

水体氨基甲酸酯类农药总量快速检测方法

郜洪文, 肖春红

(同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 设计、开发了氨基甲酸酯类农药(CMs)长效检测剂, 借助混匀仪、消解仪对水中 CMs 进行提取、碱解, 再利用长效检测剂、便携式水质检测仪实现 CMs 的现场快速检测。该方法相对标准偏差(RSD)为 2.86% ($0.8 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CMs) 和 1.61% ($2.4 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CMs), 检出限(LOD)为 $0.07 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 检测周期仅 40 min, 实际水样加标回收率为 60%~78%, 太浦河水样加标分析结果表明该快检法和 GC-MS 检测结果具有较好的一致性。

关键词: 快速检测; 矢量色度法; 长效检测剂; 氨基甲酸酯类农药

中图分类号: X839.2

文献标志码: A

Rapid Detection Method of Total Amount of Carbamate Pesticides in Water

GAO Hongwen, XIAO Chunhong

(College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: A long-acting detection agent for carbamate pesticides (CMs) was designed and developed. The CMs in water were extracted and alkalized by mixer and digester, and then the long-acting detection agent and portable water quality detector were used to realize the rapid detection of CMs on site. The relative standard deviations (RSDs) of this method are 2.86% ($0.8 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CMs) and 1.61% ($2.4 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CMs), the limit of detection (LOD) is $0.07 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, the detection period is only 40 min, and the spiked recovery of real water samples is 60%~78%. The analysis results of the spiked water samples from the Taipu River show that the detection results of rapid detection method and GC-MS have good consistency.

Key words: rapid detection; vector colorimetric method; long-acting detection agent; carbamate pesticides

CMs 通常被用作杀虫剂、杀菌剂和除草剂等, 因其特殊的性质, 如较低的生物富集潜力和短期毒性^[1], 使用量逐年增加, 在水体中出现的频率也不断上升^[2]。CMs 可以通过多种途径侵入人体, 分布在人体的肌肉组织、肝、脂肪和肾中^[3], 据报告, 每年有 25 万~37 万人受到农药残留的危害^[4]。目前常用的 CMs 残留检测方法包括色谱法和快速检测方法, 色谱法包括气相色谱、气相色谱-质谱联用、高效液相色谱等, 灵敏度高, 但前处理复杂、检测成本高、耗时长, 对技术人员要求高, 难以应用于实时和现场检测^[5-6], 特别是在缺乏专业人员和设备的农产品市场或基层单位; 快速检测方法主要包括酶抑制法^[7]、免疫分析法^[8]、传感器法和光谱分析法^[9], 大多停留在实验室研究阶段, 难以投入到实际的生产和使用中。

通过对 5 种 CMs (西维因、抗蚜威、灭虫威、硫双灭多威和丙硫克百威) 快检方法的研究, 本文提出了一种简单、准确的水体中 CMs 残留总量快速检测技术, 开发了长效快速检测试剂, 配合便携式水质检测仪, 便于基层和现场农残快速检测工作的开展。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

VM-500Pro 型数显多功能混匀仪 (群安实验仪器有限公司); HWS-11 型电热恒温水浴锅 (上海尚道仪器制造有限公司); S-4100 型紫外可见分光光度计 (韩国 Scinco 公司); GE Lab01 型多功能分析检测仪 (上海绿帝环保科技有限公司, 见图 1); Agilent 7890/5975C GC/MSD (安捷伦科技有限公司)。试剂如下:

(1) 甲胺标准储备液 ($500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$): 27.2 mg 甲胺盐酸盐溶于去离子水并定容至 25 mL。

(2) CMs 标准储备液 ($1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$): 0.025 g 农药溶

收稿日期: 2023-08-08

第一作者: 郜洪文 (1964—), 男, 研究员, 博士生导师, 主要研究方向为环境化学、环境监测方法与技术和环境功能材料。E-mail: emsl@tongji.edu.cn



论文
拓展
介绍



图1 多功能分析检测仪

Fig.1 Multifunctional analysis detector

于乙醇并定容至 25 mL。

(3)混合农药标准储备液($3.47 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$):分别取 2.53 mL 西维因、2.94 mL 抗蚜威、2.75 mL 灭虫威、4.38 mL 硫双灭多威和 5 mL 丙硫克百威标准储备液,混合均匀。

(4)(甲胺、CMs、混合农药)标准使用液:用去离子水将标准储备液稀释 100 倍。

(5)CMs 检测剂 A:30 g 碳酸氢钠和 0.5 g 次氯酸钠混合,烘干制成胶囊;检测剂 B:亚硝酸钠烘干制成胶囊;检测剂 C:称取 0.4 g 可溶性淀粉和 0.2 g 硼酸,加去离子水调成糊状,加 100 mL 煮沸的热水溶解,冷却后加入 1 g KI,继续煮沸 5 min,冷却澄清,取上清液。

二氯甲烷(农残级)、乙醇(ACS)、乙二醇(GC)、甲胺盐酸盐(98%)、碳酸氢钠(GR)、碘化钾(分析纯)、氢氧化钠(分析纯)和西维因(97%)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;亚硝酸钠、可溶性淀粉和硫酸购于国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯;次氯酸钠(90% 河南省蓝天化工有限责任公司)。所有溶液和检测剂均储存于冷藏箱(4°C)。

1.2 实验方法

取 25 mL 水样,加入 5 mL 二氯甲烷, $3\ 000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下涡旋萃取 30 s,静置 5 min,取出 4 mL 下层萃取液于消解管中,滴加 4 滴乙二醇,连接导气管,另一端置于盛有去离子水的消解管中, 100°C 条件下,利用智能消解仪蒸发浓缩 6—8 min,直至导气管口无气泡冒出,随后加入 2 mL 去离子水和 8 滴 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$,拧紧管盖, 100°C 条件下加热 10 min,待反应液冷却后,将其倒入显色瓶中,滴加 8 滴 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$,用去离子水定容至 5 mL,依次加入 CMs 检测剂 A(反应 5 min)、B(反应 5 min)和 C(反应 5 min,10 min 内完成测定),显色完成后,利用便携式水质检测仪测定显色结果。

1.3 GC-MS 检测条件

(1)色谱条件(Agilent 1 9091J-433: 5 430.75 677;HP-5 5% Phenyl Methyl Siloxan; $30 \text{ m} \times 250 \mu\text{m} \times 0.25 \mu\text{m}$):进样口温度: 250°C ;载气:高纯度的氦气,流速为 $1.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;压力:11.962 psi;采用手动进样,进样模式为脉冲不分流;进样量:1 μL ;升温程序:初始温度为 40°C ,保持 2 min,然后以 $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 270°C ,保持 7 min;运行时间:20.5 min。

(2)质谱条件:溶剂延迟时间:5 min;质谱接口温度: 270°C ;离子源温度: 230°C ;四级杆温度: 150°C ;EMV 模式为相对的;采集模式:Scan/SIM,全扫描(低质量数:50.0;高质量数:450.0;阈值:150)。

1.4 矢量色度法简介

矢量色度法依据色空间概念,将由 RGB 颜色空间表示的显色体系转换为 Lab 色彩空间表示的测量值,从而依据矢量色度模型计算测量液的矢量色度值^[10-12]。基于矢量色度法所研发的便携式水质检测仪无分光系统,不需要设置波长,具有便携和易于操作等优点。

2 结果与讨论

2.1 显色反应条件影响

2.1.1 吸收光谱

配制 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲胺标准溶液,依次加入检测剂 A、B 和 C,显色完成后,测定显色体系吸光度值,结果表明,显色溶液在 585 nm 左右有最大吸收峰,故本研究测定显色体系在 585 nm 处的吸光度值。

2.1.2 NaClO 用量

加入 0.1~0.5 mL 质量百分浓度为 0.012 5% 的 NaClO 溶液,测定 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲胺标准溶液显色后的吸光度值,结果表明:当 NaClO 溶液加入量为 0.25 mL 时,显色体系吸光度值达到最大。NaClO 溶液不稳定,易变质,结合现有研究结果^[13-15],检测 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲胺和相同物质的量浓度的二甲胺和三甲胺,分别需加入 0.23、0.08 和 0.25 mL 质量百分浓度为 0.5% 的 NaClO 溶液,为保证 CMs 碱解产物反应完全,本实验选择加入 0.25 mL 0.5% NaClO 溶液。

2.1.3 NaNO₂ 用量

加入 0.1~1.0 mL 质量百分浓度为 30% 的 NaNO₂ 溶液,测定 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲胺标准溶液显色后的吸光度值。结果表明:当 NaNO₂ 溶液加入量小于 0.5 mL 时,显色体系吸光度保持稳定,继续增大加

入量,吸光度出现小幅度下降,亚硝酸钠能与甲胺的氯代衍生物发生反应。本研究选择加入0.5 mL 30% NaNO₂溶液,排除水中氧化性物质的干扰。

2.1.4 KI-淀粉溶液用量

加入0.05~0.50 mL KI-淀粉溶液,测定0.3 mg·L⁻¹甲胺标准溶液显色后的吸光度值。结果表明:当KI-淀粉溶液加入量为0.20 mL时,吸光度值达到最大,I⁻加入过多会导致显色体系颜色偏紫,最大吸收峰的位置发生偏移。本实验选择加入0.20 mL KI-淀粉溶液。

2.1.5 显色反应时间

分别配制5 μg·mL⁻¹西维因、5.9 μg·mL⁻¹抗蚜威、5.6 μg·mL⁻¹灭虫威、8.8 μg·mL⁻¹硫双灭多威和10 μg·mL⁻¹丙硫克百威标准溶液,测定不同显色时间得到的显色溶液的吸光度,结果表明5种CMs碱解产物最佳显色时间分别为9、3、5、5和5 min,故实验选取显色反应时间为5 min,且需在10 min内完成测定。

2.2 萃取条件影响

分别将50 μL西维因、20 μL抗蚜威、0.1 mL灭虫威、20 μL硫双灭多威和0.2 mL丙硫克百威标准储备液加入25 mL去离子水,加入5 mL二氯甲烷,涡旋提取5—60 s,分别测定萃取液在282、250、267、280、231 nm处的吸光度值,计算萃取率,得图2。结果表明:涡旋时间为30 s时,5种农药的萃取率均大于90%,因此本研究选取涡旋时间为30 s。

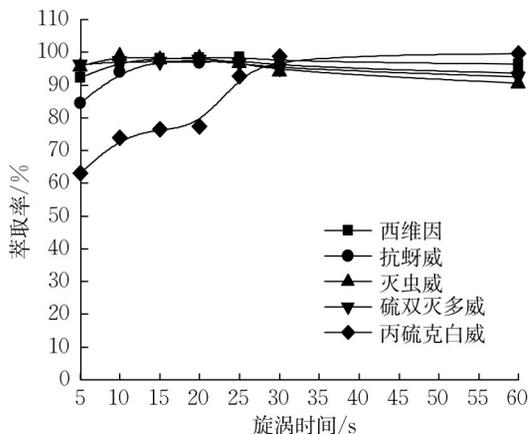


图2 涡旋时间对萃取率的影响

Fig.2 Effect of vortex time on extraction rate

2.3 蒸发浓缩条件影响

5 mL CH₂Cl₂中分别加入50 μL西维因、12 μL抗蚜威、0.1 mL灭虫威、18 μL硫双灭多威和20 μL丙硫克百威标准储备液,加入0~0.5 mL乙二醇,蒸发

浓缩完成后(丙硫克百威回收率需通过显色反应表征),分别测定样品溶液在280、245、262、236和585 nm处的吸光度,计算回收率,得图3。结果表明:一定范围内,乙二醇的加入能够提高抗蚜威和灭虫威的回收率,加入量过多会降低显色反应灵敏度,故本实验选取添加0.1 mL乙二醇,5种CMs的回收率均高于80%。

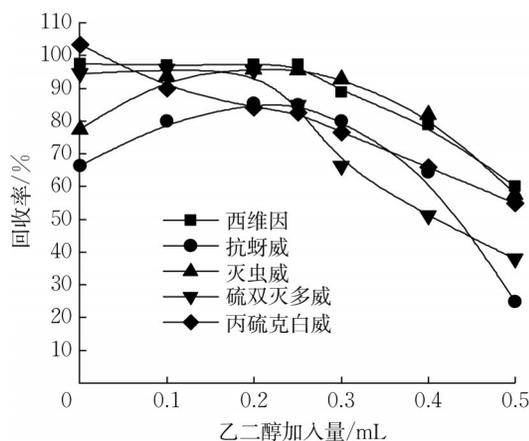


图3 乙二醇加入量对回收率的影响

Fig.3 Effect of the amount of ethylene glycol on the recovery rate

2.4 碱解条件影响

2.4.1 NaOH用量

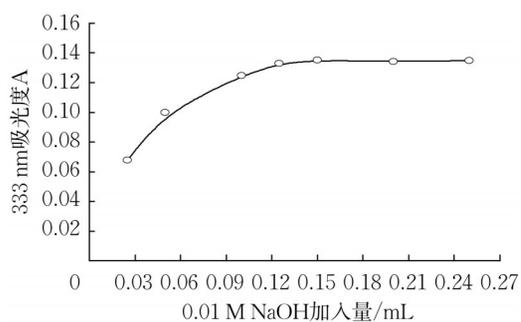
分别配制5 μg·mL⁻¹西维因、5.9 μg·mL⁻¹抗蚜威、5.6 μg·mL⁻¹灭虫威、4.4 μg·mL⁻¹硫双灭多威和10 μg·mL⁻¹丙硫克百威标准溶液,分别加入0.025~0.250 mL物质的量浓度为0.01、5、0.01、0.01和1 mol·L⁻¹ NaOH溶液,灭虫威在室温(20℃)条件下碱解,其余4种农药在100℃水浴加热条件下碱解,分别测定西维因、抗蚜威和丙硫克百威碱解产物在333、290和290 nm处的吸光度,通过显色反应间接表征灭虫威和硫双灭多威碱解情况。结果如图4所示,加入0.2 mL 2 M NaOH,5种CMs均能实现完全碱解。

2.4.2 碱解时间

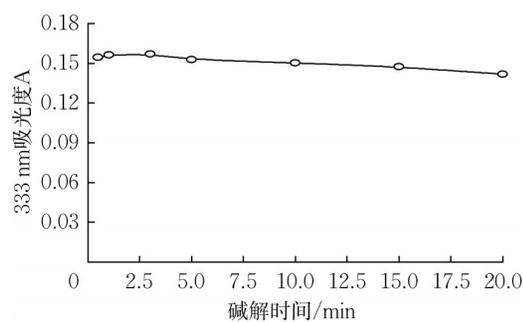
控制2 M NaOH加入量为0.2 mL,CMs标准溶液物质的量浓度设置同NaOH用量实验,100℃水浴加热条件下碱解,测定碱解不同时间得到的样品溶液的吸光度,结果如图5所示。结果表明:100℃水浴加热条件下碱解10 min,5种CMs均能完全碱解。本实验选取碱解时间为10 min。

2.5 标准曲线与检出限

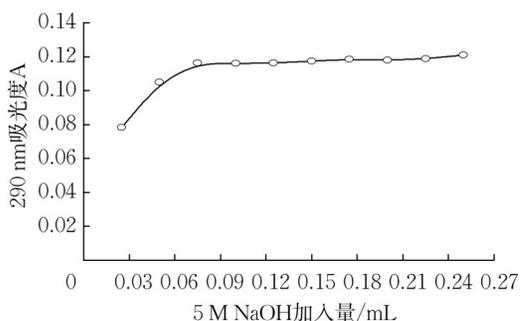
配制物质的量浓度梯度为0、1.61、3.22、6.44、



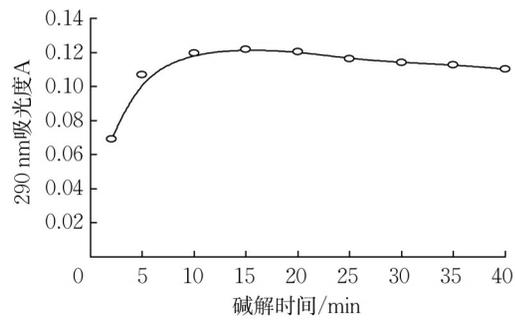
a 西维因



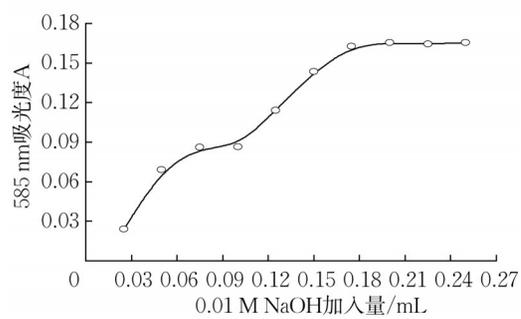
a 西维因



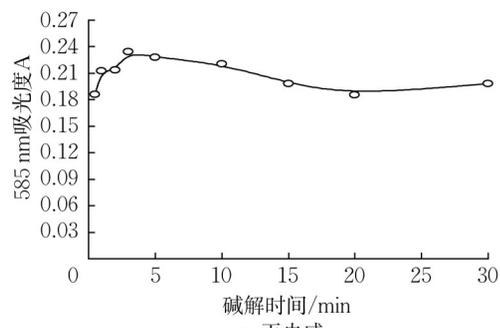
b 抗蚜威



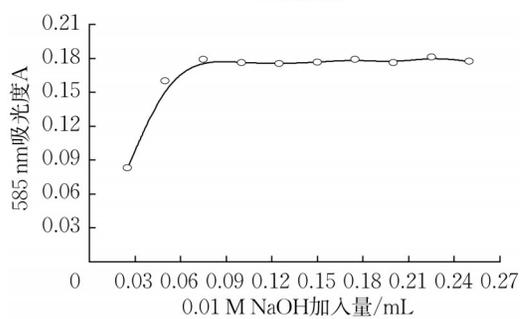
b 抗蚜威



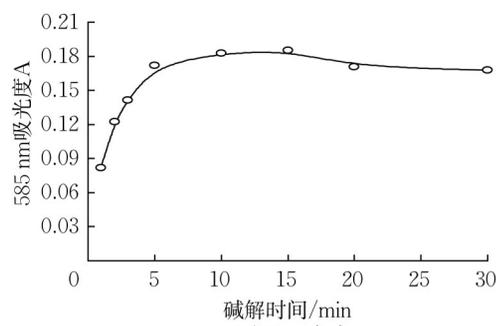
c 灭虫威



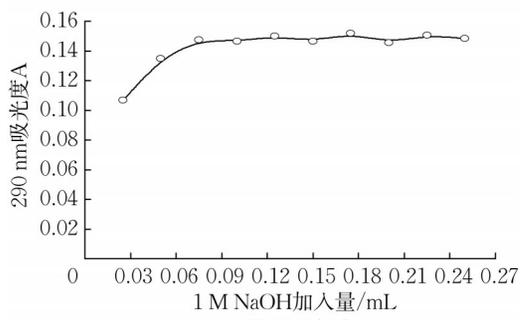
c 灭虫威



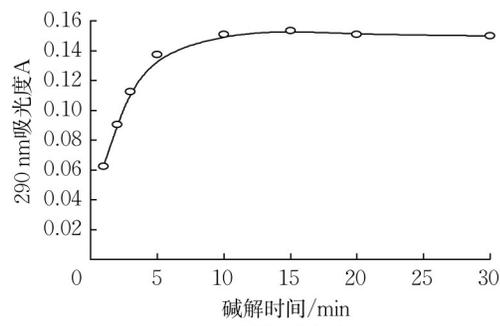
d 硫双灭多威



d 硫双灭多威



e 丙硫克白威



e 丙硫克白威

图4 NaOH加入量影响

Fig.4 Effect of sodium hydroxide dosage

图5 碱解时间影响

Fig.5 Effect of alkaline hydrolysis time

9.66、12.88 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 混合农药标准使用液,进行碱解和显色反应,测定显色体系矢量色度值,将物质的量浓度换算为 25 mL 水中对应的物质的量浓度,以其为横坐标,矢量色度值为纵坐标,绘制标准曲线,得图 6,利用二次多项式对数据进行拟合,得到标准曲线方程为 $y=0.233x^2+17.6x-0.0125$ ($R^2=1.00$)。

用去离子水配制 0.8 和 2.4 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CMs 混合标准溶液,经萃取、蒸发浓缩、碱解和显色后,测定显色结果,每个加标浓度平行测定 6 次,计算得到 RSD 分别为 2.86% 和 1.61%。取 25 mL 去离子水,重复上述步骤,平行测定 21 次,计算得到标准偏差 S_b 为 0.4179,依据 IUPAC 方法,LOD 为 0.07 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.6 共存离子与物质影响

配制 2.4 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CMs 混合标准溶液,加入干

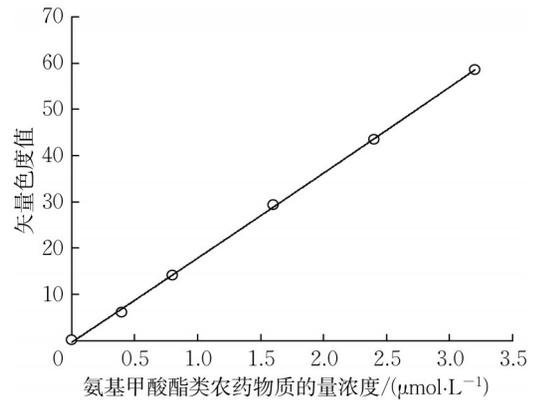


图 6 标准曲线

Fig.6 Standard curve

扰物质(具体如表 1 所示),经过萃取、蒸发浓缩、碱解和显色,测定显色体系吸光度值,测定误差在 $\pm 10\%$ 以内,表明表中所列物质不影响 CMs 的显色测定。

表 1 干扰物质名单及浓度

Tab.1 List and concentration of interfering substances

干扰物质名称	质量浓度 / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	干扰物质名称	质量浓度 / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	干扰物质名称	质量浓度 / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
Fe^{2+}	2	K^+	50	乙醇	1
Cu^{2+}	2	F^-	5	淀粉	0.5
Zn^{2+}	2	NO_3^-	50	CHCl_3	0.5
Al^{3+}	1	PO_4^{3-}	20	CH_2Cl_2	0.5
Pb^{2+}	1	NaClO	1	石油类	5
Na^+	500	乙酸钠	10	Cl^-	500
SO_4^{2-}	500	柠檬酸钠	10	NH_4^+	5
CO_3^{2-}	500	尿素	5	丙烯酰胺	0.5
Ca^{2+}	100	苯胺	2	S^{2-}	1
Mg^{2+}	50	阴离子表面活性剂	1	丙酮	0.5

2.7 实际水样分析

取苏州河、太浦河和淀山水样进行实际水样 CMs 残留量分析和加标处理,加标物质的量浓度为

2.4 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,检测所得结果如表 2 所示。结果表明:矢量色度法测定结果更加接近加标值。

表 2 实际水样和加标水样 CMs 测定结果

Tab.2 CMs detection results of real water samples and spiked water samples

水样名称	水样 / ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)		加标水样 / ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)		回收率 / %	
	分光光度法	矢量色度法	分光光度法	矢量色度法	分光光度法	矢量色度法
苏州河	未检出	未检出	1.30 ± 0.06	1.52 ± 0.05	52~56	62~65
太浦河	未检出	未检出	1.51 ± 0.03	1.80 ± 0.07	61~64	72~78
淀山湖	未检出	未检出	1.31 ± 0.02	1.56 ± 0.12	54~55	60~70

对太浦河单独加标,加标物质的量浓度为 0.2 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,利用本研究建立方法和 GC-MS 方法进

行测定,所得结果如表 3 所示。结果表明:矢量色度法测量值偏小,源于检测分析过程中 CMs 的损失,

表 3 太浦河加标水样 CMs 检测结果

Tab.3 CMs detection results of spiked water samples from Taipu River

太浦河加标水样 / ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)			回收率 / % (与 GC-MS 测量值相比)	
分光光度法	矢量色度法	GC-MS	分光光度法	矢量色度法
0.510 ± 0.012	0.573 ± 0.035	0.690	72~75	80~87

如蒸发浓缩过程,综合考虑,矢量光度法与GC-MS检测值具有较高的一致性。

3 结论

在分光光度法的基础上,利用矢量光度法,配合本实验室研发的多功能分析检测仪,建立了水体中CMs残留总量的快速检测方法,RSD为2.86%(0.8 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CMs)和1.61%(2.4 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CMs),LOD为0.07 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,检测一个水样仅需40 min,具有高效、成本低、易于操作等优点,便于基层单位和现场农残检测的开展,对操作人员的要求较低,仪器小巧轻便,无需复杂的日常维护工作。

作者贡献声明:

郜洪文:研究设计与开展,论文撰写与修改;
肖春红:研究开展,论文撰写,资料收集。

参考文献:

- [1] OLIVEIRA T, RIBEIRO F, SOUSA C, *et al.* Current overview and perspectives on carbon-based (bio) sensors for carbamate pesticides electroanalysis [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2020, 124: 115779.
- [2] 周一明,赵鸿云,刘珊,等.水体的农药污染及降解途径研究进展[J].中国农学通报,2018,34(9):141.
ZHOU Yiming, ZHAO Hongyun, LIU Shan, *et al.* Research progress of pesticide pollution and degradation pathway in water [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2018, 34(9): 141.
- [3] 李振亚,刘向阳,席玉强,等.大宗水果中有机磷和氨基甲酸酯农药残留分析[J].湖北农业科学,2021,60(2):148.
LI Zhenya, LIU Xiangyang, XI Yuqiang, *et al.* Analysis of the residues of organophosphorus pesticides and carbamate pesticides in main fruits [J]. Hubei Agricultural Sciences, 2021, 60(2): 148.
- [4] DAWSON A H, EDDLESTON M, SENARATHNA L, *et al.* Acute human lethal toxicity of agricultural pesticides: a prospective cohort study [J]. Plos Medicine, 2010, 7(10): e1000357.
- [5] JAIN U, SAXENA K, HOODA V, *et al.* Emerging vistas on pesticides detection based on electrochemical biosensors—an update [J]. Food Chemistry, 2022, 371: 131126.
- [6] GONG Z Y, HUANG Y M, HU X J, *et al.* Recent progress in electrochemical nano-biosensors for detection of pesticides and mycotoxins in foods [J]. Biosensors, 2023, 13(1): 140.
- [7] CAO J, WANG M, YU H, *et al.* An overview on the mechanisms and applications of enzyme inhibition-based methods for determination of organophosphate and carbamate pesticides [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(28): 7298.
- [8] 高思远,李丽娅,孟利.农药残留免疫分析技术研究进展[J].食品工业科技,2019,40(22):346.
GAO Siyuan, LI Liya, MENG Li. Advances in immunoassay detection technology for pesticide residues [J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(22): 346.
- [9] 赢金鹏,王绪凤.快速检测农残方法的研究[J].食品安全导刊,2021(9):153.
YING Jinpeng, WANG Xufeng. Research on rapid detection method of pesticide residues [J]. China Food Safety Magazine, 2021(9): 153.
- [10] 郜子蕙,郜洪文,刘升,等.一种手机控制操作的水质检测仪及其检测方法[P].上海市:CN113218938A,2021-08-06.
GAO Zihui, GAO Hongwen, LIU Sheng, *et al.* A water quality detector controlled by mobile phone and its detection method [P]. Shanghai: CN113218938A, 2021-08-06.
- [11] 蔡芦子或,郜洪文.便携式多参数水质分析仪现状分析[J].分析仪器,2018,219(4):83.
CAI Luziyu, GAO Hongwen. Survey report on portable multi-parameter water quality analyzers [J]. Analytical Instrumentation, 2018, 219(4): 83.
- [12] 郜慷,郜洪文.天然水体氟化物自动检测方法研究[J].分析试验室,2021,40(12):1399.
GAO Su, GAO Hongwen. Research on automatic detection of fluoride in natural water [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2021, 40(12): 1399.
- [13] 金丽莎,谢英谟.空气中甲胺的分光光度法测定[J].山东环境,1995(4):18.
JIN Lisha, XIE Yingmo. Spectrophotometric determination of methylamine in air [J]. Shandong Environment, 1995(4): 18.
- [14] 汤惠中.分光光度法测定废水中的二甲胺[J].化工环保,1993(6):371.
TANG Huizhong. Determination of dimethylamine in wastewater by spectrophotometry [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 1993(6): 371.
- [15] 谢英谟,金丽莎.空气中脂肪胺类恶臭物的分光光度法测定[J].中国环境监测,1994(3):16.
XIE Yingmo, JIN Lisha. Spectrophotometric determination of fatty amine odors in air [J]. Environmental Monitoring in China, 1994(3): 16.