

• 研究简报 •

土壤中十八烷基三甲基氯化铵的残留分析

罗惠莉*, 杨仁斌, 徐浩然, 傅强

(湖南农业大学 资源与环境学院, 长沙 410128)

摘要: 十八烷基三甲基氯化铵是杀螨剂绿清灵的有效成分。通过实验建立了土壤中十八烷基三甲基氯化铵残留测定的间接光度色谱方法。确定了最优分析条件: ODS柱, 流动相为甲醇-水(含 2.5 mmol/L 的对氨基苯磺酸) = 25:75(体积比), 流量 0.3 mL/min, 温度 38℃, 检测波长 294 nm。该方法检测限(LOD)为 1.968×10^{-9} g, 线性相关系数为 0.9989, 满足残留检测要求。残留分析结果表明: 按推荐使用质量浓度 66.7 mg/L 施药时, 残留量在 LOD ~ 4.157 mg/kg 之间。施用 30 d 后在土壤中无检出, 不会造成在土壤中的累积性残留。

关键词: 十八烷基三甲基氯化铵; 间接光度法; 残留; 土壤

DOI: 10.3969/j.issn.1008-7303.2009.04.20

中图分类号: O657.3 TQ450.263

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2009)04-0515-04

Residue Analysis of Octadecyltrimethylammonium Chloride in Soil

LUO Huili*, YANG Renbin, XU Haoran, FU Qiang

(College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Abstract Octadecyltrimethylammonium chloride (OTAC) is the active ingredient of Lqingling mainly used as orange miticide. The indirect photometric chromatographic method for determination of OTAC was established. And the chromatography condition was optimized: ODS column, water (with 2.5 mmol/L SAA) = 25:75 as mobile phase, flow rate at 0.3 mL/min, column temperature at 38℃ and the detection wavelength at 294 nm. The detection limit was 1.968×10^{-9} g and the linear correlation coefficient was 0.9989. According to the recommended concentration of 66.7 mg/L, the residual amount was from LOD to 4.157 mg/kg. Thirty days after the application, no residue was detected in the soil.

Key words octadecyltrimethylammonium chloride; indirect photometric chromatography; residue; soil

十八烷基三甲基氯化铵(OTAC)是柑橘杀螨剂绿清灵的有效成分, 属季铵盐类, 原药为白色或浅黄色粉末状, 属微毒产品, 大白鼠急性经口与经皮毒性 LD₅₀ 值大于 5 000 mg/kg。对人、畜及鸟、鱼、蜂、蚕等安全。其作用机制独特, 具有触杀、胃毒、拒食、抑制生长发育、窒息呼吸道等功能, 主要是使害虫、病菌的细胞组织受到破坏, 使其脱水而

死, 可作为一些已产生抗药性的农药的替代品。

目前, 对季铵盐类化合物可采用气相色谱、液相色谱、离子色谱和分光光度法检测。对废水中吡啶类季铵盐的检测多采用分光光度法, 通过络合反应显色进行分析, 但检测限达不到残留检测的要求^[1]。十八烷基三甲基氯化铵高温下易分解, 不稳定, 因而不适宜用气相色谱法分析, 而

收稿日期: 2009-06-04; 修回日期: 2009-08-13.

作者简介: * 罗惠莉(1977-), 女, 通讯作者(Author for correspondence), 硕士, 讲师, 从事环境监测分析。联系电话: 15974263376 E-mail

luohuili770121@126.com

©1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

离子色谱仅见对短链季铵盐的分析报道。对分子中含有不饱和键的季铵盐可直接用液相色谱仪检测^[2],但十八烷基三甲基氯化铵化学结构饱和,无发色基团,不能直接用紫外检测器进行检测。

笔者采用高效液相色谱仪及间接光度色谱法,对施用了 2% 绿清灵可溶性粉剂的柑橘园土壤中残留的十八烷基三甲基氯化铵进行了测定,即采用具有紫外吸收的溶液作流动相,间接检测无紫外吸收的十八烷基三甲基氯化铵^[3-4]。

1 材料和方法

1.1 仪器设备

HP1100型高效液相色谱仪(美国安捷伦公司生产);RE-2000旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂);SHZ-D II循环水式真空泵(巩义市予华仪器有限责任公司);ZHW Y-2102恒温振动箱(上海自城分析仪器制造有限公司)。

1.2 试剂

十八烷基三甲基氯化铵(OTAC)标准溶液的配制:准确称取 OTAC 标准品(纯度 99%,由农化公司提供)0.0984 g 用去离子水溶解并定容至 50 mL,配制成浓度为 196.8 mg/L 的 OTAC 母液,于 4℃ 冰箱中保存。去离子水、甲醇为色谱级;四氯化碳、对氨基苯磺酸(SAA)及氨水均为分析纯。

1.3 分析测试方法

1.3.1 样品制备 供试土样采自湖南和浙江试验区,去掉砂石和动植物残体等非土壤组份,混匀,过 0.85 mm (20目)筛,备用。

1.3.2 提取 准确称取待测土壤样品 10.0 g 置于 250 mL 具塞三角瓶中,加入 30 mL 去离子水,加塞恒温(30℃)振荡提取 1 h,抽滤,用 20 mL 去离子水分两次洗涤滤渣,合并滤液,加入 1 mol/L 的氨水 2 mL 和四氯化碳 30 mL 后恒温振荡提取 1 h,静置,下层于旋转蒸发器中浓缩至近干,用流动相定容至 10 mL,待液相色谱测定。

1.3.3 高效液相色谱仪测定条件 HP1100型高效液相色谱仪(带紫外检测器及化学工作站),色谱柱:250 mm × 4 mm 不锈钢柱,内填充 ODS (5 μm);流动相为甲醇-水(含 2.5 mmol/L 的 SAA) = 25:75(体积比);流速 0.3 mL/min;柱温 38℃;检测波长 294 nm;进样量 20 μL。

1.3.4 残留量的计算 按(1)式计算残留量 R (mg/kg):

$$R = (V \cdot C) / m \quad (1)$$

其中:V 为样品体积(mL),C 为样品检出质量浓度(μg/mL),m 为样品质量(g)。

2 结果与分析

2.1 标准曲线的绘制

采用外标法定量。将 196.8 μg/mL 的 OTAC 母液用去离子水稀释成质量浓度分别为 19.68、9.84、4.92、0.984、0.492、0.0984 μg/mL 的标准工作溶液,进高效液相色谱仪测定。得到标准曲线见图 1,0.984 μg/mL 的 OTAC 标样图谱见图 2。

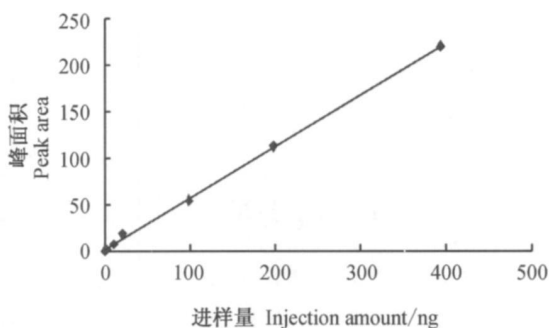


图 1 十八烷基三甲基氯化铵标准曲线

Fig. 1 Standard curve of OTAC

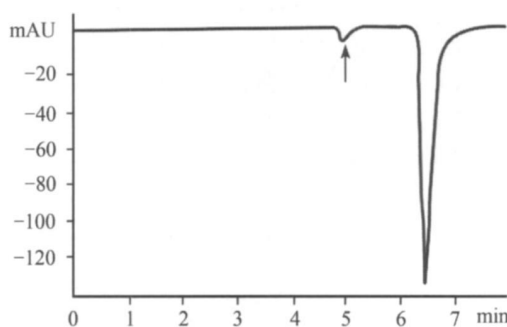


图 2 十八烷基三甲基氯化铵标样的高效液相色谱图(0.984 μg/mL)

Fig. 2 HPLC chromatogram of OTAC standard samples

结果表明:OTAC 在 0.0984~19.68 μg/mL 范围内,线性方程为 $Y = 0.5548x + 2.0824$,其中 Y 为峰面积, x 为进样量 (ng), 相关系数 (R^2) 为 0.9989。

在选定的色谱条件下, OTAC的最小检出量为 1.968×10^{-9} g (以 3 倍信噪比计), 保留时间为 5.12 min。

由于流动相中加入了紫外吸收较强的对氨基苯磺酸, 因而提高了流动相的吸收背景值, 谱图中 6.64 min 的峰即为该色谱条件下对氨基苯磺酸在样品溶剂中缺失的对应峰。

2.2 添加回收率与相对标准偏差

用未施用过 OTAC 的空白对照土壤进行

0.50、5.0、10 mg/kg 3 个水平的添加回收率实验, 添加回收率为 89.10%~101.37%, 相对标准偏差 < 6.25% (见表 1), 均在允许范围内。

2.3 土壤样品中最终残留量检测结果

用 2% 绿清灵可溶性粉剂 (由农化公司提供) 对水稀释 300 倍 (有效成分 66.7 mg/L) 和对水稀释 150 倍 (有效成分 133.4 mg/L), 分别施药 2 次和 3 次, 施药间隔期为 7 d。测得土壤样品中 OTAC 的残留结果见表 2, 相应的色谱图见图 3。

表 1 十八烷基三甲基氯化铵在土壤中的添加回收率

Table 1 Recovery of OTAC in citrus orchard soil

添加水平 Fortified level /(mg/kg)	回收率 Recovery / %		平均回收率 Average recovery / %		相对标准偏差 RSD / %	
0.50	102.3	108.1	95.4	99.2	101.7	101.4
5.0	94.6	90.6	96.4	102.5	105.8	98.0
10	85.7	89.3	90.2	90.8	89.5	89.1

表 2 十八烷基三甲基氯化铵在柑桔园土壤中的残留

Table 2 Residue results of OTAC in citrus orchard soil

施药量 (有效成分) Application dosage (active ingredient)	施药次数 Spray times	距最后一次施药天数 Days after the last application/ d	湖南土壤样品中的残留量 Residue in Hunan soil/ (mg/kg)		浙江土壤样品中的残留量 Residue in Zhejiang soil/ (mg/kg)	
			2007	2008	2007	2008
稀释 300 倍 Diluted 300-fold (66.7 mg/L)	2	30	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
		20	0.304	0.314	0.248	0.387
		15	1.074	1.153	0.836	1.283
		10	1.728	1.932	2.106	2.742
	3	30	< LOD	< LOD	0.174	0.186
		20	0.546	0.406	1.080	0.928
		15	1.640	1.814	1.966	2.066
		10	3.726	3.229	3.547	4.157
稀释 150 倍 Diluted 150-fold (133.4 mg/L)	2	30	0.224	0.272	0.254	0.318
		20	0.768	0.856	1.133	1.704
		15	1.535	1.753	2.854	3.050
		10	3.841	4.640	3.676	3.970
	3	30	0.320	0.482	0.537	0.537
		20	1.640	1.570	2.146	1.764
		15	3.629	3.862	3.458	4.253
		10	5.734	6.174	5.060	5.733
对照 CK	0		< LOD			

注: LOD——检测限。Note: LOD——low of detection

2007 年和 2008 年在湖南和浙江两地柑桔园分别施用绿清灵 (有效成分 66.7 mg/L) 2 次和 3 次, 土样中 OTAC 的残留量分别为 LOD~2.742 mg/kg 和 LOD~4.157 mg/kg。两地土壤

样品中 OTAC 残留量差别不大。相同试验条件下, 绿清灵有效成分浓度为 133.4 mg/L 时, 土样中 OTAC 的残留量分别为 0.224~4.640 mg/kg 和 0.320~6.174 mg/kg。比较两年两地的结

果,发现 OTAC在柑桔园土壤中的残留与土质有一定关系,但其残留量较少,按推荐剂量(有效成

分 66.7 mg/L)施用 30 d后在两地土壤中均无检出,不会造成在土壤中的累积性残留。

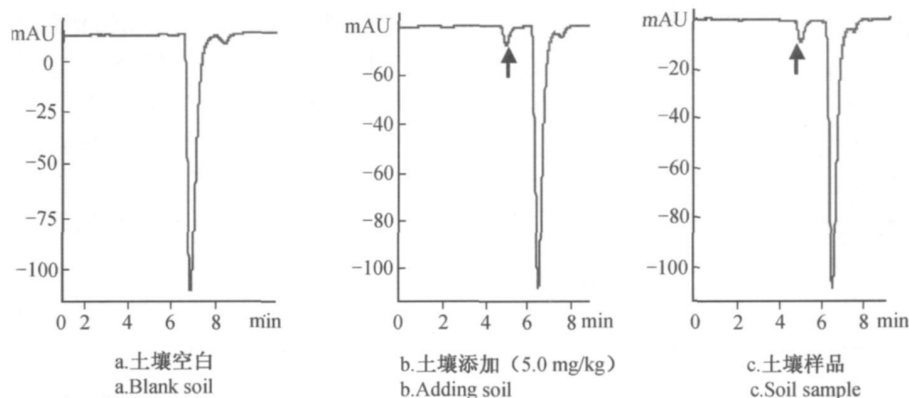


图 3 土壤样品中十八烷基三甲基氯化铵的高效液相色谱图

Fig. 3 Chromatogram of OTAC in soil sample

3 结论

本文建立的采用高效液相色谱仪及间接光度色谱法测定十八烷基三甲基氯化铵,方法检测限、灵敏度和添加回收率均能达到残留检测要求。

使用绿清灵 2% 可溶性粉剂,按推荐使用质量浓度以 300 倍稀释(有效成分 66.7 mg/L),分别施药 2 次、3 次,土样中十八烷基三甲基氯化铵的残留量分别为 LOD ~ 2.742 mg/kg 和 LOD ~ 4.157 mg/kg。末次施药间隔 30 d 以上,在土壤中无检出。

十八烷基三甲基氯化铵在桔园土壤中残留量较低,消解速率较快,不会造成在土壤中的累积性残留。

参考文献:

- [1] YANG Wen-chu(杨文初), ZHOU Hua-fang(周华方). 废水中溴化十六烷基三甲铵的测定[J]. J Instrum Anal(分析化学), 1995, 23(7): 775-778.
- [2] YANG Yan-w ei(杨艳伟), ZHANG Wei-qiang(张卫强), ZHU Ying(朱英). 高效液相色谱法同时测定消毒剂中的四种季铵盐[J]. Chinese J Health Lab Tech(中国卫生检验杂志), 2006, 16(7): 823-824.
- [3] DA Shi-h(达世禄), WANG Zhong-hua(王忠华), LIXiao-jie(李小杰), et al 羟基酸的离子相互作用间接光度反相色谱研究[J]. Chromatog Sci(色谱), 1991(2): 92-97.
- [4] DA Shi-h(达世禄), WANG Zhong-hua(王忠华), WANG Hong-ying(王红英), et al 烷基吡啶盐和芳基季铵盐作检测和改性剂的羟基酸间接光度高效液相色谱研究[J]. Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报), 1990(10): 1081-1086.

(Ed JN SH)

• 书 讯 •

The Manual of Biocontrol Agents New Fourth Edition

Edited by Leonard G. Copping

由 Leonard G. Copping 主编的《生物农药手册》第 14 版(The Manual of Biocontrol Agents New Fourth Edition)已于 2009 年 11 月出版, ISBN 978 1 901396 17 1, 定价 165 英镑。该书最新版收录了 452 种生物农药,涉及 2 000 余个商品化品种,其中有 149 种微生物(149 micro-organisms), 89 种天然产物(89 natural products), 140 种生物(140 macro-organisms)和 74 种信息化学物质(74 semiochemicals)。

(杨新玲 供稿)