

◆ 环境与残留 ◆

气相色谱法测定蔬菜中9种有机磷农药残留

孙卓然, 娜仁高娃, 张海燕, 蒙成华

(呼和浩特市疾病预防控制中心, 呼和浩特 010070)

摘要: 建立毛细管柱气相色谱法测定蔬菜中9种有机磷农药残留的分析方法。蔬菜经均质, 用乙腈提取, CARB/NH₂柱净化, 丙酮溶解定容, 采用DB-1701毛细管柱和火焰光度检测器测定, 一次进行9种有机磷农药残留检测。样品加标回收率在80.2%~102.2%之间, 相对标准偏差在2.15%~5.32%之间, 检出限在0.004 2~0.027 mg/kg之间。实验结果表明, 该方法简便、快速、灵敏、准确, 各项技术指标满足蔬菜中9种有机磷农药残留检测要求。

关键词: 气相色谱; 蔬菜; 有机磷农药

中图分类号: TQ 450.2+63 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2011.06.011

GC-detection of 9 Organophosphorous Pesticide Residues in Vegetables

SUN Zhuo-ran, NA REN Gao-wa, ZHANG Hai-yan, MENG Cheng-hua

(Hohhot Center for Disease Control and Prevention, Hohhot 010070, China)

Abstract: To establish a method for detection of 9 organophosphorous pesticide residues in vegetables by capillary column gas chromatography. After homogenization of vegetables, organophosphorous pesticides were extracted by aceto-nitrile, cleaned by CARB/NH₂, solubilized by acetone and made up to volume, detected by DB-1701 capillary column and flame photometric detector. Nine organophosphorous pesticide residues in vegetables could be detected in the same time. The recovery was 80.2%-102.2% with relative standard deviation between the 2.15% and 5.32%. The detection limit was 0.004 2-0.027 mg/kg. The method is simple, rapid, sensitive and accurate. The technical specifications are suitable for the detection of 9 organophosphorous pesticide residues in vegetables.

Key words: gas chromatography; vegetable; organophosphorus pesticide

随着我国社会进步和经济的不断发展, 食品安全问题日益突出。我国每年农药使用量超过130万t, 单位面积使用量是世界平均水平的2倍^[1]。农药残留量超标不仅危害人们的健康, 损害消费者的利益, 而且还影响到农产品的市场竞争力和对外贸易。有机磷农药作为一类高效、广谱的杀虫剂, 农药残留易引起食物中毒^[2-3], 所以, 建立蔬菜中农药残留量的分析检测方法已成当务之急。本文采用气相色谱法对呼和浩特市蔬菜中9种有机磷农药残留量进行快速测定。该方法简便、灵敏、准确, 能满足有机磷农药残留量测定的要求。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

美国Agilent 7890型气相色谱仪, FPD检测器, 配备自动进样器、化学工作站; VisiprepTM固相萃取装置 (Supelco公司); MTN-2800W氮吹仪; OSB-2000型旋转蒸发仪 (EYELA公司)。丙酮 (色谱纯), 乙腈 (色谱纯)、二氯甲烷 (色谱纯), 氯化钠 (分析纯), 无水硫酸钠 (分析纯, 500℃灼烧4 h)。敌敌畏、甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧乐果、氯唑磷、乐果、毒死蜱、水胺硫磷、三唑磷标准溶液 (由农

收稿日期: 2011-08-08; 修回日期: 2011-09-07

基金项目: 呼和浩特科技局2009-重大专项-17 (2009150103000083)

作者简介: 孙卓然 (1981—), 男, 蒙古族, 内蒙古赤峰市人, 初级检验师, 硕士。专业方向: 有机化学。E-mail: sunzhuoran2008@126.com

业部环境保护科研监测所提供)。

1.2 色谱分析条件

色谱柱采用DB-1701毛细管柱 (30 m×0.32 mm×0.25 μm); 分流进样口; 载气: 高纯氮 (纯度99.999%); 进样口温度: 250℃; 检测器温度: 240℃; 程序升温: 初始温度50℃保持1 min, 以20℃/min, 升温至200℃保持18 min, 再以20℃/min升温至230℃保持10 min。进样量1 μL, 以保留时间定性, 峰面积外标法定量。

1.3 供检样品

随机抽取呼和浩特市蔬菜: 油菜、生菜、大白菜、豆角、番茄、黄瓜、茄子、西葫芦、菠菜等20个样品, 每份样品1 000 g。

1.4 样品处理

1.4.1 样品制备

取蔬菜样品可食部分不少于500 g, 用微湿纱布轻轻拭去样品表面的附着物, 切碎, 匀浆后取均匀样品, 进行处理。

1.4.2 提取

取匀浆后的样品20 g (准确至0.01 g) 于50 mL具塞离心管中, 加入氯化钠5 g, 加入乙腈30 mL, 拧紧盖子, 置于振荡器上震荡30 min, 取出后冷冻高速离心机上以6 000 r/min (4℃), 离心6 min, 使乙腈与水相分开。取出恢复室温后, 精确吸取乙腈相15.00 mL于50 mL离心管中, 加入无水硫酸钠5 g, 脱水, 将溶液转移至50 mL浓缩瓶中, 乙腈洗涤数次, 合并溶液, 氮气吹干, 加1 mL丙酮溶解^[4]。

1.4.3 净化

取CARB/NH₂柱于固相萃取装置上, 依次用丙酮3 mL及二氯甲烷3 mL淋洗萃取小柱。当二氯甲烷液面即将达到吸附层表面时, 立即将1.4.2的样品液完全转入萃取柱中, 再分别以丙酮6 mL及二氯甲烷6 mL依次淋洗小柱, 氮气吹至近干, 加丙酮定容至1 mL。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

分别准确吸取一定量的标准溶液, 浓度在0.04~2.00 mg/L之间, 用丙酮配制成一系列标准混合溶液, 在上述色谱条件下用气相色谱仪进行分析, 经DB-1701分离后的9种有机磷农药的保留时间见表1。以峰面积对质量浓度 (mg/L) 作线性回归分析。表中数据表明, 在该色谱条件下, 9种有机

磷分离度较好, 均有较宽的线性范围及较好的线性, 结果见表1。

表1 9种有机磷农药保留时间及线性关系测定结果

农药名称	保留时间/min	回归方程	相关系数
敌敌畏	7.738	$Y=3\,316.01 X-2.43$	0.999 8
甲胺磷	8.454	$Y=4\,880.05 X-10.69$	0.999 6
乙酰甲胺磷	10.676	$Y=1\,672.19 X-91.65$	0.999 2
氧乐果	13.141	$Y=2\,190.83 X-114.83$	0.999 7
氯唑磷	15.267	$Y=2\,014.26 X-13.42$	0.999 4
乐果	16.153	$Y=2\,536.50 X-26.29$	0.999 7
毒死蜱	18.929	$Y=2\,044.86 X+2.11$	0.999 5
水胺硫磷	25.046	$Y=1\,537.41 X-70.65$	0.999 8
三唑磷	35.557	$Y=2\,124.58 X-17.09$	0.999 2

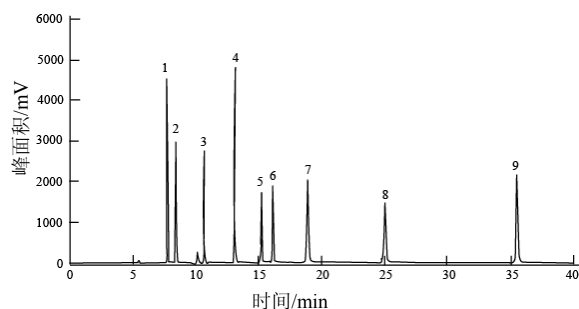
2.2 精密度、检出限与回收率实验

在西红柿样品中添加9种有机磷标准工作液1 mL, 含量为0.5 μg/mL。按1.4所述步骤进行样品提取和净化后测定各组分的回收率及相对标准偏差, 平行测定6次。检出限是以3倍信噪比计算得出。结果表明: 其回收率范围为80.2%~102.2%, RSD为2.15%~5.32%, 检出限在0.004 2~0.027 mg/kg之间, 均能满足方法学要求, 结果见表2。

表2 9种有机磷农药回收率、精密度与检出限测定结果

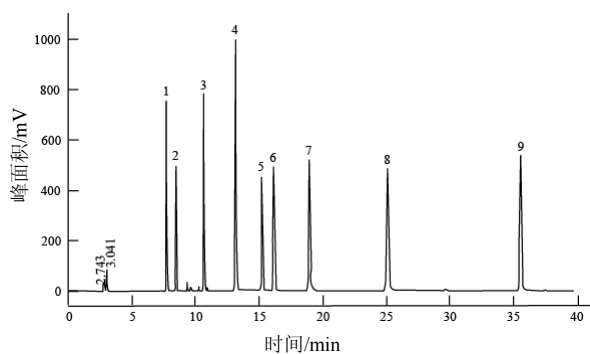
农药名称	9种混标回收率试验 (n=6)				RSD (%, n=6)	检出限/ mg·kg ⁻¹
	添加量/ μg·mL ⁻¹	本底值/ μg·mL ⁻¹	平均值/ μg·mL ⁻¹	回收率/%		
敌敌畏	0.5	0	0.41	82.6	2.15	0.008 0
甲胺磷	0.5	0	0.40	80.2	2.90	0.006 8
乙酰甲胺磷	0.5	0	0.42	83.2	3.13	0.019 0
氧乐果	0.5	0	0.46	91.1	5.32	0.011 0
氯唑磷	0.5	0	0.47	92.4	4.12	0.007 8
乐果	0.5	0	0.51	102.2	2.30	0.015 0
毒死蜱	0.5	0	0.49	98.4	4.82	0.011 0
水胺硫磷	0.5	0	0.43	86.8	3.66	0.004 2
三唑磷	0.5	0	0.48	94.1	3.96	0.027 0

2.3 色谱图



1. 敌敌畏; 2. 甲胺磷; 3. 乙酰甲胺磷; 4. 氧乐果; 5. 氯唑磷; 6. 乐果; 7. 毒死蜱; 8. 水胺硫磷; 9. 三唑磷

图1 9种有机磷农药标样色谱图



1. 敌敌畏; 2. 甲胺磷; 3. 乙酰甲胺磷; 4. 氧乐果; 5. 氯唑磷; 6. 乐果; 7. 毒死蜱; 8. 水胺硫磷; 9. 三唑磷

图2 西红柿样品加标色谱图

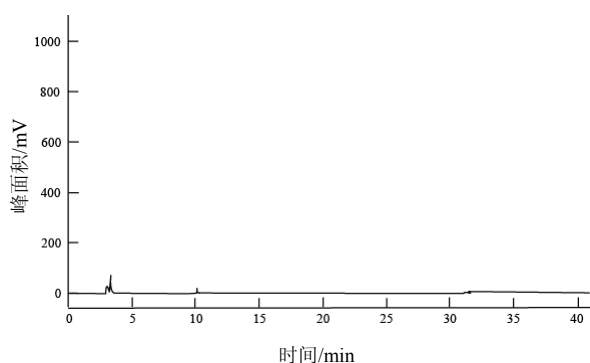


图3 西红柿样品色谱图

2.4 实际样品分析

用建立的方法对呼和浩特市售蔬菜20个样品进行分析。氧乐果在牛心菜中有检出, 毒死蜱在西

芹中有检出, 检出率为10%, 其它农药未被检出。有机磷农药检出率不高, 反映出呼和浩特地区蔬菜相对安全, 但仍需加大蔬菜中农药残留监测的力度和范围, 保障人民群众健康。

3 小结

1) 试验中注意固相萃取柱有一定负载, 如果上样量超过萃取柱负载净化效果不好, 尤其是色素含量高的样品可以采取减少上样量或两根萃取柱进行串联萃取。

2) 试验中浓缩步骤时, 切勿让样品提取液完全挥干, 否则会导致回收率降低。

3) 采用DB-1701毛细管色谱柱-火焰光度检测器 (FPD) 同时检测蔬菜水果中9种有机磷农药, 能够满足食品中农药残留卫生标准的要求, 适合于蔬菜中有机磷农药残留的同时测定。

参考文献

- [1] 熊英, 杨俊英, 康月琼, 等. 蔬菜中13种有机磷农药残留量的双柱法气相色谱测定 [J]. 西南农业学报, 2009, 22 (2): 528 - 531.
- [2] 韩艳. 蔬菜中多种有机磷农药残留的同时分析方法 [J]. 阜阳师范学院学报 (自然科学版), 2009, 26 (2): 1419 - 1420.
- [3] 陈浩, 王豹, 韦明元, 等. SPE-GC在水果和蔬菜有机磷农药残留分析中的应用 [J]. 食品科学, 2004, 25 (10): 235 - 238.
- [4] 王竹天, 杨大进. 食品中化学污染物及有害因素监测技术手册 [M]. 北京: 中国标准出版社, 2011: 119 - 124.

欢迎订阅 2012 年《精细化工中间体》

《精细化工中间体》(ISSN1009-9212, CN43-1354/TQ) 是中国科技论文统计源期刊 (中国科技核心期刊), 中国化工学会精细化工专业委员会中间体协作网专业期刊, 美国《化学文摘》(CA) 全球重点收录期刊。主办单位为湖南化工研究院。

刊物着重报道国内外精细化工领域重点/热点产品或方向的研究开发进展情况; 农药/医药及其中间体的研究开发、技术创新及分析测试; 染料及其中间体的研究开发、应用研究及分析测试; 其它多用途有机中间体的新产品/新工艺/新技术/新设备的研究开发成果; 最新有机/无机功能材料的研究开发成果; 精细有机化工行业设计、生产等领域的新工艺、新技术、新设备、新材料; 精细有机化工生产企业的生产操作经验、技术改造、化工环保、资源再生、循环经济及生产节能; 精细有机化工中间体新建项目可行性探讨、工艺技术路线选择与评价、新建项目的投资效益分析。

主要栏目有: 综述与专论、农药及中间体、医药及中间体、功能材料、有机合成原料、香精香料、表面活性剂、染料颜料涂料、水处理剂、分析测试等等。刊物读者定位为化工企业、科研院所和高等院校、政府部门等化工管理和科研设计人员, 希望深入了解国内外化工新技术、新产品开发研究情况的化工从业人员及化工设备、仪器仪表、化学试剂等生产厂家。热忱欢迎业内专家及有关技术人员投稿。来稿将按国家标准发放稿酬。

《精细化工中间体》为双月刊, 逢双月底出版, 84 元/年。邮发代号: 42-132, 各地邮局均可订阅, 也可直接汇款到杂志社, 随到随订。广告经营许可证号: 430000400134, 欢迎发布广告。

地址: 湖南长沙芙蓉中路二段 251 号 (410007); 电话: 0731-85357909, 85357908 (传真)

收款单位: 湖南省化工信息中心; 开户行: 中行长沙市南大路分理处; 帐号: 44410500208091001

主页: www.j-fci.com; 电邮: j-fci@vip.163.com