

植物源复杂基质中 70 种有机磷农药残留分析

周 昱, 刘艳英, 庄丽丽, 张志刚, 郑向华, 徐敦明*

(厦门出入境检验检疫局, 厦门 361026)

摘 要: **目的** 建立鲜香菇、大葱、韭菜、生姜等复杂基质中 70 种常用有机磷农药的 SPE-气质联用分析方法。**方法** 样品经乙腈提取后, 用 Envi-Carb II/PSA(石墨化炭黑/乙二胺基-N-丙基)复合小柱净化, 最后用 GC-MS 测定。**结果** 在 0.01~1.0 mg/kg 添加浓度范围内平均回收率为 60%~119%, 相对标准偏差(RSD)为 1.5%~17.8%。其中 68 种有机磷农药的定量限为 0.01 mg/kg, 灭线磷和特丁硫磷为 0.005 mg/kg。**结论** 该研究符合残留分析和各国残留限量要求, 对保障食品安全, 促进食品出口具有重要的意义。**关键词:** 固相萃取; 气质联用; 农药残留; 有机磷; 复杂基质

Determination of 70 organophosphorous pesticides in complex matrix of natural resources of plants

ZHOU Yu, LIU Yan-Ying, ZHUANG Li-Li, ZHANG Zhi-Gang, ZHENG Xiang-Hua, XU Dun-Ming*

(Xiamen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Xiamen 361026, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the detection of 70 organophosphorous pesticides in multi-matrix such as fresh mushroom, welsh onion, chinese chive, ginger by solid phase extraction(SPE)-gas chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** The samples were extracted with acetonitrile and then purified by an Envi-Carb/PSA-solid phase extraction(SPE)column. The analytes were determined by gas chromatography-mass spectrometry. **Results** The recoveries were 60%~119% at the spiked levels of 0.01 (0.005)~1.0 mg/kg and the relative standard deviations(RSDs)were in the range of 1.5%~17.8%. The limits of quantitations (LOQs) of ethoprophos and terbufos were 0.005 mg/kg and others were 0.01 mg/kg. **Conclusion** The method can meet the pesticide residue limit requirements for all countries. This method has an important significance for ensuring food safety and stimulating food export.

KEY WORDS: solid phase extraction (SPE); gas chromatography-tandem mass spectrometry; pesticide residue; organophosphorous; complex matrix

有机磷杀虫剂是一类大多数属于磷酸脂类或硫代磷酸脂类化合物, 是目前我国使用范围最广、用量最大的农药, 占农药总产量的 70%^[1,2]。另外, 由于缺乏科学用药知识等原因, 经常存在高毒、剧毒类有机磷(如甲拌磷、甲胺磷、内吸磷等)的乱用和滥用现象, 即使是毒性相对较低的有机磷(如马拉硫磷、氯硫磷、

杀螟松等)也存在用量大或采收前施药(不遵循安全间隔期)等问题, 给消费者和环境安全造成了极大危害。蔬菜、水果等农产品中的有机磷农药残留毒性问题越来越引起人们的高度重视。为了保护消费者的身体健康, 大多数国家已经制定法律, 限制有机磷农药的使用, 并且规定食物中能够允许的残留农药的限

基金项目: 厦门市科技计划项目(3502Z20092009、3502Z20102013)、国家质检总局科技计划项目(2010IK192)

Fund: Supported by the Xiamen City Science and Technology Project (3502Z20092009, 3502Z20102013) and the State Quality Inspection Administration of Science and Technology Plan Project (2010IK192)

*通讯作者: 徐敦明, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全。E-mail: xudm@xmciq.gov.cn

*Corresponding author: XU Dun-Ming, Senior Engineer, Technical Center of Xiamen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No. 2165, Haicang Jiangang Road, Xiamen 361026, China. E-mail: xudm@xmciq.gov.cn

量水平。为了保障人民的健康,扩大食品的贸易往来,有机磷农药在食品中的残留已成为农业生产实践中亟待解决的重要问题。因此,建立灵敏度高、特异性强、简便易行的有机磷农药残留检测技术迫在眉睫。

有关植物源基质中有机磷农药残留检测的研究报道^[3-6]及检测方法标准^[7-11]已有很多。唐勤学等^[12]、吴武杰等^[13]、刘辉^[14]、张艳林^[15]、张宁^[16]等对有机磷农药残留检测技术的研究进展进行了较为全面的综述。

检测方法涉及韭菜、大葱、洋葱等复杂基质的很少,能同时检测50种以上有机磷并能满足各国限量标准的检测方法几乎为零。复杂基质食品中组分种类多、含量差别大、已知信息少。这类食品中含有大量干扰分析的基质成分,从无机物到有机物,从离子型、强极性化合物到非极性化合物,从小分子物质到大分子物质,从常量级分析物到痕量级分析物,这些基质组分的存在使食品中有害物质的痕量分析及超痕量分析更为困难,能够影响最终分析测定结果的准确性。为此,我们在前人研究的基础上,建立了适合非常复杂样品基质如韭菜、大葱、洋葱等的有机磷农药多残留检测分析方法,该方法更准确、可靠、灵敏,适用于常规的检测,能够满足快速分析、准确性定量化的要求。

1 材料与方法

1.1 试剂

实验用水为去离子水;乙腈、甲苯、乙酸乙酯为色谱纯,其余均为分析纯;丙酮-甲苯混合溶剂(65:35, v/v);无水硫酸镁:550℃灼烧4 h,在干燥器内冷却至室温,贮于密封瓶中备用;氯化钠:140℃烘烤4 h,在干燥器内冷却至室温,贮于密封瓶中备用。

70种有机磷类农药标准物质,详见表1,由德国Dr.公司提供。

标准储备溶液:分别准确称取10.0 mg(按其纯度折算为100%)的各种农药标准物质于铝箔称量皿中,转移至100 mL容量瓶中,用少量丙酮溶解,并用乙酸乙酯定容至刻度,混匀,配成100 mg/mL的标准储备溶液。0℃~4℃冷藏保存,备用。

混合标准储备液:将70种有机磷农药分为4组,按照表1中的组别,根据各农药在仪器上的响应值,逐一准确吸取一定体积的同组别的单个农药储备液,分别注入同一容量瓶中,用乙酸乙酯稀释至刻度,配

制成4组农药混合标准储备溶液。

混合标准工作溶液:使用前用乙酸乙酯将混合标准储备液稀释成所需浓度的标准工作液。

1.2 仪器与设备

TQD 气相色谱-质谱联用仪(美国 Thermo 公司); DB-5MS(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)(美国 Thermo 公司); 石英毛细管柱; T18 Basic 均质器(德国 IKA 公司); HGC-24 氮吹仪(天津恒奥科技公司); ENVI-Carb 小柱(0.5 g, 3 mL, 美国 Supelco 公司); Envi-Carb/PSA 复合小柱(500 mg/500 mg/6 mL, 美国 Sigma-Aldrich/ Supelco 公司); Anke TVL-40B 低速离心机(上海安亭科学仪器厂); PP 材质带盖刻度离心管(50 mL, 上海安谱科学仪器有限公司)。

1.3 样品制备与保存

供试样品鲜香菇、大葱、韭菜、生姜购于厦门市农贸市场。从全部样品中取出有代表性样品可食部分约500 g,用捣碎机全部磨碎混合均匀,均分成两份,分别装入洁净容器中,密封,并标明标记,于-18℃以下冷冻存放。在样品制备操作过程中,应防止样品受到污染或残留物含量的变化。

1.4 样品处理

1.4.1 提取

称取均质试样10 g(精确到0.01 g),置于50 mL玻璃离心管中,加入10 mL乙腈溶液,高速均质2 min,再加入约4 g无水硫酸镁和1 g氯化钠,盖上塞子剧烈震荡2 min后,以4000 r/min的转速离心5 min,将乙腈层转移至另一50 mL离心管中,用10 mL乙腈重复提取一次,合并提取液,并浓缩至约1 mL(45℃氮吹),待净化。

1.4.2 净化

将 ENVI-Carb/PSA 小柱装在固相萃取装置上,先用5 mL丙酮-甲苯混合溶剂预淋洗小柱,保持流速约为1 mL/min。将提取液通过小柱,再用10 mL丙酮-甲苯混合溶剂洗脱,收集提取液及全部洗脱液于10 mL玻璃刻度试管中,置于40℃下氮吹至近0.5 mL,用乙酸乙酯定容至1.0 mL,供GC-MS分析。

1.5 分析条件

GC-MS 条件 色谱柱: DB-5MS(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)石英毛细管柱; 柱箱升温程序: 初始温度100℃保持0.5 min, 然后以15℃/min升温至250℃, 保持20 min; 载气: 氮气, 纯度≥99.999%, 恒流模

式, 流量为 1.0 mL/min; 进样口温度: 200 ℃; 进样量: 250 ℃; EI 离子化方式, 电子能量 70 eV。70 种有机磷农药组分的定性离子和定量离子见表 1。

表 1 70 种有机磷农药的保留时间、定量离子、定性离子及离子丰度比
Table 1 Retention time, quantitative ions, qualitative ions and ions abundance ratios of 70 organophosphorous pesticides

序号	中英文名称	保留时间 (min)	监测离子 (<i>m/z</i>)			离子丰度比
GroupI						
1	dichlorvos(敌敌畏)	9.63	109*	185	220	100: 19: 4
2	acephate(乙酰甲胺磷)	12.64	136*	94	142	100: 45: 10
3	cadusafos(硫线磷)	15.36	159*	127	270	100: 65: 9
4	dicrotophos(百治磷)	15.15	127*	193	237	100: 10: 7
5	disulfoton(乙拌磷)	16.77	88*	89	142	100: 35: 8
6	dimethoate(乐果)	16.05	87*	93	125	100: 65: 50
7	parathion-methyl(甲基对硫磷)	17.75	109*	125	263	100: 82: 30
8	chloropyrifos(毒死蜱)	18.51	97*	199	314	100: 45: 20
9	pirimiphos-ethyl(啉啉磷)	18.88	168*	318	333	100: 40: 35
10	fenthion (倍硫磷)	18.63	125*	109	278	100: 95: 70
11	propaphos(丙虫硫磷)	19.83	220*	304	262	100: 70: 35
12	phoxim(辛硫磷)	8.67	103*	130	77	100: 50: 42
13	ditalimfos(灭菌磷)	20.19	130*	148	299	100: 40: 18
14	carbofenothion(三硫磷)	21.48	157*	342	199	100: 49: 28
15	triazophos(三唑磷)	22.08	161*	162	172	100: 55: 40
16	pyridaphenthion(吡啶硫磷)	24.11	97*	199	340	100: 38: 25
17	phosmet(亚胺硫磷)	24.17	160*	161	-	100: 18
GroupII						
18	trichlorphon(敌百虫)	13.15	79*	109	145	100: 80: 25
19	ethoprophos (灭线磷)	14.81	158*	139	200	100: 55: 40
20	phorate(甲拌磷)	15.52	75*	121	260	100: 25: 5
21	omethoate (氧化乐果)	14.47	110*	156	79	100: 80: 79
22	demeton(内吸磷)	14.52/15.91	88*	89	171	100: 70: 30
23	diazinon(二嗪磷)	16.52	137*	179	304	100: 95: 30
24	dyfonate(地虫硫磷)	16.56	109*	137	246	100: 75: 50
25	iprobenfos(异稻瘟净)	17.13	91*	204	288	100: 45: 7
26	isazofos(氯唑磷)	16.83	161*	119	257	100: 87: 25
27	chlorpyrifos methyl(甲基毒死蜱)	17.62	125*	286	288	100: 86: 75
28	paraoxon(对氧磷)	18.04	109*	81	275	100: 63: 22
29	fenitrothion(杀螟硫磷)	18.29	125*	109	277	100: 87: 55
30	bromophos methyl(溴硫磷)	19.04	125*	329	331	100: 67: 90
31	bromophos ethyl(乙基溴硫磷)	19.85	97*	302	358	100: 98: 66
32	fosthiazate(噻唑磷)	19.09	195*	97	283	100: 80: 25
33	profenofos(丙溴磷)	10.66	156*	97	208	100: 95: 15
34	ethion(乙硫磷)	21.62	231*	97	153	100: 99: 92
35	edifenfos(敌瘟磷)	22.57	109*	172	309	100: 85: 75
36	pyraclofos(吡唑硫磷)	27.92	138*	194	360	100: 80: 55
37	coumaphos(蝇毒磷)	28.73	109*	226	362	100: 60: 45

(续表 1)

序号	中英文名称	保留时间 (min)	监测离子 (m/z)		离子丰度比	
GroupIII						
38	methamidophos(甲胺磷)	9.95	94*	95	141	100: 68: 58
39	sulfotep(治螟磷)	15.19	97*	202	322	100: 90: 80
40	terbufos(特丁硫磷)	16.40	57*	231	-	100: 40
41	monocrotophos(久效磷)	15.61	127*	67	192	100: 23: 13
42	dichlofenthion(除线磷)	17.42	223*	279	97	100: 88: 87
43	fenchlorphos(皮蝇磷)	17.93	285*	125	287	100: 60: 50
44	pirimiphos-methyl(甲基嘧啶磷)	18.08	276*	305	290	100: 64: 53
45	parathion(对硫磷)	18.72	97*	109	291	100: 80: 30
46	dimethylvinphos(甲基毒虫畏)	18.57	109*	295	297	100: 55: 35
47	isophenphos(异柳磷)	19.34	58*	121	213	100: 35: 35
48	phenthoate(稻丰散)	19.47	121*	125	274	100: 92: 70
49	methidathion(杀扑磷)	19.86	145*	85	-	100: 98
50	phosfolan methyl(甲基硫环磷)	19.55	196*	140	106	100: 85: 69
51	famphur(伐杀磷)	22.28	218*	125	93	100: 45: 39
52	phosalone(伏杀硫磷)	26.17	182*	121	367	100: 54: 12
53	azinhpos methyl(甲基谷硫磷)	26.72	77*	132	160	100: 82: 78
GroupIV						
54	dibrom(二溴磷)	15.07	109*	145	301	100: 55: 10
55	phosdrin(速灭磷)	12.20	127*	109	192	100: 30: 30
56	thiometon(甲基乙拌磷)	15.78	88*	125	93	100: 35: 20
57	propetamphos(巴胺磷)	16.85	138*	194	236	100: 45: 25
58	etrimfos(乙嘧硫磷)	16.88	181*	153	292	100: 92: 63
59	phosphamidon(磷胺)	16.55/17.35	127*	72	264	100: 55: 25
60	trichloronate(地毒磷)	18.88	109*	268	296	100: 75: 55
61	malathion(马拉硫磷)	18.34	125*	173	93	100: 98: 81
62	isofenphos-methyl(甲基异柳磷)	19.07	58*	199	121	100: 45: 35
63	isocarbophos (水胺硫磷)	18.86	136*	121	230	100: 75: 15
64	quinalphos(喹硫磷)	19.56	146*	157	298	100: 87: 13
65	tetrachlorvinphose(杀虫畏)	19.92	109*	329	331	100: 35: 30
66	iodofenphos(碘硫磷)	20.37	376*	125	378	100: 55: 35
67	phosfolan(硫环磷)	19.54	92*	140	196	100: 75: 45
68	triamiphos(威菌磷)	21.72	160*	135	294	100: 35: 15
69	EPN(苯硫磷)	24.57	157*	169	185	100: 50: 30
70	azinhpos ethyl (乙基谷硫磷)	27.56	132*	160	77	100: 78: 50

注: *为定量离子

1.6 定量测定

按 1.5 节色谱-质谱条件进行样品测定, 如果样液保留时间与标准溶液一致($\pm 0.5\%$), 并且在扣除背景后的样品质谱图中, 所选择的离子均出现, 而且所选择的离子丰度比与标准样品的离子相一致, 则可判断样品中存在这种被测物, 并用定量离子(见表 1)进行定量。

1.7 添加回收实验

在 10.0 g 阴性控制样品中添加标样, 使其浓度分别为 0.01~1.0 mg/kg 进行添加回收实验, 每个水平做 5 个平行样。样品按 1.4~1.6 节测定步骤操作, 测定每个样品含量, 计算样本总体标准偏差和变异系数。

2 结果与分析

2.1 样品前处理方法的选择

有机磷农药残留检测方法中的提取溶剂种类非常多, 如环己烷: 乙酸乙酯(1:1, v/v)^[6]、乙酸乙酯^[5]、丙酮-二氯甲烷(4:3, v/v)^[11]、乙腈^[17]等。本研究在前人的研究基础上, 对乙腈、丙酮、丙酮-正己烷、乙酸乙酯、丙酮-二氯甲烷、环己烷: 乙酸乙酯等提取溶剂进行了比较研究, 结果表明, 乙腈作为提取溶剂能有效的提取 70 种有机磷农药, 并能降低复杂基质中的部分干扰。因而, 随后的研究选择乙腈作为提取溶剂。

国内外众多有关有机磷农药残留检测方法, 由于使用选择性强的 FPD 进行检测, 因而往往对样品提取液不进行净化, 直接上机。但对于复杂基质, 由于干扰大, 无法实现准确定量。固相萃取是常用的净化手段, 常用的吸附柱填料有活性炭、弗罗里硅土、氧化铝和硅胶等^[18]。固相萃取与传统的液-液萃取技术相比, 具有方法操作简单, 节约溶剂, 分离效果好, 选择性高, 线性范围宽, 有较好的精密度和准确度等优点。由于植物组织中的共萃物具有一定的极性, 因此一般用弱极性的淋洗液, 淋洗液极性越低, 共萃干扰物淋洗出来的越少, 净化效果越好。本研究在前人研究的基础上, 比较了 ENVI-Carb 及 ENVI-Carb/PSA 两种柱子, 结果表明, ENVI-Carb/PSA 的净化效果更好, 回收率也高, 因而, 随后的研究均采用 ENVI-Carb/PSA 柱子进行净化处理。

2.2 仪器方法的建立

本研究选用 DB-5MS(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.1 μ m)石英毛细管柱, 采用色谱柱程序升温, 利用毛细管不分流进样及其溶剂效应技术。应用气相色谱/质谱具有灵敏度高、选择性好和抗干扰等特点的选择离子方式(GC-MSD/SIM)来进行测定。我们在实验过程中, 首先通过全扫描方式(GC-MSD/SCAN)做出总离子流图(TIC), 然后根据其质谱图中的碎片离子选择了丰度相对较高、分子质量较大的碎片离子针对测试样品来进行 GC-MSD-SIM 选择实验, 最终确定选择离子作为定性和定量的特征目标监测离子, 见表 1。每组检测离子的开始时间和驻留时间参见表 2。气相色谱-质谱选择离子色谱图见图 1。确定时, 可根据待测阳性检出物中碎片离子的种类和丰度比作为其阳性判别的依据。

2.3 方法检测限

根据残留检测要求, 在所述色谱条件下, 按信噪比的 3 倍计算检出限(LOD), 按信噪比的 10 倍计算测定低限(LOQ)。经过测定方法的室内实验, 敌敌畏等 68 种农药的 LOQ 为 0.01 mg/kg, 特丁硫磷和灭线磷的 LOQ 为 0.005 mg/kg。

2.4 回收率与精密度

对本底不含 70 种有机磷农药的鲜香菇、大葱、韭菜、生姜样品, 分别添加 0.01(0.005)~1.0 mg/kg 水平的混合标准工作溶液进行回收率测定, 每水平单独测定 5 次, 回收率和精密度实验结果详见表 3。回收率范围为 60%~119%; 相对标准偏差为 1.5%~17.8%。按 SN/T 0001-1995《基本规定》^[19], 真实浓度为 ≤ 1 μ g/kg 时, 回收率范围为 50%~120%; 1~10 μ g/kg 时, 为 70%~110%; 大于 10 μ g/kg 时, 为 80%~110%。由实验数据可知, 本研究建立的方法, 在各种基体中的回收率均能满足相应的要求。

按 SN/T 0001-1995《基本规定》^[19], 农药残留量 ≤ 1 μ g/kg 时, 变异系数应 $< 45\%$; 残留量为 1~10 μ g/kg 时, 变异系数 $< 32\%$, 残留量为 10~100 μ g/kg 时, 变异系数 $< 23\%$, 大于 1000 μ g/kg 时, 变异系数 $< 16\%$, 本研究建立的方法, 在各种基体中的重现性均能满足相应的要求。

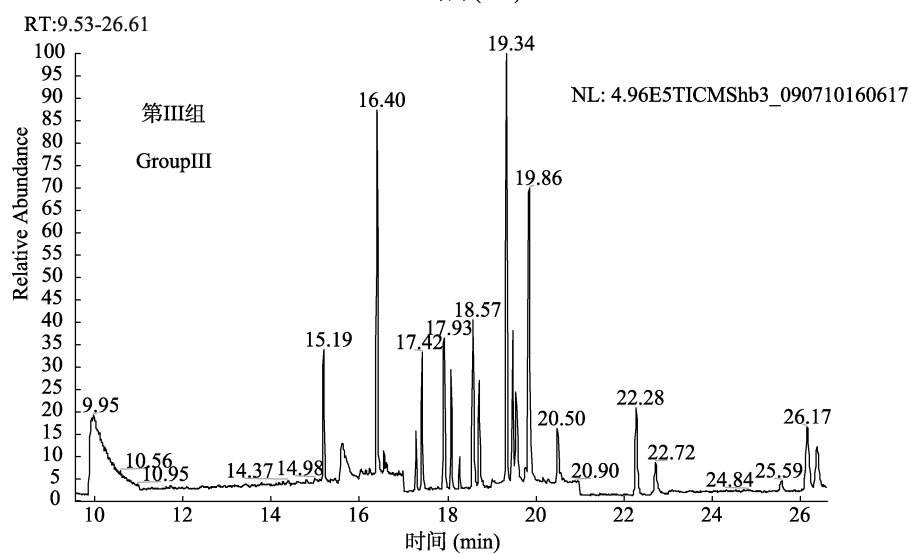
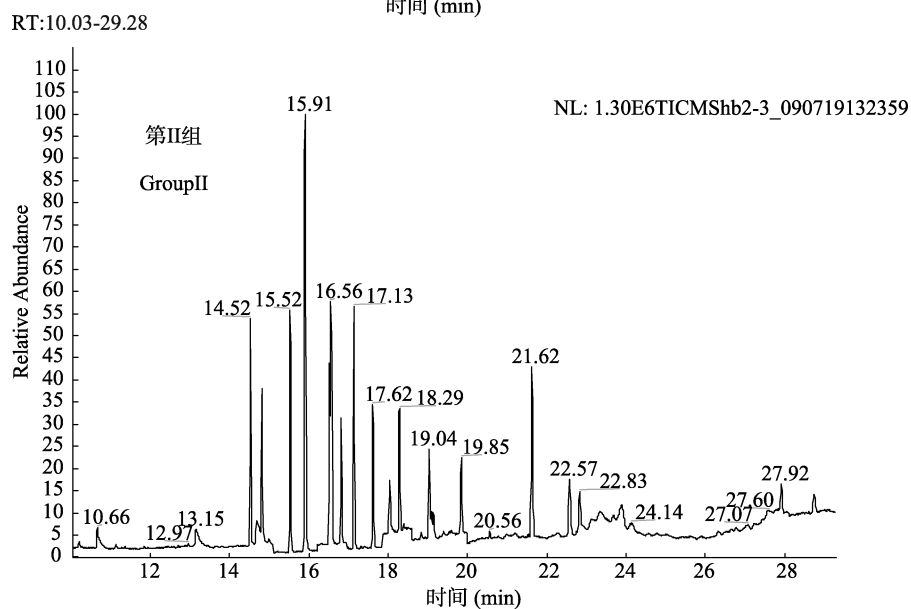
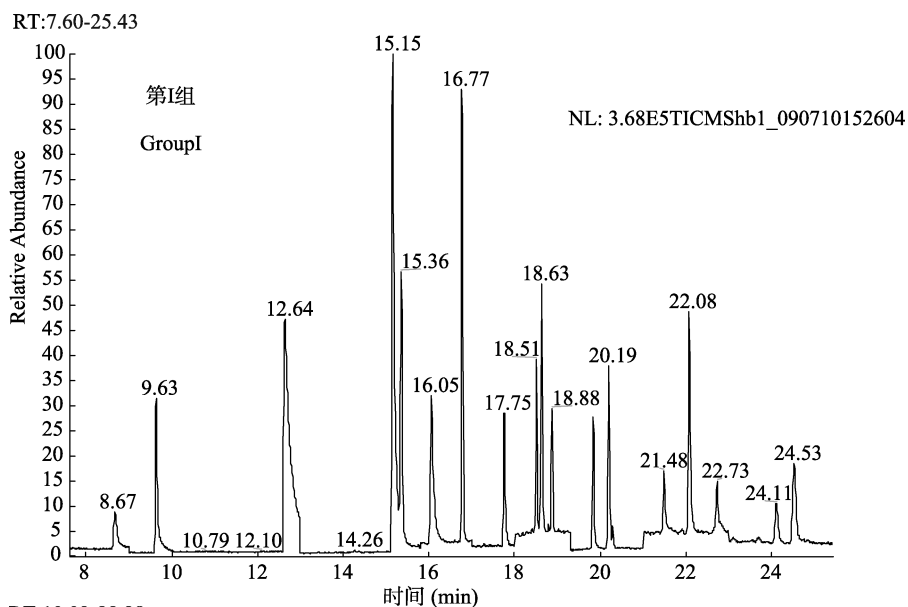
2.5 实际样品分析

对市售鲜香菇、大葱、韭菜、生姜样品各三份, 应

用本法进行测试, 检出阳性样品两份(韭菜, 大葱), 检出甲基异柳磷 0.01 mg/kg, 阳性大葱样品中检出氧
其余样品均未检出有机磷农药, 从阳性韭菜样品中 化乐果 0.23 mg/kg。

表 2 检测离子的开始时间和驻留时间
Table 2 The start time and scan time of ions

序号	开始时间/min	监测离子(<i>m/z</i>)	驻留时间/s
Group I			
1	7.00	77、103、130	0.36
2	9.00	109、185、220	0.36
3	10.00	94、136、142	0.36
4	13.00	127、159、193、237、270	0.59
5	15.80	87、88、89、93、237、270	0.70
6	17.00	109、125、263	0.36
7	18.00	97、109、125、168、199、278、314、318、333	1.05
8	19.30	130、148、220、262、299、304	0.70
9	21.00	77、157、199、161、162、172、342	0.82
10	23.00	97、160、161、199、340	0.59
Group II			
1	9.00	79、97、109、145、156、208	0.70
2	13.50	79、88、89、109、110、139、156、158、170、200	1.16
3	15.10	75、88、89、121、170、260	0.70
4	16.20	109、119、137、152、161、179、246、257、304	1.05
5	16.95	91、125、204、286、288	0.59
6	17.85	81、109、125、275、277	0.59
7	18.60	97、125、195、283、302、329、331、358	0.93
8	20.00	109、172、309	0.36
9	21.00	97、153、231	0.36
10	22.00	109、138、194、226、360、362	0.70
Group III			
1	8.00	94、95、141	0.24
2	11.00	67、97、127、192、202、322	0.70
3	16.00	57、231	0.24
4	17.00	97、125、223、276、279、285、287、290、305	1.05
5	18.30	97、109、291、295、297	0.59
6	19.00	58、85、106、121、125、140、145、196、213、274	1.16
7	21.00	93、125、128	0.36
8	23.00	77、121、132、160、182、367	0.70
Group IV			
1	11.00	109、127、192	0.36
2	13.00	88、93、109、125、145、301	0.70
3	16.00	72、127、138、153、181、194、236、264、292	1.05



(转下一页)

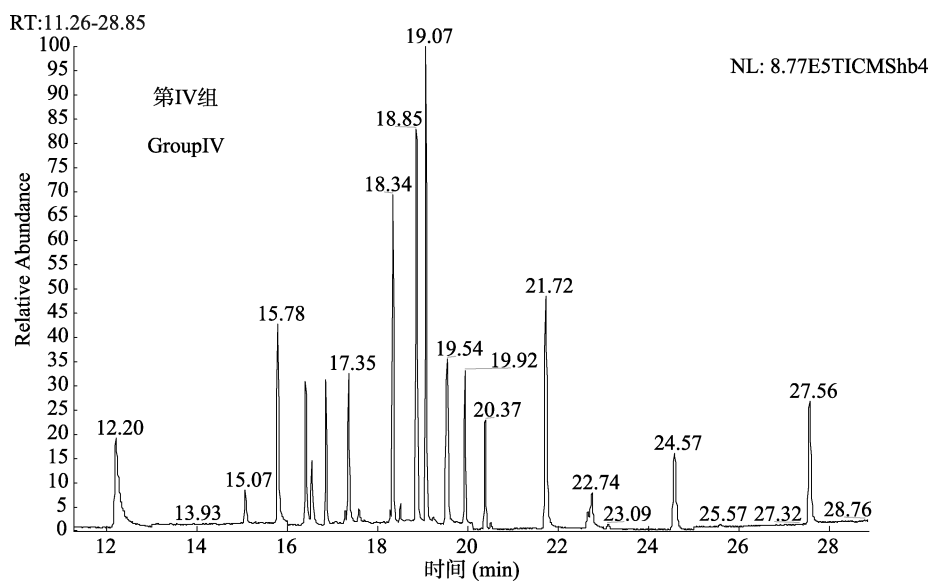


图1 有机磷农药标准溶液SIM图

Fig. 1 SIM chromatograms of 70 organophosphorous pesticides

表 3 鲜香菇、大葱、生姜、韭菜 70 种农药不同添加水平回收率数据(n=5)

Table 3 Recoveries and RSDsof oganophosphorous pesticides in fresh mushroom, green Chinese onion, ginger and leek(n=5)										
编号	农药	添加水平 (mg/kg)	鲜香菇		大葱		生姜		韭菜	
			Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%
1	敌敌畏	0.01~0.1	60~81	3.4~12.6	72~82	5.4~12.5	62~75	4.2~11.7	98~108	4.5~11.3
2	乙酰甲胺磷	0.01~0.1	67~78	6.0~13.6	68~83	6.6~14.4	65~77	5.1~12.3	62~77	5.3~12.4
3	硫线磷	0.01~0.1	60~86	3.2~11.6	70~76	3.7~10.6	66~88	4.2~9.6	82~97	3.8~11.1
4	百治磷	0.01~0.1	65~87	4.5~12.1	70~86	5.5~12.7	64~89	4.8~11.7	84~90	5.0~11.7
5	乙拌磷	0.01~0.1	75~92	5.9~13.3	78~83	5.2~13.6	65~97	4.9~12.1	77~92	4.9~12.0
6	乐果	0.01~0.1	60~89	5.7~12.9	80~85	5.9~14.9	63~96	5.4~13.1	75~86	5.4~12.2
7	甲基对硫磷	0.01~0.1	62~81	4.7~11.8	75~79	5.7~12.4	69~86	6.1~12.8	74~85	4.5~10.9
8	毒死蜱	0.01~0.1	63~82	6.3~13.8	88~99	5.3~12.7	69~92	6.5~13.2	71~84	5.8~12.5
9	噁啉磷	0.01~0.1	60~95	6.5~13.5	67~87	6.1~13.1	67~104	7.0~14.0	72~83	5.2~11.7
10	倍硫磷	0.01~0.1	65~84	5.1~12.2	76~88	5.4~12.8	66~119	6.1~13.3	71~82	5.9~12.1
11	丙虫硫磷	0.01~0.1	70~82	7.5~14.2	75~85	6.5~13.2	73~112	7.5~14.7	75~87	6.5~13.1
12	辛硫磷	0.01~0.1	64~96	5.3~11.6	76~87	6.9~12.7	62~81	6.4~12.5	74~85	6.2~12.4
13	灭菌磷	0.01~0.1	64~95	6.3~12.4	80~97	7.3~12.9	63~99	7.3~14.4	75~88	6.1~11.3
14	三硫磷	0.01~0.1	67~94	6.3~12.5	84~89	5.3~12.8	60~76	7.0~13.5	77~89	5.3~11.0
15	三唑磷	0.01~0.1	69~94	6.6~13.1	76~90	6.4~12.1	77~94	7.6~14.4	76~90	5.9~12.9
16	哒嗪硫磷	0.01~0.1	68~96	6.5~13.6	90~110	5.5~12.6	63~102	5.5~12.8	83~95	5.1~12.5
17	亚胺硫磷	0.01~0.1	70~85	4.8~10.8	67~89	4.1~10.2	74~97	5.7~12.9	73~81	5.5~11.8
18	敌百虫	0.01~0.1	80~96	8.8~15.5	77~90	8.3~16.5	88~104	7.8~15.8	80~87	6.8~13.1
19	灭线磷	0.005~0.1	60~84	7.1~14.3	78~97	6.1~12.4	84~118	6.1~13.1	85~91	6.1~13.3
20	甲拌磷	0.01~0.1	65~87	6.3~12.7	69~98	7.3~13.9	81~94	5.8~11.8	85~93	6.8~13.7
21	氧化乐果	0.01~0.1	75~82	5.9~12.2	66~89	6.8~13.2	88~101	6.6~13.3	83~90	6.6~13.9
22	内吸磷	0.01~0.1	65~76	6.6~13.7	69~89	6.4~13.0	82~89	7.2~14.4	88~93	6.7~13.0
23	二嗪磷	0.01~0.1	65~86	6.0~13.3	78~89	6.2~13.5	76~109	7.0~14.2	65~78	7.0~14.3
24	地虫硫磷	0.01~0.1	60~74	7.1~14.4	79~87	8.1~14.9	81~103	7.5~13.7	66~82	7.7~14.8

(续表 3)										
编号	农药	添加水平 (mg/kg)	鲜香菇		大葱		生姜		韭菜	
			Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%
25	异稻瘟净	0.01~0.1	83~90	7.9~14.5	70~75	6.9~13.5	77~98	6.9~13.5	70~85	7.4~14.4
26	氯唑磷	0.01~0.1	60~76	8.3~15.6	75~87	7.3~14.5	70~89	7.2~14.4	68~81	8.1~15.5
27	甲基毒死蜱	0.01~0.1	62~74	11.0~17.8	69~80	2.1~16.8	71~91	10.0~16.8	69~85	9.9~16.1
28	对氧磷	0.01~0.1	87~98	10.7~17.0	65~90	9.6~16.0	70~93	11.1~17.4	71~89	7.7~15.5
29	杀螟硫磷	0.01~0.1	78~90	9.1~16.8	74~89	8.5~17.2	79~95	8.8~15.7	66~81	8.1~15.8
30	溴硫磷	0.01~0.1	74~93	6.0~13.5	67~91	7.1~15.5	71~93	7.5~14.6	67~82	7.2~14.1
31	乙基溴硫磷	0.01~0.1	78~97	7.6~14.9	61~76	7.3~14.2	73~94	6.4~13.4	70~85	7.3~13.9
32	噻唑磷	0.01~0.1	94~106	5.7~12.5	80~90	6.2~12.1	63~86	6.8~13.7	71~90	6.7~13.3
33	丙溴磷	0.01~0.1	93~102	2.8~15.8	67~79	8.4~16.8	79~96	7.4~15.2	70~83	7.8~14.9
34	乙硫磷	0.01~0.1	97~108	5.2~12.3	67~90	6.3~13.1	60~73	6.2~13.4	68~79	6.2~13.2
35	敌瘟磷	0.01~0.1	95~108	6.0~13.4	78~90	5.9~12.5	61~75	7.1~14.5	69~85	7.3~14.4
36	吡唑硫磷	0.01~0.1	90~93	5.8~12.6	90~98	6.3~13.4	66~77	6.7~13.1	73~97	6.8~13.1
37	蝇毒磷	0.01~0.1	65~90	6.5~13.7	67~89	6.5~13.7	67~81	7.3~14.2	75~101	7.6~14.1
38	甲胺磷	0.01~0.1	73~82	7.1~15.6	67~90	7.8~16.6	63~78	6.1~12.6	72~93	7.4~14.3
39	治螟磷	0.01~0.1	63~80	8.3~17.6	77~80	9.0~17.2	68~79	7.3~15.6	80~92	8.3~15.6
40	特丁硫磷	0.005~0.1	60~81	5.8~12.8	85~90	6.2~13.7	74~91	9.7~16.5	66~78	7.6~13.8
41	久效磷	0.01~0.1	109~119	6.2~14.7	67~92	7.1~15.1	67~79	8.2~15.7	85~97	7.2~14.5
42	除线磷	0.01~0.1	70~74	5.6~12.8	68~89	6.2~13.7	65~80	6.5~13.8	71~88	6.5~13.3
43	皮蝇磷	0.01~0.1	72~76	5.9~13.1	65~78	6.1~13.0	82~93	6.7~14.0	73~89	6.9~13.7
44	甲基嘧啶磷	0.01~0.1	70~79	7.4~16.8	78~90	8.4~17.8	72~81	7.1~15.5	75~98	7.2~15.5
45	对硫磷	0.01~0.1	80~89	7.1~16.2	65~78	7.6~15.2	76~83	7.3~15.4	78~101	7.0~14.3
46	甲基毒虫畏	0.01~0.1	87~112	8.6~17.7	80~98	6.8~15.7	70~81	8.1~16.8	82~95	7.6~14.7
47	异柳磷	0.01~0.1	86~95	8.1~17.8	77~87	6.0~14.8	75~90	8.8~17.4	75~93	7.8~15.8
48	稻丰散	0.01~0.1	71~83	5.8~12.9	67~90	5.1~12.3	72~96	7.8~16.1	85~110	6.9~12.3
49	杀扑磷	0.01~0.1	84~99	7.8~16.6	89~97	7.5~15.7	71~99	7.2~15.7	82~112	7.7~15.0
50	甲基硫环磷	0.01~0.1	90~102	5.6~13.2	70~90	6.3~14.2	78~91	6.7~14.1	82~101	6.4~12.2
51	伐灭磷	0.01~0.1	96~100	6.0~13.5	66~88	6.5~13.2	75~105	6.4~13.7	83~98	6.7~13.7
52	伏杀硫磷	0.01~0.1	101~111	5.9~13.5	69~97	5.5~13.2	79~90	6.9~13.4	79~95	5.9~12.5
53	甲基谷硫磷	0.01~0.1	96~107	6.4~13.8	87~98	7.4~16.8	69~85	7.2~14.2	78~98	6.6~12.8
54	二溴磷	0.01~0.1	87~97	7.1~17.5	78~94	7.0~16.2	70~89	7.7~15.1	75~93	6.9~13.5
55	速灭磷	0.01~0.1	81~86	8.0~17.6	78~89	8.4~17.1	71~91	8.3~16.9	82~98	1.5~15.6
56	甲基乙拌磷	0.01~0.1	70~85	9.0~17.4	68~88	8.5~17.5	70~93	8.2~16.4	63~77	8.2~16.4
57	巴胺磷	0.01~0.1	91~98	8.5~16.4	64~88	8.3~17.1	79~95	8.8~16.7	80~91	7.5~15.4
58	乙噻硫磷	0.01~0.1	73~85	7.3~17.6	65~78	7.7~16.7	71~93	7.7~15.5	88~93	8.3~16.1
59	磷胺	0.01~0.1	98~112	6.8~16.5	63~70	7.8~16.9	73~94	7.8~16.1	73~90	7.8~15.1
60	壤虫磷	0.01~0.1	83~96	5.4~14.2	79~100	6.4~14.5	63~86	6.4~13.2	88~101	6.7~13.7
61	马拉硫磷	0.01~0.1	93~103	6.2~14.5	69~89	7.2~15.4	79~96	6.6~13.7	80~99	6.8~14.0
62	甲基异柳磷	0.01~0.1	97~110	8.7~17.1	79~97	7.9~16.2	60~73	7.7~15.1	79~102	7.5~15.1
63	水胺硫磷	0.01~0.1	103~113	5.9~13.8	69~90	6.8~12.8	61~75	6.9~14.0	80~98	6.9~13.7
64	喹硫磷	0.01~0.1	91~99	6.0~15.2	75~87	7.0~15.8	68~88	6.2~13.3	86~103	6.1~13.4
65	杀虫畏	0.01~0.1	106~111	5.6~12.1	70~89	6.6~13.2	64~88	5.9~12.4	92~115	5.5~12.0
66	碘硫磷	0.01~0.1	103~113	7.1~17.1	67~89	7.3~15.2	65~78	6.1~16.6	84~103	6.1~13.1
67	硫环磷	0.01~0.1	91~98	3.8~17.9	90~98	7.9~16.9	63~70	7.8~16.9	83~98	7.8~14.9
68	威菌磷	0.01~0.1	106~122	8.2~17.5	80~85	8.5~16.5	79~100	8.2~16.1	81~95	7.2~14.7
69	苯硫磷	0.01~0.1	96~107	7.6~16.4	67~79	7.2~15.3	69~89	6.6~15.3	90~104	3.0~16.2
70	乙基谷硫磷	0.01~0.1	107~114	6.1~14.2	69~80	6.9~13.7	79~97	7.0~14.5	95~112	6.8~14.4

3 结 论

建立了适用于植物源性复杂基质中常用有机磷农药气质联用的多残留检测方法,较好地排除了样品基质的干扰,获得了满意的分离效果、检测灵敏度、回收率和精密度。方法能同时测定 70 种常用有机磷农药,检测限均符合农药残留分析要求,能够满足快速分析、准确定性定量的要求,适用于常规的检测。

参考文献

- [1] 中国农业百科全书. 中国农业百科全书农药卷[M]. 北京: 农业出版社, 1993.
Chinese agricultural Encyclopedia. Chinese agricultural encyclopedia volume of pesticide [M]. Beijing: Agricultural Press, 1993.
- [2] 花蕾. 植物保护学[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
Hua L. Plant protection [M]. Beijing: Science Press, 2009.
- [3] Stan HJ. Pesticide residue analysis in foodstuffs applying capillary gas chromatography with mass spectrometric detection state-of-the-art use of modified DFG-multimethod S19 and automated data evaluation[J]. J Chromatogr A, 2000, 892: 347–377.
- [4] Lehotay SJ, Eller KI. Development of a method of analysis for 46 pesticides in fruits and vegetables by supercritical fluid extraction and gas chromatography/ion trap mass spectrometry[J]. J Aoac Int, 1995, 78(3): 821–830.
- [5] 佟玲, 李重九. 含硫蔬菜中 50 种农药多残留的气相色谱-串联质谱检测技术研究[J]. 分析测试学报, 2008, 27(9): 930–935.
Dong L, Li CJ. Determination of Multi-residues of 50 pesticides in sulfur-containing vegetables by gas chromatography-Tandem mass Spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2008, 27(9): 930–935.
- [6] 杨艳玉, 范三红, 薛平, 等. 固相萃取-气相色谱法检测菠菜中的 54 种有机磷[J]. 农产品加工·学刊, 2008, (12): 11–15.
Yang YY, Fan SH, Xue P, *et al.* Analysis of 54 organophosphorus residues of pesticides in spinach by solid-phase Extraction-Gas Chromatography [J]. Farm Prod Proc, 2008, (12): 11–15.
- [7] GB/T 20769-2008 水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定[S].
GB/T 20769-2008 Determination of 450 pesticides and related Chemicals residues in fruits and vegetables by LC-MS-MS method [S].
- [8] GB/T 19648-2006 水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留的测定 气相色谱-质谱法[S].
GB/T 19648-2006 Method for determination of 500 pesticides and related chemicals residues in fruits and vegetables by GC-MS method [S].
- [9] GB/T 5009.20-2003 食品中有机磷农药残留量的测定[S].
GB/T 5009.20-2003 Determination of organophosphorus pesticide residues in foods [S].
- [10] NY/T 1380-2007 蔬菜水果中 51 种农药多残留的测定 气相色谱[S].
NY/T 1380-2007 Determination of 51 pesticide residues in fruits and vegetables by GC-MS [S].
- [11] SN 0334-95 出口水果和蔬菜中 22 种有机磷农药多残留量检验方法[S].
SN 0334-95 method for determination of 22 organophosphorus pesticide multi-residues in foods in fruits and vegetables for export [S].
- [12] 唐勤学, 陶小林, 黎司. 有机磷农药残留检测技术的研究进展[J]. 化工时刊, 2008, 22(9): 68–72.
Tang QX, Tao XL, Li S. Detection technical progress of organophosphorus pesticide residue in agricultural products [J]. Chem Ind Times, 2008, 22(9): 68–72.
- [13] 吴武杰, 保志娟, 权小菁, 等. 有机磷农药残留检测前处理技术研究进展[J]. 化学分析计量, 2009, 18(4): 88–90.
Wu WJ, Bao ZJ, Quan XJ, *et al.* Advances of preparation technique of organophosphorus pesticides residues detection [J]. Chem Anal Meter, 2009, 18(4): 88–90.
- [14] 刘辉. 食品中残留有机磷农药分析方法研究[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(16): 6630–6632.
Liu H. Analysis of organophosphorus pesticide residues in food [J]. J Anhui Agr Sci, 2008, 36(16): 6630–6632.
- [15] 张艳林. 有机磷农药残留检测方法研究进展[J]. 科技信息, 2009, (23): 53–55.
Zhang YL. Advances in research into organophosphates pesticide residues detection [J]. Science, 2009, (23): 53–55.
- [16] 张宁. 果蔬中有机磷农药残留快速检测方法研究[J]. 安徽农业科学, 2005, 33(8): 1471–1472.
Zhang N. Research on the method of rapid testing for organic phosphorus pesticides residue in vegetable [J]. J Anhui Agr Sci, 2005, 33(8): 1471–1472.
- [17] NY/T 761-2008 蔬菜和水果有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定[S].
NY/T 761-2008 pesticide multiresidue screen methods for Determination organophosphorus pesticides organochlorine pesticides, pyrethroid pesticides and carbamate pesticides in fruits and vegetables [S].
- [18] 黄德智, 岳永德, 汤锋. 农药残留分析的研究进展[J]. 安徽农

业科学, 2002, 30(4): 523-526, 541.

Huang DZ, Yue YD, Tang F. Research progress of analysis of pesticide residue [J]. J Anhui Agr Sci, 2002, 30(4): 523-526, 541.

- [19] SN/T 0001-1995 出口商品中农药、兽药残留量及生物毒素检验方法标准编写的基本规定[S].

SN/T 0001-1995 General rules for drafting the standard methods for the determination veterinary drug residues and of pesticide, biotoxins in commodities for export [S].

(责任编辑: 赵静)

作者简介



周昱, 研究员, 主要研究方向为食品安全研究与监管。

E-mail: zhouy@xmciq.gov.cn



徐敦明, 博士, 高级工程师, 硕士生导师, 主要研究方向为食品安全研究与检测。

E-mail: xudm@xmciq.gov.cn