

顶空气相色谱法测定甘蓝中硫酰氟残留

陈莉^{1*}, 董铮^{1,2}, 鲁啸琳^{1,2}

(1. 北京市农林科学院植物保护环境保护研究所, 北京 100097; 2. 北京农学院生物与资源环境学院, 北京 102206)

摘要: **目的** 建立顶空气相色谱法(headspace gas chromatography, HS-GC)测定甘蓝中硫酰氟残留量的分析方法。**方法** 样品均质后, 采用顶空毛细管气相色谱法测定, 进样口温度: 150℃, 进样量 0.5 mL, 分流比 20:1, 柱温: 70℃, 检测器温度: 250℃, 载气: N₂, 外标法定量分析。**结果** 硫酰氟在 0.001~1.000 mg/L 范围内线性关系良好, $r^2>0.99$, 方法检出限为 0.001 mg/kg, 定量限为 0.005 mg/kg。在 0.005、0.05、0.1 mg/kg 的添加水平下, 硫酰氟在甘蓝中的回收率为 71%~116%, 相对标准偏差为 7%~13%。**结论** 该方法操作简便, 重现性好, 结果准确可靠, 可以用于甘蓝中硫酰氟残留的测定。

关键词: 硫酰氟; 甘蓝; 顶空气相色谱法; 残留

Determination of sulfuryl fluoride residues in cabbage by headspace gas chromatography

CHEN Li^{1*}, DONG Zheng^{1,2}, LU Xiao-Lin^{1,2}

(1. Institute of Plant Protection and Environmental Protection, Beijing Academy of Agricultural and Forestry Sciences, Beijing 100097, China; 2. School of biology, resources and environment, Beijing University of Agriculture, Beijing 102206, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of sulfuryl fluoride residues in cabbage by headspace gas chromatography (HS-GC). **Methods** After homogenization, the sample was determined by headspace capillary gas chromatography. The temperature of the sample inlet was 150 °C, the sample volume was 0.5 mL, the split ratio was 20:1, the column temperature was 70 °C, the temperature of detector was 250 °C, the carrier gas was N₂, and the external standard was used for quantitative analysis. **Results** When the concentration was in the range of 0.001–1.000 mg/L, the linear relationship of sulfuryl fluoride was good, $r^2>0.99$, the limit of detection was 0.001 mg/kg, and the limit of quantitation was 0.005 mg/kg. The recoveries of sulfuryl fluoride in cabbage samples at 3 spiked levels of 0.005, 0.05 and 0.1 mg/kg were ranged from 71%–116% and the relative standard deviations were 7%–13%. **Conclusions** This method is simple, accurate and reproducible, which is suitable for quantitative analysis of sulfuryl fluoride in cabbage.

KEY WORDS: sulfonyl fluoride; cabbage; headspace gas chromatography; residue

基金项目: 农业农村部国家标准制定和修订项目、国家重点研发计划项目(2017YFD0800900)

Fund: Supported by the Standard Formulation and Revision of Ministry of Agriculture and Rural Affairs and Projects of China and the National Key Research and Development Program of China (2017YFD0800900)

*通讯作者: 陈莉, 副研究员, 主要研究方向为农药标准制定与风险评估。E-mail: chenli517@126.com

*Corresponding author: CHEN Li, Associate Professor, Institute of Plant Protection and Environmental Protection, Beijing Academy of Agricultural and Forestry Sciences, Beijing 100097, China. E-mail: chenli517@126.com

1 引言

硫酰氟(sulfonyl fluoride)是一种采后熏蒸剂, 结构式见图 1。硫酰氟是无色无味的气体, 属于无机酸卤化物, 通过破坏糖醇解和柠檬酸循环来控制多种害虫, 降低昆虫卵的摄氧量^[1]。硫酰氟用于熏蒸密封结构、储存谷物(小麦、大米、玉米和大麦)、干果(香蕉、枣子、苹果、葡萄、无花果和李子)和坚果(杏仁、开心果、山核桃和核桃)上的害虫防除, 近年来也用于蔬菜、水果等农产品储藏期间的熏蒸处理, 中国、国际食品法典委员会(Codex Alimentarius Commission, CAC)、美国、澳大利亚、韩国、欧盟、日本、加拿大等国家均制定了硫酰氟在食品/农产品中的残留限量标准^[2]。蒙特利尔议定书(Montreal Protocol)中明文规定禁止溴甲烷杀虫剂使用之后, 硫酰氟便成为在全球被广泛采用的一种熏蒸杀虫剂^[3]。相比之下, 硫酰氟的渗透速度更快, 对包括染料木和福尔摩沙白蚁、蛀木甲虫、捆包苜蓿草、织物和博物馆害虫、蟑螂、臭虫和蜗牛在内的多种害虫有效, 并且在通风后材料中的残留更少^[4]。虽然硫酰氟可被降解为硫酸盐和无机氟, 然而, 经过 24 h 的通风后, 硫酰氟仍可能存在于农产品中。Eisenbrandt 等^[5]研究了硫酰氟暴露对大鼠和兔子的毒性, 结果表明在连续 13 周暴露于硫酰氟的兔子血清中, 氟离子浓度的增加和剂量相关; 大鼠吸入 300 mg/L 硫酰氟会导致体重下降, 呼吸道、大脑和肾脏组织病理学改变, 牙齿斑驳, 尿液比重下降等。急性硫酰氟暴露对健康的影响可能会持续很长时间^[6-8]。因此, 其健康风险和生态安全问题引起了人们的广泛关注, 有必要监测农产品上的剩余硫酰氟残留量。

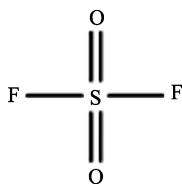


图 1 硫酰氟的结构式
Fig.1 Structural formula of sulfonyl fluoride

硫酰氟的检测方法主要有离子选择电极法^[9]、微波辐射-气相色谱法^[10]、气相色谱-热导检测器法^[11]、气相色谱-氢火焰光度检测器法^[12]、气相色谱-电子捕获检测器法^[13,14]、气相色谱质谱法^[14]等。如瞿进文等^[9]建立了利用稀硫酸等提取粮食中硫酰氟, 经氮气吹扫, 氢氧化钠溶液吸收, 使其转化为氟离子, 用氟离子选择电极法测定氟离子浓度, 由此推算出硫酰氟的含量的方法, 该方法对玉米、大米、豌豆中硫酰氟的检出限分别为 0.5、0.8、0.5 mg/kg; Ren 等^[10]利用微波辐射法“提取”干草中的硫酰氟等熏蒸剂残留, 添加样品中硫酰氟的回收率大于 91%, 硫酰氟定量限小于 0.5 mg/kg; Park 等^[14]利用密闭搅拌罐中的水从农产

品样品中提取硫酰氟残留, 硫酰氟的线性范围为 0.01~1.00 $\mu\text{g/mL}$, 相关系数为 0.999, 平均回收率为 74.1%~108.9%。但目前尚未见甘蓝中硫酰氟检测方法的报道。因此, 本研究建立了顶空毛细管气相法测定甘蓝中硫酰氟残留量的方法, 同时研究了不同前处理条件, 如气液体积比、平衡温度和平衡时间对甘蓝中硫酰氟回收率的影响, 以期对硫酰氟在甘蓝上的残留检测提供科学依据。

2 材料与方法

2.1 试剂与仪器

硫酰氟标准品(CAS 号: 2699-79-8, 纯度 $\geq 99.5\%$, 上海建廷化工科技有限公司); 丙酮(色谱纯, 德国 Merck 公司); 氯化铵、氯化钠、稀硫酸(分析纯, 北京格瑞恩科技发展有限公司); 实验所用水均为 Milli-Q 超纯水; 甘蓝样品购自北京海淀区彰化路超市发超市。

Aglient 7890B 气相色谱配电子俘获检测器(electron capture detector, ECD)(美国安捷伦公司); DHG-9075 烘箱(上海昕仪公司); JY2002 型 1/100 电子天平(0~200 g, 上海舜宇恒平科学仪器有限公司); ME155DU 型 1/10 万电子天平(0~42.5g, 上海梅特勒-托利多仪器有限公司); 2094 型均质机(丹麦 FOSS 集团)。

2.2 实验方法

2.2.1 样品处理

将市场采集的甘蓝样品用四分法缩分样品, 然后用不锈钢刀切成 1 cm 左右的小段, 在均质机中充分混匀、打碎, 分取 2 份 150 g 的样品, 分别装入封口样品容器中, 贴好标签, 放入-20 $^{\circ}\text{C}$ 低温冰柜中贮存。

2.2.2 仪器条件

色谱条件: 色谱柱为 HP-PLOT-Q (30 m $\times$ 0.53 μm , 40 μm), 载气流量为 4.5 mL/min, 载气为氮气(纯度 99.999%), 柱温为 70 $^{\circ}\text{C}$; 进样口温度为 150 $^{\circ}\text{C}$; 检测器温度为 250 $^{\circ}\text{C}$, 分流进样, 分流比为 20:1, 进样量为 0.5 mL。

2.2.3 标准溶液配制

硫酰氟标准储备液: 将铝箔气体取样袋中的硫酰氟注入装有约 50 mL 丙酮的带气密性瓶盖的顶空瓶中, 于分析天平(感量为 0.1 mg)上通过增量法称得溶解的硫酰氟的质量, 置于低温冰箱中冷却至-20 $^{\circ}\text{C}$ 后, 立即转移至 100 mL 容量瓶中, 用-20 $^{\circ}\text{C}$ 的冷丙酮定容至刻度, 制得浓度约为 5000 $\mu\text{g/mL}$ 的硫酰氟标准储备液。于-20 $^{\circ}\text{C}$ 低温冰箱中避光保存。

硫酰氟标准工作液: 用移液枪准确移取一定量硫酰氟标准储备液于 100 mL 容量瓶中, 制得浓度为 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的硫酰氟标准工作液, 临用现配。

2.2.4 标准曲线的绘制

用水代替试样, 分别添加不同量的硫酰氟标准工作溶液于 6 个 250 mL 顶空瓶中, 加入 1g 氯化钠和 100 mL

0.05 mol/L 稀硫酸溶液, 摇匀, 立即加盖密封, 于 50 °C 的恒温箱中恒温 30 min, 立即按“2.2.2”方法进行气相色谱 ECD 测定。根据保留时间定性, 以峰面积对浓度绘制硫酰氟的标准曲线

2.2.5 回收率实验

称取 20 g 甘蓝样品于 5 个 250 mL 顶空瓶中(预先含有 1 g 氯化钠), 分别添加一定量的硫酰氟标准工作液, 加入 100 mL 0.05 mol/L 稀硫酸溶液, 摇匀, 密封瓶口, 于 50 °C 的恒温箱中恒温 30 min, 用气密型注射器取 500 μ L, 立即进行气相色谱顶空进样测定。

2.2.6 数据分析

采用 Microsoft Excel 2010 对数据进行标准偏差与回归分析。

3 结果与分析

3.1 前处理条件的选择

3.1.1 气液体积比的确定

在几个 250 mL 顶空瓶中准确加入一定量的硫酰氟标准工作液, 选择气液比为 5:1、3:1、1.5:1、1:1.5、1:3 时进行实验, 结果表明, 选择气液比为 1.5:1, 硫酰氟色谱峰的响应值比较高。

3.1.2 平衡温度的选择

按“2.2.5”方法(不加甘蓝), 在几个 250 mL 顶空瓶中准确加入一定量的硫酰氟标准工作液, 按“2.2.2”条件下进样, 分别比较平衡温度为 30、40、50、60、70、80 °C 时硫酰氟的响应值, 结果发现 50 °C 条件下硫酰氟色谱峰的响应值比较高, 而且较高温度下, 水汽比较多。因此, 确定前处

理方法的平衡温度为 50 °C。

3.1.3 平衡时间的确定

按“2.2.5”方法(不加甘蓝), 在几个 250 mL 顶空瓶中准确加入一定量的硫酰氟标准工作液, 按“2.2.2”条件下进样, 分别比较平衡时间为 10、20、30、40、50、60 min 时硫酰氟的响应值, 结果发现 30 min 后色谱峰高趋于稳定。因此, 确定前处理方法的平衡时间为 30 min。

3.2 标准曲线线性关系

硫酰氟标准溶液(浓度 0.5 μ g/mL)的气相色谱图见图 2, 硫酰氟的保留时间 3.237 min, 1.902 min 是空气峰。在 0.001~1.0 mg/L 浓度范围内, 硫酰氟的线性方程为: $Y=76607X+6122$, 相关系数为: $r^2=0.9930$, 表明硫酰氟的线性关系良好。

3.3 检测限和定量限

根据标准曲线结果, 计算信噪比为 3:1 时为检测限(limit of detection, LOD), 为 0.001 mg/kg; 信噪比为 10:1 时为定量限(limit of quantitation, LOQ), 为 0.005 mg/kg, 方法灵敏度高。

3.4 加标回收率

分别在空白甘蓝样本中添加不同量的硫酰氟标准溶液, 添加浓度为 0.005、0.05、0.1 mg/kg, 每个添加浓度做 5 个样品, 进行加标回收实验, 结果表明甘蓝中硫酰氟平均回收率范围为 71%~116%, 标准偏差为 7%~13%, 符合农药残留分析的要求^[15], 见表 1。该方法前处理时间 30 min, 气相测定时间 5 min, 35 min 可以完成一个样品的测定, 实现了硫酰氟的快速检测。

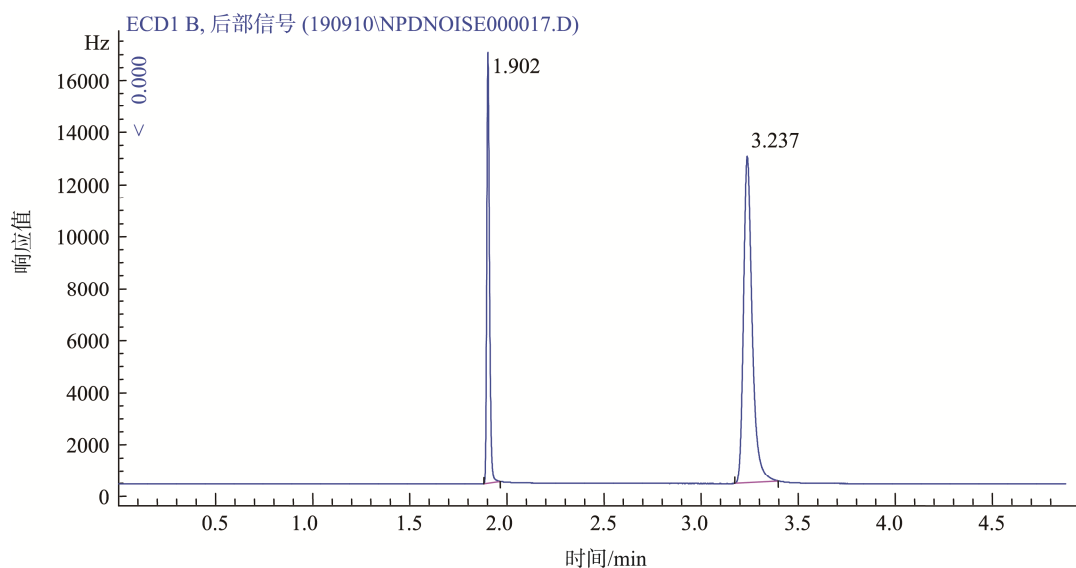


图 2 硫酰氟标准谱图(0.5 μ g/mL)

Fig.2 Chromatogram of sulfur fluoride standard (0.5 μ g/mL)

表 1 甘蓝中硫酰氟的添加回收率(%) $(n=5)$
Table 1 Fortified recovery of sulfuryl fluoride for cabbage(%) $(n=5)$

添加浓度/(mg/kg)	回收率						RSD
	1	2	3	4	5	平均值	
0.005	76	71	100	81	90	84	12
0.05	107	111	116	97	101	107	7
0.1	96	100	103	71	102	95	13

3.5 甘蓝样品测定

不同时间采集市场上的甘蓝, 进行甘蓝样品中硫酰氟残留量测定, 样品中硫酰氟残留均小于 0.005 mg/kg。

4 结 论

本研究建立了顶空毛细管气相色谱法测定甘蓝中硫酰氟残留量的方法, 硫酰氟在 0.001~1.0 mg/L 范围内的线性关系良好, 相关系数 $r^2=0.9930$, 方法检出限为 0.001 mg/kg, 定量限为 0.005 mg/kg。方法简单、快速, 灵敏度、准确度和精密密度均满足硫酰氟残留分析的要求, 研究结果可为甘蓝中硫酰氟残留量的准确测定提供参考依据。

参考文献

[1] Derrick MR, Burgess HD, Binnie NE, *et al.* Sulfuryl fluoride (Vikane): A review of its use as a fumigant [J]. J Am Inst Conserv, 1990, (29): 77–90.

[2] 中国农药信息网 [EB/OL]. [2020-04-19]. <http://www.chinapesticide.org.cn>.

China Pesticide Information Network [EB/OL]. [2020-04-19]. <http://www.chinapesticide.org.cn>.

[3] 吴晓程, 顾大勇, 吕志平. 硫酰氟对健康及环境为何风险研究进展[J]. 中国公共卫生, 2011, 27(4): 509–511.

Wu XC, Gu DY, Lv ZP. Research progress on health and environmental risks of sulfuryl fluoride [J]. Chin J Publ Health, 2011, 27(4): 509–511.

[4] 康芬芬, 郭强, 李雄亚, 等. 溴甲烷和硫酰氟对进境美国苜蓿草的穿透效果研究初探[J]. 植物检疫, 2017, 31(3): 1–5.

Kang FF, Guo Q, Li XY, *et al.* Primary study on the penetration of methyl bromide and sulfuryl fluoride into alfalfa from America [J]. Plant Quarant, 2017, 31(3): 1–5.

[5] Eisenbrandt DL, Nitschke KD. Inhalation toxicity of sulfuryl fluoride in rats and rabbits [J]. Fundam Appl Toxicol, 1989, (12): 540–557.

[6] Tracy B, Sumi H, Rick K, *et al.* Sulfuryl fluoride poisonings in structural fumigation, a highly regulated industry-potential causes and solutions [J]. Int J Environ Res Publ Health, 2019, (16): 2026

[7] MudhirH, Patrick JC, Mike S, *et al.* Sorption and desorption sulfuryl fluoride by wheat, flour and semolina [J]. J Stored Prod Res, 2015, (62): 65–73.

[8] Mendrala AL, Markham DA, Eisenbrandt DL. Rapid uptake, metabolism, and elimination of inhaled sulfuryl fluoride fumigant by rats [J]. Toxicol Sci,

2005, 86(2):239–247.

[9] 瞿进文, 张中亚, 徐海聂. 离子选择电极法测定熏蒸剂硫酰氟残留量 [J]. 理化检验-化学分册, 2001, 37(8): 367–368.

Qu JW, Zhang ZY, Xu HN. Determination of residue fumigant sulfuryl fluoride by ion selective electrode [J]. Phys Test Chem Anal Part B, 2001, 37(8): 367–368.

[10] Ren YL, Mahon D. Evaluation of microwave irradiation for analysis of carbonyl sulfide, carbon disulfide, cyanogen, ethyl formate, methyl bromide, sulfuryl fluoride, propylene oxide, and phosphine in hay [J]. J Agric Food Chem, 2007, 35(1): 32–37.

[11] 王玉芹, 刘利, 张卫东. 气相色谱法分析气雾型杀虫剂产品中的硫酰氟和环氧乙烷[J]. 色谱, 2007, 25(2): 290–291.

Wang YQ, Liu L, Zhang WD. Analysis of sulfuryl fluoride and ethylene oxide in aerosol insecticides by gas chromatography [J]. Chin J Chromatogr, 2007, 25(5): 290–291.

[12] 胡晓宇, 刘浏, 钟磊, 等. 工作场所空气中硫酰氟的直接进样气相色谱测定法[J]. 职业与健康, 2010, 26(24): 2947–2948.

Hu XY, Liu L, Zhong L, *et al.* Determination of sulfuryl fluoride in the air of workplace by direct injection gas chromatography [J]. Occup Health, 2010, 26(24): 2947–2948.

[13] 严晓平, 吴芳, 王强, 等. 一种快速测定小麦中硫酰氟残留量的方法 [J]. 粮食储藏, 2009, 38(3): 34–36.

Yan XP, Wu F, Wang Q, *et al.* A rapid method for the determination of sulfuryl fluoride residues in wheat [J]. Grain Stor, 2009, 38(3): 34–36.

[14] Park, Kim HJ, Kwon JE. Development and validation of an analytical method for quantification of sulfuryl fluoride residues in agricultural products using gas chromatography with electron capture detection [J]. Food Sci Biotechnol, 2014, 23(6): 1799–1804.

[15] NY/T 788-2018 农作物中农药残留试验准则[S].

NY/T 788-2018 Guidelines for pesticide residues test incrops [S].

(责任编辑: 李磅礴)

作者简介



陈 莉, 副研究员, 主要研究方向为
农药标准制定与风险评价。
E-mail: chenli517@126.com