

·研究简报·

吡螨灵在苹果上的残留量检测与消解动态

邬元娟^{*1}, 陈子雷¹, 李明立², 嵇俭², 丁蕊艳¹, 王文博¹, 杜红霞¹

(1. 山东省农业科学院 中心实验室, 济南 250100; 2. 山东省植物保护总站, 济南 250100)

摘要:研究了吡螨灵在苹果上的残留分析方法及其在苹果中的消解动态和最终残留量。吡螨灵经乙酸乙酯-丙酮(1:1, 体积比)提取后,用弗罗里硅土净化、浓缩、定容,用带ECD检测器的气相色谱仪测定。吡螨灵的最小检出量为 1.0×10^{-11} g,最低检出浓度为0.02 mg/kg,回收率在83.6%~104.1%之间,变异系数为3.0%~4.3%。2006年在山东两地的田间残留试验结果表明,吡螨灵在莱州和五莲苹果中的消解半衰期分别为4.1和3.8 d,最终残留量分别为0.059和0.040 mg/kg。

关键词:吡螨灵;苹果;半衰期;残留

中图分类号:O657.71

文献标志码:A

文章编号:1008-7303(2007)04-0419-04

Degradation Dynamics and Final Residues of Pyridaben in Apples

WU Yuan-Juan^{*1}, CHEN Zi-lei¹, LIM ing-li², JI Jian², DING Rui-yan¹
WANG Wen-bo¹, DU Hong-xia¹

(1. Central Laboratory, Shandong Academy of Agricultural Sciences, Ji nan 250100, China;

2. Institute of Plant Protection in Shandong Province, Ji nan 250100, China)

Abstract: The residue analysis method of pyridaben and its degradation dynamics and final residues in apples were studied. The pyridaben in apples were extracted by ether acetate and acetone (1:1, V/V), and then purified by Florisil and concentrated, finally determined by GC with ECD-detector. The results showed that the limit of detection was estimated to be 1.0×10^{-11} g, the limit of quantification of pyridaben in apples was 0.02 mg/kg, the recoveries ranged from 83.6%~104.1% with a coefficient variation between 3.0%~4.3%. According to the investigation of the degradation dynamics and final residues in apples in two different areas of Shandong province in 2006, the half life of pyridaben in apples was 4.1 days and 3.8 days, the final residues of pyridaben in apples was 0.059 and 0.040 mg/kg.

Key words: pyridaben; apple; half life; residue

吡螨灵(pyridaben)对螨虫具有快速击倒活性,残效期长,具有较好的应用前景^[1]。吡螨灵是脂溶性化合物,在水中的溶解度仅为0.012 mg/L^[2],几乎不溶于水。国内外对吡螨灵在水果、茶叶及胡椒中的残留已有报道^[3-8],但有关其在苹果中的消解动态尚未见报道。阮红等^[8]

用气相色谱法测定了吡螨灵在苹果中的残留量,但在检测时存在杂质峰与标样峰分离不十分完全的缺点。作者在文献基础上优化了色谱条件,简化了检测步骤,使吡螨灵标样峰完全避开了杂质峰,并取得了很好的线性关系,添加回收率较好。通过山东省一年两地的残留试验,研究了15%吡

收稿日期:2007-09-08;修回日期:2007-11-10。

作者简介: *邬元娟(1977-),女,山东济南人,通讯作者(Author for correspondence),硕士,助理研究员,主要从事农药残留检测工作。
联系电话:0531-83179302; E-mail:wu_yuanjuan@163.com

哒螨灵乳油在苹果上的消解动态和最终残留规律以及不同施药量(稀释倍数)与残留量的关系。现将研究结果简报如下。

1 材料与方 法

1.1 仪器与药剂

Agilent 6890N 气相色谱仪,带 ECD 检测器及自动进样器(美国安捷伦公司);T25 Basic 高速匀浆机(德国 IKA 公司生产)。哒螨灵(pyridaben)标准品,纯度 99%(农业部环境检测中心提供);15%哒螨灵乳油(济南绿霸化学品有限责任公司生产)。弗罗里硅土(100~200 μm)经 650 处理 4 h,存于干燥器中,使用时加 5%水平衡过夜;其他试剂均为分析纯。

1.2 田间实验及采样

1.2.1 田间实验设计 每个处理小区面积 30 m^2 (两株苹果树),重复 3 次,按消解动态、最终残留和空白对照设置不同的试验处理,小区按浓度高低顺序排列,以免交叉污染,小区间设保护行。

1.2.2 消解动态试验 分别于山东莱州和五莲两地在苹果结果后期以 15%哒螨灵乳油稀释 1 000 倍液喷药,分别于药后 1 h(喷药后当天)及 1、3、5、7、12 d 取样。每重复按东、西、南、北、中不同方位随机采摘苹果 12~15 个,四分法缩取 250 g 于 -20 冰箱中保存。

1.2.3 最终残留试验 试验地点同上。分别设稀释 1 000 倍和 1 500 倍两个施药浓度,各施药 3 次,每次间隔 7 d,分别于距最后一次施药 14、21、28、35 d 后采样,-20 下保存。

1.3 分析方法

1.3.1 样品的提取与净化 20 g 苹果样品中,加入 100 mL 乙酸乙酯-丙酮(1:1,体积比,下同),高速匀浆提取 1.0 min,过滤于 100 mL 加有 10 g 氯化钠的具塞量筒中,振荡 1 min 后静置。准确吸取 50 mL 提取液于平底烧瓶中,减压浓缩至少许,待净化。

玻璃层析柱(内径 10 mm)从下到上依次装入 2 cm 无水硫酸钠、2 g 弗罗里硅土和 2 cm 无水硫酸钠,先用石油醚-乙酸乙酯(4:1,体积比)预淋,然后上样,再用 40 mL 石油醚-乙酸乙酯(4:1)淋洗,收集全部洗脱液,浓缩,石油醚定容至 5 mL,待

气相色谱检测。

1.3.2 分析测定条件 色谱柱:BPX608,30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm ;柱温:220 保持 6 min,以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 270 $^{\circ}\text{C}$,保持 20 min;进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$,检测器温度 300 $^{\circ}\text{C}$,柱压力 0.1 MPa。采用外标法定量。在此条件下哒螨灵的保留时间为 19.139 min。

1.3.3 标准曲线制作 准确称取一定量的哒螨灵标准品,用正己烷配制成一系列不同浓度(0.1~4.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$)的标准溶液,按上述气相色谱 ECD 条件检测,以浓度 X 为横坐标、峰面积 Y 为纵坐标得到标准曲线。

2 结果与分析

2.1 方法的灵敏度及线性范围

在本研究色谱条件下,仪器的最小检出量为 1.0×10^{-11} g,方法的最低检出浓度为 0.02 mg/kg。在 0.1~4.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内得到的标准曲线方程为 $Y = 13.676X - 87.174$,相关系数 $r = 0.9988$ 。相关谱图见图 1。

2.2 添加回收率

在空白苹果中添加浓度分别为 0.02、0.10 和 1.0 mg/kg 的哒螨灵标准溶液,所得添加回收试验结果列于表 1。哒螨灵在苹果中的回收率在 82.3%~104.1% 之间,变异系数为 2.3%~3.7%,准确度和精确度均符合残留分析的要求。

2.3 哒螨灵在苹果中的消解动态

哒螨灵在苹果中的残留消解速度因地点和施药条件的不同而不同。莱州、五莲的试验结果见表 2。

2.4 哒螨灵在苹果中的最终残留

试验结果见表 3。距最后一次施药 35 d 后采样检测,稀释 1 000 和 1 500 倍两个施药浓度下哒螨灵的残留量分别为 0.059 和 0.040 mg/kg。

3 讨论

本研究方法是在文献[3~8]方法上进行改进的,方法简单、方便、提高了工作效率。通过优化色谱条件得到了较好的色谱图,并取得了很好的线性关系,回收率较高。

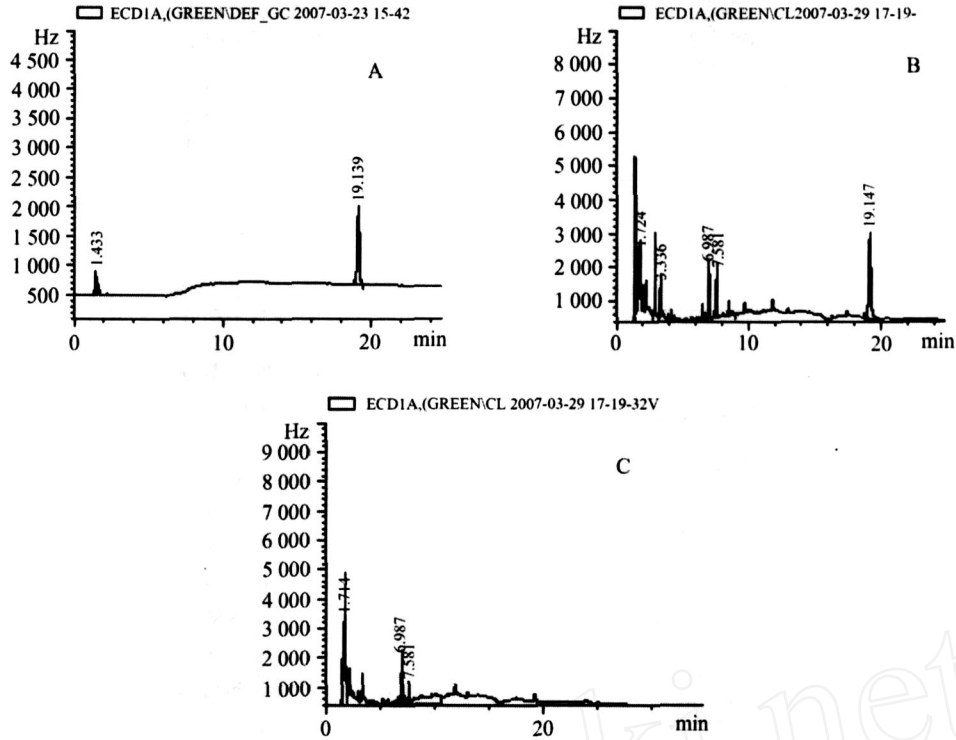


图 1 吡螨灵标准品 (A)、苹果样品 (B)和样品空白 (C)气相色谱图

Fig.1 GC spectrum of standard pyridaben (A), apple sample with pyridaben (B) and apple sample without pyridaben (C)

表 1 吡螨灵在苹果中的添加回收率

Table 1 Recoveries of pyridaben in apples

添加浓度 Fortification level /(mg/kg)	回收率 Recovery (%)	平均值 Average (%)	标准差 Standard deviation (SD)	相对标准偏差 Relative standard deviation (RSD) (%)
0.02	83.6, 84.1, 88.3	85.3	2.6	3.0
0.10	93.5, 98.9, 101.8	98.1	4.2	4.3
1.0	97.2, 103.3, 104.1	101.5	3.8	3.7

表 2 25%吡螨灵乳油在苹果中的消解动态 (2006年)

Table 2 Degradation dynamics of pyridaben in apples (2006)

施药距采收期天数 Sampling time /d	莱州 Laizhou		五莲 Wulian	
	残留量 Residue ±SD /(mg/kg)	消解率 Degradation degree (%)	残留量 Residue ±SD /(mg/kg)	消解率 Degradation degree (%)
0.042 (1 h)	0.29 ±0.01	-	0.71 ±0.02	-
1	0.14 ±0.00	51.7	0.48 ±0.01	32.4
3	0.13 ±0.001	55.2	0.36 ±0.01	49.3
5	0.067 ±0.001	76.9	0.36 ±0.01	49.3
7	0.051 ±0.001	82.4	0.18 ±0.00	74.6
12	0.034 ±0.001	88.3	0.072 ±0.001	89.9
回归方程 Regression equation	$y = 0.2013e^{-0.1672t}$		$y = 0.6734e^{-0.1816t}$	
相关系数 Correlation coefficient	$R^2 = 0.8874$		$R^2 = 0.9639$	
半衰期 (The half life of pyridaben)	$T_{1/2} = 4.1 d$		$T_{1/2} = 3.8 d$	

表 3 吡啶灵在苹果中的最终残留量 (施药 3 次)

Table 3 The final residues of pyridaben in apples (Dosing 3 times)

稀释倍数 Dilution ratio	最后一次施药 距采收期天数 Sampling time/d	残留量 Average residue \pm SD / (mg/kg)	稀释倍数 Dilution ratio	最后一次施药 距采收期天数 Sampling time/d	残留量 Average residue \pm SD / (mg/kg)
1 000	14	0.160 \pm 0.010	1 500	14	0.120 \pm 0.010
	21	0.130 \pm 0.010		21	0.071 \pm 0.001
	28	0.065 \pm 0.002		28	0.052 \pm 0.001
	35	0.059 \pm 0.003		35	0.040 \pm 0.002

目前我国尚未见有关吡啶灵在苹果中的最大残留限量 (MRL) 值的规定。参考日本 1994 年制定的吡啶灵在茶叶中的 MRL 值为 $10 \text{ mg/kg}^{[9]}$, 以及美国环境保护署 (EPA) 规定的苹果中吡啶灵的 MRL 值 ($0.5 \text{ mg/kg}^{[10]}$), 结合本试验结果, 作者建议吡啶灵在苹果中的 MRL 值为 0.5 mg/kg 。应用本方法在山东两地的检测结果表明, 吡啶灵在苹果中的消解半衰期为 4 d, 根据 FAO/WHO 规定吡啶灵对人体的每日允许摄入量 (ADI) 值为 $0.405 \text{ mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$, 认为在苹果中按推荐剂量使用吡啶灵是安全的。

参考文献:

- [1] Bureau of Quality and Technical Supervision of the People's Republic of China (国家质量技术监督局). 15% 吡啶灵乳油. HG 2803-1996 [S].
- [2] CABRAS P, ANGIUNIA, GARAU V L, et al Determination of Buprofezin, Pyridaben and Tebufenpyrad Residues by Gas Chromatography-mass Selective Detection in Clementine Citrus [J]. J Agric and Food Chem, 1998, 46: 10, 4255-4259.
- [3] ZHANG Xue-yan (张雪燕), SHANG Hui (尚慧), CHEN Jing (陈静), et al 吡啶灵在柑桔上的残留动态研究 [J]. Southwest China J Agric Sci (西南农业学报), 2005, 18 (6) 777-781.
- [4] LIU Guang-ming (刘光明), HUANG Ya-jun (黄雅俊). 吡啶灵在茶叶中残留量的研究 [J]. Pesticides (农药), 1997, 36 (3): 27-28.
- [5] LI Er-hu (李二虎), Hu Min (胡敏), WU Bing-bing (吴兵兵), et al 气相色谱法测定茶叶中三氯杀螨醇和吡啶灵的农药残留 [J]. Modern Agrochemical (现代农药), 2006, 5 (1): 20-21.
- [6] ANTONIO V, ANA A, MARIANO R, et al Pesticide Residue Levels in Peppers Grown in a Greenhouse after Multiple Applications of Pyridaben and Tralomethrin [J]. J Agric Food Chem, 2002, 50 (25): 7303-7307.
- [7] MOURAD B, ANA A, FRANCISCO C, et al Effect of Household Processing and Unit-to-Unit Variability of Pyrifenoxy, Pyridaben, and Tralomethrin Residues in Tomatoes [J]. J Agric Food Chem, 2005, 53 (10): 4054-4058.
- [8] RUAN Hong (阮虹), JI Ran (纪然), BU Fan (卜凡). Analytical Method Manual of Pesticide Residue, Vol 3 (农药残留量实用检测方法手册, 第三卷) [M]. Beijing (北京): China Agriculture Press (中国农业出版社), 2005: 203-205.
- [9] ZHUANG Wu-ji (庄无忌). The Comprehensive Compilation of National Maximum Residue Limits for Pesticides, Veterinary Drugs in Foodstuffs and Feedstuffs in the World (各国食品和饲料中农药兽药残留限量大全) [M]. Beijing (北京): China Foreign Economy And Trade Press (中国对外经济贸易出版社), 1995: 235.
- [10] US Environmental Protection Agency. Pyridaben Pesticide Tolerance, Federal Register Document [EB/OL]. 2000-07-14. <http://www.epa.gov/EPA-PEST/2000/July/Day-14/p17619.htm>

(Ed. JIN S H)