

# 六氯苯·马拉硫磷和治螟磷标准工作液的研制与不确定度评定

王璐, 彭祎, 罗铭 (农业部环境保护科研监测所, 农业部环境质量监督检验测试中心(天津), 天津 300191)

**摘要** [目的] 制备适用于气相色谱仪期间核查时使用的3种农药标准工作液并对其量值不确定度进行评定。[方法] 针对气相色谱仪期间核查需求, 以农残检测常见农药品种六氯苯、马拉硫磷和治螟磷为研究对象, 以国家农药标准物质为原料, 采用容量法研制了农药标准工作液。标准工作液分别通过配置了电子捕获检测器(ECD)、火焰光度检测器(FPD)和氦火焰离子化检测器(FID)的气相色谱仪进行均匀性和稳定性检验, 并在浓度赋值后, 从原料、制备过程、均匀性和稳定性几方面进行了量值不确定度的评定。[结果] 3种标准工作液质量浓度分别为0.1、10.0、100.0 mg/L, 扩展相对不确定度分别为2.640%、1.980%和2.400% ( $k=2$ )。[结论] 为实验室开展仪器设备期间核查提供了技术支持。

**关键词** 气相色谱仪; 期间核查; 农药; 不确定度评定

**中图分类号** S481+.8 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2014)27-09344-03

## Preparation and Uncertainty Evaluation on Standard Work-solution of Hexachlorobenzene, Malathion and Sulfotep

WANG Lu, PENG Hui, LUO Ming (Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Agro-Environmental Quality Supervision, Inspection & Testing Center(Tianjin), MOA, Tianjin 300191)

**Abstract** [Objective] The aim was to prepare standard work-solution of three pesticides for intermediate checks of GC and evaluate the uncertainty. [Method] To meet the requirement of intermediate checks for gas chromatograph, with Hexachlorobenzene, Malathion and Sulfotep which are the common pesticide varieties during pesticide residues testing as the research objects, using the certified reference materials as raw material, pesticides standard work-solution was developed by volumetric method. After the homogeneity and stability testing by respectively using the gas chromatograph with configuring Electron Capture Detector(ECD), Flame Photometric Detector(FPD) and Flame Ionization Detector(FID), the concentration of standard work-solution was certified and the uncertainty was evaluated from the aspects of raw material, preparation, homogeneity and stability. [Result] The concentration of three kinds of standard work-solution was 0.1 mg/L, 10.0 mg/L and 100.0 mg/L respectively, and the expanded relative uncertainty was 2.640%, 1.980% and 2.400% ( $k=2$ ). [Conclusion] The results provide reference for developing intermediate checks of instrument and equipment in Labs.

**Key words** Gas chromatograph; Intermediate checks; Pesticide; Uncertainty evaluation

期间核查是指为保持检测设备的可信度, 而对设备示值(或其修正因子)在规定的时间内是否保持其规定的最大允许误差或扩展不确定度等级的一种核查。对实验室开展期间核查既可以掌握计量标准和检测设备的变化情况, 又能有效实施对检定、校准或检测过程的质量控制, 以防止不合格检测设备的使用, 保证检定、校准或检测结果准确可靠, 从而提高实验室质量管理的科学性和有效性<sup>[1-4]</sup>。仪器设备期间核查的方式主要有采用高等级计量标准的自校准法、不同仪器或不同方法的比对法、采用性能稳定的留样核查法、标准物质比较法等<sup>[5-6]</sup>, 其中尤以标准物质法应用最广泛。针对目前农药残留检测实验室缺乏适用于气相色谱仪期间核查使用的农药标准物质, 笔者以工作中常见的六氯苯、马拉硫磷和治螟磷3种农药为研究对象, 探讨了农药标准工作液的研制技术, 并对制备过程引入的不确定度进行了逐一分析和评定, 旨在为实验室开展仪器设备期间核查提供技术支持。

## 1 材料与方

### 1.1 材料

**1.1.1 仪器。**7890A气相色谱仪(配ECD检测器)、6890气相色谱仪(配FID检测器)均为美国Agilent公司产品; 2010Plus气相色谱仪(配FPD检测器)为日本Shimadzu公司产品。

**1.1.2 试剂。**标准物质制备原料为国家二级农药标准物质, -20℃下冷冻保存; 丙酮试剂(色谱纯, Fisher公司), 正己烷试剂(色谱纯, Fisher公司)。

### 1.2 分析条件

**1.2.1 气相色谱(ECD)条件。**色谱柱DB-1(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 进样口温度200℃, 进样量1.0 μl, 分流进样, 分流比10:1, 柱流量1.0 ml/min(高纯氮气), 检测器温度320℃, 柱升温程序: 初始温度150℃保持2.0 min, 6℃/min升至240℃保持3.0 min, 总运行时间20.0 min。

**1.2.2 气相色谱(FPD)条件。**色谱柱DB-17(30 m × 0.53 mm × 1.0 μm), 进样口温度250℃, 进样量1.0 μl, 不分流进样, 柱流量8.0 ml/min(高纯氮气), 燃气(高纯氢气)流速80 ml/min, 助燃气(高纯空气)流速120 ml/min, 检测器温度300℃, 柱升温程序: 初始温度150℃保持2.0 min, 8℃/min升至250℃保持2.0 min, 总运行时间16.5 min。

**1.2.3 气相色谱(FID)条件。**色谱柱HP-5(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm), 进样口温度200℃, 进样量1.0 μl, 不分流进样, 柱流量9.0 ml/min(高纯氮气), 燃气(高纯氢气)流速30 ml/min, 助燃气(高纯空气)流速300 ml/min, 检测器温度300℃, 柱升温程序: 初始温度150℃保持0.5 min, 15℃/min升至270℃保持1.0 min, 总运行时间9.5 min。

### 1.3 方法

**1.3.1 对照品制备。**以农药理化性质稳定、在色谱柱中的保留时间适中、仪器响应值高为原则, 同时参考气相色谱仪计量检定规程<sup>[7]</sup>的相关要求, 确定了3种不同的农药品种(表1)。采用容量法精确制备, 方法如下: 使用经过计量检

**基金项目** 国家科技支撑计划项目(2012BAK25B03-12)。

**作者简介** 王璐(1981-), 男, 吉林四平人, 副研究员, 硕士, 从事农产品质量安全检测工作。

**收稿日期** 2014-08-15

定合格的玻璃移液管移取一定量的农药溶液标准物质于经检定合格的容量瓶中,用对应溶剂定容,配制成相应浓度的农药标准工作液。摇匀后,低温冷冻下用洁净的安瓿瓶分装、熔封,  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  下冷冻保存。

表 1 标准工作液种类

农药品种	适用仪器类型	浓度水平	溶剂种类
		$\mu\text{g}/\text{ml}$	
六氯苯	气相色谱仪-电子捕获检测器	0.1	正己烷
马拉硫磷	气相色谱仪-火焰光度检测器	10.0	丙酮
治螟磷	气相色谱仪-氢火焰离子化检测器	100.0	丙酮

**1.3.2 均匀性及稳定性检验。**均匀性和稳定性是标准物质的基本属性<sup>[8-9]</sup>,标准物质研制技术规范<sup>[10-12]</sup>要求标准物质必须进行均匀性和稳定性检验。具体抽样检验方法如下<sup>[8-9,13]</sup>:均匀性检验是从每种标准工作液中随机抽取 15 个样品,每个样品平行测定 3 次,对测定结果做 F 检验。稳定性分为长期稳定性和短期稳定性,长期稳定性关注标准工作液在  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  保存条件下的量值稳定情况,短期稳定性则考

征标准工作液在使用过程中由冷冻保存条件变为常温条件后短期内的量值变化情况,按照时间间隔前密后疏的原则,长期稳定性在 12 个月内按新制备以及制备完成 1、3、6、12 个月 5 个时间节点抽样,短期稳定性则在 7 d 内按冷冻保存条件以及常温条件下第 1、2、4、7 天 5 个时间节点抽样,每次均抽取 3 个样品,每个样品平行测定 3 次,对测定结果做 t 检验。

## 2 结果与分析

**2.1 均匀性结果分析** 对均匀性检验结果进行 F 检验,按如下方法计算:总平均值  $\bar{x} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n x_{ij} / (m \times n)$ ,组间方差  $Q_g = \sum_{i=1}^m n_i \times (\bar{x}_i - \bar{x})^2$ ,组内方差  $Q_e = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$ ,  $V_g = m - 1 = 14$ ,  $V_e = m \times (n - 1) = 30$ ,则  $F = \frac{Q_g/V_g}{Q_e/V_e}$ ,均匀性检验结果相对标准偏差  $s_H = (Q_g/V_g - Q_e/V_e) / n_0$ 。在 95% 置信范围内,  $F_{(0.05,14,30)} = 2.31$ ,若  $F < F_{(0.05,14,30)}$ ,说明均匀性良好<sup>[13]</sup>。经检验,3 种标准工作液均匀性良好,不存在显著性差异(表 2)。

表 2 标准工作液均匀性检验结果

项目	六氯苯				马拉硫磷				治螟磷			
	1	2	3	平均	1	2	3	平均	1	2	3	平均
1	0.099 9	0.100 5	0.100 4	0.100 3	10.049	10.017	10.044	10.037	98.29	98.56	99.74	98.86
2	0.100 0	0.099 7	0.099 7	0.099 8	10.011	9.951	9.966	9.976	100.56	100.92	101.18	100.89
3	0.099 5	0.099 9	0.099 9	0.099 8	10.021	9.983	10.062	10.022	97.52	99.87	100.26	99.22
4	0.099 8	0.100 0	0.100 3	0.100 0	9.999	9.972	9.993	9.988	99.24	99.35	101.70	100.10
5	0.099 5	0.099 8	0.099 7	0.099 7	9.978	9.968	9.950	9.965	97.39	98.69	99.96	98.68
6	0.100 3	0.100 0	0.100 4	0.100 2	9.961	9.967	9.985	9.971	98.04	99.35	99.78	99.06
7	0.099 8	0.100 1	0.099 9	0.099 9	10.024	10.006	9.977	10.002	99.89	100.39	101.83	100.70
8	0.100 2	0.100 2	0.099 9	0.100 1	9.989	10.064	10.072	10.042	98.30	101.05	100.92	100.09
9	0.099 9	0.100 0	0.100 3	0.100 1	10.028	9.966	9.968	9.987	99.08	99.61	102.48	100.39
10	0.100 4	0.100 3	0.100 1	0.100 3	9.980	10.080	9.975	10.012	101.25	99.35	102.48	101.03
11	0.099 8	0.100 3	0.099 8	0.100 0	10.011	9.957	9.962	9.977	99.61	97.91	100.14	99.22
12	0.100 3	0.100 1	0.100 0	0.100 1	10.056	9.982	9.979	10.006	100.26	98.82	100.01	99.70
13	0.099 5	0.099 9	0.099 7	0.099 7	9.957	9.978	10.041	9.992	100.13	99.35	100.53	100.00
14	0.099 6	0.099 8	0.100 0	0.099 8	9.972	10.018	10.029	10.006	101.18	101.27	104.05	102.17
15	0.100 1	0.100 4	0.099 4	0.100 0	10.008	9.999	10.063	10.023	100.65	100.25	103.53	101.48
$Q_g$	0.000 001 70				0.023 556 13				43.358 191 11			
$Q_e$	0.000 001 77				0.035 234 67				49.441 933 33			
$F$	2.05				1.43				1.88			
$s_H // \%$	0.144				0.130				0.695			

**2.2 稳定性结果分析** 将稳定性检验结果按时间变化绘制散点图,以 X 轴为取样时间,Y 轴为标准物质测定值,拟合线性回归曲线,用曲线斜率的显著性评估标准物质的稳定性<sup>[9,13]</sup>,按如下方法计算:直线斜率  $b_1 = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) / \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$ ,截距  $b_0 = \bar{y} - b_1 \times \bar{x}$ ,则斜率标准偏差  $s(b_1) = \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - b_0 - b_1 x_i)^2 / (n - 2) \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$ ,稳定性检验结果相对标准偏差  $s_s = s(b_1) \times t$ 。在 95% 置信范围内,  $t_{(0.95,3)} = 3.18$ ,若  $b_1 < t_{(0.95,3)} \times s(b_1)$ ,说明稳定性良好。经检验,3 种标准工作液长期和短期均匀性均良好,无显著性差异(表 3)。

**2.3 定值的不确定度分析** 标准工作液制备过程如下:用 1.0 ml 移液管吸取 1.0 ml 质量浓度为 1 000.0 mg/L 的标准物质溶液于 100.0 ml 容量瓶中,用相应溶剂定容,配制成 10.0 mg/L 标准工作液;再用 1.0 ml 移液管吸取 1.0 ml 质量

浓度为 10.0 mg/L 的标准工作液于 100.0 ml 容量瓶中,用相应溶剂定容,配制成 0.1 mg/L 标准工作液;用 10.0 ml 移液管吸取 10 ml 质量浓度为 1 000.0 mg/L 的标准物质溶液于 100.0 ml 容量瓶中,用相应溶剂定容,配制成 100.0 mg/L 标准工作液。

分析标准工作液制备过程可知,标准工作液浓度  $\omega = \rho \cdot V_1 / V_2$ ,式中, $\omega$  为标准工作液质量浓度(mg/L); $\rho$  为标准物质原料质量浓度(mg/L); $V_1$  为标准物质原料吸取体积(ml); $V_2$  为标准工作液配制体积(ml)。

根据上述公式分析,测量不确定度分量主要来源于标准物质原料、原料吸取体积、工作液定容体积、均匀性和稳定性引入的不确定度等几个方面。据此可得合成不确定度为:

$$u_{rel}(\omega) = \sqrt{u_{rel}(\rho)^2 + u_{rel}(V_1)^2 + u_{rel}(V_2)^2 + u_{rel}(H)^2 + u_{rel}(S)^2}$$

表3 标准工作液稳定性检验结果

时间 月	长期稳定性			时间 d	短期稳定性		
	六氯苯	马拉硫磷	治螟磷		六氯苯	马拉硫磷	治螟磷
0	0.099 8	10.067	100.53	0	0.100 1	9.886	98.76
1	0.099 7	9.980	99.52	1	0.099 6	10.079	102.06
3	0.100 2	10.029	99.73	2	0.100 5	10.047	102.06
6	0.100 1	9.923	99.58	4	0.099 9	10.029	99.03
12	0.100 2	10.002	100.43	7	0.100 0	9.958	98.05
$b_1$	0.000 034	-0.004 036	0.024 401	$b_1$	0.000 003	-0.001 131	-0.222 835
$b_0$	0.099 850	10.017 757	99.852 232	$b_0$	0.099 989	10.004 977	100.971 939
$s(b_1)$	0.000 018	0.006 018	0.056 288	$s(b_1)$	0.000 113	0.009 260	0.189 975
$s_s//\%$	0.058	0.191	0.179				

**2.3.1 标准物质原料引入的不确定度。**六氯苯、马拉硫磷和治螟磷标准物质分别 GBW(E)081837、GBW(E)081331 和 GBW(E)081353 3 种国家二级农药标准物质,质量浓度均为 1 000.0 mg/L,扩展不确定度  $u$  分别为 9.0、7.0 和 9.0 mg/L (包含因子  $k=2$ ),标准物质引入的相对不确定度  $u_{rel}(\rho) = u/1\ 000k$ ,分别为 0.450%、0.350% 和 0.450%。

**2.3.2 标准物质原料吸取体积引入的不确定度。**来源于 2 个方面:第一,移液管吸取体积变动性,计算重复测定 10 次的标准偏差可得,10.0 ml 移液管为  $\pm 0.010$  ml,按矩形分布换算成相对不确定度  $u_{rel}(V_{1,1}) = (\Delta V_{1,1}/V_1)/\sqrt{3}$ ,而 1.0 ml 移液管精度较高,体积变动性引入的不确定度可忽略不计;第二,移液管最大允差,1.0 ml 和 10.0 ml 移液管分别为  $\pm 0.008$  ml 和  $\pm 0.050$  ml<sup>[14]</sup>,按三角形分布换算成相对不确定度  $u_{rel}(V_{1,2}) = (\Delta V_{1,2}/V_1)/\sqrt{6}$ 。样品溶液分取体积引入的相对合成不确定度为:

$$u_{rel}(V_1) = \sqrt{u_{rel}(V_{1,1})^2 + u_{rel}(V_{1,2})^2}$$

**2.3.3 标准工作液配制体积引入的不确定度。**来源于 3 个方面:第一,100.0 ml 容量瓶定容体积变动性,重复测定 10

次的标准偏差为  $\pm 0.100$  ml,按矩形分布换算成相对不确定度  $u_{rel}(V_{2,1}) = (\Delta V_{2,1}/V_2)/\sqrt{3}$ ;第二,100.0 ml 容量瓶最大允差为  $\pm 0.100$  ml<sup>[14]</sup>,按三角形分布换算成相对不确定度  $u_{rel}(V_{2,2}) = (\Delta V_{2,2}/V_2)/\sqrt{6}$ ;第三,温度变化对体积的影响,试验温度控制在  $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$  范围内,容量瓶体积变化远小于溶剂体积变化,因此按矩形分布将溶剂体积变化换算成相对不确定度  $u_{rel}(V_{2,3}) = (\Delta T \times \alpha)/\sqrt{3}$ ,式中  $\alpha$  为溶剂体积膨胀系数。待测溶液定容体积引入的相对合成不确定度为:

$$u_{rel}(V_2) = \sqrt{u_{rel}(V_{2,1})^2 + u_{rel}(V_{2,2})^2 + u_{rel}(V_{2,3})^2}$$

**2.3.4 标准工作液均匀性和稳定性引入的不确定度。**标准物质均匀性引入的不确定度  $u_{rel}(H) = s_H$ ,长期稳定性引入的不确定度  $u_{rel}(S) = s_S$ 。

**2.3.5 标准工作液的相对合成不确定度。**将各不确定度分量合成为标准工作液的相对标准不确定度。根据测量不确定度评定指南<sup>[15]</sup>对一般实验室的要求,在 95% 置信范围内,测量结果的扩展不确定度包含因子  $k \approx 2$ ,则相对扩展不确定度  $u_{0.95rel}(\omega) = k \times u_{rel}(\omega)$ (表 4)。

表4 标准工作液不确定度评定

农药名称	$u_{rel}(\rho)$ %	$V_1$ ml	$\Delta V_{1,1}$ ml	$\Delta V_{1,2}$ ml	$u_{rel}(V_1)$ %	$V_2$ ml	$\Delta V_{2,1}$ ml	$\Delta V_{2,2}$ ml	$\Delta T$ ℃	$\alpha$ /℃	$u_{rel}(V_2)$ %	$u_{rel}(H)$ %	$u_{rel}(S)$ %	$u_{rel}(\omega)$ %	$u_{0.95rel}(\omega)$ %
六氯苯	0.450	1.0	-	$\pm 0.008$	0.460	100.0	$\pm 0.100$	$\pm 0.100$	5	0.001 36	1.140	0.144	0.058	1.320	2.640
马拉硫磷	0.350	1.0	-	$\pm 0.008$	0.330	100.0	$\pm 0.100$	$\pm 0.100$	5	0.001 49	0.830	0.130	0.191	0.990	1.980
治螟磷	0.450	10.0	$\pm 0.010$	$\pm 0.050$	0.210	100.0	$\pm 0.100$	$\pm 0.100$	5	0.001 49	0.830	0.695	0.179	1.200	2.400

注:六氯苯标准工作液为 2 次相同稀释过程制备而成,因此  $u_{rel}(V_1)$  和  $u_{rel}(V_2)$  分别为单次稀释过程计算值的  $\sqrt{2}$  倍。

### 3 结论

结果表明,标准工作液配制体积引入的不确定度对相对合成不确定度的贡献最大。3 种农药标准工作液的制备过程具有良好的质量保证,量值准确可靠,能够满足气相色谱仪期间核查对标准物质的使用需求。同时,该标准工作液制备过程也为农药残留检测实验室开展仪器设备期间核查提供了技术支持。

### 参考文献

- [1] 国家质量监督检验检疫总局计量司. JJF 1001-2011. 通用计量术语及定义[S]. 北京:中国质检出版社,2011.
- [2] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-CL01:2012. 检测和校准实验室能力认可准则[S]. 2012.
- [3] 国家质量监督检验检疫总局. JJF 1069-2012. 法定计量检定机构考核规范[S]. 北京:中国质检出版社 2012.

- [4] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 27025-2008. 检测和校准实验室能力的通用要求[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [5] 李丹. 检测设备期间核查的控制要素[J]. 现代测量与实验室管理,2014(2):45-46.
- [6] 戚雨姐. 论计量检定、校准与期间核查的关联[J]. 计量与测试技术,2013,40(12):76-77.
- [7] 国家质量监督检验检疫总局. JJG 700-1999. 气相色谱仪检定规程[S]. 北京:中国计量出版社,1999.
- [8] 韩永志. 标准物质的均匀性及其检验[J]. 化学分析计量,2001,10(3):34-35.
- [9] 孟凡敏,郭敬,阎莹. 标准物质的稳定性探讨[J]. 计量技术,2011(5):21-23.
- [10] 国家质量监督检验检疫总局. JJG 1006-1994. 一级标准物质[S/OL]. <http://www.doc88.com/p-778490641749.html>.
- [11] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 15000.3-2008. 标准样品工作导则(3)标准样品 定值的一般原则和统计方法[S]. 北京:中国标准出版社,2008.

形,长约0.8 mm,黄白色,近孵化时暗赤色。幼虫体长约25 mm,暗赤色,各体节上有成对明显的黑褐色毛瘤。蛹长约13 mm,黄褐色,腹末有波状钝齿,其上生有钩状臀棘3对。

**2.1.3 日本松干蚧。**属同翅目珠蚧科,雌成虫体长2.50~3.30 mm,体节不明显,触角9节。雄成虫体长1.30~1.50 mm,翅展3.50~3.90 mm,触角10节丝状,足细长;前翅发达,后翅退化为平衡棍,钩状交尾器。卵囊白色,椭圆形。1龄若虫橙黄色,2龄无肢若虫,触角和足全部消失,3龄雄若虫外形与雌成虫相似。

**2.1.4 松粉蚧。**雄成虫体长0.88~1.06 mm,翅展1.50~1.66 mm,粉红色。雌成虫体长1.52~1.90 mm,浅红色,梨形。卵长椭圆形浅红色至红褐色。若虫椭圆形浅黄色至粉红色。雄蛹粉红色,触角可活动,足3对,蛹体覆盖灰白色蜡丝。

**2.1.5 松针牡蛎蚧。**雌成虫体长3 mm左右,红色或紫色,边缘浅褐色,壳点2个,位于前端,第1壳点黄色,第2壳点红色。雌成虫体长1.50 mm,纺锤形,浅黄色,雄介壳长1.50 mm,壳点1个,位于前端,有翅1对。若虫椭圆形,浅黄色,触角及足发达。卵白色。

**2.1.6 日本鞘瘿蚊。**属双翅目瘿蚊科。体长1.60~2.00 mm,体橘黄色,触角14节,足灰黄色,腹部橘红色。末龄幼虫体黄色,扁圆筒形,两端略细,体长2.50~3.70 mm。

## 2.2 黑松林主要虫害防治

**2.2.1 利用杀虫灯诱捕。**利用害虫成虫的趋光性,在害虫发生区域悬挂杀虫灯进行诱杀。杀虫灯类型主要有黑光灯或频振式杀虫灯,防治的害虫主要是松毛虫等的成虫。

**2.2.2 在黑松根部埋药。**在黑松根部埋药,植株吸收后,害虫取食死亡,主要防治松梢螟、松墨天牛、日本鞘瘿蚊,同时可防治松大蚜、松叶螨、介壳虫等其他害虫。埋药的种类主要有呋喃丹或地害平。

**2.2.3 农药喷雾杀虫。**在害虫幼虫期,通过农药喷雾进行杀虫,农药喷雾配方及防治害虫类别见表1。

表1 农药喷雾配方及防治害虫类别

序号	防治虫类	农药喷雾配方
1	松毛虫、松梢螟	50%辛硫磷乳油1 000倍液,或敌敌畏1份+灭幼脲III号1份稀释1 000倍液,或10%氯氰菊酯乳油2 000~3 000倍液
2	松大蚜	10%吡虫啉、10%氧化乐果、2.5%溴氰菊酯乳油1 500~2 000倍液
3	松叶螨	25%三唑锡可湿性粉1 000~1 500倍液,或15%哒螨灵乳油2 000~3 000倍液
4	松粉蚧等介壳虫	狂杀蚧1 000~1 500倍液,或速蚧克1 000~1 500倍液

## 3 黑松林的病害及防治

北方沿海地区,黑松常见的病害有松针褐斑病、松落叶

病、松赤枯病、枝腐病、松材线虫病等。

### 3.1 黑松主要病害简介

**3.1.1 松针褐斑病。**该病病原为松针座腔菌,感病针叶最初产生圆形或近圆形褪色小斑点,后变为褐色,翌年枯死脱落。寄主自3月下旬至11月上旬均有发病,但以4月下旬至7月上旬发展迅速,9~10月增长也较快。7月中旬至8月中旬气温偏高病状发展缓慢。

**3.1.2 松落叶病。**该病病原为散斑壳属真菌,通常危害2年生针叶,初期针叶出现很小的黄色斑点或段斑,黄色段斑上还有褐色斑纹,晚秋全叶发黄脱落。幼林发病率高,易成灾,20年生以上黑松较少发病。

**3.1.3 松赤枯病。**该病病原为枯斑盘多毛孢,主要危害幼林新叶,少数老叶也有受害,受害叶初为褐色或淡黄色棕色段斑,最后呈浅灰色或暗灰色,稍凹陷或不凹陷的病斑。一般平均温度高于19℃始发生。6~9月为大发生期,7月出现高峰期,后随气温下降,发病率逐渐减少。

**3.1.4 枝腐病。**该病病原为铁锈薄盘菌,主要发生在2~10年生枝干皮部。松针变黄绿色至灰绿色,并逐渐变褐色至红褐色。翌年春出现松针枯萎病状,3~4月上中旬由皮下生出子囊盘。5月下旬至6月下旬成熟,并释放孢子。7月中旬至8月中旬是集中放散孢子期。

**3.1.5 松材线虫病。**该病病原为松材线虫,黑松感染松材线虫后,在外部症状未出现时,首先是伤口处流脂减少,继之针叶失去光泽成灰绿色,后逐渐发黄成黄褐色,最后全株死亡,针叶呈红褐色。黑松感病后一般是全株死亡。该病主要借助松墨天牛进行传播危害。

### 3.2 黑松主要病害防治

**3.2.1 季节性预防。**冬季、早春喷施3%~5%波美度石硫合剂进行预防,病害高发季节,及时喷施保护性杀菌剂进行预防,例如甲基托布津、多菌灵、百菌清等。

**3.2.2 针对性杀菌剂治疗。**病害发生后,及时喷施腈菌唑、退菌特、喷克、苯醚甲环唑、阿米西达等治疗性杀菌剂,注意定期交替使用上述杀菌剂,避免产生抗药性。对于感染线虫的树木,要及时清除天牛并对土壤消毒。

## 4 结语

随着多年的培育和种植,黑松已经成为我国北方地区沿海防护林、城市行道树、园林观赏树种、盆景等广泛应用的树种,做好黑松种植和病虫害防治对于北方沿海地区园林绿化有着十分重要的意义。

### 参考文献

[1] 王志明. 林业病虫害防治 200 问[M]. 长春:吉林科学技术出版社, 2007:1-116.

确定度评定[J]. 分析测试学报, 2010, 29(10):1211-1215.

[14] 国家质量监督检验检疫总局. JJG 196-2006. 常用玻璃量器检定规程[S]. 北京:中国计量出版社, 2007.

[15] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-GL06:2006. 化学分析中不确定度的评估指南[S]. 北京:中国计量出版社, 2006.

(上接第9346页)

[12] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 15000.7-2012. 标准样品工作导则(7)标准样品生产者能力的通用要求[S]. 北京:中国标准出版社, 2012.

[13] 王巧云,王锐,姜峰,等. 十氯酮-二氯甲烷溶液标准物质的定值与不