

微波处理 - 气相色谱法测定含硫蔬菜中的 多类农药残留

王建华, 张艺兵, 汤志旭, 刘心同

(青岛出入境检验检疫局 食品实验室, 山东 青岛 266002)

摘 要: 建立了含硫蔬菜(洋葱、大蒜、青葱、韭菜等)中有机磷、有机氯和拟除虫菊酯多类农药残留的简单、快速检测方法。采用家用微波炉处理含硫蔬菜 40 s, 使其中的酶失去活性, 避免产生干扰的硫化物, 再用乙腈均质提取, PSA 固相萃取柱净化, 用气相色谱 - 电子俘获检测器(ECD)及火焰光度检测器(FPD)检测。添加样品的回收率在 70 % ~ 110 % 之间, 相对标准偏差在 3.5 % ~ 14.2 % 之间。

关键词: 微波处理; 农药残留; 含硫蔬菜; 洋葱; 大蒜; 青葱; 韭菜; 气相色谱

中图分类号: O657.71; X592 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2005)01-0100-03

Determination of Pesticide Residues in Sulfur-containing Vegetables Using a Microwave-assisted Treatment and Gas Chromatographic Method

WANG Jian-hua, ZHANG Yi-bing, TANG Zhi-xu, LIU Xin-tong

(Food Laboratory, Qingdao Exit & Entry Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266002, China)

Abstract: A simple and rapid gas chromatographic method for determination of pesticide residues in sulfur-containing vegetables (garlic, onion, green Chinese onion, and leek, etc.) was developed. The sulfur-containing vegetables were treated with a microwave oven to inactivate enzymes, and were cut into pieces and homogenized. The homogenized samples were extracted with acetonitrile, cleaned up by primary/secondary amine (PSA) solid phase extraction columns, and analyzed for organochlorine, organophosphorus, and pyrethroid pesticides using a gas chromatograph with electron capture detection (GC-ECD) and flame photometric detection (GC-FPD). Recoveries of the pesticides in a large number of spiked samples were 70 % ~ 110 % with relative standard deviations of 3.5 % ~ 14.2 %.

Key words: Microwave-assisted treatment; Pesticide residues; Sulfur-containing vegetables; Onion; Garlic; Green Chinese onion; Leek; Gas chromatography

近年来,人们越来越重视蔬菜中的农药残留问题。洋葱、大蒜、青葱、韭菜等含硫蔬菜是一类较为特殊的蔬菜。当他们被切碎时,其中的活性酶促使这些蔬菜释放出硫化物,产生特殊气味^[1,2],这些硫化物与有机磷和有机氯类农药性质相似,不容易除去;而且在气相色谱电子捕获检测器(GC-ECD)和火焰光度检测器(GC-FPD)上具有很强的响应^[3],会出现假阳性,造成误判。解决基体中硫化物的干扰是气相色谱法测定含硫蔬菜中农残的关键。笔者曾采用硝酸银脱硫测定大蒜中有机氯农药残留^[4],但这种方法也除去了含硫农药如对硫磷等。有文献报道采用气相色谱-电导检测器(GC-ELCD)^[3]和原子发射检测器(AED)^[5]测定农残。但这两种检测器使用不普遍。Okishashi等采用微波炉处理使酶去活,测定大蒜和洋葱中农药残留,但采用有害的二氯甲烷作为溶剂^[6]。

本文采用微波炉使酶去活,通过优化微波时间,既避免产生硫化物,又能达到足够的回收率。再经乙腈提取,PSA固相萃取柱净化,一次前处理,用GC-ECD或GC-FPD分别测定有机氯和拟除虫菊酯或有机磷多类农残。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 6890 气相色谱仪 - 电子捕获检测器(ECD),配 7683 自动进样器(美国 Agilent 公司); SHIMADZU

收稿日期: 2004-01-29; 修回日期: 2004-10-29

作者简介: 王建华(1968-),男,山东青岛人,工程师, Tel: 0532-2679567-6134, E-mail: wangjianhua9@yahoo.com

2010 气相色谱仪 - 火焰光度检测器 (FPD), 配 AOC20i 自动进样器 (日本 SHIMADZU 公司); 微波炉 WD900SL23-2 型 (格兰仕公司); Primary/ Secondary amine (PSA) 固相萃取柱, 500 mg, 3 mL, 美国 VARIAN 公司; ENVI- CARB/LC- NH₂ 固相萃取柱, 美国 SUPELCO 公司。

乙腈、丙酮、正己烷均为农残级试剂, 浓缩 50 倍后进 GC, 检验应无干扰峰。氯化钠 (AR), 450 烘 6 h, 存放在干燥器中。农药标准物质购自德国 RDH 公司、美国 Supelco 公司、国家标准物质中心和农业部环保科研所。农药标准品分别用丙酮配制成适当浓度的储备液, 储存于冰箱中, 临用前用正己烷稀释成适当浓度的混合标准液。

1.2 色谱条件

1.2.1 GC - ECD 分析 色谱柱: HP-5, 30 m × 0.32 mm × 1 μm 膜厚; 载气: 氮气 (N₂, 99.999 %); 柱流速: 1.2 mL/min; 进样口温度: 250 °C; 进样方式: 脉冲不分流进样, 1.0 min 开阀; 柱温程序: 初始温度 80 °C, 以 15 °C/min 速率升至 180 °C, 保持 7 min, 再以 10 °C/min 升至 230 °C, 保持 7 min, 最后以 30 °C/min 速率升至 290 °C, 保持 10 min; 进样量: 2 μL; 检测器温度: 300 °C。

1.2.2 GC - FPD 分析 色谱柱: DB1701, 30 m × 0.32 mm × 1 μm 膜厚; 柱温程序: 初始温度 70 °C, 保持 2 min, 以 15 °C/min 速率升至 260 °C, 保持 10 min; 氢气: 80 mL/min, 空气 120 mL/min; 载气氮气 2.7 mL/min; 进样量: 1 μL。其余条件同 1.2.1。

1.3 样品制备

洋葱一层层剥开后切成约 4 cm² 的片, 韭菜和青葱切成 2 cm 的段, 大蒜掰开。称取 20 g 于 150 mL 三角瓶中, 置于微波炉中 650 W (中高火) 处理 40 s。

加入 50 mL 乙腈, 用 T-25 均质器匀浆提取 2 min, 用滤纸过滤入 100 mL 量筒中 (预先加入 5 mL pH = 7.5 磷酸盐缓冲溶液和 5 g NaCl), 剧烈震荡 2 min, 静置 10 min, 取 25 mL (相当于 10 g) 上层提取液于 100 mL 圆底烧瓶, 于 40 °C 缓缓旋转蒸发至近干, 氮气吹干, 加入丙酮 - 正己烷 (体积比 3 : 7, 下同) 3 mL 溶解, ENVI- CARB/LC- NH₂ 或 PSA 柱预先用丙酮 - 正己烷淋洗, 样液过柱, 再用 20 mL 丙酮 - 正己烷洗脱, 接收洗脱液。于 40 °C 缓缓旋转蒸发至近干, 氮气吹干, 用丙酮 - 正己烷定容 2 mL, 旋涡混匀。

2 结果与讨论

2.1 微波处理时间对农药稳定性的影响

将 0.1 μg/mL 混合标准溶液放置于 2 mL 进样小瓶中, 放在微波炉中固定功率 650 W, 改变微波时间 0、10、20、30、40、50、60、70 s, 每个时间重复 2 次, 进气相色谱仪, 实验发现, 在 0~50 s 之间, 待测农药的峰高无显著变化。在 60 s 后, 峰高减小, 因此, 设定微波时间 40 s。

2.2 微波处理含硫蔬菜的色谱图

PSA 或 NH₂ 是近年来常用来除去共提取糖类、脂肪酸等基体杂质的化学过滤型固相萃取柱^[7]。我们已将其用于芦笋等大量蔬菜的处理, 净化效果很好。但是净化含硫蔬菜效果却不明显。微波处

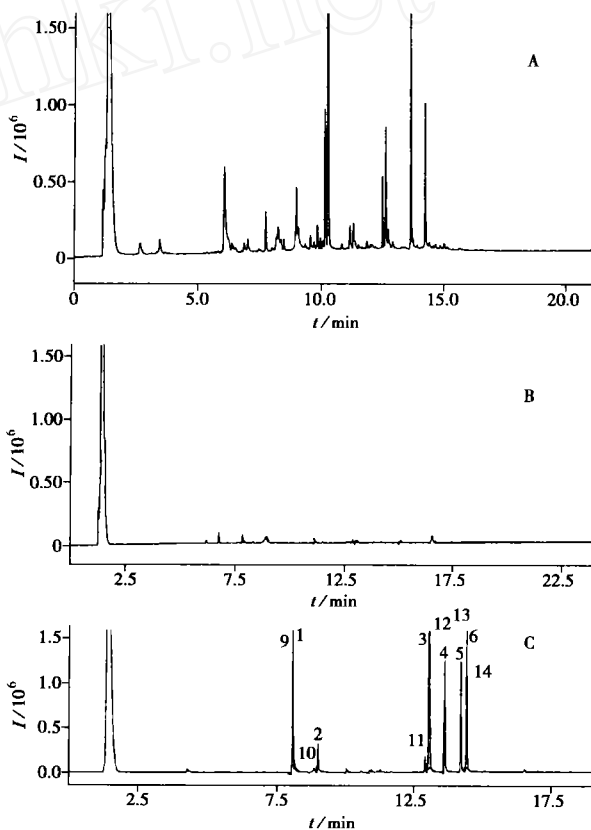


图 1 未经微波处理的空白大葱 (A)、微波处理的空白大葱 (B)、经微波处理的添加 0.05 mg/kg 混标大葱 (C) 的色谱图
Fig. 1 GC - FPD chromatograms of untreated blank green Chinese onion sample (A)、treated blank green Chinese onion sample (B) and microwave oven-treated blank green Chinese onion fortified with standards at 0.05 mg/kg (C)

The peak numbers in the chromatograms are the same as that in table 1

理与否的 FPD 色谱图见图 1。从图中可以看出, 未经微波处理的不含待测农药大葱杂峰很多, 峰很高, 几乎无法测定低浓度农残; 而微波处理后的大葱, 峰很少, 很小; 微波的作用是使含硫蔬菜中活性酶失活, 这样在切碎时, 就不会产生有机硫, 大大减少了测定干扰。而 PSA 除去其它杂质, 减少对柱和检测器的污染。

2.2 方法的回收率和精密度

回收率测定是在 20 g 样品中添加适量有机磷或有机氯和拟除虫菊酯标准溶液, 放置 10 min 后, 在微波炉处理 40 s, 按照样品制备步骤操作, 结果见表 1。

图 2 为常规检测的大葱阳性样品的色谱图, 未经微波处理, 杂峰很多, 而微波处理后, 杂峰很少; 含有的氯氰菊酯和氰戊菊酯已经过质谱确证。

本法解决了大蒜等复杂基质中农残检测的问题, 应用于实践, 效果极佳。本法也适合其它农残的测定。

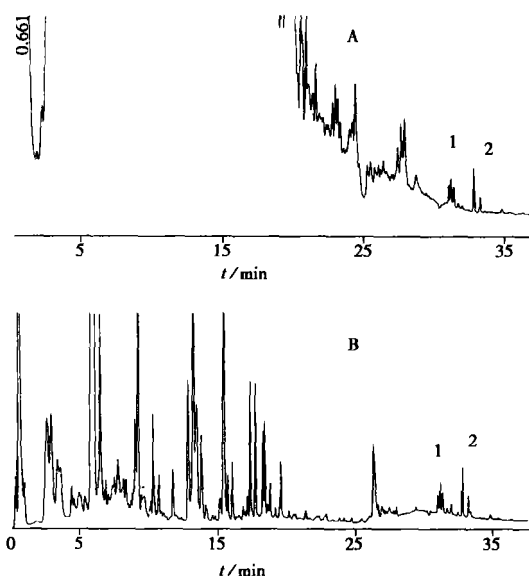


图 2 含有 0.02 mg/kg 氯氰菊酯和氰戊菊酯的韭菜阳性样品未经微波处理(A)及经微波处理(B)的 GC-ECD 色谱图
Fig. 2 GC-ECD chromatogram of an incurred leek sample containing cypermethrin and fenvalerate (at 0.02 mg/kg): (A) without microwave treatment; (B) with microwave treatment
1. 氯氰菊酯 (cypermethrin); 2. 氰戊菊酯 (fenvalerate)

表 1 大葱中添加农药混标的回收率及相对标准偏差 ($n = 6$)

Table 1 Average recoveries of pesticides in fortified Chinese onion samples ($n = 6$)

No	Detection	Pesticide	Spiking level $w/10^{-6}$	Recovery $R/\%$	RSD $s/\%$
1	ECD	Alpha-BHC	0.01	94.2	8.5
2	ECD	Beta-BHC	0.01	88.9	5.4
3	ECD	Lindane	0.01	92.3	4.2
4	ECD	Delta-BHC	0.01	87.2	3.6
5	ECD	p,p' -DDE	0.01	96.3	3.5
6	ECD	o,p' -DDT	0.01	92.3	7.8
7	ECD	p,p' -DDD	0.01	110.3	10.2
8	ECD	Cypermethrin	0.05	89.6	4.4
9	FPD	Methamidophos	0.05	70.2	12.5
10	FPD	Dimethoate	0.05	88.9	9.4
11	FPD	Malathion	0.05	82.3	8.1
12	FPD	Chlorpyrifos	0.05	97.2	14.1
13	FPD	Parathion	0.05	106.3	8.6
14	FPD	Quinalphos	0.05	102.3	11.8

参考文献:

- [1] 张 骊, 向智敏, 樊健康, 等. 超临界 CO_2 用于蒜酶失活和大蒜 SOD 的保留[J]. 化学通报, 1997, 9: 58-60.
- [2] 卫煜英, 曹艳平, 李延墨, 等. 韭菜花挥发性成分的气相色谱-质谱分析[J]. 色谱, 2003, 21(1): 96.
- [3] COOK J, BECKETT M T, RELIFORD B, *et al.* Multiresidues analysis of pesticides in fresh fruits and vegetables using procedures developed by florida department of agriculture and consumer services[J]. J AOAC Int, 1999, 82(6): 1419-1435.
- [4] WANG J H, XU Q, JIAO K. Supercritical fluid extraction and off-line clean-up for the analysis of organochlorine pesticide residues in garlic[J]. J Chromatogr, A, 1998, 818: 138-143.
- [5] STAN H J, LINKERHAEGER M. Capillary gas chromatography-atomic emission detection: a useful instrumental method in pesticide residue analysis of plant foodstuffs[J]. HRC- Journal of High Resolution Chromatography, 1995, 16(9): 539-548.
- [6] OKIHASHI M, OBANA H, HORI S, *et al.* 子レンジI理法による玉葱中の残留农药の測定[J]. 食品卫生学杂志, 1996, 37: 43-47.
- [7] FILLION J, SAUVE F, SELWYN J. Multiresidue method for the determination of residues of 251 pesticides in fruits and vegetables by gas chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography with fluorescence detection[J]. J AOAC Int, 2000, 83: 698-713.