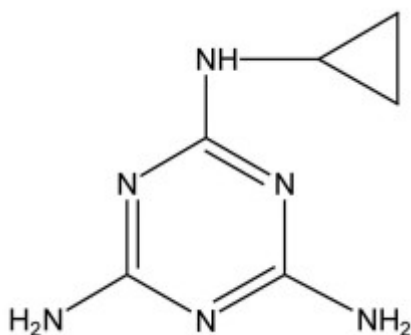


蔬菜中灭蝇胺的提取与检测

背景

灭蝇胺 (Cyromazine) 又名环丙氨嗪, 属高效、低毒、含氮杂环类杀虫剂, 可有效防治蔬菜上的潜蝇。农药的滥用会引起蔬菜中灭蝇胺残留量过高的问题, 因此农业部标准 NY/T 1725-2009 提供了检测灭蝇胺的前处理方法和液相色谱方法。但普遍反馈这个方法在实际操作中会出现操作步骤繁琐、回收率低、杂质干扰大等问题, 特别是在样品提取过程中因样品称取量大, 提取液只需吸取提取液体积的 1/10 进行后续处理, 在吸取过程中不可避免会有损失; 在提取过程中使用到有机相, 必须借助旋转蒸发方法去除有机相, 这一操作也会损失一部分目标物; 并且固相萃取方法使用了 15 mL 洗脱液进行洗脱, 洗脱液体积过大, 若使用旋转蒸发方法, 目标物再次损失, 而直接氮吹至干所需时间又过长。另外, 常规的氨基分析柱针对基质里面的干扰组分与灭蝇胺的分离也会有影响, 造成测定样品的假阳性。因此, 前处理方法和分析柱的优化成为灭蝇胺检测至关重要的一步, 纳谱分析从样品提取到固相萃取方法, 再到液相色谱方法给出了一套整体解决方案, 助您在灭蝇胺检测过程中, 有效提取、快速萃取、高度分离。



灭蝇胺结构式

适用范围

参考农业部标准 NY/T 1725-2009, 优化了样品提取方法和固相萃取方法。本方法适用于豇豆、黄瓜、番茄、菜豆、甘蓝、大白菜、芹菜、萝卜等蔬菜中灭蝇胺残留量的测定。

实验步骤

1、样品制备

参考农业部标准 NY/T 1725-2009 样品提取方法, 并加以优化。称取样品 2 g (准确至 ±20 mg) 于 50 mL 离心管中, 加入提取液 20 mL (提取液可咨询当地销售), 涡旋混合 30 s, 超声 10 min, 以 4000 r/min 离心 10 min, 取上清液, 残渣和离心管再加提取液 5 mL, 以 4000 r/min 离心 10 min, 取上清液, 重复两次, 合并三次上清液备用。

2、净化

SPE 柱活化: 分别选择硅胶基质的 SelectCore SCX 500mg/6mL 固相萃取柱和聚合物基质的 SelectCore MCX 150mg/6mL, 依次使用 5.0 mL 甲醇、5.0 mL 水活化;

上样: 加入步骤 1 中制备好的全部上清液, 弃去流出液;

淋洗: 依次使用 5.0 mL 水、5.0 mL 甲醇淋洗, 弃去淋洗液, 并抽干小柱;

洗脱: 用 6.0 mL 5%氨水甲醇溶液洗脱, 收集全部洗脱液;

洗脱液于 50 °C 氮气下吹干, 用 1 mL 97%乙腈水溶液溶解残余物, 涡旋混匀, 过 0.45 μm 微孔有机滤膜, 供高效液相色谱仪测定。

3、液相色谱仪器条件

Column: ChromCore NH₂-L 5 μm

Dimension: 4.6×250 mm

Mobile Phase: 97/3 v/v ACN/H₂O

Flow Rate: 1.0 mL/min

Temperature: 35 °C

Injection: 10 μL

Detection: UV 215 nm

实验谱图及加标回收率数据

实验谱图

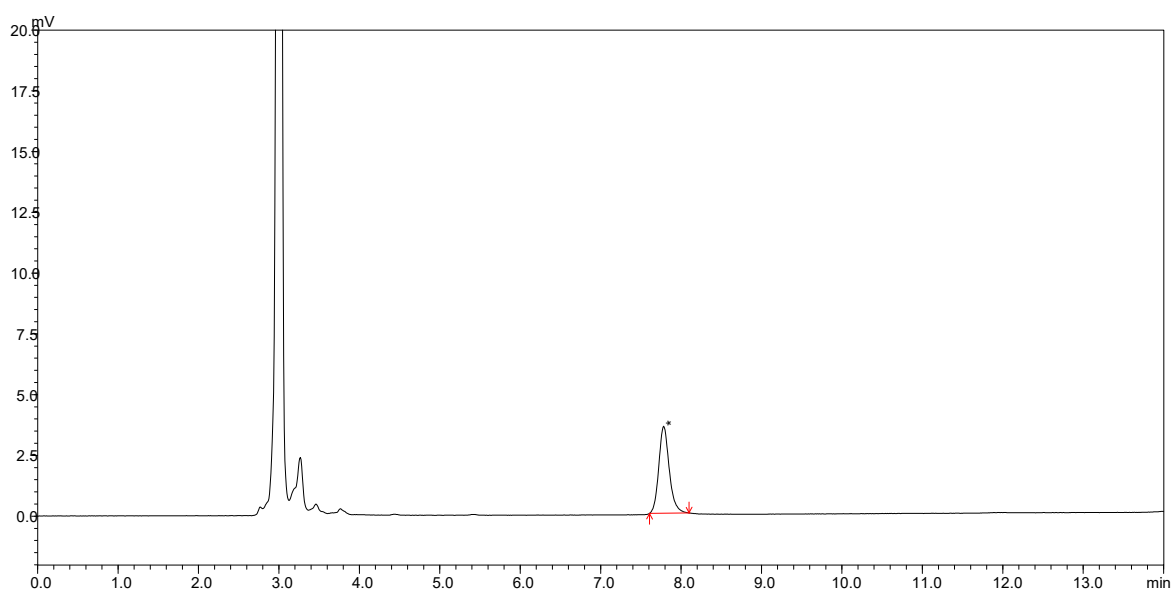


图 1: 灭蝇胺标准品色谱图 (0.2 μg/mL)

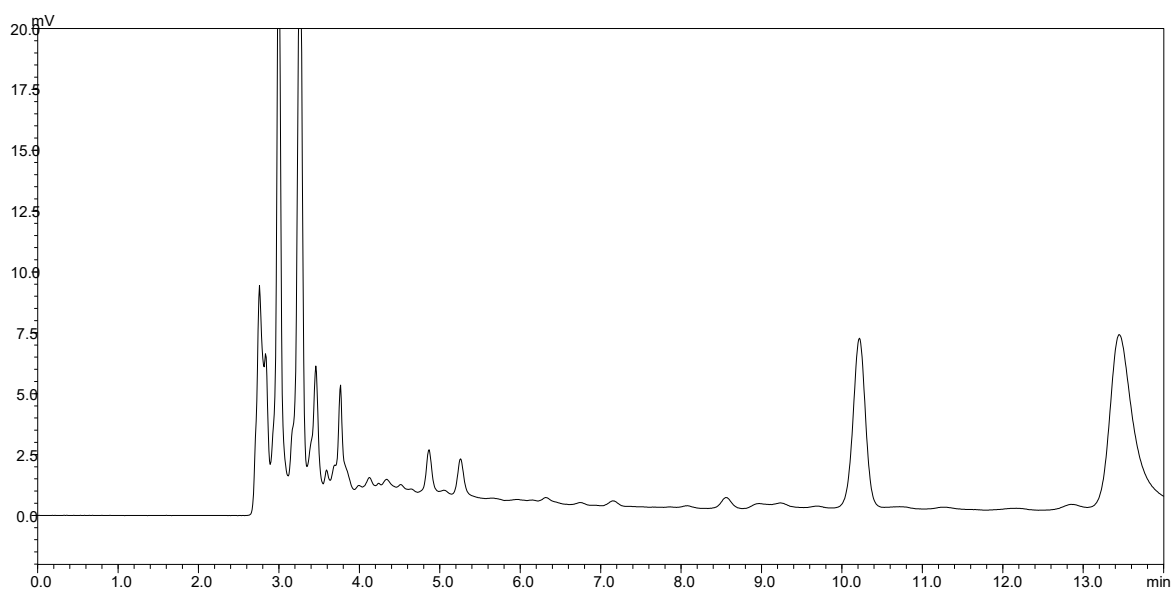


图 2: 豇豆样品经 MCX 固相萃取柱净化色谱图

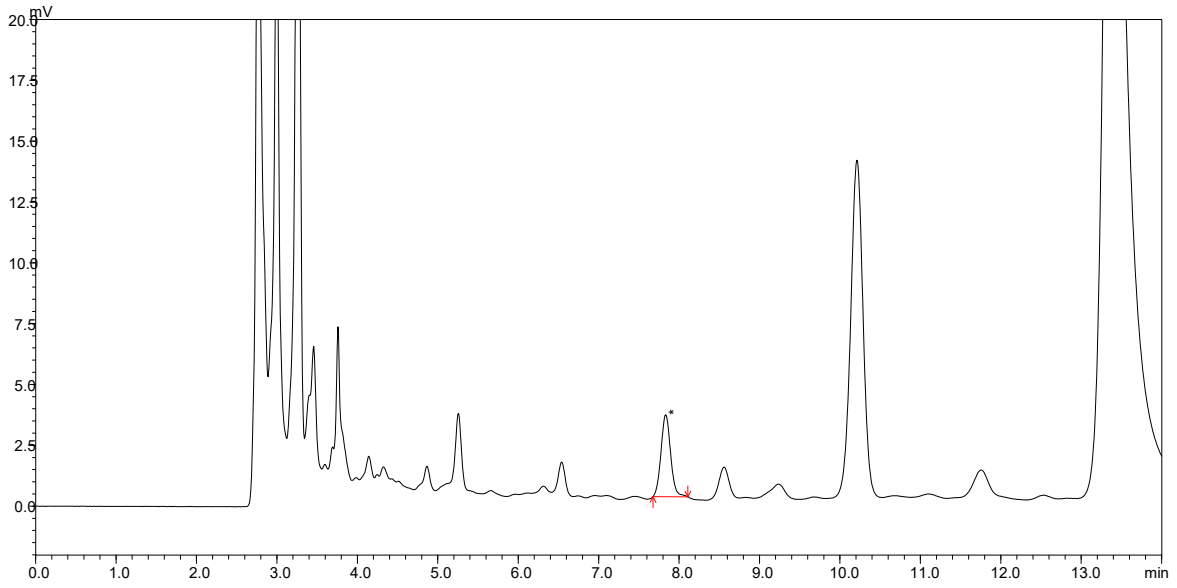


图 3: 豇豆样品加标 (加标量 0.1 mg/kg) 经 MCX 固相萃取柱净化色谱图

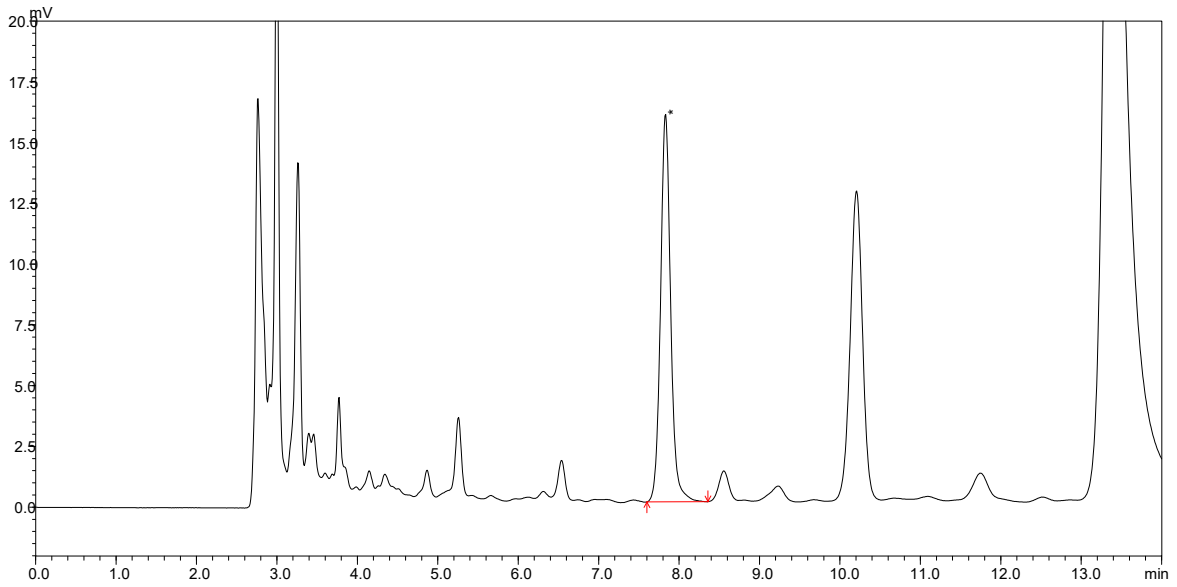


图 4: 豇豆样品加标 (加标量 0.5 mg/kg) 经 MCX 固相萃取柱净化色谱图

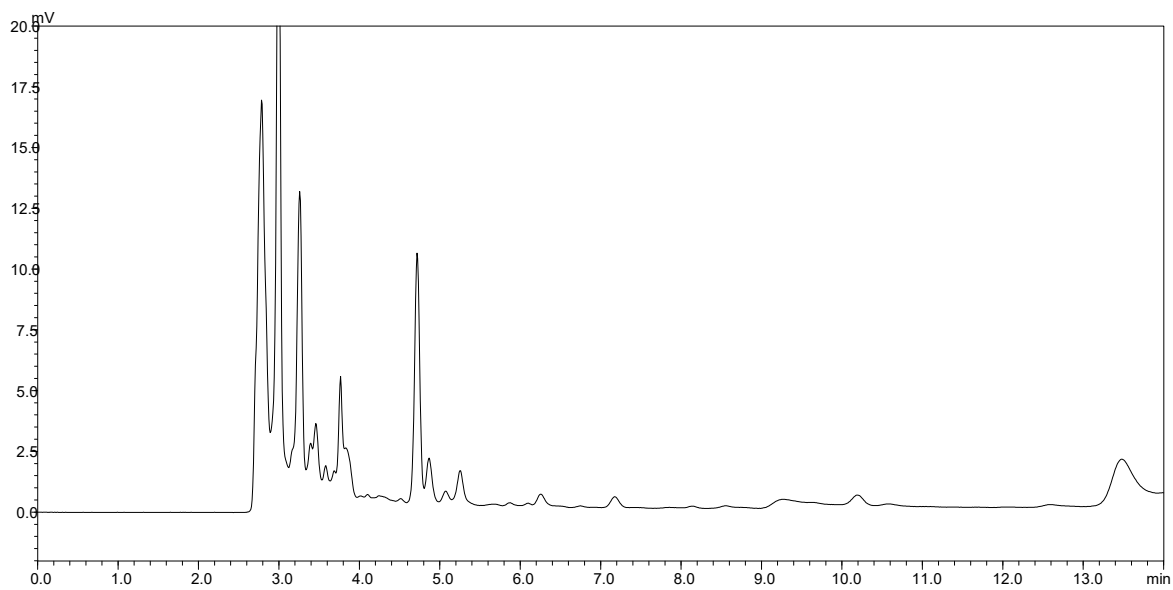


图 5: 豇豆样品经 SCX 固相萃取柱净化色谱图

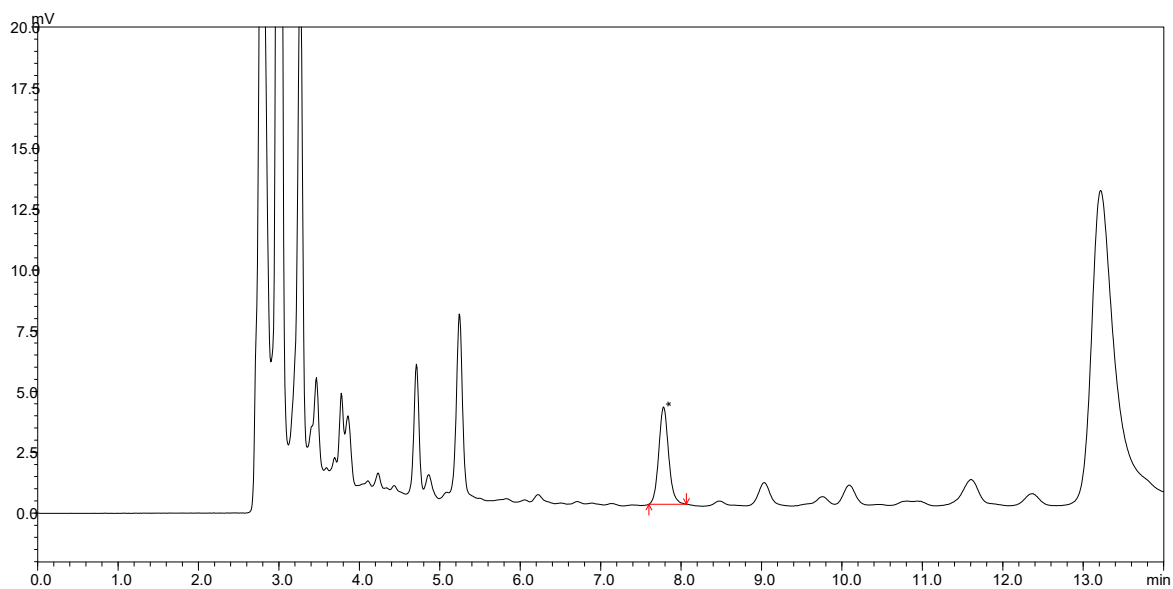


图 6: 豇豆样品加标（加标量 0.1 mg/kg）经 SCX 固相萃取柱净化色谱图

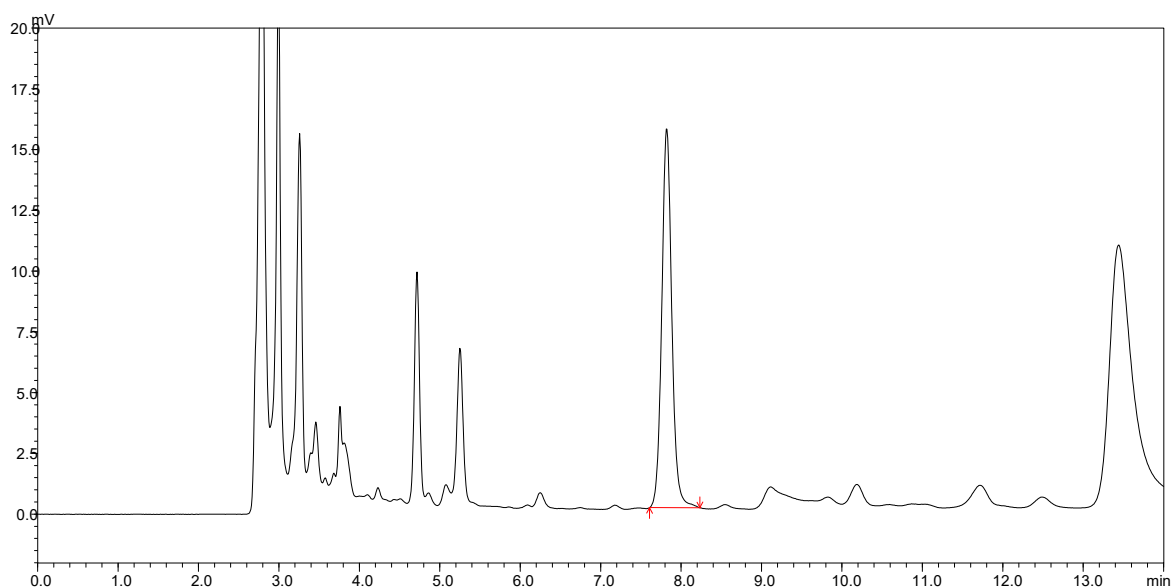


图 7: 豇豆样品加标 (加标量 0.5 mg/kg) 经 SCX 固相萃取柱净化色谱图

加标回收率数据

加标量	MCX	SCX
0.1 mg/kg	93.62%	87.45%
0.5 mg/kg	92.08%	89.59%

实验结论

提取方法经优化后, 全部提取液均上样至固相萃取柱上, 避免了因吸取部分提取液而导致的损失问题, 并且使用了一定量的提取液清洗离心管和残渣, 再次减少了目标物的损失。固相萃取柱过程中使用到的溶剂较为常见, 洗脱液体积 6 mL, 氮吹所需时间较短, 加快了实验进程。

实验过程中对比了农业部标准和国标中使用到的固相萃取柱, 聚合物基质的强阳离子交换柱 MCX 和硅胶基质的强阳离子交换柱 SCX 对豇豆样品、豇豆加标样品进行净化处理, 并测定回收率, 回收率均符合检测要求。

聚合物基质的强阳离子交换柱 MCX 因具备亲水亲脂特性, 操作过程中只需自重力法滴速就能满足要求, 整个固相萃取净化过程所需时间大约 30min, 并且回收率良好。硅胶基质的强阳离子交换柱 SCX 滴速较慢, 实验操作所需时间较长, 大约 1 小时 30min 到 2 小时之间。建议优先选择聚合物基质的 SelectCore MCX 150mg/6mL 进行净化。

常规的氨基分析柱针对基质里面的干扰组分与灭蝇胺的分离有影响, 会造成测定样品的假阳性, 采用纳谱分析 ChromCore NH2-L 色谱柱分离, 在灭蝇胺目标位置无干扰组分, 检测结果更可靠。