

◆ 分析与残留 ◆

吡虫啉在水稻中的残留动态研究

毛江胜¹, 张红¹, 孟静静²

(1. 农业部食品质量监督检验测试中心(济南), 济南 250100; 2. 山东省农科院高新技术研究中心, 济南 250100)

摘要: 2001年至2002年在山东济南水稻中进行了吡虫啉的残留试验。水稻中残留的微量吡虫啉经过溶剂提取、柱层析纯化, 进行高效液相色谱分析。色谱柱为 Symmetry Shield RP18 (5 μ m) 250 mm $\times$ 4.6 mm; 乙腈、水为流动相 (70 + 30, 1 mL/min); 紫外检测波长为 270 nm。样品的添加回收率为 78.13% ~ 95.26%; 最低检测浓度为 0.005 mg/kg。试验结果表明, 吡虫啉在水稻中的消解半衰期为 7 d 左右。喷药 42 d 后其残留量均低于 MRL 值 (0.02 mg/kg)。

关键词: 吡虫啉; 水稻; 残留测定; 高效液相色谱

中图分类号: TQ 450.2⁺63 文献标识码: A 文章编号: 1671-5284(2006)02-0027-03

Study on Residues of Imidacloprid in Rice

MAO Jiang-sheng¹, ZHANG Hong¹, MENG Jing-jing²

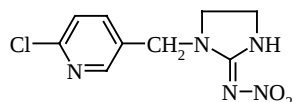
(1. Inspection Center of Food Quality (Jinan), Ministry of Agriculture, Jinan 250100, China; 2. High-tech Research Center, Shandong Academy of Agricultural Sciences, Jinan 250100, China)

Abstract: From 2001 to 2002, the determination of imidacloprid residues in rice was performed in Jinan city, Shandong Province. Residues of imidacloprid in rice were extracted by solvent, purified by column chromatography, and analysed by high performance liquid chromatography. The column used was Symmetry Shield RP₁₈ (5 μ m) 250 mm $\times$ 4.6 mm, and mobile phase was acetonitrile and water solvent (70 + 30, 1 mL/min). The eluant was detected by UV absorption at 270 nm. The recovery for residues determination was 78.13% ~ 95.26%. The detectable limit of concentration was 0.005 mg/kg. The degradation half life of imidacloprid was about 7 days. The terminal residues were all below MRL (0.02 mg/kg) 42 days after spraying.

Key words: imidacloprid; rice; residue determination; high performance liquid chromatography

吡虫啉 (imidacloprid) 属硝基亚甲基类内吸性杀虫剂, 是烟酸乙酰胆碱酯酶受体的作用体, 用于防治刺吸式口器害虫。吡虫啉的推荐用量 (有效成分) 为 60 ~ 120 g/hm², 易溶于乙腈和二氯甲烷中, 化学结构较稳定。

吡虫啉的化学名称为: 1-(6-氯-3-吡啶甲基)-N-硝基咪唑-2-烯胺。其结构式为:



吡虫啉在水稻中的残留分析方法尚未见报道。笔者根据农业部农药检定所残留试验规范, 建立了

吡虫啉残留量的提取、纯化和分析检测方法。

1 试验材料及条件

1.1 试验材料

1.1.1 农药

吡虫啉标样, 德国拜耳公司提供, 含量 99.7% (质量分数); 10% 吡虫啉乳油, 由江苏常隆化工有限公司提供。

1.1.2 作物

山东省济南市历城区华山镇大辛庄水稻。

1.1.3 消解动态试验田间设计

动态试验在水泥池内进行, 用药量为 120 g/hm²

收稿日期: 2005-09-21; 修回日期: 2005-11-14

作者简介: 毛江胜 (1977—), 男, 山东济南人, 助研, 从事农药兽药残留分析测试研究。Tel: 0531-83179303, E-mail: mjsheng1@sina.com.cn

(有效成分), 幼苗期施药一次。设不施药对照区。重复3次, 施药后保持田水10~15 cm, 在施药后1 h及1、3、7、14、21、28、35、42 d各分别采集植株和土壤样品。

1.1.4 残留试验田间设计

残留试验小区面积30 m², 随机排列。施药剂量为60 g/hm²和120 g/hm² (有效成分); 设不施药对照, 各处理重复3次。在水稻卷叶螟、稻飞虱发生期施药1次和2次。施药方法: 以900 kg/hm²对水配成药液, 均匀喷雾。施药间隔期为7 d和14 d。收获时随机多点采集土壤(0~20 cm) 2 kg, 稻谷1 kg磨碎, 分为糙米、米糠待测定。

1.2 仪器

美国 Waters 高效液相色谱仪; Waters2996PDA 检测器; 北京医疗设备二厂超声波清洗器; 德国 T25BS2 高速匀浆机 德国 Heidolph 真空旋转浓缩仪; SEP-PAK VAC 3CC (500 mg) C₁₈ Cartridges 净化柱。

1.3 试剂

甲醇、二氯甲烷、乙腈、石油醚、乙酸乙酯等试剂均为色谱纯; 盐酸、氯化钠、无水硫酸钠均为优级纯; 水为二次重蒸水。

1.4 色谱条件

色谱柱: Symmetry Shield RP₁₈ (5 μm) 250 mm × 4.6 mm, 不锈钢柱; 柱温 30 °C; 流动相: V(乙腈):V(水) = 70:30; 流速: 1 mL/min; 检测波长: 270 nm; 进样量: 20 μL。

2 实验部分

2.1 标准曲线的绘制

将吡虫啉标准品配置成不同浓度的标准溶液, 进样量 20 μL, 以进样量为横坐标, 峰面积为纵坐标作图 (图 1), 其线性回归方程为 $Y = -160.3 + 5339.6 X$, $r = 0.9998$ 。标准曲线呈良好的线性关系。

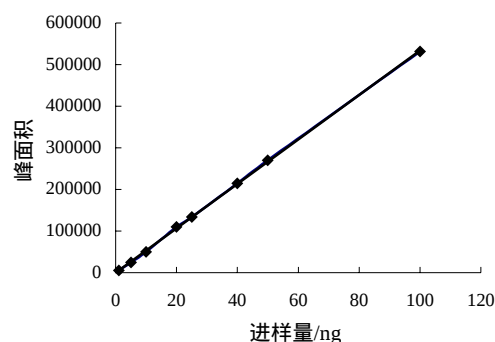


图1 吡虫啉标准曲线

2.2 样品分析

2.2.1 提取

分别称取田水 50 mL, 植株 10 g, 米粉 20 g, 糠 10 g, 置于 500 mL 具塞三角烧瓶, 加入 100 mL 甲醇浸泡过夜, 超声提取 0.5 h, 抽滤。再加 50 mL 甲醇, 超声 30 min, 抽滤, 合并滤液。混匀后, 取 100 mL 滤液至 500 mL 分液漏斗中, 加入 100 mL 5% NaCl 水溶液和 100 mL 石油醚, 振摇, 静止分层。下层水相转入另一分液漏斗中, 石油醚层用 50 mL 5% NaCl 再萃取一次, 合并水相, 弃去石油醚层。向水相中加入 0.5 mL 6mol/L HCl, 摇匀。加入二氯甲烷 40 mL、40 mL、20 mL 萃取 3 次。合并二氯甲烷液, 用无水 Na₂SO₄ 脱水, 过滤于 500 mL 平底烧瓶中, 旋转蒸发, 浓缩至近干。

2.2.2 净化

选用 C₁₈ 小柱, 用 10 mL 甲醇预淋至干, 再用无离子水平衡, 至干。样品用 10 mL 石油醚-乙酸乙酯 (9.1 + 0.9, V/V) 充分溶解, 分 3 次洗涤上样, 淋出液弃去。再用石油醚-乙酸乙酯 (2 + 8, V/V) 洗脱, 收集 10 mL, 浓缩至近干。乙腈溶解, 定容至 2 mL, HPLC 测定。

2.3 添加回收率的测定

分别在田水、植株、稻米、米糠空白中加入 3 种浓度的吡虫啉标样, 用上述分析方法测定平均回收率 (表 1)。

表1 吡虫啉在水稻中的添加回收率

样品名称	添加浓度/ mg·kg ⁻¹	回收率 重复/%	平均值/ %	变异系数 cv/%
田水	0.05	90.01 100.08 92.52	94.44	5.97
	0.2	90.90 96.96 97.92	95.26	4.00
	2.0	87.00 98.02 97.75	94.26	6.67
植株	0.05	75.63 88.74 94.32	86.23	11.13
	0.2	85.32 83.27 78.59	82.39	4.19
	2.0	88.54 90.49 82.62	87.21	4.68
糙米	0.05	87.03 103.50 88.83	93.12	9.7
	0.2	81.62 79.88 88.89	83.46	5.73
	2.0	85.10 80.28 80.46	81.95	3.33
米糠	0.05	74.07 76.27 85.26	78.53	7.55
	0.2	76.19 77.96 82.74	78.96	3.39
	2.0	92.41 86.19 84.91	87.84	4.57

2.4 吡虫啉在水稻中的消解动态

按 1.1.3 试验设计, 定期采样分析, 在被测物的线性范围内, 用外标法定量, 按照下列公式计算样品中被测组分的含量:

$$\text{残留量} = (C_{\text{标}} \times S_{\text{样}} \times V_{\text{终}}) / (S_{\text{标}} \times m)$$

式中: $C_{\text{标}}$ —标准溶液浓度; $V_{\text{终}}$ —样品的定容体积; $S_{\text{样}}$ —

样品溶液的峰面积; $S_{\text{标}}$ —标准溶液的峰面积; m —样本质量。

计算不同天数的田水与植株中的消解率, 结果见图 2、图 3。

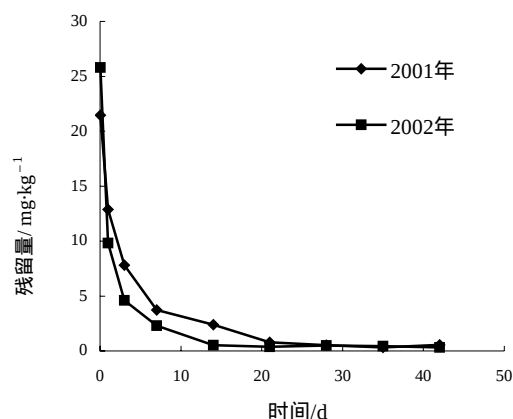


图 2 吡虫啉在植株中的消解曲线

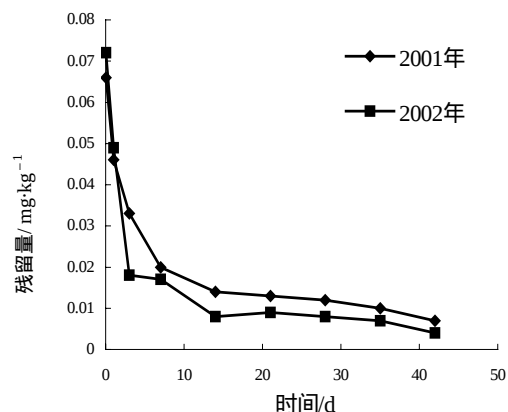


图 3 吡虫啉在田水中的消解曲线

吡虫啉在植株中的残留量 2001 年按 $C = 10.595 e^{-0.09272 T}$ 规律消解, 相关系数 $r = -0.9360$, 半衰期 ($T_{1/2}$) = 7.5 d; 2002 年按 $C = 6.7377 e^{-0.09024 T}$ 规律消解, 相关系数 $r = -0.8581$, 半衰期 ($T_{1/2}$) = 7.7 d。

吡虫啉在田水中的残留量 2001 年按 $C =$

$0.03973 e^{-0.04430 T}$ 规律消解, $r = -0.9188$, 半衰期 ($T_{1/2}$) = 15.6 d; 2002 年按 $C = 0.03368 e^{-0.05344 T}$ 规律消解, $r = -0.8746$, 半衰期 ($T_{1/2}$) = 12.9 d。

2.5 吡虫啉在水稻中的最终残留量

测定收获期水稻的残留量为最终残留量。分别取两个试验区 (低浓度区、高浓度区) 的鲜水稻试样 100 kg 进行分析, 结果低浓度区糙米中最终残留为 0.014 ~ 0.028 mg/kg, 米糠中为 0.643 ~ 1.963 mg/kg; 高浓度区糙米中最终残留为 0.019 ~ 0.039 mg/kg, 米糠中为 0.302 ~ 5.610 mg/kg。根据日本对吡虫啉在大米中的 MRL 值的规定 (0.2 mg/kg), 糙米中吡虫啉残留均未超标。

3 小结

1) 本方法分析迅速, 选择性好, 样品的添加回收率为 78.13% ~ 95.26%; 最低检出浓度为 0.005 mg/kg; 保留时间为 6 ~ 7 min。

2) 植株和田水两年的消解率基本一致, 喷药后 14 d 植株中残留降解率达 90% 左右, 其降解率明显快于田水中的降解率。

3) 吡虫啉在植株中的半衰期为 7.5 ~ 7.7 d, 田水中的半衰期为 12.9 ~ 15.6 d, 这说明夏季气温高, 光解作用强, 有利于其降解。另外, 一部分吡虫啉被土壤吸附, 最终达到平衡需要一段时间。

参考文献

- [1] 农业部农药检定所. 农药残留试验准则 (草案) [K]. 北京: 农业部, 2000.
- [2] 浙江省农业科学院生态监测培训中心. 20%康福多浓可溶剂在水稻上残留试验总结报告 [R]. 北京: 农业部农药检定所.
- [3] 吉林农业大学测试中心. 20%康福多浓可溶剂在番茄及土壤上残留试验总结报告 [R]. 北京: 农业部农药检定所.
- [4] 化工部农药信息总站. 国外农药品种手册 (合订本) [K]. 沈阳: 1996.

简 讯

氯吡脞和茚虫威列入欧盟农药登记指南附件 1

欧洲委员会已经批准 Degussa 公司的新植物生长调节剂氯吡脞和杜邦的新杀虫剂茚虫威在全欧盟登记。这两个有效成分将于今年 4 月 1 日列入欧盟农药登记指南 (91/414) 附件 1。

1998 年, SKW 乔斯特堡公司 (现属于 Degussa 公司) 和日本协和发酵工业公司向指定成员国西班牙提交了氯吡脞在欧盟登记的申请。该有效成分去年在西班牙获得欧盟首家临时登记, 商品名为 Sitofex, 用于鲜食葡萄和猕猴桃以增大果实。氯吡脞列入附件 1 的附加条件规定, 各成员国应特别关注易污染地区对地下水的污染, 并在必要时采取减风险措施。

杜邦公司于 1997 年向荷兰提交了茚虫威的登记申请。该有效成分于 1998 年在西班牙获得首家临时登记, 商品名为 Avaunt, 用于棉花, 此后在其它欧洲国家以商品名 Steward 登记用于葡萄和芸苔属作物。由于欧盟农药登记进展缓慢, 以及补充资料方面的要求, 茚虫威最初的 3 年临时登记曾两度延长, 直至评审工作全部完成。茚虫威列入附件 1 的附加条件要求成员国在必要时采取减风险措施, 并保护水生生物。

(FENG)