

刘腾飞, 顾俊荣, 邓金花, 等. 气相色谱电子捕获检测器测定苏州青中毒死蜍残留[J]. 江苏农业科学, 2014, 42(2): 243-245.

气相色谱电子捕获检测器测定苏州青中毒死蜍残留

刘腾飞, 顾俊荣, 邓金花, 杨代凤

(苏州市农业科学院, 江苏苏州 215155)

摘要:将白菜地方品种“苏州青”样品采用乙腈超声提取, 过佛罗里硅土固相萃取柱净化, 用体积比 9:1 正己烷-丙酮淋洗, 淋洗液水浴蒸发近干后以正己烷定容, 应用 HP-5 毛细管柱程序升温分离, 外标法定量, 利用气相色谱-微池电子捕获检测器(GC- μ ECD)测定苏州青中毒死蜍的残留量。结果表明, 毒死蜍的线性检测范围为 0.005~5 mg/L, 相关系数 r 大于 0.99; 添加浓度在 0.1~1 mg/kg 时, 平均回收率为 84.2%~91.7%, 相对标准偏差(RSD)为 3.5%~11.3%; 毒死蜍的最小检出量为 2.0×10^{-13} g, 在苏州青中最低检出浓度为 0.000 2 mg/kg。该方法简便、快速、灵敏, 准确度及精密度均满足农药残留检测的要求, 适用于苏州青中毒死蜍残留量的检测分析。

关键词:青菜; 毒死蜍; 气相色谱-微池电子捕获检测器; 残留

中图分类号: O657.7⁺1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)02-0243-02

苏州青是一种不结球普通白菜的苏州地方品种, 当地称为青菜, 具有绿、嫩、软、糯的特点, 在长江中下游地区种植相当普遍, 深受当地消费者的喜爱^[1]。毒死蜍是一种高效广谱的有机磷杀虫、杀螨剂, 持效期长, 无内吸作用, 主要通过触杀、胃毒和熏蒸的方式控制靶标生物, 广泛应用于农业、家庭卫生以及地下害虫的防治^[2]。毒死蜍属于中等毒性杀虫剂, 许多国家和组织都制定了严格的残留限量标准。由于生产使用量的大幅度增加以及不遵守使用推荐剂量、安全间隔期等良好农业操作规范, 蔬菜中毒死蜍残留超标的情况时有发生^[3-5], 对人体健康造成了潜在的危害。现有标准^[6]和文献^[7-9]往往将毒死蜍视为有机磷农药而采用气相色谱氮磷检测器或火焰光度检测器检测其残留。本试验以苏州青为样本, 采用乙腈超声提取, 提取液过佛罗里硅土固相萃取柱净化, 经毛细管柱程序升温分离, 利用气相色谱-微池电子捕获检测器(GC- μ ECD)测定毒死蜍残留量。该方法简便、快速、灵敏, 适合批量苏州青样品毒死蜍残留量的检测与分析。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent 7890A 型气相色谱仪, 配有微池电子捕获检测器(μ ECD)、7693 自动进样器和 Chemstation 色谱工作站, 美国 Agilent 公司生产; KQ-500DE 型数控超声波仪, 昆山市超声仪器有限公司生产; YLE-3000 型电热恒温水浴锅, 上海跃进医疗器械公司生产; K600 型粉碎机, 德国博朗公司生产。

毒死蜍标准溶液, 质量浓度为 100 mg/L, 由农业部环境保护科研监测所提供; Florisil 固相萃取小柱, 规格为 1 000 mg/6 mL, 购自天津博纳艾杰尔科技有限公司; 正己烷、

丙酮为色谱纯; 乙腈为分析纯; NaCl 为分析纯, 研细 140 °C 烘烤 4 h, 冷却至室温备用。

苏州青: 购自苏州市望亭镇农贸市场与姑苏莲花超市。

1.2 样品前处理

1.2.1 预处理 苏州青样品用干净纱布轻轻擦去表面附着物, 然后用粉碎机打碎, 装入 PE 袋中封口, 并做好标记。对不能立即测定的样品, 置于 -18~-20 °C 冰箱中保存。

1.2.2 提取 准确称取 20 g 均匀试样, 加入 40 mL 乙腈, 振荡混匀, 超声波提取 30~40 min 后用滤纸过滤; 向滤液中加入 NaCl 5~7 g, 充分振荡, 静置, 使乙腈和水完全分层; 吸取 10 mL 上层乙腈溶液(相当于 5 g 样品), 放入 50 mL 烧杯中, 在 80 °C 水浴锅上加热蒸发至近干, 定量加入 1 mL 正己烷溶解残渣, 待净化。

1.2.3 小柱的活化与提取液净化 固相萃取小柱依次用 5 mL 体积比为 9:1 的正己烷-丙酮和 5 mL 正己烷预淋洗, 弃去流出液; 将 1 mL 样品提取液加到柱子中, 重力过柱, 用 5 mL 正己烷-丙酮混合液洗涤溶解样品的烧杯, 并淋洗固相萃取小柱, 重复 2 次; 净化液在 50~60 °C 水浴温度下蒸发至近干, 用 1.5 mL 正己烷分 3 次冲洗烧杯, 并转移至 5 mL 刻度试管中, 最后定容至 5 mL; 在涡旋混合器上混匀, 过 0.22 μ m 微孔滤膜, 供气相色谱测定。

1.3 标准曲线的绘制

将质量浓度为 100 mg/L 的毒死蜍标准溶液从冰箱取出回复到室温, 以正己烷为溶剂配制 10 mg/L 标准中间液, 临用时再用正己烷配制成质量浓度为 5、2、1、0.5、0.2、0.1、0.05、0.02、0.01、0.005 mg/L 的系列标准溶液, 进行色谱定量测定。以标准溶液的质量浓度(x)为横坐标、峰面积(y)为纵坐标绘制毒死蜍标准曲线。

1.4 添加回收试验

通过标准加入法测定回收率。在苏州青空白样品中分别按 0.1、0.5、1 mg/kg 3 个浓度水平添加毒死蜍标准溶液, 以未添加为空白对照, 每个浓度设 3 个平行试验, 混匀, 静置 0.5 h 使标准溶液被样品充分吸收; 提取和净化后, 用 GC- μ ECD 测定, 计算回收率及相对标准偏差(RSD)。

收稿日期: 2013-06-18

基金项目: 苏州市农业科学院基金(编号: 1309); 江苏省苏州市科技基础设施建设(编号: SZP201205)。

作者简介: 刘腾飞(1985—), 男, 江苏淮安人, 硕士, 研究实习员, 主要从事农产品农药残留检测技术研究。Tel: (0512) 65388897; E-mail: bblituentgei@sina.com。

1.5 定量测定和数值修约

采用峰面积外标法定量: 对标准溶液、净化后的样品溶液分别进样, 保留时间定性, 以测得的峰面积对标准溶液质量浓度作图, 采用标准工作曲线对样品中的目标分析物进行定量。全部结果数据按照 GB/T 8170—2008《数值修约规则与极限数值的表示和判定》^[10] 进行修约。

2 结果与分析

2.1 前处理方法的选择

试验参考标准文献[6]使用乙腈作为提取溶剂, 乙腈能与水互溶, 加入 NaCl 后通过盐析作用很容易将水除去, 且乙腈提取杂质较少, 能够有效地降低杂质对检测的干扰。

对匀浆法和超声波法 2 种不同提取方式进行比较试验, 发现两者平均回收率相当。匀浆法存在样品间易产生交叉污染、大量样品提取效率低等问题; 超声波法操作相对简单, 提取效率高, 1 次可以同时处理数 10 个样品, 适用于短时间内大批量样品的分析, 因此, 本试验采用超声波法进行样品提取。

采用弗罗里硅土固相萃取柱净化样品提取液, 可进一步除去提取液中杂质对目标分析物的干扰, 提高样品中待测物的检测灵敏度。

2.2 色谱条件的选择

毒死蜱属于弱极性的化合物, 根据气相色谱柱“极性相似性”选用原则^[11], 同时考虑到毒死蜱分子中含有 3 个氯原子, 在电子捕获检测器 (ECD) 上有更灵敏的响应。本试验选用弱极性的 HP-5 毛细管柱以及微池电子捕获检测器 (μ ECD) 对毒死蜱进行分离和定量测定, 对不同进样口温度、检测器温度、柱程序升温条件及载气流速进行筛选, 最终确定色谱分析条件: HP-5 石英毛细管柱 (30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m); μ ECD 温度: 300 $^{\circ}$ C; 进样口温度: 260 $^{\circ}$ C, 隔垫吹扫, 3 mL/min; 柱箱温度: 初始温度 120 $^{\circ}$ C, 保持 2 min, 以 20 $^{\circ}$ C/min 的速率升温至 280 $^{\circ}$ C, 保持 10 min; 载气为高纯氮气, 纯度 $\geq 99.999\%$, 恒流模式, 流速 1 mL/min; 尾吹气: 高纯氮气, 60 mL/min; 进样量: 1 μ L, 不分流进样。图 1 为毒死蜱在该色谱分析条件下的色谱图。

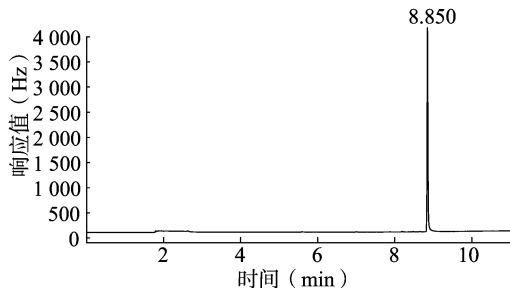


图1 0.1 mg/L 毒死蜱标准溶液色谱图

2.3 线性范围和灵敏度

外标法定量分析结果表明, 毒死蜱质量浓度 (x) 在 0.005 ~ 5 mg/L 范围内与其峰面积 (y) 呈良好的线性关系 (图 2), 线性回归方程为 $y = 74\,379x - 1\,440.5$, 相关系数 $r = 0.999\,9$; 毒死蜱最小检出量为 2.0×10^{-13} g (以信噪比 $S/N = 3$ 确定), 在苏州青中最低检测浓度为 0.000 2 mg/kg。

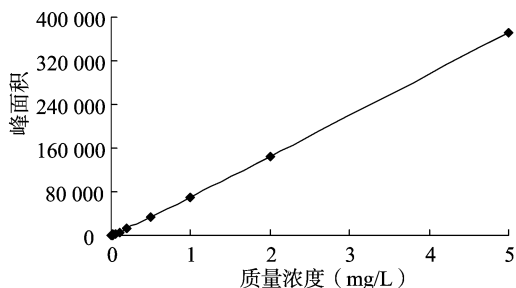


图2 毒死蜱标准曲线

2.4 回收率

苏州青空白样品中分别添加 0.1、0.5、1.0 mg/kg 毒死蜱标准溶液, 测得回收率。由表 1 可见, 毒死蜱平均回收率为 84.2% ~ 91.7%, RSD 为 3.5% ~ 11.3%, 满足农药残留分析要求。图 3、图 4 分别为苏州青空白和加标色谱图。

表 1 苏州青中毒死蜱的添加回收率和相对标准偏差

添加浓度 (mg/kg)	回收率 (%)				RSD (%)
	平行 1	平行 2	平行 3	平均	
0.1	90.1	88.6	81.1	86.6	5.6
0.5	87.4	83.6	81.6	84.2	3.5
1.0	103.6	85.0	86.5	91.7	11.3

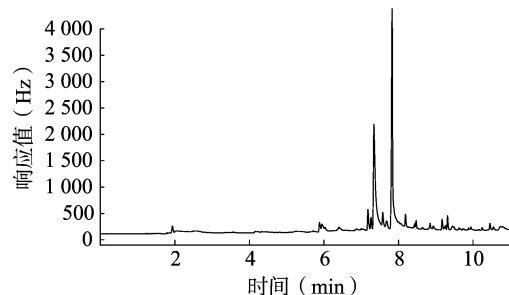


图3 苏州青空白色谱图

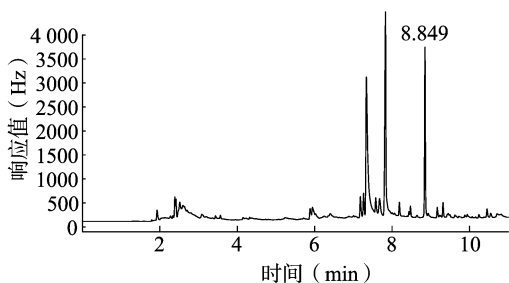


图4 苏州青加标色谱图 (0.1 mg/kg)

2.5 精密度

在苏州青中加入 0.1 mg/kg 毒死蜱标准溶液, 设定自动进样器进样次数为 5 次, 测得峰面积分别为 4 523.6、4 689.1、5 031.9、4 774.8、5 124.7, 对应苏州青中毒死蜱的含量分别为 0.080、0.082、0.087、0.084、0.088 mg/kg, 相对标准偏差 RSD 为 4.0%, 这说明该测定方法精密度良好。

2.6 实际样品分析

准确称取当地农贸市场和超市采集的苏州青样品, 按检测方法进行分析, 结果表明, 在所检测的 8 份样品中均未检出毒死蜱残留。图 5 为超市样品色谱图。

付秋娟, 窦玉青, 张忠锋, 等. 烤烟烟叶平衡含水率的近红外模型[J]. 江苏农业科学, 2014, 42(2): 245-247.

烤烟烟叶平衡含水率的近红外模型

付秋娟¹, 窦玉青¹, 张忠锋¹, 杜咏梅¹, 杨 斌²

(1. 中国农业科学院烟草研究所, 山东青岛 266101; 2. 上海烟草集团有限责任公司, 上海 200082)

摘要:采用近红外漫反射光谱技术, 对烤烟烟叶平衡含水率进行了快速无损检测。以烘箱法测定值作参照, 采用偏最小二乘回归算法建立一阶导数光谱信息与平衡含水率间的定量校正模型, 模型的相关系数为 0.911 6, 交互验证均方差为 0.363。对模型进行外部验证, 数理统计结果表明, 预测结果与常规检测方法结果差异不显著, 说明可以用近红外光谱技术快速测定烤烟烟叶的平衡含水率。

关键词:烤烟; 平衡含水率; 近红外光谱技术; 偏最小二乘回归算法

中图分类号: TS41⁺3; O657.33 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)02-0245-03

烟叶平衡含水率(吸湿性)是指烟草(固体)与水体系处于吸附平衡状态时的含水率, 是物理特性中一个极其重要的指标, 与烟叶的机械性能、燃烧速度和感官质量密切相关^[1-4]。初烤烟叶的含水率不但会影响初烤烟叶的储存, 还会影响打叶复烤工艺参数的设定及初加工质量。因此, 平衡含水率不仅是一个经济指标, 还是一个技术指标。另外, 研究烟叶的平衡含水率对卷烟增香保润评价体系研究和烟用保润

剂的开发提供了理论和试验依据^[5]。因此, 在烟叶收购、复烤、贮存时严格检测平衡含水率有重要意义。目前烟叶平衡含水率的检测方法主要有 2 种: 一是利用仪器, 如烘箱法^[6]等; 二是经验性感官检测。在卷烟厂、烟叶复烤厂和集中贮存的烟叶仓库、场地多用仪器检测; 而在收购初烤烟叶时则多用经验性感官检测方法^[7]。这 2 种方法都存在一定的缺陷, 如烘箱法检测费时、费力、周期长, 而经验法的结果则可能会因评价人员的不同而不同且不易量化。近红外光谱技术(NIR)以高效、绿色、环保的现代分析特征在烟草行业得到较成熟的应用^[8], 但目前尚未见用近红外光谱技术预测烟叶平衡含水率的报道。本研究将烟叶处理成烟丝, 在不破坏烟叶理化结构的基础上, 建立烤烟烟叶平衡含水率的近红外校正模型, 并用交叉验证和外部验证对预测模型进行分析评价。

收稿日期: 2013-06-05

作者简介: 付秋娟(1974—), 女, 山东青州人, 实验师, 从事近红外分析研究。E-mail: fuqiujuan@sina.com。

通信作者: 张忠锋, 硕士, 研究员, 从事烟草栽培生理、化学及其农业新技术综合评价与开发应用研究。E-mail: zhzhf1969@163.com。

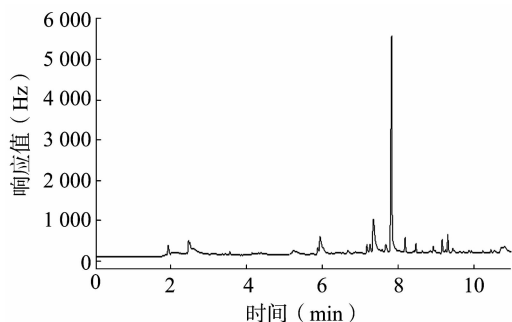


图5 苏州青样品色谱图

3 小结

本试验建立了测定苏州青中毒死蜱残留量的气相色谱-微池电子捕获检测器(GC- μ ECD)方法, 样本采用乙腈超声提取, 提取液过弗罗里硅土固相萃取柱净化后, 水浴蒸发浓缩(浓缩过程不使用氮气, 节约检测成本), 用带 μ ECD的气相色谱仪定量测定, 经试验确证, 该方法线性范围宽, 检测灵敏度、准确度及精密性均满足农药残留检测的要求, 能够满足实际应用的需要。

参考文献:

[1] 徐 溟, 王若莺, 江扬先, 等. 长江中下游地区苏州青小白菜周年

供应与主要品种[J]. 中国蔬菜, 2013(5): 32-34.

[2] 朱良天. 农药[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 31-33.

[3] 梁 玲, 张来振, 刘淑梅, 等. 2006-2011 年连云港市蔬菜农药残留情况分析[J]. 现代农业科技, 2012(3): 212-213.

[4] 马晓艳, 王春民, 张秋萍, 等. 2009 年苏州市蔬菜中有机磷农药残留状况监测及分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(9): 2260-2261.

[5] 何智敏, 许滋宁. 2009-2010 年南通市售蔬菜、水果中农药残留状况调查分析[J]. 江苏预防医学, 2012, 23(2): 63-64.

[6] NY/T 761-2008 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定[S]. 北京: 中国农业出版社, 2008.

[7] 吴小毛, 方 华, 王 晓, 等. 固相萃取-毛细管气相色谱法测定蔬菜、土壤和水中的毒死蜱残留量[J]. 环境污染与防治, 2005, 27(2): 142-145.

[8] 谢 慧, 朱鲁生, 王 军, 等. 水体和甘蓝及土壤中毒死蜱残留检测方法[J]. 环境化学, 2012, 31(8): 1268-1274.

[9] 王建华, 李广领, 吴艳兵. 上海青中毒死蜱和噻嗪酮残留量的测定[J]. 湖南农业科学, 2008(2): 102-104.

[10] GB/T 8170-2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

[11] 史 坚. 现代柱色谱分析[M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1988: 120.