

◆ 残留与环境 ◆

倍硫磷在新疆哈密瓜中的残留检测及其在土壤中的降解行为研究

步岩刚¹, 钱宗耀^{2*}

(1. 新疆维吾尔自治区昌吉回族自治州农产品检验检测中心, 新疆昌吉 831100; 2. 滁州学院生物与食品工程学院, 安徽滁州 239000)

摘要:采用气相色谱-质谱(GC-MS)技术检测分析新疆不同产地的哈密瓜及种植地环境样品(水样和土壤)中倍硫磷及代谢产物倍硫磷砒的残留量, 样品经有机溶剂萃取, 固相萃取柱净化, 乙腈+甲苯洗脱, 浓缩定容后检测。试验结果表明:在土壤、水样和哈密瓜样品中的平均添加回收率为82.3%~104.1%, 相对标准偏差为1.3%~7.9%;在0.1~2.0 mg/L质量浓度范围内线性关系良好($r^2>0.999$)。通过对不同产地采集的样品进行测试发现, 仅在土壤样品中检测出倍硫磷;考察倍硫磷在土壤中的降解规律发现, 试验第35天, 倍硫磷的降解率在光照条件下为91.1%, 而在避光条件下为70.6%, 光照条件可加速倍硫磷在土壤中的降解速率。该方法适用于环境样品(土、水)和哈密瓜中倍硫磷和倍硫磷砒残留量的检测, 方法学结果均达到农药残留分析标准要求。

关键词:哈密瓜; 倍硫磷; 倍硫磷砒; 气相色谱-质谱; 降解行为

中图分类号:TQ 450.2+63 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2024.01.011

Detection of fenthion residues in Hami melon and its degradation behavior in soils

BU Yangang¹, QIAN Zongyao^{2*}

(1. Agricultural Product Inspection and Testing Center of Changji of Xinjiang Uygur Autonomous Region, Xinjiang Changji 831100, China; 2. School of Biological Science and Food Engineering, Chuzhou University, Anhui Chuzhou 239000, China)

Abstract: In this experiment, the residues of fenthion and its metabolite fenthion sulfone were detected and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) in Hami melons of different origins in Xinjiang and in environmental samples (water samples and soils) of the cultivation sites. The different samples were extracted with organic solvents, cleaned-up by a solid phase extraction (SPE) column, eluted with acetonitrile + toluene, and concentrated for detection. The average recoveries in soil, water and Hami melon samples ranged from 82.3% to 104.1% with the relative standard deviations (RSD) of 1.3%-7.9%, and the linearity was good in the concentration of 0.1-2.0 mg/L ($r^2>0.999$). It was found that only in the soil samples, fenthion residues were present. Examining the degradation pattern of fenthion in soil, by the established method, the degradation rate of fenthion on the 35th day after the test was 91.1% under light condition and 70.6% under light-avoidance condition, and the light condition could accelerate the degradation rate of fenthion in soil. The method established in this study was suitable for the determination of fenthion and fenthion sulfone residues in environmental samples (soil and water) and Hami melon, and the methodological results met the standards for pesticide residue analysis.

Key words: Hami melon; fenthion; fenthion sulfone; gas chromatography-mass spectrometry; degradation behavior

收稿日期:2023-08-26

作者简介:步岩刚(1984—), 男, 高级农艺师, 主要从事农产品质量与安全研究。E-mail: buyg101@163.com

通信作者:钱宗耀(1982—), 男, 博士, 高级实验师, 主要从事食品质量安全检测技术研究。E-mail: qianzongyao@sina.com

杀虫剂在农业生产中应用广泛,而其在环境、食品等方面造成的污染也日益严重^[1]。倍硫磷是一种有机磷类农药,具有触杀和胃毒作用,主要用于小麦、大豆、蔬菜等作物害虫的杀灭^[2]。倍硫磷可以通过生物转化产生5种代谢产物,分别是倍硫磷砒、倍硫磷亚砒、倍氧磷、倍氧磷砒和倍氧磷亚砒。倍硫磷是一种神经毒剂,可在人体和动物体内蓄积,由倍硫磷及其衍生物毒性导致的死亡率比其他类别的杀虫剂更高^[3]。我国允许使用倍硫磷,但对其在食品中的最大残留限量要求相对严格。因此,有必要分析倍硫磷及其代谢物在各种样品中的残留量。

作为哈密瓜的主产区之一,新疆地处干旱地区,气候特征表现为昼夜温差大,种植的哈密瓜色泽鲜艳美观,气味芳香,口感香甜^[4]。在种植过程中,会使用不同种类的药剂对哈密瓜病虫害进行防治。GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》将瓜果蔬菜中的倍硫磷及其主要代谢产物倍硫磷砒的最大残留限量(MRL)设置为0.05 mg/kg,因此在对其残留量进行检测时所采用的方法定量限应小于其最大残留限量值。研究表明,农作物和果树在种植过程中施用的农药,只有少部分达到预期的病虫害防治目标,其余部分农药会通过渗透作用进入农作物体内,部分农药会附着在农作物和农田土壤,通过降雨和地表径流等途径转移到环境水体中,造成生态系统污染。农药的降解规律与其在环境中的残留量密切相关,残留量也是影响农药在环境中归趋的重要指标。因此,综合评价农药在不同环境样品中的残留、迁移、转化和降解规律,有利于评估相关地区的环境风险水平^[5]。

目前,针对不同类型样品中倍硫磷和倍硫磷砒残留量的检测方法主要有气相色谱法^[6-9]、气-质联用法和液-质联用法^[10-15]。本文选取新疆特色瓜果品种——哈密瓜为研究对象,使用气-质联用仪检测并分析哈密瓜样品及其产地环境样品(土壤和水)中倍硫磷及其代谢产物倍硫磷砒的残留量,同时对倍硫磷在土壤中的降解规律进行研究,旨在控制哈密瓜种植过程中农药施用后的残留水平,同时也为实现新疆特色瓜果的安全生产,以及农药在不同样品中的含量、分布、转移以及降解程度的研究提供一定的参考依据。

1 材料与方法

1.1 试验仪器与材料

气相色谱-质谱仪7890A-5977C,Agilent公司;

均质机T18,IKA公司;离心机LXJ-IIB,上海安亭公司;固相萃取装置Visiprep DL SPE,Supelco公司;旋转蒸发仪SB-1100,EYELA公司;万分之一分析天平CP213,OHAUS公司;氮吹仪MD200,宁波新艺公司。乙腈、丙酮、甲苯,4 L农残级,Merck公司;石墨化炭黑氨基柱GCB-NH₂(600 mg/5 mL)、亲水亲脂平衡柱HLB(600 mg/5 mL),Waters公司;倍硫磷和倍硫磷砒标准品(1 000 mg/L),Sigma-Aldrich公司;其余试剂均为市售分析纯。

在新疆地区选择5个哈密瓜种植基地为试验点,采集哈密瓜样品、土壤样品及灌溉水样品。

1.2 标准溶液的配制

标准溶液(20.0 mg/L,丙酮配制)于-20℃避光储存,试验前使用丙酮稀释到试验所需的工作曲线浓度。

1.3 样品的采集与处理

哈密瓜样品:从种植基地采摘成熟的哈密瓜,每个试验点随机采集5个样品。

土壤样品:各试验点随机采集5份表层土壤(0~20 cm)样品,将土样运回实验室,剔除土壤中的石块、根系等杂质,对土壤样品进行24 h冻干处理,再将其研磨成粉末状供分析。

水样:采集各试验点附近灌溉使用水,每个试验点采集4 L,于-4℃低温避光保存。

1.4 样品的前处理

1.4.1 土壤样品

称取1.00 g土样于锥形瓶中,加入10 mL乙腈溶液,超声提取25 min,抽滤,滤液在40℃金属浴条件下使用氮气吹至近干,再加入丙酮定容至2.00 mL,过0.45 μm滤膜,待测定。

1.4.2 哈密瓜样品

称取25.0 g样品放入烧杯中,加入50 mL乙腈,使用组织捣碎机高速匀浆2 min,过滤至具塞量筒中,加入10.0 g氯化钠使滤液水相饱和,待静置分层后,取上层液体10.0 mL于浓缩瓶中,旋转蒸发浓缩至约5 mL,待净化。使用石墨化炭黑氨基柱净化提取液,加入5 mL乙腈+甲苯(体积比3:1)活化萃取柱后,立即转移提取液至萃取柱中,收集洗脱液。再用10 mL乙腈+甲苯淋洗萃取柱,最后将洗脱液蒸发浓缩至近干,用丙酮定容至2.0 mL,将液体过0.45 μm滤膜后待测定。

1.4.3 水样

在HLB柱中依次加入5 mL乙腈、5 mL水,使HLB柱活化后将1 L水样过柱富集,用6 mL乙腈洗脱,

再用氮气将洗脱液吹至近干,然后使用乙腈定容至2.0 mL,将液体过0.45 μm 滤膜后待测定。

1.5 降解试验

在采集的土壤中进行倍硫磷降解规律的研究。假设农药在设定时间内的最高降解率在90%以上,结合该方法的检测限,试验设置倍硫磷初始质量分数为0.5 mg/kg。在250 mL锥形瓶中加入准确称量的20.0 g土样,每个处理3次重复,同时以不加农药的土壤作为空白对照,保存在恒温(20℃)光照箱中,定期补充水分至初始含水量(20%)。与此同时,选择一组避光保存,以此对比光照对农药降解的影响,测定加入农药7、14、21、28、35 d后土壤中倍硫磷含量。

1.6 色谱和质谱仪器条件

色谱柱:HP-5MS (5% Phenyl-Methyl-Siloxane; 30 m $\times$ 0.25 mm, 0.5 μm); 进样量和进样模式:1.00 μL ,不分流进样(高纯氦气含量 $\geq 99.999\%$,流速1.5 mL/min); 进样口:250℃;柱温箱程序升温设定:100℃保持1 min,以10℃/min的速率升至280℃,保持15 min;离子源(EI模式,70eV)和传输线温度分别为230℃和270℃;四级杆温度为170℃;扫描方式为选择离子扫描监测模式。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件优化

将倍硫磷和倍硫磷砒标样溶液(2.0 mg/L)进样分析,采用全离子扫描模式(m/z , 50~450)分析目标化合物并确定保留时间及其质谱图,选择丰度较高的碎片离子进行定性和定量分析,相关参数见表1。

表1 倍硫磷和倍硫磷砒的质谱条件

化合物	CAS登录号	保留时间/ min	定性离子 (m/z)	定量离子 (m/z)
倍硫磷	55-38-9	23.801	125、153、169	278
倍硫磷砒	3761-42-0	27.267	109、310	125

2.2 方法学参数

在上述仪器条件下,对不同质量浓度(0.10、0.20、0.50、1.0、2.0 mg/L)的倍硫磷和倍硫磷砒标样溶液进行分析,每个质量浓度的标样溶液分析5次。在此范围内,将进样浓度设定为横坐标,以定量离子的色谱峰面积为纵坐标,绘制标准曲线,得到线性方程,其相关系数 r^2 均大于0.999。由此可见,倍硫磷和倍硫磷砒在该质量浓度范围内具有较好的线性关系,图1为倍硫磷和倍硫磷砒标准工作曲线图。

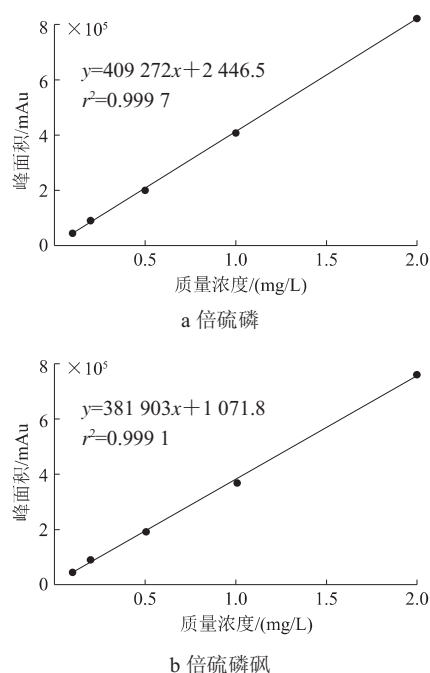


图1 倍硫磷和倍硫磷砒标准曲线图

在不含目标化合物的空白样品(土壤和哈密瓜)中分别添加低、中、高3个浓度水平的倍硫磷和倍硫磷砒标准溶液(具体添加量见表2)进行添加回收试验。按确定的提取和净化步骤进行前处理,用GC-MS测定,每个添加样品均测定6次,计算平均回收率。结果表明,倍硫磷和倍硫磷砒在土壤样品中的平均回收率为82.3%~93.3%,在哈密瓜样品中的平均回收率为83.2%~104.1%,相对标准偏差(RSD)为1.3%~7.9%。该方法的准确度和精密度均能满足农药残留检测标准要求^[16-17]。在上述分析方法检测条件下,将检出限(LOD)以3倍信噪比(S/N)表征,将最低检测浓度(LOQ)以10倍信噪比(S/N)表征,结果见表2。

基质效应是影响定量分析准确性的一个重要因素,尤其是在有机磷农药的检测过程中^[18]。一般来说,基质效应源于样品中内源性物质(如色素和脂肪酸)去除不充分,杂质与有机磷农药的共存会减弱或增强目标化合物的响应。与此同时,有机磷类农药因其含有P=O或P=S基团,较易在气相色谱仪进样口内衬管的活性位点吸附,影响其最终的响应峰面积^[19]。通过比较在纯溶剂中制备的已知浓度标样(S)和哈密瓜空白提取物中制备的工作标样(M)的斜率,评估得到倍硫磷和倍硫磷砒的基质效应 $[(M-S)/S]$ 分别为 $3.3\% \pm 0.24\%$ 和 $5.8\% \pm 0.15\%$,当基质效应在-10%~+10%可被忽略不计^[20]。

表 2 方法学参数

化合物	样品	添加量/(mg/kg)	平均回收率/%	RSD/%	LOD	LOQ
倍硫磷	水样	0.1	85.4	5.2	5.2 ng/L	17.2 ng/L
		0.5	90.2	3.5		
		2.0	87.6	1.9		
	土壤	0.1	84.7	7.9	6.4 μg/kg	21.1 μg/kg
		0.5	87.9	4.1		
		2.0	93.3	3.0		
	哈密瓜	5	90.1	4.3	12.3 μg/kg	40.6 μg/kg
		20	83.2	5.5		
		50	104.1	2.1		
倍硫磷砒	水样	0.1	83.5	6.1	4.7 ng/L	15.5 ng/L
		0.5	85.0	3.6		
		2.0	85.4	4.7		
	土壤	0.1	82.3	2.9	5.1 μg/kg	16.8 μg/kg
		0.5	91.2	2.8		
		2.0	89.1	1.3		
	哈密瓜	5	89.8	3.6	0.4 μg/kg	1.3 μg/kg
		20	96.7	3.2		
		50	93.6	5.0		

2.3 样品测定

以往的研究侧重于食品、农产品和水产品中有机磷类农药的检测,而本文的检测方法则侧重于特定农产品——哈密瓜中的倍硫磷及倍硫磷砒的残留量,试验结果见表3。在不同产地的灌溉水和哈密瓜样品中未检测到倍硫磷(低于检出限),但在土壤样品中检测到少量的倍硫磷残留。不同地区的土壤,农药的残留消解各不相同,其主要影响因素有农药施用期间的环境因素如温度、水分、土壤类型等^[21]。由于倍硫磷的化学稳定性高、迁移率低,施用该类农药在管理措施不当的情况下,其残留可能会对农作物和环境产生不良的影响,因此需要根据实际的病虫害情况,在合理的范围内调整倍硫磷的施用量及频次。本次试验果实样品和环境水样中均未检出倍硫磷农药残留,可见新疆地区种植的哈密瓜

无健康风险。

表 3 倍硫磷和倍硫磷砒在不同采样点样品中的残留量 (n=5)

化合物	样品	平均残留量/(mg/kg)				
		1	2	3	4	5
倍硫磷	水	ND	ND	ND	ND	ND
	土壤	0.001 8	0.005 2	0.002 9	ND	ND
	哈密瓜	ND	0.001 7	ND	ND	ND
倍硫磷砒	水	ND	ND	ND	ND	ND
	土壤	ND	ND	ND	ND	ND
	哈密瓜	ND	ND	ND	ND	ND

注:ND表示未检出或低于方法检出限。

2.4 倍硫磷降解规律

倍硫磷在土壤中的残留量、降解率等随时间变化规律见图2。

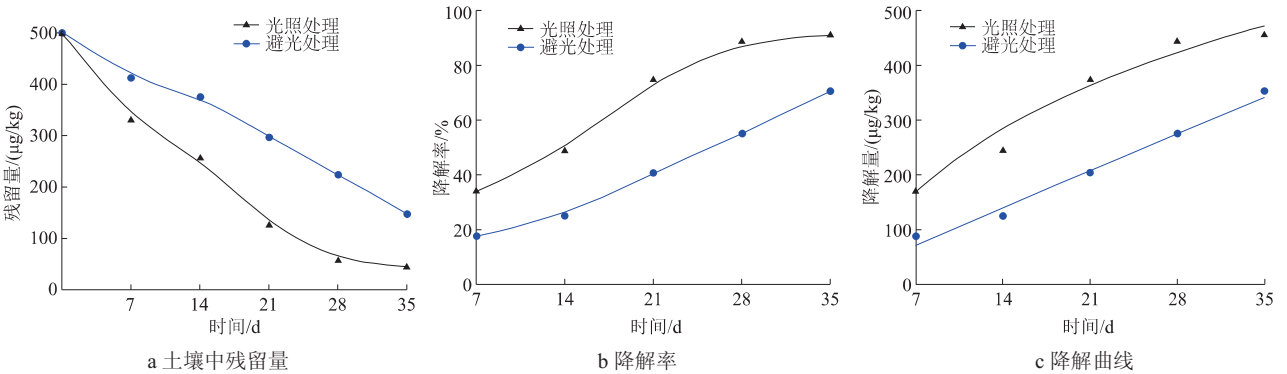


图 2 倍硫磷在土壤中的降解规律

加入农药后7、14、21、28和35 d,倍硫磷在土壤中的降解率分别为34.1%、48.9%、74.8%、88.7%和91.1%,而避光处理的降解率分别为17.7%、25.0%、40.8%、55.1%和70.6%。倍硫磷在土壤中的降解符合对数方程,在光照和避光条件下相关系数分别为0.974和0.966,说明实测值与方程模拟值拟合较好。相关文献表明^[5,22],有机磷农药在土壤中的降解速率明显高于在纯水体系中,其主要原因是农药进入土壤后能够被土壤有机质吸附或与土壤矿物质金属离子络合,进而加速催化农药发生水解反应。本次试验发现,避光处理的降解率明显低于光照处理组,这也与有机磷农药对光的敏感程度有关^[22-23]。农药分子在光照的作用下可以形成激发态,进一步加速农药的降解速率,由此表明,光降解或许是倍硫磷在土壤环境中转化的重要途径之一。

3 结论

本文测定了不同样品(哈密瓜、土壤和水样)中倍硫磷和倍硫磷砒的残留,通过方法学考察,得到的相关系数 r^2 均大于0.999,表明倍硫磷和倍硫磷砒在0.1~2.0 mg/L范围内有较好的线性关系。从不同样品和加标回收率试验结果看,平均回收率为82.3%~104.1%,相对标准偏差在1.3%~7.9%,计算得到倍硫磷和倍硫磷砒的检出限满足农药残留量检测及定量准确性的要求。对不同产地的土壤、灌溉水和哈密瓜样本进行了分析,结果发现仅土壤样品中有少量倍硫磷残留;对倍硫磷在土壤中的降解行为研究发现,35 d后90%以上的倍硫磷降解。本文建立的测定方法操作简单高效,可为农业发展、食品安全以及环境保护等方面提供具有参考性的分析依据,为合理施用农药提供准确的科学依据。

参考文献

- [1] 盛琴琴,汪严华,马志忠,等.农药倍硫磷的毒性[J].中国卫生监督杂志,2001,8(5): 219-221.
- [2] 陈红娜,褚宏亮,刘大鹏,等.倍硫磷和吡丙醚对蝇幼虫的杀灭效果[J].中华卫生杀虫药械,2015,21(6): 564-565.
- [3] 高雪芹,白成龙,乔赐彬.农药倍硫磷的神经毒性研究进展(综述)[J].农药科学与管理,1991(1): 25-27.
- [4] 伊鸿平,吴明珠,冯炯鑫,等.中国新疆哈密瓜资源与品种改良研究进展[J].园艺学报,2013,40(9): 1779-1786.
- [5] 陈怀满,郑春荣,周东美,等.土壤中化学物质的行为与环境质量[M].北京:科学出版社,2002.
- [6] 蒲继峰,潘虎,代艳娜,等.气相色谱法测定茄果类蔬菜中12种有机磷类农药残留[J].食品安全质量检测学报,2020,11(4): 1192-1196.
- [7] 李婷婷,王蓉,任兴权,等.气相色谱法同时测定小麦胚片中26种有机磷农药残留[J].食品工业科技,2023,44(1): 307-315.
- [9] 许蓉蓉,黄焯焯.气相色谱法测定蔬菜中倍硫磷、倍硫磷亚砒和倍硫磷砒的残留量[J].食品安全质量检测学报,2018,9(6): 1383-1387.
- [10] 中华人民共和国农业部.蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定:NY/T 761—2008[S].北京:中国农业出版社,2008.
- [11] SAIDA B, MARTIN V, WAFA Z, et al. Comparison of new approach of GC-HRMS (Q-Orbitrap) to GC-MS/MS (triple-quadrupole) in analyzing the pesticide residues and contaminants in complex food matrices[J]. Food Chemistry, 2021, 359: 129932.
- [12] YU C C, HAO D Y, CHU Q, et al. A one adsorbent QuEChERS method coupled with LC-MS/MS for simultaneous determination of 10 organophosphorus pesticide residues in tea[J]. Food Chemistry, 2021, 321: 126657.
- [13] 刘国平,黄诚,薛荣旋,等.凝胶渗透色谱净化系统与气相色谱-串联质谱法检测5种食品中14种有机磷和7种拟除虫菊酯类农药残留[J].中国食品卫生杂志,2014,26(4): 366-372.
- [14] RABAB A H, AHMAD A, AYMAN A G, et al. Development of QuEChERS extraction method for the determination of pesticide residues in cereals using DART-TOF-MS and GC-MS techniques correlation and quantification study[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2021, 98: 103822.
- [15] 中华人民共和国国家卫生健康委员会,中华人民共和国农业农村部,国家市场监督管理总局.食品安全国家标准 植物源性食品中90种有机磷类农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱法:GB 23200.116—2019[S].北京:中国农业出版社,2019.
- [16] 中华人民共和国国家卫生健康委员会,中华人民共和国农业农村部,国家市场监督管理总局.食品安全国家标准 植物源性食品中208种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法:GB 23200.113—2018[S].北京:中国农业出版社,2018.
- [17] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.化学分析方法验证确认和内部质量控制要求:GB/T 32465—2015[S].北京:中国标准出版社,2016.
- [18] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.实验室质量控制规范 食品理化检测:GB/T 27404—2008[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [19] SCHENCK F J, LEHOTAY S J. Does further clean-up reduce the matrix enhancement effect in gas chromatographic analysis of pesticide residues in food?[J]. Journal of Chromatography A, 2000, 868(1): 51-61.
- [20] 贺利民,刘祥国,曾振灵.气相色谱分析农药残留的基质效应及其解决方法[J].色谱,2008,26(1): 98-104.
- [21] 方晓航,仇荣亮.有机磷农药在土壤环境中的降解转化[J].环境科学与技术,2003,26(2): 57-59.
- [22] MOL H G J, VAN DAM R C J, STEIJGER O M. Determination of polar organophosphorus pesticides in vegetables and fruits using liquid chromatography with tandem mass spectrometry: selection of extraction solvent[J]. Journal of Chromatography A, 2003, 1015(1/2): 119-127.
- [23] 代凤玲,闫慧琴.土壤中农药的迁移转化规律及其影响农药在土壤中残留、降解的环境因素[J].环境与发展,2009,21(增刊1): 181-184.

(编辑:胡新宇)