

经验交流

三唑酮及三唑醇在小麦和土壤中的残留分析

王 仪 刘素云

(中国农业科学院植物保护研究所, 北京)

杀菌剂三唑酮已在我国广泛使用。三唑酮及其有毒代谢物三唑醇在小麦上的残留分析曾有一些报道(1, 2)。本文研究了二者在小麦籽粒、植株和土壤中的残留分析。采用丙酮:水(80:20)提取, 二氯甲烷液分配, 硅胶柱或佛罗里矽土(Florisil)加活性炭柱净化, 石油醚和乙酸乙酯混合液淋洗, 气相色谱—热离子检测器测定, 峰高外标法定量。回收率: 三唑酮 91.23~95.75%; 三唑醇 87.48~91.97%。最低检测量: 三唑酮 0.2ng; 三唑醇 0.4ng。该法具有分离效果好, 试剂成本较低且毒性小, 重现性好, 灵敏度、回收率高等优点。

实 验 部 分

(一) 试剂和仪器

Varian 3760气相色谱仪带热离子检测器;

石油醚(60~90℃)、乙酸乙酯、二氯甲烷, 分析纯; 无水硫酸钠, 分析纯; 层析硅胶(100~120目, 青岛), 佛罗里矽土(60~80目, Elmerk), 130℃活化, 硅胶用2%蒸馏水脱活, 佛罗里矽土用5%蒸馏水脱活, 置于干燥器内备用;

活性炭, 化学纯, 经酸洗处理;

三唑酮和三唑醇标准品(Bayer AG)。

(二) 样品的提取

麦粒、土壤样品经粉碎过40目筛, 干植株样品切碎, 用丙酮:水(80:20)浸泡过夜后, 振荡提取两次; 鲜植株样品用丙酮:水(80:20)经匀浆器捣碎。提取液过滤后, 滤液在低于40℃下减压浓缩除去丙酮, 残渣加30ml饱和氯化钠水溶液、100ml蒸馏水, 用二氯甲烷提取三次。有机相减压浓缩至干, 残渣用5ml石油醚:乙酸乙酯(4:1)溶解。

(三) 柱层析净化

麦粒、土壤样品: 7g脱活硅胶或5g脱活佛罗里矽土和50ml石油醚湿法装柱。淋洗液先用50ml石油醚:乙酸乙酯(4:1), 再用60或30ml乙酸乙酯。对硅胶柱, 收集65~110ml馏分(三唑酮和三唑

醇); 对佛罗里矽土柱, 收集15~40ml(三唑酮)和55~80ml馏份(三唑醇)。

植株样品: 7g脱活佛罗里矽土、1.5g酸性活性炭和50ml石油醚湿法装柱。淋洗液先后用50ml石油醚:乙酸乙酯(4:1)和30ml乙酸乙酯, 收集15~45ml(三唑酮)和45~80ml馏份(三唑醇)。

收集的馏份挥发至近干, 用丙酮定容至2~5ml。

(四) 气相色谱测定

注射2μl净化的样品液于气相色谱仪内。色谱条件如下: 色谱柱为2%OV-101/Chromosorb W HP(100~120目)玻璃柱(2m×1.5mm i.d.); 柱温为210℃, 进样器温度为300℃; 检测器温度为300℃; 载气为高纯氮(30ml/min); 氢气(3ml/min); 空气(60ml/min)。峰高外标法定量, 检测极限: 三唑酮 0.2ng; 三唑醇 0.4ng。其色谱图见图1, 回收率见表1。

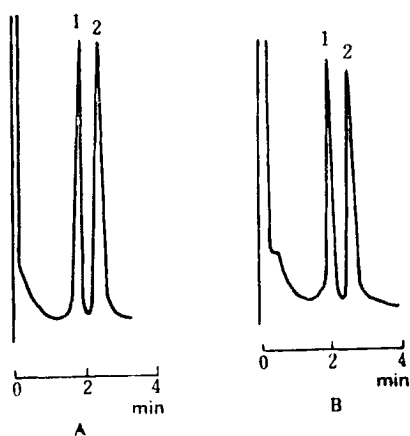


图1 三唑酮和三唑醇的气相色谱图
A. 三唑酮和三唑醇的标准品
B. 含0.08ppm三唑酮和0.16ppm三唑醇的小麦籽粒样品
1. 三唑酮; 2. 三唑醇。

表 1 三唑酮和三唑醇的回收率

样 品	三 唑 酮				三 唑 醇			
	添加农药浓度 (ppm)	平均回收率 (%)	标准偏差	变异系数 (%)	添加农药浓度 (ppm)	平均回收率 (%)	标准偏差	变异系数 (%)
籽 粒	0.40	91.23	5.61	6.15	0.80	89.57	4.65	5.19
	0.08	93.30	7.63	8.18	0.16	87.70	4.03	4.60
	0.02	94.03	10.65	11.33	0.04	88.82	7.99	9.00
植 株	1.54	95.75	2.06	2.15	3.04	87.48	2.15	2.46
	0.07	95.03	6.49	6.83	0.14	91.97	4.39	4.77
土 壤	2.00	92.33	5.51	5.97	4.00	87.60	6.01	6.86
	0.20	95.25	7.09	7.44	0.40	89.63	8.16	9.10

结果与讨论

(一) 净化柱吸附剂的选择

为改善分离效果, 可对硅胶作预处理: 1% 氢氧化钠水溶液浸泡, 蒸馏水洗至中性, 再用 2% 盐酸水溶液浸泡, 蒸馏水洗至中性, 最后用乙醇洗, 130℃ 活化。对土壤或籽粒样品, 其色素不多, 硅胶与佛罗里矽土效果一致, 可选用价格便宜的前

者。对植株样品, 可选用吸附叶绿素较好的佛罗里矽土。但要脱去黄色素时, 需加少量活性炭。

(二) 淋洗液的选择

如按国外文献法用氯仿和氯仿: 丙酮 (4:1), 净化效果不理想。后选用石油醚和乙酸乙酯系列, 不仅杂质干扰少, 回收率达到要求, 重现性好 (参见表 2), 且价格便宜, 毒性小。

(三) 气相色谱柱的选择

表 2 不同淋洗液对小麦籽粒中三唑酮和三唑醇回收率的影响

淋洗液	三 唑 酮				三 唑 醇			
	添加农药浓度 (ppm)	平均回收率 (%)	标准偏差	变异系数 (%)	添加农药浓度 (ppm)	平均回收率 (%)	标准偏差	变异系数 (%)
氯仿和 丙 酮	0.20	103.8	19.8	19.1	0.40	80.7	3.21	3.98
	0.08	101.3	11.1	11.0	0.16	90.3	39.7	44.0
	0.02	102.7	32.1	31.3	0.04	99.6	11.1	11.1
石油醚和 乙酸乙酯	0.20	91.23	5.61	6.15	0.40	89.57	4.65	5.19
	0.08	93.30	7.61	8.18	0.16	87.70	4.03	4.60
	0.02	94.03	10.65	11.33	0.04	88.80	7.99	9.00

曾采用三种色谱固定相及玻璃柱, 即: 1. 3% OV-1/Chromosorb W AW. DWCS-HP, 80~120目, 2m×3mm (i.d.); 2. 1.5% OV-17+2.0% QF-1/Chromosorb W AW. DMCS-HP, 80~100目, 2m×1.5mm (i.d.); 3. 2% OV-101/Chromosorb W HP, 100~120目, 2m×1.5mm (i.d.)。第三种柱更易使三唑酮和三唑醇达到基线分离。

(四) 检测器的选择

三唑酮和三唑醇均含氯元素, 可用电子捕获检测器。它对三唑酮的检测极限达 0.01ng, 灵敏度为热离子检测器的 20 倍; 对三唑醇为 5ng, 仅是后者的 0.08 倍, 且杂质干扰较大。故选用热离子检测器, 其对三唑酮和三唑醇选择性高, 检测极限分别为 0.2 和 0.4ng, 灵敏度符合要求。

参 考 文 献

- (1) 陈端美等, 农药, (3).12(1983).
 - (2) 麦铭等, 环境科学与技术, (2).14(1985).
- (收稿日期: 1987年2月9日)

The Analysis of the Residues of Triadimefon and Triadimenol in Wheat and Soil by Gas Chromatography Wang Yi and Liu Suyun, Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing

This procedure was developed for the residue analysis of fungicide triadimefon and its metabolite triadimenol in wheat and soil. The absorbent and eluting agent of column chromatography and the column and the detector of GC were studied. The wheat and soil samples were cleaned up on a silica gel column or a mixed column of

Florisil and acidic charcoal with petroleum ether-ethyl acetate (4:1) as eluting agent. The residues were analyzed by GC-TID. The recoveries of triadimefon and triadimenol ranged from 91.23%

to 95.75% and 87.48% to 91.97%, respectively. The detection limits of triadimefon and triadimenol were 0.2ng and 0.4ng, respectively.

薄层色谱法在筛选油菜低芥酸品系上的应用

李世庆

(贵州省冶金防护研究所, 遵义)

在培育低芥酸油菜品种中, 要通过对菜籽中芥酸含量的分析筛选低芥酸的油菜品系。国内外近年来较成功的有“半粒法”(1)和“ $\frac{1}{4}$ 粒法”。这些工作多用智能型的色谱仪进行。仪器分析虽准确, 可靠, 但分析成本高, 且不能对批量样同时操作。由于此工作样品量大, 所以仅靠仪器来分析大量菜粒是困难的。

本工作根据R. S. Kirk等人关于用浸银薄层色谱法从菜油和鲱油中分离芥酸的报道(1), 以及J. A. Bezar等人对薄层色谱的研究(2), 从基层实验室的条件出发, 作了大量综合改进, 试图简化 -23°C 低温及氮蒸气等严格的操作条件, 降低贵金属试剂用量, 使得能用薄层色谱的方法将菜油中的芥酸与其他组分有效地分离, 并作半定量测定。

实验部分

(一) 分析操作

1. 甲酯的制备 取菜籽样研细, 置于2ml萃取管内, 加0.5ml苯-石油醚(1:1)萃取液, 放置一夜后加入0.5ml 0.4mol/L 甲醇-氢氧化钾溶液甲酯化, 12小时后向管内加入蒸馏水, 使甲酯样品浮于水面, 以便取样。

2. 薄板的制备 用3% AgNO_3 溶液调硅胶G制板, 玻板规格 $10 \times 20\text{cm}$, 薄层厚约 0.3mm。将板在空气中风干半小时, 于 110°C 烘箱内活化1小时, 取出冷至室温, 避光干燥保存。板两周内有效。

3. 展开及观察 将甲酯样 0.1ml 用毛细管加到板上, 样点距底边 1.5cm, 点距不低于 1cm。将板置于盛有甲苯:己烷(95:5)深1cm展开剂的层析缸内, 密闭展开约 1.5 小时, 前沿至 $\frac{5}{6}$ 板高处。取出薄板并移入 110°C 烘箱内烘干15分钟, 取出冷至室温后喷以 0.05% 的二氯荧光素, 在紫外灯下观

察, 可见紫色背景下的黄色斑点。

(二) 各组分在板上的位置

1. 用已知芥酸样与普通样平行点样, 其情况如图 1。

从板上可见, 通常样品分离成六个组分, 如果条件掌握得好, 各组分间分离较完全。在板上当芥酸含量增高时第六点的面积增加, 颜色加深, 第四点的情况则相反。因菜油中芥酸和油酸的相关系数为 -0.674 (4), 可初步确定第四点是油酸, 第六点是芥酸。

2. 气相色谱确定各点组分 在板上作带状样, 中间作条状显色, 切下其阴影部分, 分别用苯-石油醚萃取, 浓缩萃取液, 作气相色谱鉴定, 如图 2。

比较标准谱图与各组分图可见, 点一、二为棕榈酸和亚油酸; 点三为亚麻酸; 点四、五为油酸和甘碳烯酸; 点六为芥酸。

从展开情况可见, 芥酸能和其他组分完全分离, 板上点的变化能反映出芥酸和油酸在不同品种菜籽中的增减变化。

(三) $\frac{1}{4}$ 粒取样分析的操作及在板上的情况

1. 甲酯的制备 取欲测菜籽样, 平行于芽胚切取 $\frac{1}{4}$ 子叶, 在1ml萃取管内, 用0.2ml苯-石油醚(1:1)萃取液和 0.2ml 0.4mol/L 甲醇-氢氧化钾溶液, 按前述程序操作。

2. 板的制备 同前所述

3. 点样及展开观察 取酯化样 $\frac{1}{2}$ 用毛细管加到板上(所余 $\frac{1}{2}$ 浓缩后足以用于气相色谱分析), 展开并显色观察, 情况如图 3。

从板上情况可见, 因载样量少, 各点分离完全, 薄层色谱能反映出 $\frac{1}{4}$ 粒菜籽中油酸和芥酸含量的相对大小。切取 $\frac{1}{4}$ 粒后的种子发芽情况良好,