

王建梅,钱宗耀,周晓龙,等. 固相微萃取-气相色谱法快速检测库尔勒香梨中有机磷农药残留量[J]. 江苏农业科学,2014,42(7):294-296.

# 固相微萃取-气相色谱法快速检测 库尔勒香梨中有机磷农药残留量

王建梅, 钱宗耀, 周晓龙, 刘河疆

(新疆农业科学院农业质量标准与检测技术研究所,新疆乌鲁木齐 830091)

**摘要:**通过对固相微萃取(SPME)条件进行优化,建立库尔勒香梨中有机磷农药残留量的快速检测方法,使用顶空-固相微萃取技术提取目标物,采用气相色谱仪检测香梨中 9 种有机磷农药。结果表明,在 0.05 ~ 1.0  $\mu\text{g/mL}$  范围内线性回归良好,相关系数大于 0.99,样品加标回收率为 71.8% ~ 93.5%, $RSD$  为 2.14% ~ 5.83%。与传统农药残留检测方法相比,该方法具有快速、无溶剂萃取、简便、准确、重现新较好的特点,可作为库尔勒香梨中农药残留快速检测的分析方法。

**关键词:**固相微萃取;有机磷农药;残留量;气相色谱;库尔勒香梨;多残留快速检测

**中图分类号:** S481<sup>+</sup>.8;TS207.5<sup>+</sup>3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)07-0294-02

库尔勒香梨是我国著名的梨品种,属蔷薇科、梨属中的白梨,已有 1 500 多年的栽培历史,原产地为新疆库尔勒地区,目前栽培面积仍在不断扩大<sup>[1]</sup>。该品种结果早、品质优,是新疆的名特水果之一,产品销售世界各地,已成为新疆地区支柱产业之一。目前,库尔勒香梨主要病虫害有中国梨喀木虱、橄榄片盾、香梨茎蜂、香梨优斑螟、黄化病和腐烂病等<sup>[2-3]</sup>,在种植过程中虽然控制了农药的使用,但对农药残留量仍然是检测工作者一直研究的任务。固相微萃取(SPME)技术是 20 世纪 90 年代初发明的一种高效、快捷的样品前处理技术,克服了传统样品前处理消耗大量溶剂、操作复杂等缺点,具有萃取、浓缩、进样一体化的优点。近几年,随着固相微萃取头材质的不断改进与发展<sup>[4]</sup>,已逐渐开始应用于基质较复杂的样品前处理。本研究通过优化固相微萃取的试验条件,对库尔勒香梨中添加的有机磷类农药进行萃取,采用气相色谱法检测农药残留量,建立了 9 种有机磷农药的多残留快速检测方法。

## 1 材料与与方法

### 1.1 仪器、试剂与材料

气相色谱仪(赛默飞世尔科技,Trace2000);分析天平(梅特勒-托利多);匀浆机(IKA 仪科);固相微萃取装置(美国 Supelco 公司)、聚二甲基硅氧烷萃取头(SPME-S-01 PDMS,上海新拓仪器公司)。

9 种有机磷农药标准品:敌敌畏、甲胺磷、甲拌磷、二嗪磷、乐果、毒死蜱、甲基对硫磷、马拉硫磷、杀螟硫磷(其浓度

均为 1 000  $\mu\text{g/mL}$ ,农业部环境质量监督检验测试中心)。

试验材料:库尔勒香梨种植基地的库尔勒香梨。

### 1.2 标准溶液配制

准确配制 9 种有机磷农药标准品,用丙酮定容,全部配成 20  $\text{mg/L}$  标准储备液,吸取以上标准储备液适量,混合,稀释至质量浓度为 0.05、0.1、0.2、0.5、1.0  $\text{mg/L}$  的系列标准溶液。

### 1.3 试验方法

**1.3.1 样品前处理** 将库尔勒香梨 2 kg 先切成块后等份取出代表部分,在食物破碎机中搅碎至浆状。根据试验要求准确称取样品,加入已知量的混合农药标准,均匀混合后备用。

**1.3.2 SPME 萃取和 GC 进样** 准确称取 5 g 样品置于加盖容量瓶(10 mL)中,将容量瓶放在温控装置上,按操作要求将萃取头插入容量瓶推出且置于样品液面上方,准确控温在一定时间后按要求取出萃取头。迅速插入气相色谱仪的进样口并推出萃取头,热解析一定时间后启动色谱仪进样程序。取出萃取头按上述方法进行再次萃取分析,备用。

### 1.4 仪器条件

色谱柱:VF-1701(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.5  $\mu\text{m}$ );载气为 99.99% 氮气;流速 1.0 mL/min;初始状态不分流;进样口温度 250  $^{\circ}\text{C}$ ;程序升温:60  $^{\circ}\text{C}$  保持 1 min,以 15  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 240  $^{\circ}\text{C}$  并保持 4 min。

## 2 结果与分析

### 2.1 萃取条件的优化

**2.1.1 萃取方式的选择** 固相微萃取可分为直接法(DI-SPME)和顶空法(HS-SPME),由于库尔勒香梨样品为浆状待测物,会影响萃取头的使用效率,所以本试验选择顶空萃取法进行测试。

**2.1.2 萃取温度** 本试验选用 40、50、60、70  $^{\circ}\text{C}$  等 4 个水平来研究萃取温度对萃取效果的影响,9 种农药的响应随着萃取温度的升高而增加。在 60 ~ 70  $^{\circ}\text{C}$  时变化趋缓,该温度下农药浓度稳定且不会分解,最佳萃取温度宜选择 60  $^{\circ}\text{C}$ (图 1)。

收稿日期:2013-09-22

基金项目:新疆农业科学院青年优秀科技人才基金(编号:xjnky-2012-019)。

作者简介:王建梅(1961—),女,新疆乌鲁木齐人,高级实验师,从事农药残留检测研究。E-mail:wangjianmei@sina.com。

通信作者:钱宗耀,实验师,从事农药残留的色谱分析、农产品质量安全及风险评估研究。E-mail:qianzongyao@aliyun.com。

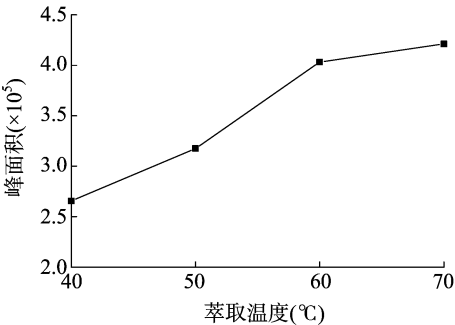


图1 不同萃取温度对毒死蜱的萃取效果

2.1.3 萃取时间 固相微萃取头达到平衡的时间取决于待测农药的浓度和萃取头对农药的灵敏度,随着萃取时间的延长,萃取率逐渐升高。试验所选择的萃取时间应考虑到萃取浓度和试验效率的最佳结合,所以本试验选用 5、10、20、30、40 min 等 5 个时间水平来研究,9 种有机磷农药随着萃取时间的延长,峰面积增加。萃取 20 min 既可以达到较好的萃取效果,又可以实现仪器检测的连续性(图 2)。

2.2 标准曲线

在优化的萃取条件下,测定 0.05、0.1、0.2、0.5、1.0 mg/L 等 5 种不同浓度的混合农药标准溶液的峰面积,每种浓度进样 3 次。在此线性范围内,以浓度与平均峰面积作标准曲线,变异系数在 1.05%~4.25% 之间,相关系数均大于 0.99,其

标准曲线见图 3,9 种有机磷农药色谱图见图 4,9 种有机磷农药的线性方程及参数见表 1。

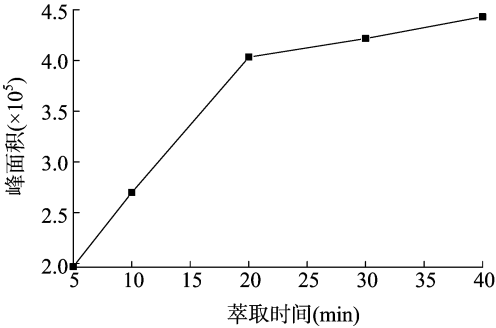


图2 不同萃取时间对毒死蜱农药的萃取效果

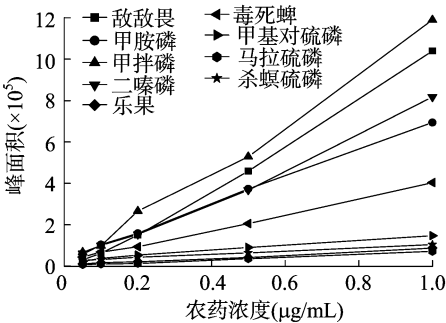


图3 9种 0.05~1.0 μg/mL 有机磷农药的标准曲线

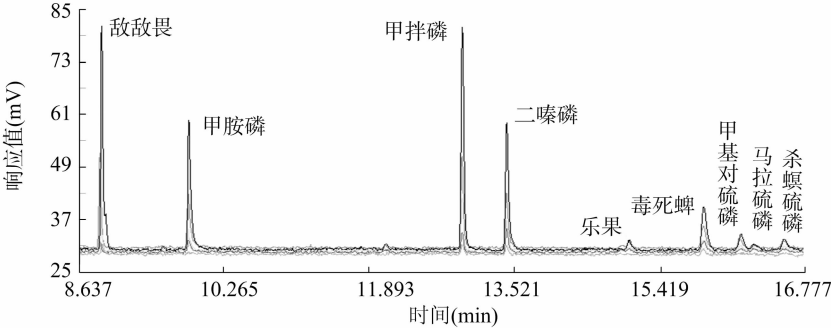


图4 9种 0.05~1.0 μg/mL 有机磷农药色谱图

表 1 SPME-GC-FPD 检测 9 种有机磷农药的标准曲线参数

序号	保留时间 (min)	农药	回归方程	RSD (%)	相关系数
1	8.89	敌敌畏	$y = 1076\ 356.3x - 49\ 216.2$	1.25	0.997 0
2	9.87	甲胺磷	$y = 668\ 157x + 29\ 928$	2.56	0.999 2
3	12.93	甲拌磷	$y = 116\ 8774.4x - 3391.7$	2.48	0.994 4
4	13.43	二嗪磷	$y = 793\ 617x + 6\ 408.4$	1.59	0.994 6
5	14.81	乐果	$y = 79\ 475x + 5\ 894.3$	3.49	0.992 7
6	15.64	毒死蜱	$y = 369\ 183x + 26\ 749$	1.05	0.993 5
7	16.05	甲基对硫磷	$y = 125\ 846x + 23\ 696$	2.03	0.991 3
8	16.19	马拉硫磷	$y = 68\ 571x + 1\ 973$	4.19	0.996 3
9	16.53	杀螟硫磷	$y = 78\ 834x + 24\ 920$	4.25	0.998 4

2.3 方法回收率及精密度试验

根据蔬菜的农药最大残留量标准<sup>[5]</sup>,对库尔勒香梨样品添加 0.5、0.1 mg/kg 等 2 不同浓度的混合标准,按样品分析步骤操作重复测定 5 次,另取同批次样品作空白试验为本底,扣除本底(实测样品的有机磷农药残留量均为未检出)后分

别计算加标回收率及相对标准差,结果(表 2)符合要求。

3 结论

本试验采用固相微萃取方法,建立了快速测定库尔勒香梨中有机磷农药残留的气相色谱方法。与传统方法比较,该

张晓强,包素萍,武中平,等. 2 种 HPLC 法联用技术同时检测 13 种农业杀虫剂[J]. 江苏农业科学,2014,42(7):296-298.

# 2 种 HPLC 法联用技术同时检测 13 种农业杀虫剂

张晓强,包素萍,武中平,顾爱国,王 莉,朱利利,曹 磊  
(江苏省产品质量监督检验研究院,江苏南京 210007)

**摘要:**分别采用甲醇-水体系、乙腈-水体系作为流动相,建立了 2 种液相色谱条件,用于同时检测吡虫啉、啶虫脒、克百威、氟虫腈、氯虫苯甲酰胺、溴虫腈、辛硫磷、毒死蜱、阿维菌素、吡螨胺、噻嗪酮、哒螨灵、丁硫克百威等 13 种农业杀虫剂的含量。结果表明,这 2 种方法不但可以从定性角度判断农药中是否添加了上述组分,同时还可以对添加组分进行定量分析,且精密度、添加回收率较高。

**关键词:**杀虫剂;HPLC;隐性成分;

**中图分类号:**TQ450.7      **文献标志码:**A      **文章编号:**1002-1302(2014)07-0296-03

目前,部分国产农药产品中添加隐性成分几乎成了行业内“公开的秘密”,究其原因,主要是不法企业为了牟取非法利润,在当前监管不到位的情况下铤而走险的行为<sup>[1-3]</sup>。隐性成分可能涉及的品种很多,目前还缺乏高效且准确的检测方法,导致监督检测隐性成分难度大、成本高,从而影响了监管机构的执法力度。目前,关于农药产品中的隐性成分特别是同时检测多种杀虫剂隐性成分的检测方法还鲜有报道。本研究分别采用甲醇-水体系、乙腈-水体系作为流动相,建立了 2 种液相色谱条件,用于同时检测吡虫啉、啶虫脒、克百威、氟虫腈、氯虫苯甲酰胺、溴虫腈、辛硫磷、毒死蜱、阿维菌素、吡螨胺、噻嗪酮、哒螨灵、丁硫克百威等 13 种农业杀虫剂的含量,旨在为监管机构监督检测农药制剂中是否含有上述组分作为隐性成分提供依据。

## 1 材料与与方法

### 1.1 仪器

Agilent 1100、1200 系列高效液相色谱仪,Millipore 超纯水

收稿日期:2013-09-21

基金项目:国家质检总局科技计划(编号:2012QK191)。

作者简介:张晓强(1976—),男,江苏泰州人,硕士,高级工程师,从事农药分析方法研究。E-mail:walele210@163.com。

通信作者:包素萍,研究员,从事农药分析方法研究。Tel:(025)84470312;E-mail:bsp0909@126.com。

表 2 SPME-GC-FPD 检测 9 种有机磷农药 在库尔勒香梨样品中的平均回收率及 RSD 值(n=5)					
农药	添加量(mg/kg)		回收率(%)		RSD (%)
	浓度 1	浓度 2	浓度 1	浓度 2	
敌敌畏	0.5	0.1	78.4	72.1	3.25
甲胺磷	0.5	0.1	75.2	74.3	5.12
甲拌磷	0.5	0.1	81.3	84.5	4.36
二嗪磷	0.5	0.1	84.1	90.3	3.78
乐果	0.5	0.1	73.2	76.9	5.63
毒死蜱	0.5	0.1	87.6	93.5	2.14
甲基对硫磷	0.5	0.1	73.8	78.4	4.71
马拉硫磷	0.5	0.1	75.9	80.2	3.56
杀螟硫磷	0.5	0.1	71.8	73.6	5.83

水制备系统,超声波清洗器。

1.2 试剂

吡虫啉、啶虫脒、克百威、氟虫腈、氯虫苯甲酰胺、溴虫腈、辛硫磷、毒死蜱、阿维菌素、吡螨胺、噻嗪酮、哒螨灵、丁硫克百威(含量均≥99.0%)等 13 种杀虫剂标准品;甲醇、乙腈(溶剂)均为色谱纯;超纯水。

1.3 色谱条件

1.3.1 甲醇-水体系 色谱柱:250 mm×4.6 mm Agilent Zorbax-C18(5 μm)不锈钢柱;甲醇-水体系流动相洗脱梯度见表 1。流速:0.8 mL/min;柱温:25℃;检测波长:220 nm;进样量:10 μL。保留时间:吡虫啉 6.2 min,啶虫脒 7.5 min,克百威 14.8 min,氯虫苯甲酰胺 21.9 min,氟虫腈 28.9 min,辛硫磷 31.8 min,溴虫腈 34.1 min,吡螨胺 35.7 min,噻嗪酮 36.2 min,毒死蜱 37.9 min,哒螨灵 41.1 min,阿维菌素 42.6 min,丁硫克百威 43.0 min。混合标样液相色谱分离图见图 1。

表 1 甲醇-水体系流动相洗脱梯度		
时间(min)	甲醇含量(%)	水含量(%)
0	42.0	58.0
30	85.0	15.0
40	95.0	5.0
45	95.0	5.0
46	42.0	58.0
55	42.0	58.0

方法具有快速、简便、节省溶剂的特点,其回收率和精密度较好,能满足快速检测农药残留工作的基本需要。

**参考文献:**

[1]高启明,李 疆,李 阳. 库尔勒香梨研究进展[J]. 经济林研究,2005,23(1):79-82.

[2]郭铁群. 库尔勒香梨病虫害发生趋势及综合治理研究[J]. 新疆农业科学,2002,39(1):27-30.

[3]邓慧君,南更明. 库尔勒香梨主要病虫害及其防治技术[J]. 中国果树,2001(5):37-40.

[4]夏 阳,刘俊亭. 固相微萃取法(SPME)在农药残留分析中的应用[J]. 农药,2002,41(3):15-16.