

气相色谱法测定果蔬中 5种拟除虫菊酯类农药残留

蒋瑞东

金戈辉

(丹东市农业环境与农产品质量监督检验检测中心, 丹东 118000) (葫芦岛出入境检验检疫局, 葫芦岛 125000)

摘要 建立快速、准确测定果蔬中 5种拟除虫菊酯类农药残留量的方法。采用漩涡振荡提取农药残留,固相萃取柱净化,毛细管柱气相色谱法- μ ECD检测器测定。该法可同时分离检测 5种拟除虫菊酯类农药残留,检出限为 $0.001 \sim 0.005 \mu\text{g/mL}$ 。拟除虫菊酯类农药残留量在 $0.01 \sim 1 \mu\text{g/mL}$ 范围内与色谱峰高线性关系良好,相关系数大于 0.9998。测定结果的相对标准偏差为 4.8%~10.5% ($n=6$),回收率为 89.9%~105.0%。

关键词 漩涡振荡 拟除虫菊酯 农药残留 气相色谱法

拟除虫菊酯类农药是一类仿生合成杀虫剂,在农业上用于果蔬中多种病虫害的防治,由于其杀毒能力强、施药量小而成为有机氯类和有机磷类农药的替代品。拟除虫菊酯属于神经毒物,可引起神经麻痹、神经感觉异常等症状,并且由于具有拟雌性激素活性,能够干扰内分泌,引发儿童性早熟等^[1,2]。

世界各国和地区对果蔬中拟除虫菊酯类农药残留量都有明确规定^[3]。此类农药残留量的测定方法主要经过提取、净化和检测等过程,具体步骤可采用多种不同方式^[4-6]。笔者尝试利用漩涡振荡加速提取农药残留、固相萃取(SPE)柱净化、气相色谱- μ ECD检测的方案。该法比传统方法省时、省力、节省试剂,提取效果好、检测结果准确。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

气相色谱仪:6890N型,美国 Agilent公司;
组织捣碎机:JJ-2B型,金坛金南仪器厂;
快速混匀器:SK-1型,金坛神科仪器厂;
旋转蒸发仪:RE-2000型,上海亚荣生化仪器厂;

甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯标准品溶液:浓度均为 $100 \mu\text{g/mL}$,农业部环境保护检测所;

标准品工作溶液:浓度均为 $10 \mu\text{g/mL}$,准确吸取甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯标准品溶液 1 mL 于 10 mL 容量瓶中,用石油醚稀释到刻度,用时用石油醚逐级稀释到所需浓度;

混合标准品工作溶液:分别准确吸取适当浓度各种标准品溶液混合均匀,用石油醚稀释,逐级配制所需浓度;

石油醚(沸程 30~60)、丙酮、乙酸乙酯:农药残留级,美国 Dikma公司;

无水硫酸钠:农药残留级,德国 Sigma公司,使用前于 650 烘烤 4 h;

Na_2SO_4 溶液:20 g/L,称取 20 g Na_2SO_4 用水溶解,定容到 1000 mL 容量瓶中;

Florisil-SPE柱:含量 1.0 g,美国 Supelco 公司。

1.2 样品提取

取果蔬样品可食用部分在组织捣碎机中制成匀浆,称取 5.0 g 匀浆后的样品于 50 mL 离心管中,准确加入 10 mL 石油醚和 10 mL 丙酮,在快速混匀器上振荡提取 3 min。然后将离心管以 4500 r/min 离心 5 min,取出后吸取上清液于另一 50 mL 离心管中,加入 10 mL Na_2SO_4 溶液,在快速混匀器上振荡 1 min,静置分层后取上清液净化。

1.3 净化过程

先用 5 mL 石油醚-乙酸乙酯(95+5)活化 SPE 柱,弃去淋洗液;再加入 2.0 mL 上清液,之后每次用 5 mL 石油醚-乙酸乙酯(95+5)洗脱液洗柱 3 次,液体流速用压力泵控制在大约 0.8 mL/min,收集全部洗脱液,浓缩近干,用石油醚定容至 1.0 mL,进入气相色谱仪检测。

1.4 色谱条件

石英毛细管柱:DB-1型(30 m \times 0.32 mm, 0.25 μm);进样口温度:250; μ -ECD检测器温度:330;柱温:从 60 以 20 /min 升至 260,保持 10 min;载气:氮气;进样口恒定压力:200 kPa;进样量:1.0 μL ;分流比:50:1。

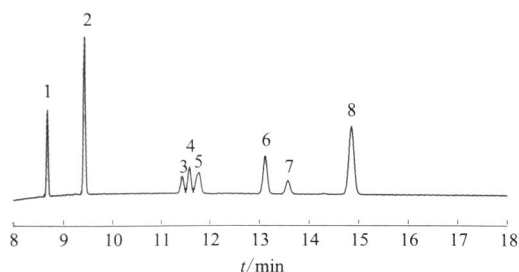
2 结果与讨论

2.1 色谱图

通过试验比较了几种色谱柱的分离效果。5种

收稿日期:2009-06-25

拟除虫菊酯类农药在 DB-1 型石英毛细管柱上,于较高温度下能很好地分离并有较低的检出限。色谱条件确定后,分别对 5 种拟除虫菊酯进行保留时间的定性,混合标准品中 5 种拟除虫菊酯在此条件下实现基线完全分离。0.1 $\mu\text{g/mL}$ 混合标准品的色谱图见图 1。



1—甲氰菊酯; 2—氯氰菊酯; 3、4、5—氯氟菊酯;
6、7—氰戊菊酯; 8—溴氰菊酯

图 1 混合标准品溶液的气相色谱图

2.2 提取条件

对于果蔬中的拟除虫菊酯类农药,用丙酮-石油醚 (1+1) 的混合提取液可以达到很好的提取效果。实验以未检出 5 种拟除虫菊酯类农药的白菜为背景向其中添加 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 水平的 5 种拟除虫菊酯混合标准品,分别采用往复振荡、微波、超声波和高速搅拌、漩涡振荡等方式提取,净化后进行检测,从色谱图和回收率情况比较不同方式的提取效果。

将 15.0 g 样品和 30 mL 石油醚、30 mL 丙酮混合提取液置于 250 mL 具塞三角烧瓶内使用往复振荡器提取 30 min。由于反应体系振幅有限,提取液撞击样品分子力度小,因此所需提取时间较长;提取液挥发性强,在振荡情况下不断从瓶塞口向外喷溅;提取结束需经过抽滤和洗涤步骤,整个过程接触容器多、面积大,必然造成农药残留损失,同时耗费大量试剂。色谱图中氯氰菊酯第 1 和第 3 异构体峰明显偏高,氯氰菊酯回收率为 164.6%,可能是在多次转移过程中带入了与氯氰菊酯保留行为类似的杂质。

此前曾对微波提取做过仔细研究,其提取效果很好,可实现多批次同时提取。该法用于萃取的缺点是装、提取和卸载过程时间较长;有机溶剂沸点较低,因此需要的冷却时间较长;提取后还要经过过滤、脱水和浓缩过程,不适合快速检测。

取 5.0 g 样品于 50 mL 离心管中,加 10 mL 石油醚和 10 mL 丙酮在超声波下提取。30 min 后,水温由 20.0 升至 33.2; 60 min 后,水温继续升至

46.8; 90 min 后水温升至 61.2,此时不能排除体系内物质化学性质改变的可能。色谱图中氯氰菊酯第 2 异构体峰处有一异常尖锐峰干扰,可能是超声波作用下样品中溶出的物质,由此导致计算的回收率为 119.2%,其它 4 种农药残留的平均回收率为 86.9%。在超声波作用下,样品由团状逐渐扩散开,形成絮状,但并未扩展到与提取液完全混合的程度,笔者怀疑在这种情况下与样品距离近的提取液的农药残留浓度高,距离远则低,由此推断当样品附近提取液被农药残留饱和时新的提取液无法及时补充,从而导致提取不完全,回收率偏低。

取 5.0 g 样品于 50 mL 离心管中,加 10 mL 石油醚和 10 mL 丙酮,用悬臂搅拌器高速提取 3 min。悬臂搅拌器转子刀头转速可在 4 000 ~ 24 000 r/min 之间调节,速度低时体系转动效果不佳,速度高时混匀效果好,但是加快了提取液的挥发,甚至偶有飞溅情况。提取后转子刀头上残留一定量提取液和样品,果蔬纤维缠绕刀头缝隙,清洗过程耗费时间。平均回收率为 130.9%,是由于提取液大量损失导致农药残留浓度提高。

漩涡振荡提取可以使样品和提取液混合体系在短期内达到高速旋转运动,在运动过程中提取液不断撞击样品分子,振荡力度大,提取液的循环补充频率也大于传统提取方式,从而达到快速提取拟除虫菊酯类农药残留的目的。整个提取过程在封闭条件下进行,样品和提取液接触的容器面积小,减少了损失和误差,平均回收率为 99.9%。由此可见,以上几种提取法中,漩涡振荡提取法效果最佳。

2.3 净化条件

实验选择颜色深、成分复杂的苏子叶为背景,向其中添加 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 水平的 5 种拟除虫菊酯混合标准品,提取后进行净化和检测,从回收率和色谱图情况分别比较正己烷-丙酮 (95+5)、(90+10)、(85+15) 和石油醚-乙酸乙酯 (95+5)、(90+10)、(85+15) 等不同组合方式和混合比例的洗脱液净化效果。在正己烷-丙酮组合中, (95+5) 和 (90+10) 的情况下平均回收率分别为 88.1% 和 91.4%, 色谱图中无明显干扰峰;以 (85+15) 组合洗脱时甲氰菊酯的回收率为 131.4%, 其它 4 种组合的平均回收率为 97.3%, 其中色谱图 11 min 之前不断有小的干扰峰,说明这种淋洗液对于目标物的选择性不好,将杂质一并洗脱下来,给色谱检测的判定和计算带来影响。

以石油醚 - 乙酸乙酯 (95 + 5)洗脱的回收率为 100.5%,色谱图中 5 种拟除虫菊酯标准品出峰处无干扰峰;石油醚 - 乙酸乙酯 (90 + 10)洗脱的平均回收率为 87.1%,其中溴氰菊酯为 77.0%;石油醚 - 乙酸乙酯 (85 + 15)洗脱的平均回收率为 82.2%,出现若干小峰干扰标准物质。综合分析上述净化情况,以石油醚 - 乙酸乙酯 (95 + 5)洗脱时回收率合理,色谱图中没有影响检测结果的干扰情况。

SPE柱的种类、活化条件、洗脱液的体积和流速等条件在以往的摸索中均已确定最佳方案,这里不再赘述。

传统的液 - 液分配净化方法消耗试剂量大,农药残留容易损失。由于填充层析净化柱操作繁琐、吸附剂活化过程时间长、净化效果重现性差、洗脱伴随杂质多而逐渐被 SPE技术取代。

果蔬产品品种繁多,成分千差万别。该方法对白菜、南瓜、豇豆、苏子叶以及杏、黄桃、草莓、葡萄数十个品种进行检测,均获得良好结果,而且实验过程中仅看到直观的溶液颜色变化,未看到其它异常现象。

2.4 线性方程、线性范围与检出限

准确配制 0.01 ~ 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 不同浓度的 5 种拟除虫菊酯类农药混合标准溶液系列,按照上述色谱条件进行测定,以峰高 Y 对浓度 c 进行线性回归,绘制标准曲线。按 3 倍信噪比计算方法的检出限,结果见表 1。

表 1 5 种拟除虫菊酯类农药的线性方程、线性范围和检出限

农药名称	线性方程	相关系数	线性范围 / $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	检出限 / $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$
甲氰菊酯	$Y = 2833.0c + 9.7$	1.0000	0.01 ~ 1	0.001
氯氟氰菊酯	$Y = 2325.5c - 5.4$	1.0000	0.01 ~ 1	0.001
氯氰菊酯	$Y = 1834.6c - 3.5$	1.0000	0.01 ~ 1	0.005
氰戊菊酯	$Y = 2535.7c - 25.5$	0.9999	0.01 ~ 1	0.005
溴氰菊酯	$Y = 5937.3c - 69.2$	0.9998	0.01 ~ 1	0.002

由表 1 可知,5 种拟除虫菊酯类农药浓度在 0.01 ~ 1 $\mu\text{g/mL}$ 范围内与峰高线性关系良好。甲氰菊酯和氯氟氰菊酯检出限为 0.001 $\mu\text{g/mL}$,氯氰菊酯和氰戊菊酯检出限为 0.005 $\mu\text{g/mL}$,溴氰菊酯检出限为 0.002 $\mu\text{g/mL}$,该法满足果蔬农药残留检测要求。

2.5 方法的精密度和准确度

以未检出 5 种拟除虫菊酯类农药的杏为背景分别添加 3 个水平的混合标准品溶液进行加标回收试验。每个添加水平做 6 次平行试验,计算平均回收

率和相对标准偏差,结果见表 2。

表 2 样品加标回收与精密度试验结果 ($n = 6$)

农药名称	添加水平 / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	平均测定值 / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	平均回收率 / %	RSD / %
甲氰菊酯	0.02	0.0185	92.5	6.9
	0.1	0.102	102.0	5.4
	0.5	0.514	102.8	6.2
氯氟氰菊酯	0.02	0.0202	101.0	7.3
	0.1	0.0899	89.9	4.8
	0.5	0.471	94.2	7.2
氯氰菊酯	0.02	0.0205	102.5	10.5
	0.1	0.105	105.0	5.6
	0.5	0.506	101.2	8.5
氰戊菊酯	0.02	0.0199	99.5	8.8
	0.1	0.101	101.0	5.3
	0.5	0.494	98.8	6.7
溴氰菊酯	0.02	0.0197	98.5	9.7
	0.1	0.105	105.0	8.7
	0.5	0.501	100.2	10.4

由表 2 可知,5 种拟除虫菊酯类农药的加标回收率为 89.9% ~ 105.0%,RSD 不超过 10.5%,其中在低添加水平情况下,实验精密度相对较差。这是由于色谱仪进样口采用恒压方式,程序升温引起载气热力学参数改变,导致随着时间推移载气流速波动明显,因此最后出峰的溴氰菊酯峰高响应值和保留时间的重复性较前面的甲氰菊酯和氯氟氰菊酯差。虽然降低升温速率会带来稍好的出峰效果,但延长了检测时间。

用该方法检测本地区果蔬产品中拟除虫菊酯类农药残留,色谱图普遍存在多处倒峰,但面积相对较小,并且能与标准品峰错开,对于农药残留的测定没有影响。

3 结语

漩涡振荡提取是在封闭条件下促使反应体系全方位高速运动,提取液与样品充分接触并提取农药残留,比传统方法省时、省力、节省试剂,提取效果好、检测结果准确。该方法提取效果良好,实现了水果蔬菜中 5 种拟除虫菊酯类农药残留的准确检测。

参考文献

- [1] 孔祥虹,仇学农,李建华,等.毛细管气相色谱法测定中药材中多种拟除虫菊酯农药残留量[J].分析实验室,2006,25(4):89-92.
- [2] 王旗,杨彬,刘庆,等.中药材中 5 种拟除虫菊酯农药残留量的测定[J].分析实验室,2006,25(12):99-102.
- [3] 陈砚朦,李月欢,钟淑婷,等.黄豆中有机氯和拟除虫菊酯类农药多组分残留的气相色谱法测定研究[J].中国卫生检验杂志,2007,17(5):779-780.

- [4] 张茂升,龚丽芬,余彬彬,等. 超声提取-超声波辅助固相萃取色质谱法测定蔬菜中的有机氯、菊酯类农药残留量[J]. 分析实验室, 2008, 27(4): 25-28.
- [5] 汤梓,孔祥虹,李建华,等. 浓缩苹果之中多种拟除虫菊酯类农

- 药残留量的气相色谱法-质谱测定法[J]. 分析实验室, 2004, 23(4): 25-27.
- [6] 李华. 茶叶中7种拟除虫菊酯农药残留量的[J]. 化学分析计量, 2001, 10(6): 19-20.

DETERMINATION OF 5 PYRETHROID PESTICIDE RESIDUES IN FRUITS AND VEGETABLES BY GAS CHROMATOGRAPHY

Jiang Ruidong

(Dandong Center of Quality Inspection and Testing for Agricultural Environment and Products, Dandong 118000, China)

Jin Gehui

(Huludao Entry-Exit Inspection Quarantine Bureau, Huludao 125000, China)

ABSTRACT A method for rapid and accurate determination of 5 pyrethroid pesticides residues in fruit and vegetable was established. The pesticide residues were extracted by vortex shaking, purified by a SPE column, and then determined by capillary gas chromatography- μ ECD. This method could determine 5 pyrethroid pesticides residues at the same time. The detection limits were 0.001-0.005 μ g/mL, and the linear range were 0.01-1 μ g/mL. The correlation coefficients were more than 0.9998. The relative standard deviations were 4.8%-10.5% ($n=6$). The recoveries of pesticides were 89.9%-105.0%.

KEYWORDS vortex shaking, pyrethroid, pesticide residues, gas chromatography

美国新推全方位气体检测仪

不久前,美国著名分析仪器制造商 Honeywell Analytics 宣称,他们的 Open Path R 气体检测仪的 Searchline Excel 发送器和接收器之间的红外线传输,能够有效地检测到各个单点检测器可能没有检测到的漏泄,因为这种仪器的监测范围较大。这种系统采用的是一种在红外线检测波长范围内比太阳还要亮的氙闪光灯,它被模块化且有独特的脉冲宽度和波形。接收器采用高速数字信号处理,能够确保所有收到的信号都具有独特的特征波形,并且可以拒绝任何外来的信号。Honeywell Analytics 公司还提供一种 Searchpoint Optima Plus 点式红外线固定式气体检测系统,它有针对性地对广泛的碳氢化合物气体标定的、100 个以上的气体和挥发蒸气标定值,而且用红外线技术检测可燃烃类气体。与催化颗粒仪器不同,它是对毒气免疫的。红外线系统的应用,不管是点式的还是开路的系统,由于它们有长期元件零点漂移的免疫性而且包含有光学器件自补偿能力,因此可以对各类 FPSO 提供一定好处,包括自动故障检测功能、反应迅速和降低对例行维护的需要。(现代实验室装备)

农业部宣布:5年基本解决“餐桌污染”

中国农业部宣布,计划用5年左右时间,基本实现食用农产品的无公害生产,解决“餐桌污染”,使农产品质量安全指标达到发达国家的中等水平。

农业部不久前出台的《全面推进“无公害食品行动计划”的实施意见》(以下简称《意见》)指出,今年将在深圳、北京、天津、上海等4个城市试点。从2003年开始,将蔬菜中农药残留监测和畜产品中使用违禁药物的抽检工作,从4个试点城市扩展到全国省会城市、计划单列市。

《意见》指出,蔬菜、水果、茶叶、食用菌、畜产品、水产品等鲜活农产品无公害生产基地的质量安全水平,5年后均要

达到国家规定标准;大中城市的批发市场、大型农贸市场和连锁超市的鲜活农产品质量安全市场抽检合格率达95%以上,从根本上解决食用农产品急性中毒问题;出口农产品的质量安全水平在现有基础上有较大幅度提高,达到国际标准要求,并与贸易国实现对接。

《意见》还提出,要分期分批创建一批国家级和省级无公害农产品生产基地、标准化生产综合示范区和出口农产品生产基地,加强无规定疫病区建设。(仪器信息网)

戴安公司举办生物液相色谱技术交流会

由戴安中国有限公司主办的生物液相色谱技术交流会于2009年8月12号在北京友谊宾馆举行,近40家单位,90多位代表参加了此次会议。戴安中国有限公司市场部经理刘静女士为参会者简单介绍了戴安公司。来自戴安公司总部市场部生命科学部经理 Gumil Gendeh 博士为参会者介绍了蛋白质和抗体药物的分离与表征,其内容主要涉及戴安公司生物分子分离专用钛系统液相色谱技术,并介绍戴安公司生产的生物分析专用色谱柱和各种分离模式在修饰水平上对蛋白质和抗体药物进行分离、检测、表征、定量、监测杂质、结构变体和修饰的技术特点,同时还介绍用于筛选和监测单克隆抗体样品的 ProSwift 整体柱技术。来自新加坡负责生命科学的产品经理蔡斌博士为大家介绍了戴安公司的新技术——在线液相色谱。(化工仪器网)

“限塑令”实施取得明显成效

“限塑令”出台后,得到了国内外的高度评价和广大消费者的积极拥护,取得了明显成效。与“限塑令”实施前相比,全国超市塑料袋使用量减少了三分之二左右,减少塑料消耗约27万吨,加上其它商品零售场所可减少塑料消耗40~50万吨,每年可节约石油240~300万吨,减少二氧化碳排放量760~960万吨。(林)