

气相色谱法测定食品中含卤素类农药残留方法探讨

赵霞*

(瓦房店市疾病预防控制中心, 大连 116300)

摘要: **目的** 建立一种用于测定食品中含卤素类农药残留的气相色谱方法。**方法** 采用气相色谱法测定食品中含卤素类农药残留方法, 前期需处理样品, 包括称量、粉碎、萃取、过滤和旋转蒸发等步骤, 之后配制农药标准物质储备液, 绘制标准曲线, 最后通过加标回收率检测评估方法准确性。**结果** 结果显示气相色谱法具有较好的线性关系, 且灵敏度满足测定要求; 该方法对不同卤素类农药的加标回收率高, 均大于 85%。**结论** 本研究方法的检测准确性高, 具有高分辨率、高灵敏度、高选择性和快速分析等优势, 适用于含卤素类农药残留的测定, 能够满足快速测定的要求。

关键词: 食品检测; 气相色谱法; 含卤素类; 农药残留方法

0 引言

食品安全领域中农药残留问题始终备受关注。农药是农业生产的重要组成部分, 其合理应用对于保障农作物的产量和质量作用显著。但是不当使用或滥用农药通常会导致食品中农药残留超标, 甚至威胁人体健康。其中, 含卤素类农药的化学性质特殊, 应用范围广泛, 其残留问题也十分突出。因此加强对农药残留检测方法的研究具有重要意义, 是保障食品安全的主要措施。气相色谱法是一种分离分析技术, 在农药残留检测中常用, 具有高效、高速、高灵敏度和选择性好等优势, 能够满足复杂样品中农药残留分析和检测要求^[1]。对于含卤素类农药, 由于其化学结构和性质特殊, 气相色谱法能够通过选择合适的色谱柱和检测器, 满足高效、准确检测要求^[2]。具体应用过程中, 气相色谱法主要包括定性与定量两种分析模式。前者通常需要具体的应用条件, 需要全面比较和分析不同组分中的重要数值。使用该方法能够避免固定液用量等因素对测定结果的影响, 进而保证定性分析的准确性^[3]。本文旨在深入研究并优化基于电子捕获检测器的气相色谱法, 以实现食品中含卤素类农药残留的高效、准确检测。通过构建并优化一套适用于含卤素类农药的气相色谱检测体系, 包括选择合适的色谱柱、优化检测条件及确定最佳的样品前处理流程, 以及实验验证该检测方法的准确性来确保其能够满足复杂食品样品中含卤素类农药残留的检测需求^[4-5]。将优化后的方法应用于实际食品样品的检测中, 评估其在食品安全检测领域的实际应用效果, 并探

讨其潜在的应用价值。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

实验仪器选用气相色谱仪(型号 GC2010, 岛津公司生产), 同时配备电子天平(岛津公司生产)、蒸发仪(德国 IKA 公司生产)等其他仪器; 实验所用试剂包括二氯甲烷、丙酮等, 均属于色谱纯(中国计量科学研究院标准物质研究与管理中心), 在农药溶液标准物质选择方面, 选择 10 种标准物质。

1.2 方法

1.2.1 前期处理工作

气相色谱法是常用的一种检测手段, 具体检测过程中, 主要将惰性气体作为流动相, 将待测物放入色谱柱和检测仪器中, 对物质进行分离和检测, 这能够有效测定气体和液体成分。气相色谱法具有较高的分辨率, 且效率高, 因此极具应用优势^[6]。使用该方法能够满足液态、固液混合等性质复杂物质的测定, 不仅操作便捷, 而且结果的准确度高^[2]。

在前期处理的过程中, 称量待测样品, 重量为 100 g, 将样品粉碎制浆处理; 选择匀浆 10 g, 放置在锥形瓶中, 并放入 50 mL 的丙酮, 超声波萃取、过滤处理; 之后在相同条件下进行 2 次萃取, 将萃取液合并, 加入 30 g 无水硫酸钠; 待样品干燥后, 采用 50 mL 的二氯甲烷进行 3 次萃取, 在适宜温度条件下旋转蒸发, 直至干燥; 最后加入 1 mL 的二氯甲烷进行溶解和过滤, 为仪器分析做好准备。在前期处理工作中, 超声波萃

* 通信作者: 赵霞, 副主任, 卫生技术人员, 研究方向为理化检验技术。E-mail: qxhcy456@163.com

取的时间、温度及过滤材料的选择都需经过细致优化,以确保农药残留能够充分且高效地提取出来,同时减少基质效应对检测结果的干扰^[7]。此外,旋转蒸发过程中的温度控制是一项关键技术。过高的温度可能导致目标化合物的分解或损失;而过低的温度则会延长处理时间,增加实验成本^[8]。

在气相色谱法测定食品含卤素类农药残留的过程中,样品的前处理步骤对于最终结果的准确性至关重要。除上述提到的超声波萃取、过滤和旋转蒸发等步骤外,还需要注意一些其他的细节问题。例如,匀浆处理时应确保样品的均匀性和代表性,以避免样品分布不均而导致的检测结果偏差。此外,在加入无水硫酸钠进行干燥处理时,应充分搅拌以确保样品中的水分被完全吸收,从而避免水分对检测结果的影响。旋转蒸发过程中,除温度控制外,还需要注意蒸发器的选择和操作。应选择具有适当蒸发面积和高效热传递性能的蒸发器,以确保样品能够迅速且均匀地蒸发。同时,操作过程中应定期清洗和检查蒸发器,以避免污染导致的检测结果异常。仪器分析前需要对样品进行准确的定量和定性分析。这需要使用合适的色谱柱和检测器,并根据农药的特性和含量范围选择合适的检测条件和参数。同时,需要对仪器进行定期的维护和校准,以确保其准确性和可靠性。这些措施可以进一步提高气相色谱法测定食品中卤素类农药残留的准确性和可靠性。

1.2.2 农药标准物质储备液的配制

严格按照相关规范要求和国家标准进行配制,选择10种标准物质各10 mg,采用二氯甲烷进行溶解和稀释处理,将每种物质配制成10 μg/mL的溶液。农药标准物质储备液的配制环节应严格遵守规范操作流程,使用精确的分析天平进行称量,并采用高纯度的溶剂进行溶解和稀释,这是确保标准曲线准确性和可靠性的基础。标准曲线的绘制不仅反映了检测方法的线性范围,还是后续定量分析的依据^[9]。

1.2.3 绘制标准曲线

选择适量的标准物质储备液,分别采用二氯甲烷稀释制成不同浓度的溶液,包括0.02、0.5、1.5、2.0 μg/mL的曲线溶液。对不同标准曲线溶液进行准确量取,分别量取1.0 μL,在设定的色谱条件下进行分析。同时,将横坐标设定为标准物质浓度,纵坐标设定为峰面积,明确标准曲线^[10]。除此之外,实验操作过程中需要注意仪器参数的合理设定,保证温度、进样量等参数合理。

1.2.4 加标回收率的检测

在加标回收率的检测中,通过向已知无农药残留的样品中加入一定量的标准物质,再按照相同的处理流程进行检测,可以评估方法的回收效率和准确性^[11]。选取食品样品中加入适量的标准物质储备液,并根据样品处理规程进行实验,在所设定

的色谱条件下进行分析和检测,对加标回收率进行计算^[12]。

2 结果与分析

不同农药的标准曲线、检测限和定量限的检测结果如表1所示。结果显示该方法具有较好的线性关系,且灵敏度满足测定要求。在前期处理的过程中,对称量、粉碎制浆、萃取、过滤和旋转蒸发等步骤进行了细致优化。称量待测样品后进行粉碎等一系列处理,之后将匀浆放置于锥形瓶中,加入适量丙酮进行超声波萃取、过滤等处理。条件相同的情况下进行2次萃取,合并萃取液,并加入适量无水硫酸钠进一步干燥处理。之后采用适量二氯甲烷进行多次萃取,在适应温度条件下旋转蒸发,待干燥后加入二氯甲烷进一步处理,为后续分析夯实基础。通过优化前处理条件、色谱条件,关注超声波萃取的时间、温度及过滤材料的选择,以确保农药残留能够充分且高效地提取出来,同时减少基质效应对检测结果的干扰。经过实验验证,发现当超声波萃取的温度设定为40°C,并且萃取时间控制在30 min时,农药残留的提取率达到了最高水平。这一条件下,不仅农药残留能够充分溶解于萃取溶剂中,而且提取效率稳定,重复性良好。另外,旋转蒸发过程中的温度控制是一项关键技术。通过反复试验和数据分析,确定了最优的萃取时间、温度及旋转蒸发的温度条件,提高了方法的灵敏度和准确性。

表1 标准物质的曲线、检测限及定量限检测结果

名称	线性方程	r^2	检出限 (μg/mL)	定量限 (μg/mL)
甲体六六六	$y=335720.2x-730.1$	0.9982	0.004	0.012
乙体六六六	$y=131532.5x-1362.9$	0.9991	0.006	0.018
丙体六六六	$y=218316.2x-328.3$	0.9990	0.009	0.027
丁体六六六	$y=265792.3x-185.3$	0.9997	0.011	0.033
p,p'-DDT	$y=313697.5x-3623.9$	0.9995	0.009	0.027
o,p'-DDT	$y=217016.2x+1283.9$	0.9993	0.010	0.030
百菌清	$y=6579.2x-385.3$	0.9968	0.010	0.030
三唑酮	$y=95325.6x-1962.9$	0.9995	0.008	0.024
氯氰菊酯	$y=25792.1x-328.3$	0.9971	0.011	0.033
氯氟氰菊酯	$y=112053.5x-1362.9$	0.9992	0.039	0.117

加标回收率的测定结果如表2所示。通过结果可知,该方法对不同卤素类农药的加标回收率高,均大于85%,提示该方法的检测准确性高。

表2 含卤素农药的加标回收率检测结果

含卤素类农药	样品结果 (mg/kg)	加标结果 (mg/kg)	加标理论值 (mg/kg)	回收率 (%)
甲体六六六	0.010	0.1	0.104	91.00
乙体六六六	0	0.1	0.086	86.00
丙体六六六	0	0.1	0.089	89.00
丁体六六六	0	0.1	0.087	87.00
p,p'-DDT	0	0.1	0.093	93.00
o,p'-DDT	0	0.1	0.097	97.00
百菌清	0	0.1	0.092	92.00
三唑酮	0	0.1	0.095	95.00
氯氰菊酯	0	0.1	0.098	98.00
氯氟氰菊酯	0	0.1	0.101	101.00

3 讨论与结论

本研究采用气相色谱法,结合细致优化的前期处理步骤和色谱条件,对多种农药残留进行了有效的检测和定量分析。通过选用高性能的气相色谱仪及其他配套仪器,确保了实验的精确性和可靠性。实验所用试剂均为色谱纯,购自权威机构,进一步保障了实验结果的准确性。在前期处理工作中,对称量、粉碎制浆、萃取、过滤和旋转蒸发等步骤进行了深入优化。通过细致调整超声波萃取的时间、温度及过滤材料的选择,成功提高了农药残留的提取效率,并减少了基质效应对检测结果的干扰。旋转蒸发过程中的温度控制也得到了精确调控,避免了目标化合物的分解或损失,从而确保了实验数据的准确性和可重复性。实验结果显示,该方法对不同农药具有较好的线性关系,且灵敏度满足测定要求。标准曲线的绘制和检测限、定量限的确定,为后续定量分析提供了可靠依据。通过加标回收率的检测,进一步验证了该方法的准确性和可靠性。不同卤素类农药的加标回收率均高于85%。可能的原因在于,优化后的前处理步骤和色谱条件更有效地减少了干扰物质的干扰,提高了目标化合物的提取效率和分离度。针对不同类型的食品样品,进一步优化前处理步骤,如调整萃取溶液种类和比例、改进净化技术等,是提升检测通用性和适应性的关键。同时,高性能的仪器设备和精确的试剂选择为实验结果的准确性提供了有力保障。通过标准化操作流程和严格质量控制措施,可以确保实验数据的可追溯性和可比性。本研究发现,不同农药的加标回收率存在差异。这可能与农药的化学性质、结构特点及其在样

品中的存在状态有关。未来发展阶段,随着科技的进步和检测技术的发展,必然会涌现出更多、更先进的检测方法,为食品安全领域提供可靠的技术支持。另外,随着食品安全标准的不断提高和消费者健康意识的增强,农药残留检测技术的研发和应用会得到更多重视,为食品产业的可持续发展提供支持。

参考文献

- [1] 陈莹,白昕,王雅辉,等.气相色谱法测定固定污染源废气中氯甲基甲醚和二氯甲基醚的研究[J].中国环境监测,2023,39(01):198-205.
- [2] 周旭平,杨开放,田芳.加速溶剂萃取-固相柱净化-气相色谱法测定土壤中18种多氯联苯[J].化学研究与应用,2023,35(04):968-974.
- [3] 操江飞,谢春生,李志安,等.碳气凝胶分散固相萃取-气相色谱法检测蔬果中有机磷农药残留[J].食品科学,2023,44(20):387-392.
- [4] 刘腾飞,张丽,杨代凤,等.气相色谱法测定茶鲜叶中4种有机磷农药残留量的不确定度分析[J].食品工业科技,2023,44(01):323-331.
- [5] 李芳芳,王艳丽,李洁,等.分散液液微萃取/气相色谱法检测植物油中11种有机磷农药残留[J].食品与发酵工业,2023,49(20):294-299.
- [6] 徐杰伟.利用气相色谱法检测蔬菜水果中农药残留的方法[J].农经,2023,(08):57-59.
- [7] 王记鲁,刘跃,田雨,等.微库仑法和离子色谱法测定土壤中可吸附有机卤素[J].环境监测管理和技术,2023,35(02):51-54.
- [8] 李虹.气相色谱法测定蔬菜和水果中7种有机磷农药残留量[J].食品安全导刊,2023,(06):83-85.
- [9] 杜小强,王玉,周劝娥,等.QuEChERS-气相色谱法同时测定水果蔬菜中8种有机磷农药残留[J].中国食品药品监管,2020,(06):58-63.
- [10] 徐冰洁,刘臻,桑力青.分散固相萃取-气相色谱法测定果蔬中17种有机磷农药及其代谢物残留量[J].浙江农业科学,2023,64(05):1242-1245.
- [11] 薛丽,王尚君,张卫东,等.双柱双检测器气相色谱法测定蔬菜水果中8种有机磷农药残留量[J].农药,2022,61(03):208-211.
- [12] 邓一蕾,谢圆丰,曹倩玉,等.气相色谱法测定蔬菜中有机氯、拟除虫菊酯类农药的基质效应[J].食品安全导刊,2023,(10):76-79.