

水果中有机磷农药多残留快速检测方法的比较研究

张玉廷, 郑虎哲*, 崔春兰, 刘艳 (辽宁农业职业技术学院, 辽宁营口115009)

摘要 以丙酮、二氯甲烷以及乙腈等作为提取剂, 比较了国标法和CDFA MRSM法对水果中有机磷农药的提取效率和回收率, 提取液用气相色谱仪-火焰光度检测器进行定性、定量分析。结果表明, 采用国标法测定农药的平均回收率为82.3%~90.2%, 变异系数为3%~9%; 采用CDFA MRSM法测定农药的平均回收率为79.3%~88.7%, 变异系数为4%~11%。说明2种方法准确度与精密度较好, 均符合农药残留量分析的基本要求。

关键词 农药多残留; 气相色谱; 有机磷农药; 固相萃取

中图分类号 S481+.8 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2006)23-6233-02

Comparison of CDFA MRSM and GB/T 5009 Method in the Determination of Organophosphor Pesticides in Fruit

ZHANG Yu ting et al (Liaoning Agricultural Vocation Technical College, Yingkou, Liaoning 115009)

Abstract A testing method of multiresidue for the analysis of organophosphor pesticides in fruit with different extraction techniques was developed. The method is based on GB/T 5009 and CDFA MRSM (California Department of Food and Agency-Multiresidue Screen Method). Residues were determined with gas chromatography and Flame Photometric Detection (FPD). In the result, the recoveries in fruit samples were among 82.3%~90.2% with relative C.V among 3%~9% in GB/T 5009 method, and the recoveries in fruits samples were among 79.3%~88.7% with relative C.V among 4%~11% in CDFA MRSM method, respectively. Both these methods had good recurrence.

Key words Multiresidue; Gas Chromatography; Organophosphor pesticides; Solid phase extraction

随着中国加入世贸组织, 农产品市场的全球化以及消费者对农产品关注程度的提高, 农产品中农药残留问题越来越受到人们的关注。为了保障我国人民的身体健康, 满足进出口贸易的需要, 我国从20世纪80年代初开始研究和制定各类农药残留量检测方法和限量标准, 到2003年已基本修改和制定了GB/T 5009系列的国标法。CDFA MRSM (Multi-residue Screen Method) 是目前国际贸易上主要认同的检测方法之一。因此, 在参考国际标准检测方法的基础上, 研究和比较国际标准, 特别是美国的CDFA方法与国家标准的差距, 评价2种方法的优缺点, 加强对果品农药残留限量及其检测技术国际标准的研究和利用, 尽快与国际标准接轨, 就显得日益迫切和重要。

笔者采用营口地区生产的苹果和桃作为材料, 比较以丙酮、二氯甲烷作为提取液的国标法和以乙腈作为提取液的CDFA MRSM法的有机磷农药残留量提取效果和回收率, 旨在为我国制定和完善国家检测标准提供参考。

1 材料与方 法

1.1 供试水果 苹果、桃。

1.2 试剂 提取用试剂均选用优级纯, 品种主要有丙酮、二氯甲烷、乙酸乙酯、乙腈、氯化钠、无水硫酸钠等。

1.3 农药标准品 该试验采用农药标准品, 品种为乐果、氧化乐果、马拉硫磷、甲胺磷、乙酰甲胺磷, 浓度均为100 ng/kg。

混合有机磷农药标准溶液的配制: 用浓度100 ng/kg的上述农药标准品配制成混合标准溶液, 浓度分别为0.01、0.05、0.1、0.2、0.5 ng/kg。

1.4 样品处理

1.4.1 利用国标法处理。 甲胺磷、乙酰甲胺磷残留量的提取按照GB/T 5009.103-2003的方法进行; 马拉硫磷、乐果以及氧化乐果残留量的提取按照GB/T 5009.145-2003的方法进行。

1.4.2 利用CDFA MRSM法处理。 准确称取25.00 g匀浆好的样品于250 ml具塞三角瓶中, 加入50 ml乙腈, 放入振

荡器中振荡约15 min。在100 ml具塞量筒内放7.5 g氯化钠和一铺有滤纸的漏斗, 过滤匀浆好的样品。收集40~50 ml滤液, 盖上塞子, 剧烈振荡1 min, 在室温下静置10 min, 使乙腈与水分层。准确吸取10 ml上层的乙腈相溶液, 放入100 ml茄形瓶中, 将茄形瓶放入旋转蒸发仪, 在40℃条件下蒸发近干。用丙酮多次研洗残渣, 移入15 ml离心管中, 用约3.0 ml丙酮分别多次洗茄形瓶, 并转入离心管中, 最后准确定容至5 ml。在漩涡混合器上混匀离心管中的溶液, 用0.2 μ有机滤膜过滤, 供气相色谱用。

1.5 气相色谱分离条件 气相色谱仪: Agilent 6890N (配FPD); 色谱柱: HP-5型毛细管柱, 规格为30 m×320 μm×0.32 μm; 气流: 载气为高纯氮气, 流速为3 ml/min; 进样口温度: 220℃; 检测器温度 260℃。柱温: 程序升温, 180

5 (2 min) ——— 235 (16 min)。

1.6 回收率和重复性试验 称取10~25 g匀浆后的样品, 分别向其中加入一定量的农药标准溶液, 然后再进行提取, 步骤同国标法和CDFA MRSM标准。

2 结果与分析

2.1 标准曲线及线性范围 将系列标准溶液进样, 建立质量浓度与峰面积的曲线, 发现线性关系良好, 线性范围0.01~0.20 ng/kg, 相关系数为0.992~0.995。

2.2 回收率和变异系数 该试验采用标样添加法, 在已知含量的样品中加入一定量的标准品, 在要求的色谱条件下对0.1、0.5 ng/kg 2个添加浓度进行测定, 采用国标法测定农药的平均回收率为82.3%~90.2%, 变异系数为3%~9%; 采用CDFA MRSM法测定农药的平均回收率为79.3%~88.7%, 变异系数为4%~11%(表1)。说明2种方法准确度与精密度较好, 均符合农药残留量分析的基本要求, 最低检出限为0.005 ng/kg。

3 讨论

3.1 分析仪器对检测结果的影响 残留农药的色谱检测是分析化学中最复杂的领域, 残留农药的萃取、净化技术是农药残留分析的关键。农药残留量分析需要测定各种样品

作者简介 张玉廷(1959-), 男, 辽宁朝阳人, 教授, 从事农药残留分析、仪器分析研究。* 通讯作者, E-mail: zhenghuzhe@yahoo.com.cn。

收稿日期 2006-09-09

中 $\mu\text{g/g}$ 、 ng/g , 甚至 pg/g 量级的农药和/或代谢产物及降解产物。其分析过程一般包括取样、样品处理(提取、净化和衍生化)和测量, 根据农药种类和样品基质的不同, 上述各个步骤的复杂性有所不同。色谱方法常用于样品的净化和测量, 以前多采用填充柱气相色谱法, 现在则越来越多地使用毛细管气相色谱法和高效液相色谱法, 尤其在定性分析的气相色谱/质谱法(GC/MS)中, 毛细管柱技术占绝对优势。电子捕获检测器(ECD)、火焰光度检测器(FPD)、氮磷检测器(NPD)是最常用的农药残留量分析的气相色谱检测器, 质谱检测器(MSD)则是最通用和灵敏的检测器。各种进样方式, 如分流、不分流进样技术和程序升温进样技术都已应用于农药残留分析。

表1 苹果、桃中有机磷农药的回收率及变异系数

检测 方法	农药种类	添加水平 ng/kg	苹果		桃		
			平均回收 率 %	变异系 数 %	平均回收 率 %	变异系 数 %	
国标法	乐果	0.1	86.3	6	88.6	7	
		0.5	88.8	5	90.1	9	
	氧化乐果	0.1	82.7	8	85.1	8	
		0.5	80.4	3	83.0	6	
	马拉硫磷	0.1	89.3	7	87.3	6	
		0.5	90.2	5	85.7	6	
	甲胺磷	0.1	89.3	8	87.4	4	
		0.5	85.6	5	86.7	5	
	乙酰甲胺磷	0.1	86.3	4	86.0	6	
		0.5	88.4	7	87.1	9	
	CDFA	乐果	0.1	82.4	5	84.5	11
			0.5	83.7	8	87.0	8
氧化乐果		0.1	81.1	4	82.3	6	
		0.5	79.3	6	80.7	5	
马拉硫磷		0.1	82.3	8	86.0	7	
		0.5	86.3	6	88.7	10	
甲胺磷		0.1	82.2	6	84.1	8	
		0.5	85.1	4	80.4	6	
乙酰甲胺磷		0.1	83.6	5	79.9	8	
		0.5	84.5	10	82.1	8	

3.2 提取溶剂对检测结果的影响 残留农药的提取, 就是采用适当的有机溶剂和方法, 从试样中将待测农药分离出来的过程。根据试样的状况、农药的特性、农药的代谢产物等, 选择好适宜的溶剂(或混合溶剂)是决定提取效果好坏的关键。农药残留物的提取常采用的溶剂有丙酮、乙腈、二氯甲烷及苯等。丙酮及二氯甲烷具有价格便宜、沸点低、易浓缩等特点, 现已被广泛采用。乙腈具有能与水互溶, 且能与石油醚直接分层的特点, 对各种有机磷、有机氯农药都具较好的溶解性, 而对油脂溶解很少。但乙腈有毒, 且沸点较高, 直接浓缩有困难, 同时微量乙腈也会对有机氯农药的直接测定有干扰。

3.3 萃取分离技术对检测结果的影响 目前我国农药残留分析普遍应用的萃取分离技术还是索氏抽提、振荡提取、变速捣碎法提取和超声波法提取等。国标方法存在着一些不足, 如需要的样品量大、萃取时间长、消耗大量的有机溶剂, 有的是有毒溶剂, 从而导致大量溶剂废物的产生。而残留萃取技术是制约农药残留分析速度和分析效率提高的瓶颈, 传统萃取技术无法满足食品安全性分析快速、准确的要求。20世纪80年代中后期, 国际上针对传统萃取技术的不足

发展了固相萃取(SPE)技术和超临界流体萃取技术(SFE)。固相萃取就是利用固体吸附剂将液体样品中的目标化合物吸附, 与样品的基体和干扰化合物分离, 然后再用洗脱液洗脱或加热解吸附, 达到分离和富集目标化合物的目的。固相萃取克服了液-液分配和一般柱层析的缺点, 具有高效、简便、快速、安全、重复性好和便于前处理自动化等特点, 适用于农药的多残留分析, 特别适合于进行一类化合物的分离或单个化合物的分离。

3.4 国标法和CDFA-MRSM法的比较 该试验利用简易、准确的国标法和CDFA-MRSM法提取水果中有机磷的农药残留, 得到较好的结果, 而且2种方法相比结果没有太大的出入, 得出的试验数据也在允许范围之内。通过该试验可以证明, CDFA标准检测方法完全适用于国内果品的检测, 与国标法相比, 具有简便、省时、试剂用量少等优点。

在国际上苹果农药残留限量覆盖了63种农药, 国家标准仅有37种, 其中19种农药是相同的, 还有44种农药残留限量未列入国家标准。特别是我国苹果生产中使用频率较高、用量较大的氧化乐果、多效唑、乙烯利等农药残留限量未列入标准, 这是一个很大的差距。因此, 应尽快建立和利用国际标准的检测方法, 不断扩大对外交流, 并积极开展WHO农药残留联检工作, WTO规定在食品国际贸易仲裁中采用CAC(国际食品法典委员会)规定的食品标准, 而CAC制订食品安全检测方法和限量标准所参考的数据资料主要来自发达国家的标准, 如果在学习和参考国际标准检测方法的基础上, 修改和制定符合我国实际可操作和执行的国际先进的农产品检测方法, 并与世界有关国家开展双边或多边农药残留检测实验室认证, 互相承认农残检测结果, 对促进食品出口贸易将有重要的意义。

参考文献

- [1] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.103-2003 植物性食品中甲胺磷和乙酰甲胺磷农药残留量的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [2] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.145-2003 植物性食品中有机磷和氨基甲酸酯类农药多种残留的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [3] 马恒麟, 张永刚, 赵秀华, 等. 苹果中多种农药残留气相色谱分析方法的研 究[J]. 化工环保, 1997(2): 71-72.
- [4] 王建, 林秋萍, 雷郑莉, 等. 气相色谱-质谱法测定蔬菜中有机磷杀虫剂和克百威的残留量[J]. 分析实验室, 2002, 21(3): 27-29.
- [5] A GARRIDO FRENCH, F J ARREBOLA IIE BANAS, M MATEU SAN-NCHEZ, et al. Multicomponent determination of pesticides in vegetables by gas chromatography with mass spectrometric detection and multivariate calibration [J]. Talanta, 2003(60): 765-774.
- [6] ANTONIO VALVERDE, ANA AGUILERA, MARIANO RODRIGUEZ, et al. What are we determining using gas chromatographic multiresidue methods: tralorseth or deltamethrin? [J]. Journal of Chromatography A, 2001(943): 101-111.
- [7] DDRINKA STAINBAHER, LUCJA ZUPANIC KRALJ. Multiresidue method for determination of 90 pesticides in fresh fruits and vegetables using solid phase extraction and gas chromatography mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2003(1015): 185-198.
- [8] KRUIZ L.J, SENSEMAR S.A, SCUMBATO A.S. Solid phase microextraction for herbicide determination in environmental samples [J]. Journal of Chromatography A, 2003(999): 103-121.
- [9] OLIVER BRILANDA, FLORENCE BERIRANDA, RENE SELKA, et al. Comparison of different sampling techniques for the evaluation of pesticide spray drift in apple orchards [J]. The Science of the Total Environment, 2002(288): 199-213.