

◆ 环境与残留 ◆

# 虫酰肼在水稻及其环境系统中的残留分析方法

刘惠敏, 侯红敏, 卢 征, 吴 萍\*

(江苏省农药产品质量监督检测站有限公司残留组, 南京 210046)

**摘要:** 采用高效液相色谱法建立了虫酰肼在水稻及其环境系统中的残留分析方法。样品经乙腈提取, 弗罗里硅土小柱净化后用液相色谱检测。结果表明, 虫酰肼的平均回收率在 86.64%~105.26%之间, 变异系数最大为 5.97%。该方法样品前处理过程简单, 灵敏度高, 准确性好, 符合农药残留分析要求。

**关键词:** 虫酰肼; 水稻; 高效液相色谱法; 残留分析

**中图分类号:** TQ 450.2<sup>+</sup>63 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1671-5284.2011.05.013

## Determination of Tebufenozide Residues in Rice and Its Environmental Systems by High Performance Liquid Chromatography

LIU Hui-min, HOU Hong-min, LU Zheng, WU Ping\*

(Dept. of Pesticide Residue, Jiangsu Pesticide Quality Supervise and Test Station Co., Ltd., Nanjing 210046, China)

**Abstract:** The high performance liquid chromatographic method was described for the determination of tebufenozide in rice and its environmental systems. The residues of tebufenozide were extracted with acetonitrile, followed by purification with Florisil cartridge, utilizing HPLC to quantify the extract. The results showed that the recoveries of the method were 86.64% to 105.26% with RSD being 0.11% to 5.97%. In general, this method is simple, fast and accurate.

**Key words:** tebufenozide; rice; high performance liquid chromatography; residual analysis

虫酰肼又名米满, 化学名称为 *N*-叔丁基-*N*-(4-乙基苯甲酰基)-3,5-二甲基苯酰肼, 是美国罗姆-哈斯公司 1990 年研究开发的新型高效低毒杀虫剂。它是一种新颖的蜕皮激素类杀虫剂, 通过干扰昆虫的正常发育使害虫蜕皮而死。由于它对目标害虫具有较强的选择性、低毒性及对鳞翅目幼虫有特效性, 对人、哺乳动物、鱼类和蚯蚓安全无害, 在各类蔬菜中已经广泛使用。但该农药的大量使用必定对食品安全问题带来潜在的不良影响<sup>[1]</sup>。

目前, 虫酰肼在小白菜、甘蓝、青菜和番茄等蔬菜中的检测方法有高效液相色谱法、QuEChERS-高效液相色谱法、高效液相色谱-电喷雾串联质谱法、超临界流体萃取-高效液相色谱法等<sup>[2-6]</sup>, 但在水稻上的残留检测方法研究仍处于初级阶段, 尚未制定国家标准。为了为制定虫酰肼在水稻作物

上安全使用标准提供科学依据<sup>[7]</sup>, 笔者对水稻及其环境系统中的虫酰肼残留测定方法进行了研究, 建立了简便、快速、准确的测定技术, 并且其各项指标均符合残留分析要求。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 试剂

乙腈 (分析纯、色谱纯), 正己烷 (色谱纯), 乙醚 (色谱纯), 甲醇 (色谱纯), 二氯甲烷, 蒸馏水, 无水硫酸钠 (分析纯), 氯化钠 (分析纯)。

标准品: 虫酰肼 (含量 95%)。

#### 1.1.2 仪器

岛津 LC-10AB 液相色谱仪 (二极管阵列检测器), N2000 色谱工作站, 真空旋转蒸发仪, 超声波

收稿日期: 2011-04-02

作者简介: 刘惠敏 (1985—), 女, 南京市人, 主要从事农药残留分析工作。E-mail: 425592751@qq.com

通讯作者: 吴萍 (1981—), 女, 安徽省淮南市人, 工程师, 残留主管。E-mail: wuping\_-1116@163.com

清洗器, 谷物粉碎机, 稻谷脱壳机, 振荡器, 弗罗里硅土固相萃取小柱。

### 1.1.3 样品的制备

土样: 样品混匀过筛, 用四分法将田间样品缩分成实际需要的实验室样品。测试同时做水份含量, 用于校正干土残留量;

田水: 将田水用滤纸过滤, 除去漂浮物;

稻谷: 用稻谷脱壳机将稻壳和糙米分开, 糙米经谷物粉碎机粉碎;

植株: 将植株剪成小段, 然后用四分法将田间样品缩分成实际需要的实验室样品。

## 1.2 色谱条件

液相色谱仪: 岛津 LC-20AB, 配二极管阵列检测器 (DAD); 色谱柱: Kromasil C<sub>18</sub> 柱, 25 cm×4.6 mm×5 μm; 流动相: V[乙腈]: V[水(3% 冰乙酸)]=65:35; 流速: 1.0 mL/min; 进样量: 20 μL; 柱温: 室温; 检测波长: 230 nm; 保留时间: 10 min 左右。

虫酰肼标样液相色谱图见图 1。

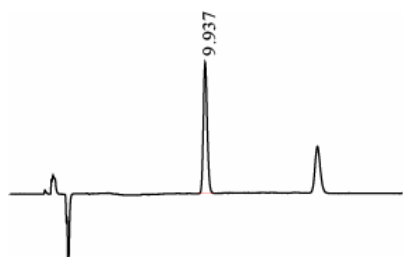


图 1 虫酰肼标准色谱图

## 1.3 提取和净化

### 1.3.1 土壤

准确称取土壤样品 20.0 g, 放入 250 mL 具塞三角瓶中。加 50 mL 乙腈、10 mL 水, 机械振荡 1 h, 样品提取液过滤至盛有 5 g NaCl 的 100 mL 具塞量筒中; 再加 30 mL 乙腈, 机械振荡 1 h, 样品提取液过滤至盛有 5 g NaCl 的 100 mL 具塞量筒中, 合并提取液。盖上塞子, 剧烈振荡 1 min; 在室温下静置 10 min, 让乙腈相和水相分层。准确吸取 40 mL 乙腈相溶液 (上层), 放入 150 mL 浓缩瓶中, 在旋转蒸发仪上浓缩, 氮吹至干, 2 mL 乙腈溶解直接进样。

### 1.3.2 植株、稻壳、糙米

提取: 准确称取糙米、植株、稻壳样品 20.0 g, 放入 250 mL 具塞三角瓶中。加 100 mL 乙腈, 机械振荡 1 h。样品提取液抽滤至盛有 5 g NaCl 的 100 mL 具

塞量筒中, 盖上塞子, 剧烈振荡 1 min; 在室温下静置 10 min, 让乙腈相和水相分层。准确吸取 20 mL 乙腈相溶液 (上层), 放入 150 mL 浓缩瓶中, 在旋转蒸发仪上浓缩, 氮吹至干, 待净化。

净化: 水稻植株、稻壳、糙米采用弗罗里硅土小柱净化。先用 5 mL 正己烷预淋, 饱和小柱。10 mL 正己烷将样品分 3 次转入柱内, 淋洗液弃去。用正己烷和乙醚混合液 (2/1, V/V) 10 mL 淋洗, 淋洗液弃去。再用甲醇和二氯甲烷混合液 (5/95, V/V) 10 mL 淋洗, 收集淋出液, 浓缩至干, 用 2 mL 色谱纯乙腈定容测定虫酰肼。

### 1.3.3 田水

量取田水 50 mL 倒入 100 mL 具塞量筒中, 依次加入 50 mL 正己烷饱和的乙腈、15 g 氯化钠, 盖上塞子, 剧烈振荡 1 min; 在室温下静置 10 min, 让乙腈相和水相分层。准确吸取 10 mL 乙腈相溶液 (上层), 放入 100 mL 浓缩瓶中, 在旋转蒸发仪上浓缩, 氮吹至干。2 mL 乙腈定容。

## 2 结果与分析

### 2.1 标准曲线

准确称取一定量的虫酰肼标准品, 用乙腈配制混合标准储备液 (1 000 mg/L)。乙腈逐级稀释成质量浓度为 1.0, 5.0, 10, 50, 100 mg/L 的标准溶液。在上述色谱操作条件下, 分别进样 20 μL。测定虫酰肼进样量与峰面积相关性, 结果作标准曲线 (图 2), 得回归方程为  $y=1\,336.7x+158\,914$ ,  $R^2=0.99$ 。可见, 虫酰肼在 1.0~100 mg/L 范围内, 质量浓度与色谱峰面积呈显著的线性关系, 可满足定量分析的需要<sup>[8]</sup>。

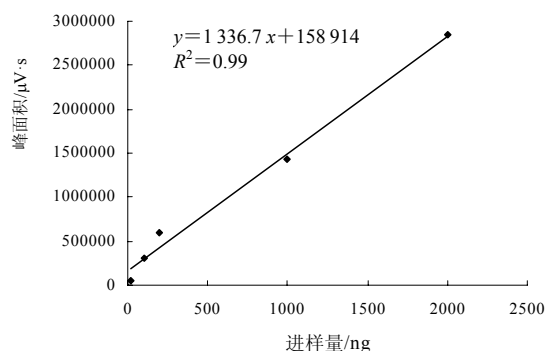


图 2 虫酰肼标准曲线

虫酰肼的最低检出量为 0.2 ng; 在田水、土壤、水稻植株、稻壳和糙米中的最低检出浓度均为 0.05 mg/kg。

## 2.2 添加回收率与相对标准偏差

按照 1.3 提取、净化及测定步骤,称取空白田水、土壤、植株、稻壳及糙米进行虫酰肼添加回收率试验。田水添加浓度为 0.05, 0.50, 4.00 mg/kg, 其余添加浓度设 0.05, 0.50, 5.00 mg/kg 3 个处理, 各处理 3 个重复, 回收率结果见表 1。由表 1 可知, 虫酰肼的平均回收率在 86.64%~105.26%之间, 变异系数最大为 5.97%, 结果表明本试验虫酰肼的分析方法符合农药残留分析要求<sup>[9]</sup>。样品典型色谱图见图 3。

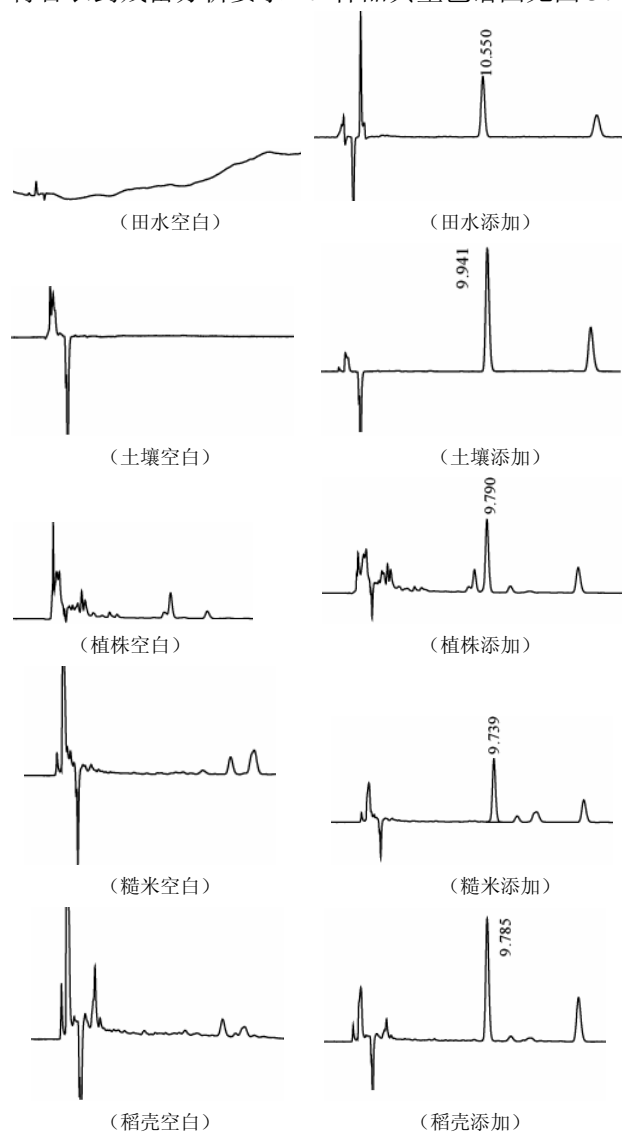


图3 样品典型色谱图

## 3 小结

本文首次报道了虫酰肼在水稻及其环境中的残留分析方法。样品用乙腈提取, 弗罗里硅土小柱净化, 实现样品的快速制备, 利用高效液相色谱法检测水稻及其环境系统中的虫酰肼残留。虫酰肼在

1.0~100 mg/L 范围内, 质量浓度与色谱峰面积呈显著的线性关系, 线性相关系数为 0.99; 最低检出量为 0.2 ng; 在田水、土壤、水稻植株、稻壳和糙米中的最低检出浓度均为 0.05 mg/kg; 平均回收率在 86.64%~105.26%之间, 变异系数最大为 5.97%。结果表明, 该方法获得了良好的回收率、重现性和较低的检出限, 并且简单、快速、经济, 完全符合农药残留分析要求。

表1 方法准确度试验 (虫酰肼添加回收率)

| 残留部位 | 添加浓度/<br>mg·kg <sup>-1</sup> | 回收率    |        |        | 平均回<br>收率/% | RSD/<br>% |
|------|------------------------------|--------|--------|--------|-------------|-----------|
|      |                              | 1      | 2      | 3      |             |           |
| 田水   | 0.05                         | 107.44 | 103.21 | 95.43  | 102.03      | 5.97      |
|      | 0.50                         | 103.32 | 102.66 | 99.65  | 101.88      | 1.92      |
|      | 4.00                         | 93.83  | 92.32  | 93.73  | 93.29       | 0.91      |
| 土壤   | 0.05                         | 97.59  | 95.09  | 96.12  | 96.27       | 1.30      |
|      | 0.50                         | 98.18  | 97.92  | 97.90  | 98.00       | 0.16      |
|      | 5.00                         | 86.18  | 87.71  | 86.18  | 86.64       | 1.02      |
| 植株   | 0.05                         | 100.23 | 97.85  | 100.74 | 99.61       | 1.55      |
|      | 0.50                         | 100.00 | 99.47  | 99.76  | 99.74       | 0.27      |
|      | 5.00                         | 95.54  | 95.63  | 95.43  | 95.53       | 0.11      |
| 稻壳   | 0.05                         | 86.02  | 91.19  | 88.62  | 88.62       | 2.91      |
|      | 0.50                         | 95.68  | 104.29 | 104.61 | 101.53      | 4.99      |
|      | 5.00                         | 96.58  | 101.50 | 101.48 | 99.85       | 2.84      |
| 糙米   | 0.05                         | 104.67 | 107.25 | 103.87 | 105.26      | 1.67      |
|      | 0.50                         | 93.12  | 95.67  | 92.79  | 93.86       | 1.68      |
|      | 5.00                         | 100.95 | 99.45  | 106.75 | 102.38      | 3.77      |

## 参考文献

- [1] 石春红, 施燕萍, 许庆炎, 等. 高效液相色谱法检测茎椰菜中虫酰肼残留量 [J]. 食品科技, 2010, 35 (6): 301 - 306.
- [2] 章虎, 吴俐勤, 谢磊, 等. 高效液相色谱法测定甘蓝、青菜和番茄中虫酰肼、甲氧虫酰肼和呋喃虫酰肼残留 [J]. 现代科学仪器, 2006, (3): 55 - 58.
- [3] 董静, 宫小明, 张立, 等. QuEChERS - 高效液相色谱法测定蔬菜中的吡虫啉、虫酰肼、阿维菌素和噻嗪酮 [J]. 分析实验室, 2008, (3): 91 - 94.
- [4] 戴琳, 徐锦忠, 丁涛, 等. 高效液相色谱 - 电喷雾串联质谱法测定蔬菜中虫酰肼和甲氧虫酰肼残留 [J]. 分析化学, 2008, 1 (36): 87 - 90.
- [5] 沈菁, 刘军, 陈平, 等. 液相色谱 - 质谱法测定土壤和甘蓝中虫酰肼残留 [J]. 湖北农业科学, 2009, 2 (48): 442 - 444.
- [6] 杨立荣, 张兴, 陈安良, 等. 小白菜中残留虫酰肼的超临界流体萃取条件的研究 [J]. 色谱, 2004, 5: 263 - 266.
- [7] 吴萍, 于传宗, 韩志华, 等. 呋虫啉在稻田水 - 土壤及稻株中的残留分析方法 [J]. 现代农药, 2009, 8 (6): 37 - 39.
- [8] 农业部农药检定所. 农药残留量实用检测方法手册 [M]. 北京: 中国农业出版社, 1997, 28 - 31.
- [9] 樊德方. 农药残留分析与检测 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1982.