

不同种植方式下土壤和蔬菜中氨基甲酸酯类 农药残留状况研究*

张劲强^{1,2,3} 董元华^{1,2,3†} 安琼^{1,2} 刘新程^{1,2,3}

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008)

(2 中国科学院南京土壤研究所-香港浸会大学土壤与环境联合开放实验室, 南京 210008)

(3 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要 氨基甲酸酯类农药的蔬菜残留问题随着其广泛使用受到公众的极大关注。本研究采用高效液相色谱-柱后衍生-荧光检测法分析了苏南某市 4 种不同种植方式下(传统菜地、露天蔬菜基地、大棚蔬菜基地和水稻田) 68 个蔬菜样品和 32 个土壤样品中 10 种 N-甲基氨基甲酸酯类农药(涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒、杀线威、灭多威、残杀威、克百威、3-羟基克百威、甲萘威和灭虫威)的残留量,结果表明在蔬菜中检出的氨基甲酸酯类农药残留水平多处于 $0.2 \sim 23 \mu\text{g kg}^{-1}$, 土壤中为 $0.1 \sim 10 \mu\text{g kg}^{-1}$; 土壤中 3-羟基克百威和灭虫威全部检出,其最高检测浓度分别为 $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ 和 $1.64 \mu\text{g kg}^{-1}$, 其他农药仅有少数检出。尤其,克百威的代谢物 3-羟基克百威在土壤和蔬菜样品中均全部检出,且部分蔬菜,如空心菜、茄子和芹菜中 3-羟基克百威的浓度高达 $0.4 \sim 4.8 \text{ mg kg}^{-1}$ 。这可能是由蔬菜对其生物利用的有效性不同造成的。此外,不同种植方式下土壤与某些蔬菜中(西红柿、辣椒和上海青) 3-羟基克百威的含量间存在一定的相关性,但统计结果表明相互间的差异并不显著。

关键词 氨基甲酸酯; 残留; 种植方式

中图分类号 X131.3 **文献标识码** A

自 20 世纪 70 年代以来,随着有机氯农药受到禁用或限用,以及抗有机磷杀虫剂的昆虫品种日益增多,氨基甲酸酯类农药由于其广谱生物活性和低残留等优点而被用作杀虫剂、杀螨剂、杀线虫剂、杀真菌剂和软体动物灭杀剂^[1],用量也在逐年增加。其中,大约 15 种 N-甲基氨基甲酸酯杀虫剂被广泛用于育种、土壤和作物病虫害防治。

一般认为氨基甲酸酯类化合物易受环境中的化学(水解)、物理(光、温度)和生物化学(微生物降解)等因素影响而降解,稳定性较低。但是,其作为乙酰胆碱酯酶抑制剂被认为对环境 and 人体健康存在着毒性风险^[2],并且已有关于氨基甲酸酯类化合物慢性中毒的报道^[3,4]。同时,土壤基质的复杂性也会在一定程度上影响氨基甲酸酯类农药在土壤中的持留特性,进而影响到其在土壤和蔬菜中的残留状况。我国蔬菜中的农药残留超标问题多年来也一直比较突出^[5],氨基甲酸酯类农药在食品、蔬菜中的残留现

状备受公众关注^[6]。但近年很多研究只关注土壤和蔬菜中重金属和有机氯农药的残留^[7~10],对氨基甲酸酯类农药残留的研究报道尚不多见。

本研究采用高效液相色谱-柱后衍生-荧光检测法^[11],研究了苏南某市 4 种不同种植方式下(传统菜地、露天蔬菜基地、大棚蔬菜基地和水稻田)蔬菜中 10 种 N-甲基氨基甲酸酯类农药(涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒、杀线威、灭多威、残杀威、克百威、3-羟基克百威、甲萘威和灭虫威)的残留状况。

1 材料与方法

1.1 试剂

10 种 N-甲基氨基甲酸酯混标(涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒、杀线威、灭多威、残杀威、克百威、3-羟基克百威、甲萘威和灭虫威)购自 Supelco 公司; 甲醇、乙腈为色谱纯(Fluca 公司,瑞典); Milli-Q 超

* 江苏省环保科技项目(2004020、2002012)资助研究内容

† 通讯作者, E-mail: yhdong@issas.ac.cn

作者简介:张劲强(1976~),男,河南平顶山人,博士研究生。目前从事土壤中农药和兽药抗生素残留研究

收稿日期:2005-05-16;收到修改稿日期:2005-09-27

纯水;氢氧化钠、十水合四硼酸钠、2-巯基乙醇为分析纯;邻苯二甲醛(OPA)为化学纯;其他试剂均为分析纯。

1.2 仪器

Waters 公司 Alliance 高效液相色谱仪(2695 分离单元、2475 多波长荧光检测器);柱后衍生系统(Waters 990 泵、衍生柱箱、衍生柱温控制器);Milli-Q 超纯水仪;FW100 型高速粉碎机;PHS-25 型 pH 计;0.45 μm 孔径滤膜和 0.22 μm 孔径针式滤膜。

1.3 标准溶液和衍生溶液配制

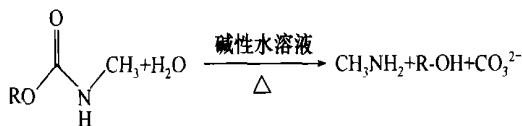
1.3.1 标准溶液配制 取 100 $\mu\text{g ml}^{-1}$ 氨基甲酸酯混标溶液 1.0 ml,以乙腈依次稀释为 10、1.0、0.1 $\mu\text{g ml}^{-1}$ 的标准贮备液,于 -20 下贮存。最后取 0.1 $\mu\text{g ml}^{-1}$ 的标准贮备液 2.5 ml,以 pH 3.0 的盐酸溶液定容为 10 ml,即为 0.025 $\mu\text{g ml}^{-1}$ 的标准工作液。

1.3.2 衍生溶液配制 0.05 mol L⁻¹ 氢氧化钠溶液:称取 2.0 g 氢氧化钠,溶于 1000 ml 水中,过滤、脱气。

邻苯二甲醛(OPA)溶液:称取十水硼酸钠 19.1 g,溶于 1000 ml 水中,备用。称取 OPA 100 mg,溶解于 10 ml 甲醇中,并以上述硼酸钠溶液定容至 1000 ml,过滤、脱气。加入 50 μl 的 2-巯基乙醇,轻摇混匀。

1.4 柱后衍生化的原理

N-甲基氨基甲酸酯类农药首先于 80 下在氢氧化钠水溶液中水解产生甲胺,后者随即与衍生化试剂邻苯二甲醛、2-巯基乙醇反应,生成强荧光的异吲哚衍生物。具体步骤见图 1。



2. 甲胺衍生化 Derivatization of methylamine

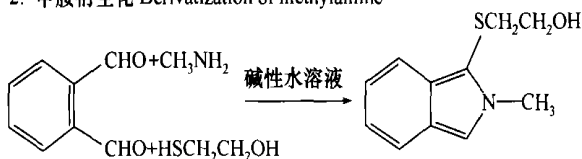


图 1 OPA 柱后衍生化示意图

Fig. 1 Post-column derivatization of carbamate pesticides with OPA

1.5 样品采集

本研究于 2003 年 3 月和 7 月分别随机采集了苏南某市 16 个样点共 68 个蔬菜样品,包括西红柿、

辣椒、黄瓜、茄子、空心菜、芹菜等 24 个品种。采样点的确定是以网格法在全市农田土壤范围内均匀布点,并用 GPS 定位。同时,在其中 14 个样点处多点(6~10 点)采集耕层(0~20 cm)土壤,混匀,置入布质土样袋。采样时根据实际情况,在网格中尽量采集四种不同种植方式的土壤,共 32 个土壤样品;土壤类型分别为肥熟旱耕人为土和水耕人为土。土样在室温下风干、磨碎,过 2 mm 筛,于室温下避光保存。

1.5.1 蔬菜样品前处理 (1)提取:擦去蔬菜表层泥水,取可食部分匀浆。先称取 10 g 样品 2 份,于 60 下烘干至恒重,测定样品含水量。然后称取 10 g 试样于三角瓶中,加入 20 ml 丙酮和一定量的蒸馏水,使试样总含水量为 10 g。振荡 30 min,抽滤,取 20 ml 于分液漏斗中。

(2)净化:向分液漏斗中分别加入 40 ml 凝结液(20 g 氯化胺和 85%磷酸 40 ml,溶于 400 ml 蒸馏水中,用蒸馏水定容至 2000 ml)和 1 g 助滤剂 celite 545,轻摇后放置 5 min,经双层滤纸的布氏漏斗抽滤,并用少量凝结液洗涤分液漏斗和布氏漏斗。将滤液转移至分液漏斗中,加入 3 g 氯化钠,依次用 50、30、20 ml 二氯甲烷提取,合并 3 次二氯甲烷提取液,经无水硫酸钠过滤至浓缩瓶中,在 35 水浴的旋转蒸发仪上浓缩至少量,用氮气吹干。取下浓缩瓶,加入少量正己烷。以少许棉花塞住过滤柱出口,加入少量无水硫酸钠,1 g 硅胶以正己烷湿法装柱,再加入少量无水硫酸钠,敲实,将浓缩瓶中液体倒入,再以少量正己烷-二氯甲烷(9:1)洗涤浓缩瓶,倒入柱中。依次以 4 ml 正己烷-丙酮(7:3),4 ml 乙酸乙酯,8 ml 丙酮-乙酸乙酯(1:1),4 ml 丙酮-甲醇(1:1)洗柱,汇集全部滤液经旋转蒸发仪 45 水浴浓缩近干,以 pH 3.0 的盐酸定容至 1 ml。最后经 0.22 μm 孔径针式滤膜过滤到进样瓶中,待测。

1.5.2 土壤样品前处理 土壤中氨基甲酸酯的提取参照 Sánchez-Brunete 等^[12]的方法进行。取风干土样 5.0 g,加入 25 ml 甲醇(HPLC 级),超声提取 30 min,经 0.45 μm 滤膜抽滤,以少量甲醇洗涤。滤液转入梨形瓶中,于 45 下旋转浓缩近干,然后以氮气吹干。最后以 1 ml 甲醇/pH 3.0 盐酸水溶液(1:4)溶解,经针式过滤器移入进样瓶中,待测。

1.6 色谱条件

色谱柱:Carbamate 专用柱(3.9 \times 150 mm, Waters 公司);柱温为 30 。

流动相为水、甲醇、乙腈,梯度洗脱程序见表 1。

表 1 高效液相色谱梯度洗脱程序

Table 1 Gradient elution procedure of HPLC

时间 Time (min)	流速 Flow rate (ml min ⁻¹)	水 Water (%)	甲醇 Methanol (%)	乙腈 Acetonitrile (%)
	1.5	88	12	0
5.3	1.5	88	12	0
5.4	1.5	68	16	16
14	1.5	68	16	16
16.1	1.5	50	25	25
20	1.5	50	25	25
22	1.5	88	12	0
30	1.5	88	12	0

荧光检测器:激发波长为 339 nm;发射波长为 445 nm;衰减:16x;增益:100;带宽:18 nm。

柱后衍生条件:衍生柱箱温度为 80 ;衍生溶液流速为 0.5 ml min⁻¹。

1.7 仪器相关参数

以 0.025 μg ml⁻¹的 N-氨基甲酸酯标准工作溶

液,分别采用 5、10、20、30、50 μl 不同的进样体积,即各 N-甲基氨基甲酸酯含量分别为 125、250、500、750、1250 pg,求得各标准物质不同峰面积与相应进样量之间的线性关系。10 种氨基甲酸酯农药的混标色谱图见图 2。

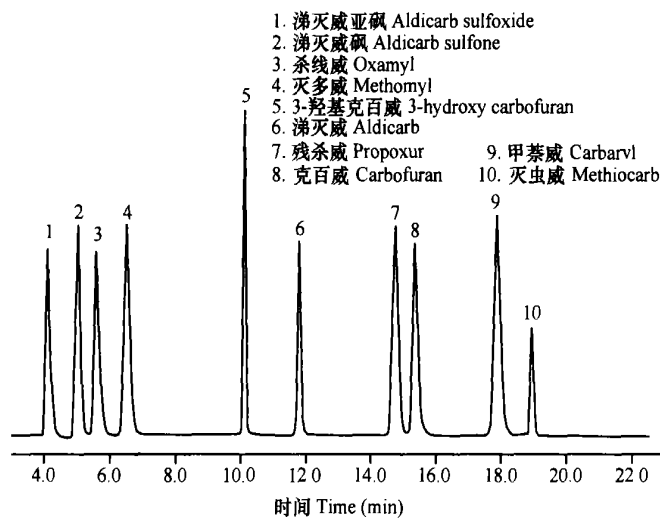


图 2 氨基甲酸酯农药混标色谱图

Fig. 2 Chromatogram of 10 carbamate pesticides

取青菜试样 6 份,分别向其中添 10 μg L⁻¹的标准储备液 1 ml,避光过夜,按上述前处理方法进行提取和净化,测定并扣除未添加标准物质样品中的残留量,计算回收率。取土壤样品 4 份同上确定回收率范围。

25 μg L⁻¹标准工作液进样 3 μl,以 2 倍信噪比计算最低检出限。相关数据见表 2。

为了保证方法的重现性,每 5 个样品做一个重复;同时,每 10 个样品做一个添加回收试验,以保证

样品批处理间的差异。

2 结果

2.1 蔬菜和土壤样品中的农药残留量

在检测的 68 个蔬菜样品中,除 3-羟基克百威全部检出外,灭虫威检出率为 85.3%,涕灭威砷检出率为 55.9%,克百威检出率为 35.3%,涕灭威检出率为 52.9%,甲萘威检出率为 30.9%,涕灭威亚砷

表 2 仪器分析的相关参数

Table 2 Analytical parameters

化合物 Compounds	回收率 ¹⁾ Recovery (%)		校准值 Correlation		最低检出限 Limit of detection ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
	蔬菜	土壤	线性方程		
	Vegetables (n = 6)	Soils (n = 4)	线性方程 Linear equation	r	
涕灭威亚砷 Aldicarb sulfoxide	92.79 \pm 4.28	73.71 \pm 3.61	$y = 2.37 \times 10^2 x + 1.45 \times 10^3$	0.9995	1.1
涕灭威砷 Aldicarb sulfone	93.52 \pm 4.53	92.11 \pm 1.58	$y = 2.13 \times 10^2 x + 1.24 \times 10^3$	0.9999	1.2
杀线威 Oxamyl	92.47 \pm 9.51	88.78 \pm 5.61	$y = 2.05 \times 10^2 x + 4.60 \times 10^2$	0.9996	1.4
灭多威 Methomyl	92.30 \pm 6.13	84.93 \pm 2.29	$y = 2.37 \times 10^2 x + 3.38 \times 10^2$	0.9997	1.2
3-羟基克百威 3-hydroxy carbofuran	91.94 \pm 4.12	88.06 \pm 2.92	$y = 2.02 \times 10^2 x - 2.78 \times 10^2$	0.9996	0.73
涕灭威 Aldicarb	92.34 \pm 3.87	74.59 \pm 4.18	$y = 1.85 \times 10^2 x - 9.33 \times 10^2$	0.9995	1.2
残杀威 Propoxur	89.10 \pm 5.07	75.9 \pm 3.83	$y = 2.16 \times 10^2 x + 2.19 \times 10^3$	0.9995	1.2
克百威 Carbofuran	89.68 \pm 9.34	81.76 \pm 3.21	$y = 2.03 \times 10^2 x + 4.12 \times 10^3$	0.9996	1.4
甲萘威 Carbaryl	81.39 \pm 9.09	84.52 \pm 1.96	$y = 3.52 \times 10^2 x + 3.65 \times 10^3$	0.9999	1.0
灭虫威 Methiocarb	86.91 \pm 12.87	74.29 \pm 1.51	$y = 1.35 \times 10^2 x + 2.99 \times 10^3$	0.9993	1.6

1) 平均值 \pm 标准差 Mean \pm SD

检出率为 20.6%, 残杀威检出率为 11.8%, 杀线威检出率为 0.59%, 灭多威未检出。尤其样品中涕灭威、涕灭威砷和涕灭威亚砷三者的总检出率达到 90.3%。各农药残留检测浓度多在 0.2 ~ 23 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 间;其中空心菜、茄子和芹菜中 3-羟基克百威的浓度高达 0.4 ~ 4.8 mg kg^{-1} 。

土壤样品中 3-羟基克百威和灭虫威全部检出, 其最高检测浓度分别为 10 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 和 1.64 $\mu\text{g kg}^{-1}$; 其他农药仅有少数检出。对土壤中氨基甲酸酯类农

药的残留量, 国际上现在还缺少相应的标准。

目前我国针对蔬菜中氨基甲酸酯类农药残留的最高限量标准主要有《农产品安全质量 无公害蔬菜安全要求》(GB18406.1-2001) 以及农业部针对不同蔬菜品种的无公害食品系列标准(无公害食品 茄果类蔬菜 NY5005-2001, 无公害食品 甘蓝类蔬菜 NY5008-2001)。国外, 如欧盟、美国、日本等国家都有相应的农产品安全指标。

表 3 中列出了我国无公害蔬菜中部分氨基甲酸

表 3 蔬菜中氨基甲酸酯农药的最高残留量限定及土壤和蔬菜样品中的农药残留范围

Table 3 MRLse of carbamate pesticides in vegetables and ranges of residues in soil and vegetable samples

化合物 Compounds	中国国标无公害蔬菜 National standards for hazard-free vegetables (mg kg^{-1})	欧盟蔬菜残留量 MRLs of vegetables in EU (mg kg^{-1})			土壤残留量范围 Range of residues in soils ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	蔬菜残留量范围 Residue range in vegetables ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
		芹菜(叶菜) Celery (leaf)	茄子(茄果) Eggplant (fruit)	萝卜(根茎) Radish (Root)		
		克百威 Carbofuran ¹⁾	不得检出 ³⁾	0.1		
涕灭威 Aldicarb ²⁾	不得检出	0.05	0.05	0.05	ND ~ 3.25	ND ~ 17.9
杀线威 Oxamyl	— ⁴⁾	—	—	—	ND	ND ~ 0.69
灭虫威 Methiocarb	—	—	—	—	0.5 ~ 1.64	ND ~ 23.0
甲萘威 Carbaryl	2.0	—	1	1	ND	ND ~ 4.73
残杀威 Propoxur	—	0.05	0.05	0.05	ND ~ 1.29	ND ~ 8.73
灭多威 Methomyl	—	0.05	0.5	0.05	ND ~ 1.12	ND
抗蚜威 Pirimicarb	1.0	—	—	—	ND	ND
3-羟基克百威 3-hydroxy carbofuran	—	—	—	—	1.07 ~ 10.3	2.49 ~ 4817
涕灭威砷 Aldicarb sulfone	—	—	—	—	ND	ND ~ 8.80
涕灭威亚砷 Aldicarb sulfoxide	—	—	—	—	ND	ND ~ 9.13

1) 欧盟标准中克百威残留量包括其降解产物 3-羟基克百威 In EU standards, residue of carbofuran should include its degradation product, 3-hydroxy carbofuran; 2) 欧盟标准中涕灭威残留量包括其降解产物涕灭威砷和涕灭威亚砷 In EU standards, residues of aldicarb should include its degradation products, aldicarb sulfone and aldicarb sulfoxide; 3) No detection; 4) “—”表示没有规定 MRL 值 “—” means no set MRL; 5) ND: 未检出 Non-detected

酯农药以及欧盟^[13~16]的部分相关标准。可以看到,尽管国标中规定克百威和涕灭威均为不得检出,但是未考虑到其代谢产物的残留;同时也没有规定其他氨基甲酸酯类农药的最高残留限量。农业部标准也仅对甘蓝类、茄果类等蔬菜中的1~2种氨基甲酸酯农药进行了限定。如,甘蓝类蔬菜中的抗蚜威和灭多威的残留限量分别为 1 mg kg^{-1} 、 2 mg kg^{-1} 。而欧盟标准中对克百威、涕灭威、甲萘威、残杀威和灭多威最高残留限量(Maximum Residue Limit, MRL)的规定则相对更加具体。

显然,依据(表3)中国国家标准的规定,测定的蔬菜样品中克百威和涕灭威超标率分别为35.3%、52.9%。对其他农药,若参照相对较低的抗蚜威 1 mg kg^{-1} 的残留限量,只有3-羟基克百威的少数结果超出这一范围。

参照欧盟对蔬菜中氨基甲酸酯类农药最高残留量的规定,仅有青菜中的涕灭威(包括代谢产物涕灭威砒和涕灭威亚砒)残留量,以及茄子、空心菜、芹菜中的克百威(包括代谢产物3-羟基克百威)残留量超标。二者超标率分别为1.6%、25%。

2.2 不同蔬菜种类的农药残留量差异

根据检测结果可以明显地看到不同蔬菜在相同种植方式下(采自同一地块)对某些氨基甲酸酯类农药的吸收情况差异悬殊。以3-羟基克百威为例(见表4),其在茄子、空心菜和芹菜中的含量均远远高于在同一块地上所采的辣椒、黄瓜、豇豆、西红柿等,高出20~600倍。但是,从叶菜(空心菜、韭菜、上海青、葱等)、根茎(萝卜、土豆)和茄果(黄瓜、辣椒、西红柿、茄子、豇豆等)的分类来看,蔬菜种类对残留量差别的影响未见有明显规律。

表4 同一样点不同蔬菜中3-羟基克百威残留量

Table 4 Residues of 3-hydroxy carbofuran in different vegetables from the same sampling site

蔬菜 Vegetables	茄子 Eggplant	空心菜 Water spinach	芹菜 Celery	辣椒 Pepper	黄瓜 Cucumber	豇豆 Cowpea	萝卜 Radish
3-羟基克百威残留量 Residues of 3-hydroxy carbofuran ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	772	3 625	4 817	21.2	8.6	12.1	11.4

2.3 不同种植方式对农药残留量的影响

不同种植方式会影响土壤的理化性质,并进而影响污染物在土壤中的吸附、迁移以及代谢等环境行为,从而造成其在环境中的残留量差异。这一点在本研究中也得到了间接的证实。

通过对传统菜地、露天蔬菜基地和大棚蔬菜基地三种种植方式下西红柿中的3-羟基克百威平均残留量的比较,发现露天蔬菜基地采集到的蔬菜样

品中平均残留量较其他二者为低,结果见图3。对其他几种蔬菜进行分析,发现其中辣椒、上海青的3-羟基克百威平均残留量趋势与西红柿类似,即传统菜地>大棚蔬菜基地>露天蔬菜基地。

同时,土壤样品中均检测到3-羟基克百威的存在,其残留量在 $1.07\sim 10.3\text{ }\mu\text{g kg}^{-1}$ 干土间变化,而且在图3中其平均残留量显示出与西红柿类似的趋势。分别以土壤对西红柿、辣椒和青菜中的3-羟基

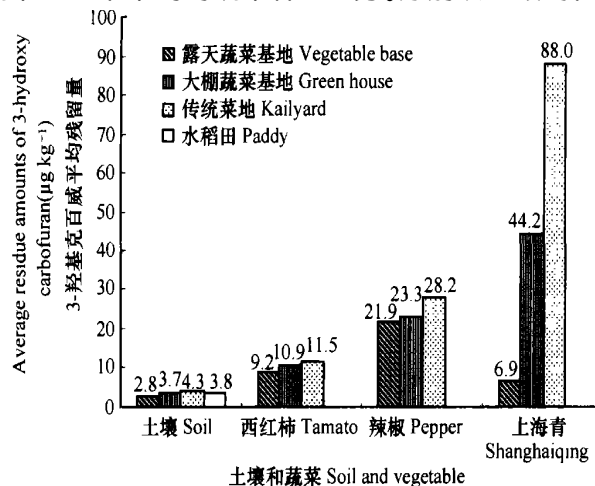


图3 不同种植方式对西红柿、青菜、辣椒和土壤中3-羟基克百威平均残留量的影响

Fig. 3 Residues of 3-hydroxy carbofuran in vegetables and soils under different vegetation systems

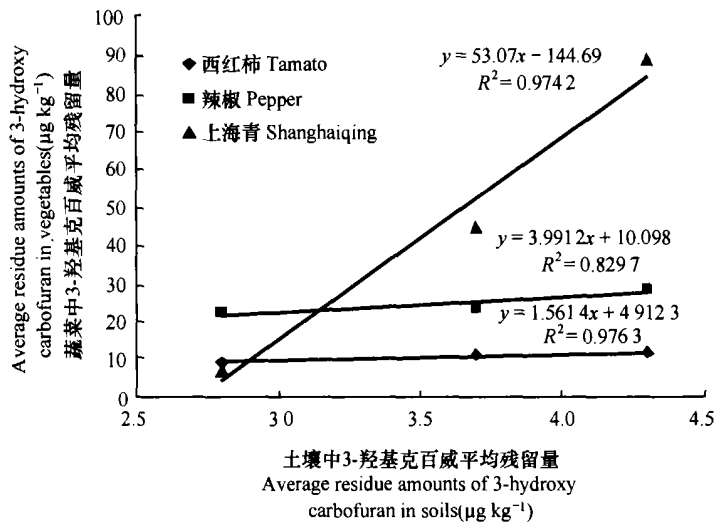


图4 不同种植方式下蔬菜 and 土壤中 3-羟基克百威残留量的相关性

Fig. 4 3-hydroxy carbofuran residues in vegetables and soils under different vegetation systems

克百威平均残留量进行线性回归分析,结果如图4所示。值得注意的是,西红柿和辣椒的线性关系较好,残留量数值却变化不大;而青菜则表现出相当明显的线性相关。

对以上数据利用 SPSS 软件分析(单因素方差分析进行多重比较),考察不同种植方式下土壤和3种蔬菜中3-羟基克百威残留量的差异显著程度。结果显示,相互间的差异并不显著($p=0.05$)。

2.4 3-羟基克百威残留的来源

根据以往的研究,冯秀琼等^[17]发现丁硫克百威在稻田土壤(尤其是干土)中极不稳定,很容易转化为克百威。也有文献^[18~20]报道了克百威的降解过程涉及3-羟基克百威和3-酮基克百威及其他类似产物的生成。

本研究的分析结果表明,尽管在耕作过程中有克百威或丁硫克百威进入到土壤环境中,但是在土壤和蔬菜样品中大多未检出,且残留量较小;相反,代谢产物3-羟基克百威则全部检出,且在某些蔬菜中的残留量还相当可观。其中相对较高的3-羟基克百威浓度可能是因为它与植株的共轭结合作用减慢了自身的降解速率^[21]。

目前已知克百威在植物、虫类和哺乳动物体内的代谢途径主要是羟基化和水解作用^[22],并且在大多数植株体内其主要转化产物是3-羟基克百威;但是植株中3-羟基克百威及其他代谢产物的残留水平受到诸如株龄、土壤类型、农药剂型、施用方法、施用率和天气状况等诸多因素的影响。

Bonner等^[23]对美国Iowa和North Carolina州参

与农业卫生研究项目中有执照的农药施药员接触咪喃丹与长期职业暴露状况下肺癌发生的关系进行了研究:终身接触咪喃丹多于109 d的施药员,他们的肺癌危险性比终身接触少于9 d的高3倍,并同时与每年施药天数和总的施药年数呈显著的剂量-反应趋势。此外,刘宝峰等^[24]采用微核试验和单细胞凝胶电泳技术研究了克百威及其主要代谢物对小鼠的细胞及遗传毒性,结果表明,克百威在两种方法中均显示阴性结果,可认为无明显细胞及分子毒性;而3-羟基克百威等代谢物则均表现明显的细胞毒性,可能对机体具有毒性。可见,环境中克百威及其代谢产物的生物效应应当引起进一步关注。

3 讨论

如前所述,不同种植方式对蔬菜 and 土壤中的氨基甲酸酯农药残留量存在影响。同时,不同种植方式下土壤 and 蔬菜(西红柿、辣椒、青菜)中检测到的3-羟基克百威残留量之间存在相关性;但是统计结果表明3种蔬菜间的残留量差异并不显著。

蔬菜和土壤样品中3-羟基克百威和灭虫威的检出率相当高,表明其农药残留在农田土壤中普遍存在。其他8种农药的检出率相对较低。但是,考虑到涕灭威的代谢产物涕灭威砒和涕灭威亚砒,三者的总检出率达到90.3%。

从研究结果来看,土壤 and 蔬菜中均检测到3-羟基克百威的残留,并且在空心菜、茄子和芹菜中3-羟基克百威的浓度高达0.4~4.8 mg kg⁻¹;以欧盟

标准来评价,其在蔬菜中的超标率高达 25%。依此数据与 2002 年丹麦⁽¹⁾、瑞典⁽²⁾对植物性食品的农药残留监测结果比较,可见我国残留超标的情况比较严重。此外,综合考虑其对不同蔬菜生物有效性的显著差异,其环境风险值得进一步关注。

比较而言,欧盟对不同种类蔬菜中氨基甲酸酯类农药的残留量进行了详细的规定;而我国对蔬菜中最高残留限量的规定相对还不完善,相应地造成此类农药的滥用和污染程度比较严重。尤其是对无公害蔬菜没有限定克百威和涕灭威的代谢产物残留量,而这两者恰恰正是本研究结果中的检出率较高的农药残留物。

此外,对于残留相对较高的 3-羟基克百威,依据以往和本研究的结果,其残留量可以作为环境监测和风险评价中的一个重要指标。

从检测结果可以看到,目前蔬菜和土壤中氨基甲酸酯类农药的残留主要是 3-羟基克百威。由于其生物有效性不同,部分蔬菜品种(茄子、空心菜和芹菜)对其残留的吸收显著,造成植物体内的大量残留积累。鉴于克百威的高毒性,水稻生产中已经禁止其使用。但是,在水稻田中也仍然检测到其代谢产物 3-羟基克百威的残留,而且含量与其他种植方式土壤中的含量相当。这可能是由使用毒性较低的丁硫克百威引入的,或者是仍然有新的克百威使用。考虑到丁硫克百威易于转化为克百威,建议在田间尽量减少其使用,而代以其他低毒的氨基甲酸酯农药。此外,长期职业暴露条件下克百威可能与肺癌诱发存在一定的关系,必须引起足够的重视。

参考文献

- [1] Hassal K A. The Chemistry of Pesticides: Their Metabolism, Mode of Action and Uses in Crop Protections. New York: MacMillan, 1983
- [2] Saunders D S, Harper C. Pesticides. In: Hayes A W. ed. Principles and Methods of Toxicology, 3rd Ed. New York: Raven Press, 1994. 389 ~ 416
- [3] Mehmet T, Renc üo ular E. Chromosomal aberrations in cultured human lymphocytes treated with Marshal and its effective ingredient Carbosulfan. Mutation Research/ Genetic Toxicology, 1993, 319(2): 103 ~ 111
- [4] Gri S, Gri A, Sharma G D, et al. Mutagenic effects of carbosulfan, a carbamate pesticide. Mutation Research/ Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 2002, 519(1/2): 75 ~ 82
- [5] 杨大进,方从容. 我国农药检验现状及存在问题. 中国食品卫生杂志, 1997, 9(6): 15 ~ 16. Yang D J, Fang C R. Problems of pesticide analysis in China (In Chinese). Chinese Journal of Food Hygiene, 1997, 9(6): 15 ~ 16
- [6] Barcel óD. Official methods of analysis of priority pesticides in water using gas chromatographic techniques. In: Barcel óD. ed. Environmental Analysis. Amsterdam: Elsevier, 1997
- [7] 安琼,董元华,王辉,等. 苏南农田土壤有机氯农药残留规律. 土壤学报, 2004, 41(3): 414 ~ 419. An Q, Dong Y H, Wang H, et al. Organic chlorine pesticide residues in cultivated soils in the south of Jiangsu, China (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2004, 41(3): 414 ~ 419
- [8] 孔德工,唐其展,田中孝,等. 南宁市蔬菜基地土壤重金属含量及评价. 土壤, 2004, 36(1): 21 ~ 24. Kong D G, Tang Q Z, Tian Z X, et al. Contents and evaluation of heavy metals in soil of vegetable bases of Nanning (In Chinese). Soils, 2004, 36(1): 21 ~ 24
- [9] 安琼,董元华,王辉. 苏南某市农田土壤有毒有害元素分布状况及影响因素. 土壤, 2005, 37(2): 147 ~ 151. An Q, Dong Y H, Wang H. Distribution of harmful chemical elements in agricultural soil of south Jiangsu, China (In Chinese). Soils, 2005, 37(2): 147 ~ 151
- [10] Zhang M K, Wang M Q, Liu X M, et al. Characterization of soil quality under vegetable production along an urban-rural gradient. Pedosphere, 2003, 13(1): 173 ~ 180
- [11] Moye H A, Scherer S J, St. John P A. Dynamic fluorogenic labeling of pesticides for high performance liquid chromatography: Detection of N-methylcarbamates with o-phthalaldehyde. Analytical Letters, 1977, 10: 1 049 ~ 1 073
- [12] Sánchez-Brunete C, Rodríguez A, Tadeo J L. Multiresidue analysis of carbamate pesticides in soil by sonication-assisted extraction in small columns and liquid chromatography. Journal of Chromatography A, 2003, 1007(1/2): 85 ~ 91
- [13] EEC. Council Directive 76/895/ EEC of 23 November 1976 relating to the fixing of maximum levels for pesticide residues in and on fruit and vegetables. Official Journal, 1976, L 083: 50 ~ 50
- [14] EEC. Council Directive 86/362/ EEC of 24 July 1986 on the fixing of maximum levels for pesticide residues in and on cereals. Official Journal, 1986, L 221: 37 ~ 42
- [15] EEC. Council Directive 86/363/ EEC of 23 November 1976 relating to the fixing of maximum levels for pesticide residues in and on fruit and vegetables. Official Journal, 1986, L 221: 43 ~ 47
- [16] EEC. Council Directive 90/642/ EEC of 27 November 1990 on the fixing of maximum levels for pesticide residues in and on certain products of plant origin, including fruit and vegetables. Official Journal, 1990, L 350: 71 ~ 79
- [17] 冯秀琼,高如瑜,瞿宝英,等. 毛细管气相色谱法测定丁硫克百威及其代谢物在稻田水和土壤中的残留量. 农药, 1994, 33(3): 21 ~ 23. Feng X Q, Gao R Y, Qu B Y, et al. Residue analysis of carbosulfan and its degraded products in water and soil of paddy using capillary gas chromatography (In Chinese). Chinese Journal of Pesticides, 1994, 33(3): 21 ~ 23

(1) Available at : http://www.dfvf.dk/Files/Filer/Pesticid/EU2002PesticideMonitoring_DK_Print.pdf

(2) Available at : http://www.slv.se/upload/dokument/Rapporter/Bekampningsmedel/2003/rapp_eng_2002_slutversion_a.pdf

- [18] Mora A, Comejo J, Revilla E, *et al.* Persistence and degradation of carbofuran in Spanish soil suspensions. *Chemosphere*, 1996, 32(8): 1 585 ~ 1 598
- [19] Arunachalam K D, Lakshmanan M. Decomposition of ^{14}C -labelled carbofuran in a black tropical soil under laboratory conditions. *Soil Biology and Biochemistry*, 1990, 22(3): 407 ~ 412
- [20] Greenhalgh R, Belanger A. Persistence and uptake of carbofuran in a humic mesisol and the effects of drying and storing soil samples on residue levels. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1981, 29(2): 231 ~ 235
- [21] Knaak J B, Munger D M, McCarthy J F. Metabolism of carbofuran in alfalfa and bean plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1970, 18(5): 827 ~ 831
- [22] Metcalf R L, Fukuto T R, Collins C, *et al.* Metabolism of 2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzofuran-7-N-methylcarbamate (Furadan) in plants, insects, and mammals. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1968, 16(2): 300 ~ 311
- [23] Bonner M R, Lee W J, Sandler D P, *et al.* Occupational exposure to carbofuran and the incidence of cancer in the agricultural health study. *Environmental Health Perspectives*, 2005, 113(3): 285 ~ 297
- [24] 刘宝峰, 周培, 陆贻通. 克百威及其代谢产物对小鼠 DNA 损伤的研究. *农业环境科学学报*, 2003, 22(5): 609 ~ 613. Liu B F, Zhou P, Lu Y T. Damage of carbofuran and its metabolites on DNA (In Chinese). *Journal of Agro-Environment Science*, 2003, 22(5): 609 ~ 613

RESIDUES OF CARBAMATE PESTICIDES IN SOILS AND VEGETABLES UNDER DIFFERENT VEGETATION SYSTEMS

Zhang Jinqiang^{1,2,3} Dong Yuanhua^{1,2,3†} An Qiong^{1,2} Liu Xincheng^{1,2,3}

(1 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(2 Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences-Hongkong Baptist University (ISSAS-HKBU)

Joint Laboratory on Soil and Environment, Nanjing 210008, China)

(3 Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract A great deal of concern has been aroused among the scientific community about the extensive use of carbamate pesticides and their residues in vegetables. A method combining HPLC, a post-column derivation device and a fluorescent detector was used to determine residues of ten carbamate pesticides (aldicarb sulfoxide, aldicarb sulfone, oxamyl, methomyl, 3-hydroxy carbofuran, aldicarb, propoxur, carbofuran, carbaryl and methiocarb) in 68 vegetable and 32 soil samples under four different cultivation systems (traditional kailyard, open field vegetable base, green house and paddy) were collected from a certain city in South Jiangsu. in March 2003 and July 2003. The results reveal that residues of carbamate pesticides were mostly found to be in the acceptable range from $0.1 \mu\text{g kg}^{-1}$ to $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ in the soil samples and from $0.2 \mu\text{g kg}^{-1}$ to $23 \mu\text{g kg}^{-1}$ in the vegetable samples. Residues of 3-hydroxy carbofuran and methiocarb were detected in all the soil samples with the highest value reaching $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ and $1.64 \mu\text{g kg}^{-1}$, respectively, and residues of the rest were only in a few samples. What is even more noteworthy is that residue of 3-hydroxy carbofuran, a degradation product of carbofuran, was detected in all the soil and vegetable samples. And its concentration in water spinach, eggplant and celery ranged from 0.4 mg kg^{-1} to 4.8 mg kg^{-1} , which may result from differences between vegetables in efficiency in bio-utilization of 3-hydroxy carbofuran. Meanwhile, under different cultivation systems residue of 3-hydroxy carbofuran in soils was related to that in some vegetables, like tomato, pepper and shanghaiqing, but not statistically significant.

Key words Carbamates; Residue; Cultivation system