

工作简报

QuEChERS-气相色谱法测定蔬菜中有机磷和拟除虫菊酯类农药残留量

李晓晶, 于 鸿, 黄 聪, 甘平胜
(广州市疾病预防控制中心, 广州 510080)

摘要: 应用 QuEChERS 前处理法处理样品, 气相色谱法测定了蔬菜中 30 种有机磷农药和 7 种拟除虫菊酯类农药的残留量。样品用乙腈均质提取, 采用混合型固相分散萃取净化, 上清液用吹氮法蒸干。残渣分别用二氯甲烷和正己烷溶解定容至 0.5 mL 后, 所得溶液供 HP-5MS 色谱柱分离, 分别用火焰光度检测器检测有机磷农药, 电子捕获检测器检测拟除虫菊酯类农药。有机磷农药和拟除虫菊酯类农药质量浓度分别在 $0.05 \sim 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.02 \sim 0.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内呈线性, 有机磷农药的检出限(3S/N)在 $0.0037 \sim 0.0157 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, 拟除虫菊酯类农药的检出限(3S/N)在 $0.0003 \sim 0.0017 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间。在两个浓度水平上对方法的回收率作了测定, 测得回收率在 $81.2\% \sim 104.7\%$ 之间, 相对标准偏差($n=6$)在 $3.0\% \sim 11.4\%$ 之间。

关键词: 气相色谱法; QuEChERS; 有机磷农药; 拟除虫菊酯; 蔬菜

中图分类号: O657.7 文献标志码: A 文章编号: 1001-4020(2011)11-1316-04

GC Determination of Residual Amounts of Organophosphorus and Pyrethroid Pesticides in Vegetables with QuEChERS

LI Xiao-jing, YU Hong, HUANG Cong, GAN Ping-sheng

(Guangzhou Center for Disease Control and Prevention, Guangzhou 510080, China)

Abstract: Gas chromatography was applied to the determination of residual amounts of 30 organophosphorus pesticides and 7 pyrethroid pesticides in vegetables with sample pre-treatment by QuEChERS method. The pesticides were separated from vegetable samples by extraction with acetonitrile and the extract was purified by dispersive-SPE. After centrifugation, 2 aliquots (2 mL each) of the supernatant were taken and evaporated to dryness by N_2 -blowing, and the residues were taken up with 0.5 mL of dichloromethane and *n*-hexane separately, which were used for separation on HP-5MS chromatographic column. Flame photometric detector was used in the determination for organophosphorus pesticides and electron capture detector was used in the determination for pyrethroid pesticides. Linearity ranges for the 30 organophosphorus pesticides were found same between $0.05 \sim 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ with detection limits (3S/N) in the range of $0.0037 \sim 0.0157 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; linearity ranges for the pyrethroid pesticides were same between $0.02 \sim 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ with detection limits (3S/N) in the range of $0.0003 \sim 0.0017 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Recovery was tested at 2 different concentration levels and values of recovery found were ranged from 81.2% to 104.7% with RSD's ($n=6$) in the range from 3.0% to 11.4% .

Keywords: GC; QuEChERS; Organophosphorus pesticides; Pyrethroid pesticides; Vegetables

收稿日期: 2010-12-19

作者简介: 李晓晶(1982-), 女, 宁夏银川人, 硕士, 主要从事农药残留检验工作。

有机磷类农药是一类广谱性杀虫剂, 具有高效、低毒、低残留等优点, 近年来广泛用于农业虫害的防治, 但环境中残留的农药会进入食物链中影响人体健康。拟除虫菊酯类农药在农业生产中也得到了广泛应用, 这类农药施用量较小、易生物降解、残留期

较短,对病菌、害虫、杂草等具有很强的杀伤作用,但该类农药也有一定的蓄积性,部分对人有致畸、致突变作用^[1-2]。因此,有必要加大对蔬菜中这些农药残留的检测力度,并建立快速、灵敏的多农药残留检测方法。

目前国内外报道的检测农药残留的前处理方法主要有液液萃取法^[3-4]、固相萃取法^[5-6]、凝胶渗透色谱法^[7]等,上述方法存在处理时间长,操作繁琐且需要大量有机溶剂等不足。美国和德国化学家提出了 QuEChERS(Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe)的前处理方法^[8-10],该方法具有快速、容易、便宜、有效、稳定和可靠的特点,很好地解决了传统提取净化方法的繁琐、耗时长等问题。

本工作采用 QuEChERS 方法同时提取蔬菜样品中有机磷农药和拟除虫菊酯类农药后,采用气相色谱法火焰光度检测器和电子捕获检测器分别测定蔬菜中 30 种有机磷农药和 7 种拟除虫菊酯类农药。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 6890 气相色谱仪,配火焰光度检测器和电子捕获检测器;TDL-5 型低速台式大容量离心机;MS2 迷你旋涡振荡器;Organomation N-EVAP 氮吹仪;高速匀浆机。

有机磷农药标准溶液:称取适量的各种有机磷农药标准物质,用少量二氯甲烷溶解后配成 100 mg · L⁻¹ 标准储备溶液。使用时,用二氯甲烷逐步稀释至所需浓度。

拟除虫菊酯类农药标准溶液:称取适量的各种拟除虫菊酯类农药标准物质,用少量正己烷溶解后配成 100 mg · L⁻¹ 标准储备溶液。使用时,用正己烷逐步稀释至所需浓度。

无水硫酸镁为分析纯,用前在 500 °C 马弗炉内烘 5 h,贮存于密封干燥器中备用;其他试剂为分析纯;乙腈、二氯甲烷、正己烷均为农残级。

1.2 仪器工作条件

1.2.1 有机磷农药气相色谱条件

HP-5MS 毛细管柱(0.32 mm × 30 m, 0.25 μm);火焰光度检测器温度为 250 °C,载气为高纯氮气,柱流量为 2.0 mL · min⁻¹,氢气流量为 150 mL · min⁻¹,空气流量为 110 mL · min⁻¹,尾吹气流量为 58 mL · min⁻¹;进样口温度为 240 °C,进样量为 2.0 μL,不分流进样(不加玻璃棉)。程序升

温:初始温度 80 °C,以 20 °C · min⁻¹ 速率升温至 170 °C;以 2 °C · min⁻¹ 速率升温至 180 °C,保持 2 min;以 16 °C · min⁻¹ 速率升温至 250 °C,保持 4 min。

1.2.2 拟除虫菊酯类农药气相色谱条件

DB-5 毛细管柱(0.32 mm × 30 m, 0.25 μm);电子捕获检测器温度为 300 °C,载气为高纯氮气,柱流量为 2.0 mL · min⁻¹,尾吹气流量为 30 mL · min⁻¹;进样口温度为 250 °C,进样量为 1.0 μL,分流比为 2 比 1。程序升温:初始柱温 100 °C,保持 1 min;以 40 °C · min⁻¹ 速率升温至 200 °C,保持 6 min;以 2 °C · min⁻¹ 速率升温至 222 °C;以 10 °C · min⁻¹ 速率升温至 237 °C;以 2 °C · min⁻¹ 速率升温至 250 °C;以 15 °C · min⁻¹ 速率升温至 280 °C,保持 2 min。

1.3 试验方法

1.3.1 样品提取

取蔬菜样品粉碎并混合均匀,称取已粉碎试样 10.00 g 于聚四氟乙烯离心管中,加乙腈溶液 10 mL,均质提取 3 min,加无水硫酸镁 4 g,氯化钠 1 g,柠檬酸钠 1 g,柠檬酸氢二钠 0.5 g,用力振摇 1 min,以 4 500 r · min⁻¹ 转速离心 5 min,取上清液待用。

1.3.2 样品净化

另取一支 15 mL 聚四氟乙烯离心管,加入无水硫酸镁 900 mg,石墨炭黑 45 mg 和乙二胺基-N-丙基(PSA)粉吸附剂 150 mg,加入上述上清液 6 mL,旋涡混合 1 min,以 4 500 r · min⁻¹ 转速离心 5 min,分别移取两份上清液 2 mL 于 5 mL 离心管中,氮气浓缩近干,再分别用二氯甲烷和正己烷定容至 0.5 mL。移取二氯甲烷试样溶液 2 μL,用火焰光度检测器检测有机磷农药的含量;移取正己烷试样溶液 1 μL,用电子捕获检测器检测拟除虫菊酯类农药的含量。

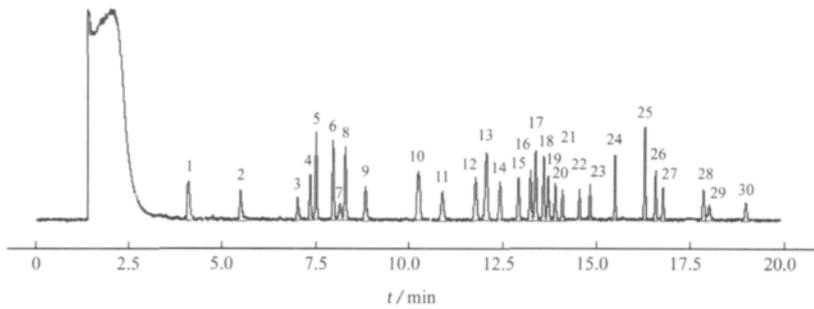
2 结果与讨论

2.1 色谱行为

按试验方法对混合标准溶液进行测定,30 种有机磷农药标准品的色谱图见图 1,7 种拟除虫菊酯类农药标准品的色谱图见图 2。

2.2 基质效应的校正

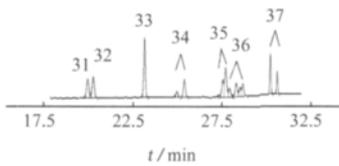
由于蔬菜样品基体复杂,用气相色谱法分析时,



峰号 1~30 对应的农药名称见表 1

图 1 30 种有机磷农药标准品色谱图

Fig. 1 Chromatogram of 30 organophosphorus pesticides standards



峰号 31~37 对应的农药名称见表 1

图 2 7 种拟除虫菊酯类农药标准品色谱图

Fig. 2 Chromatogram of 7 pyrethroid pesticides standards

存在明显的基质效应,使得提取液中某些待测物的信号远大于溶剂标准的信号。对于化学性质不稳定的极性化合物(如甲胺磷、乙酰甲胺磷、久效磷和氧化乐果等)基质效应更加明显。为了消除基质效应,试验采用样品空白提取液作为标准溶液的稀释溶液,配制标准溶液系列进行基质校正,可有效地克服基质效应对蔬菜中农药残留检定结果的影响。

2.3 样品测定方法的改进

传统的 QuEChERS 方法将样品提取净化后,直接采用大体积进样进行多残留分析,以提高方法的检出限。试验在提取样品后,采用氮气浓缩定容的方法,选择灵敏度高、选择性好的火焰光度检测器和电子捕获检测器对农药残留进行测定。

2.4 标准曲线与检出限

用空白青菜样品制备样品空白提取液,作为标准溶液的稀释溶液。在仪器工作条件下,对 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 30 种有机磷农药和 0.02, 0.05, 0.10, 0.20, 0.50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 7 种拟除虫菊酯类农药混合标准溶液进行测定,并用有机磷农药和拟除虫菊酯类农药的质量浓度对相应的峰面积绘制标准曲线,求得线性回归方程和相关系数(表 1)。以 3 倍信噪比计算方法的检出限,结果见表 1。

表 1 线性回归方程、相关系数和检出限

Tab. 1 Linear regression equations, correlation coefficients and detection limits

峰号	农药名称	线性回归方程	相关系数	检出限 $w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$
1	甲胺磷	$y=8.839 \times 10^2 x - 7.6$	0.998 2	0.008 5
2	乙酰甲胺磷	$y=1.047 \times 10^3 x - 6.1$	0.999 1	0.009 6
3	氧化乐果	$y=7.834 \times 10^2 x - 2.3$	0.999 2	0.009 6
4	异吸柳磷	$y=1.206 \times 10^3 x - 7.1$	0.999 4	0.006 8
5	灭线磷	$y=1.611 \times 10^3 x + 15.4$	0.999 5	0.003 9
6	治溟磷	$y=1.790 \times 10^3 x + 42.1$	0.999 2	0.004 5
7	久效磷	$y=5.547 \times 10^2 x + 9.5$	0.999 3	0.010 6
8	甲拌磷	$y=1.429 \times 10^3 x + 19.9$	0.999 4	0.005 0
9	乐果	$y=1.030 \times 10^3 x + 15.3$	0.999 2	0.007 5
10	乙拌磷	$y=1.356 \times 10^3 x + 12.9$	0.999 6	0.007 6
11	异稻瘟净	$y=1.043 \times 10^3 x + 9.3$	0.998 8	0.007 5
12	甲基毒死蜱	$y=1.255 \times 10^3 x + 17.7$	0.999 4	0.009 6
13	甲基对硫磷	$y=1.188 \times 10^3 x + 22.2$	0.999 3	0.008 1
14	皮蝇硫磷	$y=1.094 \times 10^3 x + 14.5$	0.999 9	0.007 4

表 1(续)

峰号	农药名称	线性回归方程	相关系数	检出限 $w/(mg \cdot kg^{-1})$
15	杀螟硫磷	$y=1.043 \times 10^3 x + 12.2$	0.999 9	0.006 3
16	马拉硫磷	$y=9.647 \times 10^2 x + 12.1$	0.999 8	0.007 4
17	毒死蜱	$y=1.089 \times 10^3 x + 17.2$	0.999 8	0.006 5
18	对硫磷	$y=1.203 \times 10^3 x + 16.7$	0.999 4	0.005 4
19	水胺硫磷	$y=1.035 \times 10^3 x + 6.0$	0.999 1	0.008 6
20	溴硫磷	$y=9.862 \times 10^2 x + 8.3$	0.999 7	0.009 4
21	甲基异硫磷	$y=7.026 \times 10^2 x + 15.2$	0.999 8	0.010 5
22	稻丰散	$y=7.824 \times 10^2 x + 9.5$	0.999 7	0.010 9
23	杀扑磷	$y=7.024 \times 10^2 x + 12.5$	0.999 8	0.006 7
24	丙溴磷	$y=9.848 \times 10^2 x + 19.2$	0.999 7	0.006 4
25	乙硫磷	$y=1.473 \times 10^3 x + 25.2$	0.999 5	0.003 7
26	三唑磷	$y=7.429 \times 10^2 x + 10.4$	0.999 1	0.007 0
27	三硫磷	$y=7.859 \times 10^2 x - 7.1$	0.999 5	0.010 6
28	哒嗪硫磷	$y=6.775 \times 10^2 x + 12.9$	0.999 9	0.009 6
29	亚胺硫磷	$y=5.020 \times 10^2 x + 13.8$	0.999 2	0.015 7
30	伏杀硫磷	$y=5.485 \times 10^2 x + 8.8$	0.999 3	0.015 3
31	联苯菊酯	$y=9.555 \times 10^4 x + 224.9$	0.999 9	0.001 0
32	甲氰菊酯	$y=1.075 \times 10^5 x + 92.6$	0.999 7	0.000 9
33	氯氟氰菊酯	$y=2.809 \times 10^5 x + 243.1$	0.999 3	0.000 3
34	氯菊酯	$y=4.134 \times 10^5 x + 116.5$	0.999 6	0.001 7
35	氟氯氰菊酯	$y=2.563 \times 10^5 x + 476.1$	0.999 0	0.000 5
36	氯氰菊酯	$y=2.066 \times 10^5 x - 383.3$	0.998 9	0.000 5
37	氰戊菊酯	$y=2.145 \times 10^5 x - 361.6$	0.999 5	0.000 3

2.5 方法的精密度和回收率

称取空白蔬菜样品 10.00 g, 分别添加适量标准品, 使样品中含 0.04, 0.2 $mg \cdot kg^{-1}$ 有机磷类农药和 0.02, 0.1 $mg \cdot kg^{-1}$ 拟除虫菊酯类农药, 按试验方法处理后测定。计算其回收率在 81.2%~104.7% 之间, 相对标准偏差($n=6$) 在 3.0%~11.4% 之间。

2.6 样品分析

按试验方法分别对白菜、青豆角、荷兰豆、包心菜、四季豆、长缸豆、青椒、生菜、空心菜和白菜花等 10 种蔬菜样品进行分析。试验结果表明: 其中荷兰豆样品含 0.017 $mg \cdot kg^{-1}$ 乐果和 0.080 $mg \cdot kg^{-1}$ 氧化乐果; 青豆角样品含 0.013 $mg \cdot kg^{-1}$ 氯氟氰菊酯; 白菜花样品含 0.049 $mg \cdot kg^{-1}$ 毒死蜱; 白菜样品 0.055 $mg \cdot kg^{-1}$ 氯氟氰菊酯, 其余蔬菜样品未检出农药残留。荷兰豆和白菜样品色谱图分别见图 3 和图 4。

本法用于蔬菜中有机磷和拟除虫菊酯类农药残留量的测定, 具有快速、简便、可操作性强、准确度高和精密度好的特点, 应用于日常的样品检测, 可省去

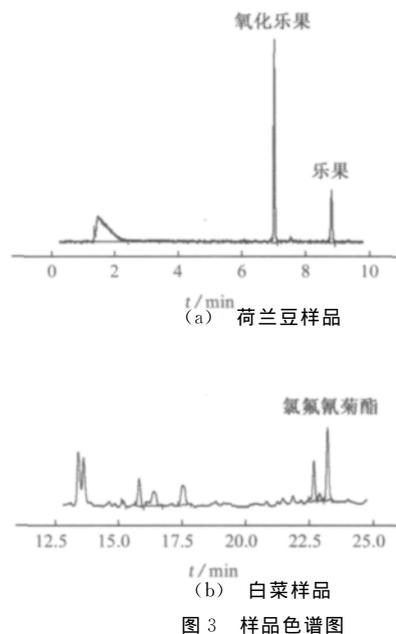


图 3 样品色谱图

繁琐的传统前处理过程, 大大缩短检测周期, 降低检

(下转第 1322 页)

表 2 线性回归方程、相关系数和检出限

Tab. 2 Linear regression equations, correlation coefficients and limits of detection

元素	线性回归方程	相关系数	检出限 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
As	$y=777.58 \rho+966.08$	0.999 7	0.08
Cd	$y=839.87 \rho+850.59$	0.999 9	0.03
Cr	$y=4 221.5 \rho+10 887$	0.999 9	0.26
Pb	$y=5 598.6 \rho+10 071$	0.999 3	0.02

2.4 回收试验

按试验方法对加标青菜样品进行处理与测定,回收试验结果见表 3。

表 3 回收试验结果($n=5$)

Tab. 3 Results of test for recovery

元素	测定值 $w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	加标量	测定总量 $w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	回收率 /%	RSD /%
As	0.127	0.05	0.169	84	3.7
Cd	0.025	0.05	0.066	82	2.8
Cr	0.098	0.05	0.142	88	6.3
Pb	0.071	0.05	0.123	104	5.2

由表 3 可以看出:青菜中 4 种重金属元素的含量均未超过国家限量标准(砷、镉、铬、铅限量值分别为 $0.5, 0.05, 0.5, 0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[9],达到了无公害食品的要求。

用本工作选定的样品前处理方法结合 ICP-MS 测定植物类样品中微量元素,具有快速、准确、可靠、

检出限低和精密度高等优点,为同类样品的测试提供了依据。

参考文献:

[1] ABU-SAMRA A, MORRIS J S, KORITYOHANN S R. Wet ashing of some biological sample in a micro-wave oven[J]. Anal Chem, 1975,47(8):1475-1477.

[2] 张春艳,袁晶,潘国卿,等.微波消解-原子吸收光谱法测定粮谷中铅、铜、镉、镁、锰、铁[J].理化检验-化学分册,2008,44(4):356-358.

[3] 常平,王松君,甘树才,等.微波消解样品-电感耦合等离子体质谱法测定植物灰分中微量元素[J].理化检验-化学分册,2008,44(12):1128-1132.

[4] 杨屹,侯翔燕,王书俊,等.微波消解-AAS法测芦荟中微量金属元素锌、锰、镉、铅[J].光谱学与光谱分析,2004,24(12):1672-1672.

[5] 范华均,李功科,栾伟,等.微波溶样-石墨炉原子吸收光谱法测定大蒜中的镉铅[J].光谱学与光谱分析,2005,25(9):1503-1506.

[6] 陈国友.中药材基地不同土层中无机污染物的分析[J].理化检验-化学分册,2008,44(5):397-420.

[7] 孙振华,吴熙鸿,孙大海,等.草药中 11 种元素的聚焦微波辅助萃取-等离子体质谱法测定[J].分析测试学报,2001,20(2):1-4.

[8] 王小如,陈登云,李冰,等.电感耦合等离子体质谱应用实例[M].北京:化学工业出版社,2005:66-69.

[9] GB/T 18406.1-2001 农产品安全质量 无公害蔬菜安全要求[S].

(上接第 1319 页)

测成本。

参考文献:

[1] 郑伟华,赵建庄,马德英.溴氰菊酯的毒性和致突变性的研究进展[J].北京农学院学报,2004,19(1):77-80.

[2] 孔祥虹,海云,乐爱山,等.固相萃取-毛细管气相色谱法同时测定黄瓜中 23 种有机氯和拟除虫菊酯类农药残留量[J].食品科学,2007,28(2):267-270.

[3] 院惠民,史东颇,陈小玲,等.蔬菜中有机磷及有机氯农药的大口径毛细管气相色谱法[J].环境与健康杂志,2009,26(6):532-534.

[4] 周爽.用 GC-MS 法测定食品中 11 种有机磷农药的残留[J].中国卫生检验杂志,2008,18(3):442-443.

[5] 陈方平,李克.蔬菜、水果中 15 种有机磷农药的同时测定[J].中国卫生检验杂志,2009,19(3):571-573.

[6] 吕芬,梁春穗,黄伟雄,等.气相色谱法快速测定蔬菜水

果中痕量拟除虫菊酯[J].中国食品卫生杂志,2008,20(5):413-417.

[7] 胡贞贞,宋伟华,谢丽萍,等.加速溶剂萃取/凝胶渗透色谱-固相萃取净化/气相色谱-质谱法测定茶叶中残留的 33 种农药[J].色谱,2008,26(1):22-28.

[8] ANASTASSIADAS M, LEHOTAY S J, STAJNBAHER D. Fast and easy multiresidue method employing acetone extraction/partitioning and dispersive solid-phase extraction for the determination of pesticide residues in produce[J]. Journal of AOAC International, 2003,86:412-413.

[9] LEHOTAY S J. Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe (QuEChERS) approach for determining pesticide residues[M]. USA: Humans Press, 2004.

[10] 程运斌,胡定金.农药多残留分析中 QuEChERS 方法介绍[J].现代农药,2006,5(4):24-29.