

◆ 残留与环境 ◆

# 高效氯氟氰菊酯在万寿菊中的分析方法及最终残留量研究

朱峰<sup>1</sup>, 张震<sup>2</sup>, 廖国会<sup>1</sup>, 陈湘燕<sup>1</sup>, 秦立新<sup>1</sup>, 陈明贵<sup>1</sup>, 陈才俊<sup>1\*</sup>, 何永福<sup>1\*</sup>

(1. 贵州省农业科学院植物保护研究所, 贵阳 550006 2. 贵州医科大学, 贵阳 550025)

**摘要:**采用气相色谱( $\mu$ -ECD)开发了高效氯氟氰菊酯在万寿菊上的残留分析方法,利用QuChERS前处理方法,经乙腈提取、PSA净化,氮气吹干后用正己烷定容,外标法定量。高效氯氟氰菊酯在万寿菊中的添加回收率为97%~99%,相对标准偏差在4.0%~8.5%。笔者建立了万寿菊中高效氯氟氰菊酯气相色谱残留分析方法,能够满足万寿菊样品中的高效氯氟氰菊酯的定量分析,并对万寿菊高效氯氟氰菊酯最终残留量进行了检测,样品中的高效氯氟氰菊酯均未检出。

**关键词:**高效氯氟氰菊酯;残留;气相色谱;万寿菊

中图分类号:S 481.8 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2021.05.008

## Study on Analytical Method and Final Residues of Lambda-cyhalothrin in Marigold

ZHU Feng<sup>1</sup>, ZHANG Zhen<sup>2</sup>, LIAO Guohui<sup>1</sup>, CHEN Xiangyan<sup>1</sup>, QIN Lixin<sup>1</sup>, CHEN Mingui<sup>1</sup>, CHEN Caijun<sup>1\*</sup>, HE Yongfu<sup>1\*</sup>

(1. Institute of Plant Protection, Guizhou Academy of Agricultural Sciences, Guiyang 550006, China; 2. Guizhou Medical University, Guiyang 550025, China)

**Abstract:** The residue analysis method of lambda-cyhalothrin in marigold was developed by gas chromatography ( $\mu$ -ECD). The samples were prepared by QuChERS method. It was extracted by acetonitrile, then purified by PSA, dried by nitrogen. After that, it was brought to volume by n-hexane, and quantified by external standard method. The recoveries of lambda-cyhalothrin in marigold were between 97% and 99%, with the relative standard deviations were from 4.0% to 8.5%. The gas chromatography method for the determination of lambda-cyhalothrin residue in marigold was established, which could meet the requirements of the analysis of lambda-cyhalothrin in marigold samples. The final residue of lambda-cyhalothrin in marigold was analyzed, and no lambda-cyhalothrin was detected in the sample.

**Key words:** lambda-cyhalothrin; residues; gas chromatography; marigold

高效氯氟氰菊酯是英国ICI公司开发的新一代拟除虫菊酯类杀虫剂,英文通用名为lambda-cyhalothrin,化学名称为(*IR*)-顺式-(乙)-2,2-二甲基-3-(2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯基)环丙酸-(*S*)- $\alpha$ -氰基-3-苯氧基苄酯,分子式为C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>ClF<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>。其作用机制在于改变昆虫神经膜的通透性,使中毒昆虫过度兴奋,麻痹而死亡<sup>[1]</sup>。

当前,对高效氯氟氰菊酯农药残留气相色谱分

析方法的研究主要包括在蔬菜<sup>[2-3]</sup>、甜豆<sup>[4]</sup>、水果<sup>[5-6]</sup>、地表水<sup>[7]</sup>等基质上的残留。万寿菊也被称为蜂窝菊和臭芙蓉,是一年一度的草本植物。花头茎顶端单生,花的颜色有乳白色、橙色、红色和杂色。万寿菊的药用部位为花或根,有消除热量和毒性,减少痰和咳嗽,根部具有解毒消肿的功能。万寿菊浸膏出口欧盟,欧盟对万寿菊的最大残留限量为0.7 mg/kg,而我国尚无高效氯氟氰菊酯在万寿菊上的最大残

收稿日期:2021-03-26

基金项目:贵州省科研机构服务企业行动计划(黔科合服企[2018]4004),贵州省科技支撑计划(黔科合支撑(2017)2582)

作者简介:朱峰(1986—),男,贵州织金人,博士,副研究员,主要从事农药风险安全研究及高效对靶技术研究。E-mail: gzzbszf@163.com

通信作者:陈才俊(1970—),男,贵州安龙人,博士,研究员,主要从事农药天然产物化学研究。E-mail: chencj1123@126.com

通信作者:何永福(1965—),男,贵州凤冈人,本科,研究员,主要从事植物病虫害绿色防控研究。E-mail: heyongfu08@163.com

留限量标准,且关于万寿菊中农药残留研究未见报道。因此,笔者建立了万寿菊中高效氯氟氰菊酯残留量的分析方法,为万寿菊的产品质量安全提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

万寿菊,凤冈县万寿菊种植基地;高效氯氟氰菊酯标准品,北京勤诚亦信科技开发有限公司。

### 1.2 实验仪器

气相色谱仪6890N,美国安捷伦公司;粉碎机,山东九阳股份有限公司;SK-1涡旋混合器,江苏中大仪器厂;TG-16台式离心机,长沙迈森仪器设备有限公司;十万分之一电子天平,德国赛多利斯公司;移液器,芬兰百得实验室仪器(中国)有限公司;氮吹仪,上海那艾精密仪器有限公司;Filter Unit滤膜,湖南比克曼生物科技有限公司。

### 1.3 溶液的配制

准确称取0.01 g的高效氯氟氰菊酯标准品,用色谱级正己烷定容到100 mL,得到质量浓度为100 mg/L的标准品母液。采用梯度稀释法,以色谱纯正己烷为溶剂,分别配制10、1、0.1、0.01 mg/L的高效氯氟氰菊酯标准溶液。分别移取1 mL标准溶液,经氮气吹干后,加入1 mL空白基质提取液,配制相应系列浓度的基质匹配标准溶液。配制好的标准工作溶液和基质匹配标准溶液均在避光条件下保存于4℃冰箱,备用。

### 1.4 样品前处理

准确称取10.0 g万寿菊样品于50 mL具塞离心管中,加入5 mL水,然后加入10 mL乙腈溶液进行提取,振荡10 min。加入1 g NaCl和4 g MgSO<sub>4</sub>,振荡10 min,在4 000 r/min条件下离心5 min。在装有30 mg PSA+20 mg GCB+150 mg MgSO<sub>4</sub>的离心管中加入

1.5 mL的上清液,在涡旋仪上涡旋1 min,然后4 000 r/min离心5 min。取上清液过膜,经氮气吹干后,加入1 mL正己烷定容,待测。

### 1.5 气相色谱检测条件

检测器 μ-ECD检测器,进样口温度 260℃,色谱柱:Agilent 19091U-333 HP-1701 14% Cyanopropyl Phenyl Methyl;分流比 50:1;升温程序:初始温度 100℃,保持5 min,20℃/min升至280℃,保持10 min,后运行5 min。

### 1.6 基质效应

参照朱峰等<sup>[8]</sup>方法来计算基质效应。

$$\text{基质效应}(ME) = \frac{\text{基质匹配标准曲线斜率}}{\text{溶剂标准曲线斜率}} \quad (1)$$

当基质效应大于1.1的时候可以判断是基质增强效应;当基质效应小于0.9的时候可以判断是基质减弱效应;当基质效应在0.9~1.1的时候可以判断基质效应对实验的影响可以忽略。

## 2 结果与分析

### 2.1 残留分析方法的建立

#### 2.1.1 前处理条件的优化

实验过程中用30 mg C<sub>18</sub>+20 mg GCB+150 mg MgSO<sub>4</sub>为净化剂,得到的高效氯氟氰菊酯的回收率较低,不能满足农药残留分析要求。因此,改用30 mg PSA+20 mg GCB+150 mg MgSO<sub>4</sub>为净化剂。结果见表1,高效氯氟氰菊酯的回收率在97%~99%,相对标准偏差在4.0%~8.5%,典型色谱图(图1)显示,其能够满足万寿菊中高效氯氟氰菊酯残留定量要求。



图1 高效氯氟氰菊酯气相色谱图

表1 万寿菊中高效氯氟氰菊酯添加回收率(n=5)

添加浓度/(mg·kg <sup>-1</sup> )	回收率/%					平均回收率/%	相对标准偏差/%	检测限/(mg·kg <sup>-1</sup> )	定量限/(mg·kg <sup>-1</sup> )
	1	2	3	4	5				
0.1	86	101	108	95	103	99	8.5		
0.5	96	91	101	99	99	97	4.0	0.01	0.01
1.0	97	99	92	103	103	99	4.6		

#### 2.1.2 方法的精密度、准确度以及基质效应

从表1可见,在0.1、0.5、1 mg/kg添加水平,高效氯氟氰菊酯的回收率为97%~99%,相对标准偏差小于8.5%,定量限为0.01 mg/kg。符合NY/T 788—2018《农作物中农药残留试验准则》对添加水平在

0.1~1 mg/L时高效氯氟氰菊酯的回收率(70%~110%)和相对标准偏差的要求,并呈现出了良好的线性关系(图2、3)。通过计算得出万寿菊的基质效应为0.947,说明万寿菊基质对高效氯氟氰菊酯的响应影响不大。但是,为了使所得结果更加接近真实

值,笔者采用外标法进行定量。

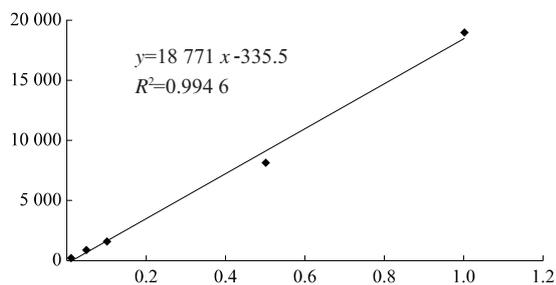


图2 高效氯氟氰菊酯标准曲线图

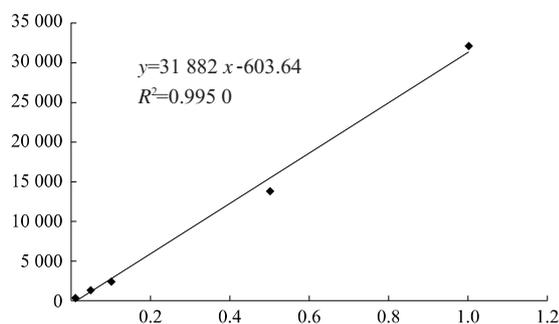


图3 高效氯氟氰菊酯基质匹配标准溶液标准曲线图

## 2.2 高效氯氟氰菊酯在万寿菊中的最终残留量

采用所建立的气相色谱分析方法对万寿菊样品进行分析,图4所示,在15 min处无高效氯氟氰菊酯色谱峰,即万寿菊样品中未检出高效氯氟氰菊酯。

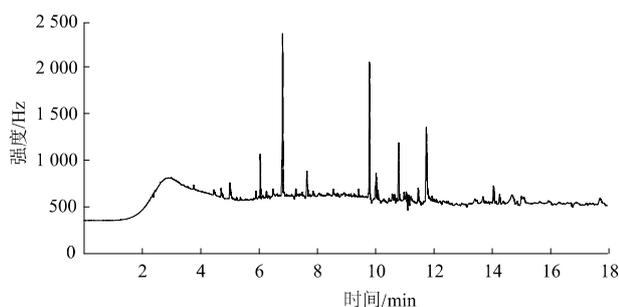


图4 万寿菊样品色谱图

## 3 结果与讨论

笔者建立了高效氯氟氰菊酯在万寿菊上的残留气相色谱分析方法。结果表明高效氯氟氰菊酯在万寿菊中的平均回收率为97%~99%,相对标准偏差在4.0%~8.5%,检测限和定量限分别为0.01 mg/kg。所建立的气相色谱分析方法简单、经济、快速,满足高效氯氟氰菊酯在万寿菊中残留检测,可用于监测万寿菊样品中高效氯氟氰菊酯的残留量,以确保万寿菊产品的质量和安全性,同时可为万寿菊产品的国际贸易提供技术参考。通过对万寿菊的最终残留分析,所有样品均未检出高效氯氟氰菊酯。

### 参考文献

- [1] 陈姣姣,张静,吴思卓,等. 气相色谱法测定苹果和土壤中的高效氯氟氰菊酯[J]. 色谱, 2016, 34(10): 1005-1010.
- [2] 刘博静,赵春苗. 气相色谱法测定菠菜中高效氯氟氰菊酯残留量[J]. 沧州师范学院学报, 2018, 34(1): 21-24.
- [3] 赵瑞,李二虎,张武,等. 气相色谱法测定芹菜中高效氯氟氰菊酯残留试验研究[J]. 天津农林科技, 2019(5): 17-19.
- [4] 刘金,姬春红,曾东强,等. QuEChERS-气相色谱法测定甜豆中3种农药残留[J]. 农药, 2019, 58(2): 118-120.
- [5] 韦菲,吴常智,龙秋均,等. 5种高检出农药在柑橘中残留的气相色谱分析方法研究[J]. 安徽农业科学, 2020, 48(17): 218-220.
- [6] 刘钰,董颖,周庆新,等. 气相色谱检测小麦中高效氯氟氰菊酯的残留分析方法[J]. 农药科学与管理, 2018, 39(12): 32-36.
- [7] 杜付然. 气相色谱法测定地表水中拟除虫菊酯类农药残留[J]. 化学分析计量, 2020, 29(1): 71-74.
- [8] 朱峰,魏进,张盈,等. 50%硝·乙·莠去津悬乳剂在玉米及土壤中残留动态[J]. 贵州农业科学, 2017, 45(9): 60-64.

(责任编辑:徐娟)

## 长江大学研发出一种申嗪霉素水溶性液剂

长江大学农学院研究人员近期以申嗪霉素原药为基础,分别与NaOH、KOH、NH<sub>3</sub>、异丙胺盐配制成水溶性液剂,试验各配方的稳定性、室内毒力,筛选出申嗪霉素异丙胺盐可溶性液剂,并进行了田间防治水稻纹枯病试验。

结果表明,经冷储藏、热储藏与常温储藏后,4种可溶性液剂在常温下储存稳定,申嗪霉素异丙胺盐、申嗪霉素铵盐、申嗪霉素钾盐和申嗪霉素钠盐在常温储藏下的降解率分别为0.82%、1.64%、1.41%和1.49%。

申嗪霉素异丙胺盐、铵盐、钾盐和钠盐4种水溶性液剂及申嗪霉素原药对水稻纹枯病菌的室内毒力EC<sub>50</sub>值分别为19.994 0、21.489 9、23.953 6、23.953 5、19.235 4 μg/mL。

田间试验结果表明,申嗪霉素异丙胺水溶性液剂用量为1 050 g/hm<sup>2</sup>时,对田间水稻纹枯病的防效最高,达84.35%,优于1%申嗪霉素悬浮剂,而且具有更优异的溶解性和分散性,便于储藏和运输,有利于药效充分发挥,具有一定的市场开发价值。

(来源:农化专利服务 作者:刘刚)