

气相色谱 - 双塔双柱检测系统在蔬菜水果农药残留检测上的应用

韦文芳, 梁春红, 唐千溜, 吴雪莲 (防城港市农产品质量安全检测中心, 广西防城港 538001)

摘要 [目的] 利用检测技术, 更快、更有效地控制蔬菜水果的农药残留量问题。[方法] 蔬菜水果样品经乙腈提取、浓缩、净化后, 采用 GC-2010 双塔双柱系统, 搭配双 FPD 检测器对其中的有机磷农药残留进行分离和检测。[结果] 试验得出, 供试蔬菜水果中农药在 0.02~0.20 mg/L 浓度范围内标准曲线线性良好, 相关系数均在 0.994 0 以上, 样品加标回收率在 70%~120%, 0.1 mg/L 标样连续 5 次进样, 峰面积 RSD 值均小于 8.0%, 精密度良好。[结论] 该试验方法缩短了样品分析时间, 方法简单、高效, 定性定量更加准确可靠。

关键词 气相色谱; 双塔双柱检测系统; 蔬菜水果; 农药残留; 应用

中图分类号 S41-3 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2015)22-214-02

Application of Gas Chromatography and Twin Towers Dual Column Detection System in Detection of Vegetables and Fruits Pesticide Residues

WEI Wen-fang, LIANG Chun-hong, TANG Qian-zi et al (Fangchenggang Agricultural Products Quality Safety Test Center, Fangchenggang, Guangxi 538001)

Abstract [Objective] Using detection technology to fast and efficient control pesticide residues in vegetables and fruits. [Method] After acetonitrile extraction, concentration and purification, using GC-2010 twin towers dual column system, combined with FPD detector, organophosphorus pesticide residues in vegetables and fruits were separated and detected. [Result] The standard curve linear relationship is good when pesticide in 0.02-0.20 mg/L, the correlation coefficient is above 0.994 0, sample recovery ratio is 70%-120%, adding 5 times of 0.1 mg/L, peak area RSD value is less than 8.0%, the precision degree is good. [Conclusion] The test method shorten samples analysis time, which is simple, high efficient and accurate.

Key words Gas chromatography; Twin towers dual column detection system; Vegetables and fruits; Pesticide residues; Application

随着人们生活水平的提高, 消费者对农产品的要求越来越高, 不仅要求营养丰富, 更注重产品安全。农产品的质量安全问题受到全社会的高度关注, 而农产品中的农药残留又是其中一个非常重要和突出的问题, 经常成为媒体和民众关心的焦点, 并成为制约我国蔬菜及其制品出口的主要问题, 如何利用检测技术, 更快、更有效地控制残留量问题, 是打破这一贸易壁垒的关键。

传统的检测方法一般采用气相色谱单柱单检测器进行检测, 由于蔬菜水果本身含有的一些物质也会在仪器有响应, 因此不可避免发生假阳性现象, 需要通过其他方法再进行确认, 复杂且浪费时间。而通过双塔双柱系统则可双流路同时进样, 两根不同极性的柱子同时分离, 双检测器同时检测, 提高了目标化合物定性与定量的准确度, 缩短了阳性样品的验证时间^[1-2]。

笔者参照《NY/T 761-2008 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的测定》标准^[3], 采用 GC-2010 双塔双柱系统, 搭配双 FPD 检测器对蔬菜水果中的有机磷农药残留进行检测, 缩短了样品分析时间, 方法简单、高效, 定性定量更加准确可靠。

1 材料与与方法

1.1 材料 原料: 市售常见蔬菜、水果。主要仪器: 岛津 GC-2010 气相色谱仪/双 FPD 检测器, 双塔进样系统, 电子天平, 匀浆机。主要试剂: 甲胺磷、甲拌磷、氧化乐果、乐果、甲基对硫磷、对硫磷、杀螟松、水胺硫磷、甲基毒死蜱、速灭磷、

地虫硫磷、杀虫畏、乙拌磷、灭线磷、对氧磷、溴硫磷、乙硫磷、甲基嘧啶磷、除线磷、二溴磷、胺丙畏、异柳磷、乙基溴硫磷、敌敌畏、毒死蜱、马拉硫磷、治螟磷、特丁硫磷、甲基异柳磷、二嗪磷 30 种有机磷农药标准品, 农业部环境保护所有证标准物质; 乙腈、丙酮, 均为色谱纯。

1.2 样品前处理 称取 25 g 试样, 加入 50 ml 乙腈, 高速匀浆 2 min, 过滤到装有氯化钠的具塞量筒中, 激烈振荡, 静置 30 min 分层, 移取 10 ml 提取液到 50 ml 小烧杯中, 放到 80 ℃ 水浴中蒸发近干, 加入 2 ml 丙酮, 转移到刻度离心管中, 用丙酮充分润洗烧杯后全部转移到刻度离心管中, 定容至 5 ml, 供 FPD 待测。

1.3 分析条件 检测器: FPD; 色谱柱: 流路 1 为 DB-17, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, 流路 2 为 RTX-1, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm; 柱温: 70 ℃ (1 min) → (30 ℃/min) → 160 ℃ → (5 ℃/min) → 200 ℃ (5 min) → (4 ℃/min) → 220 ℃ (2 min) → (15 ℃/min) → 250 ℃ (12 min); 检测器温度: 280 ℃; 氢气: 62.5 ml/min; 空气: 90 ml/min。

2 结果与分析

2.1 农药标准谱图 取 1 μl 有机磷混合标准溶液进样, 得到农药标准溶液色谱图, 通过标准溶液进样得到 2 个流路的保留时间, 结果见表 1。

2.2 标准曲线 分别配制 0.02、0.05、0.10、0.20 mg/L 农药混合标准溶液, 取 1 μl 进样, 线性相关系数 R 值在 0.994 0~0.999 0, 线性关系良好。

2.3 精密度及回收率试验 取 0.1 mg/L 有机磷农药标准溶液, 连续测定 5 次, 峰面积重现性结果如表 1。准确称取 25 g 蔬菜样品, 将有机磷农药标准溶液添加于蔬菜样品中, 添加理论浓度为 0.08 mg/kg, 按“1.2”步骤进行样品前处理, 考察方法添加回收率, 结果见表 1。

基金项目 防城港市农产品质量安全检验检测中心建设项目(桂发改农经[2013]1128号)。

作者简介 韦文芳(1973-), 女, 广西防城港人, 高级农艺师, 硕士, 从事农产品质量安全检测、土壤肥料检测工作。

收稿日期 2015-06-01

表 1 30 种有机磷农药双流路保留时间、精密度及回收率

化合物名称	流路 1			流路 2		
	保留时间//min	精密度 RSD//%	回收率//%	保留时间//min	精密度 RSD//%	回收率//%
甲胺磷	9.449	2.02	102.5	5.886	2.72	105.5
甲拌磷	15.223	4.13	80.0	13.041	4.51	83.0
氧化乐果	15.682	7.60	74.0	11.548	7.82	76.0
乐果	17.468	6.92	104.0	13.379	7.12	98.0
甲基对硫磷	18.690	2.93	88.0	15.697	3.23	92.0
对硫磷	19.408	2.71	116.0	17.071	2.94	120.0
杀螟松	19.486	2.74	89.0	16.440	3.14	83.5
水胺硫磷	21.033	7.70	105.0	17.145	7.20	110.0
甲基毒死蜱	10.876	4.80	113.8	16.605	4.32	115.8
速灭磷	11.668	5.32	116.3	8.887	4.38	110.3
地虫硫磷	16.828	0.83	103.8	14.321	0.98	93.8
杀虫畏	22.927	6.64	85.0	18.798	6.06	78.6
乙拌磷	16.828	7.73	117.5	14.675	7.53	110.3
灭线磷	14.343	1.15	110.0	12.138	1.72	114.3
对氧磷	18.811	5.92	118.8	16.052	5.48	107.6
溴硫磷	20.222	2.65	117.5	17.581	3.65	120.0
乙硫磷	26.666	1.03	117.5	21.016	1.53	107.5
甲基嘧啶磷	18.914	2.07	112.5	16.605	3.07	118.5
除线磷	17.410	4.60	105.0	15.643	4.67	108.0
二溴磷	8.187	6.33	117.5	6.046	6.83	118.6
胺丙畏	16.334	1.24	118.8	14.233	1.28	120.2
异柳磷	20.639	5.50	115.0	18.151	5.62	110.0
乙基溴硫磷	21.046	6.64	97.5	18.752	6.12	90.5
敌敌畏	8.183	5.01	98.0	6.041	5.20	89.0
毒死蜱	19.253	4.32	96.0	17.103	4.52	93.5
马拉硫磷	19.491	1.67	71.2	16.751	1.87	78.4
二嗪磷	16.360	3.25	73.4	14.618	3.45	76.4
治螟磷	15.192	5.30	115.0	12.857	5.50	118.0
特丁硫磷	15.978	4.70	92.5	14.297	4.82	84.5
甲基异柳磷	20.484	0.92	103.8	17.745	0.97	113.8

2.4 检出限 根据 10 $\mu\text{g/L}$ 标样数据,以 3 倍信噪比计算各农药检出限。试验结果表明,用基质配制的浓度为 0.01 mg/L 的混合标准溶液的信噪比值均大于 10,色谱仪可以进行定量。

3 结论

该方法采用岛津 GC-2010/双塔进样系统检测蔬菜水果中的有机磷农药,在 0.02 ~ 0.20 mg/L 范围内标准曲线线性良好,相关系数均在 0.994 以上,方法回收率在 70% ~ 120%,对 0.1 mg/L 有机磷农药连续 5 次测定,峰面积相对标

准偏差均小于 8.0%,精密度良好。该方法操作简单,可快速有效地检测蔬菜水果中有机磷农药的含量。

参考文献

- [1] 徐桦,陈丽君,朱晓芸,等.气相色谱仪双塔双柱测定多种农药残留的研究[J].上海农业科技,2014(4):42-43.
- [2] 孙军,潘玉香,朱莉萍,等.气相色谱双塔双柱同时测定蔬菜中多种有机氯及拟除虫菊酯类农药残留量[J].分析实验室,2007,26(8):56-60.
- [3] 农业部环境质量监督检验测试中心(天津).NY/T 761-2008 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的测定[S].北京:中国农业出版社,2008.

(上接第 185 页)

月)、样本数量较少的情况下,两者间存在明显偏差;但在一个较长的时段内(如半年以上),样本数量增加后,两者均值基本一致(相对偏差约 15%)。

(2)水质自动监测数据能有效地反映水质的变化规律,能较好地发挥预警功能。数据分析表明,在发生污染事件、降水等过程中,水质自动监测站数据均表现出明显的规

律性。

参考文献

- [1] 苏政办发[2007]149 号,省政府办公厅关于印发江苏省环境资源区域补偿办法(试行)和江苏省太湖流域环境资源区域补偿试点方案的通知[Z].2007.
- [2] 江苏省环保厅.江苏省环境水质(地表水)自动监测预警系统运行管理办法(试行)[Z].2007.