

# 气相色谱测定大米中 53 种农药残留

聂 鲲

(北京市海淀区产品质量监督检验所,北京 100094)

**摘要:**建立了大米中 53 种有机氯、有机磷、拟除虫菊酯等不同三种类别的农残的气相色谱—电子捕获检测器检测方法。大米样品用乙腈提取,经 N-丙基乙二胺(PSA)和 C18 净化后检测。53 种农药在 0.001~0.1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  浓度范围内有较好的线性关系;本方法回收率为 85.2%~97.8%,相对标准偏差为 0.9%~4.1%,检出限为 0.001~0.006  $\text{mg}/\text{kg}$ 。本方法准确、可靠、灵敏度高,可以满足大米的日常检测。

**关键词:**大米;农药;气相色谱仪—电子捕获检测器

**中图分类号:**TS 207.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-7561(2016)04-0071-05

## Determination of 53 kinds of pesticide residue in rice by gas chromatograph – electron capture detector

NIE Kun

(Beijing Haidian District Product Quality Supervision and Inspection Institute, Beijing 100094)

**Abstract:** A rapid detection method was established for the determination of 53 kinds of three varieties of pesticide residue, organochlorine, organophosphorus and pyrethroid, in rice by gas chromatography – electron capture detector(GC – ECD). The sample was extracted by acetonitrile and purified by N – propyl Ethylenediamine and C18. The 53 pesticides showed a good linear relationship in the concentration range of 0.001~0.1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ . The recovery rates were 85.2%~97.8%, the relative standard deviations were 0.9%~4.1%, the detection limits were 0.001~0.006  $\text{mg}/\text{kg}$ . The method is high sensitivity, accurate and reliable, which can meet the requirements for determination of pesticide residues in rice.

**Key words:** rice; pesticide; gas chromatograph – electron capture detector(GC – ECD)

我国是大米的生产和出口大国,在每年抽检都会发现部分大米含有较高的农药残留,对我国的出口造成直接的冲击,同时也会给消费者身体带来伤害。有机磷类农药残留检测的传统方法是用气相色谱—火焰光度检测器进行检测,近年来也使用气相色谱—串联质谱法,然而部分有机磷类农药在以上检测器的响应值都较低。有机磷类农药结构式中多含有 S、O 等电负性较强的元素或者官能团,可以使用 ECD 对大米中三类农药进行一次性检测,避免了利用 FPD 和 ECD 分别检测。本实验将传统 QuEChERS 法进行改进优化,提高了大米中农药残留的前处理和前分析效率,单个样品中拟除虫菊酯类、有机磷类、有机氯类农药(共 53 种)的分析只需要 36 min,不但可以节约大量试剂,而且重现性好,适用于大米中多组分农药残留的检测。<sup>[1-4]</sup>

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与仪器

#### 1.1.1 仪器与试剂

乙腈、正己烷为色谱纯;氯化钠、无水硫酸钠、无水硫酸镁为分析纯,在 650  $^{\circ}\text{C}$  下灼烧 4 h 后置于干燥器中备用;载气为高纯氮气;53 种农药标准溶液(100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )(包括氟乐灵、 $\alpha$ -666、 $\beta$ -666、 $\gamma$ -666、 $\delta$ -666、六氯苯、五氯硝基苯、八氯二丙醚、甲基毒死蜱、三氯杀螨醇、艾氏剂、环氧七氯、 $\alpha$ -氯丹、 $\beta$ -氯丹、氧氯丹、2,4'-DDD、4,4'-DDE、2,4'-DDT、4,4'-DDD、异狄氏剂、狄氏剂、乙烯菌核利、三唑酮、杀螨酯、异菌脲、虫螨腈、腐霉利、除螨酯、 $\alpha$ -硫丹、 $\beta$ -硫丹、硫丹盐酸酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、氯菊酯、氟氰戊菊酯、氟氯氰菊酯、氟胺氰菊酯、敌敌畏、谷硫磷、马拉硫磷、甲基对硫磷、甲基嘧啶磷、杀螟硫磷、对硫磷、毒死蜱、水胺硫磷、甲基异柳磷、啶硫磷、丙溴磷):农业部环境保护科研监测所研制;

收稿日期:2016-02-17

基金项目:北京市高层次创新创业人才支持计划领军人才项目资助(G01040010)

作者简介:聂鲲,1987 出生,男,工程师。

N-丙基乙二胺(PSA)、石墨化炭黑(Carb): Agela Technologies 公司。

1.1.2 主要仪器设备

7890A 气相色谱仪(配电子捕获检测器): 美国 Agilent 公司; 涡旋混合器: 海门市其林贝尔仪器制造有限公司; 超声波清洗器: 昆山市超声仪器有限公司; 离心机: 美国 Beckman 公司; 冷冻旋干机: 美国 Labconco 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品提取

准确称取样品 2.00 g 于 50 mL 离心管中, 精确加入 10 mL 乙腈后涡旋 1 min, 超声提震荡提取 10 min, 以 4 000 r/min 离心 15 min, 将上清液转移至另一只装有 5 g 无水硫酸钠的试管内, 涡旋混匀 1 min 后静置 20 min, 待净化。

1.2.2 样品净化

向 2 mL 离心管内加入无水硫酸镁 250 mg、PSA80 mg 和 C18 粉末 20 mg, 涡旋混匀震荡 15 min 后, 以 10 000 r/min 离心 5 min, 取上清液 1 mL 置于 1.5 mL 离心管内, 进行冷冻旋干, 用正己烷定容至 1.0 mL, 待测。

1.2.3 色谱条件

HP-5 毛细管色谱柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm); 进样口温度 250 °C, 升温程序为: 初始温度为 50 °C, 保持 1 min, 以 20 °C/min 的速率升至 250 °C, 保持 36 min。检测器温度 300 °C。不分流进样, 进样量 1 μL。采用外标法定量。

1.2.4 色谱分析

采用自动进样器进样, 将 53 种农药标准品分成三组和样品注入气相色谱中, 在相同的色谱条件下, 以保留时间定性, 以样品峰面积和标准品进行比较定量。其中氟氯氰菊酯和氯氰菊酯的峰面积以各异构体的峰面积之和计算。53 种农药标准品色谱图见图 1 ~ 图 3。

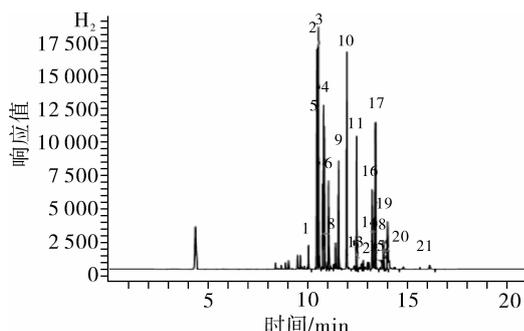


图1 53种农药标准色谱图(组1)

注: 1 氟乐灵 2 α-666 3 六氯苯 4 δ-666 5 五氯硝基苯 6 γ-666 7 八氯二丙醚 8 甲基毒死蜱 9 三氯杀螨醇 10 艾氏剂 11 环氧七氯 12 β-666 13 α-氯丹 14 β-氯丹 15 氧氯丹 16 2,4'-DDD 17 4,4'-DDE 18 异狄氏剂 19 2,4'-DDT 20 4,4'-DDD 21 狄氏剂

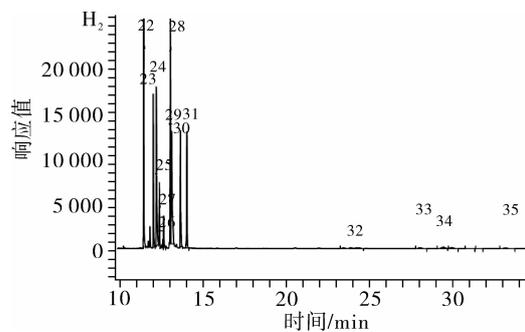


图2 53种农药标准色谱图(组2)

注: 22 乙烯菌核利 23 三唑酮 24 杀螨酯 25 异菌脲 26 虫螨腈 27 腐霉利 28 α-硫丹 29 除螨酯 30 β-硫丹 31 硫丹盐酸酯 32 氯氰菊酯 33 氰戊菊酯 34 氟胺氰菊酯 35 溴氰菊酯

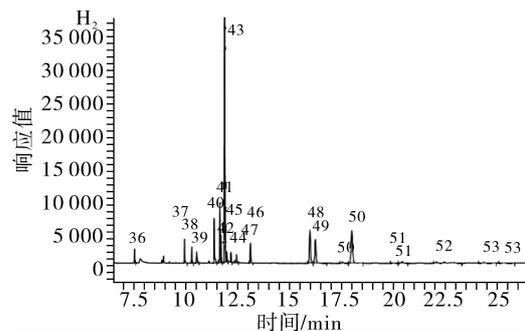


图3 53种农药标准色谱图(组3)

注: 36 敌敌畏 37 谷硫磷 38 马拉硫磷 39 甲基对硫磷 40 甲基嘧啶磷 41 杀螟硫磷 42 对硫磷 43 毒死蜱 44 水胺硫磷 45 甲基异柳磷 46 啉硫磷 47 丙溴磷 48 联苯菊酯 49 甲氰菊酯 50 氯氟氰菊酯 51 氯菊酯 52 氟氯氰菊酯 53 氟氰戊菊酯

2 结果与分析

2.1 提取条件选择

由于有机氯、有机磷和拟除虫菊酯农药的极性和相关文献的报道, 多数用的提取溶剂有丙酮、乙腈、乙酸乙酯等或者它们的混合溶剂。由于三类农药极性各不相同, 乙酸乙酯对有机磷的提取率不好, 仅为 50% ~ 85.5%, 丙酮虽然可以将三类农药有效提取, 但提取液色素较多, 杂质也相对较多。选择乙腈作为提取溶剂, 因乙腈不但可以有效提取样品中的各种农药组分、穿透力强, 净化简单, 提取液中杂质较少, 并且与水可以有效分离, 其回收率为 92.1% ~ 97.5%, 故选择乙腈为提取溶剂<sup>[12-15]</sup>。乙腈提取率具体见表 1 所示。

表1 53种农药的乙腈提取率

名称	回收率/%	名称	回收率/%	名称	回收率/%
氟乐灵	95.4	4,4'-DDE	95.8	谷硫磷	94.1
α-666	94.7	4,4'-DDD	93.1	马拉硫磷	93.1
六氯苯	96.1	狄氏剂	95.2	甲基对硫磷	92.1
δ-666	94.9	乙烯菌核利	94.7	甲基嘧啶磷	93.4
五氯硝基苯	93.7	三唑酮	93.2	杀螟硫磷	92.7
β-666	94.8	杀螨酯	95.6	对硫磷	93.5
八氯二丙醚	93.1	异菌脲	93.6	毒死蜱	95.9
甲基毒死蜱	94.6	虫螨腈	94.7	水胺硫磷	92.1
三氯杀螨醇	95.7	腐霉利	95.8	甲基异柳磷	93.9

续表

名称	回收率/%	名称	回收率/%	名称	回收率/%
艾氏剂	97.5	α-硫丹	92.4	喹硫磷	92.7
环氧七氯	94.6	除螨酯	95.9	丙溴磷	94.0
γ-666	95.2	β-硫丹	94.6	联苯菊酯	96.4
α-氯丹	93.2	硫丹盐酸酯	93.7	甲氰菊酯	95.3
β-氯丹	94.1	氯氰菊酯	94.1	氟氰菊酯	94.1
氧氯丹	94.8	氰戊菊酯	93.6	氯菊酯	95.1
2,4'-DDD	95.2	氟胺氰菊酯	94.8	氟氯氰菊酯	94.7
4,4'-DDE	96.1	溴氰菊酯	95.2	氟氰戊菊酯	95.2
异狄氏剂	94.7	敌敌畏	93.2		

续表

名称	50 mgPSA 回收率/%	60 mgPSA 回收率/%	70 mgPSA 回收率/%	80 mgPSA 回收率/%
氧氯丹	95.6	95.0	93.2	96.8
2,4'-DDD	93.9	92.5	94.9	93.6
4,4'-DDE	95.0	98.3	96.7	96.9
异狄氏剂	93.7	96.2	93.5	95.3
4,4'-DDE	95.2	93.6	93.2	93.2
4,4'-DDD	94.4	97.3	95.6	98.3
狄氏剂	93.1	98.2	94.7	92.7
乙烯菌核利	92.7	93.4	94.5	94.7
三唑酮	97.3	92.9	94.4	95.7
杀螨酯	93.1	94.3	92.9	96.2
异菌脲	94.9	93.9	94.8	98.1
虫螨腈	94.3	96.3	93.5	95.8
腐霉利	93.3	98.2	96.2	93.6
α-硫丹	92.4	96.6	93.4	92.5
除螨酯	93.3	97.2	92.8	94.6
β-硫丹	95.7	94.0	94.4	95.3
硫丹盐酸酯	94.9	97.3	95.1	96.4
氯氰菊酯	96.7	92.7	92.9	95.9
氰戊菊酯	97.9	97.6	98.7	98.1
氟胺氰菊酯	93.5	95.5	92.6	94.3
溴氰菊酯	93.4	97.2	95.5	96.7
敌敌畏	92.8	94.3	93.6	96.5
谷硫磷	94.4	96.3	96.8	95.0
马拉硫磷	94.6	97.8	92.9	96.7
甲基对硫磷	95.1	94.6	93.9	93.3
甲基嘧啶磷	92.9	93.7	97.6	96.7
杀螟硫磷	97.8	92.8	98.3	96.1
对硫磷	97.1	98.1	92.5	97.4
毒死蜱	96.1	94.0	98.5	93.2
水胺硫磷	97.6	93.2	96.2	94.7
甲基异柳磷	96.4	98.4	95.1	95.1
喹硫磷	94.3	97.7	94.5	96.4
丙溴磷	95.7	94.8	94.5	95.2
联苯菊酯	97.9	97.4	92.5	94.6
甲氰菊酯	96.4	95.6	94.7	95.6
氯氟氰菊酯	94.0	96.9	98.4	97.1
氯菊酯	93.7	97.3	97.7	96.1
氟氯氰菊酯	94.1	95.8	97.1	97.4
氟氰戊菊酯	96.1	94.4	92.6	95.2

2.2 柱净化条件选择

由于大米基质较为复杂,对于 GC - ECD 来说,显然样品提取液不能达到检测要求。通过比较中性氧化铝、Florisil 固相萃取柱、C<sub>18</sub> 固相萃取柱进行了样品净化和回收率试验,由于样品在旋蒸时经常爆沸导致回收率欠佳为 80.5%~86.7%,而且消耗大量试剂,对环境造成较大污染<sup>[5-11]</sup>;由于部分有机磷农药属于极性物质,弗罗里硅土可对极性物质极性吸附导致部分目标物质被吸附从而降低回收率,例如敌敌畏小于 50%;由于样品含有部分米糠油,进行净化及回收率试验,使用原始的 QuEChERS 法仅使用 PSA 净化,对于有机酸的净化效果虽然较好,但对于油类等杂质效果欠佳,而 C18 对油脂的净化效果较好,故试验选择用 C18 + PSA 粉末进行样品净化,然而吸附剂的用量不但决定净化效果,对回收率也有一定的影响,实验量少时,净化效果不明显,有杂质干扰,使用量大时虽然净化效果提高,但会吸附部分目标物导致回收率降低。将同一浓度的标准品溶液单独加入 50、60、70 和 80 mg PSA,得到回收率为 92.4%~98.7%,故 PSA 对目标组分吸附几乎无影响,故选择 80 mgPSA,见表 2。再将同一浓度的标准品溶液加入 80 mgPSA 和 20、40、60 和 80 mgC18 后,回收率分别为 92.6%、91.4%、88.4% 和 81.0%。故选择吸附剂为 80 mgPSA 和 20 mgC18,见表 3。

表 2 不同含量 PSA 回收率

名称	50 mgPSA 回收率/%	60 mgPSA 回收率/%	70 mgPSA 回收率/%	80 mgPSA 回收率/%
氟乐灵	93.2	97.5	95.9	98.3
α-666	94.8	93.9	96.0	92.6
六氯苯	95.0	98.5	92.7	93.1
δ-666	93.7	98.2	94.8	97.6
五氯硝基苯	94.1	96.2	92.6	94.6
β-666	97.1	96.9	93.4	95.8
八氯二丙醚	94.8	94.3	98.7	97.8
甲基毒死蜱	98.1	93.4	95.6	98.6
三氯杀螨醇	97.7	92.6	94.2	92.5
艾氏剂	94.6	94.1	92.4	97.1
环氧七氯	94.0	97.8	95.8	92.4
γ-666	97.8	96.3	93.3	95.2
α-氯丹	93.0	97.9	95.5	93.6
β-氯丹	93.8	96.5	97.5	95.1

表 3 不同含量 C18 回收率

名称	20 mg C18 回收率/%	40 mg C18 回收率/%	60 mg C18 回收率/%	80 mg C18 回收率/%
氟乐灵	92.8	90.5	89.7	80.5
α-666	96.5	89.6	88.6	83.5
六氯苯	93.7	92.6	89.5	81.2
δ-666	95.1	93.9	90.6	84.1
五氯硝基苯	93.1	92.5	89.5	82.5
β-666	95.6	90.2	87.6	80.1
八氯二丙醚	93.3	89.7	86.9	79.9
甲基毒死蜱	94.7	93.7	91.2	86.3
三氯杀螨醇	92.6	90.8	88.6	76.9
艾氏剂	93.1	89.2	87.4	79.5
环氧七氯	93.6	90.5	88.6	80.4
γ-666	92.3	90.7	86.4	78.8
α-氯丹	93.2	89.3	86.9	79.2
β-氯丹	92.9	90.8	86.5	77.3
氧氯丹	95.2	89.5	85.3	79.6
2,4'-DDD	94.7	91.0	88.6	80.6
4,4'-DDE	93.7	90.5	87.2	81.6
异狄氏剂	93.1	91.4	89.6	78.5

续表

名称	20 mg C18 回收率/%	40 mg C18 回收率/%	60 mg C18 回收率/%	80 mg C18 回收率/%
4,4'-DDE	92.1	90.7	86.3	80.6
4,4'-DDD	95.6	93.2	89	82.0
狄氏剂	93.2	92.8	90.9	83.5
乙烯菌核利	92.3	90.2	88.1	81.7
三唑酮	93.1	91.1	90.2	80.6
杀螨酯	93.7	92.5	91.1	83.6
异菌脲	92.2	90.6	87.6	81.5
虫螨腈	91.3	92.0	87.4	80.4
腐霉利	93.2	92.6	88.5	82.1
α-硫丹	91.2	94.3	91.6	82.9
除螨酯	92.8	90.8	89.5	81.3
β-硫丹	93.6	92.1	88.2	79.8
硫丹盐酸酯	92.2	91.7	88.5	81.6
氯氰菊酯	91.2	90.1	87.5	80.4
氰戊菊酯	93.5	92.1	89.1	80.1
氟胺氰菊酯	91.2	91.9	87.2	78.6
溴氰菊酯	90.3	88.7	87.1	80.1
敌敌畏	94.6	90.3	88.6	82.2
谷硫磷	90.2	92.5	84.1	77.6
马拉硫磷	92.1	93.6	86.5	79.6
甲基对硫磷	91.2	93.1	89.5	80.8
甲基嘧啶磷	89.2	92.6	89.1	82.3
杀螟硫磷	90.8	93.2	89.2	84.3
对硫磷	91.7	92.6	88.9	81.3
毒死蜱	92.3	93.0	91.5	84.4
水胺硫磷	90.3	91.7	89.2	82.5
甲基异柳磷	91.6	92.9	89.7	83.1
啶硫磷	92.4	93.2	90.3	77.7
丙溴磷	89.8	90.1	87.4	82.0
联苯菊酯	90.3	92.2	89.3	80.3
甲氰菊酯	92.1	91.8	86.9	79.4
氯氟氰菊酯	91.1	90.3	87.3	80.3
氯菊酯	92.1	89.5	87.6	82.1
氟氯氰菊酯	90.3	91.7	88.6	81.2
氟氰戊菊酯	91.8	88.5	85.3	80.3

表4 53种农药的保留时间、线性及检出限

名称	保留时间/min	线性回归方程	相关系数 r	检出限 (mg/kg)
氟乐灵	10.064	$Y=71.2x-23.1$	0.999 4	0.005
α-666	10.478	$Y=72x+13.5$	0.999 8	0.001
六氯苯	10.570	$Y=91.2x+2.6$	0.999 5	0.003
δ-666	10.815	$Y=67.9x+25.1$	0.999 6	0.001
五氯硝基苯	10.863	$Y=106.2x-19.8$	0.999 6	0.002
β-666	11.075	$Y=81.68x+27.1$	1	0.001
八氯二丙醚	10.768	$Y=76.5x-12.6$	0.999 5	0.004
甲基毒死蜱	11.424	$Y=85.2x+11.2$	1	0.002
三氯杀螨醇	11.576	$Y=68.9x-21.9$	0.999 8	0.002
艾氏剂	11.994	$Y=116.7x+21.6$	0.999 8	0.003
环氧七氯	12.486	$Y=95.2x-12.05$	0.999 6	0.002
γ-666	12.738	$Y=112.3x+6.2$	0.999 9	0.001
α-氯丹	12.816	$Y=81.02x+1.24$	1	0.002
β-氯丹	13.034	$Y=81.85x-1.22$	1	0.002
氧氯丹	13.102	$Y=79.2x+25.1$	0.999 4	0.002
2,4'-DDD	13.275	$Y=89.6x-9.5$	0.999 7	0.001
4,4'-DDE	13.438	$Y=105.6x-12.6$	0.999 6	0.001
异狄氏剂	13.840	$Y=84.5x+5.3$	0.999 4	0.002
4,4'-DDE	14.045	$Y=95.6x+13.1$	0.999 7	0.001
4,4'-DDD	14.838	$Y=86.9x-13.6$	0.999 8	0.001
狄氏剂	16.161	$Y=86.5x+12.4$	0.999 6	0.002
乙烯菌核利	11.398	$Y=78.2x-25.3$	0.999 1	0.001
三唑酮	11.981	$Y=66.4x+21.5$	0.999 5	0.002
杀螨酯	12.169	$Y=75.68x+5.56$	0.999 8	0.001
异菌脲	12.347	$Y=100.5x+1.6$	0.999 4	0.001
虫螨腈	12.546	$Y=68.21x+4.41$	1	0.002
腐霉利	12.614	$Y=75.3x+12.3$	0.999 7	0.001
α-硫丹	13.022	$Y=87.2x+11.84$	1	0.001
除螨酯	13.094	$Y=61.25x+3.16$	0.999 4	0.001
β-硫丹	13.629	$Y=95.97x-33.27$	1	0.002
硫丹盐酸酯	14.066	$Y=86.4x-15.6$	1	0.002
氯氰菊酯	23.435+23.862+ 24.325+24.5287	$Y=72.2x-53.18$	0.999 5	0.005
氰戊菊酯	28+29.307	$Y=107.1x+23.13$	0.999 7	0.005
氟胺氰菊酯	29.428+29.92	$Y=81.2x-24.1$	0.999 3	0.006
溴氰菊酯	33.177	$Y=97.8x+10.37$	0.999 2	0.005
敌敌畏	7.603	$Y=80.2x+65.06$	0.999 4	0.005
谷硫磷	10.009	$Y=72.25x+40.12$	0.999 7	0.005
马拉硫磷	10.362	$Y=109.2x+23.26$	1	0.006
甲基对硫磷	10.596	$Y=102.1x-35.62$	0.999 9	0.005
甲基嘧啶磷	11.434	$Y=88.2x-49.24$	0.999 4	0.005
杀螟硫磷	11.712	$Y=46.2x+21.62$	0.999 7	0.005
对硫磷	11.765	$Y=101.42x+41.22$	0.999 4	0.005
毒死蜱	11.941	$Y=92.3x+15.56$	0.999 9	0.001
水胺硫磷	12.044	$Y=105.1x+16.89$	0.999 5	0.002
甲基异柳磷	12.247	$Y=46.3x+55.62$	1	0.002
啶硫磷	12.514	$Y=102.64x+25.94$	0.999 5	0.006
丙溴磷	13.185	$Y=49.12x-22.48$	0.999 4	0.003
联苯菊酯	16.060	$Y=49.23x+17.7$	0.999 9	0.002
甲氰菊酯	13.320	$Y=100.21x+16.7$	0.999 8	0.002
氯氟氰菊酯	17.630+18.072	$Y=80.22x+30.57$	0.999 6	0.005
氯菊酯	20.091+20.495	$Y=106.8x+26.4$	0.999 4	0.006
氟氯氰菊酯	22.158+22.618+ 22.845+23.122	$Y=81.6x-12.4$	0.999 7	0.006
氟氰戊菊酯	24.424+25.400	$Y=100.2x-19.2$	0.999 3	0.005

2.3 仪器的选择

有机磷类农药残留检测的传统方法是气相色谱—火焰光度检测器,近年来也多使用气相色谱—串联质谱法,然而FPD和MS对部分有机磷类农药在以上检测器的响应值都较低,然而有机磷类农药结构式中多含有S、O等电负性较强的元素或者官能团,满足ECD对其进行检测。在QuEChERS法通常对有机磷、有机氯、拟除虫菊酯类农药的检测中,在最后溶剂交换时,选择不同的溶剂,检测时也分别使用GC-ECD和GC-FPD分别上机检测,不但增加了各方面的成本,而且降低了部分农药的灵敏度,综合多方面的考虑,故选择GC-ECD对有机磷、有机氯、拟除虫菊酯类农药同时一次性检测。

2.4 线性与检测限

将53种标准品分成三组分别配制为储备液,稀释成1、2.5、5、10、25、50和100 ng/mL的工作液,按上述测定条件进样,以吸收峰面积对浓度作标准曲线,线性关系良好。具体数据见表4所示。

### 2.5 回收率和精密度

准确称取同一种大米样品若干份(已测得此样的农药残留本底值为空白),分别加入一定量的标准品溶液,3个添加水平分别为0.02、0.05、0.10 mg/kg,每个添加水平5个平行,充分混匀后按“1.2”操作进行测定,求平均回收率及相对标准偏差(RSD),具体数据见表5所示。

表5 53种农药的添加回收实验结果

名称	添加 0.02 mg/kg		添加 0.05 mg/kg		添加 0.10 mg/kg	
	回收率/%	RSD	回收率/%	RSD	回收率/%	RSD
氟乐灵	91.6	1.7	93.7	2.3	94.6	1.2
α-666	93.5	1.2	91.6	2.1	92.4	1.7
六氯苯	94.7	2.3	92.7	3.2	93.1	1.9
δ-666	92.6	1.8	91.5	2.6	93.5	2.5
五氯硝基苯	94.5	2.5	93.1	2.1	91.6	1.8
β-666	93.6	2.8	92.6	3.2	93.8	1.7
八氯二丙醚	92.3	1.9	91.7	2.6	93.1	2.1
甲基毒死蜱	94.6	2.0	95.1	1.8	92.8	1.2
三氯杀螨醇	92.6	2.3	93.0	1.9	94.5	2.3
艾氏剂	94.5	1.8	94.3	2.3	91.6	1.6
环氧七氯	91.5	3.0	93.2	2.7	92.8	1.9
γ-666	93.4	2.5	91.7	2.9	92.5	1.8
α-氯丹	92.3	2.1	93.6	1.8	94.1	1.2
β-氯丹	94.8	1.9	95.2	2.7	93.5	2.3
氧氯丹	91.8	2.4	93.6	1.8	92.1	1.7
2,4'-DDD	92.4	2.5	91.9	1.8	93.7	2.1
4,4'-DDE	93.5	1.9	92.7	2.5	91.8	3.2
异狄氏剂	92.3	2.1	93.5	1.8	92.9	1.7
2,4'-DDT	93.3	1.7	92.7	2.6	91.6	2.2
4,4'-DDD	94.1	2.4	91.8	1.9	93.5	2.3
狄氏剂	93.5	1.5	92.5	2.4	94.1	1.1
乙烯菌核利	93.8	1.8	91.7	2.1	92.7	1.2
三唑酮	93.2	2.9	92.1	1.8	94.3	1.7
杀螨酯	92.6	2.8	93.2	1.9	93.7	2.3
异菌脲	93.8	1.4	91.7	2.5	92.5	1.8
虫螨腈	91.6	2.5	92.3	3.1	93.6	2.5
腐霉利	92.3	1.8	91.5	2.7	92.3	1.6
α-硫丹	91.6	1.2	92.4	2.5	91.8	2.1
除螨酯	90.8	2.5	91.2	3.2	93.2	1.9
β-硫丹	92.5	1.8	93.6	2.6	91.9	1.2
硫丹盐酸酯	91.8	2.5	91.7	1.7	93.2	1.1
氯氰菊酯	89.5	2.6	90.6	3.2	91.8	1.8
氰戊菊酯	91.7	3.5	92.5	2.1	93.2	1.6
氟胺氰菊酯	88.5	1.8	90.5	2.5	91.5	2.2
溴氰菊酯	91.5	2.4	91.7	2.1	93.8	1.9
敌敌畏	85.2	2.1	88.5	2.5	91.9	3.1
谷硫磷	86.5	3.8	88.9	2.9	90.3	2.5
马拉硫磷	92.3	4.1	91.7	3.7	93.7	2.9
甲基对硫磷	91.7	2.7	92.5	3.5	94.5	3.9
甲基嘧啶磷	93.1	3.9	91.5	2.8	92.6	1.9
杀螟硫磷	91.2	2.8	92.3	3.5	93.8	2.3
对硫磷	91.7	2.5	89.5	1.9	92.6	2.9
毒死蜱	93.5	1.7	91.7	2.5	92.5	1.4
水胺硫磷	92.4	2.1	91.2	1.6	93.6	1.9
甲基异柳磷	90.5	2.4	92.0	2.0	91.7	1.5
啶硫磷	88.6	3.6	90.1	2.9	92.3	2.2
丙溴磷	87.2	3.1	89.4	2.5	91.6	1.9
联苯菊酯	93.2	0.9	91.2	1.7	92.7	1.2
甲氧菊酯	92.8	1.2	94.1	1.9	97.8	2.3
氯氟氰菊酯	87.5	1.7	89.8	2.3	92.5	3.1
氯菊酯	88.3	2.5	91.7	3.6	93.6	1.9
氟氯氰菊酯	87.6	3.5	89.2	2.2	92.7	3.5
氟氰戊菊酯	91.5	2.6	93.2	1.8	92.2	2.9

### 3 结论

利用气相色谱(GC-ECD)建立了同时测定大米中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯类共53种农药残留的测定方法,操作简单、快速、准确。由于有机磷类农药传统使用FPD或者MS检测时检出限较高,然而使用GC-ECD检测时,可与有机氯和拟除虫菊酯类农残一次性上机检测。不但减少了前处理的步骤,提高了工作效率,还提升了灵敏度。方法的检出限为0.001~0.006 mg/kg,回收率为85.2%~97.8%,相对标准偏差为0.9%~4.1%。能满足国标中多组分农药残留测定的要求,可为大米中农药的残留检测筛查及标准制定提供参考。

#### 参考文献:

[1] 陈文,向仕学,王正猛,陆素娟,吴晓蓉. 扫描极谱法测定果、蔬中有机磷农药残留量[J]. 分析测试技术与仪器, 2001(4):242-245.

[2] 刘浩,周芳,李月娥. 分散固相萃取法对果蔬中农药残留前处理的优化[J]. 环境科学与管理, 2008(5):137-139.

[3] 黄宝勇. 果蔬中农药多残留的气相色谱-质谱方法与基质效应的研究[D]. 中国农业大学, 2005.

[4] 曹殿洁. 气相色谱-质谱法快速检测果蔬中18种农药残留[D]. 合肥工业大学, 2007.

[5] 周和喜. 农残速测方法及GNSPR-8D农残速测仪[J]. 色谱安全导刊, 2010(4):28-29.

[6] 肖志勇. 果蔬中农药多残留快速检测技术研究[D]. 北京:中国地质大学, 2006.

[7] 丁宁. 食品中农药残留样品前处理技术研究进展[J]. 安徽农学通报(上半月刊), 2009(3):171-173.

[8] 董静,潘玉香,朱莉萍,孙军,潘守奇. 果蔬中54种农药残留的QuEChERS/GC-MS快速分析[J]. 分析测试学报, 2008(1):66-69.

[9] 张倩. 基质固相分散技术在米中农药多残留分析中的应用研究[D]. 山东农业大学, 2007.

[10] 牛乐. AchE固定化及其对有机磷和氨基甲酸酯类农药残留的快速检测方法研究[D]. 陕西师范大学, 2006.

[11] 刘敏,端裕树,宋苑苑,林金明. 分散固相萃取-液相色谱-质谱检测大米中氨基甲酸酯和有机磷农药[J]. 分析化学, 2006(7):941-945.

[12] 黄土忠,李治祥,张俊亭. 蔬菜中乐果、辛硫磷残留测定方法研究[J]. 农业环境科学学报, 1989(4):43-44.

[13] 郭敬. 食品中农药残留分析技术的研究与应用[D]. 北京:中国地质大学, 2007.

[14] 于彦彬,谭丕功,曲璐璐,王学松. PSA分散固相萃取液相色谱柱后衍生荧光法测定蔬菜和水果中的13种氨基甲酸酯[J]. 分析实验室, 2009(11):97-101.

[15] 刘亚伟,董一威,孙宝利. QuEChERS在食品中农药多残留检测的应用研究进展[J]. 食品科学, 2009,6(5):364-367. 完