

联苯胼酯及其代谢物和吡啶灵在茄子中的最终残留量及储藏稳定性研究

杜月梅^{1,2}, 赵文文², 高丽萍^{1*}, 邵华^{2*}

(1. 北京联合大学生物化学工程学院, 生物活性物质与功能食品北京市重点实验室, 北京 100191;

2. 中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 北京 100081)

摘要: 为探究吡啶灵、联苯胼酯及其代谢物在茄子上的储存稳定性及其残留行为, 在湖北、四川等 8 地开展吡啶灵、联苯胼酯及联苯胼酯二氮烯在茄子上的规范残留田间试验, 样品经乙酸乙腈提取, 再由 N-丙基乙二胺吸附剂 (PSA) 和十八烷基键合硅胶吸附剂 (C₁₈) 分散固相萃取净化, 过膜后, 用超纯水-乙腈作为流动相进行梯度洗脱, 通过基质标准曲线外标法进行定量。结果表明, 在 3 个添加水平下 (0.05 (0.02)、0.1、0.5 (0.2) mg·kg⁻¹) 其回收率为 89.0%~107.0%, 相对标准偏差为 3.0%~12.7%, 定量检出限 (LOQ) 分别为 0.050 mg·kg⁻¹、0.020 mg·kg⁻¹ 和 0.020 mg·kg⁻¹。最终残留试验表明, 45% 联苯·吡啶灵悬浮剂, 用药量为制剂 45 mL·hm⁻² (有效成分用量 303.75 g·hm⁻²), 施药 2 次, 施药间隔 7 d, 采收间隔期为 7 d、10 d, 收获茄子中吡啶灵的残留量均小于 0.053 mg·kg⁻¹, 联苯胼酯的残留量均小于 0.040 mg·kg⁻¹。稳定性试验也表明, 吡啶灵、联苯胼酯及其代谢物在 -20 °C 冰箱储藏 180 d 稳定。结论是 45% 联苯·吡啶灵悬浮剂在茄子上残留量极低。

关键词: 吡啶灵; 联苯胼酯; 茄子; 稳定性试验; 最终残留

中图分类号: S482.52; TQ454.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2021)05-0807-07

Study on the final residues and storage stability of bifenthrin and its metabolites and pyridaben in eggplant

DU Yuemei^{1,2}, ZHAO Wenwen², GAO Liping¹, SHAO Hua²

(1. Beijing Key Laboratory of Bioactive Substances and Functional Foods, School of Biochemical Engineering, Beijing Union University, Beijing 100191; 2. Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agroproducts of Chinese Academy of Agriculture Sciences, Beijing 100081)

Abstract: To explore the storage stability and residue behavior of pyridaben, bifenthrin and its metabolites in eggplant, field tests on standardized residues of pyridaben, bifenthrin, and bifenthrin-diazene on eggplant were carried out in 8 areas of Hubei and Sichuan provinces. The samples were extracted by acetic acid and acetonitrile, and then cleaned by N-propylethylenediamine adsorbent (PSA) and octadecyl bonded silica gel adsorbent (C₁₈) dispersion solid phase extraction. After passing through the membrane, the gradient elution was carried out with ultrapure water-acetonitrile as the mobile phase, and the quantification was carried out by the matrix standard curve external standard method. Results under 3 addition levels (0.05 (0.02), 0.1, 0.5 (0.2) mg·kg⁻¹), the recovery rate was 89.0%~107.0%, the relative standard deviation (RSD) was 3.0%~12.7%, and the quantitative limits of detection (LOQ) was 0.050 mg·kg⁻¹, 0.020 mg·kg⁻¹, 0.020 mg·kg⁻¹, respectively. The final residue test showed that the 45% of suspension agent of Biphenyl hydrazine and pyridaben with the dosage of 45 mL·hm⁻² (a. i 303.75 g·hm⁻²) was applied twice, and the interval of application was 7 d, and the intervals of harvest were 7 d and 10 d. The residues of pyridaben in harvested eggplant were all less than 0.053 mg·kg⁻¹, and the residues of bifenthrin were all less than 0.040 mg·kg⁻¹. The stability test also showed that pyridaben, bifenthrin and its metabolites were

收稿日期: 2020-12-18

基金项目: 国家重点研发计划 (2019YFC1605601) 和中央级公益性科研院所基本科研业务费专项 (1610072020004) 共同资助。

作者简介: 杜月梅, 硕士研究生。E-mail: 1046655264@qq.com

* 通信作者: 高丽萍, 博士, 教授。E-mail: gaolip62@163.com 邵华, 副研究员。E-mail: nkshaohua@163.com

stable when stored in refrigerator at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 180 d. The conclusion is that residue amount of 45% of suspension agent of Biphenyl hydrazine and pyridaben concentrate on eggplant was extremely low.

Key words: pyridaben; bifenazate; eggplant; stability test; final residual

吡螨灵 (pyridaben), 化学名称为 2-叔丁基-5-(4-叔丁基苄硫基)-4-氯吡嗪-3-(2H) 酮, 属吡嗪酮类杀螨剂。吡螨灵为高效、广谱且非内吸性杀螨剂, 1985 年由日产化学公司所开发^[1], 1992 年, 国内企业开始生产登记^[2], 主要登记在柑桔、苹果、梨、山楂、棉花、烟草和蔬菜上, 防治多种食植物性害虫 (叶螨、全爪螨和小爪螨合瘦螨等), 对螨的各生育期 (卵、幼螨、若螨和成螨) 都有效, 对移动期成螨同样也有较明显的速杀作用^[3]。联苯肼酯 (bifenazate), 化学名称为 3-(4-甲氧基联苯基-3-基) 肼基甲酸异丙酯, 属于肼基甲酸酯类 (联苯肼类) 杀螨剂, 由美国科聚亚公司研制, 于 1999 年进入美国市场并用于观赏植物上害螨防治, 2009 年在中国获得该品种原药登记, 主要登记在苹果和葡萄上, 防治红蜘蛛。联苯肼酯杀虫谱广, 持效时间长, 对二斑叶螨、山楂叶螨、苹果全爪螨和柑橘全爪螨等害螨均有效果^[4]。它作为电子传递链复合物 III 的抑制剂^[5], 通过阻断电子传递来杀死害虫, 与现有商业化的杀螨剂无交互抗性, 对植食性螨均有效, 适于害虫的综合防治, 是目前用于防治叶螨最有效的药剂之一^[6]。联苯肼酯二氮烯 (bifenazate-diazene) 是其代谢物。我国对于吡螨灵的残留定义为吡螨灵, 对于植物源性食品的联苯肼酯的残留定义为联苯肼酯, JMPR 对于联苯肼酯的残留定义为联苯肼酯和联苯肼酯二氮烯之和, 以联苯肼酯来表示^[7]。本试验检测成分为吡螨灵、联苯肼酯和联苯肼酯二氮烯 (以联苯肼酯表示联苯肼酯和联苯肼酯二氮烯之和)。对于茄果类蔬菜, 我国规定辣椒中吡螨灵最大残留限量 (MRL) 为 $2.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 番茄、辣椒和甜椒中的联苯肼酯最大残留限量值分别为 $0.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $3.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $2.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[7], 但我国与国际食品法典委员会 (CAC) 均未制定茄子上吡螨灵和联苯肼酯的最大残留限量值, 而本试验对茄子实际样品的测定, 以及对 45% 联肼·吡螨灵悬浮剂在茄子中的最终残留量的分析, 可为吡螨灵和联苯肼酯的科学使用和茄子上的安全评价, 以及茄子中吡螨灵、联苯肼酯及联苯肼酯二氮烯的残留分析和风险评估提供重要的数据支撑。

目前, 吡螨灵检测方法有气相色谱法 (GC)^[8]、液相色谱法 (HPLC)^[9]、气相色谱串联-质谱联用法 (GC-MS)^[10] 和液相色谱串联-质谱联用法 (LC-MS)^[11]

等, 一般气相色谱检测运用相对较多。陈武荣^[12]建立了液质联用的检测方法, 测定了吡螨灵在甘蓝和土壤上的残留分析方法及消解动态研究; 吴绪金等^[13]应用了气相色谱-电子捕获检测器法进行了吡螨灵在棉花和土壤中的残留及消解动态研究, 得到的结果参考为: 最高有效成分用量为 $112.5\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$, 最多施药 3 次, 安全间隔期为 14 d。此外还有研究者进行了吡螨灵在香蕉^[14]和苹果^[15]上的残留消解行为研究, 但鲜见对联苯肼酯在植源性食品上储存稳定性的研究。而联苯肼酯及其代谢物的检测方法主要是高效液相色谱法, Park 等^[16]建立了液相色谱法分析谷子、芸豆、柑橘、紫苏叶和蘑菇等多种基质中的联苯肼酯残留; 欧阳文森等^[17]对联苯肼酯在柑橘上的残留动态及其标准溶液的贮存稳定性进行了研究, 得到联苯肼酯在柑橘中最终残留量均低于标准 $0.7\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (GB2763—2014)^[18], 收获的柑橘食用相对安全的结果; 赵翔^[19]也建立了 HPLC 法研究了联苯肼酯在柑橘中的残留分析方法及消解动态; 何建红等^[20]研究了联苯肼酯在草莓上的残留降解及其安全使用, 得到了联苯肼酯 2 000 倍液施药 1 次, 其在设施栽培草莓上的半衰期为 3.15 d, 且在施药 2~3 次的情况下, 草莓的安全采收间隔期为 3 d 的结果。

虽然目前对于吡螨灵和联苯肼酯都分别做了一些研究, 但由于复配农药具有更独特的效果, 再加上目前尚鲜见关于吡螨灵、联苯肼酯及其代谢物联苯肼酯二氮烯同时研究检测的报道, 更鲜见二者同时在茄子上作用的研究, 因此, 本试验以茄子为研究对象, 采用高效液相色谱-串联质谱法, 通过规范残留田间试验, 研究 45% 联肼·吡螨灵悬浮剂在茄子上的最终残留量, 以期能确定吡螨灵和联苯肼酯在茄子上的安全间隔期, 并为茄子上吡螨灵、联苯肼酯的最大残留限量的制定以及其在农产品中的安全使用和风险评估提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

吡螨灵标准品 (纯度 99.8%)、联苯肼酯标准品 (98.0%)、联苯肼酯二氮烯标准品 (纯度 97.8%) 均购自德国 Dr.E 公司; 乙酸: 色谱纯, 购自 Fisher 公司; 乙腈: 色谱纯, 购自 Fisher 公司; 无水硫酸镁: 分析纯, 上海试剂厂; 氯化钠: 分析纯, 北京

化工厂; PSA 分散固相萃取净化剂: 购自天津博纳艾杰尔科技有限公司; C₁₈ 分散固相萃取净化剂: 购自天津博纳艾杰尔科技有限公司。

1.2 仪器与设备

高效液相色谱系统: Agilent 1200 液相色谱仪; 质谱系统: API2000; 高速匀浆机: IKA-2, 德国; 高速离心机: Thermo 公司; 涡流混合器、电子天平、精密移液枪、氮吹仪以及其他实验室常用仪器设备。

1.3 方法

1.3.1 最终残留试验田间试验设计 试验于 2018 年在湖北省武汉市(大棚)、安徽省宿州市(大棚)、

四川省彭州市(大棚)、河南省济源市(大棚)、山西省运城(露地)、广东白云(露地)、黑龙江哈尔滨市(露地)和北京市顺义区(露地)8 地进行了 45% 联苯·吡蚜灵悬浮剂在茄子上的最终残留试验, 施药剂量为制剂量 45 mL·亩⁻¹(有效成分用量 303.75 g·hm⁻²), 设 2 次施药, 按照试验设计时间开始第 1 次施药, 施药间隔期 7 d。采样时间距离最后一次施药的间隔时间为 7 d、10 d。按农药残留试验准则(NY/T788—2004)^[21]的要求设小区面积 100 m², 重复 3 次, 另设清水空白对照, 处理间设保护带。田间试验条件见表 1。试验作物选择当地主栽品种。

表 1 田间试验条件
Table 1 Field test conditions

地点	茄子品种	剂量或浓度/有效成分 用量/(g·hm ⁻²)	用水量/ (kg·亩 ⁻¹)	施药间 隔期/d	采收间 隔/d	重复/次
湖北省武汉市	扬茄 1 号	303.75	40	7	7, 10	1
安徽省宿州市	紫瑞茄王 F1	303.75	40	7	7, 10	1
四川省彭州市	111 茄一号	303.75	40	7	7, 10	1
河南省济源市	洛阳青茄	303.75	40	7	7, 10	1
山西省运城市	晋茄 1205 号	303.75	40	7	7, 10	1
广东白云	紫红大茄子	303.75	40	7	7, 10	1
黑龙江哈尔滨市	龙杂茄 3 号	303.75	40	7	7, 10	1
北京市顺义区	德丰 519	303.75	40	7	7, 10	1

表 2 多反应监测模式下吡蚜灵、联苯腈酯和联苯腈酯二氮烯的质谱参数

Table 2 Mass spectrometry parameters of pyridaben, bifenthrin, and bifenthrin-diazene in multi-reaction monitoring mode

名称	保留时间/min	定性离子对/(m·z ⁻¹)	定量离子对/(m·z ⁻¹)	滞留时间/s	去簇电压/V
吡蚜灵	7.51	365.5/309.5, 365.5/147.4*	0.2	70, 70	22, 40
联苯腈酯	6.27	301.3/170.2, 301.3/198.0*	0.2	22, 32	22, 13
联苯腈酯二氮烯	7.31	299.3/184.4, 299.3/197.2, 299.3/213.2*	0.2	30, 30, 30	20, 30, 30

注: *定量离子对。

1.3.2 样品采集 在小区中以随机方式至少选取 12 个以上的采样点, 不同方向及不同部位至少采集 12 个果实(≥1 kg)。装入样本容器中, 粘好标签。将茄子去梗和萼片, 切碎混匀后, 分取 250 g 茄子样品两份(A、B 样), 分别装入封口样品容器中, 贴好标签低温(-20℃)保存。小区边行和每行距离两端 0.5 m 内不采样。

1.3.3 样品测定 称取茄子样品 5 g 于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 0.25% 乙酸乙腈提取液, 1 g 氯化钠和 4 g 无水硫酸镁, 均质 2 min, 5 000 r·min⁻¹ 下离心 5 min, 经离心后, 取上述茄子提取上清液各 1 mL 于 10 mL 离心管中, 分别加入 25 mg PSA 和 25 mg C₁₈ 进行分散固相萃取净化, 均质 2 min, 5 000 r·min⁻¹ 下离心 5 min, 上清液过 0.22 μm 滤膜, 滤液

供液相色谱-质谱联用仪检测。

色谱条件: Waters XBridge -C₁₈ 色谱柱(150 mm×2.1 mm, 5 μm); 流动相 A 为超纯水, 流动相 B 为乙腈, 梯度洗脱: 0~2 min, 10%~70%B, 2~3 min, 70%~90%B, 3~5 min, 90%B, 5~5.1 min, 90%~10%B, 5.1~10 min, 10%B; 柱温: 20℃; 流速: 0.25 mL·min⁻¹; 进样量: 5 μL

质谱条件: 电喷雾离子源 ESI; 正离子模式; 毛细管电压: 5.5 kV; 离子源温度: 450℃; 雾化气 GS1: 50 psi; 辅助加热气 GS2: 45 psi; 气帘气 CUR: 25 psi; 碰撞室入口 EP: 10V; 碰撞室出口电压 CXP: 4V 检测方式: 多反应监测(MRM)如表 2 所示。

1.3.4 基质标准曲线 将吡蚜灵、联苯腈酯、联苯腈酯二氮烯的标准储备液分别用乙腈和经过前处理

的茄子空白基质提取液进行稀释配得 0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5 和 1.0 mg·L⁻¹ 系列标准溶液和 0.02、0.05、0.1、0.2、0.5 和 1.0 mg·L⁻¹ 系列标准溶液,在上述经过优化的液相色谱-串联质谱条件下进行测定,重复 3 次,选择不同的离子对,分别以 3 种农药的进样质量浓度(x , mg·L⁻¹)为横坐标,定量检测离子对峰面积(y)为纵坐标,建立标准曲线。

1.4 稳定性试验

将 1 kg 茄子空白样品切成 2 cm 块状并放入容器中,取 1 mL 浓度为 1 000 mg·kg⁻¹ 的吡啶灵、联苯肼酯及联苯肼酯二氮烯标准溶液溶于 200 mL 水中,用水壶均匀的将药物喷洒在茄子上,反复搅拌均匀后自然晾干,用自封袋分装样品,一份 30 g,储藏于 -20 °C 冰箱中。并于 0 d, 1 个月, 2 个月, 3 个月, 4 个月, 5 个月, 6 个月为取样间隔进行取样检测。

2 结果与分析

2.1 分析方法

在空白茄子样品中分别添加 3 档浓度的吡啶灵、联苯肼酯和联苯肼酯二氮烯标准溶液,用上述

分析方法测定回收率。如表 3 所示:每个加标水平重复测定 5 个样品,在 0.05~0.5 mg·L⁻¹ 的添加水平范围内,茄子中吡啶灵的平均回收率在 88.7%~99.3%,相对标准偏差(RSD, $n=5$)为 3.3%~8.0%;在 0.02~0.2 mg·L⁻¹ 的添加水平范围内,联苯肼酯平均回收率在 96.1%~106.8%,相对标准偏差(RSD, $n=5$)为 3.0%~10.1%,联苯肼酯二氮烯平均回收率在 97.6%~99.0%,相对标准偏差(RSD, $n=5$)为 9.2%~12.7%,以本试验的最低添加水平为定量限(LOQ),茄子中吡啶灵、联苯肼酯、联苯肼酯二氮烯的定量限分别为 0.050 mg·kg⁻¹、0.020 mg·kg⁻¹、0.020 mg·kg⁻¹;最小检出量分别为 1.25×10⁻¹⁰ g、5×10⁻¹¹ g 和 5×10⁻¹¹ g。该方法具有良好的精密度、稳定性以及准确度,符合残留试验准则的规定。典型加标样品色谱图见图 1。

2.2 储存稳定性试验

如表 4 所示:在储藏试验期间,茄子的降解率低于 30%,说明吡啶灵、联苯肼酯及其代谢物在 -20 °C 冰箱可稳定储藏 180 d。为保证后续测定结果准确性,实际样品从采样到测定结束的时间不超过 6 个月,则试验数据可靠。

表 3 茄子中吡啶灵、联苯肼酯以及联苯肼酯二氮烯的加标回收率及相对标准偏差($n=5$)

Table 3 Recovery rates and relative standard deviations of spiked dipyrindamole, bifentazate, and bifentazate-diazene in eggplant ($n=5$)

分析物	添加浓度/ (mg·kg ⁻¹)	回收率/%	相对标准偏差/%	线性范围/ (mg·L ⁻¹)	标准曲线	R ²	最小检出量 (MDA)/g
吡啶灵	0.05	88.7	8.0	0.05~0.5	① $y=48.65x-147.76$	0.998 6	1.25×10 ⁻¹⁰
	0.1	93.4	9.3		② $y=54.064x-1222.1$	0.996 1	
	0.5	99.3	3.3				
联苯肼酯	0.02	106.8	10.1	0.02~1.0	① $y=496x-6936.4$	0.998 3	5.0×10 ⁻¹¹
	0.1	96.1	5.5		② $y=1255.5x-1551.8$	0.998 1	
	0.2	99.4	3.0				
联苯肼酯二氮烯	0.02	97.6	12.7	0.02~1.0	① $y=772.09x-10069$	0.998 3	5.0×10 ⁻¹¹
	0.1	99.0	9.2		② $y=1892.4x-3851.3$	0.998 9	
	0.2	98.8	9.2				

注:①为溶剂标准曲线②为茄子基质标准曲线。

表 4 吡啶灵、联苯肼酯以及联苯肼酯二氮烯在茄子上的储藏稳定性试验结果

Table 4 Experimental results of the storage stability of pyridaben, bifentazate and bifentazate-diazene on eggplant

储藏 期	添加浓度/ (mg·kg ⁻¹)	吡啶灵储存试验样品					联苯肼酯储存试验样品					联苯肼酯二氮烯储存试验样品				
		残留量/ (mg·kg ⁻¹)		降解率/%			残留量/ (mg·kg ⁻¹)		降解率/%			残留量/ (mg·kg ⁻¹)		降解率/%		
		1	2	1	2	平均	1	2	1	2	平均	1	2	1	2	平均
0 d	1	0.997	0.998	0.3	0.2	0.3	0.983	0.990	1.7	1.0	1.4	0.995	0.992	0.5	0.8	0.7
1 个月	1	0.994	0.990	0.6	1.0	0.8	0.921	0.899	7.9	10.1	9.0	0.972	0.969	2.8	3.1	3.0
2 个月	1	0.957	0.940	4.3	6.0	5.2	0.901	0.893	9.9	10.7	10.3	0.930	0.920	7.0	8.0	7.5
3 个月	1	0.910	0.908	9.0	9.2	9.1	0.850	0.870	15.0	13.0	14.0	0.919	0.910	8.1	9.0	8.6
4 个月	1	0.897	0.898	10.3	10.2	10.3	0.829	0.835	17.1	16.5	16.8	0.893	0.883	10.7	11.7	11.2
5 个月	1	0.860	0.860	14.0	14.0	14.0	0.827	0.820	17.3	18.0	17.7	0.850	0.830	15.0	17.0	16.0
6 个月	1	0.840	0.820	16.0	18.0	17.0	0.815	0.825	18.5	17.5	18.0	0.840	0.890	16.0	11.0	13.5

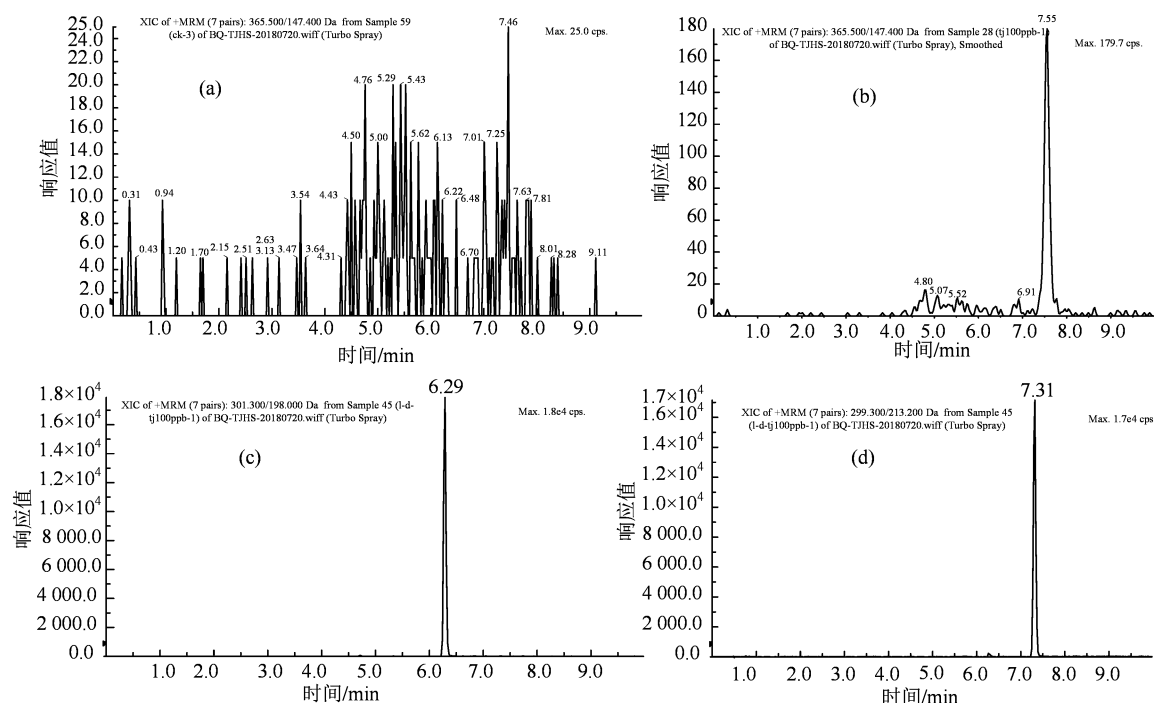


图 1 茄子空白基质 (a) 及分别添加 $100 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 吡蚜灵 (b)、联苯腈酯 (c)、联苯腈酯二氮烯 (d) 标准样品谱图
Figure 1 Standard sample spectra of eggplant blank matrix (a) and $100 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ pyridaben (b), bifenzate (c), bifenzate-diazene (d)

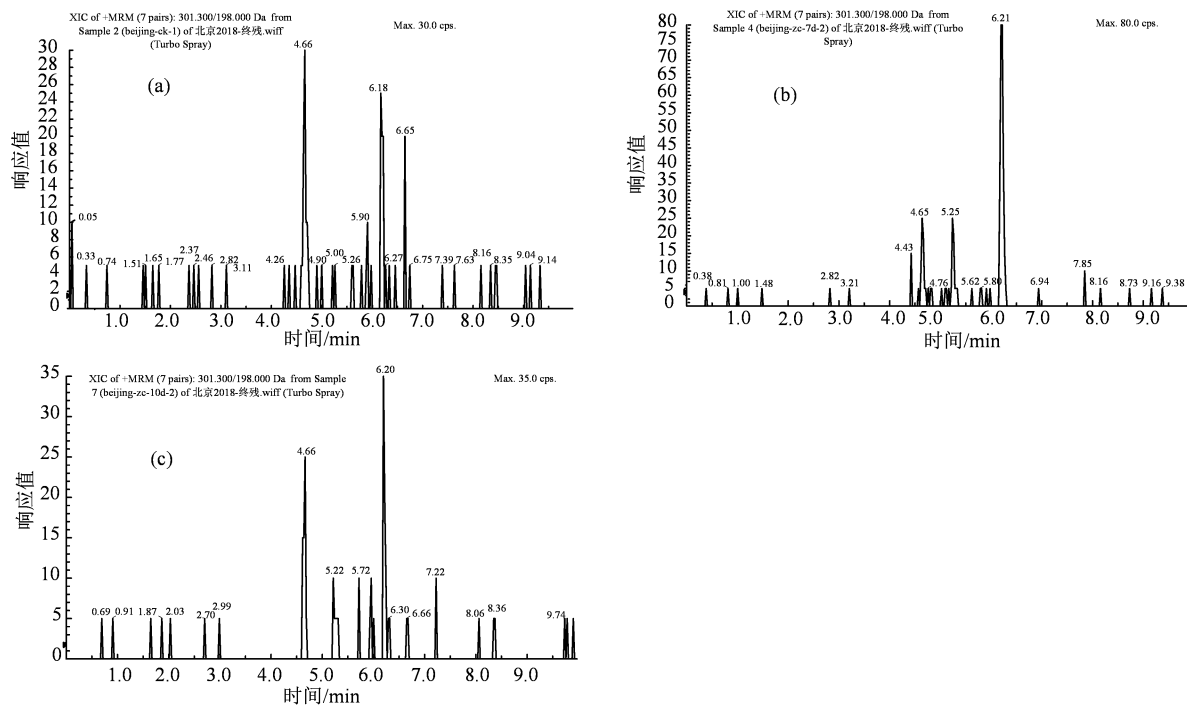


图 2 茄子基质对照(a)及茄子最终残留 7 d(b)和 10 d(c)谱图
Figure 2 Spectra of eggplant matrix control (a) and the last remaining eggplant 7 days (b), 10 days (c)

2.3 最终残留试验结果

在 2018 年 8 地吡蚜灵在茄子上的最终残留试验中, 有 30 个样品残留值 $<0.050 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 另 2 个样品残留值在 $0.050\sim 0.053 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间; 所有茄子样品中联苯腈酯和联苯腈酯二氮烯残留值均 $<0.020 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (表 5)。45% 联苯-吡蚜灵悬浮剂, 用药量

为制剂 $45 \text{ mL}\cdot\text{hm}^{-2}$ (有效成分用量 $303.75 \text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$), 施药 2 次, 施药间隔 7 d, 采收间隔期为 7 d、10 d, 收获茄子中吡蚜灵的残留量均小于 $0.053 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 联苯腈酯的残留量均小于 $0.040 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。图 2 为以北京地区茄子中的联苯腈酯为例的最终残留色谱图。

表 5 哒螨灵、联苯肼酯以及联苯肼酯二氮烯在茄子上的最终残留量
Table 5 The final residues of pyridaben, bifenthrin and bifenthrin-diazene on eggplant

施药剂量/ (g·hm ⁻²)	施药 次数	采收间 隔期/d	残留量/ (mg·kg ⁻¹)	残留中值	残留最大值	MRL/ (mg·kg ⁻¹)
303.75	2	7	除湖武汉为 0.053, 均 <0.050.	均 <0.020	联苯肼酯及其代谢物 <0.020; 哒螨灵 <0.050	哒螨灵为 0.053; 联苯肼酯及其代 谢物<0.020
		10	均 <0.050	均 <0.020	联苯肼酯及其代谢物 <0.020; 哒螨灵 <0.050	哒螨灵 <0.050; 联苯肼酯及其代 谢物<0.020

3 讨论与结论

农药残留标准的修订与更新对防治食品中农药残留超标,保障食品安全,促进我国农业健康快速发展以及我国国民身体健康和环境保护具有重大的意义。哒螨灵与联苯肼酯作为高效杀螨剂被广泛用于植源性农作物的杀螨,茄子作为我国人民主要的蔬菜作物之一,其安全性尤为重要,但由于我国与CAC均未制定茄子上哒螨灵、联苯肼酯的最大残留限量值,这使得该农药在茄子上的使用有很大限制。

近年来,许多研究人员验证了哒螨灵及联苯肼酯防治茄子上害虫的速效性及对茄子的安全性,如曹春梅等^[22]利用43%联苯肼酯SC 750~1 000倍液处理防治茄子茶黄螨,其速效性,安全性显著优于阿维菌素2 000倍液处理;宫亚军等^[23]采用室内生物测定与田间试验的方法测定了联苯肼酯对智利小植绥螨成螨和若螨致死率与繁殖能力的影响,以及二者联合使用对茄子上二斑叶螨的控制效果,得到联苯肼酯对智利小植绥螨具有极高的安全性,该药剂与智利小植绥螨联合使用对二斑叶螨具有良好的控制效果的结果;陈芝等^[24]研究了3种药剂防治茄子烟粉虱的效果。结果表明,10%阿维·哒螨灵乳油有较好的防治效果。

除此之外,由于近年来农药的大量和错误使用,使得很多害虫有了抗药性,而复配农药往往有更好的药效,且不同杀螨机制的杀螨剂轮换使用或混合使用也可有效减缓抗药性^[25],本试验最终残留试验结果45%联苯·哒螨灵悬浮剂在距末次施药间隔7 d、10 d采收时,茄子中哒螨灵和联苯肼酯的残留量远小于我国规定的这两种农药在其他农作物上的MRL(0.1~7.0 mg·kg⁻¹)值。欧盟茄子中的哒螨灵最大残留限量建议为0.15 mg·kg⁻¹,日本建议茄子中哒螨灵的MRL值为1.0 mg·kg⁻¹;茄子中联苯肼酯MRL值为2.0 mg·kg⁻¹,美国规定蔬菜中的哒螨灵MRL值为0.1~6.0 mg·kg⁻¹;联苯肼酯MRL值为

0.15~0.5 mg·kg⁻¹,加拿大等规定联苯肼酯在水果中的MRL值为0.2~1.5 mg·kg⁻¹,表明45%联苯·哒螨灵悬浮剂在茄子上残留量极低。这也为未来哒螨灵和联苯肼酯复配农药在茄子上的安全使用提供依据,但对于45%联苯·哒螨灵悬浮剂对茄子上不同害虫的具体防治效果以及害虫低抗药性等还有待进一步研究。

本试验方法验证结果表明:茄子基质中哒螨灵和联苯肼酯及其代谢物在0.02~1 mg·L⁻¹范围内具有良好的线性关系,3个添加水平下回收率、相对标准偏差、定量检出限(LOQ)均符合试验准则要求,表示本试验方法的准确性和精密度均符合残留分析的要求。试验药品在-20℃冰箱的储存也能稳定储存6个月,证明了本试验所测数据均有效。

2018年的8地的试验结果表明:45%联苯·哒螨灵悬浮剂,用药量为制剂45 mL·hm⁻²(有效成分用量303.75 g·hm⁻²),施药2次,施药间隔7 d,采收间隔期为7 d、10 d,收获茄子中哒螨灵的残留量均小于0.053 mg·kg⁻¹,联苯肼酯的残留量均小于0.040 mg·kg⁻¹。因此建议45%联苯·哒螨灵悬浮剂,用药量为制剂303.75 g·hm⁻²(有效成分用量),于红蜘蛛发病初期施药,最多施药2次,施药方式为喷雾,安全间隔期7 d,收获的茄子中哒螨灵和联苯肼酯的残留量低。

参考文献:

- [1] 徐英,庄占兴,郭雯婷,等. 哒螨灵研究开发现状与展望[J]. 山东化工, 2016, 45(24): 34-38.
- [2] 胡文斌,薛正清. 农药哒螨灵中间体生产工艺改进[J]. 江西化工, 1999(2): 39-40.
- [3] ZHU X L, FENG X G, YUAN C W, et al. Photocatalytic degradation of pesticide pyridaben in suspension of TiO₂: identification of intermediates and degradation pathways[J]. J Mol Catal A: Chem, 2004, 214(2): 293-300.
- [4] HIRAGAKI S, KOBAYASHI T, OCHIAI N, et al. A novel action of highly specific acaricide; bifenthrin as a synergist for a GABA-gated chloride channel of Tetranychus urticae [Acari: Tetranychidae][J]. NeuroToxicology, 2012,

- 33(3): 307-313.
- [5] VAN NIEUWENHUYSE P, DEMAEGHT P, DERMAUW W, et al. On the mode of action of bifentazate: New evidence for a mitochondrial target site[J]. *Pestic Biochem Physiol*, 2012, 104(2): 88-95.
- [6] VAN LEEUWEN T, VAN NIEUWENHUYSE P, VANHOLME B, et al. Parallel evolution of cytochrome b mediated bifentazate resistance in the Citrus red mite *Panonychus citri*[J]. *Insect Mol Biol*, 2011, 20(1): 135-140.
- [7] 国家卫生健康委员会, 农业农村部, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量: GB 2763—2019[S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.
- [8] BOULAID M, AGUILERA A, CAMACHO F, et al. Effect of household processing and unit-to-unit variability of pyrifenox, pyridaben, and tralomethrin residues in tomatoes[J]. *J Agric Food Chem*, 2005, 53(10): 4054-4058.
- [9] 石卿, 郭正元, 张舜, 等. 应用液相色谱同时测定土壤中丁醚脞和哒螨灵残留量的新方法研究[J]. *湖南农业科学*, 2012(9): 54-56.
- [10] SANNINO A, BOLZONI L, BANDINI M. Application of liquid chromatography with electrospray tandem mass spectrometry to the determination of a new generation of pesticides in processed fruits and vegetables[J]. *J Chromatogr A*, 2004, 1036(2): 161-169.
- [11] 吴延灿, 戚传勇, 操海群, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定香菇中 56 种农药残留[J]. *农药学报*, 2018, 20(1): 58-66.
- [12] 陈武荣. 哒螨灵在甘蓝和土壤上的残留分析方法及消解动态研究[J]. *农技服务*, 2017, 34(12): 64-65.
- [13] 吴绪金, 马欢, 马婧玮, 等. 哒螨灵在棉花和土壤中的残留及消解动态研究[J]. *现代农药*, 2014, 13(1): 37-40.
- [14] 陈丽萍, 蔡恩兴, 郭建辉, 等. 哒螨灵在香蕉和土壤上残留消解动态[J]. *现代农药*, 2011, 10(5): 40-43.
- [15] 郭元娟, 陈子雷, 李明立, 等. 哒螨灵在苹果上的残留量检测与消解动态[J]. *农药学报*, 2007, 9(4): 419-422.
- [16] PARK E H, GO M J, CHO M S, et al. Development of analytical method and monitoring for bifentazate in commercial agricultural products[J]. *The Korean Journal of Pesticide Science*, 2010, 14(1): 21-29.
- [17] 欧阳文森, 杨仁斌, 王洁, 等. 联苯肼酯在柑橘上的残留动态及其标准溶液的贮存稳定性[J]. *果树学报*, 2016, 33(11): 1431-1438.
- [18] 国家卫生和计划生育委员会, 中华人民共和国农业部, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量: GB2763-2014 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [19] 赵翔. 松脂酸铜和联苯肼酯在柑橘中的残留分析方法及消解动态研究[D]. 广州: 华南农业大学, 2016.
- [20] 何建红, 胡选祥, 赵帅锋, 等. 联苯肼酯在草莓上的残留降解及其安全使用[J]. *浙江农业学报*, 2014, 26(5): 1268-1272.
- [21] 韩何丹, 余永新, 贺永娟, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同步检测大麦产品中唑啉草酯、炔草酯及解毒唑的残留量[J]. *食品科学*, 2020, 41(6): 292-297.
- [22] 曹春梅, 刘在松, 陈军, 等. 43%联苯肼酯悬浮剂防治茄子茶黄螨效果评价[J]. *广西植保*, 2017, 30(1): 24-25.
- [23] 宫亚军, 金桂华, 崔宝秀, 等. 联苯肼酯对智利小植绥螨的安全性及二者对二斑叶螨的联合控制作用[J]. *应用昆虫学报*, 2015, 52(6): 1459-1465.
- [24] 陈芝, 郭媛贞, 黄强, 等. 三种药剂防治茄子烟粉虱的田间药效试验[J]. *南方园艺*, 2017, 28(6): 10-12.
- [25] 覃佳. 茄子如何用杀螨剂好[J]. *农药市场信息*, 2009(23): 42.