

◆ 环境与残留 ◆

# 气相色谱法测定噻虫嗪在稻田中的残留

郭明程<sup>1</sup>, 郑尊涛<sup>1</sup>, 聂东兴<sup>1</sup>, 汤涛<sup>2\*</sup>

(1. 农业农村部 农药检定所 北京 100125 2. 浙江省农业科学院 农产品质量标准研究所 杭州 310021)

**摘要:**建立了气相色谱法测定糙米、谷壳、植株、土壤和稻田水中噻虫嗪残留量的方法。结果表明,噻虫嗪在0.010 8~1.08 mg/L范围内线性关系良好,相关系数为0.999 8,在各自的添加水平下,噻虫嗪在糙米、谷壳、植株、土壤和稻田水中的平均回收率为83%~107%,变异系数为0.6%~9.8%。噻虫嗪在稻田水中的定量限(LOQ)为0.005 4 mg/L,在糙米、土壤中的定量限均为0.011 mg/kg,在谷壳、植株中的定量限均为0.054 mg/kg。

**关键词:**噻虫嗪;稻田;气相色谱;残留

中图分类号:TQ 450.2+63 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2019.06.010

## Determination of Thiamethoxam Residues in Rice Paddy by GC

Guo Ming-cheng<sup>1</sup>, Zheng Zun-tao<sup>1</sup>, Nie Dong-xing<sup>1</sup>, Tang Tao<sup>2\*</sup>

(1. Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100125, China; 2. Institute of Quality Standards for Agricultural Products, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China)

**Abstract:** The analytical method for the determination of thiamethoxam residues in the husked rice, rice hulls, rice plant, soil and paddy water were developed based on gas chromatography (GC). The results showed that the calibration curves for thiamethoxam were linear in the range of 0.010 8-1.08 mg/L with correlation coefficients of 0.999 8. At different spiked levels, the average recoveries of thiamethoxam in husked rice, rice hulls, rice plant, soil and paddy water were 83%-107%, and the relative standard deviation ranged from 0.6% to 9.8%. The limit of quantitation (LOQ) of thiamethoxam in paddy water was 0.005 4 mg/L, in husked rice and soil were 0.011 mg/kg, in rice hulls and rice plant were 0.054 mg/kg.

**Key words:** thiamethoxam; rice field; GC; residue

噻虫嗪(thiamethoxam),化学名称为3-(2-氯-1,3-噻唑-5-基甲基)-5-甲基-1,3,5-噁二唑-4-亚基(硝基)胺,是由先正达公司开发的第二代新烟碱类杀虫剂,可选择性抑制昆虫乙酰胆碱酯酶受体,进而阻断中枢神经系统的正常传导,使昆虫麻痹死亡,主要用于水稻、棉花、蔬菜等作物,有效防治同翅目、双翅目、鞘翅目等害虫<sup>[1-3]</sup>。目前已报道的噻虫嗪在稻田系统相关基质中的残留检测方法较少<sup>[4-5]</sup>,而采用气相色谱法检测尚未见报道。本研究建立了气相色谱法测定糙米、谷壳、植株、土壤和稻田水中噻虫嗪残留量的分析方法,方法简便、快速,准确度和精

密度高,适用于大量样品中噻虫嗪的残留检测。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

GC-2010气相色谱仪(具ECD检测器),岛津公司;SPS402F电子天平(精确至0.01 g),奥豪斯公司;AB135-S电子天平(精确至0.1 mg),梅特勒-托利多公司;TYZD-IIA振荡器,天仪电子仪器有限公司;VTX-3000L涡旋仪,杭州雷琪实验器材公司;R-210旋转蒸发仪及V-700真空泵,瑞士Buchi公司。

噻虫嗪标准品(纯度99%),德国Dr.Ehrenstorfer

收稿日期:2019-11-08

基金项目:国家自然科学基金(31501668)

作者简介:郭明程(1990—),男,江西省宁都县人,博士,农艺师,主要从事农药学及管理研究。E-mail:guomc90@163.com

通信作者:汤涛(1980—),男,黑龙江省富锦市人,博士,助理研究员,主要从事农药残留分析研究。E-mail:tangtao80@126.com

公司;甲醇、乙腈(色谱纯),德国Merck公司;丙酮、石油醚、氯化钠、无水硫酸钠(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;中性氧化铝(100~200目,5%水脱活),天津博纳艾杰尔科技有限公司;实验用水均为经Milli-Q超纯水器纯化的超纯水。

## 1.2 样品前处理

### 1.2.1 提取

糙米、谷壳、植株、土壤:称取样品10~20 g(糙米和土壤为20 g,谷壳和植株为10 g,精确至0.01 g),置于250 mL具塞三角瓶中,加入50.0 mL乙腈(谷壳和植株样品再加10.0 mL蒸馏水),振荡60 min,用布氏漏斗抽滤后,抽滤液转移至100 mL具塞量筒(已装约10 g氯化钠),振荡1 min,静置分层,吸取25.0 mL(糙米样品取10.0 mL)上清液至50 mL或100 mL平底烧瓶中,于40℃水浴锅中浓缩干,待净化。

稻田水:量取水样25.0 mL(精确至0.1 mL),置于100 mL具塞量筒中(已装有10 g氯化钠),加入50.0 mL乙腈,剧烈振荡1 min,静置分层,吸取40.0 mL上清液至100 mL平底烧瓶中,于40℃水浴锅中浓缩干,待净化。

### 1.2.2 净化

在玻璃层析柱中装填5.0 g中性氧化铝,10.0 mL石油醚预淋,用5.0 mL石油醚和丙酮(体积比1:1)溶解平底烧瓶中的残留物并上柱,用25.0 mL石油醚和丙酮(体积比1:1)淋洗,再用30.0 mL乙腈淋洗并收集淋洗液,于40℃水浴锅中浓缩干,用5.0 mL乙腈定容(水、糙米样品定容至2.0 mL),待气相色谱仪检测。

## 1.3 仪器检测条件

色谱柱:RXT-1701色谱柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm);载气:氮气,200 kPa(恒压模式);进样口温度:260℃;检测器温度:300℃;程序升温:120℃,1 min,25℃/min,250℃,3 min,30℃/min,280℃,2 min;分流比:10:1;进样量:1.0 μL。

## 1.4 标准曲线的绘制

将108 mg/L噻虫嗪标准溶液用乙腈稀释,得到0.010 8、0.021 6、0.054 0、0.108、0.216、0.540、1.08 mg/L系列标准溶液。在上述色谱条件下进行测定,以噻虫嗪标准溶液质量浓度为横坐标( $x$ ),标样峰面积为纵坐标( $y$ )绘制标准曲线。

## 1.5 添加回收率的测定

分别在空白稻田水、土壤、糙米、植株和稻壳样品中添加3档不同浓度的噻虫嗪标样溶液,每档浓度重复5次,用上述分析方法测定回收率及变异系数。

## 2 结果与分析

### 2.1 提取剂的优化

选择合适的提取溶剂,有利于目标化合物由基质向提取溶剂转移,从而提高目标化合物的提取效率。常用的提取溶剂有乙腈、丙酮、甲醇、乙酸乙酯等,本研究选取乙腈、乙酸乙酯和甲醇作为提取溶剂,对比各提取溶剂对糙米、谷壳、植株、土壤和稻田水等5种基质中噻虫嗪的提取效果,结果见图1。乙腈、乙酸乙酯、甲醇的回收率分别为88%~102%、65%~74%、81%~92%,变异系数分别为1.0%~6.8%、2.7%~10.3%、9.4%~16.3%。乙腈和甲醇的提取效果均较好,但乙腈提取平行性更佳。因此,最终选择乙腈作为提取溶剂。

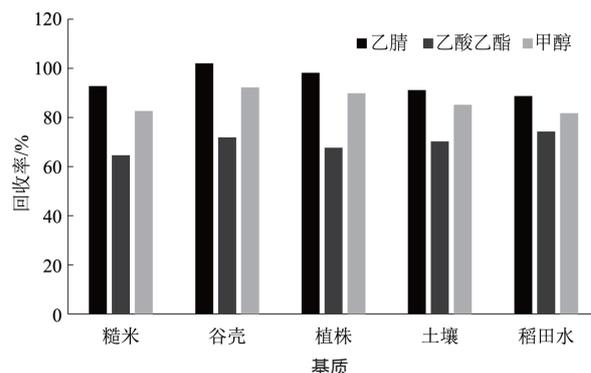


图1 提取溶剂对5种基质中噻虫嗪的提取效率的影响

### 2.2 净化材料的选择

基质中的其他杂质可干扰噻虫嗪的检测,为消除干扰,选择5.0 g弗罗里硅土(2%水脱活)、5.0 g弗罗里硅土(2%水脱活)+0.1 g活性炭、5.0 g中性氧化铝(5%水脱活)、5.0 g中性氧化铝(5%水脱活)+0.1 g活性炭作为层析净化材料,并对比其净化效果,结果见图2。

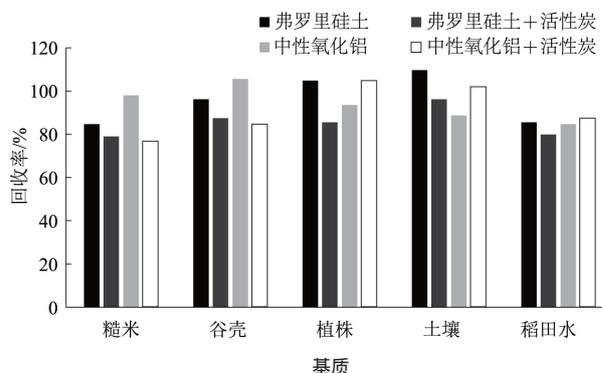


图2 净化材料对5种基质中噻虫嗪的提取效率的影响

弗罗里硅土(2%水脱活)、弗罗里硅土(2%水脱

活)+活性炭、中性氧化铝(5%水脱活)、中性氧化铝(5%水脱活)+活性炭的回收率分别为85%~110%、79%~97%、85%~106%、77%~105%,变异系数分别为3.5%~11.8%、3.1%~11.3%、5.1%~9.4%、5.9%~10.2%。4组净化材料均满足提取噻虫嗪的要求,但考虑到弗罗里硅土的价格较高和实验操作的便利性,最终选择5.0 g中性氧化铝(5%水脱活)作为层析净化材料。

### 2.3 方法线性范围、检出限与定量限

噻虫嗪的峰面积与其质量浓度在0.010 8~1.08 mg/L范围内呈良好的线性关系,其标准曲线方程为 $y=444\ 293\ x-3\ 162.5$  相关系数为0.999 8。以3倍信噪比( $S/N$ )计算,噻虫嗪的检出限为 $1.1 \times 10^{-11}$  g,以低档添加水平为准,噻虫嗪在稻田水中的定量限为0.005 4 mg/L,在糙米、土壤中的定量限均为0.011 mg/kg,在稻壳、植株中的定量限均为0.054 mg/kg。

### 2.4 添加回收率和精密度

在优化的仪器条件和样品前处理条件下,采用空白基质进行加标回收试验,结果见表1。噻虫嗪在植株中添加0.054~2.2 mg/kg时,平均回收率为96%~107%,变异系数为1.4%~7.5%;土壤中添加0.011~1.1 mg/kg时,平均回收率为93%~100%,变异系数为3.8%~4.4%;稻田水中添加0.005 4~0.22 mg/kg时,平均回收率为92%~100%,变异系数为2.5%~5.1%;糙米中添加0.011~1.1 mg/kg时,平均回收率为86%~97%,变异系数为0.6%~2.7%;谷壳中添加0.054~2.2 mg/kg时,平均回收率为83%~102%,变异系数为4.0%~9.8%。图3~图11为噻虫嗪标样、土壤空白、土壤添加、植株空白、植株添加、稻田水添加、糙米添加和谷壳添加噻虫嗪的色谱图。回收率和精密度均满足检测稻田基质中噻虫嗪的方法要求。

表1 噻虫嗪在植株、土壤、稻田水、糙米和谷壳中的添加回收率及变异系数

样品	添加水平/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	添加回收率/%					平均值	变异系数/%
		1	2	3	4	5		
植株	0.054	109	110	102	106	109	107	3.1
	0.22	97	94	97	97	97	96	1.4
	2.2	93	102	110	107	94	101	7.5
土壤	0.011	91	93	101	99	94	96	4.4
	0.11	97	94	94	90	88	93	3.8
	1.1	99	100	106	96	97	100	3.9
稻田水	0.005 4	98	98	99	104	100	100	2.5
	0.022	104	99	97	99	97	99	2.9
	0.22	88	98	89	97	90	92	5.1
糙米	0.011	98	94	97	96	101	97	2.7
	0.11	86	89	88	88	88	88	1.2
	1.1	86	86	87	86	87	86	0.6
谷壳	0.054	103	96	107	101	104	102	4.0
	0.22	86	84	77	84	86	83	4.5
	2.2	83	97	101	95	81	91	9.8

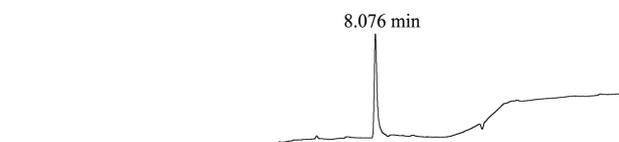


图3 噻虫嗪溶剂标样色谱图(0.108 mg/L)

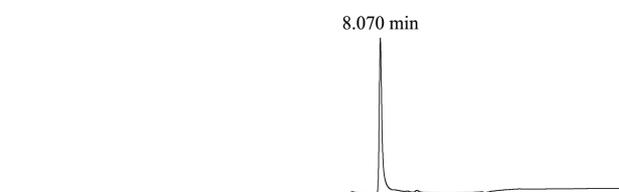


图4 噻虫嗪溶剂标样色谱图(1.08 mg/L)

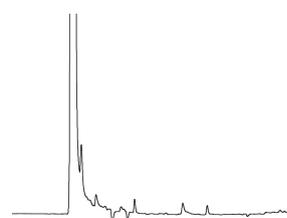


图5 土壤空白色谱图

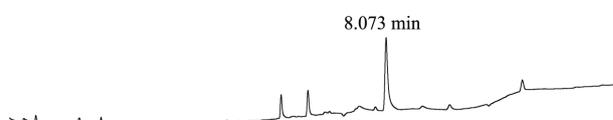


图6 土壤添加噻虫嗪(0.1 mg/L)色谱图

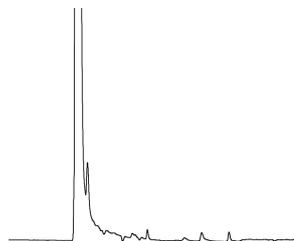


图7 植株空白色谱图

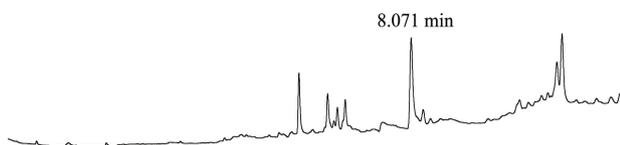


图8 植株添加噻虫嗪(0.2 mg/L)色谱图

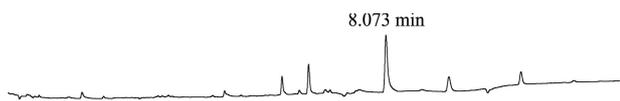


图9 稻田水添加噻虫嗪(0.2 mg/L)色谱图

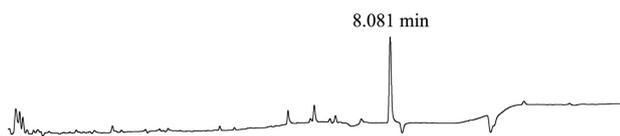


图10 糙米添加噻虫嗪(0.1 mg/L)色谱图



图11 谷壳添加噻虫嗪(2 mg/L)色谱图

### 3 结论

本研究建立了糙米、谷壳、植株、土壤和稻田水中噻虫嗪残留量的检测方法。在优化条件下,噻虫嗪在各基质中的回收率为83%~107%,变异系数为0.6%~9.8%,噻虫嗪在稻田水中的定量限为0.005 4 mg/L,在糙米、土壤中的定量限均为0.011 mg/kg,在谷壳、植株中的定量限均为0.054 mg/kg。方法的重复性好、灵敏度高,符合农药残留检测要求,适用于稻田样品中噻虫嗪残留量的检测。

#### 参考文献

- [1] 杨吉春,李森,柴宝山,等.新烟碱类杀虫剂最新研究进展[J].农药,2007,46(7):433-438.
- [2] Rodrigues K J A, Santana M B, Nascimento J L M D, et al. Behavioral and Biochemical Effects of Neonicotinoid Thiamethoxam on the Cholinergic System in Rats [J]. Ecotox Environ Safe, 2010, 73(1): 101-107.
- [3] 赵云,秦信蓉,徐春,等.杀虫剂噻虫嗪的残留研究进展[J].贵州农业科学,2012,40(2):75-79.
- [4] 夏志,胡德禹,张钰萍.25%吡蚜酮·噻虫嗪悬浮剂在水稻生态系统中的残留检测和消解动态[J].精细与专用化学品,2012,20(6):46-50.
- [5] 赵文晋,李明.稻田土壤及水稻中噻虫嗪的残留检测与降解[J].广东农业科学,2014,41(1):132-136.

(责任编辑:石凌波)

## 《农药快讯》征稿简则

《农药快讯》(半月刊)始创于1985年,属农药信息类期刊,是“准确、快速、全面、实用”的信息使者。

### 1 主要栏目

《农药快讯》着重报道农药的政策法规和管理动态,及时传播我国农药工业的科技创新和科研成果,详实再现海外农药公司和研发的最新动态,深入探讨业内热点话题,广泛采集植物保护和农技推广的最新信息,系列介绍农药的相关知识等。主要栏目:政策要闻、农药管理、海外动态、会议报道、上市公司、企业动态、品种介绍、农药登记、植保信息、病虫害防治、杂草防除、农资信息、应用技术等。

### 2 稿件格式要求

(1)稿件要求内容详实,观点明确,条理清晰,文字简洁,数据可靠。(2)稿件应包括:题名、关键词、正文、作者简介。(3)作者简介应包括姓名、所在单位、联系方式(邮箱、手机、固话)等内容。(4)中文题名一般不超过25个汉字。(5)格式:宋体,五号,1.5倍行距,段首缩进2个字符,采用国家规定的统一计量单位与符号。

### 3 重要说明

(1)可通过邮箱投稿,投稿邮箱:nyxxz@263.net。(2)论文著作权除《著作权法》另有规定者外,属于作者。论文版权及著作使用权归本刊编辑部所有。本编辑部对来稿有作适当修改和删节的权力,不同意修改者请在来稿时注明。(3)本刊不收审稿费和版面费。(4)本刊将给予作者一定的稿酬,30~50元/千字。

电话:025-86581148

传真:025-86581147

E-mail:nyxxz@263.net

编辑部地址:南京经济技术开发区恒竞路31-1号

邮编:210046