

气相色谱法测定水产养殖区表层 沉积物中拟除虫菊酯残留量

叶 玫¹ 姜琳琳¹ 余 颖¹ 母玉敏²

(¹福建省水产研究所, 厦门 361012)

(²福建农林大学食品科学学院, 福州 350002)

摘 要 建立了固相萃取-气相色谱法测定水产养殖区表层沉积物中七氟菊酯、联苯菊酯、甲氟菊酯、三氟氯氟菊酯、氯菊酯、氟氯氟菊酯、氯氟菊酯、氰戊菊酯、氟胺氟菊酯、溴氟菊酯 10 种拟除虫菊酯残留的分析方法。样品以石油醚/丙酮(V/V, 3:1)提取、铜粉除去硫化物、石墨化碳黑-佛罗里土复合固相萃取柱净化、石油醚/丙酮(V/V, 4:1)洗脱、电子捕获-气相色谱测定, 外标法定量。七氟菊酯在 2.5~100 ng/ml、其他 9 种菊酯在 5~200 ng/ml 内线性关系良好($r \geq 0.9967$); 2、20、40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 添加浓度的回收率在 72.8%~107% 之间, 相对标准偏差(RSD)为 2.75%~11.3%; 检出限(LOD)为 0.01~0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (湿重), 最低定量限(LOQ)为 1~2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (湿重); 适用于水产养殖区拟除虫菊酯污染的监测。

关键词 拟除虫菊酯 残留 气相色谱法 表层沉积物 水产养殖区

中图分类号 S949 **文献标识码** A **文章编号** 1000-7075(2012)05-0109-07

Determination of pyrethroids residue in surface sediment from aquaculture area by gas chromatography

YE Mei¹ JIANG Lin-lin¹ YU Ying¹ MU Yu-min²

(¹ Fisheries Research Institute of Fujian, Xiamen 361012)

(² College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002)

ABSTRACT Gas chromatography coupled with solid-phase extraction was developed for determination of tefluthrin, bifenthrin, fenprothrin, cyhalothrin, permethrin, cyfluthrin, cypermethrin, fenvalerate, tau-fluvalinate, and deltamethrin residues in surface sediment from aquaculture area. The pyrethroids were extracted with petroleum ether-acetone(V/V, 3:1), followed by sulfide removal by copper powder, and purification on a carbon-florisil SPE column, then analyzed by gas chromatography with electron capture detector(GC-ECD). The linear range of tefluthrin was 2.5~100 ng/ml and the other nine pyrethroids were 5~200 ng/ml($r \geq 0.9967$). When spiked with 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 40 $\mu\text{g}/\text{kg}$, the average recoveries ranged from 72.8% to 107% and their relative standard deviations(RSD) were 2.75%~11.3%. The limits of detection(LOD) and quantitation(LOQ) for all pyrethroid were in the range of 0.01~0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (wet weight) and 1~2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (wet weight) respectively. This method can be applied in

福建省海洋与渔业厅重点项目(闽海渔合同[2009]1-17号)资助

收稿日期:2012-01-02;接受日期:2012-03-26

作者简介:叶玫(1962-),女,副研究员,主要从事水产品质量安全及渔业环境监测研究。E-mail:yemei808@sohu.com,

Tel: (0592)5678568

the detection of pyrethroid residues in aquaculture area.

KEY WORDS Pyrethroid Residue Gas chromatography Surface sediment
Aquaculture area

拟除虫菊酯(Pyrethroid)类农药具有广谱、高效、环境相容性较好、人畜低毒等优点,是目前主要的农用和卫生杀虫剂,占杀虫剂总产量20%的份额(华纯 2009)。渔业生产中,拟除虫菊酯类农药对防治鱼类体表甲壳类寄生虫、灭杀敌害生物有良好的效果。但是,在水环境中,该类杀虫剂对鱼类、甲壳类和浮游生物具有高毒性。近年来,因不规范用药或水质污染而引发的养殖鱼虾类中毒事件时有发生,造成一定的经济损失;另一方面,随着拟除虫菊酯杀虫剂的广泛使用,环境中低浓度的残留对渔业生态种群结构的改变及生物链的影响,对水生生物慢性和遗传性毒性以及药残积蓄引起的水产品质量安全问题受到广泛关注(张征等 2006;胡春容 2005)。拟除虫菊酯为亲脂性农药,直接或间接进入渔业水域后,很快被悬浮的有机颗粒吸附沉降于沉积物中(王朝晖等 2000)。因此,建立水产养殖区沉积物中拟除虫菊酯残留检测方法,有助于渔业生态环境中拟除虫菊酯类农药污染状况的监测和评价,也为客观处理渔业污染事故提供技术支撑。

拟除虫菊酯农药在土壤中残留的检测方法研究较为广泛深入(Jin *et al.* 1998; Vig *et al.* 2001; 陈莉等 2006; 万益群等 2006; 买光熙等 2006; 吴萍等 2008),河口近岸沉积物中的残留分析近年来也陆续开展(Wang *et al.* 2004; 贺小雄等 2008; 杨琳等 2010),但以水产养殖区表层沉积物为基质检测方法鲜有报道(周明莹等 2008, 2009),样品净化方法有待于进一步完善,一次能检测的项目不多。水产养殖区表层沉积物基质富营养化程度高,有机物含量丰富,有硫化物的干扰,若净化不完全,将影响目标物的定性定量,污染色谱柱和检测器。本研究报道了水产养殖区表层沉积物中拟除虫菊酯类农药残留的GC-ECD检测法,重点探讨了样品的固相萃取净化方法;针对渔业环境及水产品质量安全监控要求,检测项目选择目前在水产养殖、农业、卫生方面常用的,以及我国农业部235号公告(2002)、农业行业标准《NY5070-2002 无公害食品 渔用药物使用准则》(2002)、日本肯定列表(吴成业 2008)、欧盟(葛志农等 2004)等国内外现行标准中与水产养殖有关的、有最高残留限量规定的拟除虫菊酯类农药,通过气相色谱分析条件的优化,一次能检测10种目标物,基本满足水产养殖环境中该类杀虫剂污染的检测要求。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用样品为2011年9月22日采自福建沿海海水贝类养殖基地的表层沉积物,均为泥质基质。置于磨口棕色广口玻璃瓶中,保存于4℃冰箱中。

1.2 仪器与试剂

Agilent 6890N气相色谱仪,配有⁶³Ni微电子捕获检测器,DB-5MS毛细管柱(30.0 mm × 250 μm × 0.25 μm);AB204-E电子天平;R205旋转蒸发器;IKA MS3旋涡混合器;KQ-250DE数控超声波清洗器;LD4-8离心机;Alltech固相萃取装置。

正己烷、石油醚(沸点35~60℃)、丙酮为色谱纯;无水硫酸钠、氯化钠为分析纯,500℃灼烧4 h冷却后备用;铜粉(200目,纯度99.7%),盐酸溶液(V/V, 1:1)浸泡0.5 min,倾去酸,去离子水洗至中性,再用丙酮洗涤数次,氮气吹干,充氮气保存于具塞玻璃瓶中;固相萃取小柱:SEPA-X石墨化碳黑-佛罗里土复合小柱(250 mg/1 000 mg/6 ml)。

拟除虫菊酯标准溶液:联苯菊酯、甲氰菊酯、三氟氯氰菊酯、氯菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、氟胺氰菊酯、溴氰菊酯购于农业部环境保护科研监测所,浓度均为100 μg/ml;七氟菊酯购于Dr. Ehrenstorfer公司,纯度为98%;标准品分别用正己烷稀释配制成10 μg/ml的标准贮备液。

1.3 样品前处理方法

1.3.1 提取

样品的提取方法参照文献(周明莹等 2008)并进行改进。沉积物样品,弃除其中石块、动植物残体等杂物,称取均匀样品 5.00 g 于具塞离心管中,加入 5 ml 水,旋涡混合 2 min;加 20ml 石油醚/丙酮(3:1)混合提取剂,混匀后超声萃取 30 min;再加入 2 g NaCl,旋涡混合提取 2 min,3 000 r/min 离心 5 min,上层有机相过无水硫酸钠柱收集于 100 ml 梨形瓶中;用混合提取剂 10 ml,重复提取两次,合并有机相,于 35 °C 旋转减压浓缩至约 3 ml 备用。

1.3.2 净化

在浓缩液中加入铜粉 1~2 g,不定时地摇动 5 min,静置;准备一支石墨化碳黑-佛罗里土复合小柱,用 5 ml 石油醚活化小柱;浓缩液上柱,控制流速 1 滴/s,开始收集流出液;用 6 ml 石油醚-丙酮(4+1)洗脱液分两次洗涤铜粉和梨形瓶,洗涤液并入小柱;再用 6 ml 石油醚-丙酮(4+1)洗脱液淋洗柱子;流出液转入 25 ml 梨形瓶中,于 35 °C 旋转减压浓缩至干,残渣用 1 ml 正己烷溶解定容,供气相色谱分析。

1.4 气相色谱条件

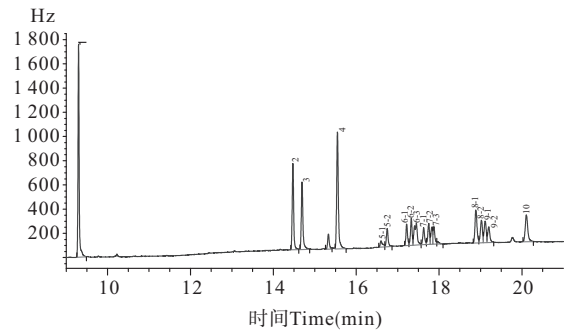
色谱柱:DB-5MS 毛细管柱,30 m×250 μm×0.25 μm;升温程序:初始温度 100 °C,保持 1 min;以 25 °C/min 升至 175 °C,再以 10 °C/min 升至 250 °C,然后以 30 °C/min 升至 280 °C,保持 3 min;最后以 10 °C/min 升至 300 °C,保持 5 min;进样口温度:260 °C,进样方式:不分流进样,进样量:1 μl;检测器温度:300 °C;载气:高纯氮,纯度≥99.999%,流速 0.8 ml/min。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

为了使 10 种拟除虫菊酯的气相色谱测定条件达到最佳化,采用单体浓度为 50 ng/ml 的混合标准溶液,进行各仪器参数的优化。DB-5MS 毛细管柱对 10 种目标物的分离效果明显优于 HP-1701;柱升温程序和载气流速对目标物的基线分离影响较大,氰戊菊酯和氟胺氰菊酯各有两个同分异构体,氟胺氰菊酯的两个目标峰嵌在氰戊菊酯的两个目标峰之间,175 °C 到 280 °C 间的升温程序,对它们的分离度影响显著,将 175~280 °C 分为两个不同升温速率的升温段,即 175 °C 以 10 °C/min 升至 250 °C,再以 30 °C/min 升至 280 °C,氰戊菊酯和氟胺氰菊酯的分离效果良好;虽然在载气流速为 1.0~1.5 ml/min 下的色谱图中的目标峰的峰形较窄,灵敏度相对较高,但在载气流速为 0.8 ml/min 时,氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、氟胺氰菊酯各同分异构体的分离效果最佳,对于多种残留的同时检测,应优先考虑目标物的分离效果;进样口温度和检测器的温度对灵敏度有影响,根据各目标峰的最佳响应值确定进样口温度为 260 °C,检测器的温度为 300 °C。

按 1.4 已优化的色谱条件,10 种拟除虫菊酯标准溶液的色谱图(七氟菊酯浓度为 25 ng/ml,其他 9 种拟除虫菊酯药物浓度各为 50 ng/ml)如图 1 所示。氯菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、氟胺氰菊酯均有同分异构体,各有 2~3 个目标峰,在计算含量时,以各同分异构体峰高之和进行浓度换算。



1:七氟菊酯(Tefluthrin);2:联苯菊酯(Bifenthrin);
3:甲氰菊酯(Fenpropathrin);4:三氟氯氰菊酯(Cyhalothrin);
5-1,5-2.:氯菊酯(Permethrin);6-1,6-2,6-3:
氟氯氰菊酯(Cyfluthrin);7-1,7-2,7-3:氯氰菊酯(Cypermethrin);
8-1,8-2:氰戊菊酯(Fenvalerate);9-1,9-2:氟胺
氰菊酯(Tau-fluvalinate);10:溴氰菊酯(Deltamethrin)

图 1 10 种拟除虫菊酯标准溶液色谱

Fig. 1 Chromatograms of 10 pyrethroids standards

2.2 样品前处理方法的研究

2.2.1 样品的提取

沉积物含水率较高,拟除虫菊酯检测的样品提取,有以湿样直接提取(周明莹等 2008)和制成干样(杨琳 2010)提取两种方式;拟除虫菊酯在自然界中不稳定,容易分解,如甲氰菊酯在水中残留的半衰期为3~7 d,7 d后水中已检测不到甲氰菊酯,其在底泥中残留的时间较长,半衰期为7~14 d(王朝晖等 2000)。虽然沉积物中的拟除虫菊酯相对稳定些,但河口、近岸海洋沉积物干样的制备采用自然阴干法(海洋监测规范 2007),一般需要7d左右,在梅雨季节阴干的周期可能更长些。因此,本研究参考文献(周明莹等 2008),采用湿样提取的方法,沉积物加水平衡,用石油醚-丙酮(3+1)混合提取剂提取,增加超声提取步骤,提高各组分的萃取率。

2.2.2 净化方法

水产养殖区沉积物基质复杂,类脂物、色素、硫化物等有机杂质不进行有效净化,将干扰拟除虫菊酯的定性定量分析,污染色谱柱和检测器。土壤、沉积物中拟除虫菊酯测定的净化方法有柱层析(Jin *et al.* 1998; Vig *et al.* 2001;陈莉等 2006;万益群等 2006;买光熙等 2006;Wang *et al.* 2004;贺小雄等 2008)、加速溶剂萃取(杨琳等 2010)、浓硫酸-乙醇磺化(吴萍等 2008)等,GC-ECD检测方法灵敏,对样品的净化要求严格,柱层析法净化较完全,适合大多数样品中菊酯类农药的残留分析,采用手工填装佛罗里土柱层析净化的事例较多(陈莉等 2006;万益群等 2006;贺小雄等 2008)。但手工填装柱繁琐费时,试剂消耗量大,对装柱技术要求高,如填料活化不好,影响净化效果。商品化的固相萃取柱高效、快捷、方便、重现性好、高选择性,已应用在生物样品中拟除虫菊酯检测的样品净化(高钰一等 2009),在沉积物中的应用亦有报道。作者根据多年海洋沉积物有机氯检测样品净化经验,采用盐酸处理过的铜粉去除有机硫化物,再用石墨化碳黑-佛罗里土复合柱(250 mg/1 000 mg/6 ml)净化类脂物和色素杂质的样品净化方案,试剂用量少,简单快速有效,适合批量样品检测。

2.2.2.1 洗脱液的选择

土壤、沉积物中拟除虫菊酯测定样品佛罗里土柱层析净化,较多地采用石油醚-丙酮混合洗脱液(万益群等 2006;买光熙等 2006;吴萍等 2008;Wang *et al.* 2004;贺小雄等 2008),本研究比较了石油醚/丙酮(V/V, 1:1)、石油醚/丙酮(V/V, 4:1)、石油醚/丙酮(V/V, 9:1) 3种混合溶剂的洗脱效果。5g沉积物样品,按1.3.1法提取,加入各拟除虫菊酯单体200 ng,浓缩液过石墨化碳黑-佛罗里土复合柱,用上述3种混合溶液20 ml洗脱。各组分回收率如图2所示,石油醚/丙酮(V/V, 1:1)洗脱的总体效果劣于后两种,总回收率为80.5%,且七氟菊酯附近的杂质峰较多;石油醚/丙酮(V/V, 4:1)、石油醚/丙酮(V/V, 9:1)回收率均近90%,目标峰附近无杂质干扰,但用石油醚/丙酮(V/V, 9:1)洗脱,溴氰菊酯的回收率偏低(75%左右),综合考虑,选用石油醚/丙酮(V/V, 4:1)为洗脱液。

2.2.2.2 洗脱剂用量的优化

为了使拟除虫菊酯各组分从SPE柱完全洗脱下来,对洗脱剂用量进行优化实验。5g沉积物样品,按1.3.1法提取,加入各拟除虫菊酯单体200ng,浓缩液过石墨化碳黑-佛罗里土复合柱,以石油醚/丙酮(V/V, 4:1)为洗脱液,间隔2.5 ml收集流出,洗脱曲线如图3所示。在洗脱体积为12.5 ml时,回收率已达到95%以上,15 ml时已检不出目标物,因此最佳洗脱体积为15 ml。

按优化的样品前处理方法(1.3),所得的空白沉积物样品和七氟菊酯10 μ g/kg、其他9种拟除虫菊酯20 μ g/kg加标色谱图见图4、图5。结果显示,样品净化完全,目标峰附近无杂质峰干扰。

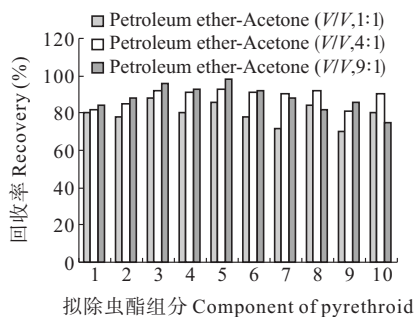


Figure 2 Recovery of pyrethroid pesticides in different eluent
Number of component are corresponding to the Fig. 1

Figure 2 Recovery of pyrethroid pesticides in different eluent

2.3 方法有效性评价

2.3.1 准确度和精密度

为验证方法的准确度和精密度,分别以两个阴性的沉积物样品为测试对象,按 1.3 所述的方法进行不同浓度的加标回收试验,添加量分别为 2、20、40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (七氟菊酯的添加量为 1、10、20 $\mu\text{g}/\text{kg}$),每个浓度水平重复 5 次。结果显示,样品的平均回收率在 72.8%~107%之间,相对标准偏差为 2.75%~11.3%,符合药残检测技术要求。回收率和精密度实验结果见表 1。

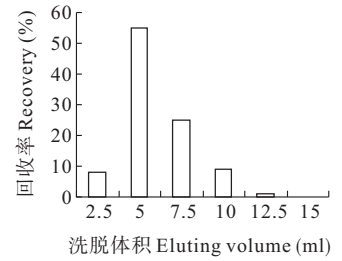


图 3 拟除虫菊酯的洗脱曲线
Fig. 3 The eluting curve of pyrethroid pesticides

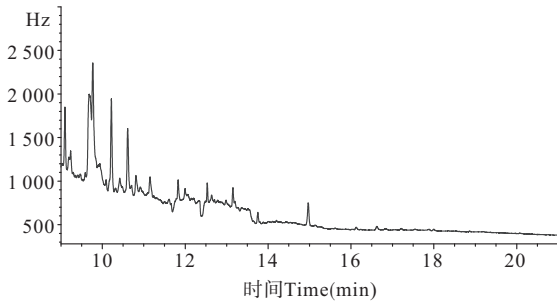


图 4 空白沉积物样品色谱

Fig. 4 Chromatogram of the blank sample of sediment

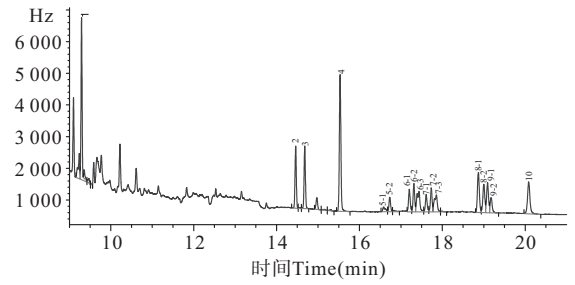


图 5 空白沉积物样品添加 10 种拟除虫菊酯色谱

Fig. 5 Chromatogram of blank sample added with 10 pyrethroids

表 1 平均回收率和精密度 (n=5)

Table 1 Average recovery and precision (n=5)

农药 Pesticides	加标量 Added ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	样品 1 Sample 1			样品 2 Sample 2		
		检测值 Found ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均回收率 Average recovery(%)	相对标准 偏差 RSD(%)	检测值 Found ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均回收率 Average recovery(%)	相对标准 偏差 RSD(%)
七氟菊酯 Tefluthrin	1	0.943±0.074 8	94.3	7.93	0.978±0.082 0	97.8	8.38
	10	8.20±0.691	82.0	8.38	10.1±0.802	101	7.92
	20	16.6±1.09	83.2	6.55	18.8±1.35	93.8	7.21
联苯菊酯 Bifenthrin	2	1.76±0.103	88.0	5.85	2.10±0.164	105	7.82
	20	16.4±0.936	82.0	5.71	19.0±0.736	95.2	3.87
	40	34.2±1.49	85.4	4.36	37.9±1.51	94.7	3.98
甲氧菊酯 Fenpropathri	2	1.87±0.090 0	93.3	4.83	2.14±0.211	107	9.86
	20	18.4±1.32	91.9	7.18	20.4±1.89	102	9.27
	40	36.9±1.56	92.2	4.25	39.4±2.62	97.7	6.73
三氟氯菊酯 Cyhalothrin	2	1.96±0.112	98.0	5.74	1.81±0.077 5	90.6	4.28
	20	17.3±1.95	86.6	11.3	20.1±1.95	101	9.69
	40	35.6±2.31	98.1	6.49	39.0±1.44	97.5	3.70
氯菊酯 Permethrin	2	1.97±0.183	98.3	9.32	2.06±0.211	103	10.3
	20	19.6±0.928	97.9	4.74	20.4±1.58	99.2	7.68
	40	36.7±1.48	91.8	4.03	36.9±2.19	92.3	5.94

续表 1

农药 Pesticides	加标量 Added ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	样品 1 Sample 1			样品 2 Sample 2		
		检测值 Found ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均回收率 Average recovery(%)	相对标准 偏差 RSD(%)	检测值 Found ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均回收率 Average recovery(%)	相对标准 偏差 RSD(%)
氟氯氰菊酯 Cyfluthrin	2	1.92 \pm 0.150	95.9	7.79	1.81 \pm 0.148	90.4	8.19
	20	17.8 \pm 1.93	89.2	10.8	20.9 \pm 1.19	105	5.68
	40	37.9 \pm 1.66	94.9	4.38	40.5 \pm 1.53	101	3.77
氯氰菊酯 Cypermethrin	2	1.98 \pm 0.0801	99.9	7.83	2.08 \pm 0.0783	104	7.83
	20	19.1 \pm 1.32	95.5	6.89	20.5 \pm 1.12	103	5.45
	40	38.4 \pm 1.99	95.9	5.19	39.1 \pm 3.10	97.8	7.93
氰戊菊酯 Fenvalerate	2	1.81 \pm 0.0786	90.5	4.34	1.95 \pm 0.178	97.6	9.09
	20	17.2 \pm 1.57	85.9	9.02	20.2 \pm 1.05	101	5.20
	40	37.6 \pm 1.93	94.1	5.14	40.8 \pm 1.12	103	2.75
氟胺氰菊酯 Au-fluvalinate	2	1.79 \pm 0.188	89.5	10.4	1.88 \pm 0.143	94.2	6.56
	20	17.3 \pm 0.923	86.4	5.34	20.1 \pm 1.40	100	7.03
	40	35.9 \pm 1.65	89.7	4.59	39.9 \pm 2.00	99.9	4.98
溴氰菊酯 Deltamethrin	2	1.81 \pm 0.153	91.4	8.48	1.46 \pm 0.105	72.8	7.23
	20	16.6 \pm 0.970	83.1	5.83	16.7 \pm 1.20	83.6	7.21
	40	36.2 \pm 1.48	90.5	4.10	32.8 \pm 2.29	82.0	7.01

2.3.2 线性范围、检出限和最低定量限

配制拟除虫菊酯混和标准工作液,用正己烷稀释成各单体浓度为 5~200 ng/ml(七氟菊酯浓度为 2.5~100 ng/ml)梯度系列,由低浓度到高浓度依次进样,进行色谱分析,外标法定量。以各标准溶液浓度(ng/ml)为横坐标(x)、峰高(Hz)为纵坐标(y)绘制标准曲线,各拟除虫菊酯线性关系良好,相关系数 $r^2 \geq 0.9967$ 。方法检出限以信噪比 ≥ 3 估算,10 种拟除虫菊酯的检出限为 0.01~0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (湿重)。最低定量限的确定依据是样品的实际加标回收率 70%~120%之间,信噪比 ≥ 10 ,相对标准偏差 $\leq 15\%$,如表 1 所示,七氟菊酯加标量 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、其他 9 种拟除虫菊酯的加标量分别为 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时,实际回收率 72.8%~107%之间,相对标准偏差为 4.28%~10.4%,且信噪比大于 10,因此,本方法确定七氟菊酯的最低定量限 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (湿重),联苯菊酯、甲氰菊酯、三氟氯氰菊酯、氯菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、氟胺氰菊酯、溴氰菊酯的最低定量限均为 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (湿重)。详细结果见表 2。

表 2 10 种拟除虫菊酯的线性回归方程、相关系数、检出限和最低定量限

Table 2 Linear equations, correlation coefficients, limits of detection, limits of quantitation of 10 pyrethroid pesticides

农药 Pesticides	线性方程 Calibration equation	相关系数 Correlation	检出限 LOD($\mu\text{g}/\text{kg}$)	最低定量限 LOQ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
七氟菊酯 Tefluthrin	$y=56.46x-81.14$	0.999 6	0.01	1
联苯菊酯 Bifenthrin	$y=21.41x+51.67$	0.999 2	0.018	2
甲氰菊酯 Fenpropathrin	$y=19.60x+29.83$	0.999 4	0.025	2
三氟氯氰菊酯 Cyhalothrin	$y=44.13x-111.6$	0.999 1	0.016	2
氯菊酯 Permethrin	$y=19.53x+21.26$	0.999 7	0.1	2
氟氯氰菊酯 Cyfluthrin	$y=71.64x+45.11$	0.999 2	0.075	2
氯氰菊酯 Cypermethrin	$y=65.62x+15.98$	0.999 8	0.1	2
氰戊菊酯 Fenvalerate	$y=82.36x-123.6$	0.997 4	0.07	2
氟胺氰菊酯 Au-fluvalinate	$y=54.61x-109.3$	0.996 7	0.1	2
溴氰菊酯 Deltamethrin	$y=10.18x+5.073$	0.998 1	0.1	2

3 结论

本研究建立了水产养殖区表层沉积物中 10 种拟除虫菊酯农药残留的 GC-ECD 检测方法,检测项目涉及目前在水产养殖、农业、卫生方面常用的,以及国内外现行标准中与水产养殖相关的、有最高残留限量规定的拟除虫菊酯类农药。通过优化柱升温程序等气相色谱分析条件,10 种拟除虫菊酯组分均得到良好分离;样品的提取采用湿样加水平衡、石油醚/丙酮(V/V,3:1)混合萃取的方案,缩短了沉积物样品的检测周期;以铜粉去除硫化物干扰、石墨化碳黑-佛罗里土复合柱净化色素和类脂物杂质,操作简单、试剂用量少、净化效果好,适合于样品的批量检测;方法检出限 0.01~0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (湿重)、最低定量限 1~2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (湿重),不同浓度的加标回收率实验表明,方法的准确度和精密度符合药残检测技术要求,可应用于渔业养殖环境表层沉积物拟除虫菊酯污染监测。

参 考 文 献

- 万益群,陈宗保. 2006. 土壤中多种有机氯及拟除虫菊酯类农药的 GC-ECD 测定. 分析实验室,25(9): 60~63
- 王朝晖,尹伊伟,林小涛,骆育敏,林秋奇,许忠能. 2000. 拟除虫菊酯农药对水生生态系统的生态毒理学研究. 暨南大学学报(自然科学版),21(3): 123~127
- 中华人民共和国农业部公告第 235 号. 动物性食品中兽药最高残留限量
- 买光熙,李卫建,刘潇威,秦 莉,李凌云,王 璐,李 红. 2006. 土壤中有机氯及拟除虫菊酯类农药的多残留分析技术. 农业环境与发展,(6): 63~66
- 华 纯. 2009. 拟除虫菊酯类农药的剂型和进展. 世界农药,31(5): 39~44
- 张 征,李 今,梁 威,吴振斌. 2006. 拟除虫菊酯杀虫剂对水生生态系统的毒性作用. 长江流域资源与环境,15(1):125~129
- 吴 萍,施海燕,韩志华,王鸣华. 2008. 浓硫酸纯化-气相色谱法测定土壤中拟除虫菊酯农药残留. 土壤,40(5): 744~749
- 吴成业. 2006 我国鳃业界应对日本“肯定列表”制度应采取的措施研究. 中国水产,1: 66~68
- 杨 琳,温裕云,弓振斌. 2010. 加速溶剂萃取-液相色谱-串联质谱法测定近岸及河口沉积物中的拟除虫菊酯农药. 分析化学,38(7): 968~972
- 周明莹,刘 霞,孙 耀,乔向英. 2008. 渔业水域沉积物中拟除虫菊酯类农药气相色谱分析. 海洋水产研究,29(4): 74~77
- 周明莹,孙 耀,刘 霞,乔向英. 2009. 海水养殖区沉积物中溴氟菊酯检测方法研究. 海洋环境科学,28(1):84~86
- 陈 莉,章钢娅,靳 伟,胡 锋. 2006. 土壤中拟除虫菊酯类残留农药的气相色谱测定方法研究. 土壤学报,43(5):764~771
- 胡春容,李 君. 2005. 拟除虫菊酯农药的毒性研究进展. 毒理学杂志,19(3): 239~241
- 贺小雄,郭 萍,赵凤英,郭 璇,万益群. 2008. 底泥中多种有机氯及拟除虫菊酯类农药残留同时测定法. 江西理工大学学报,29(3): 30~33
- 高钰一,沈美芳,宋红波,吴光红,葛筱琴,耿雪冰. 2009. 气相色谱法测定水产品 7 种拟除虫菊酯的残留量. 水产学报,33(1): 133~138
- 葛志农,李元平,黄冠胜. 2006. 主要贸易国家和地区食品中农兽药残留限量标准. 北京:中国标准出版社
- GB/T 17378.2-2007. 海洋监测规范. 样品的采集与贮运
- NY 5070-2002, 无公害食品 渔用药物使用准则
- Jin, H., and Webster, G. R. B. 1998. GC-ECD determination of cypermethrin and its major metabolites in soil, elm bark, and litter. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 360(5): 573~579
- Vig, K., Singh, D. K., Agarwal, H. C., Dhawan, A. K., and Dureja, P. 2001. Insecticide residues in cotton crop soil. Journal of Environmental Science and Health B, 36(4): 421~434
- Wang, L. G., Jiang, X., Yan, D. Y., Froster, S., and Martens, D. 2004. Comparison of two procedures for extraction and clean-up of organophosphorus and pyrethroid pesticides in sediment. Pedosphere, 14(2): 229~234