

# 丁烯氟虫腈在油菜中残留分析方法的研究

刘郁, 纪明山<sup>\*</sup>, 胡睿, 周晓明, 于亚辉 (1. 沈阳农业大学植物保护学院, 辽宁沈阳110161; 2. 沈阳农业大学分析测试中心, 辽宁沈阳110161; 3. 沈阳农业大学水稻研究所, 辽宁沈阳110161)

**摘要** 在建立油菜中丁烯氟虫腈残留分析方法的实验中, 在添加丁烯氟虫腈浓度为0.05、0.10、0.50  $\mu\text{g}/\text{ml}$  的油菜样品中分别加入60 ml 不同提取溶剂, 比较不同提取溶剂对丁烯氟虫腈残留添加回收率的影响。结果表明, 乙腈提取效果最好。以乙腈为提取剂提取的丁烯氟虫腈残留液, 通过柱层析(中性氧化铝与活性炭的混合物为柱填料)净化, 气相色谱测定, 得出氟虫腈的最小检测量为 $2 \times 10^{-13} \text{g}$ 。油菜中丁烯氟虫腈0.05~0.50  $\text{ng}/\text{kg}$  的添加回收率为91.12%~93.21%, 变异系数是6.01%~13.20%。方法的准确性、灵敏度均达到农药残留分析的要求。

**关键词** 油菜; 丁烯氟虫腈; 残留分析; 气相色谱

中图分类号 S481+.8 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2007)18-05344-02

## Studies on Analysis Method of Butylene Fipronil Residues in Rape

LIU Yu et al (College of Plant Protection, Shenyang Agricultural University, Shenyang, Liaoning 110161)

**Abstract** In the experiment of establishing the method of analyzing butylene fipronil residues in rape, the different extraction solvents at 60 ml were added with in the rape samples added with butylene fipronil at 0.05, 0.10, 0.50  $\mu\text{g}/\text{ml}$  and the effect of the different extraction solvents on the recovery rate of adding butylene fipronil residues were compared. Results showed that the extraction effect of acetonitrile was best. The extracts of butylene fipronil residues extracted by acetonitrile were purified by column chromatography (with the mixture of neutral alumina and activated carbon as filling materials) and determined by gas chromatography. The minimum detectable amount of fipronil in rape was  $2 \times 10^{-13} \text{g}$ . The recovery rate of adding butylene fipronil (0.05~0.50  $\text{ng}/\text{kg}$ ) residues varied from 91.12% to 93.21% and the coefficient of variation was from 6.01% to 13.2%. The accuracy and sensitivity of the method accorded with the requirements of residue analysis of pesticide.

**Key words** Rape; Butylene fipronil; Residue analysis; Gas chromatography

大连瑞泽农药股份有限公司在氟虫腈的基础上, 自主设计并合成了以丁烯氟虫腈(RZi-02-003)为代表的化合物。丁烯氟虫腈的杀虫活性与氟虫腈相当, 经研究对鱼的毒性降低了500~1000倍, 这是丁烯氟虫腈的一大优势。现在丁烯氟虫腈已经获得了国家和联合国知识产权组织的专利, 有望近期投产。其化学名为: 3-氟基-5-甲代烯丙基氨基-1-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-4-三氟甲基亚磺酰基吡啶。纯品为白色粉末, 熔点: 172~174 $^{\circ}\text{C}$ 。25 $^{\circ}\text{C}$ 时溶解度为: 水0.02  $\text{g}/\text{L}$ , 乙酸乙酯260.02  $\text{g}/\text{L}$ 。常温时对酸、碱稳定。原药经口、经皮试验均为低毒, Ames 试验及遗传毒性试验为阴性。丁烯氟虫腈对鳞翅目等多种害虫具有较高的活性, 特别是对水稻、蔬菜等作物上的害虫呈现出与氟虫腈同等的活性。同时, 由于该药剂对鱼类低毒, 为其在水稻、蔬菜上的应用开辟了更广的空间。对氟虫腈在蔬菜及土壤中的残留动态研究方法很普遍, 但对丁烯氟虫腈的研究, 尤其是用气相色谱方法检测其在蔬菜中的残留研究很少。因此, 发展快速、可靠、高灵敏度的农药残留分析方法显得极为重要。

## 1 材料与试验方法

### 1.1 仪器设备与试剂

**1.1.1 主要仪器。**岛津GC9A气相色谱仪, 配ECD检测器; EYELA ROTARY EVAPORATOR N1000 旋转蒸发器(TOKYO RIKAKIKAL CO, LTD); KQ2200 DB 型数控超声波清洗器(昆山市超声波仪器有限公司); 食品搅拌机; 玻璃层析柱(20 mm  $\times$  200 mm)。

**1.1.2 主要试剂。**丁烯氟虫腈标准品: 纯度 99%(大连瑞泽农药股份有限公司)。乙腈(分析纯, 北京化学试剂公司)、

丙酮、石油醚(60~90 $^{\circ}\text{C}$ )、乙酸乙酯(均为分析纯, 沈阳沈一精细化学品公司); 无水氯化钠(分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 无水硫酸钠550 $^{\circ}\text{C}$ , 烘4 h; 中性氧化铝(层析用, 200~300目), 550 $^{\circ}\text{C}$ 下活化4 h, 用前130 $^{\circ}\text{C}$ 烘4 h(国药集团化学试剂有限公司); 活性炭(粉状, 分析纯, 沈阳市试剂二厂), 130 $^{\circ}\text{C}$ 烘4 h; 蒸馏水。

### 1.2 实验方法

**1.2.1 标准曲线绘制。**用1/10000电子天平准确称取丁烯氟虫腈5.0  $\text{ng}$ , 溶于乙酸乙酯中, 配制成1.0  $\text{ng}/\text{ml}$ 的标准母液, 再逐级用乙酸乙酯稀释, 即可用于添加回收率实验和丁烯氟虫腈标准曲线的建立。以进样量为横坐标, 峰面积为纵坐标, 作标准曲线。

**1.2.2 农药的添加。**从试验地中采取新鲜油菜, 洗净, 切碎后放入食品搅拌机中搅拌成糊状, 分别称取20.0  $\text{g}$ 样品于具塞三角瓶中, 添加一定体积的丁烯氟虫腈工作曲线溶液, 混匀, 配制成不同的添加浓度, 每个浓度设置3个重复, 同时设置空白对照。计算回收率和相对标准偏差。

### 1.2.3 样品前处理。

**1.2.3.1 油菜样品。**在添加0.05、0.10、0.50  $\text{ng}/\text{kg}$ 丁烯氟虫腈的油菜样品中分别加入60 ml 乙腈, 再加入20  $\text{g}$ 无水硫酸钠, 置于超声波振荡10 min, 提取液过滤至盛有2  $\text{g}$  NaCl 的具塞三角瓶中, 剧烈震荡1 min, 静置5 min 待水相与乙腈相分层, 取乙腈相浓缩近干, 待过中性氧化铝柱净化。

**1.2.3.2 净化。**在玻璃层析柱内加入2  $\text{g}$ 无水硫酸钠、5  $\text{g}$ 中性氧化铝和活性炭的混合物(中性氧化铝: 活性炭=4.5:0.5, W/W)用30 ml 石油醚预淋后将样品上柱, 用40 ml 淋洗液(石油醚: 乙酸乙酯=5:3)淋洗, 收集淋洗液, 于旋转蒸发器中浓缩近干, 用石油醚定容5 ml, 供GC测定。

**1.2.4 GC-ECD 测定条件。**色谱柱: 5%SE30; 检测温度: 进样口温度270 $^{\circ}\text{C}$ , 检测器温度270 $^{\circ}\text{C}$ , 柱温200 $^{\circ}\text{C}$ ; 载气为高

作者简介 刘郁(1981-), 女, 辽宁鞍山人, 硕士研究生, 研究方向: 农药毒理。\* 通讯作者, 博士, 教授, 博士生导师, E-mail: jining-shan@163.com。

纯氮气(99.99%),载气流速50 ml/min,进样量2  $\mu$ l。

## 2 结果与分析

**2.1 标准曲线** 用0.01、0.05、0.10、0.50、1.00 ng/kg 的标准溶液进样分析,以进样量为横坐标,峰面积为纵坐标,作标准曲线(图1)。丁烯氟虫腓标准曲线溶液的进样量与色谱峰面积存在显著的线性关系,其线性方程为  $y = 4 \times 10^7 x - 272\,749$  ( $R^2 = 0.9978$ )。该测定条件下丁烯氟虫腓最小检出量为  $2 \times 10^{-13}$  g。丁烯氟虫腓标准样品色谱图见图2所示,该测定条件下,丁烯氟虫腓的保留时间为9.032 min。

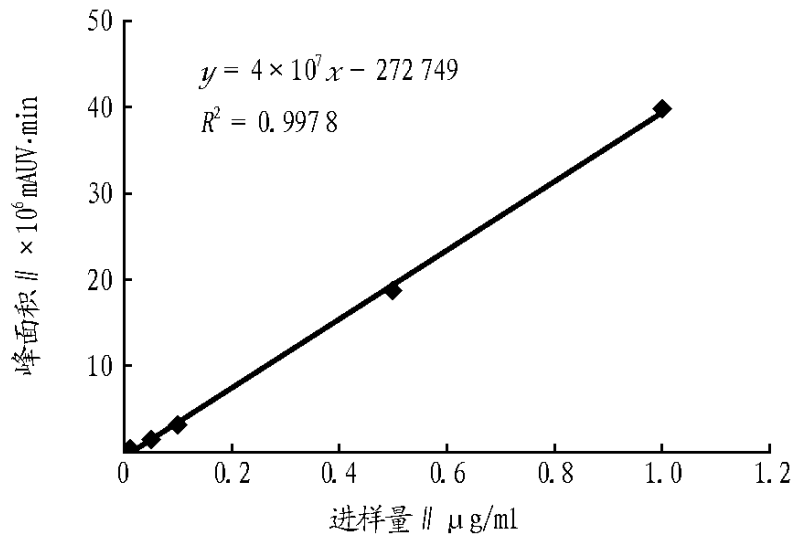


图1 丁烯氟虫腓标准曲线

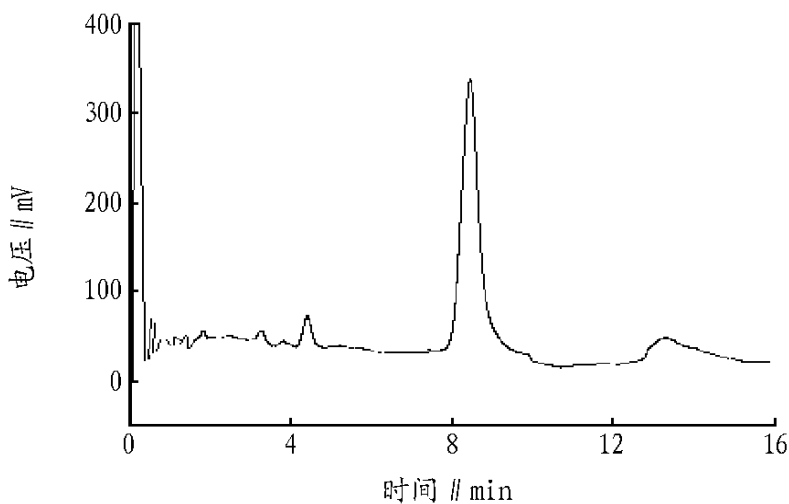


图2 丁烯氟虫腓标准样品色谱图

**2.2 提取方法的确立** 在添加浓度为0.05、0.10、0.50  $\mu$ g/ml 的油菜样品中分别加入60 ml 不同提取溶剂,比较不同提取溶剂对丁烯氟虫腓残留添加回收率的影响。结果表明(表1),乙腈提取效果最好。

在添加浓度为0.50 ng/kg 的油菜样品中加入60 ml 乙腈,比较机械振荡和超声波振荡两种提取方法对丁烯氟虫腓残留添加回收率的影响。结果表明,超声波振荡10 min 的回收率最高,平均回收率为98.55%。

**2.3 添加回收率实验** 在油菜中按丁烯氟虫腓标准工作曲线,添加浓度分别为0.05、0.10、0.50  $\mu$ g/ml。添加回收实验结果表明(表2),油菜中丁烯氟虫腓的添加回收率(0.05 ~ 0.50 ng/kg) 为91.12% ~ 93.21%,变异系数是6.01% ~ 13.20%。

该方法的准确性、精确性均达到农药残留分析的要求。

表1 不同提取溶剂对油菜中丁烯氟虫腓添加回收率结果的影响

提取溶剂	添加浓度	平均回收率	标准差	变异系数(CV)
	$\mu$ g/ml	%	(SD)	%
乙腈	0.05	91.12	5.48	6.01
	0.10	91.33	8.20	9.93
	0.50	93.21	10.62	13.20
丙酮	0.05	82.57	8.70	9.52
	0.10	83.64	8.67	10.36
	0.50	84.25	6.25	7.81
乙酸乙酯	0.05	78.33	9.09	9.86
	0.10	79.99	9.99	11.86
	0.50	80.99	7.18	8.87

表2 油菜中丁烯氟虫腓添加回收率实验结果

添加浓度	平均添加回收率	标准差	变异系数(CV)
$\mu$ g/ml	%	(SD)	%
0.05	91.12	5.48	6.01
0.10	91.33	8.2	9.93
0.50	93.21	10.62	13.20

## 3 结论与讨论

该研究建立的油菜中丁烯氟虫腓残留的分析方法,力求找出一个灵敏度高、重现性好、回收率高、简便快捷的测定方法,适合更广泛的推广和应用。具体体现在:在提取剂的筛选中,丁烯氟虫腓不溶于水,易溶于丙酮、乙腈、乙酸乙酯。乙腈与丙酮的提取效果均可满足农残分析的要求。但丙酮与水不易分离,又能大量提取植物组织中的油脂和色素,为下一步净化带来困难,而乙腈虽然价格稍贵,且浓缩时间长,但可同时提取多种农药,且操作简单,减少了实验步骤以及有机溶剂的用量,达到节约、省时的目的。该方法应用超声波振荡提取大大节约了分析时间,提取仅需要10 min 即可完成。该方法在柱层析净化中应用中性氧化铝作为柱填料,其价格比国外方法中常用的弗罗里硅土要便宜,特别在淋洗液的选择上,不再使用前人报道过的甲苯、苯以及其他含氯有机溶剂,所用的乙酸乙酯与石油醚具有相对较好的环境相容性,对操作者以及外界环境更加安全。

### 参考文献

- [1] 大连瑞泽农药股份有限公司. 新颖杀虫剂——丁烯氟虫腓[J]. 世界农药,2005,27(5):49.
- [2] 朱国念,吴金涛,刘乾开,等. 氟虫腓在模拟稻田生态系中降解途径的研究[J]. 农药学报,2000,6(2):52-56.
- [3] 涂立生. 氟虫腓的气相色谱分析[J]. 现代农药,2002(6):17,43.
- [4] 何芝兵. 氟虫腓在甘蓝和土壤中的残留分析方法[J]. 农药科学与管理,2000,21(3):17-19.
- [5] 操海群,施艳红,花日茂,等. 氟虫腓在番茄和土壤中残留分析方法的研究[J]. 安徽农业大学学报,2005,32(1):31-35.
- [6] 张艳. 农药残留分析中不同提取溶剂的评价[J]. 甘肃农业科技,2006(9):28-29.