

文章编号:1672-6987(2011)04-0365-04

气相色谱法检测毒死蜱在桃上的残留

王树娟, 李 娇, 张 晖, 田 霞, 范志先*

(青岛科技大学 化工学院, 山东 青岛 266042)

摘 要: 采用 GC-ECD 建立了毒死蜱在鲜桃上残留量测定的分析方法。以乙腈为提取剂,正己烷和水液-液分配,硅胶柱净化,DB-1701P 毛细管色谱柱分离,对桃样品进行了测定,方法检出限 $0.001 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。2 个添加水平 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均回收率分别为 88 % 和 90 %, 相对标准偏差 12.63 % 和 11.92 %。该方法灵敏、可靠,能满足桃上毒死蜱残留量的测定。青岛市场上桃样品测定结果表明:在大棚鲜桃样品中未检出毒死蜱;大田样品分析有施用毒死蜱的迹象,检出量为 $0.0010 \sim 0.4161 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 低于国际食品法典(CODEX)的最大残留限量($0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

关键词: 毒死蜱; 桃; GC-ECD; 农药残留

中图分类号: TS 272.7

文献标志码: A

Determining of Chlorpyrifos Residue in Fresh Peach by GC-ECD

WANG Shu-juan, LI Jiao, ZHANG Hui, TIAN Xia, FAN Zhi-xian

(College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: A method was established for determining of residue of chlorpyrifos in fresh peach by GC-ECD. The sample was extracted with acetonitrile, liquid-liquid distribution with n-hexane and water and cleaned up with silica gel. The sample was separated in the quartz elastic capillary column DB-1701P with N_2 (99.997%) as carrier gas. The limit of detection was $0.001 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. As the samples were fortified with chlorpyrifos at concentrations of $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, the recoveries were 88 % and 90 %, and the RSD was 12.63 % and 11.92 % respectively. This method is sensitive and accurate, so it is suitable for the determining of trace chlorpyrifos in fresh peach. Final results of the peach from some farmer markets and supermarkets of Qingdao show that it was below the detection of limit in plastic houses, while it was detected in the field, and the residues were $0.0010 \sim 0.4161 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and it is below the MRLs of CODEX($0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

Key words: chlorpyrifos; peach; GC-ECD; pesticide residue

毒死蜱(*O,O*-二乙基-*O*-(3,5,6-三氯-2-吡啶基)硫代磷酸酯)为硫逐磷酸酯类杀虫剂,1965 年美国陶氏化学公司首先登记。目前该杀虫剂在我国大量生产,广泛应用,是禁用的 5 种剧毒有机磷杀虫剂的重要取代品种之一,已登记原药的有 66

家公司,登记制剂各种含量的乳油有 392 家次,另外还有颗粒剂、水乳剂、微囊悬浮剂、微乳剂、可湿性粉剂和大量的混剂剂型^[1-2]。毒死蜱单剂主要用于防治棉花、水稻、蔬菜和水果上的害虫及卫生害虫。有关毒死蜱在水果、蔬菜上的残留分析研

究工作在国内、外已有大量的文献,但是采用气相色谱法(GC-ECD)测定桃上的残留量的公开报道较少^[3-18]。本工作针对桃含水、含糖量高的特点,结合实际,建立了毒死蜱残留量分析的 GC-ECD 方法,并对青岛市有代表性的市场和超市抽取了不同阶段上市的鲜桃样品进行测定。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

氯化钠,优级纯,北京化工厂;乙腈、正己烷,韩国 B & J 公司;丙酮,美国 MREDA 公司;超纯水,自制;助滤剂: Celite 545;无水硫酸钠,分析纯,北京化工厂,用前 650 °C 灼烧 4 h;硅胶(149~119 μm),试剂级,青岛海洋化工厂,预先 120 °C 至少活化 4 h,趁热放入避光的干燥器中,使用前用 15 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 水减活。毒死蜱标准样品溶液(100 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$),农业部环境保护科研监测所。

样品及来源:鲜桃。采样地点和时间:青岛市农贸市场及各大超市。2010 年 5 月 31 日(大棚产品),台东利群超市、佳世客超市、青岛国货超市、抚顺路果品批发市场、水清沟农贸市场;2010 年 7 月 27 日(大田产品),台东利群超市、佳世客超市、抚顺路果品批发市场、台东沃尔玛超市、海琴农贸市场、水清沟农贸市场。

1.2 仪器与设备及气相色谱条件

气相色谱仪,Varian 3800 型,美国 Varian 公司,配有电子捕获检测器(⁶³Ni-ECD)、STAR 6.0 色谱工作站;高速组织捣碎机;振荡器;旋转蒸发器;层析柱,25 cm(长)×2 cm(内径)。

1.3 实验方法

1.3.1 溶液的配制

氯化钠溶液:25 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$;淋洗液:正己烷的丙酮溶液(体积分数 10%);定容液:正己烷的丙酮溶液(体积分数 50%)。

1.3.2 气相色谱分析条件

色谱柱:DB-1701P 型 30 m×0.25 mm(ID)×0.25 μm 石英毛细管柱;柱箱 60 °C,保持 1 min,20 °C·min⁻¹ 升温至 275 °C,保持 10 min;气化室及检测室 300 °C;载气(高纯氮)0.07 MPa;补充气为高纯氮,流量 40 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$;进样时间 1 min;分流比 20:1;进样量 1 μL ;毒死蜱相对保留时间约 10.5 min。

1.3.3 抽样、样品制备和贮藏

按照农药残留分析的常规方法处理^[19]。

1.3.4 样品前处理

1.3.4.1 提取

称取制备样品 20 g(精确至 0.02 g)放入 250 mL 碘量瓶中,加入 40 mL 乙腈,振荡 30 min,在滤纸上铺 1 cm 厚助滤剂 545,布氏漏斗过滤,用 40 mL 乙腈分 3 次清洗碘量瓶、布氏漏斗,合并滤液装入 100 mL 量筒中,用乙腈稀释至刻度线,转入抽滤瓶中摇匀。

1.3.4.2 净化

液-液分配净化:取 10 mL 过滤液于 250 mL 分液漏斗中,加入质量分数 25% 的氯化钠溶液 150 mL,用 50 mL×3 正己烷液液分配,合并正己烷相,在 40 °C 水浴旋转蒸发近干。

柱层析净化及测定:将旋转蒸干的样品用体积分数 90% 正己烷的丙酮溶液定容至 3 mL。层析柱上铺下垫 2 cm 厚无水硫酸钠,中间夹 8 g 硅胶,用 40 mL 正己烷预淋吸层析柱,将上样液倒入柱中,用 80 mL 淋洗液淋洗,收集淋洗液,旋干用 2 mL 定容液定容或稀释,上机测定。

1.3.5 检出限的确定与工作曲线的绘制

对 100 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 毒死蜱标准样品溶液,用定容液逐级稀释合适的浓度,即可用于添加回收率试验和毒死蜱标准曲线的建立。用定容液和 0.005, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 毒死蜱标准溶液建立工作曲线。以峰面积 Y 和进样浓度 $X(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 作图,获得直线回归方程。以 $S/N=3$ 计,在 1.3.2 条件下实测检出限 LOD。

1.3.6 添加回收率试验

取低于检出限的鲜桃样品(空白样品)进行添加回收率试验。添加浓度设 0.05 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 0.5 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 2 个水平。各处理 5 次重复。

1.3.7 市场鲜桃样品中毒死蜱残留量的计算结果及评价

测定青岛市场上采集的样品并对照相关标准进行分析。

2 结果与讨论

2.1 工作曲线方程及 LOQ

实测毒死蜱 LOD 为 1×10^{-12} g,依据 LOD 值计算定量限 LOQ 为 0.001 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。毒死蜱工作曲线方程 $Y = -114360 + 5075021 X$,相关系数 $r = 0.9981$,线性良好。毒死蜱标准溶液分离色谱图见图 1。

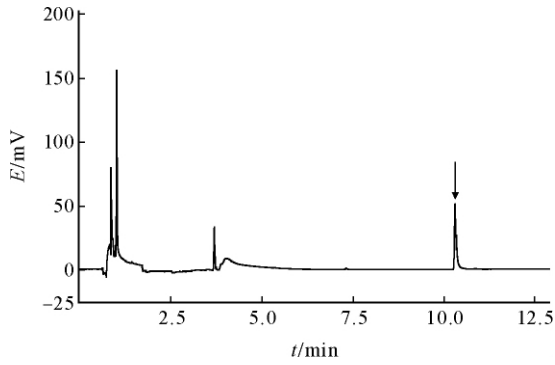


图 1 毒死蜱标准溶液气相色谱分离图

Fig. 1 GC Chromatogram of standard solution chlorpyrifos

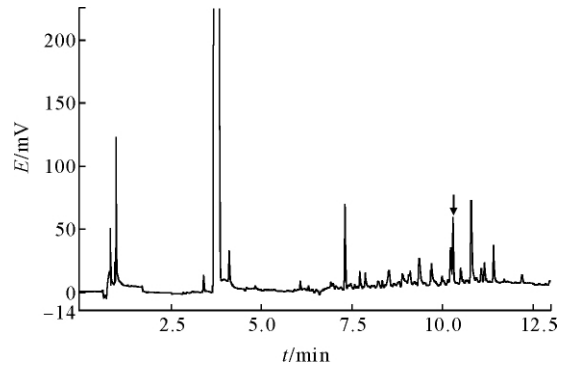


图 3 毒死蜱添加水平为 0.05 mg · kg⁻¹ 的桃样品气相色谱分离图

Fig. 3 GC Chromatogram of fortified with 0.05 mg · kg⁻¹ of chlorpyrifos in peach sample

2.2 添加回收率

添加回收结果见图 2、图 3、图 4 和表 1。由图 2、图 3、图 4 和表 1 可看出,两个添加水平的平均回收率为 88% 和 90%,相对标准偏差为 11.92% 和 12.63%。以上数据表明该方法的准确度和精密度均符合农药残留试验准则要求^[19]。

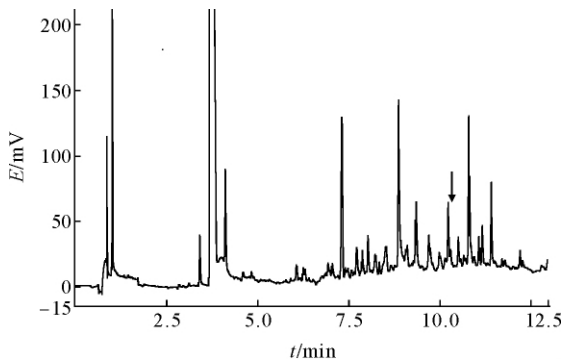


图 2 桃空白样品(大棚中未施加毒死蜱样品)气相色谱分离图

Fig. 2 GC Chromatogram of blank peach

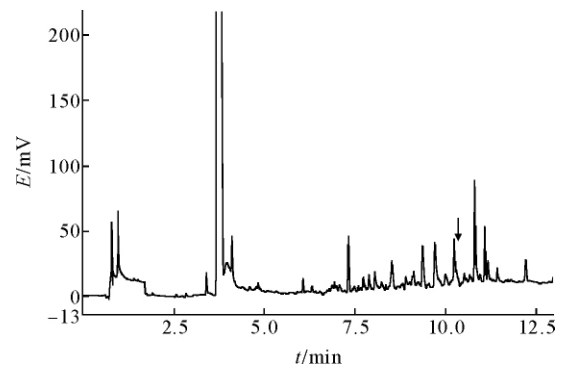


图 4 市场购买的桃样品气相色谱分离图

Fig. 4 GC Chromatogram of the peach sample from a supermarket

2.3 样品测定结果

样品中毒死蜱的检出量数据见表 2。表 2 结果显示,大棚桃样品上毒死蜱检出量均低于方法的检出限。大田样品中检出量为 0.001 0 ~ 0.416 1 mg · kg⁻¹。

表 1 毒死蜱在桃上的添加回收试验结果

Table 1 Recovery of chlorpyrifos in fresh peach

样品	<i>m</i> (桃)/g	毒死蜱添加量/ μ g	毒死蜱添加水平/(mg · kg ⁻¹)	回收率/%	平均回收率/%	RSD/%
鲜桃	20	1	0.05	80.75,88.103,94	88	12.63
		10	0.5	86.102,86.77,101	90	11.92

表 2 市场商品桃上毒死蜱残留检测结果

Table 2 Residues of chlorpyrifos in peach

样品	平均检出量/(mg · kg ⁻¹)						
	台东利群超市	佳世客	青岛国货	抚顺路果品批发市场	水清沟农贸市场	台东沃尔玛	海琴农贸市场
大棚样品	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	—	—
大田样品	0.416 1	0.055 8	—	0.001	0.083 5	0.016 3	0.005

2.4 测定方法和测定结果的评价

毒死蜱被划分为有机磷杀虫剂范畴。由于分子结构中含有 3 个氯原子,因此对其残留量既可采用 FPD、PFPD、NPD 测定,也可采用 ECD。采用 ECD 检测能获得极低的检出限,但同时也加大了分析成本和难度。关于桃上毒死蜱的残留限量,国际食品法典委员会有明确的规定^[20]。我国现行有效的食品中农药残留限量标准中则未规定^[21-23],也没有查询到毒死蜱在桃树害虫防治上登记的记录^[1]。考虑其生产吨位大,应用范围广泛,因此有必要开展监测研究。本监测工作未发现残留超标样品,但从测定结果分析,大田桃树栽培时有可能施用了毒死蜱杀虫。由于采样地点、样品量比较有限,毒死蜱在桃上残留监测问题有待深入研究。

3 结 论

建立了毒死蜱在桃上的气相色谱(GC-ECD)残留分析方法,其误差范围符合农药残留测定的要求。应用本方法能够灵敏快速的测定桃上毒死蜱的残留量,LOQ 达 $0.001 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。在青岛市场和超市抽取的样品中,毒死蜱检出量都低于 CODEX 关于桃上毒死蜱残留限量为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的规定。

参 考 文 献

- [1] 中华人民共和国农业部农药检定所. 中国农药信息网[DB]. [2011-03-05]. <http://www.icama.org.cn/service/asp/B3.aspx>.
- [2] 汪家铭. 毒死蜱市场竞争优势及发展建议[J]. 杭州化工, 2010,40(2):17-22.
- [3] 李四生,李家涛,李昌安,等. 毛细管气相色谱法测定蔬菜、水果中 20 种有机磷农药多残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(2):318-320.
- [4] 陆小磊,吴慧明,金绍强,等. 毒死蜱在 4 种作物中残留量的气相色谱分析方法[J]. 浙江农业科学,2009(1):168-172.
- [5] 张金虎,赵政阳,梁俊,等. 毒死蜱在苹果果实、叶片及果园土壤中的残留分析研究[J]. 中国农学通报,2009,25(1):185-189.
- [6] 温拥军,游玫瑰,罗跃中,等. 番石榴中毒死蜱残留分布规律[J]. 农药,2009,48(3):204-205.
- [7] 李爱军,卢利军,牟俊,等. 气相色谱/气相色谱-质谱法测定食品中毒死蜱残留量[J]. 农药,2008,47(11):828-831.
- [8] 李鹏坤,李巧枝,刘芳,等. 桃中残留有机磷农药去除方法研究[J]. 农药科学与管理,2004,25(6):16-20.
- [9] 齐伟婧,张红艳,邓秀新,等. 柑橘果实中 3 种有机磷农药残留分析及毒死蜱降解动态研究[J]. 园艺学报,2009,36(3):453-458.
- [10] 贾慧娴,孙剑宁,张亮,等. 毒死蜱在蔬菜、水果和土壤中残留动态的研究现状[J]. 现代农药,2010,9(5):13-15.
- [11] 凌云,王茵,雍炜,等. 气相色谱-质谱/质谱法检测蔬菜中的毒死蜱及其代谢物[J]. 色谱,2009,27(1):78-81.
- [12] 张霞,曹艳平,季萍. 水中毒死蜱和甲基毒死蜱的 GC-ECD 测定方法[J]. 中国卫生检验杂志,2010,20(7):1656-1659.
- [13] Ronald E H J, Anne M R, Ryan P B. Method for the determination of organophosphorus and pyrethroid pesticides in food via gas chromatography with electron-capture detection [J]. J Agric Food Chem, 2010, 58: 1396-1402.
- [14] Beatriz, Consuelo S N B, Joseã L T. Determination of organ phosphorus pesticides in fruit juices by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography[J]. J Agric Food Chem, 2003, 51:6915-6921.
- [15] Zioris I V, Lambropoulou D A, Danis T G, et al. Assessment of pesticide residues in fresh peach samples produced under integrated crop management in an agricultural region of northern Greece[J]. Food Additives and Contaminants, Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment, 2009, 26(9): 1256-1264.
- [16] Kotionia C A, Liapis K S, Ziogas V N. Determination of residues of 14 insecticides and metabolites in grapes and peaches by gas chromatograph-mass spectrometry[J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2007, 16(3): 223-226.
- [17] Liapis K S, Aplada-Sarlis P, Kyriakidis N V. Rapid multi-residue method for the determination of azinphos methyl, bromopropylate, chlorpyrifos, dimethoate, parathion methyl and phosalone in apricots and peaches by using negative chemical ionization ion trap technology[J]. Journal of Chromatography A, 2003, 996(1-2): 181-187.
- [18] Guinivan R A, Thompson N P, Bardalaye P C. Simultaneous electron capture detection of chlorpyrifos and 3,5,6-trichloro-2-pyridinol residues in peach and Bahia grass field samples following gel permeation cleanup[J]. Journal-Association of Official Analytical Chemists, 1982, 65(2): 210-14.
- [19] 中华人民共和国农业部. N Y / T 7882-2004 农药残留试验准则[S]. 北京:中国农业出版社,2004.
- [20] FAO/WHO Food Standard, Codex Alimentarius, Pesticide residues in food and feed [DB]. [2011-03-06]. <http://www.codexalimentarius.net/pestres/data/pesticides/details.html?id=17>.
- [21] 中华人民共和国卫生部,中华人民共和国农业部. GB 25193-2010,食品中百菌清等 12 种农药最大残留限量[S]. 北京:中国标准出版社.
- [22] 中华人民共和国卫生部,中华人民共和国农业部. GB 26130-2010,食品中百草枯等 54 种农药最大残留限量[S]. 北京:中国标准出版社.
- [23] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB 2763-2005,食品中农药最大残留限量[S]. 北京:中国标准出版社.

(责任编辑 林琳)