

基质固相分散 - 气相色谱法测定小麦中 5 种拟除虫菊酯类农药残留

范会平¹, 高海军², 符 锋², 王钊娣¹

(1.河南农业大学食品科学技术学院, 河南 郑州 450002; 2.河南省粮油饲料产品质量监督检验站, 河南 郑州 450008)

摘 要: 建立小麦样品中 5 种拟除虫菊酯类农药残留同时进行测定的方法。以弗罗里硅土基质分散剂对小麦样品进行前处理, 用气相色谱 - 电子捕获检测器测定, 考察基质分散剂、洗脱剂和样品填料比对农药残留测定的影响。结果表明: 5 种拟除虫菊酯类农药的平均回收率均在 85.5%~97.6% 之间; 其结果($n=5$)的相对标准偏差(RSD)最大值为 8.4%。这表明该方法是一种经济、快速、准确、重现性好的检测方法。

关键词: 基质固相分散; 气相色谱; 小麦; 拟除虫菊酯; 农药残留

Determination of Pyrethroid Pesticides Multi-residues in Wheat by Matrix Solid-phase Dispersion and Gas Chromatography

FAN Hui-ping¹, GAO Hai-jun², FU Feng², WANG Zhao-di¹

(1. College of Food Science and Technology, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China;

2. Henan Station for Supervision and Inspection of Grain, Oil and Feed Product Quality, Zhengzhou 450008, China)

Abstract : A rapid method to determine 5 pyrethroid pesticide residues in wheat was established through optimizing the absorbent, elute, and sample to absorbent ratio. Wheat sample was treated by the matrix solid-phase dispersion (MSPD) technique using Florisil as absorbent. 5 pyrethroid pesticides were analyzed by gas chromatography with electron capture detector. The mean recoveries of 5 pyrethroid pesticides were ranged from 85.5% to 97.6% and the maximum RSD was 8.4%. This method is cost-saving, rapid, accurate, sensitive and can therefore be applied for simultaneous determination of pesticide residues in wheat.

Key words: matrix solid-phase dispersion (MSPD); gas chromatography (GC); wheat; pyrethroid; pesticides residue

中图分类号: T652.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)10-0167-04

拟除虫菊酯类农药因具有半衰期较短, 对哺乳动物的毒性较低, 易生物降解, 应用范围广, 对害虫、病菌、杂草等具有较强的杀伤作用等优点, 故在农业生产中得到了广泛的应用^[1-2]。目前世界许多国家对拟除虫菊酯类农药的最高残留限量都作了严格的规定, 但对此类农药残留的检测大多局限于单一拟除虫菊酯类农药, 因此, 研究出将多种拟除虫菊酯类农药同时测定的方法具有重大意义。

食品农药残留量测定中, 样品前处理好坏是整个分析的关键环节之一, 不仅要求尽可能完全地提取其中的待测组分, 还要求尽可能除去与目标物同时存在的杂质, 以减少对检测结果的干扰及对仪器的污染^[3]。目前, 用于农药残留分析前处理方法中净化步骤的处理方

法主要有液液萃取法、凝胶渗透色谱法(gel permeation chromatography, GPC)^[4]、固相萃取法(solid-phase extraction, SPE)^[5-6]和固相微萃取法(solid-phase micro-extraction)^[7]等方法。凝胶渗透色谱净化法需要特殊的仪器, 有机溶剂消耗量较大, 并且操作繁琐^[8-9]。固相萃取及固相微萃取法虽然是农药残留分析中较好的方法, 但因受操作者填柱水平的限制, 往往会影响检测结果的准确度, 若采用商品化的固相萃取柱又会造成检测费用的增加^[10-11]。而基质固相分散(MSPD)不仅能同时分散和萃取固体、半固体样品, 而且集提取、净化于一体, 使得样品的前处理过程变得非常简单, 避免了样品在萃取、净化过程中的损失, 提高了方法的准确度和精密度^[12-13]。

收稿日期: 2010-08-19

作者简介: 范会平(1972—), 女, 讲师, 博士, 研究方向为农产品加工。E-mail: fanhuiping1972@hotmail.com

本实验针对小麦生长过程中常使用的5种拟除虫菊酯类农药进行分析,采用基质固相分散法对样品进行前处理,通过对基质固相分散吸附剂、洗脱剂、样品填充比、洗脱剂的用量等条件进行研究,采用毛细管柱气相色谱-电子捕获检测器进行测定,旨在建立小麦中5种拟除虫菊酯类农药残留的快速检测方法。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

小麦 河南省粮油饲料产品质量监督检验站。

弗罗里硅土(60~100目)、中性氧化铝(60~100目): 550℃灼烧4h,用前于140℃复烘3h,加水灭活(加水量为硅土或氧化铝质量的5%),储存于干燥器内备用;活性炭(20~40目)、无水硫酸钠(分析纯): 550℃灼烧2h;正己烷、丙酮(分析纯,重蒸馏);高纯度氦气(99.999%)北京普莱克斯实用气体有限公司;农药标准品:氯菊酯、氟氯菊酯、氟氰戊菊酯、三氟氯菊酯、溴氰菊酯(规格均为100 μg/mL) 农业部环境保护科研监测所。

1.2 仪器与设备

6890气相色谱仪 美国Agilent公司;HGC-RA氮气吹干仪 天津市恒奥科技发展有限公司;小型电动磨碎机 天津市达康电器公司;M110马弗炉 德国Heraeus公司;玻璃层析柱(15mm(id)×200mm)。

1.3 方法

1.3.1 溶液的配制

农药混合标准储备液配制:准确移取农药标准品1.00mL,置于预先添加约10mL正己烷的25mL棕色容量瓶中,并用正己烷稀释定容,配制成4.00 μg/mL农药混合标准储备液。该溶液在0~4℃冰箱中可保存3个月。

农药混合标准工作液的配制:用微量移液器准确移取上述农药混合标准储备液0.100、0.200、0.400mL和1.00mL,分别置于预先添加约5mL正己烷的10mL棕色容量瓶中,并用正己烷稀释定容,配制成质量浓度分别为0.040、0.080、0.160、0.40 μg/mL的农药混合标准工作液。

洗脱剂的配制:分别取一定体积重蒸过的正己烷和丙酮,将其配成体积比分别为9:1、4:1和1:1的混合溶液。

1.3.2 样品前处理方法

1.3.2.1 小麦的预处理

取小麦样品200g,用小型电动磨碎机磨碎后粉碎使其全部通过20目筛,混匀制成试样,贮存于广口瓶中。

1.3.2.2 实验步骤

准确称取磨碎的小麦样品1.0g于玻璃研钵中,再加入3.0g基质固相分散吸附剂,用玻璃研磨棒研磨5min,

使样品均匀分散在基质固相分散吸附剂中,研磨均匀后,装入玻璃层析柱(15mm×200mm)中(层析柱下端依次放入2.0g无水硫酸钠和0.5g活性炭),充分装实,用5mL洗脱剂体积比为4:1的洗涤研钵和研磨棒,并转入层析柱中,然后用20mL体积比为4:1的洗脱剂分4次进行洗脱,收集于梨形瓶中,用洗耳球将残留在层析柱中的洗脱液全部吹出至梨形瓶中。将收集到的洗脱液用氮气吹干仪浓缩至近干,然后用正己烷溶解并定容至1mL,转移至进样瓶中,保存于4℃冰箱里,待测^[14]。

1.3.3 气相色谱条件

色谱柱:HP-1毛细管柱(30m×0.25mm,0.25 μm);检测器:电子捕获检测器(ECD);进样口温度:280℃;程序升温:初始温度240℃,保持2min,然后以2℃/min升至270℃,保持5min;检测器温度:300℃;载气:氮气;恒压模式进样,压力:12psi。不分流进样,进样体积:1.0 μL。

2 结果与分析

2.1 基质分散剂的选择

在以MSPD法进行农药残留检测的方法中,由于硅胶、弗罗里硅土和中性氧化铝的价格较低、吸附能力强、应用范围广等优点而被广泛采用。针对这3种吸附剂进行实验,在其他条件相同的前提下,对各农药的回收率测定结果进行作图比较(图1)。

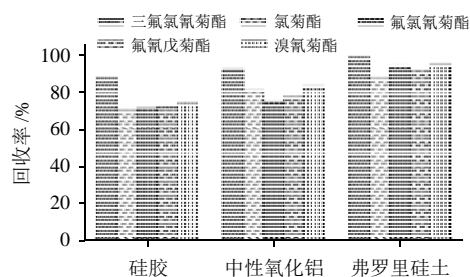


图1 基质分散剂对5种拟除虫菊酯类农药回收率的影响

Fig.1 Effect of adsorbents on the recovery of 5 pyrethroid pesticides

由图1可以看出,在其他条件相同时,以弗罗里硅土为基质分散吸附剂时,各农药的回收率明显要比以中性氧化铝和硅胶作为基质分散吸附剂的高,并且只有以弗罗里硅土为基质分散吸附剂时的回收率全部在85%以上,能满足实验要求;在操作过程中发现,以中性氧化铝作为基质分散吸附剂,洗脱的速度较慢;因此,弗罗里硅土是本实验中基质分散吸附剂的较好选择。

2.2 洗脱剂的选择

由于MSPD法是根据分析物在聚合物/组织基质中的分散和溶剂的极性而将分析物迅速分离。因此,本实验选取非极性的正己烷和强极性的丙酮两种常用试剂

按一定的配比组成极性不同的4种试剂作为洗脱剂。当样品用量为1.0g、样品与填料的质量之比为1:3、洗脱剂的用量为20mL、各农药的添加水平为1.6mg/kg、以弗罗里硅土为基质分散吸附剂时,比较4种不同强度洗脱剂的提取效果,其结果见表1。

表1 4种不同强度的洗脱剂对5种拟除虫菊酯类农药残留回收率的影响

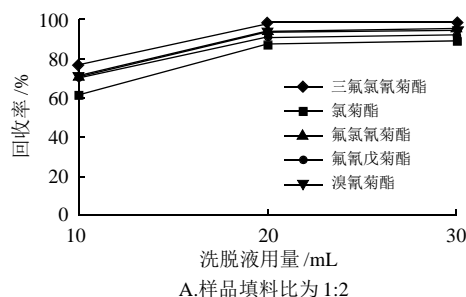
Table 1 Effect of elutes on the recovery of 5 pyrethroid pesticides using Florisil as absorbent %

农药	正己烷	正己烷-丙酮 (9:1, V/V)	正己烷-丙酮 (4:1, V/V)	正己烷-丙酮 (1:1, V/V)
三氟氯氰菊酯	34.2	89.4	97.6	96.9
氯菊酯	22.1	60.6	85.5	86.2
氟氯氰菊酯	18.2	71.5	92.4	92.7
氟氰戊菊酯	16.9	67.1	89.8	90.6
溴氰菊酯	19.1	72.9	93.1	92.8

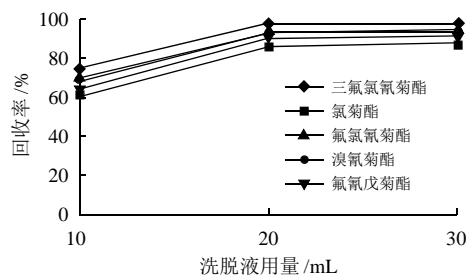
注:以弗罗里硅土基质分散吸附剂。

从表1可以看出,以正己烷为洗脱剂,各种农药的回收率均非常低,除三氟氯氰菊酯为34.2%外,其余均低于25%;以正己烷-丙酮(9:1, V/V)为洗脱剂,除三氟氯氰菊酯的回收率较好外,其他农药的回收率都偏低,不能满足实验要求。正己烷-丙酮(4:1和1:1, V/V)的洗脱效果较好,各种农药回收率在85.5%~97.6%之间,能满足实验要求;虽然正己烷-丙酮(1:1, V/V)的回收率较高,但由于其极性较强,使水溶性色素和极性组分与目标物不能很好分离,导致净化效果不理想,严重干扰测定。因此,在选用正己烷-丙酮(4:1, V/V)试剂作为本检测方法的洗脱剂。

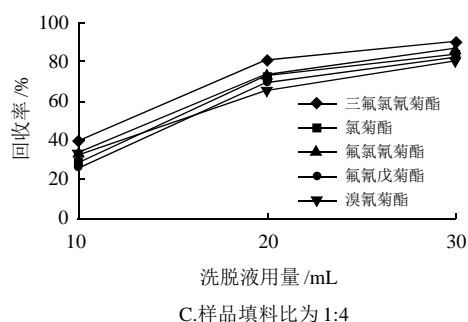
2.3 洗脱剂用量和样品填料比的选择



A. 样品填料比为 1:2



B. 样品填料比为 1:3



C. 样品填料比为 1:4

图2 不同样品填料比时洗脱剂用量对5种拟除虫菊酯类农药回收率的影响

Fig.2 Effect of elute volume on the recovery of 5 pyrethroid pesticides at sample to absorbent ratio of 1:2, 1:3 and 1:4

以弗罗里硅土为基质分散吸附剂,正己烷-丙酮(4:1, V/V)为洗脱剂,当样品填料质量比分别为1:2、1:3、1:4时,不同的洗脱剂用量对农药回收率的影响进行比较,结果见图2。

2.3.1 洗脱剂用量的选择

由图2可以看出,正己烷-丙酮(4:1, V/V)用量为10mL时,农药回收率都普遍偏低,说明此用量的洗脱强度不足以将农药全部洗出;用量为20mL时,农药回收率明显升高,且回收率都较高,说明此用量基本可以满足洗脱要求;用量为30mL时,回收率最高,但是洗脱液能明显的看到色素杂质,大部分样品的色谱图中都存在拖尾现象,说明此用量的洗脱剂在洗出农药的同时,还洗出了较多的其他杂质。因此,用20mL正己烷-丙酮(4:1, V/V)进行洗脱,既可以满足实验要求,同时还节省试剂用量。

2.3.2 样品填料比的选择

由图2还可以看出,样品填料比为1:4时,各农药的回收率随着洗脱剂用量的增加而增加,同样洗脱剂用量条件下的各农药回收率均较样品填料比为1:2和1:3时低,这是由于填料过多,使其吸附能力增强,样品中的农药也会被吸附而造成回收率下降。此外,若填料比例过高,会造成色谱填充柱柱长增加,样品在柱子中流速变慢,洗脱时造成农药谱带展宽,使其分离效果变差。样品填料比为1:2时,洗脱剂用量在20mL和30mL时,各农药回收率均基本满足要求,但由于填料过少造成对杂质的吸附能力减弱,致使洗脱液中杂质较多,达不到应有的净化目的;样品填料比为1:3时,洗脱剂用量在20mL时,洗脱液中杂质干扰物少(图3),样品回收率高,故样品填料比选择为1:3。

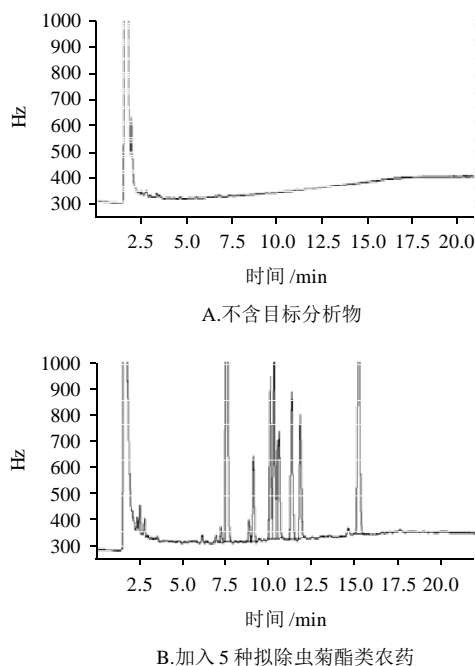


图 3 小麦样品的 MSPD-GC 色谱图

Fig.3 MSPD-GC chromatogram of wheat sample blank control and spiked with 5 pyrethroid pesticides

2.4 实际样品检测

由于实际小麦样品中极少同时存在此 5 种农药残留, 因此, 本实验在研究时采取添加的方法使小麦样品同时存在上述 5 种农药。添加方法为: 将 5 种商用农药配制成 3 种不同浓度的混合液, 分别取 50mL 喷洒在 3 份(每份 1kg)小麦样品上, 边喷洒边搅拌, 均匀后于冰箱中放置过夜, 再次均匀后分取 200g 进行磨粉, 装入样品瓶中待测。每份样品平行测定 5 次, 以测定结果的平均值作为最终结果并计算相对标准偏差, 结果见表 2。

表 2 实际样品的测定结果相对标准偏差($n=5$)Table 2 Determination result and RSD of pyrethroid pesticides in wheat samples ($n=5$)

农药	1 [#] 农药制备试样		2 [#] 农药制备试样		3 [#] 农药制备试样	
	测定结果/ (mg/kg)	RSD/ %	测定结果/ (mg/kg)	RSD/ %	测定结果/ (mg/kg)	RSD/ %
三氟氯氰菊酯	0.047	7.3	0.091	6.1	0.203	2.8
氯菊酯	0.055	8.4	0.103	6.9	0.212	3.5
氟氯氰菊酯	0.052	8.1	0.101	6.7	0.208	3.3
氟氰戊菊酯	0.053	7.7	0.102	6.2	0.210	3.1
溴氰菊酯	0.055	7.5	0.104	6.0	0.214	3.0

从表 2 可以看出, 对于实际小麦样品中不同添加量的农药残留进行检测, 其检测结果重现性 RSD ($n=5$) 在 2.8%~8.4% 之间, 说明该法的精密度高, 检测结果稳定, 能够进行实际小麦样品的检测。

3 结 论

本研究建立了小麦中 5 种拟除虫菊酯类农药的基质固相分散前处理步骤和气相色谱快速检测方法。结果表明, 以弗罗里硅土作为基质分散吸附剂, 正己烷-丙酮 (4:1, V/V) 作为洗脱剂, 样品填料比为 1:3, 洗脱剂用量为 20mL, 对样品进行前处理, 可以有效地提取出小麦样品中的拟除虫菊酯类农药, 具有试剂用量少、杂质干扰小、重现性好、准确度高等优点, 可以满足小麦样品中农药残留分析的需要。

参考文献:

- [1] 胡小钟, 储晓刚, 余建新. 基质固相分散和气相色谱-质谱法测定浓缩苹果汁中 22 种有机氯农药和 15 种拟除虫菊酯类农药的残留量[J]. 分析测试学报, 2004, 23(5): 38-42.
- [2] 张宗美, 柴勇, 江学维, 等. 蔬菜有机磷和拟除虫菊酯类农药残留研究[J]. 食品科学, 2008, 29(3): 426-428.
- [3] 杨蕾, 王保兴, 侯英, 等. SBSE-TDS-GC-MS 快速测定茶叶中拟除虫菊酯类残留[J]. 食品科学, 2007, 28(11): 435-439.
- [4] 张伟国, 高金山, 陈姗姗, 等. 凝胶渗透色谱-气相色谱-质谱测定玉米中 3 种农药的残留[J]. 分析化学, 2005, 33(10): 1442-1444.
- [5] 封捷, 阎正, 赵亚奎, 等. 固相萃取-毛细管气相色谱法测定中草药及其土壤中多种有机氯农药残留量[J]. 分析实验室, 2005, 24(10): 8-12.
- [6] 孔祥虹, 海云, 乐爱山, 等. 固相萃取-毛细管气相色谱法同时测定黄瓜中 23 种有机氯和拟除虫菊酯类农药残留量[J]. 食品科学, 2007, 28(2): 267-270.
- [7] 胡媛, 刘文民, 周艳明, 等. 固相微萃取-气相色谱法测定红葡萄酒中残留的有机磷农药[J]. 色谱, 2006, 24(3): 290-293.
- [8] 康庆贺, 吴岩, 高凯扬, 等. 固相萃取-在线凝胶渗透色谱-气相色谱/质谱法测定松子仁中的 28 种有机氯农药和拟除虫菊酯类农药[J]. 色谱, 2009, 27(2): 181-185.
- [9] 郭岚, 谢明勇, 鄢爱平, 等. GPC-GC-MS 对食用植物油中多种类型农药残留的同步测定[J]. 分析测试学报, 2009, 28(1): 67-71.
- [10] 杨元, 高玲, 景露, 等. SPE-GC/MS 法测定水中有机磷和氨基甲酸酯农药[J]. 中国测试, 2009, 35(2): 86-89.
- [11] 孔祥虹. 固相微萃取-气相色谱法测定浓缩苹果汁中的 8 种有机磷农药残留[J]. 食品科学, 2009, 30(2): 196-200.
- [12] BARKER S A. Applications of matrix solid-phase dispersion in food analysis[J]. Journal of Chromatography A, 2000, 880(1/2): 63-68.
- [13] BARKER S A. Matrix solid-phase dispersion[J]. Journal of Chromatography A, 2000, 885(1/2): 115-127.
- [14] 宫兆晶, 李培武, 张文, 等. 基质固相分散-气相色谱法测定油菜籽中多种有机磷农药残留[J]. 中国油料作物学报, 2007, 29(3): 333-338.