

◆ 环境与残留 ◆

气相色谱法测定蔬菜中代森锌的残留量

叶倩^{1,2}, 朱富伟^{1,2}, 黄聪灵^{1,2}, 唐雪妹^{1,2}, 赵晓丽^{1,2}, 万凯^{1,2*}

(1. 广东省农业科学院 农产品公共监测中心, 农业部农产品质量安全风险评估实验室(广州), 广州 510640 2. 广东省农业科学院 农产品公共监测中心, 农业部农产品质量安全检测与评价重点实验室, 广州 510640)

摘要:建立了代森锌在蔬菜中的残留测定方法。样品经氯化亚锡-盐酸溶液酸解生成CS₂气体, 正己烷吸收, 采用气相色谱FPD-S法测定。结果表明, 代森锌添加质量分数为0.050 mg/kg时, 菜心、芹菜和叶用莴苣3种蔬菜基质中CS₂的转化率为92.0%~98.2%。在质量浓度为0.027 5~2.0 mg/L时, 方法线性关系良好, 相关系数为0.990~0.997。在添加质量分数为0.050、0.50、2.0 mg/kg时, 菜心、芹菜和叶用莴苣3种蔬菜基质中代森锌的回收率为80.9%~111.9%, 相对标准偏差为2.9%~9.7%。该方法简便、准确, 适用范围广, 能满足蔬菜中代森锌残留的快速分析要求。

关键词:代森锌; 气相色谱; 残留; EBDCs; 蔬菜; 检测

中图分类号: TQ 450.2+63 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2019.02.012

Determination of Zineb Residue in Vegetables by Gas Chromatography

Ye Qian^{1,2}, Zhu Fu-wei^{1,2}, Huang Cong-ling^{1,2}, Tang Xue-mei^{1,2}, Zhao Xiao-li^{1,2}, Wan Kai^{1,2*}

(1. Laboratory of Quality and Safety Risk Assessment of Agro-Product (Guangzhou), Ministry of Agriculture, Public Monitoring Center for Agro-Product of Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Key Laboratory of Testing and Evaluation for Agro-Product Safety and Quality, Ministry of Agriculture, Public Monitoring Center for Agro-Product of Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A method for determination of zineb residues in Chinese cabbage, celery and lettuce was established by GC. The sample was acidified by SnCl₂-HCl, CS₂ was absorbed by hexane, and quantitatively determined by GC FPD-S. The results indicated that when the spiked concentration of zineb was 0.050 mg/kg in Chinese cabbage, celery and lettuce, the conversion rates of CS₂ were 92.0%-98.2%. At the concentration of 0.027 5-2.0 mg/L, the method had good linear relation with the correlation coefficients of 0.990-0.997. At the three spiked levels of 0.050, 0.50, 2.0 mg/kg, the average recoveries of zineb in Chinese cabbage, celery and lettuce were 80.9%-111.9%, the RSD values were 2.9%-9.7%, respectively.

Key words: zineb; GC; residue; EBDCs; vegetable; determination

代森锌为乙撑双二硫代氨基甲酸盐(EBDCs)类保护性杀菌剂, 用于防治葡萄、油菜、莴苣、烟草、观赏植物等霜霉病, 浆果、蔬菜、观赏植物等锈病, 番茄、马铃薯等枯萎病, 浆果、橄榄、芹菜等叶斑病, 以及柑橘、葡萄炭疽病^[1]。EBDCs类农药主要降解产物乙撑硫脲(ethylenethiourea)具有致癌、致畸和致突变效应^[2]。EBDCs类农药通常不溶于水 and 大多数

有机溶剂, 其在农产品中的残留量常以酸解产生的CS₂量来表达^[3], 国内外制定的最大残留限量也以转化的CS₂量计^[4-5]。欧盟规定此类农药的最大残留限量(MRL)为2~7 mg/kg(以CS₂表示)。GB 2763—2016规定EBDCs类农药在蔬菜、水果、油料、谷物等作物中的最大残留限量为0.1~10 mg/kg(以CS₂计), 在啤酒花中的最大残留限量为30 mg/kg(以CS₂计)。

收稿日期: 2018-08-21

基金项目: 广东省农业科学院院长基金(201804)

作者简介: 叶倩(1984—), 女, 实验师, 硕士。研究方向: 从事农产品质量安全研究。E-mail: yeqian.liao@foxmail

通讯作者: 万凯, 男, 副研究员。研究方向: 从事农产品质量安全研究。E-mail: 149431103@qq.com

目前关于EBDCs类农药的残留检测方法主要有气相色谱ECD法^[6-7]、气相色谱FPD-S法^[8-12]、液相色谱-串联质谱法^[13-15]、顶空-气相色谱质谱法^[16]等。本研究采用氯化亚锡-盐酸溶液对样品进行处理,使用气相色谱FPD-S方法测定正己烷溶液中CS₂的量,进而对样品中的代森锌进行换算分析。目前关于菜心、芹菜以及叶用莴苣中EBDCs类农药的残留检测方法报道较少。本文建立一种操作简单、准确度和精密度均符合残留分析要求的分析方法,为进一步研究复杂蔬菜基质中EBDCs类农药的残留测定提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

岛津GC-2010 plus气相色谱仪,配置FPD-S检测器(日本Shimadzu公司);电热恒温振荡水槽(上海一恒科技有限公司);MilliQ超纯水系统(美国Millipore公司)。

盐酸(优级纯)、氯化亚锡(分析纯)、抗坏血酸(分析纯)、正己烷(色谱纯,德国Merck公司)、超纯水、尼龙66微孔滤膜(天津津腾实验设备有限公司);CS₂标准品1 000 mg/L、代森锌标准品(81.0%,德国Dr. Ehrenstorfer公司)。

1.2 样品前处理

实验原理:样品中的代森锌在加热的密闭顶空瓶中遇氯化亚锡-盐酸溶液,反应生成的CS₂气体被瓶中的正己烷吸收,形成CS₂的正己烷溶液,测定有机相中CS₂量。用CS₂定量代森锌的含量。

菜心、叶用莴苣和芹菜从市场购买,去除枯黄叶片,组织匀浆机匀浆,-20℃保存备用。称取5.00 g样品于60 mL顶空瓶中,加入0.050 g抗坏血酸、5 mL超纯水、20 mL氯化亚锡-盐酸溶液、5 mL正己烷,迅速盖紧瓶盖,置于80℃电热恒温振荡水槽中,水浴反应2 h,每隔15 min,以100次/min的振荡频率振荡1 min。反应后取出冷却到室温,取上层正己烷,过尼龙66微孔滤膜,置于样品瓶中待测。

1.3 色谱条件

色谱柱:Agilent DB-1色谱柱(50 m×0.32 mm,1.05 μm);柱温:50℃,保持6 min;进样口温度:150℃;检测器温度:200℃;柱流速:1 mL/min;尾吹:30 mL/min;分流比:5:1;进样量:1 μL。

1.4 标样溶液的配制

准确称取代森锌标准品0.012 5 g于500 mL容量瓶中,用甲醇溶解并定容,配制成20 mg/L的储备

液,置于-4℃冰箱保存。由于代森锌在甲醇中溶解度较小,用前超声溶解2~3 min。

CS₂标准品采用说明书标注的相应溶剂进行稀释溶解并定容,配制成100 mg/L储备液,置于-4℃冰箱保存。准确移取适量CS₂标样储备液,用菜心、叶用莴苣和芹菜空白基质梯度稀释配制成质量浓度为0.027 5、0.05、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00 mg/L的CS₂标样工作溶液。

1.5 添加回收率精密度和试验

称取空白样品5.00 g,分别添加质量分数为0.05、0.50和2.0 mg/kg的代森锌,涡旋混匀后放置12 h。按照1.2方法进行前处理。每个添加水平重复3次,考察方法回收率和精密度。

2 结果与讨论

2.1 转化率

代森锌在SnCl₂-HCl溶液中酸解生成CS₂气体,CS₂气体采用正己烷吸收,通过测定CS₂含量,计算得到代森锌的残留量。为评价方法的可靠性,对目标化合物CS₂的转化率进行了研究,其处理方法和样品前处理过程一致,每个处理重复3次。相同条件下,代森锌在3种蔬菜基质中的CS₂转化率见表1,转化率公式如下。

$$\text{转化率}/\% = \frac{\text{二硫化碳实测值}}{\text{代森锌转化为二硫化碳的理论值}} \times 100$$

表1 代森锌在3种蔬菜基质中的CS₂转化率

基质	质量分数/ (mg·kg ⁻¹)	CS ₂ 实测值/ (mg·kg ⁻¹)	CS ₂ 理论值/ (mg·kg ⁻¹)	转化率/%
菜心	0.05	0.027 0	0.027 5	98.2
芹菜	0.05	0.026 6	0.027 5	96.7
叶用莴苣	0.05	0.025 3	0.027 5	92.0

注:CS₂理论值=代森锌质量分数×0.55。

在相同条件下,代森锌在不同蔬菜中的CS₂转化率差异较小。当添加质量分数为0.050 mg/kg时,代森锌在菜心、芹菜和叶用莴苣3种基质中的CS₂转化率分别为98.2%、96.7%、92.0%。

2.2 方法的线性相关性

采用1.4中配制的系列CS₂标样工作溶液,以CS₂峰面积的对数与相应质量浓度的对数进行双对数线性回归,结果见表2。CS₂在质量浓度为0.027 5~2.0 mg/L时,方法线性关系良好,相关系数为0.990~0.997。以3倍信噪比(S/N=3)计算得到方法的检出限(LOD)为0.000 5~0.001 2 mg/kg(以CS₂计),以代森锌最低添加浓度0.050 mg/kg为定量限(LOQ)(以

CS₂计为0.027 5 mg/kg)。方法的灵敏度可满足农药残留检测的要求。

表2 方法的线性相关性

基质	线性方程	相关系数	检出限/(mg·kg ⁻¹)
菜心	$y=1.35x+14.34$	0.990	0.001 2
芹菜	$y=1.45x+14.25$	0.993	0.000 5
叶用莴苣	$y=1.37x+13.94$	0.997	0.001 2

2.3 回收率与相对标准偏差

分别对3种不同基质进行0.050、0.50、2.0 mg/kg 3个质量分数的添加回收率试验。按照1.2方法前处理,1.3方法测定,结果见表3。经基质匹配标样溶液校正后,代森锌在3种蔬菜中的回收率为80.9%~111.9%,相对标准偏差(RSD)为2.9%~9.7%。该方法准确度和精密度良好,满足蔬菜残留分析要求。

表3 方法的回收率及相对标准偏差

基质	质量分数/(mg·kg ⁻¹)	回收率/%	相对标准偏差/%
菜心	0.050	96.4	7.4
	0.500	93.8	7.6
	2.000	106.7	4.9
芹菜	0.050	84.9	9.1
	0.500	80.9	2.9
	2.000	111.9	4.3
叶用莴苣	0.050	82.6	8.0
	0.500	103.7	9.7
	2.000	86.5	7.2

3 讨论与结论

由于代森锌不溶于大多数有机溶剂,试验中尝试使用甲醇、丙酮、乙腈稀释,或与无水硫酸钠稀释。使用甲醇、丙酮和乙腈进行稀释,可观察到代森锌不溶于所用有机溶剂,因此需在使用前超声溶解2~3 min。由于代森锌标样和无水硫酸钠均为固体,两者混合需涡旋30 min以上,以保证两者分散均匀。经过反复验证,上述方法对代森锌的残留检测无明显影响。

CS₂是挥发性气体,可被正己烷吸收,形成CS₂的正己烷溶液。液体进样与气体进样相比,方便灵活,可操作性强。试验过程中若操作不当也可能造成方法重复性差的问题,因此必须严格控制试验过程中的每个环节。试验过程中总结了一些关键操作:1)无论是配制代森锌固体混合物还是液体标样溶液,使用前需充分混匀标样,通常使用涡旋或者超声进行混匀,以保证均匀性。2)顶空瓶压盖正确,以保证试验过程中的气密性,试剂的加入顺序要保持一致,水浴温度、水浴加热时间、振摇时间、冷却温度要严

格控制,且每个样品保持一致。在试验过程中必须严格按照操作规程进行,最大限度减小误差。

本研究建立的气相色谱分析方法可用于代森锌在蔬菜基质中的残留测定,方法前处理简单,准确度和精密度均符合农药残留分析要求。同时,该方法适用于EBDCs类杀菌剂如代森锰锌、代森铵、代森联、福美双等农药的残留检测。

参考文献

- [1] Tomlin C D S. The e-Pesticide Manual [DB/CD]. 16th ed. Brighton: British Crop Production Council, 2011: 917.
- [2] 杨桂强,姚建仁,郑永权,等. EBDCs杀菌剂及代谢物ETU的毒理学研究进展[J]. 现代农药, 2005, 4 (1): 6-9.
- [3] FAO of the United Nations. Report of 1993 JMPR [EB/OL]. [2018-03-08]. <http://www.fao.org/ag/AGP/AGPP/Pesticid/JMPR/Download/93rep/Report1993.pdf>.
- [4] FAO of the United Nations. Notes on Pesticides [EB/OL]. [2018-03-08]. <http://www.codexalimentarius.net/mrls/pestdes/pestref/plst-e.htm>.
- [5] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 中华人民共和国农业部, 国家食品药品监督管理总局. GB 2763—2016 食品中农药最大残留限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [6] 田海, 吴琼, 张月, 等. GC-μECD测定蔬菜粉中二硫代氨基甲酸酯类农药残留[J]. 现代农药, 2015, 14 (1): 32-34.
- [7] 石利利, 单正军, 金怡, 等. 荔枝中代森锰锌及其代谢产物乙撑硫脲残留量的气相色谱测定[J]. 分析测试学报, 2005, 24 (2): 92-94; 97.
- [8] 李亮亮, 王明林, 于建垒, 等. 60%唑醚·代森联WG在大蒜及土壤中的残留[J]. 农药, 2013, 52 (2): 42-44; 67.
- [9] 秦冬梅, 徐应明, 黄永春, 等. 代森锰锌及其代谢物乙撑硫脲在马铃薯和土壤中的残留动态[J]. 环境化学, 2008, 27 (3): 305-309.
- [10] 庞作正, 薛健, 孙晖, 等. 代森锌在板蓝根和大青叶中的残留分析[J]. 分析科学学报, 2012, 28 (1): 133-135.
- [11] 陈志永, 王继军, 黄士忠, 等. 代森锌在花生和土壤中残留测定分析方法的研究[J]. 中国农学通报, 2011, 27 (15): 81-84.
- [12] 秦曙, 乔雄梧, 王霞, 等. 气相色谱法检测22种基质中的4种二硫代氨基甲酸酯类农药残留[J]. 色谱, 2010, 28 (12): 1162-1167.
- [13] 易锡斌, 梁玉树, 黄晓琴, 等. UPLC-MS/MS同时测定蔬菜中阿维菌素等5种常用农药残留量[J]. 分析测试学报, 2015, 34 (7): 829-835.
- [14] 陈武瑛, 董丰收, 刘新刚, 等. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法快速测定苹果中代森锰锌残留[J]. 分析化学, 2010, 38 (4): 65-69.
- [15] 徐国锋, 聂继云, 李海飞, 等. 衍生化结合分散固相萃取-UPLC-MS/MS法测定果品中EBDCs类农药残留[J]. 园艺学报, 2017, 44 (2): 391-398.
- [16] 陈跃, 王志伟, 刘娅平, 等. 顶空-气相色谱质谱联用法测定蔬菜中丙森锌残留[J]. 农药, 2017, 56 (9): 658-660.
- [17] 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: 中国标准出版社, 2004. (责任编辑: 陈晨)