

噻螨酮在桃中的残留检测与消解动态

郭栋梁, 刘 宾, 万春燕, 毛江胜*

(山东省农业科学院中心实验室/山东省食品质量与安全检测技术重点实验室, 山东 济南 250100)

摘要:采用高效液相色谱分析技术测定了噻螨酮在桃中的残留动态和最终残留。噻螨酮的最低检出量为 1 ng, 最低检出浓度为 0.05 mg/kg, 在桃中的平均回收率为 82.4%~97.5%, 相对标准偏差为 3.00%~5.97%, 符合农药残留分析的要求。试验结果表明:噻螨酮在桃中的半衰期为 6.8 d, 按高浓度药液施药 7 d 后桃中最高残留量为 0.79 mg/kg。

关键词:噻螨酮; 桃; 残留; 消解; 高效液相色谱

中图分类号: S482.5⁺2; X592 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4942(2012)12-0103-03

Residue Detection and Degradation Dynamics of Hexythiazos in Peach

Guo DongLiang, Liu Bin, Wan ChunYan, Mao JiangSheng*

(Central Laboratory of Shandong Academy of Agricultural Sciences/Shandong Key Laboratory of Testing Technology
for Food Quality and Security, Jinan 250100, China)

Abstract The HPLC method was used to determine the degradation dynamics and final residues of hexythiazos in peach. The minimum detectable quantity of hexythiazos was 1 ng and its minimum detectable concentration was 0.05 mg/kg. Its average recovery rate was 82.4%~97.5% with the variation coefficients of 3.00%~5.97%, so it could meet the requirements for pesticide residue analysis. The half life of hexythiazos was 6.8 days in peach, so with the higher concentration of 5% hexythiazos, the minimum residue in peach was 0.79 mg/kg after applied for 7 days.

Key words Hexythiazos; Peach; Residue; Degradation; HPLC

噻螨酮(Hexythiazos), 商品名称: 尼索朗(Nissorun), 化学名称: 5-(4-氯苯基)-3-(N-环己氨基甲酰)-4-甲烷基噻唑烷-2-酮, 属于噻唑烷酮类杀螨剂。噻螨酮对多种植物害螨具有强烈的杀卵、杀幼若螨的特性, 对成螨无效, 但对接触到药液的雌成虫所产的卵具有抑制孵化的作用; 以触杀作用为主, 对植物组织有良好的渗透性, 无内吸作用, 对作物、捕食螨和益虫安全^[1,3,5]。大鼠急性经口 LD₅₀ > 5 000 mg/kg, 大鼠急性经皮 LD₅₀ > 5 000 mg/kg, 低毒, 可取代对哺乳动物毒性高、有残留和环境问题的有机磷、氨基甲酸酯、拟除虫菊酯和有机氯杀虫剂。

我国规定噻螨酮在梨果中最高残留限量值(MRL)为 0.5 mg/kg。欧盟规定噻螨酮在茶中的残留限量值(MRL)为 4 mg/kg。目前对噻螨酮的检测主要采用液相色谱法(HPLC)^[4,7]、气相色谱串联质谱法^[2,6]。本实验采用 HPLC 法对噻螨酮在桃中的残留量进行了测定, 并对其在桃中的残留消解状况进行了研究, 以期制定噻螨酮在桃中的安全使用准则提供依据。

1 材料与方法

1.1 田间试验设计

试验农药: 5% 噻螨酮乳油, 由浙江禾本农药

收稿日期: 2012-10-07

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2010CQ007)资助。

作者简介: 郭栋梁(1978-), 男, 助理研究员, 主要从事农产品质量检测与标准化工作。

* 通讯作者

化学有限公司提供;试验作物:桃;试验地点:山东莱芜;每个小区 4 棵树,随机排列,重复 3 次,设清水空白对照。施药方式为对水均匀喷雾。

1.1.1 消解动态试验 施药剂量稀释 1 000 倍喷雾一次,分别于施药后 1 小时及 1、3、7、14、21 天随机多点取样。取样部位为整个植株,取样量 1 kg,样品去核粉碎后经四分法缩分,取 250 g 用聚四氟乙烯袋封好, -20℃ 保存,备测。

1.1.2 最终残留检测 按照残留试验准则要求,设高低浓度试验区。采用高浓度施药剂量稀释 1 000 倍,低浓度施药剂量稀释 1 500 倍,同剂量下对不同小区分别施药 2 次,喷药间隔期 7 天。于最后一次施药后 3、7、14 天和收获期(21 天)随机采集桃 2 kg,样品去核粉碎后经四分法缩分,取 250 g 用聚四氟乙烯袋封好, -20℃ 保存,备测。

1.2 仪器、试剂与材料

Alliance 高效液相色谱,配 UV 检测器(美国, WATERS 公司);色谱柱:Novapak C₁₈ 4.6 × 250 mm(5 μm);HR1724 飞利浦搅拌机;KQ-500E 超声清洗器(江苏昆山仪器公司);N-EVAP 112 氮吹仪;Laborota 4000 旋转蒸发仪(德国 Heidolph);T-25 basic 匀浆机(德国 IKA);美国 SIGMA 3K30 离心机。

噻螨酮标准溶液:称取噻螨酮标准品(纯度 99.0%,农业部环境保护研究所提供)0.1 g,乙腈溶解,定容到 100 ml,作为储备液,再根据工作需要,稀释成系列浓度的标准工作液。甲醇(色谱纯);乙腈(色谱纯);二氯甲烷(分析纯);无水硫酸钠(分析纯);重蒸水。

1.3 样品的前处理

1.3.1 样品的提取 称取样品 15.0 g 于 100 ml 离心管,加 30 ml 乙腈,高速匀浆 1 min,离心,取上清液过滤入量筒。再加 30 ml 重复操作,合并上清液于量筒中,加入 NaCl 5 g,振摇静止后,取 20 ml 上清液于 250 ml 旋转蒸发瓶中,浓缩至干。用 2.0 ml 甲醇定容,10 000 r/min 离心,过 0.45 μm 滤膜后,待 HPLC 分析。

1.3.2 测定 仪器柱温:30℃;流动相:乙腈/水(70/30);流速:1.0 ml/min;检测波长:240 nm;进样体积:20 μl。

定量方法:采用标准曲线法进行定量,取系列浓度的混合标准工作液,依次进样,以峰面积 Y 和进样量(ng) X 作图,得回归直线方程为:Y = 3480X - 6300, r = 0.9999,线性范围为 0.05 ~ 2.5 μg/ml。

2 结果与讨论

2.1 样品色谱图

在上述色谱条件下,对桃样品进行色谱检测,色谱图如图 1 所示。

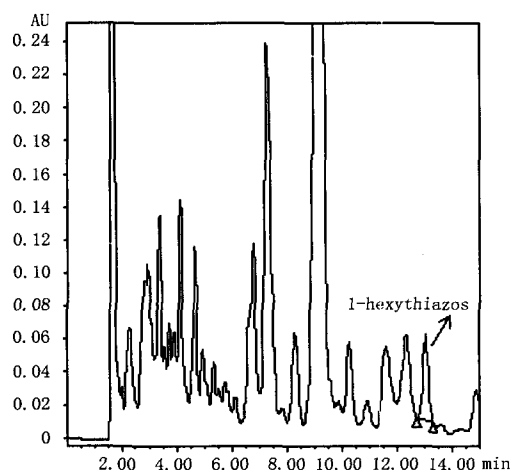


图 1 桃样品的噻螨酮色谱图

2.2 方法的加标回收率

在桃样空白样品中加入 3 种浓度的噻螨酮标样,测定回收率,结果见表 1。桃中平均回收率为 82.4% ~ 97.5%,相对标准偏差为 3.00% ~ 5.97%,可满足农药残留分析的要求。本方法的最小检出量为 1 ng,最低检出浓度为 0.05 mg/kg。

表 1 噻螨酮在桃中的添加回收率

添加浓度 (mg/kg)	回收率(%)			平均回收率 (%)	相对标准偏 差(%)
	1	2	3		
0.05	81.5	80.5	85.2	82.4	3.00
0.50	81.4	88.7	91.5	87.2	5.97
2.00	94.9	100.8	96.8	97.5	3.09

2.3 噻螨酮在桃中的消解动态

试验结果(表 2)表明,噻螨酮在桃中的原始沉积量为 0.71 mg/kg,5% 噻螨酮乳油在桃中的残留量按 $C = 0.7676e^{-0.1021T}$ 规律消解, $r = -0.9311$,半衰期($T_{1/2}$) = 6.8 d,消解规律符合一级动力学模型。

表 2 噻螨酮在桃中的消解动态结果

采样日期(d)	含量 (mg/kg)	消解率 (%)
1(h)	0.71	-
1	0.63	11.3
3	0.50	29.6
7	0.42	40.8
14	0.33	53.5
21	0.06	91.5

2.4 噻螨酮在桃中的最终残留量

5%噻螨酮乳油采用高浓度 1 000 倍稀释液和低浓度 1 500 倍稀释液两个施药剂量,施药 2 次,喷药间隔期 7 d。最后一次施药后 3、7、14、21 d 采样。施药后 21 d,桃中未检出噻螨酮(表 3)。

表 3 噻螨酮在桃中的最终残留

施药剂量	重复	残留量(mg/kg)			
		3d	7d	14d	21d
1000 倍	I	0.84	0.78	0.17	-
	II	0.65	0.49	0.26	-
	III	0.88	0.56	0.23	-
	平均	0.79	0.61	0.22	-
	1500 倍	I	0.72	0.58	0.17
	II	0.57	0.54	0.11	-
	III	0.75	0.47	0.11	-
	平均	0.68	0.53	0.13	-

3 结论

本实验建立了桃中噻螨酮残留量的检测方法,研究了其残留消解动态,操作简单,添加回收率及检出限均能满足农药残留分析的要求。残留试验结果表明:5%噻螨酮乳油在桃的半衰期为 6.8 天,降解时间较短。5%噻螨酮在害虫发生期

施药,按设计的施药量和采收间隔期测定桃中的残留量,最高为 0.79 mg/kg,收获期末检出残留。根据我国对噻螨酮在梨果中 MRL 值的规定(0.5 mg/kg),建议低浓度施药并且采摘间隔期为 14 天时,食用较为安全。

参 考 文 献:

- [1] 中华人民共和国农业部. 农业行业标准:农药残留试验准则(NY/T 788-2004)[S]. 北京:中国农业出版社,2004.
- [2] 朱涛,周宏琛,闫秋成,等. 气相色谱-质谱联用法测定大蒜中的啉霉胺、噻螨酮残留量[J]. 分析实验室,2007,26(10):72-75.
- [3] 敖秋春,付志飞. 5%噻螨酮乳油防治柑桔红蜘蛛药效试验简报[J]. 江西农业科技,2004,5:13.
- [4] 董静,宫小明,张立,等. QuEChERS2 高效液相色谱法检测蔬菜中的吡虫啉、虫酰肼、阿维菌素和噻螨酮[J]. 分析实验室,2008,27(3):92-94.
- [5] 郑立庆,刘国光,孙德智. 噻螨酮与阿维菌素不同配比对橘全爪螨室内毒力测定[J]. 福建果树,2011,3:51-54.
- [6] 张耀海,赵其阳,焦必宁,等. 气相色谱-质谱联用快速检测柑橘中 55 种农药残留[J]. 食品与发酵工业,2010,7:135-138,143.
- [7] 赵一晖,杨大鹏,李青. 水果中噻螨酮残留量检测技术研究[J]. 中国卫生检验杂志,2007,1:91,185.
- [8] 王升吉,杨崇良,尚佑芬,等. 免疫分析法在农药残留检测中的应用及前景[J]. 山东农业科学,2005,4:72-75.
- [9] 刘庆娟,刘永杰,于毅,等. 二斑叶螨抗性种群对 6 种杀螨剂的敏感性测定[J]. 山东农业科学,2011,12:67-69.
- [10] 田寿乐,许林,沈广宁,等. 红蜘蛛不同防治效果对板栗生长结实的影响[J]. 山东农业科学,2012,44(4):84-85,90.