

## 气相色谱法分析甘蓝及其土壤中的烯啶虫胺残留

张贵群<sup>1</sup>, 聂思桥<sup>2</sup>, 龙丽萍<sup>1</sup>, 曾东强<sup>1</sup>, 陈九星<sup>2\*</sup>, 杨辉<sup>3</sup>, 陈玲珑<sup>4</sup>

(1. 广西大学农学院, 广西 南宁 530004; 2. 湖南化工研究院国家农药创制工程技术研究中心, 湖南 长沙 410007; 3. 中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410083; 4. 湖南师范大学化学化工学院, 湖南 长沙 410081)

**摘要** :建立了气相色谱测定甘蓝植株和土壤中烯啶虫胺残留量的分析方法。样品采用丙酮-水(4:1, v/v)进行提取,经弗罗里硅土柱净化,用电子捕获检测器进行测定。实验结果表明,添加水平为0.02~2.00 mg/kg时,烯啶虫胺在甘蓝植株和土壤中的平均回收率分别为88.73%~94.13%和90.82%~96.27%,相对标准偏差分别为3.09%~7.39%和2.01%~4.92%;方法的最低检出限为0.02 mg/kg。该方法快速简便、灵敏度高、重现性好,可用于环境系统中烯啶虫胺残留量的检测分析。

**关键词** :气相色谱; 烯啶虫胺; 甘蓝; 土壤

中图分类号 :O658

文献标识码 :A

文章编号 :1000-8713(2010)11-1103-04

## Determination of nitenpyram residue in cabbage and soil using gas chromatography

ZHANG Guiqun<sup>1</sup>, NIE Siqiao<sup>2</sup>, LONG Liping<sup>1</sup>, ZENG Dongqiang<sup>1</sup>,  
CHEN Jiuxing<sup>2\*</sup>, YANG Hui<sup>3</sup>, CHEN Linglong<sup>4</sup>

(1. College of Agriculture, Guangxi University, Nanning 530004, China; 2. National Engineering Research Center for Agrochemicals, Hunan Research Institute of Chemical Industry, Changsha 410007, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering of Central South University, Changsha 410083, China; 4. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

**Abstract** : An analytical method for the determination of nitenpyram residue in cabbage and soil using gas chromatography was established. The nitenpyram residue was extracted from cabbage and soil with acetone-water (4:1, v/v), cleaned up by a Florisil column, and then detected by gas chromatography-electron capture detection (GC-ECD). At the spiked level range from 0.02 to 2.00 mg/kg, the average recoveries of nitenpyram were 88.73% - 94.13% and 90.82% - 96.27% with the relative standard deviations (RSDs) of 3.09% - 7.39% and 2.01% - 4.92% in cabbage and soil, respectively. The limit of detection of nitenpyram was 0.02 mg/kg. The method is fast, sensitive, simple, reproducible and practical for the determination of nitenpyram residue in environmental systems.

**Key words** : gas chromatography (GC); nitenpyram; cabbage; soil

烯啶虫胺又名吡虫胺,是继吡虫啉之后的第二代新烟碱类杀虫剂。1989年由日本武田公司创制开发,1995年在日本登记,随后在我国获得专利保护<sup>[1,2]</sup>,是目前最新的烟碱类杀虫剂之一,对害虫具有神经阻断作用,其杀虫机理与传统的杀虫剂有所不同。拟除虫菊酯类杀虫剂作用于昆虫神经轴突,有机磷、氨基甲酸酯类阻碍乙酰胆碱酯酶,而烯啶虫

胺作用于昆虫神经接合部后膜,通过与乙酰胆碱受体结合使昆虫异常兴奋,全身痉挛,麻痹而死<sup>[3]</sup>。烯啶虫胺具有高效、低毒、内吸和无交互抗性四大优点,是防治同翅目及半翅目害虫的优良药剂,可广泛应用于粮谷、蔬菜、水果和茶树上防治各种稻飞虱、蚜虫、蓟马、白粉虱、烟粉虱、叶蝉、蓟马等刺吸式口器害虫,对传统杀虫剂已产生抗性的害虫有较好的

\* 通讯联系人:陈九星,研究员,从事农药残留分析。Tel:(0731)85959029, E-mail:cjx1964\_1@163.com.

基金项目:农业部农药残留试验项目(编号2009P469)。

收稿日期:2010-08-12

防治效果 ;同时烯啶虫胺毒性低 ,对植物安全 ,对环境无影响<sup>[4]</sup> ,符合绿色无公害农业生产需要 ,是至今烟碱类农药发展最新产品之一 ,有很好的开发前景。目前国内外有关烯啶虫胺分析方法的研究主要集中在其加工产品及混剂的检测方法上。而对烯啶虫胺在环境介质和生物样品中的残留分析检测方法研究较少。在国外 ,Tsumura<sup>[5]</sup>、Obana 等<sup>[6,7]</sup>先后报道了烯啶虫胺及其代谢物的检测(其中仅代谢物的检测为气相色谱法(GC))和啶虫咪、吡虫啉及烯啶虫胺在蔬菜和水果中的残留测定 ,但多数采用高效液相色谱法(HPLC)测定。在国内 ,对烯啶虫胺的原药和可溶性液剂的测定也都是采用 HPLC<sup>[8-10]</sup> ;路彩红等<sup>[11]</sup>采用超高效液相色谱-串联质谱法测定棉花及其土壤中的烯啶虫胺残留 ,至今未见采用 GC 进行测定的报道。本文以弹性石英毛细管柱作为分析柱 ,采用气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)检测的外标法较为系统地研究了烯啶虫胺在甘蓝和土壤环境中的残留量 ,操作简便 ,所用仪器设备均为实验常用设备 ,最低检出限为 0.02 mg/kg ,低于日本肯定列表中规定的烯啶虫胺在甘蓝中的最高允许残留量(MRL)0.03 mg/kg<sup>[12]</sup> ,为我国甘蓝种植地科学合理使用烯啶虫胺以及在甘蓝中的残留限量标准的制定提供了依据。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

GC-2010 型气相色谱仪(日本岛津公司)、AOC-20i+s 型自动进样器(日本岛津公司)、RE-52A 型旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂)、HY-B1 型回旋振荡器(江苏省金坛市医疗仪器厂)、MIKRO 22R 台式冷冻离心机(德国赫提驰公司)。

烯啶虫胺标准品(纯度大于 99.0%) ;乙腈、氨水、二氯甲烷、丙酮均为分析纯试剂 ;无水硫酸钠(用前于 400 °C 下烘 4 h) ;佛罗里硅土(用前于 650 °C 下活化 3 h ,再加 5% 的水去活)。

### 1.2 样品的提取及净化

#### 1.2.1 甘蓝植株的提取

称取已捣碎的植株样品 20 g 于 100 mL 具塞锥形瓶中 ,加入 50 mL 提取液(丙酮-水(4:1, v/v)) ,回旋振荡提取 30 min ,用带布氏漏斗的抽滤瓶抽滤 ,无损转移至 250 mL 分液漏斗中 ,加入 20 mL 5% 氯化钠溶液 ,以二氯甲烷 30 mL × 3 萃取 ,有机相经无水硫酸钠过滤至 250 mL 圆底烧瓶中 ,于 45 °C 水浴中真空旋转蒸发至近干 ,冷却后用 2 mL 丙酮溶解定容 ,待净化。

#### 1.2.2 土壤的提取

称取 20 g 土壤 ,加入 50 mL 提取液(丙酮-水(2:1, v/v)) ,回旋振荡提取 1 h ,超声波振荡提取 10 min ,用带布氏漏斗的抽滤瓶抽滤 ,无损转移至 250 mL 分液漏斗中 ,加入 20 mL 5% 氯化钠溶液 ,以二氯甲烷 30 mL × 3 萃取 ,有机相经无水硫酸钠过滤至 250 mL 圆底烧瓶中 ,于 45 °C 水浴中旋转蒸发至近干 ,冷却后用 2 mL 丙酮溶解定容 ,待净化。

#### 1.2.3 净化

玻璃柱(200 mm × 20 mm)中依次装入 8 g 无水硫酸钠、5 g 佛罗里硅土、8 g 无水硫酸钠 ,不断地用吸耳球轻轻敲打使填充致密。以甲醇为淋洗液 ,先用 20 mL 预淋洗玻璃柱 ,弃去流出液 ,将样品倒入玻璃柱中 ,再用 10 mL × 5 淋洗液淋洗 ,收集洗出液于圆底烧瓶中 ,旋转蒸发至干后 ,冷却后用 2 mL 丙酮溶解定容 ,待测定。

### 1.3 气相色谱条件

色谱柱 :HP-1 毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm) ;汽化温度 :280 °C ;检测温度 :290 °C ;柱温升温程序 :见表 1 中的程序 I ;柱流量(高纯氮) :1.5 mL/min ;吹扫气流量 :3 mL/min ;尾气流量 :30 mL/min ;ECD 电流 :1 nA ;进样量 :1 μL ;分流比 8:1。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱条件的优化

在实际检测中 ,既要保证待测物的完全分离 ,又要保证所有组分流出色谱柱 ,且分析时间越短越好。对于组成复杂的样品 ,常需要采用程序升温分离。在检测甘蓝和土壤提取样时 ,既要考虑目标物(烯

表 1 升温程序对烯啶虫胺保留时间( $t$ )和分离度( $R_s$ )的影响  
Table 1 Effects of temperature program on the retention time ( $t$ ) and resolution ( $R_s$ ) of nitenpyram

Program	Sample	$t_R$ /min	$R_s$
I	cabbage	13.70	2.64
	soil	13.70	2.81
II	cabbage	9.99	2.28
	soil	9.99	2.44
III	cabbage	5.66	1.36
	soil	5.66	1.54
IV	cabbage	3.71	1.17
	soil	3.71	1.28

I : starting at 150 °C (held for 16 min) , then heating at 25 °C/min to 280 °C (held for 4 min). II : starting at 160 °C (held for 10 min) , then heating at 25 °C/min to 280 °C (held for 4 min). III : starting at 180 °C (held for 11.5 min) , then heating at 25 °C/min to 280 °C (held for 4 min). IV : starting at 200 °C (held for 11.5 min) , then heating at 25 °C/min to 280 °C (held for 4 min).

啶虫胺)与可能共存的杂质分离完全,又要考虑节约分析时间。经多次实验(见表 1),最终选定升温程序为初温 150 ℃,保持 16 min,以 25 ℃/min 升至 280 ℃,保持 4 min。

## 2.2 提取溶剂的选择

分别选用了水、丙酮-水、乙腈-水、丙酮-氨水、乙腈-氨水作为提取剂,其中后面 4 种混合溶液的体积比都为 4:1。以水作为提取剂萃取时乳化现象严重,且回收率很低(仅 60%);以其他 4 种混合溶液作为提取液的回收率都在 90% 以上,符合残留实验标准。考虑到乙腈的价格比较高,且毒性比丙酮大,所以本实验选丙酮-水作为提取剂。

## 2.3 柱净化淋洗条件的选择

分别以丙酮-二氯甲烷(4:6, v/v)、丙酮-正己烷(8:2, v/v)、丙酮、甲醇对提取样品进行淋洗,每次淋洗 10 mL,共淋洗 5 次。前 3 种溶液淋洗的回收率都低于 70%(分别为 36%、43% 和 65%),且与杂质分离的效果不理想,而用甲醇进行淋洗,前 5 次淋洗的回收率分别为 21.14%、36.24%、24.8%、7.66% 和 5.38%,前 50 mL 的总淋洗回收率达 95.3%,且与杂质分离良好,符合残留试验要求。因此本文选用甲醇作为淋洗液,用量为 50 mL。

## 2.4 标准工作曲线和检出限

称取一定量的烯啶虫胺标准品,用丙酮配制一定质量浓度的烯啶虫胺母液,再用丙酮稀释配制质量浓度为 14.46、7.23、1.446、0.723、0.1446 mg/L 系列标准液,各取 2 mL 分别加入 20 g 甘蓝空白基质和土壤基质中,按照 1.2 节的方法进行提取、净化并最终定容至 2 mL,在 1.3 节色谱条件下进样 1  $\mu$ L 进行分析,以烯啶虫胺的进样浓度( $x$ , mg/L)为横坐标、峰面积( $y$ ,  $\mu$ V)为纵坐标进行线性回归。烯啶虫胺在 14.46 ~ 0.1446 mg/L 范围内,甘蓝基质中的线性方程为  $y = 163\,031x - 207.93$ ,相关系数为 0.9998;土壤基质中的线性方程为  $y = 159\,733x - 66.08$ ,相关系数为 0.9998。

配制足够低浓度的实际样品进行测定,当信噪比( $S/N$ )为 3 时,烯啶虫胺在甘蓝及其土壤中的最低检出限均为 0.02 mg/kg。

## 2.5 准确度和精密度

称取甘蓝植株和土壤(土壤样本在检测前测定水分含量,结果以干重计)样本,添加烯啶虫胺标准品,分别在 3 个添加水平(0.02、0.20、2.00 mg/kg)下进行加标回收测定,每个浓度水平在 1 d 内重复测定 5 次,在 3 d 内每天重复测定 5 次,考察日内和日间的准确度(以加标回收率计)和精密度(以相对标准偏差(RSD)计),结果见表 2。由表 2 可见,在 0.02 ~ 2.00 mg/kg 添加水平范围内,烯啶虫胺在甘蓝植株中的日内和日间平均添加回收率为 90.04% ~ 94.13% 和 88.73% ~ 91.93%,RSD 为 4.93% ~ 7.39% 和 3.09% ~ 5.88%;在土壤中的日内和日间平均回收率为 92.23% ~ 96.27% 和 90.82% ~ 93.40%,RSD 为 2.01% ~ 4.92% 和 2.84% ~ 4.12%,说明方法满足本残留试验的基本要求。在优化的条件下测定烯啶虫胺标样及样品的色谱图见图 1。

经气相色谱-质谱确证,甘蓝及土壤样品中目标峰的特征碎片离子峰与烯啶虫胺标样一致。

## 2.6 GC 与 HPLC 的测定结果对比

称取 2010 年湖南的甘蓝及土壤样品各 3 份,按 1.2 节方法提取、净化、进样(HPLC 法用 2 mL 甲醇定容)。参照文献[10],采用 HPLC 测定其残留量,并与采用本文建立的 GC 测定的结果进行比对,结果基本吻合(见表 3)。试验中发现采用 HPLC 测定甘蓝及其土壤中的烯啶虫胺时,为避免共存杂质的干扰,流动相乙腈-水的比例为 20:80(v/v)时,目标峰烯啶虫胺的出峰时间为 22 min,在目标峰流出后,还要改变流动相乙腈-水的比例为 95:5 使其他极性相对较弱的杂质流出色谱柱,致使每一个样品的分析周期达到了 45 min;且由于流动相为梯度洗脱,目标峰保留时间有一定的变化。因此可以看出采用本文建立的 GC 法更简便、快速。

表 2 烯啶虫胺在甘蓝和土壤中的添加回收率

Table 2 Recoveries and relative standard deviations (RSDs) of spiked nitenpyram in cabbage and soil

Sample	Added/(mg/kg)	Intra-day ( $n = 5$ )		Inter-day ( $n = 3$ )	
		Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%
Cabbage	0.02	90.04	4.93	88.73	3.09
	0.20	91.90	7.39	89.63	5.88
	2.00	94.13	5.36	91.93	4.11
Soil	0.02	92.35	4.92	92.04	4.12
	0.20	92.23	2.82	90.82	4.06
	2.00	96.27	2.01	93.40	2.84

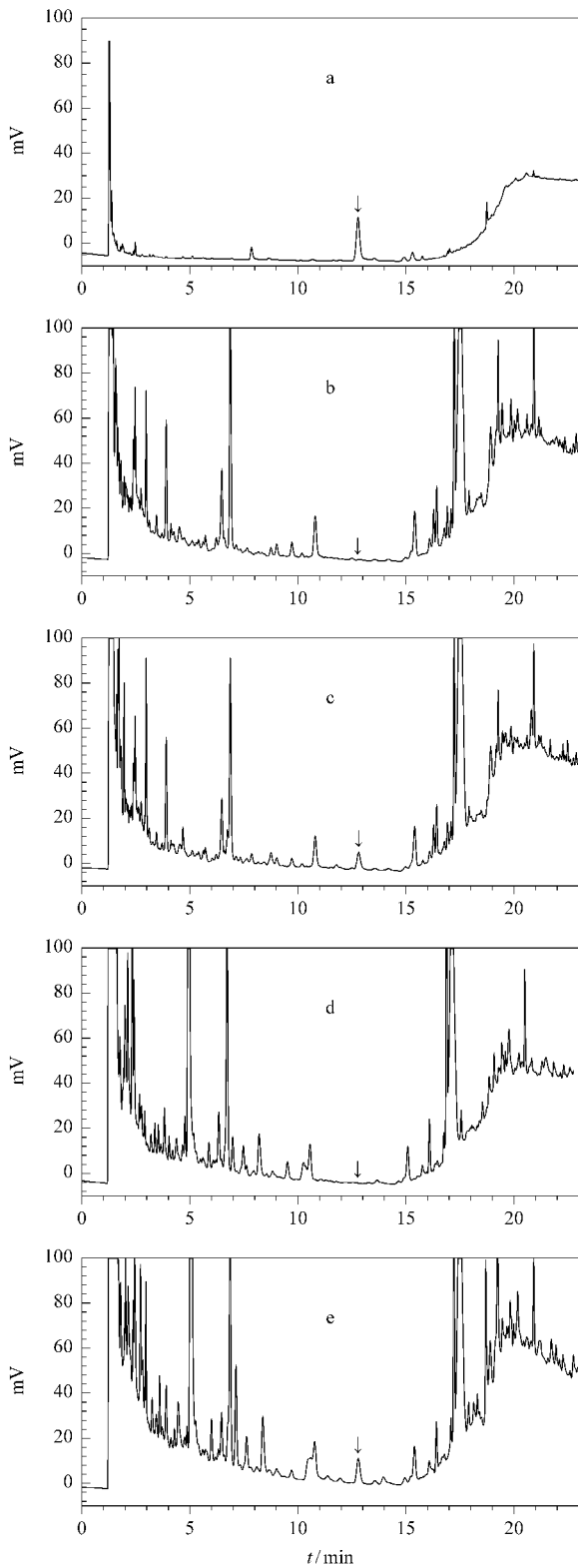


图 1 烯啶虫胺标准溶液、土壤和甘蓝样品的典型色谱图

Fig. 1 Chromatograms of nitenpyram standard solution, soil and cabbage samples

a. nitenpyram standard solution (0.2 mg/L); b. blank soil; c. blank soil spiked with nitenpyram standard (0.02 mg/kg); d. blank cabbage; e. blank cabbage spiked with nitenpyram standard (0.02 mg/kg).

表 3 气相色谱法与高效液相色谱法测定样品中烯啶虫胺的结果比对

Table 3 Comparison of GC and HPLC for determination of nitenpyram in samples

Sample	GC/(mg/kg)	HPLC/(mg/kg)	Relative error/%
Cabbage 1	0.2763	0.2603	+6.14
Cabbage 2	0.0569	0.0588	-3.23
Cabbage 3	0.0271	0.0294	-7.80
Soil 1	0.0400	0.0425	-5.88
Soil 2	0.0387	0.0397	-2.52
Soil 3	0.0336	0.0319	+5.33

### 3 结语

建立了采用 GC-ECD 测定甘蓝及其土壤中烯啶虫胺残留量的分析方法。方法具有操作简便、准确度和灵敏度高的特点。在添加水平为 0.02 ~ 2.00 mg/kg 的甘蓝和土壤基质中,添加回收率分别为 88.73% ~ 94.13% 和 90.82% ~ 96.27%,最低检出限为 0.02 mg/kg,低于日本肯定列表中烯啶虫胺在甘蓝上的最高允许残留量(0.03 mg/kg)。该方法适用于环境系统中的烯啶虫胺的残留检测分析。

### 参考文献:

- [1] Pesticide Science and Administration (农药科学与管理), 2005, 26(11): 46
- [2] Li J, Zhou C R, She Y H. Henan Chemical (李建, 周彩荣, 余永红. 河南化工), 2004(8): 4
- [3] Tang Z H, Tao L M, Li Z. Chinese Journal of Pesticide Science (唐振华, 陶黎明, 李忠. 农药学报), 2006, 8(4): 291
- [4] Chen J F, Chen Z L. Practical Preventive Medicine (陈坚峰, 陈志莲. 实用预防医学), 2007, 14(5): 1584
- [5] Tsumura Y, Nakamura Y, Tonogai Y, et al. J Food Hyg Soc Jpn, 1998, 39(2): 127
- [6] Obana H, Okihashi M, Akutsu K, et al. J Agric Food Chem, 2002, 50: 4464
- [7] Obana H, Okihashi M, Akutsu K, et al. J Agric Food Chem, 2003, 51: 2501
- [8] Wu P, Lin B, Liu J M. Agrochemicals (吴培, 林波, 刘敬民. 农药), 2008, 47(6): 434
- [9] Duan T T, Wei J. Guizhou Agricultural Sciences (段婷婷, 魏进. 贵州农业科学), 2008, 36(5): 89
- [10] Wang Z M. Modern Agrochemicals (王志敏. 现代农药), 2007, 6(1): 29
- [11] Lu C H, Liu X G, Dong F S, et al. Environmental Chemistry (路彩红, 刘新刚, 董丰收, 等. 环境化学), 2010, 29(4): 614
- [12] Zhang Z H. Standards of Rational Use of Pesticides and Maximum Residue Limits. Beijing: Chemical Industry Press (张志恒. 农药合理使用规范和最高残留限量标准. 北京: 化学工业出版社), 2007