

• 监测技术 •

# 快速固相萃取法测定食品中多种有机磷农药残留

杨丽莉, 姚朝英, 纪 英

(南京市环境监测中心站, 江苏 南京 210013)

**摘要:** 报道了一种简便、快速的石墨碳固相萃取 (SPE) 食品中多种有机磷农药残留及测定的方法。采用丙酮浸泡、超声提取食品中的有机磷农药, 经石墨碳固相小柱净化萃取后, 用气相色谱-火焰光度检测法直接测定, 加标回收率在 72.0% ~ 107% 之间, RSD 为 6.2% ~ 12.7%, 最低检出限可达 0.001 mg/kg

**关键词:** 石墨碳固相萃取柱; 气相色谱法; 有机磷农药残留; 食品

中图分类号: O 657.7<sup>+</sup>1 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2006)01-0023-02

## To Detect the Organic Phosphorus Pesticide Residue in Food with Fast Solid Phase Extraction

YANG Lili, YAO Chaoying, JI Ying

(Nanjing Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210013, China)

**Abstract** A simple and fast method to detect the organic phosphorus pesticide residue in food using graphite carbon solid phase extraction was introduced. Sample recovery rate was between 72.0% and 107%. RSD was 6.2% ~ 12.7%. The detection limit was 0.001 mg/kg.

**Key words** Graphite carbon solid phase extraction column; Gas chromatography; Organic phosphorus pesticide residue; Food

有机磷农药一直是检查农作物农药残留的重点。随着世界各国有有机农业的不断发展和人们在日常生活中对有机食品需求的增长, 有必要建立符合国际限量要求的农药残留检测方法。食品中有机磷农药的测定已有国标<sup>[1]</sup>和相关文献<sup>[2,3]</sup>报道的方法, 但步骤繁琐, 有机试剂用量大, 对环境造成污染。现采用石墨碳固相萃取柱替代传统的硅胶固相萃取柱对样品进行萃取净化, 效果好, 处理样品简单、快速, 回收率高且稳定。

### 1 试验

#### 1.1 主要仪器与试剂

日本 Shimadzu GC-2010 气相色谱仪, 配火焰光度检测器 (FPD), AOC-20 自动进样器; TSK-U928S 研磨机 (上海灿坤实业有限公司); 氮气浓缩仪 (江苏汉邦科技有限公司)。

丙酮, 色谱纯试剂; 石油醚 (60℃ ~ 90℃), 分析纯试剂; 3 mL 石墨碳固相萃取柱 Carb SPE Tubes

(SUPELCO); 敌敌畏、甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧化乐果、乐果、甲基对硫磷、毒死蜱、对硫磷、乙硫磷标准溶液均为农业部环境保护科研监测所研制, 质量浓度 100 mg/L, 用时稀释成不同浓度的工作液。

#### 1.2 色谱条件

色谱柱: DB-17 弹性毛细管柱 (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm)。

进样口温度 260℃; 检测器温度 280℃; 柱温 100℃ (1 min) 以 25℃/min 升至 200℃ (7 min), 再以 25℃/min 升至 250℃ (3 min); 载气氮气 (99.999%), 柱内流量 2.0 mL/min; 分流进样, 分流比 10:1; 氢气 85 mL/min; 空气 110 mL/min。

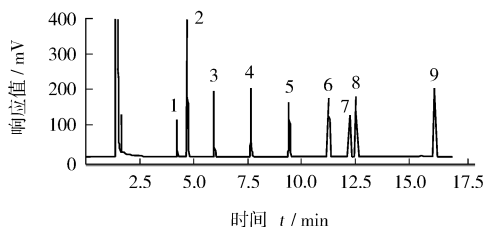
#### 1.3 测定步骤

石墨碳固相萃取柱活化: 用 1 mL V(丙酮):V(石油醚) = 1:1 混合液淋洗活化处理。

收稿日期: 2005-07-05; 修订日期: 2005-11-10

作者简介: 杨丽莉 (1968-), 女, 江苏沛县人, 高级工程师, 学士, 从事色谱分析工作。

无水样品处理: 称取约 50 g 粉碎样品于 25 mL 具塞三角瓶中, 加入 20 mL 丙酮, 混匀后超声 15 min, 静置, 取上清液 10 mL, 加入 10 mL 石油醚混合均匀后过处理好的石墨碳固相萃取柱, 收集过滤液, 于氮气浓缩仪上 40 °C 浓缩至 1 mL, 供气相色谱分析。有机磷农药气相色谱峰见图 1。



1—敌敌畏; 2—甲胺磷; 3—乙酰甲胺磷;  
4—氧化乐果; 5—乐果; 6—甲基对硫磷;  
7—毒死蜱; 8—对硫磷; 9—乙硫磷

图 1 有机磷农药气相色谱峰

含水样品处理: 称取粉碎样品适量, 加入 30 mL 丙酮搅拌后添加 NaCl 固体至饱和, 混合后静置, 上清液用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  除去残留水分, 定量取出 5 mL~10 mL, 加入等体积的石油醚混合均匀, 其余操作同上。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准曲线与检出限

取不同体积的有机磷标准溶液添加到 5 g 干样品中, 使各种有机磷农药质量为 0.11  $\mu\text{g}$ 、0.26  $\mu\text{g}$ 、0.60  $\mu\text{g}$ 、0.90  $\mu\text{g}$ 、1.80  $\mu\text{g}$ 。按测定步骤处理后, 在上述色谱条件下分析, 以峰面积  $y$  对质量  $x$  ( $\mu\text{g}$ ) 作线性回归, 结果见表 1。

同上操作, 以  $SN=2$  确定实际样品的最小检出量, 结果见表 1。

表 1 标准曲线与检出限

有机磷农药	回归方程	相关系数 $r$	最小检出量 $w/(mg \cdot kg^{-1})$
敌敌畏	$y = 1.44 \times 10^5 x - 4.63 \times 10^3$	0.999 7	0.005
甲胺磷	$y = 9.35 \times 10^5 x - 1.32 \times 10^6$	0.995 2	0.001
乙酰甲胺磷	$y = 2.90 \times 10^5 x - 4.04 \times 10^4$	0.997 0	0.003
氧化乐果	$y = 2.38 \times 10^5 x - 1.78 \times 10^4$	0.999 2	0.003
乐果	$y = 2.10 \times 10^5 x - 1.78 \times 10^4$	0.998 1	0.001
甲基对硫磷	$y = 2.02 \times 10^5 x - 1.34 \times 10^4$	0.998 5	0.001
毒死蜱	$y = 1.30 \times 10^5 x - 1.33 \times 10^4$	0.996 9	0.001
对硫磷	$y = 2.29 \times 10^5 x - 2.03 \times 10^4$	0.996 7	0.001
乙硫磷	$y = 2.59 \times 10^5 x - 2.25 \times 10^4$	0.996 4	0.001

由表 1 可以看出, 该方法灵敏度高, 线性良好, 能满足食品中有机磷农药残留的测定。

### 2.2 回收率与精密度试验

在 5 g 干样品中加入不同体积的标准工作液, 使样品中各组分质量分别为 0.72  $\mu\text{g}$ 、1.44  $\mu\text{g}$ 、1.80  $\mu\text{g}$ 。按上述操作步骤测定 6 次, 结果见表 2。

表 2 回收率与精密度测定结果

有机磷农药	添加量 $m/\mu\text{g}$	回收率 $\%$	RSD $\%$
敌敌畏	0.72~1.80	72.0~88.8	8.3~9.8
甲胺磷	0.72~1.80	80.6~101	9.6~12.3
乙酰甲胺磷	0.72~1.80	81.3~103	8.3~12.7
氧化乐果	0.72~1.80	95.1~107	6.2~11.8
乐果	0.72~1.80	83.9~103	7.1~9.7
甲基对硫磷	0.72~1.80	93.3~104	9.5~10.7
毒死蜱	0.72~1.80	89.5~97.8	7.4~11.9
对硫磷	0.72~1.80	85.0~101	9.8~12.7
乙硫磷	0.72~1.80	87.2~104	7.1~10.4

由表 2 可以看出, 该方法加标回收率在 72.0%~107% 之间, 相对标准偏差为 6.2%~12.7%, 符合农残分析质量控制的要求。

### 2.3 色谱柱的优选

参照文献 [1], 用 BP-5 或 OV-101 非极性毛细管柱分离多种有机磷农药时发现, 对硫磷和毒死蜱的保留时间一致。经试验筛选, 用中等极性的 DB-17 毛细管柱可以使其达到基线分离, 定性、定量更加准确可靠。

### 2.4 提取净化方法的优化

一般常用的农残提取净化方法是用丙酮提取, 然后用二氯甲烷提取多次, 浓缩至近干, 加入正己烷溶解, 倒入硅胶柱中净化处理, 依次用正己烷-丙酮、乙酸乙酯、丙酮-乙酸乙酯、丙酮-甲醇洗脱, 全部滤液浓缩后分析。整个处理过程步骤多, 耗费时间长, 有机试剂用量大, 对操作人员的健康和环境会造成危害。另外, 食品样品成分复杂, 有些样品过净化柱后色素仍然很浓, 进入色谱柱后虽然不影响分析结果, 但会污染进样口, 对色谱柱伤害很大, 而且分析多个样品会造成色谱峰拖尾变形, 一般每天都要对进样衬管清洗才可保证分离度和灵敏度。

该方法用极性较强的丙酮作为提取溶剂, 提取效率高, 除水后的提取液加入等体积的石油醚可以

(下转第 31 页)

表 3 动压平衡采样系统与激光粉尘再现分析仪测试结果对比

测试时间	烟道压力 $p$ / MPa	烟气温度 $\theta$ / °C	采气体积 $V$ / $m^3$	采样量 $m$ / g	动压平衡法测试结果	激光再现仪测试结果
					$\rho / (mg \cdot m^{-3})$	$\rho / (mg \cdot m^{-3})$
2004-03-24	0.170	656	3 969	0 514 5	130	109
2004-04-06	0.174	669	2 837	0 358 1	126	104
2004-04-23	0.174	645	3 978	0 405 4	102	96
2004-05-11	0.175	655	3 350	0 327 5	98	95
2004-05-25	0.186	646	3 537	0 364 2	103	92
2004-06-08	0.185	647	3 671	0 405 8	111	110
2004-06-25	0.187	642	3 965	0 355 0	90	97
2004-07-15	0.163	645	3 150	0 336 3	107	109
2004-08-19	0.181	639	4 175	0 380 2	91	125
2004-09-16	0.191	645	3 077	0 307 7	100	107
2004-10-18	0.186	669	3 520	0 337 4	96	112
2004-11-03	0.219	628	3 712	0 321 8	87	108
2004-11-25	0.181	660	3 621	0 632 2	175	140
2004-11-30	0.188	660	4 121	0 605 0	147	132
2004-12-10	0.189	675	3 617	0 355 0	98	136
2004-12-29	0.190	674	3 498	0 359 1	103	120

采样法验证。

#### [参考文献]

## 5 存在问题

动压平衡采样器的采样杆部件内嵌两根皮托管测压引管,在高温烟道中每采样一次,采样杆与测压引管之间的焊接处都要经历一次热胀冷缩过程,多次采样后焊接处容易漏气,需经修理才能继续使用。

- [1] 国家环境保护总局《空气和废气监测分析方法》编委会. 空气和废气监测分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990
- [2] 奚旦立. 环境监测 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1987
- [3] 吴望一. 流体力学 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1982

本栏目责任编辑 姚朝英

(上接第 24 页)

直接上柱处理,不必再洗脱,直接收集滤液浓缩,整个操作步骤简单、快速,有机溶剂用量小,不超过 40 mL。另外,石墨碳固相萃取柱容量大,用 3 mL 小柱就可以达到吸附杂质和色素的目的,不必经常清洗进样衬管,对提高灵敏度和保养色谱仪有利。

### 2.5 方法验证

参加江苏省技术监督局委托江苏省农林厅举办的食品中农药残留能力验证,所发盲样中选择性地添加乐果、氧化乐果、对硫磷、毒死蜱、甲胺磷等 5 种有机磷农药。用该方法对盲样定性、定量分

析,所出具的结果均获满意评价,说明该方法快速、简单、准确、实用。

#### [参考文献]

- [1] GB/T 17331-1998, 食品中有机磷和氨基甲酸酯类农药多种残留的测定 [S].
- [2] 张莹,黄志强,李拥军. 气相色谱法测定茶叶中多种有机磷农药残留量 [J]. 色谱, 2001, 19(3): 273-275
- [3] 陈雁君,卢英华,张娟,等. 西红柿、卷心菜中残留丙溴磷的提取及气相色谱-火焰光度检测法分析 [J]. 色谱, 2001, 19(3): 283-285