

## 吡虫啉在番茄和土壤上的残留动态

范志先, 许允成, 初丽伟, 陈 丹, 侯志广, 尚 梅, 王艳红

(吉林农业大学测试中心, 吉林 长春 130118)

**摘 要:** 采用 Spherisorb 5 $\mu$ -C18 色谱柱建立以乙腈:水为流动相的高效液相色谱条件, 测定了吡虫啉在番茄及土壤上的残留动态。结果表明: 吡虫啉在番茄及土壤上的添加回收率分别为 84%~120%, 80%~100%; 原始沉积量分别为 0.12~0.22 mg/kg, 0.21~0.62 mg/kg; 半衰期( $t_{1/2}$ )分别为 0.7~6.3 d, 8.2~25.0 d。

**关键词:** 吡虫啉; 液相色谱法; 番茄; 土壤; 残留动态

中图分类号: S482.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-5684(2003)06-0649-03

### Residual Dynamics of Imidacloprid In Tomato and Soil

FAN Zhi-xian, XU Yun-cheng, CHU Li-wei, CHEN Dan, HOU Zhi-guang, SHANG Mei, WANG Yan-hong

(Center for Measurement and Test, Jilin Agricultural University, Changchun, Jilin 130118, China)

**Abstract:** Residual dynamics of imidacloprid in tomato and soil were determined with HPLC, using a spherisorb 5 $\mu$ -C18 column and acetonitrile and water(30:70) as mobile phase. A method for the pre-treatment and analysis of samples was established. The results showed that recoveries of imidacloprid in soil and in tomato varied from 80% to 120%; half-life of imidacloprid was 8.2~21d.

**Key words:** imidacloprid; highly-effective liquid chromatography; tomato; soil; residual dynamics

吡虫啉(imidacloprid 化学名称 1-(6-氯吡啶-3-甲基)-N-硝基亚咪唑烷-2-基胺, 商品名称康福多)是德国拜尔公司开发生产的一种杀虫剂。关于吡虫啉在番茄和土壤上的残留动态研究尚未见公开报道。本试验采用反相高效液相色谱法, 对 20% 康福多浓可溶剂在番茄和土壤上的残留消解动态和最终残留量进行了研究。为科学安全控制番茄生产过程, 达到合理安全用药及明确其在环境中的持久性提供科学依据。

### 1 材料与方法

#### 1.1 田间试验设计

2000—2001 年在长春市进行田间小区试验, 采用喷雾方法, 设 4 个施药处理: 施药 1 次、2 次;

推荐剂量(90 g/hm<sup>2</sup>)、高剂量(180 g/hm<sup>2</sup>)和不施药空白对照区, 各处理 3 次重复。供试土壤为草甸黑土, 土壤有机质含量为 3.2%。

#### 1.2 分析方法

1.2.1 试剂和仪器 20% 康福多浓可溶剂、吡虫啉标准样品(99.7%)由德国拜尔公司提供; 二氯甲烷、石油醚, 用前重蒸馏; 甲醇、乙腈, 光谱纯; 水, 新制二次蒸馏。

高效液相色谱仪(Waters 510)配有紫外检测器, 波长 270 nm; 旋转薄膜蒸发器。

1.2.2 高效液相色谱条件 色谱柱, 不锈钢 Spherisorb 5 $\mu$ -C18, 30 m $\times$ 0.46 cm; 流动相为 V<sub>乙腈</sub>:V<sub>水</sub> = 30:70, 真空超声波脱气; 流速 1.0 mL/min; 灵敏度 0.08 AUFS; 柱温 30 $^{\circ}$ C; 进样量

\* 基金项目: 农业部农药残留课题资助

作者简介: 范志先(1957-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 农药残留。

收稿日期: 2002-11-20

20  $\mu\text{L}$ 。

### 1.3 样品前处理

**1.3.1 提取** 称取制备好的番茄或土壤样品 20 g(精确至 0.02 g),置于 500 mL 碘量瓶中,用 100 mL 甲醇振荡 1 h,用 Celite545 抽滤,再用 50 mL 甲醇分 3 次冲洗碘量瓶,滤液转移至 500 mL 锥形分液漏斗中,加入 100 mL 5% NaCl 水溶液混匀,再加入 100 mL 石油醚,振荡,静置分层,下层水相放入另一分液漏斗,石油醚液用 50 mL 5% NaCl 反萃取 1 次,弃去石油醚液,合并水溶液,在水溶液中加入 0.6 mL 6 mol/L HCl,摇匀,再加入 40, 40, 20 mL 二氯甲烷,分 3 次萃取,合并二氯甲烷液(果实需用 100 mL 水反萃 1 次),二氯甲烷液用无水硫酸钠脱水,过滤入 500 mL 烧瓶,在旋转薄膜蒸发器上减压浓缩至干。

**1.3.2 净化** 采用 SPE 方法,选用 C18 柱,用 10 mL 甲醇活化,再用无离子水平衡。样品用 10 mL  $V_{\text{石油醚}}:V_{\text{乙酸乙酯}}(9.1:0.9)$  充分溶解,分 3 次洗涤倒入上样,淋洗液弃去。再用  $V_{\text{石油醚}}:V_{\text{乙酸乙酯}}(2:8)$  洗脱,收集 10 mL,浓缩至干,用乙腈定容 2 mL 上机测定。

### 1.4 标准曲线绘制

先用乙腈配制 1 000  $\mu\text{g/mL}$  吡虫啉标准溶液,然后逐级用乙腈稀释,即可用于添加回收率试验和吡虫啉标准曲线的建立。进样 20  $\mu\text{L}$ ,用 0, 0.1,

0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0  $\mu\text{g/mL}$  吡虫啉标准溶液建立标准曲线(图 1)。以峰面积  $Y$  和进样量  $X(\text{ng})$  绘制标准曲线,得直线回归方程:  
 $Y_{\text{吡虫啉}} = 36\,021 + 62\,745X, r = 0.999\,2$ 。

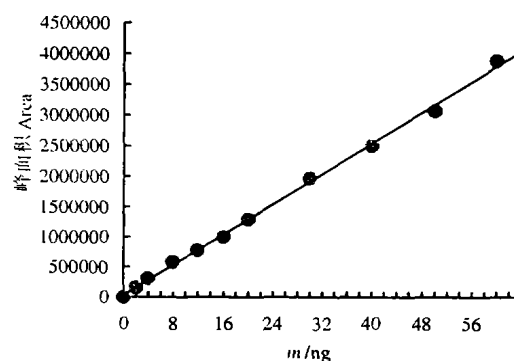


图 1 标准曲线

Fig.1. Standard curve

## 2 结果与分析

### 2.1 回收率测定结果

称取空白样品,分别添加不同量的吡虫啉标准品,按上述处理方法提取、净化、测定回收率,结果见表 1,色谱图见图 2,回收率均符合要求,本方法对吡虫啉最小检出量  $1 \times 10^{-9}$  g,最低检出浓度 0.005 mg/kg。

表 1 番茄、土壤添加吡虫啉回收率测定结果

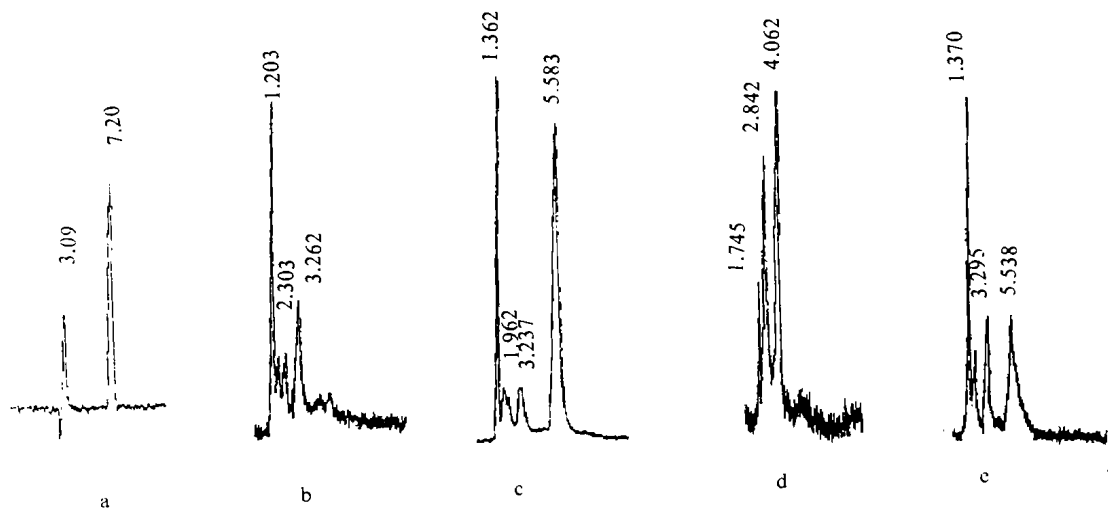
Table 1. Recovery of imidacloprid from tomato and soil

样品 Sample	添加量/ $\mu\text{g}$ Sprayed amount	添加水平 /( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) Sprayed level	回收率/% Recovery				CV/%
			I	II	III	$\bar{X}$	
番茄 Tomato	0.2	0.01	84.42	89.02	79.23	84.22	5.81
	2.0	0.10	100.40	84.21	85.43	90.01	9.02
	40.0	2.00	107.06	120.19	133.45	120.23	10.97
土壤 Soil	0.2	0.01	72.29	74.32	95.17	80.59	15.71
	2.0	0.10	96.41	95.33	108.44	100.06	7.27
	40.0	2.00	87.12	83.45	99.44	90.01	9.31

### 2.2 吡虫啉在番茄中残留动态

用 20% 康福多浓可溶剂对番茄进行施药 1 次 (180 g/hm<sup>2</sup>),待喷药雾滴挥干后,采样测定吡虫啉

在番茄中的含量,结果见表 2。吡虫啉原始沉积量为 0.12 ~ 0.22 mg/kg,以第 1 次采样为起点,吡虫啉半衰期为 0.7 ~ 6.3 d。



a. 标样 Standard sample; b. 土壤 (ck) Soil ck; c. 在土壤中 In soil; d. 番茄 (ck) Tomato ck; e. 在番茄中 In tomato

图 2 吡虫啉色谱图

Fig.2. Chromatograms of imidacloprid

表 2 吡虫啉在番茄上的残留动态

Table 2 .Residual dynamics of imidacloprid in tomato

施药后取 样时间/d Day after application	2000 年 2000 year		2001 年 2001 year	
	残留量/ (mg·kg <sup>-1</sup> ) Residues	消失率/% Disappea ance rate	残留量/ (mg·kg <sup>-1</sup> ) Residues	消失率/% Disappea ance rate
1/24	0.12		0.22	
1	0.06	50	0.17	23
2	0.014	88	0.17	23
3	0.009	92	0.09	59
5	-		0.01	68
7	-		0.02	91
14	-		0.02	91
28	-		0.01	95
$C = 0.1266e^{-0.9344t}$ $t_{1/2} = 0.7\text{ d}$ $r = -0.9804$				
$C = 0.1358e^{-0.1097t}$ $t_{1/2} = 6.3\text{ d}$ $r = -0.8767$				

2.3 吡虫啉在土壤中残留动态

用 20% 康福多浓可溶剂对土壤施药 1 次 (180 g/hm<sup>2</sup>),待喷药雾滴挥干后采样测定土壤吡虫啉含量,结果见表 3。土壤中吡虫啉原始沉积量为 0.12~0.22 mg/kg。以第 1 次取样为起点,吡虫啉半衰期为 8.2~25.0 d。

2.4 吡虫啉在番茄、土壤中最终残留量

2000—2001 年在长春施用 2 次 20% 康福多浓可溶剂 (180 g /hm<sup>2</sup>),最后一次施药距采收 1 d,番茄上的残留量为 0.012~0.180 mg/kg;距采收 3 d 施药,残留量为 0.006~0.020 mg/kg。2000 年吡虫

啉在土壤上的残留量较高,消解较慢,且随着施药量和施药次数的增加,残留量增加。这样的降解速度主要受了施药当天下午和晚上降大暴雨的影响。2001 年吡虫啉在土壤上的消解较快。

表 3 吡虫啉在土壤上的残留动态

Table 3. Residual dynamics of imidacloprid in soil

施药后取样 时间 d Day after application	2000 年 2000 year		2001 年 2001 year	
	残留量 /(mg·kg <sup>-1</sup> ) Residues	消失率/% Disappea rance rate	残留量 /(mg·kg <sup>-1</sup> ) Residues	消失率/% Disappea ance rate
1/24	0.21		0.63	
1	0.20	5	0.13	79
2	0.18	14	0.13	79
3	0.25	-19	0.23	63
5	0.15	29	0.18	71
7	0.14	33	0.06	90
14	0.13	58	0.04	94
28	0.10	52	0.03	95
$C = 0.201e^{-0.0274t}$ $t_{1/2} = 25\text{ d}$ $r = -0.8644$				
$C = 0.2186e^{-0.0855t}$ $t_{1/2} = 8.2\text{ d}$ $r = -0.8020$				

3 结 论

本研究建立了吡虫啉在番茄、土壤中的高效液相色谱残留分析方法,该法操作简便,准确度和精密度高,符合农药残留检测的要求。2 年试验表明,用 20% 康福多浓可溶剂喷雾,在土壤中降解符合一级反应动力模式, (下转第 663 页)

由表 3 可以看出:圈养与野生林蛙的骨肉粉 P、Ca、Mg、Fe、Zn、Mn、Cu、K 元素的含量相近;圈养林蛙骨肉粉的 Fe、Zn、Cu 的含量分别较野生林蛙高 20.34%、13.64% 和 70.87%;野生样品中 Mn 的含量较圈养林蛙高 13.90%,统计结果表明差异不显著( $P > 0.05$ )。

### 3 小 结

野生林蛙骨肉粉与圈养林蛙骨肉粉的化学组成相似。在粗蛋白、粗脂肪、总磷脂及胆固醇的含量上均相近。雌、雄两性之间的上述 4 个指标测定值也相近;氨基酸种类齐全,人体必需氨基酸含量丰富,必需氨基酸比例近似,均在 30% 以上,圈养雄蛙较野生雄蛙略高;E/N 值在雌蛙间无差异,圈养雄蛙较野生雄蛙略高;雄性圈养林蛙骨肉粉的 Zn、Cu 含量分别较野生林蛙高 24.18% 和 241.7%。矿物质含量的变化,可能对哈士蟆的药用价值产生影响<sup>[19-20]</sup>。

圈养对林蛙骨肉的营养成分无不良影响。圈养对中国林蛙的部分矿物质含量产生了明显的影响。因此,能否作为生产药材的方式有待进一步研究。

#### 参考文献:

- [1] 谢 锋,叶昌媛,等.中国东北地区林蛙属物种的分类学研究(两栖纲:蛙科)[J].动物分类学报,1999,24(2):224-231.
- [2] 中华人民共和国卫生部药典委员会.中华人民共和国药典(2000 年版一部)[M].北京:人民卫生出版社,化学工业出版社,2000:209.
- [3] 田文博,李继昌.中国林蛙的人工养殖[J].中国农业资源与区划,1996(5):15-18.
- [4] 吴千红,蒋朝光,经佐琴,等.中国林蛙氨基酸组分分析及营养评价[J].两栖爬行动物学研究,1996(6-7):201-208.
- [5] 蒋朝光,屈云方,经佐琴,等.中国林蛙不同部位蛋白质和氨基酸的分布[J].复旦大学学报(自然科学版),1997,36(5):571-576.
- [6] 唐稚英,苏含英.取输卵管后林蛙残体的营养成分[J].中草药,1990,21(12):30.
- [7] 孙兴权,付 蕾,梁大栋,等.林蛙多糖(TCPS)的组分分析及理化性质测定[J].吉林农业大学学报,2001,23(2):109-112,116.
- [8] 刘学军,宋心杰,吴晓光,等.林蛙骨肉泥丁的研制[J].吉林农业大学学报,2001,23(4):111-112,117.
- [9] 蒋朝光,吴千红,经佐琴.中国林蛙蝌蚪期营养要求研究[J].复旦大学学报(自然科学版),1995,34(4):432-43.
- [10] 霍洪亮,鲍佩华,李东风.饲料对中国林蛙蝌蚪期生长发育的影响[J].东北师大学报(自然科学版),1999(4):56-58.
- [11] 刘玉文,刘治国,赵新民,李 峰.日光温室全人工养殖中国林蛙试验[J].科学养鱼,1998(4):30,35.
- [12] 苏荣吉.棚室饲养林蛙[J].畜牧工程,1999(7):25.
- [13] 车 铁,崔永华,陈松乐,等.中国林蛙集约化养殖技术[J].水利渔业,2000,20(5):19-20.
- [14] 崔勇华.中国林蛙南移养殖技术[J].内陆水产,2000(12):33.
- [15] 车 铁.如何在南方养殖中国林蛙[J].农业科技通讯,2000(12):22-23.
- [16] 车 铁.中国林蛙南移养殖技术(上)[J].科学养鱼,2001(1):16-17.
- [17] 车 铁.中国林蛙南移养殖技术(中)[J].科学养鱼,2001(2):18-19.
- [18] 车 铁.中国林蛙南移养殖技术(下)[J].科学养鱼,2001(3):14-15.
- [19] 吴建设,吴于明.微量元素铜的营养与免疫研究进展[J].国外畜牧科技,1999,26(1):5-9.
- [20] 刘雨田,郭小权.微量元素锰的营养学研究进展[J].兽药与饲料添加剂,2000,5(1):27-29.

(上接第 651 页)

吡虫啉半衰期 8.2 ~ 25.0 d。由于番茄生长的稀释作用,吡虫啉在番茄中降解速度快于土壤,半衰期为 0.7 ~ 6.3 d。

西班牙规定吡虫啉在番茄上的 MRL 值为 0.1 mg/kg,安全间隔期 3 d。参照这一规定和 2 年的试验数据,建议 20% 康福多浓可溶剂在番茄上施药量不要高于 90 g/hm<sup>2</sup>,施药次数不超过 2 次,最后一次施药距采收间隔期不少于 3 d。

#### 参考文献:

- [1] 农业部农药检定所.农药残留实用检测方法手册[M].北京:中国农业出版社,1995:287-289,363-365.
- [2] 杨 江.吡虫啉在烟草中的残留动态[J].南京农业大学学报,1999,22(3):80-82.
- [3] 叶志强.灭幼脲和吡虫啉杀虫混剂的高效液相色谱分析[J].农药,2000,39(3):19-20.
- [4] 范志先,叶志强,许允成,等.代森锰锌、乙撑硫脲在大棚、露地黄瓜上的残留动态[J].吉林农业大学学报,2001,23(1):69-71.