

联苯菊酯、氯氟氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯在马铃薯中的稳定性研究

房芳, 宁晖*, 应美蓉, 邵亮亮, 杜文凯, 杜京霖, 高梦莎

(浙江省粮油产品质量检验中心, 杭州 310012)

摘要: 目的 对4种拟除虫菊酯类农药联苯菊酯, 氯氟氰菊酯, 氰戊菊酯, 溴氰菊酯在马铃薯中的稳定性进行评估。**方法** 通过在马铃薯基质中加入梯度为0.02、0.05、0.08 $\mu\text{g/g}$ 的4种农药标准溶液, 放置于常温(20 $^{\circ}\text{C}$)、4 $^{\circ}\text{C}$ 和-18 $^{\circ}\text{C}$ 环境中, 间隔一段时间对其农药残留进行检测。**结果** 联苯菊酯在马铃薯基质中的稳定性好, 放置50 d残留量仍可保持在90%~110%之间, 其余3种拟除虫菊酯类农药稳定性较差, 在不同环境中储藏2个月后残留量降低至10%~80%之间。**结论** 本研究提示氯氟氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯稳定性低, 在农产品储藏过程中会降解, 可作为低毒农药使用。同时在各级实验室间比对和考核过程中, 应对上述参考物质的稳定性进行严格考察。

关键词: 联苯菊酯; 氯氟氰菊酯; 氰戊菊酯; 溴氰菊酯; 稳定性

Study on the stability of bifenthrin, cypermethrin, fenvalerate and deltamethrin in potato matrix

FANG Fang, NING Hui*, YING Mei-Rong, SHAO Liang-Liang, DU Wen-Kai,
DU Jing-Lin, GAO Meng-Sha

(Zhejiang Grain and Oil Product Quality Inspection Center, Hangzhou 310012, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the stability of four major pyrethroid pesticides bifenthrin, cyhalothrin, fenvalerate, decamethrin using potato as matrix. **Methods** The mixed standard solution of four major pyrethroid pesticides was spiked into potato matrix at 0.02, 0.05 and 0.08 $\mu\text{g/g}$ as low, medium and high level. The residue of pesticides was analyzed at intervals after storage at room temperature (20 $^{\circ}\text{C}$), 4 $^{\circ}\text{C}$ and -18 $^{\circ}\text{C}$. **Results** Bifenthrin has high stability in potato matrix because its residue could be remained at 90%-110% after 50 days storage. Other three kinds of pyrethroid pesticides have low stability. Their residue sunk to 10%-80% after two months storage in different environments. **Conclusion** The present study indicates that the cyhalothrin, fenvalerate and decamethrin can be used as low-toxic pesticides because of its instability. It also suggests that the stability of reference material should be strictly controlled during the inter-laboratory validation.

KEY WORDS: bifenthrin; cypermethrin; fenvalerate; deltamethrin; stability

*通讯作者: 宁晖, 工程师, 主要研究方向为粮油质量安全检测。E-mail: ningh@yeah.net

*Corresponding author: NING Hui, Engineer, Zhejiang Grain and Oil Product Quality Inspection Center, No.148, Wen San Road, Hangzhou 310012, China. E-mail: ningh@yeah.net

1 引言

马铃薯(学名: *Solanum tuberosum* L.), 又名土豆, 属茄科一年生草本植物, 块茎可供食用, 是全球第四大重要的粮食作物, 仅次于小麦、稻谷和玉米。马铃薯主要生产国有中国、俄罗斯、印度、乌克兰、美国等, 其中中国是世界马铃薯总产量最多的国家^[1,2]。土豆在种植过程中不可避免地会使用农药来防治病虫害, 从而提高土豆的产量及品质。但是农药的不科学使用将会导致农药残留, 进而对人类健康造成严重危害^[3]。拟除虫菊酯类农药是继有机氯、有机磷和氨基甲酸酯类农药后兴起的一类新型广谱杀虫剂, 由于其具有高效、低毒、低残留、易于降解等特点而被广泛应用于马铃薯的害虫防治。大多数拟除虫菊酯类农药半衰期较短, 施用后很快就被降解代谢, 也存在部分半衰期较长的拟除虫菊酯, 具有光、热稳定性, 很难在自然条件下快速降解^[4-8]。然而, 目前尚缺乏对拟除虫菊酯类农药用于马铃薯后的降解情况的系统性的研究。为了了解拟除虫菊酯类农药在马铃薯中的降解过程, 本研究选择联苯菊酯、氯氟氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯4种代表性的拟除虫菊酯类农药进行研究, 将4种菊酯在马铃薯基质中进行了高、中、低3梯度的加标, 分析了在不同温度、不同时间下4种菊酯的降解过程, 从而模拟拟除虫菊酯在施用后储藏过程中的降解曲线。该研究为拟除虫菊酯在马铃薯的施用方法及剂量提供了理论基础和数据支撑。

2 材料与方 法

2.1 仪器与试剂

7890B 型气相色谱仪(配置 ECD 检测器, 美国 Agilent 公司); T25 型高速匀浆机(德国 IKA 公司); R210 旋转蒸发器(瑞士 BÜCHI 公司); Mega BE-Fl 弗洛里矽固相萃取柱(1 mg 6 mL, 美国 Agilent 公司)。

农药标准溶液: 联苯菊酯、氯氟氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯4种标准品均为纯品单体(浓度 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 纯度 >99%, 上海市农药研究所有限公司), 采用正己烷稀释, 配成浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的储备液, -18 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存; 乙腈、正己烷、丙酮(色谱纯, 德国默克公司); 氯化钠(优级纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

2.2 实验方法

本文中的4种拟除虫菊酯类农药的提取、净化、检测参照了中华人民共和国农业行业标准 NY/T761-2008 《蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定》^[9]进行, 根据实验室的具体条件对色谱条件进行优化。

2.2.1 样品的制备

市场购买 2 kg 马铃薯, 用榨汁机粉碎成匀浆。在 50 mL 离心管中分别准确称取 25.0 g 土豆, 分别在每个试管中加入标准储备液 50、125、250 μg , 混合均匀, 相当于制成浓度为 0.02、0.05、0.08 $\mu\text{g}/\text{g}$ 3个梯度的加标样品。将制成的加标样品分别放置于常温(20 $^{\circ}\text{C}$)、4 $^{\circ}\text{C}$ 和 -18 $^{\circ}\text{C}$ 环境中储存。储存一定的时间后进行农药残留量的检测。

2.2.2 样品的提取

25 g 样品用 50 mL 乙腈全部转移至 250 mL 烧杯中, 高速均质(转速 10000 r/min)2 min, 过滤至装有 7 g 氯化钠的 100 mL 比色管中, 氯化钠使用前需在 140 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘 4 h。剧烈振摇 1 min, 静置分层 30 min。准确移取上清液 10.00 mL 至 250 mL 旋转蒸发瓶中, 40 $^{\circ}\text{C}$ 旋蒸至近干, 加 2.0 mL 正己烷溶解, 得样品提取液, 待净化。

2.2.3 样品的净化

净化柱依次用 5.0 mL 丙酮:正己烷(10:90, V:V)、5.0 mL 正己烷预淋洗, 条件化, 当溶剂液面到达吸附柱表面时, 立即加入 2.0 mL 样品提取液(2.2.2), 用 15 mL 刻度管接收淋洗液, 用 5.0 mL 丙酮+正己烷(10:90, V:V)冲洗旋蒸瓶后淋洗弗洛里矽柱, 并重复 1 次。将盛有淋洗液的离心管置于氮吹仪上, 50 $^{\circ}\text{C}$ 吹至小于 5 mL, 用正己烷定容至 5.0 mL, 混匀, 待测液。

2.3 色谱条件

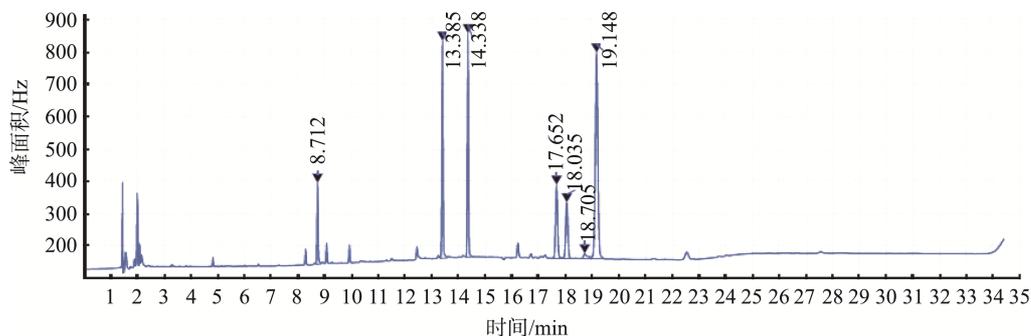
色谱柱为 HP-5(30 mm \times 0.320 mm, 0.25 μm)美国安捷伦, 进样口温度为 250 $^{\circ}\text{C}$, 检测器温度为 320 $^{\circ}\text{C}$, 升温程序为以 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从 90 $^{\circ}\text{C}$ 升至 150 $^{\circ}\text{C}$, 再由 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 270 $^{\circ}\text{C}$, 保持 8 min, 最后以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 300 $^{\circ}\text{C}$, 保持 10 min。进样方式为 5:1 分流, 进样量为 1 μL ; 载气为氮气, 恒流模式, 流量为 30 mL/min。

3 结果与分析

3.1 单一实验室方法学验证

3.1.1 标准曲线

由于本研究的加标梯度为 0.02、0.05、0.08 $\mu\text{g}/\text{g}$, 因此标准曲线设定为 0.01、0.02、0.05、0.08、0.1、0.12 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 6个点。为了减少标准品自身浓度的变化导致实验数据的不准确性, 在配制完标准品后, 将标准品分装至进样瓶中, -20 $^{\circ}\text{C}$ 密封保存。在每次测量实验样品的同时进行标准曲线的测试。通过比对不同进样批次的标准曲线结果可知, 标准品经过分装、密封低温保存, 峰面积基本保持不变, 线性 r^2 均能达到大于 0.99。4种拟除虫菊酯混合标准色谱图及出峰顺序见图1, 标准曲线图及线性回归方程见图2。



注: 1 联苯菊酯; 2、3 氯氟氰菊酯; 4、5 氰戊菊酯; 6、7 溴氰菊酯。

图 1 4 种拟除虫菊酯混合标准色谱图, 浓度, 0.08 $\mu\text{g}/\text{mL}$

Fig.1 Standard chromatogram of 4 kinds of pyrethroid pesticides, concentration, 0.08 $\mu\text{g}/\text{mL}$

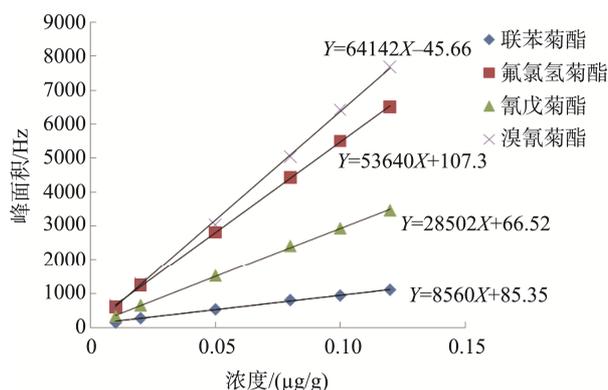


图 2 4 种拟除虫菊酯标准曲线及线性回归方程

Fig.2 Standard curve and linear regression equation of 4 kinds of pyrethroid pesticides

3.1.2 方法回收率和日间精密度

为了验证实验的准确性, 对马铃薯中加入的拟除虫菊酯类农药进行方法回收率和日间精密度的检测。采用 2.2.1 的方法每日新制备 3 个梯度的样品, 按照 2.2.2、2.2.3 的方法对加标样品进行提取和净化, 最后在 1.3 的色谱条件下进行检测, 重复平行样本 3 次, 结果见表 1。验证结果表明, 该方法的回收率在 91%~107% 之间, 符合欧盟 2002/657/EC 法规^[10]在 20~80 $\mu\text{g}/\text{g}$ 浓度下, 回收率应在 80%~110% 之间的要求。精密度验证与方法回收率验证相同, 重复检测 3 d, 每天重复平行样本 3 次, 结果见表 2。由于数据量较大, 每天的实测值为 3 样本的平均值。验证结果显示该方法日间精密度在 0.7%~5.5% 之间, 符合欧盟 2002/657/EC 法规在该浓度下日间精密度小于 20% 的要求。

表 1 方法回收率($n=3$)
Table 1 Method recovery($n=3$)

加标浓度/ $(\mu\text{g}/\text{g})$	回收率/%					
	平行 1	平行 2	平行 3	平均值	标准偏差/%	
0.02	联苯菊酯	93.90	94.86	93.03	93.93	0.92
	氯氟氰菊酯	99.00	98.95	97.73	98.56	0.72
	氰戊菊酯	90.26	91.25	92.34	91.30	1.04
	溴氰菊酯	92.04	91.98	89.88	91.30	1.23
0.05	联苯菊酯	92.99	94.03	92.01	93.01	1.01
	氯氟氰菊酯	96.82	96.25	96.46	96.51	0.29
	氰戊菊酯	94.89	94.00	93.17	94.03	0.86
	溴氰菊酯	95.66	94.05	92.38	94.03	1.64
0.08	联苯菊酯	94.02	93.86	93.52	93.80	0.26
	氯氟氰菊酯	99.25	98.02	97.25	98.25	1.01
	氰戊菊酯	104.23	106.58	105.00	105.27	1.20
	溴氰菊酯	106.23	105.02	104.56	105.27	0.86

3.2 空白基质的测定

本次实验采用加标回收的方法测定 4 种菊酯在不同浓度下, 随着时间和温度的变化其含量的变化情况。因此需要测定空白基质中 4 种菊酯的初始浓度, 以及确定是否存在对测定 4 种菊酯产生干扰的物质。经过测试表明, 市场购买的马铃薯中不含有待测的 4 种菊酯, 并且在 4 种菊酯出峰的时间内未发现干扰测定的物质, 空白试样图谱见图 3。

3.3 温度及时间对 4 种菊酯产生的影响

加标后的样品每隔 5 d 检测一次, 20 d 后发现室温放置的样品均出现了长霉、腐败的现象, 因此无继续检测的意义。4 °C 与 -18 °C 放置的样品由于下降趋势并不明显从而改为 15 d 检测 1 次。图 4~7 显示了 4 种农药在不同的

温度下随着时间的变化其回收率的变化情况。其中样品加标的回收率为同一温度, 同一时间, 不同浓度的平均值。从曲线的趋势可以明显的发现氯氟氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 3 种拟除虫菊酯的稳定性较差, 其回收率在不同温度下有不同程度的降低, 其中溴氰菊酯的下降趋势最为明显。相反联苯菊酯的稳定性较高, 其回收率随着时间的增长并没有显著性的下降趋势, 稳定在 80% 至 120% 之间, 并且实验发现联苯菊酯在不同的温度下, 随着时间的变化其回收率有一定的上升趋势。从同一种农药 3 种温度的比较来看, 可以很明显的发现温度越高菊酯类农药的降解速度越快。在常温 and 4 °C 的情况下, 氯氟氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 3 种菊酯第一周就可降解约 50%, 而在低温冷藏(-18 °C) 的情况下其降解速度则会显著减慢。

表 2 日间精密度(n=3)
Table 2 Inter-daily precision (n=3)

加标浓度 (µg/g)		实测值/(µg/g)				
		第 1 d	第 2 d	第 3 d	平均值	相对标准偏差/%
0.02	联苯菊酯	0.019	0.019	0.020	0.019	3.69
	氯氟氰菊酯	0.020	0.019	0.020	0.019	1.87
	氰戊菊酯	0.018	0.020	0.019	0.019	5.51
	溴氰菊酯	0.018	0.019	0.018	0.018	2.71
0.05	联苯菊酯	0.046	0.047	0.045	0.046	2.29
	氯氟氰菊酯	0.047	0.048	0.048	0.048	1.49
	氰戊菊酯	0.047	0.047	0.048	0.047	1.51
	溴氰菊酯	0.047	0.046	0.048	0.047	1.69
0.08	联苯菊酯	0.075	0.076	0.075	0.075	0.82
	氯氟氰菊酯	0.078	0.078	0.079	0.079	0.81
	氰戊菊酯	0.083	0.085	0.084	0.084	1.18
	溴氰菊酯	0.085	0.085	0.084	0.084	0.75

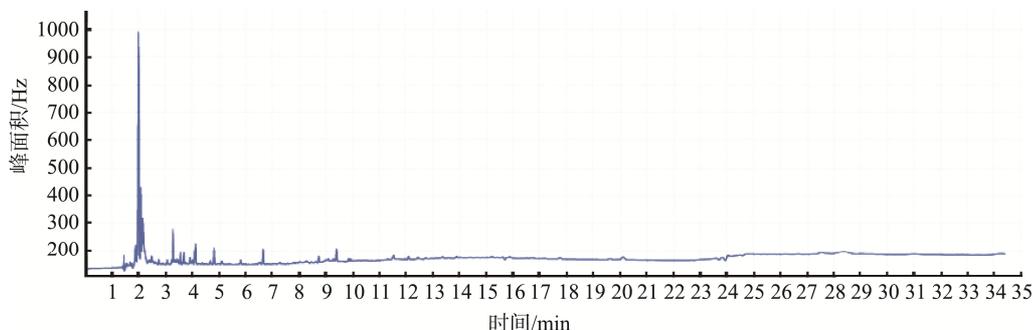


图 3 空白试样谱图
Fig.3 Chromatogram of blank

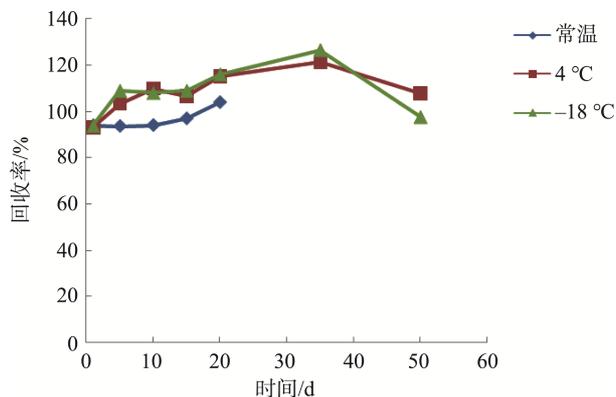


图 4 联苯菊酯含量在不同温度及时间下的变化

Fig.4 Contents of bifenthrin at different storage time and temperature

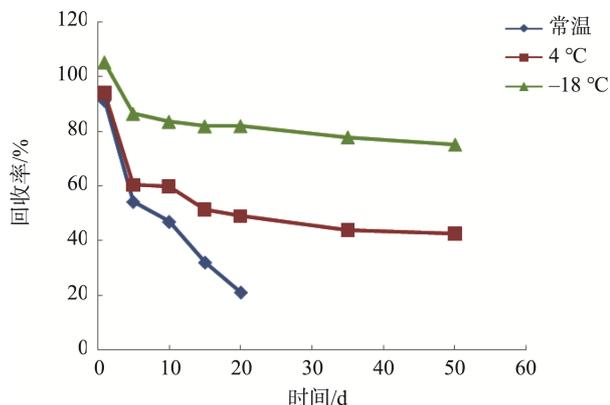


图 7 溴氰菊酯含量在不同温度及时间下的变化

Fig.7 Contents of deltamethrin at different storage time and temperature

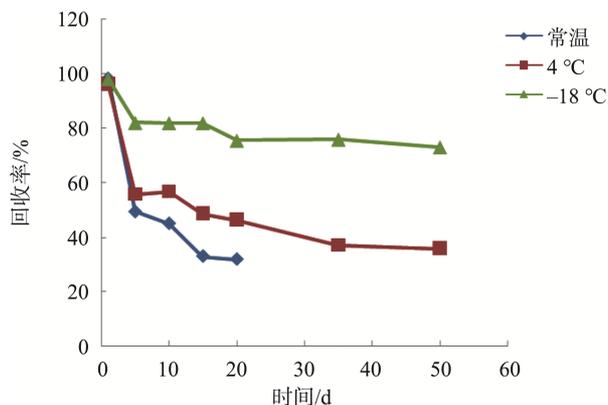


图 5 氯氟氰菊酯含量在不同温度及时间下的变化

Fig.5 Contents of cypermethrin at different storage time and temperature

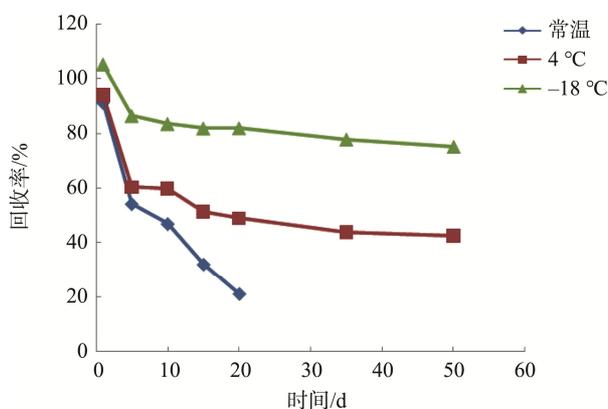


图 6 氰戊菊酯含量在不同温度及时间下的变化

Fig.6 Contents of fenvalerate at different storage time and temperature

3.4 不同加标浓度对四种菊酯产生的影响

为了了解不同加标浓度对 4 种菊酯产生的影响,把同一加标浓度的回收率相加后取平均值见表 3。实验得出 4 种菊酯在这 3 种浓度下回收率没有显著的差异。

表 3 4 种菊酯在不同加标浓度下的回收率

Table 3 Recovery of 4 kinds of pyrethroid pesticides at different spike levels

加标浓度 ($\mu\text{g/g}$)	回收率/%			
	联苯菊酯	氯氟氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
0.02	108.58	61.38	61.78	49.43
0.05	111.76	60.68	57.68	49.23
0.08	100.82	60.1	58.04	50.47

4 结论与讨论

本文对 4 种拟除虫菊酯类农药在马铃薯的基质中进行了不同梯度的加标,在不同温度下进行持续性的回收率监测。通过回收率的统计发现溴氰菊酯在马铃薯基质中的稳定性较差,加标后在室温不到一周就能够被降解 50%以上,甚至在低温储藏的过程中经过半个月的时间也可被降解约 40%。由此得出溴氰菊酯对于马铃薯的施用是安全低毒的。与此相反联苯菊酯在马铃薯基质中稳定性很强,从数据中可以很明显的发现联苯菊酯很难在自然条件下被降解,据文献表明联苯菊酯的杀虫活性很高,主要为触杀和胃毒作用^[11]。据研究表明联苯菊酯会破坏前列腺素的合成,并可能增加女性排卵障碍的风险,干扰代谢过程和内分泌信号,是雌激素受体拮抗剂,降低繁殖率^[12,13]。另有实验研究表明亚急性联苯菊酯染毒可引起小鼠以肝脏合成功能障碍和氧化损伤为主的肝损伤^[14]。在农药残留联席会议

(joint meeting on pesticide residues, JMPR)的评估报告中指出,联苯菊酯的日内允许摄入量(allowable daily intake, ADI)和急性参考剂量(acute reference dose, ARfD)均为 0.01 mg/kg (bw)·d^[15], ADI 和 ArfD 单位中的 bw 为 body weight(体重)的缩写。因此马铃薯作为我国重要的粮食,在施用联苯菊酯的时候需要特别注意联苯菊酯的施用方法及施用剂量。

参考文献

- [1] 高建宁. 马铃薯种薯生产技术[J]. 中国科技信息, 2008, (10): 72.
Gao JN. Production technology of seed potato [J]. Chin Sci Technol Inform, 2008, (10): 72.
- [2] 刘水长. 发展马铃薯产业大有可为[J]. 中国粮食经济, 2004, (11): 47-48.
Liu SC. Developing potato industry has great potential [J]. World Survey Res, 2004, (11): 47-48.
- [3] 刘晓芬. 土豆农药残留检测方法浅析[J]. 农业工程技术, 2017, (7): 38.
Liu XF. Analysis of detection methods of potato pesticide residues [J]. Appl Eng Technol, 2017, (7): 38.
- [4] 王兆守, 李顺鹏. 拟除虫菊酯类农药微生物降解研究进展[J]. 土壤, 2005, 37(6): 577-580.
Wang ZS, Li SP. Study on microbial degradation of synthetic pyrethroid insecticides [J]. Soils, 2005, 37(6): 577-580.
- [5] 赵春娟, 高文惠. 高效液相色谱法同时检测饲料中 6 种菊酯类杀虫剂残留[J]. 中国饲料, 2015, (6): 32-38.
Zhao CJ, Gao WH. Simultaneous determination of 6 pyrethroids in feed by HPLC [J]. Chin Feed, 2015, (6): 32-38.
- [6] 李玲玉, 刘艳, 颜冬云, 等. 拟除虫菊酯类农药的降解与代谢研究进展[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(4): 65-71.
Li LY, Liu Y, Yan DY, *et al.* Research progress on degradation and metabolism of pyrethroid insecticides [J]. Environ Sci Technol, 2010, 33(4): 65-71.
- [7] Sharif Z, Man YBC, Hamid NSA, *et al.* Determination of organochlorine and pyrethroid pesticides in fruit and vegetables using solid phase extraction clean-up cartridges [J]. J Chromatogr A, 2006, 1127(1-2): 254-261.
- [8] 任方方, 王金斌, 张倩倩, 等. 氰基拟除虫菊酯类农药检测研究进展[J]. 现代农业科技, 2014, (17): 150-152.
Ren FF, Wang JB, Zhang QQ, *et al.* Research advance on detection methods of cyano-pyrethroids pesticides residues [J]. Mod Agricul Sci Technol, 2014, (17): 150-152.
- [9] NY/T 761 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定[S].
NY/T 761 Pesticide multiresidue screen methods for determination of organophosphorus pesticides, organochlorine pesticides, pyrethroid pesticides and carbamate pesticides in vegetables and fruits [S].
- [10] 欧盟、2002/657/EC 法规[Z].
EU, 2002/657 EC [Z].
- [11] 赵之德, 李海涛, 梁涛. 联苯菊酯等 3 种杀虫剂在茶园茶叶、土壤及降雨径流中的残留[J]. 中国生态农业学报, 2019, 27(8): 1265-1274.
Zhao ZD, Li HT, Liang T. Residues of three insecticides in tea leaves, soil and rainwater runoff [J]. Chin J Eco-Agricul, 2019, 27(8): 1265-1274.
- [12] 唐宇梅, 曾运婷. 拟除虫菊酯: 毒性和健康风险[J]. 中国科技信息, 2019, (3): 111-112.
Tang YM, Zeng YT. Pyrethroids: Toxicity and health risks [J]. Chin Sci Technol Inform, 2019, (3): 111-112.
- [13] Suanne MB, Guochun H, Kelly LS, *et al.* The in vivo estrogenic and in vitro anti-estrogenic activity of permethrin and bifenthrin [J]. Environ Toxicol Chem, 2012, (31): 2848-2855.
- [14] 丁爽, 张祥, 袁从文, 等. 联苯菊酯对小鼠肝脏亚急性损伤的研[J]. 工业卫生与职业病, 2017, (5): 7-14.
Ding S, Zhang X, Yuan CW, *et al.* Study on bifenthrin induced subacute liver injury in mice [J]. Ind Health Occup Dis, 2017, (5): 7-14.
- [15] Food and Agriculture Organization of the United Nations. The JMPR report and evaluations of pesticide residue in 2009 [Z].

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介

房芳, 硕士研究生, 工程师, 主要研究方向为粮油质量安全检测。
E-mail: fangfang-hangzhou@qq.com

宁晖, 工程师, 主要研究方向为粮油质量安全检测。
E-mail: ningh@yeah.net