

文章编号: 1006-6144(2009)02-0139-04

## 敌百虫在棉花和土壤中的残留研究

刘 建<sup>1,2</sup>, 韩凤梅<sup>1</sup>, 刘 军<sup>2</sup>, 沈 菁<sup>\*2</sup>

(1. 湖北大学中药生物技术省重点实验室, 湖北武汉 430062;

2. 湖北省农科院测试中心, 湖北武汉 430064)

**摘 要:**建立了敌百虫在棉花和土壤中残留量的高效液相色谱-电喷雾质谱(HPLC-ESI/MS)测定方法。该方法最小检出量为  $1.5 \times 10^{-11}$  g, 最小检出浓度在植株和土壤中均为 0.05 mg/kg, 加样回收率为植株 71%~76%、土壤 96%~103%、棉籽 74%~79%, 相对标准偏差分别为 3.2%~16%、5.2%~12%、4.8%~6.5%。本法快速、灵敏、准确, 可以用于敌百虫的残留分析。降解动态和最终残留研究结果表明, 敌百虫在植株和土壤中的半衰期( $T_{50}$ )分别为 0.4~0.6 d 和 0.5~1.2 d; 以推荐剂量施药 2~3 次, 或以 2 倍推荐剂量施药 2~3 次, 采收间隔 21 d, 棉籽和土壤中敌百虫残留量均低于 0.05 mg/kg。

**关键词:** 敌百虫; 植株; 土壤; 棉籽; HPLC-ESI/MS; 降解动态; 最终残留

**中图分类号:** O657.63 **文献标识码:** A

敌百虫是一种有机磷农药, 化学名称为 O, O-二甲基-(2, 2, 2-三氯-1-羟基乙基)磷酸酯, 对害虫有很强的胃毒作用, 兼有毒杀作用, 对植物具有渗透性, 但无内吸传导作用, 适用于水稻、麦类、果树、棉花等作物的咀嚼式口器害虫的防治。敌百虫残留分析方法主要为气相色谱法<sup>[1-4]</sup>, 但由于敌百虫热稳定性差, 在气相色谱分析过程中很容易发生分解, 严重影响定量的准确度。于慧娟等<sup>[5, 6]</sup>用气-质联用法鉴定出敌百虫分解产物有三氯乙醛、二甲基亚磷酸和敌敌畏, 并提出不能用带有分流/不分流进样口的气相色谱对敌百虫进行定量。刘莹雯等<sup>[7]</sup>报道了高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)法, 敌百虫在烟草中的残留检测, 该方法使用串联质谱多反应监测技术, 仪器价格昂贵, 难以推广。

本文用高效液相色谱-电喷雾质谱(HPLC-ESI/MS)法对敌百虫在棉花和土壤中残留量进行了测定, 并对其在棉花和土壤中的降解动态进行了研究, 以期制定敌百虫在棉花中的安全使用准则提供参考。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器、试剂与材料

2010 EV LC-MS 仪(日本, 岛津公司); T25 分散器; OA-SYS 氮吹仪; SK8200LH 超声波清洗器; TDL-5-A 离心机; HR1724 飞利浦搅拌机。

**敌百虫标准溶液:**准确称取敌百虫标准品(99.0%, 国家农药质检中心)100.0 mg, 用适量甲醇溶解, 25℃下以甲醇定容至 100 mL, 即配制成 1 000 mg/L 的储备液, 于冰箱中 4℃冷藏备用; 乙腈、甲醇(色谱纯, TEDIA, 美国); 甲酸(99%, New Jersey, 美国); 乙二胺-N-丙基硅烷(PSA, Agela, 美国); 活性炭(0.18~0.154 mm, Supelco); 中性氧化铝(0.154~0.098 mm, Supelco); 丙酮、甲醇、氯化钠、硫酸钠、硫酸镁均为分析纯; 所有实验用水均为超纯水。

植株、棉籽、土壤为河北、湖北 2006 和 2007 年样品, 于-18℃保存。

收稿日期: 2008-05-14 修回日期: 2008-06-26

基金项目: 农业部农药登记清理项目

\* 通讯联系人: 沈 菁, 女, 高级工程师, 主要从事农产品中农药残留分析研究及应用。

## 1.2 样品前处理

**1.2.1 植株** 称取植株样品 10.00 g 于 100 mL 离心管中,加入 30 mL 0.1% 甲酸乙腈溶液后,在 11 000 r/min 下匀浆 2 min,用少许蒸馏水清洗分散器,向提取液中加入 4.00 g 无水硫酸镁和 1.00 g 氯化钠,振摇 1 min,以 3 500 r/min 离心 5 min,移取 5 mL 上清液于 10 mL 离心管中,加 0.25 g PSA、0.50 g 无水硫酸镁和 0.2 g 活性炭振摇 1 min,静置过夜,以 3 500 r/min 离心 5 min,移取上清液 3 mL 于 10 mL 刻度管中,30 °C 水浴中 N<sub>2</sub> 吹干,用 1 mL 流动相溶解待测。

**1.2.2 棉籽** 称取棉籽试样 5.00 g 于 100 mL 离心管中,加入 30 mL 0.1% 甲酸乙腈溶液后,在 11 000 r/min 下匀浆 2 min,用少许乙腈清洗分散器,以 3 500 r/min 离心 10 min,上清液转移至 250 mL 分液漏斗中,残渣用 30 mL 0.1% 甲酸乙腈溶液重新提取一次,合并两次提取液。向分液漏斗中加入 20 mL 正己烷,振摇 1 min,静置 10 min,弃去上层溶液,下层溶液用 20 mL 正己烷重复净化一次后,转移至 100 mL 圆底烧瓶中,于 40 °C 水浴中减压浓缩至近干,用流动相溶解并定容至 5 mL,待测。

**1.2.3 土壤** 称取土壤样品 10.00 g 于 100 mL 离心管中(另称一份测水分),加入 30 mL 丙酮/甲醇(1:1, V:V)混合提取液,0.50 g 中性氧化铝,0.20 g 活性炭,超声提取 30 min,每 15 min 振摇一次,以 3 500 r/min 离心 5 min,上清液转移至 100 mL 锥形瓶中,残渣用 20 mL 丙酮/甲醇混合液重新提取一次,合并两次提取液,准确移取 5 mL 于 10 mL 刻度管中,30 °C 水浴中 N<sub>2</sub> 吹干,用 1 mL 流动相溶解待测。

## 1.3 色谱-质谱条件

色谱柱: Eclipse XDB-C<sub>18</sub> (150×2.1 mm, 3.5 μm); 流动相: 甲醇:0.1% 甲酸水溶液=35:65(V:V); 流速:0.2 mL/min; 柱温:40 °C; 进样量:5 μL

离子源: ESI, 正离子模式; CDL 温度: 250 °C; Heat Block 温度: 200 °C; 雾化气流速: 1.5 L/min; 干燥气压力: 0.1 MPa; 选择监控离子  $m/z$ : 257、259、279、281、297、299; 定量离子  $m/z$ : 257; 检测器电压: 1.5 kV; 毛细管电喷雾电压: 4.0 kV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 监测离子及定量离子的确定

敌百虫在正离子电离方式下可以观察到  $[M+H]^+$ ,  $[M+Na]^+$  和  $[M+K]^+$  三类准分子离子峰(图 1)。敌百虫分子中含有三个 Cl 原子,由于 Cl 元素有 <sup>35</sup>Cl 和 <sup>37</sup>Cl 两种同位素,所以有含 3 个 <sup>35</sup>Cl 原子的  $[M+H]^+$  ( $m/z$  257)、 $[M+Na]^+$  ( $m/z$  279); 含 2 个 <sup>35</sup>Cl 原子的  $[M+H]^+$  ( $m/z$  259)、 $[M+Na]^+$  ( $m/z$  281)、 $[M+K]^+$  ( $m/z$  297); 含 1 个 <sup>35</sup>Cl 原子的  $[M+K]^+$  ( $m/z$  299)。即敌百虫的一级质谱图中有  $m/z$  分别为 257、259、279、281、297、299 的 6 个峰。其中  $m/z$  257 离子具有较低的背景噪音和较高的信噪比,因此对敌百虫进行定量分析时选用该离子峰。

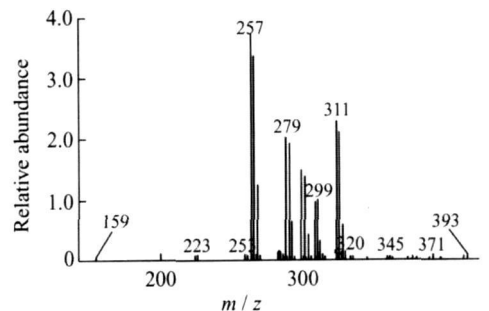


图 1 敌百虫的质谱图

Fig. 1 Mass spectra of trichlorphon

在上述色谱-质谱条件下,植株、棉籽和土壤中敌百虫色谱图如图 2 所示。由图可见:本文选定的样品前处理方法净化效果较好,经提取、净化后,样品中的杂质对敌百虫的测定无干扰。

### 2.2 标准工作曲线及检出限

取 1 000 mg/L 的储备液,用流动相稀释成 8、20、40、80、160、400、800、1 600、4 000、8 000 μg/L 的标准系列溶液,在 1.3 条件下分别进样测定,以峰面积( $y$ )对质量浓度( $x$ )作线性回归,得到回归方程为:  $y=1\ 126.64x+48\ 148.16$ ,  $r=0.9994$ ,敌百虫在 8~8 000 μg/L 范围内呈线性关系。方法的检出限( $S/N=3$ )为 2.65 μg/L,定量限( $S/N=10$ )为 8.04 μg/L。

### 2.3 精密度与回收率

在植株、土壤和棉籽空白中分别添加敌百虫标准溶液,设 0.05、0.10、1.00 mg/kg 3 个添加水平,每个水平重复 5 次,平衡 30 min 后,分别按上述方法进行前处理和测定。敌百虫在植株、土壤和棉籽中的回收率分别为 71%~76%、96%~103%和 74%~79%,相对标准偏差分别为 3.2%~16%、5.2%~12%和

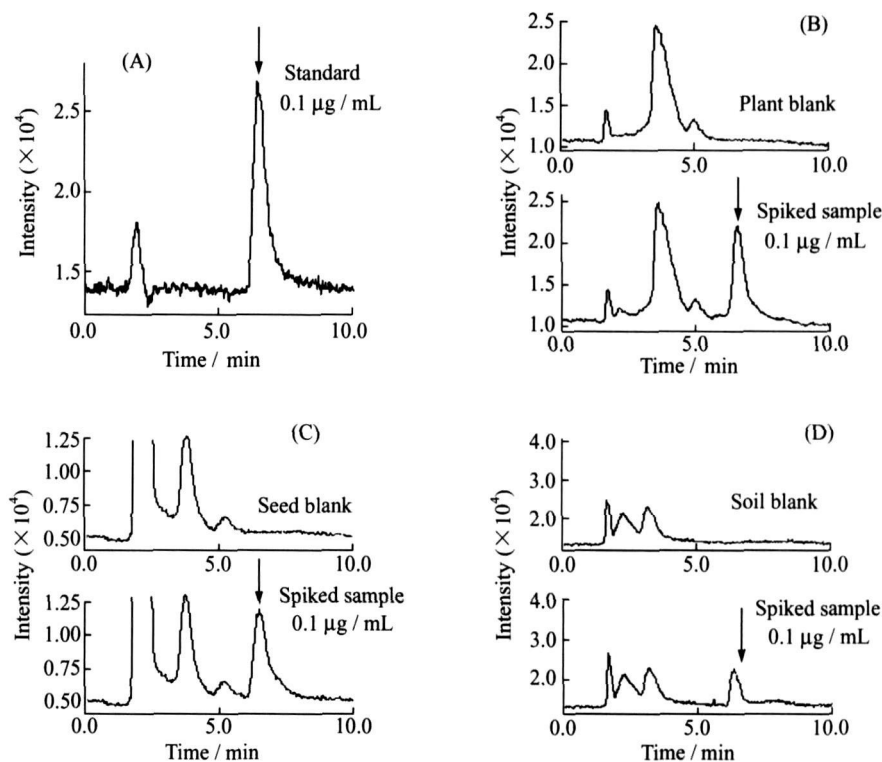


图 2 敌百虫标样、空白和添加样品的选择离子色谱图  
 Fig. 2 Selected ion chromatogram of trichlorophon standard blank and spiked sample  
 (A) standard (B) cotton plant (C) cotton seed (D) soil.

4.8%~6.5%，满足农药残留分析的要求。

### 2.4 敌百虫在棉花植株和土壤中动态消解试验结果

于棉花蕾铃期以 150 g 制剂/亩的剂量(二倍最高推荐剂量)进行植株手动喷雾。在试验地附近选一块 90 m<sup>2</sup> 表面平整、墒情适中的地块做土壤消解动态模拟试验,与植株消解动态试验同时喷雾施药,施药量为 150 g 制剂/亩。施药后 2 h、4 h、8 h、1 d、2 d、3 d、7 d、14 d 采集棉花植株和土壤,每小区随机多点采集植株 250 g。用取土钻每小区随机多点钻取 0~10 cm 土壤,除去杂物,充分混匀,按四分法取样 250 g。所有样品用塑料袋封装,编号,立即置冰箱-18℃保存。用前述方法测定样品中敌百虫残留量。对数据进行处理,结果见表 1

表 1 敌百虫在棉花和土壤中的降解动态试验

Table 1 The residue dynamic of trichlorophon in cotton and soil

Type	Year	Place	Dynamic equation	Relative coefficient	T <sub>30</sub> (d)
Plant	2006	Hubei	$c = 28.5379e^{-1.9994t}$	0.9831	0.4
	2006	Hebei	$c = 17.3705e^{-1.0731t}$	0.9700	0.6
	2007	Hubei	$c = 12.2300e^{-1.6695t}$	0.9965	0.4
Soil	2006	Hubei	$c = 2.3489e^{-0.6884t}$	0.9893	1.0
	2007	Hubei	$c = 2.1105e^{-1.3275t}$	0.9775	0.5
			$c = 2.3725e^{-0.5646t}$	0.9977	1.2

敌百虫在棉花植株和土壤中的消解符合一级动力学过程,不论在棉花植株还是在土壤中,敌百虫的消解速率都比较快,半衰期分别为 0.4~0.6 d 和 0.5~1.2 d。

由于敌百虫消解速率比较快,为了达到长期防治害虫的目的,需要增加打药次数,加大用药量,从而提高了用药成本。因此,建议对敌百虫进行结构修饰或者改变剂型,适当延长其半衰期。

### 2.5 敌百虫在棉籽和土壤中的最终残留试验结果

以推荐剂量 75 g 制剂/亩施药 2~3 次,或以 2 倍推荐剂量 150 g 制剂/亩施药 2~3 次,采收间隔 21

d, 棉籽和土壤中敌百虫残留量均小于 0.05 mg/kg。

### 3 结论

本文建立的 HPLC-ESI/MS 方法对于棉花样品中敌百虫的残留分析, 具有简便快捷、灵敏度高、选择性强等特点, 添加回收率以及精密度均满足农药残留分析的要求。国家标准 GB 2763-2005 规定敌百虫在稻谷、小麦中的最高残留限量(MRL)均为 0.1 mg/kg(未见对敌百虫在棉籽中的最大残留限量的规定)。2006~2007 湖北、河北两地试验表明: 60%敌<sup>o</sup>马乳油用推荐施药量 75 g 制剂/亩或二倍推荐施药量 150 g 制剂/亩, 对不同小区进行 2 次、3 次喷雾施药, 间隔 21 d 采收, 棉籽和土壤中敌百虫残留量均低于 0.05 mg/kg。因此, 60%敌<sup>o</sup>马乳油用推荐施药量 75 g 制剂/亩, 在棉田施用 2 次, 采收间隔期 21 d 以上是安全的。

### 参考文献:

- [1] GUO Su-fen(郭素芬), LI Xiur-lian(李修炼). Journal of Northwest Forestry University(西北林学院学报)[J], 2006, 21(4): 121.
- [2] ZHAO Lan(赵 岚), FAN De-fang(樊德方). Pesticides(农药)[J], 1996 35(9): 26.
- [3] HUANG Bao-mei(黄宝美), ZHENG Yan-peng(郑妍鹏), LI Xue-qian(李学谦), YANG Bing-yi(杨冰仪), MO Jin-yuan(莫金垣). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室)[J], 2004 23(3): 1.
- [4] ZHANG Shu-ming(张曙明), TIAN Jin-gai(田金改), GAO Tian-bing(高天兵), CHEN Jian-min(陈建民). Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报)[J], 1999 18(5): 15.
- [5] YU Hui-juan(于慧娟), CAI You-qiong(蔡友琼), LI Qing(李 庆), BI Shi-chuan(毕士川), HUANG Dong-mei(黄冬梅). Chinese Journal of Chromatography(色谱)[J], 2006 24(1): 23.
- [6] YU Hui-juan(于慧娟), CAI You-qiong(蔡友琼), SHEN Xiao-sheng(沈晓盛), LI Qing(李 庆). Journal of Analytical Science(分析科学学报)[J], 2005 21(6): 655.
- [7] LIU Ying-wen(刘莹雯), DING Shi-chao(丁时超), DU Wen(杜 文), YIN Dong-hong(银董红), LIU Jian-fu(刘建福). Chinese Journal of Chromatography(色谱)[J], 2006 24(2): 175.

## Study on Residue Dynamics of Trichlorphon in Cotton and Soil by HPLC-ESI/MS

LIU Jian<sup>1,2</sup>, HAN Feng-mei<sup>1</sup>, LIU Jun<sup>2</sup>, SHEN Jing<sup>\*2</sup>

(1. Hubei Province Key Laboratory of Biotechnology of Chinese Traditional Medicine, Hubei University, Wuhan 430062; 2. Testing Center, Hubei Academy of Agriculture Science, Wuhan 430064)

**Abstract:** An HPLC-ESI/MS method was established to determine residue dynamics of trichlorphon in cotton plant, soil and seeds. Minimum determination quantity of the method was  $1.5 \times 10^{-11}$  g, and minimum determination concentration was 0.05 mg/kg for cotton plant, soil and seeds. Mean recoveries of cotton plant, soil and seeds obtained at fortification levels of 0.05~1.00 mg/kg were 71%~76%, 96%~103% and 74%~79%, with relative standard deviations (RSDs) of 3.2%~16%, 5.2%~12% and 4.8%~6.5%, respectively. The HPLC-ESI/MS method allowed sensitive and selective quantification and identification at low levels in different matrices, and was applied to residue analysis of trichlorphon. The result showed that half-life of trichlorphon in cotton plant and soil as 0.4~0.6 days and 0.5~1.2 days. According to the recommended dosage and the twice-recommended dosage spraying 2~3 times, trichlorphon in cotton seeds and soil was not detected more than 0.05 mg/kg while the interval to harvest was 21 days.

**Keywords:** Trichlorphon; Cotton plant; Soil; Cotton seeds; HPLC-ESI/MS; Degradation dynamics; Final residue