



毒死蜱在大豆和土壤中的消解动态与最终残留研究

张祥喜¹, 廖且根¹, 袁丽娟¹, 张莉¹, 向建军¹, 刘康成², 吴牧晨², 张大文¹

(1. 江西省农业科学院 农产品质量安全与标准研究所, 江西 南昌 330200; 2. 江西省吉安市农业科学研究所, 江西 吉安 343100)

摘要:为阐明毒死蜱在防治大豆食心虫过程中的残留消解特性, 评估其使用安全风险, 本研究利用超高效液相色谱-串联质谱仪(UPLC-MS/MS)分析了毒死蜱在大豆植株、全豆或大豆籽粒和土壤中的消解动态与最终残留。结果表明: 在2 250 g·hm⁻² × 1次和1 500 g·hm⁻² × 2次的试验剂量条件下, 毒死蜱在大豆植株中的原始沉积量达17.24~19.69 mg·kg⁻¹, 残留消解曲线分别为C_t = 17.403 0e^{-0.165 t}和C_t = 12.039 0e^{-0.122 t}, 半衰期分别为3.5和2.7 d。毒死蜱在全豆中原始沉积量较低, 为1.78~2.98 mg·kg⁻¹, 药后1~3 d消解平缓, 5~10 d消解较快, 10 d后又趋于平缓, 2 250 g·hm⁻² × 1次、1 500 g·hm⁻² × 2次试验剂量条件下的残留消解曲线分别为C_t = 2.136 3e^{-0.217 t}和C_t = 2.684 7e^{-0.199 t}, 半衰期分别为4.0和3.0 d, 比在植株中的半衰期长0.3~0.5 d。药后0~21 d全豆中毒死蜱残留量均超过0.02 mg·kg⁻¹的国家限量标准, 此时间段内采摘菜豆食用具有潜在食用安全风险。毒死蜱在土壤中的原始沉积量虽然较低, 但其消解速度较慢, 特别是在超推荐剂量情况下使用, 药后28 d仍然有较高的残留。按照推荐剂量在大豆上施药2次, 药后14, 21, 28 d大豆籽粒中均未检出毒死蜱残留, 表明毒死蜱可用于大豆的安全生产。

关键词:大豆; 毒死蜱; 消解动态; 最终残留

Dissipation Dynamic and Terminal Residue of Chlorpyrifos in Soybean and Soil

ZHANG Xiang-xi¹, LIAO Qie-gen¹, YUAN Li-juan¹, ZHANG Li¹, XIANG Jian-jun¹, LIU Kang-cheng², WU Mu-chen², ZHANG Da-wen¹

(1. Institute of Quality & Safety and Standards of Agricultural Produces Research, Jiangxi Academy of Agricultural Sciences, Nanchang 330200, China; 2. Ji'an Institute of Agricultural Sciences, Ji'an 343100, China)

Abstract: In order to clarify the residual digestion property, evaluate the security risks of chlorpyrifos in the control of *Leguminivora glycinivorella* (Mats.), this study analyzed the dissipation dynamics and terminal residues of chlorpyrifos in soybean plants, whole beans or soybean seeds and soil by ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). The results showed that the original deposition of chlorpyrifos in soybean plants was 17.24-19.69 mg·kg⁻¹. The residual digestion curves under the conditions of two test doses of 2 250 g·ha⁻¹ once and 1 500 g·ha⁻¹ twice were C_t = 17.403 0e^{-0.165 t}, C_t = 12.039 0e^{-0.122 t}, and the half-life was 3.5 d and 2.7 d, respectively. The original deposition of chlorpyrifos in whole beans was low, up to 1.78-2.98 mg·kg⁻¹. The dissipation was gentle 1-3 days after treatment, rapid 5-10 days after treatment, and tended to be gentle again 10 days later. The residue digestion curves under the two test doses of 2 250 g·ha⁻¹ once and 1 500 g·ha⁻¹ twice were C_t = 2.136 3e^{-0.217 t}, C_t = 2.684 7e^{-0.199 t}, and the half-life was 4.0 d and 3.0 d, respectively, which was 0.3-0.5 d longer than that in plants. The residues of chlorpyrifos in whole beans from 0 to 21 days after treatment exceed the national limit standard of 0.02 mg·kg⁻¹. There is a potential risk of picking soybeans as kidney beans during this period. Although the original deposition amount of chlorpyrifos in the soil was low, its digestion speed was slow, especially when it was used in excess of the recommended dose, there was still a high residue 28 days after treatment. The terminal residues were not detected in soybean seeds 14, 21 and 28 days after the application of chlorpyrifos on soybean twice according to the recommended dose, indicating that chlorpyrifos is safe for the production of soybean.

Keywords: soybean; chlorpyrifos; dissipation dynamic; terminal residue

毒死蜱(chlorpyrifos), 又名乐斯本, 化学名为O, O-二乙基-O-(3, 5, 6-三氯-2-吡啶基) 硫代磷酸酯, 是一种易溶解于有机溶剂的中等毒性有机磷杀虫剂, 具有活性高、作用方式多、杀虫谱广等特点, 可在水稻、小麦、玉米、棉花、大豆、花生、果树、蔬菜、茶叶等多种作物上使用, 对包括害螨、蓟马等在内的鳞翅目、鞘翅目、同翅目、半翅目害虫均具有较

好防效, 是全世界目前使用最广泛的有机磷酸酯杀虫剂之一^[1]。由于毒死蜱的大面积长期使用, 在蔬菜、水果和土壤中发现其残留^[2-3]。据报道, 低剂量(1 μg·L⁻¹~1 ng·L⁻¹)毒死蜱残留具有显著的生物毒性, 对内分泌系统、呼吸系统、神经系统及免疫系统都具有危害^[4-5]。戴红梅等^[6]分析认为, 毒死蜱具有环境持久性和生物蓄积性, 能通过饮水、食

收稿日期: 2022-08-02

基金项目: 江西省豆类产业技术体系(JXARS-24)。

第一作者: 张祥喜(1965—), 男, 学士, 研究员, 主要从事作物遗传育种和农产品质量安全研究。E-mail: zhangxxxy@sina.com。

通讯作者: 张大文(1981—), 男, 博士, 研究员, 主要从事农产品质量安全风险评估研究。E-mail: zdw3296@163.com。

物、呼吸等渠道进入人体内,分布于血液、唾液,作用于神经、免疫、生殖、内分泌等器官系统,除了能导致急性中毒症状外,还可能会引起DNA损伤、基因突变、染色体畸变等遗传毒性,诱导细胞癌变,增加肺癌、白血病等癌症的发病风险。土壤中残留的毒死蜱还通过渗漏、径流污染地下水和地表水^[7]。随着大众对农药残留认识的不断深入,加拿大、澳大利亚、新西兰等加紧对毒死蜱进行重新评价,澳大利亚已取消毒死蜱的家庭使用,加拿大已提议取消大多数现有用途,新西兰于2013年和2016年先后两次进行部分再评审。毒死蜱在环境中的残留及降解问题日益突出,对生态环境及人体健康的潜在危害性也越来越受到人们的关注^[8-9]。

国内外已有许多关于毒死蜱在水稻、小麦、蔬菜等作物中残留消解动态的研究^[10-12]。但其在大豆上的残留消解动态及安全使用技术相关研究较少。蔡恩兴等^[13]研究结果表明,毒死蜱在菜用大豆上的残留消解动态均符合一级动力学方程,早季消解速率快于晚季,2004年早季残留量消解到低于MRL $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时所需要的时间为18.0~18.4 d,2004年晚季为23.9~24.0 d。王娣等^[14]研究认为:在豇豆播种期和苗期使用毒死蜱,不会导致成熟期残留超标,可以安全使用;始花期后使用需控制10 d以上的采收间隔期;结荚盛期须禁止使用毒死蜱。毒死蜱对人类的毒害性是不可接受的,为阐明毒死蜱在防治大豆食心虫中的残留及食用安全风险,本研究参照NY/T 788-2018《农作物中农药残留试验准则》要求进行田间试验和样品采集。针对大豆植株、全豆(带荚大豆)或大豆籽粒及土壤样品,进行乙腈提取、QuSEL净化柱净化、超高效液相色谱-串联质谱仪检测,研究了其消解动态与最终残留规律,以期为评价毒死蜱在大豆上的安全性和合理性提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 材料

供试大豆品种为八月爆,是当地大面积种植的地方菜、豆两用型大豆品种。

1.2 仪器与试剂

Agilent 1290-6495 Triple Quad LC-MS/MS 超高效液相色谱仪-质谱/质谱联用仪;Philips 多功能粉碎机;Hitachi CR22N 高速离心机;梅特勒-托利多GB303 电子天平(0.001 g);KH-500DB 超声波清洗器。

毒死蜱(chlorpyrifos)标准品(含量>99%)由农业农村部环境保护科研监测所提供;供试农药毒死蜱乳油由浙江新安化工集团股份有限公司生产(登记证号:PD20086294,有效成分含量40%)。

乙腈:色谱纯;氯化钠:分析纯;盐酸:优级纯。以上试剂均由西陇科学股份有限公司生产。水:超纯水。

QuSEL 多功能针式过滤器,含 150 mg MgSO_4 、 50 mg PSA 、 50 mg C_{18} ,由天津阿尔塔科技有限公司生产。

1.3 试验设计

1.3.1 田间试验 试验在江西省吉安市农业科学研究所生产试验区进行。试验田前茬作物为早稻,地势平整,排灌方便。土壤类型为粘土,有机质含量为 $23.3 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,pH4.8。试验期间光照充足,大豆长势良好、均匀一致,不施与供试农药类型相同的其它农药。八月爆全生育期为95 d,作秋大豆种植,播种时间7月12日。第一次施药时间9月6日,为大豆鼓荚初期,正值蚜虫、食心虫发生初期。

试验设置两个处理组,1个对照组。处理组 I:40%毒死蜱乳油推荐剂量的1.5倍,即 $2\,250 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ (有效成分用量 $900 \text{ g a. i.} \cdot \text{hm}^{-2}$),兑水喷雾1次;处理组 II:推荐剂量,即 $1\,500 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ (有效成分用量 $600 \text{ g a. i.} \cdot \text{hm}^{-2}$),兑水喷雾2次(施药间隔7 d);对照组:喷清水1次,作空白对照。每个处理设3次重复,小区长9.0 m,宽6.6 m,种植密度为 $40 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$,小区间用1行大豆作为隔离行。除施用毒死蜱处理不同外,其它田间管理与大田相同。

1.3.2 消解动态试验 试验采用一次施药多次采样和多次施药多次采样的方法。均在末次施药后的0(2 h),1,3,5,7,10,14,21,28 d,分别采集大豆植株、全豆(带荚)和土壤样品。

1.3.3 最终残留试验 试验采用多次施药多次采样的方法。施药剂量为推荐高剂量,即 $1\,500 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$,施药2次,施药间隔期为7 d。采样时间为末次施药后的14,21,28 d,采集大豆籽粒(去荚)样品。

1.3.4 样品采集 随机在试验小区内12个采样点,采集生长正常、无病害的大豆植株(地上部分的茎和叶片)、全豆(带荚)和 大豆籽粒(去荚)各2 kg,混匀后使用四分法缩分,用匀浆机制成匀浆,留样500 g装入自封袋中,贴好标签, $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 保存备用。

在小区中随机选择5~6个采样点,进行土壤样品采集,使用土钻采集0~10 cm深土壤2 kg,除去土壤中的碎石、杂草和植物根茎等杂物,混匀后使用四分法缩分,留样500 g装入自封袋中,贴好标签,冷冻干燥7 d,磨成粉状后 $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 保存备用。

1.4 残留分析方法

采用分散固相萃取(QuEChERS)法进行样品前处理,用乙腈和盐酸混合液提取,氯化钠盐析后离心,上层提取液用QuSEL净化柱净化,建立超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)检测大豆和土壤中毒死蜱残留的方法。

1.4.1 样品前处理 称取大豆植株、全豆或大豆籽粒匀浆和土壤样品5.0 g于50 mL离心管中,加入

10.0 mL 1.5 mol·L⁻¹ 盐酸溶液和 20.0 mL 乙腈摇匀,超声波清洗器中提取 10 min,加 4~5 g 氯化钠,盖上塞子,剧烈震荡 1 min,4 200 r·min⁻¹ 离心 1 min,使乙腈和水相分层。然后吸取 1.0 mL 上清液,过 QuSEL 净化柱,经 0.22 μm 滤膜到 1.5 mL 离心管,再取 200 μL 滤液和 800 μL 纯净水至进样瓶中,待测。

1.4.2 仪器条件 液相色谱条件:Agilent ZORBAX Eclipse Plus 3.0 mm×100 mm, 1.8 μm,流动相 A: 0.1% 甲酸水溶液;流动相 B: 甲醇;0~3 min, A,90%~2%,3~5 min,保持 2% A;5.0~5.1 min, A,2%~90%;5.1~6.0 min,保持 90% A。进样量: 5.0 μL,柱温 35 ℃。

质谱条件:采用多反应监测模式(MRM);离子源为 ESI(+);离子化电压+3 000 V;温度 150 ℃干燥气,15 L·min⁻¹;鞘气温度:300 ℃;鞘气流速,12 L·min⁻¹。

毒死蜱特征离子对(碰撞电压):m/z 350 > 198 (15 eV);m/z 350 > 97(49 eV)。

1.4.3 标准曲线绘制与基质效应评价 在乙腈和对照植株、全豆(或大豆籽粒)、土壤乙腈提取液中分别加入毒死蜱标准储备液,分别配制 0, 1.25, 2.50, 6.25, 12.50 和 25.00 μg·L⁻¹ 基质匹配标准溶液,在上述仪器条件下进行测定,以待测农药质量浓度(x)为横坐标,相应的测定值(y)为纵坐标,绘制标准曲线。计算 ME(Matrix Effects), $ME(\%) = (\frac{S_m}{S_s} - 1) \times 100$, 式中, S_m 和 S_s 分别表示基质匹配

标准曲线和乙腈溶剂标准曲线的斜率。当 ME 在 -20%~20% 范围内时为弱基质效应;当 ME 在 -50%~-20% 或 20%~50% 范围时为中等基质效应;当 ME < -50% 或 > 50% 时为强基质效应^[15]。

1.4.4 添加回收试验与准确度和精密度分析 在大豆植株、全豆(或大豆籽粒)、土壤对照样品中分别添加 0.01, 0.05, 0.1 mg·kg⁻¹ 3 个浓度水平的标准溶液,使毒死蜱上机浓度达到 1.25, 6.25, 12.50 μg·L⁻¹, 并设不添加标准溶液作为对照,每个添加水平重复 5 次,按照上述方法进行样品前处理和仪器测定,计算平均回收率和标准偏差,以明确检测方法的准确度和精密度。准确度以添加回收率来衡量,精确度以测定结果标准偏差来衡量。

1.4.5 消解规律与最终残留分析 用回归分析法对施药后不同间隔时间内毒死蜱在大豆植株、全豆(或大豆籽粒)和土壤中的残留进行一级动力学方程拟合,分析原始沉积量、消解规律和最终残留,计算其半衰期 DT50(即农药残留量消解 50% 的时间)。

1.5 数据分析

采用 Excel 2007 软件对数据进行处理与作图。

2 结果与分析

2.1 基质效应和准确度评价

如表 1 所示,在以乙腈、大豆植株、全豆和土壤作基质时,在 0~25.00 μg·L⁻¹ 范围内毒死蜱的测定值与质量浓度之间具有良好的线性关系,相关系数均 > 0.999,表明检测方法是科学可行的。根据基质效应评价方法,毒死蜱在大豆植株中表现为中等基质效应,在全豆中表现为强基质效应,在土壤中表现为弱基质效应。为降低基质效应的干扰,提高检测结果的准确性,测定毒死蜱的残留时可分别采用对照大豆植株、全豆和土壤基质配制标样,进行定量分析和校准。

表 1 毒死蜱在不同基质中的线性相关和基质效应

Table 1 Linear correlation and matrix effect of chlorpyrifos in different matrices

基质 Matrix	线性方程 Linear equation	R ²	基质效应 Matrix effect/%
乙腈 Acetonitrile	$y = 6.8345x - 5.4847$	0.9994	-
植株 Plants	$y = 5.0464x - 2.2141$	0.9985	-26.16
全豆 Whole beans	$y = 11.452x - 9.5727$	0.9989	67.56
土壤 Soil	$y = 7.1457x - 5.4758$	0.9985	4.55

添加回收试验结果表明,在 0.01~0.1 mg·kg⁻¹ 添加水平下,毒死蜱在大豆植株中的平均回收率为 98.0%~108.1%,标准偏差为 2.5%~3.5%;在全豆中的平均回收率为 52.6%~82.7%,标准偏差为 6.6%~7.5%;在土壤中的平均回收率为 70.6%~76.8%,标准偏差为 4.3%~7.9%(表 2)。试验结果说明:毒死蜱在大豆植株和土壤基质中的回收率较好,检测方法在平行样中的重现性较好,准确度和精密度较高;但在全豆中测定时回收率偏低,需要进行校准。

表 2 毒死蜱在大豆植株、全豆和土壤中的添加回收率和标准偏差

Table 2 Average recoveries and RDS of chlorpyrifos in soybean plants, whole beans and soil samples at different spiking levels

基质 Matrix	添加水平 Spiking level/ (mg·kg ⁻¹)	平均回收率 Average recovery/%	标准偏差 RDS/%
植株 Plants	0.01	99.9	2.9
	0.05	98.0	3.5
	0.10	108.1	2.5
全豆 Whole beans	0.01	82.7	7.5
	0.05	56.3	6.9
	0.10	52.8	6.6
土壤 Soil	0.01	72.2	4.3
	0.05	76.8	7.9
	0.10	70.6	5.8

2.2 残留消解分析

2.2.1 毒死蜱的残留 毒死蜱在大豆植株、全豆和土壤中的原始沉积量和残留分析结果如表3所示:毒死蜱在大豆植株中的原始沉积量较高,达到 $17.24 \sim 19.69 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,不同施用剂量、施用次数的原始沉积量有所不同, $2250 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2} \times 1$ 次原始沉积量高于 $1500 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2} \times 2$ 次原始沉积量,药后1~3 d消解较快,10 d后消解较慢。毒死蜱在全豆中原始

沉积量达到 $1.78 \sim 2.98 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $2250 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2} \times 1$ 次原始沉积量低于 $1500 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2} \times 2$ 次原始沉积量,药后1~3 d消解平缓,5~10 d消解较快,药后10 d又趋于平缓。毒死蜱在土壤中的原始沉积量较低,只有 $0.09 \sim 0.24 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其原因可能与试验设计有关,本研究未在土壤表面单独施药来测定毒死蜱土壤消解动态,而是在大豆鼓荚初期叶面喷施后,采集相应的土壤样品进行测定分析。

表3 毒死蜱在大豆植株、全豆和土壤中的残留量

Table 3 Residue concentration of chlorpyrifos in soybean plants, whole beans and soil samples

单位: $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

采样间隔期 Interval/d	植株 Plants		全豆 Whole beans		土壤 Soil	
	$2250 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2} \times 1$ 次	$1500 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2} \times 2$ 次	$2250 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2} \times 1$ 次	$1500 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2} \times 2$ 次	$2250 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2} \times 1$ 次	$1500 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2} \times 2$ 次
0	19.69	17.24	1.78	2.98	0.24	0.09
1	11.66	9.75	1.75	2.60	0.23	0.07
3	10.48	8.76	1.73	2.01	0.19	0.06
5	8.28	6.51	1.08	0.97	0.17	0.06
7	5.62	4.66	0.24	0.43	0.08	0.04
10	3.67	2.94	0.17	0.35	0.08	0.04
14	1.66	1.80	0.09	0.09	0.04	0.03
21	0.53	0.85	0.06	0.07	0.05	0.01
28	0.00	0.51	0.00	0.01	0.04	0.01

2.2.2 毒死蜱的残留消解动态 毒死蜱的消解速率受试验剂量,环境温度、湿度等外界条件,以及土壤质地、酸碱度、有机质含量、微生物活动状况等因素影响^[16]。在 $1500 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2} \times 2$ 次试验剂量条件下,毒死蜱在大豆植株、全豆和土壤中的残留量随

着时间的延长而递减,前期消解较快,后期消解较慢,残留消解曲线符合一级动力学方程(图1),三者的差异主要表现在消解速率上,由大到小顺序依次为大豆植株、全豆、土壤。

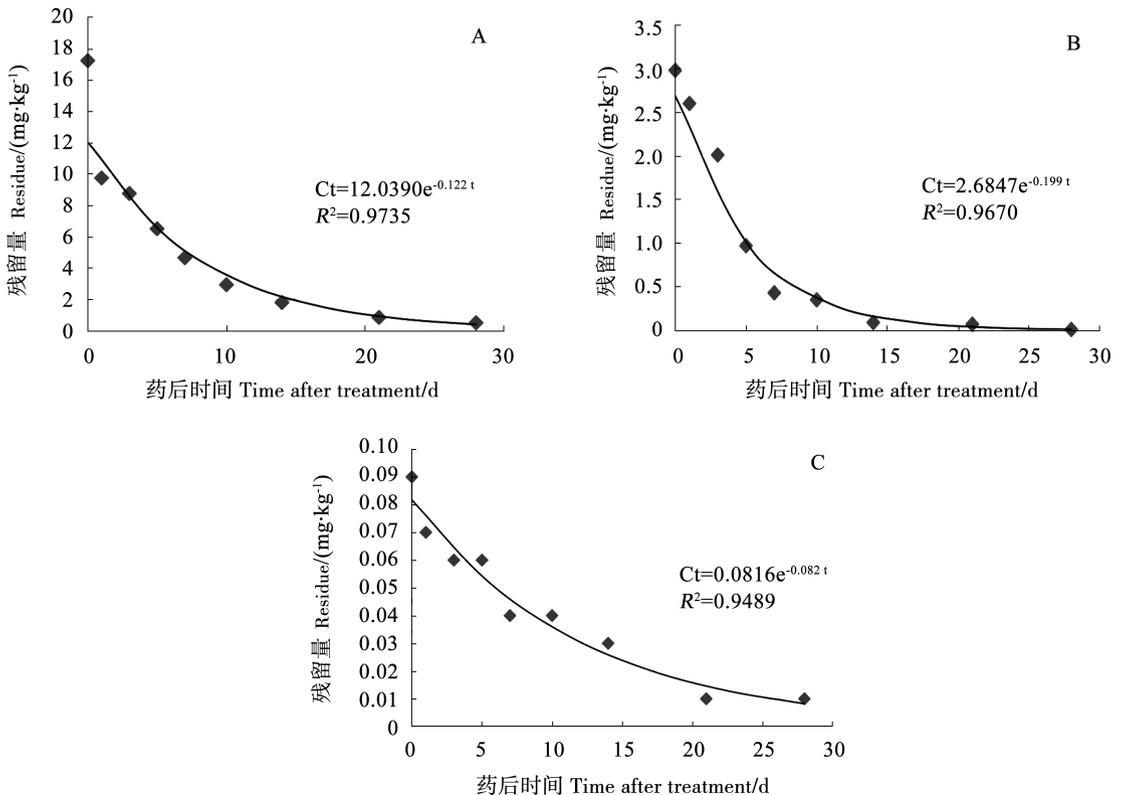


图1 毒死蜱 $1500 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2} \times 2$ 次施用后在大豆植株(A)、全豆(B)和土壤(C)中的残留动态

Fig.1 Residue dynamics of chlorpyrifos in soybean plants (A), whole beans (B) and soil (C) samples after $1500 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ twice treatment

2.2.3 毒死蜱的消解动力学 毒死蜱在大豆植株、全豆和土壤中的消解动力学参数如表 4 所示, 2 250 g·hm⁻² × 1 次、1 500 g·hm⁻² × 2 次试验剂量

条件下毒死蜱在大豆植株中的残留消解曲线分别为: $C_t = 17.4030e^{-0.165t}$ 、 $C_t = 12.0390e^{-0.122t}$, 均符合一级动力学方程, 半衰期分别为 3.5 和 2.7 d。

表 4 毒死蜱在大豆植株、全豆和土壤中的消解动力学参数

Table 4 Digestion kinetic parameters of chlorpyrifos in soybean plants, whole beans and soil

基质 Matrix	试验剂量 Test doses	消解方程 Digestion equations	R ²	半衰期 Half-life/d
植株 Plants	2250 g·hm ⁻² × 1 次	$C_t = 17.4030e^{-0.165t}$	0.9909	3.5
	1500 g·hm ⁻² × 2 次	$C_t = 12.0390e^{-0.122t}$	0.9735	2.7
全豆 Whole beans	2250 g·hm ⁻² × 1 次	$C_t = 2.1363e^{-0.217t}$	0.9394	4.0
	1500 g·hm ⁻² × 2 次	$C_t = 2.6847e^{-0.199t}$	0.9670	3.0
土壤 Soil	2250 g·hm ⁻² × 1 次	$C_t = 0.1972e^{-0.07t}$	0.5798	7.1
	1500 g·hm ⁻² × 2 次	$C_t = 0.0816e^{-0.082t}$	0.9489	7.3

在 2 250 g·hm⁻² × 1 次、1 500 g·hm⁻² × 2 次试验剂量条件下, 毒死蜱在全豆中的残留消解曲线分别为: $C_t = 2.1363e^{-0.217t}$ 、 $C_t = 2.6847e^{-0.199t}$, 均符合一级动力学方程, 半衰期分别为 4.0 和 3.0 d, 比在植株中的半衰期长 0.3 ~ 0.5 d, 这与全豆处于荫蔽环境, 比以茎叶为主的植株受阳光暴晒和雨水冲刷较少有关。我国 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》规定, 毒死蜱在豆类蔬菜(食荚豌豆除外)中的限量为 0.02 mg·kg⁻¹。试验结果表明, 药后 28 d 全豆中毒死蜱残留才能低于此标准, 此前 0 ~ 21 d 的全豆中残留量均超过国家限量标准, 该阶段内采摘毛豆作菜豆食用具有潜在食用安全风险, 表明毒死蜱不适合在以毛豆为终端产品的大田生产中应用。

2 250 g·hm⁻² × 1 次、1 500 g·hm⁻² × 2 次试验剂量条件下毒死蜱在土壤中的残留消解曲线分别为: $C_t = 0.1972e^{-0.07t}$ 、 $C_t = 0.0816e^{-0.082t}$, 符合一级动力学方程, 半衰期分别为 7.1 和 7.3 d, 比在植株和全豆中的半衰期都长, 表明毒死蜱在土壤中的消解速率较慢, 特别是在 2 250 g·hm⁻² 超推荐剂量情况下使用, 药后 28 d 仍然有较高的毒死蜱残留, 残留量达 0.04 mg·kg⁻¹, 其原因与土壤吸附等因素的影响有关。

2.3 最终残留分析

按照 40% 毒死蜱推荐使用剂量 1 500 g·hm⁻² 在大豆上施药 2 次, 药后 14, 21 和 28 d 大豆籽粒(不带荚)中的最终残留值均低于检测限, 表明在药后 14, 21 和 28 d 的大豆籽粒中均未检出毒死蜱残留, 因而按推荐要求在大豆生产中使用毒死蜱是安全的。

3 讨论

近年来, 一些西方国家已采取行动限用或禁用毒死蜱, 其中欧盟委员会不再续展毒死蜱的登记申请, 美国、加拿大、澳大利亚已经取消了家用和家庭花园用毒死蜱的登记, 印度、泰国、缅甸和马来西亚也提议禁用毒死蜱^[17]。我国农业部第 2032 号公告也规定自 2016 年 12 月 31 日起禁止毒死蜱在蔬菜上使用。作为中等毒性杀虫剂, 毒死蜱准许登记用于大豆食心虫的防治, 40% 毒死蜱乳油登记用于大豆食心虫防治, 推荐剂量为 1 200 ~ 1 500 g·hm⁻²。为防止毒死蜱在菜用大豆上误用, 阐明其在大豆上使用的残留及食用安全风险, 本研究针对大豆植株、全豆或大豆籽粒和土壤样品, 采用乙腈提取, QuSEL 净化柱净化, 高效液相色谱-串联质谱仪检测, 研究了毒死蜱的消解动态与最终残留。结果表明, 毒死蜱使用后的原始沉积量, 大豆植株 > 全豆 > 土壤中, 这与毒死蜱从大豆植株的茎叶向豆荚吸收、转运有关。毒死蜱在土壤中的原始沉积量最低, 这与试验设计、大豆植株的拦截、土壤中的吸附分配等因素有关。毒死蜱在大豆植株、全豆和土壤中的残留量随着时间的延长而递减, 前期消解较快, 后期消解较慢, 残留消解曲线符合一级动力学方程, 与蔡恩兴、王娣等^[13-14] 研究结果基本一致。药后 0 ~ 21 d 的全豆中毒死蜱残留量均超过国家限量标准, 表明该阶段内采摘食用具有潜在食用安全风险。但药后 14, 21 和 28 d 采集的大豆籽粒中均未检出最终残留, 表明毒死蜱用于大豆生产是安全的。毒死蜱在全球范围内被用于家庭、公共卫生和农业防治各种害虫, 其广泛应用造成了土壤、沉积

物、水、空气等多种生态系统的污染,环境的长期低剂量毒死蜱暴露对人类的健康威胁极大^[6,9]。土壤是毒死蜱在环境中的主要归宿,毒死蜱在土壤环境中的残留可能带来潜在生态风险^[18]。本研究表明,喷施毒死蜱后其在土壤中的原始沉积量虽然较低,但由于土壤吸附等因素的影响,其消解速度较慢,特别是在超推荐剂量情况下使用,药后较长时间内仍有较高的残留,存在一定的安全风险,其影响不容忽视。

4 结论

本研究表明,2 250 g·hm⁻² × 1次、1 500 g·hm⁻² × 2次试验剂量条件下毒死蜱在大豆植株、全豆和土壤中的残留消解曲线均符合一级动力学方程,前期消解较快,后期消解较慢。按照推荐剂量在大豆上施药2次,药后14,21和28 d大豆籽粒中均未检出毒死蜱残留,表明毒死蜱可用于大豆的安全生产。但药后0~21 d全豆中毒死蜱残留量均超过0.02 mg·kg⁻¹的国家限量标准,此时间段内采摘大豆食用具有潜在风险。在使用剂量超过推荐剂量的情况下,药后28 d内毒死蜱在土壤中仍有较高的残留。

参考文献

[1] 刘占山,黄安辉,肖明山. 毒死蜱的研究应用现状及产业发展前景[J]. 世界农药, 2009(31): 59-61. (LIU Z S, HUANG A H, XIAO M S. Current situation of study application on chlorpyrifos and its industrial development prospects[J]. World Pesticides, 2009(31): 59-61.)

[2] DE SILVA P M, PATHIRATNE A, VAN STRAALLEN N M, et al. Chlorpyrifos causes decreased organic matter decomposition by suppressing earthworm and termite communities in tropical soil[J]. Environmental Pollution, 2010,158(10): 3041-3047.

[3] DUTTA M, SARDAR D, PAL R, et al. Effect of chlorpyrifos on microbial biomass and activities in tropical clay loam soil[J]. Environ Monit Assess, 2010,160(1-4): 385-391.

[4] RAUN ANDERSEN H, VINGGAARDI A M, HøJ RASMUSSEN T, et al. Effects of currently used pesticides in assays for estrogenicity, androgenicity, and aromatase activity *in vitro*[J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2002,179(1): 1-12.

[5] JOHNSON D E, SEIDLER F J, SLOTIKIN T A. Early biochemical detection of delayed neurotoxicity resulting from developmental exposure to chlorpyrifos[J]. Brain Research Bulletin, 1998,45(2): 143-147.

[6] 戴红梅,邓媛英,张辰,等. 毒死蜱暴露对健康危害研究进展[J]. 中国公共卫生,2016,32(7): 995-998. (DAI H M, DENG Y Y, ZHANG C, et al. Progress in researches on health effects of chlorpyrifos: A review[J]. China Journal Public Health, 2016,32(7): 995-998.)

[7] 周世萍,段昌群,余泽芬,等. 毒死蜱在土壤中的残留和淋溶动态[J]. 生态环境, 2008,17(2): 619-622. (ZHOU S P, DUAN

C Q, YU Z F, et al. The residual dynamics and leaching dynamics of chlorpyrifos in soil[J]. Ecology and Environment, 2008,17(2): 619-622.)

[8] 薛南冬,刘寒冰,杨兵,等. 毒死蜱土壤环境行为研究进展[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2017,43(6): 713-726. (XUE N D, LIU H B, YANG B, et al. Progress on environmental behavior of chlorpyrifos in soils[J]. Journal of Zhejiang University (Agriculture & Life Science Edition), 2017,43(6): 713-726.)

[9] DAR M A, KAUSHIK G, VILLARREAL-CHIU J F. Pollution status and bioremediation of chlorpyrifos in environmental matrices by the application of bacterial communities: A review[J]. Journal of Environmental Management, 2019,239: 124-136.

[10] 郭铃,张春荣,孔丽萍,等. 吡蚜酮和毒死蜱在稻田中的残留行为及膳食风险评估[J]. 现代农药, 2021,20(5): 27-34. (GUO Q, ZHANG C R, KONG L P, et al. Residue behavior and dietary risk assessment of pymetrozine and chlorpyrifos in rice field[J]. Modern Agrochemicals, 2021,20(5): 27-34.)

[11] 秦信先,黄敏,张侃侃. 毒死蜱和吡虫啉在小麦和土壤中的消解动态[J]. 山地农业生物学报, 2020,39(4): 44-49. (QIN X X, HUANG M, ZHANG K K. Dissipation of chlorpyrifos and imidacloprid in wheat and soil[J]. Journal of Mountain Agriculture and Biology, 2020,39(4): 44-49.)

[12] 左珍光,谢刚,胡桂英,等. 毒死蜱在甘蓝和土壤中的残留消解动态研究[J]. 广东化工,2019,46(1): 1-2,11. (ZUO Z G, XIE G, HU G Y, et al. Degradation dynamic study of chlorpyrifos in cabbage and soil[J]. Guangdong Chemical Industry, 2019,46(1): 1-2,11.)

[13] 蔡恩兴,郭建辉,陈丽萍,等. 毒死蜱在菜用大豆上残留动态及安全使用技术[J]. 大豆科学,2008,27(5): 823-827. (CAI E X, GUO J H, CHEN L P, et al. Dynamics of chlorpyrifos residue in vegetable soybean and techniques for its safe use[J]. Soybean Science, 2008,27(5): 823-827.)

[14] 王娣,狄珊珊,王新全,等. 豇豆不同生长期施用毒死蜱的膳食风险[J]. 浙江农业学报, 2021,33(6): 1104-1109. (WANG D, DI S S, WANG X Q, et al. Degradation and dietary risk of chlorpyrifos after its application during different periods of cowpea planting[J]. Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2021,33(6): 1104-1109.)

[15] 张圆圆,刘磊,李娜,等. 农药残留检测中不同蔬菜的基质效应[J]. 农药学报, 2019,21(3): 327-337. (ZHANG Y Y, LIU L, LI N, et al. Matrix effects in pesticide residue analysis in various vegetable samples[J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2019,21(3): 327-337.)

[16] 刘腾飞,邓金花,周峰杰,等. 毒死蜱在土壤中的降解及分析研究进展[J]. 中国农学通报, 2014,30(9): 26-34. (LIU T F, DENG J H, ZHOU F J, et al. Progress on degradation and residue analysis of chlorpyrifos in soil[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2014,30(9): 26-34.)

[17] 申继忠. 毒死蜱的禁限用与替代产品的选择[J]. 世界农药, 2021,43(6): 10-20. (SHEN J Z. Chlorpyrifos prohibition, restriction and alternative products[J]. World Pesticide, 2021,43(6): 10-20.)

[18] SINGH P B, SHARMA S, SAINI H S, et al. Biosurfactant production by *Pseudomonas* sp. and its role in aqueous phase partitioning and biodegradation of chlorpyrifos[J]. Letters in Applied Microbiology, 2009,49(3): 378-383.