

樊龙飞,李 明,李荣玉,等. 水稻和土壤中噻虫胺、啉虫脒残留量高效液相色谱分析[J]. 江苏农业科学,2015,43(1):287-288.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.01.095

水稻和土壤中噻虫胺、啉虫脒残留量高效液相色谱分析

樊龙飞,李 明,李荣玉,郁 艳,卢 春

(贵州大学作物保护研究所,贵州贵阳 550025)

摘要:建立了一种用高效液相色谱同时测定噻虫胺、啉虫脒在水稻和土壤中残留量的分析方法。用乙腈提取样品,经弗罗里硅土柱净化后,采用 SunFire™ C₁₈ 色谱柱和 Waters 2487 紫外检测器,以甲醇-水(体积比 2:3)为流动相,流速为 1 mL/min,进样量 5 μL,柱温 30 ℃,在 254 nm 波长下测定。结果表明,噻虫胺和啉虫脒在 0.05 ~ 10.00 mg/L 范围内的回归方程分别为 $y = 6\,624.7x + 1\,018.6$ 、 $y = 7\,942.0x + 2\,351.2$,相关系数分别为 0.998 6、0.99 94;水稻中噻虫胺和啉虫脒的平均回收率分别为 81.2% ~ 90.4%、90.9% ~ 100.1%,相对标准偏差分别为 1.98% ~ 3.62%、1.87% ~ 3.63%;土壤中噻虫胺和啉虫脒的平均回收率分别为 81.7% ~ 86.1%、95.9% ~ 99.0%,相对标准偏差分别为 1.77% ~ 3.20%、2.44% ~ 3.62%。该方法简单、快速、灵敏,准确度和精密度良好,适用于常规分析检测。

关键词:水稻;土壤;噻虫胺;啉虫脒;HPLC

中图分类号: X592;O657.7⁺2

文献标志码: A

文章编号: 1002-1302(2015)01-0287-02

噻虫胺(clothianidin)、啉虫脒(acetamiprid)均属新型烟碱类杀虫剂,具有低毒、靶标独特、应用方法多样等特点^[1-2],被广泛用于防治水稻、蔬菜等作物的害虫。稻飞虱是我国水稻生产上的主要害虫,也是贵州省水稻生产上的首要害虫。目前啉虫脒、噻虫胺已成为防治稻飞虱的主要药剂,在农业生产中被广泛使用^[3-4]。由于施用单一农药品种的防治效果一般,且容易使稻飞虱产生抗性,现已逐渐采用农药混配的方式来提高药效,以及预防抗药性的产生,这使得多种农药的混合施用成为防治稻飞虱的新选择。检测水稻和土壤中农药残留量是了解稻米质量和农药环境安全性的重要方法。目前关于噻虫胺、啉虫脒的单残留检测方法已有报道,包括高效液相色谱法、气相色谱法等^[5-12],但同时分析噻虫胺、啉虫脒残留的方法未见报道。本研究采用高效液相色谱法同时对噻虫胺、啉虫脒在水稻、土壤中的残留进行测定,建立了准确、灵敏的残留检测方法,旨在为制定其最大残留限量提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器:Waters 600E 高效液相色谱仪,配备 Waters 2487 紫外检测器,色谱柱 SunFire™ C₁₈(5 μm,150 mm×4.6 mm);AL104 电子分析天平;SHZ-82 恒温振荡器;HIS10260D 超声波清洗器;RE-52A 型旋转蒸发仪;DFT-250 手提式高速中药粉碎机;JLGJ4.5 砬谷机。试剂:噻虫胺原药(99.9%);啉虫脒原药(99%);娃哈哈纯净水(用前过 0.45 μm 水系滤膜);甲醇(色谱纯);甲醇、二氯甲烷、丙酮、氯化钠等,均为分析纯。

收稿日期:2014-08-24

基金项目:公益性行业(农业)科研专项(编号:201203038)。

作者简介:樊龙飞(1989—),男,山东济宁人,硕士研究生,从事环境化学与毒理研究。E-mail:609406315@qq.com。

通信作者:李 明,博士,教授,主要从事环境化学与毒理研究。E-mail:lm21959@163.com。

1.2 分析方法

1.2.1 样品采集 在水稻生育期,用 5 点采样法采集土壤(0~15 cm 表层土)及水稻植株各约 1 kg。稻谷谷粒用小型出糙机脱壳,使谷壳和糙米分开,用粉碎机将谷壳和糙米分别粉碎成米糠和糙米粉,然后混匀。先用剪刀剪碎稻秆,然后用粉碎机粉碎并混匀。土壤经自然风干后用粉碎机粉碎,过 40 目筛,混匀后缩分保留 0.2 kg,于 -20 ℃ 低温保存备用。

1.2.2 样品提取和净化 称取糙米、谷壳、稻秆样品各 5 g,土壤样品 10 g,分别加入 250 mL 具塞三角瓶中,再加入 50 mL 乙腈。浸泡 0.5 h 后,振荡提取 2.5 h,抽滤。滤液过无水硫酸钠除水,用旋转蒸发仪(水浴温度 35 ℃)浓缩至 1 mL,用氮气吹干。土壤样品用甲醇定容至 5 mL,过 0.45 μm 有机滤膜,待高效液相色谱测定;水稻样品用 2 mL 正己烷、丙酮混合溶液(体积比为 1:1)溶解,待净化。

水稻样品净化。先依次将少许脱脂棉、2 cm 厚无水硫酸钠、5 g 弗罗里硅土、0.2 g 活性炭的混合吸附剂以及 2 cm 厚无水硫酸钠加入 30 cm×1.2 cm 的玻璃层析柱,然后用 5 mL 正己烷、丙酮的混合溶液(体积比 9:1)和 5 mL 正己烷、丙酮的混合溶液(体积比 1:1)依次预淋洗层析柱,待溶剂液面到达吸附层(无水硫酸钠)表面时加入样品,再用 10 mL 正己烷、丙酮的混合溶液(体积比 1:1)淋洗,收集洗脱液,用旋转蒸发仪(水浴温度 35 ℃)浓缩至 1 mL,用氮气吹干,用甲醇定容至 5 mL,过 0.45 μm 有机滤膜,待高效液相色谱测定。

1.2.3 检测条件 色谱柱:SunFire™ C₁₈,5 μm,150 mm×4.6 mm(I.D.);检测器:Waters 2487 紫外检测器;流动相:甲醇-水(体积比 2:3),使用前过 0.45 μm 微孔滤膜;流速 1 mL/min;柱温 30 ℃;检测波长 254 nm;进样量 5 μL;保留时间:噻虫胺约为 11.1 min,啉虫脒约为 13.0 min;外标法定量。

2 结果与分析

2.1 标准曲线的绘制

分别称取噻虫胺原药、啉虫脒原药 0.01 g(精确至

0.000 1 g) 于 10 mL 容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,摇匀备用。将噻虫胺和啉虫脒的标准品用甲醇分别稀释至 0.05、0.5、1、5、10 mg/L,待仪器稳定后,分别进同样体积的标准样品,有关色谱见图 1。以色谱峰面积为纵坐标、进样浓度为横坐标作图,得到噻虫胺和啉虫脒的标准曲线(图 2),其回归方程分别为 $y = 6\,624.7x + 1\,018.6$ 、 $y = 7\,942.0x + 2\,351.2$,相关系数分别为 0.998 6、0.999 4,表明噻虫胺、啉虫脒在 0.05 ~ 10 mg/L 范围内的仪器响应值与浓度呈良好的线性关系。

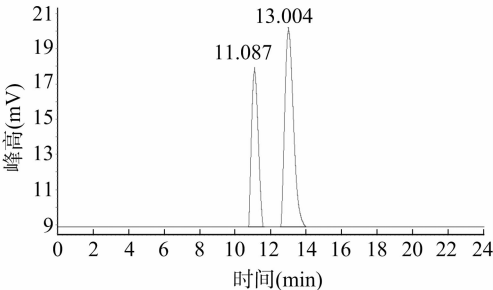


图1 标准品色谱

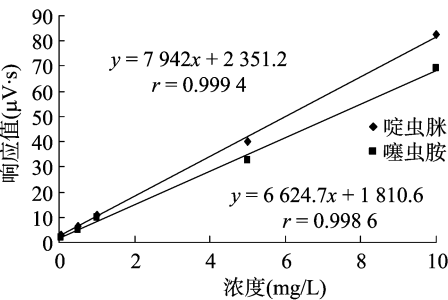


图2 噻虫胺、啉虫脒浓度与色谱峰面积的线性关系

2.2 添加回收率

称取土壤样品 10 g,糙米、谷壳、稻秆样品各 5 g,分别添加浓度为 0.1、0.5、1.0 mg/L 的噻虫胺与啉虫脒标准液,按上述分析方法提取和净化并检测。由表 1 可见,糙米中噻虫胺和啉虫脒的平均回收率分别为 88.8% ~ 90.4%、96.1% ~ 100.1%,相对标准偏差分别为 2.77% ~ 3.00%、1.87% ~ 3.40%;谷壳中噻虫胺和啉虫脒平均回收率分别为 85.1% ~ 87.4%、96.2% ~ 97.2%,相对标准偏差分别为 2.85% ~ 3.62%、1.95% ~ 2.62%;稻秆中噻虫胺和啉虫脒的平均回收率分别为 81.2% ~ 84.3%、90.9% ~ 99.1%,相对标准偏差分别为 1.98% ~ 2.27%、1.99% ~ 3.63%;土壤中噻虫胺和啉虫脒的平均回收率分别为 81.7% ~ 86.1%、95.9% ~ 99.0%,相对标准偏差分别为 1.77% ~ 3.20%、2.44% ~ 3.62%,均符合农药残留量分析的技术要求^[13]。

3 结论与讨论

本研究建立了同时测定噻虫胺、啉虫脒在水稻及土壤中残留量的高效液相色谱分析法。用紫外分光光度计得到噻虫胺、啉虫脒在不同波长下的吸光度,在 254 nm 波长处二者的吸光度较大;色谱柱采用 C₁₈ 柱;用甲醇和水配成不同比例的流动相,经过对比多种分离情况,确定了当流动相为甲醇-水(体积比 2 : 3)时,能将噻虫胺和啉虫脒的色谱峰有效分离,

表 1 水稻植株和土壤中噻虫胺、啉虫脒的添加回收率及精密度试验结果

样品	添加浓度 (mg/L)	平均回收率 (%)		标准偏差 (%)		相对标准偏差 (%)	
		噻虫胺	啉虫脒	噻虫胺	啉虫脒	噻虫胺	啉虫脒
糙米	0.1	88.8	96.1	2.67	3.26	3.00	3.40
	0.5	90.4	98.2	2.56	3.10	2.84	3.16
	1.0	89.9	100.1	2.49	1.87	2.77	1.87
谷壳	0.1	85.1	96.2	3.08	2.52	3.62	2.62
	0.5	86.8	97.2	2.65	2.06	3.05	2.12
	1.0	87.4	96.8	2.49	1.89	2.85	1.95
稻秆	0.1	81.2	90.9	1.84	3.30	2.27	3.63
	0.5	84.3	91.4	1.76	2.35	2.09	2.57
	1.0	84.2	99.1	1.67	1.98	1.98	1.99
土壤	0.1	83.8	97.4	2.69	3.52	3.20	3.62
	0.5	86.1	95.9	2.06	2.69	2.39	2.80
	1.0	81.7	99.0	1.45	2.42	1.77	2.44

且峰面积较大。在所确定的提取、净化及检测条件下得到的结果表明,水稻中噻虫胺、啉虫脒的平均回收率分别为 81.2% ~ 90.4%、90.9% ~ 100.1%,相对标准偏差分别为 1.98% ~ 3.62%、1.87% ~ 3.63%;土壤中噻虫胺和啉虫脒的平均回收率分别为 81.7% ~ 86.1%、95.9% ~ 99.0%,相对标准偏差分别为 1.77% ~ 3.20%、2.44% ~ 3.62%。该方法操作简单、快速、灵敏度高,且具有较高的准确度和精密度,适用于同时测定水稻及土壤中的噻虫胺和啉虫脒残留量。

参考文献:

[1]李磊,马新刚. 高效杀虫剂噻虫胺[J]. 山东农药信息,2012 (6):29-31.

[2]周育,庾琴,侯慧锋,等. 新型烟碱类杀虫剂啉虫脒研究进展[J]. 植物保护,2006,32(3):16-20.

[3]张明媚,孙克,吴鸿飞,等. 噻虫胺的合成[J]. 农药,2010,49 (2):94-96.

[4]宋振彬,吴玉东. 3%啉虫脒防治稻飞虱药效试验[J]. 农业与技术,2012,32(3):2.

[5]胡礼,项军,黄路. 噻虫胺原药的高效液相色谱分析[J]. 精细化工中间体,2011,41(2):66-67,72.

[6]吴进龙,Zhang Z Y,李国平,等. 50%噻虫胺水分散粒剂分析方法研究[J]. 农药科学与管理,2008,29(1):8-11.

[7]王季鸽,刘育红. 高效液相色谱分析噻虫胺原药[J]. 河北化工,2013,36(4):77-78.

[8]陈雁君,王艳,公茂礼,等. 新型杀虫剂噻虫胺在小白菜上的残留动态研究[J]. 分析实验室,2008,27(z2):230-232.

[9]钱训. 啉虫脒的高效液相色谱分析[J]. 农药,1997,36(11):24-25.

[10]许鹏军,张红艳,陶晔,等. 高效液相色谱法测定黄瓜和油菜中的啉虫脒残留量[J]. 分析实验室,2008,27(10):80-83.

[11]毕富春. 啉虫脒高效液相色谱法定量分析[J]. 现代农药,2002 (3):16-17.

[12]孙楠,薛健. 气相色谱法测定金银花中残留的啉虫脒[J]. 农药,2007,46(4):256-257.

[13]樊德方. 农药残留量分析与检测[M]. 上海:上海科学技术出版社,1982:116-139.