毒性与残留

# 气相色谱法测定玉米中乙草胺·莠去津·2,4–滴丁酯残留

单 娟[a],董 崭[b],王文博[b]
(山东省农业科学院 a.玉米研究所; b.中心实验室, 济南 250100)

**摘要:**[目的]为建立乙草胺、莠去津、2,4–滴丁酯在玉米植株和籽粒中的残留分析方法,采用丙酮和乙酸乙酯混合溶剂提取,凝胶色谱仪净化,气相色谱电子捕获检测器检测。[结果]乙草胺最小检出量为$1.0\times10^{-12}$ g,最低检出质量分数为0.005 mg/kg,平均回收率在80.3%~108.5%之间,相对标准偏差均小于10%;莠去津最小检出量为$1.0\times10^{-12}$ g,最低检出质量分数为0.01 mg/kg,平均回收率在86.3%~112.4%之间,相对标准偏差均小于14%;2,4–滴丁酯最小检出量为$1.0\times10^{-12}$ g,最低检出质量分数为0.002 mg/kg,2,4–滴丁酯回收率为78.0%~108.0%,相对标准偏差均小于14%。[结论]方法具有简便、准确的特点,符合残留分析要求。

**关键词:**乙草胺;莠去津;2,4–滴丁酯;残留;玉米;气相色谱分析
**中图分类号:**TQ450.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-0413(2011)08-0582-03

# Gas Chromatoegraphic Analysis of Acetochlor · Atrazine · 2,4-D Butylate Residue in Maize Samples

SHAN Juan[a], DONG Zhan[b], WANG Wen-bo[b]
(Shandong Academy of Agricultural Sciences a.Maize Research Institute; b.The Central Laboratory, Jinan 250100, China)

**Abstract:** [Aims] A method was established for determining acetochlor, atrazine and 2,4-D butylate residues in maize plants and maize kernel. Residues were extracted by a mixture of acetone and ethyl acetate, purified by GPC and determined by GC with μECD-detector. [Results] The least ammount of acetochlor detected was $1.0\times10^{-12}$ g. The LOD in maize was 0.005 mg/kg. The average recovery rates ranged from 80.3 to 108.5% with variation coefficient less than 10%. The least ammount of atrazine detected was $1.0\times10^{-12}$ g. The LOD in maize was 0.01 mg/kg. The recovery rates ranged from 86.3 to 112.4% with variation coefficient less than 14%. The least ammount of 2,4-D butylate detected was $1.0\times10^{-12}$ g. The LOD in maize was 0.002 mg/kg. The recovery rates ranged from 78.0 to 108.0% with variation coefficient less than 14%. [Conclusions] The method was precise and simple in accordance with the demand of residues determination.

**Key words:** acetochlor; atrazine; 2,4-D butylate; residue; maize; gac chromatographic analysis

乙草胺(acetochlor)为氯代替苯胺类旱田化学除草剂,对防治一年生禾本科杂草有特效,播后苗前喷施,亦或播前混土,对土壤无累积作用,不影响下茬作物。莠去津(atrazine)是一种选择性除草剂,杂草出现前或出现后施用,主要用来控制玉米、菠萝、高粱等作物田内阔叶杂草和禾本科杂草,也可以当做一种非选择性除草剂施用在非耕作土地和休耕土地上。2,4–滴丁酯(2,4–D butylate)是一种选择性很强而有内吸传导作用的除草剂,对棉花、大豆、马铃薯等有药害,苗后茎叶处理,主要防除禾本科作物田中双子叶杂草、莎草及某些恶性杂草。对于乙草胺、莠去津、2,4–滴丁酯单剂的有效成分分析可用气相色谱法或液相色谱法[1-9],但三者混合并在同一色谱条件下的分析方法没有报道。为了明确三者混合后各有效成分测定的具体分析方法,本文根据农药残留量实用检测方法手册[10]建立了一套快速、准确、灵敏度高的气相色谱电子捕获检测器测定方法,简单易行,便于批量样品的处理。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

仪器:气相色谱仪(6890N配μ–ECD检测器,美国Agilent),凝胶色谱仪(AccuPrep MPS+AccuVap inline,美国J2 Scientific Inc),高速匀浆机(T25 Basic,德国IKA公司),旋转蒸发仪(LABOROTA 4001 efficient,德国Heidolph)。

试剂与药品:丙酮、环己烷、氯化钠、石油醚、乙酸乙酯均为分析纯;莠去津标准品纯度98.0%,2,4–滴丁酯标准品纯度98.0%,乙草胺标准品纯度98.0%。

### 1.2 分析方法

#### 1.2.1 提取

称取玉米植株或籽粒样品20 g,加入丙酮–石油醚(体积比1∶1)混合液100 mL,加入10 mL水,高速匀浆30 s,转移到加有10 g氯化钠的具塞量筒中,摇匀,静置30 min后,准确移取50 mL上层浸提液,于旋转蒸发器浓缩至干,用乙酸乙酯–环己烷(体积比1∶1)混合液定容至10 mL,待净化。

**收稿日期:**2011–02–11,**修返日期:**2011–05–23
**作者简介:**单娟(1974—),女,山东章丘人,助理研究员,主要从事玉米种质资源研究。
**通讯作者:**王文博(1974—),男,山东龙口人,副研究员,主要从事农药残留及农药环境行为研究。E-mail:wangwb74@yahoo.com.cn。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

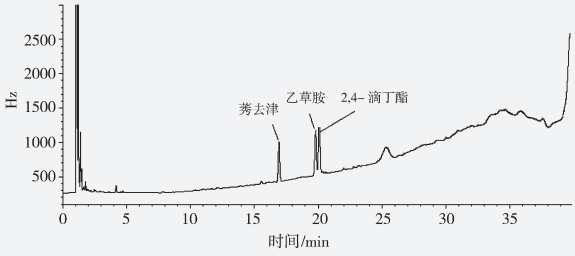
### 1.2.2 净化

采用凝胶色谱仪净化,GPC条件如下:

流动相为乙酸乙酯-环己烷(体积比1∶1)混合液,流速4.7 mL/min,进样量5 mL,收集10~14 min组分,石油醚-丙酮(体积比9∶1)混合液定容至2 mL,待测。

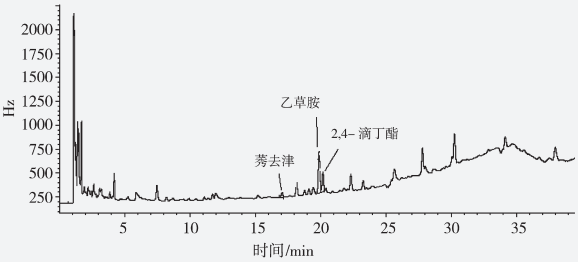
### 1.2.3 气相色谱条件

色谱柱BPX608(25 m×0.32 mm×0.25 μm),柱温采用程序升温方式(160 ℃保持8 min,以3 ℃/min升至240 ℃,保持5 min),进样口温度250 ℃,检测器温度300 ℃,柱压力103 kPa,分流比10∶1,载气为氮气(99.999%),进样量5 μL。在上述色谱条件下,乙草胺保留时间19.864 min;莠去津保留时间17.072 min;2,4-滴丁酯保留时间20.153 min,典型气相色谱图见图1~3。



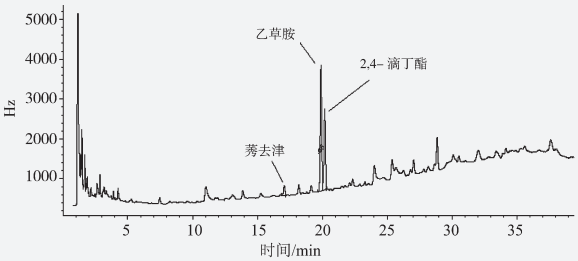

莠去津2 mg/kg、乙草胺0.2 mg/kg、2,4-滴丁酯0.2 mg/kg

**图1 标准品谱图**




莠去津0.206 mg/kg、乙草胺0.237 mg/kg、2,4-滴丁酯0.113 mg/kg

**图2 玉米籽粒样品**




莠去津1.052 mg/kg、乙草胺1.149 mg/kg、2,4-滴丁酯0.503 mg/kg

**图3 玉米植株样品**

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准曲线和方法线性关系

将一定量的乙草胺、莠去津、2,4-滴丁酯标准品用正己烷分别溶解后,配制一系列不同质量浓度的标准溶液,以试验农药的绝对量(ng)为横坐标,峰面积为纵坐标,测定标准曲线。乙草胺标准曲线为$y$=17 093$x$+168.61,相关系数为$r$=0.999;莠去津标准曲线为$y$=1 385.9$x$+167.91,相关系数为$r$=0.992;2,4-滴丁酯标准曲线为$y$=21 665$x$-184.33,相关系数为$r$=0.998。结果符合线性要求。

### 2.2 最小检出量及最低检出质量分数

在上述条件下,乙草胺、莠去津、2,4-滴丁酯最小进样量峰高为噪声信号3倍时,最小检出量分别为$1.0\times10^{-12}$、$1.0\times10^{-12}$、$1.0\times10^{-12}$ g。取玉米植株、籽粒样品25 g,定容至2 mL,进样5 μL,计算玉米植株和籽粒中3种药剂的最低检出质量分数分别为乙草胺0.005 mg/kg、莠去津0.01 mg/kg、2,4-滴丁酯0.002 mg/kg。

### 2.3 准确度

分别在空白玉米籽粒和玉米植株中分别加入定量的3种药剂标准溶液,用上述分析方法检测,得到不同质量浓度下的回收率。乙草胺添加质量分数在0.005~1.0 mg/kg范围内,平均回收率为80.3%~108.5%,相对标准偏差(RSD)为0.92%~8.74%;莠去津在0.01~1.0 mg/kg范围内,平均回收率为86.3%~112.4%,相对标准偏差(RSD)为2.92%~13.72%,2,4-滴丁酯在0.002~0.5 mg/kg范围内,平均回收率为78.0%~108.0%,相对标准偏差(RSD)为0.96%~13.58%,符合残留分析要求(见表1)。

**表1 玉米中乙草胺、莠去津和2,4-滴丁酯的添加回收率和相对标准偏差**

| 药剂 | 玉米样本 | 添加质量分数/(mg·kg$^{-1}$) | 回收率/% | | | | | | 相对标准偏差/% |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 平均 | |
| 乙草胺 | 籽粒 | 0.005 | 114.2 | 98.2 | 99.5 | 93.0 | 101.3 | 101.2 | 7.78 |
| | | 0.05 | 114.4 | 91.2 | 96.0 | 104.9 | 101.2 | 101.5 | 8.74 |
| | | 0.2 | 87.0 | 82.6 | 77.0 | 78.2 | 76.6 | 80.3 | 5.54 |
| | | 1 | 105.6 | 105.5 | 108.8 | 111.9 | 110.8 | 108.5 | 2.70 |
| | 植株 | 0.005 | 104.2 | 111.4 | 106.5 | 94.3 | 97.8 | 102.8 | 6.64 |
| | | 0.05 | 110.4 | 97.4 | 91.6 | 94.6 | 107.0 | 100.2 | 8.10 |
| | | 0.2 | 79.5 | 80.5 | 80.5 | 80.0 | 81.5 | 80.4 | 0.92 |
| | | 1 | 107.7 | 100.7 | 103.4 | 105.2 | 104.8 | 104.4 | 2.46 |
| 莠去津 | 籽粒 | 0.01 | 111.0 | 107.2 | 100.7 | 86.7 | 95.7 | 100.3 | 9.57 |
| | | 0.05 | 92.6 | 99.0 | 82.3 | 83.0 | 79.4 | 87.3 | 9.43 |
| | | 0.2 | 82.5 | 88.5 | 86.0 | 85.7 | 88.7 | 86.3 | 2.92 |
| | | 1 | 119.2 | 106.1 | 109.6 | 113.5 | 113.7 | 112.4 | 4.38 |
| | 植株 | 0.01 | 112.3 | 115.2 | 106.1 | 117.9 | 83.8 | 107.1 | 13.72 |
| | | 0.05 | 98.0 | 98.4 | 98.2 | 100.8 | 86.8 | 96.4 | 5.71 |
| | | 0.2 | 85.0 | 98.5 | 112.5 | 92.0 | 99.5 | 97.5 | 10.46 |
| | | 1 | 103.3 | 77.0 | 92.7 | 92.1 | 92.0 | 91.4 | 10.19 |
| 2,4-滴丁酯 | 籽粒 | 0.002 | 95.6 | 109.3 | 111.6 | 112.1 | 80.8 | 101.9 | 13.58 |
| | | 0.02 | 88.0 | 105.5 | 100.4 | 94.3 | 103.2 | 98.3 | 7.11 |
| | | 0.1 | 75.0 | 94.5 | 80.3 | 71.5 | 86.7 | 81.6 | 9.22 |
| | | 0.5 | 84.6 | 84.8 | 82.9 | 83.7 | 82.7 | 83.7 | 0.96 |
| | 植株 | 0.002 | 106.8 | 105.2 | 114.0 | 98.0 | 116.0 | 108.0 | 7.23 |
| | | 0.02 | 98.5 | 73.5 | 88.5 | 85.0 | 89.5 | 87.0 | 9.04 |
| | | 0.1 | 93.8 | 78.1 | 71.9 | 74.5 | 71.6 | 78.0 | 9.22 |
| | | 0.5 | 87.0 | 109.6 | 102.2 | 101.6 | 100.0 | 100.1 | 8.19 |

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

## 3 结论

本方法采用丙酮–乙酸乙酯(体积比1∶1)对玉米籽粒和植株中乙草胺、莠去津、2,4–滴丁酯残留进行提取,凝胶色谱仪净化,气相色谱电子捕获检测器检测。对玉米植株和籽粒样品分别进行了3种药剂不同添加质量分数的回收率实验,乙草胺回收率为80.3%~108.5%,相对标准偏差均小于10%;莠去津回收率为86.3%~112.4%,相对标准偏差均小于14%;2,4–滴丁酯回收率为78.0%~108.0%,相对标准偏差均小于14%。乙草胺最小检出量为$1.0\times10^{-12}$ g,最低检出质量分数为0.005 mg/kg;莠去津最小检出量为$1.0\times10^{-12}$ g,最低检出质量分数为0.01 mg/kg;2,4–滴丁酯最小检出量为$1.0\times10^{-12}$ g,最低检出质量分数为0.002 mg/kg,适合测定玉米中不同质量浓度水平的乙草胺、莠去津、2,4–滴丁酯残留。凝胶色谱仪的使用,有效去除了油脂等大分子物质对目标药剂的干扰,使方法具有了较好的精密度和稳定性。本方法操作简单、快速,定量准确,可有效地测定玉米植株和籽粒中乙草胺、莠去津、2,4–滴丁酯含量。

**参考文献:**

[1] 王德海, 谭伟, 吴晓波, 等. 混合粉剂扑草净和乙草胺的反相高效液相色谱分析[J]. 云南民族大学学报, 2010, 19(3): 198-206.
[2] 刘俊华, 单正军, 孔德洋. 加速溶剂萃取和固相萃取–气相色谱法分析水和底泥中的农药[J]. 农药, 2010, 49(1): 44-46.
[3] 藏小丹, 牟光庆. 气相色谱法同时测定大豆中多种除草剂的残留[J]. 食品研究与开发, 2010, 31(3): 132-134.
[4] 董振霖, 杨春光, 肖珊珊, 等. 气相色谱和气相色谱–质谱法测定食品中乙草胺残留[J]. 分析化学, 2009, 37(5): 698-702.
[5] 陈武瑛, 廖晓兰, 徐军, 等. 分散固相萃取–超高效液相色谱–串联质谱联用快速检测玉米及土壤中莠去津残留[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(3): 604-608.
[6] 刘云飞, 张新忠, 张璐珊, 等. 气相色谱化学电离二级质谱法对玉米籽粒中三嗪类除草剂及其代谢物的测定[J]. 分析测试学报, 2009, 28(1): 96-100.
[7] 谢丽琪, 蓝芳, 林黎, 等. 毛细管气相色谱法测定粮谷及油籽中酰胺类除草剂的残留[J]. 食品科学, 2008, 29(2): 310-313.
[8] 周艳明, 李冬烨, 胡睿, 等. 气相色谱法测定2,4–滴丁酯在水果中的残留[J]. 农药, 2010, 49(1): 39-40.
[9] 郭继业, 王双龙, 于晓红, 等. 40% 2,4–滴丁酯·扑草净·乙草胺乳油的液相色谱分析[J]. 农药科学与管理, 2006, 27(8): 4-7.
[10] 农业部农药检定所. 农药残留量实用检测方法手册[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1995.

责任编辑:李新

(上接第579页)

## 3 结论

三元复配制剂分析方法的建立,是一种综合性的选择和优化的过程。通过高效液相色谱DAD检测器和流动相条件的多次比较和验证,建立三元复配60 g/L噻菌灵+60 g/L戊唑醇+40 g/L抑霉唑悬浮剂的液相色谱分析方法。该方法具有高准确度、精密度,能够满足定量分析的要求,在生产控制和质量控制上是确实可行的分析方法。

**参考文献:**

[1] Collaborative International Pesticides Analytical Council Limited. CIPAC Handbook[M]. P.E95. H261.E211.
[2] Tomlin CDS. The Pesticide Manual[M]. 14th ed. UK:BCPC, 2006: 584, 986, 1019.

责任编辑:李新

## 《农药》杂志征订启事

《农药》杂志是由沈阳化工研究院有限公司主办的全国性综合农药技术刊物,1958年创刊,月刊,中文核心期刊,美国《化学文摘》信息源期刊,国内外公开发行。

《农药》杂志遵循“研究推广农药技术,推动农药科技进步,提高农业环保意识,促进农业可持续性发展”的办刊宗旨,本着普及与提高相结合原则,报道农药科研、生产、加工、分析、应用等方面的新成果、新技术、新知识、新信息、新动态、新经验等内容,农药生产过程的三废治理及副产物的综合利用,国内外农药新品种、新剂型和新用法,国内病虫草害发生趋势,农药药效试验、田间应用、使用技术改进及毒性、作用机制、残留动态等内容。

《农药》杂志多年来深受农药科研、生产人员以及植保工作者的厚爱,成为各级农药研究、生产、销售、应用部门的知心朋友。荣获石油化工科技刊物评比一等奖。

欢迎订阅,欢迎刊登广告,欢迎投稿!

全国各地邮局订阅,邮发代号8-60,每册定价20元,全年定价240元(如错过订期,可随时向编辑部订购)。

地 址:沈阳市铁西区沈辽东路8号《农药》编辑部 邮 编:110021 电 话(传 真):024-85869187

E-mail:nongyao@sinochem.com 订阅联系人:白洪华 广告联系人:张敏恒

开户行:浦发银行沈阳铁西支行 户 名:沈阳化工研究院有限公司 帐号:71070155260000181

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net