

螺虫乙酯及其代谢物在梨和土壤中的残留及消解动态

钱 训, 郑振山, 陈勇达, 张少军*, 关军锋,
范力欣, 赵旭东, 钱梦媛

(河北省农林科学院 农产品质量安全研究中心/农业农村部农产品质量安全风险评估
实验室(石家庄), 石家庄 050051)

摘要: 为建立梨和土壤中螺虫乙酯及其代谢物螺虫乙酯-烯醇-糖苷(S-glu)、螺虫乙酯-酮-羟基(S-keto)、螺虫乙酯-烯醇(S-enol)和螺虫乙酯-单羟基(S-mono)的残留分析方法, 以及明确螺虫乙酯在梨中的残留规律, 采用体积分数为1%的乙酸乙腈为提取剂, 以N-丙基乙二胺(PSA)和无水硫酸镁为分散净化剂的QuEChERS方法, 利用超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)在选择反应监测模式(SRM)下检测, 外标法定量。结果显示: 螺虫乙酯在0.0005~0.1 mg/L范围内, S-glu在0.005~0.5 mg/L范围内, S-keto、S-enol和S-mono在0.0005~0.5 mg/L范围内各化合物的质量浓度与质谱峰面积间均具有良好的线性关系($R^2 \geq 0.999$); 在0.005~0.7 mg/kg添加水平下, 螺虫乙酯及其代谢物在梨果中的平均回收率为84%~109%, 相对标准偏差(RSD)为1.2%~3.3%; 在土壤中平均回收率为86%~102%, RSD为1.1%~3.6%。最低检测浓度(LOQ)为5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。该方法检测速度快、灵敏度高、重现性好, 适用于梨和土壤中螺虫乙酯及其代谢物残留的快速检测和确证。按推荐剂量进行田间施药, 当梨果成熟采收时, 螺虫乙酯及其代谢物在梨中的残留量之和在0.023~0.056 mg/kg之间, 低于中国规定的最大残留限量标准(0.7 mg/kg); 在土壤中的残留量在0~0.015 mg/kg之间。螺虫乙酯及其代谢物在梨果和土壤中的消解动态均符合一级反应动力学方程, 半衰期分别为12.4 d和7.1 d。田间残留试验结果表明, 螺虫乙酯用于梨树害虫防治是安全的。

关键词: 超高效液相色谱-串联质谱; 螺虫乙酯; 代谢物; 梨; 土壤; 残留; 消解动态

中图分类号: TQ450.236

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2019)03-0338-07

Residues and dissipation dynamics of spirotetramat and its metabolites in pear and soil

QIAN Xun, ZHENG Zhenshan, CHEN Yongda, ZHANG Shaojun*, GUAN Junfeng,
FAN Lixin, ZHAO Xudong, QIAN Mengyuan

(Research Center of Quality and Safety of Agro-products, Hebei Academy of Agriculture and Forestry Sciences,
Laboratory of Quality and Safety Risk Assessment for Agro-products (Shijiazhuang),
Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Shijiazhuang 050051, China)

Abstract: A method for the simultaneous determination of spirotetramat and its metabolites such as spirotetramat-enol-glucoside(S-glu), spirotetramat-keto-hydroxy(S-keto), spirotetramat-enol (S-enol)

收稿日期: 2018-10-02; 录用日期: 2019-04-09.

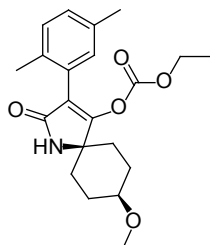
基金项目: 河北省财政预算项目(494-0402-JBN-9YXG); 国家农产品质量安全风险评估项目(GJFP201800301).

作者简介: 钱训, 男, 副研究员, 主要从事农产品质量安全研究, E-mail: xunqian1968@sina.com; *张少军, 通信作者 (Author for correspondence), 男, 研究员, 主要从事农产品质量安全研究, E-mail: zhangshj601@163.com

and spirotetramat-mono-hydroxy(S-mono) in pear and soil was developed. The residual dissipation dynamics of spirotetramat in pears was determined. The residues in samples were extracted with acetonitrile(containing 1% acetic acid) and cleaned up by dispersivemethod with *N*-propylethylenediamine (PSA) and anhydrous magnesium sulfate as cleaning agents. Then the samples were detected by ultra performance liquid chromatography-tandem massspectrometry under selective reaction monitoring mode, and quantified by external standard method. The results showed good linearity ($R^2 \geq 0.999$) between mass concentration and peak area of mass spectra of each compound when the concentrations of spirotetramat ranged from 0.005 to 0.10 mg/L; S-glu from 0.005 to 0.5 mg/L; S-keto, S-enol and S-mono from 0.000 5 to 0.5 mg/L, respectively. When the fortified levels ranged from 0.005 to 0.7 mg/kg, the average fortified recoveries in pear were in the range of 84% to 109% and the reletive standard deviations (RSD) were 1.2%-3.3%. The average fortified recoveries in soil were in the range of 86% to 102% and the RSD were 1.1%-3.6%. The limits of quantification(LOQ) were 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The method is rapid, sensitive and reproducible. Therefore, It is suitable for the rapid detection and identification of spirotetramat and its metabolite residues in pear and soil. According to the recommended dosage, the total residues of spirotetramat and its metabolites were 0.023-0.056 mg/kg in the fruit and 0-0.015 mg/kg in the soil when the pear was ripe and harvested. The half-life of spirotetramat in pear fruit was 12.4 d, and the half-life in soil was 7.1 d. Therefore, it is safe to use spirotetramat for the pest control of pear tree.

Keywords: ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; spirotetramat; metabolite; pear; soil; residue; dissipation dynamics

中国梨树种植面积和产量长期居世界首位, 2017—2018 年度中国梨果产量 1 900 万吨^[1]。为了保障梨果的正常生长, 不可避免地使用农药, 尤其是杀虫剂, 给梨果安全质量带来了隐患。螺虫乙酯 (spirotetramat) 是德国拜耳公司开发的新一代杀虫剂, 属季酮酸类化合物, 结构式见图式 1。2011 年在中国正式登记, 用于防治梨木虱、柑橘红蜘蛛和苹果绵蚜等害虫^[2]。该药具有双向内吸传导性能, 且持效期长, 已成为梨园梨木虱防治的替代品种^[3-8]。



图式 1 螺虫乙酯的结构式

Scheme 1 Structural formula of spirotetramat

螺虫乙酯在环境中的代谢物主要为螺虫乙酯-烯醇-糖苷 spirotetramat-enol-glucoside (S-glu)、螺虫乙酯-酮-羟基 spirotetramat-keto-hydroxy (S-keto)、螺虫乙酯-烯醇 spirotetramat-enol (S-enol) 和 spirotetramat-mono-hydroxy 螺虫乙酯-单羟基

(S-mono)^[9]。中国规定螺虫乙酯残留物定义为螺虫乙酯及其烯醇类代谢产物之和, 以螺虫乙酯表示, 在梨果类水果中的最大残留限量 (MRL) 标准为 0.7 mg/kg^[10], 但没有规定其检测方法。目前, 关于螺虫乙酯在农作物中残留量的检测方法已有报道。吴育佳等^[11]采用液相色谱法对螺虫乙酯本体在黄瓜及土壤中的残留消解动态和最终残留量进行了研究, 最低检测浓度 (LOQ) 为 0.025 mg/kg; 吴文涛等^[12-13]采用液相色谱-串联质谱 (LC-MS/MS) 法测定了柑橘中螺虫乙酯及其 4 个代谢物的残留, LOQ 在 0.000 4–0.004 9 mg/kg; 袁文悦等^[14]用固相萃取柱净化土壤提取液, 采用 LC-MS/MS 法测定了土壤中螺虫乙酯及其 4 个代谢物的残留, LOQ 为 0.027 mg/kg; 孟志远等^[15]采用 LC-MS/MS 建立了菠菜及其土壤和水体中螺虫乙酯及其代谢物的测定方法; 陈慧妍等^[16]采用 LC-MS/MS 法测定了梨中螺虫乙酯的残留量, LOQ 为 0.001 mg/kg, 但未对 4 个代谢物进行鉴定和分析; 兰丰等^[17]采用超高效液相色谱-串联质谱 (UPLC-MS/MS) 法建立了同时测定螺虫乙酯及其代谢物在果蔬中的残留分析方法, 并对市场样品进行了检测, LOQ 为 0.001~0.005 mg/kg; 然而, 有关螺虫乙酯及其代

谢物在梨果及梨园土壤中的残留动态规律和最终残留量研究尚未见报道。

自从 Anastassiades 等^[18] 和 Lehotay 等^[19-20] 在 2003 年创建 QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) 样品前处理技术以来, 在食品中的农药残留分析领域里已引起了人们的广泛关注^[21]。目前, 该方法在农药分析领域得到了广泛认可, 美国分析化学家协会 AOAC (Association of Official Analytical Chemists)^[22] 和欧盟^[23] 均将 QuEChERS 样品前处理方法引入其相关的农作物中农药残留检测标准中。

本研究根据梨中果糖含量高、色素含量低的特点, 结合空白样品色谱基线特点, 采用 QuEChERS 法进行样品前处理, 结合 UPLC-MS/MS 建立了梨和土壤中螺虫乙酯及其代谢物的分析测定方法, 并采用该方法研究了螺虫乙酯及其代谢物在梨和土壤中的残留规律。

1 材料和方法

1.1 仪器与试剂

Ulitimate 3000-TSQ ultra 型超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用仪 (赛默飞世尔科技有限公司); DV215CD 电子天平 (美国奥豪斯公司); DT5-2 离心机 (北京时代北利离心机有限公司); UMV-2 多功能旋涡混合器 (北京优晟联合科技有限公司)。

螺虫乙酯 (纯度 99.2%) 及其代谢物 S-enol (纯度 99.6%)、S-keto (纯度 94.0%)、S-mono (纯度 99.7%) 和 S-glu (纯度 98.6%) 标准品 (Dr. Ehrenstorfer GmbH, 德国); *N*-丙基乙二胺 (PSA, 天津欧姆尼基因科技有限公司)、乙腈 (色谱纯, 美国 Fisher 公司); 乙腈 (分析纯, 天津康科德科技有限公司)、无水硫酸镁 (分析纯, 天津市永大化学试剂有限公司); 试验用水均由 Milli-Q 超纯水器制备。22.4% 螺虫乙酯悬浮剂 (拜耳作物科学 (中国) 股份有限公司)。

1.2 田间试验

按照文献 [24] 方法进行。试验地设在河北省石家庄市新华区东营村果园, 位于东经 114°47', 北纬 38°05', 年均降水量 569.8 mm, 年均温 12.9 °C。土壤质地为壤土, 梨树品种为黄冠, 树龄 15 a。选择长势均匀、挂果充足、近 2 a 内没有施用过螺虫乙酯的不套袋梨树作为试验小区, 每个试验处理设 3 个重复小区, 每小区 2 棵梨树。另设不喷

药对照小区。各小区之间至少隔开 1 棵树作为保护行。试验用药为 22.4% 螺虫乙酯悬浮剂。

1.2.1 梨果中螺虫乙酯的消解动态试验 于梨果实长至直径 3 cm 时施药, 保证小区内所有梨果实均匀着药。施药剂量为有效成分 112 mg/kg, 施药 1 次。分别于施药后 2 h 及 1、3、7、14、21、30 和 45 d 按文献 [25] 方法, 随机在梨树上中下及前后左右多点采集生长正常、无病害的果实, 采集量不少于 2 kg, 去除果梗将整个果实粉碎, 于 -20 °C 冰柜中保存待测。

1.2.2 梨园土壤中螺虫乙酯消解动态试验 选一块 30 m² 梨园空地, 单独施药, 施药剂量为有效成分 112 mg/kg, 喷雾量为 3 000 L/hm²。分别于施药后 0 (2 h)、1、3、5、7、10、15、30、45 和 60 d 按文献 [25] 方法随机取点 5~10 个。采集 0~15 cm 深度土壤 1~2 kg, 除去碎石等杂物, 粉碎, 过 1 mm 孔径筛, 待测。

1.2.3 最终残留试验 设 2 个施药剂量, 分别为有效成分 75 和 112 mg/kg, 各设 2 次和 3 次施药。在梨果长至直径 3 cm 时开始施药, 施药间隔为 7 d。2 次施药处理的时间晚于 3 次施药处理 7 d 后开始施药。分别距最后一次施药 7、14 和 21 d 采集梨果样品和土壤样品。梨果样品采集和处理按 1.2.1 节进行, 土壤样品采集和处理按 1.2.2 节进行。

1.3 分析方法

1.3.1 样品前处理 采用 AOAC 推荐的 QuEChERS 方法^[22] 进行样品前处理。取 5 g 样品 (精确至 0.01 g) 于 50 mL 离心管中, 加入 5 mL 蒸馏水和 10 mL 含体积分数为 1% 乙酸的乙腈溶液, 涡旋混匀 2 min, 加入 4 g 无水硫酸镁和 1 g 乙酸钠, 涡旋混匀 2 min, 于 3 500 r/min 下离心 5 min; 取 2 mL 上清液, 转移至装有 300 mg 无水硫酸镁、50 mg PSA 的具塞离心管中, 涡旋混匀 2 min, 于 3 500 r/min 下离心 5 min; 取上清液, 过 0.22 μm 有机滤膜, 供 UPLC-MS/MS 测定。

1.3.2 仪器条件 Luna C18(2)-HST (100 mm × 2 mm, 2.5 μm) 色谱柱; 柱温 30 °C, 进样量 5 μL; 流动相为乙腈-0.5% 甲酸水 (*V/V*) 溶液, 采用梯度洗脱: 0 min, 5% 乙腈; 8 min, 95% 乙腈; 15 min, 5% 乙腈; 18 min, 5% 乙腈。

质谱检测器: ESI 离子源, 离子源温度 350 °C, 毛细管温度 350 °C, 雾化电压 3 800 V, 雾化气体氮气, 雾化气体压力: 鞘气 241 Pa, 辅助气 103 Pa;

碰撞气体氩气, 碰撞气体压力 2 Pa。正离子扫描, 选择反应监测模式 (SRM)。

1.3.3 方法的线性关系试验 分别取适量的螺虫乙酯及其 4 个代谢物标准品于 100 mL 容量瓶中, 用乙腈定容, 配制成 10 mg/L 的混合标准溶液, 再用乙腈依次稀释成 0.5、0.1、0.05、0.01、0.005 和 0.000 5 $\mu\text{g/mL}$ 系列标准溶液, 采用 1.3.2 节条件测定, 以进样质量浓度对峰面积作图, 绘制标准工作曲线。

1.3.4 添加回收试验 分别称取 5 g 梨果空白样品或土壤空白样品于 50 mL 离心管中, 加入螺虫乙酯及 4 种代谢物标准品, 添加水平分别为 0.005、0.02、0.1 和 0.7 mg/kg, 按本研究所选条件进行前处理及检测。

每个处理重复 6 次。计算添加平均回收率及 RSD。

2 结果与分析

2.1 定性离子和定量离子选择

在电喷雾正离子模式下, 根据螺虫乙酯及其 4 个代谢物的相对分子质量, 确定其母离子, 进行分子离子全扫描。每种目标化合物选择 2 个响应信号较稳定的子离子, 以 SRM 扫描方式进行监测, 选择子离子响应信号最强时的碰撞能量作为质谱条件。每个母离子选择 2 个子离子进行定性, 一个丰度较强的子离子进行定量。螺虫乙酯及代谢物的 UPLC-MS/MS 检测参数见表 1。检测总离子流图见图 1。

表 1 螺虫乙酯及 4 种代谢物的 UPLC-MS/MS 检测参数

Table 1 The UPLC-MS/MS parameters for spirotetramat and its 4 metabolites

杀虫剂 Pesticide	保留时间 Retention time/min	定量离子对 Quantitative ion, m/z	碰撞能量 Collision energy/eV	定性离子对 Qualitative ion, m/z	碰撞能量 Collision energy/eV
S-glu	5.68	464.2/302.1	29	464.2/270.1	29
S-mono	7.48	304.191/91	40	304.191/254.2	18
S-keto	7.83	302.176/216.1	27	302.176/119.1	31
S-enol	8.18	318.1/300.2	15	318.1/214.1	26
螺虫乙酯 spirotetramat	9.49	374.224/302.1	17	374.2/330.2	15

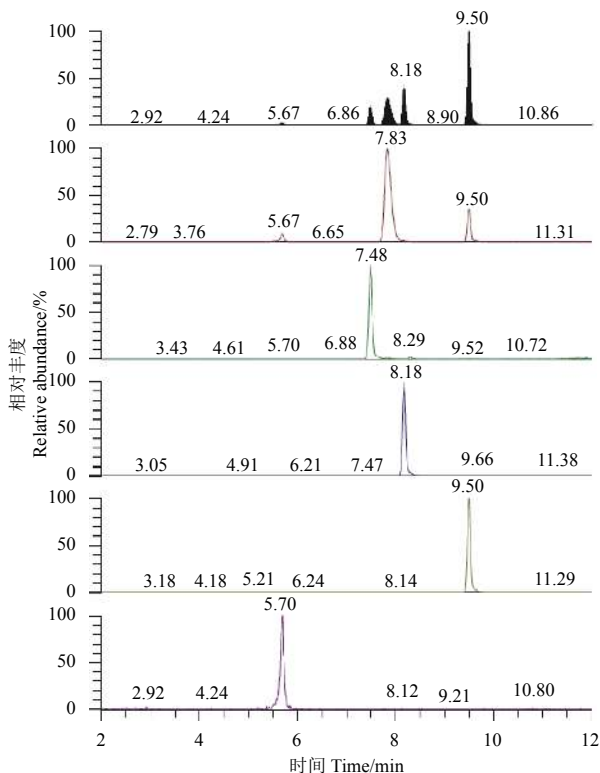


图 1 螺虫乙酯及 4 种代谢物总离子流色谱图 (0.05 mg/L)
Fig. 1 Total ion chromatogram of spirotetramat and its four metabolites (0.05 mg/L)

2.2 方法的线性关系

结果 (表 2) 表明: 螺虫乙酯在 0.000 5~0.1 mg/L 范围内, S-glu 在 0.005~0.5 mg/L 范围内, S-keto、S-enol 和 S-mono 在 0.000 5~0.5 mg/L 范围内, 各化合物的质量浓度与质谱峰面积间均具有良好的线性关系 ($R^2 \geq 0.999$)。

表 2 方法的线性方程和决定系数

Table 2 Linear equations and correlation coefficients

药剂 Pesticide	线性范围 Concentration range/ $\mu\text{g/L}$	标准曲线方程 Standard equation	决定系数 R^2
螺虫乙酯 spirotetramat	0.5~100	$y = 46\ 647\ 116x - 25\ 374$	0.999 8
S-enol	0.5~500	$y = 26\ 489\ 807x - 73\ 083$	0.999 4
S-keto	0.5~500	$y = 66\ 375\ 649x - 225\ 396$	0.999 4
S-mono	0.5~500	$y = 10\ 993\ 165x - 12\ 926$	0.999 9
S-glu	5~500	$y = 2\ 276\ 206x + 3\ 756.6$	0.999 9

2.3 分析方法的准确度和精密度

结果 (表 3) 表明: 在 0.005~0.7 mg/kg 添加水平内, 螺虫乙酯及其代谢物在梨果中平均回收率为 84%~109%, RSD 为 1.2%~3.3%; 在土壤中平均回收率为 86%~102%, RSD 为 1.1%~3.6%。最低检测浓度 (LOQ) 为 0.005 mg/kg

表3 螺虫乙酯及其代谢物在梨果及梨园土壤中的添加回收率及相对标准偏差 ($n = 6$)Table 3 The recoveries of spirotetramat and its metabolites from pear and soil samples ($n = 6$)

样品 Sample	添加水平 Fortified level/ (mg/kg)	螺虫乙酯 spirotetramat		S-enol		S-keto		S-mono		S-glu	
		平均 回收率 Average recovery/%	RSD/%	平均 回收率 Average recovery/%	RSD/%	平均 回收率 Average recovery/%	RSD/%	平均 回收率 Average recovery/%	RSD/%	平均 回收率 Average recovery/%	RSD/%
梨果实 Peer fruit	0.7	96	1.2	95	1.4	91	2.3	94	2.9	92	2.2
	0.1	96	1.5	91	3.3	88	2.1	92	2.3	89	2.6
	0.02	94	1.8	92	2.0	84	2.0	100	1.8	102	3.3
	0.005	91	2.4	91	1.5	87	1.9	89	3.0	109	2.9
土壤 Soil	0.7	96	1.6	93	2.4	91	1.3	97	2.0	93	2.8
	0.1	94	2.6	91	2.7	90	1.1	96	2.3	92	3.2
	0.02	93	2.7	89	3.4	87	1.8	97	1.9	99	2.1
	0.005	88	3.4	86	2.4	91	2.3	90	3.6	102	2.4

2.4 螺虫乙酯及其代谢物在梨果及梨园土壤中的消解动态

壤中的消解动态均符合一级反应动力学方程 $c_t = c_0 e^{-kt}$ ，半衰期分别为 12.4 d 和 7.1 d。

结果 (表 4) 表明：螺虫乙酯在梨果和梨园土

表4 螺虫乙酯及其代谢物在梨及土壤中的消解动态

Table 4 Dissipation dynamic of spirotetramat and its metabolites in pear and soil

采样时间 Sampling time/d	残留量 Residue/(mg/kg)											
	梨 Peer						土壤 Soil					
	螺虫乙酯 spirotetra- mat	S-keto	S-mono	S-enol	S-glu	合计* Total*	螺虫乙酯 spirotetra- mat	S-keto	S-mono	S-enol	S-glu	合计* Total*
0 (2 h)	0.086	0.026	0.005 0	0.007 0	<LOQ	0.120	0.17	0.008 2	<LOQ	0.048	<LOQ	0.22
1	0.052	0.015	<LOQ	0.012 0	<LOQ	0.079	<LOQ	0.005 3	<LOQ	0.14	<LOQ	0.14
3	0.038	0.016	<LOQ	0.009 0	<LOQ	0.063	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.13	<LOQ	0.13
7	0.018	0.018	0.005 0	0.008 4	<LOQ	0.045	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.077	<LOQ	0.077
14	0.012	0.012	0.008 9	0.005 2	<LOQ	0.038	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.048	<LOQ	0.048
21	<LOQ	0.008 2	0.011	<LOQ	<LOQ	0.019	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.016	<LOQ	0.016
30	<LOQ	<LOQ	0.012	<LOQ	<LOQ	0.012	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.007 6	<LOQ	0.007 6
45	<LOQ	<LOQ	0.008 7	LOD	<LOQ	0.008 7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.002 6
消解动力学方程 Dissipation dynamics equation	$c_t = 0.082 5e^{-0.056t}$						$c_t = 0.168 6e^{-0.097t}$					
半衰期 Half-life/d	12.4						7.1					

注：*为螺虫乙酯本体和 4 个代谢物残留量之和。

Note: * The sum of residues of spirotetramat and its four metabolites.

2.5 螺虫乙酯及其代谢物在梨果及栽培土壤中的最终残留量

测定结果 (表 5 和表 6) 表明：螺虫乙酯及其代谢物在梨中的最终残留量在 0.020~0.057 mg/kg 之间。各处理最终残留量均低于 MRL 值 (0.7 mg/kg)；在土壤中的最终残留量在 < LOD~0.015 mg/kg 之间。

3 结论与讨论

采用体积分数为 1% 的乙酸乙腈为提取剂，以 PSA 和无水硫酸镁为分散净化剂的 QuEChERS 方法净化梨果和土壤样品，利用超高效液相色谱-

串联质谱 (UPLC-MS/MS) 在选择反应监测模式 (SRM) 下进行检测，外标法定量，对梨果及土壤中的螺虫乙酯及其代谢物进行了定性定量分析，方法的线性关系、准确度及精密度均可满足农药残留分析的要求^[24]。

农药登记资料显示，22.4% 螺虫乙酯悬浮剂在梨树上使用，推荐使用安全间隔期为 21 d，最多使用 2 次^[2]。本研究表明，按照推荐最高剂量 (有效成分) 112 mg/kg 施药，螺虫乙酯在梨果中的半衰期为 12.4 d，在土壤中的半衰期为 7.1 d。在设定的不同施药剂量、不同施药次数 (2 次和 3 次)

表 5 螺虫乙酯及其代谢物在梨果中的最终残留量

Table 5 Final residues of spirotetramat and its metabolites in pear fruit

施药剂量 (有效成分) Dosage, (a.i.)/ (mg/kg)	施药间隔 Interval time/d	施药次数 Spray times	距最后一次施药 后采样时间/d Days after spraying	最终残留量 Terminal residues/(mg/kg)					合计 Total
				螺虫乙酯 spirotetramat	S-keto	S-mono	S-enol	S-glu	
75	7	2	7	0.008 9	0.008 2	0.013	<LOQ	<LOQ	0.033
			14	0.009 3	0.006 4	0.023	0.018	<LOQ	0.057
			21	<LOQ	0.005 3	0.021	0.015	<LOQ	0.044
		3	7	0.009 0	0.010	0.018	<LOQ	<LOQ	0.042
			14	<LOQ	0.005 4	0.018	<LOQ	<LOQ	0.030
			21	<LOQ	<LOQ	0.014	<LOQ	<LOQ	0.020
112	7	2	7	0.009 6	0.006 5	0.015	<LOQ	<LOQ	0.035
			14	0.007 1	0.006 8	0.020	<LOQ	<LOQ	0.036
			21	<LOQ	<LOQ	0.020	<LOQ	<LOQ	0.030
		3	7	0.006 5	0.011	0.020	<LOQ	<LOQ	0.040
			14	0.005 4	0.005 9	0.020	<LOQ	<LOQ	0.034
			21	<LOQ	<LOQ	0.015	<LOQ	<LOQ	0.023

表 6 螺虫乙酯及其代谢物在梨园土壤中的最终残留量

Table 6 Final residues of spirotetramat and its metabolites in pear orchard soils

施药剂量 (有效成分) Dosage, (a.i.)/ (mg/kg)	施药间隔 Interval time/d	施药次数 Spray times	距最后一次施药 后采样时间/d Days after spraying	最终残留量 Terminal residues/ (mg/kg)					合计 Total
				螺虫乙酯 spirotetramat	S-keto	S-mono	S-enol	S-glu	
75	7	2	7	0.0048	<LOQ	<LOQ	0.005 7	<LOQ	0.014
			14	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.001 1	<LOQ	0.001 1
			21	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		3	7	0.006 1	0.001 4	<LOQ	0.007 4	<LOQ	0.015
			14	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.001 7	<LOQ	0.001 7
			21	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
112	7	2	7	0.006 8	0.001 6	<LOQ	0.005 0	<LOQ	0.013
			14	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
			21	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		3	7	0.004 1	<LOQ	<LOQ	0.003 0	<LOQ	0.007 1
			14	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
			21	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

和不同间隔期 (7、14、21 d) 的条件下采摘梨果样品, 螺虫乙酯及其代谢物最终残留量检测结果均不超过中国规定的螺虫乙酯在仁果类水果中 MRL 值 (0.7 mg/kg)^[10], 说明 22.4% 螺虫乙酯悬浮剂在试验地气候条件下按推荐剂量使用, 用于防治梨树害虫是安全的。

粮农组织/世界卫生组织农药残留联合专家会议报告显示: 螺虫乙酯在动植物组织中的代谢非常复杂, 在不同农作物中的代谢途径也不尽相同, 产生代谢物的相对含量也有所区别^[26]。在本研究的梨果样品中, 检出的主要代谢物为螺虫乙酯本体, 其代谢物 S-enol、S-keto 和 S-mono 也有

少量检出, 而 S-glu 未检出。这可能与气候条件和基质酸碱度有关。

消解动态试验表明, 在第 2 天采集的土壤样品中已检测不出螺虫乙酯本体, 而在最终残留试验中, 除在距离最后一次施药 7 d 后采集的样品中能检出少量螺虫乙酯本体外, 14 d 和 21 d 样品均未检出。这说明螺虫乙酯在土壤中的消解较快。该结果与联合国报告的结果 (螺虫乙酯在土壤中的好氧降解较快, 1 d 内降解 90% 以上)^[26]相一致。

参考文献 (Reference):

[1] Statista: Export volume of pears worldwide in 2017/2018, by leading

- countries (in 1,000 metric tons)[DB/OL]. (2018-09-29). <https://www.statista.com/statistics/756511/global-top-pear-exporter-worldwide/>
- [2] 中华人民共和国农业农村部农药检定所. 农药登记数据[EB/OL]. (2016-03-16)[2019-04-29]. <http://www.icama.org.cn/hysj/index.jhtml>
- Pesticide testing institute of the ministry of agriculture and village of the People's Republic of China. Pesticide registration data. (2016-03-16)[2019-04-29]. <http://www.icama.org.cn/hysj/index.jhtml>
- [3] 宫亚军, 王泽华, 康总江, 等. 新型双向传导杀虫剂-螺虫乙酯对 Q 型烟粉虱的防治效果[J]. *植物保护*, 2012, 38(6): 157-160.
- GONG Y J, WANG Z H, KANG Z J, et al. Control efficacy of a new two-way systemic insecticide spirotetramat on the whitefly *Bemisia tabaci*[J]. *Plant Prot*, 2012, 38(6): 157-160.
- [4] LABANOWSKA, BARBARA H, PIOTROWSKI W, et al. Usefulness of spirotetramat (Movento 100 SC) to control spider mites on apple, blackcurrant and raspberry in Poland[J]. *IOBC/WPRS Bulletin*, 2017, 123: 115-119.
- [5] LABANOWSKA B H, KORZENIOWSKI M, GASPARI T. Efficacy of spirotetramat in the control of the currant-sowthistle (*Hyperomyzus lactucae* L.) on blackcurrant plantations in Poland[J]. *J Hort Res*, 2013, 21(2): 73-78.
- [6] JAWORSKA K, OLSZAK R W, LABANOWSKA B H, et al. Efficacy of spirotetramat in the control of pear psylla (*Cacopsylla pyri* L.) on pear trees in Poland[J]. *J Fruit Ornament Plant Res*, 2012, 20(2): 91-106.
- [7] 张传州. 22.4%螺虫乙酯悬浮剂防治梨木虱的田间药效试验[J]. *落叶果树*, 2015, 47(3): 30-31.
- ZHANG C Z. Field efficacy trials of 22.4% spiro ethyl ester suspension against pear-leaf sucker[J]. *Deciduous Fruits*, 2015, 47(3): 30-31.
- [8] 陈金翠, 王泽华, 曹利军, 等. 三种新型杀虫剂对中国梨木虱的田间防效[J]. *北方园艺*, 2017(17): 72-76.
- CHEN J C, WANG Z H, CAO L J, et al. Control efficacy of three new insecticides to pear psylla *Psylla chinensis* (Hemiptera: Psyllidae)[J]. *North Hort*, 2017(17): 72-76.
- [9] LIU Y Y, SU X S, JIAN Q, et al. Behaviour of spirotetramat residues and its four metabolites in *Citrus marmalade* during home processing[J]. *Food Addit Contam Part*, 2016, 33(3): 452-459.
- [10] 食品中农药最大残留限量: GB 2763—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- Maximum residue limits for pesticides in food: GB 2763—2016[S]. Beijing: China Standards Press, 2017.
- [11] 吴育佳, 杨仁斌, 袁红英. 螺虫乙酯在黄瓜及其土壤中残留量检测方法及其残留规律研究[J]. *中国农学通报*, 2015, 31(35): 110-115.
- WU Y J, YANG R B, NIE H Y. Study on residual detection method and residue rule of spirotetramat in cucumber and soil[J]. *Chin Agric Sci Bull*, 2015, 31(35): 110-115.
- [12] 吴文铸, 李菊颖, 何健, 等. 螺虫乙酯在柑橘中的残留消减动态[J]. *生态与农村环境学报*, 2016, 32(6): 1003-1007.
- WU W Z, LI J Y, HE J, et al. Degradation dynamics of spirotetramat residue in citrus[J]. *J Ecol Rural Environ*, 2016, 32(6): 1003-1007.
- [13] 李菊颖, 吴文铸, 孔德洋, 等. 超高效液相色谱-质谱法测定柑橘和土壤中螺虫乙酯及 4 种代谢产物[J]. *农药*, 2016, 55(1): 45-47.
- LI J Y, WU W Z, KONG D Y, et al. Determination of spirotetramat and its 4 metabolites in citrus and soil by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Agrochemicals*, 2016, 55(1): 45-47.
- [14] 袁文悦, 庄惠生. 高效液相色谱-串联质谱法测定土壤中螺虫乙酯及其 4 种代谢产物[J]. *世界农药*, 2017, 39(4): 59-63.
- YUAN W Y, ZHUANG H S. Determination of spirotetramat and its four metabolites residues in soil by UPLC-MS/MS[J]. *World Pestic*, 2017, 39(4): 59-63.
- [15] 孟志远, 任莉, 宋玥颐, 等. 液相色谱-串联质谱法同时测定菠菜、土壤及水体中螺虫乙酯及 4 种代谢物残留[J]. *农药学报*, 2017, 19(4): 482-490.
- MENG Z Y, REN L, SONG Y Y, et al. Simultaneous determination of spirotetramat and its four metabolites in *Spinacia oleracea* L., soil and water using liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chin J Pestic Sci*, 2017, 19(4): 482-490.
- [16] 陈慧妍, 季祥. 液相色谱: 串联质谱法测定梨果中螺虫乙酯残留量[J]. *现代园艺*, 2018(10): 11.
- CHEN H Y, JI X. Determination of spiro ethyl acetate residues in pears by liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Xiandai Hort*, 2018(10): 11.
- [17] 兰丰, 姚杰, 周先学, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定果蔬中螺虫乙酯、丁醚脲及代谢物残留[J]. *农药学报*, 2019, 21(2): 219-226.
- LAN F, YAO J, ZHOU X X, et al. Residue of spirotetramat, diafenthiuron and their metabolites in fruits and vegetables by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chin Pestic Sci*, 2019, 21(2): 219-226.
- [18] PAYÁ P, ANASTASSIADES M, MACK D, et al. Analysis of pesticide residues using the Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe (QuEChERS) pesticide multiresidue method in combination with gas and liquid chromatography and tandem mass spectrometric detection[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 389(6): 1697-1714.
- [19] LEHOTAY S J, DE KOK A, HIEMSTRA M, et al. Validation of a fast and easy method for the determination of residues from 229 pesticides in fruits and vegetables using gas and liquid chromatography and mass spectrometric detection[J]. *J AOAC Int*, 2005, 88(2): 595-614.
- [20] LEHOTAY S J, MASTOVSKÁ K, LIGHTFIELD A R. Use of buffering and other means to improve results of problematic pesticides in a fast and easy method for residue analysis of fruits and vegetables[J]. *J AOAC Int*, 2005, 88(2): 615-629.
- [21] 刘满满, 康澍, 姚成. QuEChERS 方法在农药多残留检测中的应用研究进展[J]. *农药学报*, 2013, 15(1): 8-22.
- LIU M M, KANG S, YAO C. Research progress of QuEChERS method in pesticide mult-residue analysis[J]. *Chin J Pestic Sci*, 2013, 15(1): 8-22.
- [22] AOAC. Official Method 2007.01. Pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate [S/OL]. <http://www.eoma.aoc.org/methods/info.asp?ID=48938>
- [23] European Committee for Standardization (CEN): Standard method EN 15662: foods of plant origin-multimethod for the determination of pesticide residues using GC- and LC-based analysis following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE - Modular QuEChERS-method[S/OL]. (2018-05-23)[2018-09-30]. https://standards.cen.eu/dyn/www/?p=204:110:0::: FSP_PROJECT, FSP_ORG_ID:61387, 6256&cs10DBAB7C706FAC8588AB8D2285F35AF89
- [24] 农作物中农药残留试验准则: NY/T 788—2018[S]. 北京: 中国农业出版社, 2018.
- Guideline for the testing of pesticide residues in crops: NY/T 788—2018[S]. Beijing: Chinese Agricultural Press, 2018.
- [25] 农药残留分析样本的采样方法: NY/T 789—2004[S]. 北京: 中国农业出版社, 2004.
- Guideline on sampling residue analysis: NY/T 789—2004[S]. Beijing: Chinese Agricultural Press, 2004.
- [26] Food and Agriculture Organization of United Nation (2008). Evaluation of spirotetramat by the joint FAO/WHO meeting on pesticide residues (JMPS) and the joint FAO/WHO meeting on pesticide specifications (JMPS)[R/OL]. Retrieved March 2, 2019 from FAO of UN. <https://www.fao.org/agriculture/crops/thematic-sitemap/theme/pests/lpe/lpe-s/r/>