

固相萃取-GC法测定桃果中毒死蜱和菊酯类农药残留量的研究

翟硕莉¹ 张秀丰² 王岩¹
(¹衡水学院,河北衡水 053000; ²衡水海关)

摘要 建立了用气相色谱同时检测桃果中毒死蜱、联苯菊酯和溴氰菊酯3种不同类型农药残留的方法。用乙腈提取,用 Carb/NH₂ 复合固相萃取小柱净化提取液,采用 HP-5 毛细管柱分离、GC-ECD 进行定量检测。结果表明,3种农药残留的色谱图分离效果较好,线性相关系数均大于 0.999,检出限在 0.003 1~0.008 8 mg/kg 之间,多次试验平均回收率在 94.8%~100.7% 之间,相对标准偏差在 1.35%~3.25% 之间。该方法适合桃果中上述 3 种农药残留的检测。

关键词 桃;固相萃取;气相色谱;联苯菊酯;溴氰菊酯;毒死蜱

中图分类号 S436.639 文献标识码 A 文章编号 1007-5739(2019)11-0103-01

Determination of Chlorpyrifos and Pyrethroid Pesticides Residues in Peach by Solid Phase Extraction-GC Method

ZHAI Shuo-li¹ ZHANG Xiu-feng² WANG Yan¹

(¹ Hengshui College, Hengshui Hebei 053000; ² Hengshui Customs)

Abstract A method was established for the simultaneous determination of three different pesticide residues of chlorpyrifos, bifenthrin and deltamethrin in peach by gas chromatography. The extract was extracted with acetonitrile and purified by Carb/NH₂ composite solid phase extraction cartridge. The extract was separated by HP-5 capillary column and quantitative detection was performed using GC-ECD. The results showed that the chromatograms of three pesticide residues had good separation performance, the linear correlation coefficient was greater than 0.999, the detection limit was 0.003 1~0.008 8 mg/kg, and the average recovery rate of multiple tests was 94.8%~100.7%. The relative standard deviation was between 1.35%~3.25%. This method is suitable for the detection of the above three pesticide residues in peach.

Key words peach; solid phase extraction; gas chromatography; bifenthrin; deltamethrin; chlorpyrifos

桃是蔷薇科桃属植物,花可观赏,果实多汁。河北省是桃种植大省,桃是其出口的主要产品。在桃生产过程中不可避免地使用多种农药来防治病虫害,而人工合成的化学农药仍是目前最经济、最有效的选择。随着人们食品安全意识的提高,农药残留问题日益受到关注。池翠兰等^[1]、李利新等^[2]对河北省不同城市桃果中农药残留进行分析,指出毒死蜱、菊酯类农药在河北省桃产品中均有检出。在国家标准中,毒死蜱采用 FPD 检测器检测,菊酯类农药采用 ECD 检测器检测。由于毒死蜱分子中含有 3 个氯原子^[3],在 ECD 检测器上相应灵敏,因而本试验采用 ECD 检测器同时检测毒死蜱和菊酯类农药中的联苯菊酯和溴氰菊酯。关于桃中菊酯类农药和毒死蜱的研究报道有很多^[4-5],但尚未见关于同时检测桃果中毒死蜱和菊酯类农药残留量的报道。本文以衡水深州蜜桃为研究对象,研究桃果中常用农药的残留检测方法。

1 材料与方

1.1 仪器与试剂

7890A 型气相色谱仪(GC),配置 ECD 检测器,美国安捷伦公司;T25 型高速匀浆机,德国 IKA 公司;旋转蒸发仪,东京理化;Carb/NH₂ 复合固相萃取小柱(500 mg/500 mg/6 mL),美国安捷伦公司。

农药标准溶液:毒死蜱、联苯菊酯、溴氰菊酯 3 种农药标准品均为纯品单体(纯度>99%);正己烷稀释配成浓度为 1 000 μg/mL 的储备液,冰箱保存;乙腈、乙酸乙酯、正己烷均为色谱纯,迪马科技有限公司。

1.2 样品制备和净化

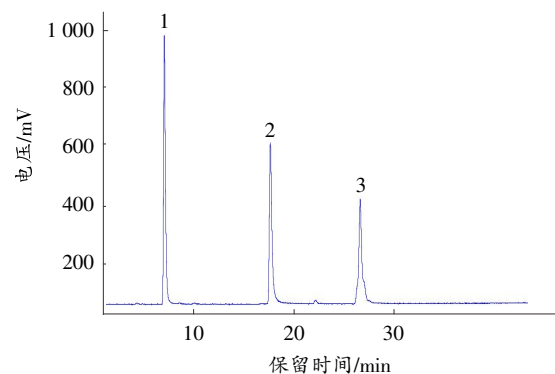
1.2.1 样品制备。准确称取 10.00 g 鲜桃样品切碎,加入 10 g NaCl 和 20 mL 乙腈,均质(转速 10 000 r/min)提取 1 min,4 000 r/min 离心 5 min,静置分层,取上清于 250 mL 鸡心瓶

中。连续提取 2 次,合并上清液,旋转蒸发仪 45 °C 浓缩至约 3 mL,得到提取液。

1.2.2 样品净化。将 Carb/NH₂ 复合型小柱固定在萃取装置上,5 mL 正己烷预淋洗,之后加样,将提取液加入 Carb/NH₂ 复合型小柱中,洗涤鸡心瓶,洗涤液并入,5 mL 乙腈洗脱,控制流速≤2 mL/min,收集合并洗脱液,旋转蒸发仪 40 °C 浓缩至干,乙酸乙酯定容,供气相色谱分析。

1.3 色谱条件

色谱柱为 HP-5(30.00 m×0.25 mm×0.25 μm);进样口温度为 235 °C;检测器温度为 290 °C;程序升温为 80 °C(1 min) 20 °C/min→160 °C(3 min) 10 °C/min→200 °C 5 °C/min→300 °C(5 min);进样方式为不分流进样;进样量为 1 μL;载气为氮气,恒流模式;流量为 1.5 mL/min。上述条件下,毒死蜱、联苯菊酯、溴氰菊酯 3 种农药的出峰顺序和保留时间如图 1 所示。



注:1 为毒死蜱;2 为联苯菊酯;3 为溴氰菊酯。

图 1 毒死蜱、联苯菊酯、溴氰菊酯色谱图

2 结果与分析

2.1 提取剂选择

对于植物性样品,常用的提取剂有丙酮、石油醚、乙腈。

(下转第 111 页)

3 综合防控技术

防控杨梦尼夜蛾时,应以调查为先导,结合物候、气象指标,根据预测预报,制定科学合理的防治方案进行适时防治,重点做好铲根除蛹,压低越冬代虫口基数。同时,坚持综合施策,采取理化方式诱杀成虫,适时进行化学防治,在产卵、孵化高峰期等重要时间节点和时期及时使用农药进行防控,以达到减量控害、事半功倍的效果。

3.1 物理防治

开春时节,对主要林带和常发生杨梦尼夜蛾的树木进行石灰涂白、缠绕地膜或宽胶带,高度一般在树干 1.5 m 处^[4]。结合春季植树造林,在杨梦尼夜蛾多发区域以及化蛹场所比较集中的林带、地边采取铲根除蛹,可以有效降低杨梦尼夜蛾越冬代发生基数。

3.2 理化诱控

杨梦尼夜蛾对灯光有较明显的趋性,尤其是对糖醋液有强烈的趋性,可以利用频振式杀虫灯和人工配制糖醋液在越冬代羽化盛期摆放在林带中诱杀成虫^[5]。在杨梦尼夜蛾孵化高峰期,也可于林带树木上绑定专用迷向丝或放置成虫专

用性诱捕器,干扰雌雄成虫的活动与交配^[6],诱杀雄成虫降低交配几率,减少产卵量。

3.3 化学防治

在卵孵化盛期,可根据调查情况选用苏云金芽孢杆菌,于早晨或下午光线较弱时,用高压喷枪喷防,将树木的上、下、左、右都要喷透。对于防控不及时、幼虫密度较大的林地,可用 2.5% 溴氰菊酯 2 500~5 000 倍液或 20% 氟戊菊酯 2 000~4 000 倍液喷雾防控。

4 参考文献

- [1] 朱妍梅,石强,张秉坤,等.昌吉地区杨梦尼夜蛾幼虫分布型的初步研究[J].新疆农业科学,2004,41(4):223-227.
- [2] 叶贞琴.大力实施绿色防控加快现代植保建设步伐[J].中国植保导刊,2013,33(2):5-9.
- [3] 李国富.奎屯垦区春尺蠖和杨梦尼夜蛾发生规律初步研究[J].新疆农垦科技,2013(7):33-34.
- [4] 段正庭.杨梦尼夜蛾发生规律及防治措施[J].国土绿化,2016(7):49.
- [5] 李慧.无公害防治技术在乌鲁木齐园林中的应用[J].中国森林病虫,2001(增刊1):42-43.
- [6] 何玉莹,田奥,王少山,等.石河子地区蛾类群落的分布特征[J].石河子大学学报(自然科学版),2018,36(2):164-168.

(上接第 103 页)

在试验过程中发现,丙酮作为提取剂时,分层困难,色素物质无法去除,影响检测结果;石油醚渗透性差、易挥发、极性小,样品中的非极性色素等物质容易被提取,干扰检测结果^[6]。对于鲜桃样品,用乙腈作为提取剂时,3 种农药的提取效果明显,回收率均满足相关标准要求。

2.2 净化方法选择

提取液中含有多种维生素、色素、矿物质及果酸等杂质,为确保数据的准确性,需要对提取液进行净化。试验中比较了活性炭(ENVI-Carb)固相萃取小柱、石墨化炭黑/氨丙基(Carb/NH₂)和石墨化炭黑/乙二胺基-N-丙基(Carb/PSA)3 种萃取柱的净化效果。结果显示,石墨化炭黑/氨丙基(Carb/NH₂)和石墨化炭黑/乙二胺基-N-丙基(Carb/PSA)净化后的提取液均无色透明并且回收率较高、色谱图基线平稳,重现性、检出限均满足方法要求。在充分考虑成本的前提下,本试验选用石墨化炭黑/氨丙基(Carb/NH₂)作为样品处理净化小柱。

2.3 方法线性范围和检出限

将 3 种农药的标准品配制成系列浓度标准溶液,浓度范围在 0.1~5.0 μg/mL 之间,按 1.3 色谱条件进色谱分析。根据标准溶液浓度和峰面积关系绘制标准曲线,由标准曲线可以看出,3 种农药在 0.1~5.0 μg/mL 的线性范围内有良好的线性关系,相关系数均大于 0.999。以 3 倍信噪比(S/N≥3)计算检出限,标准曲线和检出限见表 1。

2.4 方法回收率和精密度

采用添加回收的方法,将 3 种农药的混合标准品添加到空白桃提取液中(添加浓度在线性范围内),进行加标回收和精密度试验,结果见表 2。由表可知,3 种有机磷农药加标平均回收率在 94.8%~100.7%之间,相对标准偏差在 1.35%~3.25%之间。该方法的检出限、重现性、精密度等参数均符合

表 1 毒死蜱、联苯菊酯、溴氰菊酯的线性回归方程、相关系数和检出限

农药名称	曲线	相关系数	检出限
毒死蜱	$Y=3\ 471.105\ 76X+58.162\ 772$	0.999 41	0.004 3
联苯菊酯	$Y=57\ 724.457\ 4X-289.7$	0.999 37	0.003 1
溴氰菊酯	$Y=5\ 672.887\ 72X+95.894\ 045$	0.999 35	0.008 8

表 2 毒死蜱、联苯菊酯、溴氰菊酯的回收率试验和相对标准偏差结果(n=6)

农药名称	回收率/%	相对标准偏差/%
毒死蜱	95.4	1.35
联苯菊酯	94.8	2.32
溴氰菊酯	100.7	3.25

国内外相关法规要求。

3 结论与讨论

本研究采用气相色谱、ECD 检测器同时检测鲜桃中不同类型的农药残留,建立的方法以乙腈作为提取剂,用 Carb/NH₂ 复合型小柱分离,净化效果好,3 种农药色谱峰能够很好地区分,检出限低,回收率高,精密度好。综上所述,该方法适用于鲜桃中毒死蜱、联苯菊酯和溴氰菊酯 3 种农药的同时检测。

4 参考文献

- [1] 池翠兰,陈柏华,贾双竹,等.河北省桃果中农药残留分析[J].河北林果研究,2016,31(1):38-42.
- [2] 李利新,王梦彦,赵向东,等.河北省桃中氯氟氰菊酯残留量分析[J].山西林业科技,2016,45(1):20-23.
- [3] 汤富彬,钟冬莲,徐玉祥,等.气相色谱法同时测定竹笋中毒死蜱、五氯硝基苯、氟戊菊酯和溴氰菊酯农药残留量[J].食品工业科技,2012(7):362-363.
- [4] 陈双,温清华,陈雪梅,等.GC/MS 技术检测鲜桃中 14 种菊酯类农药残留[J].农药科学与管理,2016,37(8):32-36.
- [5] 王树娟,李娇,张晖,等.气相色谱法检测毒死蜱在桃上的残留[J].青岛科技大学学报(自然科学版),2011,32(4):365-368.
- [6] 王海萍,王红玲,陈建文,等.QuEchERS-气相色谱-质谱法同时测定果蔬中 23 种农药残留[J].中国卫生检验杂志,2017,9(27):1250-1252.