

气相色谱法测定柑橘中螺螨酯残留量

李东*, 李卫兵, 祝子铜, 余琪, 徐佳文, 章应俊, 彭芳

(衢州出入境检验检疫局, 衢州 324002)

摘要: **目的** 建立气相色谱-电子捕获检测器法(GC-ECD)测定柑橘中螺螨酯残留量的方法。**方法** 试样以乙腈为提取溶剂, 经涡旋提取高速离心后氮吹浓缩定容, 最后使用气相色谱电子捕获检测器测定。**结果** 螺螨酯在 0.01~2.0 mg/L 浓度范围内呈现良好线性关系, R^2 大于 0.99, 在 0.1、0.5、1.0 mg/kg 三个添加浓度上回收率范围为 91%~106.67%, 相对标准偏差小于 5%, 方法检出限(LOD)($S/N=3$)为 0.05 mg/kg, 方法定量限(LOQ)($S/N=10$)为 0.10 mg/kg。**结论** 该方法前处理操作简单快速, 重复性好且灵敏度高, 满足国内外对柑橘中螺螨酯快速、准确检测的要求, 可应用于大量样品的定性定量分析。

关键词: 气相色谱法; 螺螨酯; 农药残留; 柑橘

Determination of spiroticlofen in oranges by gas chromatography

LI Dong*, LI Wei-Bing, ZHU Zi-Tong, YU Qi, XU Jia-Wen,
ZHANG Ying-Jun, PENG Fang

(Quzhou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Quzhou 324002, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of spiroticlofen residues in orange by gas chromatography with ECD detector(GC-ECD). **Methods** Samples were extracted with acetonitrile. After high speed centrifugation and concentrated by nitrogen flushing, samples were detected by GC-ECD. **Results** The method showed a good linearity in the range of 0.01~2.0 mg/L for spiroticlofen with $R^2 > 0.99$. The recoveries were in the range of 91%~106.67% at three spiked levels of 0.1, 0.5, and 1.0 mg/kg for spiroticlofen, and the relative standard deviations (RSDs) were less than 5%. Value of detection limit ($S/N=3$) of the method was 0.05 mg/kg, and the limit of quantification ($S/N=10$) was 0.10 mg/kg. **Conclusion** The method is suitable for quantitative and qualitative analysis of spiroticlofen in a sufficient number of orange samples with sensitivity and repeatability, which can meet the fast and accurate detection requirements of spiroticlofen residues testing at home and abroad.

KEY WORDS: gas chromatography; spiroticlofen; pesticide residue; orange

螺螨酯(spiroticlofen)属于季酮酸类杀螨剂, 化学名称为 3-(2, 4-二氯苯基)-2-氧代-1-氧螺[4, 5]-癸-3-烯-4-基-2, 2-二甲基丁酸酯。由德国拜耳作物科学公

司开发的一种全新作用由德国拜耳作物科学公司开发的一种全新作用机制的杀螨剂, 商品名为“螨危”。主要用于防治柑橘类植物、葡萄、梨果、核果、坚果

基金项目: 浙江出入境检验检疫局科研项目(ZK20092)

Fund: Supported by Zhejiang Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau Research Projects(ZK20092)

*通讯作者: 李东, 助理工程师, 主要从事食品检验相关工作。E-mail: 479210227@qq.com

*Corresponding author: LI Dong, Assistant Engineer, Quzhou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Quzhou 324002, China. E-mail: 479210227@qq.com

等植物上的螨类, 如蜘蛛螨、拟蜘蛛螨、瘦螨等^[1-6]。该药通过抑制害螨体内的脂肪合成, 破坏害螨的能量代谢活动, 最终杀死害螨, 并且它对卵及幼弱螨的杀伤力很强, 可严重影响雌成螨的生殖力, 使被处理过的雌成螨所产卵的孵化率大大降低, 是一种全新的、高效非内吸性叶面处理杀螨剂^[7, 8]。美国环保局称其是“可能对人类有致癌作用”的一类农药^[9]。一些国家和地区对螺螨酯在柑橘中的残留制定了最大残留限量(maximum residue limit, MRL), 其中欧盟和美国规定螺螨酯在柑橘上的 MRL 值为 0.5 mg/kg, 日本规定柑橘类水果中螺螨酯的 MRL 值为 2.0 mg/kg, 我国 GB 2763-2012 规定螺螨酯在柑橘上的 MRL 值为 0.5 mg/kg。目前, 国内对于螺螨酯的测定标准方法 GB/T 19648-2006、GB/T 20769-2008 都是采用质谱联用仪, 虽然灵敏度高, 但由于质谱联用仪昂贵、运行成本较高, 普通实验室应用该方法存在一定困难。因此, 建立快速、高效、易推广的螺螨酯检测方法具有一定的现实意义。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

安捷伦 7890A 气相色谱仪(带电子俘获检测器(ECD)), 美国安捷伦公司; DB 1701 石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm) 美国安捷伦公司; IKA M5-3 涡旋振荡器, 氮吹仪(MTN-2800D)德国赛多利斯集团; 螺螨酯标准品(纯度 98%), 由 Dr.Ehrenstorfer 提供, CAS 号: 148477-71-8; 乙腈、氯化钠均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 气相色谱测定条件

载气、尾吹气, 均为氮气(纯度>99.999%); 载气流量 1 mL/min; 尾吹气流量 60 mL/min; 进样口温度 200 °C; 程序升温: 起始温度为 150 °C, 保持 2 min; 以 6 °C/min 速率升至到 270 °C, 保持 23.5 min, 运行 45.5 min; 检测器温度 320 °C; 分流模式, 分流比 1:10; 进样体积 1 μL; 外标法定量^[10]。

1.3 试验方法

1.3.1 试样制备

取代表性带皮试样 500 g, 将其切碎后, 用捣碎机将其捣碎混匀, 分装入洁净的盛样袋内, 密封并标记^[11]。

1.3.2 标准溶液的配制

螺螨酯标准储备液: 称取 0.01 g(精确至 0.0002 g)螺螨酯标准品于 100 mL 容量瓶中, 用乙腈溶解并定容至刻度, 配制成浓度为 100 μg/mL 的标准储备液, 在 4 °C 下避光储存。

1.3.3 样品前处理

称取试样 5.00 g(精确至 0.01 g), 置于 50 mL 具塞塑料离心管, 加入 25 mL 乙腈溶液, 涡旋 2 min, 加入 3 g 氯化钠, 涡旋 30 s, 静置 30 min, 以 6000 r/min 离心 5 min, 使乙腈相和水相分层, 准确吸取 5 mL 乙腈溶液, 置于 10 mL 具塞玻璃离心管中, 80 °C 下氮气吹干, 加入 1 mL 乙腈溶解, 过 0.45 μm 有机滤膜后待气相色谱分析。

2 结果与讨论

2.1 样本提取方法的选择

螺螨酯在乙腈、丙酮、正己烷中都有很好的溶解度^[12], 三者中乙腈极性适中, 故选取它作为提取溶剂, 本实验以柑橘为样本, 对比了乙腈震荡提取和涡旋提取两种方法, 前者使用 50 mL 乙腈对 20 g 样本震荡提取 30 min, 后者使用 25 mL 乙腈对 5 g 样本涡旋提取 30 s, 两种提取方法的回收率都大于 95%, 震荡提取后要过滤、氯化钠盐析、静置分层等操作, 较为繁琐, 而涡旋提取后直接在离心管中加入氯化钠盐析后离心, 即可实现两相分层, 更省时间、省溶剂。

2.2 线性范围与检出限

将 100 μg/mL 螺螨酯标准溶液用乙腈稀释配制成 0.01、0.05、0.10、0.50、1.50、2.00 μg/mL 标准溶液系列。分别进样 1 μL, 测量峰面积, 以质量浓度为横坐标、峰面积为纵坐标绘制标准曲线, 线性回归方程为: $Y=8538.52111X+34.94$, 相关系数为 0.99939。方法的检出限和测定下限采用向空白样品中逐级降低加标浓度的方法来确定^[13], 方法的检出限($S/N=3$)为 0.05 mg/kg, 方法定量限($S/N=10$)为 0.10 mg/kg。

2.3 气相色谱法测定条件的选择

考虑到溴氰菊酯在此色谱条件下的出峰时间为 42.9 min, 所以运行时间设置为 45.5 min。测定螺螨酯时可结合 NY/T 761-2008 的方法, 同时进行其他有机氯、有机磷、氨基甲酸酯等农药的测定。

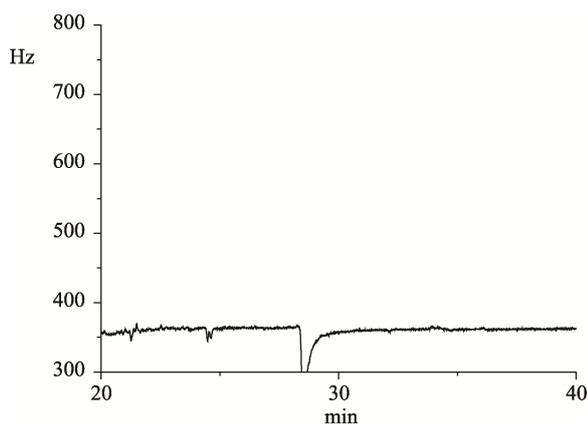


图1 柑橘空白样品色谱图

Fig. 1 The chromatogram of blank sample of orange

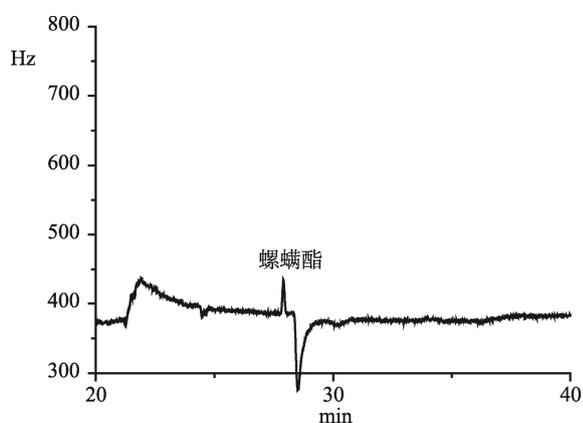


图2 0.50 mg/kg 添加回收柑橘样品色谱图

Fig. 2 The chromatogram of orange spiked at 0.50 mg/kg

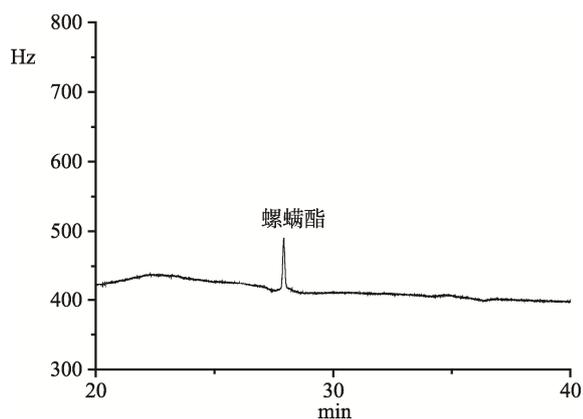


图3 螺螨酯标准品色谱图

Fig. 3 The chromatogram of standard sample of spirodiclofen

2.4 方法精密度与回收率

依据国内外制定的螺螨酯在柑橘上的最大残留

限量, 设置 0.10、0.50、1.00 mg/kg 3 个添加水平, 按试验方法^[14, 15]进行处理, 平行测定 3 份, 结果见表 1。

表1 精密度与加标回收试验结果

Table 1 Test results of precision and spiked recovery

样品	加标量 (mg/kg)	回收量 (mg/kg)	回收率 (%)	平均回收 率(%)	RSD (%)
柑橘	0.10	0.11	110	106.67	4.42
		0.11	110		
		0.10	100		
	0.50	0.48	96	91.33	3.72
		0.44	88		
		0.45	90		
	1.00	0.90	90	91	1.55
		0.93	93		
		0.90	90		

3 结 语

本文对柑橘中螺螨酯的前处理技术进行了优化, 采用气相色谱法测定, 并从线性范围、检出限、回收率、精密度等方面进行了优化验证。该方法前处理简单, 不需要特殊的仪器设备, 选择性好, 线性范围宽, 重复性好, 适用于柑橘样品中螺螨酯的残留检测, 本方法中螺螨酯方法检出限(LOD)为 0.05 mg/kg, 方法定量限(LOQ)为 0.10 mg/kg, 添加回收率 90%, 相对标准偏差 5%。该方法前处理操作快速简单, 满足国内外对柑橘中螺螨酯快速、准确检测的要求, 可应用于大量样品的定性定量分析。

参考文献

- [1] 陈灯才, 许焕明. 20%阿维·螺螨酯悬浮剂防治柑橘全爪螨田间药效试验[J]. 广西植保, 2014, 27(1): 13-14
Chen DC, Xu HM. 20% avermectin · Spirodiclofen suspension against Panonychus citri field efficacy trials [J]. Guangxi Plant Prot, 2014, 27 (1): 13-14
- [2] 李忠洲, 周玉书, 朴静子, 等. 二斑叶螨对螺螨酯的抗性选育及其解毒酶活性测定[J]. 应用昆虫学报, 2013, 50(2): 454-459.
Li ZZ, Zhou YS, Piao JZ, et al. Two-spotted spider mite resistance selection of Spirodiclofen and detoxification enzyme activity assay [J] J Appl Entomol, 2013, 50(2): 454-459.
- [3] 高超跃. 新型杀螨剂螨危对柑橘红蜘蛛的药效试验[J]. 中国南方果树, 2005, 34(3): 19 .

- Gao CY. The new acaricide citrus red spider mite crisis efficacy trials [J]. China Southern Fruit, 2005, 34(3): 19.
- [4] 张怀江, 仇贵生, 闰文涛, 等. 新型杀螨剂螺螨酯防治苹果全爪螨药效试验 [J]. 中国果树, 2008(3): 40–41.
- Zhang HJ, Qiu GS, Run WT, *et al.* The new acaricide Spirodiclofen Apple mite prevention efficacy trials [J]. Chin Fruit Trees, 2008, (3): 40–41.
- [5] Dejan Marcic. Sublethal effects of spiroidiclofen on life history and life table parameters of two-spotted spider mite (*Tetranychus urticae*)[J]. Exp Appl Acarol, 2007(42): 121–129.
- [6] 李伟. 螨危防治葡萄毛毡病试验研究 [J]. 现代农村科技, 2009(10): 31–33 .
- Li W. Experimental study felt sick grape mite crisis prevention [J]. Mod Rural Technol, 2009, (10): 31–33.
- [7] Steven VP, Jahanqir K, Thomas VL, *et al.* Effects of spiroidiclofenon reproduction in a susceptible and resistant strain of *tetranychus urticae* [J] . Exp Appl Acarol, 2009, (47): 301–309.
- [8] 舒畅, 钟玲, 李爱华. 释放巴氏钝绥螨控制柑橘红蜘蛛试验示范效果初报 [J]. 中国植保导刊, 2007, 27(9): 23–24.
- Shu C, Zhong L, Li AH. *Amblyseius* release Pap test demonstration effect control of citrus red mite Preliminary Report [J]. China Plant Prot, 2007, 27 (9): 23–24
- [9] US Environmental Protection Agency. Rita Kumar, Spirodiclofen fact sheet [R]. Washington D. C. : US EPA, Office of Pesticide Programme Registration Division, 2005
- [10] NY/T 761-2008 蔬菜水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定 [S] .
- NY/T 761-2008 Pesticide multiresidue screen methods for determination of organophosphorous pesticides, organochlorine pesticides, pyrethroid pesticides and carbamate pesticides in vegetables and fruits [S].
- [11] 彭芳, 雷美康, 梅凯. 凝胶渗透色谱净化-气相色谱-质谱法测定柑橘及其制品中抑霉唑的残留量[J]. 理化检验-化学分册, 2012, 48(12): 1389–1391.
- Peng F, Lei MK, Mei K. Gel permeation chromatography purification of a gas chromatography mass spectrometry residues in citrus and its products imazalil [J]. Phys Chem test-Chem, 2012, 48 (12): 1389–1391.
- [12] 谢莉, 杨仁斌, 傅强, 等. 气相色谱法测定柑橘和土壤中螺螨酯残留[J]. 环境监测管理与技术, 2012, 28(31): 271–27
- XieL, Yang RB, Fu Q, *et al.* Citrus and gas chromatography spiroidiclofen residues in soil[J]. Envir Monitoring Manage Technol, 2012, 28 (31): 271–27
- [13] 张爱芝, 王全林, 莫世杰. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定食用油中痕量的 9-四氢大麻酚、大麻酚和大麻二酚 [J]. 色谱, 2010, 28(11): 1015–1019.
- Zhang AZ, Wang QL, Mo SJ. An ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry trace edible oil 9 - tetrahydrocannabinol, THC and Cannabidiol [J]. J Chromatogr, 2010, 28(11): 1015–1019.
- [14] NY/T 788—2004 农药残留试验准则[S] .北京: 中国农业出版社, 2004.
- NY/T 788-2004 pesticide residue test guidelines [S]. Beijing: China Agriculture Press, 2004.
- [15] 农业部农药检定所. 农药残留量实用检测方法手册[M] .北京: 中国农业科技出版社, 1995: 28–31 .
- Ministry of Agriculture. Pesticide residues practical detection method manual [M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 1995: 28–31

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



李 东, 浙江衢州人, 助理工程师, 主要从事食品检验相关工作。
E-mail: 479210227@qq.com