

# 大口径毛细管气相色谱法测定果蔬中15种有机氯农药残留量

周 昱 庄无忌

(厦门进出口商品检验局 厦门 361012) (中国进出口商品检验技术所 北京 100025)

**提要** 果蔬样品中15种有机氯农药用丙酮-石油醚提取,经含5% $H_2O$ 的浓硫酸磺化离心净化,GC-ECD测定。色谱柱为HP-50+大口径毛细管柱,方法的回收率为85.7~108.5%,变异系数4.8~12.6%。

**关键词** 气相色谱,大口径毛细管柱,有机氯农药残留,水果,蔬菜

## 1 前言

食品中六六六、DDT或其它单个有机氯农药残留(农残)的检测国内已建立方法<sup>[1-3]</sup>,但多种(13种以上)有机氯农残同时检测的研究甚少。已报道的测定方法<sup>[4-8]</sup>大多存在前处理操作繁琐的缺点,此外,使用填充柱或小口径毛细管柱分析多种有机氯农残的效果都不太理想。大口径毛细管柱集填充柱容量大和毛细管柱柱效高的优点于一身,最适合于多残留分析。本文采用残留分析样品前处理的微量化学法技术<sup>[9]</sup>,以含5% $H_2O$ 的浓硫酸作磺化净化剂,HP-50+大口径毛细管柱为分离柱,研究建立了果蔬中15种有机氯农残的气相色谱测定法,方法快速准确灵敏。

## 2 实验部分

### 2.1 主要仪器及试剂

HP5890 I GC仪,配ECD;HP3365化学工作站,HP Desk Jet PLUS打印机。旋涡混合器,离心机,多功能微量化样品前处理仪(CNM-MST-1)。大口径石英毛细管柱:HP-50+(Cross-linked 50% phenyl methyl silicone)30m $\times$ 0.53mm $\times$ 1.0 $\mu$ m。石油醚需加入少量NaOH重蒸,六氯苯等农药标准由美国惠普公司供给,用石油醚配制成适用的工作液。

### 2.2 色谱条件

进样口和检测器温度为250 $^{\circ}C$ 和300 $^{\circ}C$ ;柱温采用程序升温:80 $^{\circ}C$ (1min)以30 $^{\circ}C/min$ 升至180 $^{\circ}C$ 又以3.6 $^{\circ}C/min$ 升至225 $^{\circ}C$ 再以8 $^{\circ}C/min$ 升至270 $^{\circ}C$ ;载气为高纯氮气,线速度50cm/sec,尾吹( $N_2$ )40mL/min。色谱图如图1。

### 2.3 操作步骤

将果蔬可食部分置组织捣碎机中高速捣碎,充分混匀后作试验样品准确称取该样品2.00g于

12.5mL离心管中,加入少许无水硫酸钠,加3mL丙酮-石油醚(10:90)提取剂。旋涡混匀1min,离心(3000r/min)2min。将石油醚层吸至另一支12.5mL离心管中,残渣用3mL提取剂重复提取一次。合并石油醚层,加入1.0mL含5% $H_2O$ 的浓硫酸,旋涡混匀30s,离心(3000r/min)1min。立即吸弃硫酸磺化层。石油醚层再重复磺化离心净化一次。将石油醚净化液置CNM-MST-1仪上于45 $^{\circ}C$ 挥发定容至适当体积,准确吸取2 $\mu$ L清液作GC分析。外标法定量,由HP3365化学工作站得出样品中各农残含量。

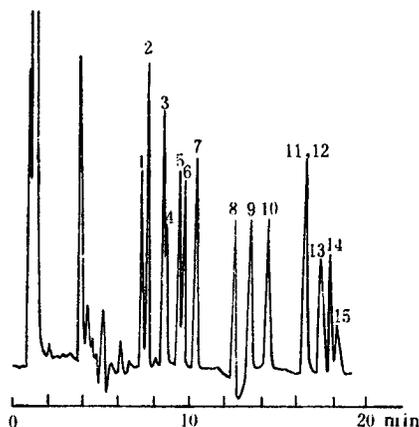


图1 15种有机氯农残色谱分离图

峰:1. 六氯苯, 2.  $\alpha$ -六六六, 3.  $\gamma$ -六六六, 4.  $\beta$ -六六六, 5. 七氯, 6.  $\delta$ -六六六, 7. 艾氏剂, 8. 环氧七氯, 9. 硫丹 I, 10.  $p, p'$ -DDE, 11.  $o, p'$ -DDT, 12.  $p, p'$ -DDD, 13. 硫丹 II, 14.  $p, p'$ -DDT, 15. 硫丹硫酸酯。

## 3 结果与讨论

### 3.1 提取净化方法的选择

本法采用残留分析样品前处理的微量化学法技术进行果蔬中多种有机氯农残的提取,与文献<sup>[4-8]</sup>报道的方法相比,具有快速高效等优点。有机氯农残的

净化方法有多种,而以浓硫酸磺化离心净化最为快速。但浓硫酸会使对酸不稳定的狄氏剂、异狄氏剂等农药残留完全分解,环氧七氯也部分进入磺化层造成回收率偏低。当改用含5% $H_2O$ 的浓硫酸作磺化净化剂时则可获得满意的回收率<sup>[10]</sup>。

### 3.2 色谱条件选择及分离效果评价

本法选用 HP-50+大口径毛细管柱,设置三阶段程序升温来分离15种有机氯农残,可在20min内完成一次分离,具有柱效高、分离效果好等特点,尚未见有相似的文献报道。需说明的是,在色谱图中3、4号峰分离不太理想,可适当降低载气流速来提高分离度;11、12号峰重叠,但两者均为 DDT 的异构体,响应值也相近,可将两种组分加和进行定量。

表1 龙眼样品的准确度和精密度试验 ( $n=6$ )

成分	10( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		50( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		100( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	
	回收率均 值(%)	CV (%)	回收率均 值(%)	CV (%)	回收率均 值(%)	CV (%)
六氯苯	92.0	6.4	103.2	8.5	96.9	7.8
$\alpha$ -六六六	98.3	5.9	108.5	6.8	102.1	7.5
$\gamma$ -六六六	105.6	7.9	99.4	7.0	97.4	8.2
$\beta$ -六六六	86.7	9.8	88.1	10.2	90.5	8.8
七氯	90.7	12.0	97.5	10.8	95.3	9.6
$\delta$ -六六六	88.3	10.5	90.2	11.4	99.0	9.3
艾氏剂	101.5	10.2	96.7	9.5	95.7	8.9
环氧七氯	95.1	4.9	93.5	6.8	89.8	8.5
硫丹 I	89.5	5.5	86.2	8.4	91.7	7.8
$p,p'$ -DDE	93.4	6.7	95.7	7.9	99.0	10.9
$o,p'$ -DDT + $p,p'$ -DDD	90.4	9.6	102.9	10.5	93.8	11.3
硫丹 II	95.6	7.0	89.8	8.2	88.6	8.5
$p,p'$ -DDT	97.0	8.5	98.0	10.2	92.5	7.8
硫丹硫酸酯	87.3	5.3	85.9	6.5	90.7	6.0

### 3.3 方法的准确度和精密度

选龙眼、荷兰豆、盐水蘑菇等果蔬样品,添加15种有机氯农残含量相当于10、50、100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的三个不同水平,每个水平做6次平行试验。结果表明,各种农残的回收率在85.7~108.5%之间,变异系数4.8~12.6%。表1仅列出龙眼样品的结果。

### 3.4 方法的检测限

取样2.00g,定容0.2mL,进样2 $\mu\text{L}$ 时,方法对15种有机氯农残的检测限范围为0.1~2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

### 3.5 实际样品的测定

用本法测定了柑桔、龙眼、荔枝、菠萝、盐水蘑菇、芦笋罐头、小白菜等多种果蔬样品,结果表明 $\Sigma$ 六六六、 $\Sigma$ DDT、七氯的残留水平均低于10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,未检出其余有机氯农药残留。

### 参考文献

- 1 GB 5009.19-85. 北京:中国标准出版社,1986
- 2 ZBB-31014-88. 北京:中国标准出版社,1990
- 3 ZBB-31025-88. 北京:中国标准出版社,1990
- 4 Official methods of analysis of the association of official analytical chemists. Fifteenth Edition, 1990.
- 5 Muccio A Di, Santilio A, Dommarco R *et al.* *J Chromatogr*, 1990; 513: 33
- 6 Chamberlain S T. *Analyst*, 1990; 115(9): 1161
- 7 Redondo M J, Dico Y, Sever-Carrio J *et al.* *J HRC*, 1991; 14(9): 597
- 8 Sapp E R. *J Agric Food Chem*, 1989; 27(5): 1313
- 9 聂洪勇, 黄志强. 现代商检科技, 1991; 1(3): 1
- 10 国家商检局编. 农药残留量气相色谱法. 北京: 中国对外经济贸易部出版社, 1986: 441

## A Method for Determination of 15 Organochloride Pesticide Residues in Fruits and Vegetables by Gas Chromatography (GC) with Large Bore Capillary

Zhou Yu

(Xiamen Import & Export Commodity Inspection Bureau, Xiamen, 361012)

Zhuang Wuji

(China Import & Export Commodity Inspection Technology Institute, Beijing, 100025)

Fifteen organochloride pesticide residues in fruits and vegetables were determined by GC-electron capture detector with an HP-50+530 $\mu\text{m}$  column. The detection limit levels were 0.1 to 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ . The rate of recovery and coefficient of variation were 85.7~108.5% and 4.8~12.0% respectively. The sample extraction and clean-up were performed according to the microchemical method.

**Key words** gas chromatography, large bore capillary column, organochloride pesticide residues, fruits, vegetables.