

QuEChERS 净化-气相色谱测定果蔬中 36 种农药残留

李倩 巩俐彤 郑天驰 王海云 商爱媛 朱九峰

北京市大兴区疾病预防控制中心

DOI:10.12238/bmtr.v6i3.7531

[摘要] 目的 建立一种快速、简单、便宜、有效、稳定、安全(Quick、Easy、Cheap、Effective、Rugged and Safe, QuEChERS)的农残净化管前处理方法,并采用气相色谱测定果蔬中36种农药残留的检测方法。方法 样品经提取、浓缩定容后用QuEChERS农残净化管净化,按四个组别进行分析,分别经FPD、ECD检测器进行检测,利用双柱法进行定性,外标法定量。结果 36种农药线性良好,方法定量限在0.0003~0.001mg/kg之间,回收率在72.8%~116%之间,相对标准偏差在1.9%~9.7%之间。结论 该方法降低检测成本,简化前处理流程,提高方法准确性,适用于果蔬样品中36种农药残留量的检测。

[关键词] QuEChERS; 气相色谱; 农药残留; 水果; 蔬菜

中图分类号: R779.13 文献标识码: A

Determination of 36 pesticide residues in fruits and vegetables by QuEChERS purification-gas chromatography

Qian Li Litong Gong Tianchi Zheng Haiyun Wang Aiyuan Shang Jiufeng Zhu

Beijing Daxing District Center for Disease Control and Prevention

[Abstract] Objective To establish a QuEChERS pretreatment method for the purification pipeline of agricultural pesticide residues, and to determine 36 kinds of pesticide residues in fruits and vegetables by gas chromatography. Methods After extraction, concentration and volume determination, the samples were purified with QuEChERS residue purification tube and analyzed according to four groups. The samples were detected by FPD and ECD respectively. Double column method was used for qualitative analysis and external standard method for quantitative analysis. Results The 36 pesticides had good linearity, and the quantitative limit of the method was between 0.0003 and 0.001mg/kg. The average recoveries ranged from 72.8%~116% with the relative standard deviations of 1.9%~9.7%. Conclusion The method reduces the detection cost, simplifies the pre-treatment process and improves the accuracy of the method, which is suitable for the determination of 36 pesticides in fruits and vegetables.

[Key words] QuEChERS; Gas chromatography; Pesticides; Fruits; Vegetables

目前,商品化的农药有650余种,其中已商品化的有机磷及拟除虫菊酯类农药占全世界杀虫剂销售额的50%^[1],农药残留分析一直是分析领域的研究热点之一^[2,3]。目前,气相色谱法检测果蔬中有机磷类农药及拟除虫菊酯类农药^[4],在进行样品前处理时步骤较为繁琐,需要使用大量的有机试剂,对实验人员身体危害严重,而且部分农药在同一色谱柱上保留时间相近甚至相同,造成色谱峰重叠甚至重合,无法准确定性和定量,质谱法检测成本高。本研究根据36种农药的特性,优化检测方法,利用QuEChERS农残净化管,简化前处理步骤;利用双柱对农药进行定性并定量,能够简单、快速检测果蔬中36种农药残留。

1 材料与amp;方法

1.1 仪器

7890B气相色谱仪(美国安捷伦公司,配FPD、ECD检测器),SH-I-5MS色谱柱(岛津公司,30m×0.32mm×0.25μm)及DB-1701色谱柱(安捷伦公司,30m×0.32mm×0.25μm);匀浆机;调速振荡器;3K-15高速冷冻离心机;氮吹仪。

1.2 试剂

三氯甲烷(色谱纯,安谱);乙腈(色谱纯,安谱);丙酮(色谱纯,安谱);氯化钠(优级纯,安谱);QuEChERS农残净化管4种(纳欧公司)。

1.3 标准液

标准储备液采用农药国家二级标准物质,购于DIKMA公司,含量100 μg/mL,将其分以下4组: A: 敌百虫、甲胺磷、乙酰甲胺磷、灭线磷、乙拌磷、甲基毒死蜱、倍硫磷、乙硫磷、杀扑磷。

B: 敌敌畏、甲拌磷、二嗪磷、甲基对硫磷、皮蝇硫磷、马拉硫磷、毒死蜱、丙溴磷、乐果;

C: 氧化乐果、氯唑磷、甲基立枯磷、杀螟硫磷、对硫磷、三唑磷、哒嗪硫磷、亚胺硫磷、伏杀硫磷;

D: 三氯杀螨醇、氰戊菊酯、氯氰菊酯、氯菊酯、高效氟氯菊酯、溴氰菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯、氟氯菊酯。

1.4分析步骤

1.4.1试样制备

取果蔬样品可食用部分适量,于匀浆机中充分匀浆。称取10克均浆后的样品,于50mL具塞离心管中,加入10mL乙腈及1粒陶瓷均质子,拧紧盖子,剧烈震荡1分钟后,再加入QuEChERS萃取盐包(900mgMgSO₄, 30 mg PSA),用适量氯化钠配平质量,震荡1min,静置5min,10000r/min离心10min(4℃)。取2mL上清液过QuEChERS小管,涡旋1min,10000r/min离心10min(4℃),取净化后的溶液1.0mL,溶液过0.22 μm滤膜,氮吹至近干,加入1.0mL丙酮后上机测定。同条件制备空白、平行及加标样品。

1.4.2测定

(1)有机磷分析仪器条件。(1)柱温:SH-I-5MS柱:初始温度120℃,保留两分钟,以15℃/min的速度上升到200℃后,保持1min;再以5℃/min的速度上升到280℃,保持21min;(2)DB-1701柱:初始温度120℃,以5℃/min的速度上升到200℃,保持4min,再以15℃/min的速度上升到250℃,保持36min;(3)进样:不分流进样量1μL;(4)进样口温度:230℃;(5)FPD检测器温度:采用SH-I-5MS柱时为300℃;采用DB-1701柱时为270℃;(6)柱流量:SH-I-5MS柱为1.0 mL/min;DB-1701柱为1.0mL/min。

(2)三氯杀螨醇及拟除虫菊酯分析仪器条件。(1)柱温:SH-I-5MS柱:初始温度70℃,保留3min,以25℃/min的速度上升到180℃后,保持3min;再以5℃/min的速度上升到270℃,保持40min;(2)进样模式:不分流进样量为1μL;(3)进样口温度:240℃;(4)ECD检测器温度:270℃;柱流量:SH-I-5MS柱为1.0 mL/min。

1.4.3样品分析

(1)定性。三氯杀螨醇及拟除虫菊酯采用SH-I-5MS柱保留时间法定性。有机磷用双柱法+保留时间定性。先采用SH-I-5MS柱对样品中的目标化合物进行初步定性,可疑阳性样品再采用DB-1701柱进一步确证,目标化合物与标准品的保留时间在双柱上均一致,方可定性。

(2)定量。在定性的基础上,根据样品中所含有的农药种类,用丙酮做溶剂,配制标准系列,采用外标法定量,测定果蔬样品种农药含量。

2 讨论

2.1提取溶剂

考察了甲醇、二氯甲烷、乙腈的提取效果。使用甲醇提取样品,加标回收率过低;而二氯甲烷沸点较低,容易挥发,且对人体的毒害作用较大,而被放弃;使用乙腈提取时得到了良好的提取效果。因此,本研究最终选择了乙腈作为提取溶剂。这与目

前国际上通用的QuEChERS法测定农残均采用乙腈进行样品提取相同,印证了方法的可靠性^[5]。

2.2试样净化

目前测定植物性样品中有机磷残留时,常使用氨基-碳黑固相萃取小柱对样品液进行净化^[6],但存在有机试剂消耗多、需配套的辅助装置、操作繁琐、耗时长等缺点,因此本文方法采用QuEChERS农残净化管对样品进行净化处理^[7]。根据果蔬样品特点,采用不同的QuEChERS净化管进行样品净化。适用于高色素类果蔬的QuEChERS净化管中添加了较多的石墨化炭黑,有助于去除大量色素;适用于低色素类果蔬的QuEChERS净化管中添加了较少的石墨化炭黑,有助于样品中微量色素的去除;适用于高脂类果蔬的QuEChERS净化管中添加了C18,能有效的去除样品中的脂肪。根据样品的不同性质合理选用不同的QuEChERS农残净化管,可以达到很好的杂质去除效果,大大提高方法的灵敏度。

2.3色谱条件

2.3.1色谱柱的选择

本方法选用弱极性的SH-I-5MS色谱柱对36种农药组分(各组分含量为1.00μg/mL)进行分离定性,色谱峰基本能完全分离,分离效果较好(图1-4)。

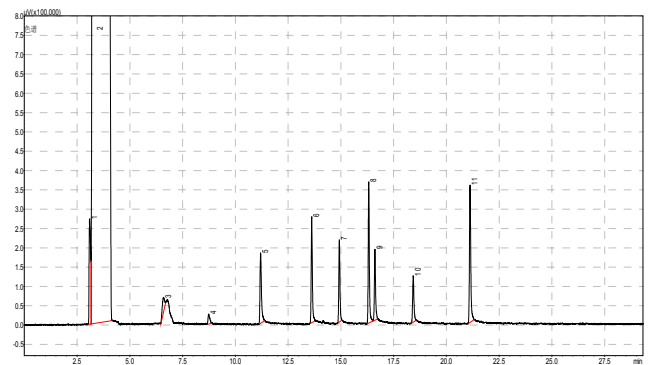


图1 有机磷色谱图

注:3为敌百虫,4为甲胺磷,5为乙酰甲胺磷,6为灭线磷,7为乙拌磷,8为甲基毒死蜱,9为倍硫磷,10为杀扑磷,11为乙硫磷。

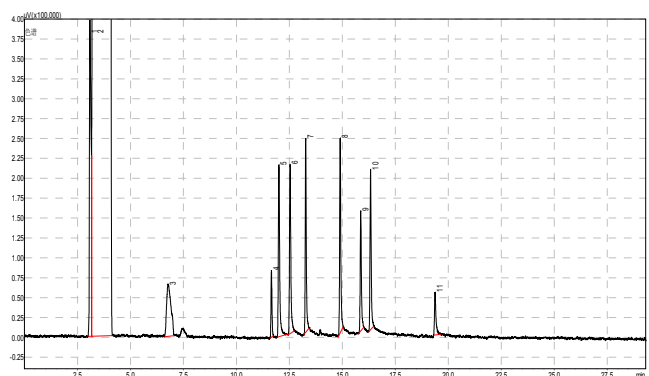


图2 有机磷色谱图

注:3为敌敌畏,4为甲拌磷,5为二嗪磷,6为乐果,7为皮蝇硫磷,8为毒死蜱,9为甲基对硫磷,10为马拉硫磷,11为丙溴磷。

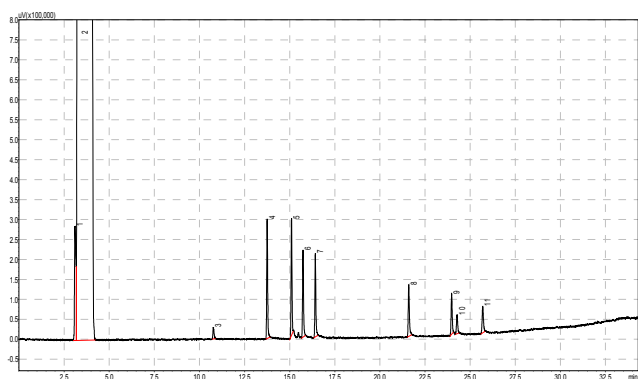


图3 氧乐果、有机磷色谱图

注：3为氧乐果,4为氯唑磷,5为甲基立枯磷,6为杀螟硫磷,7为对硫磷,8为三唑磷,9为哒嗪硫磷,10为亚胺硫磷,11为伏杀硫磷。

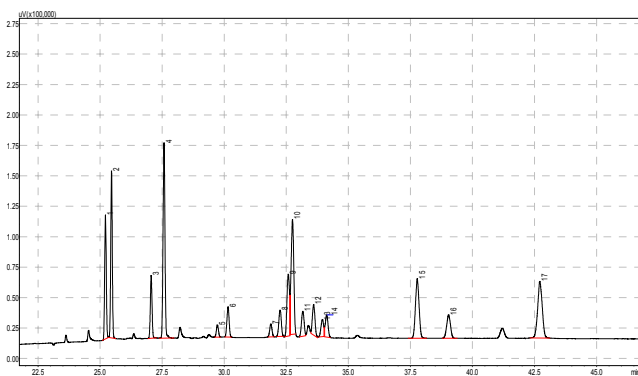


图4 菊酯类农残色谱图

注：1为联苯菊酯；2为甲氰菊酯；3为三氯杀螨醇；4为高效氟氯菊酯；5、6为氯菊酯；7、8、9、10氟氯菊酯；11、12、13、14氯菊酯15、16为氰戊菊酯；17为溴氰菊酯

2.3.2 色谱条件优化

通过初始温度及升温速率的对比发现,有机磷组分分析时,采用120℃的初始温度,可使样品中的干扰成分先行流出色谱柱,采用较慢的升温速率可获得良好的分离效果:三氯杀螨醇及拟除虫菊酯分析时,采用70℃的初始温度及较慢的升温速率可获得良好的分离效果,并减少干扰物的影响。

2.4 方法性能参数

2.4.1 线性

将各组分分成4组,配制成浓度范围为(0.05-5.00) μg/mL的标准曲线,按照优化好的色谱条件进行测定,结果表明,各种待测组分在(0.10~5.00) μg/mL内线性良好,其相关系数r均大于0.996。

2.4.2 检出限及定量限

采用3倍S/N所对应的被测化合物的浓度为其方法检出限,采用10倍S/N所对应的被测化合物的浓度为其方法定量限。以取样10g计算,方法检出限在0.0001~0.0003mg/kg之间,方法定量限在0.0003~0.0010mg/kg之间。

2.4.3 加标回收率及相对标准偏差

选取5件不同种类的果蔬样品,每件样品取3组,按低、中、高三个浓度进行加标,每组分别取6个样品作为平行样,使加标浓度分别为0.020mg/kg、0.10mg/kg、0.80mg/kg,再按优化好的方法进行测定,并计算批内相对标准偏差;经测定,36种农药加标回收率在72.8%~116%之间,相对标准偏差在1.9%~9.7%之间。

3 结论

通过优化提取溶剂、色谱条件,并比对不同极性的色谱柱分离效果,建立了果蔬样品中36种农药残留的双柱分离定性定量的气相色谱分析方法。在优化好的色谱条件下进行样品检测,获得满意的方法性能参数;该方法检测成本低,样品前处理流程简单,方法准确性及精密度高,适用于基层实验室果蔬样品中36种农药残留量的检测。

[参考文献]

- [1]林春晓,徐小作.蔬菜中拟除虫菊酯类农药残留测定前处理方法研究[J].中国卫生检验杂志,2010,20(7):1609-1610.
- [2] PHILIP W L. Handbook of residue analytical methods for agrochemicals[M]. Chichester : John Wiley & Sons Ltd,2003.
- [3] AUTHORITY E F S. The 2013 Europe an Union report on pesticide residues in food[J].EFSA J,2015,13(3):4038.
- [4]房宁,李倩.QuEChERS净化气相色谱双柱法测定果蔬中25种有机磷农药[J].西南农业学报,2009,22(2):528-531.
- [5]杜晓林,荫硕妍,李荷丽.气相色谱-质谱法测定蔬菜中65种除草剂的残留量[J].中国食品卫生杂志,2013,25(3):241-244.
- [6]熊英,杨英俊,康月琼,等.蔬菜中13种有机磷农药残留量的双柱法气相色谱测定[J].西南农业学报,2009,22(2):528-531.
- [7]杨海玉,俞英.固相萃取法与基质固相分散法在橙子中有机磷农药残留分析的应用[J].色谱,2008,26(6):744-748.

作者简介:

李倩(1978-),女,汉族,河北省廊坊人,副主任技师,本科,研究方向:理化检验。

通讯作者:

巩俐彤(1981-),女,汉族,黑龙江省木兰县人,副主任技师,硕士,研究方向:从事理化检验相关方向。