农药管理条例》中再次重申“剧毒、高毒农药不得用于防治卫生害虫, 不得用于蔬菜、瓜果、茶叶和中草药材。但是在 GB4285–89 中规定对硫磷可在苹果上使用, 但未列出安全间隔期。1998 年我们曾检测某市市售的

苹果样品, 表明在苹果中对硫磷的检出率高达 33.3%。为此, 本研究就对硫磷在苹果上的残留动态以及残留于苹果上的对硫磷在储存期间的含量变化作了研究。

1 实验方法

1.1 试验区的设计

试验在北京市海淀区东北旺乡冷泉庄果林站进行, 试验农药为 50% 对硫磷, 试验作物为富士苹果, 施药次数与浓度见表 1, 每一处理为 2 棵苹果树。试验处理 A 与 B 为高施药浓度处理区, 施药浓度为

表 1 施药浓度与次数
Table 1 Timing and concentrations of parathion applied on apple

小区编号	稀释倍数	施药浓度 (mg · L ⁻¹)	施药次数	施药日期			
				8月15日	9月1日	9月15日	9月17日 *
A	1 : 2 000	250	4	X	X	X	X
B	1 : 2 000	250	3	X		X	X
C	1 : 3 000	167	3	X		X	X
D	1 : 3 000	167	4	X	X	X	X
G	0	0	0	0	0	0	0

* : 开始采样

收稿日期: 2000–04–09

作者简介: 安凤春(1949–), 女, 中国科学院生态环境研究中心高级工程师。

50% 对硫磷的 2 000 倍稀释液 (250 mg · L⁻¹); 试验处理 C 与 D 为低施药浓度处理区, 施药浓度为 50%

对硫磷的 3 000 倍的稀释液 ($167\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$); 处理 G 为不施药的对照试验区。处理 A 与 D 均为施药 4 次, 处理 B 与 C 则均为 3 次, 施药间隔为 15—30 d, 1999 年 8 月 15 日开始第 1 次施药, 9 月 1 日第 2 次施药, 9 月 15 日第 3 次施药, 因施药后的当天下午下雨, 9 月 17 日再次施药。在最后一次施药结束后的当天开始采样, 之后按照不同的时间间隔采集样品。

1.2 样品的处理与分析测试

参照文献[1]对样品进行前处理与分析测试。每一处理采集样品 1 kg 左右, 采用四分法将样品筛分至 100 g, 加入丙酮, 在高速捣碎机上捣碎 2 min, 抽滤, 滤液用凝结剂凝结 3—4 次, 过滤后用二氯甲烷萃取, 萃取液浓缩至 1 mL 后, 用带火焰光度检测器的气相色谱仪测定。色谱条件为: 日立 163 气相色谱仪, HP-5 大口径石英毛细管色谱柱, $0.53\text{ mm} \times 30\text{ m}$, 程序升温, 起始温度 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 恒温 1 min, 升温速率 $15\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 至 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温 5 min, H_2 流速: $60\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, O_2 流速: $100\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, N_2 流速: $20\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 尾吹 $5\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 按保留时间外标法峰面积定性与定量。对硫磷的保留时间为 13.87 min, 仪器的最小检出量为 $2.3 \times 10^{-10}\text{ g}$, 方法的最小检出浓度为 $1\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。在 0.01 与 0.10 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 对硫磷的回收率分别为 119.2% 与 86.9%, 变异系数分别为 10.9% 与 5.9%, 平均回收

率为 103%。

1.3 残留于苹果上的对硫磷在储存中稳定性的试验

苹果样品分别用 50% 对硫磷的 1 000 倍与 2 000 倍的稀释液喷洒, 处理 E 为高浓度处理区, 处理 F 为低浓度处理区, 室温下储存于木箱内, 其后按第 0、4、6、11、15、21 与 28 d 采样, 按上述方法测定其中对硫磷的含量。

2 结果与讨论

2.1 对硫磷在苹果上的残留动态

表 2 为对硫磷在富士苹果上消解动态的试验结果, 在试验对照区与试验所用的灌溉水和土壤中, 均未检出对硫磷。对硫磷在苹果上的消解动态可用下列一级指数方程来描述:

处理 A: $\ln C = -0.0456t - 1.6658$;
 $T_{1/2} = 15.20\text{ d}$; $R = 0.9307$

处理 B: $\ln C = -0.0453t - 1.8019$;
 $T_{1/2} = 15.30\text{ d}$; $R = 0.9694$

处理 C: $\ln C = -0.0408t - 0.5681$;
 $T_{1/2} = 16.98\text{ d}$; $R = 0.8984$

处理 D: $\ln C = -0.0397t - 1.5936$;
 $T_{1/2} = 17.45\text{ d}$; $R = 0.9362$

从实验结果可见, 对硫磷在苹果上的衰减半衰期

表 2 对硫磷在苹果上的残留动态 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 2 Dynamics of parathion residues on apple

时间/d	处理A	处理B	处理C	处理D
0	0.262 ± 0.002	0.196 ± 0.008	0.210 ± 0.002	0.266 ± 0.003
2	0.135 ± 0.008	0.147	0.180	0.160
8	0.122 ± 0.006	0.096 ± 0.006	0.139 ± 0.017	0.125 ± 0.007
17	0.080 ± 0.006	0.076 ± 0.006	0.107 ± 0.009	0.098 ± 0.009
21	0.069 ± 0.005	0.059 ± 0.005	0.131 ± 0.012	0.096 ± 0.006
28	0.060 ± 0.005	0.052 ± 0.004	0.050 ± 0.006	0.069 ± 0.010

为 15.20—17.45 d, 上述的不同施药浓度与施药次数对其半衰期的影响不大, 半衰期相近, 且残留量也相当。对硫磷属高毒农药, 早期常用于果树上防治害虫, 但农药安全使用规定中明确指出高毒农药不得用于蔬菜与果树。国标 GB5127-85 规定在蔬菜上不得检出对硫磷, 在苹果上却无其最大残留限量值, WHO/FAO 则规定了对硫磷在苹果上的限量值为 $0.05\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 在中国柑桔与其它水果均为 $0.5\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。如参照 WHO/FAO 的相关标准, 采用 $0.05\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 作为对硫磷在苹果上的最大允许残留量的数值进行评价, 则在苹果上施用 2000—3000 倍稀释液的 50% 对硫磷, 施药 3 或 4 次, 每次间隔 15 d, 在施药后的第 28 d, 对硫磷在苹果上的残留

量仍略高于 $0.05\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 仅在处理 C 即施药浓度为 3000 倍液液, 施药 3 次时, 施药后第 28 d, 对硫磷在苹果上的残留量达到 $0.05\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 安全间隔期为 28 d; 考虑到高浓度的施药与多于 3 次的施药次数, 则安全间隔期为 38 d。在残留于苹果上的农药消失至不能被检出所需的时间 T_i 可用下式计算:

$$T_i = \ln(C_0/C_i) / \ln 2 \times T_{1/2}$$

式中: C_0 为苹果上农药的原始含量; C_i 为农药不能被检出时的含量, 即方法的最小检测限。根据上述公式如施在苹果上对硫磷不得被检出则要经历约 12 个半衰期的时间, 即约为 200 d。

2.2 储存期间对硫磷在苹果上的残留变化

表 3 为储存期间对硫磷在苹果上的残留变化的试验结果。同样,储存期间对硫磷在苹果上的残留变化可用下列关系式来描述:

处理 E: $\ln C = -0.052\,0\,t - 4.419\,6;$

$T_{1/2} = 13.32\,\text{d}; R^2 = 0.901\,0$

处理 F: $\ln C = -0.055\,3\,t - 5.083\,7;$

表 3 储存期间对硫磷在苹果上的残留变化 (mg · kg⁻¹)
Table 3 Dissipation of parathion in and on the stored apple

时间/d	0	4	6	11	15	21	28
处理E *	0.009 ± 0.002	0.009 ± 0.002	0.010 ± 0.001	0.008 ± 0.002	0.007 ± 0.001	0.005 ± 0.001	0.002 ± 0.000
处理F	0.005 ± 0.001	0.005 ± 0.001	0.004 ± 0.001	0.004 ± 0.001	0.004 ± 0.001	0.002 ± 0.000	< 0.001

* 处理 E——50%对硫磷的 1/1 000 倍药液; 处理 F——50%对硫磷的 1/2 000 倍药液。

用 1 000 倍药液处理的苹果 (处理 E), 原始浓度为 0.009 mg · kg⁻¹, 到第 28 d 后, 其残留量仍高达 0.002 mg · kg⁻¹, 要不被检出, 其储存时间, 至少要经历 85 d。

3 小结

50% 对硫磷的 2 000 倍与 3 000 倍的稀释液经 3—4 次喷洒后, 在苹果上消解的半衰期为 15.20—17.45 d, 残留于苹果上的对硫磷在储存期间的衰减半衰期为 12.53—13.32 d。在苹果树上施用对硫磷,

$T_{1/2} = 12.53\,\text{d}; R^2 = 0.922\,2$

上述试验结果表明, 如果苹果上受到对硫磷污染, 在储存期间其消解也相当慢, 其消解半衰期为 12.53—13.32 d。结果表明, 在用 2 000 倍药液处理的苹果 (处理 F), 原始浓度为 0.005 mg · kg⁻¹, 到第 28 d 后, 其残留量才未被检出, 即低于 0.001 mg · kg⁻¹, 然而在

而在苹果上对硫磷残留不被检出, 则要经历约 200 d 的时间; 在储存期间, 苹果上残留的对硫磷不被检出, 也要经历约 85 d 的时间, 从生产与卫生安全的角度来看, 在苹果上禁用高毒的对硫磷甚为必要。

参考文献:

[1] GB/T14553 - 93, 粮食和果蔬质量有机磷农药的测定气相色谱法 [S].

(上接第 100 页)

综合效应。玉米盆栽实验中, 无论是单施 AOL 还是 AOL 与碳铵和尿素配施其生物量与单施的碳铵和尿素相比都有较好的增产效果, 氮素利用率也较高, 这在于 AOL 的抗淋溶能力强, 而尿素和碳铵的淋溶损失很大, AOL 的总体供肥效果比尿素和碳铵好。但是在水稻盆栽实验中, 基本上不存在淋溶损失的问题, 水稻盆底封死, 不漏水, 由于长期淹水, 氨挥发损失也较小, 氮素损失量不大。在没有淋溶损失的情况下, AOL 的养分供应能力比不上碳铵和尿素, 由于 AOL 的氮素释放较缓慢与作物的需要不同步。因此无论水稻的生物量与产量还是单季氮素利用率都较低。

3 结语

无论是水稻还是玉米盆栽实验, 都表明 AOL 具有良好的氮素缓释性能和较小的淋溶损失, 是一种性能良好的缓释氮肥。AOL 的这些特点使其在农业领域有着广阔的应用前景, 为大规模利用改性造纸黑液木

质素、综合治理造纸黑液污染提供了新的途径, 具有良好的社会、经济和环境效益。

参考文献:

[1] 张珂, 等. 造纸工业蒸煮废液的综合利用污染防治技术 [M]. 北京: 中国轻工出版社, 1992.
[2] 马涛, 等. 造纸黑液 AOL 在农业领域的应用研究近况 [J]. 广东造纸, 1997, (5 - 6): 125 - 127.
[3] 范秀英, 等. AOL 拌种对作物生长影响的初步研究 [J]. 环境科学, 1996, 16(4): 42 - 45, 48.
[4] 刘可星, 等. 造纸黑液及 AOL 对磷矿粉活化的研究初报 [J]. 广东造纸, 1998, 3: 14 - 15.
[5] Meier D, et al. Conversion of technical lignins into slow - release nitrogenous fertilizer by ammoxidation in liquid phase [J]. Bioresource Technology, 1994, 49(2): 121 - 128.
[6] 曹玲, 等. 氧化氨解 AOL 化学结构的研究 [J]. 南京农业大学学报, 1998, 2(22): 66 - 70.