

气相色谱法检测甘蓝及土壤中的氟铃脲残留

陆澄滢¹, 金雅慧², 王鸣华^{1*}

(1. 南京农业大学植物保护学院, 南京 210095;

2. 苏州市农产品质量安全监测中心, 苏州 215128)

摘要: **目的** 建立氟铃脲在甘蓝及土壤中残留的气相色谱检测方法。**方法** 甘蓝和土壤样品用乙腈提取, 采用气相色谱电子捕获检测器进行检测。**结果** 在 0.05~10 mg/L 范围内, 氟铃脲浓度与色谱峰面积呈良好线性关系, 相关系数 0.9998, 氟铃脲的最小检出量为 0.018 ng。氟铃脲在甘蓝和土壤中的添加回收率分别为 85.41%~93.44%和 88.41%~96.05%, 相对标准偏差分别为 2.17%~7.52%和 4.37%~7.33%, 最低检测浓度为 0.02 mg/kg。**结论** 本方法具有操作简单、准确度高、重现性好、实用性强等特点, 符合农药残留分析的要求。

关键词: 氟铃脲; 甘蓝; 土壤; 气相色谱; 残留分析

Residue determination of hexaflumuron in cabbage and soil by gas chromatography

LU Cheng-Ying¹, JIN Ya-Hui², WANG Ming-Hua^{1*}

(1. College of Plant Protection, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China;

2. Suzhou Agricultural Products Safety and Quality Inspection Center, Suzhou 215128, China)

ABSTRACT: Objective To establish a gas chromatography method for determining the residues of hexaflumuron in cabbage and cabbage planting soil. **Methods** The samples of cabbage and soil were extracted with acetonitrile and determined by gas chromatography with ECD detector. **Results** The method showed a good linearity between the concentration of hexaflumuron and the peak areas in the range of 0.05~10 mg/L with $r=0.9998$. The limits of detection (LOD) was 0.018 ng. The average recoveries were 85.41%~93.44% in cabbage and 88.41%~96.05% in soil, and the relative standard deviations (RSD) ranged from 2.17%~7.52% in cabbage and 4.37%~7.33% in soil, respectively. The limits of quantification (LOQ) was 0.02 mg/kg. **Conclusion** The established method is simple, accurate, reproducible and practical, and can meet the requirements of pesticide residue analysis.

KEY WORDS: hexaflumuron; cabbage; soil; gas chromatography; residue analysis

1 引言

氟铃脲(hexaflumuron), 结构见图 1, 是美国陶氏益农公司开发的苯甲酰脲类杀虫剂, 化学名称 1-[3,5-二氯-4-(1,1,2,2-四氟乙氧基)苯基]-3-(2,6-二氟苯甲酰基)脲, 可抑制害虫表皮几丁质的生物合成,

具有较快的击倒力, 主要用于防治棉铃虫、小菜蛾等, 是理想的高毒农药替代品种, 具有广泛的应用^[1-4]。氟铃脲的残留分析主要采用高压液相色谱法^[5-8]和液质联用技术^[9-12], 而氟铃脲在甘蓝及环境中残留的气相色谱分析方法未见报道。本文研究并建立氟铃脲在

*通讯作者: 王鸣华, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为农药残留及环境毒理。E-mail: wangmha@njau.edu.cn

*Corresponding author: WANG Ming-Hua, Professor, College of Plant Protection, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China. E-mail: wangmha@njau.edu.cn

甘蓝和土壤中残留的气相色谱(GC-ECD)检测方法。

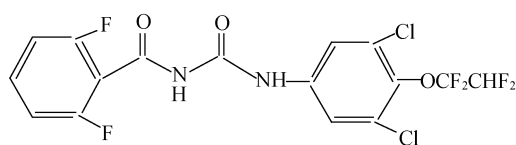


图1 氟铃脲结构图

Fig. 1 Chemical structure of hexaflumuron

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

Agilent 7890N 型气相色谱仪(带 ECD 检测器, 美国 Agilent 公司); R-200 旋转蒸发仪(瑞士 BUCHI 公司); N-EVAP 111 氮吹仪(美国 Organomation 公司); BS110S 电子天平(北京塞多利斯天平有限公司)。

氟铃脲标准品(质量分数为 97.1%, 江苏扬农化工股份有限公司); 二氯甲烷、丙酮、乙腈、乙酸乙酯、石油醚、氯化钠、无水硫酸钠(均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 样品前处理

甘蓝样品(采自江苏省南京市江宁区双金村)切碎成 1 cm 左右的小段, 用匀浆机匀浆。土壤样品(采自江苏省南京市江宁区双金村)去掉植物残体、石砂等, 混合均匀, 过 20 目筛。

2.2.2 甘蓝样品的提取

称取甘蓝样品 10.0 g 于 100 mL 离心管中, 加入 40 mL 乙腈, 超声震荡提取 15 min, 以 4000 r/min 高速离心 10 min, 有机相经无水硫酸钠过滤至 250 mL 圆底烧瓶中, 再向离心管中加入 40 mL 乙腈, 超声 15 min, 4000 r/min 离心 10 min, 方法同上, 合并有机相于 45 °C 水浴中真空旋转蒸发至近干, 氮吹仪吹干, 2 mL 丙酮溶解定容。

2.2.3 土壤的提取

称取 10.0 g 土壤样品, 加入 60 mL 乙腈和 10 mL 水, 回旋振荡提取 1 h, 经布氏漏斗抽滤, 转移有机相经无水硫酸钠过滤至 250 mL 圆底烧瓶中, 于 45 °C 水浴中旋转蒸发至近干, 氮吹仪吹干, 2 mL 丙酮溶解定容。

2.3 气相色谱条件

气相色谱操作条件: 电子捕获检测器(ECD); 色

谱柱: DB-1701(30 m×0.32 mm, 0.25 μm); 进样口温度 220 °C; 柱温 80 °C, 以 20 °C/min 升至 150 °C 保持 1 min, 以 10 °C/min 升至 230 °C 保持 2 min; 检测器温度 280 °C; 载气: 高纯氮气, 流速 1.5 mL/min; 分流进样, 分流比 5:1, 进样量为 1 μL。在此检测条件下, 氟铃脲保留时间约 12.3 min, 按 3 倍信噪比计算最低检测限是 0.018 ng。氟铃脲标准样品气相色谱图见图 2。

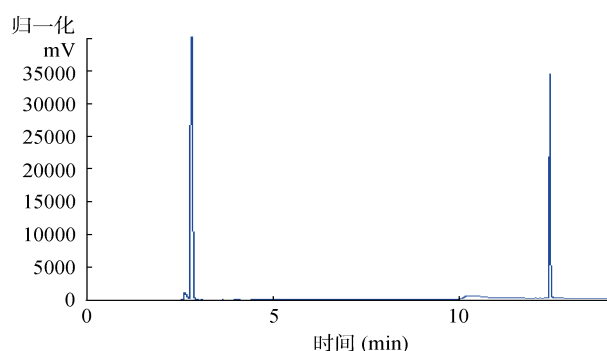


图2 氟铃脲标准品色谱图(5 mg/L)

Fig. 2 Gas chromatogram of hexaflumuron (5 mg/L)

3 结果与分析

3.1 色谱条件的选择

分别采用 DB-1701、HP-5 和 DB-17 毛细管柱进行分离度试验, 结果表明这三种毛细管柱对氟铃脲都有较好的分离, 见图 3-图 5。HP-5 色谱柱的保留时间较短, 峰形不对称; DB-17 色谱柱的响应值偏低, 基线漂移严重; DB-1701 色谱柱保留时间适中, 峰形理想且基线平稳, 故选择 DB-1701 毛细管柱。

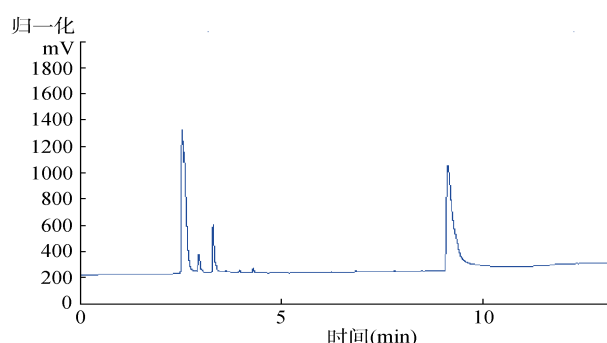


图3 氟铃脲在 HP-5 色谱柱上的色谱图(1 mg/L)

Fig. 3 Gas chromatogram of hexaflumuron by HP-5 (1 mg/L)

3.2 提取溶剂的选择

土壤样品的分析中, 分别选用了乙酸乙酯-水、

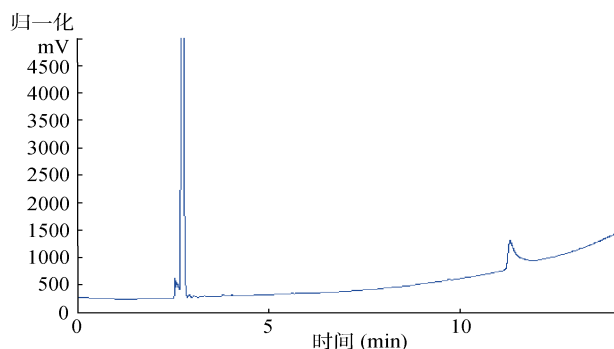


图 4 氟铃脲在 DB-17 色谱柱上的色谱图(1 mg/L)

Fig. 4 Gas chromatogram of hexaflumuron by DB-17 (1 mg/L)

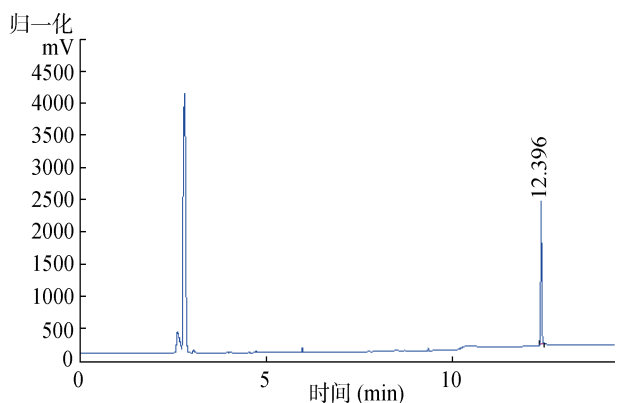


图 5 氟铃脲在 DB-1701 色谱柱上的色谱图(1 mg/L)

Fig. 5 Gas chromatogram of hexaflumuron by DB-1701 (1 mg/L)

乙腈-水、二氯甲烷-水作为提取剂, 混合溶液的体积比均为 6:1。3 种混合溶剂在添加 0.05 mg/kg 水平的平均回收率结果分别为 78.0%、88.7%、81.8%。甘蓝样品的分析中, 分别选用二氯甲烷、乙腈、乙酸乙酯、石油醚作为提取剂。添加 0.05 mg/kg 的平均回收率结果分别为 77.73%、90.45%、86.17%、72.20%。

石油醚极性最弱, 提取液中色素最少, 但回收率不及其他 3 种溶剂。用二氯甲烷提取会干扰 ECD 检测。以乙腈提取时, 提取液色素较少, 回收率较高。文献报道多采用乙酸乙酯提取苯甲酰脲类农药, 乙酸乙酯对极性物质的提取效率较差, 通常需要在提取过程中加入大量的无水硫酸钠以提高极性物质的提取效率^[13]。故本实验选用了乙腈为提取溶剂,

3.3 方法的线性相关性

准确称取 0.0250 g(精确至 0.0002 g)氟铃脲标准样品至 50 mL 容量瓶中, 用丙酮溶解定容, 再用丙酮梯度稀释为质量浓度为 0.05、0.10、0.25、0.50、1.00、2.50、5.00、10.00 mg/L 的标准工作溶液, 在上述色谱条件下进行测定, 以标准溶液浓度为横坐标, 色谱

峰面积为纵坐标绘制标准曲线(图 6)。由标准曲线可见, 在 0.05~10 mg/L 范围内, 氟铃脲浓度与色谱峰面积呈良好线性关系, 线性回归方程为: $Y=23895X-1783.6$, 相关系数为 0.9998, 可满足定量分析需要。按三倍信噪比计算, 氟铃脲的最小检出量为 0.018 ng。

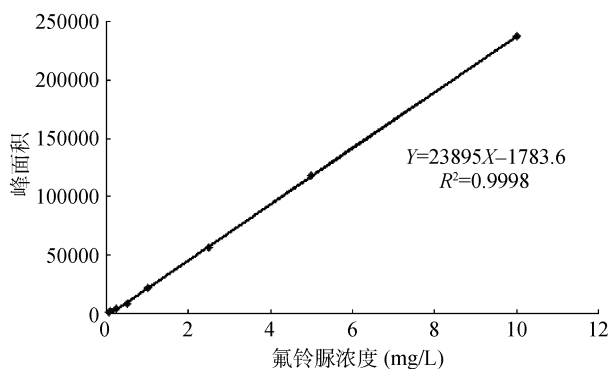


图 6 氟铃脲标准曲线

Fig. 6 Standard curve of hexaflumuron

3.4 方法的灵敏度、准确度和精密度

取空白甘蓝和土壤样品, 分别添加氟铃脲标准溶液使添加浓度为 0.02、0.05、0.5 mg/kg, 在室温条件下静置 24 h, 使标准溶液与样品充分接触混匀。按照上述提取及测定步骤, 每个浓度设 5 个重复, 另设 2 个对照样品进行添加回收率试验, 结果见表 1。结果表明, 氟铃脲在甘蓝中平均回收率为 85.41%~93.44%, 相对标准偏差为 2.17%~7.52%; 在土壤中平均回收率为 88.41%~96.05%, 相对标准偏差为 4.37%~7.33%。方法的准确度和精密度均符合农药残留检测要求^[14]。甘蓝和土壤对照和添加样品色谱图见图 7~图 10。

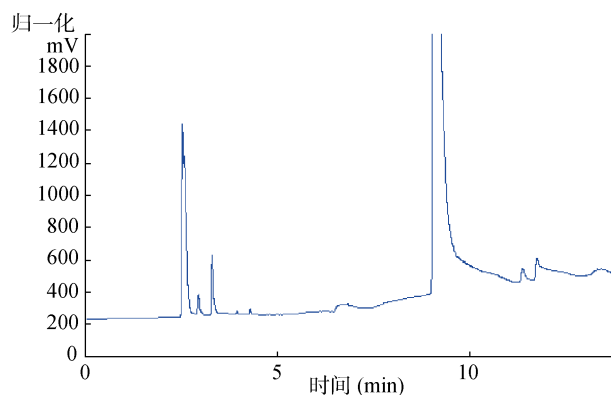


图 7 甘蓝空白样品色谱图

Fig. 7 GC-ECD chromatogram of blank cabbage sample

表 1 氟铃脲添加回收率试验结果($n=5$)
Table 1 Fortified recovery of hexaflumuron ($n=5$)

样品	添加浓度 (mg/kg)	回收率(%)					平均回收率 (%)	相对标准偏 差(%)
		1	2	3	4	5		
甘蓝	0.02	99.66	90.32	98.85	95.64	82.71	93.44	7.52
	0.05	93.46	87.50	94.30	86.84	90.16	90.45	3.74
	0.5	84.03	85.24	84.19	85.02	88.59	85.41	2.17
土壤	0.02	104.13	96.1	96.45	89.84	93.75	96.05	5.44
	0.05	83.8	91.74	88.17	86.61	93.41	88.75	4.37
	0.5	82.94	90.43	95.26	93.02	80.32	88.41	7.33

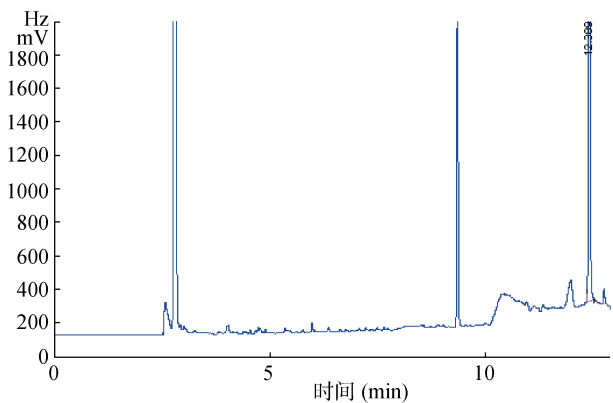


图 8 甘蓝添加样品色谱图(0.5 mg/kg)
Fig. 8 GC-ECD chromatogram of added cabbage sample (0.5 mg/kg)

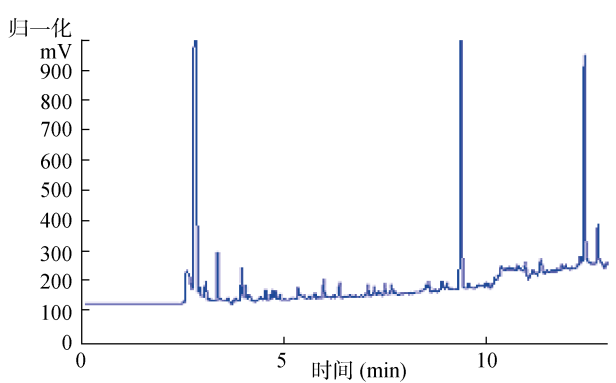


图 10 土壤添加样品色谱图(0.5 mg/kg)
Fig. 10 GC-ECD chromatogram of added soil sample (0.5 mg/kg)

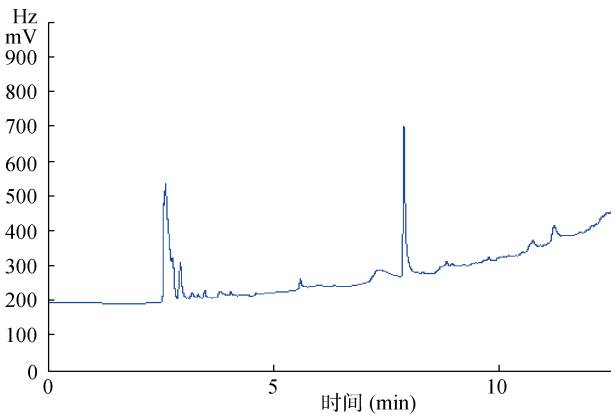


图 9 土壤空白样品色谱图
Fig. 9 GC-ECD chromatogram of blank soil sample

4 结 论

目前, 日本已规定氟铃脲在羽衣甘蓝、卷心菜中的最大残留限量(MRL)为 0.20 mg/kg, 韩国规定氟铃脲在甘蓝中的 MRL 为 0.30 mg/kg。我国尚未制定氟铃脲在甘蓝中的 MRL 值。杨丽华等^[15]建立的氟

铃脲在甘蓝及土壤中残留量的检测方法, 样品中的氟铃脲可用乙腈提取, Florisil 柱层析净化, HPLC 分析。当氟铃脲的添加浓度为 0.05~1.00 mg/kg 时,氟铃脲在甘蓝和土壤中的平均添加回收率为 82.73%~85.56%, 相对标准偏差为 1.25%~4.65%。与之相比, 本文建立的采用乙腈提取、气相色谱检测甘蓝和土壤中氟铃脲残留的方法无需净化步骤, 简便、灵敏、准确, 可满足农药残留分析要求。

参考文献

[1] Gamal EA, Anwar EE, Ferial ME, *et al.* Persistence and residual activity of an organophosphate, pirimiphos-methyl, and three IGRs, hexaflumuron, teflubenzuron and pyriproxyfen, against the cowpea weevil, *Callosobruchus maculatus* (Coleoptera: Bruchidae) [J]. *Pest Manage Sci*, 2004, 60(1): 95–102.

[2] 郭正元, 杨仁斌, 徐珍, 等. 5%氟铃脲乳油在棉田生态系统中的安全使用评价[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(6): 2329–2333.

Guo ZY, Yang RB, Xu Z, *et al.* Application Safety Assessment of Hexaflumuron EC in Cotton Field Ecosystem [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2007, 26(6): 2329–2333.

- [3] 宋玉泉, 范登进, 张宏, 等. 氟铃脲活性与应用研究[J]. 农药, 1996, 35(9): 10–14.
Song YQ, Fan DJ, Zhang H, *et al.* Studies of Application and Activity of Hexaflumuron [J]. Pesticide, 1996, 35 (9): 10–14.
- [4] 郝蕙玲, 孙锦程, 曹敏, 等. 几种昆虫生长调节剂对德国小蠊及黑胸大蠊的生物活性初探[J]. 中国媒介生物学及控制杂志, 2002, 13(1): 37–38.
Hao HL, Sun JC, Cao M, *et al.* Investigation on Some IGRs Against *Blattella germanica* and *Periplaneta falginosa* [J]. Chin J Vector Contr, 2002, 13(1): 37–38.
- [5] 王雪娟, 魏金旺. 氟铃脲的液相色谱分析研究[J]. 农药, 1999, (38): 14.
Wang XJ, Wwei JW. Analysis Study of Hexaflumuron by HPLC [J]. Pesticide, 1999, (38): 14.
- [6] 李敏, 秦金平, 徐春祥. 蔬菜中氟铃脲、氟苯脲、氟虫脲和氟啶脲的高效液相色谱分析[J]. 安徽农业科学, 2011, 3(1): 204–205.
Li M, Qin JP, Xu CX, *et al.* Determination of Hexaflumuron, Teflubenzuron, Flufenoxuron and Chlorfluazuron in Vegetable by HPLC [J]. J Anhui Agric Sci, 2011, 39(1): 204–205
- [7] 黄永春, 王继军, 傅学起, 等. SPE-HPLC 测定黄瓜中除虫脲、灭幼脲和杀铃脲的残留检测方法[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(3): 615–618.
Huang YC, Wang JJ, Fu XQ, *et al.* Residual quantity determination of diflubenzuron, mieyouniao and triflumuron in cucumber using SPE-HPLC [J]. J Agro-Environ Sci, 2004, 23(3): 615–618.
- [8] 吴刚, 吴俭俭, 赵珊红, 等. 固相萃取-液相色谱分析蔬菜中多种苯甲酰脲类昆虫生长调节剂残留量[J]. 检验检疫学刊, 2009, 19(1): 10–13.
Wu G, Wu JJ, Zhao SH, *et al.* Determination of benzoylurea multi-residues in vegetable by solid-phase extraction and high performance liquid chromatograph [J]. J Inspect Quarant, 2009, 19(1): 10–13.
- [9] 刘永利, 丁琦, 贾福艳, 等. 液相色谱串联质谱法分析氟铃脲在棉花中的残留[J]. 农药, 2012, 51(12): 905–906.
Liu YL, Ding Q, Jia FY, *et al.* Residue Analysis of Hexaflumuron in Cotton by LC-MS/MS [J]. Agrochemicals, 2012, 51(12): 905–906.
- [10] 盛宇, 徐军, 刘新刚, 等. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法快速检测棉花和土壤中氟铃脲的残留[J]. 农药学报, 2010, 12(3): 294–298.
Sheng Y, Xu J, Liu XG, *et al.* Simplified method for determination of hexaflumuron residues in cotton and soil using QuEChERS and UPLC-MS/MS [J]. Chin J Pestic Sci, 2010, 12(3): 294–298.
- [11] 韩红新, 吴莉宇, 徐志, 等. 液质联用(ESI)检测蔬菜中4种农药残留[J]. 农药, 2008, 47 (3): 198–200.
Han HX, Wu LY, Xu Z, *et al.* LC-MS method for determination of 4 pesticides residues in vegetables [J]. Agrochemicals, 2008, 47(3): 198–200.
- [12] 丁慧瑛, 谢文, 周召千, 等. 蔬菜中11种苯甲酰脲类农药残留的液相色谱-串联质谱法测定[J]. 分析测试学报, 2009, 28(8): 970–974.
Ding HY, Xie W, Zhou ZQ, *et al.* Determination of 11 Benzoylurea Insecticides Residues in Vegetable by LC-MS/MS [J]. J Instrum Anal, 2009, 28(8): 970–974.
- [13] 何红梅, 吴俐勤, 章虎, 等. 蔬菜中苯甲酰脲类药物残留的测定方法研究[J]. 分析化学, 2006, 34(10): 1379–1383.
He HM, Wu LQ, Zhang H, *et al.* Multi-residue determination of benzoylurea insecticides in vegetable matrices [J]. Chin J Anal Chem, 2006, 34(10): 1379–1383.
- [14] 刘光学, 乔雄梧, 陶传江, 等. NY/T 788—2004, 农药残留试验准则[M]. 北京: 中国农业出版社, 2004.
Liu GX, Qiao XW, Tao CJ, *et al.* NY/T 788—2004, Guideline on pesticide residue trials [M]. Beijing: China Agricultural Press, 2004.
- [15] 杨丽华, 龚道新. 氟铃脲在甘蓝植株及种植土壤中残留量的分析方法研究[J]. 湖南农业科学, 2012, 1: 83–85, 89.
Yang LH, Gong DX. Analysis Method for Measuring Hexaflumuron Residue in Cabbage and Cabbage Planting Soil [J]. Hunan Agric Sci, 2012, 1: 83–85, 89.

(责任编辑: 赵静)

作者简介



陆澄滢, 硕士研究生, 主要研究方向为农药残留及环境毒理。

E-mail: 2011102151@njau.edu.cn



王鸣华, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为农药残留及环境毒理。

E-mail: wangmha@njau.edu.cn