

# 基质固相分散 - 气相色谱检测菊花中 有机磷农药残留

沈丹玉<sup>1</sup>, 汤富彬<sup>1,\*</sup>, 袁新跃<sup>2</sup>, 钟冬莲<sup>1</sup>, 莫润宏<sup>1</sup>

(1. 中国林业科学研究院亚热带林业研究所, 国家林业局经济林产品质量检验检测中心, 浙江 富阳 311400;

2. 富阳市质量计量监测中心, 浙江 富阳 311400)

**摘要:** 建立菊花中 14 种有机磷农药残留量的气相色谱分析方法。样品用乙腈 - 丙酮(4:1, V/V)提取, 经基质固相分散技术净化, 以乙腈 - 甲苯(3:1, V/V)洗脱, 气相色谱 - 火焰光度检测, 外标法定量。在 0.05~1.0mg/kg 的添加水平, 14 种有机磷的平均回收率在 84.54%~108.54% 之间, 相对标准偏差在 0.66%~6.31%, 该方法的检出限为 0.01~0.04mg/kg。该方法的灵敏度、准确度和精密度均符合农药残留测定的技术要求。采用所建立方法测定了黄山贡菊、杭白菊和胎菊 3 种代表性菊花中 14 种有机磷农药残留量, 结果表明, 黄山贡菊检出乐果 1.68mg/kg、毒死蜱 0.17mg/kg、硫环磷 0.28mg/kg, 杭白菊检出毒死蜱 0.09mg/kg, 胎菊检出乐果 0.25mg/kg、毒死蜱 0.14mg/kg、伏杀磷 0.08mg/kg。

**关键词:** 菊花; 基质固相分散; 气相色谱; 有机磷农药

## Determination of Organophosphorus Pesticide Residues in *Flos Chrysanthemi* by Matrix Solid Phase Dispersion-Gas Chromatography

SHEN Dan-yu<sup>1</sup>, TANG Fu-bin<sup>1,\*</sup>, YUAN Xin-yue<sup>2</sup>, ZHONG Dong-lian<sup>1</sup>, MO Run-hong<sup>1</sup>

(1. Research Institute of Subtropical Forestry, Chinese Academy of Forestry, Quality Testing Center for Non-wood Forest Products of State Forestry Administration, Fuyang 311400, China; 2. Fuyang Test Center of Quality and Metrology, Fuyang 311400, China)

**Abstract:** An analytical method was developed for the simultaneous determination of 14 organophosphorus pesticides in *Flos Chrysanthemi* by using matrix solid phase dispersion (MSPD) and gas chromatography (GC). *Flos Chrysanthemi* samples were extracted with acetonitrile-acetone (4:1, V/V) and cleaned up by matrix solid phase dispersion (MSPD), eluted with acetonitrile-toluene (3:1, V/V) and determined by GC with a flame photometric detector. The recovery rates of 14 organophosphorus pesticides were 84.54%~108.54% with relative standard deviation of 0.66%~6.31% at spiked levels of 0.05~1.0 mg/kg. The limit of detection was 0.01~0.04 mg/kg. The proposed method was characterized by simplicity, higher sensitivity and accuracy. The contents of dimethoate, chlorpyrifos and phosfolan in Huangshan Gongju chrysanthemum were 1.68, 0.17 mg/kg and 0.28 mg/kg, respectively, the content of chlorpyrifos in Hangbaiju chrysanthemum was 0.09 mg/kg, and the contents of dimethoate, chlorpyrifos and phosalone in Hangbaiju chrysanthemum bud were 0.25, 0.14 mg/kg and 0.08 mg/kg, respectively as determined by this method.

**Key words:** *Chrysanthemum*; organophosphorus pesticides; matrix solid phase dispersion (MSPD); gas chromatography (GC)

中图分类号: TS207.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)18-0216-04

菊花品种繁多, 头状花序皆可入药, 味甘苦、微寒、具有散风、清热解毒作用, 在我国大部分地区都

有食用菊花的风俗<sup>[1]</sup>。国家标准规范了水果蔬菜以及粮食中含有机磷农药测定的前处理方法, 然而菊花本身由

收稿日期: 2011-07-14

基金项目: 林业公益性行业科研专项(201204414); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(RISF6151)

作者简介: 沈丹玉(1982—), 女, 助理研究员, 硕士, 研究方向为食品质量安全。E-mail: shendanyu2003@yahoo.com.cn

\* 通信作者: 汤富彬(1971—), 男, 副研究员, 硕士, 研究方向为食品质量安全。E-mail: tfb22@163.com

于带有花粉而含有大量色素、黄酮、蛋白、氨基酸和少量脂肪酸和其他营养成分<sup>[2-3]</sup>, 采用传统前处理方法很难满足农药残留分析的要求<sup>[4-5]</sup>。近年来, 由于世界各国对涉及人体健康的产品采取更加严格的卫生要求, 食品中有机磷农药要求检测的项目逐年增加, 并且检出限量要求也更加严格, 其中多数限量就是仪器的最小检出限(limit of detection, LOD)<sup>[6]</sup>。由于菊花样品成分复杂, 需检测的有机磷农药品种多, 且大部分有机磷农药基质效应较大, 建立无基质干扰、高效的多种有机磷农药残留的分析方法是十分必要的。自1989年美国Louisiana州立大学Barker教授首次提出基质固相分散(matrix solid-phase dispersion, MSPD)技术后, 已在蔬菜、水果等农药残留检测中得到一定的应用<sup>[7-17]</sup>, 而应用MSPD技术处理并分析菊花中的有机磷农药未见报道。本实验选取黄山贡菊、杭白菊、胎菊三类有代表性的菊花, 根据欧盟、日本等国有关有机磷农药残留检测项目, 在参考有关报道的基础上, 使用MSPD技术, 拟建立同时检测菊花中14种有机磷农药残留量的方法, 为菊花中多种有机磷农药残留检测提供方法参考依据。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 材料与试剂

黄山贡菊、杭白菊、胎菊 富阳市售。

甲胺磷、甲拌磷、特丁硫磷、久效磷、乐果、甲基对硫磷、毒死蜱、马拉硫磷、倍硫磷、水胺硫磷、杀扑磷、硫环磷、三唑磷、伏杀磷(质量浓度100 μg/mL) 国家标准物质中心; 乙腈(色谱纯) 美国天地试剂公司; 甲苯、正己烷、石油醚、丙酮、盐酸、无水硫酸钠(分析纯) 国药集团化学试剂有限公司; 弗罗里硅土(粒度0.18~0.25 μm)、中性氧化铝(120~200目)、石墨化碳黑(粒度20 μm) 美国Sigma公司。

### 1.2 仪器与设备

6890N气相色谱仪-FPD检测器、DB-17毛细管色谱柱 美国Agilent公司; 植物捣碎机 天津泰斯特公司; R-3旋转蒸发仪 瑞士Büchi公司; SX2马弗炉 苏州江东精密仪器有限公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 混合标准溶液的配制

分别准确移取以上农药标准品, 用丙酮为溶剂, 配制质量浓度均为2.0mg/L的混合标准储备, 保存在冰箱中, 使用时根据实际需要配制成不同浓度的标准工作液。

#### 1.3.2 固相分散剂与净化剂活化方法

弗罗里硅土和中性氧化铝, 于马弗炉中经650℃活化4h, 加3%水脱活后干燥器中避光保存; 石墨化碳黑

经3mol/L的盐酸浸泡过夜, 再用水洗至无氯离子, 120℃烘干放置干燥器内使用。

#### 1.3.3 样品的前处理方法

准确称取磨碎并已过40目筛的干菊花样品2.0g于玻璃研钵中, 加入4g弗罗里硅土和20mL乙腈-丙酮(4:1, V/V), 研磨至呈流体粉末, 超声提取30min, 在层析柱底部用适量玻璃棉铺平, 依次加2g无水硫酸钠、1g石墨化碳黑, 然后把研钵中的混合物装柱, 再加2g无水硫酸钠, 加盖滤纸, 压实。用20mL乙腈分4次洗涤研钵和淋洗层析柱, 控制流速约为1mL/min。收集洗脱液, 合并移入250mL的圆底烧瓶中, 于40℃水浴中旋转蒸发浓缩至近干, 用乙腈定容至2mL, 供气相色谱测定。

#### 1.3.4 气相色谱条件

DB-17毛细管色谱柱(30m × 0.32mm, 0.25 μm); 升温程序: 初始温度150℃保持2min, 以8℃/min的速度升温到250℃, 并保持12min; 检测器温度: 270℃; 进样口温度: 220℃; 氢气流速: 75mL/min; 空气流速: 100mL/min; 尾吹气为高纯氮气(99.999%), 流速25mL/min; 不分流进样, 进样量: 1.0 μL; 定量方法: 峰面积外标法定量。

## 2 结果与分析

### 2.1 提取溶剂的选择

一般常用丙酮、二氯甲烷、乙腈、乙酸乙酯作为食品中有机磷农药的提取剂, 国际上常用乙腈作为有机磷农药提取剂及分配净化剂。丙酮虽无毒, 但共提取的杂质较多。二氯甲烷毒性与乙腈相当, 但二氯甲烷沸点低(39℃), 但会影响人体健康, 污染环境, 而且对甲胺磷等极性农药提取率较低。乙腈具有极性大, 穿透力强的特点, 但乙腈的浓缩时要求的温度较高, 有些农药回收率会偏低。在选择提取剂的实验中, 分别用乙腈、丙酮、正己烷-丙酮(1:1, V/V)、石油醚-丙酮(1:1, V/V)、乙腈-丙酮(1:1, V/V)、乙腈-丙酮(4:1, V/V)进行实验, 其中正己烷-丙酮提取有4种农药提取不完全, 丙酮、石油醚-丙酮提取的共提杂质较多, 并且净化困难。实验表明乙腈和乙腈-丙酮(4:1, V/V)的提取效果好, 本实验选用乙腈-丙酮(4:1, V/V)作为提取溶剂。

### 2.2 基质固相分散剂的选择

以乙腈为淋洗剂, 比较弗罗里硅土、中性氧化铝两种分散剂对菊花中14种有机磷农药的保留效果。结果发现, 两种分散剂均存在色素保留, 提取液的颜色较深。因此在样品处理中入1g石墨化碳黑净化。经比较发现, 中性氧化铝的添加回收率较低, 而弗罗里硅土

表1 农药的线性范围、线性方程、相关系数和最低检出限

Table 1 Linear ranges, linear equations, correlation coefficients and detection limits of organophosphorus pesticides

编号	农药	保留时间/min	线性范围/(mg/L)	线性方程	相关系数	检出限/(mg/kg)
1	甲胺磷	1.995	0.02~1.5	$y = 2181.39x - 40.631$	0.99904	0.02
2	甲拌磷	4.997	0.04~1.5	$y = 2036.05x + 28.655$	0.99976	0.01
3	特丁硫磷	5.569	0.04~1.5	$y = 2732.16x + 36.087$	0.99976	0.02
4	久效磷	6.220	0.04~1.5	$y = 463.48x - 21.918$	0.99448	0.04
5	乐果	6.662	0.02~1.5	$y = 1570.39x - 25.352$	0.99900	0.02
6	甲基对硫磷	7.713	0.02~1.5	$y = 1816.57x + 1.165$	0.99962	0.02
7	毒死蜱	8.212	0.02~1.5	$y = 2583.92x + 34.726$	0.99975	0.02
8	马拉硫磷	8.462	0.02~1.5	$y = 2184.35x + 11.498$	0.99984	0.01
9	倍硫磷	8.929	0.02~2.0	$y = 2509.60x + 28.419$	0.99969	0.01
10	水胺硫磷	9.327	0.02~2.0	$y = 1600.81x - 2.046$	0.99960	0.01
11	杀扑磷	10.709	0.02~2.0	$y = 1194.86x - 15.889$	0.99860	0.01
12	硫环磷	11.688	0.02~2.0	$y = 882.32x - 35.510$	0.99776	0.01
13	三唑磷	13.111	0.02~2.0	$y = 1166.99x - 20.598$	0.99882	0.02
14	伏杀磷	14.710	0.02~2.0	$y = 786.20x - 5.114$	0.99885	0.03

的添加回收率达到90%以上,可满足回收率的基本要求,且经弗罗里硅土处理的样品经测定发现谱图杂质峰少。因此,本实验中采用弗罗里硅土、石墨化碳黑作为固相分散剂和净化剂。

### 2.3 标准曲线、线性范围及检出限的测定

将混合农药标准储备液(2.0mg/L)配制制成0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0mg/L的标准工作液,按选定的色谱条件,进样量为1.0 $\mu$ L,用质量浓度与峰面积作标准曲线,14种农药的其线性范围、线性方程、相关系数见表1。结果表明:在0.04~1.5mg/L内呈良好的线性。

### 2.4 方法的回收率、精密度

表2 添加回收率实验结果(n=3)

Table 2 Recovery rates of organophosphorus pesticides in unknown samples (n=3)

农药	0.05mg/kg		0.5mg/kg		1.0mg/kg	
	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
甲胺磷	89.01	2.03	98.89	1.93	91.84	2.95
甲拌磷	96.18	4.19	102.34	3.90	106.89	2.23
特丁硫磷	104.76	5.01	104.28	4.62	105.48	2.32
久效磷	95.00	2.90	91.53	2.48	104.29	2.71
乐果	85.28	2.54	94.07	4.04	103.75	1.84
甲基对硫磷	97.19	2.10	85.07	3.42	98.97	0.66
毒死蜱	93.87	3.70	101.61	2.88	92.88	3.07
马拉硫磷	84.54	2.99	97.96	2.88	86.61	4.13
倍硫磷	94.26	4.08	98.28	3.71	97.64	3.42
水胺硫磷	87.82	2.33	92.15	2.55	100.33	3.10
杀扑磷	86.04	3.10	96.86	2.33	93.74	2.42
硫环磷	91.12	3.92	101.06	1.96	92.01	2.85
三唑磷	84.55	2.23	95.69	5.89	91.99	6.31
伏杀磷	108.54	4.88	102.55	3.12	99.06	4.15

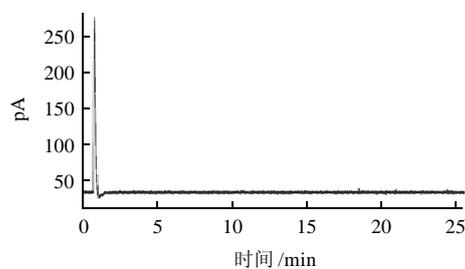


图1 空白菊花样品色谱图

Fig.1 Chromatograms of blank

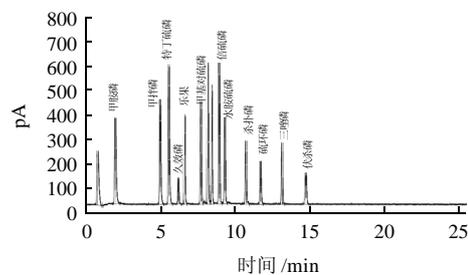


图2 14种有机磷标准样品色谱图(1.0mg/L)

Fig.2 Chromatogram of a mixture of 14 organophosphorus pesticides

在已知不含农药残留的2.0g菊花样品中,分别加入0.05、0.5、1.0mL的混合农药标准储备液(2.0mg/L),摇匀静置1h,使标样被菊花充分吸收,按选定的方法提取、净化和检测。使用空白基体萃取液配制标准溶液以补偿基体效应,重复3次计算各种农药的平均回收率和相对标准偏差(表2)。逐渐降低添加农药的水平,测定其回收率,得到各种农药的实际检出限。空白菊花样品和添加1mg/kg混合标样的气相色谱图分别为图1、2,各种具代表性菊花样品的验证气相色谱图依次见图3。结果表明,在0.05~1.0mg/kg的添加水平,14种

有机磷农药的平均回收率为 84.54%~108.54%，相对标准偏差在 0.66%~6.31%，准确度和精密度均达到残留分析的要求。利用所建立的方法对农贸市场收集到的 21 个菊花样品(黄山贡菊、杭白菊和胎菊各 7 个)进行检测，其中检出有机磷农药残留的样品为 9 个，各类菊花检出残留量最大的代表为：黄山贡菊检出乐果 1.68mg/kg、毒死蜱 0.17mg/kg、硫环磷 0.28mg/kg，杭白菊检出毒死蜱 0.09mg/kg，胎菊检出乐果 0.25mg/kg、毒死蜱 0.14mg/kg、伏杀磷 0.08mg/kg。

### 3 结 论

研究并建立了一种基质固相分散-气相色谱分析菊花中多种有机磷农药残留的方法：样品与弗罗里硅土、石墨化碳黑的比例为 2:4:1，乙腈-丙酮(4:1, V/V)作为提取剂，集提取、过滤、净化于一步完成，样品预处理简单，避免了萃取、过滤、转溶等操作带来的损失，提高了方法的准确度和精密度。14 种有机磷农药

在 0.04~1.5mg/L 范围内具有良好的线性关系，在 0.05~1.0mg/kg 的添加水平，14 种有机磷农药的平均回收率在 84.54%~108.54% 之间，检出限为 0.01~0.04mg/kg，方法符合农药残留的要求，检测限能满足相关的限量要求<sup>[6]</sup>。该方法是一种实用性强、快速、简便的检测手段，具有灵敏度高、分离效果好、重复性好的特点，能适用于目前菊花中多残留检测的要求。

具代表性的 3 类菊花均有样品检测到不同程度的有机磷农药残留，表明所建方法应用于菊花样品多种有机磷农药残留检测具有实用价值和重要意义。

### 参考文献：

- [1] 吴春霞, 马厉芳, 阿不都拉·阿巴斯. 小甘菊花有效成分的初步研究[J]. 食品科学, 2007, 28(5): 287-289.
- [2] 金潇潇, 陈发棣, 陈素梅, 等. 20 个菊花品种花瓣的营养品质分析[J]. 浙江林学院学报, 2010, 27(1): 22-29.
- [3] 李大婧, 宋江峰, 刘春泉. 万寿菊花超临界萃取物的气相色谱-质谱分析[J]. 食品科学, 2010, 31(18): 338-341.
- [4] 吴晶, 陈国征, 钱洪智, 等. 单一溶剂处理-相色谱测定杭白菊中残留含磷有机农药[J]. 理化检验: 化学分册, 2009, 45(7): 822-824.
- [5] 吴胜芳, 王利平, 刘杨岷, 等. 加速溶剂萃取-气相色谱串联质谱测定菊花中的 3 种菊酯类农药残留量[J]. 分析试验室, 2008, 27(11): 65-67.
- [6] 林维宣. 各国食品中农药、兽药及生物毒素残留限量标准汇编[M]. 大连: 大连海事出版社, 2001: 8.
- [7] SCHENCK F J, DONOGHUE D J. Determination of organochlorine and organophosphorus pesticide residues in eggs using a solid phase extraction cleanup[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48(12): 6412-6415.
- [8] 于辉, 史俊稳, 赵萍. 基质固相分散辅助加速溶剂萃取-气相色谱法测定花生中有机磷农药残留[J]. 食品科学, 2010, 31(22): 427-430.
- [9] FERRER C, GOMEZ M J, CARCIA-REYES J F, et al. Determination of pesticide residues in olives and olive oil by matrix solid-phase dispersion followed by gas chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography/tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1069(2): 183-194.
- [10] 董娟, 罗小玲, 唐宗贵, 等. 基质固相分散-气相色谱法测定胡萝卜中百菌清和拟除虫菊酯类农药[J]. 食品科学, 2009, 30(8): 227-230.
- [11] 庞民好, 康占海, 陶晔, 等. 基质固相分散-高效液相色谱法测定小麦籽粒中吡虫啉和啶虫脒残留[J]. 农药学报, 2008, 10(4): 491-494.
- [12] 韩笑, 娄喜山, 张莉, 等. 基质固相分散-超高效液相色谱-串联质谱法检测蔬菜中残留的苯甲酰胺类和双酰胺类杀虫剂[J]. 色谱, 2010, 28(4): 341-347.
- [13] 薛平, 史惠娟, 杜利君, 等. 5 种基质中 19 种有机磷农药残留的基质固相分散-气相色谱法测定[J]. 食品科学, 2010, 31(18): 227-231.
- [14] 李建科, 吴丽华, 孔祥虹. 基质固相分散-气相色谱法测定苹果中的多种农药残留[J]. 中国农业科学, 2008, 41(6): 1767-1777.
- [15] 彭金云, 韦良兴, 农克良, 等. 基质固相分散气相色谱法测定甘蔗中三嗪类除草剂[J]. 分析试验室, 2010(6): 49-52.
- [16] 洪海燕, 殷培军, 魏艳, 等. 基质固相分散-高效液相色谱法测定玉米中 7 种苯氧羧酸类除草剂的残留[J]. 农药学报, 2010, 12(3): 344-348.
- [17] 张立金, 王晓. 基质固相分散-气相色谱-质谱法检测水果中的农药多残留[J]. 食品科学, 2009, 30(16): 262-265.

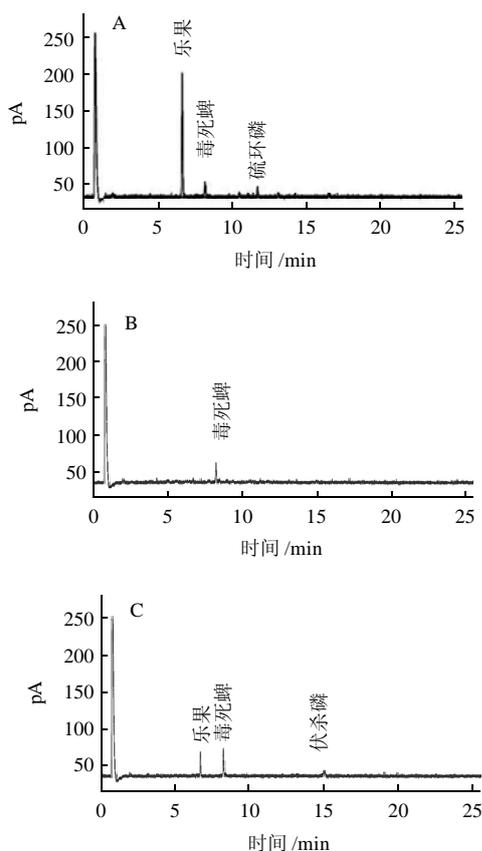


图3 黄山贡菊(A)、杭白菊(B)和胎菊(C)样品色谱图

Fig.3 Chromatograms of Huangshan Gongju chrysanthemum (A), Hangbaiju chrysanthemum (B) and Hangbaiju chrysanthemum bud (C)