

# 蔬菜中拟除虫菊酯类杀虫剂多残留气相色谱检测方法

郑永权 姚建仁 赵 静 焦淑贞 王政国

(中国农业科学院植物保护研究所 北京 100094)

**摘要** 本文介绍了6种拟除虫菊酯杀虫剂在蔬菜中的双柱单检测器多残留分析方法。样品用丙酮提取,弗罗里硅土净化,气相色谱电子捕获检测器定量测定。经对黄瓜、番茄、大白菜、青椒进行添加回收率试验,其回收率在87.6%~105.1%之间,变异系数1.2~7.2%,最低检出浓度0.001~0.10mg/kg。

**关键词** 气相色谱,拟除虫菊酯杀虫剂残留,蔬菜

## 1 前言

拟除虫菊酯类杀虫剂是我国目前应用最广的农药种类之一,这类农药的残留污染已引起人们的重视。本文采用双柱复检措施,探讨了拟除虫菊酯多残留分析程序,同时对6种菊酯进行定性定量分析。经在黄瓜、番茄、大白菜、青椒中三种不同浓度的添加回收率试验,证明此法简单、快速、灵敏、准确。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

**2.1.1 仪器** Varian-3700气相色谱仪,电子捕获检测器,旋转蒸发仪,组织捣碎机,层析柱,分液漏斗。

**2.1.2 试剂** 丙酮,石油醚,无水硫酸钠,乙酸乙酯,以上均为AR级。弗罗里硅土用前130℃活化4h。

### 2.2 样品的提取与净化

**2.2.1 提取** 准确称取经捣碎匀浆的蔬菜样品50g(鲜重)于250mL具塞三角瓶中,加丙酮100mL振荡提取30min,抽滤后将滤液转移到500mL分液漏斗中,加2%硫酸钠水溶液200mL,分别用50、50、25mL石油醚萃取三次。石油醚相过无水硫酸钠后收集,在45℃用旋转蒸发仪减压浓缩至2mL左右,待净化。

**2.2.2 净化** 玻璃层析柱(30cm×1.5cm i.d),底部垫上少量脱脂棉,从下至上依次装2cm无水硫酸钠、10g弗罗里硅土、2cm无水硫酸钠,轻轻敲实。用10mL石油醚预淋后,将待净化液转移到层析柱中,再用5%乙酸乙酯-石油醚80mL分三次加入淋洗,收集淋洗液,旋转蒸发浓缩并定容待测。

### 2.3 气相色谱测定

**2.3.1 基本检验** 气相色谱:Varian-3700, ECD Ni<sup>63</sup>。色谱柱为1m×3mm i.d.玻璃柱,固定液5%OV-

101,担体 Chromosorb WHP 80~100目。温度:汽化室280℃,柱温箱250℃,检测器300℃。载气:高纯氮,60mL/min。在上述条件下,6种菊酯农药得到良好分离(图1)。且保留时间短。

**2.3.2 确认检验** 仪器及检测器同2.3.1。色谱柱为2m×2mm i.d.玻璃柱,固定液1.5%OV-17+2%QF-1,担体 Chromosorb WHP 80~100目。温度,汽化室260℃,柱温箱240℃,检测器300℃。载气:高纯氮,50mL/min。在此气相色谱条件下,6种菊酯的分离效果如图2,但其保留时间较长。

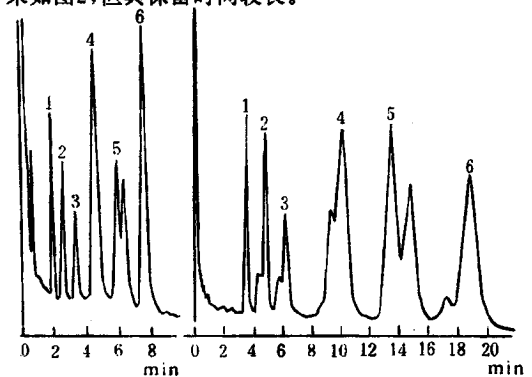


图1(左) 六种菊酯类杀虫剂在5%OV-101柱上的色谱图  
1. 甲氰菊酯, 2. 功夫, 3. 二氯苯醚菊酯, 4. 氯氰菊酯, 5. 氰戊菊酯, 6. 溴氰菊酯

图2(右) 六种菊酯类杀虫剂在1.5%OV-17+2%QF-1混合柱上的色谱图(农药编号名称同图1)

## 3 结果与讨论

### 3.1 定性与定量

采用外标法定性定量,以6种农药的混合标样作外标物。

表1 拟除虫菊酯杀虫剂在蔬菜中的添加回收率

农药名称	添加浓度 ( $\times 10^{-6}$ , W/W, 即 ppm)	黄瓜		番茄		大白菜		青椒	
		平均回 收率(%)	变异系 数(%)	平均回 收率(%)	变异系 数(%)	平均回 收率(%)	变异系 数(%)	平均回 收率(%)	变异系 数(%)
甲氧菊酯	0.5	97.2	2.9	99.5	1.8	95.2	4.3	92.0	2.5
	0.05	93.7	2.6	95.1	4.8	91.2	4.4	96.6	1.6
	0.005	101.5	7.1	97.1	7.1	101.3	6.8		
功夫	0.1	97.9	3.0	96.7	3.7	91.8	3.4	89.2	7.2
	0.01	95.8	4.1	91.2	1.3	93.2	4.0	91.3	4.6
	0.001	96.7	5.1	103.1	5.9	90.8	5.1		
二氯苯醚 菊酯	1.0	95.2	2.3	94.8	2.1	91.6	3.2	91.6	4.7
	0.1	96.9	1.4	99.7	2.8	92.9	5.4	89.9	5.4
	0.01	105.1	7.0	104.6	6.1	103.5	4.5		
氰戊菊酯	0.5	98.9	3.8	98.3	3.2	96.4	3.5	96.9	3.1
	0.05	98.4	4.9	101.2	4.5	93.0	6.1	100.3	5.9
	0.005	104.6	7.1	103.2	6.2	104.3	6.5		
溴氰菊酯	0.5	95.8	2.1	97.5	1.6	90.4	2.4	87.6	4.0
	0.05	99.6	4.5	95.7	2.6	92.0	6.2	96.4	2.2
	0.005	91.2	6.2	102.8	2.3	93.2	6.3		
氯氰菊酯	0.5	96.6	1.2	99.5	3.7	89.7	2.8	92.5	4.2
	0.05	101.7	5.1	101.3	2.0	93.1	4.0	101.2	4.7
	0.005	102.8	6.1	103.2	6.7	103.5	6.1		

### 3.2 添加回收率及变异系数

在匀浆后的蔬菜样品中加入6种菊酯农药,进行三个浓度五次重复的添加回收率试验,并设空白对照。样品按上述拟定的提取、净化、测定操作程序进行。回收率结果见表1。6种拟除虫菊酯在4种蔬菜中的添加平均回收率范围87.6~105.1%,变异系数范围1.2~7.2%,最低检测浓度范围0.001~0.10mg/kg。

由此可以看出,本文提供分析方法的最低检出浓度低于联合国规定的最大残留限量(MRL)1~2个数量级<sup>[1]</sup>。因此,该方法的灵敏度、准确度和精密度均符合残留分析要求。

### 3.3 双柱复检条件的选择

在多残留气相色谱检验中,几种农药或干扰物在同一根柱上具有相同保留时间的现象常发生,特别是对污染物不明样品更容易造成假阳性。因此,在国外对这类样品必须采用双柱单检测器或双柱双检

测器的检测结果才能得到承认<sup>[2]</sup>。本文拟定的检测程序设有基本柱用于定性和定量,确认柱用于印证。基本柱的最长保留时间(溴氰菊酯)不到9min,仅为联合国粮农组织和卫生组织推荐的4种菊酯在改良的OV-101+Carbowax 20M柱上最长保留时间(溴氰菊酯)的三分之一<sup>[3]</sup>。确认柱的分离效果更佳。一般在毛细管柱上才能分离的氯氰菊酯两个异构体,在这里也有显示。通过双柱复检技术的应用,基本上避免了漏检或误判事故的发生。

### 参考文献

- 1 梁同庭. 蔬菜中农药残留配套监测技术. 北京:北京农业大学出版社,1990:126
- 2 Ripley B D, Braun H. J AOAC. 1983;66:1084
- 3 金钦汉等译. 农药残留分析. 北京:北京大学出版社,1987:63

## Determination of Multiresidue of Pyrethroid Insecticides in Vegetables by Gas Chromatography(GC)

Zheng Yongquan, Yao Jianren, Zhao Jing, Jiao Shuzhen and Wang Zhengguo  
(Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing, 100094)

A method is reported for the determination of multiresidue of pyrethroid insecticides in vegetables by GC with two columns and one detector. The sample was extracted with acetone, cleaned up with Florisil, and determined by GC with electron capture detector. Recoveries of fenpropathrin, cyhalothrin, permethrin, cypermethrin, fenvalerate and deltamethrin from cucumber, tomato, Chinese cabbage and green pepper were in the range of 87.6~105.1%. Minimum detectable concentrations were 0.001~0.1mg/kg.

**Key words** gas chromatography, pyrethroid insecticide residues, vegetables