

CSCD 来源期刊
全国中文核心期刊
中国科技核心期刊
中国农业核心期刊

ISSN 1000-3924
CN 31-1405/S



上海农业学报

Shanghai Nongye Xuebao

ACTA AGRICULTURAE SHANGHAI

第 32 卷

第 2 期

Vol. 32

No. 2

2016

上海市农业科学院 主 办
上海市农学会

Sponsored by

Shanghai Academy of Agricultural Sciences
Shanghai Agricultural Sciences Society



上海农业学报

第三十二卷

第二期

二〇一六年三月

上海市农业科学院

上海市农学会

上海农业学报

(双月刊,1985年创刊)

第32卷 第2期

主任委员	吴爱忠
副主任委员	王国忠 赵京音(常务)
编委	王国忠 叶正文 吕卫光 朱为民 朱建华 孙超才 沈寅寅 宋祥甫 李林峰 李建颖 李洪金 李家乐 杨长锁 余纪柱 吴爱忠 张志国 张劲松 张秋兴 张德福 陆文玉 陆峥嵘 陈德明 罗利军 周 强 施 忠 施建春 赵志辉 赵京音 俞菊生 姚泉洪 姚麒麟 顾晓君 顾建人 顾燕芬 钱非凡 钱益芳 黄剑华 梅国红 董彦君 蔡 润 谭 琦 魏 华 (以上全以姓氏笔划为序)
编辑部成员	李林峰 王晓华 程智强 闫其涛 张 睿
主 管	上海市农业委员会
主 办	上海市农业科学院 上海市农学会
承 办	上海市农业科学院农业科技信息 研究所
协 办	上海市农业技术推广服务中心 上海农林职业技术学院 上海市农场管理局农业技术中心 奉贤区农业技术推广中心 浦东新区农业技术推广中心 闵行区农业技术服务中心 嘉定区农业技术推广服务中心 宝山区农业技术推广中心 崇明县农业技术推广中心 松江区农业技术推广中心 青浦区农业技术推广服务中心 金山区农业技术推广中心
编辑出版	《上海农业学报》编辑部 (上海市金齐路1000号, 201403) 电话:021-52235461 021-62202980 E-mail: xx6@saas. sh. cn 网址: www.nyxb.sh.cn
出版日期	3月30日(公开发行)
印刷	上海万卷印刷有限公司
国内总发行	上海市邮政局报刊发行局
国内订购处	国内各邮政局
国外总发行	中国出版对外贸易总公司 (北京782信箱, 邮政编码100011)
中国标准连续出版物号	ISSN 1000-3924 CN 31-1405/S
国内邮局发行代号	4-523
广告经营许可证号	3101124000005
定价	10.00元

目 次

研究报告

源于大麦小孢子突变体的苗期耐盐性研究	黄亦辰 高润红 何 婷 郭桂梅 陈志伟 徐红卫 刘成洪(1)
高温闷棚防治黄瓜白粉病及其对黄瓜生长和生理代谢的影响	王 平 张红梅 金海军 丁小涛 余纪柱 朱月林(7)
转柃柳冷适应蛋白基因水稻的获得及抗冷性分析	符 楠 殷奎德 郭晓红 刘 芳 吕艳东(14)
猪瘟疫苗冻干保护剂的筛选及免疫效果评价	李 星 陶 洁 殷秀辰 张清真 熊年年 刘惠莉(19)
花菜叶替代部分日粮对肉鹅生长性能、血清生化指标和酶活性的影响	王惠影 刘 毅 龚绍明 王 翠 杨云周 何大乾(24)
日粮添加硒对热应激条件下蛋鸡相关生理生化指标及 HSP70 mRNA 表达的影响	薛惠琴 涂尾龙 熊慧慧 杭怡琼 肖长峰 蔡 旋 卢永红(28)
来源于 <i>Kosakonia radicincitans</i> 的新型植酸酶基因通过密码子优化在毕赤酵母中高效表达	李大为 付晓燕 赵 伟 王苑嫻 何永梅 彭日荷 姚泉洪(33)
不同地理来源的球孢白僵菌对甜菜夜蛾幼虫的致死效应	周今一 杨俊华 蒋杰贤(39)
上海绿叶菜田杂草发生为害特点及其对产量的影响	田志慧 赵胜荣 路凤琴 朱建文 倪 江(43)
粳稻‘越光’直播栽培条件下的生态适应性研究	赵 理 王新娟 尚梅花 史春余(48)

朝天椒种质主要农艺性状及产量差异性分析	李 伟	曾朝芳	张万萍	徐彦军
	耿广东	姚 鹏	胡仕军	孙美静(56)
农药及空间大小对桃蚜翅型分化的影响	余月书	郑绵婵	唐 莉	(61)
氮肥运筹对小麦农艺性状、产量与产量结构的影响	陈 旭	张秋丽	周锋利	
	顾远帆	沈 纯	王依明	李秀玲(65)
茶园土壤中有机磷农药的分散固相萃取-气相色谱测定	刘腾飞	杨代凤	董明辉	顾俊荣(70)
RP-HPLC 法测定人工虫草中 5 种核苷类成分的含量	冯 璐	马 辰	李 彤	(75)
正交试验优化苞叶雪莲超临界 CO ₂ 萃取工艺及萃取物 GC-MS 分析	朱奎德	白 雪		
	赵 英	卢永昌	李海丽	(80)
内源多胺含量在砂梨果实发育过程中的变化研究	李 璇	周京一	王秀敏	李为福(85)
盐胁迫对金森女贞生理特征的影响	宋盈颖	张饮江	李博炎	张雨婷
			贺珊珊	(89)
基于 ThinkPHP 框架的水稻高产栽培专家系统设计与实现	黄攀攀	陈 旭	钱婷婷	李琳一(94)
上海实施生猪科技入户工程成效分析	涂尾龙	曹建国	吴华莉	施建春(99)
企业经营者绩效考核指标体系的构建研究	陆天华	虞紫燕	蒋书洪	李 明
			王建明	(105)
我国粮食供给对外部市场依赖性分析			瞿冬栋	胡麦秀(111)
江苏省 M 镇农户城乡一体化动迁安置满意度实证分析			孙佳伟	陈廷贵(117)
我国蔬菜对外贸易的比较优势动态研究——基于 NRCA 方法的分析			车 斌	李英娇(122)
种子精加工技术在青菜生产上的应用研究初报	姚东伟	李 明	吴凌云	陈利明(130)
小麦新品种‘光明麦 2 号’高产栽培技术研究	许建华	黄 俭	苏 晖	王 萃
	余飞宇	王冬兰	景 阳	汪江涛(134)

文献综述

无人机遥感在作物监测中的应用与展望	陈 雯	武 威	孙成明	
	陈 晨	王 瑞	刘 涛	(138)
泥鳅掘洞行为生态的研究进展	王金庆	周文宗	张娟琴	
	张翰林	李双喜	郑宪清	吕卫光(144)

研究简报

HPLC 法测定小米 α-生育酚含量	王凌云	马海莲	宋晋辉	
	瓮巧云	袁进成	刘颖慧	赵治海(150)
树脂包膜缓释肥在机插杂交稻上的肥效初探	王 华	朱 萍	顾艾节	
	顾建芹	周士良	汤梅林	刘璇菁(153)

ACTA AGRICULTURAE SHANGHAI

(Bimonthly, Started in 1985)

Vol. 32 No. 2

Chairman:

WU Ai-zhong

Vice Chairmen:

WANG Guo-zhong

ZHAO Jing-yin(Executive)

Members of Editorial Board:

WANG Guo-zhong	YE Zheng-wen
LU Wei-guang	ZHU Wei-min
ZHU Jian-hua	SUN Chao-cai
SHEN Yin-yin	SONG Xiang-fu
LI Lin-feng	LI Jian-ying
LI Hong-jin	LI Jia-le
YANG Chang-suo	YU Ji-zhu
WU Ai-zhong	ZHANG Zhi-guo
ZHANG Jin-song	ZHANG Qiu-xing
ZHANG De-fu	LU Wen-yu
LU Zheng-rong	CHEN De-ming
LUO Li-jun	ZHOU Qiang
SHI Zhong	SHI Jian-chun
ZHAO Zhi-hui	ZHAO Jing-yin
YU Ju-sheng	YAO Quan-hong
YAO Qi-lin	GU Xiao-jun
GU Jian-ren	GU Yan-fen
QIAN Fei-fan	QIAN Yi-fang
HUANG Jian-hua	MEI Guo-hong
DONG Yan-jun	CAI Run
TAN Qi	WEI Hua

Editor Staff:

LI Lin-feng	WANG Xiao-hua
CHENG Zhi-qiang	YAN Qi-tao
ZHANG Rui	

Administrated by

Sponsored by

Undertaken by

Edited and Published by

Publication date

Printed by

Domestic Distributor

Domestic Subscription by

General Oversea

Publisher

Shanghai Agricultural Committee
Shanghai Academy of Agricultural Sciences
Shanghai Agricultural Sciences Society
Agricultural Information Institute of
Science and Technology,
Shanghai Academy of Agricultural Sciences
Editorial Office of Acta Agriculturae
Shanghai(1000 Jinqi Road, Shanghai
201403, China)
Tel:021-52235461
021-62202980
E-mail: xx6@saas.sh.cn
http://www.nyxb.sh.cn
30th Mar.
Shanghai Wanjuan Printing Co., Ltd.
Shanghai Post Office
Local Post Office
China General Publication Foreign
Trade Corporation
(Beijing Post Box No. 782, Post Code:
100011)

CONTENTS

Research Reports

Study on the salt tolerance of mutants derived barley microspores

at seedling stage HUANG Yi-chen,GAO Run-hong,

HE Ting,GUO Gui-mei,CHEN Zhi-wei,

XU Hong-wei,LIU Cheng-hong,HUANG Jian-hua (1)

Effects of high temperature treatment on powdery mildew control,

growth,physiological mechanisms of cucumber(*Cucumis sativus* L.)

..... WANG Ping,ZHANG Hong-mei,JIN Hai-jun,

DING Xiao-tao,YU Ji-zhu,ZHU Yue-lin (7)

Obtainment of transgenic rice with cold acclimation protein gene

from *Tamarix hispida* and analysis of its cold-resistance

..... FU Nan,YIN Kui-de,

GUO Xiao-hong,LIU Fang,LV Yan-dong (14)

Screening of freeze-drying protectants of swine fever virus vaccine

and effect evaluation for oral immunization LI Xing,

TAO Jie,YIN Xiu-chen,

ZHANG Qing-zhen,XIONG Nian-nian,LIU Hui-li (19)

Effects of diet substituted partly with cauliflower leaves on geese's

growth performance,serum biochemical indexes and enzyme activ-

ities WANG Hui-ying,LIU Yi,GONG Shao-ming,

WANG Cui,YANG Yun-zhou,HE Da-qian (24)

Effects of adding Se to diet on some physiological and biochemical

indexes and HSP70 mRNA expression of laying hens under heat

stress XUE Hui-qin,TU Wei-long,XIONG Hui-hui,

HANG Yi-qiong,XIAO Chang-feng,CAI Xuan,LU Yong-hong (28)

Codon optimization of a novel phytase gene from *Kosakonia radicin-*

citans for high-level expression in *Pichia pastoris*

..... LI Da-wei,FU Xiao-yan,ZHAO Wei,WANG Yuan-yuan,

HE Yong-mei,PENG Ri-he,YAO Quan-hong (33)

The lethal effect of *Beauveria bassiana* from different geological loca-

tions on the larvae of beet armyworm ZHOU Jin-yi,

YANG Jun-hua,JIANG Jie-xian (39)

Occurrence and damage characteristics of weeds and influence on

yield of green vegetables in Shanghai TIAN Zhi-hui,

ZHAO Sheng-rong,LU Feng-qin,ZHU Jian-wen,NI Jiang (43)

Ecological adaptability of Japanese Koshihikari under the condition

of cultivation by direct seeding ... ZHAO Li,WANG Xin-juan,

SHANG Mei-hua,SHI Chun-yu (48)

Difference analysis of agronomic characteristics and yield of pod pepper germplasms *LI Wei,ZENG Chao-fang, ZHANG Wan-ping,XU Yan-jun,GENG Guang-dong,YAO Peng,HU Shi-jun,SUN Mei-jing* (56)

Influences of pesticides and space for *Myzus persicae* on wing dimorphism *YU Yue-shu,ZHENG Mian-chan,TANG Li* (61)

Effects of different nitrogen fertilizer treatments on agronomic characters,yield and yield components of wheat *CHEN Xu,ZHANG Qiu-li,ZHOU Feng-li,GU Yuan-fan,SHEN Chun,WANG Yi-ming,LI Xiu-ling* (65)

Determination of organophosphorus pesticides in tea-planted soil by dispersive solid phase extraction-gas chromatography *LIU Teng-fei,YANG Dai-feng,DONG Ming-hui,GU Jun-rong* (70)

Determination of 5 nucleosides in cultured *Cordyceps* by RP-HPLC *FENG Lu,MA Chen,LI Tong* (75)

Optimization of supercritical CO₂ extraction process of *Sauseurea obvallata* (DC.) Edgew by orthogonal test and GC-MS analysis of extracts *ZHU Kui-de,BAI Xue,ZHAO Ying,LU Yong-chang,LI Hai-li* (80)

Changes of endogenous polyamine metabolism in different fruit development of sand pear (*Pyrus serotina* Nakai) *LI Xuan,ZHOU Jing-yi,WANG Xiu-min,LI Wei-fu* (85)

Effect of salt stress on physiological characteristics of *Ligustrum higginson* *SONG Ying-ying,ZHANG Yin-jiang, LI Bo-yan,ZHANG Yu-ting,HE Shan-shan* (89)

Design and implementation of rice cultivation expert system based on ThinkPHP framework *HUANG Pan-pan, CHEN Xu,QIAN Ting-ting,LI Lin-yi* (94)

Effectiveness analysis of pig-technology household project in Shanghai *TU Wei-long,CAO Jian-guo, WU Hua-li,SHI Jian-chun* (99)

Indicator system construction of enterprise operators’ performance evaluation *LU Tian-hua,YU Zi-yan, JIANG Shu-hong,LI Ming,WANG Jian-ming*(105)

Analysis on the dependence of China’s food supply on external markets *QU Dong-dong,HU Mai-xiu*(111)

Empirical analysis on the farmers’ resettlement satisfaction in the M Town of Jiangsu Province in the process of urban-rural integration *SUN Jia-wei,CHEN Ting-gui*(117)

Research on foreign trade comparative advantage dynamic of Chinese vegetables based on the NRCA index *CHE Bin, LI Ying-jiao*(122)

Preliminary study on seed fine processing technology of pakchoi *YAO Dong-wei,LI Ming,WU Lin-yun,CHEN Li-ming*(130)

High yield culture technique of new wheat variety ‘Guangmingmai 2’ *XU Jian-hua,HUANG Jian,SU Hui, WANG Cui,YU Fei-yu,WANG Dong-lan,JING Yang,WANG Jiang-tao*(134)

Reviews

Application and prospect of UAV remote sensing in crop monitoring *CHEN Wen,WU Wei, SUN Cheng-ming,CHEN Chen,WANG Rui,LIU Tao*(138)

Research progress on behavior ecology of burrowing loach *Misgurnus anguillicaudatus* *WANG Jin-qing,ZHOU Wen-zong,ZHANG Juan-qin, ZHANG Han-lin,LI Shuang-xi,ZHENG Xian-qing,LÜ Wei-guang*(144)

Research Notes

Determination of α-tocopherol content in millet by HPLC method *WANG Ling-yun,MA Hai-lian,SONG Jin-hui, WENG Qiao-yun,YUAN Jin-cheng,LIU Ying-hui,ZHAO Zhi-hai*(150)

Effect of resin coated slow release fertilizer on machine transplanting hybrid rice *WANG Hua,ZHU Ping, GU Ai-jie,GU Jian-qin,ZHOU Shi-liang,TANG Mei-lin,LIU Xuan-jing*(153)

文章编号:1000-3924(2016)02-070-05

茶园土壤中有机磷农药的分散固相萃取-气相色谱测定

刘腾飞,杨代凤,董明辉*,顾俊荣
(江苏太湖地区农业科学研究所,苏州 215155)

摘要:建立了茶园土壤中敌敌畏、乐果、毒死蜱、甲基对硫磷、马拉硫磷、杀螟硫磷和三唑磷 7 种有机磷农药残留的气相色谱检测方法。样品经乙酸-乙腈(1:99, V/V)混合溶剂超声提取,PSA 和 C₁₈分散固相萃取净化后,用 GC/FPD 测定,基质外标法定量。在 0.01—4.0 mg/L 范围内,7 种有机磷农药的峰面积与其浓度呈线性相关,相关系数 $r \geq 0.9970$,方法检出限为 0.004—0.03 mg/kg,定量限为 0.025—0.1 mg/kg,加标回收率在 73.9%—96.6%,相对标准偏差为 1.3%—9.4%。该方法操作简便、结果准确、溶剂用量少、分析成本低,可用于茶园土壤中 7 种有机磷农药残留的测定。

关键词: 茶园土壤;有机磷农药;分散固相萃取;气相色谱法
中图分类号:X53 **文献标识码:**A

Determination of organophosphorus pesticides in tea-planted soil by dispersive solid phase extraction-gas chromatography

LIU Teng-fei, YANG Dai-feng, DONG Ming-hui*, GU Jun-rong
(Jiangsu Taihu Area Institute of Agricultural Sciences, Suzhou 215155, China)

Abstract: A gas chromatographic method to determine dichlorvos, dimethoate, chlorpyrifos, methyl parathion, malathion, fenitrothion and triazophos in tea-planted soil was established. The samples were extracted ultrasonically with acetic acid-acetonitrile solution (1:99, V/V), purified by dispersive solid phase extraction using PSA and C₁₈ as adsorbents, determined by GC/FPD, and then quantified by matrix-matched external standard method. In the range of 0.01—4.0 mg/L, the peak area of the 7 kinds of organophosphorus pesticides was linearly related to its concentration, with correlation coefficient $r \geq 0.9970$. The limit of detection (LOD) for target organophosphorus pesticides was 0.004—0.03 mg/kg and the limit of quantification (LOQ) was 0.025—0.1 mg/kg, the recovery rate was 73.9%—96.6% with relative standard deviation of 1.3%—9.4%. The method was simple, accurate, solvent saving and cost saving, and could precisely determine the 7 organophosphorus pesticide residues in tea-planted soil.

Key words: Tea-planted soil; Organophosphorus pesticides; Dispersive solid phase extraction; Gas chromatography

有机磷农药具有品种多、毒力强、价格低、防治对象和应用范围广等特点,在农业生产和卫生领域得到了广泛应用,但此类农药具有剧毒和高毒,对人体和哺乳类动物存在急性中毒的危险^[1],许多国家都制定了严格的残留限量标准。虽然有机磷农药降解较快,但由于长期大量的使用,进入土壤环境中会产生一定累积,造成土壤有机磷农药污染,并通过径流、淋溶等途径污染水体,最终危害人体健康。因此,建立简便、快速、准确地测定土壤中此类农药残留的检测方法,对保护土壤环境和人畜健康具有重要意义。

目前,土壤中有机磷农药的残留检测,采用的样品提取技术主要为传统的索氏提取法^[2-3]、机械振荡法^[4-5]和加速溶剂萃取法^[6-7],净化手段主要有液液分配法^[5]、柱层析法^[8]和固相萃取法^[9-10],也有采用凝

收稿日期:2015-04-24
基金项目:江苏省农业科技自主创新基金项目[No. SCX(14)2102];苏州市科技支撑项目(No. SNG201438, SNG201442)
作者简介:刘腾飞(1985—),男,硕士,助理研究员,主要从事农药残留检测技术研究工作。Tel:13656238721;E-mail:bbliutengfei@163.com
* 通信作者, E-mail: mhdong@yzu.edu.cn

胶渗透色谱净化^[11],这些前处理方法溶剂用量大、操作繁琐、耗费时间,有的萃取过程需要在高温下进行,容易造成热不稳定的有机磷农药分解,还有些需要昂贵的萃取仪器,运行成本高,已无法满足现代农药残留快速检测的要求。分散固相萃取(Dispersive Solid Phase Extraction, DSPE)是由美国农业部 Anastassiades 等^[12]于 2003 年开发的一种用于农药残留检测的快速样品前处理技术,该方法利用在样品提取液中充分涡旋的分散吸附填料,将基质中的色素、脂肪、糖类、有机酸等杂质成分除去,从而实现复杂样品中的农药多残留快速、高效、经济的测定,目前已广泛用于水果、蔬菜的农药残留检测^[13-14],但在土壤中的应用报道较少^[15-16]。本试验将 DSPE 方法用于土壤样品前处理,结合气相色谱法(GC/FPD)检测,建立土壤样品中敌敌畏、乐果、毒死蜱、甲基对硫磷、马拉硫磷、杀螟硫磷和三唑磷 7 种有机磷农药的定量检测方法。

1 材料与方法

1.1 仪器、试剂与材料

Agilent 7890A 气相色谱仪(美国,Agilent 公司);配火焰光度检测器(FPD)、7693 自动进样器和 Chemstation 色谱工作站;KQ-500DE 数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);TG16-WS 高速离心机(湖南湘仪实验仪器公司);HSC-24 B 氮吹仪(天津市恒奥科技发展有限公司);Direct-Q 5 UV 型超纯水机(美国,Millipore 公司)。

农药标准品购自农业部环境保护科研监测所,敌敌畏、乐果、毒死蜱、甲基对硫磷、马拉硫磷、杀螟硫磷和三唑磷的质量浓度均为 1 000 mg/L,于 -20 ℃ 冰箱贮存。混合标准储备液:分别移取 1 000 mg/L 的 7 种有机磷农药标准品 1.0 mL 于 20 mL 容量瓶中,用丙酮定容,配成质量浓度为 50 mg/L 的单标溶液。根据各农药在 FPD 检测器上的响应,取敌敌畏单标溶液 0.5 mL,乐果、三唑磷单标溶液各 2.0 mL,其余有机磷单标溶液各 1.0 mL 于 10 mL 容量瓶中,用丙酮定容,得混合标准储备液,放置于 4 ℃ 冰箱待用。

乙腈、丙酮、乙酸、无水乙酸钠、无水 MgSO₄ (620 ℃ 灼烧 4 h) 均为分析纯(上海国药集团化学试剂有限公司);乙二胺-*N*-丙基硅烷(PSA)40—60 μm(美国,Agela Technologies 公司);十八烷基硅烷键合硅胶(C₁₈)(美国,Sepax Technologies 公司)。

供试土壤为黄壤土,取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,在室温下自然风干,混合均匀,过 40 目筛,用四分法取一定量备用。供试土壤理化性质:pH 4.35,含水量 11.74%,有机质含量 23.41 g/kg,有效氮含量 127.87 mg/kg,速效磷含量 44.19 mg/kg,速效钾含量 85.20 mg/kg。

1.2 样品前处理

称取 5.0 g 试样于 50 mL 聚四氟乙烯离心管中,加入 2.0 mL 超纯水浸润 10 min,加入 10.0 mL 乙酸-乙腈(1:99, V/V) 溶液,混匀,超声提取 10 min,加入 2 g 无水乙酸钠和 2 g 无水硫酸镁,涡旋 2 min,9 000 r/min 离心 4 min。吸取 4.0 mL 提取液于 10 mL 聚四氟乙烯离心管中,加入 150 mg C₁₈、150 mg PSA 和 300 mg 无水 MgSO₄,涡旋 2 min,9 000 r/min 离心 5 min。取 2.0 mL 上清液于刻度试管中,在 50 ℃ 水浴下用氮吹仪吹至近干,用丙酮定容至 1.0 mL,过 0.22 μm 滤膜,待测。

1.3 色谱条件

色谱柱:DB-1701(30 m×0.32 mm×0.25 μm);进样口温度:220 ℃,隔垫吹扫 3 mL/min;检测器温度:245 ℃;柱温:初温 90 ℃,保持 1 min,以 20 ℃/min 升至 200 ℃,保持 9 min,再以 30 ℃/min 升至 245 ℃,保持 8 min;载气:氮气,纯度≥99.999%;载气流速:3 mL/min(恒流);氢气流速:75 mL/min;空气流速:100 mL/min;尾吹气:高纯氮气,60 mL/min;进样量:1.0 μL,不分流进样。

2 结果与分析

2.1 提取条件的选择

由于 7 种供试有机磷农药极性较大,且具有弱酸性,因此在样品的提取阶段,选择合适的提取溶剂对提高回收率十分重要。本试验在土壤样品中添加 100 μL 7 种供试农药的混合标准储备液,比较 3 种不同的提取溶剂丙酮、乙腈及乙酸-乙腈(1:99, V/V)混合溶液对测定结果的影响。从表 1 可知,3 种提取溶剂对 7 种供试农药的回收率相当,均满足分析方法的要求,考虑到乙酸-乙腈(1:99, V/V)样品提取液的颜色

较浅、杂质较少、色谱图背景干扰小,且试验间平行性较好,故试验选择乙酸-乙腈(1:99,V/V)混合溶液作为样品的提取溶剂。

表 1 不同提取溶剂的回收率结果
Table 1 Recovery results of different extraction solvents(*n* = 3) %

农药	丙酮		乙腈		乙酸-乙腈溶液 (1:99, V/V)	
	回收率	相对标准偏差	回收率	相对标准偏差	回收率	相对标准偏差
敌敌畏	76.3	7.2	74.7	7.8	78.4	5.8
乐果	88.5	10.7	89.5	11.7	90.1	7.2
毒死蜱	90.2	4.9	92.8	7.7	95.9	4.1
甲基对硫磷	88.1	6.2	85.3	5.7	90.1	5.1
马拉硫磷	85.3	6.7	84.7	5.7	87.9	6.6
杀螟硫磷	89.5	7.1	94.6	8.8	92.6	6.7
三唑磷	93.4	4.8	95.2	6.0	95.7	4.5

采用超声方式进行样品提取,比较了超声时间分别为 5 min、10 min、15 min、20 min 的提取效果,结果表明(图 1):当超声时间为 10—20 min 时,7 种有机磷农药的回收率相对较高,均在 75% 以上,且平行性较好,为缩短提取时间,选择超声时间为 10 min。

2.2 净化条件的选择

试验采用了分散固相萃取方法作为去除杂质的净化手段,并选用 PSA 和 C₁₈ 作为分散净化剂,PSA 用于去除提取液中的糖类、脂肪酸和极性色素,C₁₈ 用于除去甾醇和其他非极性干扰物。取 4.0 mL 空白样品提取液,加入 100 μL 的 7 种供试农药混合标准储备液,混匀后经 PSA 和 C₁₈ 单一吸附剂涡旋净化,比较不同净化剂用量对提取液的净化效果。结果表明:当加入 PSA 和 C₁₈ 用量小于 150 mg 时,样品提取液颜色较深,且干扰峰较多;当加入量大于 150 mg 时,提品提取液干净,背景干扰较小;而随着加入量的增加,目标组分的回收率有所降低,故本试验选择分散净化剂 PSA 和 C₁₈ 的用量各为 150 mg,同时加入 300 mg 无水硫酸镁以除去溶剂中残留的少量水分,该净化条件下 7 种供试农药的平均回收率在 79.7%—100.1% (*n* = 3),满足残留分析的要求。空白样品及样品加标色谱图见图 2 与图 3。

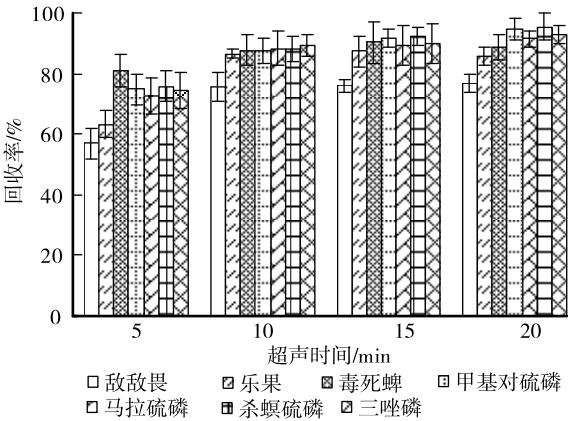
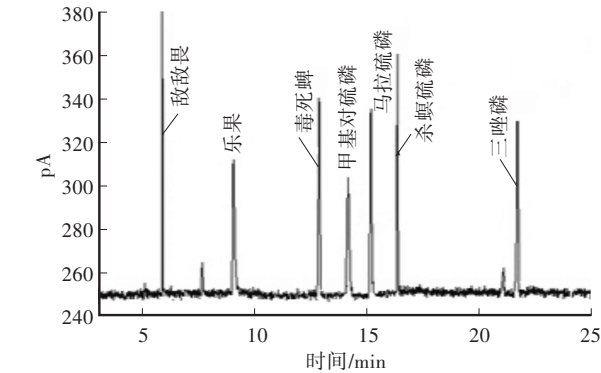


图 1 超声时间对土壤中 7 种供试农药回收率的影响
Fig.1 Effects of ultrasonic time on the recovery rates of 7 kinds of organophosphorus pesticides (*n* = 3)



各农药的加标质量浓度:敌敌畏为 0.025 mg/kg,乐果、三唑磷为 0.1 mg/kg,其余均为 0.05 mg/kg

图 2 土壤加标样品气相色谱图
Fig.2 Gas chromatogram of soil sample

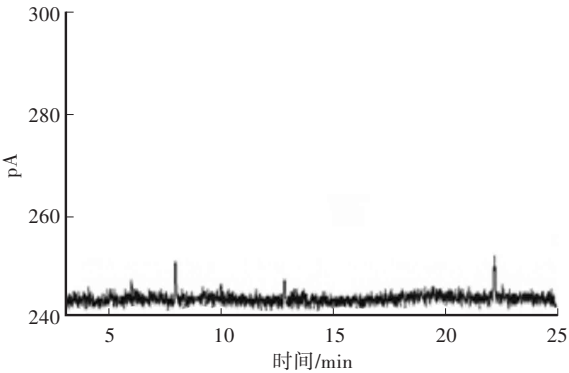


图 3 土壤空白样品气相色谱图
Fig.3 Gas chromatogram of a soil blank sample

2.3 基质效应分析

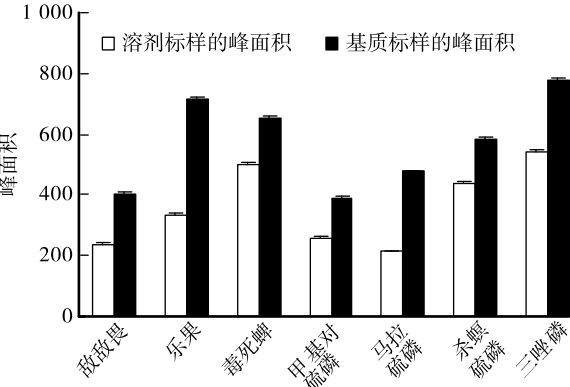
在采用气相色谱法检测农药残留过程中,由于待测农药极易受到样品基质效应的影响,使得其在基质溶液中的信号大于或小于在纯溶剂中的信号,影响目标物的准确定量,故对相同浓度的溶剂混合标准

溶液和基质匹配标准溶液进行了对比检测,结果见图4。结果显示,7种有机磷农药基质匹配标准溶液的峰面积均明显高于溶剂混合标准溶液的峰面积,表明在检测土壤叶中这7种有机磷农药存在基质增强效应。故在使用外标法定量时,采用空白基质提取液为溶剂配制标样,以消除基质干扰,减少误差。

2.4 线性范围和检出限

取7种有机磷农药混合标准储备液,以空白基质提取液为溶剂,分别配制敌敌畏质量浓度为0.01 mg/L、0.025 mg/L、0.05 mg/L、0.25 mg/L、0.5 mg/L和1.0 mg/L,乐果、三唑磷质量浓度为0.04 mg/L、0.1 mg/L、0.2 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、4.0 mg/L及毒死蜱、甲基对硫磷、马拉硫磷、杀螟硫磷质量浓度为0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L的基质匹配系列标准溶液,在选定色谱条件下测定,以各农药组分的峰面积(*y*)对质量浓度(*x*, mg/L)绘制标准曲线,线性范围、回归方程和相关系数见表2。结果表明:7种有机磷农药在各自浓度范围内线性良好,相关系数(*r*)均大于0.99。

以最小添加水平色谱图中信噪比的3倍确定各7种供试农药的检出限(LOD),以最小添加水平确定其定量限(LOQ)(表2)。



各农药的质量浓度:敌敌畏为0.05 mg/L,乐果、三唑磷为0.2 mg/L,其余均为0.1 mg/L

图4 7种有机磷农药在土壤中的基质效应
Fig.4 Matrix effect of 7 kinds of organophosphorus pesticides in soil (n=3)

表2 7种有机磷农药的回归方程、线性范围、相关系数、检出限和定量限

Table 2 Regression equations, linear ranges, correlation coefficients, LOD and LOQ for 7 kinds of organophosphorus pesticides					
农药	线性范围/mg·L ⁻¹	线性方程	相关系数 <i>r</i>	检出限/mg·kg ⁻¹	定量限/mg·kg ⁻¹
敌敌畏	0.01—1.0	<i>y</i> = 7 967. 2 <i>x</i> + 88. 254	0. 9991	0. 004	0. 025
乐果	0.04—4. 0	<i>y</i> = 3 492. 6 <i>x</i> - 58. 195	0. 9998	0. 02	0. 1
毒死蜱	0.02—2. 0	<i>y</i> = 4 339. 1 <i>x</i> + 309. 88	0. 9998	0. 008	0. 05
甲基对硫磷	0.02—2. 0	<i>y</i> = 3 123. 4 <i>x</i> + 92. 36	0. 9970	0. 01	0. 05
马拉硫磷	0.02—2. 0	<i>y</i> = 4 220. 6 <i>x</i> + 90. 422	0. 9989	0. 01	0. 05
杀螟硫磷	0.02—2. 0	<i>y</i> = 5 892. 7 <i>x</i> + 80. 947	0. 9985	0. 008	0. 05
三唑磷	0.04—4. 0	<i>y</i> = 3 584. 1 <i>x</i> + 125. 22	0. 9989	0. 03	0. 1

2.5 回收率与精密度

称取3份空白土壤试样,每份5.0 g,分别加入50 μL、100 μL、500 μL 7种有机磷农药混合标准储备液(加标水平见表2),充分混匀,静置1 h,使标准溶液被样品充分吸收,然后按本试验方法进行测定,对每个水平做3个平行,考察方法的准确度和精密度。结果显示(表3):7种有机磷农药在土壤中的平均回收率在73.9%—96.6%,相对标准偏差为1.3%—9.4%,准确度和精密度均符合农药残留分析的要求。

表3 方法的精密度和加标回收率结果

Table 3 Precision and recovery rate of the method (n=3)					
农药	添加质量浓度 /mg·kg ⁻¹	回收率/%			相对标准偏差 /%
		1	2	3	
敌敌畏	0.025	71.3	77.0	73.5	3.9
	0.05	72.3	81.1	70.2	7.8
	0.25	73.6	76.3	76.1	2.0
乐果	0.1	86.0	85.9	84.1	1.3
	0.2	98.2	91.6	82.3	8.8
	1.0	84.9	98.7	100.8	9.1
毒死蜱	0.05	86.0	83.4	80.6	3.2
	0.1	88.8	87.2	84.2	2.7
	0.5	95.9	95.4	87.9	4.8
甲基对硫磷	0.05	85.9	90.8	80.6	5.9
	0.1	92.3	91.1	83.0	5.7
	0.5	99.7	100.8	89.3	6.6

(续表3)

农药	添加质量浓度 /mg·kg ⁻¹	回收率/%			平均回收率 /%	相对标准偏差 /%
		1	2	3		
马拉硫磷	0.05	85.5	88.4	82.7	85.5	3.3
	0.1	83.5	91.3	86.2	87.0	4.6
	0.5	84.8	95.1	84.4	88.1	6.9
杀螟硫磷	0.05	87.3	86.8	84.3	86.1	1.9
	0.1	95.6	89.7	81.6	89.0	7.9
	0.5	99.3	102.7	87.9	96.6	8.0
三唑磷	0.1	96.2	86.3	88.2	90.2	5.8
	0.2	98.1	90.9	81.3	90.1	9.4
	1.0	99.6	100.1	87.4	95.7	9.4

2.6 实际样品分析

利用本方法对 16 份供试土壤进行检测,均未检出供试有机磷农药残留,原因可能是:①该茶园在茶叶种植过程中没有使用过上述有机磷农药;②该茶园使用了上述有机磷农药,但由于其自然降解及迁移,使其残留量低于本方法的检出限,因此检测不到。

3 结论

本试验采用乙酸-乙腈(1:99,V/V)混合溶剂超声提取,适量 PSA 和 C₁₈分散吸附剂净化,气相色谱火焰光度法(GC/FPD)检测,建立了同时测定土壤中 7 种有机磷农药残留的检测方法。与现有土壤有机磷农药检测方法^[2-11]和国标方法^[17]相比,本方法操作简便、定量准确、溶剂用量少、分析成本低、所用装置简单、易于掌握普及,为茶园土壤中有机磷农药残留的检测研究提供了可靠的分析手段。

参 考 文 献

[1] 汤亚飞,王焰新,蔡鹤生,等. 有机磷农药的使用与污染[J]. 武汉化工学院学报,2004,26(1):11-14.

[2] 陈蓓蓓,刘鸣,吴诗剑. 气相色谱法测定土壤和沉积物中 12 种有机磷农药[J]. 中国环境监测,2013,29(6):134-138.

[3] 马健生,王鑫,王海娇,等. 气相色谱法测定土壤中 21 种有机氯农药和 4 种有机磷农药[J]. 理化检验:化学分册,2014,50(6):740-744.

[4] 陈建斌. 毛细管柱气相色谱法测定土壤中有机磷农药残留[J]. 福建分析测试,2004,13(4):1993-1996.

[5] 金克林,马宗仁,连家伟,等. 高尔夫球场土壤和水中有有机磷农药残留的测定[J]. 草业科学,2008,25(11):111-116.

[6] 饶竹,何森,陈巍,等. 土壤样品中有机磷农药的加速溶剂萃取-气相色谱测定[J]. 岩矿测试,2010,29(5):503-507.

[7] 林长青,张纯淳,李钟瑜,等. 加速溶剂萃取-气相色谱-负化学离子化质谱法测定土壤中有机磷农药[J]. 中国环境监测,2014,30(1):154-158.

[8] 万益群,陈宗保. 土壤中多种有机磷及氨基甲酸酯类农药残留量的气相色谱-质谱法测定[J]. 分析科学报,2006,22(5):551-554.

[9] 李月娥,孙欣阳,顾海东,等. 加速溶剂萃取-固相萃取小柱净化-气相色谱法测定土壤中有机磷农药[J]. 中国环境监测,2012,28(5):88-91.

[10] 姜春龙,顾平,陈雯雯,等. 土壤及固体废弃物中有机磷农药残留分析方法研究[J]. 环境科学与管理,2012,37(8):134-138.

[11] 张丽,李楠,王延延,等. 采用气相色谱法测定土壤中有机磷农药[J]. 污染防治技术,2011,24(2):69-71.

[12] 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]. J. AOAC Int. ,2003,86(2):412-431.

[13] Cieřlik 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 Chem. ,2011,125(2):773-778.

[14] 易江华,段娟娟,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.

[15] 申秀丽,孙宝利,黄一威,等. QuEChERS-GC/ECD 法分析土壤中残留有机氯农药[J]. 现代科学仪器,2009(1):84-87.

[16] Asensio-Ramos M, Hernández-Borges J, Ravelo-Pérez L M, et al. Evaluation of a modified QuEChERS method for the extraction of pesticides from agricultural, ornamental and forestal soils[J]. Anal. Bioanal. Chem. ,2010,396(6):2307-2319.

[17] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T14552-2003,水、土中有机磷农药测定的气相色谱法[S]. 北京:中国标准出版社,2004:2-3.

(责任编辑:闫其涛)