

【化学测定方法】

毛细管气相色谱法快速测定蔬菜中 9 种农药残留量

符展明¹, 符超², 秦品章¹, 吴晓露³

(1. 浙江省宁波市疾病预防控制中心, 浙江宁波 315010;

2. 浙江省宁波市自来水公司, 浙江宁波 315040; 3. 浙江省善高化学有限公司, 浙江宁波 315803)

[摘要] 目的: 本文研究应用毛细管气相色谱法同时测定蔬菜中 9 种农药残留。方法: 乙酸乙酯 + 环己烷 = 1 + 1 萃取, 凝胶色谱柱净化、程序升温法测定。结果: 本方法的精密变异系数 (CV) 为 2.69% ~ 6.56%, 回收率为 81.3% ~ 111.4%, 平均回收率为 91.8%, 最低检测限为 0.001 ~ 0.005 mg/kg。结论: 本法具有操作方便、灵敏度高、准确性好、能同时快速测定蔬菜中 9 种农药残留等优点。

[关键词] 蔬菜; 农药残留; 气相色谱法

[中图分类号] O657.7⁺1

[文献标识码] A

[文章编号] 1004-8685(2006)08-0944-02

农药是一类复杂的有机化合物, 农药残留量的测定常用填充柱气相色谱法^[1,2], 高效液相色谱法^[3], 而前者分离效果差, 后者相对灵敏度低, 近年来开始采用毛细管色谱法^[4,5], 本文应用毛细管气相色谱法对蔬菜中 9 种农药残留量的测定进行了一系列的探讨, 实验结果: 应用毛细管气相色谱法对蔬菜中 9 种农药残留测定具有分析速度快、分离效果好、灵敏度高等优点。

1 材料与方法

1.1 仪器

美国 Varian3800 气相色谱仪; 色谱柱: HP-5 (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm), 高速组织捣碎机, RE-52AA 旋转蒸发器; SB3200 超声波清洗器, 进样器。

1.2 试剂与材料

试剂: 无水硫酸钠、乙酸乙酯、环己烷, 均为分析纯。9 种农药标准品, 分别购于国家标准物质中心、农业部环境保护科研监测所、Sigma 公司, 用丙酮分别配成 1 g/L 贮备液, 临用时根据需要稀释成适当含量的混合标准溶液。标准应用液: 用标准储备液精确配制 0.5、1.0、2.0、3.0、5.0 ng/ml 的标准应用液。青菜样品: 购于某市场。

1.3 色谱条件

色谱柱程序升温: 柱温: 45℃ (Hold 1 min), 18℃/min 的速度上升到 140℃, 10℃/min 的速度上升到 230℃, 再以 20℃/min 的速度上升到 250℃ (保温 2 min)。进样口温度: 250℃, NPD 检测器温度: 325℃; 载气为高纯氮气 (99.999%), 恒定流速: 1.0 ml/min No Split Ratio, 尾吹 + 柱流速: 10 ml/min; 空气: 45 ml/min; 氢气: 30 ml/min。进样量: 1 μl。

1.4 分析步骤

1.4.1 样品处理 称取 25 g 待测捣碎蔬菜于碘量瓶中, 加无水硫酸钠 (至饱和) 脱水, 乙酸乙酯浸没样品, 高速匀浆 3 min, 过滤后将提取液旋转蒸发至近干, 用乙酸乙酯 + 环己烷 (1 + 1) 定容至 10 ml 作为提取液。

1.4.2 样品净化 取该提取液 5 ml 注入凝胶色谱柱上, 保持流动相流速为 5 ml/min, 弃去前 85 ml, 收集 85 ~ 175 ml 淋洗液, 用旋转蒸发器浓缩淋洗液至近干, 用 1 ml 乙酸乙酯定容待测。

1.4.3 测定 准确吸取 1 μl 样品液或标准液注入气相色谱仪中, 以 9 种农药残留标准色谱图的保留时间定性分析 (图 1), 标准曲线法进行定量。

2 结果与讨论

2.1 分析条件和色谱柱的选择

用 DB-1701、HPINNOWAX 和 HP-5 三根色谱柱对 9 种农药的分离进行了实验, 结果发现, HP-5 柱在该条件下能满足 9 种农药定量分析的要求。

2.2 分离结果

在上述色谱条件下, 测定了添加 9 种已知量农药标准的蔬菜样品农药残留量, 色谱图见图 1, 由图可知, 在 15 min 内, 9 种农药能达到良好分离。

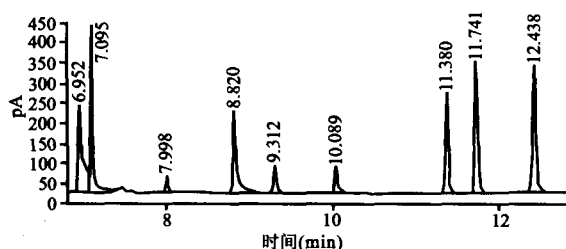


图 1 9 种农药残留标准色谱图

6.952: 甲胺磷; 7.095: 敌敌畏; 7.998: 敌百虫;
8.820: 乙酰甲胺磷; 9.312: 氧化乐果; 10.089: 甲拌磷;
11.380: 乐果; 11.741: 二嗪农; 12.438: 甲基对硫磷

2.3 标样的线性关系

表 1 为 9 种农药在 5 个不同浓度 (0.5、1.0、1.5、2.5、5.0 μg/ml) 水平下进行色谱分析得到浓度与峰面积的线性回归方程及其相关系数, 其相关系数在 0.9925 ~ 0.9993 之间。

(下转第 1006 页)

【作者简介】 符展明 (1953 -), 男, 主任技师, 主要从事卫生检验研究。

表 2 模拟现场消毒试验结果

编号	对照组菌数 (cfu/cm ²)	试验组菌数 (cfu/cm ²)	杀灭 对数值	编号	对照组菌数 (cfu/cm ²)	试验组菌数 (cfu/cm ²)	杀灭 对数值
1	288	200	0.16	16	300	201	0.18
2	290	210	0.14	17	324	196	0.22
3	276	198	0.14	18	400	300	0.12
4	233	188	0.10	19	198	102	0.29
5	200	168	0.08	20	260	110	0.37
6	240	160	0.18	21	296	110	0.43
7	198	112	0.25	22	302	98	0.49
8	146	100	0.16	23	314	199	0.20
9	106	56	0.27	24	371	260	0.16
10	196	140	0.14	25	384	241	0.20
11	160	120	0.12	26	296	190	0.19
12	158	110	0.16	27	288	200	0.16
13	160	150	0.02	28	290	188	0.19
14	172	146	0.08	29	194	140	0.14
15	117	108	0.04	30	108	56	0.28

中和剂、PBS、培养基阴性对照均无菌生长。

3 讨论

目前国内的货币消毒尚无相应的规范与标准,用于货币消毒的药械既要不要损伤钱币,又能起到消毒作用,这就要求有方便高效的消毒器具和腐蚀性低、杀菌效果好的消毒液。本文所用的净佰俐货币消毒液主要杀菌成分为 0.18% 醋酸氯己定,具有腐蚀性低、杀菌效果好的特点。将其加入具有雾化、烘干功能的点钞机中,在点钞过程中对被点数人民币进行正、反两面雾化消毒、干燥处理,对人工污染大肠杆菌具有一定的杀菌效果并且操作方便,但杀灭对数值还不到 1。究其原因,一是雾化消毒时间短,二是货币经手人多导致有机污染物较多。因此,用于货币消毒的点钞机需减少货币上的有机污染物,然后延长雾化消毒时间。这需要生产厂家与有关部门联手进行进一步的开发研究,彻底消除污染钱币的不安全隐患,保护持币人的健康。

[参考文献]

[1] 消毒技术规范[S]. 2002.

(收稿日期:2006-05-11)

(上接第 944 页)

表 1 回归方程和相关系数

名称	线性范围(μg/ml)	回归方程	r
甲胺磷	0.05~5.0	$Y=136.55X-48.353$	0.9925
敌敌畏	0.05~5.0	$Y=177.39X-15.754$	0.9989
敌百虫	0.05~5.0	$Y=14.033X-1.6544$	0.9993
乙酰甲胺磷	0.05~5.0	$Y=121.84X-20.432$	0.9952
氧化乐果	0.05~5.0	$Y=1.6543X-1.3221$	0.9945
甲拌磷	0.05~5.0	$Y=7.289X-0.6765$	0.9994
乐果	0.05~5.0	$Y=155.23X-5.266$	0.9993
二嗪农	0.05~5.0	$Y=167.23X-11.888$	0.9991
甲基对硫磷	0.05~5.0	$Y=172.07X-5.6667$	0.9992

2.4 回收率测定

称取搅碎的蔬菜样品,在其中加入一定量的杀虫剂,再按照上述方法测定,11 种农药的加标回收率见表 2,其加标回收率为 81.3%~111.4%,平均回收率为 91.8%。

表 2 农药经凝胶色谱净化后在蔬菜中的加标回收率(n=6)

物质名称	加标量(μg/ml)	回收率(%)
甲胺磷	75.5	86.4
敌敌畏	75.8	86.7
敌百虫	79.6	85.8
乙酰甲胺磷	87.4	86.6
甲拌磷	85.0	94.2
氧化乐果	85.8	85.3
乐果	88.0	89.1
对硫磷	99.7	96.2
二嗪农	98.2	84.3
敌稗	103.6	89.0
甲基对硫磷	97.4	96.1

2.5 方法的精密度与检测限

称取样品 25 g、定容到 1.0 ml、进样 1.0 μl 时 9 种农药的检测限见表 3。

表 3 方法精密度(n=6)及其检测限(mg/kg)

物质名称	RSD(%)	检测限(mg/kg)
甲胺磷	3.45	0.005
敌敌畏	4.76	0.005
敌百虫	6.56	0.005
乙酰甲胺磷	6.22	0.004
氧化乐果	5.44	0.004
甲拌磷	3.95	0.004
乐果	2.69	0.003
二嗪农	5.37	0.004
甲基对硫磷	5.30	0.001

[参考文献]

- [1] 王心如,金念祖,赵人珍,等. 气相色谱法测定大鼠血浆中氰戊菊酯的动力学研究[J]. 中华预防医学,2001,35(1):72.
- [2] 中国预防医学科学院标准处. 食品卫生国家标准汇编(3)[M]. 北京:中国标准出版社,1995. 365.
- [3] 全国农药残留试验研究协作组. 农药残留量实用检测方法手册[M]. 北京:化学工业出版社,2001. 444-449.
- [4] 王锡宁,孙玉泉. 高效液相色谱法测定辛氯乳油[J]. 中国卫生检验杂志,2004,14(1):74.
- [5] 庄无忌,周昱. 毛细管气相色谱法测定果蔬中 20 种有机磷农药残留量[J]. 色谱,1994,12(3):202.
- [6] 张莹,黄志强,李拥军. 气相色谱法测定茶叶中多种有机磷农药残留量[J]. 色谱,2001,19(3):273.

(收稿日期:2006-03-21)