

研究简报

毛细管气相色谱法测定鱼体内甲氰菊酯

吴文忠 徐 盈 张甬元

(中国科学院水生生物研究所, 武汉 430072)

RESIDUE OF MEOTHRIN IN FISH SAMPLES DETERMINED BY CAPILLARY GAS CHROMATOGRAPHY

Wu Wenzhong, Xu Ying and Zhang Yongyuan

(Institute of Hydrobiology, The Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072)

关键词 甲氰菊酯, 鱼, 残留测定

Key words Meothrin, Fish, Residual analysis

甲氰菊酯(Fenpropathrin), 俗名 Meothrin, 日本住友公司生产, 化学名称: Cyclopropane carboxylic acid 2,2,3,3—tetramethyl—cyano (3—phenoxyphenyl) methyl ester, 属于拟除虫菊酯类高效低毒农药。有关甲氰菊酯在水、土壤和植物中净化及分析方法国内外已有不少研究^[1-3], 但甲氰菊酯在鱼体内的分析却未见报道。

本文采用丙酮超声抽提、石油醚萃取, 样品经弗罗里土—氧化铝双层色谱柱净化, 用带⁶³Ni 电子捕获检测器的气相色谱仪对草鱼、鲢鱼和鲤体内的甲氰菊酯含量进行测定。利用开口毛细管柱的高分辨率, 使鱼体内的杂质干扰与甲氰菊酯达到了很好的分离, 从而为进一步研究甲氰菊酯在水环境中的行为创造了良好的条件。

1. 材料和方法

1.1 仪器与试剂 惠普 5890A 型气相色谱仪, 带⁶³Ni—ECD 检测器, 惠普 3396A 型积分仪; 江苏盐城高速自控组织捣碎机; 西德产超声波清洗器; 瑞典产旋转浓缩仪等。

丙酮, A. R. 级; 石油醚, A. R. 级(60—90℃)沸程, 用浓硫酸磺化后使用; 无水硫酸钠, A. R. 级; 弗罗里土(60—100 目), 氧化铝(100—200 目), 两种吸附剂都在 130℃ 下活化 6hr, 冷却后用 5%(W/W)超纯水去活化备用; 洗脱液, 石油醚—乙酸乙酯(20 : 1, V/V)。以上试剂使用前须经气相色谱检查空白值。

甲氰菊酯标准品: 自行制备, 将日本住友公司生产的 20% 农用甲氰菊酯乳油, 经破乳, 层析提纯, 苯重结晶后得到。经气相色谱分析鉴定, 自制标准纯度高于日本住友公司提供的标样(>90%)。

储备液, 含甲氰菊酯 $1 \times 10^{-3} \mu\text{g} / \text{ml}$ 丙酮液; 工作液, 含甲氰菊酯 $1 \times 10^{-6} \mu\text{g} / \text{ml}$ 丙酮液。

1.2 提取 取 8—10cm 草鱼为材料, 整体置于组织捣碎机中匀浆。称取匀浆物 10.0g, 加入 25ml 丙酮, 添加 1ml $1 \times 10^{-6} \mu\text{g} / \text{ml}$ 甲氰菊酯丙酮液, 搅拌 1—2min, 然后在超声波中超声 3—5min。用布氏

本课题系淡水生态与生物技术国家重点实验室资助
1995 年 9 月 7 日收到。

漏斗抽滤残渣后,经 3×15ml 丙酮洗涤三次。合并丙酮抽提液并转入分液漏斗中,加入 20ml 石油醚,100ml 2%硫酸钠水溶液(W/W)提取 1min,静置分层。下层水相再用 20ml 石油醚提取一次,合并石油醚,经无水硫酸钠小柱干燥后,旋转蒸发至近干,再用高纯氮吹干,定容在 1ml 石油醚中,待柱层析净化。

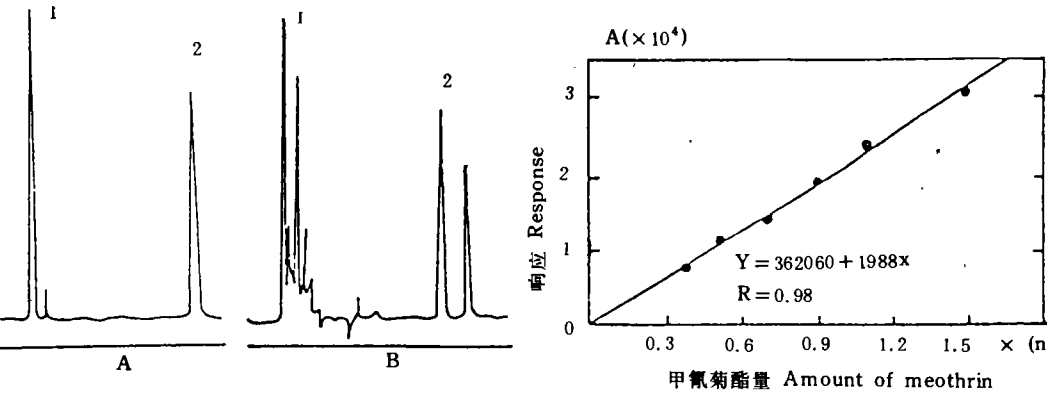
1.3 净化 本文采用柱层析方法净化,层析柱规格为: $\phi 1 \times 25\text{cm}$,带聚四氟乙烯活塞,柱的下端放入 Waters 公司生产 SEP-PAK 小柱垫片,湿法装柱。下层装入 10cm 5%水去活化氧化铝,再装入 10cm 5%水去活化佛罗里土,上端加 5cm 无水硫酸钠,然后用 SEP-PAK 小柱垫片盖住上端。

用 10ml 石油醚进行预淋洗,待洗脱液刚进入柱面时,即加入样品,然后用石油醚-乙酸乙酯(20:1)作淋洗液,在样品提取液移入柱面时开始淋洗,洗脱 20ml 后开始收集,共收集 18ml 淋出液于旋转蒸发器中,在 50℃时减压浓缩至近干,再用高纯氮吹干,定容至 1ml 石油醚中,供气相色谱分析。

1.4 色谱分析 色谱条件: 色谱柱 HP Ultral (Cross-Linked Methyl Silicone Gum)25×0.32mm ($df=0.52\mu\text{m}$)开口毛细管柱: 柱温 250℃,检测器温度 280℃;气化室温度 280℃;载气为高纯氮气(99.9998%),分流比为 70:1。

1.5 定量方法 采用色谱外标法,通过积分仪设置校正表自动计算定量。在上述操作条件下甲氰菊酯的保留时间为 17' 25.5",能与杂质峰很好的分离(图 1)。

在标准品与样品量进样体积相同时,计算公式为: 甲氰菊酯($\mu\text{l}/\text{ml}$)= $A/A_0 \times C_0(\mu\text{g}/\text{ml})$ 。其中, A:样品响应峰面积; A_0 :标准样品响应峰面积; C_0 :标样浓度。



A: 标准样品 Standard B: 鱼样 Fish
1[#]峰:溶剂 Solvent
2[#]峰:甲氰菊酯 2[#] peak: Meothrin

图 1 甲氰菊酯气相色谱图
Fig. 1 Gas chromatogram of Meothrin

图 2 甲氰菊酯线性回归曲线
Fig. 2 The linear regression curve of Meothrin

2. 结果与讨论

2.1 方法的灵敏度和线性响应范围

表 1 鱼体内甲氰菊酯添加回收率
Tab. 1 Fortified recovery of meothrin in fish

样品名称 sample	添加量(μg) fortified amount	次数 times	平均回收率 $\bar{X} \pm S\%$	变异系数 C. V.
草鱼 <i>Ctenopharyngodon idellus</i>	0.1	11	86.37 ± 4.45	0.051
鲢鱼 <i>Hypophthalmichthys molitrix</i>	0.1	11	89.57 ± 5.37	0.059
鲤鱼 <i>Cyprinus carpio</i>	0.1	11	88.33 ± 5.55	0.062

实验表明,甲氰菊酯的最小检测量为 6.4×10^{-12} g,甲氰菊酯标准样品含量与峰面积的线性响应范围为 0.3—1.5ng。

2.2 方法的准确性和精密度

本方法准确度用添加回收率表示。在未被甲氰菊酯污染的草鱼、鲢鱼和鲤鱼体内,添加已知浓度为 1×10^{-8} $\mu\text{g} / \text{ml}$ 的丙酮标准液,按上述方法测定回收率(表 1)。

方法精密度用 11 次平均添加回收率的变异系数来表示,其结果见表 1。

因此,本方法的灵敏度、精确度和精密度均达到了目前农药残留分析的技术要求,在 0—1.5ng 线性范围内可得到准确的分析结果。

参 考 文 献

- [1] Shigeyuki Sakaue et al., Gas chromatographic determination of Esfes Valerate (Sumi- α) in technical preparations, *Agric. Biol. Chem.* 1987, **51**(6), 1671—1673.
- [2] Nahiro Takahashi et al., Photodegradation of the pyrethroid insecticide Fenpropathrin in water, on soil and on foliage, *Pestic. Sci.* 1985, **16**, 119—131.
- [3] Shigeyuki Sakaue et al., Gas chromatographic and high performance liquid chromatographic determination of a new pesticide, Fenpropathrin (S-3206) and its formulations, *Agric. Biol. Chem.* 1982, **46**(3), 2165—2167.