

气相色谱法测定糙米和稻壳中丁虫腈残留量

史晓磊, 井乐刚*

(哈尔滨师范大学生命科学与技术学院, 黑龙江 哈尔滨 150025)

摘要: 建立气相色谱法测定糙米和稻壳中丁虫腈残留的方法。样品中丁虫腈经乙腈溶液提取、弗罗里硅土柱净化、DB-1MS毛细管气相色谱柱分离, 采用电子捕获检测器检测。丁虫腈在0.01~0.2mg/L范围内与峰面积呈良好线性关系, 线性方程为: $y=1 \times 10^6 x + 3677.6$, $R^2=0.9958$ 。向空白糙米、空白稻壳中分别添加丁虫腈标样, 使其添加量分别为0.01、0.02、0.10mg/kg时, 平均回收率分别在84.2%~104.1%、89.7%~97.3%之间, 相对标准偏差分别在5.2%~12.7%、4.3%~15.5%之间。糙米和稻壳中丁虫腈残留的最低检测限均为0.01mg/kg。该方法简便、快速、灵敏, 适合于糙米和稻壳中丁虫腈的残留分析。

关键词: 丁虫腈; 残留; 气相色谱; 糙米; 稻壳

Determination of Flufiprole Residues in Brown Rice and Rice Husk by GC

SHI Xiao-lei, JING Le-gang*

(College of Life Science and Technology, Harbin Normal University, Harbin 150025, China)

Abstract: A method for determining flufiprole residues in brown rice and rice husk was proposed by gas chromatography (GC). The flufiprole residues in samples were extracted with aqueous acetonitrile, cleaned up on a Florisil column, separated using gas chromatography equipped with a DB-1MS capillary column and detected with an electron capture detector. An excellent linear relationship between flufiprole concentration (x) in the range of 0.01–0.2 mg/L and peak area (y) was achieved. The linear equation was $y = 1 \times 10^6 x + 3677.6$, with a coefficient of determination of 0.9958. For brown rice, the mean recoveries of the method varied from 84.2% to 104.1% with a relative standard deviation ranging from 5.2% to 12.7% at three spiked levels of 0.01, 0.02 mg/kg and 0.1 mg/kg. For rice husk, the mean recoveries varied from 89.7% to 97.3% with a relative standard deviation ranging from 4.3% to 15.5% at three spiked levels of 0.01, 0.02 mg/kg and 0.1 mg/kg. The limit of detection for both brown rice and rice husk was 0.01 mg/kg. This method is simple, rapid, sensitive, and can be used for the determination of flufiprole residues in brown rice and rice husk.

Key words: flufiprole; residue; gas chromatography (GC); brown rice; rice husk

中图分类号: TS207.5

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)24-0222-03

doi:10.7506/spkx1002-6630-201324046

丁虫腈(flufiprole)是我国自主设计并合成的一种N-取代苯基吡唑类新型杀虫剂, 其化学名为3-氰基-5-甲代烯丙基氨基-1-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-4-三氟甲基亚磺酰基吡唑, 结构式见图1。该农药低毒, 杀虫谱广, 可在蔬菜、水稻、玉米、棉花、香蕉、甜菜、马铃薯、花生等作物上使用, 用于防治菜青虫、小菜蛾、螟虫、粘虫、蚜虫、叶蝉、飞虱等害虫^[1]。由于丁虫腈是我国自主开发的新农药, 因此, 关于其残留分析的研究较少。刘郁等建立了油菜^[2]和大米^[3]中丁虫腈残留的气相色谱分析方法; 于建垒等^[4]采用气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)法, 对丁虫腈在甘蓝及土壤中的残留消解动态及最终残留量进行

了研究; 曹维强等^[5-6]建立了丁虫腈在菠菜、水和土壤中残留的GC-MS分析方法; 丁明等^[7-8]建立了丁虫腈在竹笋中残留的高效液相色谱-质谱(high performance liquid chromatography-mass spectrometry, HPLC-MS)分析方法。此外, 何健等^[9]采用GC法研究了丁虫腈在土壤中的吸附及移动特性, 采用GC-MS法研究了丁虫腈在水体、土壤中的降解特性^[10]; 曹维强等^[11]采用GC-MS法研究了丁虫腈在土壤中的吸附-解吸行为, 以及在紫外光和太阳光照射下, 丁虫腈在不同液体中的降解动态和降解产物^[12]。然而, 关于丁虫腈在糙米和稻壳中的残留分析方法, 还未见报道。本实验拟建立一种简便、快速、灵敏的气相色谱分析方法, 以测定丁虫腈在糙米和

收稿日期: 2013-07-11

基金项目: 黑龙江省教育厅科学技术研究项目(12531177)

作者简介: 史晓磊(1988—), 男, 硕士研究生, 研究方向为农药残留分析。E-mail: sxl_7r@163.com

*通信作者: 井乐刚(1972—), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品化学。E-mail: jlgachxy@126.com

稻壳中的残留,也为测定丁虫脞在其他样品中的残留提供参考。

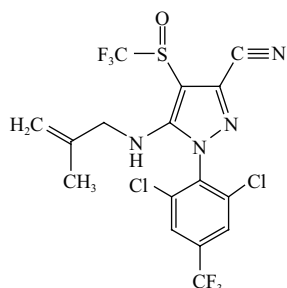


图1 丁虫脞的化学结构式

Fig.1 The structure of flufiprole

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

糙米、稻壳(龙粳29),产于黑龙江省肇东市东发乡。

乙腈、正己烷、丙酮、氯化钠、无水硫酸钠均为国产分析纯;丁虫脞标准品(纯度96%) 大连瑞泽农药股份有限公司。

1.2 仪器与设备

GC-2010 plus气相色谱仪(配电子捕获检测器(ECD)) 日本岛津公司; T18高速均质匀浆仪、MS1旋涡混合仪 德国IKA公司; RE-52AA氮吹仪 美国Organomation Associates公司; D75-4B离心机 北京时代北利离心机有限公司; 弗罗里硅土固相萃取小柱(500mg, 6mL) 美国安捷伦公司。

1.3 方法

1.3.1 标准曲线的制作

准确称取丁虫脞标准品,用正己烷配制成1000mg/L的标准储备液,然后用正己烷将其稀释,分别配制成质量浓度为0.01、0.02、0.05、0.10、0.20mg/L的标准溶液。以丁虫脞质量浓度为横坐标、峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。

1.3.2 样品前处理

1.3.2.1 样品提取

糙米:称取经粉碎并过40目筛的糙米10.00g,置于烧杯中,加入20mL蒸馏水和20mL乙腈,匀浆提取3min,静置5min。将上清液倒入装有5g氯化钠的离心管中,剧烈振荡,3000r/min离心5min。取上层乙腈相4mL,经无水硫酸钠柱脱水后,收集至刻度试管中,30℃水浴中氮气吹干,加入2mL正己烷,待净化^[13-15]。

稻壳:称取稻壳5.00g置于烧杯中,加入20mL蒸馏水和20mL乙腈,匀浆提取3min,将上清液倒入装有5g氯化

钠的离心管中,剧烈振荡,3000r/min离心5min。取上层乙腈相8mL,经无水硫酸钠柱脱水后,收集至刻度试管中,30℃水浴中氮气吹干,加入2mL正己烷,待净化。

1.3.2.2 样品净化

依次用5.0mL淋洗液(丙酮-正己烷(8:92, V/V))、5.0mL正己烷淋洗,活化弗罗里硅土固相萃取小柱。将上述样品液加入到柱上,用刻度试管接收流出液(流速约1.36mL/min)。用5.0mL淋洗液冲洗盛装样品液的刻度试管并淋洗小柱,重复1次。将盛有流出液的试管置于氮吹仪上,在30℃水浴条件下,氮吹蒸发至小于2.0mL,用正己烷定容至2.0mL,在旋涡混合器上混匀,移入2mL自动进样器的样品瓶中,待气相色谱检测^[16-20]。

1.3.3 色谱条件

色谱柱:DB-1MS毛细管柱(30m×0.25mm, 0.25μm);进样口温度:250.0℃;柱温:120.0℃;检测器温度:300.0℃;载气:氮气(纯度≥99.999%);总流量:4.0mL/min;吹扫流量:2.0mL/min;尾吹流量:50.0mL/min;进样量:1μL。

1.3.4 添加回收率实验

分别称取空白糙米样品10.00g、空白稻壳样品5.00g,分别向其中添加丁虫脞标准溶液,添加水平分别为0.01、0.02、0.1mg/kg,每个添加水平重复5次,按照上述提取和净化步骤处理后进行测定,计算每种样品的平均添加回收率和相对标准偏差(RSD)。

2 结果与分析

2.1 标准曲线

测定丁虫脞含量的标准曲线的回归方程为: $y=1 \times 10^6 x + 3677.6$, $R^2=0.9958$,在0.01~0.20mg/L范围内线性关系良好。

2.2 方法最低检测限、加标回收精密度实验

由丁虫脞标准品的色谱图(图2)可知,丁虫脞的保留时间为10.434min。

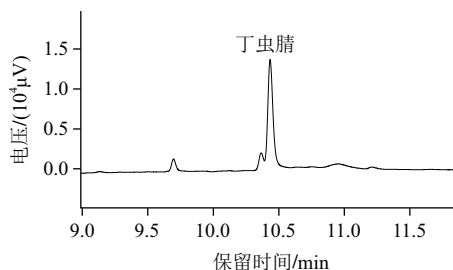


图2 丁虫脞标准品的气相色谱图

Fig.2 GC chromatogram of flufiprole standard

表1 丁虫脞在糙米和稻壳中的添加回收率及相对标准偏差(n=5)
Table 1 Recoveries and relative standard deviations for brown rice and rice husk with spiked flufiprole standard (n = 5)

样品	添加量/ (mg/kg)	回收率/%					平均回 收率/%	相对标 准偏差/%
		1	2	3	4	5		
糙米	0.01	110.9	104.7	96.7	114.1	94.0	104.1	8.4
	0.02	91.0	84.4	80.5	85.1	80.1	84.2	5.2
	0.10	91.1	84.8	112.9	102.4	85.5	95.3	12.7
稻壳	0.01	108.2	118.0	90.6	86.4	83.1	97.3	15.5
	0.02	86.8	80.6	97.6	83.1	100.5	89.7	9.9
	0.10	90.8	85.6	90.9	96.6	92.0	91.2	4.3

丁虫脞在糙米、稻壳中的加标实验色谱图见图3、4, 结果见表1。丁虫脞在糙米、稻壳中的添加平均回收率分别为84.2%~104.1%、89.7%~97.3%, 相对标准偏差分别为5.2%~12.7%、4.3%~15.5%。按照NY/T 788—2004《农药残留试验准则》^[21]对最低检测限的定义, 本实验得出糙米和稻壳中丁虫脞残留的最低检测限均为0.01mg/kg。上述结果表明, 用此方法测定糙米、稻壳中丁虫脞的残留, 灵敏度、准确度和精密度均较好, 能够满足残留分析的要求。

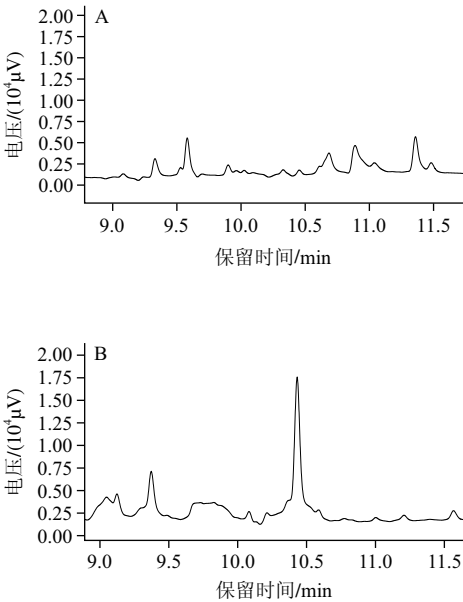


图3 空白糙米(A)和添加(0.01mg/kg)丁虫脞标准品糙米(B)的气相色谱图
Fig.3 GC chromatograms of blank sample and brown rice sample with spiked flufiprole standard

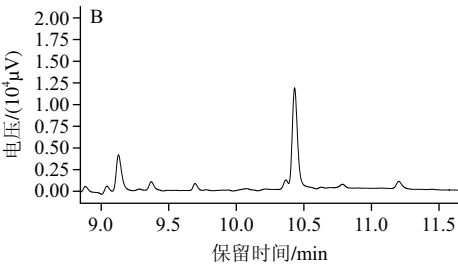
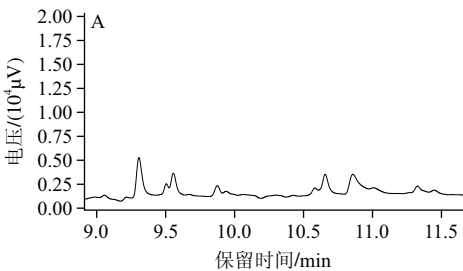


图4 空白稻壳(A)和添加(0.01mg/kg)丁虫脞标准品稻壳(B)的气相色谱图
Fig.4 GC chromatograms of blank sample and rice husk sample with spiked flufiprole standard

2.3 实际样品的分析

为验证该方法的可靠性, 从市场上采购了糙米和稻壳, 进行实际样品测定。结果在这些样品中均未检出丁虫脞残留。

3 结论

本研究建立了测定糙米、稻壳中农药丁虫脞残留的气相色谱分析方法。样品经乙腈溶液提取、弗罗里硅土柱净化、DB-1MS毛细管气相色谱柱分离, 采用电子捕获检测器检测。该方法线性关系良好, 糙米和稻壳中丁虫脞残留的最低检测限均为0.01mg/kg, 灵敏度高、准确性好、简便易行, 适合一般实验室操作, 具有较高的实用价值。

参考文献:

[1] 大连瑞泽农药股份有限公司. 新颖杀虫剂-丁烯氟虫脞[J]. 世界农药, 2005, 27(5): 49.
[2] 刘郁, 纪明山, 胡睿, 等. 丁烯氟虫脞在油菜中残留分析方法的研究[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(18): 5344-5345.
[3] 刘郁, 于亚辉, 边应权, 等. 丁烯氟虫脞在大米中残留分析方法的研究[J]. 世界农药, 2008, 30(5): 35-37.
[4] 于建奎, 宋国春, 李瑞娟, 等. 丁虫脞在甘蓝中的残留特性及安全使用[J]. 中国蔬菜, 2011(20): 79-83.
[5] 曹维强. 丁烯氟虫脞在水、土壤和菠菜中降解动态及机理的研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2010.
[6] 曹维强, 赵海田, 余永新, 等. 气相色谱-质谱联用对菠菜中丁烯氟虫脞残留的检测[J]. 分析测试学报, 2009, 28(9): 1096-1099.
[7] 丁明, 钟冬莲, 汤富彬, 等. 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱联用测定竹笋中残留的7种杀虫剂农药[J]. 色谱, 2013, 31(2): 117-121.
[8] 丁明, 钟冬莲, 汤富彬, 等. 固相萃取/液质联用测定竹笋中丁烯氟虫脞农药残留研究[J]. 分析测试学报, 2013, 32(3): 372-376.
[9] 何健, 由宗政, 廖云燕, 等. 丁虫脞在土壤中的吸附及移动特性[J]. 农药, 2012, 51(10): 720-723.
[10] 何健, 孔德洋, 吴文铸, 等. 丁虫脞在环境中的降解特性[J]. 生态与农村环境学报, 2012, 28(5): 539-543.
[11] 曹维强, 吕艺秀, 余裕娟, 等. 丁烯氟虫脞在土壤中的吸附-解吸行为研究[J]. 浙江农业学报, 2013, 25(1): 113-118.
[12] 曹维强, 吕飞, 余优军, 等. 新型农药丁烯氟虫脞的光降解研究[J]. 环境化学, 2011, 30(5): 946-952.
[13] 付晓芳, 李晶, 王鹏, 等. 气相色谱-串联质谱法检测果蔬中己唑醇残留[J]. 食品科学, 2011, 33(4): 227-229.
[14] 吴晖, 朱珍, 风华亮, 等. 蔬菜中11种有机磷农药残留的气相色谱检测及其对蔬菜基质的影响[J]. 食品科学, 2011, 32(6): 198-203.
[15] 王会峰, 冯书惠, 贾斌. 香菇中40种农药残留量的气相色谱法测定[J]. 食品科学, 2010, 31(20): 335-341.
[16] 付晓芳, 林雁飞, 李晶, 等. 茶叶中氟虫脞残留量的检测[J]. 食品科学, 2010, 31(10): 279-282.
[17] 张征, 武中平. 番茄、辣椒、茄子中甲基毒死蜱残留量测定[J]. 食品科学, 2011, 32(22): 257-259.
[18] 张心明, 余向阳, 洪晓月, 等. 固相萃取-气相色谱法测定农产品中啉霉胺的残留量[J]. 食品科学, 2007, 28(11): 424-427.
[19] 吴迪, 罗雪婷, 潘洪吉, 等. 气相色谱法测定黄瓜、苹果中的虫脞残留量[J]. 食品科学, 2010, 31(10): 268-271.
[20] 卢剑, 武中平, 高巍, 等. 气相色谱双柱法测定茶叶中多种有机氯和拟除虫菊酯类农药残留量[J]. 食品科学, 2009, 30(24): 401-404.
[21] NY/T 788—2004 农药残留实验准则[S].