

罗俊霞,申战宾,樊彦超,等. 离心处理-气相色谱法测定黄瓜中多种有机氯农药残留[J]. 江苏农业科学,2015,43(8):299-301.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.08.099

离心处理-气相色谱法测定黄瓜中多种有机氯农药残留

罗俊霞¹, 申战宾¹, 樊彦超¹, 禹志新¹, 赵建波²

(1. 郑州市农产品质量检测流通中心, 河南郑州 450006; 2. 郑州市园艺工作站, 河南郑州 450006)

摘要:建立了离心处理-固相萃取-气相色谱法-电子捕获检测器同时测定黄瓜中的六氯苯等 9 种农药残留的方法。该方法是将样品用乙腈提取, 经 SPE 小柱(弗罗里硅土)净化, 采用电子捕获检测器测定, 外标法定量, 分别对黄瓜进行 3 个水平(其中 7 种为 0.02、0.04、0.08 mg/kg, 敌稗和丁草胺为 0.04、0.08、0.16 mg/kg)的添加回收试验, 平均添加回收率为 57.1%~134.8%, *RSD* 为 2.4%~13.0%, 方法的最低检测限为 0.000 9~0.027 4 mg/kg, 在 10^3 的范围内线性较好, 相关系数 $r \geq 0.998 7$ 。试验结果表明, 本方法灵敏度高、重复性好, 可以作为蔬菜中这几种农残的测定方法。9 种农药在黄瓜基质中存在不同程度的基质效应, 其中敌稗和丁草胺存在较强的基质抑制效应, 其他几种存在较弱的基质增强效应。

关键词: 黄瓜; 农药; 除草剂; 电子捕获检测器; 外标法; 基质效应

中图分类号: TQ450.2⁺63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2015)08-0299-03

近年来为了节省劳力, 有机氯类除草剂在生产中被越来越多的使用, 有机氯农药是一类曾被世界各国广泛使用的高效、广谱杀虫剂, 虽然禁用多年, 但由于其半衰期长、不易降

解, 所以长期积存于植物和土壤中, 至今仍有检出^[1-2]。七氯、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂是氯化环戊二烯杀虫剂, 六氯苯和氯硝胺是杀菌剂, 敌稗和丁草胺是除草剂, 胺菊酯是拟除虫菊酯, 这些农药对动物具有致畸、致癌和致突变等毒性^[3]。目前检测这类农药较普遍使用气相色谱法^[4-6]、气相色谱串联质谱法^[7-8]; 刘长武等在标准 NY/T 761—2008《蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定》^[9]中列举了用 GC-ECD 检测的农药种类, 但没有具体的测定数据。为了快速对这几种农药进行测定, 笔者进行

收稿日期: 2014-09-11

基金项目: 河南省现代农业产业技术体系专项(编号: S2010-03)。

作者简介: 罗俊霞(1972—), 女, 甘肃白银人, 高级农艺师, 主要从事无公害农产品的检测工作。E-mail: 71819@163.com。

通信作者: 赵建波, 农艺师, 从事园艺作物新品种、新技术的引进与推广工作。E-mail: 71819@163.com。

[20] 熊成, 董庆利, 姚远. 乳酸钠对铜绿假单胞菌生长的影响[J]. 食品科学, 2012, 33(13): 144-147.

[21] 孙彦雨. 冰鲜鸡肉腐败微生物分析及其减菌剂的研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2011.

[22] Hu Y J, Qiao J L, Zhang X, et al. Antimicrobial activity of magnolia officinalis extracts in vitro and its effects on the preservation of chilled mutton[J]. Journal of Food Biochemistry, 2011, 35(2): 425-441.

[23] 张璟晶. 天然香辛料的抑菌作用及对冰鲜银鲈的保鲜效果[J]. 江苏农业科学, 2014, 42(11): 303-306.

[24] 刘柳, 孔保华, 刘骞. 香辛料提取物在培养基及冷却猪肉中对单核细胞增生性李斯特菌的抑制作用[J]. 食品工业科技, 2008, 29(9): 87-90.

[25] 王晓英. 蒲公英总黄酮对假单胞菌抑菌机理的探讨[J]. 食品研究与开发, 2012, 33(11): 18-21.

[26] 杨瑞学. 壳聚糖在食品保鲜中的应用[J]. 农业工程, 2012, 2(3): 37-42.

[27] Kanatt S R, Rao M S, Chawla S P, et al. Effects of chitosan coating on shelf-life of ready-to-cook meat products during chilled storage[J]. LWT-Food Science and Technology, 2013, 53(1): 321-326.

[28] 周先汉, 张秀喜, 朱稀樨, 等. 蜂胶提取物抑菌活性及其抑菌机理的研究[J]. 食品科技, 2009, 5(5): 233-236.

[29] 李巍. Nisin 对冷鲜肉保质期影响[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(5): 2866-2867, 3005.

[30] Li Y, Feng J, Han Q, et al. Effects of ϵ -polylysine on physicochemical characteristics of chilled pork[J]. Food and Bioprocess Technology, 2014, 7(9): 2507-2515.

[31] Hao J M, Yang W P, Yang H, et al. The application of a compound natural preservative solution to chilled beef and mutton under vacuum packaging during refrigerated storage[J]. Food Science and Technology, 2013, 19(4): 591-599.

[32] Anang D M, Rusul G, Ling F H, et al. Inhibitory effects of lactic acid and lauricidin on spoilage organisms of chicken breast during storage at chilled temperature[J]. International Journal of Food Microbiology, 2010, 144(1): 152-159.

[33] 张铁华, 李玺, 闫革华, 等. 冷鲜肉微生物菌相变化及抑菌剂保鲜效果初探[J]. 农产品加工·学刊, 2012(11): 19-23.

[34] 杨新磊. 紫外处理与两种天然保鲜剂对冷却猪肉品质的影响研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2013.

[35] 复合包装材料成为肉类保鲜发展趋势[J]. 中国包装工业, 2014(13): 39-44.

[36] Roller S, Sagoo S, Board R, et al. Novel combinations of chitosan, carnicin and sulphite for the preservation of chilled pork sausages[J]. Meat Science, 2002, 62(2): 165-177.

了固相萃取—气相色谱法—电子捕获检测器同时测定黄瓜中的六氯苯等多种农药残留的试验,经过在 0.02、0.04、0.08 mg/kg(敌稗和丁草胺为 0.04、0.08、0.16 mg/kg)3 个水平下的添加回收试验,结果表明该方法能满足日常检测的需要。

1 试验部分

1.1 试验仪器与试剂

瓦里安 CP3800,配 8400 自动进样器和 ECD 检测器,其色谱柱为 VF-5,30 m×0.32 mm,液膜厚 0.25 μm;WH-861 型涡旋混合器;天孚牌电子计数天平(DT 500A);德国 Heidolph SilentCrusher M 型均质机;美国 N-EVAPTM-112 型氮吹仪;德国 Hettich Universal 302R 离心机。

乙腈、正己烷、丙酮为 CNW 品牌试剂(HPLC 级);NaCl 为天津市科密欧化学试剂开发中心生产的绿环牌试剂(分析纯级);农药标准品七氯(heptachlor)、艾氏剂(aldrin)、狄氏剂(dieldrin)、异狄氏剂(endrin)、六氯苯(hexachlorobenzene)、氯硝胺(dichloran)、敌稗(propanil)、丁草胺(butachlor)和胺菊酯(tetramethrin),浓度均为 100 mg/kg,由农业环境保护科研检测所生产。

1.2 GC 条件

进样口温度:220℃;检测器温度:300℃;柱温箱:程序升温,起始温度 150℃,保持 0.5 min,以 20℃/min 升至 200℃,保持 2 min,以 0.8℃/min 升至 210℃,保持 2 min,以 50℃/min 升至 260℃,保持 10 min;柱流量:2 mL/min;分流比:1:10;进样量:1 μL。

1.3 样品前处理

称取 25 g 样品于 250 mL 广口瓶中,在广口瓶中加入 5~7 g NaCl,再加入 50 mL 乙腈,依照 NY/T 761—2008《蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定》^[9]的方法,用均质机在 8 000~12 000 r/min 下均质提取 2 min,之后一并倒入 2 支 50 mL 的离心管中,放入离心机中在 5 000 r/min 下离心 5 min,移取上层乙腈相 10 mL 浓缩至近干,用 2 mL 正己烷定容,之后用弗罗里硅土 SPE 小柱净化,再次浓缩至近干,用正己烷定容至 5 mL。根据保留时间定性,用基质匹配标准溶液校正,外标法定量,单点校正。

1.4 标准溶液的配制

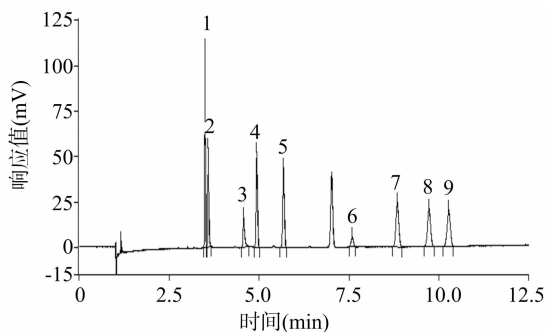
分别准确吸取“1.1”节中标准溶液各 1 mL,置 10 mL 容量瓶中,用正己烷定容至 10 mL,成为 10 mg/kg 的混合标准溶液,备用。用黄瓜样品基质稀释成低浓度标准溶液上机测定。

2 结果与分析

2.1 基质效应

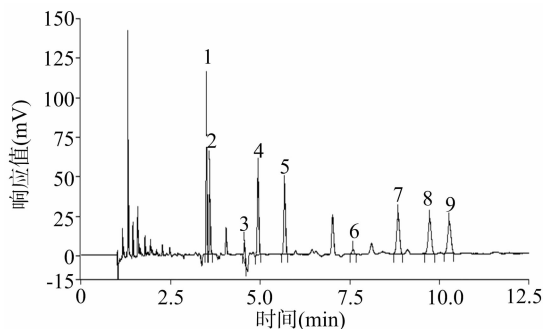
9 种化合物的色谱图、用样品空白基质配制的标准品的色谱图和黄瓜空白基质的色谱图分别见图 1、图 2、图 3,由图 1、图 2、图 3 可以看出,黄瓜样品基质中存在一些干扰物,在 VF-5 的柱子上和六氯苯、敌稗和丁草胺分不开,从而对这 3 种物质的测定存在较大的影响。其中在敌稗和丁草胺的保留时间附近均有 1 个较大的倒峰,对二者存在严重的基质抑制效应,基质抑制程度随着标准品浓度的增大而减小;在六氯苯的保留时间附近有 1 个较小的正峰,使六氯苯有较弱的基质

增强效应。其他几种农药也存在不同程度的基质增强效应,有待于进一步研究。



1—六氯苯; 2—氯硝胺; 3—敌稗; 4—七氯; 5—艾氏剂; 6—丁草胺; 7—狄氏剂; 8—异狄氏剂; 9—胺菊酯

图1 9种农药的色谱图(用正己烷配制)



1—六氯苯; 2—氯硝胺; 3—敌稗; 4—七氯; 5—艾氏剂; 6—丁草胺; 7—狄氏剂; 8—异狄氏剂; 9—胺菊酯

图2 9种农药的色谱图(用样品基质配制)

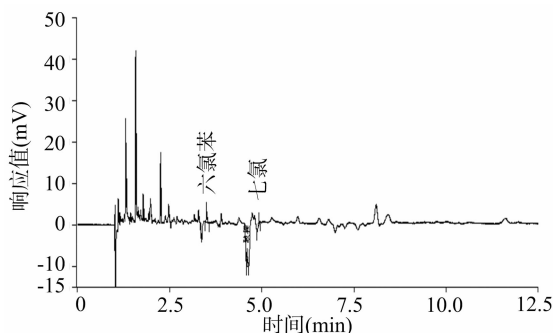


图3 黄瓜空白色谱图

2.2 回收率和精密度试验

分别称取 25 g 黄瓜空白样品,添加 9 种农药的混合标准溶液和单标,使添加后六氯苯、氯硝胺、七氯、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、胺菊酯的浓度分别为 0.02、0.04、0.08 mg/kg,使敌稗和丁草胺的浓度分别为 0.04、0.08、0.16 mg/kg,按照“1.3”节中的步骤进行样品前处理,每个水平的试样重复测定 12 次,根据测定结果计算添加回收率,在 12 个添加回收中弃去 2 个离群值,结果见表 1。试验结果(表 1)表明,本方法的回收率范围为 57.1%~134.8%,精密密度为 2.4%~13.0%。六氯苯、氯硝胺、七氯、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、胺菊酯的检出限在 0.08 mg/kg 的水平下,敌稗和丁草胺在 0.16 mg/kg 的水平下来计算,计算公式为:

$$DL = \frac{3NC^{[10]}}{h}。$$

式中;*DL* 代表方法的检测限(方法可检测到的最小样品量);*N* 代表基线噪声;*C* 代表样品浓度;*h* 代表相应的农药的峰高。

计算结果表明,9 种化合物的检测限为 0.000 9 ~ 0.027 4 mg/kg,本方法的回收率、精密度和检测限均满足多种农药残留检测分析的要求。

表 1 9 种农药的添加回收率、精密度和检测限(*n* = 10)

农药	浓度 (mg/kg)	回收率 (%)	<i>RSD</i> (%)	检测限 (mg/kg)
六氯苯	0.02	66.7	7.3	0.00 09
	0.04	79.6	13.0	
	0.08	57.1	7.6	
氯硝胺	0.02	81.9	3.6	0.001 0
	0.04	104.7	4.9	
	0.08	89.7	4.3	
敌稗	0.04	69.4	7.9	0.006 5
	0.08	134.8	8.2	
	0.16	101.9	4.2	
七氯	0.02	76.7	6.7	0.001 4
	0.04	95.7	6.4	
	0.08	85.1	6.6	
艾氏剂	0.02	73.7	7.2	0.001 7
	0.04	96.0	6.0	
	0.08	80.7	6.8	
丁草胺	0.04	110.0	6.8	0.027 4
	0.08	117.7	14.1	
	0.16	80.5	2.4	
狄氏剂	0.02	85.7	5.3	0.002 2
	0.04	109.6	4.6	
	0.08	94.1	4.4	
异狄氏剂	0.02	89.7	4.9	0.002 5
	0.04	108.5	4.9	
	0.08	95.3	4.1	
胺菊酯	0.02	85.7	4.0	0.002 5
	0.04	107.5	5.3	
	0.08	93.3	3.3	

2.3 检测限和线性范围

笔者在试验中分别用正己烷配制了 0.001、0.01、0.1、1、10 mg/kg 5 个浓度水平的混合标准溶液,9 种农药的线性回归方程、线性范围和相关系数见表 2。因为敌稗和丁草胺的响应较低,在 0.001 mg/kg 浓度水平下几乎可以视为没有响应,它们在 0.01 ~ 10 mg/kg 的范围内相关系数分别是 0.998 8 和 0.999 3,其他 7 种农药在 0.001 ~ 10 mg/L 范围内相关系数均小于 0.01 ~ 10 mg/L 的相关系数,线性均不如在 0.01 ~ 10 mg/L 的范围内的线性好,在 0.001 ~ 1 mg/kg 的范围内相关系数均大于 0.998 5;另外用黄瓜空白基质配制了 0.01、0.02、0.04、0.08、0.16 mg/kg 5 个浓度水平的标准品,同样,敌稗在 0.01、0.02 mg/kg 的浓度水平下,因为基质效应,可以视为没有响应,在 0.04 ~ 0.16 mg/kg 的范围内相关系数是 0.991 2,其他 8 种农药在 0.01 ~ 0.16 mg/kg 的范围内相关系数均大于 0.993 5。可见,用黄瓜空白基质作为介质配制的标准溶液的线性范围不如用正己烷试剂作为介质配制的标准溶液,但在一定的范围内其线性可以满足多种农药残留分析的要求;同时,在日常检测工作中为了避免基质效应带来的影响,可以用相近浓度的基质匹配标准溶液来进行校正。

3 结论

本方法采用固相萃取的前处理技术,建立了气相色谱 -

表 2 9 种农药在不同介质中的线性回归方程、相关系数、线性范围

标准溶液 介质	农药	线性方程	线性范围 (mg/kg)	相关系数
正己烷	六氯苯	$y = 530\,493x - 2\,031.9$	0.001 ~ 1	0.999 9
	氯硝胺	$y = 476\,977x - 6\,118.9$	0.001 ~ 1	0.998 7
	敌稗	$y = 78\,258x$	0.01 ~ 10	0.998 8
	七氯	$y = 534\,608x - 6\,898.3$	0.001 ~ 1	0.998 7
	艾氏剂	$y = 608\,814x - 8\,441.1$	0.001 ~ 1	0.998 5
	丁草胺	$y = 40\,436x - 3\,582.7$	0.01 ~ 10	0.999 3
	狄氏剂	$y = 596\,770x - 7\,664.5$	0.001 ~ 1	0.998 7
	异狄氏剂	$y = 476\,756x - 4\,754.7$	0.001 ~ 1	0.999 2
	胺菊酯	$y = 561\,795x - 6\,279.2$	0.001 ~ 1	0.999 0
黄瓜空白 基质	六氯苯	$y = 3 \times 10^6x - 10\,667$	0.01 ~ 0.16	0.998 6
	氯硝胺	$y = 2 \times 10^6x + 3\,876.8$	0.01 ~ 0.16	0.993 5
	敌稗	$y = 1 \times 10^6x - 27\,451$	0.04 ~ 0.16	0.991 2
	七氯	$y = 3 \times 10^6x - 4\,588.9$	0.01 ~ 0.16	0.999 1
	艾氏剂	$y = 3 \times 10^6x - 6\,239.7$	0.01 ~ 0.16	0.999 0
	丁草胺	$y = 471\,780x - 5\,210.3$	0.01 ~ 0.16	0.997 3
	狄氏剂	$y = 3 \times 10^6x - 3\,192.4$	0.01 ~ 0.16	0.997 9
	异狄氏剂	$y = 3 \times 10^6x - 5\,283.8$	0.01 ~ 0.16	0.998 7
	胺菊酯	$y = 3 \times 10^6x - 1\,596.9$	0.01 ~ 0.16	0.998 3

电子捕获检测器测定黄瓜中多种有机氯农药残留量的方法,获得了满意的分离效果和检测灵敏度,方法的准确度、精密度、线性范围、相关系数、检出限等均能满足多种农药残留分析的要求。但是黄瓜基质在 VF - 5 的柱子上对敌稗和丁草胺的影响较大,建议在检测工作中用相近浓度的基质匹配标准溶液来进行校正。

参考文献:

[1]郝丽丽,薛 健.银杏叶中 18 种有机氯农药的多残留分析[J]. 分析化学,2006,34(2):231 - 234.
[2]申中兰,蔡继宝,高 芸,等. 基质固相分散 - 加速溶剂萃取 - 气相色谱法测土壤中有有机氯农药残留[J]. 分析化学,2005,33(9):1318 - 1320.
[3]苗建材,王淑英,张作芳,等. 最新农药使用技术手册[J]. 哈尔滨:黑龙江科学技术出版社,1992:12.
[4]石 杰,杨 静,刘慧民,等. 超声波提取 - 固相萃取净化 - 气相色谱法分析烟草中拟除虫菊酯类农药及氟节胺残留[J]. 分析试验室,2010,29(4):22 - 24.
[5]朱学良,戚向阳,岳晶念,等. 基质固相分散气相色谱电子捕获检测器测定葡萄酒中 5 种农药残留[J]. 分析化学,2007,35(2):259 - 262.
[6]万益群,陈宗保. 土壤中多种有机氯及拟除虫菊酯类农药的 GC - ECD 测定[J]. 分析试验室,2006,25(9):60 - 63.
[7]周相娟,赵玉琪,许 华. 气相色谱 - 质谱法测定化妆品中 16 种有机氯农药[J]. 分析试验室,2013,32(12):74 - 78.
[8]颜鸿飞,黄志强,张 莹,等. 气相色谱 - 质谱法测定茶叶中 29 种酸性除草剂的残留量[J]. 色谱,2009,27(3):288 - 293
[9]刘长武,刘藩威,刘凤芝,等. NY/T 761—2008 蔬菜和水果中有有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定[S]. 2008.
[10]刘虎威. 气相色谱方法及应用[J]. 北京:化学工业出版社,2000:29.