

# 蔬菜及其制品中农药残留测定方法的探讨

李建军 朱莉萍 (潍坊出入境检验检疫局, 山东潍坊261041)

**摘要** 建立蔬菜及其制品中的杀虫剂艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂残留的气相色谱检测方法。采用Agilent 6890N色谱仪,以高纯氮(纯度>99.999%)为载体,利用程序升温,用ECD检测器进行艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂定性定量分析。3种杀虫剂浓度在0.001~0.500 mg/kg时,回收率在90%~100%,相对标准偏差(RSD)<5%。艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂在0.001~0.500 mg/L浓度范围内有良好的线性。以3倍信噪比(S/N)为检出限,采用该方法对3种杀虫剂的检测限分别为:艾氏剂为0.3 μg/kg;狄氏剂为0.5 μg/kg;异狄氏剂为0.3 μg/kg。该方法可同时测定艾氏剂、狄氏剂和异狄氏剂,并具有步骤简单,操作性强的特点,其测定结果具有较高的准确度和变异系数。

**关键词** 气相色谱法;ECD;艾氏剂;狄氏剂;异狄氏剂

中图分类号 S481+.8 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2007)33-10579-02

## Discuss on Determining Methods of Pesticide Residue in Vegetable and its Products

Li Jianjun et al (WEIFANG Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, WEIFANG, SHANGDONG 261041)

**Abstract** The purpose was to set up the gas chromatography method of determining the pesticide residues of Aldrin, Dieldrin and Endrin in vegetable and its products. With high purity nitrogen (purity > 99.999%) as carrier, Agilent 6890N chromatograph, the programmed temperature method and ECD detector were used to do the qualitative and quantitative analyses on Aldrin, Dieldrin and Endrin. When the 3 kinds of pesticides were in the concentration scope of 0.001~0.500 ng/kg, their recoveries were in 90%~100%, with relative standard deviation (RSD) smaller than 5%. Aldrin, Dieldrin and Endrin had good linearity in their concentration scopes of 0.001~0.500 ng/L. 3 times of signal-to-noise ratio (S/N) being taken as detection limit, the limits of 3 kinds of pesticides detected by this method were: Aldrin of 0.3 μg/kg, Dieldrin of 0.5 μg/kg and Endrin of 0.3 μg/kg respectively. The method can determine Aldrin, Dieldrin and Endrin at the same time, with characters of simple approaches and strong operability. Their determination results showed higher accuracy and variation coefficient.

**Key words** Gas chromatography; ECD; Aldrin; Dieldrin; Endrin

艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂作为高效的杀虫剂,在蔬菜、水果中使用广泛,其残留问题一直困扰着食品的食用安全。我国已禁止艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂的使用,并对出口产品进行检测,但对有关检测技术方面的研究较少,尤其是针对同时对三种农药的检测目前尚无标准方法。笔者采用气相色谱法同时测定蔬菜及其制品中的艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂,样品前处理简便、快速,结果准确可靠。

## 1 材料与方 法

**1.1 试样制备** 从原始样品(菠菜)中取出部分有代表性的样品,经研磨机均匀粉碎,用四分法缩分出200 g左右试样,装入清洁容器内,加封后标明标记。

**1.2 试剂及标准品** 丙酮、石油醚和乙酸乙酯均为色谱纯;无水硫酸钠为分析纯;硅镁吸附剂:层析用,于650℃灼烧后,冷却至140℃,趁热加5%水灭活;艾氏剂、狄氏剂和异狄氏剂均为使用Sigma公司等有效标准物质。

**1.3 仪器设备** 气相色谱仪:配备电子捕获检测器、振荡器、旋转蒸发仪、研磨机、离心机、电子天平、均质器、电动吸引器。

**1.4 标准工作液的制备** 分别移取艾氏剂、狄氏剂和异狄氏剂标准储备液各1.0 mL,置于100 mL棕色容量瓶中,用石油醚稀释至刻度,浓度为1 μg/mL标准储备液。准确移取适量上述标准储备液,分别配置浓度为1、2、3、5、10 μg/L的标准工作液。

## 1.5 试验方法

**1.5.1 提取。**称取样品适当克数,置于均质杯中,加入丙酮和石油醚各30 mL,于均质机上高速均质2 min左右,均质液经抽滤,滤液移入250 mL分液漏斗中,加入100 mL 20 g/L硫酸

钠水溶液,充分摇匀,静置分层,将下层溶液转移到另一250 mL分液漏斗中,用20 mL×2石油醚萃取,合并3次萃取的石油醚层,过无水硫酸钠层,于旋转蒸发仪上浓缩至近干。

**1.5.2 净化。**用石油醚溶解残渣,加入已淋洗过的硅镁吸附剂净化柱中,用100 mL石油醚+乙酸乙酯(95+5)洗脱,收集洗脱液于蒸馏瓶中,于旋转蒸发仪上浓缩至近干,准确定容至1.0 mL,供气相色谱分析。

## 1.5.3 测定

**1.5.3.1 气相色谱条件。**色谱柱:毛细管柱 DB 1701 (30 mm×0.32 mm×0.25 μm);载气:高纯氮,纯度>99.999%,30 mL/min;柱温:60℃(保持1.25 min)(20℃/min) 180℃(保持7 min)(10℃/min) 300℃(保持4 min)(30℃/min) 270℃(保持2 min);柱流速:3 mL/min,恒压;进样口温度:250℃;检测器:ECD;检测器温度:300℃;进样量:1 μL。

**1.5.3.2 气相色谱测定。**分别注射等体积标准工作液、试剂空白、空白样品、样液(最好不超过10个)和添加样品,按上述色谱条件进行测定,用ECD进行检测。记录峰面积或峰高,并与相应的标准面积或峰高进行比较,外标法定量。

## 2 结果与分析

**2.1 谱图建立与分析** 图1为艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂标准品谱图、图2为菠菜样品中添加艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂标准品谱图。加标峰明显、易判断。在目标峰附近没有较大的杂峰干扰结果,可以准确地对艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂进行定性及定量。

**2.2 线性范围与最低检出限** 吸取三种艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂的标准溶液适量,用石油醚分别稀释成0.001、0.002、0.005、0.010、0.020、0.030、0.050、0.100、0.200、0.500 ng/L的混合标准液分别进样,以吸收峰面积为纵坐标、进样浓度为横坐标,由工作站直接计算回归方程及相关系数,结果如表1,艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂在0.001~0.500 ng/L区间有良好的线性;以3倍信噪比(S/N)为检出限,艾氏剂、狄氏剂、异

狄氏剂的检出限分别为:0.3、0.5 和0.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

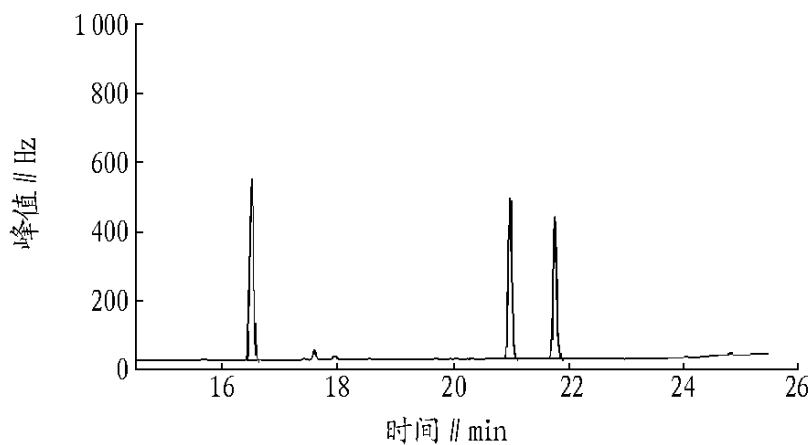


图1 艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂标准品谱图

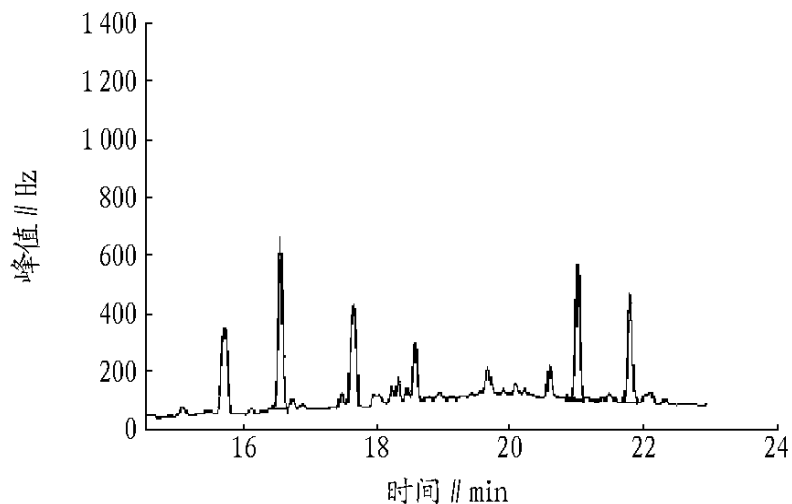


图2 菠菜样品中添加艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂标准品谱图

表1 艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂测定标准曲线及最低检出浓度

农药名称	回归方程	相关系数	最低检出浓度 $\mu\text{g}/\text{mL}$
艾氏剂	$Y = 1\ 136\ 410 X - 355$	0.999 3	0.001 5
狄氏剂	$Y = 1\ 012\ 210 X - 322$	0.999 2	0.002 5
异狄氏剂	$Y = 964\ 529 X - 277$	0.999 3	0.001 5

**2.3 回收率和精密度试验** 对菠菜样品连续测定6次,回收率和相对标准偏差测定结果见表2。从表2中可看出,艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂回收浓度的相对标准偏差RSD在1.3%~4.1%。

在10 g样品中分别加入艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂标准品各0.01  $\mu\text{g}$ 。测定其回收率,结果显示回收率均在85%~100%。

表2 菠菜样品中的艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂添加回收率和相对标准偏差

组分名称	添加0.01 $\mu\text{g}$		添加0.02 $\mu\text{g}$		添加0.05 $\mu\text{g}$	
	平均回收率 %	RSD (n=6) %	平均回收率 %	RSD (n=6) %	平均回收率 %	RSD (n=6) %
艾氏剂	97.23	3.8	96.07	3.2	98.61	2.5
狄氏剂	94.25	1.3	94.62	2.6	96.34	1.5
异狄氏剂	96.52	4.1	97.16	3.9	97.66	2.8

### 3 结论与讨论

该研究采用气相色谱法,用ECD检测器同时测定蔬菜及其制品中的艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂,色谱峰分离效果好,具有良好的稳定性和重现性,在目标峰附近没有较大的干扰峰。在目标峰出峰时间段无干扰峰的影响,基线平稳,可准确地定性及定量,且步骤简单、可操作性强、具有较高的回收率和精密度。通过实际应用证明,该方法适用于对蔬菜及其制品中的艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂的同时检测。

### 参考文献

- [1] 中国农业科学院分析测试中心,南京农业大学,卫生部食品卫生技术监督检验所.GB/T 5009.20,食品卫生检验方法(理化部分)[S].北京:中国标准出版社,1996.
- [2] 刘署然,钱传范.九十年代农药残留分析新技术[J].农药,1998,37(6):11.
- [3] 朱坚,汪国权,陈正夫,等.食品中危害残留物的现代分析技术[M].上海:同济大学出版社,2003.
- [4] 廖怀平,肖伦,张鹏,等.毛细管气相色谱法同时检测水果蔬菜中的多种残留有机磷农药[J].中国卫生检验杂志,2006,16(6):682-683.
- [5] 张有会.气相色谱法测定蔬菜中有机磷农药残留的前处理方法比较[J].云南环境科学,2006,25(2):47-49.
- [6] 张曙明,田金改,高天兵,等.中药中有机磷农药残留量的毛细管气相色谱测定方法[J].分析测试学报,1999,18(5):15-17.
- [7] 庄无忌,周显.毛细管气相色谱法测定果蔬中20种有机磷农药残留量[J].色谱,1994,12(3):202.