

# 氯氰菊酯在黄瓜中的残留消解特性研究

李国军, 何增国

(古浪县农业技术推广中心, 甘肃 古浪 733100)

**摘要:** 为了分析有机氯农药残留沉积量受栽培条件和气候微环境影响造成的差异, 采用随机区组试验方法, 研究探讨了 4.5% 高效氯氰菊酯乳油 1 600、800 倍液在日光温室和露地条件下黄瓜中的残留消解特性。结果表明, 在露地和日光温室栽培黄瓜上茎叶喷布 4.5% 高效氯氰菊酯乳油 1 600、800 倍液后, 初始沉积量差异较大, 剂量越大初始沉积量越高。露地喷药 5 d 和 7 d 后、日光温室喷药 5 d 后的残留量均降低到 GB2763—2012 规定的 MRL 值以下, 符合 7 d 安全间隔期标准, 符合蔬菜质量安全标准。2 种剂量喷洒后残留量降解到最大限量标准值所需要的时间分别为露地栽培 3.8 d 和 4.7 d, 日光温室 3.0 d 和 4.2 d。可见, 4.5% 高效氯氰菊酯乳油 1 600、800 倍液均可在蔬菜上应用。

**关键词:** 日光温室; 露地; 黄瓜; 氯氰菊酯; 残留消解

中图分类号: S642.2

文献标志码: A

文章编号: 2097-2172(2024)01-0095-04

doi:10.3969/j.issn.2097-2172.2024.01.017

## Study on the Residual Digestion Characteristics of Cypermethrin in Cucumbers

LI Guojun, HE Zengguo

(Gulang County Agricultural Technology Promotion Centre, Gulang Gansu 733100, China)

**Abstract:** To find out the deposition differences of residual organochlorine pesticides influenced by the cultivation conditions and climate microenvironment, a randomized block experiment was used to investigate the residual digestion characteristics of 4.5% cypermethrin in 1 600-fold and 800-fold solutions in cucumbers under facility and open field conditions. The experimental results indicated that the initial deposition of 4.5% efficient cypermethrin emulsifiable concentrate (1 600-fold and 800-fold solutions) on the stems and leaves of cucumber grown in open fields and facilities varied greatly. The higher the concentration, the higher the initial deposition was. After 5 and 7 days of spraying in the open field condition and 5 days after spraying in the sunlight greenhouse, the residual amount decreased to the MRL value, meeting the 7-day safety interval standard and the quality and safety of vegetables. The degradation time required for the residual amount to degrade to the maximum limit standard value after spraying at two doses was 3.8 days and 4.7 days for open field cultivation, and 3.0 days and 4.2 days for sunlight greenhouse cultivation, respectively. Therefore, 4.5% efficient cypermethrin emulsifiable concentrate could be applied to vegetables in 1 600-fold or 800-fold solution.

**Key words:** Green house; open field; Cucumber; Cypermethrin; Residue digestion

氯氰菊酯(Cypermethrin)具有触杀和胃毒作用, 在黄瓜上重点应用于防治蚜虫、白粉虱等害虫。目前在氯氰菊酯残留消解特性方面研究较多。苏龙等<sup>[1]</sup>的研究表明, 3% 高效氯氰菊酯微囊悬浮剂在甘蓝上施药浓度为 33.75 g/hm<sup>2</sup>, 施药 2 次, 施药间隔期 7 d, 甘蓝样品中的高效氯氰菊酯残留量小于 0.05 mg/kg, 膳食摄入风险处于可接受水平。

吴静娜等<sup>[2]</sup>研究表明, 氯氰菊酯和毒死蜱在荔枝果肉和果皮中的原始沉积量与施药剂量在 0.01 水平上呈显著相关, 氯氰菊酯在果肉和果皮中的半衰期分别为 6.2 d 和 7.9 d; 虽然施药量和施药次数不同, 45 d 后果皮上的氯氰菊酯残留量均未超过规定的最大残留限量, 建议在药后 45 d 进行安全采收。李晋栋等<sup>[3]</sup>的研究表明, 氯氰菊酯在茼蒿

收稿日期: 2023-04-14; 修订日期: 2023-09-23

作者简介: 李国军(1974—), 男, 甘肃古浪人, 农艺师, 主要从事农业技术与推广工作。Email: 403422726@qq.com。

通信作者: 何增国(1984—), 男, 甘肃古浪人, 高级农艺师, 主要从事农业技术与推广工作。Email: 274768916@qq.com。

和油麦菜上的消解动态均符合准一级动力学方程,消解半衰期分别为 3.2 d 和 1.8 d,最后 1 次施药 3、5、7 d 后,氯氰菊酯在茼蒿上的残留中值分别为 1.64、1.19、0.89 mg/kg,在油麦菜上的残留中值分别为 0.84、0.50、0.28 mg/kg。付建涛等<sup>[4]</sup>的研究表明,在施药后的第 3 天采收,甘蓝上的氯氰菊酯残留量均低于国家规定的最大残留限量。另外,在室内清洗过程中浸泡的时间越长、水的温度越高,氯氰菊酯的去除效果越好,室内清洗基本可以确保甘蓝安全食用。

鉴于氯氰菊酯等农药在不同作物上的不同消解残留,我们研究了日光温室和露地条件下不同浓度氯氰菊酯在黄瓜中的残留消解特性,旨在分析初始沉积量的高低受栽培条件和气候微环境影响造成的差异<sup>[5-6]</sup>,为氯氰菊酯在黄瓜上的安全、规范、合理使用提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料和仪器

供试药剂为 4.5% 高效氯氰菊酯乳油,由河北沧州中天化工有限公司生产。监测试剂主要有农药标准品、有机试剂,均购自天津红岩化学试剂有限公司,经 2 次蒸馏后使用。供试监测仪器主要有气相色谱仪(Agilent6890N, FPD 检测器),安捷伦科技(中国)有限公司生产;匀浆机,氮吹仪,漩涡混合器和电子天平。指示黄瓜品种为津优 2 号。

### 1.2 试验设计

露地试验设在古浪县土门镇土门村,日光温室试验设在古浪县西靖镇阳光新村。试验共设 2 个处理,分别以氯氰菊酯登记时推荐的高剂量 1 600 倍液作为残留试验低剂量、800 倍液作为残留试验高剂量,药液用量为 1 125 kg/hm<sup>2</sup>,以喷等量清水做空白对照。试验随机区组排列,3 次重复,小区面积 25.2 m<sup>2</sup>。采用覆膜畦垄栽培方式种植。按照设计用药量在黄瓜收获前 30 d 喷洒药液,露地试验喷药时间为 2021 年 5 月 26 日,日光温室试验喷药时间为 2021 年 3 月 12 日。田间管理常规。

### 1.3 样品采集与处置

1.3.1 样品采集 采用平行线式采样法,施药后分别于 1/12(当天 2 h)、1、3、5、7、14、21 d 在

同小区同处理一次性施药、多次分期采集整株样品<sup>[7]</sup>。先采集对照区样品,再按剂量从小到大顺序采集其他样品,每次每个样品采集量为 1.5 kg。

1.3.2 样品处置 尽量避免样品表面农药残留损失。用软刷子或干布擦抹粘附在样品表面的杂物,防止交叉污染。将采集的样品在 12 h 内打浆冷藏,贴好标签。

### 1.4 样品农药残留等性状检测

1.4.1 样品前处理 将 25.0 g 参试样品加入 50.0 mL 乙腈中,用匀浆机高速匀浆 2 min 后用滤纸过滤,滤液收集到盛有 5~7 g 氯化钠、容积为 100 mL 具塞量筒中。收集滤液 40~50 mL,盖上塞子,剧烈震荡 1 min 后静置 30 min,使乙腈相和水相分层。吸取 10.00 mL 乙腈溶液,放入 100 mL 容量烧杯并在 80 °C 水浴锅上加热,加热时在烧杯缓缓通入氮气。蒸发近干后,在样品中加入 2.0 mL 正己烷溶解样,立即倒入淋洗好的弗罗里矽柱中洗脱,接到 150 mL 烧杯中,在水浴温度 50 °C 的条件下蒸发至近干,转移至 15 mL 离心管,最后用正己烷定容至 5.0 mL,在漩涡混合器上混匀冷藏,供色谱测定<sup>[8-9]</sup>。

1.4.2 气相色谱分析条件 色谱柱 HP-5 (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm)。柱温 150 °C 保持 1 min,以 25 °C/min 升至 200 °C,再以 10 °C/min 升至 260 °C 保持 2 min,检测器温度 260 °C,进样口温度 230 °C。载气: N<sub>2</sub>,流速 2.0 mL/min。进样量 1 μl。进样方式:分流进样。峰面积外标法定量。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同浓度氯氰菊酯在黄瓜中的残留消解动态

2.1.1 残留沉积量 从表 1、表 2 可以看出,在不同栽培环境下,喷氯氰菊酯 1 600 倍液(低剂量)、800 倍液(高剂量)的初始沉积量(2 h 沉积量)差异较大<sup>[10-11]</sup>,且浓度越大,初始沉积量越高。露地栽培条件下,高剂量和低剂量喷药后,残留沉积量从 2 h 至第 21 天呈递减趋势;日光温室条件下,2 种剂量喷药后,残留沉积量从第 1 天至第 7 天呈递减趋势。露地黄瓜低剂量喷药后,第 5 天的残留沉积量为 0.14 mg/kg;高剂量喷药后,第 7 天的残留沉积量为 0.09 mg/kg。日光温室黄瓜低剂量喷药后,第 5 天残留沉积量为 0.09 mg/kg;高剂量喷药后,第 5 天残留沉积量为 0.14 mg/kg。2

种剂量露地喷药 5 d 和 7 d 后、日光温室喷药 5 d 后残留沉积量均降低到 MRL 值(0.2 mg/kg, 下同)以下。2 种剂量的残留沉积量均未超过氯氰菊酯在黄瓜中限量标准 MRL 值标准, 均符合 7 d 安全间隔期。

2.1.2 残留消解率 从表 1、表 2 还可以看出, 露地黄瓜上喷洒氯氰菊酯 1 600 倍液(低剂量)后, 残留消解率露地栽培第 5 天为 79.4%, 第 7 天达 86.8%; 日光温室第 7 天残留消解率达 100%。喷洒氯氰菊酯 800 倍液(高剂量)后, 残留消解率露地栽培第 7 天达 93.2%; 日光温室第 5 天达 63.2%, 第 7 天达 84.2%。说明无论高剂量还是低剂量第 5 天日光温室的残留消解率低于露地。

表 1 氯氰菊酯在日光温室、露地黄瓜上低剂量(1 600 倍液)下的残留消解动态

采样距 施药天数 /d	残留沉积量/(mg/kg)		消解率/%	
	露地	日光温室	露地	日光温室
1/12	0.68	0.23		
1	0.45	0.47	33.8	-104.0
3	0.28	0.21	58.8	8.7
5	0.14	0.09	79.4	60.9
7	0.09	0	86.8	100
14	0	0	100	100
21	0	0	100	100

表 2 氯氰菊酯在日光温室、露地黄瓜上高剂量(800 倍液)下的残留消解动态

采样距 施药天数 /d	残留沉积量/(mg/kg)		消解率/%	
	露地	日光温室	露地	日光温室
1/12	1.33	0.38		
1	0.84	0.79	36.8	-107.0
3	0.40	0.34	69.9	10.5
5	0.21	0.14	84.2	63.2
7	0.09	0.06	93.2	84.2
14	0.03	0	97.7	100
21	0	0	100	100

表 3 氯氰菊酯在日光温室和露地黄瓜上的降解模型

氯氰菊酯浓度	动态方程		相关系数		半衰期	
	露地	日光温室	露地	日光温室	露地	日光温室
1 600 倍液	$C=0.6737 e^{-0.3133T}$	$C=0.7330 e^{-0.4364T}$	0.9924	0.9919	2.2	2.6
800 倍液	$C=1.3448 e^{-0.4022T}$	$C=1.2122 e^{-0.4271T}$	0.9960	0.9999	1.7	2.6

## 2.2 降解模型

由表 3 可知, 氯氰菊酯在黄瓜上的消解过程符合动力学一级降解模型<sup>[12-13]</sup>。喷洒氯氰菊酯 1 600、800 倍液后, 露地栽培下黄瓜上的初始沉积量分别为 0.68、1.33 mg/kg, 动力学一级方程分别为  $C=0.6737 e^{-0.3133T}$ 、 $C=1.3448 e^{-0.4022T}$ , 相关系数分别为  $R^2=0.9924$ 、 $R^2=0.9960$ , 降解系数分别为  $k=0.3138$ 、 $k=0.4022$ , 半衰期分别为 2.2、1.7 d; 在日光温室条件下, 黄瓜上的初始沉积量分别为 0.23、0.38 mg/kg; 动力学一级方程分别为  $C=0.7330 e^{-0.4364T}$ 、 $C=1.2122 e^{-0.4271T}$ ; 相关系数分别为  $R^2=0.9919$ 、 $R^2=0.9999$ ; 降解系数分别为  $k=0.4364$ 、 $k=0.4271$ ; 半衰期均为 2.6 d。喷洒氯氰菊酯 1 600 倍液和 800 倍液后, 残留量降解到黄瓜中限量标准 MRL 值所需时间分别为露地 3.8 d 和 4.7 d, 日光温室 3.0 d 和 4.2 d。

## 3 讨论与结论

试验结果表明, 喷施不同浓度的氯氰菊酯, 露地黄瓜的残留沉积量从喷药后 2 h 到 21 d 始终呈递减趋势, 而日光温室黄瓜的残留初始沉积量小于第 1 天的残留沉积量, 可能的原因是日光温室属密闭空间, 温室内气体与外界空气交换在一定程度上受阻, 喷洒的农药雾滴悬浮性强, 且里外空气不流通, 作物不能在短时间内吸收, 药滴随重力下沉, 经一段时间后, 沉积在作物表面, 导致施药后 1 d 的残留量高于初始沉积量<sup>[14-16]</sup>。残留消解率亦低于露地相应值。4.5% 高效氯氰菊酯乳油在露地和设施栽培黄瓜上茎叶喷洒 1 600、800 倍液后, 初始沉积量差异较大<sup>[17-18]</sup>, 剂量越大初始沉积量越高; 残留消解动态均符合动力学一级降解模型。露地喷药 5 d 和 7 d 后、日光温室喷药 5 d 后, 残留量降低到我国 2012 年新修订的残留限量标准(GB2763—2012)规定的 MRL 值以下。降解需要的时间分别为露地栽培 3.8 d 和 4.7 d, 日光温室 3.0 d 和 4.2 d。无论是露地栽培还是

日光温室栽培, 4.5%高效氯氰菊酯乳油在黄瓜上喷洒符合 7 d 安全间隔期标准, 可以在生产上推广应用。

#### 参考文献:

- [1] 苏 龙, 龚道新, 赵 佳, 等. 高效氯氰菊酯在甘蓝中的残留行为及膳食风险评估[J]. 食品科学, 2022, 43(1): 150-155.
- [2] 吴静娜, 杨秀娟, 邓有展, 等. 荔枝中氯氰菊酯和毒死蜱的消解残留及膳食摄入风险[J]. 中国南方果树, 2020, 49(1): 94-99; 109.
- [3] 李晋栋, 王霞高. 氯氰菊酯在茼蒿和油麦菜上的残留行为研究[J]. 农药学报, 2018, 20(3): 348-353.
- [4] 付建涛, 黄日林. 氯氰菊酯在甘蓝上的残留动态及室内清洗效果的研究[J]. 西南农业学报, 2016, 29(10): 2388-2391.
- [5] 王丽梅, 马 刚. 常用农药在温室和露地菠菜中残留降解动态研究[J]. 农业科技与信息, 2017(17): 41-44.
- [6] 卢洪秀, 陈 俊, 马步春. 混合农药在甘蓝及土壤中的残留动态研究[J]. 上海农业学报, 2014, 30(3): 82-88.
- [7] 农业部农药检定所. 农药合理使用准则实用手册[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [8] 唐文娟. 乙酰甲胺磷在甘蓝中的残留消解特性比较研究[J]. 甘肃农业, 2016(4): 49; 56.
- [9] 王丽梅, 杨柳青, 陈新来, 等. 温室和露地条件下不同浓度腐霉利在黄瓜中的残留消解特性研究[J]. 现代农药, 2015, 14(6): 38-40.
- [10] 郭金飞, 庄亚其, 徐力斌. 氯氰菊酯在大棚和露地莴笋上残留降解动态[J]. 上海农业科技, 2009(6): 23-25.
- [11] 周世萍, 段昌群, 余泽芳. 氯氰菊酯在大棚西芹中的残留降解动态[J]. 中国蔬菜, 2007(7): 23-25.
- [12] 向 锋. 一级动力学反应方程参数中若干问题的讨论[J]. 农村生态环境, 1998(3): 20-25.
- [13] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. 食品中农药最大残留限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [14] 马庆华, 续九如. 冬枣百菌清、氯氰菊酯和氰戊菊酯残留的研究[J]. 中国农学通报, 2009, 25(15): 51-54.
- [15] 张存政, 骆爱兰, 王冬兰, 等. 消解去除食用叶菜中高效氯氰菊酯残留方法的研究[J]. 农业环境科学学报, 2005(1): 196-200.
- [16] 高 笑, 娜钱训. 高效氯氰菊酯在香蕉中的残留及其消解动态[J]. 中国南方果树, 2021, 50(2): 69-73.
- [17] 徐美蓉. 农药多残留检测中的样品基质干扰及消除[J]. 甘肃农业科技, 2015(12): 54-57.
- [18] 任晓艳, 陈恩祥. 甲氰菊酯在番茄和甘蓝上的残留消解特性[J]. 甘肃农业科技, 2021, 52(1): 35-39.