

文章编号:1003-8701(2010)03-0045-02

70%吡虫啉湿拌种剂在玉米上的残留分析方法

毛晶,张浩*

(吉林农业大学,长春 130118)

摘要:采用高效液相色谱法测定吡虫啉在玉米和土壤中的残留量。结果表明,70%吡虫啉湿拌种剂在土壤、玉米植株和子粒中的添加回收率分别是89.9%~97.9%、93.5%~100.9%和90.3%~94.9%。此法操作简便、快速,结果重现性好,定量准确。

关键词:高效液相色谱法;吡虫啉;玉米

中图分类号:S481⁺.8

文献标识码:A

Analysis of Residue in Corn after Application of 70% of the Imidacloprid Wet Seed Dressing Agent

MAO Jing, ZHANG Hao*

(Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

Abstract: Residues of imidacloprid in corn and soil were determined by HPLC. The results showed that collecting rates of 70% imidacloprid seed dressing agent in soil, corn plants and seed were 89.9–97.9%, 93.5–100.9% and 90.3–94.9%. This method is simple, rapid, reproducible and accurate.

Keywords: HPLC; Imidacloprid; Corn

吡虫啉(Imidacloprid)是德国拜耳公司和日本特殊农药公司共同开发的一种新型吡啶类杀虫剂,化学名称为1-(6-氯-3-吡啶甲基)-N-硝基咪啉-2-亚胺。其具有高效、广谱、低毒、强内吸性和持效期长等特点,可防治水稻、小麦、果树、蔬菜中的蚜虫、飞虱、叶蝉等刺吸式口器害虫^[1]。目前国内已有关于吡虫啉在苹果、蔬菜、烟草及甘蓝中的残留分析研究报道^[2-6]。鉴于国内外对吡虫啉的残留动态研究状况,针对其残留分析方法上存在的相关问题,拟开展本项目的研究,目的在于使吡虫啉的残留分析方法标准化,提高分析的准确性和较高的回收率,为吡虫啉在玉米上安全使用和环境评价提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试药剂为70%吡虫啉湿拌种剂;供试作物为玉米。

1.2 仪器与试剂

1.2.1 仪器

Agilent 1100 高效液相色谱仪、旋转蒸发仪、恒温水浴振荡器、组织捣碎机、层析柱、分液漏斗等各种玻璃器皿。

1.2.2 试剂

乙腈(色谱纯),二次重蒸馏水,甲醇、石油醚、二氯甲烷(分析纯),氯化钠、无水硫酸钠、中性氧化铝(分析纯),吡虫啉标准品(纯度大于99%)。

1.3 试验方法

1.3.1 液相色谱条件

色谱柱:250×4 mm 不锈钢柱;柱温30℃;波长269 nm;流速1 mL/min;进样量10 μL;流动相比例乙腈:水=25:75。

收稿日期:2010-04-22

基金项目:农业部农药研究所(2008p310)

作者简介:毛晶(1984-),女,硕士研究生,主要从事农药残留与环境毒理研究。

通讯作者:张浩 硕士导师 教授 E-mail: haozhang100@163.com

1.3.2 样品的提取和净化

样品提取 :称取土壤 50 g(过 40 目筛 ,干重)或用组织捣碎机捣碎的玉米植株 20 g ,置于 500 mL 具塞三角瓶中 ,加 80 mL 甲醇 :水(3 :1 ,V/V) ,浸泡 1h ,水浴振荡 30 min ,过滤 ,滤渣再加 50 mL 甲醇振荡 30 min ,过滤。合并滤液于 500 mL 分液漏斗中 ,加入 80 mL5%NaCl 水溶液、80 mL 石油醚 ,振荡 ,静止分层 ,下层水相放入另一分液漏斗 ,石油醚液用 5%NaCl 水溶液 50 mL 再萃取一次 ,弃去石油醚液 ,合并水溶液 ,在水溶液中加入 0.5 mL 6 mol/L HCl ,摇匀 ,再分别加入 50 ,50 ,25 mL 二氯甲烷萃取 3 次 ,二氯甲烷液用无水硫酸钠脱水 ,过滤入 500 mL 圆底烧瓶 ,在旋转蒸发器上浓缩至近干 ,再用 N₂ 吹干 ,用乙腈定容至 5 mL。

样品净化 :在层析柱两端装入 1~2 cm 无水硫酸钠 ,中间加入 3 g 脱活中性氧化铝和活性碳 ,用 20 mL 甲醇润湿柱子 ,再用 20mL 甲醇将样品冲入柱内 ,弃去甲醇 ,用甲醇 - 丙酮(60 :40)100 mL 洗脱样品 ,收集淋洗液 ,用于旋转蒸发器上浓缩至近干 ,再用 N₂ 吹干 ,用乙腈定容至 5 mL ,HPLC 测定。

2 结果与分析

2.1 标准曲线

准确称取吡虫啉标准品 0.010 0 g 于 100 mL 容量瓶中 ,用乙腈定容 ,得到 100 mg/kg 母液 ,用乙腈稀释得到 0.05、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 mg/kg 的系列标准溶液 ,进样量 10μL ,建立标准曲线。以进样量为横坐标和峰面积为纵坐标作图 ,得到直线回归方程 $y=59.845x+0.6362$, $R^2=0.9999$,结果见图 1。

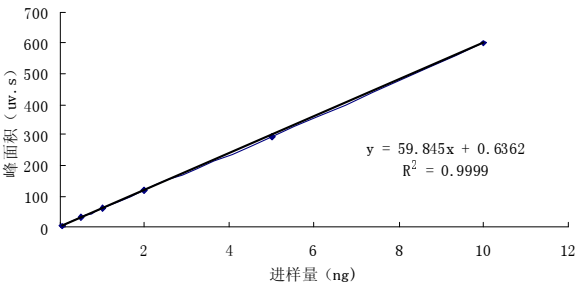


图 1 吡虫啉标准曲线

2.2 添加回收率与相对标准偏差

取空白土壤 50 g、植株、玉米子粒样品各 20 g ,

表 1 添加回收率试验结果

样品	添加水平(mg/kg)	回收率(%)						平均回收率(%)	CV(%)
土壤	0.01	95.4	105.1	93.1	96.8	99.0		97.9	4.7
	0.05	93.2	92.9	92.3	90.7	94.9		92.8	1.6
	0.5	90.7	88.8	90.3	91.0	88.8		89.9	1.2
玉米植株	0.01	96.3	91.8	92.3	92.5	94.5		93.5	2.0
	0.05	104.8	100.2	97.9	99.9	101.9		100.9	2.6
	0.5	94.9	95.1	97.6	97.4	94.4		95.9	1.6
玉米子粒	0.01	90.3	90.7	89.8	88.9	91.7		90.3	1.2
	0.05	93.6	91.8	94.6	92.5	94.8		93.5	1.4
	0.5	94.3	95.5	94.8	96.0	93.8		94.9	0.9

分别添加吡虫啉 0.01、0.05、0.5 mg/kg 3 个水平 ,重复 5 次 ,按照上述前处理方法和仪器条件测定方法回收率 ,其结果见表 1。

3 讨 论

3.1 色谱条件的选择

吡虫啉是一种极性较强的农药 ,实验表明 ,增加乙腈含量可使吡虫啉的保留时间缩短 ,当流动相水和乙腈体积比为 75 :25 时 ,样品中的吡虫啉与其它杂质峰完全分开 ,分离效果较好。因此本实验选择体积比为 75 :25 的水和乙腈混合液作为流动相。

3.2 净化方法的选择

测定玉米植株和子粒吡虫啉的残留时 ,其中的色素和油脂会干扰液相色谱对待测组分的分离

和测定 ,因而测定前需要净化。常见的净化方法有液 - 液分配法、柱层析法等。液 - 液分配法需要耗费大量有机溶剂且操作繁琐 ,柱层析法快速、简便。常用的柱填充材料有硅胶、中性氧化铝和弗罗里硅土 ,硅胶在去除杂质、消除干扰方面效果较差 ,中性氧化铝在去油脂方面比较理想 ,弗罗里硅土成本高昂 ,因此本试验采用中性氧化铝做填充材料。

参考文献 :

[1] 王振荣 . 农药商品大全 [M] . 北京 : 中国商业出版社 ,1996 : 345- 346 .
[2] 张金林 ,石 键 . 吡虫啉在苹果上残留动态研究[J] . 农业环境保护 ,1997 ,16(6): 247- 251 .
[3] 曹爱华 ,徐光军 ,朱先志 ,等 . 烟草及土壤中吡虫啉的残留分析方法研究[J] . 中国烟草科学 ,2001(4): 45- 48 .
[4] 杨 红 ,章维华 ,黄丽琴 ,等 . 吡虫啉在烟草中 (下转第 50 页)

续表 11

因素 处理号	1	2	3	结果		
	N	P	K	CK 平均坐果个数	处理平均坐果个数	比 CK 增加率(%)
13	4	1	4	18	16	- 11.1
14	4	2	3	18	53	194.4
15	4	3	2	18	61	238.9
16	4	4	1	18	22	22.2
K1	355.6	238.9	177.7			
K2	244.4	361.1	472.3			
K3	27.8	433.3	427.7			
K4	444.4	38.9	- 5.5			
X1	88.9	59.7	44.4			
X2	61.1	90.3	118.1			
X3	6.95	108.3	106.9			
X4	111.1	9.7	- 1.4			
R	104.1	98.6	119.5			

最大 (119.5), 说明 K 元素对提高坐果率效果最显著 ,其次为 N 元素。从平均值看最佳组合为 N₄P₃K₂ ,即 N :P :K≈3 :1 :3。

3 结论与讨论

3.1 环剥可以引导树皮内的营养分配 ,使其转向开花坐果 ,使有限的养分优先输送到子房或幼果中去以促进坐果^[13-14] ,对于提高台湾青枣的坐果率有显著的作用。对于北方棚栽台湾青枣研究表明 ,既环剥一次枝又环剥主干对于坐果率的影响显著 ,而只环剥一次枝和只环剥主干的差别不显著 ,环剥在北方棚栽台湾青枣栽培中应合理应用。

3.2 台湾青枣的根系分布较浅 ,土层 0~20 cm 根系分布密集 ,根系的直径及根量与地径有直接相关。试验中东西方向根系无论从根幅还是根量上看 ,都显著的大于南北方向 ,这受定植时的株行距影响很大。今后栽培中要充分考虑空间布局 ,给植株最大的生长空间 ,同时根据根系分布特点有针对性实施灌水、施肥等管理措施 ,以更加有效的促进生长坐果。

3.3 合理断根可以提高台湾青枣的坐果率。试验表明陆续断根的方式 ,即第一次只断两面或只切断一面 ,然后分 2~3 次每次切断一面的断根方式对于促进坐果的效果较优。地径 4.5~6.5cm 的植株断根后坐果率提高最显著 ,即树体长势中等的植株结果量最多 ,此点也可以作为选择丰产植株的一个考虑因素。

3.4 增施 N、P、K 肥可显著提高坐果率 ,尤其是 K 肥和 N 肥。三者配比为 N :P :K≈ 3 :1 :3 对促进坐果影响最显著。

参考文献 :

[1] 何月秋 ,李顺德 ,杨定发 ,等 . 浅谈毛叶枣的综合利用[J] . 云南农业大学学报 ,2002 ,17(4) :411- 413 .

[2] 郑少泉 ,黄爱萍 ,蒋瑞华 . 台湾印度枣的品种与栽培[J] . 福建农业科技 ,1999(3) :20- 22 .

[3] 胡正平 ,杨邦伦 . 枣与台湾青枣良种简介[J] . 江西园艺 ,2001(4) :17- 21 .

[4] 李颖岳 ,续九如 ,王书怀 ,等 . 辽宁朝阳引种台湾青枣棚栽试验研究[J] . 经济林研究 ,2002 ,20(4) :1- 3 .

[5] 胡伟娟 ,李 红 ,续九如 ,等 . 北京地区棚栽台湾青枣品种抗冷性研究[J] . 河北林果研究 ,2006 ,21(4) :422- 425 .

[6] 姚志坚 . 环剥环割在冬枣树上的应用 [J] . 西北园艺 ,2004 (6) :21- 22 .

[7] 张海洲 ,辛国奇 ,田 菁 . 杏幼树环剥促花试验[J] . 落叶果树 ,1999(1) :3 .

[8] 李颖岳 ,续九如 ,马庆华 . 大棚栽培台湾青枣促果试验研究 [J] . 北方园艺 ,2007(10) :77- 78 .

[9] 赵雨明 . 旱坡地密植枣园新生枣头摘心试验[J] . 东北林业大学学报 ,2001 ,29(4) :111- 112 .

[10] 杜建丰 . 枣头摘心的效应[J] . 落叶果树 ,1999(4) :16 .

[11] 齐国辉 . 核桃断根育苗效果试验 [J] . 河北果树 ,2000(2) :8- 9 .

[12] 杜存远 . 柑桔断根增强树势 [J] . 农村经济与技术 ,2000 (10) :44 .

[13] 曾 骧 . 果树生理学[M] . 北京 :北京农业大学出版社 ,1992 .

[14] 郝荣庭 . 果树栽培学总论[M] . 北京 :中国农业出版社 ,1997 .



(上接第 46 页) 的残留动态研究 [J] . 南京农业大学学报 , 1999 ,22(3) :80- 82 .

[5] 陈道文 ,杨春龙 ,黄丽琴 ,等 . 吡虫啉在蔬菜上的残留及动态研究[J] . 农药 ,1998 ,37(4) :21- 22 .

[6] 楼建晴 ,程敬丽 ,朱国念 . 吡虫啉在甘蓝上的残留动态[J] . 农药 ,2004 ,43(1) :40- 42 .