

· 监测技术 ·

气相色谱法测定柑橘和土壤中螺螨酯残留

谢莉 杨仁斌* 傅强 肖少怀 柳王荣

(湖南农业大学农业环保研究所 湖南 长沙 410128)

摘要: 以丙酮为提取剂,二氯甲烷为萃取剂,采用弗罗里硅土柱净化,气相色谱-电子捕获检测器测定柑橘和土壤中的螺螨酯残留,优化了样品前处理条件。方法在 0.141 $\mu\text{g/L}$ ~ 5.65 mg/L 范围内线性良好,最低检出限为 0.003 5 mg/kg ,空白样品在 0.050 mg/kg 、0.500 mg/kg 、1.00 mg/kg 3 个添加水平上的平均回收率为 82.2% ~ 110%,平行测定的 RSD 为 2.6% ~ 9.8%。

关键词: 螺螨酯; 气相色谱法; 柑橘; 土壤

中图分类号: O657.7⁺¹

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2012)02-0040-05

Determination for Spirodiclofen Residues in Orange and Soils by GC

XIE Li, YANG Ren-bin*, FU Qiang, XIAO Shao-huai, LIU Wang-rong

(Agricultural Environmental Protection Institute, Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan 410128, China)

Abstract: A method for determining spirodiclofen in orange and soils was established by using GC with ECD, acetone as extractant and methylene dichloride as extractive solution, purification by Florisil cartridge. The results of optimized experimental conditions showed that linearity was good range from 0.141 $\mu\text{g/L}$ to 5.65 mg/L , the minimum detection limits 0.003 5 mg/kg , spiked recoveries at 0.050 mg/kg , 0.500 mg/kg and 1.00 mg/kg levels of blank samples from 82.2% to 110%, RSD of duplicates from 2.6% to 9.8%.

Key words: Spirodiclofen; GC; Orange; Soils

螺螨酯(Spirodiclofen)属于季酮酸类杀螨剂,化学名称为3-(2,4-二氯苯基)-2-氧代-1-氧杂螺[4.5]-癸-3-烯-4-基-2,2-二甲基丁酯^[1]。该药通过抑制害螨体内的脂肪合成,破坏害螨的能量代谢活动,最终杀死害螨,是一种全新的高效非内吸性叶面处理杀螨剂,主要用于防治柑橘类植物、葡萄、梨果、核果、坚果等植物上的螨,如蜘蛛螨、拟蜘蛛螨、瘿螨等^[2-8]。研究证明,螺螨酯在柑橘、苹果和葡萄代谢中有农药残留^[9-11],美国环保局称其是“可能对人类有致癌作用”的一类农药^[12]。一些国家和地区对螺螨酯在各类产品中的残留制定了最大残留限量(Maximum Residue Limit, MRL),其中欧盟和美国规定螺螨酯在柑橘上的MRL值为0.5 mg/kg ,日本规定柑橘类水果中螺螨酯的MRL值为2 mg/kg ,我国尚未制定相关的残留限量。目前,国内对螺螨酯在不同作物中的残留分析方法已有少量文献报道,刘济宁等^[13]采用

乙腈/水混合溶剂(体积比为4:1)振荡提取,弗罗里硅土净化,气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)测定了柑橘和土壤中的螺螨酯残留量;白芸等^[14]采用乙腈振荡提取,弗罗里硅土净化,GC-ECD测定了苹果和土壤中的螺螨酯残留量。今在以往研究的基础上,结合螺螨酯在柑橘上的最大残留限量,对其在柑橘和土壤中残留检测的前处理条件进行了优化,采用气相色谱法测定,方法简便,适用性强。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

GC-2014型气相色谱仪(带ECD),日本岛津

收稿日期:2011-06-12;修订日期:2011-12-21

基金项目:农业部农药残留基金资助项目(NR2010P416)

作者简介:谢莉(1987—),女,湖南湘潭人,在读硕士,研究方向为环境污染物及其检测技术。

* 通讯作者:杨仁斌 E-mail: yrb4806@yahoo.com.cn

公司; THZ-82A型水浴恒温振荡器, 金坛市荣华仪器制造有限公司; SHZ-D3型真空旋转蒸发器、DLSB 5/25型循环水式真空泵, 巩义市予华仪器有限公司; KQ-100E型超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司; 实验室常用玻璃器皿。

螺螨酯标准品(纯度96.5%), 农业部农药检定所; 硅镁吸附剂(100目~200目); 丙酮、二氯甲烷、氯化钠、无水硫酸钠、乙酸乙酯、石油醚, 均为分析纯。

1.2 色谱条件

Rtx-5石英毛细管柱(30.0 m × 0.25 μm × 0.25 μm); 载气、尾吹气, 均为氮气(纯度 > 99.999%); 载气流量 1 mL/min; 尾吹气流量 80 mL/min; 进样口温度 280 °C; 柱温 270 °C; 检测器温度 310 °C; 分流模式, 分流比 1:30; 进样体积 1 μL; 外标法定量。

1.3 试验方法

1.3.1 样品制备

土壤: 选取未施过螺螨酯的柑橘园, 采集土壤(0 cm~10 cm)样品, 过筛后混匀, 用四分法分取 200 g, 贴好标签, 于 -20 °C 低温保存待测。

柑橘全果: 选取未施过螺螨酯的柑橘园, 采摘柑橘样品, 沿纵向均匀切成 4 瓣, 取不相邻的 2 瓣匀浆后混匀, 分取 150 g, 贴好标签, 于 -20 °C 低温保存待测。

橘皮、橘肉: 选取未施过螺螨酯的柑橘园, 采摘柑橘样品, 分离橘皮和橘肉。选取橘皮, 切成 2 cm 大小的块状, 匀浆后混匀, 分取 150 g, 贴好标签, 于 -20 °C 低温保存待测; 选取橘肉, 匀浆后混匀, 分取 150 g, 贴好标签, 于 -20 °C 低温保存待测。

1.3.2 样品提取与净化

准确称取待测样品 20 g 于 250 mL 具塞三角瓶中, 加入 50 mL 丙酮, 放入恒温振荡箱振荡提取 1 h, 减压抽滤。用 20 mL 丙酮分两次洗涤滤渣, 合并滤液, 转入已加有 20 mL 30 g/L 氯化钠溶液的 250 mL 分液漏斗中, 分别用 30 mL、20 mL、20 mL 二氯甲烷萃取 3 次。合并萃取液于 250 mL 具塞三角瓶中, 在旋转蒸发器上于 40 °C 浓缩至近干。土壤样品用 5 mL 乙酸乙酯定容(超声波助溶), 待气相色谱分析, 柑橘全果、橘肉、橘皮样品待柱层析净化。

在层析柱中加入少许脱脂棉, 再依次加入 2 g 无水硫酸钠、5 g 硅镁吸附剂、2 g 无水硫酸钠, 用

5 mL 石油醚预淋洗后备用。分次加入 5 mL 乙酸乙酯溶解的上述柑橘全果、橘肉、橘皮样品, 全部转移至制备好的层析柱中, 用 30 mL 石油醚/乙酸乙酯混合溶液(体积比为 9:1)淋洗。收集洗脱液, 在旋转蒸发器上于 40 °C 浓缩至近干, 用 5 mL 乙酸乙酯定容(超声波助溶), 待气相色谱分析。

1.3.3 加标回收试验

依据国外制定的螺螨酯在柑橘上的最大残留限量, 设置 0.050 mg/kg、0.500 mg/kg、1.00 mg/kg 3 个添加水平, 进行空白样品加标回收试验。分别称取 20 g 土壤、柑橘全果、橘皮、橘肉空白样品, 设置 5 组平行处理, 加入一定体积螺螨酯标准溶液, 使空白样品中螺螨酯质量比为 0.050 mg/kg、0.500 mg/kg、1.00 mg/kg, 按上述方法提取、净化后气相色谱分析。

2 结果与讨论

2.1 提取溶剂的选择

现有文献报道的螺螨酯残留检测方法中采用的提取试剂均为乙腈, 而乙腈毒性大、费用高。分别考察了甲醇、丙酮、二氯甲烷等 3 种溶剂对样品中螺螨酯的提取效果, 结果表明: 丙酮回收率最好, 高于 90%; 甲醇次之, 回收率在 85% 左右; 二氯甲烷回收率最差, 低于 70%。从浓缩时间上看, 用甲醇提取, 浓缩时间最长, 丙酮次之, 二氯甲烷耗时最短。另外, 在提取剂的选择性方面, 丙酮提取的杂质较多, 甲醇次之, 二氯甲烷最少。虽然丙酮提取的杂质多于其他两种溶剂, 但农药峰不受杂质干扰。综合考虑以上几点, 该试验选择丙酮作为提取溶剂。

2.2 提取时间的选择

分别比较了在 30 min、60 min、90 min、120 min 不同提取时间下, 丙酮对样品中螺螨酯的提取效果。试验表明, 当提取时间为 60 min 时, 提取效果较好; 继续延长提取时间, 螺螨酯的提取量随之增长的趋势并不明显。因此, 该试验选择 60 min 为最佳提取时间。

2.3 淋洗曲线的绘制

将 1 mL 1.00 mg/L 螺螨酯标准溶液通过制备好的层析柱, 用 10 mL 石油醚/乙酸乙酯混合溶液(体积比为 9:1)淋洗。收集洗脱液, 在旋转蒸发器上于 40 °C 浓缩至近干, 用 5 mL 乙酸乙酯定容, 进气相色谱定量检测。依次用 10 mL 该淋洗液淋洗 7 次,

收集7次洗脱液,并绘制淋洗曲线,见图1。由图1可见,在前30 mL溶液中,大部分螺螨酯已经被洗脱,回收率达到96%以上;在收集的第40 mL溶液中,螺螨酯基本未检出。因此,收集约30 mL洗脱液,足以将弗罗里硅土柱中的螺螨酯洗脱。

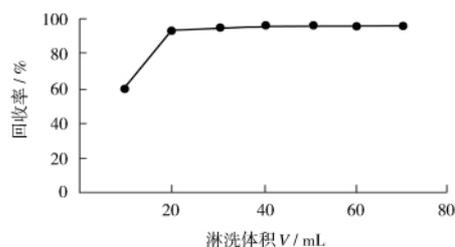


图1 螺螨酯的淋洗曲线

Fig. 1 Chromatograms of spiromethrin elution curve

2.4 线性范围与检出限

将1 410 mg/L螺螨酯标准溶液用乙酸乙酯逐级稀释配制成0.141 $\mu\text{g/L}$ 、2.82 $\mu\text{g/L}$ 、56.5 $\mu\text{g/L}$ 、565 $\mu\text{g/L}$ 、1.13 mg/L、2.82 mg/L、5.65 mg/L标准溶液系列。分别进样1 μL 测量峰面积,以质量浓度为横坐标、峰面积为纵坐标绘制标准曲线,线性回归方程为: $Y = 1.03 \times 10^6 X + 2.6 \times 10^4$,相关系数

$R^2 = 0.9994$ 。2.00 mg/L螺螨酯标准溶液气相色谱峰见图2。

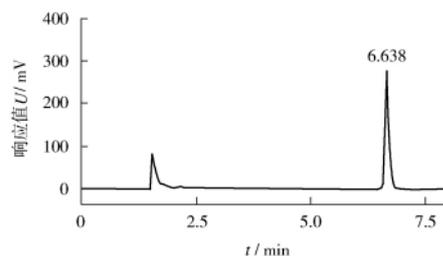


图2 螺螨酯标准溶液气相色谱峰

Fig. 2 GC chromatograms of spiromethrin standard solution

分别在20 g土壤和柑橘样品中添加低质量浓度的螺螨酯标准溶液,按照上述步骤前处理后气相色谱分析。以基体样品基线信噪比(S/N) = 3确定检出限,土壤和柑橘样品中螺螨酯的检出限均为0.0035 mg/kg。

2.5 方法精密度与回收率

空白样品的精密度与加标回收试验结果见表1。由表1可见,方法的精密度与准确度均符合国标^[15-16]要求,能够用于实际样本的残留检测。

表1 精密度与加标回收试验结果

Table 1 Test results of precision and spiked recovery

样品	加标质量比 $w / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	回收率 / %					平均回收率 / %	RSD / %
		1	2	3	4	5		
土壤	0.050	98.9	87.4	98.9	93.5	93.5	94.4	4.5
	0.500	111	105	107	113	110	109	2.6
	1.00	101	94.0	100	93.0	95.0	96.6	3.4
橘皮	0.050	118	97.6	102	116	115	110	7.5
	0.500	80.4	85.5	79.7	79.9	90.1	83.1	4.9
	1.00	80.3	82.7	84.5	82.4	86.6	83.3	2.6
橘肉	0.050	86.1	78.8	83.5	76.1	86.7	82.2	5.0
	0.500	101	106	101	97.4	98.9	101	2.9
	1.00	94.7	96.2	92.0	89.3	83.9	91.2	4.8
全果	0.050	82.6	93.9	89.2	84.1	84.4	86.8	4.8
	0.500	98.7	81.5	76.6	76.5	81.8	83.0	9.8
	1.00	79.3	93.9	103	98.0	85.1	91.9	9.4

土壤、橘皮、橘肉、全果空白样品,以及添加0.500 mg/kg螺螨酯的加标样品气相色谱峰分别

见图3—图6(a)(b)。由图可见,方法对柑橘和土壤样品中的螺螨酯具有良好的分离效果,然而随着

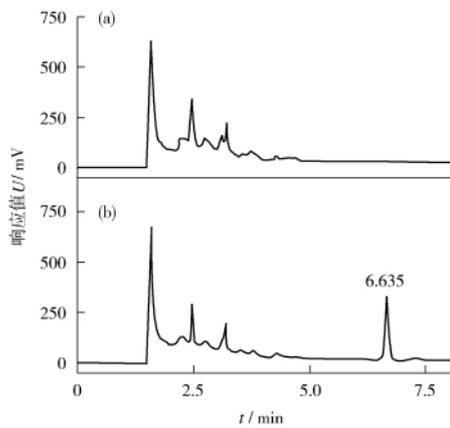


图 3 土壤空白及加标样品气相色谱峰
Fig. 3 GC chromatograms of soil blank and spiked recovery of sample

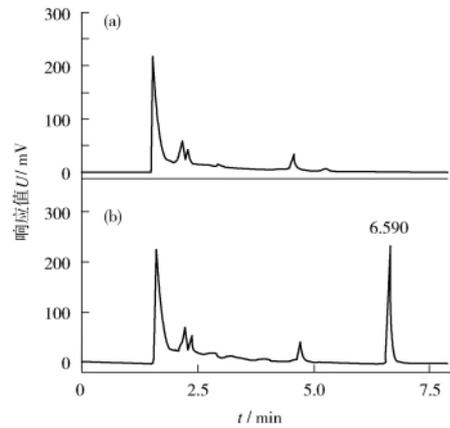


图 5 橘肉空白及加标样品气相色谱峰
Fig. 5 GC chromatograms of orange blank and spiked recovery of sample

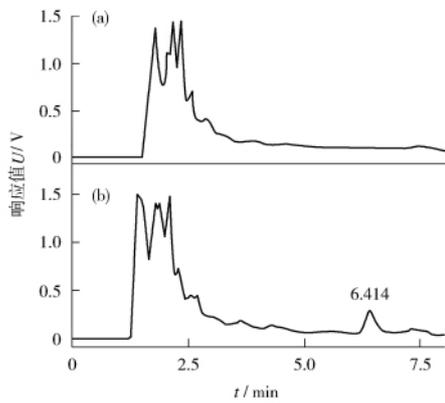


图 4 橘皮空白及加标样品气相色谱峰
Fig. 4 GC chromatograms of orange peel blank and spiked recovery of sample

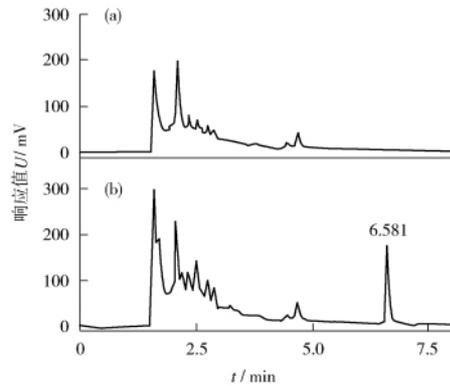


图 6 全果空白及加标样品气相色谱峰
Fig. 6 GC chromatograms of orange fruit all blank and spiked recovery of sample

进样体积增加,保留时间会有所偏移。

2.6 柑橘和土壤样品测定

在长沙选取未施过螺螨酯的柑橘园,进行螺螨酯的田间实验。于施药后不同时期,采集土壤

(0 cm ~ 10 cm) 和柑橘果实样品,按上述步骤制备后于 -20 °C 低温保存待测。土壤和柑橘全果样品采用该方法测定,试验设置 3 组平行,结果见表 2。土壤和柑橘全果样品气相色谱峰见图 7(a)(b)。

表 2 土壤和柑橘全果样品测定结果

Table 2 Test results of soils and orange fruit samples

施药后时间	土壤残留质量比 $w/(mg \cdot kg^{-1})$			RSD /%	柑橘全果残留质量比 $w/(mg \cdot kg^{-1})$			RSD /%
	1	2	3		1	2	3	
1 h	0.988	0.976	0.960	1.2	0.340	0.336	0.330	1.2
1 d	0.711	0.698	0.721	1.3	0.305	0.312	0.315	1.4
2 d	0.471	0.500	0.503	2.9	0.222	0.226	0.211	2.9
3 d	0.415	0.415	0.413	0.2	0.164	0.169	0.167	1.2
5 d	0.376	0.365	0.376	1.4	0.100	0.097	0.111	5.9
7 d	0.203	0.205	0.201	0.8	0.076	0.075	0.072	2.3

续表

施药后时间	土壤残留质量比 $w/(mg \cdot kg^{-1})$			RSD /%	柑橘全果残留质量比 $w/(mg \cdot kg^{-1})$			RSD /%
	1	2	3		1	2	3	
10 d	0.177	0.180	0.168	2.9	0.041	0.039	0.040	2.0
14 d	0.099	0.100	0.098	0.8	0.037	0.037	0.035	2.6
21 d	0.102	0.098	0.097	2.2	0.005	0.005	0.005	0
28 d	0.092	0.087	0.091	2.4	0.003	0.003	0.003	0
35 d	0.008	0.008	0.008	0	—	—	—	
42 d	0.008	0.008	0.008	0	—	—	—	

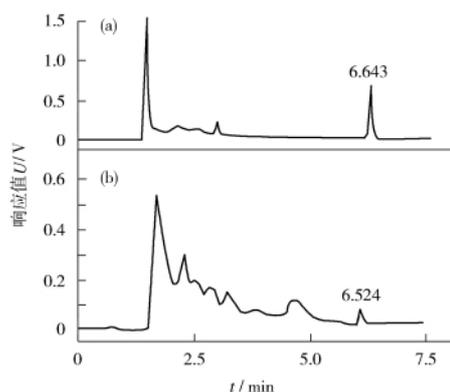


图7 土壤和柑橘全果样品气相色谱峰

Fig. 7 GC chromatograms of soils and orange fruit samples

试验结果表明,田间施药后,随着时间延长,螺螨酯在土壤和柑橘全果中的残留量大体呈逐渐下降趋势。

3 结语

对柑橘和土壤中螺螨酯的前处理技术进行了研究,采用气相色谱法测定,并从线性范围、检出限、准确度、精密密度等方面进行了优化验证。该方法前处理简单,不需要特殊的仪器设备,选择性好,线性范围宽,重复性好,适用于柑橘和土壤样品中螺螨酯的残留检测。

[参考文献]

[1] 林艳. 新的拜耳杀螨剂在日本和欧盟使用[J]. 农药科学与管理, 2003, 24(11): 42.

- [2] 李军民, 唐浩, 高华清. 螺螨酯 10% 悬浮剂的研制[J]. 今日农药, 2009(2): 15-17.
- [3] 高超跃. 新型杀螨剂螺螨酯对柑桔红蜘蛛的药效试验[J]. 中国南方果树, 2005, 34(3): 19.
- [4] 李凤鸣, 唐浩, 李军民. 螺螨酯 10% 悬浮剂的研制[J]. 农药科学与管理, 2009, 32(2): 33-36.
- [5] MARCIC D. Sublethal effects of spirodiclofen on life history and life-table parameters of two-spotted spider mite (*Tetranychus urticae*) [J]. *Experimental & Applied Acarology*, 2007, 42: 121-124.
- [6] 王英健. 气相色谱法测定土壤中菊酯类农药残留[J]. 环境监测管理和技术, 2010, 22(2): 55-57.
- [7] 何益明, 丁青龙, 钟露霞. 柑橘园常用杀螨剂杀虫剂对巴氏钝绥螨的毒性测定[J]. 江西植保, 2008, 31(4): 147-150.
- [8] 徐浩然, 杨仁斌, 廖海玉, 等. 高效液相色谱法测定土壤中阿维菌素残留[J]. 环境监测管理和技术, 2011, 23(1): 51-53.
- [9] 舒畅, 钟玲, 李爱华. 释放巴氏钝绥螨控制柑橘红蜘蛛试验示范效果初报[J]. 中国植保导刊, 2007, 27(9): 23-24.
- [10] 李伟. 螺螨酯防治葡萄毛毡病试验研究[J]. 现代农村科技, 2009(10): 31-33.
- [11] 张明星, 刘长令, 张弘. 新型杀虫剂杀螨剂螺螨酯[J]. 农药, 2005, 12(2): 559-560.
- [12] US Environmental Protection Agency. Rita Kumar, Spirodiclofen fact sheet [R]. Washington D. C.: US EPA, Office of Pesticide Programme Registration Division, 2005.
- [13] 刘济宁, 韩志华, 吴冠群. 柑桔与土壤中螺螨酯农药残留量分析[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(S2): 647-650.
- [14] 白芸, 许鹏军, 高晓莎. 苹果及土壤中的螺螨酯残留分析方法[J]. 分析科学学报, 2009, 25(2): 229-231.
- [15] 中华人民共和国农业部. NY/T 788-2004 农药残留试验准则[S]. 北京: 中国农业出版社, 2004.
- [16] 农业部农药检定所. 农药残留量实用检测方法手册[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1995: 28-31.

· 简讯 ·

环境空气质量新标准发布

2011年12月30日,环境保护部常务会议审议通过新标准;2012年2月29日,环境保护部和国家质检总局联合发布了《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)。与新标准配套,环境保护部同时发布了《环境空气质量指数(AQI)技术规定》(HJ 633-2012)与《关于实施〈空气质量标准〉的通知》(环发[2012]11号)。

摘自 www.jshb.gov.cn 2012-03-12