

噻嗪酮在番茄和土壤中的残留分析*

邹广平¹ 王会利² 李淑芹^{1*}

(1 东北农业大学资源与环境学院, 哈尔滨, 150030 2 中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

摘 要 建立了一种固相萃取-反相高效液相色谱检测噻嗪酮在番茄和土壤中残留的方法. 方法的添加回收率为 79.8%—109.2%, 变异系数为 2.8%—7.0%. 最小检出量为 6×10^{-11} g, 最低检测浓度为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 消解动态研究表明, 噻嗪酮在番茄中的消解半衰期为 3.27—3.83d, 在土壤中的消解半衰期为 10.57—12.91d. 最终残留试验研究表明, 在噻嗪酮含量为 $432 \text{g}(\text{a.i.}) \cdot \text{ha}^{-1}$ 与 $216 \text{g}(\text{a.i.}) \cdot \text{ha}^{-1}$, 施药 2 次和 3 次的情况下, 噻嗪酮在番茄中的最终残留 2d 为 $0.076\text{—}0.237 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 3d 为 $0.013\text{—}0.105 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 噻嗪酮在土壤中的最终残留 2d 为 $0.067\text{—}0.294 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 3d 为 $0.044\text{—}0.197 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

关键词 噻嗪酮, 番茄, 土壤, 残留.

目前, 噻嗪酮残留分析的前处理方法主要是使用液液分配和玻璃层析柱净化^[1, 2], 这些方法不但操作复杂, 而且有机溶剂的使用量大, 对环境造成一定污染. Grimalt 等^[3]建立了用液相色谱-质谱的方法检测一些水果中包括噻嗪酮在内的多种农药残留, 但由于其前处理过程简单, 杂质较多, 不适合大批量的检测.

本研究建立了一种固相萃取-反相高效液相色谱检测番茄和土壤中噻嗪酮含量的方法, 并对其在番茄中的残留动态和最终残留进行了研究.

1 实验方法

1.1 小区试验

农药为 20% 乳油虱蚱宁 (2% 高效氯氟菊酯 + 18% 噻嗪酮, 北京华戎生物激素厂), 推荐使用剂量中噻嗪酮为 $216 \text{g}(\text{a.i.}) \cdot \text{ha}^{-1}$. 试验设空白对照区、低浓度试验区、高浓度试验区和消解动态试验区.

消解试验 分别于 2007 年 5 月 18 日 (北京市通州) 和 2007 年 10 月 26 日 (山东省泰安), 用背负式喷雾器喷药 1 次, 使用剂量中噻嗪酮为 $432 \text{g}(\text{a.i.}) \cdot \text{ha}^{-1}$ (推荐使用高剂量的 2 倍). 施药后分别于 0, 1, 2, 3, 5, 7, 10 和 14d 五点法取番茄样品. 每个处理重复 3 次, 聚乙烯袋密封后, -20°C 冰箱保存. 土壤消解区设在无番茄生长的空白土壤处. 施药剂量为 $432 \text{g}(\text{a.i.}) \cdot \text{ha}^{-1}$ (噻嗪酮), 喷洒 1 次. 施药后分别于 0, 1, 2, 5, 7, 10, 14, 21, 28, 35d 五点法取样, 每个处理 3 次重复. 聚乙烯袋密封后, -20°C 冰箱保存.

最终残留试验 分别于 2006 年 11 月 10 日和 2007 年 5 月 18 日 (北京市通州)、2006 年 11 月 14 日和 2007 年 10 月 21 日 (山东省泰安), 处理剂量为 $216 \text{g}(\text{a.i.}) \cdot \text{ha}^{-1}$ 和 $432 \text{g}(\text{a.i.}) \cdot \text{ha}^{-1}$ (噻嗪酮). 每个剂量设 2 次和 3 次施药处理, 每次施药间隔 7d, 每个处理 3 次重复. 最后 1 次施药后, 间隔 1, 2, 3, 5, 7, 10, 14d 采集番茄和土壤样品. 另设空白试验区作为对照.

1.2 分析方法

称取 20.0g 番茄样品置于具塞三角瓶中, 加入 40ml 乙腈, 超声提取 20min, 抽滤. 滤渣用 30ml 乙腈超声提取 10min, 抽滤. 合并滤液于分液漏斗中, 加入 5g 氯化钠, 静置分层, 弃去水相, 合并乙腈相, 过无水 MgSO_4 后减压浓缩, 氮气吹干, 丙酮定容 1ml.

称取 20.0g 土壤样品置于具塞三角瓶中, 加入 40ml 乙腈, 超声提取 20min, 抽滤, 滤渣用 30ml 乙腈超声提取 10min, 抽滤. 合并提取液, 过无水 MgSO_4 后减压浓缩, 氮气吹干, 丙酮定容 1ml.

在 3ml 固相萃取空柱中, 加入 0.5g 活性炭 (60—80 目), 与 PSA 固相萃取柱串联, 用 5ml 丙酮淋

洗后, 加入上述提取液. 用丙酮: 甲苯 (4: 1, V/V) 淋洗, 弃去前 1ml 淋洗液, 收集后 5ml 淋出液, HPLC 分析.

高效液相色谱 (Agilent 1100 UV 检测器) 条件: C-18 色谱柱 (250mm × 4.6mm I.D., 5μm ODS). 流动相为乙腈: 水 = 80: 20 (体积比); 进样体积为 20μl; 检测器波长为 245nm. 在此条件下, 噻嗪酮的保留时间约为 14.4min

2 实验方法的精密度、准确度和相关性

配制 0.05, 0.1, 0.3, 1, 3 和 10 μg · m⁻¹ 标准溶液, 进样量 20μl. 以溶液浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 回归方程为: $y = 53.898x - 0.2952$, $R^2 = 1$. 说明噻嗪酮在 0.05—10 μg · m⁻¹ 区间呈线性关系.

准确添加适量的噻嗪酮标准溶液, 置于空白的番茄和土壤样品中, 测定噻嗪酮的添加回收率. 结果表明, 在 0.01—1 mg · kg⁻¹ 的浓度下, 噻嗪酮在土壤中的回收率为 86.5%—105.2%, 相对标准偏差在 2.8%—7.0%; 在番茄中的回收率为 79.8%—109.2%, 相对标准偏差在 3.5%—4.7%. 均符合农业部农药残留分析的要求^[4]. 方法的最小检出量为 6 × 10⁻¹¹ g. 最低检测浓度为 0.01 mg · kg⁻¹.

噻嗪酮在番茄和土壤中的色谱图如图 1 所示, 目标峰与杂质峰得到了很好的分离.

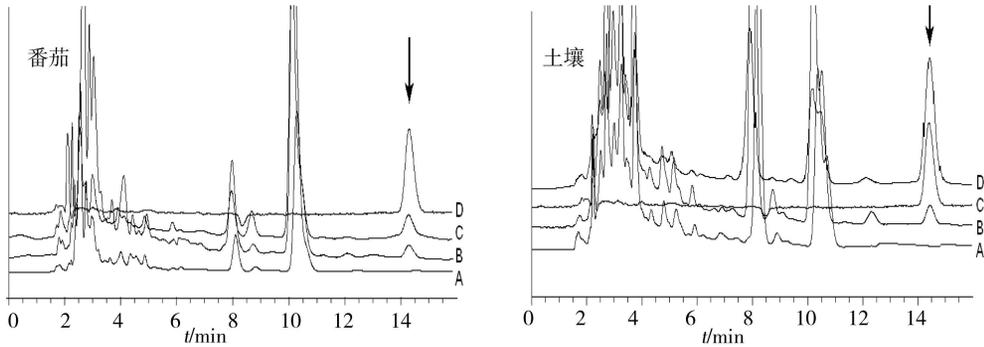


图 1 噻嗪酮在番茄和土壤中的色谱图

(A) 空白样品, (B) 最小添加样品 (0.03 mg · kg⁻¹), (C) 实测样品, (D) 标准品

Fig 1 Chromatogram of buprofezin in soil and tomato sample

3 噻嗪酮在番茄和土壤中的消解动态

噻嗪酮在番茄中的消解曲线如图 2 所示. 由图 2 可见, 噻嗪酮于 0—3d 消解较快, 随后逐渐趋缓. 噻嗪酮在番茄中的消解率于 14d 均达到了 90% 以上, 其在番茄中的消解动态方程分别为: $C = 0.3539e^{-0.181t}$, $R^2 = 0.9553$, 半衰期 $t_{1/2} = 3.83d$ (北京市通州); $C = 0.1914e^{-0.2119t}$, $R^2 = 0.8767$, 半衰期 $t_{1/2} = 3.27d$ (山东省泰安).

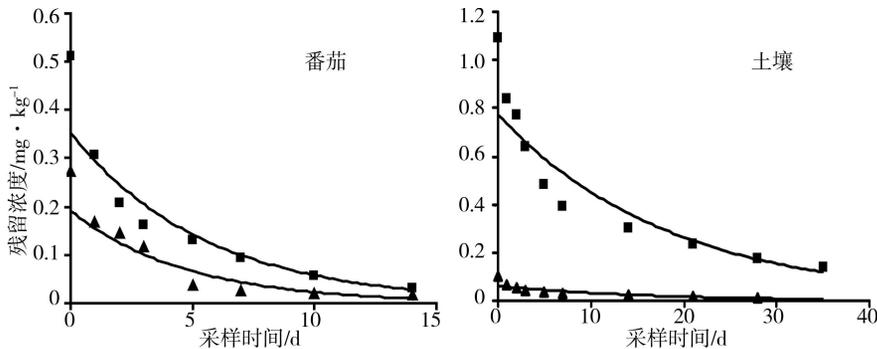


图 2 噻嗪酮在番茄和土壤中的消解动态曲线

■ 北京市通州 ▲ 山东省泰安

Fig 2 Digestion dynamic curve of buprofezin in tomato and soil samples

噻嗪酮在土壤中的消解曲线如图 2 所示, 噻嗪酮在 0—7d 消解较快, 之后逐渐趋缓. 噻嗪酮在土壤中 35d 的消解率平均接近 90%, 其在土壤中的消解动态方程分别为: $C = 0.7726e^{-0.0537t}$, $R^2 = 0.9193$ 半衰期 $t_{1/2} = 12.91\text{d}$ (北京市通州); $C = 0.0613e^{-0.0656t}$, $R^2 = 0.8742$ 半衰期 $t_{1/2} = 10.57\text{d}$ (山东省泰安).

4 噻嗪酮在番茄和土壤中的最终残留

根据国标 GB14970-94 我国关于噻嗪酮在蔬菜中的最大残留限量 (MRL) 为 $0.3\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 国际食品法典委员会 (CAC) 标准, 噻嗪酮在番茄中的最大允许残留量为 $1\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

在推荐使用剂量 ($216\text{g}(\text{a.i.}) \cdot \text{ha}^{-1}$) 和推荐使用剂量 2 倍 ($432\text{g}(\text{a.i.}) \cdot \text{ha}^{-1}$) 施药 2—3 次, 结果如表 1 所示. 施药后 1d 番茄中的残留量为 $0.145\text{—}0.549\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 施药后 2d 为 $0.076\text{—}0.237\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 施药后 3d 为 $0.013\text{—}0.105\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 施药后 1d 土壤中的残留量为 $0.126\text{—}0.628\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 施药后 2d 为 $0.067\text{—}0.294\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 施药后 3d 为 $0.044\text{—}0.197\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 噻嗪酮在两年两地番茄中的残留物均于第二天低于 $0.3\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 由试验结果得出, 噻嗪酮在施药量为 $216\text{—}432\text{g}(\text{a.i.}) \cdot \text{ha}^{-1}$, 施药次数为 2—3 次的情况下, 噻嗪酮在番茄上的安全期可定为 2d

表 1 噻嗪酮在番茄和土壤中的最终残留

Table 1 The terminal residues of buprofezin in tomato and soil

试验时间	施药浓度 ($\text{g}(\text{a.i.}) \cdot \text{ha}^{-1}$)	施药次数	采样时间 (d)	北京市通州				山东省泰安			
				番茄		土壤		番茄		土壤	
				最终浓度 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	变异系数 (%)	最终浓度 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	变异系数 (%)	最终浓度 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	变异系数 (%)	最终浓度 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	变异系数 (%)
2006年	216	1	1	0.282	10.9	0.458	5.6	0.310	11.4	0.178	21.1
			2	0.076	3.5	0.122	4.9	0.110	11.5	0.090	13.7
			3	0.045	1.6	0.076	5.1	0.013	8.9	0.044	9.1
		3	1	0.304	1.7	0.586	3.2	0.289	9.3	0.215	10.9
			2	0.098	14.7	0.294	15.8	0.116	12.8	0.140	10.0
			3	0.054	18.2	0.130	8.2	0.026	11.5	0.047	9.4
	432	1	1	0.353	10.2	0.622	10.8	0.253	14.7	0.245	7.7
			2	0.122	4.3	0.175	9.0	0.115	9.0	0.137	10.3
			3	0.036	4.4	0.113	4.9	0.031	5.5	0.067	9.1
		3	1	0.320	1.8	0.628	9.5	0.364	9.2	0.207	9.4
			2	0.136	9.9	0.251	10.5	0.135	1.5	0.163	13.4
			3	0.040	15.5	0.197	7.6	0.039	10.4	0.070	4.9
2007年	216	1	1	0.145	21.1	0.203	3.4	0.321	1.1	0.126	4.9
			2	0.121	6.3	0.079	7.6	0.124	16.6	0.102	4.6
			3	0.032	9.3	0.053	7.3	0.060	4.7	0.058	14.6
		3	1	0.147	4.7	0.283	3.2	0.429	6.9	0.347	7.3
			2	0.095	6.0	0.067	15.8	0.158	4.5	0.109	13.8
			3	0.047	16.2	0.046	9.1	0.056	12.6	0.061	18.3
	432	1	1	0.190	18.7	0.206	19.6	0.415	5.2	0.249	0.6
			2	0.140	10.3	0.156	10.7	0.203	20.9	0.162	4.8
			3	0.067	3.5	0.122	6.3	0.087	9.3	0.093	5.7
		3	1	0.190	7.8	0.321	11.0	0.549	2.8	0.381	16.5
			2	0.143	15.3	0.112	8.1	0.237	10.5	0.171	8.4
			3	0.081	7.9	0.049	3.3	0.105	13.5	0.112	15.6

综上所述, 固相萃取-反相高效液相色谱检测番茄和土壤中噻嗪酮的残留, 其最小检出量为 $6 \times 10^{-11}\text{g}$ 最低检测浓度为 $0.01\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 在 $0.05\text{—}10\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 呈很好的线性关系. 在 $0.01\text{—}1$

$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的浓度下, 噻嗪酮在土壤中的回收率为 86.5%—105.2%, 变异系数为 2.8%—7.0%。在番茄中的回收率为 79.8%—109.2%, 变异系数为 3.5%—4.7%。噻嗪酮在番茄中的消解动态方程分别为: $C = 0.3539e^{-0.181t}$, $R^2 = 0.9553$ 半衰期 $t_{1/2} = 3.83\text{d}$ (北京市通州); $C = 0.1914e^{-0.2119t}$, $R^2 = 0.8767$, 半衰期 $t_{1/2} = 3.27\text{d}$ (山东省泰安)。噻嗪酮在土壤中的消解动态方程分别为: $C = 0.7726e^{-0.06537t}$, $R^2 = 0.9193$ 半衰期 $t_{1/2} = 12.91\text{d}$ (北京市通州); $C = 0.0613e^{-0.0656t}$, $R^2 = 0.8742$ 半衰期 $t_{1/2} = 10.57\text{d}$ (山东省泰安)。

参 考 文 献

- [1] 于萍萍, 谢涛, 唐文等, 气相色谱法检测茶叶中噻嗪酮(优乐得)和菊酯类农药的残留量. 山东农业科学, 2007, 3: 99—101
 [2] 汤富彬, 楼正云, 刘光明等, 高效液相色谱法测定茶叶中噻嗪酮的残留量. 现代科学仪器, 2006, 16(5): 66—67
 [3] Grimalt Susana I, Use of Liquid Chromatography Coupled to Quadrupole Time of Flight Mass Spectrometry to Investigate Pesticide Residues in Fruits. *Analytical Chemistry*, 2007, 79(7): 2833—2843
 [4] 李本昌, 高晓辉, 吴玉环等, 农药残留量实用检测方法手册. 北京: 中国农业科技出版社, 1994, 7: 34

RESIDUE ANALYSIS OF BUPROFEZIN IN TOMATO AND SOIL

ZOU Guangping¹ WANG Huizhi² LI Shuzhin¹

(1 Northeast Agricultural University, Harbin, 150030, China)

(2 Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

ABSTRACT

A residue analytical method has been developed for the determination of buprofezin in tomato and soil by solid-phase extraction and reverse HPLC. This method is characterized by recovery between 79.18% and 109.2%, precision between 2.8% and 7.0% CV, sensitivity of 0.010 mg# kg⁻¹ and LOD = 6 @ 10⁻¹¹ g/l. The results showed that dissipation rates of buprofezin in tomato were fast with half-lives of 3.27 d and 3.83 d and dissipation rates of buprofezin in soil were 10.57 d and 12.91 d. Final residue in the pilot study showed that in the condition of the application of 432 g (a.i.) # ha⁻¹ and 216 g (a.i.) # ha⁻¹, and application for twice and three times, the final residue of buprofezin in tomato is 2 d to amount to 0.01076) 0.01237 mg# kg⁻¹, 3 d to amount to 0.01013) 0.01105 mg# kg⁻¹, the final residue of buprofezin in soil amount to 0.01067) 0.01294 mg# kg⁻¹ after 2 d 0.01044) 0.01197 mg# kg⁻¹ after 3 d.

Keywords buprofezin, tomato, soil, residue