

· 研究论文 ·

doi: 10.16801/j.issn.1008-7303.2021.0061

乙螨唑在 9 种水果蔬菜样品基质中的残留储藏稳定性

陈增龙¹, 刘子琪^{1,3}, 廖先骏², 叶子雨⁴, 王晓宇¹, 李 薇^{*1}, 秦冬梅^{*2}

(1. 中国科学院 动物研究所农业虫害鼠害综合治理研究国家重点实验室, 北京 100101; 2. 农业农村部农药检定所, 北京 100125; 3. 天津农学院, 天津 300384; 4. 中国农药工业协会, 北京 100125)

摘要: 建立了乙螨唑在不同样本基质(猕猴桃、木瓜、柠檬、茄子、山楂、柿子、甜椒、香蕉以及枣)中的气相色谱-质谱(GC-MS)分析方法, 进而系统研究了-20 °C 条件下乙螨唑在上述果蔬中储藏 112 d 的残留稳定性差异及其影响因素。样品经乙腈提取, 氨丙基固相萃取柱净化, GC-MS 检测分析。结果表明: 在 0.01~3 mg/kg 添加水平下, 乙螨唑在 9 种果蔬中的平均回收率在 80%~112% 之间, 相对标准偏差在 1.4%~12% 之间, 定量限为 0.01 mg/kg。乙螨唑在甜椒中的降解率为 9.0%~28.6%, 低于 30%, 储藏相对稳定; 在猕猴桃、木瓜、柠檬、茄子、山楂、柿子、香蕉和枣中的降解率均超过 30%, 不能稳定储藏。乙螨唑残留储藏稳定性与样本基质种类、pH 值、含水量等密切相关。因此, 乙螨唑的残留试验样本不宜长时间储藏, 获取后应当尽快检测, 以防农药降解导致检测结果偏差。本研究为乙螨唑在多种果蔬作物中的残留检测方法和储藏稳定性提供了基础数据, 也为后续乙螨唑的准确定量分析提供了理论参考。

关键词: 乙螨唑; 果蔬; 气相色谱-质谱; 储藏稳定性; 残留

中图分类号: TS207.5; X592; O657.6; O657.7 文献标志码: A

Residual storage stability of etoxazole in 9 kinds of fruits and vegetables

CHEN Zenglong¹, LIU Ziqi^{1,3}, LIAO Xianjun², YE Ziyu⁴,
WANG Xiaoyu¹, LI Wei^{*1}, QIN Dongmei^{*2}

(1. State Key Laboratory of Integrated Management of Pest Insects and Rodents, Institute of Zoology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 2. Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100125, China; 3. Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China; 4. China Pesticide Industrial Association, Beijing 100125, China)

Abstract: A gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method was developed for etoxazole in kiwifruit, papaya, lemon, eggplant, hawthorn, persimmon, sweet pepper, banana and jujube. Then, the storage stabilities and influencing factors of etoxazole were evaluated systematically in above crops at -20 °C for 112 days. The samples were extracted by acetonitrile, purified by aminopropyl solid phase extraction cartridge, and determined by GC-MS. The results showed that the mean recoveries were between 80% and 112%, the relative standard deviations (RSD) were ranged from 1.4% to 12% at the spiking level of 0.01-3 mg/kg, and the limit of quantification was 0.01 mg/kg. Etoxazole was relatively stable in sweet pepper with degradation rates of 9.0%-28.6%, which were lower than 30%. However,

收稿日期: 2020-10-07; 录用日期: 2020-12-27.

基金项目: 国家自然科学基金(31801771); 农业虫害鼠害综合治理研究国家重点实验室开放研究基金资助项目(IPM1919).

作者简介: 陈增龙, 男, 助理研究员, 从事农药残留与分子毒理学研究, E-mail: chenmenglong@ioz.ac.cn; *李薇, 共同通信作者(Co-author for correspondence), 女, 高级实验师, 从事农药残留与标准制定研究, E-mail: liw@ioz.ac.cn; *秦冬梅, 通信作者(Author for correspondence), 女, 研究员, 从事农药登记管理与农药残留分析研究, E-mail: qindongmei@agri.gov.cn

the degradation rates of etoxazole were over 30% in kiwifruit, papaya, lemon, eggplant, hawthorn, persimmon, banana and jujube, demonstrating etoxazole could not be stored stably. The storage stability of etoxazole was closely related to the types of matrix, pH values and water content. Therefore, the samples with etoxazole residues are not recommended to be stored for a long time and should be detected as soon as possible to avoid the deviation of detection results caused by pesticide degradation. This study provided basic data for residue analytical method and storage stability of etoxazole in a variety of fruit and vegetable crops, and also provides reference for accurate quantitation of etoxazole in further studies.

Keywords: etoxazole; fruits and vegetables; gas chromatography-mass spectrometry; storage stability; residue

通常情况下, 农药残留试验样本在获取后需经过一段时间的储藏才能被检测, 这段时间靶标农药可能会因代谢、氧化、水解等反应而降解, 进而影响残留检测数据的真实性和准确性, 因此, 有必要对农药在储藏过程中的稳定性进行系统研究^[1]。联合国粮食及农业组织 (Food and Agriculture Organization, FAO)、经济合作与发展组织 (Organization for Economic Cooperation and Development, OECD) 以及美国环境保护署 (United States Environmental Protection Agency, USEPA) 等均对农药残留试验样品储藏稳定性做了详细规定和要求^[2]。我国也于 2017 年 6 月发布了“植物源性农产品中农药残留储藏稳定性试验准则”^[3]。由此可见, 农药残留样品的储藏稳定性结果对于农药的准确定性定量分析, 以及农药登记残留试验与管理具有重要意义。

乙螨唑 (etoxazole) 属于二苯基咪唑啉杀虫剂^[4], 活性高, 持效期长, 是高效低毒的选择性杀螨剂, 可以有效抑制叶螨的蜕皮过程和雌性成年叶螨的繁殖, 主要用于防治二斑叶螨、山楂叶螨、红蜘蛛、茶黄螨、朱砂叶螨和柑橘全爪螨等^[5-9]。虽然乙螨唑对于苹果、草莓、李子、樱桃、柑橘、番茄和茄子等多种作物上的螨虫具有优异的防治效果, 但已有研究表明其对鱼类和水生无脊椎动物风险高^[10], 使用过程中需要注意规避。

农药残留联席会议 (Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues, JMPR) 评价指出, 在冷冻条件下, 乙螨唑在部分作物中不能稳定储藏, 甚至在样品前处理过程中也可能发生降解^[11]。目前, JMPR 仅针对已完成储藏稳定性试验的作物推荐了相应的最大残留限量 (MRLs), 而对于仁果类水果、核果类水果、草莓、瓜类、番茄和棉籽

等还未拥有储藏稳定性数据的作物, 暂时无法推荐 MRLs。同时指出, 用于制定乙螨唑 MRL 的监测残留定义和用于膳食风险评估的残留定义仅需要考虑乙螨唑母体农药。目前, 关于乙螨唑的相关研究集中在残留分析和消解行为方面^[12-16]。牛艳等^[13]采用高效液相色谱测定了宁夏和甘肃两地枸杞中乙螨唑的残留及消解动态, 结果表明其半衰期分别为 6.4 和 5.0 d, 且乙螨唑在枸杞中的残留量随着时间延长而逐渐降低。王蒙岑等^[14]通过超高效液相色谱-串联质谱 (UPLC-MS/MS) 测得乙螨唑在柑橘和土壤中的半衰期分别为 5.6~7.6 和 5.3~8.6 d。官帅等^[15]通过气相色谱-质谱 (GC-MS) 测定了苹果及土壤中乙螨唑的残留及消解动态, 结果显示其半衰期分别为 7.4~14.2 和 4.2~18.1 d, 在施药 21 d 后乙螨唑在苹果中的最终残留量低于 1.65 mg/kg。然而上述研究并未考虑乙螨唑在相关作物中的储藏稳定性, 这可能导致研究结果出现偏差。

为了乙螨唑的准确定性定量分析, 并明确其在典型作物上的储藏稳定性, 本研究选择用药量较大的猕猴桃、木瓜、柠檬、茄子、山楂、柿子、甜椒、香蕉和枣, 通过 GC-MS 结合固相萃取技术, 建立了乙螨唑的快速、高灵敏度的残留分析方法, 解析了在冷冻储藏条件下乙螨唑在不同作物样品中的储藏稳定性差异及其影响因子, 以为乙螨唑的准确定性定量分析提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 药剂、试剂与仪器

乙螨唑 (etoxazole) 标准品 (纯度 99.3%) 和环氧七氯 (heptachlor epoxide) 标准品 (纯度 99.4%), 由德国 Dr. Ehrenstorfer 公司提供; 分析纯乙腈、

甲苯、氯化钠购于国药集团化学试剂有限公司; 色谱纯正己烷购于赛默飞世尔科技(中国)有限公司; Sep-Pak 氨丙基柱, 规格 0.5 g/3 mL, 由天津博纳艾杰尔科技有限公司提供。

7890A 型气相色谱仪, 配备 5977A 型四极杆质谱仪、电子攻击源 EI、Masshunter 工作站(安捷伦科技中国有限公司); KQ-600 型超声波清洗仪(昆山市超声仪器有限公司); EYELA N1001/OSB-2000 型旋转蒸发仪(上海安朗仪器有限公司); XM-A108/109 大功率碎冰机(永康市恒亚商贸有限公司); SC-3612 台式低速离心机(北京科普顺科技有限公司); 奥豪斯分析天平(奥豪斯仪器有限公司); 万分之一分析天平(梅特勒-托利多国际贸易有限公司); JT-K6 水分测定仪(泰州市精泰仪器仪表有限公司); 精密 pH 试纸(上海麦克林生化科技有限公司)。

1.2 样品采集及前处理

猕猴桃 *Actinidia callosa* Linn.、木瓜 *Carica papaya* Linn.、柠檬 *Citrus limon* Linn.、茄子 *Solanum melongena* Linn.、山楂 *Crataegus pinnatifida* Bunge.、柿子 *Diospyros kaki* Thunb.、甜椒 *Capsicum annuum* Linn.、香蕉 *Musa nana* Lour. 和枣 *Ziziphus jujuba* Mill. 样本来自我国各作物种植主产区试验田。采用随机方法在试验小区内不少于 10 个采样点采集生长正常、无病害、成熟的样品, 每种不少于 2 kg, 果树样本兼顾不同方向及上、中、下、里、外等不同部位。

样品提取: 选择 3 年内没有使用过乙螨唑的地区进行田间试验, 在设置试验小区的同时, 设置空白对照小区; 为避免农药污染, 每个小区均设有宽度为 1m 的隔离带, 以此确保样品空白。将采集的田间空白样品切成 1~2 cm 小块, 混匀, 四分法缩分取 200 g, 均质后称取 10 g 样品于 50 mL 聚四氟乙烯离心管中, 加入 20 mL 乙腈, 摇匀后超声提取 15 min; 加入 6 g 氯化钠, 涡旋振荡 5 min 后于 3 000 r/min 下离心 5 min; 取 10 mL 上清液于茄形瓶中, 在 35 °C 水浴中旋转蒸发至约 1 mL, 待净化。

样品净化: 取 3 mL 洗脱液 [$V(\text{乙腈}) : V(\text{甲苯}) = 3 : 1$] 预淋洗氨丙基固相萃取柱, 待液面到达小柱填料界面时, 迅速转移至新的茄形瓶上; 将样品提取液转入萃取柱中, 取 6 mL 上述洗脱液分 2 次清洗样品提取液茄形瓶后转移至萃取柱

中, 再用 10 mL 洗脱液洗脱; 收集所有洗脱液, 35 °C 水浴旋转蒸发至近干, 用 2.5 mL 正己烷溶解, 加入 40 μL 环氧七氯内标摇匀, 过 0.22 μm 有机系滤膜, 待 GC-MS 测定。

1.3 标准溶液配制及标准曲线绘制

准确称取 0.01 g (精确至 0.000 1 g) 乙螨唑标准品于 25 mL 容量瓶中, 用正己烷溶解并定容, 配成质量浓度为 575.9 mg/L 的乙螨唑标准母液; 用正己烷梯度稀释乙螨唑标准母液, 配成 2.5、1.0、0.5、0.25、0.1、0.05、0.025 和 0.01 mg/L 的系列乙螨唑标准工作溶液。以乙螨唑质量浓度为横坐标, 响应面积为纵坐标, 绘制溶剂标准曲线。

准确称取 0.004 g (精确至 0.000 1 g) 环氧七氯标准品于 10 mL 容量瓶中, 用甲苯溶解并定容, 配成质量浓度为 397.6 mg/L 的环氧七氯标准母液; 用基质空白提取液稀释至与乙螨唑相同浓度梯度的系列基质匹配标准工作溶液, 以其质量浓度为横坐标, 对应的峰面积为纵坐标, 绘制基质标准曲线。

1.4 色谱与质谱检测条件

DB-1701 色谱柱 (30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm); 升温程序为 120 °C (保持 1 min), 以 30 °C/min 速率升温到 275 °C (保持 10 min)。载气为氦气 (纯度 99.999%), 流速 1.0 mL/min。进样口温度 260 °C, 不分流进样, 进样量 2 μL 。GC-MS 接口温度 280 °C, 离子源温度 230 °C, EI 电压 70 eV, 选择离子监测模式 (SIM) 监测。乙螨唑保留时间为 9.2 min, 定量离子 m/z 300, 定性离子 m/z 330 和 359; 环氧七氯响应时间为 6.9 min, 定量离子 m/z 353, 定性离子 m/z 355 和 351。

1.5 基质效应

基质效应往往会影响目标农药的定量分析结果, 本研究通过公式 (1) 评价乙螨唑在不同基质中的基质效应 (M_e)。其中, 当 $M_e > 10\%$ 时, 表明存在明显的基质增强效应; 当 $M_e < -10\%$ 时, 表明存在明显的基质抑制效应; 当 $-10\% \leq M_e \leq 10\%$ 时, 表明基质效应不显著^[17]。

$$M_e / \% = \left(\frac{A}{B} - 1 \right) \times 100 \quad (1)$$

式中, A 为基质标准曲线斜率; B 为溶剂标准曲线斜率。

1.6 乙螨唑在不同作物中的降解率测定

9 种果蔬的储藏稳定性样本的制备按照我国植

物源性农产品中农药残留储藏稳定性试验准则 (NY/T 3094) 进行^[3]。采用田间空白样品, 经缩分、均质后称取 $10 \text{ g} \pm 0.01 \text{ g}$ 于 50 mL 离心管中, 每种基质重复 16 个样本, 分别添加 0.1 mg/kg 乙螨唑标准工作液, 涡旋混匀后置于 $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱中避光冷冻储藏, 分别于 0、14、28、56、84、112 d 取样分析。同时, 分别通过快速水分测定仪和精密 pH 试纸测定果蔬的含水量和 pH 值。另设空白对照以及两个平行的质控样品, 按照 1.2 节进行样品前处理, 按 1.4 节的条件测定。

根据公式 (2) 计算降解率 (R)。当 $R < 30\%$, 表明储藏周期内目标农药稳定; 当 $R \geq 30\%$, 说明储藏期间目标农药不稳定^[3]。

$$R/\% = \left(1 - \frac{c_S}{c_0}\right) \times 100 \quad (2)$$

式中, c_S 为样品检测质量分数 (mg/kg), c_0 为样品初始质量分数 (mg/kg)。

2 结果与讨论

2.1 方法特异性、线性范围和灵敏度

本研究首先对乙螨唑在不同作物中的残留分析方法的特异性、线性和灵敏度进行评估, 通过向空白基质中添加乙螨唑标准工作溶液, GC-MS 对比分析, 发现目标峰保留时间处无干扰, 表明该方法特异性良好。由表 1 可见, 乙螨唑在 $0.01 \sim 2.5 \text{ mg/L}$ 范围内, 无论溶剂标准曲线还是基质标

准曲线, 其进样浓度与对应峰面积均呈良好的线性关系, $r > 0.9985$ 。灵敏度分别以检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ) 进行评估, LOD 通过 3 倍信噪比确定, 而 LOQ 则通过满足分析要求的最低添加水平确定。经分析可得, 该方法的 LOD 和 LOQ 分别为 $0.0015 \sim 0.0057 \text{ mg/kg}$ 和 0.01 mg/kg 。

2.2 基质效应

由表 1 可知: 乙螨唑在猕猴桃、木瓜果肉、枣中存在明显的基质增强效应, 在木瓜 (全果)、柠檬、茄子、柿子、香蕉 (全果) 和香蕉 (果肉) 中存在显著的基质抑制效应, 在山楂、甜椒中的基质效应不显著。因此, 本研究采用基质匹配标准溶液以消除基质增强或者抑制效应对乙螨唑定量分析结果的影响。同时, 研究发现, 不同作物中乙螨唑的基质效应存在较大差异, 并且在同一作物的不同部位也存在显著差异。比如, 乙螨唑在木瓜果肉中存在显著的基质增强效应 (18.2%), 而在木瓜全果中却表现出显著的基质抑制效应 (-10.4%), 这可能与基质本身内源性化合物密切相关, 在后续的农药残留分析研究中需要重点关注。

2.3 准确度与精密度

分别向空白猕猴桃、木瓜、柠檬、茄子、山楂、柿子、甜椒、香蕉和枣基质中添加 0.01 mg/kg 的乙螨唑标准工作溶液, 作为 LOQ 水平添加, 同时分别以乙螨唑在各作物中的 MRL 值 (猕猴桃、木瓜、柠檬、茄子、山楂、柿子、甜椒、香蕉和枣分别为 0.05 、 0.2 、 0.1 、 0.2 、 0.2 、 0.2 、 0.05 、

表 1 乙螨唑在溶剂和基质中的线性回归参数、基质效应与添加回收率

Table 1 Linear regression parameters, matrix effects and spiked recoveries of etoxazole in solvent and matrix

基质 Matrices	回归方程 Regression equation	相关系数 r	基质效应 Matrix effect%	平均回收率 (相对标准偏差) Mean recoveries (RSD) (% , $n = 5$)		
				低浓度 Low	中浓度 Medium	高浓度 High
乙腈 Acetonitrile	$y = 0.5327x - 0.0203$	0.9985				
猕猴桃 Kiwifruit	$y = 0.6395x - 0.0165$	0.9992	20.0	103 (4.2)	94 (8.9)	96 (2.1)
木瓜全果 Papaya whole fruit	$y = 0.4775x + 0.0033$	0.9996	-10.4	88 (11.0)	96 (4.1)	97 (10.0)
木瓜果肉 Papaya pulp	$y = 0.6294x - 0.0029$	0.9998	18.2	85 (9.1)	99 (3.4)	95 (5.8)
柠檬 Lemon	$y = 0.3925x + 0.0118$	0.9998	-26.3	101 (10.0)	89 (11.4)	87 (11.0)
茄子 Eggplant	$y = 0.4198x - 0.0018$	0.9999	-21.2	102 (12.0)	96 (1.9)	99 (5.3)
山楂 Hawthorn	$y = 0.5709x - 0.006$	0.9999	7.2	89 (3.8)	86 (6.5)	80 (6.7)
柿子 Persimmon	$y = 0.3724x - 0.013$	0.9990	-30.1	94 (1.7)	89 (8.8)	97 (1.8)
甜椒 Sweet pepper	$y = 0.5626x - 0.0034$	0.9998	5.6	112 (7.0)	96 (2.5)	96 (4.4)
香蕉全果 Banana whole fruit	$y = 0.4079x - 0.0002$	0.9997	-23.4	97 (9.0)	96 (7.7)	92 (1.4)
香蕉果肉 Banana pulp	$y = 0.4151x - 0.0083$	0.9996	-22.1	92 (5.1)	94 (4.6)	88 (8.5)
枣 Jujube	$y = 0.7077x + 0.0017$	1.0000	32.9	101 (12.0)	98 (0.92)	94 (2.2)

0.2 和 0.3 mg/kg) 和 10 倍 MRL 值作为中浓度和高浓度两个添加水平, 每个水平重复 5 次, 按照 1.2 节进行样品前处理, 经基质匹配标准溶液校正后, 取其平均回收率, 计算相对标准偏差, 结果见表 1。乙螨唑在 11 种基质中的平均回收率为 80%~112%, 相对标准偏差为 1.4%~12%, 符合农作物中农药残留试验准则要求^[18]。

2.4 乙螨唑在 9 种果蔬中的降解率

结果(图 1)表明: 乙螨唑在猕猴桃、木瓜全果、木瓜果肉、柠檬、茄子、山楂、柿子、甜椒、香蕉全果、香蕉果肉和枣中的降解率分别为 4.5%~54.9%、2.5%~44.7%、14.0%~50.6%、19.2%~46.0%、31.6%~48.1%、15.8%~40.9%、36.5%~49.4%、9.0%~28.6%、15.4%~33.4%、18.6%~40.3% 和 20.8%~64.7%。其中储藏 28 d 后乙螨唑在 11 种样品基质中的降解率差异最显著, 在猕猴桃中降解率达到最高值, 为 53.1%; 其次为柿子和茄子, 降解率分别为 40.6% 和 38.1%; 而在木瓜全果中降解率最小, 仅为 2.5%, 其与乙螨唑在猕猴桃、柿子和茄子中的降解率分别相差

21.2、16.2 和 15.2 倍, 说明乙螨唑在 9 种果蔬中的储藏稳定性存在较大差异。乙螨唑在茄子、柿子和香蕉果肉中降解较快, 14 d 取样时降解率已超过 30%; 其次为猕猴桃, 28 d 时降解率超过 30%, 再次为木瓜全果、木瓜果肉、柠檬、山楂、香蕉全果和枣, 56 d 时降解率超过 30%。在 112 d 储藏稳定性研究周期内, 乙螨唑在甜椒中降解率为 28.6%, 低于 30%, 说明其储存稳定性可以接受; 而在猕猴桃、木瓜、柠檬、茄子、山楂、柿子、香蕉和枣中的降解率均超过 30%, 表明不能稳定储藏。通过图 1 还发现, 不同基质中乙螨唑的降解率随着储藏时间的延长而上下波动, 造成该现象的主要原因是由于降解率的计算并未进行回收率的校正, 日间的前处理操作与仪器状态存在差异所致。不同时间同一作物中乙螨唑降解率存在波动属于正常现象, 这在农药储藏稳定性相关研究中也普遍存在^[19-20]。农作物中农药残留试验准则也指出, 样品检测结果不能用回收率校正, 该结果也均符合相关准则要求^[3, 18]。

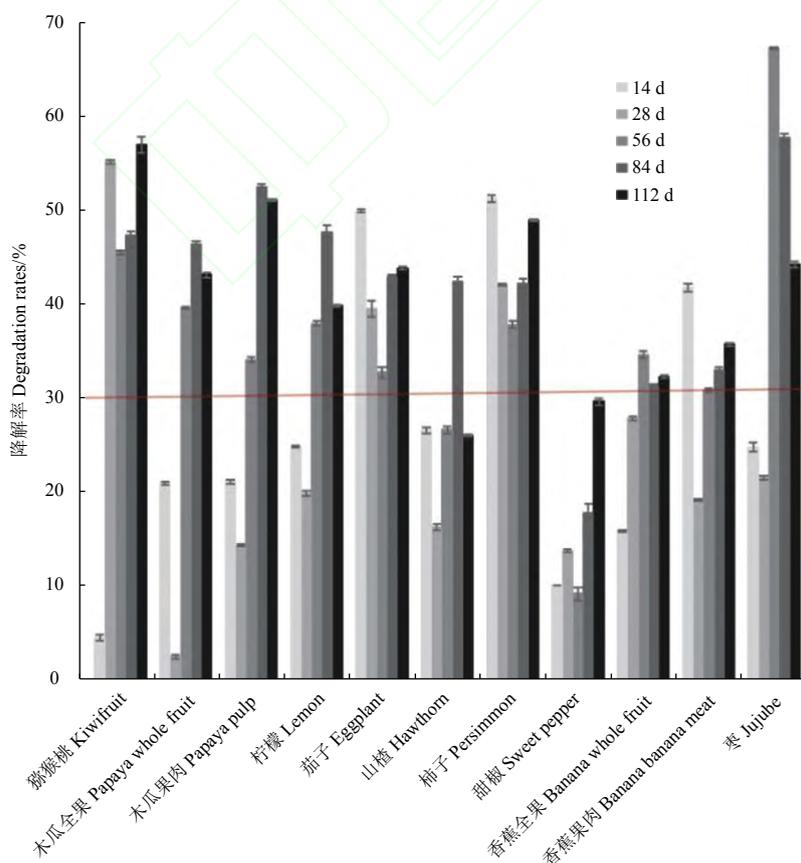


图 1 乙螨唑在不同作物中的降解率

Fig. 1 Degradation rates of etoxazole in different crops

2.5 影响乙螨唑储藏稳定性的因素分析

研究发现,不同基质种类^[11,21-22]、含水量^[23-24]以及 pH 值^[25-27]对于农药的储藏稳定性均具有显著影响。

2.5.1 基质种类的影响 本研究根据植物源性农产品中农药残留储藏稳定性试验准则要求^[3],在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下储藏 112 d,乙螨唑仅在甜椒中降解率小于 30%,说明该条件下其能在甜椒中稳定储藏;而在猕猴桃、木瓜、柠檬、茄子、山楂、柿子、香蕉和枣中储藏均不稳定。JMPR 报告也表明,在冷冻储藏条件下($\leq -18\text{ }^{\circ}\text{C}$),乙螨唑在多种作物基质中均不稳定,0.01 mg/kg 乙螨唑在草莓中储藏 32 d 后,残留量下降为初始浓度的 63%,在甜瓜中储藏 50 d 下降为初始浓度的 55%^[11,21];0.1 mg/kg 乙螨唑在葡萄、黄瓜和葡萄干中分别可稳定储藏 256、158 和 108 d,在柑橘果皮和果肉中储藏稳定性也存在差异,分别可稳定储藏 12 和 6 个月;1.0 mg/kg 乙螨唑在棉籽和啤酒花中分别可稳定储藏 513 和 83 d^[11,21]。说明乙螨唑的储藏稳定性与基质种类密切相关。此外,也有研究表明,溴氰菊酯(deltamethrin)在不同基质中储藏稳定性存在较大差异,在啤酒及啤酒花中可稳定储藏 5.5 个月,在生菜中可储藏 16 个月,在甘蓝和番茄中储藏最稳定,可储藏 24 个月^[22]。

2.5.2 含水量及 pH 值的影响 目前已有研究通过 3 种农药在不同含水量小麦中的储藏稳定性发现,含水量越低其降解半衰期越长,储藏越稳定^[23];甲基嘧啶磷(pirimiphos-methyl)在水稻样本中的储藏稳定性研究也表明,农药在含水量较低的样本中降解速度相对较慢^[24]。还有研究通过在农药储藏过程中加入不同浓度的乙酸,发现农药的储藏稳定性随着 pH 值的降低而逐渐加强^[25];乙撑硫脲在不同酸碱度作物中的储藏稳定性研究也证明,在 pH 值较低的作物中农药降解较慢^[26]。为验证不同含水量和 pH 值对乙螨唑储藏稳定性的影响,本研究分别选取 3 种含水量 [柠檬 (91%)、山楂 (80%)、香蕉 (75%)] 和 pH 值 [柠檬 (2.3)、猕猴桃 (3.9)、枣 (6.5)] 差异较大的果蔬进行测定,结果表明,不同基质的含水量以及 pH 值对乙螨唑的储藏稳定性影响显著:在柠檬、山楂、香蕉中乙螨唑的降解率分别为 19.2%~46.0%、15.8%~40.9%、15.4%~33.4%,表明随着基质含水量减少乙螨唑的降解率明显降低;乙螨

唑在酸性最强的柠檬中的降解率为 19.2%~46.0%,在酸性较强的猕猴桃中的降解率为 4.5%~54.9%,而在 pH 偏中性的枣中的降解率为 20.8%~64.7%,说明乙螨唑的降解率随着基质 pH 值的降低而减小。研究表明,乙螨唑的储藏稳定性与不同基质的含水量以及 pH 值呈显著负相关。

2.5.3 其他影响因素 除了上述因素外,影响农药储藏稳定性的因子还包括农药的理化性质^[23]和结构特征^[25,28]、添加浓度^[11]、提取溶剂^[25,28]、样品基质的储藏状态^[29-30]、前处理操作^[30-31]、储藏条件^[32-34]以及抑制剂的添加^[30,35]等。研究表明,农药的理化属性(如饱和蒸汽压、水中溶解度等)是影响其在作物中储藏稳定性的因素之一,其饱和蒸汽压和水溶性越低,挥发和水解的可能性越低,储藏稳定性越好;农药化合物中的某些结构(如硫醚键)也会导致其储藏稳定性较差^[30,33]。JMPR 报告指出,不同浓度乙螨唑的降解速率存在显著差异,浓度越低其降解速率越快^[11]。还有研究发现,农药在乙酸乙酯中的降解速率显著高于在丙酮和正己烷中,说明不同提取剂对农药储藏稳定性存在显著差异^[28]。也有研究发现,7 种杀菌剂在葡萄果汁状态下的储藏稳定性均低于其原果状态 and 匀浆状态,说明样品基质的匀浆程度会对农药的储藏稳定性产生影响^[29]。此外,前处理操作中对作物的粉碎处理也会导致部分农药储藏不稳定^[31]。不同温度下甲胺磷在葡萄中的储藏稳定性研究表明,低温条件下甲胺磷的储藏更稳定,其在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的降解半衰期是常温时的 6.4~7.6 倍^[32]。光照对于农药的储藏稳定性也存在影响,特别是对于一些对光敏感的农药,光照会加速其降解,从而导致储藏不稳定^[34]。金属离子、抗氧化剂、酶抑制剂以及有机溶剂等抑制酶活性物质的添加也可以提高部分农药的储藏稳定性^[35]。还有研究指出,农药的储藏稳定性也与基质内源性化合物密切相关^[36]。由此可见,乙螨唑在作物中的储藏稳定性差异并非单一因素决定,是多种因素综合作用的结果。在后续研究中,笔者将结合乙螨唑储藏稳定性的影响因子开展深入探究,进一步揭示其稳定性差异的机理。

3 结论

本研究通过 GC-MS 结合固相萃取技术,建立

了乙螨唑在 9 种果蔬样本基质中的残留分析方法, 并对方法的特异性、线性、基质效应、准确度和精密度、检出限和定量限进行了确证; 进而对不同作物中乙螨唑的储藏稳定性进行了系统研究。在 112 d 冷冻 (-20 °C) 储藏周期内, 乙螨唑在甜椒中储藏相对稳定, 其降解率低于 30%, 而在猕猴桃、柠檬、茄子、山楂、柿子、香蕉和枣中储藏不稳定, 降解率为 31.6%~64.7%; 降解速率由大到小依次为茄子、柿子、香蕉果肉、猕猴桃、木瓜果肉、木瓜全果、柠檬、山楂、香蕉全果、枣和甜椒。同时对乙螨唑在不同作物中的储藏稳定性影响因子进行了探讨, 推测造成其储藏稳定性差异的原因可能与基质种类、基质含水量及 pH 值等密切相关, 此外, 农药浓度也能影响其储藏稳定性。通过本研究得出, 乙螨唑的残留试验样本不宜长时间储藏, 获取后应当尽快检测, 以防因乙螨唑降解而导致检测结果偏差, 进而影响膳食风险评估和限量标准的制定。此外, 当前有关农药残留储藏稳定性机制的研究仍相对匮乏, 后续应深入研究乙螨唑储藏稳定性的影响因子, 揭示其不稳定的机理, 为其有效储藏与定量分析提供科学依据。

参考文献 (References):

- [1] 张宏军, 李富根, 姜文议. 美国 EPA 农药登记残留试验样品储藏稳定性资料要求概述[J]. *农药科学与管理*, 2016, 37(3): 16-23.
ZHANG H J, LI F G, JIANG W Y. Review on data requirements of storage stability for pesticide residue experiment by US EPA[J]. *Pestic Sci Admin*, 2016, 37(3): 16-23.
- [2] 朱光艳, 张志勇. 美国 EPA 农药登记残留试验中样品储藏稳定性试验[J]. *农药科学与管理*, 2014, 35(12): 30-37.
ZHU G Y, ZHANG Z Y. The US EPA storage stability of pesticide residue trial samples in test registration[J]. *Pestic Sci Admin*, 2014, 35(12): 30-37.
- [3] 植物源性农产品中农药残留储藏稳定性试验准则: NY/T 3094—2017[S]. 北京: 中国农业出版社, 2017.
Guidelines for the storage stability test of pesticide residues in plant-derived agricultural products: NY/T 3094—2017[S]. Beijing: Chinese Agriculture Press, 2017.
- [4] 丁成荣, 郭欣, 张国富, 等. 乙螨唑的合成工艺[J]. *农药*, 2014, 53(10): 715-717.
DING C R, GUO X, ZHANG G F, et al. Process for the synthesis of etoxazole[J]. *Agrochemicals*, 2014, 53(10): 715-717.
- [5] 程东美, 韩群鑫, 张志祥, 等. 7 种杀螨剂对竹芋二斑叶螨的毒力及药效[J]. *西南农业学报*, 2015, 28(1): 193-196.
CHENG D M, HAN Q X, ZHANG Z X, et al. Toxicity and field efficacy of 7 miticides against *Tetranychus urticae*[J]. *Southwest China J Agric Sci*, 2015, 28(1): 193-196.
- [6] 张坤鹏, 宫庆涛, 武海斌, 等. 新型杀螨剂对山楂叶螨的防治效果[J]. *农药*, 2016, 55(1): 67-69.
ZHANG K P, GONG Q T, WU H B, et al. Control effect of three kinds of miticides against *Tetranychus viennensis*[J]. *Agrochemicals*, 2016, 55(1): 67-69.
- [7] 李玉峰, 卜洪忠, 倪钰萍, 等. 酰胺类乙螨唑新化合物的合成及杀螨活性[J]. *农药*, 2013, 52(11): 800-802.
LI Y F, BU H Z, NI J P, et al. Synthesis and acaricidal activity of new amido-etoxazoles[J]. *Agrochemicals*, 2013, 52(11): 800-802.
- [8] 郝春燕, 沈小娟, 倪钰萍, 等. 乙螨唑类衍生物的合成、结构表征及杀螨活性[J]. *农药*, 2013, 52(8): 568-572.
HAO C Y, SHEN X J, NI J P, et al. Synthesis, structural characterization and acaricidal activity of etoxazole derivatives[J]. *Agrochemicals*, 2013, 52(8): 568-572.
- [9] 岳建苏, 李鸿筠, 冉春. 乙螨唑及其复配剂对柑桔全爪螨田间药效试验[J]. *中国南方果树*, 2013, 42(6): 54-55.
YUE J S, LI H J, RAN C. Etoxazole and dispensing of *Panonychus citri* field efficacy trials[J]. *South China Fruits*, 2013, 42(6): 54-55.
- [10] 国际纯粹与应用化学联合会. 英国赫特福德大学农药属性数据库 [DB/OL]. [2020-08-20]. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/284.htm>
IUPAC. Pesticides properties database [DB/OL] [2020-08-20]. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/284.htm>
- [11] JMPR. Report of the joint meeting of the FAO panel of experts on etoxazole residues in food. 2010[EB/OL]. [2020-12-29]. http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Report10/Etoxazole.pdf
- [12] 焦斌, 徐军, 贾爽爽, 等. 气相色谱-串联质谱法检测乙氧氟草醚、唑草酮和乙螨唑在 4 种香辛料中的残留[J]. *农药学报*, 2019, 21(1): 97-104.
JIAO B, XU J, JIA S S, et al. Determination of oxyfluorfen, carfentrazone-ethyl and etoxazole residues in four spices using gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chin J Pestic Sci*, 2019, 21(1): 97-104.
- [13] 牛艳, 陈翔, 杨静, 等. 枸杞中乙螨唑残留量的高效液相色谱测定方法及消解动态[J]. *农药*, 2018, 57(12): 905-907.
NIU Y, CHEN X, YANG J, et al. Determination of etoxazole residue and degradation dynamics in *Lycium* by HPLC[J]. *Agrochemicals*, 2018, 57(12): 905-907.
- [14] 王蒙岑, 吴慧明, 刘少颖, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法分析乙螨唑在柑桔和土壤中的残留消解动态[J]. *农药学报*, 2009, 11(4): 456-461.
WANG M C, WU H M, LIU S Y, et al. Residue decline dynamics of etoxazole in orange and soil by UPLC-MS/MS[J]. *Chin J Pestic Sci*, 2009, 11(4): 456-461.
- [15] 官帅, 张树秋, 李慧冬, 等. 气相色谱-质谱法测定乙螨唑在苹果和土壤中的残留及消解动态[J]. *农药学报*, 2015, 17(4): 480-485.
GUAN S, ZHANG S Q, LI H D, et al. Residues and decline study of etoxazole in apple and soil by gas chromatography-mass spectrometry method[J]. *Chin J Pestic Sci*, 2015, 17(4): 480-485.
- [16] 孙大利. 柑橘中乙螨唑农药的代谢和毒性机理及其残留风险评估[D]. 重庆: 西南大学, 2017.
SUN D L. Metabolic behavior and toxicity mechanism of etoxazole in *Citrus* fruits and its residual risk[D]. Chongqing: Southwest University, 2017.
- [17] ZHU Y L, LIU X G, XU J, et al. Simultaneous determination of spirotetramat and its four metabolites in fruits and vegetables using a

- modified quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method and liquid chromatography/tandem mass spectrometry[J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1299: 71-77.
- [18] 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 Agriculture Press, 2018.
- [19] 张睿泓, 侯志广, 李广领, 等. 多抗霉素 B 在鲜人参中的储藏稳定性[J]. *植物保护*, 2019, 45(6): 251-255.
- ZHANG R H, HOU Z G, LI G L, et al. Storage stability of polyoxins B in fresh *Panax ginseng*[J]. *Plant Prot*, 2019, 45(6): 251-255.
- [20] 付岩, 张莉, 凌淑萍, 等. 螺虫乙酯及其代谢物在番茄中的储藏稳定性[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(12): 3898-3905.
- FU Y, ZHANG L, LING S P, et al. Storage stability of spirotetramat and its metabolites in tomato[J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(12): 3898-3905.
- [21] JMPR. Report of the joint meeting of the FAO panel of experts on etoxazole residues in food. 2011[EB/OL]. [2020-12-29]. http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Report11/Etoxazole.pdf
- [22] FAO. Pesticide residues in food, 2012. [EB/OL]. [2020-12-09]. http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Report12/JMPR_2012_Report.pdf
- [23] AFRIDI I A K, PARVEEN Z, MASUD S Z. Stability of organophosphate and pyrethroid pesticides on wheat in storage[J]. *J Stored Prod Res*, 2001, 37(2): 199-204.
- [24] LEAHEY J P, CURL E A. The degradation of pirimiphos-methyl on stored grains[J]. *Pestic Sci*, 1982, 13(5): 467-474.
- [25] MASTOVSKÁ K, LEHOTAY S J. Evaluation of common organic solvents for gas chromatographic analysis and stability of multiclass pesticide residues[J]. *J Chromatogr A*, 2004, 1040(2): 259-272.
- [26] KOBAYASHI H, NISHIDA M, MATANO O, et al. Effect of cysteine on the stability of ethylenethiourea and ethylenebis(dithiocarbamate) in crops during storage and/or analysis[J]. *J Agric Food Chem*, 1992, 40(1): 76-80.
- [27] SUN L, LEE H K. Stability studies of propoxur herbicide in environmental water samples by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization ion-trap mass spectrometry[J]. *J Chromatogr A*, 2003, 1014(1-2): 153-163.
- [28] 姜乃文. 样品基质溶液中农药残留的储藏稳定性探索 [D]. 北京: 中国农业大学, 2013.
- JIANG N W. The storage stability of pesticide residues in the sample matrix solution[D]. Beijing: China Agricultural University, 2013.
- [29] 刘聪云. 农药残留在本制备、食品加工及储藏过程中的变化规律 [D]. 北京: 中国农业大学, 2011.
- LIU C Y. Studies on behavior of pesticide residue during sample preparation, food processing and storage[D]. Beijing: China Agricultural University, 2011.
- [30] 卞艳丽, 刘丰茂. 农药残留储存稳定性的研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(8): 3013-3019.
- BIAN Y L, LIU F M. Research progress on storage stability of pesticide residues[J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(8): 3013-3019.
- [31] HILL A R C, HARRIS C A, WARBURTON A G. Effects of sample processing on pesticide residues in fruit and vegetables[M]//Special publications, cambridge: Royal Society of Chemistry, 2000: 41-48.
- [32] ATHANASOPOULOS P E, PAPPAS C, KYRIAKIDIS N V, et al. Degradation of methamidophos on soultanina grapes on the vines and during refrigerated storage[J]. *Food Chem*, 2005, 91(2): 235-240.
- [33] DĄBROWSKA D, KOT-WASIK A, NAMIEŚNIK J. Stability studies of selected phenoxyacid herbicides in water samples and determination of their transformation products[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2006, 77(2): 245-251.
- [34] 董见南. 10 种有机磷杀虫剂和 8 种杀菌剂残留在代表性水果蔬菜中的储存稳定性 [D]. 北京: 中国农业大学, 2014.
- DONG J N. Storage stability of 10 organophosphorus insecticides and 8 fungicides residue in representative fruits and vegetables[D]. Beijing: China Agricultural University, 2014.
- [35] BIAN Y L, WANG Y H, LIU F M, et al. The stability of four organophosphorus insecticides in stored cucumber samples is affected by additives[J]. *Food Chem*, 2020, 331: 127352.
- [36] 刘聪云, 王小丽, 王素利, 等. 室温及低温制备生菜样本过程的不确定度和 25 种农药残留的稳定性[J]. *农药学学报*, 2008, 10(4): 431-436.
- LIU C Y, WANG X L, WANG S L, et al. Testing the uncertainty and 25 kinds of pesticide residue stability in ambient and cryogenic processing of lettuce sample[J]. *Chin J Pestic Sci*, 2008, 10(4): 431-436.

(责任编辑: 曲来娥)