

# 气相色谱法测定水果中菊酯类农药残留量

王继臣

(商丘职业技术学院, 河南 商丘 476000)

**摘要:** 采用气相色谱仪测定苹果中的溴氰菊酯、氰戊菊酯、甲氰菊酯、三氟氯氰菊酯等拟除虫菊酯类农药残留量,以乙腈代替传统的丙酮-石油醚作萃取剂,以固相萃取代替传统的液-液萃取,用 Florisil 小柱对样品进行过滤净化,减少了对检测的干扰,提高了检测的灵敏度。当样品中的添加浓度为 0.05~0.10 mg/kg 时,添加回收率为 85.2%~110.2%,最低检测浓度为  $2 \times 10^{-4}$ ~ $5 \times 10^{-4}$  mg/kg。

**关键词:** 农药残留; 气相色谱; 水果

**中图分类号:** Q657.7 **文献标识码:** B **文章编号:** 1004-3268(2008)05-0081-02

拟除虫菊酯类农药具有高效、广谱等特点,广泛用于蔬菜、水果、粮食、烟草等农作物,由于使用量大且频次较高,结果导致该类农药在果蔬等农产品中的残留水平较高。我国是农产品出口大国,在国家职能部门的高度重视下,我国农产品出口安全控制措施正趋于完善,制定了农产品中农药残留限量标准,逐步打破了某些进口国的技术壁垒,但是面临发达国家不断出现的技术性贸易保护措施,农产品出口总体形势仍不容乐观,甚至相当严峻。近年来,造成我国农产品出口屡屡受阻的主要障碍是质量问题,突出表现在我国出口农产品屡被国外检出农药残留超标。而目前各国越来越重视技术性贸易壁垒的作用,纷纷把技术性壁垒作为控制贸易的重要手段,尤其是一些发达国家利用技术性壁垒遏制我国农产品的出口,制定的技术法规和标准越来越高,农

产品的农药限量指标越来越苛刻。因此,研究农产品中农药残留量的分析方法非常重要。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

Agilent 6890 N 气相色谱仪带电子捕获检测器( $\mu$ -ECD),氮吹仪,天平(0.01g),固相萃取柱(Florisil,容积 6 mL,填充物 1000 mg),高速组织捣碎机,恒温水浴锅。

试剂:丙酮(重蒸),乙腈,正己烷(重蒸),氯化钠(140℃烘烤 4 h)(均为 AR 级)。

样品:苹果

### 1.2 分析步骤

1.2.1 样品处理 将样品切块置于食品粉碎机中粉碎。准确称取 25.0g 样品倒入高速组织捣碎机

收稿日期:2008-01-09

作者简介:王继臣(1960-),男,河南民权人,副教授,主要从事分析化学教学与研究工作。

以上所用鉴定方法也存在一些问题,如常规的生理生化指标测定,测试项目多,费时费力,不稳定且敏感度不高,对于相似性较高的种之间,很难确定其所属种的分类地位。

关于内生细菌在植物体内的种群数量,目前研究报道不多,而且植物内生细菌分离因取样、消毒方法及培养基选择不同,其数量存在较大差异,目前尚无统一的定量分析方法。

参考文献:

[1] 李长松.拮抗细菌生物防治植物土传病害的研究进展

[J].生物防治通报,1992,8(4):168-172.

[2] 杨海莲,孙晓璐,宋未.植物内生细菌的研究[J].微生物学通报,1998,25(4):224-227.

[3] 邱思鑫,何红,阮宏椿,等.具有抑菌促生作用的植物内生细菌的筛选[J].应用与环境生物学报,2004,10(5):655-659.

[4] 曲宝成,孙军德,冯敏.番茄灰霉病内生拮抗细菌的分离筛选初报[J].微生物学杂志,2004,24(4):62-64.

[5] Sturz A V, Christie B R, Nowak J. Bacterial endophytes: potential role in developing sustainable systems of crop production[J]. Critical Rev Plant Sci, 2000, 19(1): 1-30.

[6] 东秀珠,蔡妙英.常见细菌系统鉴定手册[M].北京:科学出版社,2001.

中,加入 50.00 mL 乙腈,高速匀浆 3 min。倒入 100 mL 装有 5~7 g 氯化钠的具塞量筒,过滤,收集滤液,盖上盖子,剧烈振荡 1 min,在常温下静置 15~20 min,等乙腈相和水相完全分层。

1.2.2 样品净化 准确吸取 10.00 mL 有机相溶液放入 100 mL 烧杯中,在氮吹仪上浓缩至近干(水浴锅加热至 80℃),加入 2 mL 正己烷。将 Florisil 固相萃取小柱依次用 5 mL 10% 丙酮-正己烷、5 mL 正己烷条件化,当溶剂液面到达柱吸附层表面时将烧杯中已溶解的样品溶液倒入,用 15 mL 刻度离心管接收洗脱液,再用 5 mL 10% 丙酮-正己烷洗烧杯 2 次,也加到小柱上洗脱,将收集的洗脱液放在氮吹仪上浓缩至 5 mL 以下(水浴温度 50℃),用正己烷定容至 5.0 mL,上 GC- $\mu$ ECD 检测。

### 1.3 气相色谱检测条件

进样口温度 200℃,检测器温度 320℃。程序升温:150℃,保留 2 min;以 12℃/min 升至 290℃,保留 23 min。

## 2 结果与分析

### 2.1 升温速率的选择

在实际检测中,既要保证待测物的完全分离,又要保证所有组分流出色谱柱,且分析时间越短越好,否则就无法进行定量分析。采用低的升温速率,分离度高,但分析时间长、灵敏度低;若用高的升温速率,分析时间可缩短,检测灵敏度可提高,但分离度却下降,影响定量分析。经过反复试验比较,认为 12℃/min 升温效果最好。分析时间:溴氰菊酯 14.040 min,甲氰菊酯 19.636 min,三氟氯氰菊酯 21.084 min,氰戊菊酯 25.755 min。

### 2.2 回收率测定

按照上述检测方法,在苹果样品中添加浓度为 0.05~0.10 mg/kg 的 4 种菊酯类农药混合标准溶液时,平均回收率分别为:溴氰菊酯 93.2%,氰戊菊酯 103.1%,甲氰菊酯 98.1%,三氟氯氰菊酯 96.5%(表 1)。

表 1 苹果中 4 种菊酯类农药的添加回收率和变异系数

药剂名称	添加浓度(mg/kg)	回收率(%)			平均回收率(%)	变异系数(%)
		I	II	III		
溴氰菊酯	0.05	85.2	87.8	99.2	90.7	3.1
	0.08	94.4	91.1	95.8	93.8	1.8
	0.10	101.3	90.2	94.0	95.2	2.6
氰戊菊酯	0.05	108.1	105.0	101.5	104.9	1.8
	0.08	100.6	99.3	96.8	98.9	1.6
	0.10	107.6	98.8	110.2	105.5	2.5
甲氰菊酯	0.05	99.3	99.8	95.9	98.3	1.7
	0.08	102.7	98.6	99.3	100.2	1.6
	0.10	96.6	102.3	88.6	95.8	2.7
三氟氯氰菊酯	0.05	86.2	91.8	100.2	92.7	2.9
	0.08	94.6	91.3	97.9	94.6	1.5
	0.10	105.8	99.9	100.7	102.1	1.6

### 2.3 最小检测浓度

该方法对 4 种农药的最小检测浓度分别为:溴氰菊酯  $5 \times 10^{-4}$  mg/kg, 氰戊菊酯  $5 \times 10^{-4}$  mg/kg, 甲氰菊酯  $3 \times 10^{-4}$  mg/kg, 三氟氯氰菊酯  $2 \times 10^{-4}$  mg/kg。

## 3 结论

该方法检测苹果中菊酯类农药的残留量,以乙腈代替传统的丙酮-石油醚作萃取剂,以固相萃取代替传统的液-液萃取,用 Florisil 小柱对样品进行过滤净化,减少了对检测的干扰,提高了检测的灵敏度。与传统方法比,具有分离效果好、回收率高、

操作简单、快速的特点,能够满足对水果中菊酯类农药残留量检测的要求。

### 参考文献:

- [1] 闫实,王立仁,张静,等.蔬菜中甲氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、三氟氯氰菊酯残留量测定方法研究[J].农业环境与发展,2003,20(5):42-44.
- [2] 张强,高敬舜,许德成.氯氰菊酯立体异构体的毛细管气相色谱分离与测定[J].农药,2000,39(7):18-19.
- [3] 刘虎威.气相色谱方法及应用[M].北京:化学工业出版社,2003:21-37.
- [4] 汪正范.色谱定性与定量[M].北京:化学工业出版社,2003:174-180.