



全国中文核心期刊
中国精品科技期刊
中国科技核心期刊
RCCSE 中国核心学术期刊
中国农业核心期刊

ISSN 1000-4440

CN 32-1213/S

江苏农业学报

Jiangsu Journal of Agricultural Sciences

第31卷 第4期

Vol. 31 No.4

2015

江苏省农业科学院 主办

ISSN 1000-4440



江苏农业学报

第31卷 第4期 2015年08月31日

目次

遗传育种·生理生化

TD70/Kasalath RIL 群体定位水稻花药基部开裂长度 QTL

..... 赵凌 张亚东 赵春芳 周丽慧 姚妹 于新 丁丹 Tsutomu Matsui 王才林 (711)

运用农杆菌介导的针刺法将外源基因转入水稻

..... 颜文飞 张启军 秦海龙 廖慧敏 宗寿余 夏士健 吕川根 (718)

腐植酸对小麦扬花期水分利用效率及灌浆进程的影响 张卓亚 王晓琳 许晓明 李贵 (725)

花铃期渍水对棉花铃对位叶光合速率、物质累积及产量的影响

..... 杨长琴 刘瑞显 张国伟 帕尔哈提·买买提 姜善伟 王致春 (732)

甘蓝型油菜 *CRABS CLAW* 基因克隆及其 RNA 干扰载体的构建 周晓婴 付三雄 陈松 张超 戚存扣 (737)

糯玉米胚乳发育过程中淀粉粒粒度分布的变化 伊祖涛 张海艳 (743)

植物保护

小麦基部茎秆禾谷丝核菌 DNA 含量的定量检测 周森平 姚金保 张鹏 杨学明 余桂红 马鸿翔 (750)

江苏省葫芦科作物 6 种病毒的多重 RT-PCR 方法及应用 任春梅 程兆榜 杨柳 缪倩 周益军 (756)

句容地区草莓枯萎病原菌的分离鉴定及田间防治

..... 吴祥 姚克兵 吉沐祥 陈宏州 杨敬辉 李金凤 王莉莉 (764)

不同氮磷比条件下结缕草克隆整合作用的生长代价与收益

..... 陈惠娟 李德志 赖苏雯 贡小涛 耿松 陈青青 黄瑶瑶 樊治华 欧阳义 王明祖 (771)

耕作栽培·资源环境

RegCM3 下 1951-2100 年江苏省热量资源及一季稻气候生产潜力

..... 褚荣浩 申双和 吕厚荃 李萌 喻丽 沙修竹 (779)

不同播种方式对小麦产量形成的影响 陈留根 刘红江 沈明星 郑建初 (786)

凹凸土对无土栽培基质性能及番茄育苗的影响 范如芹 罗佳 高岩 严少华 张振华 (792)

基于芋头地膜覆盖条件下土壤温度的综合评价

..... 王安 吴薇 焦庆清 谢吉先 常亚芸 冯翠 蒋莹 张培通 艾玉春 (798)

一株协助寄主植物缓解镉胁迫的芽孢杆菌筛选及其耐镉机制

..... 杨威 闫海霞 汪家璐 纪丽莲 王新风 (806)

畜牧兽医·水产养殖

生长素对猪孤雌激活胚胎体外发育的影响及其受体基因的表达模式

..... 李运生 童彬彬 刘晓蕊 凌英会 方富贵 张运海 刘亚 (811)

抗猪瘟病毒单链抗体基因的构建及其推导的蛋白质三级结构的分子模拟

..... 刘金凤 吴健敏 覃绍敏 白安斌 陈凤莲 曹颖颖 (817)

绵羊肺炎支原体 P109 蛋白质分子特征、原核表达及其免疫反应性

..... 谢珊珊 黄金 杨发龙 (824)

一步法 SYBR Green 实时定量 RT-PCR 检测坦布苏病毒方法的建立

..... 刘青涛 李银 赵冬敏 刘宇卓 黄欣梅 杨婧 韩凯凯 安凤娇 (829)

蛋鸡子宫内膜细胞的分离培养与鉴定及性腺激素对其增殖的影响

..... 叶幼荣 张璐 孙杰 桑永明 赵宗胜 (834)

太湖大银鱼 (*Protosalanx chinensis*) 细胞色素 b 基因序列多态性分析

..... 李大命 张彤晴 唐晟凯 钟立强 (840)

苏丹草管状分子体外诱导及木质素合成相关酶活力的变化

..... 刘兆明 钟小仙 钱晨 刘大林 (846)

体外产气法评价南方农区非常规饲料资源的营养价值

..... 涂远璐 孟梅娟 高立鹏 白云峰 宋谦 (855)

不同供氮水平对饲料桑树幼苗生长以及光合特性的影响

..... 许楠 倪红伟 钟海秀 沙威 伍一宁 刑军会 孙广玉 (865)

园 艺

不同调控方式对设施盐渍化土壤特性和番茄产量及品质的影响

..... 翟亚明 魏丽萍 杨倩 (871)

菇-热-酶-肥新型栽培方式对大棚黄瓜形态、生理和产量的影响

..... 柯希欢 李霞 张琛 王新风 纪丽莲 (877)

铜胁迫对海菜花幼苗生理特征的影响

..... 朱健 张志红 范菲菲 赵丽华 (883)

高效液相色谱搭载可变波长检测器测定桃果肉中糖组分

..... 严娟 蔡志翔 马瑞娟 张斌斌 沈志军 郭绍雷 俞明亮 (887)

核黄素对盐胁迫下杜梨叶片抗氧化系统的影响

..... 韩金龙 李慧 蔺经 杨青松 常有宏 (893)

葡萄 β -13-葡聚糖酶基因的克隆、序列分析及表达

..... 王西成 吴伟氏 巫建华 赵密珍 王壮伟 钱亚明 解振强 (899)

假松口蘑的 SCAR 特异性分子标记

..... 兰西 吴松权 金美玉 全雪丽 (906)

加工贮藏·质量安全

苹果(黄元帅)贮藏过程中品质变化与介电特性及力学特性的相关性

..... 李海峰 张燕 贺晓光 张海红 (910)

冷冻干燥温度对荠菜挥发性成分的影响

..... 张丽 刘腾飞 薛妍君 杨代凤 董明辉 汝骅 郁志芳 (915)

冻结方式对莲藕片品质及微观结构的影响

..... 王远 刘春菊 刘春泉 宋江峰 李大婧 (924)

Cry2Aa 毒素结合十二肽的筛选与鉴定

..... 武爱华 张霄 刘媛 赵扬 赵岩岩 张存政 谢雅晶 刘贤金 (929)

茶园土壤中拟除虫菊酯类农药残留检测

..... 刘腾飞 张丽 杨代凤 董明辉 顾俊荣 (935)

农业经济·农业信息

基于成本——收益分析法的太湖氮磷污染物去除生态补偿

..... 亢志华 刘华周 (942)

综 述

土壤团聚体对微生物及土传病原菌的影响

..... 王秋君 马艳 常志州 (946)

JIANGSU JOURNAL OF AGRICULTURAL SCIENCES

Vol. 31 No. 4 August 31 2015

CONTENTS

CROP GENETICS AND BREEDING · PHYSIOLOGY AND BIOCHEMISTRY

- Mapping of QTLs for length of basal dehiscence of thecae in rice using TD70/ Kasalath RIL population
..... ZHAO Ling, ZHANG Ya-dong, ZHAO Chun-fang, ZHOU Li-hui, YAO Shu, YU Xin, DING Dan, MATSUI Tsutomu, WANG Cai-lin (711)
- Transforming gene into rice through agrobacterium-mediation assisted by needle puncture
..... YAN Wen-fei, ZHANG Qi-jun, QIN Hai-long, LIAO Hui-min, ZONG Shou-yu, XIA Shi-jian, LÜ Chuan-gen (718)
- Effect of humic acid on water use efficiency and grouting process of wheat at flowering
..... ZHANG Zhuo-ya, WANG Xiao-ling, XU Xiao-ming, LI Gui (725)
- Photosynthesis of subtending leaves of bolls, dry matter accumulation and cotton yield in response to waterlogging during flowering and boll-forming stage
..... YANG Chang-qin, LIU Rui-xian, ZHANG Guo-wei, MAMATI Parhat, LOU Shan-wei, WANG Zhi-chun (732)
- Cloning of *CRABS CLAW* gene from *Brassica napus* and construction of its RNA interference vector
..... ZHOU Xiao-ying, FU San-xiong, CHEN Song, ZHANG Chao, QI Cun-kou (737)
- Change of starch granule size distribution during endosperm development in waxy corn YI Zu-tao, ZHANG Hai-yan (743)

PLANT PROTECTION

- Quantitative detection and application of *Rhizoctonia cerealis* DNA content in basal stalk of wheat
..... ZHOU Miao-ping, YAO Jin-bao, ZHANG Peng, YANG Xue-ming, YU Gui-hong, MA Hong-xiang (750)
- Establishment and application of multiplex RT-PCR assays for simultaneous detection of six viruses on Cucurbit crops in Jiangsu province REN Chun-mei, CHENG Zhao-bang, YANG Liu, MIAO Qian, ZHOU Yi-jun (756)
- Isolation and identification and field control of strawberry fusarium wilt in Jurong, Jiangsu province
..... WU Xiang, YAO Ke-bing, JI Mu-xiang, CHEN Hong-zhou, YANG Jing-hui, LI Jin-feng, WANG Li-li (764)
- The growth costs and benefits of clonal integration of *Zoysia japonica* grown at various N : P ratios
..... CHEN Hui-juan, LI De-zhi, LAI Su-wen, YUN Xiao-tao, GENG Song, CHEN Qing-qing, HUANG Yao-yao, FAN Zhi-hua, OUYANG Yi, WANG Ming-zu (771)

FARMING AND CULTIVATION · RESOURCE AND ENVIRONMENT

- Thermal resources and climatic potential productivity of single-season rice in Jiangsu province under RegCM3 from 1951 to 2100
..... CHU Rong-hao, SHEN Shuang-he, LÜ Hou-quan, LI Meng, YU Li, SHA Xiu-zhu (779)
- Effects of different seeding modes on grain yield formation of wheat
..... CHEN Liu-gen, LIU Hong-jiang, SHEN Ming-xing, ZHENG Jian-chu (786)
- Effects of attapulgite on the properties of soilless substrate and performance of tomato seedling
..... FAN Ru-qin, LUO Jia, GAO Yan, YAN Shao-hua, ZHANG Zhen-hua (792)
- Comprehensive assessment of soil temperature in a plastic film mulched taro planting system
..... WANG An, WU Wei, JIAO Qing-qing, XIE Ji-xian, CHANG Ya-yun, FENG Cui, JIANG Ying, ZHANG Pei-tong, AI Yu-chun (798)
- Selection of a *Bacillus subtilis* strain alleviating Cd²⁺ stress in host plants and the mechanism
..... YANG Wei, YAN Hai-xia, WANG Jia-lu, JI Li-lian, WANG Xin-feng (806)

ANIMAL HUSBANDRY AND VETERINARY SCIENCES · AQUICULTURE

- In vitro* development of porcine parthenogenetic embryos in response to ghrelin application and the expression of receptor gene *GHSR-1a*
..... LI Yun-sheng, TONG Bin-bin, LIU Xiao-rui, LING Ying-hui, FANG Fu-gui, ZHANG Yun-hai, LIU Ya (811)

刘腾飞, 张丽, 杨代凤, 等. 茶园土壤中拟除虫菊酯类农药残留检测[J]. 江苏农业学报, 2015, 31(4) :935-941.
doi:10.3969/j.issn.1000-4440.2015.04.036

茶园土壤中拟除虫菊酯类农药残留检测

刘腾飞¹, 张丽², 杨代凤¹, 董明辉¹, 顾俊荣¹

(1. 江苏太湖地区农业科学研究所, 江苏 苏州 215155; 2. 苏州市职业大学, 江苏 苏州 215104)

摘要: 采用乙酸-乙腈溶液(体积比1:99)超声提取, 乙二胺-N-丙基硅烷和十八烷基硅烷键合硅胶吸附剂进行分散固相萃取净化, 建立了气相色谱-电子捕获法(GC-ECD), 用该方法检测了土壤中甲氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、氯菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯7种拟除虫菊酯类农药残留。结果显示, 7种拟除虫菊酯类农药在0.004~2.000 mg/L范围内农药浓度与峰面积线性关系良好; 7种农药在0.01~0.50 mg/kg添加水平下, 平均回收率为91.6%~100.3%, 相对标准偏差为1.3%~9.8%, 检出限为0.0018~0.0088 mg/kg, 定量限为0.0290~0.0058 mg/kg。将该方法应用于16份茶园土壤样品中7种拟除虫菊酯类农药的残留测定, 其中4份样品含有高效氯氟氰菊酯, 含量为0.0075~0.0134 mg/kg, 1份样品含有氟氯氰菊酯, 含量为0.038 mg/kg。该方法操作简单、结果准确、溶剂用量少、分析成本低, 可以满足土壤中拟除虫菊酯类农药的检测需要。

关键词: 茶园土壤; 拟除虫菊酯农药; 残留; 分散固相萃取; 气相色谱-电子捕获法

中图分类号: X592.02 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2015)04-0935-07

Determination of pyrethroid pesticides residues in tea-planted soil

LIU Teng-fei¹, ZHANG Li², YANG Dai-feng¹, DONG Ming-hui¹, GU Jun-rong¹

(1. Institute of Agricultural Sciences of Lake Taihu Area in Jiangsu Province, Suzhou 215155, China; 2. Suzhou Vocational University, Suzhou 215104, China)

Abstract: A gas chromatograph-electron captured detection(GC-ECD) method was developed for simultaneous determination of fenpropathrin, *lambda*-cyhalothrin, permethrin, cyfluthrin, cypermethrin, fenvalerate and deltamethrin in soil based on the ultrasound assisted extraction of the sample with acetic acid-acetonitrile solution (volume ratio, 1:99) as solvent and the following purification by dispersive solid phase extraction (DSPE) using PSA (primary secondary amine) and C18 (octadecylsilane bonded silica) as adsorbents. Good linearities between concentrations and peak areas were achieved in the concentration range of 0.004–2.000 mg/L for target pesticides, with correlation coefficients higher than 0.999. The average recoveries of target pesticides in soil were 91.6%–100.3% with the relative standard deviations ranging from 1.3% to 9.8% in the spiked level of 0.01–0.50 mg/kg. The limits of detection (LOD) by means of matrix-matched external standard method for target pyrethroid pesticides were 0.0018–0.0088 mg/kg and the limits of quantification (LOQ) were 0.0290–0.0058 mg/kg. The method was employed to detect the 7 pyrethroid pesticides residues in the soil collected from local tea garden in Suzhou. Among 16 soil samples, *lambda*-cyhalothrin was detected in 4 samples with the content varying from

0.0075 to 0.0134 mg/kg, and cyfluthrin was detected in one sample with the content of 0.038 mg/kg. This method is simple, accurate, solvent saving and cost saving, and provides an easy way to simultaneously determine the pyrethroid pesticides in soil.

Key words: tea-planted soil; pyrethroid pesticide;

收稿日期: 2015-01-22

基金项目: 江苏省农业科技自主创新基金项目[SCX(14)2163]

作者简介: 刘腾飞(1985-), 男, 江苏淮阴人, 硕士, 助理研究员, 主要从事农产品农药残留检测技术研究工作。(Tel)0512-65388897; (E-mail) bblitengfei@163.com

通讯作者: 杨代凤, (Tel)0512-66705835; (E-mail) szyangdf@163.com

residue; dispersive solid phase extraction(DSPE); gas chromatograph-electron captured detection(GC-ECD)

拟除虫菊酯类农药是一类以神经钠离子通道为作用靶标的仿生性杀虫剂,具有广谱、高效、用量少、成本低等特点,在农业生产和卫生领域广泛使用^[1]。但此类农药对环境非靶生物蜜蜂、家蚕和鱼类等水生生物高毒^[2-3],有些品种具有“三致”作用^[4],长期接触可造成慢性蓄积中毒^[5],并诱发慢性疾病^[6-7]。此外,它具有潜在的环境雌激素活性^[8]和一定的生殖毒性^[9-10],可损害哺乳动物的生殖系统和影响生殖激素水平,并对免疫、心血管、神经系统存在毒副作用^[11-12]。世界上许多国家对拟除虫菊酯类农药的残留限量都作了严格的规定。虽然拟除虫菊酯类农药残留期较短^[13],但有些品种对光热稳定,在自然条件下降解慢,进入土壤环境会产生一定累积,造成土壤拟除虫菊酯类农药污染,并通过径流、淋溶等途径污染水体,最终危害人体健康。因此建立快速、简便的方法来准确测定土壤中此类农药,对保护土壤环境和人畜健康具有重要意义。

目前,对于土壤中拟除虫菊酯类农药的残留分析,采用的样品提取方法主要为传统的索氏提取法^[14]、振荡提取法^[15-17]和加速溶剂萃取法^[18];净化方法多采用液液分配净化^[17]、固相萃取净化^[19-20]和柱层析净化^[14,16,21],也有采用磺化法净化^[22]。这些前处理方法溶剂用量大、操作繁琐、耗费时间,有的萃取过程需要昂贵的仪器设备,检测成本高,难以在普通实验室推广使用。分散固相萃取(Dispersive solid phase extraction, DSPE)是 2003 年美国农业部 Anastassiades 等人^[23]开发的一种新型农药残留样品制备技术,该技术利用在样品提取液中充分涡旋地分散吸附填料,将基质中的色素、脂肪、糖类、有机酸等杂质除去,从而实现复杂样品中农药残留快速、高效、经济的测定,目前已广泛应用于水果、蔬菜农药残留的检测^[24-25],但在土壤中的应用报道较少。本研究拟将 DSPE 方法用于土壤样品前处理,结合气相色谱-电子捕获法(GC-ECD),以期建立土壤中甲氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、氯菊酯、氟氯氰菊酯、氯氟氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 7 种拟除虫菊酯类农药残留量的分析方法。

1 材料与方 法

1.1 仪器与设备

7890A 气相色谱仪,配有电子捕获检测器

(ECD)、7693 自动进样器和 Chemstation 色谱工作站(美国 Agilent 公司生产);KQ-500DE 超声波清洗器(昆山超声仪器公司生产);TG16-WS 台式高速离心机(湖南湘仪实验仪器公司生产);HSC-24 B 氮吹仪(天津恒奥科技公司生产);VM-10 涡旋振荡器(韩国 Daihan Scientific 公司);SX₂-4-10 马弗炉(上海跃进医疗器械公司生产);Direct-Q 5 UV 型超纯水机(美国 Millipore 公司生产)。

1.2 药品与试剂

甲氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、氯菊酯、氟氯氰菊酯、氯氟氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯,质量浓度均为 1 000 mg/L,购于农业部环境保护科研监测所;正己烷,HPLC 级(瑞典 Oceanpak 公司生产);乙二胺-N-丙基硅烷(PSA),粒度 40~60 μm(美国 Agela Technologies 公司生产);十八烷基硅烷键合硅胶(C18),粒度 40~60 μm(美国 Sepax Technologies 公司生产);乙腈、乙酸、无水乙酸钠、无水硫酸镁(620 °C 灼烧 4 h)均为分析纯(上海国药集团化学试剂有限公司生产);实验用水为超纯水(18.4 MΩ)。

1.3 供试土壤

供试土壤为黄壤土,采自苏州东洞庭山茶园,每个土样采取多点取样法(5~10 点)采集表层(0~15 cm)土壤。将土样除去草根、石块等杂物,捣碎,充分混合均匀,用四分法取一定量备用。

1.4 试验方法

1.4.1 样品前处理 提取:准确称取 5.00 g 土壤样品,置于 50.00 ml 聚四氟乙烯离心管中,加入 2.00 ml 超纯水,涡旋混匀,浸润 15.0 min,加入 10.00 ml 乙酸-乙腈溶液(体积比 1:99),混匀,超声提取 15.0 min,加入 2.00 g 无水乙酸钠和 2.00 g 无水硫酸镁,涡旋 2.0 min,以 9 000 r/min 转速离心 4 min,取上清液待用。净化:采用 DSPE 方法净化,另取一支 10.00 ml 聚四氟乙烯离心管,加入 0.15 g C18、0.15 g PSA 和 0.30 g 无水硫酸镁,加入 4.00 ml 上清液,涡旋 2.0 min,以 9 000 r/min 转速离心 5.0 min。移取 2.00 ml 上清液,在 50 °C 水浴下用氮气缓慢吹至近干,定量加入 1.00 ml 正己烷溶解,在混合器上混匀,过 0.22 μm 有机系滤膜,净化液待测。

1.4.2 GC-ECD 色谱条件 毛细管色谱柱:HP-5 (30 m×0.32 mm×0.25 μm);柱升温程序:初温

80 ℃,保持 0.3 min,30 ℃/min 升至 180 ℃,保持 5.0 min,20 ℃/min 升至 260 ℃,保持 23.0 min;检测器温度:300 ℃;进样口温度:220 ℃,隔垫吹扫 3 ml/min;载气:氮气,纯度 ≥ 99.999%,流速 1 ml/min;尾吹气:高纯氮气,60 ml/min;进样量:1.0 μl,不分流进样。

1.4.3 线性试验 分别移取 1 000 mg/L 的 7 种菊酯类农药标准品 1.00 ml 置于 10.00 ml 容量瓶中,用正己烷定容,配成质量浓度为 100 mg/L 的单标溶液。根据各农药在 ECD 检测器上的峰高响应,取高效氯氟氰菊酯单标溶液 0.10 ml,甲氰菊酯、氟氯氰菊酯单标溶液各 0.25 ml,其余拟除虫菊酯类农药单标溶液各 0.50 ml 于 10.00 ml 容量瓶中,用正己烷定容至刻度,得 7 种拟除虫菊酯类农药混合标准储备液,保存于 4 ℃ 冰箱中。

取空白土壤试样的净化液作为溶剂,配制基质匹配系列标准溶液,高效氯氟氰菊酯质量浓度为 0.004 mg/L、0.010 mg/L、0.020 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.400 mg/L,甲氰菊酯、氟氯氰菊酯质量浓度分别为 0.010 mg/L、0.025 mg/L、0.050 mg/L、0.250 mg/L、0.500 mg/L、1.000 mg/L,氯菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯质量浓度分别为 0.020 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.500 mg/L、1.000 mg/L、2.000 mg/L。采用 GC-ECD 测定各待测农药的峰面积,以标准溶液的质量浓度(x)为横坐标,峰面积响应值(Y)为纵坐标,绘制各拟除虫菊酯类农药的基质标准曲线,得出回归方程。

1.4.4 添加回收试验 称取 5.0 g 空白土壤样品 3 份,分别加入 50.0 μl、200.0 μl、500.0 μl 上述 7 种拟除虫菊酯类农药混合标准储备液(高效氯氟氰菊

酯的添加水平分别相当于 0.100 mg/kg、0.040 mg/kg、0.010 mg/kg,甲氰菊酯、氟氯氰菊酯的添加水平分别相当于 0.250 mg/kg、0.100 mg/kg、0.025 mg/kg,氯菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯的添加水平分别相当于 0.500 mg/kg、0.200 mg/kg、0.050 mg/kg),充分混匀,静置 1 h,按照方法 1.4.1 提取与净化后采用 GC-ECD 法测定各农药的峰面积,对每个添加水平作 3 个平行,计算回收率及相对标准偏差。

1.4.5 定性和定量 准确吸取 1.0 μl 样品溶液进样,记录色谱峰保留时间和峰面积。再吸取 1.0 μl 基质匹配标准液进样,记录保留时间和峰面积,以保留时间定性,基质外标法定量,对含有 2 个及 2 个以上异构体的拟除虫菊酯类农药,以各异构体的峰面积之和计算农药残留量(ω)。

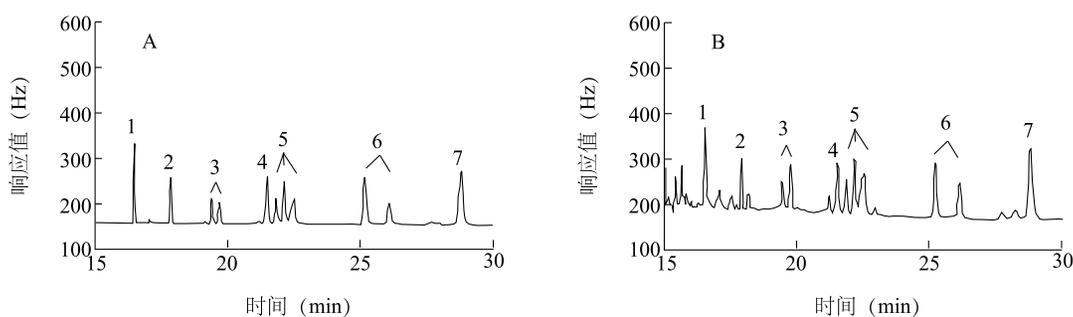
计算公式: $\omega = (\rho \times v \times f) / m$,式中 ω 为待测样品中农药残留量(mg/kg), ρ 为样液中待测农药残留量(mg/L), m 为称取的样品量(g), v 为定容体积(ml), f 为稀释倍数。

1.4.6 样品测定 用建立的方法检测 16 份采自苏州东洞庭山茶园土壤样品。

2 结果与分析

2.1 7 种拟除虫菊酯类农药的 GC-ECD 色谱图

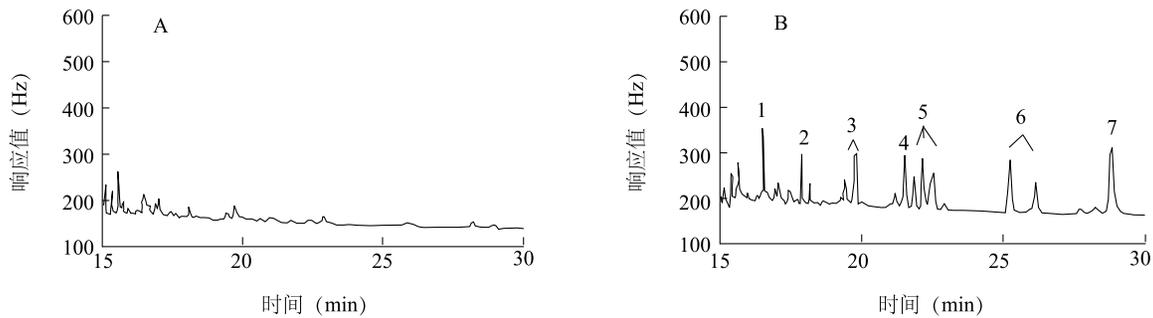
7 种拟除虫菊酯类农药的溶剂标准溶液、基质匹配标准溶液色谱图见图 1,空白样品及样品加标色谱图见图 2。从图中可以看出,7 种拟除虫菊酯类农药的色谱分离效果较好,在标准组分出峰处无明显的干扰杂峰,说明本研究设置的前处理条件及色谱条件合适。



A:溶剂标准溶液;B:基质匹配标准溶液。1:甲氰菊酯 0.025 mg/L;2:高效氯氟氰菊酯 0.010 mg/L;3:氯菊酯 0.050 mg/L;4:氟氯氰菊酯 0.025 mg/L;5:氯氰菊酯 0.050 mg/L;6:氰戊菊酯 0.050 mg/L;7:溴氰菊酯 0.050 mg/L。

图1 标准溶液色谱图

Fig. 1 Gas chromatogram of standard solution(A) and matrix-matched standard solution(B) of seven pyrethroid pesticides



A:空白土壤样品;B:加标土壤样品。1:甲氰菊酯 0.025 mg/L;2:高效氯氟氰菊酯 0.010 mg/L;3:氯菊酯 0.050 mg/L;4:氟氯氰菊酯 0.025 mg/L;5:氯氰菊酯 0.050 mg/L;6:氰戊菊酯 0.050 mg/L;7:溴氰菊酯 0.050 mg/L。

图2 样品色谱图

Fig.2 Gas chromatogram of blank soil sample (A) and spiked soil sample (B)

2.2 7种拟除虫菊酯类农药的线性回归方程

对质量浓度为 0.004 ~ 2.000 mg/L 的 7 种拟除虫菊酯类农药基质匹配标准溶液进行 GC-ECD 测定,以峰面积(Y)对质量浓度(x)进行回归,结果见

表 1。可以看出,各农药浓度与峰面积均呈良好的线性关系,相关系数均大于 0.999,表明 DSPE 结合 GC-ECD 法适用于土壤中 7 种菊酯类农药的定量分析。

表 1 7 种拟除虫菊酯类农药的线性回归方程和相关系数

Table 1 Linear regression equations and correlation coefficients for seven pyrethroid pesticides

农药	线性范围 (mg/L)	回归方程	相关系数
甲氰菊酯	0.010 ~ 1.000	$Y=33\ 377.00x-342.64$	0.999 7
高效氯氟氰菊酯	0.004 ~ 0.400	$Y=96\ 806.00x-644.26$	0.999 4
氯菊酯	0.020 ~ 2.000	$Y=10\ 955.00x+1\ 119.50$	0.999 6
氟氯氰菊酯	0.010 ~ 1.000	$Y=77\ 080.00x-1261.40$	0.999 6
氯氰菊酯	0.020 ~ 2.000	$Y=68\ 144.00x-964.24$	0.999 9
氰戊菊酯	0.020 ~ 2.000	$Y=58\ 007.00x-1\ 310.70$	0.999 8
溴氰菊酯	0.020 ~ 2.000	$Y=65\ 861.00x-1\ 722.50$	0.999 8

2.3 7种拟除虫菊酯类农药的回收率

从表 2 可以看出,当添加水平为 0.01 ~ 0.50 mg/kg 时,7 种拟除虫菊酯类农药在土壤中的平均回收率为 91.6% ~ 100.3%,相对标准偏差 (RSD) 为 1.3% ~ 9.8%,表明该方法具有很好的准确性和重复性,符合农药残留检测的要求。

2.4 7种拟除虫菊酯类农药的检出限与定量限

对 7 种拟除虫菊酯类农药最低添加水平的土壤样品进行测定,得到色谱图。分别以色谱图中噪音信号的 3 倍和 10 倍计算出甲氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、氯菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯的检出限 (LOD) 分别为 0.003 1 mg/kg、0.001 8

mg/kg、0.008 8 mg/kg、0.004 3 mg/kg、0.008 7 mg/kg、0.008 1 mg/kg、0.006 6 mg/kg,定量限 (LOQ) 分别为 0.010 0 mg/kg、0.005 8 mg/kg、0.029 0 mg/kg、0.015 0 mg/kg、0.029 0 mg/kg、0.027 0 mg/kg、0.022 0 mg/kg。

2.5 样品测定

将建立的分析方法应用于苏州东洞庭山茶园土壤样品检测。结果显示,在 16 份土壤样品中,共检出 4 份土壤样品含有高效氯氟氰菊酯,含量分别为 0.010 7 mg/kg、0.007 5 mg/kg、0.013 4 mg/kg、0.008 6 mg/kg; 1 份土壤样品含有氟氯氰菊酯,含量为 0.038 0 mg/kg。其他样品未检测到 7 种拟除虫菊酯类农药。

表 2 7 种拟除虫菊酯类农药在土壤样品中的加标回收率和相对标准偏差 ($n=3$)Table 2 Spiked recoveries and relative standard deviations of seven pyrethroid pesticides in soil samples ($n=3$)

农 药	添加水平 (mg/kg)	回收率 (%)			平均回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
		I	II	III		
甲氰菊酯	0.025	94.1	90.9	96.2	93.6	3.1
	0.100	98.9	101.0	98.3	99.4	1.4
	0.250	99.2	91.1	101.8	97.4	5.7
高效氯氟菊酯	0.010	96.9	90.0	99.5	95.5	5.1
	0.040	98.2	101.8	94.9	98.3	3.5
	0.100	86.2	103.0	102.6	97.3	9.8
氯菊酯	0.050	91.9	96.9	94.1	94.3	2.7
	0.200	98.8	101.2	100.9	100.3	1.3
	0.500	103.5	94.6	99.4	99.2	4.5
氟氯菊酯	0.025	99.0	90.2	96.6	95.3	4.8
	0.100	96.6	103.4	94.6	98.2	4.7
	0.250	89.5	94.9	107.1	97.2	9.3
氯菊酯	0.050	89.3	85.3	100.3	91.6	8.5
	0.200	96.7	103.3	89.9	96.6	6.9
	0.500	103.2	88.4	92.8	94.8	8.0
氰戊菊酯	0.050	95.1	90.4	101.1	95.5	5.6
	0.200	95.9	104.1	86.6	95.5	9.2
	0.500	104.7	87.7	91.2	94.5	9.5
溴氰菊酯	0.050	96.6	93.7	93.9	94.7	1.7
	0.200	96.1	103.9	86.9	95.6	8.9
	0.500	86.4	101.9	99.6	96.0	1.7

3 讨论

3.1 提取条件的选择

由于土壤水分含量低,本研究试验前在 5.0 g 土壤中加入 2.00 ml 超纯水浸润,增大样品的孔径,从而易于提取溶剂的渗入,提高提取效率。目前从土壤中提取拟除虫菊酯类农药残留,常用的溶剂主要有乙腈、丙酮、乙酸乙酯以及不同溶剂的组合等^[14-22]。与丙酮、乙酸乙酯等相比,乙腈渗透性强,对各种极性农药溶解度大^[26],提取效率高,且对基质中的蜡类、脂肪等非极性成分提取能力弱,能够有效减少提取液中杂质,因此选择乙腈作为提取溶剂。由于拟除虫菊酯类农药在酸性条件下比较稳定,在提取溶剂中添加适量乙酸,能够提高目标农药在提取剂中的溶解度和稳定性,使用乙酸-乙腈溶液(体

积比 1:99)提取的农药平均回收率高,且平行性较好。另外,确定乙酸-乙腈溶液(体积比 1:99)用量为 10 ml,即体积相当于 2 倍量的样品质量,既能保证农药的充分提取,又节省试剂,减少环境污染。

超声波提取操作简单,所需时间短,可实现批量样品的同时处理,但超声波在提取过程中会产生热量,过长的超声时间可能会造成拟除虫菊酯类农药分解,降低灵敏度,影响回收率,因此试验前期比较了 5~20 min 的超声时间对土壤添加 7 种拟除虫菊酯类农药的提取效果。结果显示,超声时间为 10~20 min 时 7 种拟除虫菊酯类农药的平均回收率均在 87% 以上,为确保提取充分,本试验选择超声时间为 15 min。

3.2 净化条件的选择

采用 DSPE 净化方法,简单、快速、经济,既可以

省去装柱、过柱及大量溶剂洗脱等步骤,实现样品的快速制备,同时也降低了待测农药损失的可能性,使检测结果更接近真实值。PSA可以有效去除土壤中糖类、脂肪酸、金属离子、极性色素等干扰物质,而C18去除土壤中维生素、甾醇、油脂和弱极性色素的能力较强,且对目标物质的吸附作用小,因此选用PSA和C18 2种混合吸附剂进行分散固相萃取净化。试验前期比较了20~250 mg PSA和20~250 mg C18的净化效果及对目标农药回收率的影响,发现当PSA和C18用量低于150 mg时,对7种拟除虫菊酯类农药几乎没有干扰,回收率均在90%以上。为最大程度地净化样品提取液并保证回收率,本试验选择PSA和C18用量均为150 mg。

3.3 基质效应

基质效应^[27]是指样品基质中的某些共提取物组分对待测物测定值的影响。在农药残留的色谱分析中,大多数农药表现出不同程度的基质增强效应^[28],即相同浓度的农药在基质中的响应值比其在纯溶剂中的高,一般认为是样品中基质成分的存在减少了色谱系统活性位点与待测物分子作用的机会,使得待测物检测信号增强。本试验结果显示,除了甲氰菊酯、高效氯氟氰菊酯的基质效应不明显外,其他5种拟除虫菊酯类农药都存在不同程度的基质增强效应。故在用外标法定量时,采用空白土壤净化液配制待测农药的标样,以消除基质干扰,减少误差。

3.4 茶园土壤中菊酯类农药的残留状况

供试土壤样品的检测结果显示,被检茶园土壤中存在一定的拟除虫菊酯类农药残留,残留物主要为高效氯氟氰菊酯和氟氯氰菊酯。由于目前中国没有制定拟除虫菊酯类农药在土壤中的残留限量标准,因此,无法判定此类农药在土壤中的残留超标情况及土壤环境等级。如以《土壤环境质量标准》(GB15618-1995)^[29]中有机氯农药残留量为参考,被检茶园土壤中的拟除虫菊酯类农药残留量不高,低于土壤环境质量一级标准(≤ 0.05 mg/kg)。但是,拟除虫菊酯类农药因其脂溶性强而长期吸附于土壤中,造成土壤环境污染,因此在环境中的残留问题应引起重视。同时,在茶园使用此类农药时,应遵守良好的农业操作规范,严格按照推荐剂量和次数使用,并注意其使用方法。

参考文献:

- [1] 黄臻,朱庆. 卫生用拟除虫菊酯杀虫剂的开发与应用[J]. 上海农业学报,2003,19(1):71-75.
- [2] 孙克坊,周勤,周金钱,等. 微量菊酯类农药对家蚕毒性的调查初报[J]. 蚕桑通报,2002,33(3):27-29.
- [3] 谢涛,熊丽,王奎,等. 拟除虫菊酯类杀虫剂对鱼类的毒性研究[J]. 生物学教学,2005,30(7):47-49.
- [4] 徐斐,赵洁,曹慧,等. 拟除虫菊酯类农药的酶水解研究进展[J]. 东北农业大学学报,2012,43(7):1-5.
- [5] 柳荣军,孙建辉. 拟除虫菊酯类农药中毒61例[J]. 实用医药杂志,2014,31(8):766.
- [6] SINHA G, AGRAWAL A K, ISLAM F, et al. Mosquito repellent (pyrethroid-based) induced dysfunction of blood-brain barrier permeability in developing brain[J]. International Journal of Developmental Neuroscience, 2004, 22(1): 31-37.
- [7] KOLACZINSKI J H, CURTIS C F. Chronic illness as a result of low-level exposure to synthetic pyrethroid insecticides: a review of the debate[J]. Food and Chemical Toxicology, 2004, 42(5): 697-706.
- [8] 邴欣,汝少国. 四种拟除虫菊酯类农药的环境雌激素活性研究[J]. 中国环境科学,2009,29(2):152-156.
- [9] FARAG A T, GODA N F, SHAABAN N A, et al. Effects of oral exposure of synthetic pyrethroid, cypermethrin on the behavior of F1-progeny in mice[J]. Reproductive Toxicology, 2007, 23(4): 560-567.
- [10] RODRIGUEZA H, TAMAYOA C, INOSTROZA J, et al. Cypermethrin effects on the adult mice seminal glands[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2009, 72(2): 658-662.
- [11] 秦文秀,颜冬云,刘艳秦,等. 卤素拟除虫菊酯毒理学研究进展[J]. 农药,2009,48(6):394-398.
- [12] BABINA K, DOLLARD M, PILOTTO L, et al. Environmental exposure to organophosphorus and pyrethroid pesticides in South Australian preschool children: a cross sectional study[J]. Environment International, 2012, 48(1):109-120.
- [13] 李玲玉,刘艳,颜冬云,等. 拟除虫菊酯类农药的降解与代谢研究进展[J]. 环境科学与技术,2010,33(4):65-71.
- [14] 何基伍,杨婷婷,杨云秋,等. 土壤中联苯菊酯样品不同制备方法比较研究[J]. 现代农业科技,2014(21):119-120.
- [15] 谢湘云,沈爱斯,叶江雷,等. 固相萃取小柱净化-气相色谱法测定土壤和沉积物中有机氯和拟除虫菊酯类农药残留[J]. 环境化学,2006,25(3):347-350.
- [16] 陈莉,章钢娅,靳伟,等. 土壤中拟除虫菊酯类残留农药的气相色谱测定方法研究[J]. 土壤学报,2006,43(5):764-771.
- [17] 赵亮,龚道新,方平,等. 菜地土壤中3种拟除虫菊酯类农药的多残留分析[J]. 农药,2013,52(2):114-115.
- [18] 李俊,肖雅雯,王震,等. 加速溶剂萃取-气相色谱/质谱法同时测定土壤中拟除虫菊酯类等18种农药残留[J]. 岩矿测试,2011,30(5):590-595.

- [19] 买光熙,李卫建,刘潇威,等. 土壤中有机关氯及拟除虫菊酯类农药的多残留分析技术[J]. 农业环境与发展,2006(6):63-66.
- [20] 张志勇,余向阳,王冬兰,等. 水和土壤中3种拟除虫菊酯类农药残留的分析方法[J]. 江苏农业学报,2009,25(2):416-420.
- [21] 尹可锁,张雪燕,徐汉虹,等. 滇池周边农田中拟除虫菊酯农药残留研究[J]. 西南农业学报,2011,24(4):1367-1371.
- [22] 吴萍,施海燕,韩志华,等. 浓硫酸纯化-气相色谱法测定土壤中拟除虫菊酯农药残留[J]. 土壤,2008,40(5):744-749.
- [23] ANASTASSIADES M, LEHOTAY S J, STAJNBAHER D, et al. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and 'dispersive solid-phase extraction' for the determination of pesticide residues in produce [J]. Journal of AOAC International, 2003, 86(2): 412-431.
- [24] CIEŠLIK E, SADOWSKA-ROCIEK A, RUIZ J M M, et al. Evaluation of QuEChERS method for the determination of organochlorine pesticide residues in selected groups of fruits[J]. Food Chemistry, 2011, 125(2): 773-778.
- [25] 易江华,段振娟,方国臻,等. QuEChERS方法在食品农兽药残留检测中的应用[J]. 中国食品学报,2013,13(2):153-158.
- [26] MAŠTOVSKÁ K, LEHOTAY S J. Evaluation of common organic solvents for gas chromatographic analysis and stability of multiclass pesticide residues[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1040(2): 259-272.
- [27] POOLE C F. Matrix-induced response enhancement in pesticide residue analysis by gas chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1158(1-2): 241-250.
- [28] 贺利民,刘祥国,曾振灵. 气相色谱分析农药残留的基质效应及其解决方法[J]. 色谱,2008,26(1):98-104.
- [29] GB15618-1995 土壤环境质量标准[S].

(责任编辑:孙宁)