

文章编号: 1001-411X(2000)04-0089-03

气相色谱法测定新鲜荔枝中“六六六”农药残留

陈玉芬, 王 平, 杨 军

(华南农业大学测试中心, 广东 广州 510642)

摘要: 用大口径毛细管柱气相色谱/电子捕获器(GC/ECD)方法测定新鲜荔枝中“六六六”4种异构体的农药残留。10 min 即可把 4 种异构体有效分离检测。 α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC 平均质量比为 47.5~124 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 标准偏差为 5.22~11.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。标样的添加回收率为 92.0%~109%, 标准曲线相关系数为 0.994~0.999。方法的最低检出限为 0.144~0.373 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

关键词: 气相色谱法; 鲜荔枝; 农药残留

中图分类号: O658

文献标识码: A

荔枝是色鲜味美的岭南佳果。由于对生长气候条件的特殊要求, 产区仅限于华南热带亚热带地区。随着贮运技术的不断完善, 近年来, 我国新鲜荔枝出口量逐年增加, 深受各国人民喜爱, 在国际市场富有竞争力。为了使荔枝以健康无害的绿色食品顺利出口各国, 除了在生产过程严格控制农药使用外, 新鲜荔枝的农药残留检测, 显得尤为重要。本文介绍新鲜荔枝中 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC 同时测定的方法。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

日本岛津 GC-9A 气相色谱仪, 配 C-R2AX 数据处理机, 电子捕获检测器; HAAKE SWB 20 振荡仪; BUCHI 011 旋转蒸发仪; Multimoulinette 组织捣碎机; 标样 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC (美国 Supelco 公司), 丙酮 (分析纯), 石油醚 (分析纯), 无水 Na_2SO_4 (分析纯), 双蒸水, 高纯 N_2 。

1.2 标准溶液配制

准确称取 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC 4 种纯样各 10.00 mg, 用丙酮溶解。混合标样溶液 A 含 α -BHC 为 90.3 $\mu\text{g}/\text{L}$, β -BHC 为 233 $\mu\text{g}/\text{L}$, γ -BHC 为 222 $\mu\text{g}/\text{L}$, δ -BHC 为 202 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

1.3 样品预处理

新鲜荔枝 1 $\text{kg}^{[1]}$, 去皮去核, 果肉用组织捣碎机捣碎, 均匀称取 10.00 g 荔枝样品于 100 mL 具塞三角瓶中, 加丙酮 15 mL, 振荡 30 min, 过滤, 用丙酮 5 mL $\times$ 3 洗涤残渣, 合并丙酮提取液于 125 mL 分液漏斗中, 加入 20 mL 石油醚, 振摇 1 min, 加入 20 mL 20 g/L 无水 Na_2SO_4 水溶液, 振荡 1 min, 静置分层, 取上层石油醚, 用 10 g 无水 Na_2SO_4 干燥, 经旋转浓缩近干, 定

容 2.00 mL, 上机进样 1 μL 。

1.4 方法精密度及回收率的测定方法

取荔枝鲜样 1 kg, 去皮去核, 果肉用组织捣碎机捣碎, 重复均匀称取 5 份, 每份 10.00 g, 按 1.3 方法提取, 结果计算得方法精密度。

取荔枝鲜样 1 kg, 去皮去核, 果肉用组织捣碎机捣碎, 重复均匀称取 6 份, 每份 10.00 g, 其中 1 份为空白, 其他 5 份添加同量标样 BHC, 按 1.3 方法提取, 由测定结果计算方法的回收率。

2 结果

2.1 BHC 的最佳色谱条件

经过优化, 用 SE-54 30 m $\times$ 0.53 mm 柱, 测定 4 种 BHC 的最佳条件是: 柱温 200 $^{\circ}\text{C}$, 检测和气化温度 300 $^{\circ}\text{C}$, 载气流速 20 mL/min, 尾吹 30 mL/min, 进样 1 μL 。标准溶液的色谱分离情况见图 1a。

(1) 线性关系 (标准工作曲线): 取混合标准溶液 A 0.20、0.40、0.60、0.80、1.00 mL 于 10.00 mL 刻度试管, 用丙酮定容至 10.00 mL, 摇匀, 上机, 进样 1 μL 。组分峰高 (h) 与含量呈线性关系, 回归方程式, α -BHC: $\rho = 0.311 + 1.64 h$, $r = 0.997$; β -BHC: $\rho = 0.133 + 4.54 h$, $r = 0.994$; γ -BHC: $\rho = 1.78 + 2.42 h$, $r = 0.996$; δ -BHC: $\rho = 0.155 + 3.24 h$, $r = 0.999$ 。

(2) 检测限: 以 2 倍噪音峰高的质量计算, “六六六”4 种异构体的检测限: α -BHC 为 0.144 $\mu\text{g}/\text{kg}$, β -BHC 为 0.373 $\mu\text{g}/\text{kg}$, γ -BHC 为 0.355 $\mu\text{g}/\text{kg}$, δ -BHC 为 0.323 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.2 农药残留量的计算公式

用外标法计算^[1]。

$$\text{荔枝中 } w(\text{BHC}) = \frac{h \times \rho_{\text{标}} \times V}{h_{\text{标}} \times m} \times 1000 \quad ,$$

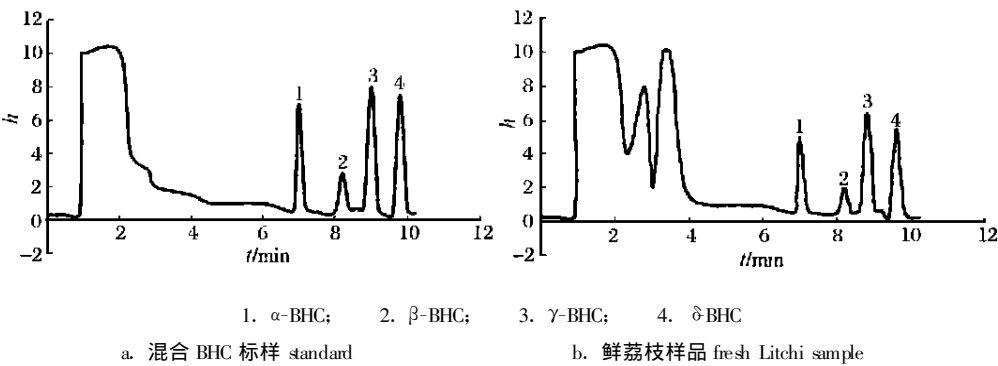


图 1 色谱图

Fig. 1 Chromatograms of BHC

式中： h 为样品色谱峰高， $\rho_{\text{标}}$ 为标样质量浓度 ($\mu\text{g/mL}$)， V 为待测溶液体积 2.00 mL， $h_{\text{标}}$ 为样品色谱峰高， m 为荔枝样品质量 10.00 g.

2.3 色谱条件的优化

(1) 色谱柱的选择：农药残留分析一般多选用填充柱^[1]，因为填充柱可承受较大的进样量 (1~5 μL)，对杂质的承受能力也大些，但柱子的分离能力较低。鲜荔枝样品提取液，除了含微量的 BHC，杂质占绝大多数，且成分较多，分别试用 $w=3\%$ 的 SE-30，2 m $\times$ 3 mm； $w=3\%$ 的 OV-17，1 m $\times$ 3 mm 填充柱分离检测，发现杂质与 BHC 不能分离，干扰组分检测。所以，选用大口径毛细管柱 SE-54，30 m $\times$ 0.53 mm，液膜厚度 1.0 μm ，它的高柱效不但使 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC 4 种异构体完全分离，而且杂质峰也完全分开，见图 1b。宽口 (0.53 mm) 厚液膜 (1.0 μm) 使柱子对样品的承载能力增大，10.00 g 鲜荔枝样品经处理定容 2.00 mL，每次进样 1.0 μL ，连续进样 100 次，未发现基线异常或柱效降低。

同时，为了尽量减少样品杂质对色谱柱和检测器的污染，采用了一系列相应措施：(a) 分流进样，分流比 1:30。(b) 清洗气化室内垫管，样品中难挥发组分积留在内垫管中，受热呈黑色粘稠物，用丙酮浸泡 15 min，超声波清洗 5 min。(c) 在 350 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 ECD 检测器，工作温度 300 $^{\circ}\text{C}$ ，能防止化合物污染检测器，使基线平稳，降低噪音，最低检测限达 0.1~0.3 $\mu\text{g/kg}$ 。所以，采用大口径毛细管柱，能有效地分离检测鲜荔枝中“六六六”4 种异构体的残留量。

(2) 载气流速的选择：载气 N_2 流速对色谱分离的影响见图 2 曲线，实验表明，载气流速在 20~40 mL/min 时， α -BHC 与 β -BHC， γ -BHC 与 δ -BHC 的 R (分离度) > 1.0 ，而 β -BHC 与 γ -BHC 在流速为 20 mL/min 时 $R > 1.0$ ，所以，载气的流速选择 20 mL/min，则 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC 完全分离。

(3) 柱温的选择：柱温变化对物质分离的影响见图 3 曲线，柱温增大，能加快分析速度。实验表明，最佳柱温 200~205 $^{\circ}\text{C}$ ，能使 4 种化合物有效分离 ($R > 1$)。分析周期 10 min。

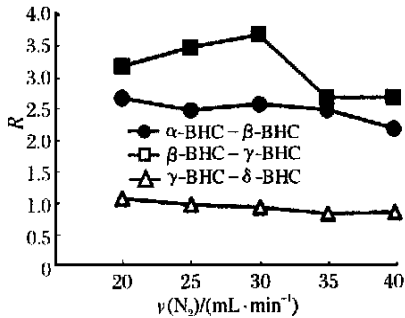


图 2 载气流速对分离度影响

Fig. 2 The effect of different N_2 flow rate on the resolution of peaks

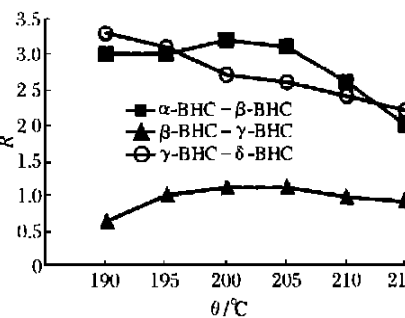


图 3 分离度与柱温关系

Fig. 3 The effect of different Col on the resolution of peaks

2.4 萃取条件的选择

用乙酸乙酯作萃取，BHC 的回收率约 30%，即乙酸乙酯提取 BHC 不完全。而用丙酮，一次即可完全提取，但有糖杂质的干扰，用石油醚反萃取，并用 20 g/L 无水 Na_2SO_4 水溶液 20 mL 洗涤，即可去除糖分，BHC 的回收率达到要求。

2.5 方法的精密度和回收率

方法的精密度和回收率计算结果见表 1、2

2.6 应用

用该方法检测市售荔枝，“家乐福”公司出口的

妃子笑荔枝以及荔枝果园土样, 结果见表 3.

表 1 方法精密度

Tab. 1 Determination of precision

农药	$\bar{w}$	SD	CV
pesticide	$/(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	$/(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	$/\%$
α -BHC	47.5	5.22	11.00
β -BHC	124	8.84	7.13
γ -BHC	109	11.8	10.80
δ -BHC	100	10.9	10.90

表 2 方法回收率

Tab. 2 Results of recovery

农药	添加量 spiked	实测值	回收率	SD	CV
pesticide	mass ratio	found $n=5$	results	SD	CV
	$/(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	$/(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	$/\%$	$/(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	$/\%$
α -BHC	21.3	20.8	97.6	2.30	11.10
β -BHC	21.7	23.6	109.0	3.81	16.10
γ -BHC	19.6	20.8	106.0	1.92	9.23
δ -BHC	23.8	21.9	92.0	1.00	4.56

表 3 样品结果¹⁾

Tab. 3 Experimental results

样 品 sample	$w/(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$			
	α -BHC	β -BHC	γ -BHC	δ -BHC
妃子笑 1 Feizixiao Litchi 1	nd.	0.4	nd.	nd.
黑叶 1 Heiye Litchi 1	nd.	2.0	nd.	nd.
黑叶 2 Heiye Litchi 2	nd.	nd.	nd.	nd.
妃子笑 2 Feizixiao Litchi 2	nd.	24.0	nd.	nd.
果园土样 soil of garden	nd.	47.0	nd.	nd.

1) nd. 未检出

3 结论

对新鲜荔枝所含 4 种“六六六”农药残留量的测定, 用毛细管柱 SE-54 30 m×0.53 mm 气相色谱/电子捕获器能有效地分离测定, 样品的预处理简单, 分析快速.

参考文献:

[1] 中国预防医学科学院营养与食品卫生研究所. GB/T5009.19—1996. 食品中六六六、滴滴涕残留量的测定[S]. 1997. 北京: 中国标准出版社.

[2] 邵俊杰. 食品分析大全: 第一卷[M]. 北京: 高等教育出版社, 1997. 60, 300

Determination of BHC Residues in Fresh Litchi by Gas Chromatography

CHENG Yu-fen, WANG Ping, YANG Jun

(Analysis and Instrumentation Centre, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China)

Abstract: The α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC residues in fresh Litchi have been determined by wide bore capillary gas chromatography/electron capture detector (GC/ECD). The method is simple, fast and sensitive. When the average mass concentration of four BHC ranged from 47.5 ~ 124.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, the standard deviation, the coefficient of variation, the recovery and the detection limits ranged from 5.22 ~ 11.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 7.13% ~ 11.0%, 92.0% ~ 109% and 0.144 ~ 0.375 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. The correlation coefficients of calibration curve were 0.994 ~ 0.999.

Key words: gas chromatography; fresh Litchi; BHC residues

【责任编辑 柴 焰】