

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240515002

超高效液相色谱-串联质谱法测定丁氟螨酯和联苯肼酯及 2 种代谢物在柑橘中的残留消解动态

凌淑萍^{1,2}, 付岩^{1,2}, 王全胜^{1,2}, 吕燕^{1,2}, 张亮^{1,2}, 吴银良^{1,2*}

(1. 宁波市农业科学研究院, 宁波 315040; 2. 宁波市特色农产品质量安全检测与控制重点实验室, 宁波 315040)

摘要: **目的** 采用超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)测定柑橘中丁氟螨酯和联苯肼酯及代谢产物 2-三氟甲基苯甲酸和联苯肼酯-二氮烯的残留量, 评价其在柑橘中的残留消解。**方法** 样品前处理采用 QuEChERS 方法, 经酸化乙腈提取, 加 NaCl 盐析, 经无水 MgSO₄ 除水和石墨化炭黑净化, 采用 UPLC-MS/MS 检测, 基质匹配外标法定量。**结果** 4 种目标物在一定质量浓度范围内具有良好的线性关系($r \geq 0.9994$)。平均回收率为 76%~101%, 相对标准偏差为 0.6%~15.2%。残留消解试验结果显示, 柑橘中丁氟螨酯残留检出成分为其母体; 而联苯肼酯与联苯肼酯-二氮烯均有残留, 联苯肼酯转换成联苯肼酯-二氮烯非常迅速。不同试验点残留水平和消解速率不同, 这不仅受到施用时间的影响, 也受环境因子的影响。丁氟螨酯在湖北、广西和湖南试验点的全果中半衰期分别为 13.9、28.8 和 20.0 d; 联苯肼酯(总残留量)在广西试验点的全果中半衰期为 20.7 d。**结论** 在推荐最高剂量下, 丁氟螨酯和联苯肼酯消解迅速, 本研究中各采样时间点的残留量均未超过国家规定的最大残留限量。

关键词: 柑橘; 丁氟螨酯; 联苯肼酯; 消解动态

Residues and dissipation dynamics of cyflumetofen and bifenthrin and 2 kinds of metabolites in *Citrus* by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

LING Shu-Ping^{1,2}, FU Yan^{1,2}, WANG Quan-Sheng^{1,2}, LU Yan^{1,2},
ZHANG Liang^{1,2}, WU Yin-Liang^{1,2*}

(1. Ningbo Academy of Agricultural Science, Ningbo 315040, China; 2. Ningbo Key Laboratory of Testing and Control for Characteristic Agro-product Quality and Safety, Ningbo 315040, China)

ABSTRACT: Objective To determine the residues of cyflumetofen and bifenthrin, along with their metabolites 2-trifluoromethylbenzoic acid and biphenylhydrazide diazene in *Citrus* by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometric (UPLC-MS/MS), and to evaluate the residues dissipation in *Citrus*. **Methods** QuEChERS method was utilized for the sample preparation. The samples were extracted with acidified acetonitrile, followed by salting out with NaCl. The extracts were dehydrated with anhydrous MgSO₄ and purified using graphitized carbon black. Detection was conducted with UPLC-MS/MS, and quantification was achieved through a matrix-matching

基金项目: 宁波市重大科技攻关项目(2021Z056)

Fund: Supported by the Ningbo Key Scientific and Technological Project (2021Z056)

*通信作者: 吴银良, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: wupaddyfield@sina.com

*Corresponding author: WU Yin-Liang, Ph.D, Professor, Ningbo Academy of Agricultural Sciences, No.19, Dehou Road, Yinzhou District, Ningbo 315040, China. E-mail: wupaddyfield@sina.com

external standard method. **Results** The 4 kinds of target substances exhibited a strong linear relationship ($r \geq 0.9994$) within a specific mass concentration range. The average recoveries ranged from 76%–101% with the relative standard deviation of 0.6%–15.2%. The results of the residue digestion test showed that the detected residue of cyflumetofen in *Citrus* was its parent compound. Both bifenazate and biphenylhydrazine diazene were found to have residues, with the conversion from bifenazate to biphenylhydrazide diazene occurring rapidly. Variability in residue levels and degradation rates across different experimental sites was influenced not only by the timing of application but also by environmental factors. The half-lives of cyflumetofen in whole fruit at experimental sites located in Hubei, Guangxi, and Hunan were 13.9, 28.8, and 20.0 days, respectively. The half-life of total bifenazate residues in whole fruit at the site of Guangxi was 20.7 days. **Conclusion** At the recommended maximum dose, the degradation of cyflumetofen and bifenazate is rapid, and the residual levels at each sampling time point in this experiment does not exceed the national maximum residue limits.

KEY WORDS: *Citrus*; cyflumetofen; bifenazate; degradation dynamics

0 引言

柑橘类水果作为全球重要的经济作物之一,其产量和品质直接关系到广大果农的经济利益和消费者的健康福祉。丁氟螨酯和联苯肼酯是广泛应用于柑橘病虫害防治的常用杀螨剂,其安全性和环境友好性备受关注^[1-2]。丁氟螨酯因与现有杀虫剂无交互抗性^[3],在柑橘红蜘蛛等害螨的防治中发挥着重要作用^[4-5],现已经成为行业关注的热点^[6]。联苯肼酯同样在柑橘病虫害防治中占据重要地位^[7-8]。除农药本身的残留问题,代谢物的残留同样值得关注。许多研究表明,丁氟螨酯代谢物 2-三氟甲基苯甲酸的毒性大于母体化合物,残留时间比母体化合物长^[9-12],联苯肼酯则容易代谢为联苯肼酯二氮烯,因此农药残留联席会议(Joint Meeting on Pesticide Residues, JMPR)报告中定义,丁氟螨酯待测残留物为丁氟螨酯与 2-三氟甲基苯甲酸之和,以丁氟螨酯表示^[13],联苯肼酯待测残留物为联苯肼酯与联苯肼酯二氮烯之和,以联苯肼酯表示^[14]。

国内外学者对丁氟螨酯和联苯肼酯农药残留检测已经展开了大量研究,方法主要有液相色谱法^[15-18]、液相色谱-串联质谱法^[19-23]。由于丁氟螨酯易光解,且在中性与碱性溶液中更易水解^[24],因此丁氟螨酯前处理通常加入一定量酸使丁氟螨酯保持稳定。而联苯肼酯前处理通常需加入一定量的抗坏血酸,以还原联苯肼酯二氮烯为联苯肼酯,从而准确检测联苯肼酯的残留量^[17]。WANG 等^[25]在氧化剂的辅助下,开发了一种同时检测联苯和联苯二氮烯的方法。现有的相关研究主要集中在检测方法方面,而较少涉及丁氟螨酯在柑橘上的残留消解动态研究,但已有研究使用超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)对黄瓜^[26]、草莓^[19]和枸杞^[20]中的丁氟螨酯残留进行分析,并评估其安全性,结果发现其在不同作物中残留水平差异较大,并建议草莓在连续采收的生产方式下,安全间隔期

应延长 1~2 d。张娇娇^[27]和戴魏等^[28]对柑橘和土壤中的联苯肼酯进行残留分析,结果表明联苯肼酯在土壤中的消解速度较快,但在柑橘中的消解速度较慢。目前,丁氟螨酯和联苯肼酯复配制剂在我国已被登记用于柑橘上红蜘蛛的防治^[29],然而针对丁氟螨酯和联苯肼酯及其代谢物在柑橘中的残留消解动态的研究相对有限。

综上所述,本研究采用 UPLC-MS/MS 测定丁氟螨酯和联苯肼酯及其两种代谢物在柑橘中的残留消解动态,并探讨其影响因素,以期为保障食品安全,促进农业可持续发展提供科学依据和技术支持。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Waters ACQUITY UPLC 液相色谱仪、XevoTQ-S micro Triple Quadrupole Mass Spectrometry 质谱仪、Acquity UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm)(美国 Waters 公司); XPE205 十万分之一电子天平(瑞士梅特勒托利多公司); KS4000ic 恒温振荡器、GENIUS3 旋涡混合器(德国 IKA 公司); 3K15 高速离心机(德国 Sigma 公司)。

丁氟螨酯(纯度 96.4%)、2-三氟甲基苯甲酸(纯度 97.9%)、联苯肼酯(纯度 99.0%)、联苯肼酯二氮烯(纯度 99.9%)(德国 Dr.Ehrensorfer 公司); 乙腈(色谱纯,德国默克公司); 乙酸铵、甲酸(色谱纯,中国阿拉丁生物科技股份有限公司); 氯化钠(分析纯,中国杭州瓶窑和顺化工试剂厂); 无水硫酸镁、石墨化炭黑(graphitized carbon black, GCB)、乙酸(分析纯,中国国药集团化学试剂有限公司); 纯净水(中国哇哈哈)。

1.2 田间试验与取样

2023 年 8—11 月 40%丁氟螨酯·联苯肼酯悬浮剂和 35%丁氟螨酯·联苯肼酯悬浮剂在湖北省武汉市江夏区金口街金水闸、云南省红河州弥勒市巡检司镇大冲村、广西南宁隆安县那桐镇国营浪湾华侨农场、海南省儋州市八一

农场、福建省福安市溪潭镇洪口村、湖南省长沙市宁乡市左家山村柑橘基地进行田间试验, 见表 1。

2 种制剂均用于防治柑橘树红蜘蛛, 分别以 2500 倍液或 3000 倍液, 喷雾施药一次。距离施药后 0、10、20、30、40 d 采样, 采集整个柑橘果实, 每次从不少于 4 株果树上的不同部位采集 2 个独立样品, 每个样品至少 2 kg 且不少于 12 个果实。于 -18 °C 以下保存, 待测。

1.3 样品前处理方法

称取均质后的柑橘全果或果肉试样 5 g(精确至 0.1 g), 于 50 mL 离心管中, 充分混合后静置 30 min, 加入 0.1% 乙酸-乙腈 20.0 mL, 以 350 r/min 振荡提取 30 min 后, 加入 5 g 氯化钠剧烈振荡 1 min, 再以 9500 r/min 离心 3 min。吸取 2 mL 上清液于装有 50 mg GCB 和 200 mg 无水硫酸镁的 5 mL 塑料离心管中, 漩涡振荡 1 min 后 9500 r/min 离心 3 min。吸取上清液 0.40 mL 至另一试管中用纯水定容至 1.0 mL, 混合均匀, 过 0.22 μm 滤膜后装入棕色样品瓶中供 UPLC-MS/MS 测定。

1.4 标准溶液配制

标准储备液: 准确称取丁氟螨酯、2-三氟甲基苯甲酸、联苯肼酯和联苯肼酯二氮烯标准样品 11.49、15.23、10.90 和 10.59 mg 分别置于 10 mL 的容量瓶中, 用色谱纯乙腈溶解、定容至刻度线, 配制质量浓度分别为 1108、1491、

1079 和 1058 mg/L 标准储备液。各自取用乙腈稀释上述储备液, 配制成 100 mg/L 标准溶液, 与 -18 °C 保存, 备用。

混合标准工作液: 各自取 1 mL 质量浓度为 100 mg/L 标准溶液, 配制成 1、10 mg/L 混合标准工作液。将 1.0 mg/L 的混合标准工作液用 0.1% 乙酸-乙腈和纯水溶液(4:6, V:V) 进行梯度稀释, 配制质量浓度为 0.0002~0.0500 mg/L 系列纯溶剂标准工作液。

基质标准工作液: 取柑橘全果或果肉空白样品, 以 1.3 节中前处理方法制得空白基质溶液, 用空白基质溶液稀释上述混合标准工作液, 配制质量浓度为 0.0002~0.0500 mg/L 的基质标准工作液。

1.5 仪器条件

1.5.1 高效液相色谱条件

色谱柱柱温 35 °C, 样品室温度 15 °C, 进样体积 10.0 μL。流动相为含 0.2% 甲酸溶液的 5 mmol/L 乙酸铵(A) 和乙腈(B), 采用梯度淋洗程序: 0~1.0 min, 40% B; 1.0~1.1 min, 40%~90% B; 1.1~4.0 min, 90% B; 4.0~4.1 min, 90%~40% B; 4.1~6.0 min, 40% B。流速: 0.3 mL/min。

1.5.2 质谱条件

电喷雾离子源; 扫描方式: 正、负离子扫描; 检测方式: 多反应监测, 见表 2; 电离电压: 2.2 kV; 雾化气流速: 1000 L/h; 锥孔气流速: 150 L/h; 源温: 150 °C; 雾化温度: 500 °C。

表 1 2 种农药制剂与田间试验信息

Table 1 Information of 2 kinds of pesticide preparations and field trials

序号	农药制剂	推荐剂量	施药剂量	有效成分含量(质量分数)	防治对象	试验地点
1	40%丁氟螨酯·联苯肼酯悬浮剂	有效成分用量 114.3~160.0 mg/kg; 制剂用量 3500~2500 倍液	2500 倍液	丁氟螨酯 15%; 联苯肼酯 25%	红蜘蛛	湖北武汉 云南弥勒 广西南宁 海南儋州 云南弥勒
2	35%丁氟螨酯·联苯肼酯悬浮剂	有效成分用量 70.0~116.7 mg/kg; 制剂用量 5000~3000 倍液	3000 倍液	丁氟螨酯 15%; 联苯肼酯 20%	红蜘蛛	福建福安 海南儋州 湖南长沙

表 2 丁氟螨酯和联苯肼酯及其代谢物质谱参数

Table 2 Mass spectrometry parameters of cyflumetofen and bifenthrin and their metabolites

化合物	保留时间/min	母离子	子离子	锥孔电压/V	碰撞电压/V	扫描方式
丁氟螨酯	3.7	465.2	173.0*	10	20	正离子
			249.0	10	13	
2-三氟甲基苯甲酸	1.8	189.0	69.0	15	36	负离子
			145.1*	15	12	
联苯肼酯	3.1	301.2	170.0	25	20	正离子
			198.0*	25	10	
联苯肼酯二氮烯	3.5	299.1	212.9*	30	10	正离子
			238.9	30	6	

注: *表示定量离子。

1.6 数据处理

参照文献[30], 利用 SigmaPlot version 12.0 (Systat Software Inc. Point Richmond, CA)一级动力学方程拟合农药在柑橘全果和果肉中的消解趋势。

2 结果与分析

2.1 标准溶液曲线与灵敏度

使用 Acquity UPLC BEH C₁₈ (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm) 色谱柱进行分离, 在上述色谱条件下, 柑橘中丁氟螨酯和联苯肼酯及 2 种代谢物典型色谱图见图 1。如图 1 所示, 图 1A 为负离子扫描, 2-三氟甲基苯甲酸标准溶液总离子流图, 保留时间为 1.76 min 左右; 图 1B 为正离子扫描丁氟螨酯、联苯肼酯和联苯肼酯-二氮烯标准溶液总离子流图, 保留

时间分别 3.72、3.10 和 3.53 min。

将 4 种标样用柑橘全果或果肉空白样品(基质)提取稀释液成不同浓度的标准基质工作溶液, 按 1.5 节仪器条件下进样检测, 得到峰面积(Y)与进样质量浓度(X, mg/L)的线性范围等(表 3)。结果表明, 丁氟螨酯、联苯肼酯和联苯肼酯二氮烯进样质量浓度为 0.0002~0.020 mg/L, 2-三氟甲基苯甲酸纯溶剂标准溶液进样质量浓度为 0.001~0.050 mg/L 时, 相关系数(r)>0.99, 表明质量浓度与对应的峰面积线性关系良好。平均回收率在 76%~101%之间, 相对标准偏差 ≤ 15.2%(表 3)。丁氟螨酯、联苯肼酯和联苯肼酯二氮烯的最小检出量均为 2.0×10^{-12} g, 2-三氟甲基苯甲酸的最小检出量均为 1.0×10^{-11} g, 以添加水平作为定量限(limit of quantitation, LOQ), 丁氟螨酯、联苯肼酯和联苯肼酯二氮烯的方法 LOQ 均为 0.01 mg/kg, 2-三氟甲基苯甲酸的方法 LOQ 为 0.02 mg/kg。

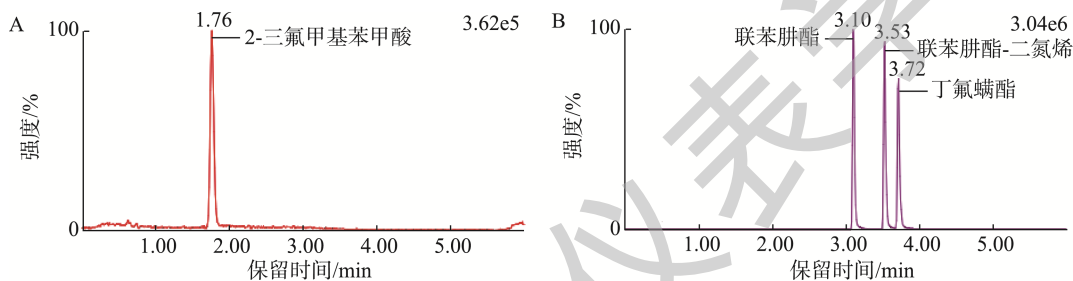


图 1 丁氟螨酯和联苯肼酯及其代谢物的总离子色谱图

Fig.1 Total ion chromatograms of cyflumetofen and bifentazate and their metabolites

表 3 丁氟螨酯和联苯肼酯及其代谢物在柑橘中的线性方程、相关系数及回收率

Table 3 Linear equations, correlation coefficients and recoveries of cyflumetofen and bifentazate and their metabolites in *Citrus*

分析物	基质	添加水平/(mg/kg)	平均回收率/%	相对标准偏差/%	线性方程	相关系数(r)		
丁氟螨酯	全果	0.01	98	5.4	$Y=15916709.6X+2697.6$	0.9997		
		0.07	91	5.9				
		5.00	91	3.6				
	果肉	0.01	92	3.8				
		0.07	91	4.1			$Y=14999304.3X-64.0$	0.9998
		5.00	89	3.7				
2-三氟甲基苯甲酸	全果	0.02	97	15.2	$Y=284163.3X+12.4$	0.9999		
		0.07	85	8.8				
		5.00	81	4.7				
	果肉	0.02	81	2.4			$Y=323921.9X+40.4$	0.9999
		0.07	97	3.8				
		5.00	101	1.8				
联苯肼酯	全果	0.01	97	3.0	$Y=23266384.5X+1804.4$	0.9999		
		0.07	91	4.7				
		5.00	88	2.4				
	果肉	0.01	84	2.5			$Y=24938519.8X+3439.8$	0.9996
		0.07	88	2.7				
		5.00	88	0.6				
联苯肼酯二氮烯	全果	0.01	86	11.4	$Y=22405211.1X+1278.5$	0.9994		
		0.07	78	7.2				
		5.00	76	3.6				
	果肉	0.01	83	2.2			$Y=43907252.1X+10024.4$	0.9996
		0.07	85	1.1				
		5.00	89	2.4				

2.2 残留消解试验结果

2.2.1 2 种制剂在柑橘中的消解动态

按照表 1 的施用剂量, 分别施用制剂 1 和制剂 2 后 2 h (0 d) 采集柑橘样品测定全果和果肉初始沉积量。丁氟螨酯母体在全果中的初始残留量范围分别为 0.025~0.11 mg/kg、0.045~0.084 mg/kg; 在施药后 10 d, 制剂 1 中湖北和广西全果的残留量分别为 0.035 mg/kg 和 0.064 mg/kg, 云南和海南均未检出, 制剂 2 中湖南的残留量为 0.086 mg/kg, 其余 3 地均未检出。丁氟螨酯母体只在 3 个试验点全果中符合一级动力学方程, 其半衰期广西(28.8 d)>湖南(20.0 d)>湖北(13.9 d), 残留消解动态图, 见图 3, 消解动力学方程、半衰期及决定系数等, 见表 4。丁氟螨酯母体在果肉中的初始残留量, 制剂 1 在湖北为 0.024 mg/kg; 制剂 2 云南为 0.056 mg/kg, 其余几地均小于 LOQ。在施药后 10 d 及随后几次采样, 制剂 1 和制剂 2 在所有试验点均未检出。

联苯肼酯母体在施用制剂 1 和制剂 2 后全果中的初始残留量范围分别为 <LOQ~0.082 mg/kg、<LOQ~0.037 mg/kg, 随后几次采样中, 除在施药后 10 d 制剂 1 中广西和制剂 2 中湖南残留量分别为 0.024 mg/kg 和 0.037 mg/kg, 其余均 <LOQ。联苯肼酯母体在果肉中的初始残留量, 除制剂 1 在湖北为 0.024 mg/kg; 其余均小于 LOQ, 以及随后几次采样中, 制剂 1 和制剂 2 在所有试验点均小于 LOQ, 因此联苯肼酯母体消解迅速, 均无法拟合消解曲线。

丁氟螨酯母体和联苯肼酯母体的初始残留量很低。主要原因可能是施药剂量不高, 柑橘表面光滑疏水, 不易附着, 而且丁氟螨酯和联苯肼酯属于不稳定的药物^[24], 联苯肼酯易转化成其代谢物联苯肼酯二氮烯^[14]。此外, 不同剂型的农药在同种作物上的消解率与初始残留量也有可能不同。

2.2.2 2 种制剂在柑橘中的代谢物消解动态

推荐剂量下, 柑橘全果和果肉中丁氟螨酯的代谢物 2-三氟甲基苯甲酸残留量均小于 LOQ。本研究对丁氟螨酯母体的检测分析显示, 丁氟螨酯母体在全果中的初始残留量很低, 并且药物在柑橘表面不容易发生水解。此外丁氟螨酯为非内吸性杀螨剂, 主要作用方式为触杀。因此, 其代谢物在柑橘全果和果肉中均未检出。

联苯肼酯代谢物联苯肼酯二氮烯在制剂 1 施用 2 h 后全果中的初始残留量分别为 0.047 mg/kg(湖北)、0.15 mg/kg(云南)、0.089 mg/kg(广西)和 0.060 mg/kg(海南); 在施用制

剂 2 后全果中的初始残留量分别为 0.020 mg/kg(云南)、0.036 mg/kg(福建)、0.053 mg/kg(海南)、小于 LOQ(湖南)。以上数据表明除制剂 2 在湖南的试验外, 其余各个试验点均已发生不同程度的转化, 并且表明联苯肼酯与联苯肼酯二氮烯之间的转换非常迅速。不同地点的联苯肼酯转化成联苯肼酯二氮烯的速率不同, 制剂 1 在云南、广西和海南, 制剂 2 在福建和海南代谢物高于母体, 转化率已经超过 50%。此外, 同一地点, 不同施药时期转化情况也不同, 例如在云南的施药时间差 5 d, 施用制剂 1 后的全果中只检出联苯肼酯二氮烯, 而施用制剂 2 后二者的残留量在 0.020 mg/kg 左右。而在海南为同一天施药, 海南全果中联苯肼酯残留量均小于 LOQ, 联苯肼酯二氮烯残留量与剂量成正比。联苯肼酯二氮烯只在施用制剂 1 后广西柑橘全果可拟合消解曲线, 半衰期为 17.2 d; 其余几地 20 d 及以后的采样分析的残留量均小于 LOQ。残留消解动态图, 见图 2, 消解动力学方程、半衰期及决定系数等, 见表 4。

联苯肼酯二氮烯在果肉中的残留量, 只在施用制剂 2 当天云南有少量检出(0.022 mg/kg), 其余所有试验点均小于 LOQ。

2.2.3 2 种制剂在柑橘中总残留量消解动态

在柑橘全果和果肉中只检出丁氟螨酯的残留量, 而未检出 2-三氟甲基苯甲酸的残留量, 因此丁氟螨酯总残留量, 即为以其母体残留。

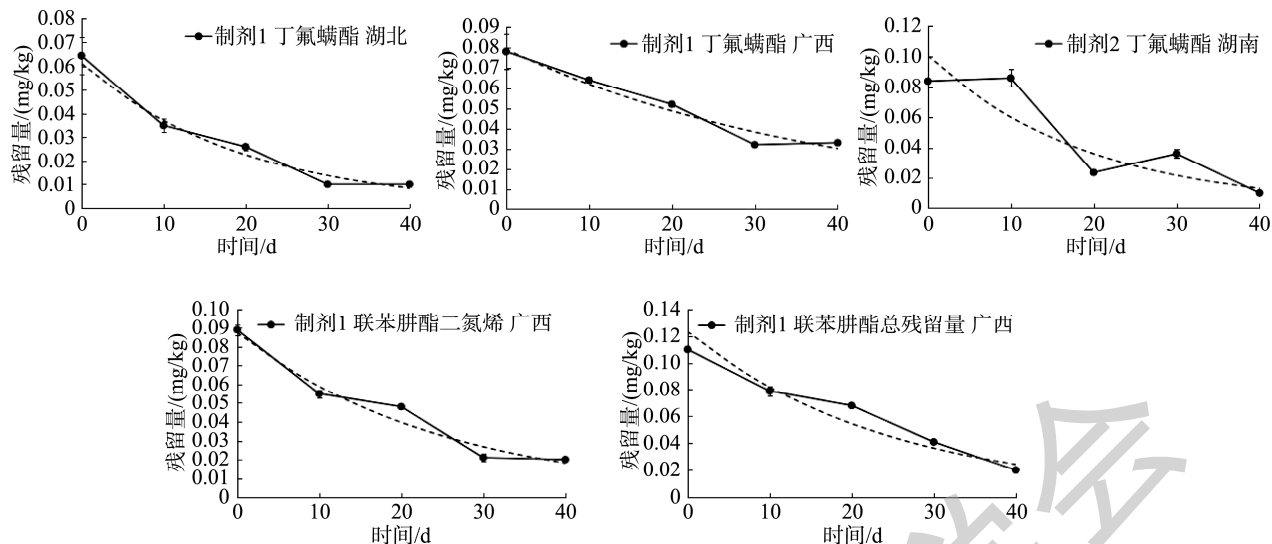
联苯肼酯母体和联苯肼酯(总残留量)在柑橘全果和果肉中初始残留量范围分别为 <LOQ~0.18 mg/kg 和 <LOQ~0.047 mg/kg。只在广西全果中可拟合消解曲线, 半衰期为 20.7 d, 残留消解动态图, 详见图 2, 消解动力学方程、半衰期及决定系数等, 详见表 4。其余几地消解迅速均无法拟合消解曲线。

各地丁氟螨酯和联苯肼酯(总残留量)初始残留量、消解率和半衰期不同, 不仅受到施用剂量和施用时间的影响, 也可能受地理位置、土壤类型、水质、气候条件以及作物品种、栽培方式等因素的影响。丁氟螨酯和联苯肼酯属于易降解农药($T_{1/2}$ <30 d)。此外, GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中规定丁氟螨酯和联苯肼酯在柑、橘上的最大残留限量(maximum residue limit, MRL)分别为 5 mg/kg 和 0.7 mg/kg。本研究中所有采样点丁氟螨酯和联苯肼酯(总残留量)均未超过最大残留限量。

表 4 农药在柑橘中的消解动力学方程、半衰期及决定系数

Table 4 Dissipation kinetic equations, half-life, and determination coefficients of the pesticides in *Citrus*

制剂	农药	基质	地点	消解动力学方程	半衰期($T_{1/2}$)/d	决定系数(R^2)
制剂 1	丁氟螨酯	全果	湖北	$C_t=0.0630e^{-0.04976t}$	13.9	0.9756
制剂 1	丁氟螨酯	全果	广西	$C_t=0.0792e^{-0.02408t}$	28.8	0.9466
制剂 2	丁氟螨酯	全果	湖南	$C_t=0.09122e^{-0.03652t}$	20.0	0.6767
制剂 1	联苯肼酯二氮烯	全果	广西	$C_t=0.0884e^{-0.0403t}$	17.2	0.9495
制剂 1	联苯肼酯总残留量	全果	广西	$C_t=0.11152e^{-0.03355t}$	20.7	0.8971

图2 丁氟螨酯和联苯肼酯及其代谢物在柑橘全果中的消解动态($n=3$)Fig.2 Dissipation curves of cyflumetofen, bifentazate and their metabolite in whole *Citrus* ($n=3$)

3 结论与讨论

本研究基于 QuEChERS 的前处理方法建立了 UPLC-MS/MS 测定柑橘 4 种分析物在柑橘上残留分析方法。丁氟螨酯、联苯肼酯和联苯肼酯二氮烯的方法 LOQ 均为 0.01 mg/kg, 2-三氟甲基苯甲酸的方法 LOQ 为 0.02 mg/kg。目标物在一定质量浓度范围内具有良好的线性关系($r \geq 0.9994$)。在 0.01、0.02、0.70、5.00 mg/kg 添加水平下, 平均回收率在 76%~101% 之间, 相对标准偏差 $\leq 15.2\%$ 。该方法前处理操作简单, 其回收率、精密度和灵敏度等参数均符合 NY/T 788—2018《农作物中农药残留试验准则》中的相关要求。

残留消解试验表明, 由于受施用剂量和施用时间, 地理位置、土壤类型、水质、气候条件以及作物栽培方式等因素的影响, 丁氟螨酯和联苯肼酯在各地的残留量、消解率和半衰期有不同程度的变化。在推荐剂量下, 丁氟螨酯总残留量为其母体, 在湖北、广西和湖南柑橘全果中半衰期分别为 13.9、28.8、20.0 d。联苯肼酯与联苯肼酯二氮烯之间的转换非常迅速, 并且各地有较大差异。联苯肼酯(总残留量)在广西点的柑橘全果中半衰期为 20.7 d。丁氟螨酯和联苯肼酯(总残留量)在其余各地全果中残留量消解迅速, 无法拟合消解曲线。丁氟螨酯和联苯肼酯及其代谢物在柑橘果肉中残留量极少, 并且快速消解, 在 10 d 采样均小于 LOQ。另外本研究中柑橘中各采样时间点的丁氟螨酯和联苯肼酯的残留量均未超过 GB 2763—2021 的 MRL 值(分别为 5 mg/kg 和 0.7 mg/kg)。

本研究同时检测丁氟螨酯和联苯肼酯包括两种主要代谢物在柑橘中的残留消解动态, 以更全面地评估这两种农药在柑橘种植中的使用风险, 为农药合理使用和残留控制提供科学依据和技术支持。

参考文献

- [1] 秦曲容. 柑橘类果树病虫害综合防治技术探讨[J]. 优质农产品, 2023(15): 170-172.
QIN QR. Exploration of comprehensive control techniques for diseases and pests in *Citrus* fruit trees [J]. High Qual Agric Prod, 2023(15): 170-172.
- [2] 左巍, 李晶, 董超, 等. 新型杀螨剂 β -酮腈及其衍生物的研究进展[J]. 现代农药, 2022, 21(2): 7-13.
ZUO W, LI J, DONG C, et al. New type of acaricide β -research progress on ketone nitriles and their derivatives [J]. Mod Pestic, 2022, 21(2): 7-13.
- [3] YOSHIDA T, IKEMI N, TAKEUCHI Y, et al. A repeated dose 90-day oral toxicity study of cyflumetofen, a novel acaricide, in rats [J]. J Toxicol Sci, 2012, 37(1): 91-104.
- [4] 姚周麟, 吴韶辉, 平新亮, 等. 新型杀螨剂丁氟螨酯的特性及在柑橘上的应用[J]. 浙江柑橘, 2021, 39(1): 6.
YAO ZL, WU SH, PING XL, et al. The characteristics and application of a new acaricidal agent, bufloxacin in *Citrus* [J]. Zhejiang Citrus, 2021, 39(1): 6.
- [5] 周京一, 李璇, 王秀敏. 20%丁氟螨酯 SC 防治柑橘红蜘蛛药效试验[J]. 上海农业科技, 2020(5): 154-155.
ZHOU JY, LI X, WANG XM. Experimental study on the efficacy of 20% cyflumetofen SC in the Control of *Citrus* red spider [J]. Shanghai Agric Technol, 2020(5): 154-155.
- [6] 任永志. 丁氟螨酯研发动态及市场前景[J]. 农药市场信息, 2022, (16): 36-37.
REN YZ. Research and development trends and market prospects of cyflumetofen [J]. Pest Market Inf, 2022, (16): 36-37.
- [7] 徐磊. 主流杀螨剂联苯肼酯, 目前原药登记证 9 个[J]. 农药市场信息, 2023(19): 34.
XU L. Mainstream acaricide bifentazate, currently with 9 original drug registration certificates [J]. Pest Market Inf, 2023(19): 34.
- [8] 吴咚咚, 林航, 赵依杰, 等. 9 种农药对三红蜜柚柑桔全爪螨的田间防效评价[J]. 福建农业科技, 2022(1): 35-40.
WU DD, LIN H, ZHAO YJ, et al. Evaluation of the field control effect of 9 pesticides on the total mite of three red honey pomelo *Citrus* [J]. Fujian Agric Sci Technol, 2022(1): 35-40.

- [9] 高腾飞, 李敏敏, 孔志强, 等. 手性农药丁氟螨酯对斑马鱼胚胎的选择性发育毒性[J]. 环境科学学报, 2021, 41(2): 80–88.
GAO TF, LI MM, KONG ZQ, *et al.* Enantioselective developmental toxicity of chiral cyflumetofen to zebrafish embryos [J]. *Acta Sci Circumst*, 2021, 41(2): 680–688.
- [10] WANG P, LI M, LIU X, *et al.* Degradation of cyflumetofen and formation of its main metabolites in soils and water/sediment systems [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2016, 23(22): 23114–23122.
- [11] 李敏敏. 杀螨剂丁氟螨酯残留分析及环境降解行为研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2013.
LI MM. Study on residue and environmental behavior of the acaricide cyflumetofen [D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2013.
- [12] 石琳琳. 丁氟螨酯对映体在土壤-蚯蚓体系中降解及毒性差异研究[D]. 重庆: 西南大学, 2022.
SHI LL. Degradation and toxicity differences of cyflumetofen in soil earthworm system [D]. Chongqing: Southwest University, 2022.
- [13] Joint Meeting on Pesticide Residues. The 2006 joint FAO/WHO meeting of experts [DB/OL]. [2024-05-13]. https://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Report10/bifenazate_e.pdf
- [14] Joint Meeting on Pesticide Residues. The 2014 joint FAO/WHO meeting of experts [DB/OL]. [2024-05-13]. https://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Report2014/5.06_CYFLUM ETOFEN_273_.pdf
- [15] 张钊, 万娜娜, 梁观凤, 等. 30%丁氟螨酯·乙螨唑悬浮剂分析方法研究[J]. 农药科学与管理, 2023, 44(8): 21–26.
ZHANG Z, WAN NN, LIANG GF, *et al.* A study on the analysis method of 30% cyflumetofen ethimidazole suspension [J]. *Pest Sci Manag*, 2023, 44(8): 21–26.
- [16] 陈建波, 张颂函, 吴爱娟. 20%丁氟螨酯悬浮剂的高效液相色谱法测定[J]. 现代农药, 2017, 16(3): 24–26.
CHEN JB, ZHANG SH, WU AIJ. Determination of 20% cyflumetofen suspension by high performance liquid chromatography [J]. *Mod Pest*, 2017, 16(3): 24–26.
- [17] 欧阳文森, 杨仁斌, 王洁, 等. 联苯肼酯在柑橘上的残留动态及其标准溶液的贮存稳定性[J]. 果树学报, 2016, 33(11): 1431–1438.
OUYANG WS, YANG RB, WANG J, *et al.* A study on the residual dynamics of bifentazate in *Citrus* and the storage stability of its standard solutions [J]. *J Fruit Sci*, 2016, 33(11): 1431–1438.
- [18] 戴魏, 李晓刚, 陈力华, 等. 联苯肼酯在柑橘及其土壤中的残留分析方法[J]. 农药学报, 2012, 14(6): 677–680.
DAI W, LI XG, CHEN LH, *et al.* Residue analysis of bifentazate in *Citrus* and soil [J]. *Chin J Pest Sci*, 2012, 14(6): 677–680.
- [19] 胡选祥, 邵美红, 洪文英, 等. 丁氟螨酯在草莓中的残留消解动态及安全性评价[J]. 浙江农业学报, 2014, (6): 1558–1563.
HU XX, SHAO MH, HONG WY, *et al.* Residue dynamics and safely applying technology of cyflumetofen in strawberry [J]. *Acta Agric Zhejiangensis*, 2014, (6): 1558–1563.
- [20] 杨静, 吴燕, 刘霞, 等. 丁氟螨酯在枸杞上的储藏稳定性和残留消解研究[J]. 保鲜与加工, 2022, 22(12): 78–84.
YANG J, WU Y, LIU X, *et al.* Study on the storage stability and residual digestion of diclofenac on goji berries [J]. *Preserv Process*, 2022, 22(12): 78–84.
- [21] LU Y, CAO CM, WANG AN, *et al.* Determination the residues of cyflumetofen and its metabolite in plant origin food by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Phys Test Chem Anal Part B: Chem Anal*, 2022, 58(1): 25–31.
- [22] 付岩, 王全胜, 张亮, 等. 联苯肼酯及其代谢物在草莓中的残留消解及储藏稳定性[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(11): 4552–4558.
FU Y, WANG QS, ZHNG L, *et al.* Residues dissipation and storage stability of bifentazate and its metabolites in strawberry [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(11): 4552–4558.
- [23] BIAN Y, FENG Y, ZHANG A, *et al.* Residue distribution and risk assessment of bifentazate and its metabolite in garlic plant [J]. *Food Chem*, 2022(15): 379.
- [24] Pesticide Properties DataBase [DB/OL]. [2024-05-13]. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/1143.htm>
- [25] WANG J, ZHANG B, ZHU J, *et al.* Ferric chloride assisted QuEChERS method for separate detection of bifentazate and bifentazate-diazene in citrus fruits and its field validation [Z]. 2023.
- [26] 张鸿超, 陈德勇, 韩莹, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定 6 种典型农药及 3 种代谢物在黄瓜中的残留消解动态[J]. 农药学报, 2022, 24(1): 168–176.
ZHANG HC, CHEN DY, HAN Y, *et al.* Residues and dissipation dynamics of six typical pesticides and three metabolites in cucumber by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2022, 24(1): 168–176.
- [27] 张娇娇. 33%联苯肼酯·阿维菌素悬浮剂在柑桔和土壤中的残留及其对品质的影响[D]. 重庆: 西南大学, 2017.
ZHANG JJ. Residues of 33% bifentazate-avermectin suspension in citrus and soil and its impact on quality [D]. Chongqing: Southwest University, 2017.
- [28] 戴魏, 李晓刚, 陈力华, 等. 联苯肼酯在柑橘和土壤中的残留动态研究[J]. 精细化工中间体, 2013, 43(2): 69–72.
DAI W, LI XG, CHEN LH, *et al.* Dynamic analysis of bifentazate residue in *Citrus* and soil [J]. *Fine Chem Intermed*, 2013, 43(2): 69–72.
- [29] 中国农药信息网. 农药登记数据[EB/OL]. [2024-04-08]. <http://www.chinapesticide.org.cn/hysj/index.jhtml> [2024-05-13].
China Pesticide Information Network. Pesticide registration data [EB/OL]. [2024-04-08]. <http://www.chinapesticide.org.cn/hysj/index.jhtml> [2024-05-13].
- [30] CHEN ZL, DONG FS, REN X, *et al.* Enantioselective fate of dinotefuran from tomato cultivation to home canning for refining dietary exposure [J]. *J Hazard Mater*, 2021, 405: 124254.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)

作者简介



凌淑萍, 硕士, 工程师, 主要研究方向为农药残留分析。

E-mail: lingsp0574@qq.com



吴银良, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: wupaddyfield@tom.com