

学校代号 10532

学 号 S1103W102

分 类 号

密 级



湖南大学
HUNAN UNIVERSITY

工程硕士学位论文

氟啶虫胺胍在柑橘和土壤中的残留分析 及消解动态研究

学位申请人姓名: 黄 庆

培 养 单 位: 环境科学与工程学院

导师姓名及职称: 刘红玉 教授

欧晓明 研究员

学 科 专 业: 环境工程

研 究 方 向: 环境污染防治

论文提交日期: 2013 年 5 月 15 日

湖 南 大 学

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名：黄.k

日期：2013年 6月3日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权湖南大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

本学位论文属于

1. 保密[]，在 年解密后适用本授权书。
2. 不保密□。

(请在以上相应方框内打“√”)

作者签名：黄.k

日期：2013年 6月3日

导师签名：刘明 政明

日期：2013年 6月3日

学校代号: 10532

学 号: 51103W102

密 级:

湖南大学工程硕士学位论文

氟啶虫胺胍在柑橘和土壤中的残留分析及 消解动态研究

学位申请人姓名: 黄 庆

导师姓名及职称: 刘红玉 教授

欧晓明 研究员

培 养 单 位: 环境科学与工程学院

专 业 名 称: 环境工程

论 文 提 交 日 期: 2013 年 5 月 15 日

论 文 答 辩 日 期: 2013 年 5 月 29 日

答辩委员会主席: 刘云国 教授

Detection and Dissipation of Sulfoxaflor Residues
in Citrus and Soils

by

Huang Qing

B.E.(Jishou University)2011

A thesis submitted in partial satisfaction of the
requirements for the degree of
Master of Environment Science and Engineering

in

Environment Engineering

in the

Graduate school

of

Hunan University

Supervisor

Professor LIU Hongyu

Professor OU Xiaoming

May, 2013

摘 要

氟啶虫胺胍 (sulfoxaflor), 化学名称为[甲基(氧)(1-(6-(三氟甲基)-3-吡啶基)乙基)- λ^6 -硫酮]-氰基胺, 是高效低毒的新型烟碱类广谱杀虫剂, 主要用于水稻、蔬菜、柑橘和茶树等重要作物上害虫的防治。为了评价氟啶虫胺胍在环境介质中的残留代谢行为, 于2011~2012年研究了氟啶虫胺胍在柑橘及土壤中的残留分析方法, 并在此基础上研究了其在湖南、浙江和广西等三种不同柑橘生态系统中的降解动态和最终残留量, 以期为该药剂在柑橘上的科学合理使用提供科学依据。主要研究结果如下:

1.建立了气相色谱法测定柑橘和土壤中氟啶虫胺胍残留量的分析方法。柑橘全果、果肉和土壤样品用乙腈提取, 果皮样品使用乙腈和水的混合溶剂提取, 中性氧化铝柱净化, 气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)检测。氟啶虫胺胍在柑橘和土壤样品中的最小检出量为 $5.0 \times 10^{-11} \text{g}$, 最低检测浓度为 0.05mg/kg , 符合农药残留分析要求。

2.通过对22%氟啶虫胺胍悬浮剂在柑橘和土壤样品中的残留消解动态研究, 结果发现, 2011年和2012年在湖南、浙江、广西三地的柑橘和土壤中氟啶虫胺胍的消解动态符合一级动力学方程 $C=C_0e^{-k}$ 。2011年和2012年氟啶虫胺胍在柑橘全果中的消解半衰期湖南分别为10.19d和7d, 广西分别为7.22d和4.85d, 浙江分别为5.59d和3.23d; 在土壤中的消解半衰期湖南分别为10.66d和13.86d, 广西分别为9.49d和5.08d, 浙江分别为9d和17.77d。

3.通过22%氟啶虫胺胍悬浮剂的最终残留量研究, 结果证实, 氟啶虫胺胍在果肉和土壤中的残留量均远低于JMPR推荐的最大残留限量值(0.9mg/kg), 其在果皮中的残留量, 除湖南试验点在2012年采集的试验样品中存在个别异常高值外, 其余均低于 0.9mg/kg 。

关键词: 氟啶虫胺胍; 柑橘; 土壤; 残留; 气相色谱法

Abstract

Sulfoxaflor[methyl(oxo){1-[6-(trifluoromethyl)-3-pyridyl]ethyl}- λ^6 -sulfanylidene] cyanamide, is a new neonicotinoid broad-spectrum insecticide with high activity against the pest insects and low toxicity to mammalia, which is used to control the pest insects in the important crops such as rice, vegetables, citri and tea. In order to evaluate the fate of sulfoxaflor in environmental media, the residue determination method and degradation of 22% sulfoxaflor SC in citrus and soil have been studied in the citrus ecological systems of Hunan, Zhejiang and Guangxi from 2011 to 2012. The results will provide the scientific basis for the use of 22% sulfoxaflor SC in the orange plantations. The main results were as follows:

Firstly, a gas chromatography (GC) method was developed for the determination of sulfoxaflor residue in citrus and soil. The citrus fruit, citrus pulp and soil samples were extracted with acetonitrile, the citrus peel samples were extracted by the mixture of acetonitrile/water solution, and clean up by neutral alumina column, then determined with gas chromatography-electron capture detector (GC-ECD). The limit of detection for sulfoxaflor ($S/N=3$) in orange and soil samples was $5.0 \times 10^{-11} \text{g}$ and the limit of quantification was 0.05mg/kg . The results indicated that the method accords with demands of residue analysis of the pesticide.

Secondly, the degradation dynamics of 22% sulfoxaflor SC in citri and soils were studied. The results indicated that the degradation dynamics of 22% sulfoxaflor SC in citri and soils from Hunan, Zhejiang and Guangxi in 2011 and 2012, respectively, were in accordance with the regression equation $C=C_0e^k$. The half-life of sulfoxaflor in citrus in 2011 and 2012 were 10.19d and 7d in Hunan, 5.59d and 3.23d in Zhejiang, and 7.22d and 4.85d in Guangxi, respectively. The half-life of sulfoxaflor in soil were 10.66d and 13.86d in Hunan, 9d and 17.77d in Zhejiang, and 9.49d and 5.08d in Guangxi, respectively.

Finally, the final residues of 22% sulfoxaflor SC in citri and soils were studied. The results indicated that the final residue amount of sulfoxaflor in citrus pulp and soils was all less than 0.9mg/kg that was estimated by JMPR, the final residue amount of sulfoxaflor in citrus peel was less than 0.9mg/kg except the samples collected from Hunan in 2012.

Key words: Sulfoxaflor; citrus; soil; residue; gas chromatography (GC)

目 录

学位论文原创性声明和学位论文版权使用授权书	I
摘要	II
Abstract	III
目录	IV
插图索引	VII
附表索引	VIII
第 1 章 文献综述	1
1.1 农药使用概况	1
1.1.1 世界农药销售和使用概况	2
1.1.2 我国农药使用状况	2
1.2 农药残留及环境毒理	2
1.2.1 农药残留	2
1.2.2 农药环境毒理	3
1.2.3 农药残留分析	4
1.3 新烟碱类杀虫剂	4
1.3.1 新烟碱类杀虫剂的概况	4
1.3.2 新烟碱类杀虫剂的作用机制	5
1.3.3 新烟碱类杀虫剂的杀虫特性	5
1.3.4 新烟碱类杀虫剂存在的问题	5
1.4 新烟碱类杀虫剂的前处理方法	6
1.4.1 液-液萃取法	6
1.4.2 固相萃取法	7
1.4.3 分散固相萃取法	7
1.4.4 基质固相分散法	7
1.5 新烟碱类杀虫剂的分析检测方法	7
1.5.1 气相色谱法	7
1.5.2 液相色谱法	7
1.5.3 免疫法	8
1.5.4 毛细管电泳法	9
1.5.5 电化学法	9
1.5.6 分光光度法	10
1.5.7 传感器法	10

1.5.8 薄层色谱法	10
1.6 新烟碱类杀虫剂的残留分析发展趋势	11
1.7 氟啶虫胺胍的简介	11
1.7.1 氟啶虫胺胍的物化性质	11
1.7.2 氟啶虫胺胍的生物特性	12
1.7.3 氟啶虫胺胍的毒性	12
1.7.4 环境介质中氟啶虫胺胍的残留检测方法	12
1.7.5 氟啶虫胺胍的应用	13
1.8 本课题的研究内容及意义	13
第 2 章 氟啶虫胺胍在柑橘及土壤中残留量的 GC-ECD 检测方法	14
2.1 前言	14
2.2 实验部分	14
2.2.1 仪器和试剂	14
2.2.2 实验方法	14
2.2.3 气相色谱测定条件	16
2.3 结果与讨论	16
2.3.1 色谱柱的选择和色谱分离条件的优化	16
2.3.2 提取溶剂的选择	16
2.3.3 净化	17
2.3.4 线性关系和仪器检出限	19
2.3.5 残留量计算公式	20
2.3.6 准确性和精密度	21
2.4 小结	21
第 3 章 氟啶虫胺胍在柑橘和土壤中的残留消解动态和最终残留量研究	26
3.1 引言	26
3.2 实验材料和方法	26
3.2.1 试剂	26
3.2.2 仪器	26
3.2.3 田间试验	27
3.2.4 田间试验设计	27
3.2.5 残留分析方法	29
3.3 结果与分析	29
3.3.1 消解动态	29
3.3.2 氟啶虫胺胍在柑橘和土壤上的最终残留量	34
3.4 讨论	36

3.5 小结	37
第 4 章 结论	39
4.1 主要结论	39
4.2 创新点	40
4.3 存在的问题及建议	41
参考文献	42
致 谢	50
附录 A 攻读硕士学位期间所发表的学术论文目录	51

插图索引

图 2-1 不同溶剂淋洗氟啶虫胺胍实验（弗罗里硅土柱）	18
图 2-2 不同溶剂淋洗氟啶虫胺胍实验（中性氧化铝-活性碳柱）	18
图 2-3 不同溶剂淋洗氟啶虫胺胍实验（中性氧化铝柱）	19
图 2-4 氟啶虫胺胍线性关系	20
图 2-5 氟啶虫胺胍标样色谱图	22
图 2-6 全果空白色谱图	22
图 2-7 全果添加色谱图	22
图 2-8 果肉空白色谱图	23
图 2-9 果肉添加色谱图	23
图 2-10 果皮空白色谱图	23
图 2-11 果皮添加色谱图	24
图 2-12 土壤空白色谱图	24
图 2-13 土壤添加色谱图	24
图 3-1 氟啶虫胺胍在柑橘全果上的消解动态(2011 年).....	31
图 3-2 氟啶虫胺胍在柑橘全果上的消解动态（2012 年）	31
图 3-3 氟啶虫胺胍在土壤上的消解动态（2011 年）	34
图 3-4 氟啶虫胺胍在土壤上的消解动态（2012 年）	34

附表索引

表 2-1 氟啶虫胺胍在柑橘和土壤中的添加回收率	21
表 3-1 田间试验设计	28
表 3-2 22%氟啶虫胺胍悬浮剂在柑橘全果中的消解动态残留数据	30
表 3-3 22%氟啶虫胺胍悬浮剂在柑橘全果中的残留消解动态方程	31
表 3-4 22%氟啶虫胺胍悬浮剂在土壤中的消解动态残留数据	33
表 3-5 22%氟啶虫胺胍悬浮剂在土壤中的残留消解动态方程	33
表 3-6 氟啶虫胺胍在柑橘和土壤中的残留测定结果(2011)	35
表 3-7 氟啶虫胺胍在柑橘和土壤中的残留测定结果(2012)	35
表 3-8 氟啶虫胺胍在柑橘中的残留测定结果	36

第 1 章 文献综述

“国以民为本，民以食为天。”粮食问题是当今世界四大突出问题之一，然而全世界农作物都受到虫害、草害和病害三大敌的危害，使农作物的产量减少1/3左右，而农药的使用改善了这一局面^[1]。以我国为例，每年平均发生病虫害约27~28亿亩次，施用农药的防治面积为23亿亩次左右，挽回粮食损失200~300亿千克^[1]。由于农药在农业、林业和牧业中的巨大作用，使得农药产业得到了飞速的发展。据相关统计2011年全球大部分地区农药销售都保持了2位数的增长，全球农药销售额已从2001年的277.8亿美元增长到了469.8亿美元^[2,3]。

农药一直以来都是各国政府高度关注和支持的对象，它作为在农业生产中保证农作物丰产的特殊农业生产资料，历来都是化学工业发展的重心，但是近年来随着农药的广泛使用，其造成的环境污染已成为全球性的问题。这些用于防治病虫害的农药对人类以及环境的危害极大，其主要通过空气、水、土壤等进入农作物中，不可避免地产生了农药残留问题；残存于食品、饲料、水体和土壤及环境中的其它物体中的残留农药，与其他有害的环境化学品共同作用，造成食品安全和生态安全问题，严重的威胁着人类健康和生态环境^[4]。据世界卫生组织和美国环境纲要报告估计，全世界每年农药中毒者达100万人，死亡约2万人；以美国为例因使用农药而造成的地下水污染，每年就需18亿美元用于其造成的污染治理，农药抗性造成的损失高达18亿美元，农药中毒损失为8亿美元，农药对蜜蜂的危害导致的损失为43.2亿美元，使用农药各项成本增加5亿多美元，另外每年还有1000~2400万条鱼污染损失，上百万只野鸟被毒死^[5]，农药残留便是导致这一系列问题的根源。由此可见，了解环境中的农药残留水平，制定农药残留限量标准和农药安全使用标准具有十分重要的意义。

1.1 农药使用概况

农药是一种特殊的工业品，在世界农业生产中有着十分重要的作用，农药的使用是一项拥有巨大回报的投资，它不但可以减少农作物由于病虫害而导致的损失，同时也能提高农作物的产量，而且还可代替繁重的体力劳动，节省劳动力并预防一些疾病的传播，从而改进人类的生活质量。虽然其不可避免的带来了一系列的环境问题，但是由于世界人口的增长，土地面积的减少，人类仍然需要农药来保证粮食安全。因此，农药仍然是农业生产中一种不可替代的生产资料。

1.1.1 世界农药销售和使用概况

任何事物都具有两面性，农药的使用既给我们带来了无尽的回报但也造成了环境的危害，因而当前，各国都开始重视农药带来的一系列问题，并对农药实行了十分严格的管理，以尽量减少农药对人类以及环境的危害。但是全世界每年仍然使用将近300万吨农药，农药销售金额迅速增长，据相关统计2011年全球大部分地区农药销售都保持了2位数的增长，全球农药销售额已从2001年的277.8亿美元增长到了469.8亿美元^[2,3]。

当前，世界农业即使已经使用农药但是每年仍有35%的农作物损失，假使离开农药则有高达70%的农作物将受到病虫害的影响，可见农药在农业生产中的巨大作用。农业生产中农药的使用量按作物划分，用药最多的是果蔬，占到了26%，其他依次为水稻、麦类、棉花、玉米等，发达国家中以玉米用药量最高，主要是除草剂，大豆用药量也相当可观^[6]。

1.1.2 我国农药使用状况

我国从20世纪50-60年代起，普遍使用DDT、HCH、狄氏剂与艾氏剂等有机氯农药，这些农药在环境中残留时间长且可在生物体内蓄积并对多种生物造成危害，因此我国从1983年开始停用有机氯农药^[6]。后来出现了一批所谓的“取代农药”即有机磷与氨基甲酸酯类农药等。相对有机氯农药而言，取代农药在环境中的降解速度快、残留时间短，但毒性却有增无减。停产了DDT、HCH等有机氯农药后，我国集中力量开发投产了一些高新品种，积极调整了农药产品结构，使各类农药品种基本齐全，包括杀虫剂、杀螨剂、杀鼠剂、杀菌剂、除草剂和植物生长调节剂，其中也投产了一批生物农药产品。

1.2 农药残留及环境毒理

1.2.1 农药残留

农药残留是农药使用后一个时期内没有被分解而残留于生物体、收获物、土壤、水体、大气中的微量农药原体、有毒代谢物、降解物和杂质的总称，主要包括三个层次的意思^[7]：（1）农药残留研究的主体是农药原体及其代谢产物和杂质；（2）农药残留研究的基质是生物体、农副产品和环境；（3）农药残留是有毒理学意义的微量物质。测定农药残留的目的通常是判定产品中残留量是否超过农药最大残留限量（Maximum Residue Levels, MRL），或者是用于农药登记和制定MRL进行规范残留实验并进而评估膳食摄入的风险。

施用在农作物上的农药，一部分附着于农作物上，一部分散落在大气、水体和土壤等环境中，残存于环境中的农药又会被植物部分吸收；残留存在植物果实

或大气、水中的农药可直接进入人、畜体内，或通过环境、食物链最后传递给
人、畜，导致和影响农药残留的原因很复杂，其主要因素是农药自身的理化性
质、周围的环境因素以及农药的施用方法^[8]。

1.2.1.1 农药性质与农药残留

在早期农业生产中影响巨大的有机氯农药，如六六六和滴滴涕等，因难分解
且有挥发性和强脂溶性，它们能通过食物链污染整个生态环境，进而危害人类身
体健康。国内外研究表明，不论是发展中国家还是发达国家均能从土壤中检测到
六六六和滴滴涕的残留物；而我国也不例外，且我国局部地区的土壤六六六和滴
滴涕的残留量还较高^[8]。

现在有些农药化学性质不稳定，在施药后，容易受到环境中各种因素的影响
快速分解，如拟除虫菊酯、新烟碱类杀虫剂等，因此其对环境危害较小。对于有
机磷和氨基甲酸酯类农药而言虽然也容易分解，但这两类农药中存在着一些高毒
和剧毒品种如克百威、水胺硫磷等，其对环境的危害仍然不可小视。

1.2.1.2 高效低毒、低残留农药

高毒农药的大量使用对环境的巨大负面影响已引起了世界范围的广泛关注。
因此许多国家都制定了相关法规限制甚至是禁止某些高毒农药的使用。近年来高
效低毒、低残留农药品种的开发已经成为农药研究开发的热点。如新烟碱类杀虫
剂、拟除虫菊酯等，拟除虫菊酯是一类仿生杀虫剂，它是在天然除虫菊酯化学结
构研究的基础上发展而来的，通过对某些化学基团加以改造，人工合成而产生的一
类化合物，由于其具有活性高、高效、广谱、快速等杀虫特性，并且在环境中
能快速自然降解，在农产品上的残留量极低，对人、畜、家禽及生态环境比较安
全，现已成为了农药研究开发的热点^[9]。

1.2.2 农药环境毒理

农药的品种繁多，理化性质各异，其防治对象和使用方法也各有不同，因而
其在环境中的残留行为和对生态系统的影响十分复杂，为了减少农药所带来的危
害，对农药进行环境毒理学的研究具有十分重要的意义^[8]。其主要内容包括：一
是农药施用后在环境中的物理、化学变化和归趋；二是农药及其代谢物对环境
和非靶标生物群体的影响^[8]。

1.2.2.1 农药对土壤的污染

土壤是农药在环境中的储藏库，也是农药在环境中的集散地。农药使用后大
部分会不可避免的进入土壤，土壤被农药污染后，其后果十分严重，如大豆田长
期使用高残留除草剂的地块，导致玉米经济作物无法调茬，大豆也表现出根系发

育阻、生长缓慢，个别地块出现大量死苗现象，导致减产、减收甚至失收^[9]。

1.2.2.2 农药对大气的污染

农药在使用中，可通过风的作用，随风漂移，落在植物叶面上、土壤上，当然也会随气流进入大气中，同时随风力吹起的带有残留农药的田土细小颗粒形成大气颗粒物进入大气中。

1.2.2.3 农药对水体的污染

农药对环境中水体的污染是十分普遍的，且农药对水体的污染，会通过食物链影响人类的健康。因此，这应当引起人们的足够重视。如早期使用的滴滴涕，全世界生产了约150万吨，其中仍然有100万吨左右残留在海水中，英美等发达国家中几乎所有河流都被有机氯杀虫剂污染了，伦敦雨水中含滴滴涕70~400mg/kg^[9]。

1.2.2.4 农药对人类健康的影响

农业上广泛施用的农药其中一部分可能通过食品进入人体，长时间食用农药残留超标的农副产品，可能会造成人和动物的慢性中毒，引起疾病的发生，甚至会危害到下一代；食用含有大量高毒剧毒农药残留的食物导致人、畜急性中毒的事故也时有发生，所以应当高度关注食物上残留的农药对人体健康的影响^[10]。

1.2.3 农药残留分析

农药残留分析是一种复杂的分析技术，需要根据不同农药目标物、不同基质建立合适的分析方法以达到高选择性、高灵敏度的要求。农药残留分析主要是针对农产品、食品和环境样品等待测样品中农药残留进行定性和定量分析，主要包括对已知农药残留的分析和未知农药残留分析两个方面。

农药残留分析可分为农药单残留分析和农药多残留分析，农药单残留分析是定量测定样品中的一种农药（包括具有毒理学意义的杂质或降解产物），这类方法在农药登记注册的残留实验、制定MRL或在其他特定目的的农药管理和研究中应用较多；农药多残留分析是指在一次分析中能够对待测样品中多种农药残留同时进行提取、净化、定性和定量分析^[11]。

1.3 新烟碱类杀虫剂

1.3.1 新烟碱类杀虫剂的概况

新烟碱类杀虫剂是在烟碱结构研究的基础上成功开发出来的新型杀虫剂^[11]，是继有机磷、氨基甲酸酯和拟除虫菊酯之后的第四类杀虫剂^[12]。自1991年吡虫啉上市以来，新烟碱类杀虫剂进入了飞速发展的阶段，现已经历了三代

的演变，一是以吡虫啉为代表的氯代吡啶新烟碱类杀虫剂，二是以噻虫嗪为代表的氯代噻唑新烟碱类杀虫剂，三是以呋虫胺为代表的四氢呋喃环^[12]。目前已经商品化的新烟碱类杀虫剂主要有吡虫啉、啉虫脒、噻虫嗪、噻虫胺、噻虫啉、烯啶虫胺、呋虫胺、氟啶虫酰胺、氯噻啉等^[14]。新烟碱类杀虫剂全球年销售额近 20 亿美元，占据了全球杀虫剂市场 17% 的份额^[15]。

1.3.2 新烟碱类杀虫剂的作用机制

新烟碱类杀虫剂作为后突触烟碱乙酰胆碱受体(nAChRs)的激动剂作用于昆虫中枢神经系统，刺激神经传递质，神经递质通过烟碱类胆碱的突触分为两步：首先，突触前膜的囊泡释放乙酰胆碱，乙酰胆碱与突触后膜上的受体结合；其次，受体分子构象的变化导致离子通道开放，促使细胞外的 Na^+ 向内流和细胞内的 K^+ 向外流进而打破膜电势的平衡^[16,17]。由于新烟碱类杀虫剂具有疏水性，因此能够克服离子屏障与靶标位结合，进而发挥杀虫作用。

1.3.3 新烟碱类杀虫剂的杀虫特性

新烟碱类杀虫剂对昆虫具有选择性毒效作用，是防治刺吸式害虫如蚜虫、烟粉虱、叶蝉、稻飞虱、蓟马，一些微型鳞翅目和一些鞘翅目害虫最有效的化学杀虫剂，且还可防治伴侣动物牛的寄生虫和卫生害虫，如蜚蠊、苍蝇和白蚁等^[18,19]。新烟碱类杀虫剂与传统类属的杀虫剂（有机磷类、氨基甲酸酯类、拟除虫菊酯类、有机氯类）无交互抗性，且具有杀虫谱广、用量低、内吸及植物传导好、作用机制新颖和环境相容性高等化学生物特性^[20,21]。

新烟碱类杀虫剂对传统的有机磷类、氨基甲酸酯类、有机氯类等杀虫剂防治已产生抗药性的害虫也有相当好的活性，且与氨基甲酸酯、有机磷、沙蚕毒类农药混配后具有增效和杀螨杀虫的作用，因而，该类杀虫剂是替代那些对哺乳动物毒性高、残留高和对环境危害大的传统类属的高毒高残留杀虫剂的一种很好的选择^[22]。

1.3.4 新烟碱类杀虫剂存在的问题

凡事有利就有弊，新烟碱类杀虫剂从诞生到现在，已成为了自菊酯类以来销售量增长最快的一类杀虫剂，但随着新烟碱类杀虫剂的广泛使用，其引发的问题开始引起人们的广泛关注，主要有以下两个方面的问题。

首先是新烟碱类杀虫剂对蜜蜂等传粉昆虫的危害。新烟碱类杀虫剂能破坏昆虫的中枢神经系统，即使是在低剂量的情况下也可以使蜜蜂群体更加容易感染疾病和瘟疫，且据相关研究表明，新烟碱类杀虫剂还能大大的降低蜜蜂的导航能力，这对于蜜蜂在野外生存和繁殖的影响是巨大的^[23,24]。美国普渡大学的科学家通过多年观测研究，终于确定了烟碱类杀虫剂是导致近年来蜜蜂种群数量下降

的“罪魁祸首”^[25]。由于对蜜蜂的极大危害，欧洲食品安全局(EFSA)发表公告称，将重新设定噻虫嗪、吡虫啉、啉虫脒、噻虫啉等农药的毒性判定标准；法国农业部取消了先正达种子处理剂Cruiser OSR(噻虫嗪+咯菌腈+甲霜灵-M)的登记，并正式签署禁令，禁止法国使用杀虫剂噻虫嗪对油菜种子进行处理，且再次敦促在欧盟范围内全面禁止该药；加拿大虫害防治管理机构(PMRA)将对三种烟碱类杀虫剂噻虫胺、噻虫嗪和吡虫啉的环境风险进行重新评审；美国环保署早在2009年就已经开始对六个新烟碱类杀虫剂进行复审；巴西环保署(IBAMA)也将重新评估四个新烟碱类杀虫剂，首当其冲的是拜耳的吡虫啉，接着将审查噻虫嗪、噻虫胺和氟啶虫胺腈三个杀虫剂^[26]。

其次是抗性问题，据相关抗性监测结果显示：田间粉虱和马铃薯甲虫等害虫群对噻虫嗪产生了严重抗性，2001年德国烟粉虱种群对噻虫嗪的抗性达到1284倍^[27]，且据不完全统计，现已有13中害虫对吡虫啉产生了抗性，其中粉虱和稻飞虱的抗性尤为突出^[28]。对于抗性问题，人们在以后的使用中需要在空间或时间上科学合理地限制使用该种药剂，以及与无交互抗性的药剂交替使用，或通过连续引入新的化合物来取代已产生抗性的杀虫剂，从而延缓抗性的产生。

1.4 新烟碱类杀虫剂的前处理方法

在分析不同介质中残留的新烟碱类杀虫剂时，须针对不同样本的特点及目标待测物的特性选用合理的前处理方法，对样品进行有效的提取、净化，以去除基质干扰物，提高分析的灵敏度和定性、定量的准确性。目前新烟碱类残留检测中常见的前处理方法主要有：液-液萃取法(LLE)、固相萃取法(SPE)、分散固相萃取法(dSPE)及基质固相分散法(MSPD)等。有时为了达到更好的净化效果，常常将几种方法结合使用。

1.4.1 液-液萃取法

液-液萃取是液体样品常用的萃取技术之一，利用样品中不同组分在两种不混溶的溶剂中溶解度或分配比的不同来达到分离、提取或纯化的目的^[29]。Obana 等^[30]在检测蔬菜和水果中啉虫脒、吡虫啉和烯啶虫胺的残留时，利用乙腈提取，通过液液分配，PSA 柱和硅胶柱净化去除干扰杂质。2006 年 Rezaee 等^[31]报道了一种新型样品前处理技术分散液相微萃取，一次萃取过程仅需十几微升有机溶剂，是一种对环境友好的样品前处理方法。Zhang 等^[32]采用分散液液微萃取与胶束毛细管电动色谱在线推扫结合技术检测黄瓜中新烟碱类杀虫剂的残留量时取得了较好的分析结果。

1.4.2 固相萃取法

固相萃取(SPE)技术是一种基于液相色谱分离机制的样品前处理技术。现已广泛应用于农药残留检测中。Obana 等^[33]以甲醇作提取剂,石墨化碳柱净化,液相色谱-质谱联用(LC-MS)分析五种新烟碱类杀虫剂在十二中不同水果和蔬菜样品中的残留,其回收率为 70%~95%。许秀莹等^[34]以乙腈超声提取,经 Polymer Trap SPE 净化,采用气相色谱-质谱联用技术对 6 种烟碱类杀虫剂在大米上的残留量进行定性定量检测,平均回收率为 83.1%~101.4%,最低检测浓度为 0.05 mg / kg。Xiao 等^[35]结合加压溶剂萃取法与固相萃取法,并通过 LC-ESI-MS/MS 对牛组织中新烟碱类杀虫剂的残留进行分析,其平均回收率为 83.2%~101.9%。

1.4.3 分散固相萃取法

分散固相萃取法是一种快速、稳定的前处理方法,尤其是 QuEChERS 法。目前 QuEChERS 法已发展成一系列针对不同基质的方法。Kamel^[36]采用 QuEChERS 法提取, C₁₈ 柱净化, LC-MS/MS 分析蜜蜂及其蜜蜂产品中新烟碱类杀虫剂及其代谢产物的残留,其回收率为 70%~120%。

1.4.4 基质固相分散法

基质固相分散法是将样品与固相分散剂一起研磨,制成均匀的混合物,再用合适的溶剂洗脱,将目标物与样品基质分离,达到分离和富集目标化合物的目的。Totti 等^[37]利用基质固相分散法以 C₁₈ 作分散剂,二氯甲烷-甲醇作淋洗液, LC-APCI-MS 分析吡虫啉等在蜜蜂中的残留,此方法回收率在 61%~99%之间。

1.5 新烟碱类杀虫剂的分析检测方法

1.5.1 气相色谱法

由于新烟碱类杀虫剂具有挥发性低、极性高等特点,故不适合用气相色谱对其进行直接分析,且由于基质效应的存在,气相色谱法检测其残留时会影响分析结果的准确性^[38-40]。采用气相色谱法分析新烟碱类杀虫剂的残留时会涉及到水解或氧化的前处理过程,实验较为繁琐^[41,42]。S.Rossi 等^[43]经衍生化后采用 GC-MS 法测定吡虫啉在样品中的残留量,与液相色谱法进行对比,发现液相色谱法更为方便,快捷。

1.5.2 液相色谱法

液相色谱法主要适用于沸点较高、分子量较大、热稳定性较差的有机化合

物,与气相色谱法相比,液相色谱法更适合于此类杀虫剂的检测。液相色谱法是目前新烟碱类杀虫剂的主要检测方法,主要有高效液相色谱法(HPLC)^[30,43-48]、液相色谱-质谱联用法(HPLC-MS)^[33,37,49-52]、液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS)^[35,36,53-58]等。Watanabe等^[46]报道了检测农产品中七种新烟碱类杀虫剂残留量的方法,样品经丙酮提取,固相萃取净化后,采用HPLC-DAD检测。除烯啶虫胺外,其余新烟碱类杀虫剂的回收率都较好,最低检测限为0.01~0.03 mg/kg。Angioni等^[50]采用QuEChERS法提取橄榄和橄榄油中的吡虫啉、噻虫啉和多杀菌素,经LC/DAD/ESI/MS检测,其回收率为80%~119%。该方法无需净化步骤,简便、快捷。Liu等^[58]在检测食品中七种新烟碱类杀虫剂的残留量时,采用UPLC-MS/MS法测定,回收率为65%~120%,最低定量限为0.1~6 µg/kg。

1.5.3 免疫法

1.5.3.1 酶联免疫法

酶联免疫法(ELISA)是一种敏感性很高的非均相免疫分析技术。它具有选择性高、方法简捷、分析容量大、检测成本低等优点,是目前新烟碱类杀虫剂残留量检测的常用方法之一^[59-66]。但是它易受到有机溶剂和样品基质干扰,且与结构类似的化合物易发生交叉反应。如在检测大米中呋虫胺残留量的实验中,呋虫胺与噻虫胺的交叉反应率可达184%^[39]。Watanabe等^[64]在分析吡虫啉在苹果中的残留量时,利用甲醇直接提取,提取液经水稀释后,消除了基质干扰。除了与噻虫胺有明显的交叉反应(11.9%)外,与其他新烟碱类杀虫剂无明显交叉反应(cross-reactivity<0.05%)。此方法在一个工作日内能分析近百个样品。方法简单,快捷,适宜用作现场检测。Fang等^[66]报道了一种间接竞争酶联免疫法(ic-ELISA),分析氯噻啉在环境和农产品中的残留量。除吡虫啉外,与大多数的新烟碱类农药没有明显的交叉反应,其抑制中浓度和最低检测限分别为:0.0875±0.0034mg/L, 0.0178±0.0018mg/L。

1.5.3.2 荧光免疫分析法

荧光免疫分析(FIA)是用特定的荧光物质标记抗原或抗体,利用抗原-抗体反应的特异性和荧光检测的高敏感性对抗原-抗体反应进行示踪和检测。Hee-joo等^[67]描述了一种超敏感的自荧光免疫分析法,分析噻虫啉在土豆、苹果、黄瓜等样品中的残留。其单克隆抗体对噻虫啉具有高度的专一性,与其他新烟碱类杀虫剂交叉反应率小于0.11%,抑制中浓度和检测限分别为:30pg/mL, 16pg/mL。

1.5.4 毛细管电泳法

毛细管电泳仪是在核酸、蛋白质等大分子的检测和分离基础上发展起来的一种先进的分离检测仪器,毛细管电泳(Capillary Electrophoresis, CE)以其分离效率高、分析时间短、样品用量少、操作费用低等优点,日益成为一种高效的分离分析方法^[68,69]。但由于其进样体积小、检测光程短,在痕量样品检测中其灵敏度较低,解决此问题的一个有效途径是采用离线或在线样品富集的方法^[70]。张帅华等^[32]运用分散液液微萃取技术与胶束毛细管电动色谱在线推扫结合技术,分析黄瓜中噻虫啉、啉虫脒、吡虫啉的残留量,其回收率和检测限分别为79.7%~98.0%, 0.8~1.2ng/g。Carretero 等^[71]利用毛细管色谱配合二级阵列管检测器测定吡虫啉和 6-氯烟酸在温室空气中的残留,其最低检测限分别为 0.71、1.18 $\mu\text{g/mL}$ 。该方法的灵敏度、保留时间等都与高效液相色谱法的检测结果接近,且溶剂消耗较少,可推广其应用。

1.5.5 电化学法

近年来电化学方法由于其灵敏度高、选择性好、快速经济等优点,在分析领域得到了广泛地应用^[72-81],是一种迅速发展起来的检测新烟碱类物质的方法。

1.5.5.1 伏安法

Guzsvany 等^[72]报道了一种简单的伏安法,使用玻碳电极检测吡虫啉和噻虫啉在土豆中的残留量,其检出限分别为 0.0077mg/cm³、0.0085mg/cm³。差分脉冲伏安法是以线性电势和幅值固定脉冲的加和为激励信号,具有简单快速、灵敏度高、选择性强、分辨率高和检出限低等优点^[73]。Guzsvany 等^[74]在差分脉冲伏安法中使用铋薄膜玻碳电极检测噻虫啉,在 2.5~23 $\mu\text{g/cm}^3$ 的范围内 RSD $\leq$ 1.5%;使用三甲苯磷酸酯基碳糊电极检测吡虫啉,在 1.7~60 $\mu\text{g/cm}^3$ 的范围内,相对标准偏差为 2.4%,但此方法暂未应用到实际样品的分析中。Guziejewski 等^[75]报道了一种阴极溶出伏安法,使用悬汞电极检测水样中的噻虫啉,在 2.0×10^{-8} ~ 9.9×10^{-7} mol/L 浓度范围内,检出限和定量限分别为 2.00×10^{-9} 和 2.36×10^{-8} mol/L。

1.5.5.2 极谱法

极谱法(polarography)是一类通过测定电解过程中所获得的电位-时间曲线或极化电极的电流-电位来确定溶液中目标物浓度的电化学分析方法,其与伏安法的区别在于极化电极的不同。Guzsvany 等^[81]报道了一种快速差分脉冲极谱法测定土豆和玉米样品中的噻虫啉,在 31.1~470ng/cm³ 的线性范围内,相对标准偏差(RSD) $\leq$ 1.6%,最低检测限为 9.3ng/cm³。

1.5.6 分光光度法

分光光度法是根据物质对光具有选择性吸收特性而建立起来的分析方法，其基于被测物在特定波长处或一定波长范围内光的吸收度，对该物质进行定性和定量分析，适于鉴定具有芳香环或共轭双键结构的有机化合物。Guzsvany 等^[82]采用零交一阶导数分光光度法同时检测吡虫啉和 6-氯烟酸，吡虫啉和 6-氯烟酸的检测波长分别为 249nm 和 236nm，最低检测限分别为 0.32 $\mu\text{g/mL}$ ，0.17 $\mu\text{g/mL}$ ，相对标准偏差 (RSD) $\leq 1.2\%$ ，该方法无需净化步骤，简便、经济，其检测结果与液相色谱所测结果高度吻合。Guzsvany 等^[83]还在对啶虫脒和 6-氯烟酸的分析检测时采用了零交一阶导数分光光度法。樊静等^[84]建立了吡虫啉和啶虫脒的离子液体双水相萃取顺序注射光度分析法，将方法用于环境水样中吡虫啉和啶虫脒农药的萃取测定，回收率和相对标准偏差分别在 98.7%~102.0%，2.2%~3.5%之间。

1.5.7 传感器法

传感器法是一类操作简单、仪器自动化程度高、在线快速分析检测方法。在新烟碱类杀虫剂的残留检测中已有相关报道^[85-87]。Bi 等^[86]运用二维分子印迹-石英晶体微天平传感器实时监测噻虫啉、吡虫啉在水溶液和芹菜汁中的残留，在芹菜汁中的最低检测限为 0.25mg/kg，低于欧盟在水果和蔬菜中的检测标准。实验结果表明使用具有较长碳氢链的烷烃硫醇自组装传感器芯片可提高检测方法的最低检测限。此类方法在实时监测水样、水果和蔬菜中新烟碱类杀虫剂的残留方面具有较好的应用前景。Ding 等^[87]报道了一种表面等离子体生物共振传感器法，选定两组寡肽序列 RKRIRMMMPRPS 和 RNRHThLRTRPR，分别与噻虫啉和吡虫啉结合，尽管噻虫啉和吡虫啉分子结构十分相似但无明显的交叉结合现象。噻虫啉和吡虫啉的最低检测限分别为 1.2 μM 、0.9 μM 。

生物传感器技术可用于对农药进行快速定性和定量检测，但还存在稳定性和重现性差、使用寿命短等问题，短时期内还无法广泛应用于农残检测中。

1.5.8 薄层色谱法

薄层色谱法是一种基于混合物组分在固定相和流动相之间的不均匀分配或保留而将其分离的方法，其分离的选择性主要取决于固定相的化学组成及其表面的化学性质，可通过改变涂层材料的化学组成或对材料表面进行化学改性来实现改变薄层色谱分离的选择性^[88]。Barbara 等^[89]报道了一种简单的高效薄层色法结合紫外检测器直接检测烯啶虫胺，吡虫啉，噻虫啉，噻虫嗪，啶虫脒，噻虫胺，其定量限为 12~26ng。将此方法用于蜂蜜中新烟碱类杀虫剂残留的检测时，用乙腈提取，Chromabond SiOH 净化，定量限为 48-108 $\mu\text{g/kg}$ 。

1.6 新烟碱类杀虫剂的残留分析发展趋势

现有的新烟碱类物质残留检测的前处理技术如液-液萃取法、固相萃取法、分散固相萃取法以及基质固相分散法等将得到进一步改进和发展，在简化操作、减少有机溶剂用量的基础上使其达到更好的净化分离效果。同时在现有技术的基础上将会研发更加环保、低排放的前处理方法。此外净化技术将与检测技术更好地结合，并最终实现简化或省略净化步骤的目标，使整个分析方法朝着高效、环保、低碳的方向发展。

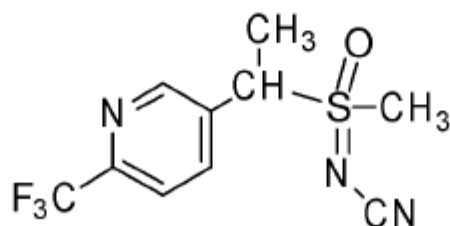
质谱联用技术具有分离能力强、选择性高、灵敏度高等特点，且对净化要求较低，还可同时达到定性、定量的检测目的，其在新烟碱类杀虫剂检测中的应用将更加广泛，尤其是对复杂样品进行痕量分析以及多残留分析时。质谱联用技术将逐渐成为未来新烟碱类杀虫剂最重要的分离和鉴定分析方法之一。

目前酶联免疫法在对环境水、食品中新烟碱类杀虫剂残留的检测已有较多的相关报道，与传统分析技术相比其最大的特点就是检测时间短且适于现场大批量样品的快速筛选，具有很大的应用前景。对该方法存在的交叉反应问题，可利用分子模拟技术，设计出只针对单种新烟碱类杀虫剂的半抗原，或者针对多种新烟碱类杀虫剂的通用半抗原，半抗原通过适当的化学修饰法，使其具有高特异性的抗原决定簇，制备出只识别单种新烟碱类杀虫剂的高特异性抗体，或能够识别多种新烟碱类杀虫剂的广谱性抗体。

1.7 氟啶虫胺胍的简介

1.7.1 氟啶虫胺胍的物化性质

氟啶虫胺胍 (sulfoxaflo)，又名虱虫啉，是美国道农科学公司开发的新型烟碱类广谱杀虫剂^[90]，与有机磷类、氨基甲酸酯类、拟除虫菊酯类、新烟碱类等杀虫剂无交互抗性，且具有高效、低毒、低残留、内吸性好、对非靶标生物安全等优点。化学名称为[甲基（氧）（1-（6-（三氟甲基）-3-吡啶基）乙基）- λ^6 -硫酮]-氰基胺，分子式 $C_{10}H_{10}F_3N_3OS$ ，分子量 277.3，CAS 登记号 946578-00-3。其化学结构式如下：



氟啶虫胺胍水分散粒剂外观为白色颗粒状固体，有轻微的味道，熔点 112.9°C ，蒸汽压 (20°C) $<1.4 \times 10^6 \text{ Pa}$ ，pH5-9，悬浮率 $\geq 60\%$ ，分散性 $\geq$

60%，湿筛试验（通过 75 μ m 试验筛） $\geq 80\%$ ，54℃、14d 热贮稳定^[86]。

1.7.2 氟啶虫胺胍的生物特性

氟啶虫胺胍是磺酰亚胺杀虫剂，磺酰亚胺作用于昆虫的神经系统，即作用于胆碱受体内独特的结合位点而发挥杀虫功能，可经叶、茎、根吸收而进入植物体内，适用于防治棉花盲蝽、蚜虫、粉虱和蚧壳虫等^[91]。氟啶虫胺胍高效、快速且残效期长，能有效防治对烟碱类，菊酯类，有机磷类和氨基甲酸酯类农药产生抗性的吸汁类害虫。对非靶标节肢动物毒性低，是害虫综合防治优选药剂^[91]。

氟啶虫胺胍有用于防控许多重要的刺吸食害虫的潜力，且其用量与市场上的其他杀虫剂的相似或更低，且其对几种蚜虫，包括棉蚜、桃蚜、甘蓝蚜和长管蚜有高的活性。如 25g/hm² 剂量的氟啶虫胺胍对蚜虫的防效高于或等于目前使用的产品高于此剂量的防效。氟啶虫胺胍对粉虱的防效也高于吡虫啉和噻虫嗪。在田间试验中氟啶虫胺胍表现出对其他刺吸性昆虫，包括难以防控的蝽类昆虫如豆荚草盲蝽(*Lygus hesperus*)和美国牧草盲蝽(*L. lineolaris*)均有很好的防效^[92]。

氟啶虫胺胍的杀虫剂谱与传统新烟碱类杀虫剂有所不同，介于杀虫谱比较宽的化合物（如吡虫啉和噻虫嗪）和杀虫谱较窄的化合物（如螺虫乙酯和氟啶虫酰胺）之间^[92]。

1.7.3 氟啶虫胺胍的毒性

1.7.3.1 氟啶虫胺胍的急性毒性

鼠原药急性经口 LD₅₀：雌大鼠 1405mg/kg，雄大鼠 1405mg/kg；鼠原药急性经皮 LD₅₀：大鼠（雌/雄）>5000mg/kg；制剂急性经口 LD₅₀：>2000mg/kg^[91]。

1.7.3.2 氟啶虫胺胍非靶标生物的毒性

鱼类急性毒性（原药）：虹鳟鱼：LC₅₀>387mg/L（96h），鲤鱼：LC₅₀>402mg/L（96h）；水下无脊椎动物毒性（原药）：大型蚤：EC₅₀>399mg/L，蜜蜂接触毒性 LD₅₀：0.379 μ g/bee（48h）。

1.7.4 环境介质中氟啶虫胺胍的残留检测方法

目前，在公开的文献中，关于氟啶虫胺胍的残留检测研究仅有 Kwon 等^[93]报道了一种高效液相色谱法检测农产品中氟啶虫胺胍残留量。此外美国环保署（EPA）公开的文件中，涉及到了氟啶虫胺胍在环境介质中的提取和净化方法，但也仅提到使用乙腈-水（4：1，V/V）混合溶剂提取和固相萃取柱净化，

并未对具体方法进行描述，报道中关于氟啶虫胺胍的检测主要是采用 LC/MS/MS 法，其 LOD 为 0.003mg/kg^[94]。

1.7.5 氟啶虫胺胍的应用

氟啶虫胺胍具有起效快、药效强、用量低等优点，在棉花和水稻市场具有较好的前景，且还因其出色的特性成为一些现存杀虫剂产品的完美替代品。据相关估计其市场价值将高达 20 亿美元。

陶氏益农 2010 年 6 月已在中国取得 50%氟啶虫胺胍水分粒剂防治棉花粉虱棉花盲蝽和小麦蚜虫的田间试验批准证；7 月取得 22%氟啶虫胺悬浮剂防治黄瓜粉虱和氟啶虫胺悬浮剂防治水稻水虱的田间试验批准证^[91]。

2011 年韩国成为氟啶虫胺胍在全球首个获得登记的国家，批准用于苹果、梨及红辣椒上^[95]，是其商业化推广的重要一步。陶氏益农为实现新的增长目标，在全球范围内广泛申请登记新农药氟啶虫胺胍，已分别向澳大利亚、美国、加拿大等国家和地区递交了申请，预期于 2012 年以“CLOSER™”和“TRANSFORM™”商品名上市^[86]。

1.8 本课题的研究内容及意义

氟啶虫胺胍是 sulfoximine 化学类别中开发用于农业用途的第一个化合物，与其他化学类别的杀虫剂无交互抗性，由于其具有极大的应用潜力，已成为了当前杀虫剂市场上的最为炙手可热的杀虫剂之一。目前国内外暂未指定关于氟啶虫胺胍在柑橘上的最高允许残留限量（MRLs），联合国粮农组织农药残留联席会议（FAO JMPR）推荐氟啶虫胺胍在柑橘上的最高残留限量为 0.9mg/kg^[96]。至今，有关氟啶虫胺胍在柑橘和土壤中的残留分析和降解鲜有报道。鉴于此，笔者于 2011~2012 年采用气相色谱法建立了其残留检测方法，并研究了 22%氟啶虫胺胍悬浮剂在湖南长沙、广西、浙江三地柑橘及土壤中的残留消解和最终残留，这对于该杀虫剂氟啶虫胺胍合理使用准则的制定及其环境安全性评价具有重要的意义。

第2章 氟啶虫胺胍在柑橘及土壤中残留量的 GC-ECD

检测方法

2.1 前言

中国是柑橘的重要原产地之一，柑橘资源丰富，年产量在 2500 万吨左右，而柑橘却常年受到柑橘蚧壳虫的危害，通过施用 22% 的氟啶虫胺胍悬浮药剂能有效的防治蚧壳虫对柑橘的危害。但是目前国内外暂无柑橘上氟啶虫胺胍残留检测方法标准和最大残留限量标准，而随着氟啶虫胺胍即将推广使用，其在作物上的残留也将引起国际上的高度重视，因此研究建立柑橘上氟啶虫胺胍残留检测方法对促进我国柑橘生产和消费具有重要意义。

本研究在研究思路，考虑到所建立方法的先进性、适用性和可靠性，同时又能在国内一般实验室都能普遍采用。因此，在方法探索过程中，借鉴了国内外农残检测的经验，以国内普遍适用为原则，进行实验探索，建立了氟啶虫胺胍在柑橘及土壤中残留量的 GC-ECD 检测方法。

2.2 实验部分

2.2.1 仪器和试剂

主要仪器：GC-2010 型气相色谱仪配 ECD 检测器和 AOC-20i+s 自动进样器（日本岛津公司），HEI-VAP 型旋转蒸发仪（德国 Heidolph 公司），MIKRO22R 型高速冷冻离心机（德国赫提施公司），HY-B1 型回旋震荡器（江苏省金坛市医疗仪器厂），AL204 型电子天平（瑞士梅特勒-托利多公司）。

主要试剂：乙腈（色谱纯）、二氯甲烷（分析纯）和氯化钠（分析纯）（长沙市化学试剂公司），无水硫酸钠（分析纯，湖南师范大学化学试剂厂，650℃ 加热 4h），弗罗里硅土和中性氧化铝（上海国药集团，150~250 μ m，130℃ 加热 4h），二次蒸馏水系本实验室制备；氟啶虫胺胍标准品，纯度质量百分数大于 99.0%（美国 Dow AgroScience）。

2.2.2 实验方法

2.2.2.1 样品制备

柑橘果实样品的采集：在小区内按随机方法在每株柑橘的不同方向（东、南、西、北、中）及上、中、下、里、外等不同部位采集 2 kg 以上生长正常、

无病害的柑橘，用四分法缩分，取 500g 装入封口容器中，粘好标签，贮存于-20℃冰柜中保存。小区边界和边界距离两端 0.5m 内不采样。

土壤样品的采集：在试验小区中随机取样，选择 8 个以上采样点，消解动态试验取土深度 0~10 cm，最终残留试验取土深度 0~15 cm，每小区采样量不少于 2kg，在不锈钢盆中混合均匀后，取 500g 装入封口容器中，粘好标签，贮存于-20℃冰柜中保存。

最终残留试验的柑橘样品分离为橘皮与橘肉，分别将橘肉、橘皮匀浆处理称取 500g 装入封口容器中，粘好标签，贮存于-20℃冰柜中保存。

2.2.2.2 样品的提取与净化

柑橘全果：称取 20g 已捣碎的柑橘全果样品于 100mL 具塞锥形瓶中，加入 50mL 乙腈振荡提取 30min，将上层清液 30mL 转移入 125mL 梨形分液漏斗中，再加入 20mL 5%NaCl 溶液，用二氯甲烷振荡萃取 3 次，每次 30mL，分层，合并有机相。有机相经无水硫酸钠脱水后转入 250mL 的圆底烧瓶中，于 45℃水浴旋转蒸发至近干，用 2 mL 乙腈定容，待净化。

柑橘果肉：称取 20g 已匀浆的果肉样品于 100mL 具塞锥形瓶中，加入 50mL 乙腈振荡提取 30min，提取液全部过脱脂棉滤于 125mL 梨形分液漏斗中，再加入 20mL 5%NaCl 溶液，用二氯甲烷振荡萃取 3 次，每次 30mL，分层，合并有机相。有机相经无水硫酸钠脱水后转入 250mL 圆底烧瓶中，于 45℃水浴旋转蒸发至近干，用 2 mL 乙腈定容，待净化。

柑橘果皮：称取 20g 已捣碎的果皮样品于 100mL 具塞锥形瓶中，加入 50mL 提取液（乙腈+水=40+10，V/V）振荡提取 30min，上层清液 30mL 转移入 125mL 梨形分液漏斗中，再加入 20mL 5%NaCl 溶液，用二氯甲烷振荡萃取 3 次，每次 30mL，分层，合并有机相。有机相经无水硫酸钠脱水后转入 250mL 圆底烧瓶中，于 45℃水浴旋转蒸发至近干，用 2 mL 乙腈定容，待净化。

土壤：称取已过 40 目筛（孔径 0.45mm）的土壤样品 20g 于 100mL 具塞锥形瓶中，加入 50mL 乙腈振荡提取 30min，将其倒入离心管中以 5000r/min 离心 3min，上层清液转入 100mL 圆底烧瓶中，于 45℃水浴旋转蒸发至近干，用 2 mL 乙腈定容，待净化。

净化：取干净的砂芯玻璃层析柱（长 40cm×直径 1.5cm），自下往上依次湿法装填 8g 无水硫酸钠、5g 中性氧化铝和 8g 无水硫酸钠，在填柱过程中轻轻敲打使吸附剂填实，用乙腈分 2 次预淋层析柱，每次 10mL，弃去淋洗液。当硫酸钠刚要露出时将样品提取液定量加入柱中，随即以 5mL/min 的洗脱速度用乙腈洗脱 2 次，每次 10mL，收集和合并洗脱液入 100mL 圆底烧瓶中，于 45℃水浴旋转蒸发至近干，冷却，用 2mL 乙腈定容，过 0.45μm 滤膜后进行气相色谱

分析。

2.2.3 气相色谱测定条件

气相色谱仪：岛津2010型配ECD和AOC-20i+s自动进器；色谱柱为DB-608（30m×0.32mm×0.25μm）毛细管柱；汽化温度为290℃；检测温度为290℃；柱箱初始温度为170℃，保持15min，以25℃/min的速率程序升温升至280℃，保持15min；柱流量(高纯氮)为2mL/min；吹扫速率为3mL/min；分流比为8:1，进样体积为1μL。采用外标法定量。在该色谱条件下，氟啶虫胺胍的保留时间为12.2min。

2.3 结果与讨论

2.3.1 色谱柱的选择和色谱分离条件的优化

农药在色谱柱上的保留时间是农药定性的重要指标之一，利用农药在色谱柱上的保留特性，本研究选择了HP-1和DB-608两种极性不同的色谱柱进行实验探索。在使用HP-1柱进行条件试验时（柱箱初始温度为160℃，保持15min，以25℃/min的速率程序升温升至280℃），目标峰与溶剂峰有重叠，其位置可能为2~3分钟的某个峰。在相同试验条件下，改用DB-608柱进行试验，目标峰位置在14.23min处，且进样重复性较好，因此本研究决定采用DB-608色谱柱。

在上述色谱柱试验的基础上并参照GB/T19648-2006国家标准方法色谱条件^[97]，结合本实验的情况，选择(2.2.3)气相色谱测定条件，并对色谱柱的起始温度进行优化探索。分别选择了220℃，190℃，170℃，160℃，150℃，色谱分离情况进行比较，其他条件同(2.2.3)气相色谱测定条件。当色谱柱起始温度设为220℃时，氟啶虫胺胍的保留时间大约为3.7min，和相邻杂质峰有明显重叠；当色谱柱起始温度为190℃时，氟啶虫胺胍的保留时间大约为7.7min，但仍有严重的杂质干扰；当色谱柱起始温度分别设为150℃和160℃时，均达不到理想的色谱分离条件；而当色谱柱的起始温度设为170℃时，氟啶虫胺胍的保留时间为12.2min，能达到快速测定的要求，且目标物与其它共存杂质分离较好，故选择170℃为色谱柱程序升温的起始温度。

2.3.2 提取溶剂的选择

氟啶虫胺胍易溶于有机溶剂，在乙腈、乙酸乙酯、丙酮、正己烷、二氯甲烷中的溶解度较大，根据相似相溶的原理以及氟啶虫胺胍的理化性质和基质情况，实验中分别比较了正己烷、乙酸乙酯、丙酮、二氯甲烷、乙腈、丙酮-石油醚混合溶剂（50+50，V/V）、乙腈-水混合溶剂（80+20，V/V）等溶剂对柑橘全果、果肉、果皮、土壤中氟啶虫胺胍的提取效果。采用二氯甲烷提取土壤和柑

橘中的氟啶虫胺胍时,其平均回收率仅为 55%左右,达不到农药残留分析的要求;当采用乙酸乙酯进行提取时,虽然杂质干扰较少,但其回收率只有 70%左右;正己烷由于其极性较低,对氟啶虫胺胍的提取效果差,其回收率低于 10%;使用丙酮和丙酮-石油醚混合溶剂(50+50, V/V)提取时,也达不到理想的提取效果;而利用乙腈提取时,氟啶虫胺胍在柑橘全果、果肉、土壤中的其回收率都在 90%左右,且杂质干扰相对较少,但是对果皮中氟啶虫胺胍的提取效率不够理想,针对果皮中的氟啶虫胺胍残留,采用乙腈-水混合溶剂进行提取,可达到提取要求,表现出提取效率高和干扰杂质较少等特点。

2.3.3 净化

乙腈在提取柑橘和土壤样品中的氟啶虫胺胍时,样品中的水分,水溶性杂质,有机物等也会被提取出来,这些杂质会干扰气相色谱对待测组分的分离和测定,因此在气相色谱检测前需要对样品进行净化。本实验主要通过液-液分配和柱层析这两种农药残留分析中常用的分析方法,对样品进行净化。

2.3.3.1 液液分配净化

三氯甲烷和二氯甲烷在液-液分配中是一种良好的萃取剂,实验中使用毒性相对较小的二氯甲烷萃取,同时加入 5%NaCl 溶液,与提取液一起剧烈震荡,震荡后收集有机相层弃去水层,通过液液分配除去样品中的水溶性杂质。而加入氯化钠溶液主要是促进两相分层,同时提高氟啶虫胺胍在有机相中的分配系数,进而提高氟啶虫胺胍的提取效率。

经过液-液分配后,采用气相色谱检测,样品中仍然存在较大的杂质干扰峰,因此考虑在液-液分配法后,继续采用柱层析法,对样品进行二次净化。

2.3.3.2 柱层析净化

柱层析是农药残留分析中最常用的净化方法,它通过吸附剂与样品溶液充分接触,使样品中的目标物和杂质被吸附剂吸附,然后通过恰当的淋洗溶剂进行洗脱,进而去除杂质,使目标物得到净化。农药残留分析中常用的吸附剂有硅胶、弗罗里硅土、氧化铝、活性炭等,但硅胶对杂质去除方面效果较差,而活性炭吸附性极强,因此本实验考虑选用弗罗里硅土、中性氧化铝、中性氧化铝-活性炭(中性氧化铝:活性炭=50:1),三种不同的吸附剂进行进行实验探索。

作为农药残留分析中的两种普遍使用的吸附剂中性氧化铝和弗罗里硅土,中性氧化铝对农药的吸附能力更强,但当淋洗剂为强极性溶剂时,农药很容易被淋洗下来^[98,99]。

本实验比较了正己烷、二氯甲烷、乙腈三种极性不同的有机溶剂在三种不

同吸附剂的层析柱中添加氟啶虫胺胍的洗脱效果。结果发现，当以正己烷作淋洗剂，每次 10mL，淋洗 5 次，对三种不同层析柱的淋出液进行检测时，均检测不到氟啶虫胺胍的残留，表明正己烷对氟啶虫胺胍无洗脱作用；以二氯甲烷作淋洗剂，每次 10mL，淋洗 5 次，氟啶虫胺胍在弗罗里硅土柱、中性氧化铝柱、中性氧化铝-活性炭柱中的淋出率分别为 70.9%，74.8%，79.8%；采用乙腈作为淋洗液，当选择弗罗里硅土作为吸附剂时，需要 50 mL 淋洗液才能使氟啶虫胺胍的回收率达到 96.66%，但当选择中性氧化铝和中性氧化铝-活性炭柱时，仅需 20mL 淋洗液，便能使氟啶虫胺胍的回收率达到 90%以上，淋洗曲线如图 2-1，2-2，2-3 所示。

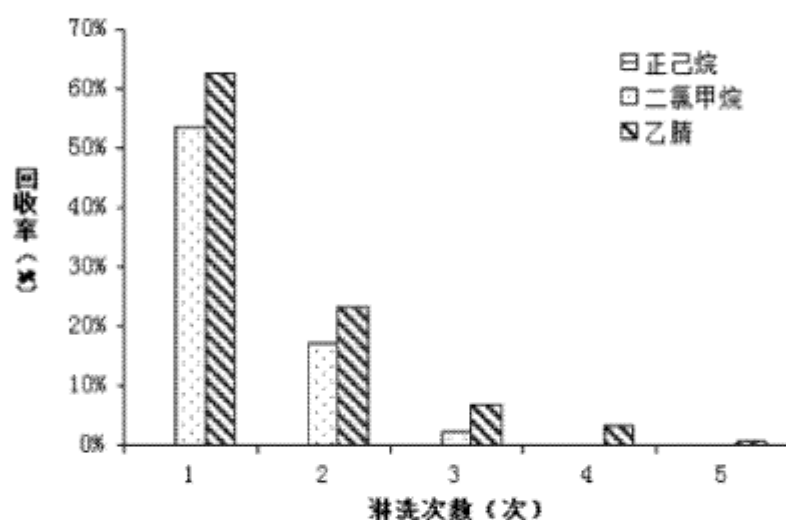


图 2-1 不同溶剂淋洗氟啶虫胺胍实验（弗罗里硅土柱）

Fig. 2-1 Different solvents drip washing sulfoxaflozine

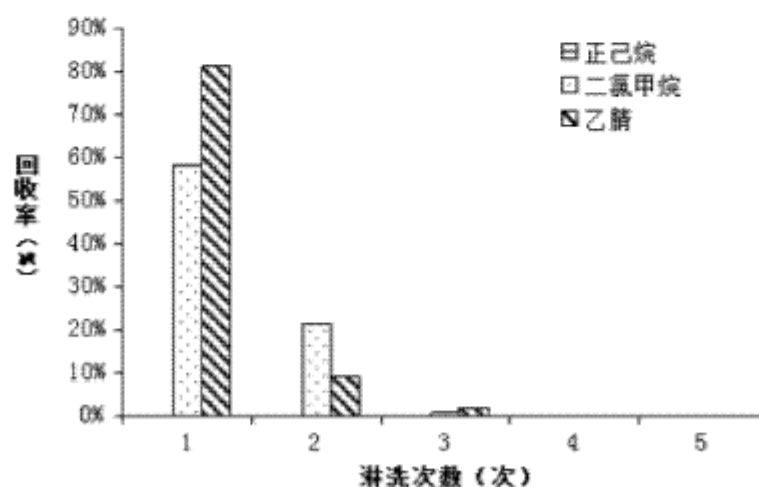


图 2-2 不同溶剂淋洗氟啶虫胺胍实验（中性氧化铝-活性炭柱）

Fig. 2-2 Different solvents drip washing sulfoxaflozine

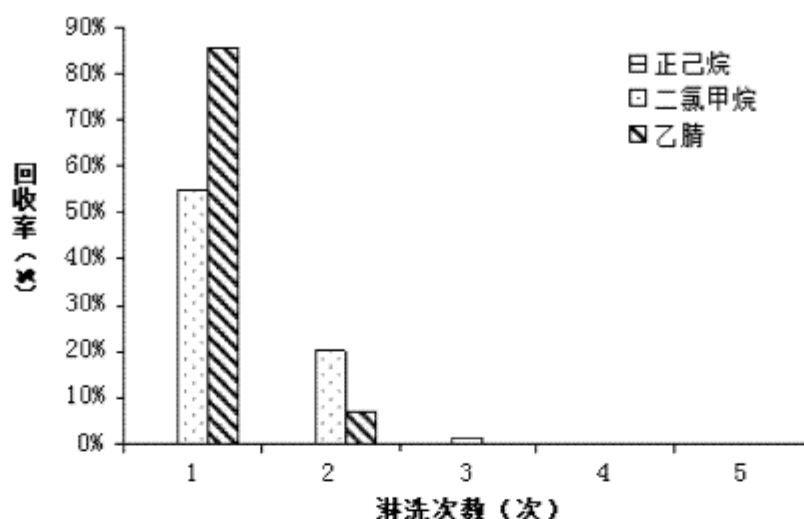


图 2-3 不同溶剂淋洗氟啶虫胺腈实验（中性氧化铝柱）

Fig. 2-3 Different solvents drip washing sulfoxaflor

从实验结果中可以看出乙腈对氟啶虫胺腈的洗脱效果较好，氟啶虫胺腈在三种不同吸附剂中的淋出率，均能满足农药残留分析的要求，但是在对样品进行净化时，发现弗罗里硅土柱的净化效果较差，淋洗出大量的干扰杂质，影响后续检测；而中性氧化铝柱和中性氧化铝-活性炭柱对样品进行净化时，淋出的干扰物质较少，净化效果较理想。综上同时考虑到实验的简便性，最终决定采用中性氧化铝柱作为净化柱，乙腈作为淋洗剂。

2.3.4 线性关系和仪器检出限

准确称取一定量的氟啶虫胺腈标准品（纯度大于 99.0%），先用乙腈配制成 500mg/ 的母液，再用乙腈稀释成质量浓度分别为 0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、5.0、10mg/L 的标准工作溶液进气相色谱分析。以进样浓度 (x) 为横坐标、峰面积 (Y) 为纵坐标绘制标准曲线，见图 2-4。由图 2-4 可见，氟啶虫胺腈的质量浓度在 0.05~10mg/L 范围内，峰面积与进样浓度呈现出良好的线性相关，其回归方程为 $Y = 39785x - 3524.9$ ，相关系数 $R^2 = 0.9995$ 。

当 $S/N=3$ ，仪器对氟啶虫胺腈的检出限 (LOD) 为 $5.0 \times 10^{-11}g$ ，在本色谱条件下，氟啶虫胺腈在全果、果肉、果皮、土壤中的最低检测浓度 (LOQ) 均为 0.05mg/kg。说明该方法对氟啶虫胺腈具有良好的分离效果，灵敏度和准确性均符合农药残留分析的基本要求。

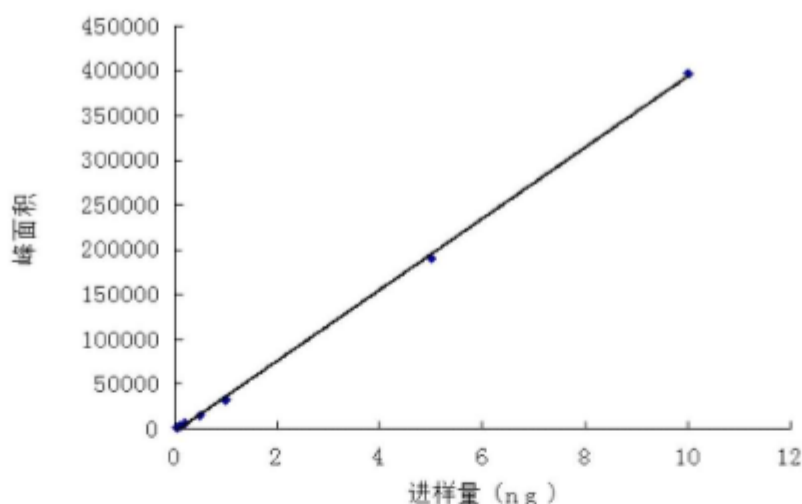


图 2-4 氟啶虫胺胍线性关系

Fig.2-4 Linear relationship of sulfoxaflor

2.3.5 残留量计算公式

2.3.5.1 样品中氟啶虫胺胍的计算公式

样品中的氟啶虫胺胍采用外标法（峰面积）进行定量计算

$$X = \frac{A_2 \times C \times V}{A_1 \times m}$$

式中：

X----样品中氟啶虫胺胍的残留量，mg/kg；

C---测定用标准溶液浓度，mg/L；

V---测定时样品最终定容体积，mL；

A₁ ---标准品中氟啶虫胺胍的峰面积；

A₂ ---样品中氟啶虫胺胍的峰面积；

m----样品质量，g。

2.3.5.2 添加回收率的计算公式

$$X(\%) = \frac{b}{a} \times 100$$

式中：

b----添加试验中实际测得的氟啶虫胺胍的量，mg/kg；

a----添加的氟啶虫胺胍标准品的理论量，mg/kg。

2.3.5.3 相对标准偏差的计算公式

$$\text{标准偏差 } S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$\text{相对标准偏差 (RSD)} = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%$$

式中:

S 为标准偏差; x_i 为样本值; $\bar{x}$ 样本平均值; n 为样本数

2.3.6 准确性和精密度

取柑橘全果、果肉、果皮、土壤空白样品, 添加一定质量分数的标准样品, 按前面所述的 (2.2.2) 方法进行提取、净化和 GC-ECD 测定, 每浓度 5 次重复, 结果列于表 2-1。由表 2-1 可见, 当样品中氟啶虫胺胍的添水平为 0.05、0.2 和 1mg/kg 时, 氟啶虫胺胍在柑橘全果、果肉、果皮和土壤中的平均回收率分别为 82.2%~96.8%、91.0%~98.5%、81.3%~99.4% 和 94.3%~101.2%, 相对标准偏差分别为 2.5%~4.9%、1.2%~3.5%、2.2%~4.3% 和 0.9%~4.5%。

表 2-1 氟啶虫胺胍在柑橘和土壤中的添加回收率

Table 2-1 Recoveries of sulfoxaflor in citrus fruits and soil sample

样品	添加水平 (mg/kg)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 (RSD%)
全果	0.05	96.8	2.5
	0.2	85.6	2.6
	1	82.2	4.9
果肉	0.05	94.4	3.5
	0.2	98.5	1.2
	1	91.0	3.1
果皮	0.05	99.4	2.2
	0.2	86.4	3.5
	1	81.3	4.3
土壤	0.05	94.3	4.5
	0.2	99.1	2.9
	1	101.2	0.9

仪器对氟啶虫胺胍的检出限 (LOD) 为 $5.0 \times 10^{-11} \text{g}$, 在本色谱条件下, 氟啶虫胺胍在全果、果肉、果皮、土壤中的最低检测浓度 (LOQ) 均为 0.05mg/kg。说明该方法对氟啶虫胺胍具有良好的分离效果, 灵敏度和准确性均符合农药残留分析的基本要求。在所建立的分析方测定条件下, 氟啶虫胺胍标样及各样品的典型

色谱图如图2-5~图2-13所示。

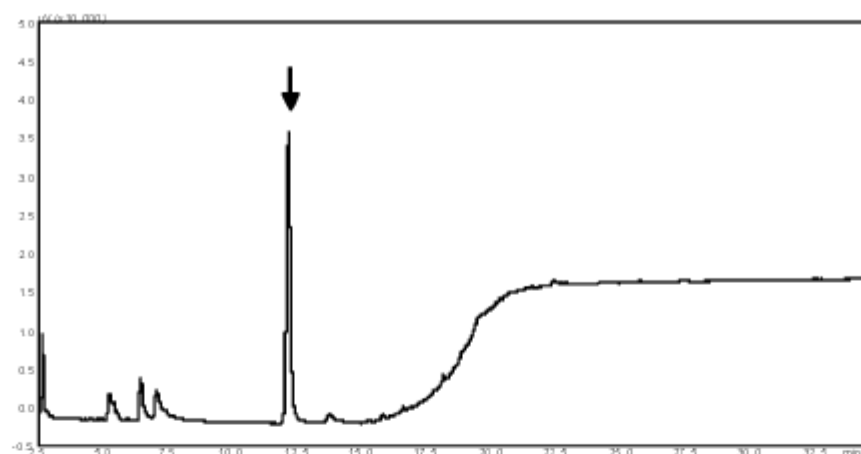


图 2-5 氟啶虫胺腈标样色谱图(10mg/kg)[横坐标为时间(min), 纵坐标为响应值(uV)]

Fig.2-5 Chromatograms for sulfoxaflor control samples

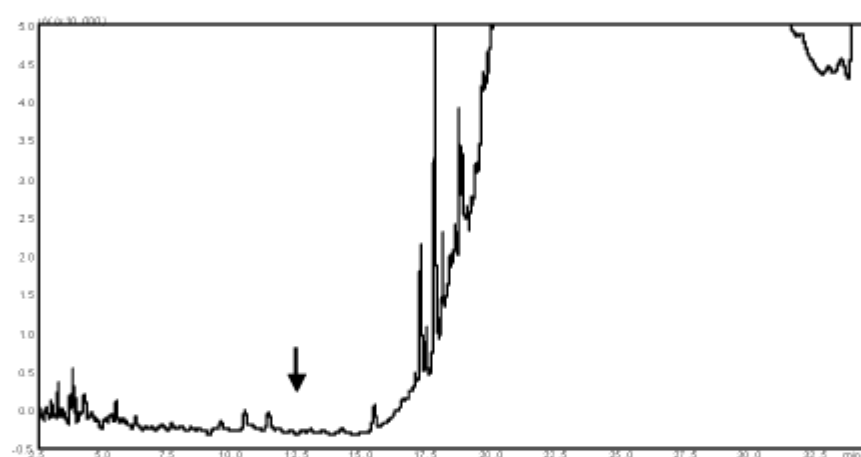


图 2-6 全果空白色谱图[横坐标为时间(min), 纵坐标为响应值(uV)]

Fig.2-6 Chromatograms for blank in citrus fruit

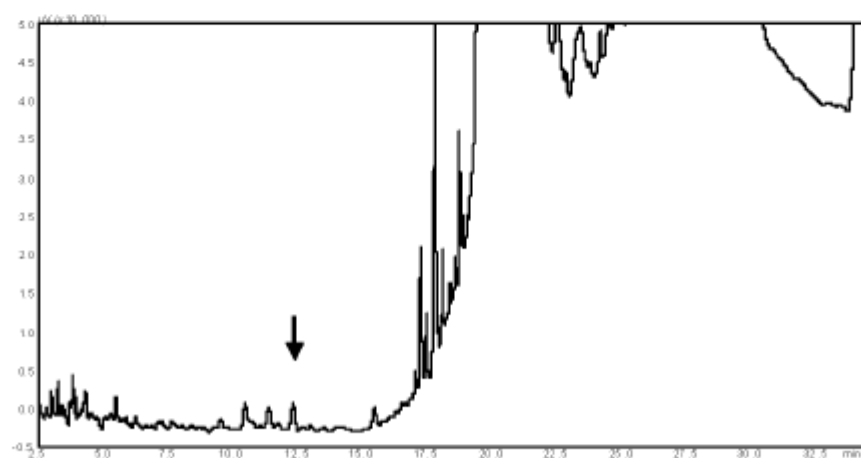


图 2-7 全果添加色谱图(0.2mg/kg) [横坐标为时间(min), 纵坐标为响应值(uV)]

Fig.2-7 Chromatograms for sulfoxaflor add in citrus fruit

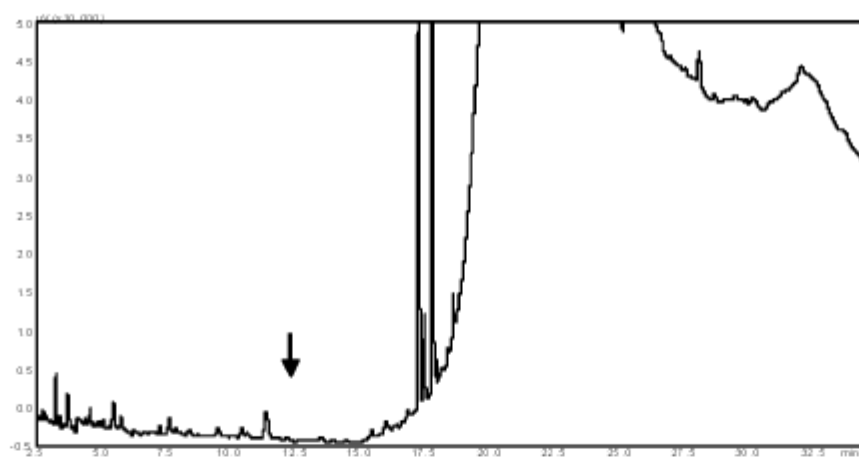


图 2-8 果肉空白色谱图[横坐标为时间(min)，纵坐标为响应值(uV)]

Fig.2-8 Chromatograms for blank in citrus

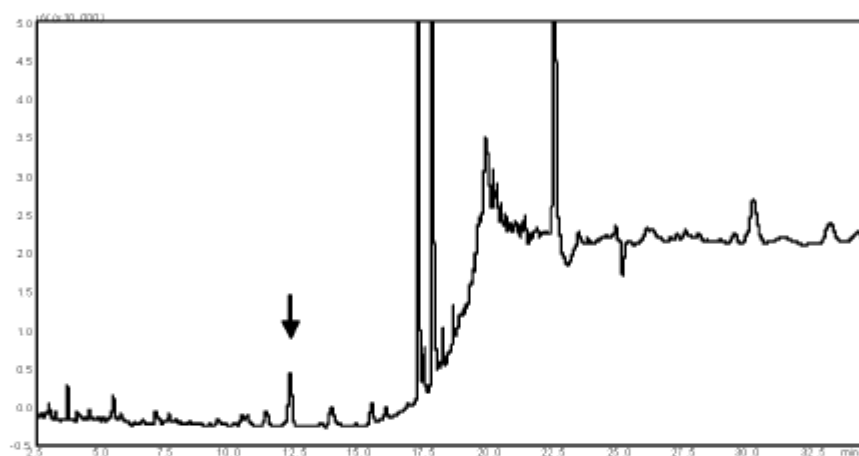


图 2-9 果肉添加色谱图(0.2mg/kg) [横坐标为时间(min)，纵坐标为响应值(uV)]

Fig.2-9 Chromatograms for sulfoxaflores add in citrus

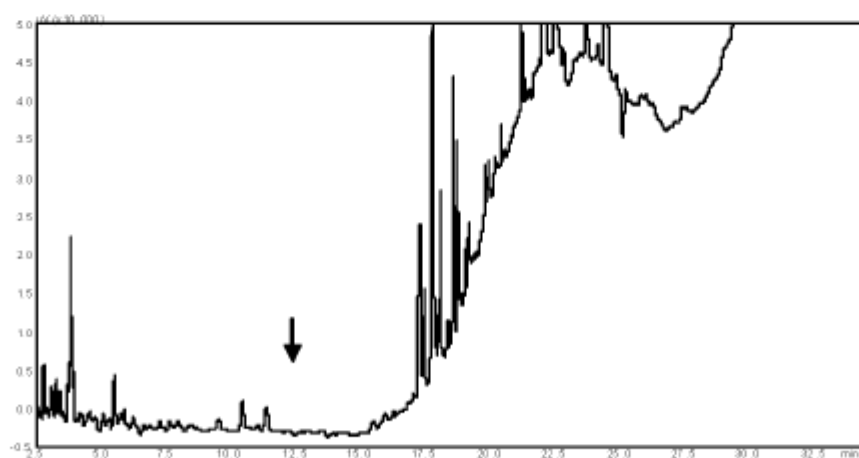


图 2-10 果皮空白色谱图[横坐标为时间(min)，纵坐标为响应值(uV)]

Fig.2-10 Chromatograms for blank in citrus peel

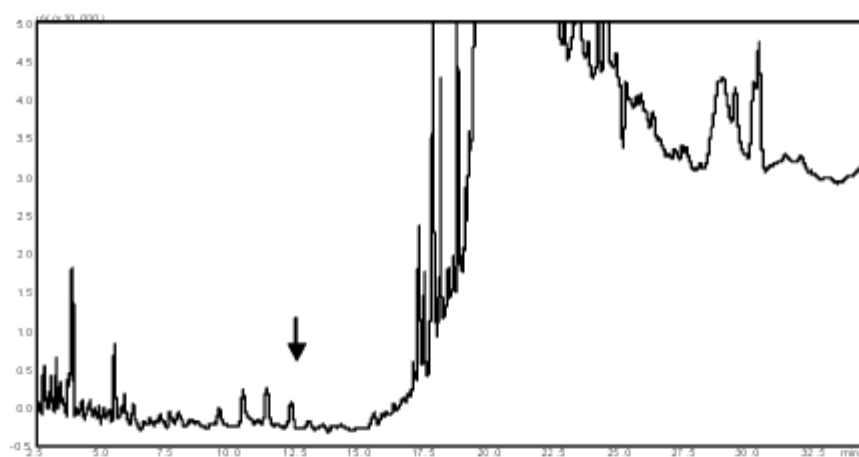


图 2-11 果皮添加色谱图(0.2mg/kg) [横坐标为时间(min), 纵坐标为响应值(uV)]

Fig.2-11 Chromatograms for sulfoxaflores add in citrus peel

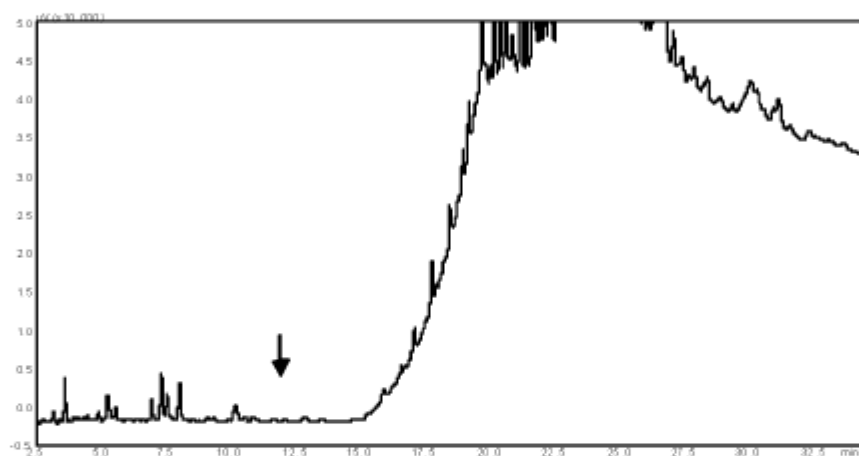


图 2-12 土壤空白色谱图[横坐标为时间(min), 纵坐标为响应值(uV)]

Fig.2-12 Chromatograms for blank in soil

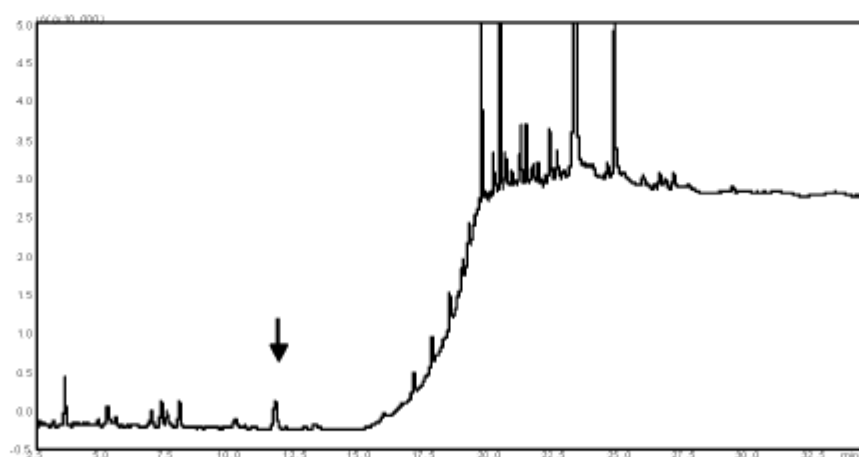


图 2-13 土壤添加色谱图(0.2mg/kg) [横坐标为时间(min), 纵坐标为响应值(uV)]

Fig.2-13 Chromatograms for sulfoxaflores add in soil

2.4 小结

采用 GC-ECD 建立了柑橘和土壤中氟啶虫胺肟残留量的分析测定方法。在柑橘全果、果肉、果皮和土壤中添加 0.05、0.2 和 1mg/kg 的氟啶虫胺肟，其平均回收率在 81.3%~101.2%之间，相对标准偏差在 0.9%~4.5%之间。氟啶虫胺肟在柑橘全果、果肉、果皮和土壤等四种基质中的 LOQ 为 0.05mg/kg。该方法操作简便，准确度和灵敏度满足农药残留检测的要求。所使用的仪器设备均为常规设备和试剂，适用性强，适合于绝大部分农药残留实验室进行氟啶虫胺肟残留量的检测及其在环境中的归趋研究。

第3章 氟啶虫胺胍在柑橘和土壤中的残留消解动态和最终残留量研究

3.1 引言

农药是环境和农产品的重要污染源之一，受到了公众的广泛关注，因此了解农药在环境中的降解规律以及农药的环境行为具有重要的现实意义。由于氟啶虫胺胍具有高效，低毒性能，能有效防治对烟碱类、菊酯类、有机磷类和氨基甲酸酯类农药产生抗性的吸汁类害虫等，其被寄予厚望用以替代某些高毒、高抗性农药，在国际上即将被广泛使用。22%氟啶虫胺胍悬浮剂是氟啶虫胺胍的一种新剂型，其在柑橘和土壤中的降解动态还未见报道。因而，笔者于2011~2012年在湖南长沙、浙江承德和广西扶绥进行了22%氟啶虫胺胍悬浮剂在柑橘和土壤中的残留动态研究，为我国柑橘种植科学合理的使用杀虫剂氟啶虫胺胍提供了依据，也为我国制订氟啶虫胺胍在柑橘中的最高残留限量提供一定的实验依据。

3.2 实验材料和方法

3.2.1 试剂

乙腈（色谱纯）、二氯甲烷（分析纯）和氯化钠（分析纯）（长沙市化学试剂公司），无水硫酸钠（分析纯，湖南师范大学化学试剂厂，650℃加热4h），弗罗里硅土和中性氧化铝（上海国药集团，150~250 μ m，130℃加热4h），二次蒸馏水系本实验室制备；氟啶虫胺胍标准品，纯度质量百分数大于99.0%（美国Dow AgroScience）。

3.2.2 仪器

GC-2010型气相色谱仪配ECD检测器和AOC-20i+s自动进样器（日本岛津公司），HEI-VAP型旋转蒸发仪（德国Heidolph公司），MIKRO22R型高速冷冻离心机（德国赫提施公司），HY-B1型回旋震荡器（江苏省金坛市医疗仪器厂），AL204型电子天平（瑞士梅特勒托利多公司），T200电子天平、植物粉碎机、喷雾器等。

3.2.3 田间试验

为了考察氟啶虫胺胍在柑橘及土壤中的残留行为，同时观察氟啶虫胺胍对柑橘蚧壳虫的防治效果，依据《农药残留试验准则》(NY/T 788-2004)和《农药登记残留田间试验标准操作规程》中(SOP FT-02-22 和 SOP FT-03-22)精心设计了田间试验方案。

1) 试验时间

2011 年~2012 年

2) 试验地点

湖南省长沙县，广西省扶绥县，浙江省承德市

3) 试验农药

22%氟啶虫胺胍悬浮剂

4) 试验作物

橘树

5) 气候条件和土壤性质

湖南：属大陆性中亚热带季风湿润气候，年均气温在 16℃左右，年均降雨量 1638mm，试验地土壤类型为红土，pH 值为 5.4，有机质含量 2.2%（各小区栽培条件一致），试验期间，试验地点的平均日照时数 322.1h，平均气温 20.6℃，平均降水量 226.6mm。

浙江：属亚热带季风性气候，全年平均气温 17.5℃，平均相对湿度 69.6%，年降水量 1449mm，年日照时数 1912h，试验用地土壤性质为轻壤土，pH 值为 5.6，有机质含量 2.1%（各小区栽培条件一致），试验期间，试验地点的平均日照时数 133.0h，平均气温 20.3℃，平均降水量 56.0mm。

广西：属亚热带季风区，年均气温在 21.7℃左右，年均降雨量 1300mm，试验地土质为红壤土，pH 值为 6.6、有机质含量 1.8%（各小区栽培条件一致），试验期间，试验地点的平均日照时数 221.9h，平均气温 29.0℃，平均降水量 157.0mm。

3.2.4 田间试验设计

田间试验分 17 个试验区，每小区面积为 20m²（3 棵树），重复 3 次，小区间设保护带，另设对照小区。小区 17 为空白对照区，不施氟啶虫胺胍悬浮剂及类似农药，在消解动态试验取样及最终残留试验采样期，采集此区的柑橘和土壤样品作为对照样品；5~16 号小区为不同施药量和施药次数对氟啶虫胺胍残留影响的试验区，两次施药间隔 7 d；1~4 号小区分别为氟啶虫胺胍在柑橘和土壤中消解动态试验区。设计方案如表 3-1 所示。

施药剂量：柑橘消解动态按制剂 2000 倍液（110mg/L）均匀喷雾施药，土

壤消解动态按制剂 600 倍液 (366.7mg/L) 施药。最终残留：设两个施药剂量低剂量和高剂量：低剂量为制剂 3000 倍液 (73.3mg/L)，高剂量为制剂 2000 倍液 (110mg/L)。各设 1 次施药和 2 次施药两个处理，施药间隔期为 7d，每个处理设 3 个重复小区，小区面积 20m² (3 棵树)，采样时间距离最后一次喷药的间隔时间为 7、14d。另设清水空白对照，处理间设保护带。

施药方法：根据表 3-1 设计方案，22% 氟啶虫胺胍悬浮剂用水稀释后用背负式手动压力喷雾器按设计剂量用背负式喷雾器对叶片、果实均匀喷雾，药液至欲滴下为宜。

表 3-1 田间试验设计

Table 3-1 The field experimental design

试验 内容	施药剂量 (mg/L)	施药间 隔期(d)	施药 次数 (次)	小区编号	取样时间(d)	样品 种类
消解动 态试验	110	-	1	1, 2, 3	0.083、1、3、7、14、21、 30、45	柑橘
	366.7	-	1	4	0.083、1、3、7、14、21、 30、45	土壤
最终残 留试验	110	7	1	5, 6, 7	柑橘采收期距最后一次施药后	柑橘
			2	8, 9, 10		
	73.3	7	1	11, 12, 13	7、14	土壤
			2	14, 15, 16		
对照 试验	不施药	-	-	17	消解动态试验期采样： 最终残留试验采样	柑橘 土壤

采样时应戴一次性塑料手套，先采对照区的样品，再按剂量从低到高的顺序采集其他小区样品，每采集一个处理的样品后应更换一次手套。

(1) 残留消解动态试验

柑橘：于柑橘果实生长至成熟个体一半大小均匀喷雾施药(喷雾器型号：华信 HX-16A-5；喷雾压力：0.25 ~ 0.35Mpa)，施药剂量为制剂 2000 倍液 (110mg/L)，施药后 2h、1d、3d、7d、14d、21d、30d、45d 采集柑橘果实样品。每次处理重复 3 次小区，每小区 3 棵树，另设清水空白对照，处理间设保护间隔区。

柑橘果实样品的采集：在小区内按随机方法在每株柑橘的不同方向（东、南、西、北、中）及上、中、下、里、外等不同部位采集 2 kg 以上生长正常、无病害的柑橘，用四分法缩分，取 500g 装入封口容器中，粘好标签，贮存于-20℃冰柜中保存。小区边界和边界距离两端 0.5m 内不采样。

土壤：土壤动态设1个小区单独施药，小区面积20m²。施药剂量为制剂600倍液（366.7mg/L），施药后2h、1d、3d、7d、14d、21d、30d、45d采集土壤样品。另设清水空白对照，处理间设保护间隔区。

土壤样品的采集：在试验小区中随机取样，选择8个以上采样点，消解动态试验取土深度0~10 cm，每个小区采样量不少于2kg，在不锈钢盆中混合均匀后，取500g装入封口容器中，粘好标签，贮存于-20℃冰柜中保存。

（2）最终残留试验

设低剂量为制剂3000倍液（73.3mg/L）和高剂量为制剂2000倍液（110mg/L）两个施药剂量，按照试验设计时间开始第1次施药，施药间隔期为7d，分别施药1次和2次，距最后一次施药1、7、14d随机采收柑橘果实及土壤样品。每处理重复3次小区，每小区3棵树，另设清水空白对照，处理间设保护间隔区。

最终残留试验的柑橘样品分离为橘皮与橘肉，分别将橘肉、橘皮匀浆处理称取500g装入封口容器中，粘好标签，贮存于-20℃冰柜中保存。

土壤样品的采集：在试验小区中随机取样，选择8个以上采样点，最终残留试验取土深度0~15 cm，每小区采样量不少于2kg，在不锈钢盆中混合均匀后，取500g装入封口容器中，粘好标签，贮存于-20℃冰柜中保存。

3.2.5 残留分析方法

与第二章分析方法相同

3.3 结果与分析

3.3.1 消解动态

3.3.1.1 氟啶虫胺胍在柑橘全果中的消解动态

以制剂2000倍液（110mg/L）对柑橘树进行均匀喷雾施药一次，施药后2h、1d、3d、7d、14d、21d、30d、45d采集柑橘果实样品。采用气相色谱法测定氟啶虫胺胍在柑橘全果中的残留消解动态，以施药后不同时间段采样测定结果见表3-2，降解动态趋势见图3-1,3-2。以施药后2h，氟啶虫胺胍在柑橘上的残留量作为原始沉积量，从表3-2中可以看出湖南长沙在2011年和2012年的原始沉积量分别为0.070mg/kg和1.520mg/kg，浙江建德在2011年和2012年的原始沉积量分别为0.611mg/kg和0.892mg/kg，广西扶绥在2011年和2012年的原始沉积量分别为0.234mg/kg和0.170mg/kg。整体上看氟啶虫胺胍在湖南和浙江两地的原始沉积量较大，且不同的年份之间存在一定的差异，尤其是湖南长沙地区，两年的原始沉积量相差二十多倍。这可能是由于以下几个方面的原因造成的：一

是配药、施药以及取样人员不同,存在个体操作差异;二是橘树种植密集程度和生长趋势不一致;三是作物品种存在一定差异;四是气候和土壤性质的影响;五是分析方面的误差;其它方面的影响因素有待进一步研究。田间实验不同于实验室内实验,有很多不可人为控制的影响因素,因此不同地点,不同年份的原始沉积量存在一定差异也属正常,虽存在差异但田间实验和实际应用情况基本一致。

对表3-2检测结果进行回归处理,结果表明:22%氟啶虫胺胍悬浮剂在柑橘全果中的降解均符合一级动力学消解模式,消解动态方程见表3-3。2011年和2012年氟啶虫胺胍在湖南柑橘中的消解方程分别为 $Y=0.0694e^{-0.068x}$ 和 $Y=1.3266e^{-0.099x}$,相关系数 r 分别为0.9761和0.952,降解半衰期分别为10.19天和7天;2011年和2012年氟啶虫胺胍在浙江柑橘全果中的消解方程分别为 $Y=0.485e^{-0.096x}$ 和 $Y=0.7588e^{-0.214x}$,相关系数 r 分别为0.8796和0.8125,降解半衰期分别为5.59天和3.23天;2011年和2012年氟啶虫胺胍在广西柑橘全果中的消解方程分别为 $Y=0.1813e^{-0.124x}$ 和 $Y=0.1284e^{-0.143x}$,相关系数 r 分别为0.7523和0.7703,降解半衰期分别为7.22天和4.85天。从柑橘全果残留消解动态试验可见,不同地点不同年份氟啶虫胺胍的降解半衰期各有差异,总体上氟啶虫胺胍在湖南地区的降解半衰期最长,广西次之,浙江最短,这可能与三地的气候和种植土质的不同存在一定的关系。

表 3-2 22%氟啶虫胺胍悬浮剂在柑橘全果中的消解动态残留数据

Table 3-2 Residue data of 22 % sulfoxaflo SC in citrus fruit

施药 时间 (d)	残留量 (mg/kg)					
	2011 年			2012 年		
	湖南省长沙 县	浙江省建德 市	广西省扶绥 县	湖南省长沙 县	浙江省建德 市	广西省扶绥 县
0.083	0.070	0.611	0.234	1.520	0.892	0.170
1	0.064	0.496	0.127	1.230	0.674	0.088
3	0.057	0.367	0.112	0.919	0.544	0.072
7	<0.05	0.138	0.082	0.564	0.062	0.052
14	<0.05	0.137	<0.05	0.266	0.059	<0.05
21	<0.05	0.073	<0.05	0.272	<0.05	<0.05
30	<0.05	<0.05	<0.05	0.057	<0.05	<0.05
45	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05

表 3-3 22%氟啶虫胺腈悬浮剂在柑橘全果中的残留消解动态方程

Table3-3 Dissipation kinetic equation of 22 % sulfoxaflor SC in citrus fruit

地点	时间	消解动态方程	相关系数	半衰期(d)
湖南省长沙县	2011年	$Y=0.0694e^{-0.068x}$	0.9766	10.19
	2012年	$Y=1.3266e^{-0.099x}$	0.9520	7
浙江省建德市	2011年	$Y=0.485e^{-0.096x}$	0.8796	5.59
	2012年	$Y=0.7588e^{-0.214x}$	0.8125	3.23
广西省扶绥县	2011年	$Y=0.1813e^{-0.124x}$	0.7523	7.22
	2012年	$Y=0.1284e^{-0.143x}$	0.7703	4.85

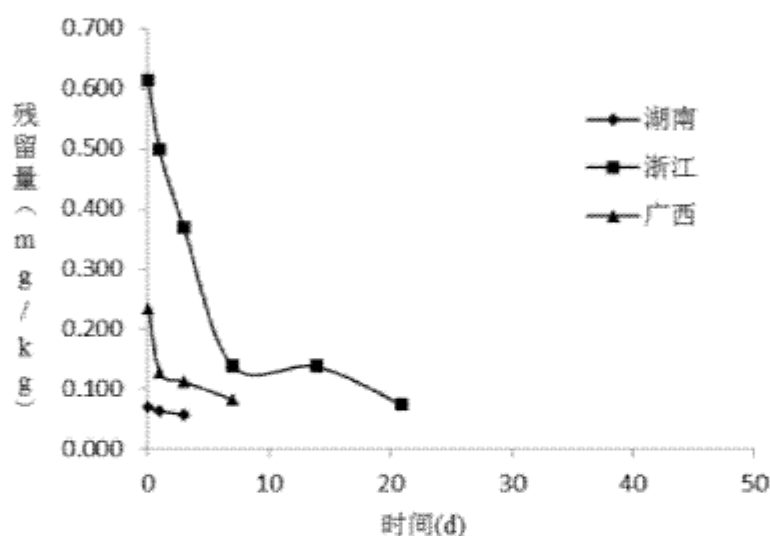


图 3-1 氟啶虫胺腈在柑橘全果上的消解动态(2011 年)

Fig.3-1 The degradation of sulfoxaflor in citrus fruit (2011)

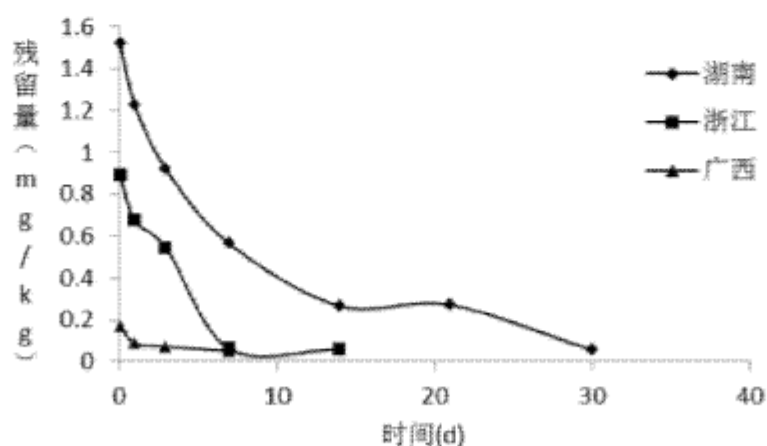


图 3-2 氟啶虫胺腈在柑橘全果上的消解动态 (2012 年)

Fig.3-2 The degradation of sulfoxaflor in citrus fruit (2012)

3.3.1.2 氟啶虫胺胍在土壤中的消解动态

以制剂600倍液（366.7mg/L）对橘园中的土壤施药一次，施药后2h、1d、3d、7d、14d、21d、30d、45d采集土壤样品，预处理后使用气相色谱法测定不同时间段采集的土壤样品中的氟啶虫胺胍的残留量。施药后不同时间段样品的测定结果见表3-4，降解动态趋势见图3-3,3-4。以施药后2h，氟啶虫胺胍在土壤上的残留量作为原始沉积量，从表3-4中可以看出湖南长沙在2011年和2012年的原始沉积量分别为2.320mg/kg和0.522mg/kg，浙江建德在2011年和2012年的原始沉积量分别为2.260mg/kg和0.521mg/kg，广西扶绥在2011年和2012年的原始沉积量分别为14.600mg/kg和1.930mg/kg。两年数据对比发现，三地2011年的原始沉积量远大于2012年的原始沉积量，这可能主要与天气原因有关，而广西地区在2011年的原始沉积量达到14.600mg/kg，除天气原因外，还有可能是由于施药人员失误造成的，同时也可能是采样时样品被污染了。

对表3-4检测结果进行回归处理，结果表明：22%氟啶虫胺胍悬浮剂在土壤中的降解均符合一级动力学消解模式，消解动态方程见表3-5。2011年和2012年氟啶虫胺胍在湖南土壤中的消解方程分别为 $Y=0.8774e^{-0.065x}$ 和 $Y=0.41e^{-0.05x}$ ，相关系数 r 分别为0.7973和0.7832，降解半衰期分别为10.66天和13.86天；2011年和2012年氟啶虫胺胍在浙江土壤中的消解方程分别为 $Y=1.3606e^{-0.077x}$ 和 $Y=0.3948e^{-0.039x}$ ，相关系数 r 分别为0.9159和0.9068，降解半衰期分别为9天和17.77天；2011年和2012年氟啶虫胺胍在广西土壤中的消解方程分别为 $Y=9.9986e^{-0.073x}$ 和 $Y=1.5783e^{-0.122x}$ ，相关系数 r 分别为0.7848和0.9693，降解半衰期分别为9.49天和5.08天。与柑橘全果消解动态试验类似，在不同时间，不同地区的土壤中氟啶虫胺胍的降解半衰期存在一定的差异。经过数据对比，可以发现总体上氟啶虫胺胍在湖南土壤和浙江土壤中的降解半衰期较长，广西次之。

3.3.1.3 降解机理

实验结果表明，氟啶虫胺胍在土壤中的降解周期要比在柑橘全果中的长，这主要是由以下几个因素造成的。（1）柑橘生长的稀释作用；（2）根据环境因素分析，氟啶虫胺胍在环境中的降解主要是光解作用和微生物降解，土壤中存在大量微生物，是土壤中氟啶虫胺胍降解的主因，但微生物降解受多方面的因素影响，比如温度、湿度等，只有在适宜的环境条件下，微生物的才能发挥出对氟啶虫胺胍较好的降解效果，且与柑橘相比土壤对农药有较强的吸附作用且土壤深处光解作用弱于柑橘的光解作用；（3）柑橘上的农药更易受天气影响而部分流失。

表 3-4 22%氟啶虫胺腈悬浮剂在土壤中的消解动态残留数据

Table 3-4 Residue data of 22 % sulfoxaflor SC in soil

施药 时间 (d)	残留量 (mg/kg)					
	2011 年			2012 年		
	湖南长沙县	浙江建德市	广西扶绥县	湖南长沙县	浙江建德市	广西扶绥县
0.083	2.320	2.260	14.600	0.522	0.521	1.930
1	0.669	1.120	12.600	0.348	0.431	1.040
3	0.645	0.780	12.600	0.323	0.246	1.050
7	0.232	0.765	3.580	0.196	0.253	0.792
14	0.321	0.407	1.360	0.262	0.230	0.279
21	0.312	0.263	3.290	0.213	0.178	0.118
30	0.110	0.153	0.582	0.070	0.143	<0.05
45	0.052	<0.05	0.675	0.064	0.063	<0.05

表 3-5 22%氟啶虫胺腈悬浮剂在土壤中的残留消解动态方程

Table3-5 Dissipation kinetic equation of 22 % sulfoxaflor SC in soil

试验地点	时间	消解动态方程	相关系数	半衰期(d)
湖南省长沙县	2011 年	$Y=0.8774e^{-0.065x}$	0.7973	10.66
	2012 年	$Y=0.41e^{-0.05x}$	0.7832	13.86
浙江省建德市	2011 年	$Y=1.3606e^{-0.077x}$	0.9159	9
	2012 年	$Y=0.3948e^{-0.039x}$	0.9068	17.77
广西省扶绥县	2011 年	$Y=9.9986e^{-0.073x}$	0.7848	9.49
	2012 年	$Y=1.5783e^{-0.122x}$	0.9693	5.68

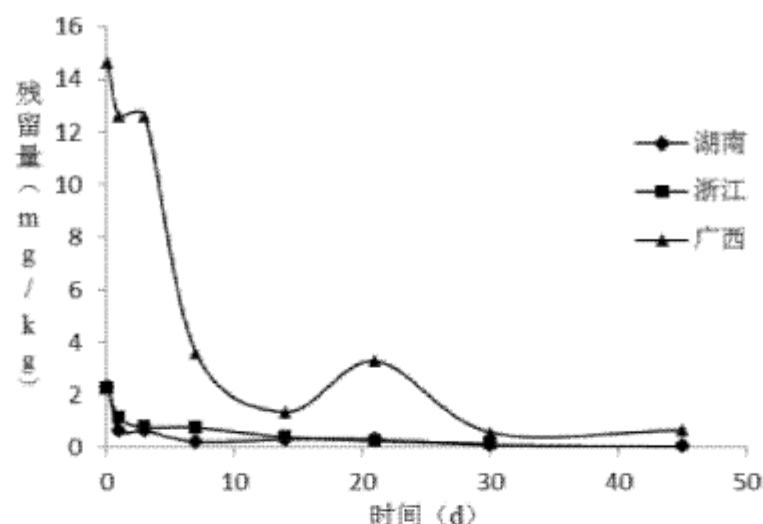


图 3-3 氟啶虫胺胍在土壤上的消解动态（2011 年）

Fig.3-3 The degradation of sulfoxaflor in soil (2011)

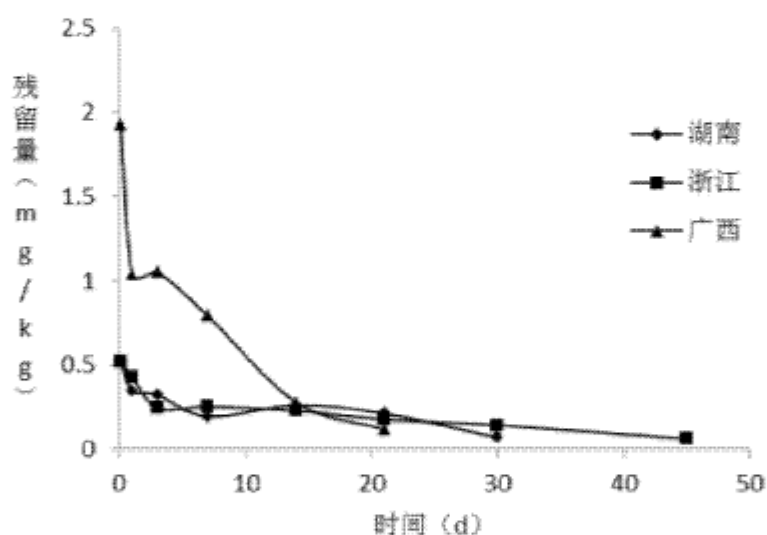


图 3-4 氟啶虫胺胍在土壤上的消解动态（2012 年）

Fig.3-4 The degradation of sulfoxaflor in soil (2012)

3.3.2 氟啶虫胺胍在柑橘和土壤上的最终残留量

分别以氟啶虫胺胍高剂量制剂2000倍液（110mg/L）和低剂量制剂3000倍液（73.3mg/L）各施药1次和2次，施药间隔7d。最后一次施药后7d、14d采样分析，测定其在柑橘和土壤中的最终残留量，测定结果见表3-6、3-7。

表 3-6 和表 3-7 的测定结果显示，2011 年氟啶虫胺胍悬浮剂在柑橘橘肉中的最终残留量在<0.05mg/kg~0.118mg/kg 之间，在柑橘橘皮中的最终残留量在 0.126mg/kg ~ 0.699mg/kg 之间，在土壤中最终残留量在 < 0.05mg/kg ~

0.581mg/kg 之间；2012 年年氟啉虫胺悬浮剂在柑橘橘肉中的最终残留量在 < 0.05mg/kg ~ 0.130mg/kg 之间，在柑橘橘皮中的最终残留量在 < 0.05mg/kg ~ 2.57mg/kg 之间，在土壤中最终残留量在 < 0.05mg/kg ~ 0.130mg/kg 之间。

表 3-6 氟啉虫胺在柑橘和土壤中的残留测定结果(2011)

Table3-6 The terminal residues levels of sulfoxaflo in citus and soil (2011)

样 品	施药剂量 (mg/L)	施药次 数 (次)	最终残留量水平 (mg/kg)					
			湖南省长沙县		浙江省建德市		广西省扶绥县	
			7d	14d	7d	14d	7d	14d
土 壤	73.3	1	0.104	<0.05	<0.05	<0.05	0.228	<0.05
		2	0.204	<0.05	0.0943	0.0680	0.0870	0.176
	110	1	<0.05	0.0517	<0.05	0.0592	0.0634	0.286
		2	0.111	0.119	<0.05	0.0738	0.149	0.581
橘 皮	73.3	1	0.126	0.157	0.241	0.192	0.153	0.157
		2	0.229	0.145	0.553	0.354	0.334	0.334
	110	1	0.179	0.157	0.295	0.464	0.202	0.224
		2	0.428	0.290	0.699	0.186	0.495	0.398
橘 肉	73.3	1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
		2	<0.05	<0.05	0.0782	<0.05	0.0624	0.0677
	110	1	<0.05	<0.05	0.0595	0.0661	<0.05	<0.05
		2	<0.05	<0.05	0.0752	0.0996	0.104	0.118

注：1.表中数据为三个小区（每个小区三个平行）平均值；

2.土壤中含水量12~28%之间，残留量以干土计算。下表同。

表 3-7 氟啉虫胺在柑橘和土壤中的残留测定结果(2012)

Table3-7 The terminal residues levels of sulfoxaflo in citus and soil (2012)

样 品	施药剂量 (mg/L)	施药次 数 (次)	最终残留量水平 (mg/kg)					
			湖南省长沙县		浙江省建德市		广西省扶绥县	
			7	14	7	14	7	14
土 壤	73.3	1	<0.05	<0.05	0.156	0.0803	<0.05	<0.05
		2	0.136	0.149	0.227	0.210	0.163	<0.05
	110	1	0.0591	0.0523	0.357	0.305	0.0864	<0.05
		2	0.238	0.135	0.780	0.410	0.231	<0.05
橘 皮	73.3	1	0.579	0.436	0.109	0.121	0.243	0.805
		2	1.01	0.599	0.352	0.252	0.556	<0.05

橘 肉	110	1	1.01	0.669	0.344	0.252	0.646	0.534
		2	2.57	2.65	0.556	0.654	0.809	0.695
	73.3	1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
		2	<0.05	0.055	<0.05	<0.05	0.109	0.130
	110	1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.0548
		2	0.0594	0.081	<0.05	<0.05	0.103	0.0970

根据皮肉比计算两年三地柑橘全果中氟啶虫胺胍的最终残留量，2011 年湖南省长沙县、浙江省建德市、广西省扶绥县三地柑橘的皮肉比分别为 0.4、0.32、0.33；2012 年湖南省长沙县、浙江省建德市、广西省扶绥县三地柑橘的皮肉比分别为 0.32、0.32、0.28。其计算结果见表 3-8。从表中可以看出 2011 年氟啶虫胺胍在在柑橘全果中的最终残留量在 $<0.05\text{mg/kg} \sim 0.223 \text{ mg/kg}$ 之间；2012 年氟啶虫胺胍在在柑橘全果中的最终残留量在 $<0.05\text{mg/kg} \sim 0.703 \text{ mg/kg}$ 之间，所有对照样品均未检测到氟啶虫胺胍的残留。

表 3-8 氟啶虫胺胍在柑橘中的残留测定结果

Table3-8 The terminal residues levels of sulfoxaflo in citus

样品	试验地点	施药剂量 (mg/L)	施药次数 (次)	2011年		2012年	
				7d	14d	7d	14d
全果	湖南省长沙县	73.3	1	<0.05	<0.05	0.140	0.106
			2	0.0655	<0.05	0.245	0.260
		110	1	0.0512	<0.05	0.243	0.162
			2	0.122	0.0829	0.667	0.703
	浙江省建德市	73.3	1	0.0953	0.0843	<0.05	<0.05
			2	0.190	0.0836	0.0853	0.0612
		110	1	0.115	0.160	0.0833	0.0610
			2	0.223	0.120	0.135	0.159
	广西省扶绥县	73.3	1	<0.05	<0.05	0.0532	0.176
			2	0.130	0.134	0.207	0.102
		110	1	0.0502	0.0557	0.141	0.160
			2	0.201	0.187	0.258	0.228

三年两地的残留实验结果显示，氟啶虫胺胍在土壤中的最大残留量为 0.780mg/kg ；氟啶虫胺胍在果皮上的最大残留量为 2.57mg/kg ；氟啶虫胺胍在果肉上的最大残留量为 0.130mg/kg ；氟啶虫胺胍在全果中的最大残留量为 0.703mg/kg ，除 2012 年在湖南点采集的果皮样品中的个别数据大于 0.9 mg/kg 外，其余样品中氟啶虫胺胍的残留量均低于 JMPR 在 2011 年度报告中推荐的氟

啉虫胺脒在柑橘上的最大残留限量(MRL)0.9mg/kg, 故 22%氟啉虫胺脒悬浮剂的使用剂量在 73.3mg/L~110mg/L 之间, 应用于柑橘病虫害的防治是安全的。

从表 3-6、表 3-7、表 3-8 的最终残留数据中可以看出除个别实验数据外, 整体上高剂量小区的最终残留量比低剂量小区一般较高, 施药两次的比施药一次的残留量一般较高, 这说明氟啉虫胺脒在环境中存在一定的累积, 同时其采样间隔期越长, 氟啉虫胺脒在样品中的残留越低, 但由于施药的复杂性, 采样以及样品制作过程中不均一, 天气等未知的不可控因素的存在, 施用剂量、次数与残留量之间没有严格的相关性。

3.4 讨论

试验结果表明, 尽管湖南、浙江、广西的土质和气候条件不同, 但氟啉虫胺脒在三个试验点的土壤和全果中的降解半衰期并没有显著的差异, 氟啉虫胺脒在土壤中的降解半衰期在 5.68~17.77d 之间, 在柑橘全果中的降解半衰期在 3.23~10.19d 之间, 根据化学农药环境安全评价试验准则, 其半衰期小于 30d, 证明其属于易降解农药, 可以在我国范围内的不同地区的柑橘上使用。

当前国内外暂未制定氟啉虫胺脒在柑橘上的最大残留限量(MRL), JMPR 推荐氟啉虫胺脒在柑橘上的最高残留限量 (MRL) 为 0.9mg/kg。2011年和2012年在湖南、浙江、广西三地的残留试验结果表明, 22%氟啉虫胺脒悬浮剂在防治柑橘蚧壳虫, 当其使用剂量为 73.3mg/L~110mg/L 之间, 施药 1~2 次时, 除 2012 年湖南试验点的果皮样品中个别实验数据出现异常高值外, 其余柑橘全果、果肉、土壤样品中的氟啉虫胺脒残留量均低于 0.9mg/kg, 证明氟啉虫胺脒在柑橘上的使用是安全的。

合理使用及 MRL 建议: 氟啉虫胺脒的高剂量制剂 2000 倍液 (110mg/L) 和低剂量制剂 3000 倍液 (73.3mg/L) 施药 1、2 次、施药间隔 7d, 最后一次施药距采收间隔 7d、14d; 最大残留限量值根据实验结果以及 JMPR 的推荐值, 我国氟啉虫胺脒在柑橘上的最大残留限量值可以暂定为 0.9mg/kg。

3.5 小结

实验研究了 22%氟啉虫胺脒悬浮剂在柑橘全果和土壤中的降解规律, 并建立了数学降解模型。研究结果表明氟啉虫胺脒在柑橘中的降解速率大于其在土壤中的降解速率; 氟啉虫胺脒在柑橘全果和土壤中的降解符合一级动力学消解模式, 且降解速度较快属于易降解农药, 其在土壤中的降解半衰期在 5.68~17.77d 之间, 在柑橘全果中的降解半衰期在 3.23~10.19d 之间。

在湖南长沙、浙江承德, 广西扶绥三地的最终残留实验中, 除 2012 年湖南长

沙试验点采集的果皮样品中存在个别异常残留高值外，其在土壤、果肉中的最终残留量都远低于JMPR建议的最大残留限量（0.9mg/kg），因此在合理使用的条件下22%氟啶虫胺胍悬浮剂应用在柑橘上防治柑橘蚧壳虫是安全的。

第4章 结论

农药作为一种特殊的生产资料在农业生产之中起着举足轻重的作用，但也不可避免的给生态环境带来了一定的影响，其在环境中的残留已引起了社会上的广泛关注。研究其在环境中的残留量和降解性能，是评价农药对整个环境影响极其重要的指标，其降解越快，其在环境中保留的时间便越短，对环境的危害便越小。迄今为止尚无对氟啶虫胺胍在环境中的残留和降解的相关报道。本文以新型杀虫剂氟啶虫胺胍为研究对象，初步研究了氟啶虫胺胍的残留分析方法，分别建立了其在柑橘果肉、果皮、全果、土壤中的残留量的 GC-ECD 检测方法，利用所建立的方法对 22% 氟啶虫胺胍悬浮剂在湖南长沙、浙江承德和广西扶绥三试验地的柑橘和土壤中的残留消解动态和最终残留量进行试验研究，这些研究结果不仅对氟啶虫胺胍在环境中的安全使用具有重要指导意义，而且本文中的一些研究方法和思路也可为今后开展对其他农药在环境中的残留研究提供实际指导和理论基础。

4.1 主要结论

本文通过选择不同的提取方法和色谱分离条件，建立了 GC-ECD 法检测氟啶虫胺胍在柑橘和土壤中的残留量和残留消解动态。柑橘全果、果肉和土壤样品用乙腈提取，果皮用乙腈和水的混合溶剂提取，中性氧化铝柱净化，采用 DB-608 毛细管色谱柱程序升温分离，电子捕获检测器检测，外标法定量。通过实验研究主要得出以下结论：

(1) 根据对氟啶虫胺胍标准样品的测定，得到了标准曲线和线性相关系数（回归方程为 $Y = 39785x - 3524.9$ ，相关系数 $R^2 = 0.9995$ ）。表明氟啶虫胺胍在 0.05mg/L-10mg/L 之间其峰面积与进样量有良好的线性关系，满足农药残留检测的要求。

(2) 对氟啶虫胺胍的检测方法进行准确度和精密度试验。由试验结果可知：氟啶虫胺胍在土壤、果肉、果皮、全果中的平均回收率分别为 94.3%~101.2%、91.0%~94.4%、81.3%~99.4%、82.2%~96.8%；相应变异系数分别为 0.9%~4.5%、1.2%~3.5%、2.2%~4.3%、2.5%~4.9%。方法的平均回收率高，相对标准偏差小，表明该前处理条件可行。

本方法的最小检出量为 $5.0 \times 10^{-11} \text{g}$ ，氟啶虫胺胍在土壤、果肉、果皮、全果中的最低检出浓度均为 0.05mg/kg。完全满足柑橘中氟啶虫胺胍的农药残留检测要

求。

(2) 采用本实验检测方法测定了2011年和2012年22%氟啶虫胺胍悬浮剂在湖南长沙、浙江承德和广西扶绥的柑橘和土壤中的消解动态。结果表明，其在柑橘和土壤中的消解动态均符合一级动力学消解模式，且降解较快，属于易降解农药。

2011年和2012年氟啶虫胺胍在湖南柑橘全果中的消解方程分别为 $Y=0.0694e^{-0.068x}$ 和 $Y=1.3266e^{-0.099x}$ ，相关系数 r 分别为0.9761和0.952，降解半衰期分别为10.19天和7天；2011年和2012年氟啶虫胺胍在浙江柑橘全果中的消解方程分别为 $Y=0.485e^{-0.096x}$ 和 $Y=0.7588e^{-0.214x}$ ，相关系数 r 分别为0.8796和0.8125，降解半衰期分别为5.59天和3.23天；2011年和2012年氟啶虫胺胍在广西柑橘全果中的消解方程分别为 $Y=0.1813e^{-0.124x}$ 和 $Y=0.1284e^{-0.143x}$ ，相关系数 r 分别为0.7523和0.7703，降解半衰期分别为7.22天和4.85天。

2011年和2012年氟啶虫胺胍在湖南土壤中的消解方程分别为 $Y=0.8774e^{-0.065x}$ 和 $Y=0.41e^{-0.05x}$ ，相关系数 r 分别为0.7973和0.7832，降解半衰期分别为10.66天和13.86天；2011年和2012年氟啶虫胺胍在浙江土壤中的消解方程分别为 $Y=1.3606e^{-0.077x}$ 和 $Y=0.3948e^{-0.039x}$ ，相关系数 r 分别为0.9159和0.9068，降解半衰期分别为9天和17.77天；2011年和2012年氟啶虫胺胍在广西土壤中的消解方程分别为 $Y=9.9986e^{-0.073x}$ 和 $Y=1.5783e^{-0.122x}$ ，相关系数 r 分别为0.7848和0.9693，降解半衰期分别为9.49天和5.08天。

(5) 对2011年和2012年在湖南长沙、浙江承德、广西扶绥三地采集的柑橘和土壤样品，测定其中的最终残留量。试验结果表明：氟啶虫胺胍在样品中存在一定的残留，但其在果肉和土壤中的残留量均远低于JMPR推荐的最大残留限量值(0.9mg/kg)，其在果皮中的残留量，除湖南试验点在2012年采集的试验样品中存在个别异常高值外，其余均低于0.9mg/kg。因此22%氟啶虫胺胍悬浮剂的使用剂量在73.3mg/L~110mg/L之间，应用于柑橘病虫害的防治是安全的。

4.2 创新点

通过该课题的系统研究，取得了一些创新性成果，突出表现在一下方面：

其一，率先建立了氟啶虫胺胍在柑橘和土壤中的残留检测方法，为该药剂在环境介质以及柑橘生态系统中的残留检测提供了科学基础。

其二，通过二年三地的试验研究，建立了氟啶虫胺胍在柑橘和土壤中的残留消解动态方程，确定了该药剂在柑橘和土壤中的半衰期及其最终残留量，为该药剂合理使用准则和最大残留限量制定提供了科学依据。

4.3 存在的问题及建议

本文只对氟啶虫胺胍在柑橘和土壤中的残留和消解动态情况做了研究，但还存在许多后续工作需要深入研究：

（1）本文只针对氟啶虫胺胍这一单一农药的消解动态进行研究，但实际环境中一般都有多种不同类型的农药存在，不同类型的农药之间的联合作用机制不清楚，其对氟啶虫胺胍的降解半衰期的影响不清楚。

（2）农药在环境中的降解与自然环境条件有着密不可分的关系，不同土壤条件、土壤中不同的微生物种群等都对农药的降解有着极大的影响。因此后续需做大量的工作，研究不同土壤条件对氟啶虫胺胍降解速率的影响。

（3）本文未对氟啶虫胺胍在不同浓度情况下对其降解半衰期的影响做相应的研究，后续还需作进一步的研究。

（4）本文只对氟啶虫胺胍在柑橘中的残留做了研究，对于其与其他作物上的残留以及降解情况并不了解。

参考文献

- [1] 华小梅, 单正军. 我国农药的生产使用现状及其因子的分析. 环境科学进展, 1996,4(2): 33-45
- [2] 武丽辉. 2011 年全球农药销售额增长 14%. 农药科学与管理, 2012,33(7):28
- [3] 中国化工信息网. 2001 年全球农药销售额下降 7%. http://www.cheminfo.gov.cn/ZXZX/page_info.aspx?id=40957&Tname=hgyw&c=10
- [4] 岳永德. 农药残留分析. 北京: 中国农业出版社, 2003.1-2
- [5] 张无敌, 张无畏. 农药的危害与有害生物综合防治. 农业与技术, 1998,4:19-22
- [6] 汪立刚, 焦文涛. 土壤残留农药的环境行为与农产品安全. 北京: 中国农业出版社, 2010. 4-10
- [7] 钱传范. 农药残留分析原理与方法. 北京: 化学工业出版社, 2011. 7-22
- [8] 胡继业. 农药残留分析与环境. 北京: 化学工业出版社, 2010. 4-10
- [9] 张海飞, 李坤, 周桂东, 刘卫华. 拟除虫菊酯开发新热点[J]. 中华卫生杀虫药械, 2004, 10(5): 280-282
- [10] 兰新芝. 浅议农药残留的危害及其控制. 科研农业科学, 2012,10:60
- [11] Tomizawa M, Casida J E. Selective toxicity of neonicotinoids attributable to specificity of insect and mammalian nicotinic receptors. Annu Rev Entomol, 2003,48:339-64
- [12] 唐振华. 新烟碱类杀虫剂的结构与活性及其药效基团. 现代农药, 2002,1:1-6
- [13] 杨吉春, 李淼, 柴宝山, 等. 新烟碱类杀虫剂最新研究进展. 农药, 2007,46(7):433-437
- [14] 张梅凤, 范金勇, 张宏伟, 等. 新烟碱类杀虫剂的研究进展. 世界农药, 2009,31(1):22-25
- [15] 左伯军, 李磊, 石隆平. 新烟碱类杀虫剂发展历程浅说. 农药研究, 2011,4:23-28
- [16] 邓天福, 高扬帆, 陈锡岭, 等. 新烟碱类杀虫剂的选择毒性机理. 河南科技学院学报, 2010,38(4):23-26
- [17] Tomizawa M, Lee D L, Casida J E. Neonicotinoid insecticides: molecular features conferring selectivity for insect versus mammalian nicotinic receptors. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000,48(12):6016-

6024

- [18] Kazuhiko Matsuda, Steven D. Buckingham, Daniel Kleier, et al. Neonicotinoids: insecticides acting on insect nicotinic acetylcholine Receptors. *TRENDS in Pharmacological Sciences*, 2001, 22: 573-580
- [19] 须志平. 新烟碱类杀虫剂在作物保护方面的应用. *世界农药*, 2009, 31(1): 18-21
- [20] 张国生, 侯广新. 烟碱类杀虫剂的应用、开发现状及展望. *农药科学与管理*, 2004, 25(3): 22-26
- [21] 程霞, 亦冰. 第二代新烟碱类杀虫剂噻虫嗪的开发. *世界农药*, 2001, 23(4): 17-25
- [22] 张国生, 侯广新. 烟碱类杀虫剂的应用、开发现状及展望. *农药科学与管理*, 2004, 25(3): 22-26
- [23] 生物保护. 美国农业部的一项研究显示新烟碱类杀虫剂可能正在杀死全球蜜蜂. *生物学教学*, 2011, 36(6): 78
- [24] 彭和. 农药可导致蜜蜂迷失方向. *农药市场信息*, 2012, 11: 34
- [25] EP 环保网. 研究称杀虫剂是导致美国蜜蜂数量下降主因. <http://www.epchina.com/2012/0112/29763.shtml>
- [26] 农药工业网. 世界对新烟碱类杀虫剂重审情况. *浙江化工*, 2012, 9(43): 40
- [27] 中国农药第一网. 噻虫嗪、噻虫胺和氟虫腈三大杀虫剂的市场. <http://www.nongyao001.com/news/show-22727.html>
- [28] 唐振华, 陶黎明, 李忠. 害虫对新烟碱类杀虫剂的抗药性及其治理策略. *农药学学报*, 2006, 8(3): 195-202
- [29] 孙洪峰. 生物样品中常见毒品检测方法研究[首都师范大学硕士学位论文]. 北京: 首都师范大学, 2008, 20
- [30] Obana H, Okimashi M, Akutsu K, et al. Determination of acetamiprid, imidacloprid, and nitenpyram residues in vegetables and fruits by high-performance liquid chromatography with diode-array detection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, 50: 4464-4467
- [31] Rezaee R, Assadi M, Hosseini Y, et al. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1116: 1-9
- [32] Zhang S H, Yang X M, Yin X F, et al. Dispersive liquid-liquid microextraction combined with sweeping micellar electrokinetic chromatography for the determination of some neonicotinoid insecticides in cucumber samples. *Food Chemistry*, 2012, 133: 544-550

- [33] Obana H, Okihashi M, Akutsu K, et al. Determination of Neonicotinoid Pesticide Residues in Vegetables and Fruits with Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography Mass Spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51: 2501-2505
- [34] 许秀莹, 施海燕, 王鸣华. 气相色谱-质谱联用测定大米中 6 种烟碱类农药残留. *质谱学报*, 2012, 33(2): 99-103
- [35] Xiao Z M, Li X W, Wang X L, et al. Determination of neonicotinoid insecticides residues in bovine tissues by pressurized solvent extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, 2011, 879: 117-122
- [36] Kamel A. Refined Methodology for the Determination of Neonicotinoid Pesticides and Their Metabolites in Honey Bees and Bee Products by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry (LC-MS/MS). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58: 5926-5931
- [37] Totti S, Fernandez M, Ghini S, et al. Application of matrix solid phase dispersion to the determination of imidacloprid, carbaryl, aldicarb, and their main metabolites in honeybees by liquid chromatography-mass spectrometry detection. *Talanta*, 2006, 69(3): 724-729
- [38] Rancan M, Rossi S, Sabatini A G, et al. Determination of thiamethoxam residues in honeybees by high performance liquid chromatography with an electrochemical detector and post-column photochemical reactor. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1123: 60-65
- [39] Rancan M, Sabatini A G, Achilli G, et al. Determination of imidacloprid and metabolites by liquid chromatography with an electrochemical detector and post column photochemical reactor. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 555: 60-65
- [40] Sasaki K, Nakamura Y, Ninomiya T, et al. Application of the bulletin method for rapid analysis of pesticide residues on the analysis of 10 pesticides notified in 1997. *J Food Hyg Soc Jpn*, 1998, 39: 448-452
- [41] Tokieda M, Ozawa M, Kobayashi S, et al. Method to determination of total residues of the insecticide acetamiprid and its metabolites in crops by gas chromatography. *Pesticide Science Society of Japan*, 1997, 22: 78-83
- [42] Navalon A, Gonzalez-Casado A, El-Khattab R, et al. Determination of imidacloprid in vegetable samples by gas chromatography-mass spectrometry. *Analyst*, 1997, 122: 579-581
- [43] Rossi S, Sabatini A G, Cenciarini R, et al. Use of High-Performance Liquid

- Chromatography-UV and Gas Chromatography-Mass Spectrometry for Determination of the Imidacloprid Content of Honeybees,Pollen,Paper Filters,Grass,and Flowers.Chromatographia,2005,61:189-195
- [44] Seccia S, Fidente P, Montesano D,et al.Determination of neonicotinoid insecticides residues in bovine milk samples by solid-phase extraction clean-up and liquid chromatography with diode-array detection.Journal of Chromatography A, 2008,1214:115-120
- [45] Wang P, Yang X, Wang J,et al.Multi-residue method for determination of seven neonicotinoid insecticides in grains using dispersive solid-phase extraction and dispersive liquid-liquid micro-extraction by high performance liquid chromatography.Food Chemistry, 2012,134:1691-1698
- [46] Eiki W,Koji B,Heesoo E.Simultaneous determination of neonicotinoid insecticides in agricultural samples by solid-phase extraction cleanup and liquid chromatography equipped with diode-array detection. Journal of Agricultural and Food Chemistry,2007,55:3798-3804
- [47] Valeria G,Azamela M,Polonca T,et al.Determination of selected neonicotinoid insecticides by liquid chromatography with thermal lens spectrometric detection.Environ Chem Lett,2007,5:203-208
- [48] Milena R,Simona R,Anna G S.Determination of Thiamethoxam residues in honeybees by high performance liquid chromatography with an electrochemical detector and post-column photochemical reactor.Journal of Chromatography A,2006,1123:60-65
- [49] Alfonso D M,Paola F,Danilo A B,et al.Application of solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry to the determination of neonicotinoid pesticide residues in fruit and vegetables.Journal of Chromatography A,2006,1108:1-6
- [50] Alberto A,Luciano P,Filippo P.LC/DAD/ESI/MS Method for the Determination of Imidacloprid,Thiacloprid, and Spinosad in Olives and Olive Oil after Field Treatment.Journal of Agricultural and Food Chemistry,2011,59:11359 -11366
- [51] Paola F,Serenella S,Fabiana V,et al.Analysis of nicotinoid insecticides residues in honey by solid matrix partition clean-up and liquid chromatography-electrospray mass spectrometry.Journal of Chromatography A, 2005,1094:175-178
- [52] Imma F,E. Michael T,Amadeo R. Fernandez-Alba.Quantitation and Accurate Mass Analysis of Pesticides in Vegetables by LC/TOF-MS.Analytical

- Chemistry,2005,77:2818-2825
- [53] Masahiro F,Tomonari Y,Kazuaki I,et al.Comparison of the Variability in the Levels of Pesticide Residue Observed in Japanese Cabbage and Grape Units.Journal of Agricultural and Food Chemistry,2012,60:1516-1521
- [54] Xie W, Han C, Qian Y,et al.Determination of neonicotinoid pesticides residues in agricultural samples by solid-phase extraction combined with liquid chromatography–tandem mass spectrometry.Journal of Chromatography A,2011,1218:4426-4433
- [55] Masahiro F,Tomonari Y,Kazuaki I,et al.Effect of Sampling Size on the Determination of Accurate Pesticide Residue Levels in Japanese Agricultural Commodities.Journal of Agricultural and Food Chemistry,2012,60:4457-4464
- [56] Galen P. D,Alaa K.Insecticide Residues in Pollen and Nectar of a Cucurbit Crop and Their Potential Exposure to Pollinators.Journal of Agricultural and Food Chemistry,2012,60:4449-4456
- [57] Gina T,Christoph C.LC-MS/MS Analysis of Neonicotinoid Insecticides in Honey:Methodology and Residue Findings in Austrian Honeys.Journal of Agricultural and Food Chemistry,2011,59:12271-12277
- [58] Liu S Y, Zheng Z T, Wei F L,et al.Simultaneous Determination of Seven Neonicotinoid Pesticide Residues in Food by Ultraperformance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry.Journal of Agricultural and Food Chemistry,2010,58:3271-3278
- [59] Eiki W,Koji B,Shiro M.Analytical evaluation of enzyme-linked immunosorbent assay for neonicotinoid dinotefuran for potential application to quick and simple screening method in rice samples.Talanta2011,84:1107-1111
- [60] Eiki W,Koji B,Heesoo E,et al.Application of a commercial immunoassay to the direct determination of insecticide imidacloprid in fruit juices.Food Chemistry 2007,102:745-750
- [61] Eiki W,Shiro M,Koji B,et al.Immunoassay for acetamiprid detection: application to residue analysis and comparison with liquid chromatography.Anal Bioanal Chem,2006,386:1441-1448
- [62] Jae K L,Ki C A,Oee Suk Park,et al.Development of an ELISA for the Detection of the Residues of the Insecticide Imidacloprid in Agricultural and Environmental Samples.Journal of Agricultural and Food Chemistry,2001,49:2159 -2167
- [63] Hee-J K, Liu S Z ,Young -S K,et al.Development of an Enzyme-Linked

- Immunosorbent Assay for the Insecticide Thiamethoxam. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51, 1823-1830
- [64] Eiki W, Heesoo E, Koji B, et al. Evaluation and Validation of a Commercially Available Enzyme-Linked Immunosorbent Assay for the Neonicotinoid Insecticide Imidacloprid in Agricultural Samples. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52: 2756-2762
- [65] Fang S, Zhang B, Ke-wei Ren, et al. Development of a Sensitive Indirect Competitive Enzyme-Linked Immunosorbent Assay (ic-ELISA) Based on the Monoclonal Antibody for the Detection of the Imidacloprid Residue. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59, 1594-1597
- [66] Eiki W, Heesoo E, Koji B, et al. Rapid and simple screening analysis for residual imidacloprid in agricultural products with commercially available ELISA. *Analytica Chimica Acta* 2004, 521: 45-51
- [67] Hee-Joo K, Weilin L. S, Eul-Chul H, et al. Automated flow fluorescent immunoassay for part per trillion detection of the neonicotinoid insecticide thiamethoxam. *Analytica Chimica Acta* 2006, 571: 66-73
- [68] 陶玉贵, 汪耀明, 叶连斌, 等. 水中甲胺磷的毛细管胶束电动色谱测定法. *环境与健康杂志*, 2008, 25(3): 250~252
- [69] 韩丹丹. 毛细管电泳在几种药物分析中的应用[河北农业大学硕士学位论文]. 河北保定: 河北农业大学, 2008, 4
- [70] Steven L. Simpson Jr., Joselito P. Quirino, Shigeru Terabe. On-line sample preconcentration in capillary electrophoresis Fundamentals and applications. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1184: 504-541
- [71] A. Segura Carretero, C. Cruces-Blanco, S. Perez Duran, et al. Determination of imidacloprid and its metabolite 6-chloronicotinic acid in greenhouse air by application of micellar electrokinetic capillary chromatography with solid-phase extraction. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1003: 189-195
- [72] Valeria J. Guzsvany, Ferenc F. G, Luka J. Bjelica, et al. Voltammetric determination of imidacloprid and thiamethoxam. *J. Serb. Chem. Soc.*, 2005, 70(5): 735-743
- [73] 庞月红, 李朝霞. 差分脉冲伏安法检测茶叶籽油茶多酚含量. *粮食与油脂*, 2012, 2: 31~32
- [74] Valeria G, Zsigmond P, Jasmina Z, et al. Bismuth Modified Carbon-Based Electrodes for the Determination of Selected Neonicotinoid Insecticides. *Molecules*, 2011, 16: 4451-4466

- [75] Guziejewski D.,Skrzypek S.,Luczak A.,et al.Cathodic stripping voltammetry of clothianidin:Application to environmental studies.Collect.Czech.Chem.Comm., 2011,76:131-142
- [76] Zsigmond J. P,Valeria J. G,Szymon K,et al.Voltammetric determination of the neonicotinoid insecticide thiamethoxam using a tricresyl phosphate-based carbon paste electrode.J. Serb. Chem. Soc.,2010,75(5): 681-687
- [77] Guzsvany V., Kadar M.,Gaal F.,et al. Rapid differential pulse polarographic determination of thiamethoxam in commercial formulations and some real samples.Microchim. Acta,2006,154:321-328
- [78] Papp Z.,Svancara I., Guzsvany V.,et al. Voltammetric Determination of Imidacloprid Insecticide in Selected Samples Using a Carbon Paste Electrode. Microchim. Acta ,2009,166:169-175
- [79] Guiberteau A.,Galeano T.,Mora N.,et al.Study and determination of the pesticide imidacloprid by square wave adsorptive stripping voltammetry.Talanta,2001,53:943-949
- [80] A. Kumaravel, M. Chandrasekaran.Electrochemical determination of imidacloprid using nanosilver Nafion[®]/nanoTiO₂ Nafion[®] composite modified glassy carbon electrode.Sensors and Actuators B,2011,158:319-326
- [81] Valeria G, Mihaly K,Ferenc G,et al.Rapid Differential Pulse Polarographic Determination of Thiamethoxam in Commercial Formulations and some Real Samples.Microchim Acta,2006,154:321-328
- [82] Valeria J. G, Zsigmond J. P, Sanja D. L,et al.A rapid spectrophotometric determination of imidacloprid in selected commercial formulations in the presence of 6-chloronicotinic acid.J. Serb. Chem. Soc.,2009,74(12):1455-1465
- [83] Valeria J. G, Sanja D. L,Natasa V,et al.Derivative spectrophotometric determination of acetamiprid in the presence of 6-chloronicotinic acid.J. Serb. Chem. Soc.,2012,77(7):911-917
- [84] 樊静, 邵小静, 魏娅方, 等.吡虫啉和啉虫脒的离子液体双水相萃取顺序注射光度分析研究.分析化学,2008,36(10):1411-1414
- [85] J. Lopez F, A. Molina D, M.L. Fernandez de Cordova.Development of a photochemically induced fluorescence-based optosensor for the determination of imidacloprid in peppers and environmental waters.Talanta,2007,72:991-997
- [86] Bi X Y, Yang K L.On-Line Monitoring Imidacloprid and Thiacloprid in Celery Juice Using Quartz Crystal Microbalance.Anal.Chem. 2009,81,527-532

- [87] Ding X K, Zhang W, Cheng D, et al. Oligopeptides functionalized surface plasmon resonance biosensors for detecting thiacloprid and imidacloprid. *Biosensors and Bioelectronics*, 2012, 35: 271-276
- [88] 钱传范. 农药残留分析原理与方法. 北京: 化学工业出版社, 2011. 201-204
- [89] Milz B, Bin I I, Spangenberg B. Limits of quantification of some neonicotinoid insecticides measured by thin-layer chromatography. *Journal of liquid chromatography & Related technologies*, 2012, 35(10): 1404-1414
- [90] 刘长令. 世界农药大全: 杀虫剂卷. 北京: 化学工业出版社, 2012, 268-270
- [91] 石小丽. 2010 年世界农药会议新品种-氟啶虫胺胍. *农药研究与应用*, 2010, 14(6): 42~43
- [92] 叶萱. 新颖杀虫剂 sulfoxaflor 的生物特性. *世界农药*, 2011, 33(4): 19-24
- [93] Kwon H, Yun S H, Kim H N, et al. Development and Validation of an Analytical Method for the Determination of Sulfoxaflor Residues in Agricultural Commodities by High-Performance Liquid Chromatography with Ultraviolet Detector. *Proceedings of International Conference on Korean Pesticide Science*. Seoul: Korean Society of Pesticide Science, 2011. 112
- [94] Dr W Donovan. SULFOXAFLOR (252)[EB/OL]. http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation11/Sulfoxaflor.pdf
- [95] Robyn Heine. Dow AgroSciences Receives First Country Registration for Sulfoxaflor from Korea. <http://www.dowagro.com/newsroom/corporate/2011/20111122a.htm>, 2011-10-22.
- [96] JMPR. Acceptable daily intakes, acute reference doses, short-term and long-term dietary intakes, recommended maximum residue limits and supervised trials median residue values recorded by the 2011 meeting. [http://www.google.com.hk/url?sa=t&rct=j&q=SULFOXAFLOR+\(252\)&source=web&cd=1&ved=0CEYQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.fao.org%2Ffileadmin%2Ftemplates%2Fagphome%2Fdocuments%2FPests_Pesticides%2FJMPR%2F2011_JMPR_Sum_Rep.pdf&ei=2tH3TfxOoSziQe4kdnaBg&usg=AFQjCNEq-HV-JDTIFHo4dxZuzN6QgsEOVA&cad=rjt](http://www.google.com.hk/url?sa=t&rct=j&q=SULFOXAFLOR+(252)&source=web&cd=1&ved=0CEYQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.fao.org%2Ffileadmin%2Ftemplates%2Fagphome%2Fdocuments%2FPests_Pesticides%2FJMPR%2F2011_JMPR_Sum_Rep.pdf&ei=2tH3TfxOoSziQe4kdnaBg&usg=AFQjCNEq-HV-JDTIFHo4dxZuzN6QgsEOVA&cad=rjt)
- [97] GB/T19648- 2006, 水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留量的测定-气相色谱-质谱法
- [98] 樊德方. 农药残留量分析与检测. 上海: 上海科学技术出版社, 1982
- [99] 岳永德. 农药残留分析. 北京: 中国农业出版社, 2003. 39-41

致 谢

时光荏苒，两年的研究生生活随着本文的定稿而接近尾声。

回首两年以来的求学生涯，自己收获的不仅是科学知识、人生道理，更收获了一份份珍贵的关怀与教诲。首先，要感谢我的导师：刘红玉教授和欧晓明研究员。两年以来，两位导师对我悉心教导、严格要求，为我的学习生活倾注了大量的心血。从论文的选题、设计、开题到资料的收集以及后来的论文的撰写，每个环节无不深得两位导师的关怀和指导。两位导师严谨的治学态度、平易近人的生活作风、渊博的学识、精益求精的科研精神，时时刻刻都影响着我，让我受益匪浅。这些不仅让我对两位导师充满了敬意和谢意，也将激励着我在今后的学习和工作中不断进取。

其次，要深深的感谢母校湖南大学环境科学与工程学院的各位老师和同学。两年的学习和生活里各位老师和同学给予了我无尽的支持和鼓励。这一切都让我对环境科学与工程学院充满着深深的感激。感谢我的室友和同窗，感谢那些共同拥有的欢乐。

再次，感谢湖南省化工研究院（国家农药创制工程技术研究中心）为我提供了一个良好的实习环境。特别需要感谢的是欧晓明研究员，在化工院的每一天，欧老师都对我关怀备至，不仅在学习上给予我无私教诲，在生活上也给予了我无微不至的关心。欧老师的博闻强识和乐观开朗，让我受益颇多。

在实习期间，我也得到了各工作人员的帮助和鼓励，在此由衷地感谢聂思桥副研究员、陈力华高级工程师、梁骥副研究员、付启明师兄、任竞师兄、刘义珂师兄、刘金胜师兄、张贵群师兄等，感谢他们在实验过程中给我的帮助和支持。同时还要感谢湖南大学欧阳承虎硕士、湖南师范大学黄华硕士、廖丹硕士为我的实验做了大量的前期工作，在实验和论文方面所给予了我太多无私的帮助。也要感谢湖南农业大学戴魏硕士对我论文给予的极大帮助和关心。

深深地感谢我的家人，在我每次受到挫折的时候，是他们给予了我不断进取的力量和勇气，是他们的支持和鼓励让我继续前行，他们是我坚强的后盾。

最后，衷心感谢参加本次论文评阅与答辩的各位专家学者。

衷心的祝愿所有的老师、同学、朋友和亲人：身体健康、万事如意！

黄庆

2013 年 5 月于湖南大学

附录 A 攻读硕士学位期间所发表的学术论文目录

- [1] **黄庆**, 欧晓明, 陈力华, 梁 骥, 付启明, 聂思桥, 欧阳承虎, 刘红玉, 张贵群. 气相色谱法测定柑橘与土壤中氟啶虫胺肟的残留量. 光谱实验室, 2013, 30(2): 985-990
- [2] **黄庆**, 欧晓明, 欧阳承虎, 刘红玉, 付启明. 新烟碱类农药在环境介质中的残留检测方法研究概况. 世界农药, 2013, 35(2): 37~42