

气相色谱-电子捕获检测法测定食品中有机氯类和拟除虫菊酯类农药残留量

孙晓杰^{1,2*}, 丁海燕^{1,2}, 李兆新^{1,2}, 卢立娜^{1,2}, 邢丽红^{1,2}, 谭志军^{1,2}, 翟毓秀^{1,2*}

(1. 农业农村部水产品质量安全检测与评价重点实验室, 中国水产科学研究院黄海水产研究所, 青岛 266071;

2. 国家水产品质量监督检验中心, 青岛 266071)

摘要: 目的 建立不同食品基质中有机氯类和拟除虫菊酯类农药的通用前处理技术, 结合气相色谱-电子捕获检测器(gas chromatography-electron capture detector, GC-ECD), 实现有机氯类和拟除虫菊酯类农药的快速定量分析。**方法** 本研究选择 15 种有机氯类和拟除虫菊酯类农药作为对象, 采用乙腈提取, 无水硫酸钠干燥, Forisil 固相萃取、结合浓硫酸磺化净化技术, 通过 GC-ECD 检测, 完成样品中有机氯类和拟除虫菊酯类药物的同时快速测定。**结果** 此方法最低检出限和定量限分别达 0.25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 同时选用 3 个不同浓度的加标实验, 回收率在 70.0%~100%之间, 相对标准偏差皆小于 10%。**结论** 本方法操作简便、高效、灵敏度高, 易于普及, 适用于不同食品基质中有机氯类和菊酯类药物的同时检测。

关键词: 食品; 有机氯类农药; 拟除虫菊酯类农药; 固相萃取; 浓硫酸磺化; 气相色谱法

Determination of organochlorine and pyrethroid pesticides in food samples by gas chromatography-electron capture detection

SUN Xiao-Jie^{1,2*}, DING Hai-Yan^{1,2}, LI Zhao-Xin^{1,2}, LU Li-Na^{1,2}, XING Li-Hong^{1,2},
TAN Zhi-Jun^{1,2}, ZHAI Yu-Xiu^{1,2*}

(1. Key Laboratory of Testing and Evaluation for Aquatic Product Safety and Quality, Ministry of Agriculture and Rural Affairs; Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, China;

2. National Center for Quality Supervision and Test of Aquatic Products, Qingdao 266071, China)

ABSTRACT: Objective To establish general pretreatment techniques for the organochlorine and pyrethroid pesticides in different food matrices, and achieve rapid quantitative analysis of organochlorine and pyrethroid pesticides combined with gas chromatography-electron capture detectors (GC-ECD). **Methods** Fifteen kinds of organochlorine and pyrethroid pesticides were selected for target analytes. The pretreatment method was applied consisting of acetonitrile extraction, dring by anhydrous sodium sulfate, cleaning by solid-phase extraction with

基金项目: 国家重点研发计划项目子课题(2017YFC1600705)、山东省农业重大应用技术创新项目(SF1405303301)、农业部行业标准(2015-403)

Fund: Supported by the National Key R&D Program of China (2017YFC1600705), Major Agricultural Application Technology Innovation Program of Shandong Province (SF1405303301), and Industry Standard of Ministry of Agriculture (2015-403)

***通讯作者:** 孙晓杰, 副研究员, 主要研究方向为水产品质量安全与检测。E-mail: sunxj@ysfri.ac.cn

翟毓秀, 研究员, 主要研究方向为水产品质量安全与质量控制。E-mail: zhaiyx@ysfri.ac.cn

***Corresponding author:** SUN Xiao-Jie, Assistant Researcher, Yellow Sea Fisheries Research Institute, No.106, Nanjing Road, Qingdao 266071, China. E-mail: sunxj@ysfri.ac.cn

ZHAI Yu-Xiu, Researcher, Yellow Sea Fisheries Research Institute, No.106, Nanjing Road, Qingdao 266071, China. E-mail: zhaiyx@ysfri.ac.cn

Forisil column, followed by concentrated sulfuric acid sulfonation. Then the analysis method was developed combined with GC-ECD. **Results** The minimum detection limit and the quantitation limit of this method were 0.25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 0.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. The recoveries for fifteen kinds of pesticides were between 70.0%–100% at three spiking levels in blank sample matrix. The relative standard deviations (RSD) were all less than 10%. **Conclusion** This method is simple, efficient, sensitive and easy to popularize, which is suitable for simultaneous detection of organochlorine and pyrethroids in different food substrates.

KEY WORDS: food; organochlorine pesticides; pyrethroid pesticides; solid phase extraction; concentrated sulfuric acid sulfonation; gas chromatography

1 引言

在陆地农业生产中广泛使用农药作为杀虫剂和除草剂,同时水产养殖行业中,农药常用来杀灭水产动物体外的寄生虫。据报道,只有 10%~20%的农药会附着在农作物上,其余部分进入土壤、大气和水体中,而灌溉和降水又将土壤和大气中的残留药物带入水体中,导致近海海域受到严重的污染^[1]。以六六六、滴滴涕为代表的有机氯农药是较为有效的杀虫剂,早已列入斯德哥尔摩公约的优控范围^[2];随着有机氯、有机磷农药的禁用,拟除虫菊酯成为杀虫剂的理想替代品,其高制毒性同样给环境带来较大的危害^[3]。这些化合物由于其较强的疏水性,成为环境中广泛分布的有机污染物,容易被动植物富集,并可通过食物链的传递危及人类健康。欧、美、日等发达国家已通过农药限量对中国的蔬菜、水果和水产品实施贸易技术壁垒。因此,制定适合于不同食品基质中农药多残留的通用快速检测方法,对于保护消费者安全,促进食品进出口意义重大。

目前国际上适合于有机氯类和拟除虫菊酯类农药同时测定的分析方法主要有气相色谱-质谱联用法(gas chromatography-mass spectrography, GC-MS)^[4]和气相色谱-电子捕获检测法(gas chromatography-electron capture detection, GC-ECD)等^[5]。其中 GC-MS 维护费用昂贵,而 GC-ECD 检测灵敏度高,因此,GC-ECD 成为食品领域有机氯类和拟除虫菊酯类农药的有效检测方法,可以满足多类组分的高灵敏、快速检测需求。

有机氯类和拟除虫菊酯类农药在环境介质以及动植物体中分布范围广泛,同时存在着多种同系物和异构体。目前,在各种国家、行业标准及现有检测技术中,针对不同基质(动物源和植物源)的通用前处理方法,有机氯类和拟除虫菊酯类农药的提取净化方案不同^[6-10];而针对有机氯类和拟除虫菊酯类同时适用的方法,基质对象仅限于动物源或植物源单个类别^[11-13]。因此,对样品前处理技术提出了更高要求。目前研究的提取方法主要有索氏提取、液液萃取等传统方法,以及加速溶剂萃取和超声波辅助萃取等新型提取方法,但提取溶液通常需要比例较大的丙酮试剂^[14],在目前易制毒试剂采购和使用严格控制状态下,很

难满足大批量样品的高频率检测。另外,现有的国家行业标准仍采用凝胶渗透色谱法(gel permeation chromatography, GPC)凝胶柱等传统净化方法去除动物油脂或植物色素^[6],操作过程复杂耗时且耗费大量有机溶剂。因此开发快速、准确的不同基质中通用前处理技术和检测方法变得尤为重要。

本研究选择 15 种有机氯类和拟除虫菊酯类农药(α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六, p,p' -滴滴伊, o,p' -滴滴涕, p,p' -滴滴滴, p,p' -滴滴涕, 七氯、艾氏剂、甲氧菊酯、氯氟氰菊酯、氯菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯)作为研究对象,采用乙腈提取,无水硫酸钠干燥、Forisil 固相萃取柱净化技术,并结合浓硫酸氧化净化,以期实现食品基质中多种有机氯类和拟除虫菊酯类农药的同时高效前处理。对于不同食品基质,本研究的前处理方法具有通用性,与传统处理方法相比,简化了前处理步骤,以期提高检测效率和基质的适用性,同时减少对丙酮等易制毒试剂的依赖。结合 GC-ECD,以期实现食品基质中有机氯类和拟除虫菊酯类农药的同时快速定量分析。

2 材料与方法

2.1 仪器、试剂与材料

7890A 气相色谱仪(美国安捷伦公司); Talboys 型旋涡混合器(上海安谱科学仪器有限公司); BT224S 分析天平(法国 Sartorius 公司); N-EVAPTM112 型氮气吹扫仪(美国 Organomation 公司); Milli-Q 型超纯水仪(美国 Millipore 公司)。

α -六六六(纯度 98.0%)、 β -六六六(纯度 98.5%)、 γ -六六六(纯度 98.6%)、 δ -六六六(纯度 99.0%)、 p,p' -滴滴伊(纯度 97.5%)、 p,p' -滴滴滴(纯度 99.0%)、 o,p' -滴滴涕(纯度 98.5%)、 p,p' -滴滴涕(纯度 98.5%)、甲氧菊酯(纯度 98.0%)、氯氟氰菊酯(纯度 98.0%)、氯菊酯(纯度 98.0%)、氰戊菊酯(纯度 98.0%)、溴氰菊酯(纯度 99.5%)(德国 Dr. Ehrenstorfer 公司); 浓硫酸、氯化钠和无水硫酸钠均为分析纯; 正己烷、丙酮、乙腈(HPLC 级, Merck 公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 混标准使用液的制备

混标使用液: 分别准确吸取一定量标准溶液,用异辛

烷稀释配成一定浓度的混合标准溶液(其中 α 、 β 、 γ 和 δ -六六六为 100 ng/mL, p,p' -滴滴伊, o,p' -滴滴涕, p,p' -滴滴滴, p,p' -滴滴涕, 七氯、艾氏剂、甲氰菊酯、氯氟氰菊酯为 200 ng/mL; 氯菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯为 1000 ng/mL), 避光 4 °C 冷藏保存。

2.2.2 样品处理方法

(1) 提取

将蔬菜、水果、畜禽肉和水产等样品分别取可食部分匀浆, 称取试样 10 g(精确到 0.01 g), 置于 50 mL 具塞离心管中, 分别加入 2 mL 水, 5 g NaCl, 涡旋溶解后, 加入 10 mL 乙腈, 超声萃取 10 min, 4000 r/min 离心 5 min, 将提取液转移至另一 50 mL 离心管。再加入 10 mL 乙腈溶液重复提取一次, 合并提取液于同一离心管中。加入 5 g 无水硫酸钠, 涡旋 2 min 后 4000 r/min 离心 5 min, 取上清液氮气吹干(40 °C 以内), 2 mL 正己烷溶解。

(2) 净化

将步骤(1)中的提取液平均分为 2 等体积部分; 取一半提取液采用活化的 Forisil 柱净化; Forisil 柱提前分别用 5 mL 丙酮:正己烷($V:V=1:9$)和 5 mL 正己烷活化; 将提取溶液上柱, 用 15 mL 离心管收集, 另用 10 mL 丙酮:正己烷($V:V=1:9$)溶液分 2 次洗脱, 洗脱液一起收集, 氮气吹干, 0.5 mL 正己烷溶解定容, 供气相色谱仪测定; 向另一半提取溶液中加入 200 μ L 浓硫酸, 以 8000 r/min 涡旋离心 5 min 后, 取上清液, 加入 1 mL 质量分数为 2% Na_2SO_4 水溶液清洗, 上清液氮气吹干后, 0.5 mL 正己烷定容, 供气相色谱-电子捕获检测器测定。

2.2.3 仪器方法

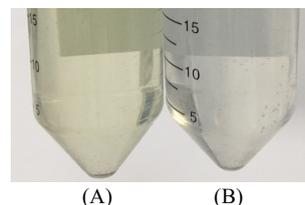
气相色谱条件: 色谱柱: DB-5MS 色谱柱(30 cm \times 0.32 mm, 0.25 μ m); 进样量: 1 μ L; 进样口温度: 280 °C; 检测器温度: 300 °C; 载气: 高纯氮气; 载气流速 1.30 mL/min; 进样模式: 不分流进样; 升温程序: 60 °C 保持 1 min, 20 °C/min 速率升温至 180 °C, 10 °C/min 速率升温至 220 °C, 2 °C/min 速率升温至 250 °C, 保持 3 min, 后 30 °C/min 速率升温至 280 °C, 保持 15 min。

3 结果与分析

3.1 前处理方法优化

3.1.1 提取方式优化

目前, 针对不同基质中的农药类化合物, 多采用正己烷、二氯甲烷、丙酮或以上溶剂不同配比混合作为提取剂, 偏弱极性到中等极性。其中丙酮类及其混配溶剂使用较多^[14]。为克服对易制毒试剂丙酮的依赖, 解决目前农药检测提取试剂采购难的影响。在检测白菜基质中的农药残留时, 对比纯乙腈, 丙酮:正己烷($V:V=1:1$)和丙酮:二氯甲烷($V:V=1:1$)的提取效果, 发现乙腈提取能降低色素等杂质干扰(如图 1), 同时回收率满足检测需要。



注: A: 丙酮:正己烷($V:V=1:1$); B: 乙腈。

图 1 不同有机溶剂提取效果图比较

Fig.1 Comparison of extraction effect of different organic solvents

3.1.2 净化方式优化

对于牛肉、水产等样品, 需要去除类脂质等杂质。净化去除方法可分为破坏性和非破坏性两种, 非破坏性去除常用不同吸附剂填充的萃取柱进行净化。最常用的破坏性方法是浓硫酸磺化法^[15], 类脂质杂质经破坏后水溶解除去, 可以去除此类杂质干扰, 对于复杂样品基质中饱和有机污染物的测定, 是非常有效的净化方式。然而, 对于非饱和类组分, 如菊酯类药物, 不适合用浓硫酸净化法, 目标组分将在浓硫酸作用下氧化变性。

本研究针对不同基质, 分别采用 Forisil 固相萃取柱净化和浓硫酸磺化相结合的净化技术。对于含蛋白、油脂较多的复杂基质样品, 如鳊鲈、蟹子等, 仅通过萃取柱净化, 部分杂质没有去除, 杂质出峰将干扰六六六、滴滴涕定量, 结合浓硫酸磺化净化技术可以有效降低基质干扰, 准确定量六六六、滴滴涕。对于蔬菜等样品基质, 仅通过 Forisil 固相萃取柱净化, 即可达到 15 种农药准确定量的效果。因此, 本研究将提取液分成 2 部分, 对于极复杂的样品需要结合 2 种净化方法分别对不同组分定量。

3.2 仪器条件优化

由于 15 种农药中存在 4 组同分异构体(氯氟氰菊酯、氯菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯), 这类异构体要求在气相色谱图上尽量分离, 否则会影响定量的准确性。同时, 为使目标化合物在最短时间内分开, 需使用程序升温。升温速度过快, 样品峰分离度低, 定量不准确; 载气流速过小, 会产生峰拖尾现象, 且分析效率较低。此外, 菊酯类组分沸点较高, 可通过改变程序升温 and 进样口、检测器的温度调节其响应值。同时考虑仪器和色谱柱的最大耐受温度, 设定进样口温度为 280 °C, 检测器温度为 300 °C。优化后 15 种农药得到较好的分离, 峰型对称好。色谱图见图 2。

3.3 检出限、回收率和精密度

用流动相配制标准曲线溶液, 部分基质中菊酯类的加标回收率大于 120%。考虑样品基质对响应信号的影响, 采用基质标准工作溶液配制, 绘制加标标准曲线, 得到合适的回收率范围。因此在优化实验条件下, 用空白样品提取液稀释成适当浓度的基质混合标准工作溶液。以每种目标物的峰面积为纵坐标, 与质量浓度为横坐标绘制标准曲线, 外标法

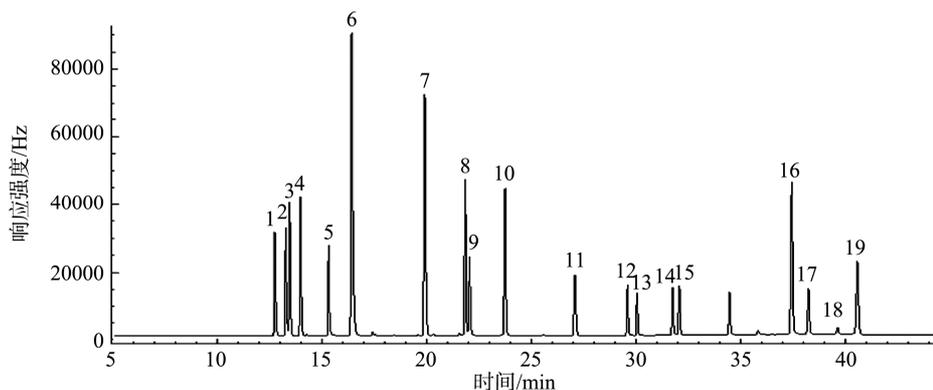
定量, 在对应范围内线性相关系数皆大于 0.995。表 1 为 15 种有机氯类和拟除虫菊酯类农药在对应范围内的线性范围, 以及通过向空白鳗鲡样品中添加标准溶液的方法得到方法的回收率和灵敏度。结果表明, 本方法具有较高的灵敏度, 15 种有机氯类和拟除虫菊酯类农药的最低检出限(limit of detection, LOD)为 0.25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ($S/N>3$), 最低定量限(limit of quantification, LOQ)为 0.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ($S/N>10$), 同时选用 3 个不同浓度的加标实验, 回收率在 70.0%~100%之间, 相对标准偏差皆小于 10%, 说明方法的准确性和灵敏度较高, 重现性好, 且方法操作简便、高效, 易于普及, 适合于多种食品基质中有机氯类和拟除虫菊酯类农药残留的同时检测。

表 2 系统比较了相关标准、文献和本研究在农药检测的仪器方法、前处理技术、使用范围和灵敏度等方面的参数差异。结果表明, 本研究针对植物源和动物源不同食品基质具有方法通用性, 与单类基质^[4,11-15]相比, 使用范围更广; 此外, 针对有机氯类和拟除虫菊酯类不同类别的农药, 通过乙腈提取, 固相萃取(solid-phase extraction, SPE)结合浓硫酸磺化净化, 可实现一步前处理, 与常规方法^[4,6,7,14,15]相比提高了检测效率。此外, 与传统

丙酮提取^[4,6,11,12,14]和凝胶柱净化^[6,11,12]对照, 减少了对易制毒试剂的依赖, 并简化了前处理步骤。此外, 本研究方法在减少称样量的情况下, 与其他气相色谱-电子捕获检测法^[11-13,15]灵敏度相当。说明此方法具有快速、绿色、准确、通用等研究优势。

3.4 样品测定

采用本研究方法分析了采自不同养殖区的 101 个水产样品, 其中包括梭子蟹、青蟹、虾蛄、中国对虾、南美白对虾、蛄和鹰爪虾等甲壳类样品。结果表明, 45 个样品中六六六、滴滴涕和溴氰菊酯有不同程度检出, 其中 3 个样品中检出六六六不同异构体, 总量在 0.73~1.83 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 检出率为 2.97%; 28 个样品中检出滴滴涕不同异构体, 总量在 1.22~30.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 检出率为 27.7%; 15 个样品中检出氰戊菊酯, 含量在 3.02~8.14 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 检出率为 14.9%。但都未超过国家限量值(水产品中六六六异构体总和为 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 水产品中滴滴涕异构体总和为 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 食品中氰戊菊酯异构体总和为 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$)^[16], 空白中国对虾和加标样品的多反应监测(multiple-reaction monitoring, MRM)见图 3。



1. α -六六六; 2. β -六六六; 3. γ -六六六; 4. δ -六六六; 5. 七氯; 6. 艾氏剂; 7. p,p' -滴滴涕; 8. o,p' -滴滴涕; 9. p,p' -滴滴涕; 10. p,p' -滴滴涕; 11. 甲氧菊酯; 12. 氯氟氰菊酯-1; 13. 氯氟氰菊酯-2; 14. 氯菊酯-1; 15. 氯菊酯-2; 16. 氰戊菊酯-1; 17. 氰戊菊酯-2; 18. 溴氰菊酯-1; 19. 溴氰菊酯-2 (α, β, γ 和 δ -六六六是 100 ng/mL; p,p' -滴滴涕, o,p' -滴滴涕, p,p' -滴滴涕, p,p' -滴滴涕, 七氯, 艾氏剂, 甲氧菊酯和氯氟氰菊酯是 200 ng/mL; 氯菊酯, 氰戊菊酯和溴氰菊酯是 1000 ng/mL)。

图 2 15 种有机氯和菊酯类标准溶液的色谱图

Fig.2 Chromatogram of 15 standard solutions of organochlorine and pyrethroids

表 1 鳗鲡样品中有机氯类和拟除虫菊酯类农药添加回收实验($n=6$)

Table 1 Recoveries of organochlorine and pyrethroid pesticides added in *Anguilla japonica* sample ($n=6$)

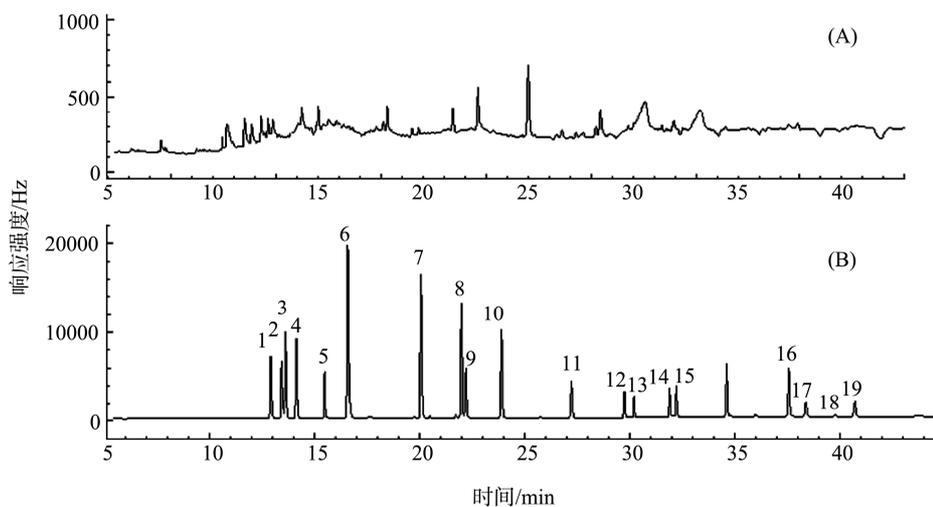
化合物	添加浓度/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	回收率/%	相对标准偏差 RSD /%	线性范围/ $(\mu\text{g}/\text{mL})$	检出限 LOD / $(\mu\text{g}/\text{kg})$	定量限 LOQ/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$
α -六六六	0.5	72.1~83.4	4.22			
	2.5	71.3~86.7	5.45	1~100	0.25	0.50
	5.0	76.2~83.9	2.71			
β -六六六	0.5	74.3~87.6	4.33			
	2.5	71.8~89.2	4.11	1~100	0.25	0.50
	5.0	71.3~84.6	5.22			

续表 1

化合物	添加浓度/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率/%	相对标准偏差 RSD /%	线性范围/($\mu\text{g}/\text{mL}$)	检出限 LOD /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 LOQ/($\mu\text{g}/\text{kg}$)
	0.5	80.3~94.7	5.52			
γ -六六六	2.5	82.8~93.6	3.42	1~100	0.25	0.50
	5.0	72.9~85.5	3.82			
	0.5	75.6~88.3	4.68			
δ -六六六	2.5	84.1~95.5	2.95	1~100	0.25	0.50
	5.0	71.2~90.8	6.68			
	1.0	82.5~93.9	4.17			
七氯	5.0	82.3~96.6	5.52	2~200	0.50	1.00
	10	70.8~89.4	4.72			
	1.0	78.6~95.7	8.58			
艾氏剂	5.0	82.4~91.6	5.19	2~200	0.50	1.00
	10	77.8~86.9	3.54			
	1.0	84.3~96.8	5.48			
<i>p,p'</i> -滴滴伊	5.0	77.6~94.7	5.36	2~200	0.50	1.00
	10	72.7~87.8	3.92			
	1.0	73.6~89.9	5.52			
<i>p,p'</i> -滴滴滴	5.0	75.1~88.4	5.09	2~200	0.50	1.00
	10	72.9~88.7	4.65			
	1.0	73.2~85.8	3.89			
<i>o,p'</i> -滴滴涕	5.0	80.7~92.8	5.19	2~200	0.50	1.00
	10	71.5~88.4	7.62			
	1.0	80.3~95.6	3.47			
<i>p,p'</i> -滴滴涕	5.0	84.1~96.9	5.32	2~200	0.50	1.00
	10	71.2~89.1	5.82			
	1.0	74.3~91.8	7.56			
甲氰菊酯	5.0	82.5~90.6	4.73	2~200	0.50	1.00
	10	77.8~89.2	5.65			
	1.0	74.7~82.5	4.64			
氯氟氰菊酯	5.0	79.2~81.9	5.33	2~200	0.50	1.00
	10	78.3~88.2	3.21			
	5.0	82.8~91.3	3.43			
氯菊酯	25	73.4~89.3	5.69	10~1000	2.50	5.00
	50	77.6~86.5	4.22			
	5.0	83.3~98.8	5.17			
氰戊菊酯	25	80.2~94.7	4.35	10~1000	2.50	5.00
	50	77.3~90.6	3.07			
	5.0	81.3~96.2	5.96			
溴氰菊酯	25	75.2~91.8	7.18	10~1000	2.50	5.00
	50	77.2~97.1	6.35			

表 2 不同检测方法对应农药参数比较
Table 2 Comparison of parameters in different detection methods

仪器方法	样品基质	目标组分	提取试剂	净化方式	检出限/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	参考文献
GC-MS	蔬菜/水果	拟除虫菊酯	丙酮	液液微萃取	0.01~0.1	/	[4]
GC-ECD	食品基质	有机氯类	丙酮+石油醚	凝胶渗透色谱法	0.018~0.634	/	[6]
GC-MS	食品基质	菊酯类	乙腈-水	4 种 SPE	5.0~20.0	/	[7]
GC-ECD	植物性食品	有机氯和菊酯类	丙酮+石油醚	自制层析柱	0.1~16	/	[11]
GC-MS			丙酮+水	GPC+SPE	/	10~100	
GC-ECD	动物性食品	有机氯和菊酯类	丙酮+石油醚	GPC	0.25~12.5	/	[12]
GC-MS					0.2~2.0	/	
GC-ECD	水产品基质	农药和兽药	甲酸乙腈	SPE	0.1~8.0	/	[13]
GC-ECD	水产品基质	有机氯农药	丙酮+石油醚	SPE	/	5.0~25	[14]
GC-ECD	人乳基质	有机氯农药	乙腈	SPE	/	0.6~2.5	[15]
GC-ECD	食品基质	有机氯和菊酯类	乙腈	SPE+磺化法	0.25~2.50	0.50~5.00	本文



注: 1. α -六六六; 2. β -六六六; 3. γ -六六六; 4. δ -六六六; 5. 七氯; 6. 艾氏剂; 7. p,p' -滴滴伊; 8. o,p' -滴滴涕; 9. p,p' -滴滴涕; 10. p,p' -滴滴涕; 11. 甲氧菊酯; 12. 氯氟氰菊酯-1; 13. 氯氟氰菊酯-2; 14. 氯菊酯-1; 15. 氯菊酯-2; 16. 氰戊菊酯-1; 17. 氰戊菊酯-2; 18. 溴氰菊酯-1; 19. 溴氰菊酯-2 (α, β, γ 和 δ -六六六 是 $2.5 \mu\text{g}/\text{kg}$; p,p' -滴滴伊, o,p' -滴滴涕, p,p' -滴滴涕, p,p' -滴滴涕, 七氯, 艾氏剂, 甲氧菊酯 和 氯氟氰菊酯 是 $5.0 \mu\text{g}/\text{kg}$; 氯菊酯, 氰戊菊酯 和 溴氰菊酯 是 $25 \mu\text{g}/\text{kg}$)。

图 3 空白(A)和中国对虾加标样品(B)色谱图

Fig.3 MRM chromatogram of blank (A) and pesticides spiked *Anguilla japonica* samples (B)

4 结论

本研究采用乙腈提取, 无水硫酸钠干燥、Forisil 固相萃取柱净化技术, 并结合浓硫酸磺化净化, 建立不同食品基质中 15 种有机氯类和拟除虫菊酯类农药的通用前处理技术, 同时结合 GC-ECD, 实现了有机氯类和拟除虫菊酯类农药的快速定量分析。结果表明该方法具有较高的灵敏度, 最低检出限和定量限分别达 $0.25 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $0.5 \mu\text{g}/\text{kg}$, 同时选用 3 个不同浓度的加标实验, 回收率在 70.0%~100%之间, 相对标准偏差皆小于 10%, 分析方法操作简

便、高效、灵敏度高, 易于普及。已成功应用于实际水产样品中有机氯和菊酯类药物的检测。

参考文献

- [1] Sun X, Zhu F, Xi J, et al. Hollow fiber liquid-phase microextraction as clean-up step for the determination of organophosphorus pesticides residues in fish tissue by gas chromatography coupled with mass spectrometry [J]. Mar Pollut Bull, 2011, 63(5-12): 102-107.
- [2] 王亚鞞, 蔡亚岐, 江桂斌. 斯德哥尔摩公约新增持久性有机污染物的一些研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2010, 40(2): 99-123.
Wang YW, Cai YQ, Jiang GB. Research processes of persistent organic pollutants (POPs) newly listed and candidate POPs in stockholm

- convention [J]. *Sci Sinica Chim*, 2010, 40(2): 99–123.
- [3] Dhargalkar VK, Verlecar XN. Southern ocean seaweeds: A resource for exploration in food and drugs [J]. *Aquaculture*, 2009, 287(3–4): 229–242.
- [4] 郑孝华. 微波辅助液液微萃取-气相色谱-质谱分析蔬菜、水果中的多种拟除虫菊酯[J]. *分析化学*, 2004, 32(2): 225–228.
Zheng XH. Determination of pyrethroid insecticide residues in vegetable and fruit by microwave-assisted liquid-liquid microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2004, 32(2): 225–228.
- [5] 刘凤海, 荣胜忠, 牛莹莹, 等. 拟除虫菊酯类农药残留检测的研究进展[J]. *环境与健康杂志*, 2018, 35(8): 741–744.
Liu FH, Rong SZ, Niu YY, *et al.* Determination of synthetic pyrethroids pesticide residue: A review of recent studies [J]. *J Environ Health*, 2018, 35(8): 741–744.
- [6] GB/T 5009. 19-2008 食品中有机氯农药多组分残留量的测定[S].
GB/T 5009. 19-2008 Determination of organochlorine pesticide multiresidues in foods [S].
- [7] SN/T 2151-2008 进出口食品中生物苯呋菊酯、氟丙菊酯、联苯菊酯等 28 种农药残留量的检测方法[S].
SN/T 2151-2008 Determination of pesticides residue of 28 kinds of including bioresmethrin, acrinathrin, bifenthrin in food import and export-gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method [S].
- [8] 何泳标. 食品中有机氯农药残留分析前处理技术研究进展[J]. *分析检测*, 2018, 7(3): 122–127.
He YB. Advances in research on pretreatment techniques for analysis of organochlorine pesticide residues in foods [J]. *Anal Test*, 2018, 7(3): 122–127.
- [9] 王青, 黄铮. 食品中拟除虫菊酯类农药残留检测前处理技术研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2018, 39(11): 186–191.
Wang Q, Huang Z. The study on the development of pretreatment techniques about the detection of pyrethroid pesticides residue in the food [J]. *Food Res Dev*, 2018, 39(11): 186–191.
- [10] 金丽琼, 刘好, 张睿. 蔬菜中有机氯农药残留测定前处理方法综述[J]. *食品与发酵科技*, 2018, 55(2): 90–93.
Jin LQ, Liu Y, Zhang R. Review of pre-treatment methods for determination of organochlorine pesticide residues in vegetables [J]. *Food Ferment Sci Technol*, 2018, 55(2): 90–93.
- [11] GB/T 5009. 146-2008 植物性食品中有机氯类和拟除虫菊酯类农药多种残留量的测定[S].
GB/T 5009. 146-2008 Determination of organochlorines and pyrethroid pesticide multiresidues in vegetable foods [S].
- [12] GB/T 5009. 162-2008 动物性食品中有机氯类和拟除虫菊酯类农药多组分残留量的测定[S].
GB/T 5009. 162-2008 Determination of organochlorine pesticide and pyrethroid pesticide multiresidues in animal original foods [S].
- [13] 符靖雯, 黄子敬, 陈孟君, 等. 气相色谱-电子捕获检测器快速测定水产品中多种农药及兽药残留[J]. *理化检验-化学分册*, 2018, 54(9): 1014–1019.
Fu JW, Huang ZJ, Chen MJ, *et al.* Rapid determination of pesticide and veterinary drug residues in aquatic products by gas chromatography-electron capture detector [J]. *PTCA (Part B: Chem Anal)*, 2018, 54(9): 1014–1019.
- [14] GB 23200. 88-2016 食品安全国家标准 水产品中多种有机氯农药残留量的检测方法[S].
GB 23200. 88-2016 National food safety standards-Determination of the multiple residue of organochlorine pesticides in aquatic products [S].
- [15] 杨国良, 陈启, 蔡明明, 等. 固相萃取净化-气相色谱法检测人乳中持久性有机氯农药[J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(7): 2080–2086.
Yang GL, Chen Q, Cai MM, *et al.* Detection of persistent organochlorine pesticides in human milk by solid-phase extraction and gas chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2014, 5(7): 2080–2086.
- [16] GB 2763-2016 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S].
GB 2763-2016 National food safety standard-Maximum residue limits for pesticides in food [S].

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



孙晓杰, 副研究员, 主要研究方向为水产品安全与检测。

E-mail: sunxj@ysfri.ac.cn



翟毓秀, 研究员, 主要研究方向为水产品安全与质量控制。

E-mail: zhaiyx@ysfri.ac.cn