

固相萃取-气相色谱法检测草莓中农药残留量

翟硕莉¹, 张秀丰²

(1. 河北省衡水市衡水学院生命科学系, 河北衡水 053000) (2. 河北省衡水出入境检验检疫局, 河北衡水 053000)

摘要: 建立用气相色谱同时检测草莓中 13 种有机磷农药残留方法。用乙腈提取, CarbonPSA 复合固相萃取小柱净化提取液, 采用 Agilent-1701 毛细管柱和 GC-FPD 检测器进行定量检测。结果表明, 13 种农药残留的色谱图分离效果较好, 线性相关系数均大于 0.995, 最低检出限在 0.0012 mg/kg~0.0082 mg/kg 之间, 多次试验平均回收率在 90.6~105.3% 之间, RSD 1.28~6.30% 之间。该方法适合草莓中多种农药残留的检测。

关键词: 草莓; 固相萃取; 气相色谱; 农药残留

文章编号: 1673-9078(2013)6-1434-1436

Determination of Organophosphorus Pesticides in Strawberry by GC-SPE

ZHAI Shuo-li¹, ZHANG Xiu-feng²

(1. Department of Biology Hengshui University, Hengshui, Hebei 053000, China)

(2. Hengshui entry-exit inspection and quarantine bureau, Hebei 053000, China)

Abstract: A gas chromatography method was established for determination of 13 organophosphorus pesticides in strawberry. The organophosphorus pesticides were homogenated, extracted by acetonitrile and purified by solid phase extraction. The sample solution was analyzed by gas chromatography with Agilent-1701. Good separation for 13 organophosphorus pesticides was achieved using the established method, with correlation coefficients above 0.995. The detection limit was 0.0012~0.0082 mg/kg. The average recoveries of the 13 organophosphorus pesticides were 90.6~105.3% with RSDs of 1.28~6.30%. This method could meet the requirements for the organophosphorus pesticides in strawberry.

Key words: strawberry; solid phase extraction; gas chromatography; organophosphorus pesticide

随着社会的发展,科学技术的进步,人们生活水平的提高,食品安全问题也越来越受到社会各界的关注,尤其是现在各种农药的广泛使用,在农作物产量提高等方面确实起到了很大的作用,但同时也给食品安全、环境污染等方面带来了极大地负作用^[1~3]。在水果和蔬菜中的农残检出率相对较高,尤其是草莓、黄瓜等新鲜蔬菜水果。目前,在检测方面,尤其是在农药残留、兽药残留、除草剂等方面多残留检测技术越来越受关注和检测人员的青睐^[4],薛丽^[5]等采用固相萃取-在线凝胶渗透色谱-气相色谱质谱联用测定蔬菜干制品中的 18 种有机磷和拟除虫菊酯残留、陈健航^[6]等采用 Carb/PSA 固相萃取净化-气相色谱质谱法测定茶叶中的 34 种农药成分,均是采用一次前处理进行多种残留检测,在满足检测的情况下,采用一次前处理能够进行多种残留的检测方法是分析方法的发展趋势;本研究建立的方法采用一次前处理,利用 GC-FPD

进行多种农残检测的方法适用于草莓中多种有机磷农残的检测,在实际应用中具有检测灵敏度高、检测周期短等特点。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

GC600 气相色谱仪,美国 PerkinElmer; 高速匀浆机,德国 IKA; 半自动固相萃取仪; 500 mg/500 mg, 6 mL Carbon/PSA 复合固相萃取小柱,德国 CNW; 农药标准溶液: 敌百虫、敌敌畏、甲胺磷等 13 种农药标准品均为液体, 100 μg/mL, 购自国家农业部; 乙腈、正己烷均为色谱纯,其余试剂均为分析纯。

1.2 仪器条件

毛细管柱: Agilent-1701 (30 m×0.25 mm×0.25 μm); 进样口温度: 270 °C; 检测器温度: 280 °C; 程序升温: 60 °C (2 min) $\xrightarrow{20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 160 °C (3 min) $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 200 °C $\xrightarrow{5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 260 °C (3 min); 进样方式: 不分流进样; 进样量: 1 μL; 载气: 氮气, 恒流模式; 流量: 1.2 mL/min; 氢气: 空气=70:105。

1.3 方法

收稿日期: 2012-12-30

基金项目: 衡水学院科研项目 (2011055)

作者简介: 翟硕莉 (1982-), 女, 硕士, 讲师, 研究方向: 食品分析及食品微生物

提取：称取 20 g（精确至 0.01 g）样品于 100 mL 玻璃离心管中，加入 5 g 无水硫酸钠、20 mL 乙腈，重复提取一次，高速均质 2 min，4000 r/min 离心 5 min，转移有机相至鸡心瓶，旋转蒸发至约 1 mL，待净化。

净化：取 Carbon/PSA 复合固相萃取小柱，置固相萃取装置上，加入 5 mL 乙腈活化小柱，将上述提取液移入小柱，再用 10 mL 乙腈洗脱，保持流速为 1 mL/min，收集全部滤液于试管中，40 °C 氮吹至近干，乙酸乙酯定容至 1 mL，供 GC-FPD 测试。

2 结果与分析

2.1 样品前处理条件的选择

根据样品的性质以及待测组分的种类，选用了 5 种不同的固相萃取小柱进行试验，分别是：Carb 6cc（500 mg）、NH₂ 6cc（500 mg）、PSA 6cc（500 mg）、Carb/NH₂ 6cc（500 mg、500 mg）、Carb/PSA 6cc（500 mg、500 mg）。试验结果表明：对上述 13 种有机磷农药残留，经 Carb/PSA 净化后，回收率、线性、稳定性等较好，试验选用 Carb/PSA 复合型小柱作为前处理用净化小柱。

2.2 色谱柱

比较 Agilent-1701 毛细管柱（30 m×0.25 mm×0.25 μm）、elite-1（30 m×0.25 mm×0.25 μm）和 elite-5（30 m×0.25 mm×0.25 μm）毛细管柱，结果表明：Agilent-1701 在峰型、基线、响应值上较好，因此试验采用分离效果较好的 Agilent-1701 毛细管柱作为色谱分析柱。

2.3 进样口温度

试验结果表明：进样口温度过高，敌百虫和甲胺磷农药极易分解，进样口温度较低，样品不能完全气化，均造成灵敏度降低，影响检测结果的准确性。为兼顾多种农残检测，选择进样口温度 210~290 °C 之间，当进样口温度为 270 °C 时，上述 12 种有机磷农残回收率、稳定性较好。

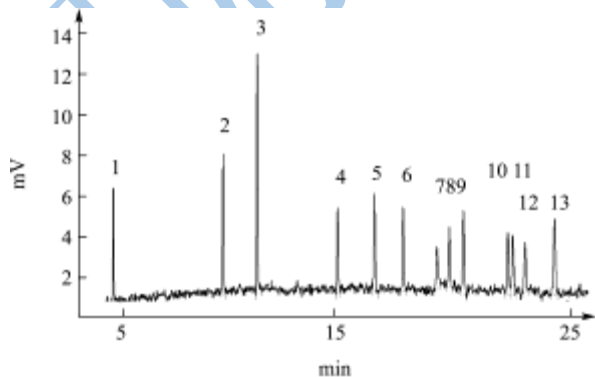


图 1 13 种农残色谱图

Fig.1 GC chromatograms of the 13 pesticides

2.4 柱箱温度

在其他条件不变的情况下，控制温度在色谱柱要求范围内，采用等温模式，不能较好的得到上述 13 种农残的有效分离。

当升温模式为：60 °C（2 min） $\xrightarrow{20^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 160 °C（3 min） $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 200 °C $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 260 °C（3 min）时，13 种农药的色谱图峰型及分离情况较好，13 种农药色谱图见图 1，保留时间表见表 1。

表 1 13 种农药的保留时间

Table 1 Retention times of the 13 pesticides

序号	农药名称	保留时间/min
1	敌百虫	5.915
2	敌敌畏	10.942
3	甲胺磷	12.483
4	乙酰甲胺磷	16.064
5	甲拌磷	17.581
6	氧化乐果	18.659
7	乙拌磷	19.467
8	久效磷	20.261
9	乐果	20.803
10	毒死蜱	20.142
11	甲基对硫磷	22.467
12	马拉硫磷	22.793
13	对硫磷	23.785

2.5 工作曲线

用空白基质配制标准曲线，13 种农残均配制为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mg/L 的标准混合溶液，进行测定绘制曲线，曲线见表 2。

表 2 13 种农药的线性回归方程和相关系数

Table 2 Linear regression equations and correlation coefficients of the 13 pesticides

序号	农药名称	曲线	相关系数 R ²
1	敌百虫	Y=61931.72X-950.61	0.999464
2	敌敌畏	Y=103446.92X-1030.23	0.999196
3	甲胺磷	Y=181249.40X-3127.57	0.999949
4	乙酰甲胺磷	Y=167089.62X-22659.67	0.999026
5	甲拌磷	Y=133290.41X-10540.35	0.999758
6	氧化乐果	Y=102866.87X-4303.88	0.999827
7	乙拌磷	Y=206788.67X-18151.61	0.999302
8	久效磷	Y=81426.72X-3721.16	0.999771
9	乐果	Y=90066.72X-1774.72	0.999933
10	毒死蜱	Y=91923.98X-2804.60	0.999298
11	甲基对硫磷	Y=100780.86X-5607.73	0.999646
12	马拉硫磷	Y=69377.68X-2523.02	0.999988
13	对硫磷	Y=100206.93X-131760	0.999930

实验结果表明:上述13种农药在一定范围内,不同浓度的农残和仪器响应值的峰面积有较好的线性,相关系数 R^2 均大于0.999,符合相关规定和要求。

2.6 检出限

在仪器稳定的情况下,以三倍信噪比对应的质量浓度进行方法检出限计算,12种农残检出限见表3。

表3 13种农药的检出限

Table 3 Detection limits of the 13 pesticides

序号	农药名称	检出限/(mg/kg)
1	敌百虫	0.0046
2	敌敌畏	0.0038
3	甲胺磷	0.0051
4	乙酰甲胺磷	0.0065
5	甲拌磷	0.0012
6	氧化乐果	0.0031
7	乙拌磷	0.0035
8	久效磷	0.0082
9	乐果	0.0066
10	毒死蜱	0.0033
11	甲基对硫磷	0.0055
12	马拉硫磷	0.0041
13	对硫磷	0.0063

试验结果表明:13种有机磷农残的检出限在0.0012 mg/kg~0.0082 mg/kg,符合国内及欧美相关标准限量的要求,能够运用于实际样品检测。

2.7 回收率

在线性范围内进行加标回收实验,回收率、相对标准偏差见表4。

实验结果表明:13种有机磷农药加标平均回收率在90.6~105.3%,相对标准偏差在1.28~6.30%,准确度和精密度均达到了农残检测的相关要求。

2.8 样品检测

采用本研究建立的检测方法,对衡水辖区出口企业送检的20份草莓样品进行了上述13种农药残留的检测,均未检出上述有机磷农药残留。

3 结论

本试验建立了采用固相萃取作为前处理提取方法,采用GC-FPD法进行检测常用的13种有机磷农药残留的分析方法,该方法操作简便、检测成本和检

出限低,对仪器要求相对不高,适合在实验室推广,尤其是基层检测实验室,为草莓及其他水果中农药残留的检测提供了检测方法依据。

表4 13种农药的回收实验结果(n=6)

Table 4 Results of test for recovery of the 13 pesticides

序号	农药名称	回收率/%	相对标准偏差/%
1	敌百虫	91.3	1.65
2	敌敌畏	96.0	2.85
3	甲胺磷	102.3	6.19
4	乙酰甲胺磷	98.5	5.24
5	甲拌磷	100.5	6.30
6	氧化乐果	95.4	1.28
7	乙拌磷	96.2	2.35
8	久效磷	90.6	4.63
9	乐果	105.3	5.22
10	毒死蜱	103.9	2.23
11	甲基对硫磷	99.5	1.89
12	马拉硫磷	96.7	3.65
13	对硫磷	97.8	2.29

参考文献

- [1] 赖穗春,王富华,邓义才,等.国内外农药残留分析技术研究现状与发展[J].广东农业科学,2006,1:76-77
- [2] 乔雄梧.国外食品中农药残留监测概况[J].农药科学与管理,2000,21(2):11-15
- [3] 杨元,高玲,景露,等.固相萃取-气相色谱-质谱法测定饮用水中36种农药残留量[J].理化检验-化学分册,2012,48(3):283-286
- [4] HRIAHAARA Y, KIMURAM, INOCET, et al. Validation of multiresidues screening methods for the determination of 186 pesticides in agricultural products using gas chromatography (GC) [J]. J Heal the Sci, 2005, 51(5): 617-627
- [5] 薛丽,钟艳梅.固相萃取-在线凝胶渗透色谱-气相色谱质谱联用测定蔬菜干制品中的18种有机磷和拟除虫菊酯残留[J].现代食品科技,2012,28(8):926,1088-1090
- [6] 陈健航,叶瑜霏,张少丰,等.Carb/PSA固相萃取净化-气相色谱质谱法测定茶叶中的34种农药成分[J].现代食品科技,2012,28(8):1068,1080-1083