

·短篇论著·

QuEChERS和SPE固相萃取小柱联用检测农药残留前处理方法

易长文

摘要 目的 建立 QuEChERS 和 SPE 固相萃取小柱联用气相色谱法检测农残样品前处理的方法。方法 QuEChERS 和 SPE 固相萃取小柱联用,对瓜果、蔬菜进行样品的前处理,利用气相色谱法进行农药残留量的检测。结果 四种农药残留阿特拉津、 γ -BHC、百菌清、顺式氯菊酯的回收率为 78.4%~87.4%,RSD 为 2.95%~7.23%。结论 该方法净化效果好,能有效的延长色谱设备的使用寿命,准确度精密度较好,操作简便,消耗试剂少,稳定性高。

关键词 QuEChERS 和 SPE 固相萃取小柱联用;农药残留;前处理

中图分类号 R155 文献标识码 A 文章编号 1009-9727(2012)12-1539-03

Pretreatment of QuEChERS coupled with SPE for the determination of pesticide residue. YI Chang-wen (Hainan Provincial Center for Disease Control and Prevention, Haikou 570203, Hainan, China)

Abstract: Objective To establish a method of pretreatment of QuEChERS coupled with SPE for the determination of pesticide residue. Methods Fruit and vegetable samples were pretreated using the method of QuEChERS coupled with SPE and pesticide residues were detected by gas chromatography. Results The recoveries of four pesticide residues of atrazine, γ -BHC, chlorothalonil, and CIS permethrin were 78.4~87.4%, and RSD were 2.95~7.23%. Conclusion The proposed method possesses good purification effect and allows effectively extending the service life of chromatography equipment with the advantage of accuracy, simplicity, solvent saving and stability.

Key words QuEChERS coupled with SPE; Pesticide Residue; Pretreatment

近年随着人们安全意识的提升,农药残留已成为人们食品安全关注的焦点,如何迅速准确的检测出农作物中农药残留的含量,成为了许多专家学者研究的方向。在农药残留检测分析中^[1-3],样品净化是分析检测过程中的关键环节,其目的就是最大限度地提取目标物,把干扰降到最低、误差降到最小,所以样品前处理直接影响结果检测的准确性。目前,农药残留检测多用气相色谱法,但测定步骤繁琐,样品前处理^[4-5]复杂,干扰因素较多,不能满足大批量样品多组分的快速测定。本文采用 QuEChERS^[6-7]和 SPE 固相萃取小柱联用净化技术^[8-10],结合气相色谱法检测农药残留。以建立一种提取净化效率高,操作简便,准确性、稳定性好,消耗溶剂量少的蔬菜水果中农药残留的样品前处理方法。

1 材料与方法

1.1 仪器 7890A 气相色谱仪(美国安捷伦科技公司);SORVALL@EVOLUTION RC 低温高速离心机(美国热电公司);TE612-L 电子天平(赛多利斯科学仪器北京有限公司);IKA®T25 匀浆机(德国艾卡集团);移液器(规格 1 000 μ L,德国 eppendorf 公司);QuEChERS 分散固相萃取试剂盒(美国 Waters 公司);SPE 小柱(日本 AiSTI SCIENCE 公司)。

1.2 试剂 丙酮;甲苯;乙腈。农药标准品:阿特拉津标准溶液(国家环境保护总局标准样品研究所);

γ -BHC(GSB05-2278-2008,农业部环境保护科研监测所);百菌清(GSB05-2312-2008,农业部环境保护科研监测所);顺式氯菊酯(SB05-161-2008,农业部环境保护科研监测所)。

1.3 样品前处理

1.3.1 样品制备 蔬菜、水果样品采用对角线分割法缩分,取其可食用部位 0.5kg 左右,用匀浆机粉碎至无固型物存在,供检测用。

1.3.2 提取净化

1.3.2.1 QuEChERS 法 取样品 10g 放入 250mL 锥形瓶中,加入 10mL 水和 10mL 乙腈。摇匀后全部倒入已用 10mL 乙腈活化后的 QuEChERS 中,振摇 1min,然后把 QuEChERS 试剂管置于离心机中,以 3 000rpm 离心 5min。

1.3.2.2 SPE 小柱的活化 C18-50mgSPE 小柱用 2mL 丙酮清洗,2mL 乙腈活化;GCS-20mgSPE 小柱和 PSA-30mgSPE 小柱用 2mL 丙酮清洗,用甲苯乙腈(1:3)溶液活化。

1.3.2.3 过 SPE 柱 用移液器取离心好的 QuEChERS 试剂管乙腈层 1.0mL 加入活化后的 C18-50mgSPE 小柱,然后用 1.0mL 乙腈分三次洗 C18-50mgSPE 小柱,流出液用 10mL 试管接收,向试管中加入 0.5mL 甲苯,然后把试管里的液体加入 GCS-20mgSPE 小柱和 PSA-30mgSPE 小柱,用 1mL 甲苯乙腈(1:3)溶液洗脱

作者单位 海南省疾病预防控制中心,海南 海口 570203

作者简介 易长文(1983~),男,海口,本科,技师,主要从事理化检验工作。

后流出液定容至5mL,供GC测定。

1.4 色谱条件 色谱柱 :DB-35ms(30m×0.32mm×0.25μm) ;柱温箱升温程序 :以75℃保持0.5min,以10℃每分钟从75℃升到300℃,300℃保持2min ;进样口温度 :250℃ ;载气 :氮气(99.999%) ;流速 :2.0mL/分钟 ;检测器温度 :300℃ ;检测器 :ECD ;进样方式 :不分流进样 ;进样量 :5μL。

2 结果

2.1 方法的精密度和加标回收率 取0.5kg菠菜,用匀浆机粉碎均匀,然后取14份10g样品,其中7份加入混合标准溶液100μL,所有14份样品按QuEChERS和SPE固相萃取小柱联用(简称联用法)的实验方法操作,连续2d重复测定。计算精密度和回收率。结果表明,阿特拉津、γ-BHC、百菌清、顺式氯菊酯的加标回收率在78.4%~87.4%之间,回收好。相对标准

偏差均<10%,精密度符合方法学要求。结果见表1。

2.2 样品净化效果观察 为了证实QuEChERS和SPE固相萃取小柱联用法对样品的净化效果,我们在加标回收试验的同时,取10g样品共7份,同样分别加入混合标准溶液100μL,经QuEChERS方法处理后,直接取乙腈层5μL进样,用GC检测。计算其回收率和精密度,见表1。

表中结果表明:应用QuEChERS和SPE固相萃取小柱联用方法和仅用QuEChERS法进行样品前处理,其结果回收率和精密度均符合检测要求。但通过比较两种不同处理方法样品检测图谱(见图1、图2)可以看出,经过QuEChERS和SPE固相萃取小柱联用法处理后的样品检测图谱(图1)杂峰明显减少,表明联用法更有效去除杂质,提高净化效果。

表1 农药残留加标回收率和精密度试验结果
Table 1 The Recovery and RSD of four pesticide residues

前处理方法 Pretreatment	阿特拉津 Atrazine		γ-BHC		百菌清 Chlorothalonil		顺式氯菊酯 CIS permethrin	
	回收率 Recovery(%)	RSD(%)	回收率 Recovery(%)	RSD(%)	回收率 Recovery(%)	RSD(%)	回收率 Recovery(%)	RSD(%)
QuEChERS法 QuEChERS	88.4	3.13	82.5	5.23	79.7	6.24	74.4	2.54
联用法 QuEChERS coupled with SPE	87.4	6.33	85.6	2.95	80.3	7.23	78.4	3.18

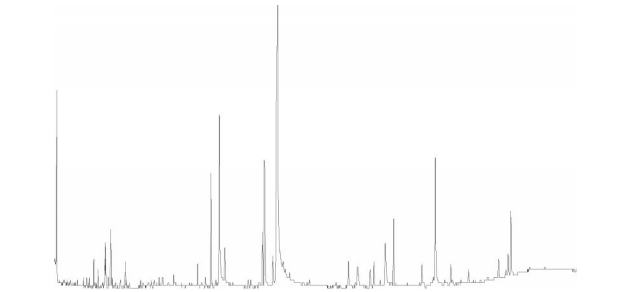


图1 经QuEChERS和SPE固相萃取小柱联用方法前处理的样品色谱图

Graph 1 Chromatogram of sample prepared by QuEChERS coupled with SPE

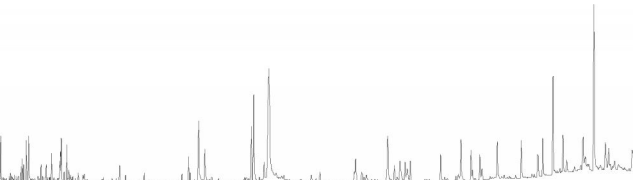


图2 经QuEChERS法前处理的样品色谱图

Graph 2 Chromatogram of sample prepared by QuEChERS

3 讨论

QuEChERS法是目前广泛应用于高含水量食物(如水果、蔬菜)中农药多残留检测样品的前处理净化技术。其虽具有回收率高、结果准确、样品容量高和非氯化溶剂使用少等优点,同时能减少试剂的消耗及

对操作人员身体健康的损害。但检测图谱(图2)显示,该法对样品中的杂质未能完全净化,易造成色谱系统的污染,缩短色谱设备的使用寿命。而GCS-20mg、PSA-30mg等SPE固相萃取小柱可以比较有效地去除样品中有机酸、色素、金属离子和酚类等物质。从检测结果(表1)及检测图谱(图1)可以得知,联用SPE固相萃取小柱能去除更多的干扰物质,净化效果好。并能更好的保护毛细管柱和检测器,免受干扰物的污染,延长其使用寿命。同时没有造成目标物质的损失,结果回收率和精密度均符合检测要求。

QuEChERS和SPE固相萃取小柱联用法对农药残留检测样品的前处理,具有操作简单、时间短、净化效果好、回收率高、精密度好等优点。是一种很实用、高效的样品前处理方法。

参考文献:

[1] GB/T19648-2005. Method for determination of 446 pesticides residues in fruits and vegetables GC-MS and LC-MS-MS[S]. (In Chinese)
(GB/T19648-2005.水果和蔬菜中446种农药多残留测定方法气相色谱-质谱和液相色谱-串联质谱法[S].)

[2] NY/T761-2008. pesticide multiresidue screen methods for determination of organophosphorus pesticide, organochlorine pesticides pyre-

(下转第1552页)

前B超检查以及术中情况而定 ①单侧的结节性甲状腺肿,腺体较大而且结节多,或结节直径>3 cm,如果对侧没发现异常,病变侧应该做甲状腺叶病变侧次全切除术或近全切除术;②单侧结节,结节较小,可以考虑做甲状腺部分切除或次全切除术;③对于双侧结节性甲状腺肿,一般情况下做双侧甲状腺次全切除术或一侧甲状腺次全切除、一侧甲状腺部分切除术。尽量清除甲状腺内微小结节,一般情况下只要细心操作探查,甲状腺结节是可以全部清除的。峡部有结节或明显增厚时均需全部切除。据文献报道^[5],结节性甲状腺肿行甲状腺次全切除术后复发率为5%,行部分切除术后复发率为3%—17%,而单纯肿物切除术后复发率为11.9%。本组患者中,有8例出现复发(5.2%),其中有4例是行单个或多发结节切除术的患者,可见单纯行肿物部分切除的复发率比较高。术后单侧喉返神经麻痹2例,于术后3~6月恢复。1例术后出现甲状旁腺功能低下,经治疗好转,随访至今均未复发。术后甲状腺功能减退2例,口服甲状腺片20~60mg 3次/d,随访至今无明显甲减、甲亢症状。根据以上结果可见手术时只要根据术中情况灵活应用正确的手术方式,效果是肯定的,全部患者未出现严

重的并发症。总的来说,笔者认为结节性甲状腺肿的手术切除,既要保留足够的甲状腺组织,又要彻底清除甲状腺内的小结节为前提。

甲状腺术后为避免复发还需注意,对于切除腺体较多的患者应连续监测T₃、T₄、TSH水平,依据激素缺乏程度,给以适量外源性甲状腺素。以有效抑制TSH的分泌,从而降低残余甲状腺组织增生程度,减少结节性甲状腺肿的复发。

参考文献:

- [1] 朱斯维. 结节性甲状腺肿的临床分析[D]. 中南大学, 2008:1-8.
- [2] 房学东, 盖宝东, 崔俊生, 等. 4453例结节性甲状腺肿临床分析[J]. 中华普通外科杂志, 2003, 18(8): 494-495.
- [3] 潘修勇, 杨进华, 张锡贵. 结节性甲状腺肿106例外科治疗分析. 河北医药, 2009, 31: 916.
- [4] 徐巍, 陈永平, 张赠礼, 等. 结节性甲状腺肿的手术方式探讨. 中华临床医学实践杂志, 2006, 5(1): 88.
- [5] Martina B, Staub JJ, Gernsmeier E. Long term follow up after thyroidectomy incidence of recurrent goiter and functional results[J]. Schweiz Med Wochenschr, 1992, 122(46): 1753-1756.

收稿日期 2012-04-19 编辑 邢翀

(上接第1540页)

- throid pesticides and carbamate pesticides in vegetables and fruits[S]. Beijing: Chinese standard Publishing House, 2008(In Chinese)
- (NY/T 761-2008 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[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.)
- [3] Liang QZ, Luo GY, Li L, et al. Determination of residuals of 31 organophosphorus and carbamate pesticide on vegetables by gas phase chromatography[J]. Chin Trop Med, 2009, 09(08): 1418-1420 (In Chinese)
 - (梁群珍, 罗光毅, 李亮, 等. 气相色谱法同时测定蔬菜有机磷和氨基甲酸酯类农药残留[J]. 中国热带医学, 2009, 09(08): 1418-1420)
 - [4] Qiang KJ. Progress in the Pesticide Residue Pretreatment and Detection Technique in Foods[J]. Value Engineering, 2010, 29(32): 157(In Chinese)
 - (强克娟. 食品中农药残留前处理及检测技术进展[J]. 价值工程, 2010, 29(32): 157)
 - [5] OYang PY, Huang ZX, Zhou JS, et al. Discussion on the processing of residual organophosphorous pesticides on vegetables[J]. Chin Trop Med, 2009, 9(4): 86(In Chinese)
 - (欧阳蒲月, 黄智璇, 周金森, 等. 蔬菜中有机磷农药残留前处理技术初探[J]. 中国热带医学, 2009, 9(4): 758-760)
 - [6] Dong J, Pan YX, Zhu LP, et al. Improvements and Applications of the QuEChERS Method in Multi-residue Analysis of 54 Pesticides in Vegetables and Fruits[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2008, 27(1): 66-69(In Chinese)
 - (董静, 潘玉香, 朱莉萍, 等. 果蔬中54种农药残留的QuEChERS/GC-MS快速分析[J]. 分析测试学报, 2008, 27(1): 66-69)
 - [7] Jiao C. QuEChERS coupled with SPE-LC-MS/GC-MS detected by the residue in tea[J]. China Food Safety, 2011(11): 36 (In Chinese)
 - (焦灿. QuEChERS方法结合固相萃取-液质联用/气质法检测茶叶中的农药残留[J]. 食品安全导刊, 2011(11): 36)
 - [8] Chen H, Wang B, Wei MY, et al. The Application of SPE-GC Method in Residue Detection of Organ Phosphorus Pesticides in Fruits and Vegetables[J]. Food science, 2004, 25(10): 236-238(In Chinese)
 - (陈浩, 王豹, 韦明元, 等. SPE-GC在水果和蔬菜有机磷农药残留分析中的应用[J]. 食品科学, 2004, 25(10): 236-238)
 - [9] Tan L, Zhan Y, Xu CQ, et al. Determination of organochlorine, pyrethroid and organophosphate pesticides in angelica by GC/MS coupled with SPE[J]. China Measurement & Testing Technology, 2010, 36(5): 45-47(In Chinese)
 - (谭镭, 詹雁, 徐超群, 等. SPE-GC/MS法测定有机氯、拟除虫菊酯和有机磷[J]. 中国测试, 2010, 36(5): 45-47)
 - [10] Zhu LM, Yang JY, Chai Y, et al. Comparison of two kinds of SPE clean-up methods in vegetable pesticide multi-residue analysis[J]. Journal of Southwest Agricultural University, 2010, 23(5): 1525-1528
 - (褚能明, 杨俊英, 柴勇, 等. 两种SPE净化方法在蔬菜农药多残留分析中的比较[J]. 西南农业学报, 2010, 23(5): 1525-1528)

收稿日期 2012-10-24 编辑 谢永慧