

◆ 环境与残留 ◆

联苯菊酯在小麦和土壤中的残留消解动态

丁蕊艳^{1,2}, 郭长英^{1,2}, 方丽萍^{1,2}, 李慧冬^{1,2}, 陈子雷^{1,2,3*}

(1. 山东省农业科学院 农业质量标准与检测技术研究所, 济南 250100 2. 山东省食品质量与安全检测技术重点实验室, 济南 250100 3. 山东师范大学 生命科学学院, 济南 250014)

摘要:为评价联苯菊酯在小麦上使用的安全性,开展联苯菊酯在小麦和土壤中的残留试验研究。田间试验结果表明,联苯菊酯在小麦植株和土壤中的消解行为均符合一级降解动力学方程,其消解半衰期分别为6.4~15.3 d、12.3~18.0 d。收获期小麦植株、小麦籽粒和土壤中联苯菊酯残留量分别为0.042~1.226 mg/kg、小于0.010~0.022 mg/kg、小于0.010~0.053 mg/kg。

关键词:联苯菊酯;小麦;土壤;消解动态;残留

中图分类号:TQ 450.2⁺⁶³ 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2019.06.011

Residues and Decline Dynamics of Bifenthrin in Wheat and Soil

Ding Rui-yan^{1,2}, Guo Chang-ying^{1,2}, Fang Li-ping^{1,2}, Li Hui-dong^{1,2}, Chen Zi-lei^{1,2,3*}

(1. Institute of Quality Standards and Testing Technology for Agricultural Products, Shandong Academy of Agricultural Sciences, Jinan 250100, China; 2. Key Laboratory of Food Quality and Safety Testing Technology of Shandong Province, Jinan 250100, China; 3. College of Life Sciences, Shandong Normal University, Jinan 250014, China)

Abstract: In order to evaluate the safety of bifenthrin in wheat, the residues of bifenthrin in wheat and soil were studied. Field experiments were conducted in three different locations during two years. The results showed that the degradation behaviors of bifenthrin in wheat plants and soils met the first-order kinetics equation with the half-lives of 6.4-15.3 days and 12.3-18.0 days, respectively. The final residues of bifenthrin in plant, wheat seeds, and soils were 0.042-1.226 mg/kg, less than 0.010-0.022 mg/kg, less than 0.010-0.053 mg/kg.

Key words: bifenthrin; wheat; soil; decline dynamics; residue

联苯菊酯,化学名称为(Z)-(1*RS*,3*RS*)-2,2-二甲基-3-(2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯基)环丙烷羧酸-2-甲基-3-苯基苯酯,是由富美实公司开发的一种低毒、广谱、高效的拟除虫菊酯类杀虫剂^[1]。其具有很强的触杀和胃毒作用,无内吸、熏蒸作用,广泛用于防治棉花、果树、茶树、蔬菜等作物上的鳞翅目幼虫、粉虱、蚜虫、瘿螨等害虫、害螨。联苯菊酯的杀虫谱广,作用迅速,在土壤中不移动,对环境较为安全,持效期较长^[2]。张威等^[3]研究表明联苯菊酯与吡虫啉配比(1:5)对麦长管蚜的防治有增效作用。

近年来,随着人们对食品安全问题关注度的提高,各国对联苯菊酯的使用也提出了更严苛的标

准。2017年,欧盟修订了联苯菊酯在食品中的最大残留限量。其中,联苯菊酯在根茎类蔬菜中的残留限量由0.05 mg/kg改为0.01 mg/kg^[4]。2018年,欧盟修订了含联苯菊酯的植保产品的使用条件,规定含联苯菊酯的植保产品仅能用于固定结构的温室中,欧盟成员国应在2018年6月19日前修订或撤销授权含联苯菊酯植保产品的使用,最晚可宽限1年^[5]。根据加拿大有毒物质管理政策,联苯菊酯属于1类物质,因此加拿大有害生物管理局(PMRA)计划对富美实公司的杀虫剂联苯菊酯产品实施3年逐步淘汰计划,将从2020年12月31日起全面禁用联苯菊酯^[6]。

目前,联苯菊酯在甘蓝、茶叶、棉花、番茄等作

收稿日期:2019-03-27

基金项目:山东省农业科学院农业科技创新工程项目“农业检验检测公共服务平台”(CXGC2017A03)

作者简介:丁蕊艳(1978—),女,济南市人,硕士,副研究员,主要从事农产品残留检测技术及环境行为研究。E-mail: zengding-1978@163.com

通信作者:陈子雷(1974—),男,山东省潍坊市人,硕士,研究员,主要从事农产品残留检测技术及环境行为研究。E-mail: CZL7274@163.com

物上的残留研究在国内外已有报道^[7-12]。残留分析方法多采用气相色谱法^[13-17]、气相色谱-质谱联用法^[18-19]等。杜红霞等^[20]研究了联苯菊酯在小麦中的残留消解动态,最低检出浓度为0.05 mg/kg。联苯菊酯与其他农药的混剂在小麦及土壤中的残留研究未见报道。

本研究采用QuEChERS方法净化,以及有较好精确性和灵敏度的GC-ECD检测小麦和土壤中残留的联苯菊酯,该方法最低检出浓度为0.01 mg/kg。根据参考文献^[21]设计田间试验,检测30%联苯·吡虫啉悬浮剂施用于小麦田后,联苯菊酯在小麦及土壤中的消解动态和最终残留,为该药在小麦上的科学合理使用及限量研究提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

气相色谱仪Agilent 6890N ECD,带自动进样器,美国安捷伦公司;高速匀浆机T25 Basic型,德国IKA公司;超声波提取器KQ-500型,昆山市超声仪器有限公司;旋转蒸发器,德国Heidolph LABOROTA 4000。

30%联苯·吡虫啉悬浮剂(含5%联苯菊酯、25%吡虫啉);联苯菊酯标准品,农业农村部环境保护科研监测所(天津);乙腈、正己烷均为色谱纯;氯化钠、无水硫酸钠均为分析纯;吸附剂Agilent Sample Prep Solutions。

1.2 试验设计

2016—2017年,在山东省济南市、黑龙江省哈尔滨市和北京市等3个地点进行了30%联苯·吡虫啉悬浮剂中联苯菊酯在小麦和土壤中的消解动态和最终残留试验。按照《农药残留试验准则》设计试验小区,小区面积30 m²,重复3次,随机排列,小区间设保护带,另设对照小区。

1.2.1 消解动态试验

施药时期为小麦蚜虫始盛期,手动喷雾器喷雾,施药时应保证用于动态试验的小麦均匀着药。30%联苯·吡虫啉悬浮剂制剂用量为135 mL/hm²(有效成分用量为40.5 g/hm²),施药1次,并于施药后0(施药后药液基本风干的2 h内)、1、3、5、7、10、14、20、30、45 d采集植株样品。处理重复3次,处理间设保护隔离区,另设清水空白对照。

另选一块30 m²的地块,单独施药,30%联苯·吡虫啉悬浮剂制剂用量135 mL/hm²(有效成分用量为40.5 g/hm²),施药1次,并于施药后0(施药后药液基本风干的2 h内)、1、3、5、7、10、14、20、30、45 d采集

植株样品,另设清水空白对照。

1.2.2 最终残留

设两个施药剂量:低剂量为有效成分用量27.0 g/hm²,高剂量为有效成分用量40.5 g/hm²。每个剂量设1次和2次施药处理,每个处理设3次重复,小区面积30 m²,按照试验设计时间开始第1次施药,施药间间隔7 d。采样时间距末次施药分别间隔14、21、28 d。另设清水空白对照,处理间设保护带。收获时分别采集小麦植株、籽粒、土壤样品。

1.3 分析方法

1.3.1 样品提取

称取2.5 g处理好的小麦植株样品于离心管中,加入2~3 g氯化钠和40 mL乙腈,高速匀浆提取1 min。分别称取土壤和磨碎的小麦籽粒样品5.0 g于离心管中,加入少量水及40 mL乙腈,超声波提取30 min。将上述装有植株、土壤、小麦籽粒样品的离心管8 000 r/min离心5 min后静置,待净化。

1.3.2 净化

取10 mL上清液于Agilent Sample Prep Solutions净化管中,充分振摇后涡旋、离心、静置。取5 mL上清液于旋转蒸发器上浓缩至近干,正己烷定容至2.5 mL,待测。

1.3.3 色谱测定条件

色谱柱:BPX608,25 m×0.32 mm×0.25 μm;柱温:210℃保持4 min,以40℃/min升至250℃,保持4 min,以30℃/min升至280℃,保持8 min,以30℃/min升至300℃,保持1 min;进样口温度:250℃;检测器温度:300℃;柱压力:43.58 kPa;进样量:2 μL;分流比:2:1。

2 结果与分析

2.1 方法的灵敏度及线性范围

在上述色谱条件下,小麦籽粒、植株和土壤样品中联苯菊酯的最小检出量为 5×10^{-3} ng。将100 μg/mL联苯菊酯标准溶液用正己烷稀释配得1.000、0.500、0.100、0.050、0.010、0.005 μg/mL标准溶液,在上述气相色谱条件下进行测定,以联苯菊酯标准溶液质量浓度与监测离子峰面积绘制标准曲线。标样线性方程为 $y=214\,165x+1\,124.3$,相关系数为0.999 8。表明联苯菊酯质量浓度与色谱峰面积在一定范围内呈良好的线性关系。

2.2 方法的准确度和精密度

在小麦籽粒和土壤的空白样品中分别添加0.01、0.50、1.00 mg/kg联苯菊酯标准溶液,在小麦植

株空白样品中分别添加0.02、0.50、1.00 mg/kg联苯菊酯标准溶液,每个添加水平重复5次,按上述分析

方法测定联苯菊酯在小麦籽粒、植株和土壤中的回收率和相对标准偏差,结果见表1。

表1 联苯菊酯在小麦籽粒、土壤和植株中的回收率和相对标准偏差($n=5$)

样品	添加水平/ (mg·kg ⁻¹)	回收率/%					平均值	相对标准偏差/%
		1	2	3	4	5		
小麦籽粒	0.01	107	114	110	115	113	112	2.8
	0.50	95	95	96	96	97	96	0.9
	1.00	98	100	99	100	100	99	0.8
土壤	0.01	101	96	108	92	106	101	6.5
	0.50	97	89	83	89	85	89	10.0
	1.00	98	98	100	99	103	100	2.1
小麦植株	0.02	92	86	91	83	89	88	4.1
	0.50	86	84	86	84	89	86	2.4
	1.00	97	95	95	94	100	96	2.8

在添加水平为0.01~1.00 mg/kg时,联苯菊酯在小麦籽粒和土壤中的平均回收率分别为96%~112%和89%~101%,相对标准偏差分别为0.8%~2.8%和2.1%~10.0%;在添加水平为0.02~1.00 mg/kg时,联苯菊酯在小麦植株中的平均回收率为86%~96%,相对标准偏差为2.4%~4.1%。根据添加回收率试验,联苯菊酯在小麦籽粒和土壤中的最低检出浓度为0.01 mg/kg,在小麦植株中的最低检出浓度为0.02 mg/kg。

2.3 联苯菊酯在小麦植株和土壤中的残留消解动态

联苯菊酯在小麦植株和土壤中的消解动态试验结果见表2。联苯菊酯在小麦植株和土壤中的残留量随时间延长逐渐降低,消解动态符合一级动力学方程 $C_t=C_0e^{-kt}$ 。

从表2可以看出,联苯菊酯在小麦植株中的消解半衰期为6.4~15.3 d,在土壤中的消解半衰期为12.3~18.0 d;半衰期均较短,该药属于易降解农药(半衰期小于30 d)。可能是由于植物的生长代谢加快了联苯菊酯的代谢速度,且联苯菊酯属于难淋溶农药,主要驻留在0~5 cm的土柱中^[22],因此联苯菊酯在植株中的降解速度比在土壤中的降解速度快。

表2 联苯菊酯在小麦植株、土壤中的残留消解动态

试验地点	年份	样品	消解动态方程	相关系数	半衰期/d
济南市	2016	植株	$C_t=0.2059e^{-0.0464t}$	0.8719	14.9
		土壤	$C_t=0.0942e^{-0.0439t}$	0.9142	15.8
	2017	植株	$C_t=0.1780e^{-0.0618t}$	0.9381	11.2
		土壤	$C_t=1.5190e^{-0.0565t}$	0.9012	12.3
哈尔滨市	2016	植株	$C_t=0.7496e^{-0.1085t}$	0.9474	6.4
		土壤	$C_t=0.2330e^{-0.0489t}$	0.8601	14.2
	2017	植株	$C_t=0.6646e^{-0.0733t}$	0.8667	9.5
		土壤	$C_t=0.3941e^{-0.0527t}$	0.9411	13.1
北京市	2016	植株	$C_t=0.3892e^{-0.0453t}$	0.8499	15.3
		土壤	$C_t=0.1586e^{-0.0389t}$	0.9127	17.8
	2017	植株	$C_t=0.7694e^{-0.0900t}$	0.9474	7.7
		土壤	$C_t=0.1208e^{-0.0385t}$	0.8714	18.0

2.4 联苯菊酯在小麦植株、籽粒和土壤中的最终残留量

最终残留试验结果见表3。从试验结果可以看出,由于30%联苯·吡虫悬浮剂施药次数与施药剂量不同,联苯菊酯在小麦植株、籽粒及土壤中的残留量也不同。联苯菊酯在小麦植株中的最终残留量为0.042~1.226 mg/kg,在小麦籽粒中的最终残留量小于0.010~0.022 mg/kg,在土壤中的最终残留量小于0.010~0.053 mg/kg。

表3 联苯菊酯在小麦植株、籽粒及土壤中的最终残留量

采收间隔期/d	有效成分用量/ (g·hm ⁻²)	植株中最终残留量/(mg·kg ⁻¹)		籽粒中最终残留量/(mg·kg ⁻¹)		土壤中最终残留量/(mg·kg ⁻¹)	
		施药1次	施药2次	施药1次	施药2次	施药1次	施药2次
14	27.0	0.058~0.253	0.119~0.749	<0.010	<0.010	<0.010~0.039	<0.010~0.042
	40.5	0.083~0.289	0.220~1.226	<0.010~0.012	<0.010~0.022	<0.010~0.049	<0.010~0.053
21	27.0	0.048~0.219	0.045~0.210	<0.010	<0.010	<0.010~0.051	<0.010~0.042
	40.5	0.063~0.283	0.087~0.406	<0.010	<0.010	<0.010~0.044	<0.010~0.046
28	27.0	0.042~0.069	0.042~0.137	<0.010	<0.010	<0.010~0.031	<0.010~0.035
	40.5	0.061~0.155	0.069~0.297	<0.010	<0.010	<0.010~0.042	<0.010~0.043

3 结论

本试验中小麦植株、土壤、小麦籽粒样品经乙腈提取, QuEChERS方法净化, 并采用气相色谱电子捕获检测器检测了联苯菊酯残留量。结果表明, 小麦籽粒和土壤中联苯菊酯添加水平为0.01~1.00 mg/kg时, 平均回收率为89%~112%, 相对标准偏差为0.8%~10.0%; 小麦植株中联苯菊酯添加水平为0.02~1.00 mg/kg时, 平均回收率为86%~96%, 相对标准偏差为2.4%~4.1%。本试验中联苯菊酯在小麦籽粒和土壤中的最低检出浓度均为0.01 mg/kg, 在植株中的最低检出浓度为0.02 mg/kg。方法前处理操作简单、经济、快速, 检测方法线性关系良好, 灵敏度、准确度和精密性均符合农药残留分析要求。

联苯菊酯在小麦植株和土壤中的残留消解均符合一级动力学方程, 其在小麦植株中的消解半衰期为6.4~15.3 d, 在土壤中的消解半衰期为12.3~18.0 d, 表明联苯菊酯属易降解农药, 且在植株中的消解速率大于在土壤中的消解速率。目前, 我国规定小麦上联苯菊酯的最大残留限量为0.5 mg/kg^[23]。30%联苯·吡虫啉悬浮剂于小麦蚜虫始盛期按照推荐最大剂量(有效成分用量27.0 g/hm²)施药1次, 收获期小麦籽粒中联苯菊酯残留量均低于方法最低检出浓度(0.01 mg/kg), 按照1.5倍最大剂量(有效成分用量40.5 g/hm²), 最多施药2次, 小麦籽粒中联苯菊酯残留量最高为0.022 mg/kg, 低于我国规定的农药最大残留限量(0.5 mg/kg)。

参考文献

- [1] 刘长令. 世界农药信息手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 12-14.
- [2] 李新. 拟除虫菊酯类杀虫剂研发及市场概况 [J]. 农药, 2016, 55 (9): 625-630.
- [3] 张威, 谢威升, 李大鹏. 吡虫啉与联苯菊酯混配对象长管蚜的毒力及增效作用 [J]. 甘肃农业科技, 2015 (3): 41-43.
- [4] 国家质量监督检验检疫总局. 欧盟修订联苯菊酯等在食品中的最大残留限量 [EB/OL]. (2017-02-28) [2019-03-27]. http://www.aqsq.gov.cn/xxgk_13386/tzdt/gzdt/201702/t20170228_483306.htm.
- [5] 食品法规中心. 欧盟修订含联苯菊酯的植保产品使用条件 [EB/OL]. (2018-02-26) [2019-03-27]. <http://law.foodmate.net/show-193257.html>.
- [6] 朴秀英. 加拿大计划逐步淘汰联苯菊酯产品登记 [J]. 农药科学与管理, 2018, 39 (2): 40.
- [7] 王世英, 黄日林, 李梓豪, 等. 联苯菊酯在甘蓝及土壤中的消解动态 [J]. 华南农业大学学报, 2016, 37 (3): 82-85.
- [8] Gao N, Guo X, Zhang K, et al. High-Performance Liquid Chromatography and Gas Chromatography-Mass Spec-Trometry Methods for the Determination of Imidacloprid, Chlorpyrifos, and Bifenthrin Residues in Tea Leaves [J]. In-strum Sci Technol, 2014, 42 (3): 267-277.
- [9] 李玮, 贾彦博, 林伟杰, 等. 分散固相萃取净化-气相色谱-质谱联用法测定茶叶中7种杀螨杀虫类农药残留 [J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8 (9): 3485-3490.
- [10] 张秀丰, 翟硕莉, 杨亚君, 等. 改良的QuEChERS-气相色谱-质谱联用法测定茶叶中多种农药残留 [J]. 分析试验室, 2018, 37 (5): 524-528.
- [11] 方丽萍, 邬元娟, 李瑞菊, 等. 联苯菊酯在棉花和土壤中的残留和降解行为研究 [J]. 生态环境学报, 2012, 21 (7): 1493-1497.
- [12] Chauhan R, Monga S, Kumari B. Dissipation and Decontamination of Bifenthrin Residues in Tomato (Lycopersicon esculentum Mill) [J]. B Environ Contam Tox, 2012, 89 (1): 181-186.
- [13] 荣维广, 朱铭洪, 何雨恬, 等. 新型QuEChERS技术气相色谱电子捕获检测器检测青菜中联苯菊酯和溴氰菊酯 [J]. 农药, 2018, 57 (8): 589-592.
- [14] 王锦, 刘世军, 唐志书, 等. 气相色谱法检测大枣中联苯菊酯农药残留 [J]. 陕西农业科学, 2018, 64 (9): 12-13.
- [15] 李飞飞, 魏悦, 张海艳, 等. 气相色谱法同时测定枸杞中联苯菊酯、硫丹和高效氯氟氰菊酯的残留 [J]. 湖北农业科学, 2016, 55 (1): 183-185.
- [16] 胡艳, 余术, 陈聪, 等. 固相萃取-GC-ECD法测定草莓中的4种菊酯类农药 [J]. 轻工科技, 2018, 34 (5): 113-114.
- [17] 吴延灿, 商鲁宁, 戚传勇, 等. 毛木耳中拟除虫菊酯杀虫剂多残留分析方法 [J]. 安徽农业大学学报, 2017, 44 (4): 654-658.
- [18] 郭红勤, 詹磊, 宋耀英, 等. 气相色谱法与气相色谱-质谱联用法测定卷心菜粉中联苯菊酯、溴虫腈和氟虫腈 [J]. 中国卫生检验杂志, 2018, 28 (4): 409-411.
- [19] 朱亚娟, 李红叶, 左迪晓雪, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱联用法测定卷心菜粉中联苯菊酯 [J]. 中国卫生检验杂志, 2017, 27 (11): 1536-1538.
- [20] 杜红霞, 张树秋, 陈子雷, 等. 联苯菊酯在小麦和土壤中的残留和降解行为研究 [J]. 山东农业科学, 2016, 48 (10): 125-128.
- [21] 王运浩, 季颖, 龚勇, 等. 农药登记残留田间试验标准操作规程 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [22] 许佳彬, 郑钊, 王璐芳, 等. 三种拟除虫菊酯类农药在砂土和壤土中的淋溶行为 [J]. 农药学报, 2018, 20 (6): 797-802.
- [23] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 农业部, 食品药品监督管理总局. GB 2763—2016国家食品安全标准食品中农药最大残留限量 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.

(责任编辑: 范小燕)