

文章编号:1673-0062(2017)01-0091-05

## 气相色谱测定江永香姜中有机磷农药残留

罗晶晶<sup>1,2</sup>, 聂长明<sup>1\*</sup>, 刘小文<sup>2</sup>, 任红英<sup>3</sup>, 袁志辉<sup>2</sup>, 周 姬<sup>3</sup>

(1.南华大学 化学化工学院,湖南 衡阳 421001;2.湖南科技学院 化学与生物工程学院,  
湖南 永州 425000 ;3.永州市食品质量安全监督检验中心,湖南 永州 425000)

**摘要:**为建立气相色谱法(GC)测定江永香姜中有机磷农药残留量的分析方法,从永州市江永县采集香姜试样,将试样用含体积比为1%乙酸的乙腈溶液提取,再经无水硫酸镁和醋酸钠净化,以C18色谱柱分离待测物,基质匹配标准溶液外标法定量,最后用气相色谱法(GC)法检测香姜中有机磷农药残留,从而达到定性的效果.试验表明,6种有机磷农药在0~1 mg/L的范围内线性关系良好,相关系数均大于0.990,检出限为0.012~0.071mg/kg,相对标准偏差2.22%~9.30%,试样添加回收试验的平均回收率为68.0%~111.0%.以上结果表明,气相色谱法具有测定有机磷农药种类多、净化效果好、准确度和精密度高等优点,能够满足香姜农药残留检测要求.

**关键词:**气相色谱法;有机磷农药;江永香姜;残留检测

**中图分类号:**0658 **文献标志码:**A

## Determination of Organophosphorus Pesticide Residues in Jiangyong Sweet-smelting Ginger by Gas Chromatography

LUO Jing-jing<sup>1,2</sup>, NIE Chang-ming<sup>1\*</sup>, LIU Xiao-wen<sup>2</sup>,  
REN Hong-ying<sup>3</sup>, YUAN Zhi-hui<sup>2</sup>, ZHOU Ji<sup>3</sup>

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China; 2.School of Chemistry and Biological Engineering, Hunan University of Science and Engineering, Yongzhou, Hunan 425000, China; 3.Food Quality and Safety Supervision Inspection Center of Yongzhou City, Yongzhou, Hunan 425000, China)

**Abstract:** To establish a detection method for the organophosphorus pesticides residues in Jiang Yong sweet-smelting ginger by Gas Chromatography, samples of sweet-smelting ginger were collected from Jiangyong County, Yongzhou City. The sample was extracted by acetonitrile solution

收稿日期:2016-10-14

基金项目:湖南省重点实验室开放基金项目(XNZW15C16);湖南省教育厅优秀青年项目(14B071);永州市科技计划项目(永财企字[2014]33号);湖南省食品药品监督管理局食品药品安全科技项目(湘食药科R201522)

作者简介:罗晶晶(1991-),女,硕士研究生,主要从事农药残留检测的研究.E-mail:534713840@qq.com.\*通信作者:聂长明,E-mail:82449535@qq.com

containing 1% acetic acid, purified by anhydrous magnesium sulfate and sodium acetate, separated by C18 chromatographic column, tested by matrix matching external standard method of quantitative standard solution, finally gas chromatography (GC) method was used to detect organochlorine pesticide residues in the fragrant ginger to achieve the qualitative goals. Under above conditions, the standard linear range of organochlorine pesticides was 0~1 mg/L; correlation coefficient  $r$  was above 0.99, the minimum detection limits were 0.012~0.071 mg/kg, the relative standard deviations (RSDs) were 2.22%~9.30% and the recycling test sample of average recoveries were 68.0%~111.0%. The results show that this method has the merits of good purifying effects, high accuracy and precision. It is accorded with pesticide residues testing standards in sweet-smelting ginger at home and abroad.

**key words:** gas chromatography; organophosphorus pesticides; Jiangyong sweet-smelting ginger; residue detection

有机磷农药是一类广谱性高效化学杀虫剂,产品种类繁多,易降解,价格低廉,在农业生产中被广泛应用。因为有机磷农药的过量使用会通过食物链的富集作用进入人体,而在环境中的暴露蓄积和残留,会对生物造成危害,对生态环境和生态系统造成破坏,从而对人类的健康与食品的质量安全造成威胁,因此对其在农产品中的残留量进行较全面的监测就显得十分重要<sup>[1-2]</sup>。而江永香姜为永州有名特产,与香米、香芋、香柚、香菇并列江永五香,仅分布于永州市江永县,是永州特有的国家地理标志有机产品,外观莹如玉,形似手掌,较普通生姜透明,富含姜油酚、姜油酮、姜辣素、糖分、维生素 B1, B2 与铁盐,因此具有高营养价值、保健价值和药用价值,因此深受消费者喜爱,使得对其农药残留检测就显得尤为重要,而有机磷农药的残留为其必检项目之一<sup>[3-4]</sup>。目前,我国专门针对生姜农药残留的检测技术涉及不多,检测标准、检测限、检测数量同国外相关技术相比都存在显著差距,不利于消除国际贸易壁垒和保障国内消费安全。因此,亟需利用先进的现代仪器分析技术,积极更新现有的国标检测方法,而气相色谱技术已被证实食品农残检测中有着广阔的应用前景<sup>[5-7]</sup>。笔者以江永香姜为研究对象,建立了气相色谱技术(GC)检测有机磷农药残留的方法,该方法灵敏度较高,能满足国内外限量要求的测定,而且方法简便、快速,适合江永香姜中有机磷农药残留的检测和确证分析,对推进蔬菜农残检测技术的提高,促进经济发展,保障人类健康具有重要作用。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

#### 1.1.1 仪器

美国 Agilent7890B 气相色谱仪,双火焰光度检

测器(FPD 检测器),安捷伦工程工作站,美国安捷伦(上海)科技公司;BSM 电子天平,上海卓精电子科技有限公司;WHY-2 往返水浴恒温振荡器,江苏省金坛市大地自动化仪器厂;SY-5200D 超声波清洗器,上海声源超声仪器设备有限公司;涡旋混匀器上海沪西分析仪器厂有限公司;九阳料理机,九阳股份有限公司;旋转蒸发仪,巩义市予华仪器有限责任公司;氮吹仪,天津艾维欧科技发展有限公司;P20-Y 实验室超纯水器,科尔顿水务有限公司;弗罗里硅土 SPE 固相萃取柱,上海安普实验科技股份有限公司。

#### 1.1.2 试剂

乙腈,丙酮,无水硫酸镁,醋酸钠,分析纯;C18 固相萃取管,滤膜(0.2  $\mu\text{m}$  有机溶剂膜),6 种有机磷农药标品:甲胺磷、二嗪农、乐果、马拉硫磷、对硫磷和啶硫磷等 6 种有机磷农药标样购于广州分析测试中心科力技术开发公司,浓度均为 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。实验室用水为超纯水。

### 1.2 标准溶液的配制

单一农药标液:准确称取一定量的某农药标准品精确至 0.1 mg 用丙酮做溶剂,逐一配置成 100 mg/L 的单一农药储备液或直接购买带标准物质证书,浓度为 100 mg/L 的单一农药标品,贮存在 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下的冰箱中。使用时根据农药在相应检测器上的响应值,准确吸取适量的标准储备液,用丙酮稀释配制成所需的标准工作液。

农药混合标准溶液:根据农药的性质不同的保留时间和分离度等,将农药进行分组。根据农药在检测器上的响应值,逐一准确吸取一定体积的同组别的单个农药标准储备液,分别注入同一容量瓶中,用丙酮稀释至刻度,配制成所需的混合农药标准储备液,使用时用丙酮稀释成所需质量浓度的标准工作液。

### 1.3 试样前处理

称取 10.00 g(精确至 0.01g)试样于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 乙睛溶液,匀浆 2 min 后加入脱水试剂(4 g 无水硫酸镁和 1.5 g 醋酸钠),涡旋 1 min,取上清液于弗罗里硅土 SPE 固相萃取管,涡旋 1 min 后,将所得溶液用比色管定容到 10 mL,然后将所得溶液经 0.2  $\mu\text{m}$  有机滤膜,然后加入试样瓶中,待气相色谱测定。

### 1.4 色谱条件

#### 1.4.1 色谱柱

DB-1701;目录编号:autoID-1;型号:123-0733;制造商:Agilent;内径:320.00  $\mu\text{m}$ ;长度:30.0 m;膜厚:1.00  $\mu\text{m}$ ;死时间:1.994 min;最高温度:280.0  $^{\circ}\text{C}$ 。

#### 1.4.2 进样口温度

195  $^{\circ}\text{C}$ ;检测器温度:250  $^{\circ}\text{C}$ ;柱温 120  $^{\circ}\text{C}$ (保持 1 min)以 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速度升温至 220  $^{\circ}\text{C}$ (保持 2 min),再以 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速度升温至 230  $^{\circ}\text{C}$ (保持 18 min)。

#### 1.4.3 气体及流量

载气:氮气,纯度 $\geq 99.999\%$ ,流速为 60 mL/min;燃气:氢气,纯度 $\geq 99.999\%$ ,流速为 60 mL/min,尾吹气,流速为 30 mL/min。进样方式:前进样口不分流进样。

## 2 结果与分析

### 2.1 江永香姜本底色谱图

江永香姜原材料试样按 1.3 处理后经 DB-1701 毛细管柱分离得到的本底色谱图,基线平稳,只有两个干扰杂质的色谱峰,对结果没有影响。图 1 为经 DB-1701 毛细管柱分离得到的不含 6 种有机磷农药残留的江永香姜本底色谱图。

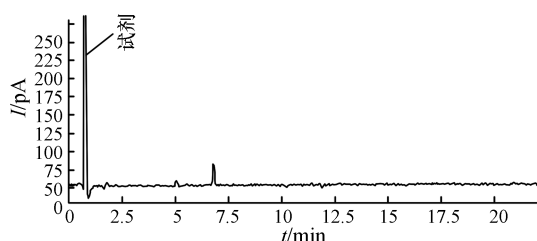


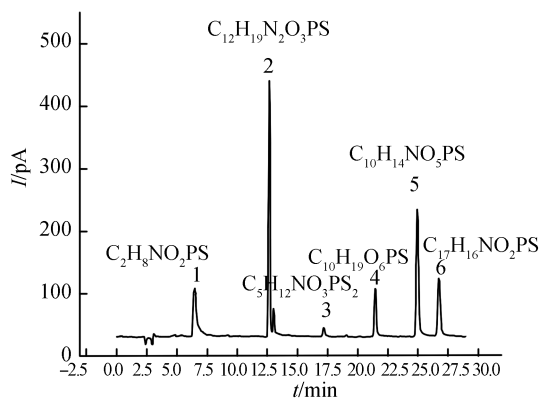
图 1 江永香姜样品本底色谱图

Fig.1 The Background Chromatogram of Jiangyong sweet-smelting ginger

### 2.2 有机磷农药标准色图谱

6 种有机磷农药混合标准品体积浓度均为 100 mg/L,稀释到 1 mg/L,将稀释后的样品注入

到样品瓶中,经气相色谱仪 DB-1701 中性管柱分离得标准品色谱图见图 2。



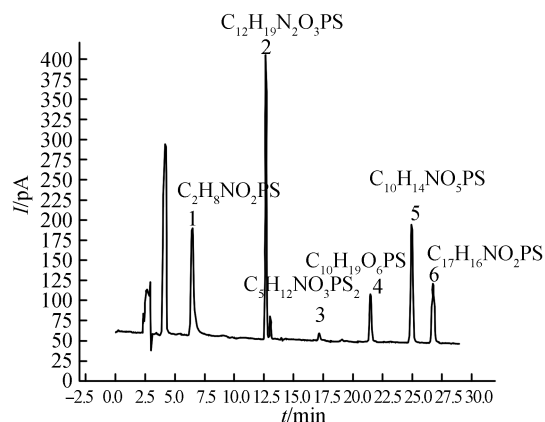
1-甲胺磷;2-二嗪农;3-乐果;4-马拉硫磷;5-对硫磷;6-啶硫磷

图 2 6 种有机磷农药混合标准品色谱图

Fig.2 The standard chromatogram of 6 kinds of mixed organophosphorus pesticide

### 2.3 江永香姜试样中添加 6 种有机磷农药标准色图谱

将 6 种有机磷农药混合标准品添加到江永香姜试样中,使试样中 6 种有机磷农药的含量均为 0.1 mg/kg,然后按 1.3 处理试样,在经优化可行的色谱条件下进行检测,以保留时间定性,外标法定量。经 DB-1701 中性柱子分离后的 6 种有机磷农药色谱图如图 3 所示。



1-甲胺磷;2-二嗪农;3-乐果;4-马拉硫磷;5-对硫磷;6-啶硫磷

图 3 添加有机磷农药混合标准品江永香姜样品色谱图

Fig.3 The chromatograms of Jiangyong sweet-smelting ginger sample with the mixed standard organophosphorus pesticide

从图 3 可以得出结论:6 种有机磷农药得到较好的分离,没有明显的杂质干扰峰。

### 2.4 线性范围和检出限

江永香姜试样中添加6种有机磷农药标准溶液,使试样中6种有机磷农药的含量为0.1 mg/kg.充分摇匀放置30 min后按1.3条件处理,获得的

色谱图按信噪比3倍条件计算方法检出限.6种有机磷农药线性回归方程、相关系数和检出限测定结果见表1.

表1 6种有机磷农药线性回归方程和相关系数测定结果

Table 1 The results of 6 kinds of organophosphorus pesticide with the linear regression equation and correlation coefficient of determination

农药名称	线性方程	相关系数( <i>R</i> )	检出限/(mg·kg <sup>-1</sup> )
甲胺磷	$y=1\ 432.5x-12.40$	0.998 6	0.014
二嗪农	$y=3\ 287.6x-25.13$	0.998 7	0.010
乐果	$y=2\ 777.1x-12.16$	0.999 1	0.015
马拉硫磷	$y=904.0x+7.46$	0.996 5	0.071
对硫磷	$y=2\ 746.6x+25.00$	0.996 4	0.027
啶硫磷	$y=1\ 348.1x+10.25$	0.997 2	0.059

从表1可以得出6种有机磷农药线性较好,相关系数*R*都在0.998 7~0.999 7之间;方法检出限0.012~0.071,能满足香姜符合欧盟、日本及我国等国家的蔬菜农残检测的标准.

### 2.5 方法灵敏度和准确度

在江永香姜试样中添加6种有机磷农药标准溶液,添加水平分别为0.60、0.80和1.00 mg/kg.充分混匀放置30 min后按2步骤进行处理,每个添加水平做3次重复,准确度和精密度测定结果见表2.

表2 江永香姜样品中添加6种有机磷农药方法平均回收率和相对标准偏差测定结果

Table 2 The results of average recoveries and relative standard deviation determination of Jiangyong sweet-smelting ginger added in the sample with 6 kinds of methods of organophosphorus pesticide

农药名称	添加水平 0.60 mg/kg ( <i>n</i> =3)		添加水平 0.80 mg/kg ( <i>n</i> =3)		添加水平 1.00 mg/kg ( <i>n</i> =3)	
	回收率/%	RSD/%	回收率值/%	RSD/%	回收率值/%	RSD/%
甲胺磷	74.51	6.21	73.43	5.59	111.51	9.3
二嗪农	78.1	6.52	69.78	5.61	77.76	8.43
乐果	108.6	6.32	97.56	5.46	94.21	4.22
马拉硫磷	97.87	4.27	103.2	4.79	71.01	4
对硫磷	96.3	3.21	90.1	5.63	67.89	5.03
啶硫磷	95.56	9.28	93.54	9.15	79.77	5.55

## 3 结 论

本实验用乙腈提取江永香姜试样样品中农药残留,提取的干扰杂质较少,制备的样液清澈透明,避免了以往方法中用混合溶剂提取杂质较多的缺点,提取效率较高.

本实验中江永香姜试样中的有机磷农药残留用1%乙酸的乙腈乙腈高速匀浆提取.6种有机磷农药在3个添加水平下回收率68.0%~111.0%,相对标准偏差2.22%~9.30%.方法检出限为0.012~0.071mg/kg之间.建立的方法满足测定多

农药残留时对准确度、精密度和灵敏度的要求.该方法具有测定有机磷农药种类多、净化效果好、准确度和精密度高等优点,能满足江永香姜产、供、销以及出口香姜中有机磷农药残留的检测.

### 参考文献:

- [1] 牛佳钰,肖纯凌.有机磷农药的残留危害及检测方法研究[J].安徽农业科学,2016,44(16):87-89.
- [2] 赵剑峰.蔬菜农药残留问题的研究[J].农业与技术,2013,33(9):125-126.
- [3] 义志忠,何重林,何懿平.湖南省江永县主要特色农产品简介[J].世界热带农业信,2011(7):23-24.



- [4] 卢胜进,邓国增,李爱华.江永香姜产业现状及发展对策研究[J].湖南农业科学,2009(12):98-101.
- [5] 王连珠,周昱,陈泳,等.QuEChERS 样品前处理-液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 66 种有机磷农药残留量方法评估[J].色谱,2012,30(2):146-153.
- [6] 叶雪珠,赵燕申,王强,等.蔬菜农药残留现状及其潜在风险分析[J].中国蔬菜,2012(14):76-80.
- [7] 杜娟.果蔬中有机磷农药残留检测方法的研究进展[J].广东化工,2012,39(9):149-150.
- [8] 田憬若,陈文,张长江,等.不同前处理方法对蔬菜中有机磷农药残留检测的影响[J].现代食品科技,2013,29(3):664-667.
- [9] 惠瑾,王玮,刘超,等.浅谈农药残留检测的前处理技术研究进展[J].农业装备技术,2013,39(5):7-9.
- [10] 孙春燕,李宏坤,平红,等. AuNPS/Sol-gel 复合膜法固定乙酰胆碱酯酶生物传感器检测有机磷农药[J].高等学校化学学报,2011,32(11):2533-2538.
- [11] 杨东顺,梅文泉,汪禄祥,等.蔬菜中 16 种有机磷农药残留量的气相色谱快速测定[J].西南农业学报,2015,28(5):2136-2141.
- [12] LI Y P, HAN G Y. Ionic liquid-functionalized graphene for fabricating an amperometric acetylcholinesterase biosensor[J]. Analyst, 2012, 137(13):3160-3165.
- [13] TUZIMSKI T, SOCZEWINSKI E. Correlation of retention parameters of pesticides in normal and reversed-phase systems and their utilization for the separation of a mixture of 14 triazines and urea herbicides by means of two-dimensional thin layer chromatography[J]. Journal of chromatography A, 2012, 961(2):277-283.
- [14] LI Y, DONG F, LIU X, et al. Simultaneous enantioselective determination of fenbuconazole and its main metabolites in soil and water by chiral liquid chromatography / tandem mass spectrometry[J]. J Chromatogr A, 2011, 1218(38):6667-6674.
- [15] CAI L S, XING J, DONG L, et al. Ionic liquid-functionalized graphene for fabricating an amperometric acetylcholinesterase biosensor[J]. Analyst, 2012, 137(13):3160-3165.
- [16] HU Y Y, ZHENG P, HE Y Z, et al. Direct electrochemistry of catalase at amine-functionalized graphene/gold nanoparticles composite film for hydrogen peroxide sensor[J]. Electrochimica acta, 2011, 56(7):2957-2953.

(上接第 84 页)

- [4] BERLINSKA J, DROZDOWSKI M. Scheduling divisible MapReduce computations [J]. Journal of Parallel and Distributed Computing, 2011, 71(3):450-459.
- [5] SANDHOLM T, LAI K. Dynamic proportional share scheduling in hadoop Job scheduling strategies for parallel processing[J]. Dynamic proportional share scheduling in hadoop Job scheduling strategies for parallel processing, 2010, 62(2):110-131.
- [6] KAMBATLA K, PATHAK H, PUCHA H. Towards optimizing hadoop provisioning in the cloud[J]. Proc of the First Workshop on Hot Topics in Cloud Computing, 2009, 3(2):118-118.
- [7] ZAHARIA M. Job scheduling for multi-user mapreduce [J]. Job scheduling for multi-user mapreduce clusters, 2009, 55(3):117-121.
- [8] DOELITZSCHER F. Private cloud for collaboration and e-Learning services; from IaaS to SaaS Computing[J]. Private cloud for collaboration and e-Learning services; from IaaS to SaaS Computing, 2011, 91(2):23-42.
- [9] WANG C, WANG Q, Ren K. Privacy-preserving public auditing for data storage security in cloud computing[J]. In Proceedings of IEEE INFOCOM, 2010, 3(2):59-60.
- [10] KIM J, BENTLEY P J. Towards an Artificial Immune System for Network Intrusion Detection: An investigation of Dynamic Clonal Selection with negative Selection Operator[J]. Proceedings of the Congress on Evolutionary Computation (CEC-2002), 2002, 17(5):1015-1020.
- [11] MAJI P K, BISWAS, ROY A R. Fuzzy soft sets[J]. Journal of Fuzz Mathematics, 2001, 9(3):58-60.