

经验交流

毛细管气相色谱法测定果蔬中 20种有机磷农药残留量

庄无忌

(中国商检技术研究所 北京 100025)

周 昱

(厦门商检局 厦门 361012)

1 前 言

食品中多种有机磷农药残留量的测定国外已有报道^[1~11],国内也正在开展此项工作。李聪等^[3]曾报道了低脂肪样品中19种有机磷农残的GC-NPD测定法,对方法步骤作了简化。本文研究建立了果蔬中20种有机磷农残的GC-FPD测定法,采用带有电子压力编程(EPP)的最新型进样口系统,重现性很好,20种有机磷农药在BP-10毛细管柱上40min内获得完全分离,方法快速、准确、灵敏。

2 实验部分

2.1 主要仪器和试剂

HP5890 I GC仪,配FPD(P滤光片),EPP的分流/不分流进样口,HP3365B化学工作站,HP Desk Jet 500 打印机。BP-10(25m×0.22mm×0.35μm)弹性石英毛细管柱,高速组织捣碎机,旋转蒸发器。乙酸乙酯(AR,重蒸),敌百虫等20种有机磷农药纯品(含量>96%)分别用少量丙酮溶解,再用乙酸乙酯配制和稀释成适当浓度的混合标准工作液。

2.2 色谱条件

进样口和检测器温度均为270℃,柱温采用程序升温:60℃(2min) $\xrightarrow{10\text{C}/\text{min}}$ 200℃(0.2min) $\xrightarrow{2\text{C}/\text{min}}$ 250℃(1min),不分流进样。载气为高纯N₂,线速度17cm/s,用EPP功能进行恒流控制,尾吹N₂ 35mL/min, H₂ 40mL/min, Air 120mL/min。

2.3 操作步骤

果蔬(可食部分)置于组织捣碎机中高速捣碎均匀做试验样品。称取该样品50g于组织捣碎机中,加入50g无水Na₂SO₄,100mL乙酸乙酯,快速匀浆1min,经铺有石英玻璃棉的漏斗过滤,滤液置于旋转蒸发器浓缩(45℃)定容至适当体积供GC分析。用外标法定量。

3 结果与讨论

3.1 样品前处理方法

果蔬中多种有机磷农残的提取溶剂系统主要有乙腈、丙酮、乙酸乙酯等^[3],经反复试验,乙酸乙酯为提取溶剂的操作简单,对所研究的20种有机磷农残的提取效果良好。提取液的净化,通常有多次液-液分配和以硅胶、弗罗里硅土、活性炭、氧化铝为填料的柱色谱净化,这些方法操作步骤繁多,易造成有机磷农药残留量损失。本法采用在分流/不分流进样口的玻璃内衬管中填入约0.5cm高的石英玻璃棉,样液直接进样,代替了净化步骤,效果良好。经过100多次进样,未发现毛细柱受污染和柱效下降现象。

表1 柑桔样品精密度试验(n=10)和方法检测限

农残名称	添加量 (mg/kg)	平均回收 率(%)	变异系 数(%)	检测限 (μg/kg)
1 敌百虫	0.20	96.6	3.5	3.0
2 治螟磷	0.16	82.3	2.1	5.0
3 敌敌畏	0.20	91.8	4.5	6.0
4 甲胺磷	0.38	88.0	7.6	6.0
5 甲拌磷	0.06	95.3	4.9	0.2
6 二嗪农	0.15	106.5	8.3	1.0
7 乙拌磷	0.08	95.9	6.1	1.0
8 异稻瘟净	0.07	93.8	3.5	1.0
9 久效磷	1.10	92.7	4.8	40.0
10 乐果	0.20	88.7	5.4	3.0
11 毒死蜱	0.05	93.8	4.2	0.8
12 甲基对硫磷	0.20	94.6	5.7	3.0
13 马拉硫磷	0.20	92.8	6.0	3.0
14 杀螟硫磷	0.20	94.8	4.6	3.0
15 乙基对硫磷	0.05	89.8	4.9	1.0
16 甲基异柳磷	0.05	91.2	3.6	0.8
17 水胺硫磷	0.20	90.5	4.9	3.0
18 稻丰散	0.30	85.3	6.2	5.0
19 乙硫磷	0.05	91.0	2.8	1.2
20 三硫磷	0.19	91.6	3.3	5.0

3.2 色谱条件选择

本法采用美国惠普公司最新推出的EPP的分

流/不分流进样口进样,用 EPP 对载气流速进行恒流控制,克服了通常 GC 仪只能进行不恒流、不恒压操作的缺点,色谱分离的重现性很好。以 BP-10 毛细管柱为分离柱,在选定的条件下,20 种有机磷农药在 40min 内获得完全分离,色谱图如图 1 所示。尖锐对称的色谱峰型确保了定性定量的准确性。

3.3 方法的回收率、精密度和检测限

在柑桔、青菜等果蔬样品中添加不同含量水平的有机磷农药(0.005~11.0mg/kg)进行回收率和精密度试验,结果表明 20 种有机磷农药的回收率范围为 80.5~112.6%,变异系数范围 2.0~14.5%,符合农残分析要求。当取样 50g,定容 5.00mL,进样 2 μ L 时,方法的检测限范围为 0.2~40 μ g/kg。表 1

列出了柑桔样品精密度试验的部分结果和方法的检测限。用本法测定了多种果蔬样品,效果良好。

关键词 气相色谱,有机磷农药,柑桔,农药残留量分析

参 考 文 献

- 1 Matsumoto M, 食品卫生学杂志,1984;25:410
- 2 Muccio A, Ausili A, Vergori L *et al.* Analyst, 1990; 115(9):1167
- 3 Holstege D M, Scharberg D L, Richardson E R *et al.* AOAC, 1991;74(2):384
- 4 Martindale R W. Analyst, 1988;113(8):1229
- 5 李 聪,朱 宏,叶永茂. 色谱,1989;7(1):30
- 6 Hernandez Hernandez F, Grases J M, Beltron J *et al.* Chromatographia, 1990;29(9-10):459

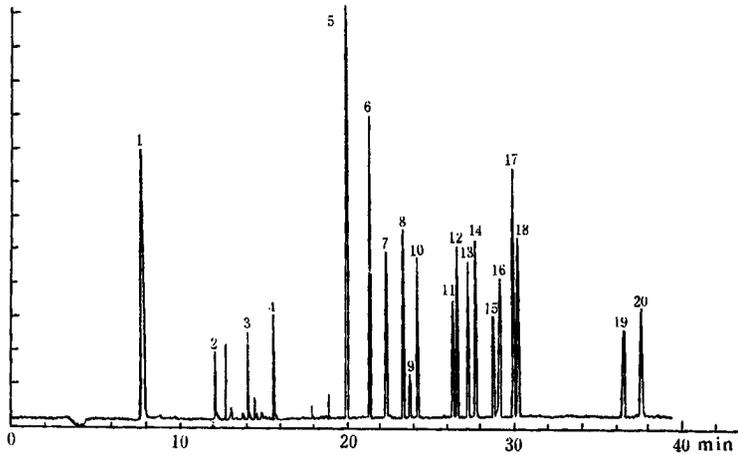


图 1 柑桔中 20 种有机磷农药残留色谱分离图

峰号:1. 敌百虫(2.0ng),2. 治螟磷(1.6ng),3. 敌敌畏(2.0ng),4. 甲胺磷(3.8ng),5. 甲拌磷(0.6ng),6 二嗪农(1.5ng),7. 乙拌磷(0.8ng),8. 异稻瘟净(0.7ng),9. 久效磷(11.0ng),10. 乐果(2.0ng),11. 毒死蜱(0.5ng),12. 甲基对硫磷(2.0ng),13. 马拉硫磷(2.0ng),14. 杀螟硫磷(2.0ng),15. 乙基对硫磷(0.5ng),16. 甲基异柳磷(0.5ng),17. 水胺硫磷(2.0ng),18. 稻丰散(3.0ng),19 乙硫磷(0.5ng),20. 三硫磷(1.9ng)。

Determination of 20 Organophosphorus Pesticide Residues in Fruits and Vegetables by Capillary Gas Chromatography

Zhuang Wuji and Zhou Yu*

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

(* Xiamen Import and Export Commodity Inspection Bureau, Xiamen, 361012)

A method for the determination of 20 organophosphorus pesticide residues in fruits and vegetables has been developed. Determination of pesticides was performed by GC-FPD using a BP-10 capillary column. The extraction solvent was ethyl acetate. The RC and CV ranges were 80.5~112.6% and 2.0~14.5% respectively. The detection limit range was 0.2~40 μ g/kg. Since we use the split/splitless injector of the EPP to control the carrier gas, a good separation within 40min for the 20 organophosphorus pesticides has been obtained.

Key words gas chromatography, organophosphorus pesticides, orange, pesticide residues analysis