

蔬菜中残留吡虫啉的提取净化和分析方法

孙江莉

(中国科学技术信息研究所 北京 100038)

摘要 文中系统综述近年来蔬菜中残留吡虫啉的提取和纯化以及分析方法, 所述的方法具有简便、快速、准确等特点, 各项技术指标均能满足残留检测的要求。

关键词 蔬菜 吡虫啉 残留 提取 净化 分析

吡虫啉(imidacloprid), 分子式为 $C_9H_{10}ClN_5O_2$, 相对分子质量为 255.66, 化学名称为 1-(6-氯-3-吡啶基甲基)-N-硝基亚咪唑烷-2-基胺; 吡虫啉商品名称众多, 如吡虫灵、咪蚜胺、灭虫精、益达胺、一遍净、蚜虱净、大功臣、康复多、必林、比丹等数十个名称^[1]。

吡虫啉是新一代氯代尼古丁杀虫剂, 具有广谱、高效、低毒、残效期长, 害虫不易产生抗性, 对人、畜、植物和天敌安全等特点, 并有触杀、胃毒和内吸多重药效。害虫接触到该药剂后, 中枢神经正常传导受阻, 使其麻痹死亡。吡虫啉速效性好且残效期长, 施药后 1 天即有较高的防效, 残效期长达 25 天左右。吡虫啉的杀虫谱较广, 包括同翅目、缨翅目、鞘翅目、双翅目以及部分鳞翅目害虫等, 对刺吸式口器害虫有特效。据此, 吡虫啉在蔬菜、水果、水稻、小麦、玉米、花草、中草药、木材防护等众多领域的害虫防治工作中, 应用相当普遍^[2-5]。

1 蔬菜中吡虫啉残留限量

吡虫啉为高效广谱杀虫剂, 具有内吸、胃毒、拒食、驱避作用, 它能有效防治蔬菜上的蚜虫、叶蝉、飞虱、蓟马等刺吸式口器害虫, 对其他害虫也有良好的防治效果, 并且由于其毒性低的特点, 在蔬菜种植中已成为备受欢迎的一种新型杀虫剂^[6-8]。

近年来, 随着作物病虫害的频繁发生, 吡虫啉在蔬菜生产上的使用量显著增加, 蔬菜中吡虫啉的残留问题也就逐渐凸现; 加之蔬菜作物生产周期短、农药消解机率减少, 因而农药残留问题已成为消费者普遍关心的焦点。

国际上对吡虫啉残留限量(MRL)已逐步提出要求, 日本、美国、加拿大、澳大利亚等相继对吡虫啉最高残留限量进行规定^[8-16]。例如: 日本规定吡虫啉在蔬菜中的最高残留限量为 0.5mg/kg; 美国环境保护署(EPA, U.S Environmental Protection Agency)规定在小麦中最高残留限量为 0.05mg/kg;

加拿大和澳大利亚规定油菜籽中最高残留限量为 0.05mg/kg; 虽然欧盟未制定吡虫啉残留限量标准, 但有“未纳入标准的农药均不得检出”的规定; 文献对吡虫啉给出 0.02~5mg/kg 的不同蔬菜中的残留限量标准^[16, 17]。

虽然尚未见到联合国粮食与农业组织(FAO)与世界卫生组织(WHO)关于吡虫啉最高允许残留限量^[14], 但是吡虫啉对人体存在着一定的毒副作用, 随着其大量广泛使用, 急、慢性中毒事故不可避免地发生。为食品安全和环境保护, 在植物源食品进入市场之前对蔬菜等食品中吡虫啉残留量及时进行检测是十分必要的。

2 残留吡虫啉提取及检测

关于蔬菜及粮食作物中残留吡虫啉提取、净化及检测方法, 国外已有许多报道^[18-25], 中国出入境检验检疫局于 2004 年颁布行业标准^[26], 不过这些检测方法普遍存在样品前处理繁琐、耗时长、或使用有机溶剂量较多、或基体本身的复杂性等因素而影响分析结果的重现性和准确度等不足^[7, 16, 27, 31]。因而, 根据蔬菜样品的特点和残留限量的要求, 建立高灵敏度、重现性好、定量准确、简便易行、适于推广应用的吡虫啉残留量检测方法是十分必要的。

近年来, 我国广大科技工作者已对蔬菜作物中残留吡虫啉的提取、净化以及分析方法做大量的研究工作, 并已取得诸多成果。现从中遴选出的检测方法, 均具有简便、快速、准确等特点, 各项技术指标都能满足残留检测的要求。本文将关键技术综述如下, 以便相关分析工作者参考。

2.1 白菜^[5]

2.1.1 提取 将白菜样品去泥洗净, 按四分法取样后匀浆, 准确称取 4.0g 白菜样品, 加入 1mol/L 盐酸 1mL, 用 15mL 二氯甲烷超声波提取 20min, 并重复 2 次, 合并提取液, 提取液经无水硫酸钠脱

水, 在 50℃ 左右的水浴中用旋转蒸发器减压浓缩至近干, 待净化处理。

2.1.2 净化 以装有 SPE-C₁₈ 填料 0.5g 的固相萃取小柱为净化柱。先用 5mL 甲醇预淋 SPE-C₁₈ 小柱, 用石油醚 - 乙酸乙酯混合液 (85/15, V/V) 分 3 次 (每次 2mL) 把浓缩后的样品转入小柱内, 穿透液弃去; 再用 8mL 石油醚 - 乙酸乙酯混合液 (30/70, V/V) 洗脱, 收集洗脱液, 减压蒸干, 用色谱纯乙腈定容至 1.0mL, 经 0.45μm 滤膜过滤, 清液待 HPLC 分析测定。

2.1.3 分析 HPLC 法, 色谱柱为 HP ZORBAX XDB-C₁₈ (5μm, 25cm × 4.6mm, ID), 柱温为 25℃, 检测 UV270nm; 流动相为 0.2% 乙酸水溶液 - 乙腈的混合液 (80/20, V/V), 流速 2.0mL/min, 进样量 2μL。在上述条件下, 吡虫啉保留时间为 7.77min; 外标法定量, 吡虫啉最低检出浓度为 0.05μg/mL, 加标回收率大于 83%。

2.2 甘蓝菜^[28]

2.2.1 提取 把甘蓝菜洗净, 按四分法取样, 切碎, 准确称取 25.0g 甘蓝样品, 置于具塞三角瓶中, 加入甲醇 - 水混合溶剂 100mL (7/3, V/V), 并加入浓度为 1mol/L 的稀硫酸 2mL, 浸渍 2h, 振荡 1h, 用布氏漏斗抽滤, 然后用 60mL 混合溶剂分 3 次洗残渣, 抽滤后合并提取液, 待净化处理。

2.2.2 净化 将提取液转移至加有 2% 硫酸钠水溶液 150mL 的分液漏斗中, 用 100mL 二氯甲烷分 2 次萃取, 弃水相, 收集有机相, 用无水硫酸钠脱水, 于水浴中用旋转蒸发器减压浓缩至近干, 用甲醇定容至 5.0mL, 待固相柱净化。

玻璃固相柱长 20cm, 内径 1cm。底部为脱脂棉, 柱内两端为 2cm 厚的无水硫酸钠, 中间为 5g 氧化铝和 3g 弗罗里硅藻土。先用 10mL 二氯甲烷预淋, 当液面降至柱表面时, 将上述 5.0mL 样品甲醇液转入柱内, 然后倒入 20% 乙醚 - 石油醚混合液 20mL, 弃淋出液; 再用 30mL 甲醇淋洗, 收集淋洗液并浓缩近干; 最后用甲醇定容至 5.0mL, 待 HPLC 分析测定。

2.2.3 分析 HPLC 法, 色谱柱 YWG-C₁₈ (10μm, 25cm × 4.5mm, ID), 柱温为室温, 检测 UV268nm; 梯度洗脱, 流动相为甲醇 - 乙腈 - 0.2% 磷酸水溶液的混合液, 0min 时为 0/15/85 (V/V), 5min 时为 10/25/65, 7min 时为 20/45/35, 流速均为 0.9mL/min; 进样量 20μL。在上述条件下, 吡虫啉保留时间为 9.8min; 外标法定量, 吡虫啉最低检出量为 1 × 10⁻⁹, 吡虫啉最低检出浓度为 0.01mg/kg, 加标回收率

88.42%~101.57%, 相对标准偏差小于 8%。

2.3 黄瓜^[11]

2.3.1 提取 按四分法取样, 把黄瓜切碎, 准确称取 20.0g 切碎的黄瓜样品, 置于高速分散器容器中, 加入乙腈 50mL, 在高速分散器中匀浆 2min, 真空抽滤, 收集滤液, 待净化处理。

2.3.2 净化 在提取滤液中加入饱和氯化钠水溶液 20mL, 摇匀后静置分层, 收集乙腈相; 水相分别用 50mL、25mL、25mL 二氯甲烷 3 次萃取。把二氯甲烷和乙腈提取液合并, 过无水硫酸钠柱干燥后, 于 45℃ 水浴中用旋转蒸发器减压浓缩至干。然后用乙腈分次洗涤残余物至刻度管内, 并准确定容至 5.0mL, 过 0.45μm 微孔滤膜, 清液待 HPLC 分析测定。

2.3.3 分析 HPLC 法, 色谱柱 ZORBAX Eclipse XDB-C₁₈ (5μm, 25cm × 4.6mm, ID), 柱温为室温, 检测 UV269nm; 梯度洗脱, 以乙腈和水的混合液作流动相, 0~6.5min 乙腈 / 水 = 30/70 (V/V), 6.5~15min 乙腈 / 水 = 70/30, 流速均为 1.0mL/min, 进样量 20μL。在上述条件下, 吡虫啉保留时间为 6.03min; 外标法定量, 吡虫啉最低检出限为 0.04mg/kg, 加标回收率大于 80%, 相对标准偏差小于 13%。

2.4 萝卜^[29]

2.4.1 提取 把萝卜或萝卜叶洗净, 按四分法取样, 粉碎, 准确称取 25.0g 粉碎后的样品, 置于 250mL 具塞三角瓶中, 加入 pH=3 的盐酸水溶液 20mL, 摇匀。加入 60mL 甲醇, 置于振荡器上振荡 30min, 取出抽滤, 并用 30mL 甲醇、20mL 水洗滤渣 2 次。合并滤液和洗液, 转移到 250mL 分液漏斗中, 加入 5% 的氯化钠水溶液 100mL, 用 40mL、30mL、30mL 二氯甲烷萃取 3 次, 收集萃取液于浓缩瓶中, 在 25℃ 水浴于旋转蒸发器中减压浓缩至约 5mL, 待净化处理。

2.4.2 净化 在玻璃柱中装入洁净的脱脂棉, 加入无水硫酸钠, 使其在柱中的高度 1cm 左右, 加入 10mL 二氯甲烷, 再加入 3g 脱活的硅胶, 液面上再加入 1cm 高的无水硫酸钠, 待二氯甲烷流至液面, 将浓缩液转至柱中, 用 100mL 二氯甲烷淋洗, 弃掉淋洗液, 然后用 40mL 二氯甲烷 / 乙酸乙酯 (3/1, V/V) 淋洗, 收集淋洗液, 在 30℃ 水浴于旋转蒸发器中减压浓缩近干后, 用甲醇定容至 5.0mL, 待 HPLC 分析测定。

2.4.3 分析 HPLC 法, 色谱柱 Discovery C₁₈

(5 μ m, 25cm \times 4.6mm, ID), 柱温为 20 $^{\circ}$ C, 检测 UV270nm; 梯度洗脱, 流动相为 0min 100% 水, 8.2 min 水与乙腈的混合液 (5/95, V/V), 流速 0.9 mL/min, 进样量 20 μ L。在上述条件下, 吡虫啉保留时间为 8.2min; 外标法定量, 吡虫啉最小检出量为 2×10^{-10} , 最小检出限为 0.002mg/kg, 加标回收率 81.2%~103.7%, 相对标准偏差小于 8%。

2.5 大蒜^[7]

2.5.1 提取 大蒜样品去杂去皮, 按四分法选取样本, 准确称取 10.0g 去皮大蒜样品, 置于 50mL 具塞离心管中, 加入 30mL 甲醇, 混匀, 加塞, 置于超声波中提取 30min, 然后于 3000r/min 离心 5min, 取上清液, 于 45 $^{\circ}$ C 水浴中用旋转蒸发器减压蒸发至近干, 再用 20mL 正己烷溶解, 超声波震荡 0.5min, 待纯化处理。

2.5.2 净化 将提取液全部通过 SPE 小柱 (6mL, 内装 C₁₈ 填料), 抽干, 然后用 50mL 丙酮洗脱。收集全部洗脱液, 于 45 $^{\circ}$ C 水浴中用旋转蒸发器减压浓缩至近干, 用流动相 (甲醇/水=45/55) 定容至 1.0mL, 通过 0.45 μ m 滤膜过滤, 清液待 HPLC 分析测定。

2.5.3 分析 HPLC 法, 色谱柱为安捷伦 XDB-C₁₈ (5 μ m, 25cm \times 4.6mm, ID), 柱温为 40 $^{\circ}$ C, 检测 UV268nm; 流动相为甲醇-水的混合液 (45/55, V/V), 流速 1.0mL/min, 进样量 20 μ L。在上述条件下, 吡虫啉保留时间为 1.532min; 外标法定量, 吡虫啉最低检出限为 0.03mg/kg, 加标回收率为 83.7%~93.8%, 相对标准偏差为 2.1%~4.3%。

2.6 毛豆^[15]

2.6.1 提取 毛豆样品去除杂质, 按四分法选取样本, 准确称取粉碎样品 20.0g, 置于 250mL 具塞碘量瓶中, 加入 50g 无水硫酸钠脱水。加入 70mL 二氯甲烷, 混匀, 置于超声波提取 10min, 经铺有无水硫酸钠的漏斗过滤, 量取 35.0mL 滤液, 于 40 $^{\circ}$ C 水浴旋转蒸发器中减压浓缩完全, 待净化处理。

2.6.2 净化 在玻璃净化小柱中, 底部放入洁净的脱脂棉高约 0.5cm, 加入高约 2cm 无水硫酸钠, 再装入 5g 脱活的中性氧化铝, 顶端再加 2cm 无水硫酸钠, 敲实。用 10mL 石油醚淋洗柱子。石油醚流尽后, 将提取的浓缩液转入柱中。用 3mL 二氯甲烷洗涤浓缩瓶, 洗液一并转移至净化小柱中。用 40mL 石油醚/乙酸乙酯 (95/5, V/V) 淋洗, 弃去淋洗液, 用 40mL 乙腈洗脱, 流速为 2~3mL/min, 收集洗脱液, 于 40 $^{\circ}$ C 水浴中用旋转蒸发减压浓缩

至近干后取出, 用氮气吹干, 用 2.0mL 乙腈定容, 通过 0.45 μ m 滤膜过滤, 清液待 HPLC 分析测定。

2.6.3 分析 HPLC 法, 色谱柱为 Agilent TC-C₁₈ (5 μ m, 25cm \times 4.6mm, ID), 柱温为室温, 检测 UV270nm; 流动相为乙腈-0.2% 乙酸水溶液的混合液 (30/70, V/V), 流速 1.0mL/min, 进样量 10 μ L。在上述条件下, 吡虫啉保留时间为 7.22min; 外标法定量, 吡虫啉最低检出浓度为 0.003mg/kg, 加标回收率为 84.0%~102.8%, 相对标准偏差为 6.8%~10.9%。

2.7 芦笋^[12]

2.7.1 提取 把芦笋去泥去杂, 按四分法取样, 粉碎, 准确称取 20.0g 芦笋样品, 经组织捣碎机匀浆后置于 250mL 具塞三角瓶内, 加入 40mL 丙酮, 超声波提取 30min, 加入 16g 无水硫酸钠, 抽滤, 再用少量丙酮清洗容器, 合并滤液和洗液, 待净化处理。

2.7.2 净化 把提取液在 40 $^{\circ}$ C 恒温水浴中旋转蒸发器上减压浓缩至 10mL, 然后移入分液漏斗中, 加入 30mL 饱和氯化钠溶液, 摇匀后加 2mol/L 盐酸溶液 20mL, 再用 20mL 石油醚萃取。弃去石油醚相, 水相用 2mol/L 氢氧化钠调 pH 至 6.5~7.5, 再用二氯甲烷萃取 3 次 (30mL、15mL、15mL)。合并萃取液, 在 40 $^{\circ}$ C 恒温水浴中旋转蒸发减压浓缩近干, 用氮气吹干, 再用甲醇定容至 1.0mL, 过 0.2 μ m 滤膜, 清液待 HPLC 分析测定。

2.7.3 分析 HPLC 法, 色谱柱 Discovery ODS-C₁₈ (5 μ m, 25cm \times 4.6mm, ID), 柱温为室温, 检测 UV280nm; 流动相为水-甲醇的混合液 (60/40, V/V), 流速 0.5mL/min; 进样量 20 μ L。在上述条件下, 吡虫啉保留时间为 18.406min; 外标法定量, 吡虫啉最低检出浓度为 0.05mg/kg, 加标回收率为 79.3%~100.2%, 相对标准偏差小于 8.0%。

2.8 番茄和黄瓜^[30]

2.8.1 提取 把番茄或黄瓜样品洗净, 按四分法选取样本, 粉碎, 准确称取粉碎样品 25.0g, 置于 250mL 具塞锥形瓶中, 加入 50mL 乙腈, 放置 2h, 振荡提取 30min, 过滤, 收集 40~50mL 滤液至装有 5~7g 氯化钠的 100mL 具塞量筒中, 盖上塞子, 剧烈震荡, 静置, 使乙腈相和水相分层, 从中吸取 10mL 乙腈溶液, 放入 125mL 心形瓶中, 50 $^{\circ}$ C 水浴中旋转蒸发减压浓缩至近干, 用 15mL 丙酮-正己烷 (10/90, V/V) 分二次溶解残渣, 待纯化处理。

2.8.2 净化 把弗罗里硅土 (Florilasil) SPE 固相萃取小柱用 2mL 正己烷预淋洗。将丙酮-正己烷

溶解的提取液移入弗罗里硅土固相萃取小柱中, 弃去流出液。然后用 10mL 丙酮 - 正己烷(20/80, V/V) 淋洗柱子, 收集淋洗液, 于 50℃ 水浴中旋转蒸发浓缩器减压浓缩至近干, 用乙腈 - 水 (25/75, V/V) 溶解并定容至 2.0mL, 过 0.45 μ m 滤膜过滤, 清液待 HPLC 分析测定。

2.8.3 分析 HPLC-DAD 法, 色谱柱为 Hypersil-ODS (5 μ m, 25cm \times 4.6mm, ID), 柱温为 40℃, 梯度洗脱, 流动相 A 为乙腈、B 为水, 0~15min 以 A/B=5/95 (V/V) 线性变化至 30/70, 15~20min 以 30/70 线性变化至 5/95, 流速 1.0mL/min; DAD 检测器, 检测波长 258nm, 带宽 30nm, 参比波长 360nm, 带宽 100nm; 进样量 20 μ L。在上述条件下, 吡虫啉保留时间为 13.088min; 外标法定量, 最低检出限为 0.009mg/kg, 线性范围为 0.02~0.4mg/kg, 加标回收率为 85.8%~102%, 相对标准偏差为 2.73%~8.67%。

2.9 油菜和冻芋仔^[31]

2.9.1 提取 称取在食品加工器中加工好的蔬菜(油菜、冻芋仔)样品 25.0g, 置于 150mL 烧杯中, 加入 50.0mL 乙腈, 混匀, 置于均质器中高速均质 2min; 放一铺有滤纸的玻璃漏斗 [滤纸上放 5~8g 无水硫酸钠和无水硫酸镁混合物 (1/2, 质量比)], 过滤匀浆好的样品; 收集滤液约 40~50mL, 置于放有 5~7.5g 氯化钠的 100mL 具塞量杯中, 盖上塞子, 剧烈震荡 1min; 在室温下静置约 10min, 让乙腈相和水相分层; 准确吸取乙腈相(上层)溶液 10mL, 放入 50mL 烧杯中; 80℃ 水浴上用蒸汽加热, 杯内慢慢通入氮气吹至近干, 加入二氯甲烷 2.0mL, 溶解, 待净化处理。

2.9.2 净化 把上述二氯甲烷液过弗罗里硅土 (Florilasil) SPE 固相萃取小柱, 用 15mL 离心管收集洗脱液, 放入氮吹仪上 (60℃ 水浴) 缓慢蒸发至近干。用二氯甲烷定容至 2.0mL, 过 0.22 μ m 滤膜过滤, 清液待 GC-MS 分析测定。

2.9.3 分析 GC-MS 法, 色谱柱为 HP-5MS Phenyl Methyl Siloxane 5% 二苯基 -95% 二甲基硅氧烷毛细管柱 (30m \times 0.25mm, 2.5 μ m); 载气为氮气 (99.999%), 流速 1.0mL/min; 进样口温度为 280℃, 柱温为程序升温, 70℃ 保持 1min, 以 25℃/min 升至 280℃ 保持 1.6min, 280℃ 再保持 3.0min; 脉冲不分流进样, 进样量 2 μ L; MS 检测。在上述条件下, 吡虫啉保留时间为 8.95min; 外标法定量, 最低检出限为 0.00632mg/kg, 加标回收

率为 80.0%~89.0%, 相对标准偏差小于 5.5%。

2.10 菠菜等 5 种蔬菜^[16]

2.10.1 提取与净化 蔬菜(菠菜、青刀豆、胡萝卜、白花菜、脱水甘蓝菜)样品去除杂质, 按四分法选取样本, 粉碎, 准确称取蔬菜粉碎样品 10.0g, 置于 50mL 具塞离心管中, 加入 10mL 饱和氯化钠均质浸泡 5min (水分较多的样品可多加 1 小勺固体氯化钠), 在涡旋式振荡器上混旋 1min, 超声波提取 10min, 加入 9mL 乙腈 / 二氯甲烷混合液 (16/2, V/V)、4mL 正己烷, 在涡旋式振荡器上混旋 1min, 超声波提取 5min, 然后于 4000r/min 离心 5min, 将中层液移至 15mL 离心管中, 样品残渣继续加入 6mL 乙腈 / 二氯甲烷混合液 (16/2)、4mL 正己烷提取 2 次, 合并提取液。在氮吹仪中 (45℃ 水浴) 用氮气吹干, 用 1.0mL 超纯水定容, 经 0.45 μ m 滤膜过滤, 清液待 HPLC 分析测定。

2.10.2 分析 HPLC 法, 色谱柱 UG120-C₁₈(5 μ m, 25cm \times 4.6mm, ID), 柱温为 30℃, 检测 UV 270nm; 梯度洗脱, 0~15min 流动相水 / 乙腈 =95/5 (V/V), 15~17min 水 / 乙腈 =70/30, 17~20min 水 / 乙腈 =90/10, 20~30min 水 / 乙腈 =95/5, 流速均为 1.0mL/min; 进样量 20 μ L。在上述条件下, 吡虫啉保留时间为 6.92 min; 外标法定量, 最低检出限为 0.05 μ g/mL, 线性范围为 0.05~5.0 μ g/mL, 平均加标回收率为 86%。

2.11 西兰花等 5 种蔬菜^[8]

2.11.1 提取 将蔬菜(西兰花、大白菜、甘蓝菜、蚕豆、毛豆)样品去泥洗净, 按四分法取样后磨碎, 准确称取 25.0g 均匀菜样, 置于 250mL 打浆瓶中, 加入 50mL 酸性乙腈, 高速匀浆 2min, 静置 5min, 快速抽滤至装有 10~15g 氯化钠的 250mL 具塞试管中, 盖上盖子, 剧烈振荡, 静置 5min, 使乙腈相和水相分层, 移取 10mL 乙腈相至 10mL 刻度管中, 在 70℃ 水浴上用氮气吹至近干, 待纯化处理。

2.11.2 净化 用 2.0mL 二氯甲烷溶解, 再加入 3mL 石油醚, 转移至用 5mL 甲醇、5mL 石油醚活化过的 SPE-C₁₈ 固相萃取小柱上。再用 10mL 石油醚分 3 次洗刻度试管, 并继续转移至 C₁₈ 固相萃取小柱上, 弃去淋出液, 再用 10mL 乙酸乙酯洗脱, 收集洗脱液, 在 55℃ 水浴上用氮气吹至近干, 用流动相 (乙腈 / 水 =25/75, V/V) 定容至 5.0mL, 涡流混匀, 经 0.45 μ m 滤膜过滤, 清液待 HPLC 分析测定。

2.11.3 分析 HPLC 法, 色谱柱为 Symmetry C₁₈ (15cm \times 3.9mm, ID), 柱温为室温, 检测 UV

270nm; 流动相为乙腈-水的混合液(25/75, V/V), 流速0.8mL/min, 进样量10 μ L。在上述条件下, 吡虫啉保留时间大约为6.5min; 外标法定量, 吡虫啉最低检限为0.05mg/kg, 加标回收率为86.67%~100.33%, 相对标准偏差小于3.19%~9.95%。

2.12 韭菜等8种蔬菜^[13]

2.12.1 提取 将蔬菜(韭菜、菜豆、萝卜、白菜、番茄、甘蓝、芹菜、黄瓜)样品去除杂质洗净, 按四分法选取蔬菜组织样本, 粉碎, 用搅拌器搅匀后于-18℃密封保存。准确称取20.0g蔬菜样品, 置于250mL具塞三角瓶中, 加入40mL乙腈, 在调速多用震荡器上震荡1h, 然后在匀质器上匀浆2min, 用滤纸过滤, 滤液收集到装有5~7g氯化钠的100mL具塞量筒中, 收集滤液40~50mL, 盖上塞子剧烈震荡1min, 在室温下静置30min, 分出有机相和水相层, 用20mL乙腈重复提取2次。然后吸取乙腈层于100mL鸡心瓶中, 于50℃水浴中旋转蒸发器减压浓缩至近干。用5.0mL乙腈重复溶解2次, 合并, 待净化处理。

2.12.2 净化 依次用10mL二氯甲烷、20%乙醚和石油醚的混合液20mL淋洗弗罗里硅土(Florisil)和中性氧化铝净化小柱, 把合并的乙腈提取液全部过柱, 弃去洗液。然后用30mL乙腈洗脱柱子, 收集洗脱液, 在50℃水浴中旋转蒸发器减压浓缩至干。残渣用乙腈定容至1.0mL, 经0.2 μ m滤膜过滤, 清液待HPLC分析测定。

2.12.3 分析 HPLC法, 色谱柱为Waters公司Sunfire(5 μ m, 15cm \times 4.6mm, ID), 柱温为30℃, 检测UV270nm; 流动相为乙腈-水的混合液(30/70, V/V), 流速1.0mL/min, 进样量10 μ L。外标法定量, 最低检出限为0.02mg/kg, 加标回收率为70%~120%, 相对标准偏差为2.3%~15.3%。

3 结果与讨论

上述提取净化方法中, 有几种蔬菜(如白菜、甘蓝菜、萝卜等)有多种分析方法, 现分别归纳列表如下(其中括弧中的数字表述方法的出处), 试做一比较分析(见表1~6)。

从文献各例以及分析比较可以看出, 蔬菜中残留吡虫啉检测方法大多具有以下基本特点。①提取残留吡虫啉所用溶剂多为二氯甲烷、乙腈和甲醇, 最低检出限都能达到0.05mg/kg, 均能满足残留检测的要求。建议使用毒性小的甲醇作提取剂, 并在通风橱中操作, 对检测人员健康有益。②净化步骤有液-液萃取和用SPE固相萃取法。一般采用SPE固相萃取小柱, 既高效又节省有机溶剂。③分析步骤常用HPLC法反相柱C₁₈, 流动相多为水、甲醇、乙腈。④对同种蔬菜不同的检测方法比较, 从其检测结果可以看出, 这些方法的最低检出限都能达到0.05mg/kg, 满足残留检测的要求, 所以这些方法效果相当。但是, 萝卜、毛豆、番茄的检测方法1比检测方法2的最低检出限要少一个数量级, 即针对单一蔬菜的方法1比面向多种蔬菜的方法2灵敏度高。

表1 白菜提取分析方法的比较

	方法1 (2.1)	方法2 (2.11)	方法3 (2.12)
提取	二氯甲烷, 超声波	酸性乙腈, 高速匀浆	酸性乙腈, 震荡, 匀浆
净化	SPE-C ₁₈ 固相萃取小柱	SPE-C ₁₈ 固相萃取小柱	弗罗里硅土和中性氧化铝小柱
分析	HPLC法, 色谱柱为HP ZORBAX XDB-C ₁₈ , 流动相为乙酸水溶液-乙腈的混合液	HPLC法, 色谱柱为Symmetry C ₁₈ , 流动相为乙腈-水的混合液	HPLC法, 色谱柱为Waters公司Sunfire, 流动相为乙腈-水的混合液
指标	最低检出浓度为0.05 μ g/mL, 加标回收率大于83%	最低检出限为0.05mg/kg, 加标回收率为86.67%~100.33%	最低检出限为0.02mg/kg, 加标回收率为70%~120%

表2 甘蓝菜提取分析方法的比较

	方法1 (2.2)	方法2 (2.10)	方法3 (2.11)	方法4 (2.12)
提取	甲醇-水混合溶液, 震荡	乙腈/二氯甲烷混合液, 正己烷, 超声波提取	酸性乙腈, 高速匀浆	酸性乙腈, 震荡, 匀浆
净化	弗罗里硅土和中性氧化铝小柱	经0.45 μ m滤膜过滤	SPE-C ₁₈ 固相萃取小柱	弗罗里硅土和中性氧化铝小柱
分析	HPLC法, 色谱柱为YWG-C ₁₈ , 流动相为甲醇-乙腈-0.2%磷酸水溶液	HPLC法, 色谱柱为UG120-C ₁₈ , 流动相为乙腈-水溶液	HPLC法, 色谱柱为Symmetry C ₁₈ , 流动相为乙腈-水的混合液	HPLC法, 色谱柱为Waters公司Sunfire, 流动相为乙腈-水的混合液
指标	最低检出浓度为0.01mg/kg, 加标回收率为88.42%~101.57%	最低检出浓度为0.05 μ g/mL, 线性范围为0.05~5.0 μ g/mL, 平均加标回收率为86%	最低检出限0.05mg/kg, 加标回收率为86.67%~100.33%	最低检出限为0.02mg/kg, 加标回收率为70%~120%

表 3 黄瓜提取分析方法的比较

	方法 1 (2.3)	方法 2 (2.8)	方法 3 (2.12)
提取	乙腈, 匀浆	乙腈, 震荡	乙腈, 震荡, 匀浆
净化	液 - 液萃取	弗罗里硅土 SPE 固相萃取小柱	弗罗里硅土和中性氧化铝小柱
分析	HPLC 法, 色谱柱 ZORBAX Eclipse XDB-C ₁₈ , 流动相为水与乙腈的混合液	HPLC 法, 色谱柱为 Hypersil-ODS, 流动相为乙腈 - 水的混合液	HPLC 法, 色谱柱为 Waters 公司 Sunfire, 流动相为乙腈 - 水的混合液
指标	最低检出限为 0.04mg/kg, 加标回收率大于 80%	最低检出限为 0.009mg/kg, 线性范围为 0.02~0.4mg/kg, 加标回收率为 85.8% ~ 102%	最低检出限为 0.02mg/kg, 加标回收率为 70% ~ 120%

表 4 萝卜提取分析方法的比较

	方法 1 (2.4)	方法 2 (2.12)
提取	甲醇, 震荡	乙腈, 震荡, 匀浆
净化	无水硫酸钠 - 硅胶玻璃柱	弗罗里硅土和中性氧化铝小柱
分析	HPLC 法, 色谱柱 Discoversy C ₁₈ , 流动相为水与乙腈的混合液	HPLC 法, 色谱柱为 Waters 公司 Sunfire, 流动相为乙腈 - 水的混合液
指标	最低检出限 0.002mg/kg, 加标回收率为 81.2%~103.7%	最低检出限为 0.02mg/kg, 加标回收率为 70%~120%

表 5 毛豆提取分析方法的比较

	方法 1 (2.6)	方法 2 (2.11)
提取	二氯甲烷, 超声波提取	酸性乙腈, 高速匀浆
净化	无水硫酸钠 - 中性氧化铝玻璃柱	SPE-C ₁₈ 固相萃取小柱
分析	HPLC 法, 色谱柱 Agilent TC-C ₁₈ , 流动相为乙腈 - 0.2% 乙酸水溶液混合液	HPLC 法, 色谱柱为 Symmetry C ₁₈ , 流动相为乙腈 - 水的混合液
指标	最低检出限为 0.003mg/kg, 加标回收率为 84.0%~102.8%	最低检出限 0.05mg/kg, 加标回收率为 86.67% ~ 100.33%

表 6 番茄提取分析方法的比较

	方法 1 (2.8)	方法 2 (2.12)
提取	乙腈, 震荡	乙腈, 震荡, 匀浆
净化	弗罗里硅土 SPE 固相萃取小柱	弗罗里硅土和中性氧化铝小柱
分析	HPLC 法, 色谱柱 Hypersil-ODS, 流动相为乙腈 - 水的混合液	HPLC 法, 色谱柱 Waters 公司 Sunfire, 流动相为乙腈 - 水的混合液
指标	最低检出限为 0.009mg/kg, 线性范围为 0.02~0.4mg/kg, 加标回收率为 85.8%~102%	最低检出限 0.02mg/kg, 加标回收率为 70%~120%

参考文献

- 1 朱永和等. 农药大典, 北京: 中国三峡出版社, 农业科教出版中心, 2006
- 2 朱农. 新型杀虫剂—吡虫啉 [J], 化学世界, 1996, (1):22~25
- 3 张敏恒. 农药商品手册 [M], 沈阳: 沈阳出版社, 1999
- 4 沙家骏. 化工产品手册—农用化学品 [M]3 版, 北京: 化学工业出版社, 2000
- 5 李乃洁等. 3 种样品中吡虫啉提取净化方法, 农药, 2005, 44(10):449~451
- 6 陈道文, 杨春龙. 吡虫啉在蔬菜上的残留及动态研究 [J],

- 7 项丽, 唐建设. 固相萃取液相色谱法检测大蒜中吡虫啉的残留量及市场调查, 农药科学与管理, 2007, 28(9): 19~21
- 8 杨挺等. 吡虫啉在蔬菜中残留量高效液相色谱测定方法, 现代农药, 2006, 5(3):31~32
- 9 林维宣. 各国食品中农药兽药残留限量规定 [M], 大连: 大连海事大学出版社, 2002
- 10 中国食品标准信息网. 各国食品中农药兽药最高残留限量标准, [EB/OL].http://www.cfsi.cn/demo/1.Htm,2004-08-03
- 11 高蓉等. 高效液相色谱法测定黄瓜中吡虫啉和啉霉胺残留量, 现代农药, 2004,3(6):21~23
- 12 刘承兰等. 高效液相色谱法测定芦笋中多菌灵和吡虫啉残留, 农药学报, 2004,6(4):93~96
- 13 蒋晖等. 高效液相色谱法测定果蔬中吡虫啉残留, 辽宁农业职业技术学院学报, 2006,8(3):13~15
- 14 谢文等. 液相色谱串联质谱检测蔬菜和茶叶中吡虫啉的残留量, 色谱, 2006,24(6):633~635
- 15 蔡恩兴. 高效液相色谱法测定毛豆中吡虫啉残留量, 亚热带植物科学, 2007,36(2):42~44
- 16 樊苑牧等. 高效液相色谱法测定蔬菜和水果中吡虫啉农药残留量, 分析科学学报, 2007,23(5):583~585
- 17 Maximum Residue Limits Agricultural Chemicals in Foods Volume of Agricultural Chemicals(食品中农药化学品残留限量 药品卷)[M].Beijing(北京):Standards Press of China(中国标准出版社),2006
- 18 A R Fetnandez-Alba, A Valverdea, A Aguera, et al. Determination of imidacloprid in vegetables by high-performance liquid chromatography with diode-array detection[J] J. Chromatogr. A, 1996, 721(1):97~105
- 19 A Navalon, A Conzalez-Carado, EL-Rhattabir, et al. Determination of imidacloprid in vegetable samples by gas chromatography-mass spectrometry[J].Analyst. 1997, 122(6): 579~581
- 20 A Garrido Fremich, et al. Determination of imidacloprid and its metabolite 6-chloronicotinic acid in greenhous air by high-performance liquid chromatography with diode-array detection[J] J.Chromatogr.A, 2000,869:497~504
- 21 Giza I, Sztwiertnia U. Murawska M. Gas chromatographic determination of pyrimethanil and Pyrimethanil residue in apples[J]. ACTA Chromatographica. 2001, 11, 37~41
- 22 C Blasco, M Ferandez, Y Pico et al. Simultaneous Determination of imidacloprid, carbevdazim, Methiocarb and hexythiazox in peaches and nectarines by liquid chromatography-mass spectrometry J.Chromatogr.A, 2002, 461: 109~116

(下转第20页)

我国土壤环境质量标准中,对铅的含量规定为:一级 35mg/kg,二级酸性土壤(pH 小于 6.5) 250mg/kg,二级中性土壤(pH 6.5~7.5) 300mg/kg,二级碱性土壤 350mg/kg,三级 500mg/kg,由此可见,这儿所测定的土壤环境质量是比较好的^[6]。

3 结论

应用 SSA600 全自动固体样品进样石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中的 Pb 开创一条测定土壤中金属元素的新路。它抛开将土壤样品经过复杂的消解过程转化为液体样品后进行测定的传统观念,采用固体样品直接进样的方式,将从复杂的消解中解脱出来,这样既消除消解中各种强酸试剂带给的污染又简化土壤的测定过程,缩短测定时间。此方法经过多种土壤标准样品和大量实际土壤验证,准确

度和精密度都很好。此方法不但提高原子吸收光谱仪的利用率,同时也具有很好的经济效益和环境效益,非常值得推广。

参考文献

- 1 中国环境监测总站. 土壤元素的近代分析方法, 北京: 中国环境科学出版社, 1992
- 2 贺志庆. 连续光谱原子吸收光谱仪在环境监测中的应用, 现代仪器, 2008, 14 (4): 25~28
- 3 汪素萍, 孙普兵, 刘文丽等. 直接进样-石墨炉原子吸收法测定土壤中铅的含量, 现代仪器, 2008, 14 (4): 70~71
- 4 章诒学. 原子吸收光谱仪器发展现状研究, 现代仪器, 2007, 13 (2): 6~8
- 5 邓勃主编. 应用原子吸收和原子荧光光谱分析(第二版), 北京: 化学工业出版社, 2007
- 6 土壤环境质量标准 GB15618-1995

Direct sample of solid sampling GFAAS determination of lead in soil

Bai Yanli

(Fushun Environmental Monitoring Central Station, Fushun 113006)

Abstract Analytikjena's automatic application of solid-like device into the GFAAS spectrometry determination of lead in soil. This method is the use of solid samples directly into the kind of way. Omitted, such as soil digestion steps. Greatly shortened the time for determination of soil samples. Due to the elimination of the complex process of digestion caused by all kind of interference and error. This method is marked by a variety of soil to verify the results very good.

Key words Lead Soil Direct injection of solid sample GFAAS

(上接第10页)

- 23 Vincenzo LG, Alberto A, Ana ADRI, et al. Disappearance of azoxystrobin, pyrimethanil, cyprodinil, And fludioxonil on tomatoes in a greenhouse[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50: 1929~1932
- 24 Stanislaw S. Disappearance of pyrimethanil residues on tomato plants[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50: 1089~1091
- 25 Guillermo Quinatas, Sergio Armenta, Salvador Carrigues, et al. Fourier Transform Infrared Determination of imidacloprid in Pesticide Formulations[J]. J. Braz. Chem. Soc., 2004, 2: 307~312
- 26 进出口粮谷中吡虫啉残留量检测方法, 液相色谱法[S],

SN/T1017.8-2004

- 27 王凤池等. 固相萃取净化高效液相色谱法测定玉米中吡虫啉, 食品科学, 2006, (8): 259~262
- 28 楼建晴等. 吡虫啉在甘蓝上的残留动态[J], 农药, 2004, 43(1): 40~42
- 29 赵莉, 姜忠涛. 吡虫啉在土壤、萝卜中的残留分析方法, 农药科学与管理, 2003, 24(8): 14~16
- 30 何松涛等. 固相萃取-高效液相色谱同时测定水果蔬菜中吡虫啉、吡虫清残留量, 检验检疫科学, 2006, 16 (3): 49~51
- 31 刘永波等. 固相萃取-气相色谱-质谱联用法测定蔬菜、水果中吡虫啉残留量, 理化检验-化学分册, 2007, 43 (1): 23~25

The methods to extract, purify and analyze the residue imidacloprid in vegetables

Sun Jiangli

(Institute of Scientific and Technical Information of China Beijing 100038)

Abstract This paper systematically summarizes the methods of recent years to extract, purify and analyze the residue imidacloprid in vegetables. The characteristics of all the methods to be chosen are simple, fast and accurate, and every technical index can meet the demand of residue test.

Key words Vegetable Imidacloprid Residue Extract Purify Analyze