

柑桔和土壤中速霸螨的残留分析方法研究

吴慧明¹, 张晶², 施海燕¹, 朱国念¹, 慕立义²

(1. 浙江大学农药与环境毒理研究所, 浙江 杭州 310029; 2. 山东农业大学植物保护系, 山东 泰安 271018)

摘要: 采用同一前处理方法, 建立了利用柱层析分离技术对柑桔和土壤样品中的杀螨剂速霸螨(克螨特和霸螨灵)进行分离, 用 GC 和 HPLC 分别检测样品中克螨特和霸螨灵残留量的检测方法。在添加水平为 0.1~5.0 mg·kg⁻¹ 时, 回收率在 80.5%~106.8% 之间, 变异系数最大为 7.45%。该方法对克螨特和霸螨灵在柑桔和土壤样品的实测最低检出浓度分别为 0.027 和 0.001 mg·kg⁻¹。

关键词: 速霸螨; 残留; 柑桔; 土壤

中图分类号: X592 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2003)05-0617-03

Determination of Superman (A Formulation of Fenpyroximate and Propargite) Residues in Orange and Soil

WU Hui-ming¹, ZHANG Jing², SHI Hai-yan¹, ZHU Guo-nian¹, MU Li-yi²

(1. Institute of Pesticide and Environmental Toxicology, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China; 2. Dept. of Plant Protection, Shandong Agriculture University, Taian 271018, China)

Abstract: A method for determination of superman (a formulation of fenpyroximate and propargite) residues in orange and soil by GC and HPLC was reported. The residues of fenpyroximate and propargite in the samples were extracted with the solvent acetone. The two ingredients were separated by a neutral Al₂O₃ chromatographic column. The results showed that the recoveries of the method were 80.5%~106.8%, at the fortified levels of 0.1~5.0 mg·kg⁻¹ for the samples. The lowest detectable limits for fenpyroximate and propargite were 0.001 and 0.027 mg·kg⁻¹, respectively.

Keywords: superman; residues; orange; soil

速霸螨是 1999 年日本曹达株式会社研制出的复配剂, 其主要成分为霸螨灵和克螨特。可用于防治柑桔和其他作物上的红蜘蛛等害虫, 持效期较长, 防效高, 对作物无药害。

姜欣, 侯春青等报道了用反相高效液相色谱(HPLC)分析克螨特含量的方法, 但灵敏度较低^[1], 王振荣等报道了气相色谱分析克螨特原药含量的方法^[2], 周志纯报道了液相色谱法分析克螨特的方法^[3], 宋亚平等报道了霸螨灵在苹果上残留的气相(GC)分析方法, 但前处理方法过于复杂^[4]。经研究, 若两者同时采用液相色谱分析, 易受杂质的干扰, 也不好利用气相色谱法在同一种监测器上对两者进行同时分析。国内外未见有文献报道同一样品中两个主要有效成分的检测方法。随着农药市场复配制剂的广泛应用, 研究复配剂的残留分析方法已经成为必然。本文采用同一种样品处理过程, 毛细管气相色谱法和液相色谱法相

结合的方法, 检测速霸螨在样品中的残留。

1 实验仪器、材料与方法

1.1 仪器设备

气相色谱仪(HP6890Plus, FPD 检测器)和高效液相色谱仪(HP1100, DAD 检测器), 毛细管柱(HP-5 30 KΦ×Φ0.32 mm×0.25 μm), 气相色谱工作站、国际型振荡器, 旋转蒸发仪(2FG-85A 型), IKA 组织捣碎机, 层析柱(30×Φ1.0 cm), 500 mL 分液漏斗, 容量瓶等。

1.2 试剂和标样

丙酮, 苯, 石油醚, 甲苯, 乙酸乙酯, 甲醇, 以上试剂均为 AR 级, 全玻璃仪器重蒸后使用; 无水硫酸钠(用前 650℃灼烧脱水), 氯化钠, 中性氧化铝(100~200 目, 用前在马福炉中 600℃灼烧 4 h 后, 添加 5% 去离子水脱活, 摇匀, 在干燥器中平衡过夜后待用), 以上均为 AR 级。

农药标样: 霸螨灵、克螨特(≥97%)由日本曹达株式会社提供。

收稿日期: 2002-09-11

作者简介: 吴慧明(1972—), 男, 浙江大学农药与环境毒理研究所讲师。E-mail: hmwu@zju.edu.cn

1.3 样品处理

土壤:用取土器取地表0~15 cm的表土,混匀风干后,碾碎,过20目筛,待用。

柑桔:用四分之一法取样,混匀后,捣碎待用。

1.4 实验方法

1.4.1 提取

土壤:称取土样20.0 g于三角瓶中,加入100 mL丙酮,振荡提取1 h,抽滤,用50 mL丙酮洗滤渣,合并滤液于500 mL分液漏斗中,加入150 mL 6% NaCl水溶液,分别用50、40、40 mL苯萃取(通风橱中进行),过无水硫酸钠漏斗,合并苯萃取液于250 mL平底烧瓶中,浓缩近干,氮气吹干,待净化。

柑桔:称取捣碎样品20.0 g于三角瓶中,加入100 mL丙酮,用组织捣碎机(10 000 r·min⁻¹)捣碎1 min,抽滤,用50 mL丙酮洗滤渣,合并滤液后,同以上土壤法处理。

1.4.2 净化

将10.0 g中性氧化铝装入柱中,两头分别填装2.0 cm厚的无水硫酸钠层。用30 mL石油醚预淋柱子。用2×5 mL甲苯溶解残留物并转入柱中,弃去淋出液,然后用10 mL石油醚:乙酸乙酯=93:7(V:V)的混合淋洗液淋洗,收集淋洗液,并浓缩近干,氮气吹干后石油醚定容,供气相色谱测定克螨特。再用6 mL石油醚:乙酸乙酯=93:7(V:V)的混合淋洗液淋洗柱子,并弃去淋洗液,最后用30 mL石油醚:乙酸乙酯=80:20(V:V)的混合淋洗液淋柱,收集淋洗液,浓缩近干后,氮气吹干并用甲醇定容,供液相色谱测定霸螨灵。

1.4.3 色谱条件

气相色谱仪:程序升温(初始50℃,10℃·min⁻¹升至230℃,保留5.0 min);火焰光度检测器(FPD-S)测定,H₂为50 mL·min⁻¹,Air为60 mL·min⁻¹。检测器温度为240℃。液相色谱仪:甲醇:0.2%的磷酸缓冲液=85:15(V:V),流速为0.8 mL·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 仪器检测精密度

在上述仪器条件下,霸螨灵标样溶液浓度为1.77 mg·L⁻¹,克螨特为1.61 mg·L⁻¹,两种溶液分别连续进样5次,计算其检测结果的标准偏差和变异系数,作为仪器分析状态稳定性的考查指标。结果(见表1、表2)表明:仪器的稳定性较好,其中HPLC对霸螨灵5次进样结果的变异系数为0.44%;GC对克螨特则

表1 霸螨灵 HPLC 分析平行性测定结果

标样	1	2	3	4	5
峰面积	151.14	150.88	150.70	150.70	152.30
平均值标准差	151.14 ± 0.67				
变异系数(CV, %)	0.44				

表2 克螨特 GC 分析平行性测定结果

标样	1	2	3	4	5
峰面积	45.10	41.90	44.70	39.00	42.50
平均值标准差	42.64 ± 2.45				
变异系数(CV, %)	5.70				

为5.70%。

2.2 仪器检测线性标准曲线

霸螨灵:将霸螨灵的标准品用甲醇溶解并稀释成不同浓度的标准溶液。在上述仪器条件下,测定HPLC对霸螨灵响应的线性关系(见图1)。检测线性范围为3.54~708.26 ng,回归方程式如下:

$$y = 4.0701x + 45.535 \quad (R^2 = 0.9893)$$

最小检知量为:8.9 × 10⁻¹²g,最低检知浓度:土壤、果肉和果皮均为0.001 mg·kg⁻¹,保留时间为6.90 min。

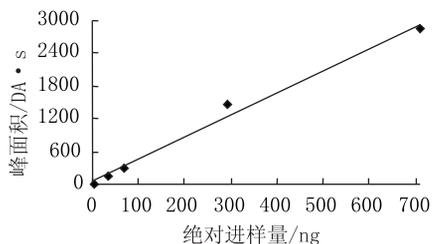


图1 霸螨灵的标准曲线

Figure 1 Standard curve for quantification of fenpyroximate

克螨特:将克螨特的标准品用石油醚溶解并稀释成不同浓度的标准溶液。在上述色谱条件下,测定GC/FPD对克螨特响应的线性关系,将峰面积和绝对进样量分别取对数,可得图2所示直线相关图。检测线性范围为0.53~10.0 ng,回归方程式如下:

$$y = 1.7012x + 1.8447 \quad (R^2 = 0.9999)$$

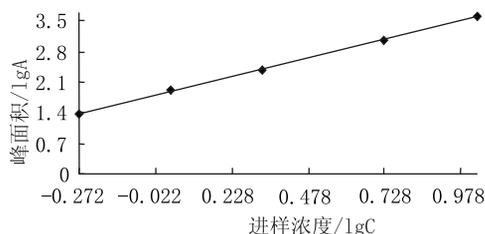


图2 克螨特的标准曲线

Figure 2 Standard curve for quantification of propargite

最小检出量为 $2.7 \times 10^{-10} \text{g}$, 最低检出浓度: 土壤、果肉和果皮均为 $0.027 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 保留时间为 12.39 min。

2.3 添加回收率

按上述色谱条件及检测步骤, 进行添加回收率试

验, 结果如表 3 所示。从表中结果可以看出, 霸螨灵在不同样品中的添加回收率在 80.5% ~ 103.1% 之间, 变异系数最大为 4.96%。克螨特在不同样品中的添加回收率在 82.6% ~ 106.8% 之间, 变异系数最大为 7.45%。

表 3 霸螨灵、克螨特方法添加回收率

Table 3 The recoveries of fenpyroximate and propargite for the analytical method

成分 添加浓度 / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	土壤		果肉		果皮	
	回收率 / $\bar{X} \pm S, \%$	变异系数 / $\%$	回收率 / $\bar{X} \pm S, \%$	变异系数 / $\%$	回收率 / $\bar{X} \pm S, \%$	变异系数 / $\%$
霸螨灵 0.1	91.15 ± 3.62	4.00	80.50 ± 1.55	1.93	83.75 ± 4.15	4.96
1.0	103.10 ± 1.70	1.65	85.17 ± 2.54	2.98	88.02 ± 2.08	2.36
5.0	88.77 ± 1.77	1.99	96.55 ± 0.21	0.22	87.70 ± 0.28	0.32
克螨特 0.1	88.03 ± 5.52	6.24	96.15 ± 2.76	2.87	82.60 ± 6.15	7.45
1.0	96.45 ± 2.62	2.71	92.33 ± 2.15	2.33	83.50 ± 3.65	4.37
5.0	106.80 ± 0.10	0.09	92.12 ± 4.17	4.53	92.40 ± 5.66	6.13

注: 表中的回收率值均为 3 次平行检测结果, S 为标准偏差。

2.4 讨论

当添加浓度水平在 $0.1 \sim 5.0 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 范围时, 霸螨灵在土壤中的添加回收率为 88.77% ~ 103.10%, 在柑桔样品中则为 83.75% ~ 96.55%; 克螨特在土壤中的添加回收率为 88.30% ~ 106.80%, 在柑桔样品中则为 82.60% ~ 99.15% (表 3)。霸螨灵和克螨特在土壤、柑桔果皮和果肉样品中, 实测最低检出浓度时分别为 0.001 和 $0.027 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。上述结果表明该方法具有回收率高、分析误差小、灵敏度高优点。采用同一前处理方法, 加快提取、净化的过程, 缩短样品处理时间, 尤其适用于复合制剂农药多残留的分析检测。

2.5 速霸螨色谱图

见图 3、4、5、6。

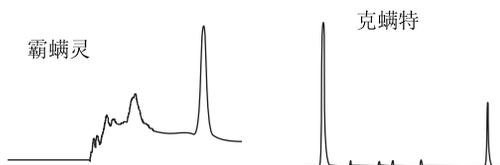


图 3 标样色谱图

Figure 3 Chromatogram of the active ingredient standards

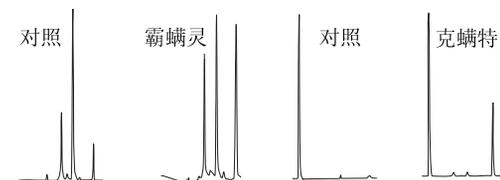


图 4 土壤色谱图

Figure 4 Chromatograms of cleaned up soil samples

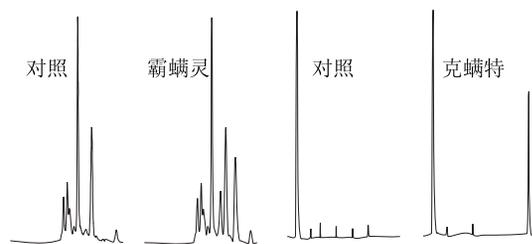


图 5 桔皮样品色谱图

Figure 5 Chromatogram of the orange peel

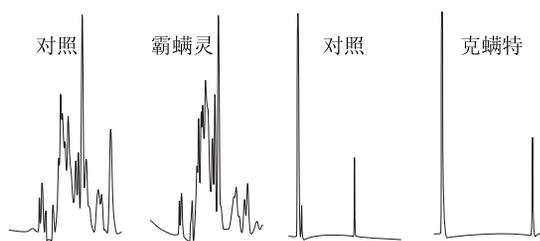


图 6 桔肉样品色谱图

Figure 6 Chromatogram of the cleaned up orange flesh

参考文献:

- [1] 姜欣, 候春青. 反相高效液相色谱法分析克螨特[J]. 农药, 2000, 39(9): 21.
- [2] 王振荣, 黄媛媛, 等. 气相色谱法测定农药克螨特原药含量[J]. 黑龙江商学院学报, 2000, 16(2): 94-96.
- [3] 周志纯. 高效液相色谱法测定克螨特[J]. 精细化工中间体, 2000, 31(2): 49-50.
- [4] 宋亚平, 李宏. 霸螨灵在苹果和土壤中的残留动态试验[J]. 农村生态环境, 2000, 16(2): 28-30.