

苹果中二氯苯醚菊酯残留量的测定

薛家骅* 吴如金 沈昌茂* 程光炘

徐家基** 盛龙生 王光征

Defermination of Residual Permethrin in Apple

Xue Jiahua Wu RuJin Shen Changmao Cheng Guangxin

Xu JiaJi Sheng Longsheng Wang Guangzheng

提 要

本文报导了应用气相色谱法(氢火焰离子化检测器)进行苹果中二氯苯醚菊酯消失动态和残留量的测定及其残留部位的研究,讨论了不同层析柱的净化效果、方法的回收率等问题。

在对大米、青菜中二氯苯醚菊酯(除虫精)残留量测定工作^[1,2]的基础上,又进行了该农药在苹果中残留量的初步测定工作。为此,我们建立了测定方法,观察其消失动态和残留情况,并进一步考察其在储存过程中残留量的变化,在隔年又进行了复测工作。

实 验 部 分

一、仪器和试剂

1. 气相色谱装置:

上分102G气相色谱仪,氢火焰离子化检测器,1米不锈钢柱,内装涂有3%SE-30(W/W)过75~100目、经酸洗硅烷化的101白色担体。操作柱温220℃。

2. 试剂和吸附剂:

丙酮、正己烷、乙醚、苯等有机溶剂(均为化学纯),经在全玻璃蒸馏装置中重蒸后,加无水硫酸钠干燥。

* 江苏农学院

** 江苏省农药所

氧化铝为层析用中性氧化铝, 100~200目, 在400℃焙烧6小时, 冷却后加5%水脱活。

活性炭为化学纯, 经苯回流3小时, 110℃干燥6小时。

二、喷药和取样

1977年10月5日在烟台西沙旺果园区的三棵青蕉苹果树上(以往除喷过除虫精及硫酸铜石灰乳剂外, 未喷过其他农药), 先以10%除虫精乳油1:1500倍稀释的药液, 用手压喷雾器喷药, 至药液淋漓滴下为止, 待水份蒸发后, 采样作为稀浓度组样品。此外, 在其中一棵树上待药液干后再喷以10%除虫精乳油1:150倍稀释的药液, 待水份完全蒸发后采样, 作为高浓度组样品。

稀浓度组样品分别于喷药后1.5小时, 11天、14天间隔采样测定。采样时取果树不同方位、高度的样品12只, 按四分法分样。

高浓度组样品组分别于1.5小时、3、5、10、14天间隔按上法采样测定外, 并采取了部分样品置室温储存备测。

1978年9月6~26日在泰安山东果树所果园的小国光苹果树上按上述相近的浓度施药后, 进行了复测。

三、样品处理

1. 抽提与溶剂分配:

(1) 苹果全果的抽提与溶剂分配: 苹果去果心及柄后, 切碎, 分样150~200g, 加水50ml, 在高速组织捣碎机中打成匀浆, 分取相当于25g样品量, 然后丙酮浸渍, 己烷分配, 2%硫酸钠液洗去丙酮等步骤可参见“青菜中二氯苯醚菊酯残留量测定”〔2〕。

由于当以2%硫酸钠(100ml × 3)液最后洗去正己烷层中的丙酮时, 易发生乳化, 故将三次洗液的乳化层合并, 加少量正己烷(10ml × 2)在烧杯中晃动片刻, 将离析出的正己烷分出, 合并于原有的正己烷层中。

(2) 果蜡层、果皮层、果肉样品中的提取:

蜡层: 取高浓度组带果柄的样果4只(共380g)用细线系于果柄上, 将苹果浸入置有150ml正己烷的小烧杯中, 让溶剂浸没全果, 轻轻晃动, 10秒钟后取出, 间隔10秒钟再浸入, 如是共三次, 最后把正己烷浸取液的体积调整为150ml, 分取相当于25g苹果量的含蜡正己烷浸液, 直接上层析柱加以净化。

皮层: 上述去蜡后的苹果削皮(共39g, 皮约相当于苹果总量的十分之一), 加水50ml, 高速捣碎, 分取碎糊6g(相当于25g苹果的皮重), 加丙酮浸渍, 分配其操作同苹果全果方法。

2. 柱层析净化:

吸附剂采用活性炭0.4g和中性氧化铝20g。装柱时先将17g氧化铝装入, 另3g氧化铝与活性炭混匀后尽可能均匀装入, 柱底及柱顶各加入无水硫酸钠至1cm高度。

样品上柱后, 先用6%乙醚己烷液50ml淋洗, 弃去, 再以50ml苯淋洗, 收集苯液在K-D浓缩器中浓缩至约1ml, 最后移入接收管, 吹氮使溶剂挥散, 定容100μl, 取1μl进样。

四、气相色谱定量

由于最后样品体积较小而苹果中组成较复杂, 其共萃取物极多, 虽通过溶剂分配, 柱层析净化, 然在二氯苯醚菊酯处仍存有一低平的小峰, 故定量时, 系采用空白样品添加标准液后的峰高计算含量。当按峰面积计算含量其结果与峰高法相近。

结 果 与 讨 论

一、方法的回收率及定量检测浓度：

在 25 g 苹果样品中分别加入二氯苯醚菊酯标准液（浓度为 $26.9 \mu\text{g/ml}$ ）1.0ml 和 0.5ml，使加样水平分别为 1.07 和 0.54 ppm。按上述条件测得回收率为 91~110%，平均值为 95%（六次测定平均值）。

在最后样品体积定容为 $100 \mu\text{l}$ ，进样 $1 \mu\text{l}$ ，氢火焰离子化检测器，仪器灵敏度为 $1000 \times 1/4$ 条件下，可定量检测 0.4ppm. 浓度。如仪器工作状态较佳时（灵敏度为 1000×1 ）则定量浓度尚可降低。曾初步试用带有电子俘获检测器的色谱仪，则定量检测浓度起码可降低一个数量级。

二、高浓度和稀浓度组样品农药消失动态：

高、稀浓度喷药的苹果，以喷药后作为农药的原始沉积量，以后间隔一定时间，采样测定，结果如下：

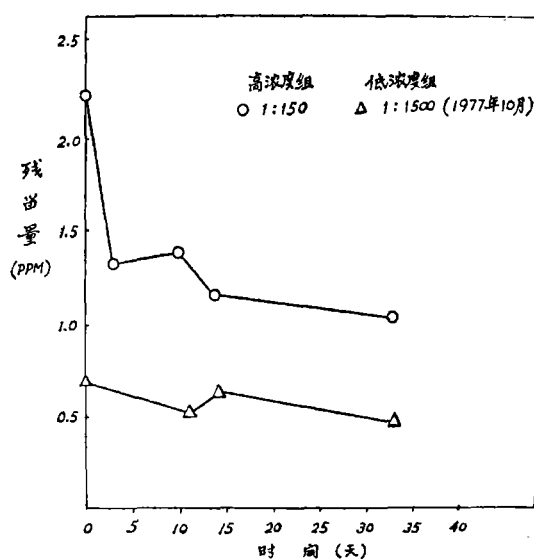


图 I 苹果中二氯苯醚菊酯的消失曲线

喷药浓度	相隔时间	残留量(ppm)	消失量(ppm)	消失%
高浓度组 (喷以10%除虫精乳油 1:150稀释液)	1.5小时	2.2		
	3天	1.3	0.9	41
	10天	1.35	0.85	38
	14天	1.13	1.09	49
	喷药14天后采收 室温保存33天	1.0	1.20	58
稀浓度组 (喷以10%除虫精乳油 1:1500稀释液)	1.5小时	0.66		
	11天	0.50	0.16	24
	14天	0.61	0.05	7
	喷药14天后采样 室温保存33天	0.44	0.22	33

三、苹果中二氮苯醚菊酯残留的存在位置:

对高浓度组喷药后14天采收, 室温保存19天后的样品中果蜡、果皮、果肉分别测定结果如下:

果蜡层(正己烷短时间浸泡: 10秒×3)农药含量甚微, 估计在0.1ppm浓度以下。

果皮层(加水捣碎, 丙酮浸渍, 正己烷分配)农药量为1.04ppm。

果肉层(同果皮层)则农药不能测得, 即在色谱图上来发现农药峰。

从该样品测定结果表明, 绝大部分农药系留在果皮中, 而果肉未能测得。

四、不同类型吸附剂柱对样品的净化效果:

实验中曾先后采用不同类型吸附剂柱进行样品净化:

以(1)氧化铝柱(20g); (2)活性炭(0.4g)加氧化铝(20g)柱; (3)活性炭(0.4g)混以纤维素(2.0g), 再加氧化铝、硅胶、弗罗里砂土(7:7:7)的混合柱^[3], 对丙酮—正己烷分配后的提取液进行了净化, 结果发现:

柱(1)以6%乙醚己烷液淋洗, 在农药峰处由于杂质峰拖尾较长, 不能很快回到基线(图Ⅱ—a)。

柱(2)的苯淋洗液则在农药峰处尚有一低平的小峰存在(图Ⅱ—b), 影响残留浓度低于0.4ppm的样品的定量检测, 易引入一定误差, 故尚不够理想。

柱(3)采用多种吸附剂的混合柱则净化效果较佳, 农药峰出现处基本上不再有干扰峰出现(图Ⅱ—c), 整个气相色谱图上的杂质峰也显著减少, 测定时间也相应缩短, 惜因较多吸附剂前后处理情况不同, 实验重现性稍差, 有待进一步探索。

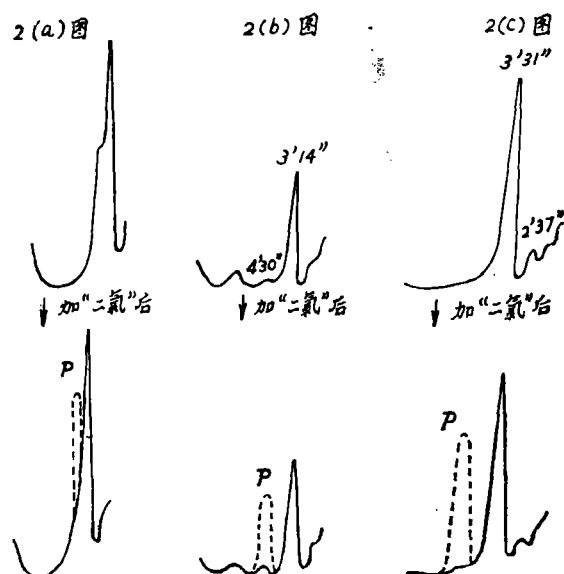


图 II 不同类型吸附剂对样品净化后, 农药峰附近的色谱图

五、关于不同苹果空白色谱图问题:

苹果在成熟及放置保存过程中, 成份有所变化。新苹果与贮存稍久及长期贮存后的样品色谱图也有所差异, 因此实验中应尽可能利用较接近的空白, 以作定量计算校正。

初步结论

对青蕉苹果中二氯苯菊酯进行残留测定表明: 在10月初收获前14天喷药后, 样品残留消失较缓慢, 室温储存的苹果亦同。按正常治虫浓度施药, 14天后农药残留量为 0.6ppm。农药残留位置绝大部分在果皮中。

次年9月在小国光苹果上复测, 消失趋势与残留量其结果相似。

参考文献

- [1] 南京药学院、江苏农学院、江苏省农药所: 《除虫精在稻米中残留分析方法的探讨》; 江苏农科所、江苏省农药所: 《1976年除虫精药效、毒性和残留汇编》(1977年1月), 112页。
- [2] 南京药学院、江苏农学院、江苏省农药所: 《青菜中二氯苯菊酯残留量的测定》; 《分析化学》第六卷第五期, 365页, 1978年
- [3] Williams I H: Pesticide Sci 7:336—338 1976