

◆ 环境与残留 ◆

小麦植株中叶菌唑残留测定方法

李如美,戴 争,李瑞娟,李丹丹,高宗军*

(山东省农业科学院 植物保护研究所,山东省植物病毒学重点实验室,济南 250100)

摘要:采用高效液相色谱建立小麦植株中叶菌唑残留测定方法。分别以乙腈、二氯甲烷为提取溶剂,通过Bond Elut Carbon固相萃取柱净化,SB-C₁₈色谱柱分离,Agilent 1260高效液相色谱仪测定。结果表明,当叶菌唑质量浓度为0.1~10.0 mg/L时,其质量浓度与色谱峰面积呈线性关系,相关系数为0.999 9。乙腈超声离心法的平均回收率为90.40%~98.39%,相对标准偏差为1.62%~5.10%;二氯甲烷萃取法的平均回收率为91.34%~95.00%,相对标准偏差为0.86%~3.89%。2种试验方法均容易操作,且灵敏度高。

关键词:叶菌唑;残留;小麦植株;提取方法;高效液相色谱;测定

中图分类号:TQ 450.2+63 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2018.06.013

Determination of Residual Metconazole in Wheat Plant

Li Ru-mei, Dai Zheng, Li Rui-juan, Li Dan-dan, Gao Zong-jun*

(Key Laboratory for Plant Virology of Shandong, Institute of Plant Protection, Shandong Academy of Agricultural Sciences, Jinan 250100, China)

Abstract: To analyze the feasibility of metconazole residues in wheat with acetonitrile ultrasonic centrifugation extraction method and dichloromethane extraction method, the samples were extracted by acetonitrile or dichloromethane, purified by the Bond Elut Carbon extraction column, separated by SB-C₁₈ chromatographic column, then determined by HPLC. The results showed that there was a significant linear relationship between the concentration of metconazole and the chromatographic peak area at the concentration of 0.1-10.0 mg/L. The average recoveries of acetonitrile ultrasonic centrifugation extraction method were 90.40%-98.39%, and the relative standard deviations were 1.62%-5.10%. The average recoveries of dichloromethane extraction method were 91.34%-95.00%, and the relative standard deviations were 0.86%-3.89%. Two methods were easy to operate and had high sensitivity.

Key words: metconazole; residue; wheat plant; extraction method; HPLC; determination

叶菌唑(metconazole)是一种对非靶标生物毒性低,挥发性小,用量少,杀菌活性高的新型、广谱、内吸性三唑类杀菌剂,可有效防治小麦赤霉病、白粉病以及锈病等禾谷类作物病害。叶菌唑是生产上控制小麦病害的重要杀菌剂品种^[1-2]。小麦作为重要的粮食作物,在中国人餐桌上的呈现形式多种多样。因此,优质小麦种植的意义深远,小麦的安全生产备受关注。实现优质小麦的无公害生产,提高国

际市场的竞争力,增加农民收入,是我国现代农业发展的必然趋势。目前,国内外针对叶菌唑的残留分析报道多关于肉类、水果及谷物,检测方法主要包括气相色谱-氮磷检测器法、气相色谱-质谱法、气相色谱-串联质谱法以及高效液相色谱-串联质谱法等^[3-6]。本研究以小麦为试验对象,建立乙腈超声离心法、二氯甲烷萃取法2种提取方法,通过高效液相色谱探索方法的可行性,为小麦植株中叶菌

收稿日期:2018-07-03

基金项目:国家重点研发计划“化学农药协同增效技术及产品研发”(2016YFD0200500),山东省农业科学院创新工程项目

作者简介:李如美(1981—),女,山东省泰安市人,助理研究员,博士。研究方向:农药及昆虫毒理学。E-mail: rumeili0815@163.com

通讯作者:高宗军,男,副研究员。研究方向:农药及环境毒理学。E-mail: gaozongjun@163.com

唑的测定提供更多的方法选择。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent 1260高效液相色谱仪,安捷伦科技有限公司;BHWY-2102C变频摇床,宁波赛福实验仪器有限公司;Z326K高速冷冻离心机,德国HERMLE公司;SQP百分之一电子天平、BSA224S-CW万分之一电子天平,赛多利斯科学仪器有限公司。

叶菌唑标准品(99.5%),Dr. Ehrenstorfer公司;叶菌唑原药(95%)江苏耕耘化学有限公司提供;丙酮(色谱纯),美国TEDIA公司;乙腈(色谱纯),禹王试剂,山东禹王和天下新材料有限公司;二氯甲烷(分析纯),天津市富宇精细化工有限公司;纯水。

1.2 标样溶液的配制

准确称取0.010 1 g叶菌唑标准品于100 mL棕色容量瓶中,色谱纯甲醇溶解定容,配制成100 mg/L叶菌唑标样储备液,再用色谱纯甲醇梯度稀释配制质量浓度分别为0.1、0.5、1.0、2.0、5.0和10.0 mg/L的标样工作溶液。

1.3 小麦样品的前处理

1.3.1 乙腈超声离心法

用百分之一电子天平称取10.00 g经匀浆处理的小麦植株浆液,置于50 mL离心管中,加入20 mL乙腈,经超声提取,高速冷冻离心机以4 000 r/min离心处理5 min。取上清液至100 mL具塞量筒,重复3次,过滤合并3次离心所得上清液。向具塞量筒中加入7 g无水氯化钠,振荡2 min,静置1 min,再振荡1 min,静置40 min。取30 mL提取液于50 mL鸡心瓶中,经旋转蒸发仪50℃旋转浓缩近干,用正己烷+丙酮(体积比95:5)定容至5 mL,待净化。

1.3.2 二氯甲烷萃取法

称取10.00 g经匀浆处理的小麦植株浆液至100 mL分液漏斗中,向分液漏斗中加入20 mL二氯甲烷作为提取溶剂,机械振荡5 min,静置5 min,分出有机层。重复3次,合并3次提取液于100 mL鸡心瓶中。经旋转蒸发仪40℃旋转浓缩近干,用正己烷+丙酮(体积比95:5)定容至5 mL,待净化。

1.4 样品的净化

用5 mL正己烷+丙酮(体积比95:5)对Bond Elut Carbon固相萃取柱进行2次活化处理,再将固相萃取柱置于鸡心瓶上,待净化样品经涡旋振荡器涡旋,转移至固相萃取柱,静置5 min,再用5 mL上述正

己烷+丙酮溶液洗脱2次。经旋转蒸发仪40℃旋转浓缩近干,用甲醇定容至5 mL,过0.22 μm滤膜,待测。

1.5 仪器条件

Agilent 1260高效液相色谱仪,带紫外检测器;检测波长 220 nm;流动相:甲醇+水(体积比75:25);流速:1 mL/min;进样体积 20 μL;柱温 30℃;色谱柱 SB-C₁₈(250 mm×4.6 mm, 5 μm)。

2 结果与分析

2.1 仪器条件优化

对叶菌唑进行紫外全波长扫描,并对仪器出峰的灵敏度进行对比,选择220 nm作为叶菌唑的检测波长。流速相同,流动相中甲醇体积分数越小,保留时间越长,出峰越慢,且峰宽增加,峰高降低。试验证明:甲醇+水在体积比79:21时,峰高适中;甲醇+水在体积比为75:25时,峰面积最大。综合考虑出峰时间、峰形以及杂质的影响,确定叶菌唑高效液相色谱最优检测条件为色谱柱SB-C₁₈(250 mm×4.6 mm, 5 μm),流动相甲醇+水(体积比75:25),流速1 mL/min,检测波长220 nm。

2.2 叶菌唑的标准曲线

制备0.1 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L叶菌唑标样溶液,经高效液相色谱仪检测分析,并以叶菌唑质量浓度为横坐标,对应色谱峰峰面积为纵坐标,绘制标准曲线(见图1)。方法线性回归方程为 $y=44.903x+1.4488$ ($R^2=0.9999$)。结果表明,叶菌唑质量浓度为0.1~10.0 mg/L时,叶菌唑的质量浓度与对应峰面积存在显著线性关系,相关系数为0.9999。

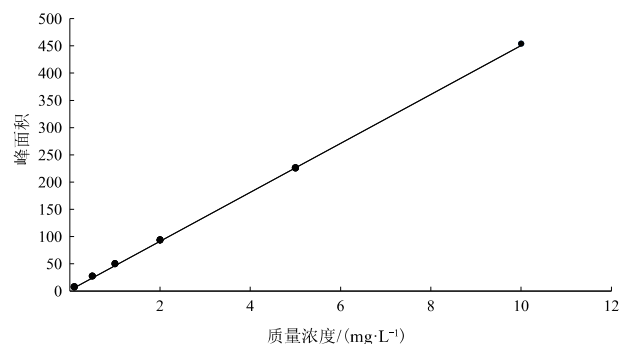


图1 叶菌唑标准曲线

2.3 2种提取方式添加回收率测定

2.3.1 乙腈超声提取法回收率测定结果

称取小麦植株10.00 g,添加叶菌唑标样溶液,使叶菌唑添加质量分数分别为0.05、0.50、5.00 mg/kg,

每个处理设5次重复。按照1.3.1方法提取,并净化,测定样品中叶菌唑的质量分数,计算添加回收率(见表1)。由表1可知,采用乙腈超声离心法对小麦植株中叶菌唑进行提取,方法的平均回收率为90.40%~98.39%,相对标准偏差(RSD)为1.62%~5.10%。结果表明,本分析方法可满足农药残留分析要求。在此条件下,叶菌唑在小麦植株中的最低检测质量分数为0.05 mg/kg。

表1 乙腈超声离心法对小麦中叶菌唑添加回收结果

添加质量分数/ (mg·kg ⁻¹)	回收率/%					平均回 收率/%	RSD/ %
	1	2	3	4	5		
0.05	94.76	98.79	96.77	94.76	106.85	98.39	5.10
0.50	90.73	94.35	89.11	89.92	87.90	90.40	2.70
5.00	96.85	94.96	95.17	92.65	94.12	94.75	1.62

2.3.2 二氯甲烷萃取法回收率测定结果

称取小麦植株样品10.00 g,添加叶菌唑标样溶液,使叶菌唑添加质量分数分别0.10、0.50、5.00 mg/kg,每个处理设5次重复。按照1.3.2方法提取,并净化,测定样品中叶菌唑的质量分数,计算添加回收率(见表2)。由表2可知,采用二氯甲烷对小麦植株中叶菌唑进行萃取,方法的平均回收率为91.34%~95.00%,相对标准偏差为0.86%~3.89%。结果表明,该分析方法可满足农药残留分析要求。在此条件下,叶菌唑在小麦植株中的最低检测质量分数为0.10 mg/kg。

表2 二氯甲烷萃取法对小麦中叶菌唑添加回收结果

添加质量分数/ (mg·kg ⁻¹)	回收率/%					平均回 收率/%	RSD/ %
	1	2	3	4	5		
0.10	94.76	96.77	90.73	96.77	94.76	94.76	2.61
0.50	97.98	91.13	92.94	93.15	99.80	95.00	3.89
5.00	90.34	90.76	91.49	92.23	91.91	91.34	0.86

3 结论

本研究采用高效液相色谱,以乙腈超声离心法和二氯甲烷萃取法对样品中叶菌唑进行提取,固相萃取柱净化,SB-C₁₈色谱柱分离测定叶菌唑在小麦植株中的残留。该方法灵敏度高,重现性好,能排除杂质干扰。

参考文献

- [1] 何莲, 李建明, 雷满香, 等. 新型杀菌剂叶菌唑对小麦几种病害的室内毒力测定及应用[J]. 农药, 2014, 53 (8): 605-607.
- [2] 韩青梅, 康振生, 段双科. 戊唑醇与叶菌唑对小麦赤霉病的防治效果[J]. 植物保护学报, 2013, 30 (4): 439-440.
- [3] 周自豪, 程冰峰, 王鸣华. 高效液相色谱法检测小麦和土壤中叶菌唑的残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8 (2): 411-415.
- [4] 陈根良, 夏俊, 刘春杰, 等. 叶菌唑原药高效液相色谱分析方法研究[J]. 农药科学与管理, 2014, 35 (9): 43-45.
- [5] 徐炜枫, 闫晓阳, 刁春友. 叶菌唑在小麦中的最终残留研究[J]. 现代农药, 2016, 15 (6): 47-49.
- [6] 石凯威, 汤丛峰, 李莉, 等. 叶菌唑在小麦中的残留消解及膳食风险评估[J]. 农药学报, 2015, 17 (3): 307-312.

(责任编辑:顾林玲)

2019—2021 财年美国环保署计划登记的新有效成分

美国环保署(EPA)农药项目办公室(OPP)计划在2021财年(截至2021年9月30日)增加1个新有效成分登记,即巴斯夫除草剂trifludimoxazin(开发代号BAS 850 H)。OPP计划在2020财年登记的新有效成分有5个,富美实杀菌剂fluindapyr、LG化学子公司福阿母韩农、日本石原产业株式会社子公司ISK生物科学公司共同开发的除草剂tiafenacil,以及今年2月份计划登记的3个有效成分。

2019财年需要对10个新有效成分作出登记决定,除今年2月份列出的8个有效成分外,还包括2018财年计划登记的2个新有效成分alphachloralose和联苯吡菌胺(bixafen)。

2019—2021财年OPP计划登记的新有效成分共16个。巴斯夫公司有2个品种:除草剂trifludimoxazin,杀菌剂氟唑菌酰胺(mefentrifluconazole),开发代号BAS 750 F,商品名Revysol。拜耳公司有2个品种:杀菌剂异噁菌胺(isotianil)、杀虫剂te-traniliprole。Belchim作物保护公司除草剂吡草特(pyridate)。福阿母韩农和ISK公司共同开发的除草剂tiafenacil。富美实公司有4个品种:杀菌剂联苯吡菌胺(bixafen)、杀菌剂fluindapyr、除草剂pethoxamid、杀菌剂缬菌胺(valifenalate)。Lodi集团杀鼠剂alphachloralose。三井化学杀虫剂溴虫氟苯双酰胺(broflanilide)。Moghu研究中心除草剂methiozolin。日本曹达杀菌剂picarbutrazox。PBI Gordon和组合化学共同开发的除草剂Pyrimisulfan。美国Valent(住友化学子公司)的杀菌剂inpyrfluxam,开发代号S-2399。其中,联苯吡菌胺、pethoxamid为美国与加拿大联合评审品种, picarbutrazox为减风险登记品种。

2018财年,在美国登记的新有效成分有7个。

(陈晨译自《AGROW》)