

茚虫威在蔬菜中残留量的气相色谱法测定

陈丽萍

(漳州市农业检验检测中心, 福建 漳州 363000)

摘要 建立了蔬菜中茚虫威残留量定量检测的气相色谱法。对分析方法的适合性测定结果表明, 样品经乙腈提取, 氧化铝柱层析净化, 以 DB-1701 毛细管柱为色谱柱, 氮气为载气, 气化室温度 240 °C, 检测器温度 300 °C, 柱温 150 °C (0.2 min) 程序升温 (20 °C/min) 至 260 °C (10 min), 外标法定量的条件进行 GC-ECD 测定。方法在 0.01~1.0 mg/L 范围内, 相关系数 (r^2) 为 0.9998, 最小检测量为 0.01 ng, 最低检出质量浓度为 0.005 mg/L, 平均添加回收率为 86.6%~92.2%, 相对标准偏差 (RSD) 为 1.3%~5.9%。

关键词 蔬菜; 茚虫威; 残留量; 气相色谱法

中图分类号: TQ450.2

文献标志码: A

文章编号: 1006-0413(2008)08-0593-02

Determination of Indoxacarb Residues in Vegetable by GC

CHEN Li-ping

(Fujian Zhangzhou Agricultural Test and Inspection Center, Zhangzhou 363000, Fujian, China)

Abstract: The gas chromatography was established on the quantitative determination of indoxacarb residual content in vegetable. On the suitability of the analysis method, samples were extracted with acetonitrile, clean-up in an aluminum oxide column. Analysis was then done by GC-ECD with a DB-1701 capillary column using N_2 gas as the carrier, a column temperature of 260 °C, and an external standard. Vaporization chamber and detector temperatures were 240 °C and 300 °C, respectively. The method was fast and accurate with a linear correlation (r^2) of 0.9998 in the range of 0.01 to 1.00 mg/L, average append recoveries was ranged from 86.6% to 92.2%, RSD was ranged from 1.3% to 5.9%, LOD was 0.01ng and LOQ was 0.005 mg/kg.

Key words: vegetable; indoxacarb; residues; gas-chromatography

15%茚虫威胶悬剂(indoxacarb)是美国杜邦公司开发的新型噁二嗪类杀虫剂,主要用于防治棉花、蔬菜、果树害虫等^[1]。然而,已有报道茚虫威在单一高剂量口服情况下,可导致不协调性、弯曲、痉挛、颤抖和唾液分泌过多等一系列类乙酰胆碱能活化的特征症状^[2]。同时一些国家已经制订茚虫威的最高残留限量(MRL)标准,如‘日本肯定列表制度’规定在豆类蔬菜中的MRL为0.2 mg/kg,新西兰食品安全局规定茚虫威在葡萄上作为杀虫剂时限量为0.5 mg/kg^[3]。

漳州是福建省的主要蔬菜生产基地,菜用大豆、青花菜、大葱、四季豆、胡萝卜等是重要蔬菜品种及大宗出口蔬菜产品。迄今,关于茚虫威残留检测技术方法研究尚少,除了李畅方等^[4]、董丰收等^[5]、龚勇等^[6]分别报道过茚虫威在甘蓝、棉花、小白菜及土壤中残留检测技术方法的研究外,在菜用大豆等蔬菜中尚未见报道。鉴于当前漳州蔬菜产区普遍使用茚虫威防治害虫,为此对茚虫威在蔬菜上的残留检测技术方法进行研究。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 蔬菜

菜用大豆、青花菜、小松菜、大葱、青刀豆、胡

萝卜。

1.1.2 仪器

HP-6890气相色谱仪,电子捕获检测器(ECD), DB-1701 (30 m×0.25 mm×0.25 μm)毛细管色谱柱,高速组织粉碎机, IKA-WORKS分散机, HY-2调速多用振荡器,带恒温水浴锅的旋转蒸发器。

1.1.3 试剂

中性氧化铝、无水硫酸钠、氯化钠(均为分析纯), 弗罗里硅土(550 °C灼烧4.0 h后备用,用前130 °C烘烤1 h,加3%脱活),石油醚(60~90 °C)、乙腈、丙酮、正己烷(均为色谱纯),茚虫威标准品(含量99.8%,上海安谱提供)。

1.2 方法

1.2.1 样品的提取与净化

提取 称取20.00 g新鲜切碎的样品,放入250 mL碘量瓶中,加60 mL乙腈,均浆,静置10 min,用布氏漏斗减压抽滤,滤液倒入100 mL具塞量筒中,加入10~20 g氯化钠,盖上,用力振荡,静置30 min,分层,取30 mL上层清液,

收稿日期 2008-01-09,修返日期 2008-03-06

基金项目 漳州市科技计划项目(Z03028)

作者简介 陈丽萍(1972—),女,福建人,农艺师,从事农产品质量安全、农药残留等方面的研究。Tel 0596-2663091, E-mail enjoyclp@tom.com。

浓缩至干,用正己烷定容10 mL,待净化。

净化 在内径1.0 cm、长30 cm的层析柱中,上下两端加无水硫酸钠1.5 cm,中间加4.0 g中性氧化铝吸附剂后,用石油醚20 mL预淋,弃去淋洗液,将4.0 mL上述浓缩液转入层析柱中,待液面降至无水硫酸钠层时加入石油醚与乙酸乙酯(体积比9:1)的混合淋洗液60 mL多次淋洗,收集淋洗液,浓缩近干,用正己烷定容2.0 mL,待测。

1.2.2 气相色谱检测

标准样品的配制 准确称取茚虫威标准样品0.1004 g,用少量丙酮溶解,再用正己烷稀释定容至100 mL,得1000 mg/L标准溶液备用。用正己烷把备用的茚虫威标准溶液稀释成标准工作溶液。

色谱条件 检测器为ECD 色谱柱为DB-1701(30 m×0.25 mm×0.25 μm)毛细管色谱柱,汽化室温度240 °C,检测器温度300 °C,柱箱温度150 °C(0.2 min)程序升温(20 °C/min)至260 °C(10 min) 载气为N₂,纯度大于99.999%,恒流,2 mL/min,尾吹总量60 mL/min 采用不分流进样,进样量1.0 μL。

定性与定量 按仪器条件,对标准工作溶液和样品溶液等体积穿插进样,外标法定性定量(用峰面积定量),计算公式如下:

$$C = \frac{A \times C_0 \times V_0 \times V}{A_0 \times V \times m}$$

式中 :C为菜用大豆中茚虫威残留量(mg/kg)

A为试样峰面积(μV/s)

C₀为标样质量浓度(mg/L)

V₀为标样进样量(μL)

V为定容体积(mL)

A₀为标样峰面积(μV/s)

v为试样进样量(μL)

m为进样量相当的试样质量(g)

1.3 方法的添加回收率实验

取对照小区(CK)菜用大豆匀样20.00 g,分别添加0.05、0.50、1.00 mg/L三个质量浓度的茚虫威标样工作溶液1 mL,每个添加质量浓度重复3次,同时在青花菜、小松菜、大葱、四季豆、胡萝卜等样品中添加0.5 mg/L茚虫威标准工作溶液,分别按上述样品处理方法进行提取、色谱分析,分析样品测定结果的回收率和相对标准偏差(RSD)。

2 结果与分析

2.1 净化条件的选择

2.1.1 吸附剂的选择

在1.0 cm×30 cm的柱子中分别装入弗罗里硅土,中性氧化铝吸附剂,用同一种淋洗剂淋洗,比较不同的净

化效果。结果发现 弗罗里硅土层析柱过柱净化时间较短,但回收率只有45.6% 而中性氧化铝层析柱回收率可达86.0%以上。因此,茚虫威残留分析净化层析应采用中性氧化铝层析柱。

2.1.2 淋洗体积的选择

试验中先用石油醚20 mL淋洗,然后在层析柱上添加1.0 mL质量浓度为1.0 mg/L茚虫威标准工作溶液,用石油醚与乙酸乙酯(体积比9:1)的混合液洗脱,以10 mL/次接收淋洗液。结果发现第1个馏分没有检测到茚虫威分析物,第2个馏分茚虫威洗脱量占总量的8.4%,第3个馏分占总量的81.1%,第4个馏分占总量的5.4%,第5个馏分占总量的2.4%。前5个馏分总淋洗体积达50 mL,淋洗量占总量的97.3%。因此,茚虫威残留分析净化过程,采用80 mL石油醚-乙酸乙酯(体积比9:1)的混合液可充分地洗脱被中性氧化铝层析柱吸附的茚虫威分析物。

2.2 分析方法线性相关性

茚虫威标准溶液配成0.01、0.05、0.1、0.5、1.0 mg/L五个质量浓度。取0.10 mg/L标准工作溶液及样品提取液按上述色谱条件上机测定,茚虫威标样相对保留时间(R_t)为22.433 min(见图1),样品R_t为22.422 min(见图2) 对0.01、0.05、0.1、0.5、1.0mg/L五种质量浓度的标准工作溶液进样测定后,以进样质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标做图可得一直线,最小二乘法计算,得茚虫威GC-ECD法测定的回归方程y=7397.5x+10.2,相关系数r²为0.9998。茚虫威在0.01~1.0 mg/L质量浓度范围内与峰面积有良好的线性相关性。上述条件下仪器最小检出量为0.01 ng,方法最低检出限为0.005 mg/kg。

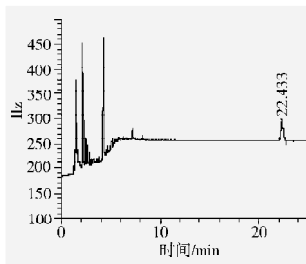


图1 茚虫威标样图

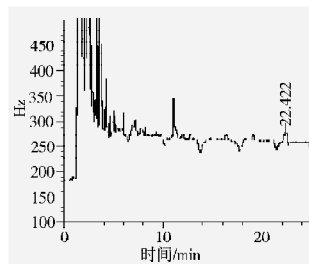


图2 菜用大豆样品色谱图

2.3 添加回收率实验结果

茚虫威在菜用大豆中添加回收率实验结果显示 3个添加水平的平均回收率为86.6%~92.2%,相对标准偏差(RSD)为1.3%~2.5% 在青花菜、小松菜、大葱、四季豆、胡萝卜等样品中添加0.5 mg/L茚虫威标准工作液,平均回收率为87.5%~91.2%,RSD为4.0%~5.9%。

(下转第603页)

0.0137~0.3062 mg/kg(见表3)。

表2 10%苯醚甲环唑水分散粒剂在梨中
最终残留测定结果

年份	地点	施药质量分数/ (mg·kg ⁻¹)	施药 次数	采收距最后1次施药间隔期残留量/ (mg·kg ⁻¹)		
				7 d	14 d	21 d
2006	北京	167	3	0.065 4	0.039 1	0.019 7
			4	0.094 7	0.070 9	0.042 5
		334	3	0.154 3	0.086 7	0.056 4
			4	0.283 7	0.147 2	0.090 6
	萧县	167	3	0.081 6	0.053 2	0.022 3
			4	0.090 7	0.061 2	0.042 4
		334	3	0.121 7	0.098 5	0.076 7
			4	0.240 0	0.121 1	0.092 5
2007	北京	167	3	0.055 6	0.021 5	0.019 0
			4	0.111 4	0.054 0	0.032 7
		334	3	0.080 0	0.043 9	0.017 8
			4	0.284 0	0.191 2	0.064 4
	萧县	167	3	0.154 9	0.079 9	0.064 6
			4	0.185 2	0.073 1	0.087 1
		334	3	0.268 1	0.121 8	0.099 4
			4	0.316 0	0.177 0	0.092 3

表3 10%苯醚甲环唑水分散粒剂在土壤中
最终残留测定结果

年份	地点	施药质量分数/ (mg·kg ⁻¹)	施药 次数	采收距最后1次施药间隔期残留量/ (mg·kg ⁻¹)		
				7 d	14 d	21 d
2006	北京	167	3	0.085 6	0.071 8	0.040 8
			4	0.090 4	0.078 9	0.053 6
		334	3	0.123 4	0.103 7	0.085 9
			4	0.204 5	0.151 3	0.095 5
	萧县	167	3	0.138 9	0.101 2	0.081 1
			4	0.205 6	0.184 6	0.117 2
		334	3	0.353 0	0.316 7	0.223 1
			4	0.516 4	0.500 1	0.306 2
2007	北京	167	3	0.069 4	0.012 4	0.013 7
			4	0.124 6	0.025 7	0.017 6
		334	3	0.102 9	0.037 9	0.023 5
			4	0.170 9	0.044 7	0.036 4
	萧县	167	3	0.136 2	0.075 1	0.085 4
			4	0.286 0	0.252 0	0.101 7
		334	3	0.393 4	0.324 4	0.207 4
			4	0.621 8	0.579 2	0.219 9

3 评价结论及安全合理使用建议

两年两地消解动态试验表明:苯醚甲环唑降解快慢、半衰期长短与否,与其所处的环境介质密切相关,但同时受温度、光照、降雨及气候条件等环境因素不同程度的影响。苯醚甲环唑在梨果中降解速度较快,土壤中相对缓慢,在梨果中半衰期约为5.66~7.27 d,土壤中约为10.01~19.69 d,两者半衰期差异较大。

两年两地最终残留试验表明:距末次施药后不同间隔时间所采收的梨果及土壤样品中,苯醚甲环唑残留量高低与施药质量分数、施药次数关系呈正相关,与采样间隔期的延长呈负相关。间隔14 d以后所采收的梨果样品中,残留量均低于0.2 mg/kg。

我国目前尚未制订苯醚甲环唑在梨上MRL值,参照法

国规定的苯醚甲环唑在梨中最高残留限量为0.2 mg/kg。以此为依据,建议10%苯醚甲环唑水分散粒剂在梨上最高施药质量分数为167mg/kg,最多施药3次,其安全间隔期不低于14 d。

参考文献:

- [1] 农业部农药检定所. 农药残留量实用检测方法手册[M]. 第3卷. 北京: 中国农业出版社, 2005: 253-255.
- [2] 郑德赞. 100 g/kg苯醚甲环唑水分散粒剂的研制[J]. 农药, 2005, 44(9): 399-401.
- [3] 陈莉, 戴荣彩, 陈家梅, 等. 丁香酚在番茄和土壤中的残留动态[J]. 农药, 2006, 45(2): 116-118.
- [4] 徐应明, 黄士忠, 李军幸, 等. 异丙威在菠菜和土壤中的残留动态研究[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(2): 240-241.
- [5] 卢植新, 林明珍, 黄辉晔, 等. 安克·锰锌在荔枝树上施用的残留代谢消解规律与安全性评价[J]. 现代农药, 2006, 5(3): 7-12.

责任编辑:夏彩云

(上接第594页)

3 小结

菜用大豆、青花菜、小松菜、大葱、四季豆、胡萝卜中茚虫威残留量的检测,样品经乙腈提取,中性氧化铝柱层析净化,石油醚-乙酸乙酯(体积比9:1)的混合液洗脱,采用GC-ECD测定,方法的最小检出量可达0.01 ng,样品最低检出限可达0.005 mg/kg,在菜用大豆中添加0.05、0.50、1.00 mg/L茚虫威标准工作液,平均回收率为86.6%~92.2%,RSD为1.3%~2.5%,在青花菜、小松菜、大葱、四季豆、胡萝卜等样品中添加0.5 mg/L茚虫威标准工作液,平均回收率为87.5%~91.2%,RSD为4.0%~5.9%。表明该方法有良好的灵敏度、准确度、精密性,且方法快

速,符合农药残留分析标准要求。

参考文献:

- [1] 刘长令. 新型高效杀虫剂茚虫威[J]. 农药, 2003, 42(2): 42-44.
- [2] 吴霞. 拟除虫菊酯、氟虫腈和茚虫威作用机制的最新进展[J]. 世界农药, 2002, 24(2): 29-34.
- [3] 辛迪. 新西兰修改三种农残限量[J]. 农化新世纪, 2005(7): 29.
- [4] 李畅方, 何强, 徐伟松, 等. 茚虫威在甘蓝和土壤中的残留量及消解动态研究[J]. 农药科学与管理, 2005, 26(12): 8-11.
- [5] 董丰收, 郑永权, 沙宪英, 等. 茚虫威15%悬浮剂在棉花和土壤中的残留动态研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(5): 1027-1031.
- [6] 龚勇, 李友顺. 茚虫威在小白菜和土壤中的残留分析方法研究[J]. 农药科学与管理, 2005, 26(5): 11-14.

责任编辑:夏彩云