

NY/T 761—2008 标准中 27 种农药残留前处理方法的优化

鲍忠赞, 郑进响, 邓昭浦, 董荣建, 林伟鸿, 刘君超

(平阳县质量检验检测研究院, 浙江 温州 325400)

摘要: 微量化、低毒化、快速化和低成本是样品前处理的发展趋势。建立了果蔬中 27 种农药残留的快速前处理气相色谱法, 对标准 NY/T 761—2008 中不同种类农药残留的前处理方法进行优化, 并对改进后的方法进行可行性研究。使用 1% 乙酸-乙腈溶液快速提取, 采用离心代替原法中过滤与静置, 经石墨化炭黑 (GCB) 净化处理, 气相色谱法进行检测分析。采用优化后的前处理方法测定 27 种农药残留, 加标回收率在 72.1%~111.0% 之间, 相对标准偏差 (RSD) 在 0.6%~14.5% 之间, 标准曲线的线性关系良好, 方法检出限为 0.000 1~0.006 mg/kg。对多种蔬菜水果的测试结果显示平均回收率高达 98.8%。优化后的方法仍有较高的回收率和准确度, 而且减少了器皿和溶剂的使用, 降低了有机废液和废气的排放量, 适应批量样品前处理要求, 可在一般情况下替代 NY/T 761—2008 的前处理方法。

关键词: 前处理方法; 石墨化炭黑; 气相色谱法; 农药残留

中图分类号: O657.7⁺1

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2021)03-0199-10

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2021.03.008

Optimization of Pretreatment Methods for 27 Pesticide Residues in NY/T 761—2008 Standard

BAO Zhong-zan, ZHENG Jin-xiang, DENG Zhao-pu, DONG Rong-jian, LIN Wei-hong, LIU Jun-chao
(Pingyang Institute of Quality Inspection and Testing, Wenzhou 325400, Zhejiang China)

Abstract: Miniaturization, low toxicity, rapidity and low cost are the development trend of sample pretreatment. A new method to detect 27 pesticide residues in fruits and vegetables by the rapid pretreatment of gas chromatography has been developed. The different pretreatment methods of different types of pesticide residues in the standard NY/T 761—2008 were integrated and optimized, and the feasibility of the improved method was carried out. The pesticide residues in samples were extracted with 1% acetic acid-acetonitrile solution. Then, the pesticide residues in the supernatant were cleaned up with graphitized carbon black (GCB) before being subjected to gas chromatographic (GC) analysis. The results showed that good linearity was observed for all 27 analytes with correlation coefficients above 0.999. The limits of detection (LODs) were in the range of 0.000 1~0.006 mg/kg. The recoveries were in the range of 72.1%~111.0% and the relative standard deviations (RSD) were less than 14.5% ($n=3$). The analysis results of several vegetables confirmed that the pretreatment method can meet the requirements of the multi-pesticide residue analysis and determination, and the average recovery was as high as 98.8%. The optimized pretreatment method not only has high sensitivity, accuracy and convenience, but also greatly reduces the discharge of organic waste liquid and waste gas, improves the detection efficiency and meets environmental friendly requirements, the method meets the requirements of batch sample pretreatment, and provides a more

收稿日期: 2021-06-20; 修订日期: 2021-08-17.

基金项目: 平阳县科技经费自筹项目 (C2020A03) [Supported by Science and Technology Fund Self-Raised Project of Pingyang (C2020A03)]

作者简介: 鲍忠赞 (1987-), 男, 硕士研究生, 工程师, 主要从事食品质量安全分析与检测, E-mail: 286118345@qq.com.

effective guarantee for the quality and safety of agricultural products.

Key words: pretreatment method; graphitized carbon black; gas chromatography; pesticide residues

农药残留不仅影响蔬菜和水果的质量安全,更关系到人们的身体健康和生命安全,是检测机构重点检测项目。NY/T 761—2008《蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定》^[1]是目前多数检测机构测定果蔬中的有机磷、有机氯和拟除虫菊酯类等农药残留时,应用最广泛的气相色谱法标准^[2-5],其中所使用的 *N*-GC (*nongye-gas chromatography*) 方法具有前处理步骤少、试剂使用简单、对仪器配置要求不高等优点。但随着该方法的广泛使用,也逐渐发现一些不足,如回收率不稳定,有机磷类和有机氯、拟除虫菊酯类的前处理过程不一致,有机试剂消耗较多,排放废液废气多。另外,有机磷类农药前处理时,由于未对样品中色素和脂类等杂质进行清除,容易对仪器进样系统造成较大的污染,增加仪器的运行和维护成本。本研究在 *N*-GC 法的基础上,对本实验室常做的、不同种类的 27 种农药残留前处理方法进行优化,探讨不同净化吸附剂使用的效果,在保证检测结果准确性的同时,建立了快速便捷、节约环保、经济实用的农药残留前处理方法 (*rapid pretreatment gas chromatography*, *R*-GC)。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 7890A 气相色谱仪,配有火焰光度检测器 (FPD) 与电子俘获检测器 (ECD); TG16-WS 离心机; TGL-20M 高速冷冻离心机; DC-24 氮吹仪; SPE-24A 固相萃取仪; FA25-D 高剪切分散乳化机; AR1502CN 电子天平。

27 种农药标准品均为液态,质量浓度均为 100 $\mu\text{g/mL}$,农业部环境质量监督检验测试中心提供,其名称如图 1 所示; 石墨化炭黑 (graphitized carbon black, GCB, 38 ~ 125 μm)、十八烷基硅烷 (C18, 40 ~ 63 μm)、*N*-丙基乙二胺 (*N*-propylethylenediamine, PSA, 40 ~ 63 μm)、0.22 μm 滤膜、1 mL 注射器、2 mL 样品瓶、2 mL 离心管,上海安谱实验科技股份有限公司; 弗罗里硅土 (Florisil, FL, 150 ~ 250 μm), 北京百灵微科技有限公司; 氯化钠 (分析纯), 浙江中星化工试剂有限公司; 乙腈、丙酮、正己烷 (均为色谱纯), 德国默克公司; 超纯水由 Milli-Q

Direct 8 超纯水仪制备。氯化钠使用前在烘箱中经 140 $^{\circ}\text{C}$ 烘 2 h 后置于干燥器冷却备用。

样品: 购置于温州平阳县。黄瓜、四季豆、花菜、大白菜、青椒、卷心菜、橙子、苹果随机采样, 样本的采集和匀浆前处理及保存依照标准《NY/T 789—2004 农药残留分析样本的采样方法》进行。

空白基质提取液制备: 称取样品 10 g 于 50 mL 离心管中, 加入 20 mL 1% 乙酸-乙腈溶液、3 g NaCl, 均质 2 min。在 4 $^{\circ}\text{C}$ 条件下以转速 6 000 r/min 离心 5 min。取 10 mL 乙腈层在 60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中氮吹至近干, 使用 1 mL 丙酮+正己烷 (体积比为 1 : 1) 溶解, 并定容至 10 mL, 采用 0.22 μm 滤膜过滤, 供色谱测定。若样品中不含 27 种目标农药, 即可判定该样品为空白样品, 可用作基质配制标准溶液。

农药标准溶液的配制: 有机磷类农药使用丙酮作为溶剂, 有机氯和拟除虫菊酯类农药使用正己烷作为溶剂。准确吸取各农药标准品 1 mL, 于 5 mL 容量瓶中定容, 分别配成 20 $\mu\text{g/mL}$ 单标储备液, 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存。分别取 20 $\mu\text{g/mL}$ 单标储备液 0.5 mL 于 10 mL 容量瓶中, 使用基质提取液定容, 配置成 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的中间混合标准液。最后, 使用基质提取液将中间液稀释为需要的标准工作液, 4 $^{\circ}\text{C}$ 下保存, 备用。

1.2 前处理方法

样品前处理: 称取样品 10 g 于 50 mL 离心管中, 加入 20 mL 1% 乙酸-乙腈溶液、3 g NaCl, 均质 2 min。在 4 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 以转速 6 000 r/min 离心 5 min。取 10 mL 乙腈层, 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中氮吹至近干, 使用 1 mL 丙酮+正己烷 (体积比为 1 : 1) 溶解, 正己烷定容至 5 mL, 混匀。取 1 mL 溶液于加有 50 mg 石墨化炭黑的 2 mL 离心管中, 旋涡振荡 1 min, 以转速 6 000 r/min 离心 2 min。取上清液, 过 0.22 μm 有机膜, 待测。

1.3 色谱条件

1.3.1 有机氯和拟除虫菊酯类

色谱柱: Agilent DB-5 毛细管柱 (30 m $\times$ 0.32 mm, 0.25 μm); 升温程序: 初始温度 70 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min, 以 20 $^{\circ}\text{C/min}$ 的速率升温至 265 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min, 以 1 $^{\circ}\text{C/min}$ 的速率升温至 280 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min; 检测器温度: 320 $^{\circ}\text{C}$; 进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$; 载气为高纯度氮气 (99.999%), 流速 60 mL/min; 不分流进样, 进样

量:1.0 μL ;定量方法:峰面积外标法定量.

1. 3. 2 有机磷类

色谱柱:Agilent DB-35 毛细管柱(30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μm);升温程序:初始温度 45 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 150 $^{\circ}\text{C}$,保持 13 min,以

8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温到 250 $^{\circ}\text{C}$,保持 8 min;检测器温度:280 $^{\circ}\text{C}$;进样口温度:250 $^{\circ}\text{C}$;尾吹气、氢气、空气流速分别为:60、75、100 mL/min;不分流进样,进样量:1.0 μL ;定量方法:峰面积外标法定量.

27 种农药的气相色谱图如图 1 所示.

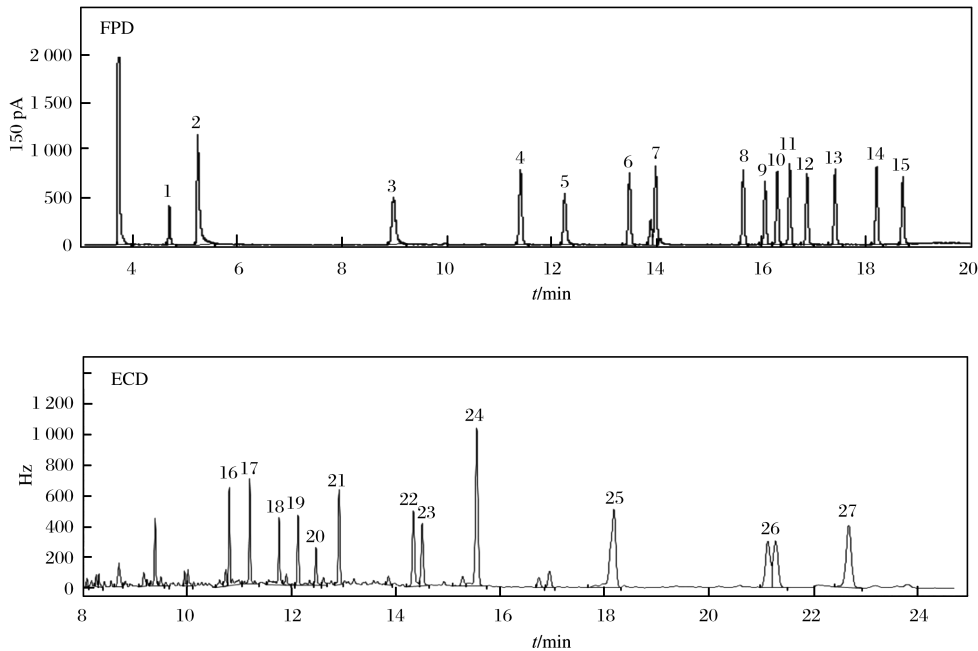


图 1 27 种农药的气相色谱图

Fig. 1 Gas chromatograms of mixed standard solution of 27 pesticides

(1) 敌敌畏(4.665 min), (2) 甲胺磷(5.190 min), (3) 乙酰甲胺磷(8.932 min), (4) 灭线磷(11.357 min), (5) 氧乐果(12.197 min), (6) 二嗪磷(13.433 min), (7) 乙拌磷(13.934 min), (8) 甲基对硫磷(15.601 min), (9) 毒死蜱(16.016 min), (10) 嘧啶磷(16.252 min), (11) 倍硫磷(16.489 min), (12) 水胺硫磷(16.818 min), (13) 啶硫磷(17.350 min), (14) 杀扑磷(18.142 min), (15) 硫环磷(18.635 min), (16) 七氯(10.819 min), (17) 三唑酮(11.159 min), (18) 腐霉利(11.684 min), (19) α -硫丹(12.055 min), (20) 狄氏剂(12.385 min), (21) β -硫丹(12.804 min), (22) 联苯菊酯(14.179 min), (23) 甲氰菊酯(14.342 min), (24) 氯氟氰菊酯(15.382 min), (25) 氟氯氰菊酯(18.021 min), (26) 氟胺氰菊酯(21.227 min), (27) 溴氰菊酯(22.691 min)

2 结果与讨论

2. 1 前处理方法的优化

2. 1. 1 提取

在国内外报道中,乙腈作为最佳提取试剂已被广泛应用^[6-9]. 在乙腈中加入乙酸,配制 1% 乙酸-乙腈溶液,弱酸性环境能够减少碱敏感目标农药的分解,抑制酶对目标物质的降解,有利于提高部分农药的稳定性,抑制酸性农药电离而呈中性,增大其在乙腈相的分配^[10-13]. 试验中研究样本以果、蔬为主,含

水量较高,考虑采用匀浆法作为农药残留提取的最佳方法^[1,14]. 采用 6 000 r/min 离心 5 min,代替 *N*-GC 法中过滤与静置 30 min 两个步骤,减少器皿使用和耗时^[15]. 采用自主设计的氮吹管^[16]替代 *N*-GC 法中的烧杯进行氮吹,提高氮吹效率,且近干时便于观察.

2. 1. 2 净化

PSA 是弱阴性离子交换剂,能有效吸附糖类物质、脂肪酸、有机酸及少量色素等极性杂质. GCB 能够有效去除蔬菜中的色素、固醇及一些平面结构的

干扰物质. FL 适合从非极性基质中吸附极性化合物,但去除色素效果较差. C18 主要吸附非极性化合物,对色素也有一定的吸附效果^[17]. GCB 去除色素效果最佳,处理后的样品提取液更加澄清. 为进一步比较净化效果,试验选择含有 0.1 μg/mL 农药混合标准工作液的黄瓜空白基质提取液为试验对象,添加 GCB 以及 GCB 分别混合其他三种净化剂进行处理,结果如图 2、3 所示. 由图 2、3 可见,添加 PSA 和 FL 净化剂后,甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧乐果的峰形产生拖尾现象且含量明显降低,添加 C18 净化剂对回收率影响不明显. 这与 PSA、FL 等吸附剂易吸附甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧乐果等极性较强的农药导致检测含量降低有关^[18,19].

另外本文探讨了不同质量 GCB (30、50、80 mg) 的净化效果,结果表明,在色素含量较高的样本中,30 mg 吸附不完全,而 50、80 mg 均表现出较好的净化效果. 综上所述,本试验遴选 50 mg GCB 作为净化剂,不仅能够有效去除提取液中的杂质,还能够满足方法回收率的要求.

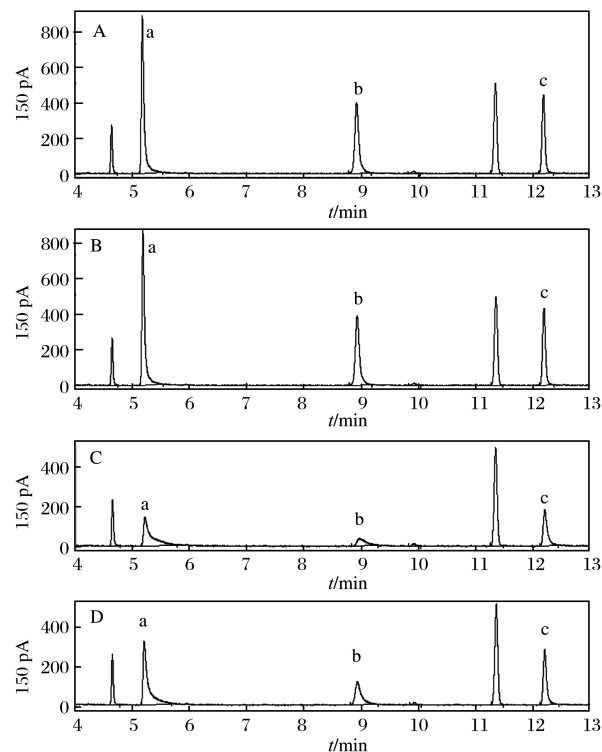


图 2 使用不同净化剂的前处理方法对峰形的影响
Fig. 2 Effects of pesticide residues with various purification agents on peak shape
(A) GCB 60 mg, (B) GCB 30 mg+C18 30 mg, (C) GCB 30 mg+PSA 30 mg, (D) GCB 30 mg+FL 30 mg
(a) 甲胺磷, (b) 乙酰甲胺磷, (c) 氧乐果

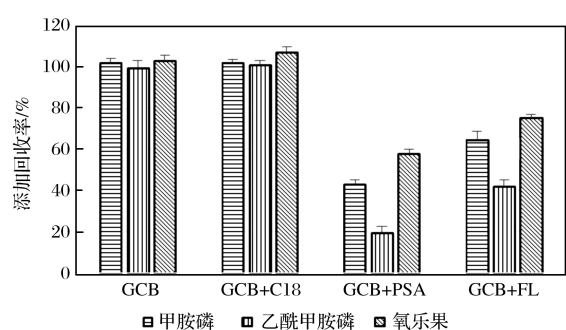


图 3 使用不同净化剂的前处理方法对农药残留的回收率
Fig. 3 Recoveries of pesticide residues with various purification agents

2.2 前处理方法药品消耗、环保等因素的比较

两种前处理方法的试剂消耗情况对比如表 1 所列. 由表 1 可见,与 *N*-GC 法相比,*R*-GC 法的试剂、耗材用量均减少. 从环保因素方面比较,*R*-GC 法的试验垃圾以及废液、废气排放量也明显降低. *R*-GC 法操作省去了过滤、固相萃取柱净化、洗脱和多次氮吹等过程,操作相对简单,耗时更短,可同时处理更大的样本量. 因此,优化后的 *R*-GC 法在环保、省时、节约成本方面具有明显优势.

2.3 方法评价

2.3.1 线性范围、校准曲线、方法检出限
采用黄瓜基质匹配溶液补偿基质效应,使用黄瓜提取液将标准储备溶液稀释配制成 5 个质量浓度梯度的系列混合标准溶液. 目标农药的线性范围、线性方程、相关系数、方法检出限如表 2 所列. 以峰面积 (*Y*) 为纵坐标、质量浓度 (*X*) 为横坐标,绘制标准曲线,显示各农药标准曲线的线性关系良好,相关系数在 0.999 38~0.999 99 之间.

设定取样量为 10 g,平行测定 3 份低质量浓度加标的空白黄瓜样品,以 3 倍的信噪比 (*S/N*) 所对应的浓度作为检出限,所得检出限在 0.000 1~0.006 mg/kg 之间. 对比标准《NY/T 761-2008》给出的各农药的检出限,除狄氏剂外,*R*-GC 法的检出限均优于 *N*-GC 法.

2.3.2 加标回收率与精密度

在黄瓜样本中添加不同质量浓度水平的 27 种农残混合标准溶液,通过添加回收,考察不同目标物质在不同浓度水平的回收效率和相对标准偏差,结果如表 3 所列. 由表 3 可知,除乙酰甲胺磷 (0.02 mg/kg) 和三唑酮 (0.01 mg/kg) 个别质量浓度水平的加标回收率偏低外,其余 25 种目标物质的加

表 1 前处理消耗对比

Table 1 Comparison of pretreatment consumptions

项目	<i>N</i> -GC 法	<i>R</i> -GC 法
样本用量	25.0 g	10.0 g
乙腈用量	50 mL	20 mL
丙酮用量	6.5 mL	0.5 mL
正己烷用量	25.5 mL	4.5 mL
氯化钠用量	5~7 g	3 g
产生有机废液	50 mL(两次淋洗 10 mL+30 mL 乙腈)	15 mL(10 mL 乙腈)
产生有机废气量	32 mL(液态 10 mL 乙腈+10 mL 乙腈+12 mL 正己烷)	10 mL(液态)
器皿、耗材使用	多(如烧杯、刻度具塞试管、漏斗、滤纸、三倍数量的氮吹管等)	少(只用离心管和少量氮吹管)

表 2 27 种农药的线性范围、线性方程、相关系数、*R*-GC 法检出限和 *N*-GC 法检出限

Table 2 Linear ranges, linear equations, correlation coefficients, LODs of *R*-GC and *N*-GC methods of 27 pesticides

农药名称	线性范围/(mg/L)	线性回归方程	相关系数	检出限(mg/kg)	
				<i>R</i> -GC 法	<i>N</i> -GC 法
敌敌畏	0.010~1.0	$Y=5\ 735.833\ 87X+26.240\ 85$	0.999 91	0.006	0.01
甲胺磷	0.010~1.0	$Y=27\ 269.600\ 22X+29.623\ 49$	0.999 99	0.001	0.01
乙酰甲胺磷	0.010~1.0	$Y=15\ 574.429\ 15X+15.322\ 92$	0.999 99	0.003	0.03
灭线磷	0.010~1.0	$Y=18\ 500.858\ 74X+106.319\ 95$	0.999 82	0.002	0.02
氧乐果	0.010~1.0	$Y=11\ 171.481\ 91X-1.742\ 53$	0.999 78	0.004	0.02
二嗪磷	0.010~1.0	$Y=15\ 783.441\ 40X+102.124\ 96$	0.999 78	0.002	0.02
乙拌磷	0.010~1.0	$Y=17\ 589.968\ 55X+106.095\ 63$	0.999 72	0.002	0.02
甲基对硫磷	0.010~1.0	$Y=14\ 747.365\ 72X+82.576\ 93$	0.999 88	0.002	0.02
毒死蜱	0.010~1.0	$Y=12\ 861.022\ 79X+84.309\ 42$	0.999 77	0.002	0.02
嘧啶磷	0.010~1.0	$Y=15\ 339.396\ 35X+97.651\ 43$	0.999 79	0.002	0.02
倍硫磷	0.010~1.0	$Y=16\ 223.352\ 34X+85.437\ 42$	0.999 86	0.002	0.02
水胺硫磷	0.010~1.0	$Y=14\ 903.815\ 13X+77.970\ 01$	0.999 83	0.002	0.03
啶硫磷	0.010~1.0	$Y=15\ 291.929\ 64X+91.190\ 90$	0.999 81	0.002	0.03
杀扑磷	0.010~1.0	$Y=15\ 120.694\ 85X+79.184\ 77$	0.999 90	0.002	0.03
硫环磷	0.010~1.0	$Y=13\ 957.330\ 18X+74.635\ 90$	0.999 83	0.002	0.03
七氯	0.002 5~0.25	$Y=119\ 316.087\ 96X-52.818\ 45$	0.999 83	0.000 1	0.000 2
三唑酮	0.005 0~0.50	$Y=57\ 713.837\ 43X+125.977\ 80$	0.999 66	0.000 2	0.001
腐霉利	0.005 0~0.50	$Y=24\ 709.962\ 04X+329.975\ 53$	0.999 33	0.000 3	0.002
α-硫丹	0.005 0~0.50	$Y=49\ 803.251\ 63X-17.579\ 02$	0.999 95	0.000 2	0.000 3
狄氏剂	0.010~1.0	$Y=13\ 309.652\ 47X+54.715\ 73$	0.999 98	0.000 7	0.000 4
β-硫丹	0.005 0~0.50	$Y=75\ 202.868\ 76X+2.425\ 60$	0.999 82	0.000 3	0.000 3
联苯菊酯	0.010~1.0	$Y=35\ 042.285\ 76X+207.146\ 64$	0.999 86	0.000 3	0.000 6
甲氰菊酯	0.010~1.0	$Y=36\ 272.342\ 12X+26.240\ 85$	0.999 38	0.000 3	0.002
氯氟氰菊酯	0.010~1.0	$Y=97\ 062.774\ 11X-61.150\ 16$	0.999 85	0.000 1	0.000 5
氟氯氰菊酯	0.010~1.0	$Y=92\ 614.622\ 35X+325.643\ 80$	0.999 97	0.000 1	0.002
氟胺氰菊酯	0.010~1.0	$Y=92\ 886.575\ 20X+555.224\ 12$	0.999 94	0.000 1	0.002
溴氰菊酯	0.010~1.0	$Y=68\ 012.350\ 65X+362.946\ 58$	0.999 96	0.000 1	0.001

表 3 27 种农药的加标回收率及相对标准偏差
Table 3 Recoveries and relative standard deviations of 27 pesticides

分析物	添加质量 分数/(mg/kg)	加标 回收率/%	相对标准 偏差/%	分析物	添加质量 分数/(mg/kg)	加标 回收率/%	相对标准 偏差/%
敌敌畏	0.02	77.0	5.2	硫环磷	0.02	79.2	2.0
	0.1	86.0	3.3		0.1	76.9	2.6
	0.5	92.9	4.2		0.5	88.1	4.8
甲胺磷	0.02	74.2	3.0	七氯	0.005	106.3	2.5
	0.1	93.9	2.7		0.02	95.7	1.1
	0.5	88.4	14.5		0.1	97.9	3.9
乙酰甲胺磷	0.02	65.7	2.3	三唑酮	0.01	111.0	3.1
	0.1	75.5	5.6		0.04	102.7	2.7
	0.5	72.1	4.9		0.2	103.0	2.7
灭线磷	0.02	89.3	2.8	腐霉利	0.01	62.5	4.4
	0.1	89.9	1.2		0.04	90.4	3.8
	0.5	94.5	2.2		0.2	105.5	1.9
氧乐果	0.02	80.7	4.7	α -硫丹	0.01	110.7	5.2
	0.1	97.1	5.3		0.04	97.6	0.8
	0.5	92.1	4.7		0.2	102.3	2.0
二嗪磷	0.02	88.5	3.4	狄氏剂	0.02	74.8	6.3
	0.1	91.4	0.9		0.08	98.4	1.1
	0.5	95.1	1.9		0.4	99.8	2.5
乙拌磷	0.02	74.3	6.4	β -硫丹	0.01	112.0	2.7
	0.1	77.1	0.8		0.04	101.1	0.6
	0.5	82.5	3.2		0.2	103.0	2.2
甲基对硫磷	0.02	92.7	2.7	联苯菊酯	0.02	97.0	0.9
	0.1	95.4	1.1		0.08	96.5	1.6
	0.5	99.7	1.4		0.4	97.8	2.1
毒死蜱	0.02	93.2	3.1	甲氰菊酯	0.02	108.3	1.6
	0.1	91.4	1.6		0.08	91.7	0.8
	0.5	98.7	2.1		0.4	94.5	1.9
噻啉磷	0.02	91.0	3.8	氯氟氰菊酯	0.02	103.2	2.0
	0.1	92.7	1.8		0.08	98.8	0.8
	0.5	97.3	1.7		0.4	102.6	2.9
倍硫磷	0.02	84.2	4.8	氟氯氰菊酯	0.02	91.0	2.9
	0.1	86.6	1.9		0.08	100.8	0.7
	0.5	92.3	2.2		0.4	101.3	2.8
水胺硫磷	0.02	86.7	6.7	氟胺氰菊酯	0.02	90.7	3.5
	0.1	87.1	3.7		0.08	95.4	0.9
	0.5	94.3	1.6		0.4	92.4	2.4
啶硫磷	0.02	84.3	3.5	溴氰菊酯	0.02	97.2	1.1
	0.1	84.9	2.1		0.08	95.4	1.2
	0.5	95.3	2.3		0.4	101.8	2.1
杀扑磷	0.02	94.3	0.3				
	0.1	97.8	1.7				
	0.5	102.4	2.1				

标回收率在 72.1%~111.0% 之间,相对标准偏差在 0.6%~14.5% 之间,方法具有较好的回收率和重复性.

2.4 方法应用

选取 8 种果、蔬样品,采用 *R*-GC 法前处理后进行测定,计算其加标回收率和相对标准偏差(RSD),并绘制多样本农药添加回收率质量控制图,结果如表 4、5 所列及图 4 所示. 由表 4、5 和图 4 可见,平均

回收率高达 98.8%. 检测样品中,可能由于样本杂质峰的干扰,导致黄瓜中的七氯回收率过高、大白菜中狄氏剂回收率偏低,但总体回收率较为理想. 同时 89% 以上的结果落在控制限之间,说明该方法测定结果偏差较小,精密度较好,作为同时进行果、蔬中有机磷、有机氯和拟除虫菊酯类检测的前处理方法,具有一定可靠性.

表 4 *R*-GC 法处理的 4 种实际样品的加标回收率和相对标准偏差
Table 4 Recoveries and RSDs of 4 samples treated with *R*-GC method /(% , *n*=3)

农药名称	加标质量 分数/(mg/kg)	黄瓜		四季豆		花菜		大白菜	
		加标回收率	RSD	加标回收率	RSD	加标回收率	RSD	加标回收率	RSD
敌敌畏	0.10	83.9	5.3	90.8	5.6	83.6	7.2	85.0	3.4
甲胺磷	0.10	84.1	2.0	78.5	3.7	81.6	2.1	80.5	8.0
乙酰甲胺磷	0.10	82.0	4.9	77.3	4.0	79.9	2.6	81.5	9.8
灭线磷	0.10	100.6	2.4	101.6	0.5	99.8	0.3	95.8	2.8
氧乐果	0.10	87.1	4.5	79.2	5.3	85.0	2.7	84.5	3.5
二嗪磷	0.10	102.7	2.5	102.2	0.3	101.3	0.2	98.7	2.6
乙拌磷	0.10	88.5	0.1	91.5	2.2	83.9	5.6	98.7	2.6
甲基对硫磷	0.10	108.7	2.8	109.2	1.7	106.1	0.3	104.1	2.8
毒死蜱	0.10	123.6	3.0	119.7	1.0	120.9	0.8	118.8	2.7
嘧啶磷	0.10	109.6	3.0	105.8	1.0	107.0	0.8	105.6	2.4
倍硫磷	0.10	117.6	2.5	113.9	2.1	112.8	0.1	116.9	2.4
水胺硫磷	0.10	105.8	1.6	104.5	0.9	103.4	0.1	105.3	2.7
啶硫磷	0.10	119.6	0.1	116.0	0.9	121.8	1.5	119.1	2.7
杀扑磷	0.10	107.4	2.3	106.8	1.1	105.2	0.5	103.3	2.7
硫环磷	0.10	109.2	2.1	104.7	0.2	107.5	1.3	101.2	2.9
七氯	0.012	142.0	2.3	116.1	2.4	118.6	0.3	88.9	4.5
三唑酮	0.025	86.2	7.2	104.2	0.2	99.8	7.8	116.1	3.1
腐霉利	0.025	113.0	2.8	88.9	0.2	72.8	6.6	77.8	0.8
硫丹 1	0.025	105.8	3.2	106.4	1.3	122.4	1.0	79.2	1.3
狄氏剂	0.050	95.8	2.5	118.7	8.7	100.5	0.3	65.7	1.4
硫丹 2	0.025	114.4	0.7	121.8	0.2	109.0	1.1	112.5	3.0
联苯菊酯	0.050	107.0	0.5	109.2	3.7	113.1	1.0	107.8	0.7
甲氰菊酯	0.050	113.5	1.4	118.3	0.3	114.6	1.6	111.2	1.4
氯氟氰菊酯	0.050	117.3	0.8	106.5	0.3	114.2	1.6	109.7	1.4
氟氯氰菊酯	0.050	110.7	1.2	109.5	0.1	106.7	2.2	103.9	0.9
氟胺氰菊酯	0.050	101.2	2.2	94.1	0.7	85.9	2.7	84.2	0.0
溴氰菊酯	0.050	107.6	2.0	103.1	0.7	88.7	3.5	84.9	1.8

表 5 R-GC 法处理的另外 4 种实际样品的加标回收率和相对标准偏差

Table 5 Recoveries and RSDs of another 4 samples treated with R-GC method / (%, n=3)									
农药名称	加标质量 分数/(mg/kg)	青椒		卷心菜		橙子		苹果	
		加标回收率	RSD	加标回收率	RSD	加标回收率	RSD	加标回收率	RSD
敌敌畏	0.10	76.5	1.4	85.8	5.1	74.1	0.5	82.2	0.6
甲胺磷	0.10	71.9	4.9	86.1	1.0	79.3	0.7	90.6	1.2
乙酰甲胺磷	0.10	74.3	0.9	/	/	70.9	0.3	71.9	0.1
灭线磷	0.10	97.3	3.0	100.2	0.6	81.6	0.7	87.2	0.2
氧乐果	0.10	77.7	3.8	/	/	68.4	0.9	74.3	0.7
二嗪磷	0.10	99.5	2.6	102.3	0.7	83.6	0.9	89.2	0.1
乙拌磷	0.10	85.9	8.0	98.0	0.1	85.5	0.8	89.4	0.3
甲基对硫磷	0.10	104.5	2.9	108.6	1.1	86.1	1.4	92.2	0.0
毒死蜱	0.10	118.8	2.3	120.3	1.6	100.5	1.0	105.4	0.0
噻啉磷	0.10	105.3	2.3	106.7	2.0	85.4	0.9	92.8	0.4
倍硫磷	0.10	112.0	3.7	118.7	0.9	96.4	1.3	102.5	0.2
水胺硫磷	0.10	100.2	3.1	108.1	1.4	86.3	1.0	93.5	0.2
喹硫磷	0.10	118.2	2.4	120.6	2.5	98.9	1.1	105.6	0.3
杀扑磷	0.10	104.3	2.6	105.9	2.0	83.7	0.8	91.3	0.4
硫环磷	0.10	104.5	2.8	97.7	4.9	72.1	0.6	81.7	0.2
七氯	0.012	116.7	0.3	114.5	2.8	109.3	8.4	89.4	10.7
三唑酮	0.025	95.4	0.6	108.7	1.1	83.2	13.5	118.0	3.6
腐霉利	0.025	101.1	1.6	95.2	0.0	71.4	7.0	115.4	1.0
硫丹 1	0.025	118.5	0.2	105.0	0.2	89.0	7.0	100.8	1.2
狄氏剂	0.050	97.8	1.0	92.7	0.8	92.2	5.6	96.9	0.3
硫丹 2	0.025	108.8	1.1	83.0	0.2	81.6	0.5	109.8	0.2
联苯菊酯	0.050	104.8	13.4	116.9	0.3	94.2	4.9	97.3	0.3
甲氰菊酯	0.050	118.4	1.0	109.2	0.2	73.4	8.6	92.7	0.2
氯氟氰菊酯	0.050	114.0	0.8	107.1	0.8	86.0	5.1	91.1	1.5
氟氯氰菊酯	0.050	105.9	0.5	93.3	1.0	83.3	6.2	98.1	0.9
氟胺氰菊酯	0.050	85.6	1.6	76.6	0.3	77.7	0.1	103.5	2.0
溴氰菊酯	0.050	100.6	0.4	80.5	1.1	82.7	0.4	104.4	1.0

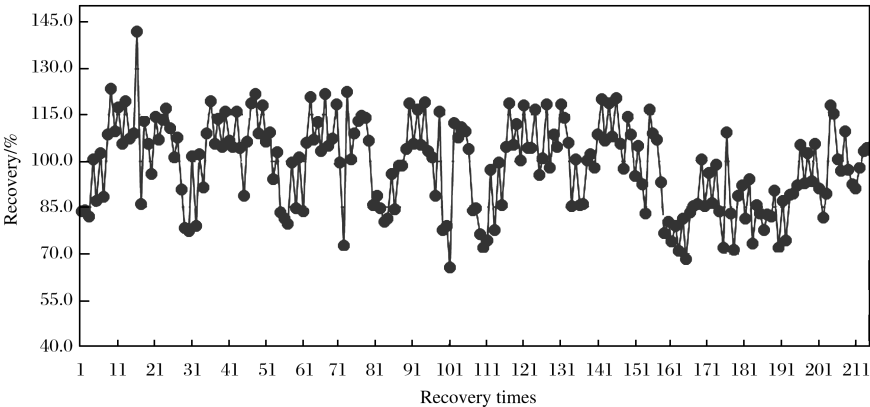


图 4 R-GC 法处理的多样本农药加标回收率质量控制图

Fig. 4 Quality control chart of recoveries of multi-sample pesticides treated with R-GC method

3 结论

本文优化了标准 NY/T 761—2008 中气相色谱法测定不同种类农药残留的前处理方法,并运用改进后的方法测定果、蔬中 27 种农药残留。试验结果表明,*R*-GC 法在省时、便捷、节能、环保等方面优于 *N*-GC 法,对前处理液净化更彻底。其加标回收率在 72.1%~111.0%之间,相对标准偏差在 0.6%~14.5%之间,标准曲线的线性关系良好,相关系数在 0.999 38~0.999 99 之间,绝大部分农药检出限优于 *N*-GC 法,其准确度和精密度都达到检测要求,具有可靠性和广泛应用性。

R-GC 法借鉴了 QuEChERS 前处理方法中添加吸附剂的方法,对样品提取液进行净化处理,简化了净化过程。针对目前国内一些基层检测机构存在的经费紧张、人员不足、设备短缺等问题,本方法能够有效提高实验室的检测效率,可在气相色谱法测定果、蔬中有机磷、有机氯和拟除虫菊酯类农药残留中广泛应用,为农产品质量安全提供更有效的检测技术手段。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国农业部. 中华人民共和国农业行业标准: 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定: NY/T 761—2008 [S]. 北京: 农业出版社, 2008. [Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. Agriculture Standard of the People's Republic of China; Pesticide multiresidue screen methods for determination of organophosphorus pesticides, organochlorine pesticides, pyrethroid pesticides and carbamate pesticides in vegetables and fruits: NY/T 761—2008 [S]. Beijing: China Agriculture Press, 2008.]
- [2] 林建, 薛晓康, 王露, 刘刚. 基质固相分散萃取-气相质谱联用法测定蔬菜中六六六和滴滴涕农药残留[J]. 浙江农业科学, 2011, 52(5): 1131-1133. [LIN Jian, XUE Xiao-kang, WANG Lu, LIU Gang. Determination of BHC and DDT pesticide residues in vegetables by matrix solid phase dispersion extraction coupled with gas phase mass spectrometry[J]. Journal of Zhejiang Agricultural Sciences, 2011, 52(5): 1131-1133.]
- [3] 刘亚伟, 董一威, 孙宝利, 范中南, 白薇, 王亚男, 黄金丽, 汪群杰. QuEChERS 在食品中农药多残留检测的应用研究进展[J]. 食品科学, 2009, 30(9):

285-289. [LIU Ya-wei, DONG Yi-wei, SUN Bao-li, FAN Zhong-nan, BAI Wei, WANG Ya-nan, HUANG Jin-li, WANG Qun-jie. Summary of application of QuEChERS method in multi-residue determination of pesticides in food[J]. Food Science, 2009, 30(9): 285-289.]

- [4] 卢大胜, 熊丽蓓, 温忆敏, 邱歆磊, 汪国权. QuEChERS 前处理方法联合 GPC-GC/MS 在测定蔬菜水果农药残留中的应用[J]. 质谱学报, 2011, 32(4): 229-235. [LU Da-sheng, XIONG Li-bei, WEN Yi-min, QIU Xin-lei, WANG Guo-quan. Application of QuEChERS method coupled with online GPC-GC/MS for determination pesticide residues in vegetables and fruits [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2011, 32(4): 229-235.]
- [5] Lehotay S J. Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate: collaborative study[J]. Journal of AOAC International, 2007, 90(2): 485-520.
- [6] 崔丽丽, 闫梅霞, 逢世峰, 周春元, 王英平. 灵芝中 17 种农药的 QuEChERS-气相色谱-质谱联用快速检测技术[J]. 食品科学, 2019, 40(12): 326-331. [CUI Li-li, YAN Mei-xia, PANG Shi-feng, ZHOU Chun-yuan, WANG Ying-ping. Simultaneous determination of seventeen pesticide residues in ganoderma tsugae by modified QuEChERS combined with gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Science, 2019, 40(12): 326-331.]
- [7] 沈慧慧, 李晓岩, 苏敏, 何薇, 何婷婷, 王超. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法快速检测阿克苏红枣中 29 种农药残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(24): 8410-8417. [SHEN Hui-hui, LI Xiao-yan, SU Min, HE Wei, HE Ting-ting, WANG Chao. Rapid determination of 29 pesticide residues in Aksu jujube by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2019, 10(24): 8410-8417.]
- [8] 董晓倩, 刘松南, 刘蕊, 黄田田, 宗琦, 王华, 欧阳亚旭. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法测定茶叶中的丁醚脲[J]. 食品科学, 2017, 38(8): 244-250. [DONG Xiao-qian, LIU Song-nan, LIU Rui, HUANG Tian-tian, ZONG Qi, WANG Hua, OUYANG Ya-xu. Determination of diafenthiuron residue in tea by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Science, 2017, 38(8): 244-250.]

- [9] Muñoz J A, González E F, García-Ayuso L E, Casado A G, Cuadros-Rodríguez L. A new approach to qualitative analysis of organophosphorus pesticide residues in cucumber using a double gas chromatographic system; GC-pulsed-flame photometry and retention time locking GC-mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2003, 60 (2-3): 433-447.
- [10] 董见南. 10 种有机磷杀虫剂和 8 种杀菌剂残留在代表性水果蔬菜中的储存稳定性 [D]. 北京: 中国农业大学, 2014. [DONG Jian-nan. Storage stability of 10 organophosphorus insecticides and 8 fungicides residue in representative fruits and vegetables [D]. Beijing: China Agricultural University, 2014.]
- [11] 李俊芳, 景伟文, 李德强, 潘乐. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联高分辨质谱法测定新疆苹果中 7 种农药残留 [J]. *食品科学*, 2018, 39 (8): 295-301. [LI Jun-fang, JING Wei-wen, LI De-qiang, PAN Le. Determination of 7 pesticide residues in Xinjiang grown apple by dispersive solid-phase extraction combined with ultra-performance liquid chromatography-high resolution tandem mass spectrometry [J]. *Food Science*, 2018, 39 (8): 295-301.]
- [12] 梁秀美, 张维一, 张微, 谢拾冰, 何如意, 徐静, 苏来金, 孙博伦, 张井. QuEChERS-HPLC-MS/MS 法同时测定水果中 38 种农药的残留量 [J]. *食品科学*, 2020, 41 (8): 288-296. [LIANG Xiu-mei, ZHANG Wei-yi, ZHANG Wei, XIE Shi-bing, HE Ru-yi, XU Jing, SU Lai-jin, SUN Bo-lun, ZHANG Jing. Simultaneous determination of residues of 38 pesticides in fruits by QuEChERS combined with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Science*, 2020, 41 (8): 288-296.]
- [13] Lehotay S J, de Kok A, Hiemstra M, Van Bodegraven P. Validation of a fast and easy method for the determination of residues from 229 pesticides in fruits and vegetables using gas and liquid chromatography and mass spectrometric detection [J]. *Journal of AOAC International*, 2005, 88 (2): 595-614.
- [14] 黄秀兰, 彭慧莲, 成秀娟, 徐伟松, 韩海涛. 4 种农药残留量检测的前处理技术研究 [J]. *广东农业科学*, 2011, 38 (21): 110-112, 128. [HUANG Xiu-lan, PENG Hui-lian, CHENG Xiu-juan, XU Wei-song, HAN Hai-tao. Pre-treatment technology researches of 4 kinds of pesticide residues detection [J]. *Guangdong Agricultural Sciences*, 2011, 38 (21): 110-112, 128.]
- [15] 王方, 吴俊, 陈慧琼, 翁磊羚, 谢宇凯. 蔬菜中有机磷农药残留检测前处理优化方法探索 [J]. *浙江农业科学*, 2015, 56 (11): 1721-1723. [WANG Fang, WU Jun, CHEN Hui-qiong, WENG Lei-ling, XIE Yu-kai. Optimization of Pretreatment Method for Detecting Organophosphorus Pesticide Residues in Vegetables [J]. *Journal of Zhejiang Agricultural Sciences*, 2015, 56 (11): 1721-1723.]
- [16] 鲍忠赞. 一种样液试管及氮气吹干仪: CN208520675U [P]. 2019-02-19 [2021-02-28]. <http://www2.soopat.com/Patent/201821228373>.
- [17] 曾艳, 李霞雪, 王任佑. 有机氯农药残留检测的快速样品前处理效果研究 [J]. *分析测试技术与仪器*, 2016, 22 (3): 152-158. [ZENG Yan, LI Xia-xue, WANG Ren-you. Effect of QuEChERS pretreatment on organochlorine pesticide residue detection [J]. *Analysis and Testing Technology and Instruments*, 2016, 22 (3): 152-158.]
- [18] 张丽莉. 茶叶有机磷农药残留检测技术的改进以及基质效应的研究 [D]. 福州: 福建农林大学, 2010. [ZHANG Li-li. Multiresidue determination of pesticides in tea by gas chromatography and examination on matrix effects [D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2010.]
- [19] 沈丹玉, 袁新跃, 刘毅华, 钟冬莲, 莫润宏, 汤富彬. 分散固相净化与气相色谱测定竹笋中 21 种农药残留 [J]. *食品科学*, 2017, 38 (16): 268-273. [SHEN Dan-yu, YUAN Xin-yue, LIU Yi-hua, ZHONG Dong-lian, MO Run-hong, TANG Fu-bin. Determination of 21 pesticide residues in bamboo shoots by dispersive solid phase extraction cleanup and gas chromatography [J]. *Food Science*, 2017, 38 (16): 268-273.]