

采用睿科 Fotector-06C 全自动固相萃取仪 分析蔬菜中 29 种有机氯及拟除虫菊酯类农药

戴相辉¹, 游明华¹, 孙广大²

(1.睿科仪器(厦门)有限公司, 福建, 厦门, 361000; 2. 厦门鉴科检测技术有限公司, 福建, 厦门, 361000)

摘要: 本方法参考《NY/T761-2008 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》用乙腈提取试样中的有机氯及拟除虫菊酯类农药, 加入氯化钠使提取液中乙腈与水分离, 取乙腈层浓缩后用正己烷溶解, 应用睿科 Fotector-06C 全自动固相萃取系统, 使用佛罗里硅土柱分离、净化, 淋洗液经浓缩后, 供 GC/MS-SIM 检测, 外标法定量; 当加标浓度为 0.5mg/kg 时, 回收率在 80~110% 之间, 除了 p,p'-DDD 与 o,p'-DDT 其他目标物的 RSD 小于 10%, 能够准确有效地测定。

关键词: 有机氯, 拟除虫菊酯, Fetector-06C, GC/MS

简介

近年来我国农业病虫害的不断发生甚至部分地区虫害的加重,造成农业生产中农药使用量的快速增加。但农药残留也造成了很大的负面影响:如人体食用有残留农药的蔬菜后,会对体内的胆碱酯酶有抑制作用,阻断神经递质的传递,引起肌肉麻痹造成中毒而引起的毒性作用;许多农药特别是有机氯类农药结构稳定,在生物体内酶难于降解,所以积存在动、植物体内的有机氯农药分子消失缓慢。由于这一特性,它通过生物富集和食物链的作用,环境中的残留农药会进一步富集和传递。通过食物链进入人体的有机氯农药能在肝、肾、心脏等组织中蓄积,特别是这类农药脂溶性大,在体内脂肪中的蓄积作用更加突出。蓄积的残留农药也能通过母乳排出,或转入卵蛋等组织,影响后代,

目前,我国已制定了 79 种农药在 32 种(类)农副产品中 197 项农药最高残留限量(MRL)的国家标准,而日本,美国,欧盟等国家和地区也针对农药残留设置了最高残留限量,如日本的肯定列表等,在世界贸易一体化的今天,农药最高残留限量也成为各贸易国之间重要的技术壁垒。

本文依据《NY/T761-2008 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》,应用 R 睿科 Fotector-06C 全自动固相萃取仪,建立蔬菜中有机氯及拟除虫菊酯的分析方法,加标回收率令人满意。

1. 试剂、仪器及其器材

1.1 试剂

1.1.1 农药标准品(见表 1.1),纯度 $\geq 99\%$; 29 种农药标准品储备液:分别称取适量的标准品,用丙酮溶解,配制成 1000mg/L 的单一农药标准储备液, -18°C 保存; 农药混合标准溶液:量取适量的单一农药标准储备液用丙酮配制成 50mg/L 的混合标准溶液, -18°C 保存; 量取适量的农药混合标准溶液,用丙酮配制成 5mg/L 的标准工作液。

1.1.2 乙腈(色谱纯, TEDIA), 丙酮(色谱纯, TEDIA), 正己烷(色谱纯, TEDIA), 10%的丙酮/正己烷:取 10mL 丙酮与 90mL 正己烷混合。氯化钠(分析纯, 140°C , 烘烤 4 小时)。

1.2 仪器及耗材

1.2.1 佛罗里硅土固相萃取小柱(Florisil), 1000mg/6mL。

1.2.2 GC/MS 为 Agilent 7890A-5975C EI 源; 气相

色谱柱为： CP8947 50m×250μ m×0.25μ m
(Varian)。

1.2.3 睿科 Fotector-06C 全自动固相萃取仪。氮气吹干装置。

表 1.1 29 种农药标准品

名称	英文	化学式	分子量
p,p'-DDD	p,p'-DDD	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	318
p,p'-DDT	p,p'-DDT	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	352
p,p'-DDE	p,p'-DDE	C ₁₄ H ₈ Cl ₄	316
o,p'-DDT	o,p'-DDT	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	352
α -六六六	alpha-HCH	C ₆ H ₆ Cl ₆	288
β -六六六	beta-HCH	C ₆ H ₆ Cl ₆	288
δ -六六六	π -Lindane	C ₆ H ₆ Cl ₆	288
γ -六六六	Lindane	C ₆ H ₆ Cl ₆	288
狄氏剂	Dieldrin	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	378
七氯	Heptachlor	C ₁₀ H ₅ Cl ₇	370
艾氏剂	Aldrin	C ₁₂ H ₈ Cl ₆	362
异狄氏剂	Endrin	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	378
α -硫丹	Endosulfan I	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	404
β -硫丹	Endosulfan II	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	404
六氯苯	hexachloroBenzene	C ₆ Cl ₆	282
氯菊酯	Permethrin	C ₂₁ H ₂₀ Cl ₂ O ₃	390
氰氯菊酯	Cyfluthrin	C ₂₂ H ₁₈ Cl ₂ FNO ₃	433
氟胺菊酯	Tau-fluvalinate	C ₂₆ H ₂₂ ClF ₃ N ₂ O ₃	502
胺菊酯	Tetramethrin	C ₁₉ H ₂₅ NO ₄	331
甲氰菊酯	Fenprothrin	C ₂₂ H ₂₃ NO ₃	349
氰戊菊酯	Phenvalerate	C ₂₅ H ₂₂ ClNO ₃	419
溴氰菊酯	Deltamethrin	C ₂₂ H ₁₉ Br ₂ NO ₃	503
氰氟菊酯	Cypermethrin	C ₂₂ H ₁₉ Cl ₂ NO ₃	415
阿特拉津	Atrazine	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	215
异菌脲	Iprodione	C ₁₃ H ₁₃ Cl ₂ N ₃ O ₃	329
乙烯菌核利	Vinclozolin	C ₁₂ H ₉ Cl ₂ NO ₃	285
三唑酮	Triadimefon	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O ₂	293
腐霉利	Procymidone	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	283
丁草胺	Machette	C ₁₇ H ₂₆ ClNO ₂	311

2. 实验方法

2.1 样品制备:

取 500g 莴苣, 选取可食部分将其切碎, 用粉碎机粉碎, 称取 10g, 加入适量的标准品。

表 2.1 样品信息 (mg/kg)

样品	R1	R2	R3	S1	S0
基底	莴苣	莴苣	莴苣	莴苣	莴苣
加标浓度	0.5	0.5	0.5	0.5	0
备注	/	/	/	定容前加标	空白

2.2 前处理方法

准确称取 10g 样品加入 20mL 乙腈 (标准中为准确称取 25g 样品, 加入 50mL 乙腈), 高速均质 2min。匀浆后的样品经 4000r/min 离心 5min 后上清液转移; 另一 50mL 的离心管中, 加入 5~7g 氯化钠, 盖上盖子, 剧烈震荡 1min, 4000r/min 离心 5min, 使水相和有机相分层。

准确吸取 10mL 有机相到全自动固相萃取仪上样瓶中, 于 60℃ 下氮气吹至近干, 加入 2.0mL 正己烷溶解残渣, 备用;

将佛罗里硅土固相萃取小柱 (Florisil) 安装在全自动固相萃取仪上, 分别用 5mL 丙酮+正己烷=10+90, 5mL 正己烷以 2mL/min 的速度活化, 以 1mL/min 速度上样, 用 5mL 的丙酮+正己烷=10+90 清洗样品瓶, 收集上样流出液和淋洗液, 于水浴 50℃ 下浓缩至小于 1mL, 用丙酮+正己烷=10+90 定容到 1mL 供 GC/MS 检测。

表 2.2 Fotector-06C 固相萃取仪程序

No.	操作命令	溶剂	流速 (ml/min)	体积 (ml)	时间 (min)	排出
1	活化	正己烷	2.0	5	3.0	废液1
2	活化	10%丙酮正己烷	2.0	5	3.0	废液1
3	上样		10.0	1	0.2	收集试管
4	清洗样品瓶	10%丙酮正己烷	80.0	10	3.1	收集试管
5	气推		10.0	5	1.0	收集试管
6	浓缩样品				10.0	
7	结束				20.3	

2.3 仪器条件

GC 程序升温程序: 初始温度 60℃, 保持 1 min; 以 30℃/min 速度升温至 180℃; 以 2℃/min 速度升温至 230℃, 保持 5 min; 以 10℃/min 速度升温至 290℃, 保持 7 min。

GC-MS 检测条件：进样口温度 280℃，不分流进样，进样量 1.0L；载气为高纯 He 气，恒流模式，流速为 1.5 mL/min；电子轰击电离源（EI），离子源温度 230℃，接口（传输线）温度 280℃，质量分析器温度 150℃，选择离子监测模式（SIM），电子倍增器检测电压 1000 V。

选择离子扫（SIM）参数见附 A

基底加标 SIM 图谱、加标回收率 SIM 图谱、空白样品 SIM 图谱见附 B

3. 加标回收与讨论

3.1 29 种农药都的加标回收率详见表 3.1

3.2 部分目标物有基质增强效果，所以本实验用基底加标（R4）来指示基质效应，并用 R/R4 来计算得到回收率（其中 R 代表加标回收率样品，R4 代表基质加标样品）。加标浓度在 0.5mg/kg 时，回收率在 80~110%之间，除了 p,p'-DDD 与 o,p'-DDT 其他目标物的 RSD 小于 10%(n=3)，能够满足 NY 761 对结果控制的要求。

3.3 p,p'-DDD 与 o,p'-DDT 无法完全分离，所以造成这两种目标物的相对标准偏差较大的主要原因，可以用柱效更高的色谱柱来解决。

3.4 在将乙腈浓缩至近干时，需要把握好浓缩程度，剩余乙腈过多会造成净化时过多的杂质被洗脱，如果蒸干过久则会极大程度的影响部分目标物的回收率，一般情况以看不到明显能够流动的乙腈为准。

3.5 洗脱液浓缩时，浓缩体积不能小于 0.5mL，否则易挥发性的农药（如六六六等）会损失，造成回收率降低。

表 3.1 加标回收率（0.5μ g/g，%）

序号	化合物	R1	R2	R3	Avg	RSD
1	α-六六六	107.1	99.4	102.7	103.0	3.9
2	六氯苯	94.4	86.1	102.1	94.2	8.0
3	阿特拉津	104.7	98.5	98.1	100.4	3.7
4	β-六六六	112.9	105.7	101.3	106.6	5.9
5	δ-六六六	110.5	103.1	101.2	104.9	4.9
6	γ-六六六	109.7	102.4	102.8	105.0	4.1
7	乙烯菌核利	103.4	104.0	100.9	102.8	1.6
8	七氯	103.7	97.4	103.5	101.5	3.6
9	艾氏剂	99.5	94.3	101.6	98.5	3.8
10	三唑酮	103.6	97.5	93.2	98.1	5.2
11	腐霉利	103.5	101.7	103.6	103.0	1.1
12	丁草胺	102.0	101.2	108.6	103.9	4.1
13	α-硫丹	106.8	102.5	101.8	103.7	2.7
14	p,p'-DDD	97.2	95.2	65.0	85.8	18.1
15	狄氏剂	105.4	101.4	101.1	102.6	2.4
16	异狄氏剂	100.7	96.8	104.8	100.8	4.0
17	β-硫丹	107.2	105.3	104.0	105.5	1.6
18	p,p'-DDE	101.0	101.8	99.5	100.8	1.2
19	p,p'-DDT	81.5	80.3	85.1	82.3	2.5
20	o,p'-DDT	106.1	79.0	96.0	93.7	13.7
21	异菌脲	90.5	89.0	87.2	88.9	1.6
22	胺菊酯	89.9	96.0	84.4	90.1	5.8
23	甲氰菊酯	97.3	99.4	110.6	102.4	7.2
24	氯菊酯	98.4	96.5	105.7	100.2	4.9
25	氟氯氰菊酯	104.3	107.1	107.3	106.2	1.7
26	氯氰菊酯	97.3	99.4	100.6	99.1	1.7
27	氟戊氰菊酯	93.0	94.2	109.2	98.8	9.0
28	氰戊菊酯	95.9	95.8	106.4	99.4	6.1
29	溴氰菊酯	101.5	105.0	107.6	104.7	3.0

4. 结论

参考《NY/T761-2008 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》检测蔬菜莴苣中的 29 种农药残留，应用睿科

Fotector-06C 全最自动固相萃取仪, Florisil 柱净化, 80~110%之间, 除了 p,p'-DDD 与 o,p'-DDT 其他目
 气相色谱-质谱联用仪检测, 外标法定量, 回收率在 标物的 RSD 小于 10%, 能够准确有效地测定。

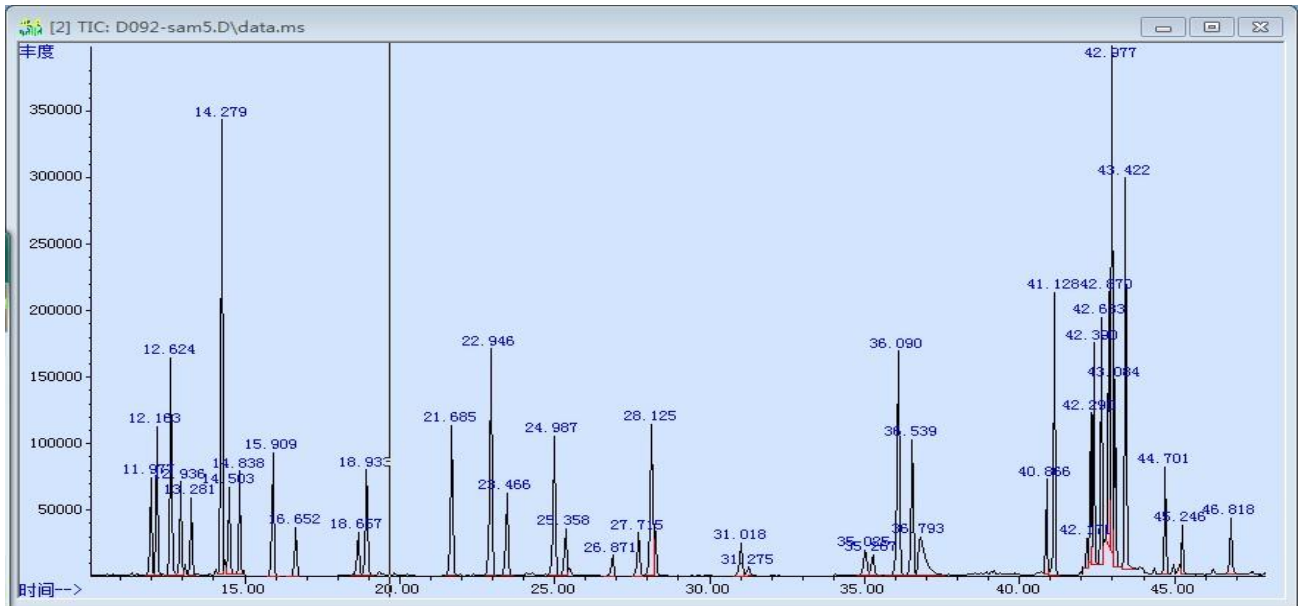
附 A: 气相色谱-质谱联用仪选择离子监测参数

表 A GC/MS 参数

名称	英文	保留时间	分子量	定量离子	离子 2	离子 3
p,p'-DDE	p,p'-DDD	24.987	318	246	318	248
p'p-DDT	p'p-DDT	31.018	352	235	237	165
p,p'-DDD	p,p'-DDE	28.125	316	235	237	165
o'p-DDT	o'p-DDT	28.239	352	235	237	165
六氯苯	Hexachloro-Benzene	12.163	282	284	286	282
α-六六六	alpha-HCH	11.977	288	181	183	219
β-六六六	beta-HCH	12.936	288	181	183	219
δ-六六六	π-Lindane	13.281	288	181	183	219
γ-六六六	Lindane	14.503	288	181	183	219
狄氏剂	Dieldrin	25.353	378	263	277	265
七氯	Heptachlor	16.652	370	100	272	237
艾氏剂	Aldrin	18.657	362	263	261	265
异狄氏剂	Endrin	26.871	378	263	281	265
α-硫丹	Endosulfan I	23.466	404	237	241	239
β-硫丹	Endosulfan II	27.715	404	195	237	241
氯菊酯	Permethrin	40.864、41.128	390	183	165	163
氟氯氰菊酯	Cyfluthrin	42.29、42.39	433	199	163	206
氟氰戊菊酯	Tau-fluvalinate	43.422	502	199	157	181
胺菊酯	Tetramethrin	35.267、36.09	331	164	123	165
甲氰菊酯	Fenpropathrin	36.539	349	181	265	280
氰戊菊酯	Phenvalerate	44.701、45.246	419	125	167	181
溴氰菊酯	Deltamethrin	46.818	503	181	253	251
氯氰菊酯	Cypermethrin	42.874、42.633 42.977、43.084	415	163	181	165
阿特拉津	Atrazine	12.62	215	200	215	202
异菌脲	Iprodione	35.021	329	314	187	244
乙烯菌核利	Vinclozolin	15.509	285	212	198	285
三唑酮	Triadimefon	18.933	293	208	181	128
腐霉利	Procymidone	21.685	283	283	98	285
丁草胺	Machette	22.946	311	176	160	188

附 B: 基底加标 SIM 质谱图、加标回收率 SIM 质谱图、空白样品 SIM 质谱图

图 B.1 基底加标-标准图谱 (1 μ g/g)



1: α -六六六 11.977	8: 七氯 16.652	15: 狄氏剂 25.358	22: 胺菊酯 35.267、36.09	28: 氟戊菊酯 44.701、
2: 六氯苯 12.163	9: 艾氏剂 18.657	16: 异狄氏剂 26.871	23: 甲氰菊酯 36.539	45.246、
3: 阿特拉津 12.624	10: 三唑酮 18.933	17: β -硫丹 27.715	24: 氯菊酯 40.866、41.128	29: 溴氧菊酯 46.81
4: β -六六六 12.936	11: 腐霉利 21.685	18: p,p'-DDD 28.125	25: 氟氧菊酯 42.29、42.39、	
5: γ -六六六 13.281	12: 丁草胺 22.946	19: o,p'-DDT 28.239	26: 氯氧菊酯 42.87、42.633	
6: δ -六六六 14.503	13: α -硫丹 23.466	20: p,p'-DDT 31.018	氯氧菊酯 42.977、43.084	
7: 乙烯菌核利 15.909	14: p,p'-DDE 24.987	21: 异菌脲 35.025	27: 氟氧菊酯 43.422	

图 B.2 加标回收率图谱 (0.5mg/kg)

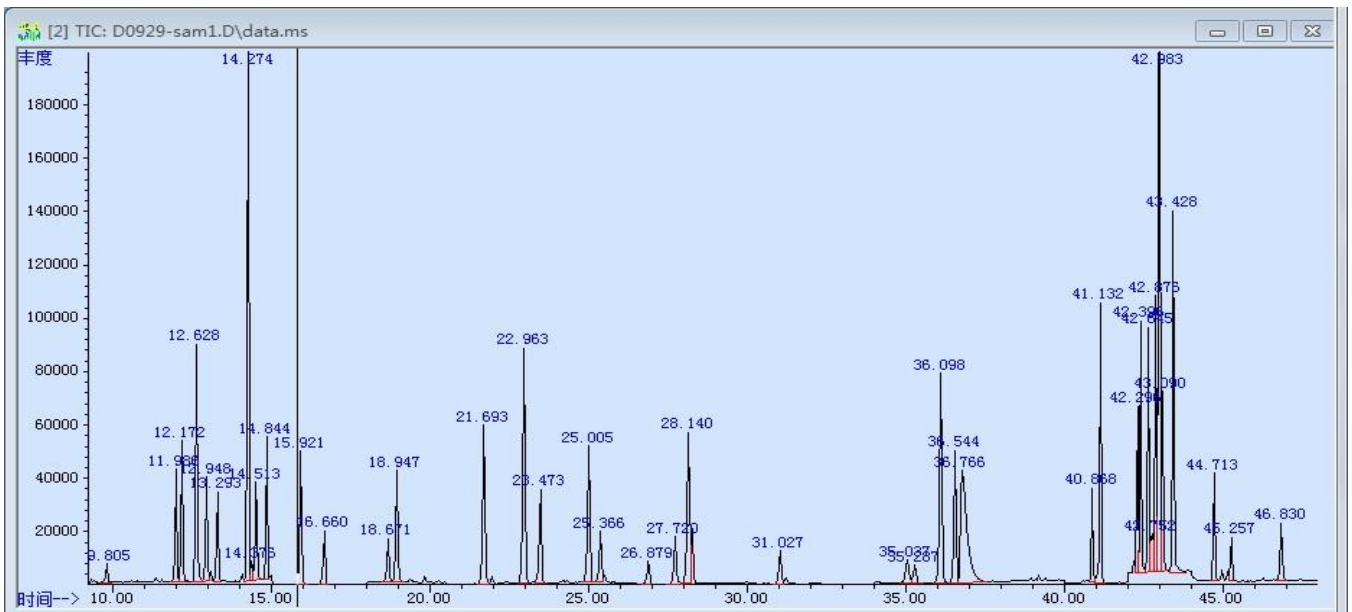


图 B.3 空白基质图谱

