

水果中 26 种有机氯及拟除虫菊酯 农药残留 GC-ECD 测定

聂 鲲

(北京三安生物科学研究院, 北京 100076)

摘要: 利用气相色谱(GC)建立了水果中 26 种有机氯农药同时测定的方法。试样中农药残留在超声波振荡条件下用乙腈提取, 经 PSA、C18 净化, GC—电子捕获检测器(ECD)检测。方法的检出限为 0.001~0.005 mg/kg, 回收率为 84.5%~104.5%, 相对标准偏差为 1.1%~6.7%。该方法的灵敏度、准确度和精密度均符合农药残留测定的技术要求。

关键词: 水果; 有机氯; 拟除虫菊酯

中图分类号: O 657.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-1689(2012)08-0885-06

Determination of 26 Organochlorine and Pyrethroid Pesticides Residues in Fruit by GC-ECD

NIE Kun

(Beijing Sanan The Academy of Bio-Science, Beijing 100076, China)

Abstract: In this manuscript, a method for determining 26 organochlorine and pyrethroid pesticides residues in fruit has been built by GC-ECD technique. The pesticide residues in fruit samples were extracted with acetonitrile and by ultrasonic, organochlorine pesticides and pyrethroids pesticides were cleaned-up by PSA, and C18, determined by gas chromatography-electron capture detection (GC-ECD). The detection limits were 0.001-0.005 mg/kg. The average recoveries for the pesticides ranged from 84.5% to 104.5%, with the relative standard deviation (RSD) between 1.1% and 6.7% for all compounds. The method has proven to be simplicity, higher sensitivity and accuracy.

Key words: fruit, organochlorine, pyrethroid

水果是我国人民的生活必需品之一,也是我国一主要出口的农产品,在农业生产和经济发展中具有重要地位,但在全国水果抽检中也经常发现部分水果被检测出含量较高的六六六、DDT、毒死蜱以及拟除虫菊酯类等农药残留。作者采用 PSA、C18 净化,水果中有机氯及菊酯类农药残留,相对于过

固相萃取柱法和传统的 QuEChERS 法进行了改进,从而提高了水果前处理及分析速度,提高部分农药加标回收率,检测单个样品中有机氯类、拟除虫菊酯类等 26 种农药只需 36 min,同时简化了操作步骤,节约了大量试剂,重现性好,灵敏、准确、成本及低、可靠性强,完全适用于水果中多农药残留

收稿日期: 2011-09-20

作者简介: 聂鲲(1987-),男,湖南浏阳人,助理工程师,主要从事食品安全检测研究。E-mail: niekun0557031@163.com。

检测工作的要求。^[1-4]

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器 Agilent7890A 型气相色谱仪,配电子捕获检测器(ECD),HP-17 毛细管色谱柱;组织捣碎机;涡旋混合器;超声波清洗器;离心机;Labconco 冷冻旋干机。

1.1.2 试剂和材料 乙腈为色谱纯,氯化钠、无水硫酸钠、无水硫酸镁为分析纯,在 650 °C 下灼烧 4 h 后置于干燥器中备用,载气为高纯氮气(纯度为 99.999%);26 种农药标准溶液(α -666、 β -666、 γ -666、 δ -666、2,4'-DDD、4,4'-DDE、2,4'-DDT、4,4'-DDD、五氯硝基苯、七氯、环氧七氯、甲基毒死蜱、毒死蜱、艾氏剂、三氯杀螨醇、 α -硫丹、 β -硫丹、 α -氯丹、 β -氯丹、狄氏剂、杀螨酯、虫螨腈、联苯菊酯、甲氰菊酯、除螨酯、三氟氯氰菊酯;C18、N-丙基乙二胺(PSA));均由农业部环境保护科研监测所研制

1.2 实验方法

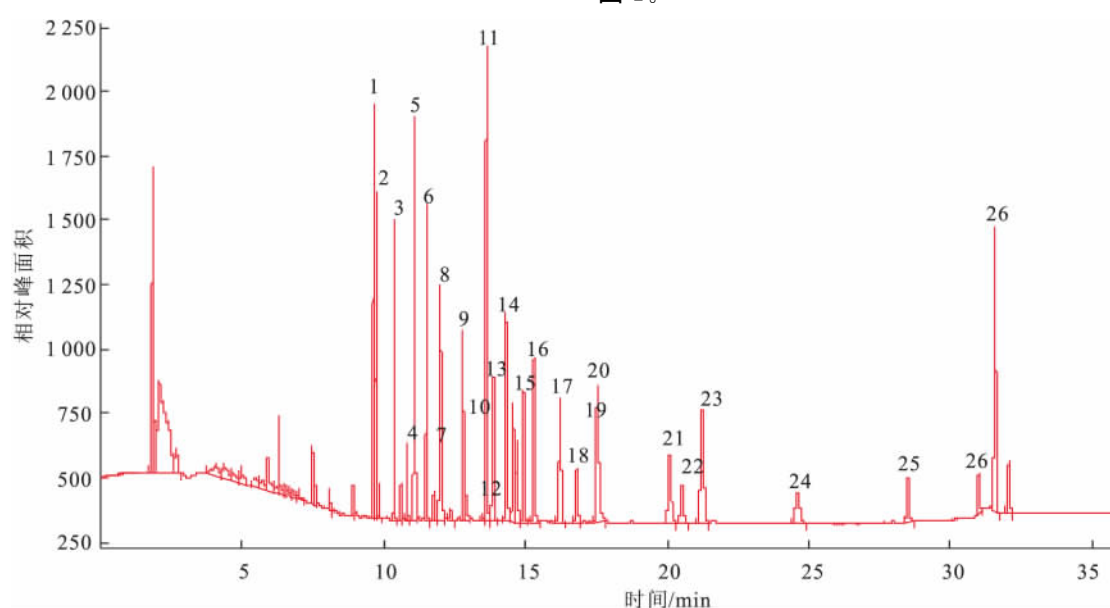
1.2.1 样品的提取 称取粉碎好的水果样品 10.0 g 于 50 mL 塑料离心管中,加入 10 mL 乙腈后涡旋 1 min,室温超声波提取 15 min,加入氯化钠

5 g,振荡 20 min,以 4 000 r/min 离心 15 min,取上清液置于另一只装有 7 g 无水硫酸钠的离心管内,涡旋 1 min,静置 20 min,待净化。

1.2.2 提取液的净化 往 2 mL 离心管内加入无水硫酸镁 250 mg、C18 粉末各 100 mg,PSA 粉末 85 mg,取样品上清液 1.6 mL 于离心管内,3 000 r/min 涡旋 2 min,振荡 1 h 后,以 10 000 r/min 离心 5 min,取上清液 1 mL 置于 1.5 mL 离心管内,进行冷冻旋干,用正己烷定容至 1.0 mL,供色谱分析用。

1.2.3 色谱条件 拟除虫菊酯类农药和有机氯类农药 HP-5 毛细管色谱柱(30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μ m);柱温升温程序:以 20 °C/min 的速率从 90 °C 升至 230 °C(保持 18 min)后,再以 10 °C 升至 280 °C(保持 5 min)。ECD 检测器温度 300 °C,进样口温度 260 °C。不分流进样,进样量 1 μ L。尾吹气流量 25 mL/min。采用峰面积外标法定量。

1.2.4 色谱分析 采用自动进样器进样,将 26 种农药标准品分成 3 组和净化过的样品注入气相色谱中,在相同的色谱条件下,以保留时间定性,以样品峰面积和标准品进行比较定量。其中三氟氯氰菊酯的峰面积以各异构体的峰面积之和计算。26 种有机氯农药和拟除虫菊酯农药标准品色谱图见图 1。



1. α -666; 2. 五氯硝基苯; 3. δ -666; 4. 七氯; 5. 甲基毒死蜱; 6. 艾氏剂; 7. β -666; 8. 毒死蜱; 9. γ -666; 10. 三氯杀螨醇; 11. 环氧七氯; 12. α -氯丹; 13. 2,4'-DDD; 14. 除螨酯; 15. α -硫丹; 16. β -氯丹; 17. 4,4'-DDE; 18. 狄氏剂; 19. 2,4'-DDT; 20. 杀螨酯; 21. 4,4'-DDD; 22. β -硫丹; 23. 虫螨腈; 24. 联苯菊酯; 25. 甲氰菊酯; 26. 三氟氯氰菊酯

图 1 26 中有机氯及菊酯类农药标准色谱图

Fig. 1 Standard chromatogram of 26 organochlorine and pyrethroid pesticides

2 结果与分析

2.1 提取条件的选择与改进

根据有机氯和拟除虫菊酯农药的极性和相关文献的报道,较多的提取溶剂有乙酸乙酯、石油醚、二氯甲烷等或者它们的混合溶剂。选择乙腈作为提取溶剂,因乙腈具有极性大、穿透力强,净化简单的特点,可以有效地提取农药且干扰物少。使用原始的 QuEchERS 法除去杂质效果虽然快速、简单、廉价、高效、耐用、安全的特点,特别在操作步骤少、对于复杂样品净化上表现突出,但加入无水硫酸镁后极易结块,除水效果不佳;在放热的同时也使一部分农药标准品挥发,所以作者改进为在加入 NaCl 盐析、离心分层取出上清液后,再加入无水硫酸钠,使其干燥效果提高。

2.2 柱净化条件的选择与改进

由于水果基质复杂,对于 μ -ECD 电子捕获检测器来说,显然上述提取液不能满足检测要求,需进

一步净化。通过比较中性氧化铝、Florisil 固相萃取柱进行了样品净化和回收率试验,由于样品在浓缩时经常爆沸使得回收率不好^[5-12];原始的 QuEchERS 法仅使用 PSA 净化,虽然其去除脂肪酸效果较好,但去除色素、甾醇和维生素效果一般,而 C18 除维生素、色素、甾醇、脂肪能力较好。作者考虑加入 PSA 粉、C18 粉进行混合型分散固相萃取净化,改善净化效果。而且原始的 QuEchERS 法转换溶剂在进行氮气吹干的同时因各通路气流不同,也会使部分标准品挥发使样品间的平行性不好,从而降低了部分回收率,故采用冷冻旋干使样品的精密度得到改善。^[13-16]

2.3 线性与检测限

将 26 种有机氯和拟除虫菊酯标准品储备液混合后,配制成 1、2、5、10、25、50、100 和 200 ng/mL 的标准工作液,按选定的色谱条件进样,以色谱峰面积对浓度作标准曲线,26 种有机氯农药和拟除虫菊酯为 1~25 ng/mL,质量浓度和响应值线性关系良好。具体数据见表 1 所示。

表 1 26 种农药的保留时间、线性和检出限

Tab. 1 Retention time, liner equation and lod of 26 pesticides

名称	保留时间/min	线性回归方程	相关系数 r	检出限/(mg/kg)
α -666	9.638	$y = 89.076x - 146.55$	0.999 7	0.001
五氯硝基苯	9.732	$y = 46.191x - 1.980 7$	0.999 6	0.001
δ -666	10.372	$y = 105.74x - 187.42$	0.999 4	0.001
七氯	10.835	$y = 43.3x - 30.65$	1	0.002 5
甲基毒死蜱	11.003	$y = 40.912x + 23.302$	1	0.002 5
艾氏剂	11.519	$y = 92.058x - 100.7$	0.999 7	0.001
β -666	11.899	$y = 35.68x + 27.065$	1	0.001
毒死蜱	12.003	$y = 40.594x + 26.692$	0.999 9	0.001
γ -666	12.796	$y = 80.94x - 17.731$	0.999 7	0.001
三氯杀螨醇	12.860	$y = 75.918x + 12.957$	0.999 8	0.002 5
环氧七氯	13.653	$y = 95.218x - 12.054$	0.999 6	0.001
α -氯丹	13.848	$y = 81.025x + 1.245$	1	0.001
2,4-DDD	13.891	$y = 57.221x + 13.188$	0.999 8	0.001
除螨酯	14.336	$y = 61.249x + 3.158$	0.999 9	0.001
α -硫丹	14.574	$y = 87.221x + 11.839$	1	0.001
β -氯丹	14.975	$y = 81.519x - 1.219$	0.999 7	0.001

续表 1

名称	保留时间/min	线性回归方程	相关系数 r	检出限/(mg/kg)
4,4'-DDE	15.310	$y = 66.626x + 8.9579$	0.999 8	0.001
狄氏剂	16.233	$y = 94.164x - 56.063$	0.999 4	0.002 5
2,4-DDT	16.820	$y = 60.626x + 12.958$	0.999 3	0.001
杀螨酯	17.575	$y = 75.683x + 5.564$	0.999 8	0.001
4,4-DDD	20.099	$y = 31.947x + 9.431$	0.999 7	0.001
β -硫丹	20.540	$y = 95.967x - 33.269$	1	0.002 5
虫螨腈	21.258	$y = 68.21x + 4.4095$	1	0.002 5
联苯菊酯	24.611	$y = 50.059x + 15.219$	0.999 9	0.005
甲氰菊酯	28.500	$y = 95.278x + 25.675$	0.999 8	0.005
三氯氟氰菊酯	31.003/31.577	$y = 80.519x + 30.572$	0.999 6	0.002 5

2.4 回收率和精密度

作者选用苹果、梨、桃 3 种果蔬样品，采用添加法，添加水平分别为 0.05、0.1 mg/kg，重复测定 5 次，计算其回收率和精密度，回收率实验结果见

表 2。由表 2 可以看出，26 种农药在 3 个添加水平上，平均回收率在 84.5%~104.5% 之间，相对标准偏差(RSD)在 1.1%~6.7% 之间，方法的准确度和精密度均符合残留分析的要求。

表 2 26 种农药的添加回收实验结果 (添加水平 0.05、0.10 mg/kg)

Tab. 2 Recovery results for of 26 pesticides(the addition amount 0.05, 0.1 mg/kg)

名称	添加量/(mg/kg)	苹果		梨		桃	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
α -666	0.05	97.0	3.2	96.6	2.5	95.8	3.2
	0.1	95.7	1.2	93.5	3.2	96.2	3.6
五氯硝基苯	0.05	100.2	2.3	104.5	2.1	98.1	2.3
	0.10	98.2	3.5	100.5	1.1	97.9	2.6
δ -666	0.05	87.6	5.3	93.4	93.4	101.6	1.8
	0.10	90.2	2.6	96.2	3.1	101.5	5.5
七氯	0.05	89.2	2.9	86.4	4.1	91.6	3.9
	0.10	92.5	1.2	90.3	3.6	94.6	2.3
甲基毒死蜱	0.05	103.6	6.0	97.6	2.5	92.5	4.5
	0.10	100.5	1.6	102.4	1.9	96.7	3.6
艾氏剂	0.05	96.5	2.5	101.5	1.3	100.9	1.1
	0.10	92.4	4.5	97.6	2.5	86.4	6.0
β -666	0.05	96.6	3.9	97.8	2.4	101.3	2.1
	0.10	100.9	1.3	102.6	2.6	99.8	1.5
毒死蜱	0.05	97.6	2.3	95.1	3.0	93.1	2.2
	0.10	92.4	2.6	98.3	1.9	95.9	2.3
γ -666	0.05	95.7	4.5	96.1	2.6	100.9	1.2
	0.10	90.5	5.5	101.3	1.8	96.6	3.9

续表 2

名称	添加量/ (mg/kg)	苹果		梨		桃	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
三氯杀螨醇	0.05	96.7	3.6	102.1	2.0	100.2	1.1
	0.10	99.4	1.2	99.1	1.8	93.4	4.7
环氧七氯	0.05	100.9	1.1	95.2	2.3	96.4	4.0
	0.10	97.8	2.1	94.3	3.1	97.6	2.3
α -氯丹	0.05	86.4	4.9	84.5	6.7	90.5	5.5
	0.10	90.8	3.4	88.7	5.6	91.8	3.5
2,4'-DDD	0.05	102.3	3.1	94.0	3.5	95.1	3.3
	0.10	99.4	1.4	99.1	1.9	96.1	3.0
除螨酯	0.05	89.8	2.5	96.7	3.5	102.1	2.5
	0.10	92.5	2.3	101.3	1.8	90.2	3.1
α -硫丹	0.05	95.1	2.2	100.4	1.3	101.5	5.2
	0.10	97.8	1.9	97.5	3.1	97.0	5.1
β -氯丹	0.05	95.9	2.3	88.3	6.0	96.7	3.7
	0.10	100.8	1.4	92.4	4.2	100.4	3.0
4,4'-DDE	0.05	100.2	1.1	94.7	3.7	88.3	5.6
	0.10	95.8	2.1	97.1	3.4	94.7	4.0
狄氏剂	0.05	97.6	2.6	101.6	2.0	101.6	4.1
	0.10	92.5	3.6	97.2	3.1	99.5	2.1
2,4'-DDT	0.05	89.0	6.2	99.5	1.5	94.0	5.1
	0.10	93.5	2.5	96.1	3.6	97.0	3.2
杀螨酯	0.05	88.6	3.1	94.0	3.9	87.1	6.2
	0.10	93.4	2.1	98.4	2.8	102.3	2.5
4,4'-DDD	0.05	86.4	4.0	97.0	2.9	93.2	1.9
	0.10	90.5	3.2	101.2	1.9	95.8	1.7
β -硫丹	0.05	99.5	1.2	88.1	6.0	101.5	3.5
	0.10	101.4	1.5	94.4	3.6	98.9	2.1
虫螨腈	0.05	89.7	6.7	102.3	3.5	96.7	3.7
	0.10	92.5	4.2	98.1	2.7	96.6	3.9
联苯菊酯	0.05	100.3	1.1	93.2	3.7	101.3	1.8
	0.10	95.7	3.2	96.3	2.5	93.4	4.7
甲氰菊酯	0.05	94.5	3.9	95.8	3.1	102.4	2.4
	0.10	99.7	2.1	97.2	1.9	96.6	2.3
三氟氯氰菊酯	0.05	95.9	4.6	101.5	2.3	101.9	1.5
	0.10	98.4	1.9	96.6	3.4	97.8	3.5

3 结 语

采用改进的 QuEChERS 法快速提取水果中的 26 种拟除虫菊酯农药残, 进行溶剂转溶-用正己烷进样, 其平均回收率在 84.5%~104.5% 之间, RSD

不大于 6.7%。该方法分离效果好, 样品前处理快速、简便、检测结果准确、可靠、成本低, 方法省时, 添加回收率好, 去除基质效应的效果好, 在水果中有机氯及拟除虫菊酯农药残留的提取检测中具有其他方法无法比拟的优越性。

参考文献(References):

- [1] 陈文, 向仕学, 王正猛, 等. 单扫描极谱法测定果、蔬中有机磷农药残留量[J]. 分析测试技术与仪器, 2001, (04).
CHEN Wen, XIANG Shi-xue, WANG Zheng-meng, et al. Determination of residuary organosphorous pesticide in fruit & vegetable by single sweep polarography[J]. *Analysis and Testing Technology and instruments*, 2001, (04). (in Chinese)
- [2] 刘浩, 周芳, 李月娥. 分散固相萃取法对果蔬中农药残留前处理的优化[J]. 环境科学与管理, 2008, (05).
LIU Hao, ZHOU Fang, LI Yue. Pretreatment optimization of organophosphorus pesticide residue in fruit and vegetable by dispersive solid-phase extraction[J]. *Environmental Science and Management*, 2008(05). (in Chinese).
- [3] 黄宝勇. 果蔬中农药多残留的气相色谱-质谱方法与基质效应的研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2005.
- [4] 曹殿洁. 气相色谱-质谱法快速检测果蔬中 18 种农药残留[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2007.
- [5] 杨广, 程章平, 刘新, 等. 茶叶中拟除虫菊酯类农药残留的检测[J]. 福建农林大学学报: 自然科学版, 2009, (03).
YANG Guang, CHENG Zhang-ping, LIU Xin, et al. Determination of pyrethroid residues in tea[J]. *Journal of Fujian Agriculture and Forestry University: Natural Science Edition*, 2009, (03). (in Chinese)
- [6] 肖志勇. 果蔬中农药多残留快速检测技术研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2006.
- [7] 丁宁. 食品中农药残留样品前处理技术研究进展[J]. 安徽农学通报(上半月刊), 2009, (03).
DING Ning. Research on sample pre-treatment technology of organophosphorous pesticides in food[J]. *Anhui Agricultural Science Bulletin*, 2009(03). (in Chinese)
- [8] 董静, 潘玉香, 朱莉萍, 等. 果蔬中 54 种农药残留的 QuEChERS/GC-MS 快速分析[J]. 分析测试学报, 2008, (01).
DONG Jing, PAN Yu Xiang, ZHU Li Ping, et al. Improvements and applications of the QuEChERS method in multi-residue analysis of 54 pesticides in vegetables and fruits[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2008, (01). (in Chinese)
- [9] 张倩. 基质固相分散技术在蔬菜农药多残留分析中的应用研究[D]. 青岛: 山东农业大学, 2007.
- [10] 牛乐. AchE 固定化及其对有机磷和氨基甲酸酯类农药残留的快速检测方法研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2006.
- [11] 刘敏, 端裕树, 宋苑苑. 分散固相萃取-液相色谱-质谱检测蔬菜水果中氨基甲酸酯和有机磷农药[J]. 分析化学, 2006, (7).
LIU Min, Hashi Yuki, Song Yuan-yuan. Determination of carbamate and organophosphorus pesticides in fruits and vegetables by liquid chromatography-mass spectrometry with dispersive solid phase extraction[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2006, (7). (in Chinese)
- [12] 孙秀兰, 张银志, 杨婷婷. 食品中百草枯 3 种检测方法的比较[J]. 食品与生物技术学报, 2010, (06).
SUN Xiu Lan, ZHANG Yin-zhi, YANG Ting-ting. Comparison of three detection methods for paraquat residues in food[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2010, (06). (in Chinese)
- [13] 黄土忠, 李治祥, 张俊亭. 蔬菜中乐果、辛硫磷残留测定方法研究[J]. 农业环境科学学报, 1989, (04).
HUANG Shi-zhong, LI Zhi-xiang, ZHANG Jun-ting. Study on the multiresidue analysis of dimethoate and phoxim in vegetables[J]. *Journal of Agro-environmental Science*, 1989, (04). (in Chinese)
- [14] 郭敬. 食品中农药残留分析技术的研究与应用[D]. 北京: 中国地质大学, 2007.
- [15] 于彦彬, 谭丕功, 曲璐璐. PSA 分散固相萃取液相色谱柱后衍生荧光法测定蔬菜和水果中的 13 种氨基甲酸酯[J]. 分析试验室, 2009, (11).
YU Yan-bin, TAN Pi-gong, QU Lu-lu. Study on determination of thirteen carbamate pesticides in vegetables and fruits by HPLC with post-column derivatization and fluorescence detection after PSA dispersive solid-phase extraction cleanup[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2009, (11). (in Chinese)
- [16] 刘亚伟, 董一威, 孙宝利. QuEChERS 在食品中农药多残留检测的应用研究进展[J]. 食品科学, 2009, 6(5): 364-367.
LIU Ya-wei, DONG Yi-wei, SUN Bao-li. Summary of application of QuEChERS method in multi-residue determination of pesticides in food[J]. *Food Science*, 2009, 6(5): 364-367. (in Chinese)