

# 哒螨灵在柑桔及土壤中残留的气相色谱测定

周其峰, 莫仁甫, 杨玉霞

(广西农业科学院植物保护研究所, 南宁 530007)

**摘要:**【目的】建立哒螨灵在柑桔及土壤中残留的气相色谱分析方法,为评价哒螨灵在柑桔上使用的安全性提供科学依据。【方法】样品以甲醇提取,经石油醚液—液萃取和弗罗里硅土柱净化后,用带 $\mu$ -ECD的气相色谱仪进行测定。【结果】桔皮、桔肉、全果及土壤样品中哒螨灵的最低检出浓度均为0.001 mg/kg,平均回收率为84.78%~101.18%,变异系数为2.31%~8.68%。【结论】建立的方法操作简便,分离效果好,准确度和精密密度均满足农药残留分析的技术要求,可用于柑桔及土壤中哒螨灵残留量的检测。

**关键词:** 哒螨灵; 柑桔; 土壤; 残留分析; 气相色谱

中图分类号: S481.8; TQ450.2

文献标志码: A

文章编号: 2095-1191(2012)01-0042-04

## Determination of pyridaben residues in citrus fruits and soil using gas chromatography

ZHOU Qi-feng, MO Ren-fu, YANG Yu-xia

(Plant Protection Research Institute, Guangxi Academy of Agricultural Sciences, Nanning 530007, China)

**Abstract:**【Objective】The present experiment was conducted to establish a method to determine pyridaben residues in citrus fruits and soil using gas chromatography and provide a reference of evaluating safety of pyridaben in citrus.【Method】The samples were extracted with methyl alcohol, purified with petroleum ether, cleaned up using florisil column, and finally tested by gas chromatography using ECD-detector.【Result】The results indicated that lowest detectable concentration in citrus peel, pulp, whole fruit and soil was 0.001 mg/kg. Sample recovery ranged from 84.78 to 101.18%, and coefficient of variation from 2.31 to 8.68%.【Conclusion】The present method was easy to operate and gave good isolating and accurate results efficiently, and it is suitable for detecting very low concentration of pyridaben residues in citrus fruits and soils.

**Key words:** pyridaben; citrus; soil; residue analysis; gas chromatography

## 0 引言

【研究意义】哒螨灵又名哒螨酮、速螨酮,化学名称2-特丁基-5-(4-特丁基苄硫基)-4-氯哒嗪-3(2H)-酮,是一种高效、低毒、广谱杀虫杀螨剂,其触杀性强,无内吸、传导、熏蒸作用,对成螨、若螨、幼螨和卵均有触杀作用,持效期一般可达1~2个月,因此在柑桔、苹果、茶叶、棉花、烟草、蔬菜上应用于红蜘蛛防治。近年来,随着对食品安全的重视,人们对农药在蔬菜、水果和粮食作物上的残留和降解行为的研究力度逐渐加大,哒螨灵在作物及环境中的残留和消解动态也受到广泛关注。【前人研究进展】目前常用的哒螨灵残留分析方法有气相色谱(GC)、液相色谱(HPLC)和气相色谱—质谱(GC-MS)分析法等。于峰(1996)和何娟等(2000)用HPLC法检测哒螨灵的残留量;刘光明等

(1997)用带电子俘获检测器(ECD)和火焰离子化检测器(FID)的GC法检测茶叶中哒螨灵的残留量;张雪燕等(2005)、徐浩和赵华(2006)用带ECD的GC法对柑桔样品中哒螨灵的残留量进行检测;洪振涛等(2005)和朱馨乐等(2005)用GC-MS法对哒螨灵残留量进行检测;鄢元娟等(2007)和马辉等(2007)用带ECD的GC法检测苹果中哒螨灵的残留量。【本研究切入点】目前报道的哒螨灵检测方法不同程度地存在样品前处理过程繁杂、试剂消耗量大、仪器结构复杂、成本过高、杂质峰与样品峰分离不够完全等问题。【拟解决的关键问题】参考现有文献报道的方法对色谱条件进行优化,找出能简单、快捷测定柑桔及土壤中哒螨灵残留量的方法,为评价哒螨灵在柑桔上使用后的安全性提供科学依据。

收稿日期:2011-08-05

基金项目:广西科技攻关项目(桂科攻0782004-5);广西农业科学院基本科研业务专项项目(2010032)

作者简介:周其峰(1977-),主要从事农药残留分析及安全评价研究工作,E-mail:zhouqifeng623@163.com

# 1 材料与方法

## 1.1 仪器与试剂

仪器:Agilent 7890A气相色谱仪、Agilent 7693自动进样器、带电子质量流量计(EPC)控制的微池电子捕获检测器( $\mu$ -ECD)(美国安捷伦公司),HY-5型直供回旋式振荡器(金坛宏凯仪器厂),RE-52AA旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂),DS-1高速组织捣碎机(上海标本模型厂),SE812J氮吹仪带数控恒温水浴锅(北京帅恩科技有限责任公司),10 mm(i.d.) $\times$ 200 mm玻璃层析柱(南宁蓝天实验设备有限公司)。

试剂:正己烷、乙酸乙酯、石油醚(60~90 $^{\circ}$ C沸程)和甲醇,均为分析纯且经重蒸处理;饱和氯化钠水溶液;二次蒸馏水;无水硫酸钠,分析纯,450 $^{\circ}$ C烘烤4 h,于干燥器中保存备用;弗罗里硅土,650 $^{\circ}$ C烘4 h,使用前加5%水脱活;碳粉;哒螨灵标准品(购自北京上立方化工研究院,纯度99.5%),用分析天平称取哒螨灵标准品0.0500 g,用正己烷溶解并定容至50 mL,配成 $1.0 \times 10^{-3}$  g/mL(1000  $\mu$ g/mL)标准贮备液,置冰箱低温保存备用。

## 1.2 样品的提取与分离净化

1.2.1 提取 准确称取经捣碎匀浆的柑桔样品(桔皮10.0 g,桔肉、全果各20.0 g)及土壤样品(20.0 g,过1 mm孔径筛)于250 mL具塞三角烧瓶中,加入甲醇50 mL,加塞后机械振荡30 min,随后用滤纸过滤,再在样品中加甲醇30 mL,振荡30 min,过滤,合并提取液于250 mL分液漏斗中。

1.2.2 萃取 在250 mL分液漏斗中加入5%氯化钠水溶液70 mL,然后分别用石油醚30、20、20 mL萃取3次,弃水相,合并石油醚层并经少量无水硫酸钠脱水,在旋转蒸发器(水浴温度50 $^{\circ}$ C)上浓缩至少量液体(约2 mL)。

1.2.3 净化 用10 mm $\times$ 200 mm带活塞玻璃层析柱净化。用石油醚湿法装柱,依次加入1 cm无水硫酸钠,5%水脱活的弗罗里硅土5 g、0.2 g活性炭粉/弗罗里硅土(1:9,W/W)混合物、2 cm无水硫酸钠,轻轻敲实。将待净化液转移到层析柱中,再用石油醚:乙酸乙酯=50:1(V/V)的淋洗液5 mL,分数次转移残留物于柱上,然后淋洗40 mL,收集全部淋洗液并在旋转蒸发器上浓缩至干,最后用石油醚定容至10 mL,待进样分析。

## 1.3 色谱条件

检测器为 $\mu$ -ECD,色谱柱为HP-5MS,30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25  $\mu$ m 石英毛细管柱。检测器温度:300 $^{\circ}$ C,进样口温度:270 $^{\circ}$ C,柱温:初温180 $^{\circ}$ C,以20 $^{\circ}$ C/min的速率

升至270 $^{\circ}$ C,再以4 $^{\circ}$ C/min的速率升至280 $^{\circ}$ C,保持1 min。载气( $N_2$ )流速:5 mL/min,压力:26.885 psi,尾吹( $N_2$ )流速:25 mL/min。进样方式:不分流进样。进样体积:1  $\mu$ L。

## 1.4 结果计算

以保留时间定性,外标法进行定量,用样品溶液峰面积与标准溶液峰面积比较定量。

# 2 结果与分析

## 2.1 标准曲线及线性范围

用正己烷将哒螨灵(1000  $\mu$ g/mL)标准贮备液配成0.01、0.05、0.10、0.50、1.00  $\mu$ g/mL的标准工作溶液,在色谱仪上进样1  $\mu$ L,即进样量分别为0.01、0.05、0.10、0.50、1.00 ng,得各进样量相对应的峰面积(Y),由峰面积(y)对进样量(x)作图,绘制标准曲线见图1,其线性回归方程为 $y=25821x+15.603$ ,相关系数 $R^2=0.9999$ ,线性范围 $1.0 \times 10^{-11}$ ~ $1.0 \times 10^{-9}$  g/L。空白样品、哒螨灵标样、空白样品添加标样的气相色谱图见图2。从其图谱中可以看出,哒螨灵的保留时间为6.29 min,空白样品在其附近无色谱峰干扰峰,说明所选择的色谱条件适合用于柑桔中的哒螨灵分析。

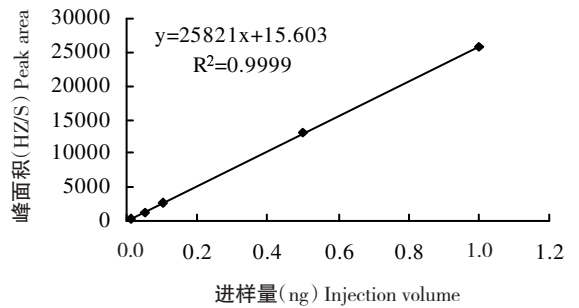


图1 哒螨灵标准曲线

Fig.1 Standard curve of pyridaben

## 2.2 方法的准确度及精密度

测定方法的准确度以添加回收率来衡量,精密度则以测定结果的变异系数来衡量。分别称取未施药经捣碎匀浆的柑桔桔皮10.0 g,桔肉、全果及土壤样品各20.0 g,桔皮按照0.10、0.50、1.00 mg/kg 3个浓度添加哒螨灵标准溶液,全果、桔肉、土壤样品按照0.05、0.10、1.00 mg/kg 3个浓度添加哒螨灵标准溶液,各重复5次,计算回收率。测定结果表明(表1),桔肉回收率为85.56%~113.03%,变异系数为3.04%~8.68%;全果回收率为81.88%~98.82%,变异系数为2.31%~6.35%;桔皮回收率为81.41%~102.94%,变异系数为2.31%~5.41%;土壤回收率为86.24%~104.52%,变异系数为5.70%~6.46%,满足残留分析要求。

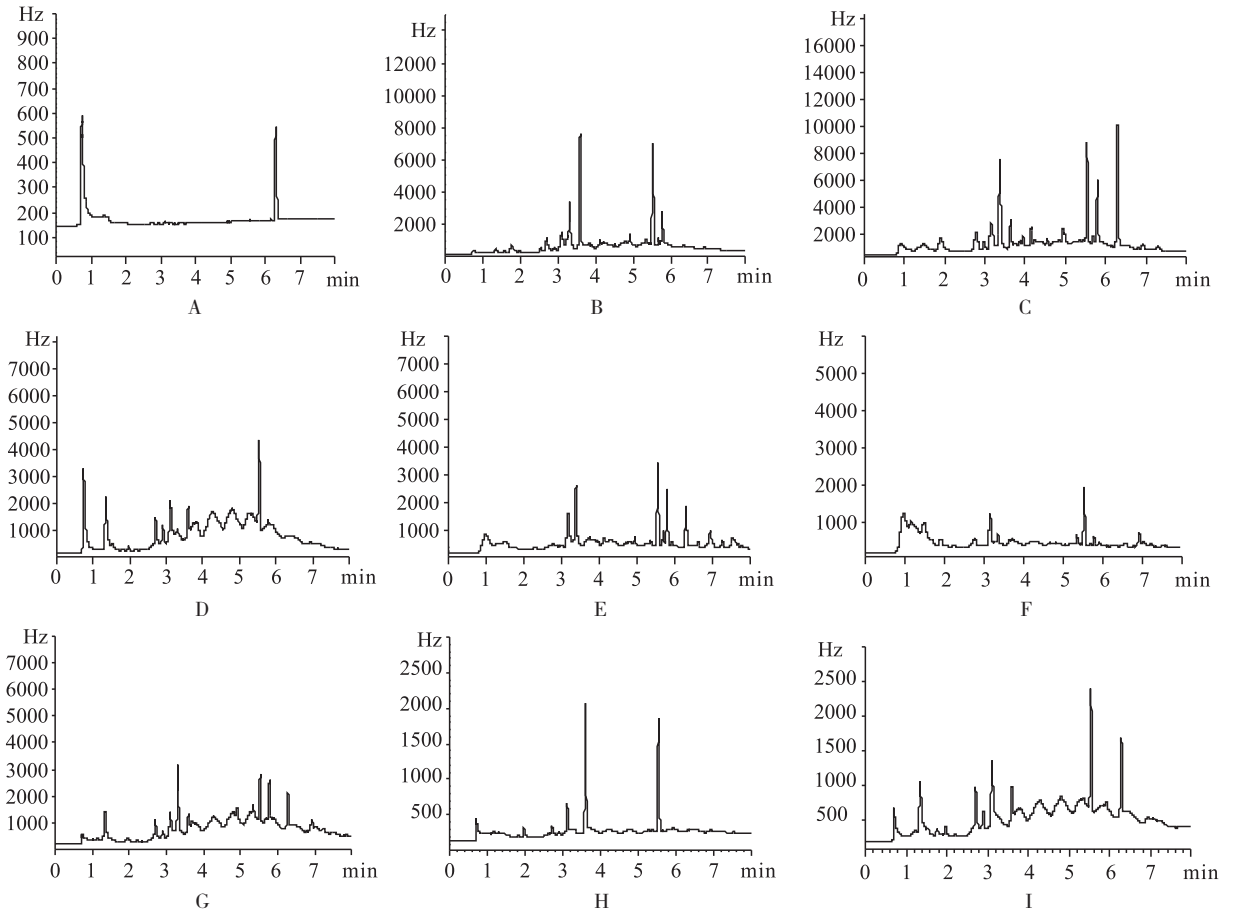


图 2 吡啶灵气相色谱图

Fig.2 GC performance for determining pyridaben in different samples

A: 吡啶灵标样; B: 土样空白; C: 土样添加; D: 果皮空白; E: 果皮添加; F: 全果空白; G: 全果添加; H: 果肉空白; I: 果肉添加  
A: Pyridaben; B: Control soil; C: Soil with pyridaben; D: Peel Control; E: Peel with pyridaben; F: Whole fruit control; G: Whole fruit with pyridaben; H: Pulp control; I: Pulp with pyridaben

表 1 吡啶灵添加回收率试验结果

Tab.1 Recoveries of pyridaben in citrus and soil

样品 Sample	添加浓度(mg/kg) Added concentration	添加回收率(%) Added recovery					平均值 Mean	变异系数(%) Coefficient of variation
		1	2	3	4	5		
土壤 Soil	0.05	89.53	100.39	94.88	98.16	87.93	94.18	5.70
	0.10	86.24	88.55	96.13	95.90	101.01	93.57	6.46
	1.00	93.33	90.62	104.52	96.91	101.97	97.47	5.94
桔肉 Pulp	0.05	94.49	89.08	93.04	94.48	96.76	93.57	3.04
	0.10	91.43	93.71	102.67	105.08	113.03	101.18	8.68
	1.00	85.56	87.34	97.13	92.32	92.07	90.88	5.03
全果 Whole fruit	0.05	87.03	84.08	88.74	98.82	92.93	90.32	6.35
	0.10	86.65	84.40	86.56	81.88	84.43	84.78	2.31
	1.00	86.07	94.85	92.31	89.18	86.48	89.77	4.21
桔皮 Peel	0.10	90.87	91.48	102.94	93.97	98.94	95.64	5.41
	0.50	100.95	95.73	95.25	97.55	97.86	97.47	2.31
	1.00	81.41	93.86	84.33	85.59	85.70	86.18	5.37

### 2.3 方法的灵敏度

经反复试验,本方法吡啶灵标准品的最小检出量为 $1 \times 10^{-11}$  g,对桔肉、全果、桔皮及土壤中吡啶灵的最低检出浓度均为0.001 mg/kg,低于我国农业行业标准规定的最大允许残留量值(2.0 mg/kg)和欧盟规定的柑桔最大残留限量(0.01 mg/kg)。

### 3 讨论

吡啶灵在柑桔上应用广泛,是常见的杀虫杀螨剂,但是柑桔皮中存在含量很高的油脂和色素,成分复杂,对检测造成极大的困扰。本方法采用甲醇提取样品,用石油醚进行液-液分配萃取,再用弗罗里硅土和少量碳粉做层析柱进行净化,既可去除杂质及色

素,还能大幅度提高工作效率。采用本方法在桔肉、全果、桔皮及土壤中哒螨灵的最低检出浓度均为0.001 mg/kg, 平均回收率为84.78%~101.18%, 变异系数为2.31%~8.68%。我国农业行业标准规定,哒螨灵在柑桔上的最大允许残留量值为2.0 mg/kg, 欧盟规定哒螨灵在柑桔上的最大残留限量为0.01 mg/kg, 可见本方法能满足哒螨灵在柑桔上的残留分析要求。

## 4 结论

本研究总结出一种测定柑桔及土壤中哒螨灵残留量的气相色谱方法,该方法操作简便,杂质峰与样品峰分离效果好,准确度和精密度均满足农药残留分析的技术要求,在实际的农药残留分析工作中有极强的实用性。

### 参考文献:

- 何娟,常俊标,郭瑞云,刘澎,林素凤,陈荣峰,王强. 2000. 高效液相色谱法测定吡虫啉和哒螨灵[J]. 色谱,18(2): 181-182.
- He J, Chang J B, Guo R Y, Liu P, Lin S F, Chen R F, Wang Q. 2000. Analysis of imidacloprid and damanlin by high performance liquid chromatography[J]. Chinese Journal of Chromatography, 18(2): 181-182.
- 洪振涛,张卫锋,聂建荣,庄志辉,刘颖琪. 2005. 应用固相萃取分析蔬菜水果中农药残留的研究[J]. 广东化工, (7): 8-12.
- Hong Z T, Zhang W F, Nie J R, Zhuang Z H, Liu Y Q. 2005. Study on applying SPE to analyze pesticide residues in cegetables and fruits[J]. Guangdong Chemical Industry, (7): 8-12.
- 刘光明,黄雅俊,陈宗懋. 1997. 哒螨灵在茶叶中残留量的研究[J]. 农药,36(3):27-28.
- Liu G M, Huang Y J, Chen Z M. 1997. Investigation on the degradative dynamics of pyridaben residues in tea[J]. Pesticides, 36(3):27-28.
- 马辉,张少军,张东海,陈勇达,郑振山,钱训,王莉. 2007. 哒螨灵在苹果和土壤中的残留动态研究[J]. 河北农业科学, 11(1):108-110.
- Ma H, Zhang S J, Zhang D H, Chen Y D, Zheng Z S, Qian X, Wang L. 2007. Residues dynamics of pyridaben in apple and soil[J]. Journal of Hebei Agricultural Sciences, 11(1): 108-110.
- 郭元娟,陈子雷,李明立,嵇俭,丁蕊艳,王文博,杜红霞. 2007. 哒螨灵在苹果上的残留量检测与消解动态[J]. 农药学报, 9(4):419-422.
- Wu Y J, Chen Z L, Li M L, Ji J, Ding R Y, Wang W B, Du H X. 2007. Degradation dynamics and final residues of pyridaben in apples[J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 9(4): 419-422.
- 徐浩,赵华. 2006. 柑桔中速螨酮残留的气相色谱测定[J]. 农药, 45(5):335-336.
- Xu H, Zhao H. 2006. Gas chromatographic determination of pyridaben residues in mandarin orange[J]. Agrochemicals, 45(5):335-336.
- 于峰. 1996. 哒螨灵的高效液相色谱分析[J]. 农药, 35(11): 24-25.
- Yu F. 1996. Analysis of pyridaben by HPLC[J]. Pesticides, 35(11):24-25.
- 张雪燕,尚慧,陈静,吴迪. 2005. 哒螨灵在柑桔上的残留动态研究[J]. 西南农业学报, 18(6):777-781.
- Zhang X Y, Shang H, Chen J, Wu D. 2005. Studies on the dynamic variation of pyridaben residues in citrus and soil[J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 18(6): 777-781.
- 朱馨乐,沈迅伟,袁春伟. 2005. 紫外光催化降解杀虫剂哒螨酮降解产物的分布及应用研究[J]. 环境化学, 24(2): 426-429.
- Zhu X L, Shen X W, Yuan C W. 2005. Study on photocatalytic degradation of pesticide pyridaben by UV light-product distribution and application[J]. Environmental Chemistry, 24(2):426-429.

(责任编辑 麻小燕)