

◆ 环境与残留 ◆

# 威百亩在黄瓜和土壤中的残留分析方法

齐涓菲, 乔琳, 查欣欣

(江苏省农药产品质量监督检测站有限公司, 南京 210046)

**摘要:**建立了威百亩在黄瓜和土壤中的残留分析方法。样品中威百亩加热转化为异硫氰酸甲酯, 通过气相色谱测定异硫氰酸甲酯质量分数, 折算出样品中威百亩质量分数。结果表明:异硫氰酸甲酯线性范围为0.05~10 mg/L, 线性相关系数为0.999 8;威百亩在黄瓜及土壤样品中的平均回收率为78%~93%, 变异系数为0.80%~5.42%。方法符合农药残留检测要求。

**关键词:**威百亩;异硫氰酸甲酯;黄瓜;土壤;气相色谱;残留分析

中图分类号:TQ 450.2<sup>+</sup>63 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2018.03.011

## Analytical Method of Metam-sodium Residue in Cucumber and Soil

QI Juan-fei, QIAO Lin, ZHA Xin-xin

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

**Abstract:** Using gas chromatography, the determination of metam-sodium residue in cucumber and soil was described. Metam-sodium in the sample was converted to methyl isothiocyanate, then the extracts were determined by GC. The amount of metam-sodium was calculated based on the measured values of methyl isothiocyanate. The results showed that at the concentration of 0.05-10 mg/L, the linear correlation was 0.999 8. The average recoveries of the method were 78%-93%, the relative standard deviations were 0.80%-5.42%.

**Key words:** metam-sodium; methyl isothiocyanate; cucumber; soil; GC; residual analysis

威百亩(metam-sodium), 分子式 $C_2H_4NNaS_2$ , 化学名称甲基二硫代氨基甲酸钠, 相对分子质量129.2。其在水中的溶解度为722 g/L(20℃), 在丙酮、乙醇、二甲苯中的溶解度小于5 g/L。威百亩具有二硫代氨基甲酸酯结构, 在土壤中通过降解为异硫氰酸甲酯而发挥作用。威百亩通常用作土壤熏蒸剂, 播前土壤处理, 能有效杀灭根结线虫、土壤害虫、杂草及多种土传病害, 从而获得洁净及健康的土壤<sup>[1]</sup>。其适合在温室、大棚、塑料拱棚中使用, 用于花卉、烟草、中草药、生姜、山药等经济作物。其分解物异硫氰酸甲酯对大鼠的急性经口LD<sub>50</sub>值为72~220 mg/kg, 毒性中等。因此, 有必要对威百亩残留量进行检测<sup>[1]</sup>。目前, 威百亩分析方法以液相色谱法居多, 本文对大棚黄瓜中威百亩残留进行气相色谱分析方法研究。样品前处理简单, 溶剂与样品用量少。方法测定灵敏度高, 线性范围宽, 回收率较好, 具有

精密、准确、简便、快速的特点, 能满足黄瓜和土壤中农药残留分析要求。

## 1 材料与方法

### 1.1 检测方法原理

黄瓜、土壤中的威百亩在水中加热至70℃, 转化为异硫氰酸甲酯, 样品经乙酸乙酯萃取。通过气相色谱仪测定萃取液中异硫氰酸甲酯质量分数, 折算出样品中威百亩的质量分数。

### 1.2 仪器与试剂

岛津GC-2010气相色谱仪(FTD检测器), 带GC solution色谱工作站、AOC-20i自动进样器, 色谱柱: RTX-wax(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)毛细管柱; BUCHI Rotavapor R-114旋转蒸发器; SHB-3A循环水多用真空泵; KQ-3200超声波清洗器; HY-6双层摇瓶机; BS110S电子天平。

收稿日期: 2017-12-05

作者简介: 齐涓菲(1985—), 女, 南京市人, 主要从事农药残留分析工作。E-mail: 271402418@qq.com

乙酸乙酯(分析纯)、纯水、消泡剂等。异硫氰酸甲酯标准品(质量分数98%),江苏省农药产品质量监督检测站有限公司提供。

### 1.3 色谱条件

毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm), 进样口温度 250℃, 检测器温度 250℃, 柱温 60℃, 保持15 min; 总流量 6.5 mL/min; 尾吹气流量 3.0 mL/min; 分流比 2:1, 进样量 2.0 μL。

异硫氰酸甲酯标准品气相色谱图见图1。

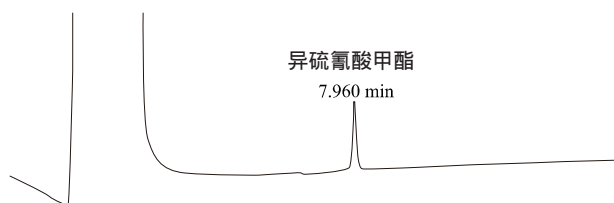


图1 标准品气相色谱图

### 1.4 样品前处理

分别准确称取黄瓜、土壤样品20 g, 置于250 mL浓缩瓶中, 加入50 mL纯水、1 mL消泡剂, 在70℃水浴中回流40 min, 降至室温后用20 mL乙酸乙酯冲洗冷凝管至反应后的浓缩瓶中。将浓缩瓶中的液体转移至盛有15 g氯化钠的分液漏斗中, 剧烈振荡萃取, 收集有机层, 待测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 方法的线性相关性

准确称取质量分数为98%的异硫氰酸甲酯标准品0.010 2 g于10 mL容量瓶中, 乙酸乙酯定容, 配制质量浓度1 000 mg/L的异硫氰酸甲酯标样母液, 再用乙酸乙酯稀释配制10.00、5.00、1.00、0.50、0.10、0.05 mg/L系列标样溶液。在1.3气相色谱条件下进行测定, 以异硫氰酸甲酯标样溶液质量浓度与对应色谱峰面积作标准曲线。得异硫氰酸甲酯线性方程为  $y=29\ 723 x+792.47$ ,  $R^2=0.999\ 8$ 。方法线性关系良好, 见图2。

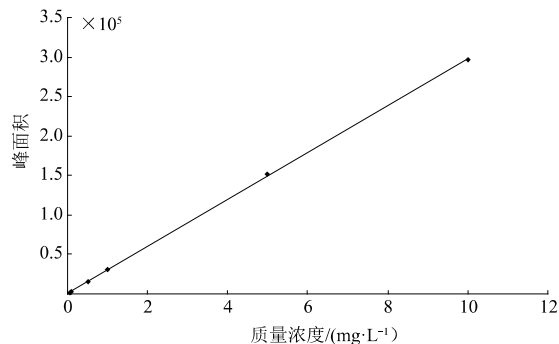


图2 异硫氰酸甲酯标准曲线

黄瓜、土壤中异硫氰酸甲酯的最低检测浓度均为0.05 mg/kg, 异硫氰酸甲酯最小检出量为  $1.0 \times 10^{-10}$  g。

### 2.2 威百亩转化率

试验考察威百亩至异硫氰酸甲酯转化率, 威百亩与异硫氰酸甲酯的折算系数为2.204, 试验结果见表1。

表1 威百亩的转化率

| 质量分数/(mg·kg <sup>-1</sup> ) |        | 转化率/% | 平均转化率/% | 相对标准偏差/% |
|-----------------------------|--------|-------|---------|----------|
| 威百亩                         | 异硫氰酸甲酯 |       |         |          |
| 1.000                       | 0.453  | 99.8  |         |          |
| 1.000                       | 0.439  | 96.7  | 98.8    | 1.79     |
| 1.000                       | 0.452  | 99.7  |         |          |

### 2.3 添加回收率与相对标准偏差

按照上述前处理方法及测定步骤, 称取空白黄瓜、土壤进行添加回收率试验, 回收率结果见表2。由表2可知, 当添加质量分数为0.05、0.5、1.0 mg/kg时, 威百亩平均回收率为78%~93%, 变异系数范围为0.80%~5.42%。本试验的分析方法符合农药残留分析要求<sup>[2]</sup>。黄瓜、土壤空白样品及威百亩添加色谱图见图3~图6。

表2 方法回收率试验结果

| 空白样品 | 添加水平/(mg·kg <sup>-1</sup> ) | 回收率/% |    |    |    |    | 平均回收率/% | RSD/% |
|------|-----------------------------|-------|----|----|----|----|---------|-------|
|      |                             | 1     | 2  | 3  | 4  | 5  |         |       |
| 黄瓜   | 0.05                        | 98    | 90 | 96 | 86 | 95 | 93      | 5.42  |
|      | 0.50                        | 90    | 89 | 88 | 90 | 89 | 89      | 0.80  |
|      | 1.00                        | 89    | 87 | 88 | 89 | 88 | 89      | 0.84  |
| 土壤   | 0.05                        | 90    | 88 | 80 | 87 | 86 | 86      | 4.28  |
|      | 0.50                        | 80    | 87 | 88 | 79 | 87 | 84      | 4.95  |
|      | 1.00                        | 79    | 78 | 76 | 80 | 75 | 78      | 2.90  |

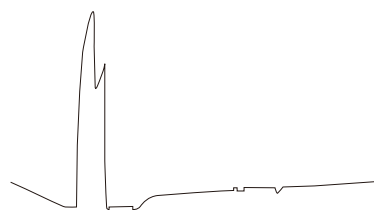


图3 土壤空白色谱图

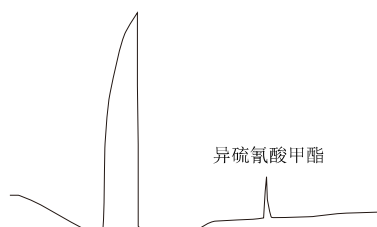


图4 土壤添加色谱图

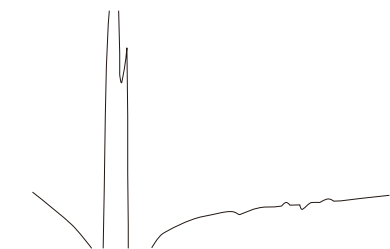


图5 黄瓜空白色谱图

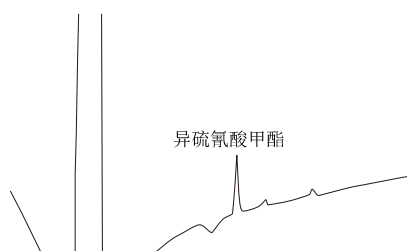


图6 黄瓜添加色谱图

### 3 结论

建立了气相色谱法测定黄瓜中威百亩残留。在添加质量分数为0.05、0.5、1.0 mg/kg时,方法的灵敏度、准确度达到农药残留分析要求,方法的平均回收率为78%~93%,变异系数为0.80%~5.42%。该方法准确可靠,样品前处理过程简单,适用于实际检测工作。该方法也可为其它农产品中威百亩残留量的测定提供参考。

#### 参考文献

- [1] Tomlin C D S. The e-Pesticide Manual [DB/CD]. 16th ed. Brighton: British Crop Production Council, 2011: 565.
- [2] 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. (责任编辑: 顾林玲)

(上接第 32 页)

雾剂的国家标准。该配方各组分来源广泛,制备工艺简单,成本低廉,具有较好的开发前景。另外,有效成分由杀菌剂嘧菌酯、咪鲜胺和抗生素类杀虫剂阿维菌素复配而成,15%阿维菌素·嘧菌酯·咪鲜胺热雾剂可用于防治橡胶树白粉病等病害和螨类害虫。该制剂田间防治效果、环境影响和毒性有待进一步研究。

#### 参考文献

- [1] 郑肖兰,王萌,郑服丛,等.一种新型防治橡胶树主要叶部病害热雾剂的研制[J].现代农药,2011,10(2):19-22.
- [2] 蒙平.海南橡胶树主要病虫害及防控技术初探[J].农业灾害研究,2012,2(3):20-22.
- [3] 李涛,王树明,张勇,等.橡胶炭疽病、六点始叶螨发生规律及其相关性研究[J].广东农业科学,2016,43(4):104-110.
- [4] Mondal G C, Sethuraj M R, Sinha R, et al. Pests and Diseases of Rubber in North East India [J]. Indian Journal of Hill Farming, 1994, 7 (1): 41-50.

- [5] 余树华,张宇,王萌,等.15%嘧啶酮热雾剂防治橡胶树白粉病田间试验[J].热带农业科学,2011,32(5):56-58;80.
- [6] 王明,李四有,徐扬川.两种热雾剂防治橡胶六点始叶螨药效试验[J].热带农业工程,2014,38(4):9-11.
- [7] 郭武棣.农药剂型加工丛书——液体制剂[M].3版.北京:化学工业出版社,2003:165-185.
- [8] Luckham P F. The Physical Stability of Suspension Concentrates with Particular Reference Pharmaceutical and Pesticide Formulations [J]. Pest Management Science, 1989, 25 (1): 25-34.
- [9] 黄乾龙,周一万,马志卿,等.植物源杀螨剂40%川芎油·冬青油环保型乳油的研制[J].西北林学院学报,2013,28(3):155-160.
- [10] 张宇,王萌,杨叶,等.防治橡胶树白粉病15%乙噻酚磺酸酯热雾剂的研制[J].中国热带农业,2011(4):45-47.
- [11] 马长里,侯东艳.250 g/L苯醚甲环唑乳油配方研究 [J].河北化工,2011,34(2):40-41;58.
- [12] 骆焱平,宋薇薇.农药制剂加工技术[M].北京:化学工业出版社,2015:188-191.

(责任编辑:柏亚罗)

## 拜耳 Movento(螺虫乙酯)在意大利获紧急豁免使用

意大利已经同意拜耳作物科学公司杀虫剂Movento紧急豁免用于柿子,防治蜡蚧(*Ceroplastes ceriferus*和*C. japonicas*)、粉蚧(*Pseudococcus viburni*)、褐盔蜡蚧(*Lecanium corni*)。此次紧急豁免使用期为4月24日至8月21日。Movento为悬浮剂产品,有效成分为螺虫乙酯(spirotetramat)。2011年底,Movento获得意大利登记,用于20多种作物,包括鲜食葡萄、葡萄、柑橘、仁果、瓜类、甘蓝、莴苣等,防治蚜虫和粉虱。2017年,Movento即已获得同样的豁免使用权。

螺虫乙酯为螺环季酮酸类杀虫杀螨剂,通过抑制脂质生物合成而起效。其对各种刺吸式口器害虫有效,其中包括蚜虫、蝉、蓟马、木虱、粉蚧、粉虱、介壳虫等。(顾林玲译自《AGROW》)