

Detection of Captan Pesticide Residue Absorption Spectrum in Fruit Juice

Chenyue Yu, Rendong Ji*, Xiaoyan Wang, Shicai Ma

Jiangsu Laboratory of Lake Environment Remote Sensing Technologies, Huaiyin Institute of Technology, Huaian Jiangsu
Email: jrdgxy@163.com

Received: Mar. 13th, 2020; accepted: Mar. 31st, 2020; published: Apr. 7th, 2020

Abstract

The absorption spectra of Captan pesticide and apple juice-captan pesticide mixed solution were obtained by UV-visible spectrophotometer respectively. It was found that Captan pesticide and its mixed solution with apple juice had obvious characteristic shoulders at 279 nm. Partial least squares linear fitting was carried on the absorbance of the characteristic shoulder peaks of apple juice-captan pesticides and the concentration of captan pesticides, and a prediction model function was established between the absorbance and the concentration of the pesticide solution, the correlation coefficient (R) was 0.9907, the mean recovery (%) was 99.6%, LOD was 0.0360 mg/mL, LOQ was 1.1999 mg/mL. Derivative processing was performed on the absorption spectrum of the apple juice-captan pesticide to obtain the derivative absorption spectrum of the mixed solution. Compared with the absorption spectrum of the original mixed solution, the derivative spectrum of the apple juice-captan pesticide had an obvious characteristic peak at 297 nm. Fitting the relationship between the concentration of the mixed solution and the absorbance of the derivative spectrum, the correlation coefficient (R) was 0.9934, the mean recovery (%) was 98.2%, LOD was 0.0098 mg/mL, LOQ was 0.0328 mg/mL. The results show that the direct detection and analysis of captan pesticide residues in apple juice by absorption spectroscopy was fast and effective, while the detection effect based on derivative absorption spectroscopy was better.

Keywords

Pesticide Residues, Captan, Absorption Spectrum, Derivative Spectrum

果汁中克菌丹农药残留吸收光谱检测

于晨玥, 季仁东*, 王晓燕, 马士才

*通讯作者。

淮阴工学院, 江苏省湖泊环境遥感技术工程实验室, 江苏 淮安
Email: jrdgxy@163.com

收稿日期: 2020年3月13日; 录用日期: 2020年3月31日; 发布日期: 2020年4月7日

摘要

利用紫外可见分光光度计分别获取克菌丹农药和苹果汁-克菌丹农药混合溶液的吸收光谱, 发现克菌丹农药及其与苹果汁混合溶液在279 nm处有明显的特征肩峰。对苹果汁-克菌丹农药的特征肩峰的吸光度与克菌丹农药的浓度进行偏最小二乘法线性拟合, 建立了吸光度与药液浓度之间的预测模型函数, 其相关系数为0.9907, 平均回收率为99.6%, LOD (检出限)为0.0360 mg/mL, LOQ (定量限)为1.1999 mg/mL。对苹果汁-克菌丹农药的吸收光谱进行导数运算处理, 得到混合药液的导数吸收光谱。与原混合溶液的吸收光谱相比较, 苹果汁-克菌丹农药的导数光谱在297 nm处有明显的特征峰。拟合混合药液的浓度与导数光谱吸光度的函数关系, 相关系数为0.9934, 平均回收率为98.2%, LOD (检出限)为0.0098 mg/mL, LOQ (定量限)为0.0328 mg/mL。结果表明, 采用吸收光谱法对苹果汁中的克菌丹农药残留进行直接检测与分析是快速和有效的, 而基于导数吸收光谱的检测效果则更优。

关键词

农药残留, 克菌丹, 吸收光谱, 导数光谱

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

克菌丹[1]农药是一种高效的、传统多位点有机硫类杀菌剂, 以保护作用为主, 兼有一定的治疗作用, 在全球已有近 50 年的销售历史。但是在 2017 年 10 月 27 日, 世界卫生组织国际癌症研究机构公布的致癌物清单初步整理参考, 克菌丹在 3 类致癌物清单中[2], 因此研究克菌丹农药在日常生活中的残留就显得尤为重要。

农药残留的检测分析方法有许多种, 例如 GC/MS-MS 方法[3]、可见近红外光谱[4]、GC-ECD 方法[5]、HPLC-MS/MS 方法[6]、以及生化测定法[7]等, 而相比较于上述的几种检测方法, 吸收光谱方法[8] [9] [10] 检测克菌丹农药的检测方式还未见相关报道。吸收光谱法具有简化样品前处理过程, 实现快速、无损检测[11] [12]等上述检测方法无法比拟的优点。

2. 实验部分

2.1. 仪器

紫外吸收光谱检测系统为 UV6300 紫外-可见近红外分光光度计(上海美谱达)。其波长范围为 190~800 nm, 带宽为 1 nm, 波长准确度为 ± 0.3 nm。

2.2. 样品

克菌丹农药(美国默赛技术公司), 如图 1 所示, 纯度 100%的苹果汁。

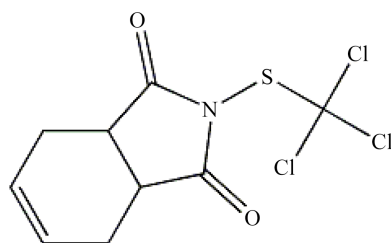


Figure 1. Captant structure
图 1. 克菌丹结构式

2.3. 实验过程

首先将一定量的克菌丹农药溶解在纯净水中，使用微型注射器完成滴定并搅拌使其充分融合，配制标准药液。再分别向稀释后的苹果汁中逐渐加入一定量配好的标准药液，得到不同浓度的混合溶液。最后设置 UV6300 仪器采样间隔 0.5 nm，狭缝宽 0.2 nm，进行快速自动扫描，获取各浓度混合溶液的吸收光谱。

3. 结果与讨论

3.1. 各种样品的吸收光谱

利用 UV6300 得到了克菌丹、苹果汁 - 克菌丹混合溶液、纯苹果汁三种溶液的吸收光谱，结果如图 2 所示。发现克菌丹及其与苹果汁混合溶液的波峰位置位于 279 nm 处，而克菌丹药液的波峰位于 283 nm 处，苹果汁则在这两处没有波峰，因此，可以根据波峰位置的不同来检测苹果汁中是否存在克菌丹农药的残留。

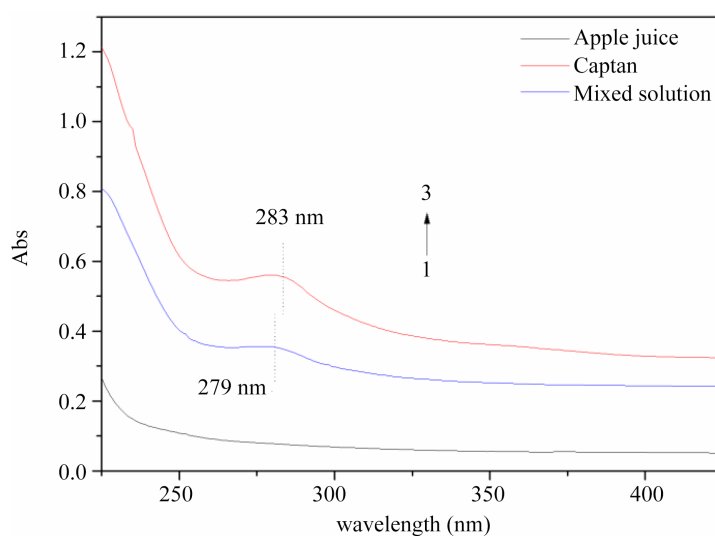


Figure 2. Absorption spectra of samples
图 2. 样品的吸收光谱

3.2. 苹果汁 - 克菌丹混合溶液吸收光谱

基于浓度为 1.5 mg/mL 克菌丹的标准药液，分别配置 5 种不同浓度的苹果汁 - 克菌丹的混合溶液，浓度分别为 0.0714, 0.1364, 0.1957, 0.2234, 0.2577 mg/mL，得到了对应浓度的吸收光谱，结果如图 3(A)

所示。从图中我们可以看到各浓度苹果汁 - 克菌丹混合溶液在 279 nm 处均有一个吸收肩峰, 则此肩峰为苹果汁 - 克菌丹农药的特征峰, 而且随着农药浓度的增加, 肩峰位置的吸光度也逐渐增加。

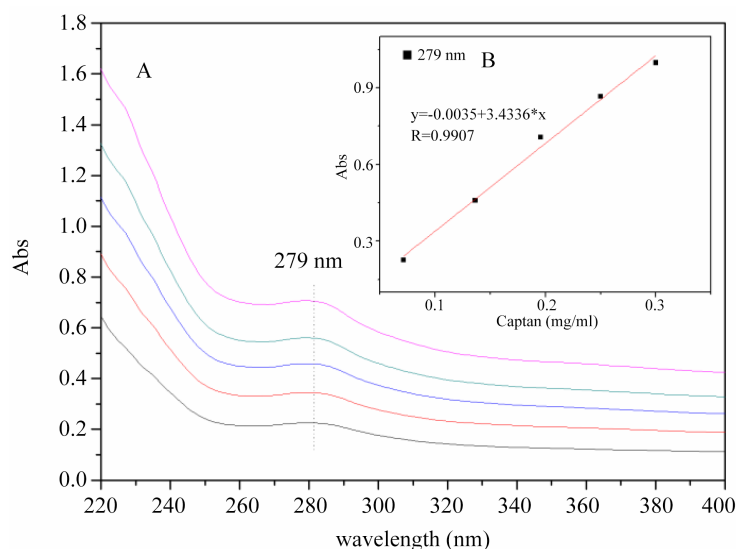


Figure 3. Absorption spectrum of the mixed solution of Captan and Apple juice

图 3. 苹果汁 - 克菌丹混合溶液的吸收光谱及其建模

为了得到苹果汁中克菌丹农药残留检测模型, 对上述 5 种混合溶液的克菌丹浓度值和 279 nm 处肩峰的吸光度进行了函数拟合, 其相互关系结果如图 3(B)所示。结果表明在所选浓度范围内克菌丹的浓度值和肩峰吸光度具有很好的线性关系, 其模型函数关系式为:

$$y = -0.0035 + 3.4336 * x \quad (1)$$

相关系数为 0.9907。但是如图 3(A)所示, 当苹果汁中克菌丹的浓度很低时, 肩峰位置处的吸光度并不明显。为了提高检测的效果, 我们将对苹果汁 - 克菌丹药液的原始光谱进行导数运算处理。

3.3. 苹果汁 - 克菌丹混合溶液导数吸收光谱

利用导数光谱可以降低重叠谱带的干扰和消除基线漂移的干扰[13] [14] [15]。对苹果汁 - 克菌丹混合溶液的 absorption 光谱进行导数运算后得到对应导数光谱, 结果如图 4 所示, 从结果来看, 与原始吸收光谱相比较, 导数光谱的特征峰更加突出, 也更容易识别。

对苹果汁 - 克菌丹混合溶液的导数光谱特征峰强度与浓度进行函数拟合, 建立克菌丹导数吸收光谱的检测模型。导数光谱强度与浓度对应关系如图 5 所示, 所建立的模型函数相关系数超过了 0.99, 与基于原始光谱所建模型函数相关系数大小基本接近。其中导数光谱对应的模型函数关系式为:

$$y = -0.00066 - 0.0298 * x \quad (2)$$

3.4. 苹果汁中克菌丹农药的检测模型分析

为检验所建立的克菌丹检测模型函数准确性, 另外在同等条件下配制五种浓度的苹果汁 - 克菌丹混合溶液, 浓度值分别为 0.1047, 0.1667, 0.2234, 0.2755 和 0.3235 mg/mL。然后将 279 nm 和 297 nm 处的吸光度带入相应的检测模型, 并得到预测的浓度值, 再结合已知的浓度值求出回收率和平均回收率。结果如表 1 所示。

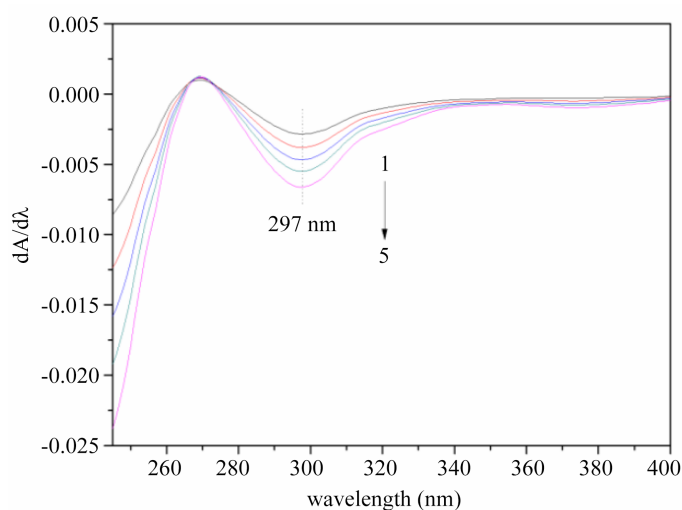


Figure 4. The derivative absorption spectrum of the mixed solution of Captan and Apple juice

图 4. 苹果汁 - 克菌丹混合溶液的导数吸收光谱

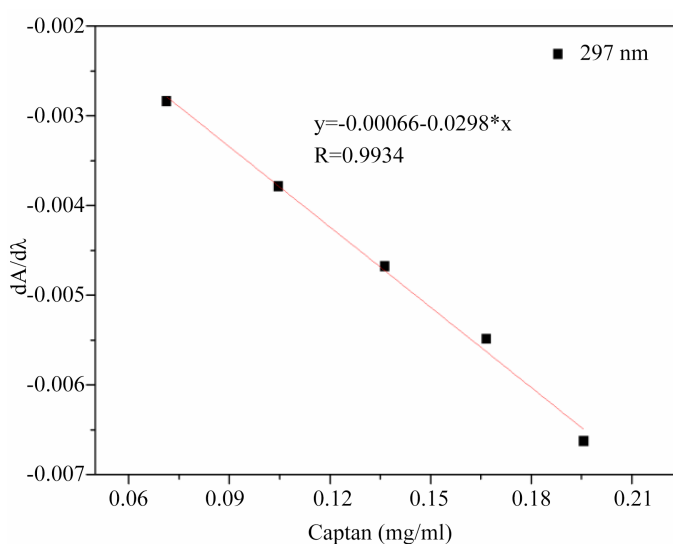


Figure 5. Functional model of derivative spectrum

图 5. 导数光谱的函数模型

Table 1. Recovery rate of detection model

表 1. 检测模型的回收率

Actual value (mg/mL)	0.1047	0.1667	0.2234	0.2755
279 nm (mg/mL)	0.1015	0.1643	0.2226	0.2785
Recovery (%)	97	99	100	101
297 nm (mg/mL)	0.1047	0.1617	0.2141	0.2745
Recovery (%)	100	97	96	100

再对所建立的苹果汁中克菌丹农药的检测模型进行分析, 根据公式 $LOD = 3 * (\delta/S)$ 和 $LOQ = 10 * (\delta/S)$ 求出检测模型的检出限(LOD)和定量限(LOQ)结果如表 2 所示。(δ 为空白溶液的标准偏差, S 为函数的斜率)。

Table 2. The evaluation parameters of the predictive function of Captan pesticides in apple juice**表 2.** 苹果汁中克菌丹农药的预测模型函数的相关参数

Wavelength (nm)	Correlation coefficient (R)	LOD (mg/mL)	LOQ (mg/mL)	The mean recovery (%)
279 nm	0.9907	0.0360	1.1999	99.6
297 nm	0.9934	0.0098	0.0328	98.2

表 2 中数据显示基于原始吸收光谱, 导数光谱所建立的苹果汁中克菌丹农药残留的检测模型的相关系数略优于原始光谱的相关系数, 而且苹果汁中农药的含量与吸光度具有很好的线性关系, 同时对同等条件下配置的 5 种浓度的果汁农药进行了分析, 并求出回收率和平均回收率, 原始光谱的回收率稍微优于导数吸收光谱但基本一致。但是从检出限(LOD)和定量限(LOQ)的角度来看, 导数吸收光谱就要明显优于原始光谱。例如原始光谱对应的检出限(LOD)和定量限(LOQ)分别为 0.0360 和 1.1999 mg/mL, 导数光谱对应的检出限(LOD)和定量限(LOQ)分别为 0.0098 和 0.0328 mg/mL。因此从检测模型的相关系数和检出限(LOD), 定量限(LOQ)来看, 导数吸收光谱法要优于原始吸收光谱法。

4. 结论

克菌丹农药吸收光谱在 279 nm 处有明显肩峰。向纯苹果汁中逐步添加 1.5 mg/ml 的克菌丹标准农药, 得到苹果汁 - 克菌丹农药混合溶液的吸收光谱, 在此基础上对原始吸收光谱进行了导数处理, 通过对肩峰处吸光度和克菌丹农药浓度的函数拟合, 得到了基于原始吸收光谱和导数吸收光谱的预测模型, 发现预测模型的相关系数都比较接近, 且都大于 0.99。

根据所得的预测模型函数, 对苹果汁中克菌丹农药的残留量进行计算和分析, 得到了平均回收率, 检出限(LOD)和定量限(LOQ)。我们可以发现所建立的两种模型函数都有很好的回收率和相关系数, 但是从检出限(LOD)和定量限(LOQ)的角度来看, 导数吸收光谱要明显优于原始吸收光谱。

基金项目

江苏省高等学校自然科学研究重大项目(17KJA510001), 江苏省高校境外研修计划, 江苏省高校“青蓝工程”, 江苏省湖泊环境遥感技术工程实验室开放课题资助(JSLERS-2019-006)。

参考文献

- [1] 刘伟, 姬志勤, 李智文, 等. 克菌丹在苹果园土壤中的代谢研究[J]. 西北农业学报, 2006, 15(1): 85-87.
- [2] 吕建伟, 张敏, 金红蕾, 等. 环境致癌物诱导慢性炎症致肺癌发生发展的研究进展[J]. 生物化学与生物物理进展, 2014(1): 41-51.
- [3] Agneša, P., et al. (2015) Multifamily Determination of Pesticide Residues in Soya-Based Nutraceutical Products by GC/MS-MS. *Food Chemistry*, **173**, 796-807. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.10.100>
- [4] 李硕, 汪善勤, 张美琴. 基于可见近红外光谱比较主成分回归、偏最小二乘回归和反向传播神经网络对土壤氮的预测研究[J]. 光学学报, 2012, 32(8): 830001-830301.
- [5] Huang, J., Chen, J., Lu, S., et al. (2017) Measurement of Chlorobenzenes and Chlorophenols in Fly Ashes from MSWI Using GC-ECD and LC-MS/MS. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **11**, 1293-1299.
- [6] Ren, Q., et al. (2017) Chemical Identification and Quality Evaluation of *Lycopus lucidus* Turcz by UHPLC-Q-TOF-MS and HPLC-MS/MS and Hierarchical Clustering Analysis. *Biomedical Chromatography*, **31**, e3867. <https://doi.org/10.1002/bmc.3867>
- [7] 宋爱华. 全自动生化法检测 25-羟基维生素 D 的方法学评估[J]. 标记免疫分析与临床, 2015, 22(10): 1051-1055.
- [8] 庞向东, 成晓琼, 刘贵秀, 等. 基于紫外-可见吸收光谱法检测药物中地奥司明[J]. 现代化工, 2019(7): 220-223.
- [9] 季仁东. 橙汁中多菌灵农药残留吸收光谱特征研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(3): 721-724.

- [10] 王晓燕, 季仁东, 陈仁文. 异丙甲草胺农药残留吸收光谱检测方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(1): 180-184.
- [11] 余磊, 彭湘君, 李银保, 等. 原子吸收光谱法测定茶叶中 7 种微量元素[J]. 光谱实验室, 2006, 23(5): 962-965.
- [12] 江海军, 陈力, 张淑仪. 激光扫描红外热波成像技术在无损检测中的应用[J]. 无损检测, 2014, 36(12): 20-22.
- [13] 陈晓伟, 殷高方, 赵南京, 等. 浊度干扰下硝酸盐浓度紫外导数光谱检测方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(9): 2912-2916.
- [14] 冯蕾, 陈锡芹, 程祖顺, 等. 二阶导数光谱法定量分析凝灰岩石粉对不同侧链长度聚羧酸减水剂吸附性[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(9): 2788-2793.
- [15] Tian, Y., Wang, M., Wang, C., *et al.* (2017) Monitoring Quality of Frying Oil by First Order Derivative Spectrum Ultraviolet Spectroscopy. *Journal of the Chinese Cereals & Oils Association*, **32**, 122-126.