

文章编号: 1005-8893(2003)01-0011-03

乐果、甲胺磷农药衰减行为的研究^{*}

杨 扬¹, 刘 兵¹, 杜晓刚¹, 徐晓燕², 曹小美²

(1. 江苏工业学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 使用气相色谱、核磁共振仪考察了乐果、甲胺磷农药分别在室温、45℃加紫外光照、自然条件下的衰减行为。实验结果表明: 乐果、甲胺磷溶液在室温条件下经20天后基本不变; 在每天10h的紫外光照和45℃条件下, 经过20天从2 000 mg/kg分别衰减至1 010 mg/kg和841 mg/kg; 在自然条件下、喷洒在青菜上的农药衰减较快, 经过11天甲胺磷和乐果分别衰减至41.8 mg/kg和3.2 mg/kg。

关键词: 乐果; 甲胺磷; 衰减行为; 气相色谱; 核磁共振

中图分类号: O 658

文献标识码: A

乐果、甲胺磷在目前农药市场上还占有较大的份额, 它们都属有机磷高效农药。虽然杀虫力强, 但对哺乳动物的毒性也大。有关人畜误食农药超标残留食品中毒的事件时有报道。随着人们生活水平的不断提高, 对环境和人类自身的健康越来越重视, 各种农产品中农药残留问题越来越引起人们的普遍关注。目前除了不断改进农药品种、研究开发高效低毒、低残留农药新品种外, 对农药残留检测的文献报道较多^[1~5], 而研究农药的衰减、合理使用和安全采摘的文献报道较少。因此, 我们分别使用气相色谱、核磁共振仪, 考察了乐果、甲胺磷农药分别在室温、45℃加紫外光照、自然条件下的衰减行为。以便给农药的合理使用和安全采摘提供指导和帮助。

1 实验条件

1.1 实验试剂与材料

40%乐果乳油、50%甲胺磷乳油(市售); 乐果、甲胺磷标准品含量99%, 国家农药质检中心(沈阳); 二氯甲烷、无水硫酸钠、活性炭均为分析纯试剂。二氯甲烷经重蒸(38~40℃)提纯, 无水硫酸钠经350℃烘4h, 冷却后储于密闭容器中

备用; 活性炭用3 mol/L盐酸浸泡过夜, 抽滤后用水洗至无氯离子, 在120℃烘干备用。蔬菜为青菜。

1.2 实验仪器与条件

HP6890气相色谱仪, 色谱柱: DB-5、30 m × 0.32 mm i. d. × 1.0 μm弹性石英毛细管柱; 载气: 高纯氮气; 线速度: 50℃时25 cm/s; 尾吹氮气: 40 mL/min; 氢气: 75 mL/min; 空气: 100 mL/min; 进样口温度: 250℃; 采用不分流进样方式, 进样量1 μL; 柱温: 50℃恒温1 min, 然后以15℃/min的速率程序升温至200℃, 继续恒温至样品全部流出(约35 min); FPD检测器; 检测器温度: 220℃。

BRUKER ARX300核磁共振仪, 氢谱共振频率: 300.13 MHz; 脉冲程序: 单脉冲实验; 90°脉冲宽度: 7.1 μs, 谱宽: δ=10; 参照物: 四甲基硅烷毛细管。

1.3 实验操作

称取青菜约10g, 粉碎后置于250 mL具塞锥形瓶中, 加30g无水硫酸钠(视蔬菜含水量)、0.5g活性炭(视蔬菜色素含量)、70 mL二氯甲烷, 于超声波振荡器中振荡萃取30 min, 用滤纸过滤, 再用

* 收稿日期: 2002-10-15

作者简介: 杨扬(1955-), 男, 江苏常州人, 副教授; 2. 本院工业分析2002年毕业生。

50 mL 二氯甲烷多次洗涤残渣, 过滤, 合并滤液。将滤液于 45 °C 恒温水浴中蒸发溶剂至约 2 mL, 用二氯甲烷定容至 5 mL, 供色谱分析^[6]。

称取 1.0 mg 乐果、甲胺磷标准品分别置于 5 mm 核磁样品管中, 各加 0.5 mL 重水。分成两组: 第一组置于室温条件下; 第二组白天 45 °C 恒温、紫外光 (365 nm、8 W) 照 10 h, 其余时间为室温。每天定时用核磁共振氢谱测定样品峰面积与四甲基硅烷毛细管 (测量时放入) 中参照物信号的比值, 以测定其在模拟条件下的衰减。

2 结果与讨论

2.1 模拟条件下的衰减

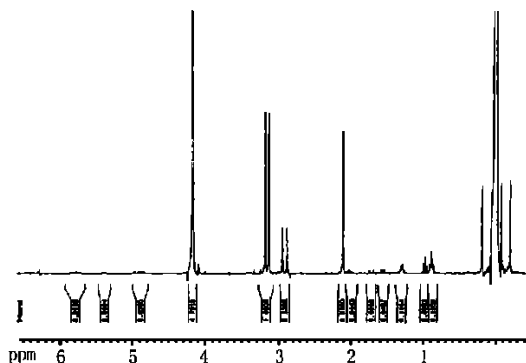


图1 乐果水溶液的¹H-NMR谱图

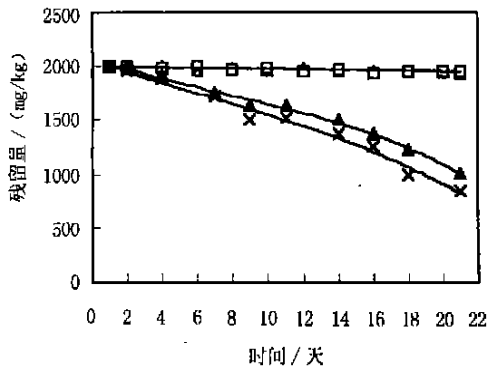
图1为测定乐果衰减时的核磁共振氢谱图。图中 $\delta = 3.2$ 、 2.9 和 2.1 的峰分别为乐果分子结构中甲氧基、亚甲基和甲基峰; $\delta = 1.0$ 处的峰为加入四甲基硅烷毛细管中的杂质峰, 由于此峰的位置与 $\delta = 2.1$ 的乐果分子结构中甲基峰比较接近, 因此选择此峰为参照物。由于测定时毛细管中参照物的信号大小是固定的, 而乐果的信号峰会随着衰减而变小。所以我们以测定 $\delta = 2.1$ 和 $\delta = 1.0$ 处峰的比值来观察乐果的衰减。同样的方法可以测定甲胺磷农药的衰减。

2 组模拟条件下的衰减测定结果见图2。从图中曲线可以看到: 甲胺磷和乐果在室温条件下, 经过 20 天后衰减很小, 几乎不变; 但由于经 45 °C (接近夏天气温) 和紫外光照, 加速了分解反应, 其衰减速度比室温条件下快。经过 20 天的衰减, 甲胺磷和乐果分别从 2000 mg/kg 降至 1 010 mg/kg 和 841 mg/kg, 乐果的衰减比甲胺磷稍快。

2.2 蔬菜上农药衰减的测定

将甲胺磷和乐果配制成药 2500 mg/kg 的水溶

液 (农药使用说明推荐浓度), 均匀喷洒在青菜上。定时采摘提取, 用气相色谱测定残留其中的甲胺磷和乐果的含量。典型的气相色谱图见图3, 测定结果见图4。从图4中可以看到: 喷洒在青菜上的农药衰减比溶液中的要快, 而且第 1~3 天内衰减较快, 随后衰减速度减慢, 到第 11 天, 甲胺磷降至 40.8 mg/kg、乐果降至 3.2 mg/kg。



△和□分别为甲胺磷、乐果在室温条件下; ▲和×分别为甲胺磷、乐果每天 45 °C 恒温、紫外光照 10 h

图2 甲胺磷、乐果在模拟条件下的衰减曲线

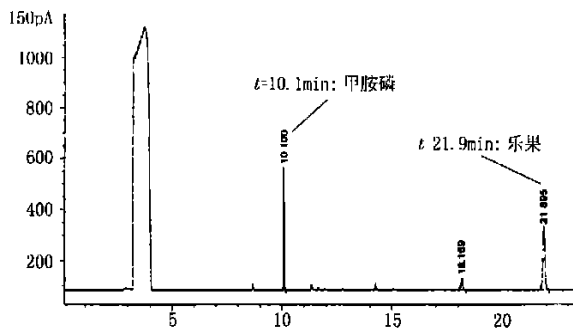


图3 典型的甲胺磷、乐果气相色谱图

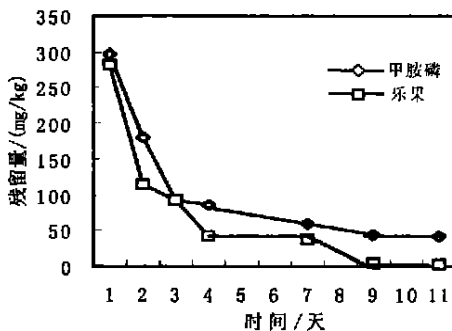


图4 甲胺磷、乐果在蔬菜上的衰减曲线

2.3 测定方法的回收率与精密度测定

气相色谱法: 准确称取蔬菜样品 10.0 g, 分别加入含 0.5 mg、1.0 mg、3.0 mg 的农药标准样, 然后按 1.3 的方法进行提取农药残留样, 分别测定甲胺磷与乐果两组的加入回收率 (R_c), 并进行了 6 次

平行测定, 求其相对标准偏差 (R_{sd}), 结果见表 1。

核磁共振法: 称取 1.0 mg 乐果标准品置于 5 mm 核磁样品管中, 加 0.5 mL 重水。插入四甲基硅烷毛细管, 用核磁共振氢谱测定 $\delta=2.1$ 和 1.0 处峰的比值 6 次, 确定核磁共振法测定乐果的精密度。

表 1 测定方法的回收率与相对标准偏差 ($n=6$)

	气相色谱法						核磁共振法
	0.5 mg		1.0 mg		3.0 mg		
	$R_c, \%$	$R_{sd}, \%$	$R_c, \%$	$R_{sd}, \%$	$R_c, \%$	$R_{sd}, \%$	
甲胺磷	72.7~98.1	4.8	80.1~109.0	3.6	86.6~117.0	3.1	2.9
乐果	82.3~95.5	5.6	87.5~102.0	4.3	90.6~114.0	2.8	3.5

2.4 经雨淋后的农药衰减

图 5 为在喷洒乐果农药的第 2 天经雷雨淋洗后蔬菜上农药的衰减曲线。从图中可以看到第 1 天至第 3 天呈直线衰减很快, 而后衰减速度减慢。其中第 2 天就衰减至 132.0 mg/kg, 第 3 天衰减至 6.5 mg/kg, 第 6 天衰减至 0.3 mg/kg。由此可以推断: 喷洒农药后的蔬菜经多次浸泡、冲洗后能有效降低农药的残留量。

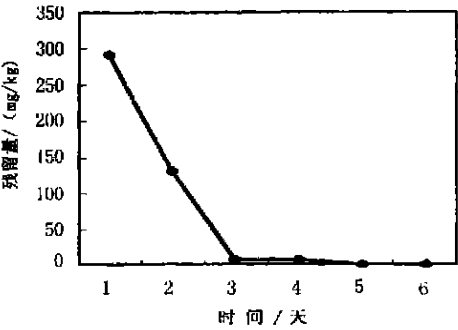


图 5 经雷雨淋洗后蔬菜上农药的衰减曲线

3 结 论

室温下, 溶液中的甲胺磷和乐果衰减较慢, 经 20 天左右, 浓度基本不变; 在 45 ℃ 加紫外光照条

用同样方法测定甲胺磷的精密度。结果见表 1。

由表 1 可以看到, 本法对甲胺磷与乐果农药的残留测定有良好的回收率和精密度, 能满足甲胺磷与乐果农药残留的分析要求。

件下, 溶液中的甲胺磷和乐果分解较快, 经 20 天的衰减, 甲胺磷和乐果分别从 2 000 mg/kg 降至 1 010 mg/kg 和 841 mg/kg, 其中乐果的衰减较甲胺磷快; 在自然条件下, 喷洒在蔬菜上的甲胺磷和乐果衰减更快, 经过 11 天的衰减, 甲胺磷和乐果分别降至 40.8 mg/kg 和 3.2 mg/kg; 有农药残留的蔬菜经过水的多次浸泡和冲洗, 可较快地降低农药的残留量。

参考文献:

[1] 张一宾. 加速高毒杀虫剂取代品种的研究开发 [J]. 农药, 2002, 41 (3): 1-4.
[2] George E Miliadis, Panayota T Malatou. Analysis of Pesticide Residues in Vegetables by Gas Capillary Chromatography [J]. J Environ Anal Chem, 1998, 70 (1-4): 29-36.
[3] Anastasia E Hiskia, Markela E Atmajidou, Despina F Tispi. Determination of Organophosphorus Pesticide Residues in Greek Virgin Olive Oil by Capillary Gas Chromatography [J]. J Agric Food Chem, 1998, 46 (2): 570-574.
[4] 余建新, 吴采樱. 毛细管气相色谱法测定多种有机磷农药在柑橘上残留 [J]. 农药, 1998, 37 (1): 26-27.
[5] 刘曙照, 钱传范. 九十年代农药残留分析新技术 [J]. 农药, 1998, 37 (6): 11-13.
[6] BG/T 5009 20-1996, 食品中有机磷农药残留量的测定方法 [S].

A Research on the Attenuation of Methamidophos and Dimethoate Pesticides

YANG Yang¹, LIU Bing¹, DU Xiao-gang¹, XU Xiao-yan², CHAO Xiao-mei²

(1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: The attenuate behavior of methamidophos and dimethoate organophosphorus pesticides were observed by the means of capillary gas chromatographic and ¹H-NMR. The attenuate data varied with different conditions. At the room temperature, the methamidophos and dimethoate in water almost staid unchanged within 20 days. But when they were left under the 45 ℃; and UV lighting up for 10 hours per day in 20 days, their density would reduce from 2 000 mg/kg to 1 010 mg/kg and 841 mg/kg respectively. In natural condition, methamidophos and dimethoate sprayed on the green vegetables reduced fast to 40.8 mg/kg and 3.2 mg/kg respectively within 11 days.

Key words: methamidophos; dimethoate; attenuate action; GC; ¹H-NMR