

气相色谱法快速测定食品中多种有机氯、 拟除虫菊酯、有机磷农药残留量

何浩*

(湘潭市食品药品检验所, 湘潭 411100)

摘要: **目的** 建立一种食品中多种有机氯、拟除虫菊酯和有机磷农药残留量的快速检测方法。**方法** 采用乙腈作为提取溶剂, 超声波提取农药残留, 用气相色谱(ECD 检测器)检测有机氯和拟除虫菊酯, 用气相色谱(FPD 检测器)检测有机磷农药残留。**结果** 16种有机氯、拟除虫菊酯以及11种有机磷的分离度均大于1.5, 相关系数0.9986~0.99998, 定量限0.001~0.06 mg/kg, 相对标准偏差(RSD)小于5.0, 加标回收率90.8%~108.3%。**结论** 该方法在国家标准基础上简化了前处理方法, 实现了有机氯、拟除虫菊酯、有机磷农药残留量检测前处理的统一, 缩短了前处理时间, 减少了溶剂的消耗。该方法快速、准确、灵敏, 适合食品中有机氯、拟除虫菊酯和有机磷农药残留的检测。

关键词: 气相色谱; 有机氯; 拟除虫菊酯; 有机磷

Rapid determination of organochlorine, pyrethroid and organophosphorus pesticide residues in food by gas chromatography

HE Hao*

(Xiangtan Institute for Food and Drug Control, Xiangtan 411100, China)

ABSTRACT: Objective To establish a rapid method for the detection of residues of organochlorine, pyrethroid and organophosphorus pesticides in food. **Methods** Using acetonitrile as extraction solvent, pesticide residues were extracted by ultrasonic and then detected by gas chromatography detector (ECD) and gas chromatography detector (FPD). **Results** The degree of separation of 16 kinds of organic chlorine and 11 kinds of organic phosphorus were all greater than 1.5, correlation coefficients were 0.9986~0.99998, quantitative limits were 0.001~0.06 mg/kg, the relative standard deviations (RSDs) were less than 5 and recovery rates were 90.8%~108.3%. **Conclusion** This method simplifies the pretreatment method, and realizes the unification of the organic chlorine, the pesticide residues of the organic phosphorus and the organic phosphorus, which greatly reduces the processing time and the consumption of solvent. This proposed method is rapid, accurate and sensitive, which is suitable for the detection of residues of organochlorine, pyrethroid and organophosphorus pesticides in food.

KEY WORDS: gas chromatography; organic chlorine; the preparation of organic phosphorus; organic phosphorus

*通讯作者: 何浩, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为食品质量安全。E-mail: 710754686@qq.com

*Corresponding author: HE Hao, Assistant Engineer, Xiangtan Institute for Food and Drug Control, Xiangtan 411100, China. E-mail: 710754686@qq.com

1 引言

农药残留是农药使用后一个时期内没有被分解而残留于生物体、收获物、土壤、水体和大气中的微量农药原体、有毒代谢物、降解物和杂质的总称。农药残留种类繁多,在我国常用的农药有几百种,现在广泛使用的农药品种包括有机氯、拟除虫菊酯、有机磷和氨基甲酸酯类农药。农药在保护农作物生长,抵抗病虫害方面发挥了重要作用,是我国粮食安全的重要保障。同时,部分农药降解时间长,毒性大,一些农户在农药安全间隔期施用农药,容易造成急性中毒和长期危害。国家对不同食品中的农药残留量有明确的规定^[1]。目前食品中农药残留的检测标准方法较多,有国家标准^[2-4]和行业标准^[5],也有不少学者开展了相关研究^[6]。不少方法前处理复杂,消耗大量试剂,且针对不同的农药品种需要不同的前处理方法。本文采用乙腈作为提取溶剂,简化和统一了前处理过程,为农药残留的检测提供了简洁、有效的方法。

2 材料与方法

2.1 试剂与材料

乙腈(色谱纯,迪马科技有限公司);丙酮(色谱纯,国药集团化学试剂有限公司);氯化钠(分析纯,西陇化工股份有限公司),置于鼓风干燥箱中 140 °C 烘干 4 h,置于干燥器中备用;甲体六六六、乙体六六六、丙体六六六、丁体六六六、*p,p'*-DDE、*p,p'*-DDD、*o,p'*-DDT、*p,p'*-DDT、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯、氯菊酯、氟氰戊菊酯、三氯杀螨醇、联苯菊酯、氟氯氰菊酯、敌百虫、敌敌畏、甲胺磷、乙酰甲胺磷、久效磷、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷、乙硫磷、杀螟硫磷标准品(带标准物质证书标准溶液,国家计量科学研究院)。

2.2 仪器与设备

GC 2010plus 型气相色谱仪(日本岛津公司),配 ECD 和 FPD 检测器;KQ-500VDV 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);HH-4 恒温水浴锅(常州智博瑞仪器制造有限公司)。

2.3 试验方法

2.3.1 标准溶液的配制

购回的标准物质为已定值的标准溶液,浓度各

不相同,根据仪器的响应值和食品中农药残留的可能含量,将标准物质配成以下浓度,有机氯(即六六六、滴滴涕)混标:0.05、0.10、0.20、0.40 $\mu\text{g/mL}$;拟除虫菊酯混标分为 3 组:其中菊酯混标 1 为氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯,混标浓度为 0.1、0.5、1.0、0.40 $\mu\text{g/mL}$;菊酯混标 2 为三氯杀螨醇、联苯菊酯、氟氯氰菊酯,混标浓度为 0.08、0.16、0.32 $\mu\text{g/mL}$;菊酯混标 3 为 0.8 $\mu\text{g/mL}$ 氯菊酯和 1.6 $\mu\text{g/mL}$ 氟氰戊菊酯。有机磷混标:0.04、0.08、0.16、0.40、0.80 $\mu\text{g/mL}$ 。

2.3.2 前处理方法

将待测物质(本文中采用茶叶、干莲子和干银耳)用粉碎机粉碎,称取 5.0 g 左右试样放入 100 mL 比色管,放入乙腈至 50 mL 的刻度线,摇匀 1 min,放置 0.5 h 后将比色管放入超声波清洗器中,超声 30 min,超声期间将比色管中样品振摇 2 次,每次 1 min,超声后将比色管冷却 30 min。将该溶液经中速定量滤纸过滤至事先加入 5~7 g 氯化钠的比色管中,将滤液振摇 1 min,静置分层 30 min。取上层澄清液 10 mL 于 150 mL 烧杯中,在沸水浴中将乙腈刚好蒸干,用丙酮多次润洗烧杯,将溶液转移至 5 mL 容量瓶中,用丙酮定容,摇匀,如果溶液澄清,可直接进样,如溶液较为浑浊,需过 0.22 μm 的有机滤膜。同时做空白试验。

2.3.3 仪器设备条件

(1)色谱柱的选择

有机氯和拟除虫菊酯农药残留的检测: Rtx-5 石英毛细管柱(30 m $\times$ 0.32 mm, 0.25 μm);有机磷农药残留的检测: Rtx-1701 石英毛细管柱(30 m $\times$ 0.32 mm, 0.25 μm)。

(2)程序升温程序

有机氯和拟除虫菊酯农药残留的检测: 150 °C(2 min) $\rightarrow$ 6 °C/min $\rightarrow$ 270 °C(18 min),共 40 min;有机磷农药残留的检测: 100 °C(1 min) $\rightarrow$ 10 °C/min $\rightarrow$ 160 °C(1 min) $\rightarrow$ 10 °C/min $\rightarrow$ 240 °C(14 min),共 30 min。

(3)其他色谱条件

有机氯和拟除虫菊酯农药残留的检测: 气化室温度: 220.0 °C; FPD 检测器温度 300.0 °C; 载气: 氮气(纯度 $\geq$ 99.999%); 氢气流量: 62.5 mL/min; 空气流量: 90.0 mL/min; 色谱柱流量: 2.49 mL/min; 尾吹气流量: 30.0 mL/min; 进样量: 1 μL ; 分流比: 2.0:1。

有机氯和拟除虫菊酯农药残留的检测: 气化室温度: 200.0 °C; ECD 检测器温度 300.0 °C; 载气: 氮气(纯度 $\geq$ 99.999%); 色谱柱流量: 1.0 mL/min; 尾吹

气流量: 30.0 mL/min; 进样量: 1 μ L; 分流比: 10.0:1。
(4) 超声波功率、频率与超声时间
功率: 500 W; 频率: 50 KHZ; 超声时间: 30 min。

3 结果与分析

3.1 色谱柱和净化方式的选择

3.1.1 色谱柱的选择

本文选择石英毛细管分析, 其中有机氯和拟除虫菊酯、有机磷混标溶液的分离度都在 1.5 以上, 氯氰菊酯中的一个同分异构体和氟氰戊菊酯的一个同分异构体保留时间相差仅 0.1 min, 在加标回收试验中这 2 个峰较难分离, 但这 2 个菊酯分在了不同的菊酯混标组, 不影响标准曲线的绘制, 其他物质都达到了分离效果。有机氯和菊酯类农药同分异构较多, 彼此性质相差较近, 本实验采用该毛细管柱和程序升温条件, 取得了较好的分离效果。

3.1.2 净化方式的选择

吕冰等^[7]采用固相萃取净化提取食品中农残, 阮华等^[8]采用 QuEChERS 净化。本文采用乙腈直接提取, 水浴蒸干后用丙酮溶解定容, 直接上机检测的方法。由于前处理过程中未进化, 样品中的色素等大分子物质将进入气相色谱中, 应加强进样口衬管和分流平板的维护。

3.2 提取溶剂和提取方式的选择

GB/T 5009.19-2008^[2]使用丙酮, GB/T 5009.110-

2003^[9]使用石油醚, NY/T761-2008^[5]使用乙腈作为提取溶剂。本文经过试验比较, 采用乙腈作为提取溶剂, 原因如下, 一是乙腈溶解性能好, 基本上能提取出所有目标物, 且溶解出的色素等杂质较丙酮少; 二是二氯甲烷和水容易形成乳化层, 不利于分离; 三是乙腈沸点为 81 $^{\circ}$ C, 高于其他几种溶剂, 可以尽量减少溶剂挥发对结果造成的影响; 四是乙腈作为溶剂的加标回收率也较好; 五是将乙腈挥干再用丙酮定容, 将减少极性物质乙腈对毛细管柱涂层造成的柱流失。

SN/T 1117-2008^[10]、GB/T 23376-2009^[11]提取食品中农药残留时添加水, SN/T 0348.1-2010^[12]、GB/T 23204- 2008^[13]、NY/T 761-2008^[5]提取食品中农药残留时未添加水, 本实验设计中采用不添加水, 直接用乙腈提取的方法, 加标回收率均大于 85%, 结果详见表 2。

SN/T 1117-2008^[10]、NY/T 761-2008^[5]采用均质匀浆机来提取农药残留, GB/T 5009.19-2008^[2]、GB/T 5009.110-2003^[9]采用振摇方式提取农药残留, 本文采用超声波提取, 提取期间手动振摇的方式。该方法简单, 一次可提取多个样品, 加标回收率较好。

3.3 线性方程、检出限和精密度

有机氯和拟除虫菊酯样品加标回收试验色谱图见图 1, 有机磷混标试验色谱图见图 2。有机氯和拟除虫菊酯、有机磷标准物质保留时间、线性方程、相关系数见表 1, 有机氯和拟除虫菊酯、有机磷标准物质定量限、标准偏差和加标回收率见表 2。

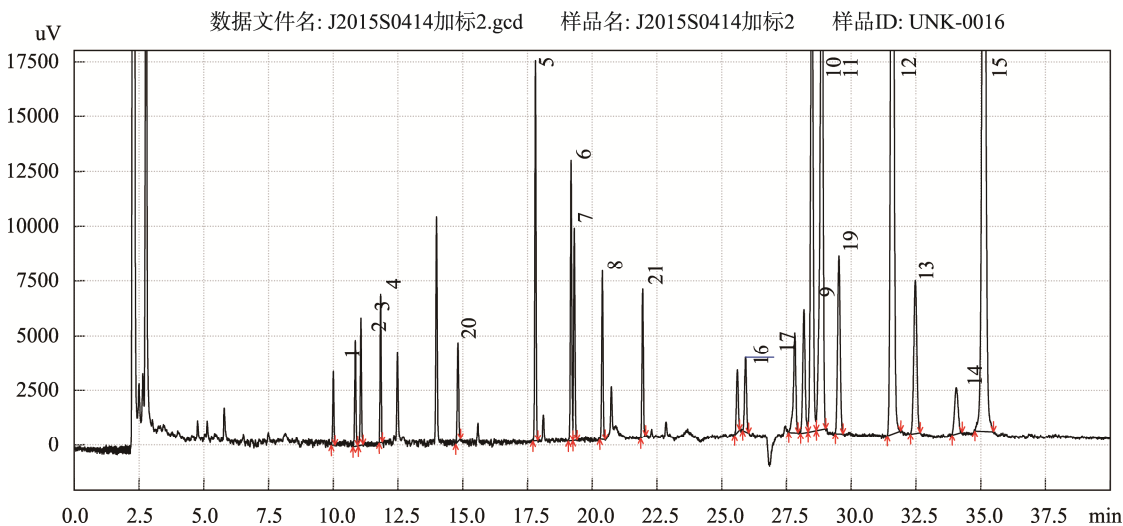


图 1 有机氯、拟除虫菊酯农药残留样品加标试验色谱图(加标量: μ g)
Fig. 1 Chromatogram of organochlorine and pyrethroid pesticide residues in spiked experiment (additive scalar: μ g)
备注 1: 图 1 色谱峰序号所代表的物质与表 1 中的序号相对应

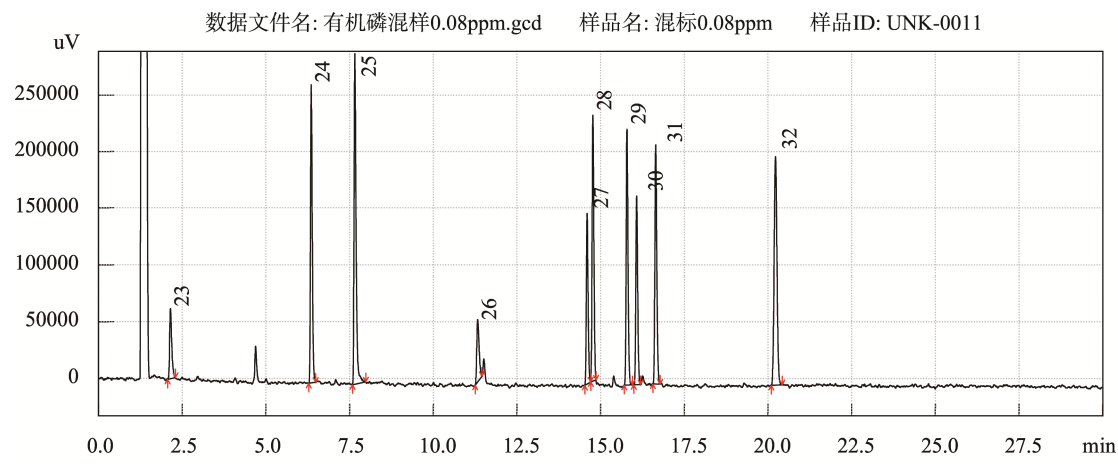


图 2 有机磷农药残留混标色谱图(浓度 0.08 µg/mL)
Fig. 2 Chromatogram of organic phosphorus pesticide residues mixed standard solution (0.08 µg/mL)
备注 2: 图 2 色谱峰序号所代表的物质与表 1 中的序号相对应

表 1 标准物质保留时间、线性方程、相关系数(n=3)
Table 1 The retention time, linear equation and correlation coefficient of the standard substances (n=3)

序号	农药残留种类	保留时间(min)	线性方程	相关系数
1	甲体六六六	9.998	$Y=883167X - 9592$	0.9998
2	乙体六六六	10.847	$Y =484323 X + 910$	0.9999
3	丙体六六六	11.062	$Y =801667 X - 5827$	0.9998
4	丁体六六六	11.825	$Y =716216 X - 9475$	0.9999
5	<i>p,p'</i> -DDE	17.808	$Y =843446 X - 7357$	0.9999
6	<i>p,p'</i> -DDD	19.184	$Y =615500 X + 4340$	0.9994
7	<i>o,p'</i> -DDT	19.308	$Y =392116 X - 7096$	0.9993
8	<i>p,p'</i> -DDT	20.393	$Y =389006 X - 18996$	0.9994
9	氯氰菊酯 1	28.169	$Y =77118 X + 4012$	0.9990
10	氯氰菊酯 2	28.479		
11	氯氰菊酯 3	28.861		
12	氰戊菊酯 1	31.581	$Y =146661 X + 8420$	0.9986
13	氰戊菊酯 2	32.466		
14	溴氰菊酯 1	34.049	$Y =157232 X + 5034$	0.9994
15	溴氰菊酯 2	35.114		
16	氯菊酯 1	25.604	$Y =36462 X$	/
17	氯菊酯 2	25.921		
18	氟氰戊菊酯 1	28.848	$Y =82780 X$	/
19	氟氰戊菊酯 2	29.523		
20	三氯杀螨醇	14.809	$Y =108844 X + 2234$	0.999998
21	联苯菊酯	21.942	$Y =98286 X + 4595$	0.9991
22	氟氯氰菊酯	27.806	$Y =135084 X + 580$	0.99999
23	敌百虫	2.142	$Y =3.769 \times 10^6 X + 24495$	0.9997
24	敌敌畏	6.354	$Y =1.214 \times 10^7 X + 11943$	0.9994

续表 1

序号	农药残留种类	保留时间(min)	线性方程	相关系数
25	甲胺磷	7.650	$Y=1.824\times10^7 X - 24619$	0.9996
26	乙酰甲胺磷	11.287	$Y=5.987\times10^6 X - 73844$	0.9988
27	久效磷	14.599	$Y=7.892\times10^6 X + 71301$	0.9997
28	乐果	14.771	$Y=1.174\times10^7 X - 71301$	0.9997
29	甲基对硫磷	15.789	$Y=1.086\times10^7 X + 27154$	0.9991
30	马拉硫磷	16.079	$Y=7.911\times10^6 X + 27876$	0.9992
31	对硫磷	16.649	$Y=1.073\times10^7 X + 24495$	0.9994
32	乙硫磷	20.227	$Y=1.501\times10^7 X - 26854$	0.9997
33	杀螟硫磷	16.199	$Y=1.371\times10^7 X - 86789$	0.9999

备注: 在国家标准物质中心购买的多种菊酯标准物质中有多种同分异构体, 且未知每种同分异构体含量比, 故在绘制标准曲线时其峰面积为所有同分异构体之和。

表 2 标准物质定量限、标准偏差和加标回收率(n=3)

Table 2 Quantitative limit of reference materials, standard deviation and standard recovery rate (n=3)

农药残留种类	定量限(mg/kg)	标准偏差(RSD)/%	回收率/%
甲体六六六	0.001	3.6	85.3
乙体六六六	0.005	2.6	96.9
丙体六六六	0.002	4.8	92.6
丁体六六六	0.002	1.7	100.2
p,p'-DDE	0.002	4.4	97.9
p,p'-DDD	0.005	2.7	92.5
o,p'-DDT	0.005	4.9	92.0
p,p'-DDT	0.005	3.9	99.4
氯氰菊酯	0.02	4.2	92.8
氰戊菊酯	0.01	3.6	98.0
溴氰菊酯	0.01	5.0	95.2
氯菊酯	0.01	4.8	101.2
氟氰戊菊酯	0.01	3.3	90.9
三氯杀螨醇	0.01	3.2	91.6
联苯菊酯	0.01	4.3	96.5
氟氯氰菊酯	0.05	3.7	106.4
敌百虫	0.06	3.2	108.2
敌敌畏	0.01	3.3	91.1
甲胺磷	0.01	4.2	90.8
乙酰甲胺磷	0.03	2.3	108.3
久效磷	0.03	3.6	95.7
乐果	0.02	2.0	105.2
甲基对硫磷	0.02	3.9	102.0
马拉硫磷	0.03	3.6	101.3
对硫磷	0.02	2.5	106.7
乙硫磷	0.02	1.9	103.2
杀螟硫磷	0.02	4.6	100.3

备注: 定量限以 10 倍信噪比计算。

根据以上试验结果, 本文方法的回收率在 90.8%~108.3%, 相对标准偏差 1.9%~5.0%, 符合《实验室质量控制规范 食品理化检验》^[14]附录 F 要求, 即被测组分含量 0.1~1 mg/kg, 回收率范围在 80%~110%; 被测组分含量 1~100 mg/kg, (回收率范围在 80%~110%,)回收率范围在 90%~110%, 被测组分含量 1 mg/kg, 相对标准偏差 < 11%, 被测组分含量 10 mg/kg, 相对标准偏差 < 7.5%。说明本文方法的回收率和精密度能达到实验室质量控制规范的要求。

4 结 论

本文采用乙腈作为提取溶剂, 超声波提取目标农药残留, 滤纸过滤。移取一定滤液, 沸水浴蒸干, 用丙酮溶解, 定容。溶液用气相色谱(ECD 检测器)检测有机氯和拟除虫菊酯, 同样的溶液用气相色谱(FPD 检测器)检测有机磷农药残留。16 种有机氯、拟除虫菊酯以及 11 种有机磷的分离度好, 相关系数 0.9986~0.99998, 定量限 0.001~0.06 mg/kg, 相对标准偏差 RSD 小于 5.0, 加标回收率 90.8 %~108.3 %, 符合方法学的要求。该方法在国标基础上简化了前处理方法, 实现了有机氯、拟除虫菊酯、有机磷农药残留量检测前处理的统一, 大大缩短了前处理时间, 减少了溶剂的消耗。

参考文献

[1] GB2763-2014 食品安全国家标准 食品中农药最大残留量[S]. GB 2763-2014 National food safety standard maximum residue limits for pesticides in food [S].
[2] GB5009.19-2008 食品中有机氯农药残留量的测定[S].

- GB5009.19-2008 Determination of organochlorine pesticide multiresidues in foods [S].
- [3] GB5009.20-2003 食品中有机磷农药残留量的测定[S].
GB5009.20-2003 Determination of organophosphorus pesticide residues in food [S].
- [4] GB5009.146-2008 植物类食品中有机氯和拟除虫菊酯类农药多种残留量的测定[S].
GB5009.146-2008 Determination of organochlorine and pyrethroid pesticide multiresidues in vegetable foods [S].
- [5] NY/T761-2008 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量的测定[S].
NY/T761-2008 Pesticide multiresidue screen methods for determination of organophosphorus pesticides, organochlorine pesticides, pyrethroid pesticides and carbamate pesticides in vegetables and fruits [S].
- [6] 万证凯. 固相萃取结合气相色谱法测定蔬菜中 33 种有机磷农药的残留量[D]. 郑州: 河南工业大学, 2006.
Wan ZK. Determination of 33 organophosphorus pesticide residues in vegetables by solid phase extraction and gas chromatography [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2006.
- [7] 吕冰, 陈答伟, 苗红. 凝胶渗透色谱-固相萃取净化/气相色谱-串联质谱法测定动物性食品中 167 种农药残留[J]. 分析测试学报, 2015, 34(6): 639-645.
Lv B, Chen DW, Miao H. Determination of 167 pesticide residues in animal foods by gel permeation chromatography with solid phase extraction and gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2015, 34(6): 639-645.
- [8] 阮华, 荣维广, 宋宁慧, 等. QuEChERS-在线凝胶色谱-气相色谱-质谱法测定植物油中 34 种农药残留[J]. 分析化学, 2014, 42(8): 1110-1116.
Ruan H, Rong WG, Song NH, *et al.* Determination of 34 pesticide residues in vegetable oils using QuEChERS- On-line gel chromatography-Gas chromatography mass spectrometry method. [J]. Anal Chem, 2014, 42(8): 1110-1116.
- [9] GB5009.110-2003 植物性食品中氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯残留量的测定[S].
GB5009.110-2003 Determination of cypermethrin, fenvalerate and deltamethrin residues in vegetable foods [S].
- [10] SN/T1117-2008 进出口食品中多种菊酯类农药残留量测定方法 气相色谱法[S].
SN/T1117-2008 Determination of multiple pyrethroid residues in food for import and export-Gas chromatography method [S].
- [11] GB/T23376-2009 茶叶中农药多残留量的测定 气相色谱/质谱法[S].
GB/T23376-2009 Determination of pesticides residues in tea-GC/MS method [S].
- [12] SN/T0348.1-2010 进出口茶叶中三氯杀螨醇残留量测定方法 [S].
SN/T0348.1-2010 Determination of dicofol residues in tea for import and export [S].
- [13] GB/T23204-2008. 茶叶中 519 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法[S].
GB/T23204-2008. Determination of 519 pesticides and related chemicals residues in tea-GC/MS method [S].
- [14] GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范 食品理化检验[S].
GB/T 27404-2008 Criterion on quality control of laboratories-Chemical testing of food [S].
- (责任编辑: 金延秋)

作者简介



何 浩, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为食品质量安全。

E-mail: 710754686@qq.com