

蔬菜 and 水果中残留硫双威的气相色谱分析*

陈雁君 卢英华 孙锡浩 温新民 王慧云

(济宁医学院化学教研室, 济宁, 272113)

摘 要

本文提出了一种快速、高效提取净化蔬菜、水果中残留硫双威的前处理方法和用火焰光度检测的气相色谱法。该法的最低检出浓度为 $0.04\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 在蔬菜、水果中的平均加标回收率分别为93.0—106.7%和94.5—104.2%, 变异系数分别为2.57—6.05%和2.74—5.83%。

关键词: 硫双威, 残留量, 液液萃取, 气相色谱法, 蔬菜, 水果。

硫双威(thiodicarb)是国外研制、我国正在开发引进的新农药, 对食果、食叶的鳞翅害虫有特效, 已愈来愈广泛地用于蔬菜、水果等作物的病虫害防治^[1]。

国外有关硫双威残留量测定方法的报道中, HPLC-TSP法所用的提取净化方法对硫双威等水溶性很差的农药的回收率很低^[2], 我们作了最佳提取溶剂、最佳液液萃取方法的选择, 以一定浓度的乙醇水溶液作液液萃取的水相, 大大提高了回收率。本法简便、快速、灵敏、准确, 适用于各种蔬菜、水果中硫双威的残留量分析。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

SP-502 气相色谱仪, 火焰光度检测器(山东鲁南化工仪器厂); CDMC-2A 色谱数据处理机(上海计算机技术研究所); IFQ-881 旋转蒸发器; 样品粉碎机。

硫双威标准品: >99%, 南开大学提供; 硫双威储备液: $1.0\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ 三氯甲烷溶液; 硫双威应用液: $10\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 三氯甲烷溶液。所用试剂均为分析纯。

1.2 试样提取

用样品粉碎机将蔬菜、水果样搅碎, 称取40g置于250ml具塞三角瓶中, 加入100ml二氯甲烷, 在振荡器上振荡0.5h, 上清液倾于250ml烧瓶中, 残渣用100ml二氯甲烷分次振荡提取, 合并提取液于烧瓶中, 在旋转蒸发器上于50℃水浴减压蒸发除去二氯甲烷, 残留物待净化。

1.3 液液萃取

用50mL 28%的乙醇水溶液将上述残留物定量转入250ml分液漏斗中, 用20×2ml

* 山东省卫生厅资助项目。

石油醚萃取, 弃去石油醚层, 加 5g 氯化钠饱和水层, 用 40×3ml 三氯甲烷萃取水相, 将下层的三氯甲烷萃取液过无水硫酸钠层干燥, 合并于 150ml 圆底烧瓶中, 在旋转蒸发器上于 60℃ 水浴减压浓缩至近干, 用三氯甲烷将残留物定量转移至刻度试管中, 缓缓吹氮, 定量至 2.0ml.

1.4 色谱分析

色谱柱为 0.4×150cm 的玻璃填充柱, 内装 5%OV-101/Chromosorb W-HP, 80—100 目; 检测器为装有 394nm 硫滤光片的火焰光度检测器; 柱温 110℃, 汽化及检测温度 180℃; 载气 (N₂) 流速 16ml·min⁻¹, H₂ 流速 144ml·min⁻¹, 空气流速 44ml·min⁻¹; 仪器灵敏度 10², 衰减 32, 记录仪纸速 5mm·min⁻¹, 硫双威保留时间 1.93±0.20min.

2 结果与讨论

2.1 标准曲线的绘制及结果计算

采用标准曲线法以峰面积定量. 在上述色谱条件下, 进硫双威标准样 3.0—40ng, 进行气相色谱分析, 图 1 是进样量为 10ng 时的硫双威标准色谱图, 将进样量和对应的峰面积进行回归处理, 得回归方程: $y = 738.2 + 751.2x$, $r = 0.9998$, 将回归方程拟合成一条直线, 即为标准曲线, 见图 2.

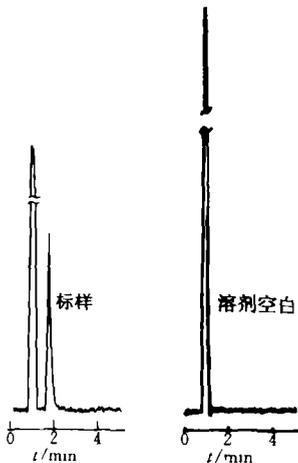


图 1 硫双威标准溶液色谱图

Fig. 1 The chromatogram of standard solution for Thiodicarb

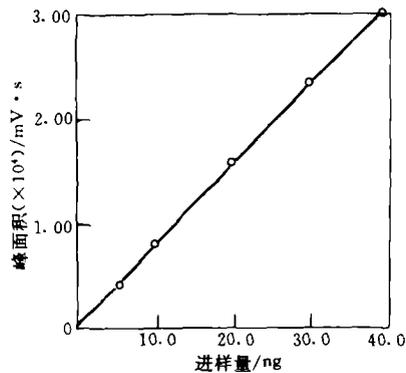


图 2 硫双威标准曲线

Fig. 2 The standard curve for Thiodicarb [2-(1',3'-dithiolan-2'-yl)phenyl-N-methyl carbamate]

蔬菜和水果中硫双威浓度按下式计算:

$$R = M_x \cdot V / Q \cdot W$$

式中, R 为试样中硫双威含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), M_x 为试样峰面积在标准曲线中所对应的量 (ng), V 为定容后的体积 (ml), Q 为进样量 (μl), W 为蔬菜和水果的取样量 (g).

2.2 最佳液液萃取净化方法的选择

硫双威的脂溶性很强,几乎不溶于水^[1],若用常规的液液萃取很难达到净化的目的.文献[2]用纯水作水相,先用石油醚萃取脂溶性杂质,但硫双威也有很大一部分同时进入了石油醚层,造成回收率低.我们在水相中加入了一定量的乙醇,以增加硫双威在水相中的溶解度,实验证明,乙醇水溶液在乙醇含量<40%时和石油醚、三氯甲烷均能很好地分层.在水相中加不同量乙醇(0—40%),硫双威的回收率如见图3所示,结果表明,随萃取前水层中乙醇含量的增加,回收率逐渐增高,乙醇含量为28%左右时,回收率达到最高值,继续增大乙醇含量,回收率又逐渐降低,但均高于水层中不加乙醇时硫双威的回收率.故选用28%的乙醇水溶液作液液萃取的水相.

用28%乙醇水溶液作水相,分别测量石油醚、三氯甲烷萃取后水层的体积.结果表明,石油醚萃取后,水层体积无变化,说明乙醇留在水相,有效抑制了硫双威进入石油醚层;三氯甲烷萃取后,水层体积减少了约20%,说明在三氯甲烷萃取过程中,约有2/3的乙醇进入了三氯甲烷层,水层中乙醇含量降低很多.另外,加入5g氯化钠饱和水层以增加水层极性,所以三氯甲烷对硫双威仍有很高的萃取效率.

2.3 最佳提取溶剂的选择

我们选用乙酸乙酯、丙酮、二氯甲烷等溶剂提取蔬菜、水果中残留的硫双威.从提取物

颜色上看,乙酸乙酯和丙酮提取液明显深于二氯甲烷提取液,将提取液直接进样,乙酸乙酯和丙酮提取液的杂质干扰峰明显多于和大于二氯甲烷提取液.将上述三种提取物进行液液萃取后测定硫双威含量,回收率见表1,由表1可见,用二氯甲烷作提取溶剂,液液萃取时石油醚(用以除去色素和其它脂溶性杂质)用量最少,硫双威的回收率最高,故选二氯甲烷作提取溶剂.

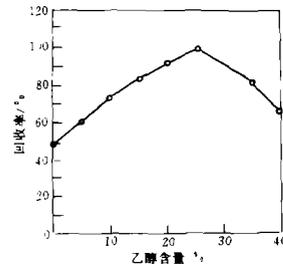


图3 乙醇用量对硫双威回收率的影响
Fig. 3 The variation of recoveries added different amount of alcohol

表1 不同提取溶剂硫双威的加标回收率*

Table 1 The recoveries of Thiodicarb used different extracting solvent

提取液	试样/g	样本/个	加标量/ μg	石油醚用量/ml	三氯甲烷用量/ml	平均回收率	
						黄瓜/%	苹果/%
二氯甲烷	40	4	100	40	120	98.3	96.5
乙酸乙酯	40	4	100	80	120	84.2	85.8
丙酮	40	4	100	80	120	80.9	81.7

* 萃取前水相中乙醇含量为28%

2.4 方法的准确度和精密度

按照实验方法,在线性范围内做6种蔬菜、2种水果的低、中、高三种浓度的加标回

收实验, 每种蔬菜和水果的每个加标浓度做 6 个平行样, 硫双威在各种蔬菜、水果中的加标色谱图见图 4, 加标回收率见表 2, 平均回收率蔬菜样为 93.0—106.7%, 水果样为 94.5—104.2%。各种蔬菜和水果低、中、高三种浓度的变异系数见表 2, 蔬菜样为 2.57—6.05%, 水果样为 2.74—5.83%, 可满足残留分析对精密度的要求。

表 2 蔬菜和水果中硫双威的加标回收率

Table 2 The recoveries of Thiodicarb in vegetables and fruits

样品种类	加标浓度 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	平均回收率/%	CV/%	样品种类	加标浓度 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	平均回收率/%	CV/%
黄 瓜	0.50	100.9	3.29	马 铃 薯	0.50	95.8	3.21
	1.50	101.9	2.92		1.50	94.6	2.57
	2.50	96.8	4.15		2.50	103.4	3.89
卷 心 菜	0.50	96.6	3.73	大 白 菜	0.50	101.2	6.05
	1.50	93.0	5.11		1.50	106.7	4.37
	2.50	96.3	3.41		2.50	104.1	3.03
西 红 柿	0.50	95.2	4.33	苹 果	0.50	96.5	2.95
	1.50	106.2	2.82		1.50	103.7	4.01
	2.50	99.2	4.12		2.50	95.1	2.74
芸 豆	0.50	97.3	3.39	梨	0.50	94.5	5.83
	1.50	95.3	4.28		1.50	98.8	2.99
	2.50	102.6	4.01		2.50	104.2	3.85

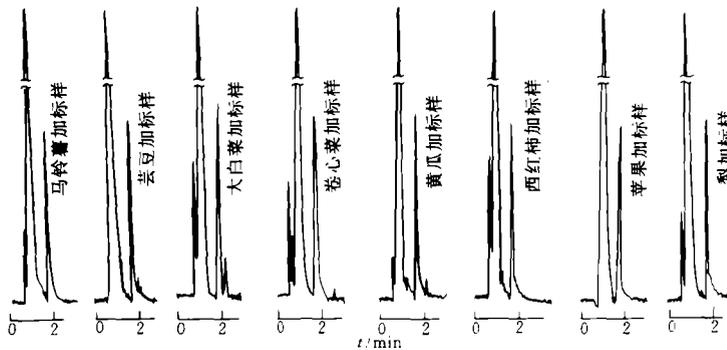


图 4 蔬菜、水果中硫双威的加标色谱图

加标浓度: $1.50\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

Fig. 4 Chromatograms of vegetables and fruits fortified with Thiodicarb

2.5 方法的检出限及最低检出浓度

以产生二倍噪声信号的最小进样量测得硫双威的检测限为 0.2ng , 测定蔬菜、水果中硫双威的最低检出浓度均为 $0.04\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

参 考 文 献

- [1] 万有葵, 文保元, 王庆标, 农药毒性博览. 山东科学出版社, 1986, p72
- [2] Liu C H, Gregory C M et al., Multiresidue Determination of Nonvolatile and Thermally Labile Pesticides in Fruits and Vegetables by Thermospray Liquid Chromatography/Mass Spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, 1991, **39**: 718

1995年11月15日收到.

CLEANUP AND DETERMINATION METHOD FOR THE RESIDUE ANALYSIS OF THIODICARB IN VEGETABLES AND FRUITS BY GC-FPD

Chen Yanjun Lu Yinghua Sun Xihao Wen Xinmin Wang Huiyun

(Department of Chemistry, Jining Medical College, Shandong Jintng, 272113)

ABSTRACT

A quick and effective liquid-liquid extraction and cleanup method has been developed for the gas chromatographic determination of Thiodicarb in vegetables and fruits. The samples were extracted by methylene chloride. Rotary evaporated all methylene chloride. Quantitatively transferred extracts with a aqueous solution contained 28% alcohol. The water phase was extracted by petroleum ether. Discarded all petroleum ether phase, extracted and diluted with methenyl chloride. The residues were detected by GC-FPD. The minimum detective concentration of Thiodicarb in vegetables and fruits was $0.04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The average recoveries of Thiodicarb in vegetables and fruits were in the range of 93.0—106.7% and 94.5—104.2%, respectively. The coefficients of variation were in the range of 2.57—6.05% and 2.74—5.83%, respectively.

Keywords: Thiodicarb, gas chromatography, multiresidue, liquid-liquid extraction, vegetable, fruit.