

[1] 盛华栋, 何乔桑, 陈自力, 俞莹儿. GC-MS/MS 测定虾仁中氯霉素残

# 新鲜蔬菜水果的农药多残留快速检测

王一茹

曹 哲

(农业部环境监测总站 天津 300191) (安捷伦科技有限公司亚太环境实验室 北京)

**摘 要** 介绍了一种农药多残留快速检测方法. 此方法样品前处理过程简单, 快速, 采用固相萃取和氮吹仪实现了样品的净化和浓缩; 双柱, 双检测器的仪器配置提高了检测结果的准确度和精密度.

**关键词** 农药多残留; 固相萃取; 双柱; 双检测器

**中图分类号** O652.63

## Fast Determination of Pesticide Multiresidue Screen Method in Fresh Fruits and Vegetables

Wang Yiru

(Agricultural Environmental Monitoring General Station, MOA, Tianjin 300191, China)

Cao Zhe

(Agilent Asia-Pacific Beijing Lab)

**Abstract** This paper describes a new analysis method for pesticide residues in fresh vegetables and fruits. The step of the sample preparation is simple and quick. The sample is cleaned up by solid phase extraction and concentrated by the nitrogen evaporator. All the samples are analyzed by gas chromatography and liquid chromatography configured with dual-column and dual-detector. The results are greatly improved on precision and accuracy.

**Key words** Pesticide multiresidue; solid phase extraction; dual-column; dual-detector

美国加州食品农业部所属的分析化学中心于 90 年代开发成功基于气相色谱和液相色谱的农药多残留快速扫描方法 (Multiresidue screen method 简称 MRSM)。此方法适用于新鲜蔬菜、水果样品中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯、氨基甲酸酯四大类, 200 多种农药残留的检测。本文作者将此方法在实验室进行了重现, 取得了令人满意的实验结果。

### 1 仪器设备

食品加工机 (1L)、恒温水浴锅 (六孔)、旋涡混合器、匀浆机、氮吹仪

Agilent 6890N 气相色谱和 1100 系列液相色谱

Pickering 柱后衍生系统

### 2 试剂和材料

乙腈, 丙酮, 己烷, 甲醇 (均为色谱纯级), 氯化钠 (ACS 级)

固相萃取柱 (1g, Agilent, AccuBOND II)

固相萃取柱 (500mg, Agilent, AccuBOND II)

HPLC 预柱 C-18 预柱

分析柱: ECD DB-1 100% 聚二甲基硅氧烷, 30m × 0.25mm × 0.25μm

DB-17 50% 聚二苯基甲基硅氧烷, 30m × 0.25mm × 0.25μm

收稿日期: 2002 - 12 - 03

**作者简介:** 王一茹, 多年从事农残分析技术研究, 主持完成十余项国家及部级科研项目, 引进的美国先进农残检测技术正在全国推广, 在国内期刊发表主要著作二十余篇。

FPD DB-1 100 %聚二甲基硅氧烷,30m ×0.53mm ×1.50μm  
DB-17 50 %聚二苯基甲基硅氧烷,30m ×0.53mm ×1.0μm  
HPLC C<sub>8</sub> 4.6mm ×25cm,5μm  
C<sub>18</sub> 4.6mm ×25cm,5μm

### 3 样品前处理及分析结果

1) 在匀浆机的玻璃瓶中准确称取 25.0g 在食品加工器中加工好的样品

2) 加入 50ml 乙腈

3) 在匀浆机中高速匀浆 2 分钟

#### 3.1 样品萃取

4) 在 100ml 具塞量筒内放入 5~7.5gNaCl,放一铺有滤纸的玻璃漏斗,过滤匀浆好的样品

5) 收集约 30ml~40ml 滤液

6) 盖上塞子,剧烈震荡 1 分钟

7) 在室温下静置约 10 分钟,让乙腈相和水相分层。

#### 3.2 样品浓缩

1) 准确吸取 10ml ×3 乙腈相溶液(上层),分别放入 3 个 100ml 烧杯中

2) 将烧杯放在 80℃ 水浴锅上用蒸汽加热,杯内缓缓通入氮气流,距液面应有一定距离,蒸发乙腈近干,分别加入 2ml 丙酮、2ml 己烷和 2ml 1% 甲醇/二氯甲烷溶液(v/v),盖上铝箔防止蒸发,以备随后 OP、CH 和 CARB 的检测。

#### 3.3 有机磷检测

1) 将烧杯中用 2ml 丙酮溶解的样品溶液完全转移至 15ml 离心管中,再用约 3.0ml 丙酮分两次洗烧杯,并转移至离心试管,最后准确定容至 5.0ml。

2) 混匀样品,分别倒入两个气相色谱样品瓶中,用 GC-FPD 分析。

#### 3.4 有机氯检测

1) 先后用 5ml 10% 丙酮/己烷(v/v)和 5ml 己烷条件化固相萃取柱(1g)

2) 当溶剂液面到达柱吸附层表面时,立即加入 2ml 己烷溶解的样品溶液加到已条件化的固相萃取柱上,并用 15ml 离心管接受洗脱液

3) 用 5ml 10% 丙酮/己烷(v/v)洗烧杯,当液面到达柱吸附层表面时,加到柱上洗脱,并重复一次

4) 将 15ml 离心管收集的洗脱液放在水浴温度为 55℃ 氮吹仪上,通氮气缓缓蒸发至 5.0ml。4.5 用己烷准确定容至 5.0ml

6) 混匀样品,分别倒入两个气相色谱样品瓶中,用 GC-ECD 分析。

#### 3.5 N-甲基氨基甲酸酯检测

1) 用 4ml 1% 甲醇/二氯甲烷(v/v)条件化 amino-propyl 固相萃取柱

2) 当溶剂液面到达柱吸附层表面时,立即加入用 2ml 1% 甲醇/二氯甲烷(V/V)溶解的样品溶液,用 15ml 离心管收集洗脱液

3) 用 2ml 1% 甲醇/二氯甲烷(V/V)洗烧杯,过柱,并重复一次

4) 将 15ml 离心管收集的洗脱液放在氮吹仪(55℃)上,在缓缓的氮气流下蒸发至近干(<0.1ml)

5) 用甲醇准确定容至 2.5ml

6) 混匀样品,过 0.2μm 滤膜后,用 HPLC 分析。

#### 3.6 分析结果

实验室选取有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯四大类,共 60 种农药(见附录)添加到韭菜、黄瓜、苹果三种蔬菜水果中。采用上述样品前处理流程进行检测,并根据检测结果计算添加回收率和变异系数。其中有机磷农药添加水平为 0.5mg/kg 和 0.05mg/kg,有机氯农药为 0.1mg/kg 和 0.01mg/kg,每个水平重复三次。

##### 3.6.1 有机磷类农药检测

仪器配置:装有双柱(DB-1,DB-17)、双 FPD(P 型)、自动进样器的 6890N 气相色谱仪

进样量:1μl 进样口温度:220

检测器温度:250 氢气:75ml/min,空气:100ml/min

炉温:起始 150℃,保持 2min,以 8℃/min 升温至 250℃,保持 12min

载气:氮气,流速 10ml/min

典型谱图:如图 1~6 所示。

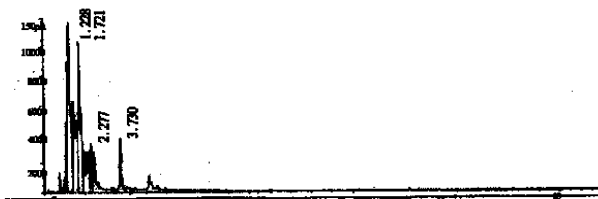


图 1 韭菜本底 A 通道色谱图

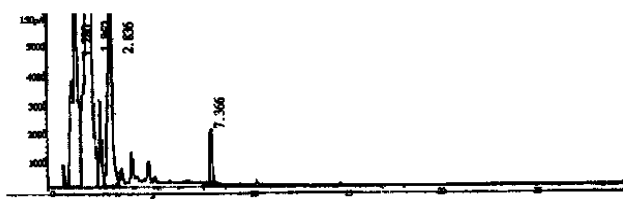


图 2 韭菜本底 B 通道色谱图

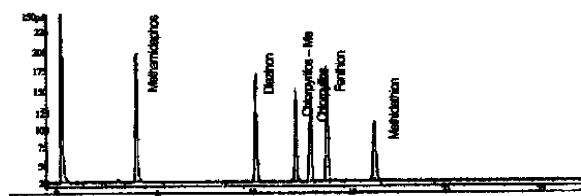


图 3 部分有机磷农药标准 A 通道色谱图

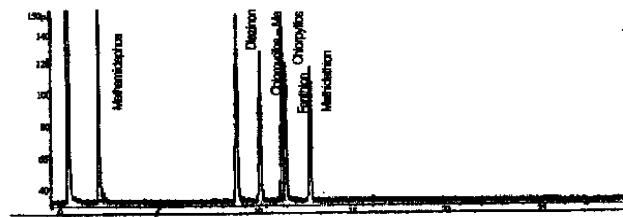


图 4 部分有机磷农药标准 B 通道色谱图

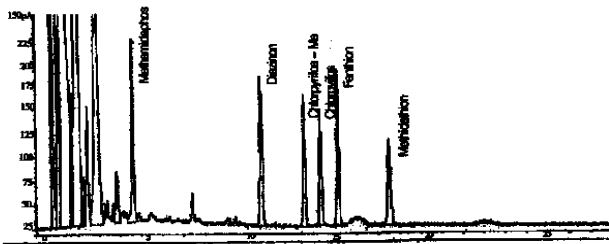


图 5 A 通道韭菜添加有机磷农药色谱图

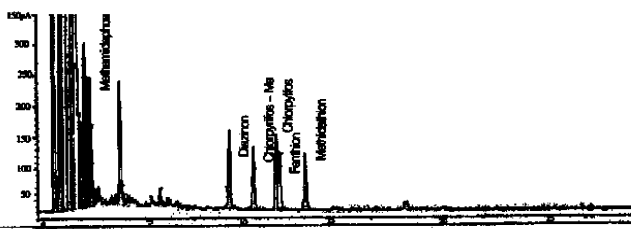


图 6 B 通道韭菜添加有机磷农药色谱图

以上谱图中农药按照出峰先后顺序依次为: 甲胺磷, 地亚农, 甲基毒死蜱, 毒死蜱, 倍硫磷, 杀扑磷。

火焰光离子化检测器具有高灵敏度, 高选择性的特点, 即使分析韭菜这类本底非常复杂的样品, 也能在很大程度上避免干扰, 方便对目标化合物的定性、定量。

### 3.6.2 有机氯、拟除虫菊酯类农药检测

仪器配置: 装有双柱 (DB-1, DB-17)、双 ECD、自动

进样器的 6890N 气相色谱仪

进样量: 1 $\mu$ l 进样口温度: 200

检测器温度: 320 尾吹气: 氮气, 60ml/min

炉温: 起始 150, 保持 2min, 以 6 /min 升温至 270, 保持 8min (菊酯类农药保留时间相应延长)

载气: 氮气, 流速: 1ml/min

典型谱图: 如图 7~12 所示。

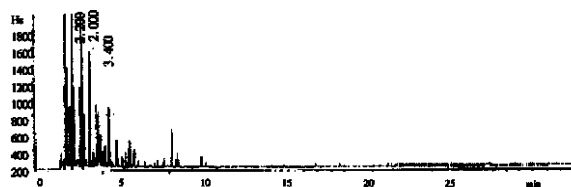


图 7 韭菜本底 A 通道色谱图

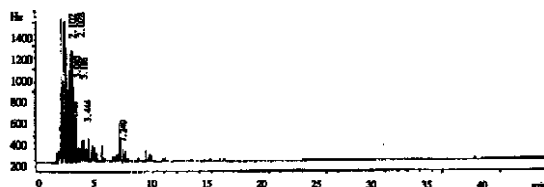


图 8 韭菜本底 B 通道色谱图

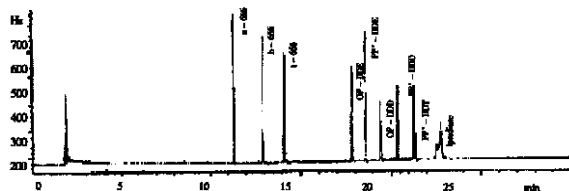


图 9 部分有机氯农药标准 A 通道色谱图

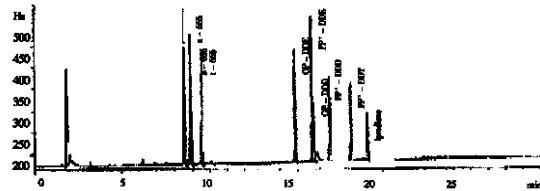


图 10 部分有机氯农药标准 B 通道色谱图

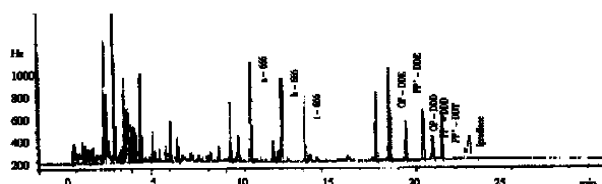


图 11 A 通道韭菜添加有机氯农药色谱图

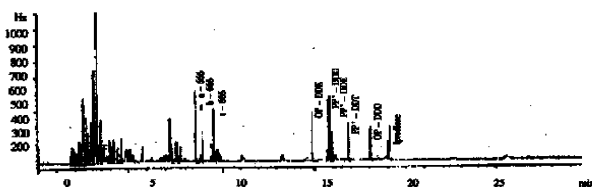


图 12 B 通道韭菜添加有机氯农药色谱图

以上谱图中农药按照出峰先后顺序依次为：-六六六，-六六六，-六六六，O,P-DDE，P,P'-DDE，O,P-DDD，P,P'-DDD，P,P'-DDT，Iprodione。

使用电子捕获检测器对有机氯，拟除虫菊酯类农药检测绝大多数样品最低检出限可达几个 ppb。

### 3.6.3 N-甲基氨基甲酸酯类农药检测

仪器配置：Agilent 1100HPLC，装有四元泵溶剂梯度淋洗系统，自动进样器，柱后衍生和双试剂系统（Pickering<sup>(r)</sup> Post Column System），荧光检测器

进样量：20μl

操作条件：柱温 42℃，流速 1ml/min，荧光检测器（λ<sub>ex</sub>330nm，λ<sub>em</sub>465nm）

柱后衍生：试剂 1-0.5N NaOH，流速 0.3ml/min；试剂 2-OPA 试剂，流速 0.3ml/min；反应器温度—水解：100℃；衍生：室温。

溶剂梯度：如表 1 所示。

表 1 溶剂梯度

时间 (min)	乙腈 (%)	水 (%)
0	20	80
2	20	80
16	90	10
18	90	10
18.1	20	80

典型谱图：如图 13, 14, 15 所示。

以上谱图中农药按照出峰先后顺序依次为：涕灭威亚砷，涕灭威砷，灭多威，3-羟基呋喃丹，呋喃丹，异丙威。

液相色谱加柱后衍生分析氨基甲酸酯类农药可将样品本底的干扰几乎完全消除，极大提高样品检测灵敏度。

实验所得两千多个数据经过计算，其添加回收率（70%~120%），变异系数（<20%），最低检测限等各项指标完全达到技术要求。

## 4 结论

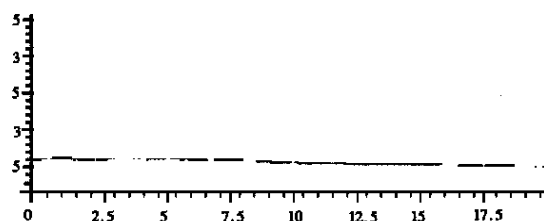


图 13 韭菜本底色谱图

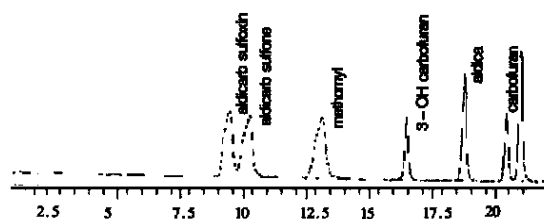


图 14 氨基甲酸酯农药标准色谱图

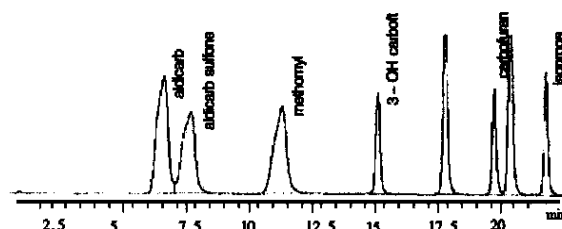


图 15 韭菜添加氨基甲酸酯农药色谱图

本分析方法采用气相色谱和液相色谱可对样品当中不同种类的农药残留进行同时测定，易于掌握和使用，结果准确，可靠。可满足实验室对新鲜蔬菜、水果当中农残快速检测的要求，是一种在我国行之有效的市场农残检测技术。

## 附录：实验室添加农药名称

### 1. 27 种有机磷农药

敌敌畏 (Dichlorvos)；甲拌磷 (Phorate)；乐果 (Dimethoate)；对氧磷 (Paraoxon)；对硫磷 (Parathion)；喹硫磷 (Quinalphos)；伏杀硫磷 (Phosalone)；敌百虫 (Trichlorfon)；氧化乐果 (Omethoate)；磷胺-I (Phosphamidon I)；磷胺-II (Phosphamidon II)；甲基嘧啶磷 (Pirimiphos Me)；马拉硫磷 (Malathion)；辛硫磷 (Phoxim)；亚胺硫磷 (Imidan)；甲胺磷 (Methamidaphos)；地亚农 (Diazinon)；甲基毒死蜱 (Chlorpyrifos Me)；毒死蜱 (Chlorpyrifos)；倍硫磷 (Fenthion)；杀

扑磷 (Methidathion); 乙酰甲胺磷 (Acephate); 巴胺磷 (Propetamphos); 甲基对硫磷 (Parathion Me); 杀螟硫磷 (Fenitrothion); 异柳磷 (Isofenphos); 乙硫磷 (Ethion)

## 2. 25 种有机氯及拟除虫菊酯农药

$\alpha$ -666 ((-BHC); (-666 ((-BHC); (-666 ((-BHC); Op-DDE; pp  $\gamma$ -DDE; op-DDD; pp  $\gamma$ -DDD; pp  $\gamma$ -DDT; 异菌脲 (Iprodione); 五氯硝基苯 (Pentachloronitrobenzene); 林丹 (Lindane); 乙烯菌核利 (Vinclozolin); 三氯杀螨醇 (Keithane); op-DDT; 功夫 (Cyhalothrin lambda); 氯硝胺 (Dicloran); 百菌清 (Chlorothalonil); 粉锈宁 (Tri-

adimefon); 甲氰菊酯 (Fenpropathrin); 正氯菊酯 (Permethrin cis); 反氯菊酯 (Permethrin trans); 反氰戊菊酯 (Fenvalerate trans); 正氰戊菊酯 (Esfenvalerate); 正溴氰菊酯 (Deltamethrin cis); 反溴氰菊酯 (Deltamethrin trans)

## 3. 8 种氨基甲酸酯农药

涕灭威亚砷 (Aldicarb sulfoxide); 涕灭威砷 (Aldicarb sulfone); 灭多威 (Methomyl); 3-羟基呋喃丹 (3-OH carbofuran); 涕灭威 (Aldicarb); 呋喃丹 (Carbofuran); 甲萘威 (Carbaryl); 异丙威 (Isoprocarb)

# 食品元素分析和元素化学形态分析中的 ICP-MS 应用

陆文伟

胡克

(上海交通大学 上海 200030) (美国 ThermoElemental Co.)

**摘 要** 综述了近几年来食品中元素分析和元素化学形态分析方面的发展趋势,以及 ICP-MS 仪器深入该领域的情况。叙述了 HPLC-ICP-MS 在元素化学形态分析中的一些方法开发和进展。强调了 ICP-MS 仪器在食品日常分析和研究领域的作用。

**关键词** 食品;元素;元素化学形态;ICP-MS

**中图分类号** O657

## Analysis of Food Material Elements and Species by ICP-MS

Lu Wenwei

Hu Ke

(Shanghai JiaoTong University, Shanghai 200030, China) (ThermoElemental Co.)

**Abstract** The development of the element analysis and species analysis at food material in recent years by ICP-MS was reviewed in this paper. The paper described the HPLC-ICP-MS method development and its application in food analysis.

**Key words** Food; elements; species; ICP-MS

我国食品的元素分析历来以原子吸收光谱(AAS)为主。90年代开始也有些使用等离子体发射光谱(ICP-OES),但它的分析下限对一些有害元素的分析不适应。80年代初期出现的等离子体质谱(ICP-MS),它的多元素快速分析,很低的检出限(ppb级)和很宽的线性范围,引起各行业的高度重视。我国的食物检测行业是在90年代初期开始引入ICP-MS仪器,用于进出口食品的检验。ICP-MS仪器在经历近二十年发展,已逐渐进入各行业的常规分析实验室内。

随着社会的进步,人们生活水平的提高和环保意识的增强。国际国内对食品分析的要求越来越高,元素分析也如此,元素分析项目不断增多。从最基本的国际饮用水标准中就可以发现这种变化。早期版本的NS30英国饮用水水质标准中,最大允许元素污染量(PCV),As, Pb, Ni都为50ppb,现在As, Pb的PCV为10ppb, Ni为20ppb<sup>[1]</sup>。而Sb从早期的10ppb降至5ppb,而日本水质标准中的Sb仅为2ppb。这种变化对分析仪器的要求提高了。因为NS30标准要求分析仪器的

收稿日期:2002-12-04

作者简介:陆文伟,男,上海交通大学分析测试中心高级工程师。