

渔业水域氯氰菊酯的检测方法及其消解动态

赖子尼, 庞世勋, 魏泰莉, 杨婉玲

(中国水产科学研究院珠江水产研究所, 农业部珠江流域渔业生态环境监测中心, 珠江口海域渔业生态环境野外观测工作站, 广东广州 510380)

摘要:根据氯氰菊酯(Cypermethrin)对斑马鱼、剑尾鱼、鲫鱼、罗非鱼、鳊鱼5种鱼的安全浓度范围(0.001~1.06 $\mu\text{g/L}$), 建立相应的毛细管气相色谱检测方法, 用于水体中氯氰菊酯消解动态试验检测, 该方法的最小检测水平为 $1 \times 10^{-3} \mu\text{g/L}$, 氯氰菊酯质量浓度在0.1~10 $\mu\text{g/L}$ 时线性相关系数为0.9993, 平均回收率87.9%, 变异系数14.7%。对25℃恒温条件下的残留消减实验结果进行回归分析, 结果表明, 水体中氯氰菊酯的残留消解动态可用三次曲线模型 $Y = 6.1053 - 0.1566X + 0.0035X^2 - (4.8068E-05)X^3$ 表达。35℃、15℃恒温条件下, 同样是三次曲线模型的相关指数 R^2 最大。上述3种不同温度下建立的消解动态方程导出的氯氰菊酯残留半衰期分别为20 d、29 d和31 d, 表明氯氰菊酯水中残留半衰期随温度升高而下降。

关键词:氯氰菊酯; 残留检测; 消解动态; 渔业水域

中图分类号: X132 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-8737-(2005)02-0162-05

农药给人类和环境带来的危害问题, 早已被世人关注。许多国家在农药残留研究和相关管理方面开展了较为系统的工作。拟除虫菊酯杀虫剂是模拟天然除虫菊素的化学结构人工合成的一类农药, 具有高效、广谱、低残留等特点, 目前广泛用于防治害虫, 虽然此类物质多数对人低毒, 但对鱼、虾、贝、甲壳类水生生物毒性较大。近年来在鱼塘污染死鱼事故中菊酯类农药中毒问题时有发生, 由于拟除虫菊酯在自然界中容易分解^[1], 所以有必要建立渔业水域中该类物质的快速、灵敏的测定方法, 及研究其在水体中消减动态规律, 便于评价该类药物对水产业的危害。国内外有关菊酯类药物的分析方法主要有: 液相色谱法^[2]、气相色谱法^[3-5]等, GC-ECD或GC-MS方法已成为该类农药残留量的常规检测方法^[6-10]。氯氰菊酯是众多拟除虫菊酯杀虫剂中的一种, 其化学名称是 α -氰基-(3-苯氧苄基)(IRS)-1R,3R-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯。作者曾用几种鱼进行氯氰菊酯的急性毒性实验, 结果显示, 氯氰菊酯对不同种类鱼的毒性差异很大, 鳊鱼是最敏感的品种。根据半数忍受浓度(TL_{50})大小判断它们对氯氰菊酯的毒性敏感性从高到低依次为: 鳊鱼、(斑马鱼/鲫鱼)、罗非鱼、剑

尾鱼, 安全质量浓度介于0.001~1.06 $\mu\text{g/L}$ 。本研究根据几种鱼对氯氰菊酯的敏感浓度范围, 在建立氯氰菊酯检测方法基础上, 进行水中消解动态研究, 用回归方法建立了消解动态模型, 为规范菊酯类药物的安全使用及正确仲裁渔业污染事故提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent 6890 气相色谱仪; HP-5 毛细管柱(30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μm); μ -ECD 检测器; 氯氰菊酯: 99.7%, 国家标准物质研究中心提供; 石油醚: 分析纯, 汕头市光华化学厂产品, 沸程 60~90℃。

1.2 水样品的前处理

参照毛细管柱气相色谱法测定水中痕量拟除虫菊酯杀虫剂方法^[1]进行样品处理。取100 mL 塘水置于250 mL 的分液漏斗中, 加入1 g NaCl, 轻轻摇动, 待其溶解后加入10 mL 石油醚, 振荡30 min, 静置分层, 再分别用10 mL 石油醚萃取水溶液2次, 合并提取液。

提取液采用层析法净化。在层析柱的下层装入1 cm 的无水硫酸钠, 依次加入3 cm 经活化的中性氧化铝和2 cm 的无水硫酸钠。然后用10 mL 石油醚

收稿日期: 2004-02-24; 修订日期: 2004-06-02。

基金项目: 国家社会科学基金项目(2001DB10088)。

作者简介: 赖子尼(1964-), 女, 副研究员, 主要从事渔业生态环境保护学科研究。E-mail: laizini@tom.com

淋洗,待淋洗液降至下层无水硫酸钠时,加入前面的提取液,开始收集样品,并用10 mL石油醚淋洗两次,合并收集的石油醚,用旋转蒸发器浓缩至5 mL,再用高纯氮吹扫浓缩至1 mL,供色谱分析用。

1.3 水中氯氰菊酯残留消解动态实验

在10 L的玻璃缸进行药物消解动态实验,水温设置为15℃、25℃和35℃共3个对照组,水体pH(7.3±0.2),溶解氧(5.8±0.5)mg/L,硬度101 mg/L(以CaCO₃计)。实验采用1次施药多次采样的恒温方法^[11]。氯氰菊酯初始质量浓度为0.622 2 μg/L。在第1(施药后1 h)、2、5、8、12、16、22、34、47天分别抽样测定水中氯氰菊酯浓度。

2 结果

2.1 气相色谱检测条件

采用峰面积外标法定量,公式如下:

$$C_x = (A_x \times C_s \times V_0) / (A_s \times V_x)$$

式中, C_x 、 A_x 分别为样品中农药的质量浓度(μg/L)和峰面积; C_s 、 A_s 分别为标样中农药的质量浓度(μg/L)和峰面积, V_0 为样品提取物最终定容体积(mL), V_x 为样品取样体积(mL)。

选择均匀设计实验法 $U_5(5^4)$ 表安排温度和压力两因素的实验。用计算机拟合技术求出氯氰菊酯峰面积同压力、温度之间的数学关系模型: $Y = -3.30 \times 10^8 + 2.59 \times 10^6 X_1 - 5.00 \times 10^3 X_1^2 + 5.66 \times 10^5 X_2 + 1.64 \times 10^4 X_2^2$,根据模型求温度(X_1)和压力(X_2)的偏导数,最后求出其极值分别为 $X_1 = 259$ ℃和 $X_2 = 119.3$ kPa。由此建立的色谱条件为:柱温259℃;检测器280℃;进样口260℃;柱压119.3 kPa;分流比10:1;进样量1.0 μL。

2.2 检测方法准确度和精密度

在上述色谱工作条件下,建立了峰面积(A)随氯氰菊酯浓度(C)变化的标准曲线(图1)。该法氯氰菊酯最小检测限为 1×10^{-3} μg/L,样品质量浓度在10~0.1 μg/L范围具有很好的线性关系,回归系数为0.999 3,回归方程为 $Y = 182\ 462.39 + (5.254\ 51E6)X$ 。

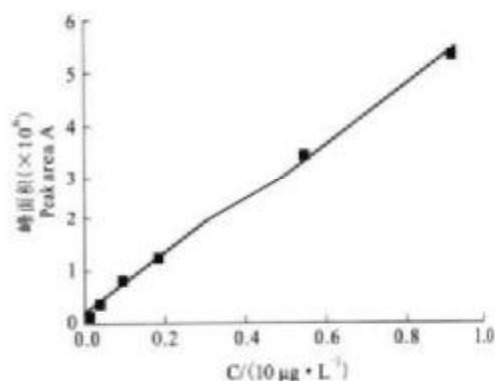


图1 氯氰菊酯标准曲线

Fig.1 Calibration curve of etecpermethrin

在氯氰菊酯质量浓度为1.0 μg/L的6个平行样品测试中,回收率分别为102.3%、82.4%、77.5%、107.9%、72.1%、85.3%。平均回收率为87.9%。变异系数14.7%。

2.3 氯氰菊酯在水中消解实验结果

施药1 h后,抽样测定水体氯氰菊酯的质量浓度为6.222 μg/L,以此作为初始浓度,在35℃、25℃、15℃3种温度下,分别进行氯氰菊酯残留消解动态实验,在预定的时间内同时采样,对水中氯氰菊酯进行定量分析,检测结果见表1。

表1 水体中氯氰菊酯消减的浓度变化

Tab.1 Concentration change of cypermethrin eliminate in water

温度/℃ Temperature	时间/d Time								
	1	2	5	8	12	16	22	34	47
35	6.222	5.218	5.050	4.873	4.438	3.834	2.541	1.374	0.275
25	6.222	5.516	5.390	5.005	4.710	4.317	3.817	2.866	1.401
15	6.222	5.823	5.615	5.350	5.155	4.635	3.842	2.901	1.957

2.4 氯氰菊酯在水中消解方程

以实验时间为自变量,氯氰菊酯浓度为因变量,

对25℃条件下获得的一组数据进行回归分析,经线性、对数曲线、逆曲线、二次曲线、三次曲线、混合曲

线、幂函数、S 曲线、生长曲线、指数曲线等多种曲线拟合,方程具有显著性意义的有 4 种模型(表 2),其中解释量(R^2)最高的是三次曲线模型, $R^2=0.9907$ 。可见本实验条件下,水中氯氰菊酯残留消解遵循三次曲线模型。图 2 呈现氯氰菊酯残留消解趋势曲线和三次曲线模型的拟合曲线。

以同样的方法分别处理 35℃ 和 15℃ 恒温条件下的数据,结果见表 3 和表 4,它们的解释量(R^2)最高的也是三次曲线模型, R^2 分别为 0.9818 和 0.9937。可见在 35℃ 和 15℃ 的实验条件下,水体中氯氰菊酯残留消解同样遵循三次曲线模型。

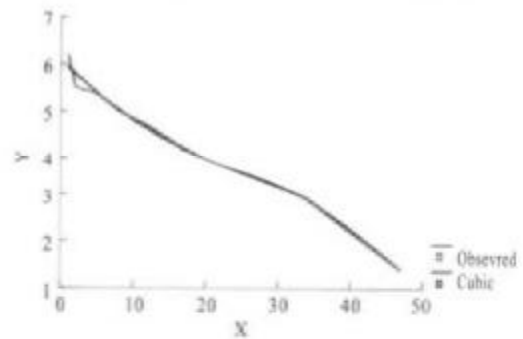


图 2 氯氰菊酯残留消解观察曲线和三次曲线拟合图

Fig.2 Figure of compare eliminating trend curve with cubic fit curve of cypermethrin

表 2 水体中氯氰菊酯残留消解曲线拟合结果(25℃)

Tab.2 Result of fit of Cypermethrin eliminating trend at 25℃ in water

曲线模型 Curve model	方程 Equation	R^2	SE	F	P
1. 三次曲线 Cubic	$Y = 6.1053 - 0.1566X + 0.0035X^2 - (4.8068E-05)X^3$	0.9907	0.1817	176.9800	0.0000
2. 二次曲线 Quadratic	$Y = 5.9397 - 0.1003X + 0.0001X^2$	0.9847	0.2123	193.1336	0.0000
3. 线性方程 Linear	$Y = 5.9070 - 0.09469X$	0.9844	0.1984	442.3117	0.0000
4. 混合曲线 Compound	$Y = 6.2755(0.9717X)$	0.9488	0.1109	129.7922	0.0000

表 3 水体中氯氰菊酯残留消解的曲线拟合结果(35℃)

Tab.3 Result of fit of cypermethrin eliminating trend in water(35℃)

曲线模型 Curve model	方程 Equation	R^2	SE	F	P
1. 线性方程, Linear	$Y = 5.7890 - 0.1243X$	0.9721	0.3510	243.685	0.0000
2. 二次曲线, Quadratic	$Y = 6.02111 - 0.1641X + 0.00086X^2$	0.9803	0.3187	148.987	0.0000
3. 三次曲线, Cubic	$Y = 5.9115 - 0.1268X + 0.0013X^2 - (3.1837E-05)X^3$	0.9818	0.3356	89.710	0.0001
4. 混合曲线, Compound	$Y = 7.788(0.9406X)$	0.9223	0.2958	83.1354	0.0000

表 4 水体中氯氰菊酯残留消解的曲线拟合结果(15℃)

Tab.4 Result of fit of cypermethrin eliminate trend in water(15℃)

曲线模型 Curve model	方程 Equation	R^2	SE	F	P
1. 线性方程 Linear	$Y = 6.1076 - 0.0916X$	0.9896	0.1564	666.706	0.0000
2. 二次曲线 Quadratic	$Y = 6.214 - 0.1089X + 0.0004X^2$	0.9928	0.1403	415.657	0.0000
3. 三次曲线 Cubic	$Y = 6.1527 - 0.0890X + 0.000839X^2 - (1.780E-05)X^3$	0.9937	0.1439	263.414	0.0000
4. 混合曲线 Compound	$Y = 6.4929(0.9759X)$	0.9875	0.04576	552.502	0.0000

2.5 水体中氯氰菊酯消解的半衰期

实验表明水体中氯氰菊酯的残留消解方程随温度的变化而变化,但不同温度下的消解方程拟合结果都以三次曲线显著性最高。根据表 3、2、4 的三次

曲线方程,可求出 35℃、25℃、15℃ 3 个温度下,氯氰菊酯的半衰期分别为 20 d、29 d 和 31 d。由此可知,温度影响水中氯氰菊酯的残留消解速度,氯氰菊酯的残留半衰期随温度降低而延长。

3 讨论

拟除虫菊酯是一类杀虫剂,施用过程中有相当部分随流动水进入渔业水域,其潜在的污染与毒害目前虽未作系统评估,但其危害是肯定的。有关菊酯类农药的残留检测及消解规律在烟草、茶叶、水果和土壤等领域已有较多研究^[12],但渔业水域还鲜有报道。中国现行的《渔业水质标准》^[13]仍未将此类药物列入,因此,迫切需要填补这一空白。半衰期是衡量农药在农产品和环境中稳定性和持久性的重要指标,本研究设置的 35℃、25℃、15℃ 3 个温度下,水体中氯氰菊酯的半衰期分别为 20 d、29 d 和 31 d,与现有资料关于氰戊菊酯半衰期夏季为 3.5~4 d,冬季为 14~16 d 相比^[1],氯氰菊酯消解速度显然较慢。氯氰菊酯通常是 70% 反式与 30% 顺式的两对外消旋体的混合物,也有顺式和反式比例约为 40:60 的高效体(杀虫效力高),色谱图上氯氰菊酯显示的是 3~4 个未分离的峰,本研究在色谱定量时把几种异构体峰面积累加,建立的检测方法最小检测限为 $1 \times 10^{-3} \mu\text{g/L}$,在较大范围内具有很好的线性关系,能满足渔业水域氯氰菊酯的残留检测。氯氰菊酯水中溶解度较小,21℃ 时为 0.01~0.02 mg/L,配制水溶液时,通常把固体先溶于有机溶剂,借助乳化剂配成水溶液。氯氰菊酯残留消解研究结果显示,水体中消解遵循三次曲线模型,半衰期随温度升高而下降。但是天然水体中水质成分复杂,药物受影响因素较多,也将影响其消解进程。

参考文献:

- [1] 喻林. 水质监测分析方法标准实务手册(第二卷)[M]. 北京:中国环境科学出版社,2002. 722~724.
- [2] 贾晓红,张国才. 4.5% 高效氯氰菊酯乳油中高效氯氰菊酯含量的分析[J]. 化工标准化与质量监督,1995,5:27~28.
- [3] 廖苑其,田兴山,李传璞,等. 氯氰菊酯和高效氯氰菊酯的气相色谱分析[J]. 农药,1999,38(6):10~11.
- [4] 武雪芬,白雁. 饱和态氯氰菊酯气相色谱分析问题研究[J]. 分析化学,2000,28(2):264.
- [5] 张强,高敬舜,许德成. 氯氰菊酯立体异构体的毛细管气相色谱分离与测定[J]. 农药,2003,39(7):18~19.
- [6] US Food and Drug Administration. Pesticide Analytical Manual (3rd ed)[M]. Washington D C: US Department of Health and Human Services,1994.
- [7] Gaughan L C, Taduki Unai, Casida J E. Permethrin Metabolism in Rats J Agric[J]. Food Chem,1977,25(1):9~17.
- [8] Colum S, Gallego C M. Semiautomatic method for the screening and determination of 23 organochlorine pesticides in horticultural samples by gas chromatography with electron-capture detection[J]. J Chromatogr A,1999,849:235~243.
- [9] Pang Guo-Fang, Chao Yan-Zhong, Fan Chun-Lin, et al. Modification of AOAC multiresidue method for determination of synthetic pyrethroid residues in fruits, vegetables, and grains. part I: Acetonitrile extraction system and optimization of florid clamp and gas chromatography[J]. Journal of AOAC International, 1995(6):1481~1488.
- [10] Amadeo R. Fernandez-Alba, Antonio Valverde Ana Ag en[J]. Journal of Chromatography A,1994,686:263~274.
- [11] 农业部农药检定所. 农药残留量实用检测方法手册(第一卷)[M]. 北京:中国农业出版社,1995. 10.
- [12] 蔡继宝,刘百战,朱晓兰,等. 烟草中菊酯类农药残留量及其捕集转移率的测定[J]. 分析测试学报,2002(2):29~32.
- [13] GB11607-89, 渔业水质标准[S].

Determination and residual elimination of cypermethrin in fishery waters

LAI Zi-ni, PANG Shi-xun, WEI Tai-li, YANG Wan-ling

(Pearl River Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Fishery Ecosystems Monitoring Center of Pearl River Valley, Ministry of Agriculture, Guangzhou 510380, China)

Abstract: Pyrethroid is widely used in aquaculture, and there is considerable inertial usage, however, there lacks research of influence on water environment and elimination trend in the water environment. In this paper, an optimized gas chromatographic with electron-capture detection method is described for the determination of cypermethrin in fishery water. The cypermethrin was extracted with ligroin. The relationships between peak area and pressure and temperature on GC were optimized by the even design examination $U_5(5^4)$ and computer. The results were expressed by non-linear model $Y = -3.30 \times 10^8 + 2.59 \times 10^8 X_1 - 5.00 \times 10^3 X_1^2 + 5.66 \times 10^5 X_2 + 1.64 \times 10^4 X_2^2$. Derivation partial derivative of temperature (X_1) and pressure (X_2) are 259 °C and 119.3 kPa. The temperatures of injector and detector were maintained at 260 and 280 °C, respectively. The method corresponded to the safe concentration range of Cypermethrin to *Siniperca chuatsi*, *Danio rerio*, *Carassius auratus*, *Tilapia* and *Xiphophorus helleri*, which was between $0.001 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ and $1.06 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. The detection limit was $1 \times 10^{-3} \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. In the concentration range of $0.1 - 10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, the correlation coefficient was 0.999 3, and the average recovery was 87.9%, and the relative standard deviation was 14.7%. The method was applied to the concentration determination of cypermethrin residue elimination trends experiment in water. The test was carried through in 10 L glass containers, adopting the water sample and determined concentration of cypermethrin on days 1 (after give cypermethrin 1 h), 2, 5, 8, 12, 16, 22, 34, 47 during the experiment, and three control groups were set according to water temperature. At 25 °C, the result of regression showed that the model of cypermethrin residues eliminating trends was $Y = 6.105 3 - 0.156 6X + 0.003 5X^2 - (4.806 8E - 05) X^3$. When the water temperatures were 35 °C and 15 °C, the results of regression of cypermethrin residue eliminating trend experiment showed that their curve models were cubic, too. The R^2 square of cubic models was the largest among fit curve models. According to the calculated results of cubic models of cypermethrin eliminating trend, the half lives of cypermethrin were not the same at different temperatures. They were, respectively, 20 d, 29 d and 31 d at 15 °C, 25 °C and 35 °C in water. The half lives of cypermethrin descended along with the temperature increasing.

Key words: cypermethrin; residues determination; eliminating trend; fishery water