

文章编号: 1007 - 9831 (2005) 01 - 0039 - 03

花生中菊酯类农药残留量的气相色谱法测定

郑永波¹, 王海鹰²

(1. 山东省日照市经济开发区奎山街道办事处 农技站, 山东 日照 276803; 2. 齐齐哈尔市疾病预防控制中心, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要:研究了花生中氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯的提取、净化及气相色谱测定方法. 农药残留采用乙腈提取、固相萃取柱 (SFC Florisil - 1 g) 净化、氮吹仪浓缩以及电子捕获 / 气相色谱法检测. 方法回收率可达 84. 1% ~ 90. 8%, 检出限达 0. 01 mg/kg

关键词:花生; 菊酯类农药; 气相色谱法; 残留量测定

中图分类号: O 657. 7⁺ 1 **文献标识码:** A

人们生活质量的提高要求对果蔬产品进出口质量进行严格的控制, 这就需要对蔬菜、水果农药残留进行快速检测, 而我国原有的检测技术已不能适应这一快速检测的需要. 由农业部环保所、农业部环境监测总站组织实施引进的国际先进农业科学技术项目“农药多残留快速检测技术”(Multiresidue Screen Method) M R S M, 快速、灵敏、准确、成本低、适用范围广, 适用于各种蔬菜、水果中未知、多类、多种农药残留检测. 该技术是美国 CD FA (California Department of Food and Agriculture, 美国加州食品和农业部) 20 世纪 90 年代开发成功并为美、日、韩等国认可并正在使用的农药多残留快速扫描技术, 适用于分析新鲜蔬菜水果样品当中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯、氨基甲酸酯四大类农药, 200 多种农药残留的快速测定. 该法采用固相萃取前处理技术代替传统的液 - 液萃取和层析技术, 使样品中含有的未知、多类、多种农药残留迅速得到分离、净化. 用氮吹仪代替常用的旋转蒸发器进行浓缩, 使分析时间大为缩短, 经一次前处理的样品运用双毛细管柱和双检测器气相色谱和高效液相色谱一次检出, 同时定性、定量检测. 对花生中的菊酯类农药进行了检测.

近年来菊酯类农药在各类蔬菜种植中使用非常普遍, 花生在中期重点防治病虫害蚜虫、棉铃虫和叶斑病中经常喷施菊酯类农药, 造成该类农药在花生及其制品中的残留. 花生是我省的主要经济和油料作物, 出口量巨大. 因此, 对花生中菊酯类农药的残留量进行检测, 对保证花生及花生制品的安全出口显得十分重要. 目前, 关于花生中菊酯类农药的检测尚未见报道. 本文结合现有的仪器条件在上述方法基础上加以适当改进, 对花生及花生制品中的氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯残留量的测定方法进行了研究.

1 实验部分

1.1 仪器设备

TRACE GC 2000 气相色谱仪 / 电子捕获检测器; Agilent AccuBOND TM Florisil (1 g) SFC 固相萃取柱; 旋转蒸发器; N - EVAP 氮吹仪; 1 μ L 微量进样器; 食品加工机; 高速匀浆机; 旋涡混合器等.

1.2 试剂和溶液

以下无特殊说明均为分析纯而且重新蒸馏. 乙腈; 石油醚 (60 ~ 90 $^{\circ}$ C); 乙酸乙酯; 正己烷; 固相萃取柱 [Agilent AccuBOND TM, Florisil (1 g) 固相萃取柱]; 氯化钠 (140 $^{\circ}$ C 烘烤 4 h); 氯氰菊酯标准溶液的配制 [准确称取氯氰菊酯标准品 (99. 0%) 10 mg, 用正己烷溶解并定容 500 mL 容量瓶中, 该储备液浓度为 20 μ g/mL, 冷藏]; 氰戊菊酯标准溶液的配制 [准确称取氰戊菊酯标准品 (99. 0%) 10 mg, 用正己烷溶解并定

收稿日期: 2004 - 09 - 26

作者简介: 郑永波 (1966 -), 男, 山东日照人, 工程师.

容于 500 mL 棕色容量瓶中,该储备液浓度为 $20 \mu\text{g/mL}$,冷藏];溴氰菊酯标准溶液的配制[准确称取溴氰菊酯标准品(99.0%) 10 mg,用正己烷溶解并定容于 500 mL 棕色容量瓶中,该储备液浓度为 $20 \mu\text{g/mL}$,冷藏]。

1.3 色谱条件

DB17 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm 毛细管柱;进样口温度 200 ;检测器 320 ;载气为氮气,流速 1 mL/min;柱温 150 ,保持 2 min,以 25 /min 升温至 270 ,保持 10 min;进样量 1 μL ;尾吹气流速 10 mL/min。

1.4 实验步骤

1.4.1 农药残留物的提取 准确称取用食品加工机破碎后的花生 50 g,加 100 mL 乙腈后用高速匀浆机匀浆 2 min,静置 5 min 后布氏漏斗抽滤。滤液全部倒入 20 mL 分液漏斗,加入氯化钠约 30 g,剧烈振荡 2 min,静置分层后,取上层清液 50 mL 首先于 80 水浴上用氮吹仪吹干,用正己烷 10 mL 容量瓶定容,然后用旋涡混合器混匀。

1.4.2 固相萃取柱(SFC)柱净化 使用 Agilent 公司的 AccuBOND™ Florisil(1 g)固相萃取柱分离纯化提取液,使用离心管接收淋洗液。将 Florisil(1 g)固相萃取柱依次用 5 mL 丙酮+正己烷(10 \diamond 90)、5 mL 正己烷预淋条件化,当溶剂液面到达柱吸附层表面时,立即倒入样品溶液,用 15 mL 刻度离心管接收洗脱液,用 5 mL 丙酮+正己烷(10 \diamond 90)涮洗烧杯后淋洗 Florisil(1 g)固相萃取柱,并重复一次。将盛有淋洗液的离心管置于氮吹仪上,在水浴温度 50 条件下,氮吹蒸发至小于 5 mL,用正己烷准确定容至 5.0 mL,在旋涡混合器上混匀,分别移入 2 个 2 mL 自动进样器样品瓶中,供气相色谱分析。进样量均为 2 μL 。色谱图如图 1。

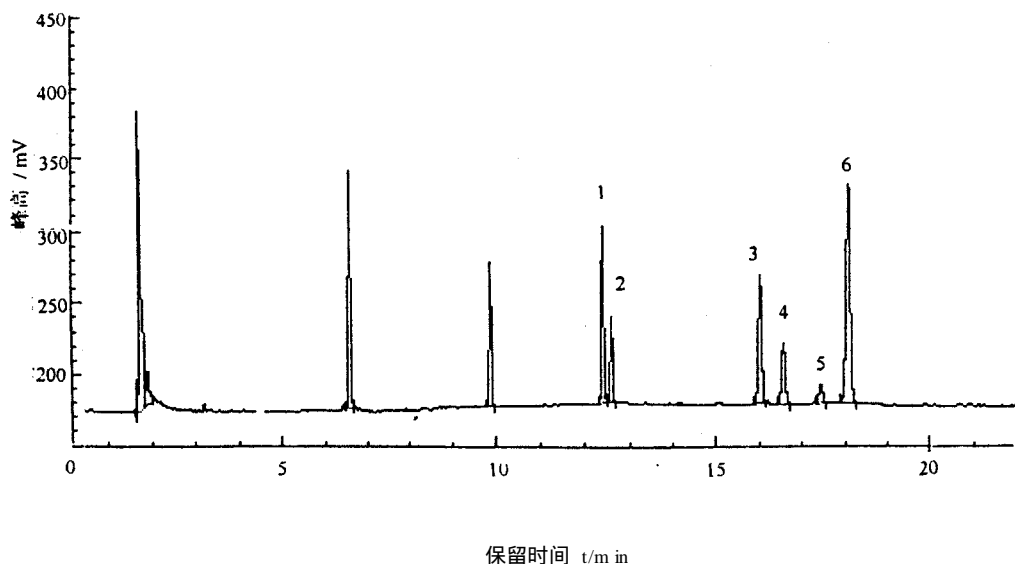


图 1 花生中菊酯类农药的色谱图

注: 1. 正氯氰菊酯 (Permethrin cis); 2. 反氯氰菊酯 (Permethrin trans); 3. 反氰戊菊酯 (Fenvalerate trans); 4. 正氰戊菊酯 (Esfenvalerate); 5. 正溴氰菊酯 (Deltamethrin cis); 6. 反溴氰菊酯 (Deltamethrin trans)。

2 结果与讨论

2.1 萃取净化方法的改进

本实验在 MRSM 方法基础上,对国家标准方法 GB/T14929.4—1994 进行改进,采用乙腈作溶剂、高速匀浆法提取,大幅度缩短提取时间且提取比较充分。对于花生中存在的色素和干扰物质采用固相萃取小柱(SFC Florisil-1 g)进行净化,有效的吸附了色素及其他干扰杂质,在净化过程中省去了活性炭脱色、填充层析柱净化等步骤,有效避免了活性炭对 3 种菊酯类农药氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯的强烈吸附作用。

2.2 氯氰菊酯、氰戊菊酯和的溴氰菊酯分离与测定

采用 M R S M 方法中的色谱条件柱温为 150 ,保持 2 m in,以 6 /m in 升温至 270 (保持 8 m in,测定溴氰菊酯保持 23 m in)时,溴氰菊酯的保留时间过长(约 28 m in).而采用柱温 150 ,保持 2 m in,以 25 /m in 升温至 270 ,保持 10 m in,氮气流速为 2 mL /m in,加快了升温速率和柱载气流速,在氰戊菊酯和溴氰菊酯的组分分离良好的基础,从色谱图可看出保留时间缩短了约 10 m in. 氯氰菊酯的 2 个异构体保留时间分别为 12.55 m in 和 12.82 m in,氰戊菊酯和溴氰菊酯的 4 个异构体保留时间分别从 16.22 m in 到 18.51 m in,本方法对 3 种菊酯的检出限均可达到 0.01 m g/kg

2.3 准确度和精密度的考察

将 6 种菊酯类农药混合标准溶液在 0.01 ~ 0.10 m g/L, 0.10 ~ 1.00 m g/L 和 0.50 ~ 5.00 m g/L 3 个水平添加到蔬菜和水果样品中进行方法的精密度试验,方法的添加回收率在 80% ~ 100% 之间,变异系数小于 6%.

3 结论

对于花生中的氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯等菊酯类农药残留量的检测,采用乙腈提取、A gilent AccuBOND T M Florisil(1 g) SFC 固相萃取柱净化的方法具备快速、简便等特点,应用电子捕获检测器具具有较高的灵敏度和较好的准确度和精密度.

参考文献:

- [1] N Y/T 761.1 - 2004,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检测方法(二)[S].
- [2] 张惠兰,周建英,孟淑洁,等.蔬菜中菊酯农药残留情况调查[J].辽宁农学,2001,(3):15 - 16.
- [3] GB14929—1994,食品中氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯残留的测定方法[S].

The detem ination of pyrethroid pesticide residues in peanut by gas chrom atographic method

ZHENG Yong - bo¹, WANG Hai - ying²

(1. Shandong Province Rizhao City Econom ic Developm ent Zone Kuishan Street O ffice, Rizhao 276800, China;

2. Q iqihar City D isease Prevention and Control Center, Q iqihar 161006, China)

Abstract:A method for the extraction, purification and GC detem ination of pem ethrin, fenvalerate and deltam ethrin residues in peanut was studied. The pesticide residues were extracted with acetonitrile, purified by a SFE Florisil - 1 g column, concentrated with Nitrogen Evaporators and detem inated with GC - ECD gas chromatography. The recoveries of this method ranged from 84.1% ~ 90.8%, and the detection lim it was 0.01 m g/kg

Key words:peanut; pyrethroid pesticide; gas chrom atography; residue detem ination