

果蔬产品中多组分有机磷农药残留测定新方法研究与应用

张艳丽, 刘宏伟*, 刘小丽, 王丽娟, 张斌, 宋保军, 王景蕊, 侯睿林, 郭志琴

(鹤壁市产品质量检验检测中心, 河南 鹤壁 458000)

摘要: 建立了 QuEChERS-气相色谱仪测定蔬菜水果中 20 种有机磷农药残留的检测方法。QuEChERS 净化包用阳离子交换树脂, 代替 PSA、GCB 等试剂进行提取净化。成本由一个样品 50 元降为 5.0 元。在气相色谱分离上选择在色谱柱前面加 2 米保护柱, 使用高惰性衬管, 20 种有机磷农药残留的线性范围均为 $10\text{-}400\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 线性相关系数 (r^2)均大于 0.995, 检出限(3S/N)为 $0.01\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 在 3 个不同添加水平下的加标回收率为 70.0%~120%, RSD 为 0.0 %~13.6%。该法具有操作简单、快速、高效和成本较低, 减少仪器污染等优点, 能够对日常大量蔬菜水果中多农药残留进行快速筛查。

关键词: 气相色谱仪; QuEChERS; 阳离子交换树脂; 蔬菜水果; 农药残留

Research and application of a new method for the determination of multi-component organophosphorus coating drug residues in fruit and vegetable products

Zhang Yanli, Liu Hongwei, Liu Xiaoli, Wang Lijuan, Zhang Bin, Song Baojun,

Wang Jingrui, Hou Ruilin, Guo Zhiqin

(Hebi Product Quality Inspection and Testing Centre, Hebi, Henan 458000)

Abstract: A QuEChERS gas chromatography method was established for the determination of 20 organophosphorus pesticide residues in vegetables and fruits. QuEChERS purification package uses cation exchange resin to replace reagents such as PSA and GCB for extraction and purification. The cost has been reduced from 50 yuan per sample to 5.0 yuan. In gas chromatography separation, a 2-meter precolumn was added in front of the chromatographic column, and a high inert liner was used. The linear range of 20 organophosphorus pesticide residues was $10\text{-}400\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, and the linear correlation coefficient (r^2) was greater than 0.995.

* 基金项目: 河南省市场监管局科技项目 2023sj25

作者简介: 张艳丽, 高级农艺师, 大学本科, 研究方向为农产品质量安全

*通讯联系人. 13903921948@163.com

The detection limit (3S/N) was 0.01mg · kg⁻¹. At three different addition levels, the recovery rate of the added standard was 70.0%~120%, and the RSD was 0.0%~13.6%. This method has the advantages of simple operation, speed, efficiency, and low cost, as well as reducing instrument pollution. It can quickly screen for multiple pesticide residues in a large amount of daily vegetables and fruits.

Key words: Gas chromatograph; QuEChERS; Cation exchange resin; Vegetables and fruits; pesticide residue

中国是一个传统的蔬菜、水果生产大国，不仅种植面积大，而且种植的品种极其丰富，因此病虫害发生的种类多，危害亦严重，据统计常见病害达 500 种以上，常见害虫达 200 种以上，每年需要消耗大量农药用于防治。农药的使用确保了蔬菜、水果的丰产丰收，但是由于农药在蔬菜、水果上的使用量巨大而产生的果蔬产品农药污染不容忽视。当前蔬菜、水果上使用的比如甲胺磷、氧化乐果、马拉硫磷等高毒、高残留甚至剧毒农药的现象还存在，极大的危害了人们的身心健康。

农药残留分析是一项复杂的痕量分析技术性，而传统的提取净化技术已远远满足不了现代农药残留分析的要求，更快速、高效的前处理技术随之产生。2003 年 QuEChERS 样品前处理方法被 USDA 科学家引入食品中的农药分析。由于这种方法具有快速、简单、经济、高效、稳定和安全的优点，迅速成为全世界范围内农药残留分析的重要方法。

目前，常见的农药残留方法主要有气相色谱法（GC）^[1-4]、气相色谱-质谱法（GC-MS/MS）^[5-8]、液相色谱-串联质谱法（LC-MS/MS）^[9-12]等。QuEChERS 方法前处理较为简单，样品基质复杂，需要用气质联用仪与液质联用仪进行检测，扣除背景干扰，对样品进行定性分析。

而县市级农产品检测中心多以气相色谱仪为主，让 QuEChERS 方法应用于气相色谱仪上，还要去除样品干扰，减少对仪器的污染，很少有文献提及，本实验建立了改进的 QuEChERS 方法，对气相色谱仪条件进行了优化，让 QuEChERS 前处理方法也适用于气相色谱仪，同时大幅度降低检测成本，对基层实验室检测具有重要的实用与推广价值。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 7890B 气相色谱仪（Agilent），配 FPD 检测器；T25 型高速匀浆机（德国 IKA 公司）；GL-21M 型高速冷冻离心机（湖南湘仪公司）；0.22μm 有机微孔滤膜（天津艾杰尔公司）。

20 种农药的混合标准储备溶液：10.0mg·L⁻¹，称取敌敌畏、丙溴磷、甲拌磷、二嗪农、

乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、杀螟硫磷、甲基异硫磷、甲拌磷砒、甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧化乐果、毒死蜱、对硫磷、甲拌磷亚砒、水胺硫磷、三唑磷、亚胺硫磷、伏杀磷标准品(浓度为 $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)适量,用丙酮稀释混合而成,避光 -18°C 储存。

20种农药的混合标准溶液系列:用丙酮将20种农药的混合标准储备溶液逐级稀释,配制成10,20,50,100,200,400 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合标准溶液系列。

乙腈、丙酮(色谱纯,上海安谱公司);N-丙基乙二胺(PSA)($40\sim 63\mu\text{m}$)、C18粉($40\sim 60\mu\text{m}$)、石墨化碳黑粉(GCB)($37\sim 125\mu\text{m}$)均为(上海安谱公司);无水硫酸镁、氯化钠、柠檬酸三钠、柠檬酸二钠均为分析纯(中国派尼化学试剂厂);阳离子交换树脂(安徽辽源)。

1.2 仪器工作条件

进样口温度为 250°C ;不分流进样,进样量为 $1.0\mu\text{L}$;色谱柱DB-1701($30\text{m}\times 0.25\text{mm}\times 0.25\mu\text{m}$);柱流量为 $2.0\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。检测器温度为 300°C ;柱升温程序:初始温度 80°C ,保持1min,以 $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率升温到 180°C ;再以 $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升到 230°C ,再以 $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升到 250°C ,保持11min。载气为氮气,恒流模式;衬管为5190-2293;色谱柱前加2.0米DB1701($30\text{m}\times 0.25\text{mm}\times 0.25\mu\text{m}$)保护柱。

1.3 试验方法

1.3.1 样品采集、制备与保存

试验所用西红柿、芹菜、花菜、甘蓝、苹果、桔子、葡萄等均购于本市农产品蔬菜水果生产基地。按GB/T 8855抽取蔬菜、水果样品,取可食部分,经缩分后,将其切碎,充分混匀放入食品加工器粉碎,制成待测样。放入分装容器中,于 $-20\sim -16^{\circ}\text{C}$ 条件下保存,备用。

1.3.2 样品的检测

提取:准确称取蔬菜水果样品10g(精确至0.01g),置于50mL离心管中,加入10mL乙腈,加入1颗陶瓷均质子,涡旋振荡1min,加入6.0g无水硫酸镁、1.0g氯化钠、1.0g柠檬酸三钠、0.5g柠檬酸二钠,涡旋振荡2min,以 $4200\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心5min。

净化:准确移取6.0mL上清液,加入1.0g无水硫酸镁、0.10g阳离子交换树脂,振荡混合1min,以 $4200\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心5min,吸取上清液,过 $0.22\mu\text{m}$ 微孔滤膜,取滤液按色谱条件进行测定。

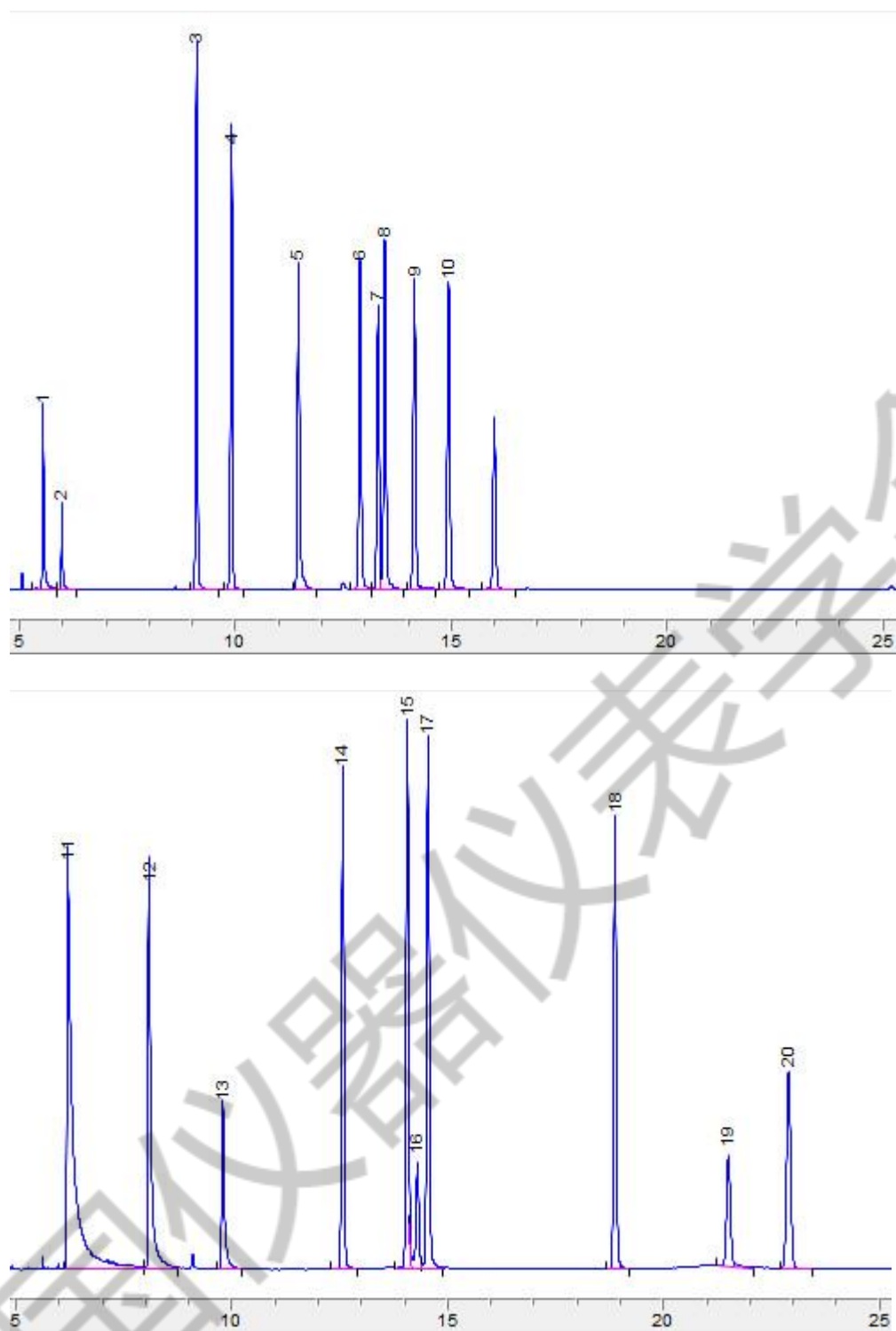
2 结果与讨论

2.1 仪器分析方法

2.1.1 色谱柱的选择

试验选择HP-1、DB-5、DB-1701等三种色谱柱不同极性的色谱柱对20种有机磷农药进行分离,通过对比三种色谱柱上目标化合物的保留时间和响应值完成定性分析。结果表明,对硫磷与毒死蜱在HP-1、DB-5柱上完全重合,无法分离,而采用DB-1701柱时,各农药

分离度好，响应值较高，且峰形尖锐，无干扰。试验选用 DB-1701 色谱柱。色谱图见图 1。



各峰号对应的化合物同表 1

图 1 0.20mg·kg⁻¹ 20 种农药混合标准溶液的色谱图

2.1.2 气相色谱仪条件的优化

在气相色谱系统中，进样口衬管、密封垫和色谱柱处容易积聚低挥发或不挥发性基质干

扰物，这些积聚的组分会形成新的活性位点，从而逐渐使信号强度降低，引起峰拖尾或峰面积减少，本试验使用高惰性衬管，减少基质残留的引入和积聚，很大程度减少了基质效应。同时在色谱柱前面加一根 2.0 米保护柱，保护柱是以前用过的废弃色谱柱，与所用色谱柱规格型号一样就行，这样保护了色谱柱不受污染，减少老化色谱柱的次数，色谱柱污染后直接更换保护柱，不用切割柱头，组分的保留时间不会改变，更便于组分的定性与定量。

2.2 前处理条件的选择

2.2.1 提取溶剂

蔬菜、水果中含有大量的色素、多糖、有机酸和微量元素等，试验考察了乙腈、丙酮、1% 乙酸乙腈等 3 种最常用的提取溶剂，对果蔬类样品中 20 种有机磷农药的提取效果。结果表明：用丙酮提取效果较好，渗透性强，但对色素、酯类等物质有很强的溶解性，在提取过程中同时提取出大量杂质，不易净化。乙酸乙酯只能部分和水互溶，较易分离，但其对于强极性农药无法从含水基质中萃取完全，也不是合适的选择。乙腈相对于乙酸乙酯和丙酮可以对水果、蔬菜样品中的农药有更强的选择性，不易提取出多余的杂质，且可以通过盐析较易与基质中的水分分离，所以该方法最终选择乙腈作为最合适的提取剂。对于非极性农药来说，用乙腈和 1% 乙酸乙酯进行提取时，在回收率方面，乙腈与乙酸乙酯没有明显的区别，但是乙腈可以提供更稳定的结果，相对标准偏差(RSD)值更小，对于极性农药(甲胺磷、乙酰甲胺磷等)来说，乙腈的提取效率要高很多。本研究选用乙腈作为提取试剂。

2.2.2 提取剂的选择及用量

本试验选择西红柿、芹菜、花菜、苹果、桔子、葡萄等 6 种样品，考察普通盐包(6g 无水硫酸镁、1.0g 氯化钠)与柠檬酸缓冲盐体系盐包(6g 无水硫酸镁、1.0g 氯化钠、1.0g 柠檬酸三钠、0.5 柠檬酸二钠)对提取效果的影响。分别在 0.05、0.10、0.20mg·kg⁻¹ 等 3 个添加水平下进行加标回收试验，发现样品在提取过程中，基质 pH 值会影响某些农药的回收率。普通盐包对酸或碱敏感的农药的萃取效率较低，特别是桔子与葡萄都属于酸性基质，采用普通盐包时，甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧化乐果、亚胺硫磷等 4 种农药，回收率只有 50%~70%，而采用柠檬酸缓冲盐体系盐包时，可以把样品的基质环境 pH 值调整在 5-5.5，回收率提高为 70%~120%，相对偏差 < 10%，后续试验采用柠檬酸缓冲盐体系盐包提取。

2.2.3 净化试剂的选择

目前报道的 QuEChERS 方法中使用的填料通常包括 PSA(乙二胺基-N-丙基)、C18、无水无水硫酸镁和 GCB(石墨化炭黑)等，无水硫酸镁常被用作含水分样品的基础除水剂，PSA 通过胺基的弱离子交换作用和极性基质成分形成氢键，从而吸附和消除样品基质中的糖类、色素以及脂肪酸。GCB 对杂质有强烈的吸附作用，但同时对于非极性农药和具有平面结构的物质也有一定的吸附作用，常与 PSA 二者结合能够对样品中不同类型的杂质起到好的吸附作用。C18 是目前使用最多的一种吸附剂，对于非极性化合物有较强吸附作用，常被用来去除极性溶液中的非极性化合物。阳离子交换树脂具有澄清净化、促进沉降、过滤等作用，但少

有报道。

试验考察了 PSA、GCB、C18，阳离子交换树脂等吸附剂，在其它条件不变的情况下进行提取液净化。结果表明：采用 GCB 净化时，可以有效去除色素，提取液较清澈透明，但基线不稳定，杂峰较多，不利于气相色谱仪数据的判定。采用 C18 净化时，颜色较深，有些农药被吸附，甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧化乐果、亚胺硫磷等农药加标回收率只有 30~50%。采用 PSA 净化时，基线稳定，背景干扰小，但样品颜色较深，无法去除色素。采用阳离子交换树脂进行净化，提取液澄清，基线稳定，背景无干扰，20 种农药残留加标回收率为 70%~120%，符合要求，而且价格比 PSA、GCB 低很多。因此选择 1.0g 无水硫酸镁、100mg 阳离子交换树脂进行净化。

2.2.4 混合试剂包的用量

提取盐包里有 4 种试剂，由 6g 无水硫酸镁、1.0g 氯化钠、1.0g 柠檬酸三钠、0.5 柠檬酸二钠等组成，一次称取一种试剂，速度较慢，采用按比例称取试剂的量，进行混匀后，放入棕色试剂瓶中，称取提取包 8.5g，净化包 1.1g，加入到样品中，实验表明，单一称取的试剂与混合试剂，在回收率与精密度上误差很小，加入混合试剂的回收率在 70%~120%，相对偏差《10%，符合国标要求，使用混合试剂可以加快实验速度。

表 1 混合试剂与单个试剂加标回收率对比

化合物	加标量 $\omega/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	Numer Pesticides		Single reagent		Mixed reagent		Recoveries/%		RSDs/%			
		西红柿		芹菜		甘蓝		苹果		桔子		葡萄	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
敌敌畏	单个试剂 0.20	85.0	0.0	92.5	3.8	90.0	7.9	80.0	4.6	80.0	4.6	90.0	0.0
	混合试剂 0.20	100	0.0	82.5	4.3	80.0	4.6	95.0	0.0	80.0	0.0	90.0	0.0
	单个试剂 0.40	82.5	0.0	83.8	2.1	83.8	2.1	83.8	2.1	82.5	0.0	80.0	6.7
	混合试剂 0.40	87.5	0.0	104	5.1	101	1.7	82.5	0.0	98.8	1.8	96.3	1.8

丙 溴 磷	单个试 剂 0.20	85	0.0	90.0	0.0	87.5	4.0	87.5	4.0	80.0	8.8	95.0	0.0
	混合试 剂 0.20	100	0.0	82.5	4.3	90.0	7.9	110	3.1	85.0	0.0	90.0	0.0
	单个试 剂 0.40	83.8	6.3	80.0	2.2	81.3	2.2	87.5	8.1	82.5	8.6	80.0	6.7
	混合试 剂 0.40	105.0	0.0	103	3.4	93.8	1.9	97.5	0.0	91.3	1.9	95.0	0.0
甲 拌 磷	单个试 剂 0.20	85.0	0.0	87.5	4.0	87.5	4.0	92.5	3.8	87.5	4.0	95.0	0.0
	混合试 剂 0.20	110	6.4	80.0	4.6	80.0	0.0	110	3.1	85.0	0.0	85.0	0.0
	单个试 剂 0.40	80.0	4.6	80.0	4.4	80.0	6.7	80.0	6.7	80.0	2.2	82.5	4.3
	混合试 剂 0.40	100	0.0	95.0	0.0	93.8	5.7	96.3	1.8	87.5	0.0	96.3	1.8
二 嗪 农	单个试 剂 0.20	85.0	0.0	85.0	0.0	87.5	4.0	97.5	10.9	92.5	3.8	102	10.3
	混合试 剂 0.20	110	3.1	80.0	0.0	92.5	3.8	110	6.4	85.0	0.0	90.0	0.0
	单个试 剂 0.40	80.0	2.2	80.0	2.2	81.3	2.2	80.0	6.7	80.0	2.2	80.0	6.7
	混合试 剂 0.40	105	0.0	100	0.0	100	3.5	98.8	1.8	87.5	0.0	97.5	0.0
乐 果	单个试 剂 0.20	85.0	0.0	97.5	3.6	90.0	7.9	80.0	8.8	85.0	8.3	85.0	0.0

	混合试 剂 0.20	88	4.0	80.0	4.6	80.0	4.6	85.0	8.3	80.0	8.8	80.0	0.0
	单个试 剂 0.40	111	1.6	111	1.6	111	1.6	115	3.1	91.3	5.8	98.8	5.4
	混合试 剂 0.40	90.0	0.0	95.0	3.7	87.5	4.0	80.0	0.0	80.3	2.3	82.5	4.3
	单个试 剂 0.20	80.0	0.0	92.5	3.8	80.0	4.6	85.0	8.3	92.5	3.8	95.0	7.4
甲 基 对 硫 磷	混合试 剂 0.20	93.0	3.8	80.0	4.6	80.0	4.6	85.0	0.0	80.0	0.0	80.0	0.0
	单个试 剂 0.40	104	1.7	104	1.7	102.5	0.0	98.8	1.8	90.0	3.9	80.0	0.0
	混合试 剂 0.40	90.0	0.0	96.3	1.8	91.3	5.8	80.0	0.0	85.0	0.0	82.5	0.0
	单个试 剂 0.20	92.5	3.8	102	3.4	100	7.1	92.5	3.8	95.0	7.4	100	0.0
马 拉 硫 磷	混合试 剂 0.20	110	0.0	80.0	4.6	80.0	4.6	105	0.0	80.0	0.0	87.5	4.0
	单个试 剂 0.40	92.5	0.0	91.3	1.9	92.5	0.0	88.8	2.0	87.5	0.0	80.0	6.7
杀 螟 硫 磷	混合试 剂 0.40	103	0.0	98.8	1.8	93.8	5.7	92.5	0.0	87.5	0.0	90.0	0.0
	单个试 剂 0.20	80.0	0.0	95.0	0.0	80.0	4.6	85.0	8.3	95.0	7.4	95.0	0.0
	混合试 剂 0.20	93.0	3.8	80.0	0.0	80.0	4.6	92.5	3.8	82.5	4.3	85.0	0.0

	单个试 剂 0.40	97.5	0.0	98.8	1.8	97.5	0.0	91.3	1.9	86.3	2.0	80.0	6.7
	混合试 剂 0.40	92.5	0.0	98.8	1.8	87.5	8.1	82.5	0.0	85.0	0.0	86.3	2.0
	单个试 剂 0.20	82.5	4.3	90.0	0.0	82.5	4.3	92.5	3.8	92.5	3.8	95.0	0.0
甲 基 异 柳 磷	混合试 剂 0.20	110	6.4	80.0	0.0	80.0	4.6	110	6.4	85.0	0.0	90.0	0.0
	单个试 剂 0.40	82.5	0.0	81.3	2.2	83.8	2.1	80.0	2.2	81.3	2.2	80.0	8.8
	混合试 剂 0.40	105	0.0	100	0.0	91.3	1.9	100	0.0	90.0	0.0	95.0	3.7
	单个试 剂 0.20	85.0	0.0	95.0	0.0	90.0	7.9	92.5	3.8	95.0	7.4	100.0	0.0
甲 拌 磷 砒	混合试 剂 0.20	108	3.3	80.0	4.6	80.0	4.6	105	0.0	80.0	0.0	85.0	0.0
	单个试 剂 0.40	95.0	0.0	93.8	1.9	95.0	0.0	91.3	1.9	86.3	2.0	80.0	6.7
	混合试 剂 0.40	105	0.0	101	1.7	96.3	1.8	92.5	0.0	87.5	0.0	87.5	0.0
	单个试 剂 0.20	80.0	8.8	90.0	0.0	82.5	4.3	90.0	0.0	90.0	0.0	90.0	0.0
甲 胺 磷	混合试 剂 0.20	85.0	0.0	82.5	4.3	95.0	7.4	80.0	0.0	82.5	4.3	82.5	4.3
	单个试 剂 0.40	80.0	2.2	80.0	6.7	80.0	6.7	80.0	8.8	80.0	11.2	83.8	2.1

	混合试 剂 0.40	88.8	2.0	95.0	0.0	82.5	0.0	80.0	2.3	95.0	0.0	103	3.4
	单个试 剂 0.20	87.5	4.0	87.5	4.0	80.0	8.8	80.0	0.0	80.0	0.0	85.0	0.0
乙 酰 甲 胺 磷	混合试 剂 0.20	110	0.0	90.0	7.9	110	6.4	100	0.0	80.0	8.8	85.0	0.0
	单个试 剂 0.40	80.0	8.8	80.0	6.7	80.0	6.7	86.3	10.2	82.5	8.6	85.0	8.3
	混合试 剂 0.40	110	1.5	91.3	5.8	110	4.4	93.8	1.9	81.3	2.6	104	1.7
	单个试 剂 0.20	92.5	3.8	92.5	3.8	80.0	4.6	85.0	0.0	82.5	4.3	80.0	0.0
氧 化 乐 果	混合试 剂 0.20	105	0.0	80.0	8.8	80.0	4.6	80.0	8.8	80.0	4.6	80.0	4.6
	单个试 剂 0.40	80.0	6.7	80.0	2.2	103	0.0	83.8	6.3	80.0	2.2	86.3	2.0
	混合试 剂 0.40	110	1.4	76.3	11.6	87.5	0.0	82.5	0.0	83.8	2.1	88.8	2.0
	单个试 剂 0.20	92.5	3.8	85.0	0.0	85.0	0.0	85.0	0.0	90.0	0.0	90.0	0.0
毒 死 蜚	混合试 剂 0.20	98.0	3.6	95.0	0.0	80.0	4.6	100	0.0	82.5	4.3	80.0	4.6
	单个试 剂 0.40	80.0	2.2	86.3	10.2	80.0	9.1	87.5	4.0	87.5	8.1	80.0	2.2
	混合试 剂 0.40	109	1.6	110	1.5	95.0	3.7	92.5	0.0	95.0	0.0	109	1.6

对 硫 磷	单个试 剂 0.20	97.5	3.6	87.5	4.0	80.0	4.6	90.0	0.0	90.0	0.0	97.5	3.6
	混合试 剂 0.20	98.0	3.6	85.0	0.0	80.0	4.6	90.0	0.0	85.0	0.0	80.0	0.0
	单个试 剂 0.40	88.8	2.0	81.3	2.2	87.5	4.0	90.0	3.9	87.5	4.0	86.3	6.1
	混合试 剂 0.40	106	1.7	110	1.5	95.0	0.0	85.0	0.0	95.0	0.0	110	1.6
甲 拌 磷 亚 砷	单个试 剂 0.20	90.0	0.0	105	6.7	97.5	3.6	108	3.3	82.5	4.3	82.5	4.3
	混合试 剂 0.20	93.0	3.8	82.5	4.3	80.0	4.6	108	3.3	80.0	0.0	85.0	0.0
	单个试 剂 0.40	80.0	2.2	90.0	3.9	83.8	2.1	80.0	11.2	80.0	6.7	80.0	2.2
	混合试 剂 0.40	119	1.5	110	0.0	91.3	1.9	103	6.9	95.0	3.7	110	0.0
水 胺 硫 磷	单个试 剂 0.20	97.5	3.6	87.5	4.0	87.5	4.0	97.5	10.9	97.5	3.6	97.5	3.6
	混合试 剂 0.20	100	0.0	85.0	0.0	80.0	4.6	97.5	3.6	85.0	0.0	80.0	0.0
	单个试 剂 0.40	80.0	4.4	93.8	5.7	80.0	6.7	81.3	10.9	80.0	2.3	80.0	8.8
	混合试 剂 0.40	109	1.6	110	0.0	97.5	0.0	91.3	1.9	96.3	1.8	110	3.2
三 唑 磷	单个试 剂 0.20	90.0	0.0	87.5	4.0	80.0	4.6	90.0	0.0	85.0	0.0	85.0	0.0

	混合试 剂 0.20	98.0	3.6	80.0	0.0	82.5	4.3	90.0	0.0	80.0	0.0	80.0	0.0
	单个试 剂 0.40	80.0	4.4	87.5	8.1	82.5	4.3	85.0	8.3	80.0	2.2	80.0	4.4
	混合试 剂 0.40	106	1.7	110	1.6	90.0	0.0	83.8	2.1	86.3	2.0	108	0.0
	单个试 剂 0.20	82.5	4.3	85.0	0.0	85.0	0.0	82.5	4.3	92.5	3.8	80.0	8.8
亚 胺 硫 磷	混合试 剂 0.20	83.0	4.3	107	3.3	80.0	8.8	80.0	8.8	87.5	4.0	103	3.4
	单个试 剂 0.40	87.5	4.0	86.3	6.1	97.5	3.6	103	3.4	90.0	7.9	97.5	3.6
	混合试 剂 0.40	82.5	4.3	78.8	6.7	80.0	0.0	80.0	3.1	80.0	4.4	82.5	4.3
	单个试 剂 0.20	95.0	0.0	87.5	4.0	80.0	8.8	82.5	4.3	80.0	0.0	80.0	4.6
伏 杀 磷	混合试 剂 0.20	93.0	3.8	80.0	0.0	82.5	4.3	85.0	0.0	80.0	8.8	80.0	8.8
	单个试 剂 0.40	80.0	0.0	87.5	8.3	85.0	4.2	93.8	5.7	81.3	6.5	83.8	2.1
	混合试 剂 0.40	104	1.7	108	3.3	87.5	0.0	82.5	0.0	80.0	4.4	104	1.7

2.3 标准曲线和检出限

按照色谱条件对 20 种农药的混合标准溶液系列进行测定,以 20 种农药的质量浓度为横坐标,与其对应的峰面积为纵坐标绘制标准曲线。20 种农药的质量浓度在 $10\sim 40\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内具有良好的线性关系,相关系数 R^2 在 $0.9980\sim 0.9999$ 之间。结果见表 2。

以 3 倍信噪比计算检出限 ($3S/N$),结果见表 2。

表 2 20 种农药的线性方程、线性范围、相关系数和检出限

Table 2 Regression equations, linear ranges, correlation coefficients (R^2), limits of detection (LODs) for 20 pesticides

峰号	化合物	保留时间 t/min	线性范围 ρ / ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	线性回归方程	相关系数	检出限 ω / ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
1	敌敌畏	5.813	10~400	$y=4258.70x+3.17$	0.9998	0.01
2	丙溴磷	6.239	10~400	$y=1591.96x+13.57$	0.9980	0.01
3	甲拌磷	9.326	10~400	$y=10307.29x+2.89$	0.99995	0.01
4	二嗪农	10.241	10~400	$y=10096.25x+4.71$	0.99997	0.01
5	乐果	11.667	10~400	$y=6008.10x-26.82$	0.9996	0.01
6	甲基对硫磷	12.973	10~400	$y=15374.13x-22.91$	0.99998	0.01
7	马拉硫磷	13.473	10~400	$y=6347.35x-6.74$	0.99999	0.01
8	杀螟硫磷	13.589	10~400	$y=7593.48x-8.02$	0.99994	0.01
9	甲基异硫磷	14.396	10~400	$y=8067.75x+13.56$	0.99998	0.01
10	甲拌磷砒	15.012	10~400	$y=7060.86x-1.14$	0.99997	0.01
11	甲胺磷	6.528	10~400	$y=11416.39x-60.50$	0.9980	0.01
12	乙酰甲胺磷	8.338	10~400	$y=4607.16x-33.09$	0.9994	0.01
13	氧化乐果	10.091	10~400	$y=2126.97x-7.82$	0.9980	0.01
14	毒死蜱	12.955	10~400	$y=7751.15x+18.33$	0.9998	0.01
15	对硫磷	14.159	10~400	$y=9475.32x-4.96$	0.99999	0.01
16	甲拌磷亚砒	14.381	10~400	$y=585.66x+1.90$	0.9996	0.01
17	水胺硫磷	14.654	10~400	$y=7674.84x+4.49$	0.9997	0.01
18	三唑磷	18.801	10~400	$y=6924.35x+11.13$	0.9998	0.01
19	亚胺硫磷	21.288	10~400	$y=589.05x-1.38$	0.9980	0.01
20	伏杀磷	22.797	10~400	$y=3468.79x-0.30$	0.9998	0.01

2.4 回收率与精密度

取西红柿、芹菜、花菜、苹果、桔子、葡萄等 6 种样品进行了 0.010、0.10、0.40 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 等 3 个水平的加标回收试验, 每个浓度水平测定 6 次, 计算回收率和测定值的相对标准偏差 (RSD)。

结果表明：目标物的加标回收率在 70%~120%之间，RSD 为 11%以内，加标回收率和精密度均满足农药残留分析相关要求。结果见表 3。

表 3 精密度和回收试验结果 (n=6)

Tab.3 Result of tests for precision and recovery (n=6)

化 合 物	加标量 $\omega/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	西红柿		芹菜		甘蓝		苹果		桔子		葡萄		
		回收 率/%	RSD/ %	回收 率/%	RSD/ %	回收 率/%	RSD /%	回收 率/%	RSD /%	回收 率/%	RSD /%	回收 率/%	RSD /%	
敌	0.010	110	0.0	82	1.7	100	0.0	105	6.7	98.5	0.7	99.5	0.7	
敌	0.10	93.0	3.0	94.5	0.0	110	6.7	99.5	0.0	100	0.0	110	0.0	
畏	0.40	87.5	0.0	104	5.1	101	1.7	82.5	0.0	98.8	1.8	96.3	1.8	
丙	0.010	115	6.1	110	0.0	115	6.1	92.0	2.0	115	6.1	110	0.0	
溴	0.10	97.5	2.2	99.5	0.7	110	6.7	100	0.0	110	0.0	110	0.0	
磷	0.40	105.0	0.0	103	3.4	93.8	1.9	97.5	0.0	91.3	1.9	95.0	0.0	
甲	0.010	88.0	1.6	72.0	0.0	75.5	2.8	76.0	5.6	96.0	0.0	86.5	2.5	
拌	0.10	100	1.1	100	0.5	104	7.4	97.0	0.0	96.5	2.2	110	0.0	
磷	0.40	100	0.0	95.0	0.0	93.8	5.7	96.3	1.8	87.5	0.0	96.3	1.8	
二	0.010	94.5	3.7	75.5	0.9	86.5	2.5	86.5	0.8	95.0	1.5	97.5	0.7	
嗪	0.10	96.0	1.5	97.5	0.7	110	0.0	98.5	0.7	96.5	2.2	110	0.0	
农	0.40	105	0.0	100	0.0	100	3.5	98.8	1.8	87.5	0.0	97.5	0.0	
乐 果	0.010	87.5	2.4	94.0	0.0	110	13.6	96.5	3.7	76.5	0.9	92.0	3.1	
	0.10	93.0	1.5	100	0.5	110	0.0	82.5	0.9	79.5	0.9	99.0	0.0	
	0.40	90.0	0.0	95.0	3.7	87.5	4.0	80.0	0.0	80.3	2.3	82.5	4.3	
甲	0.010	82.0	6.9	88.5	4.0	74.5	0.9	82.0	8.6	115	6.1	72.0	5.9	
基	0.10	93.5	1.8	99.0	1.4	110	0.0	97.0	0.0	100	0.0	100	0.0	
对	硫 磷	0.40	90.0	0.0	96.3	1.8	91.3	5.8	80.0	0.0	85.0	0.0	82.5	0.0
马														
拉	0.10	95.5	2.2	100	0.5	110	0.0	87.5	0.8	87.0	1.6	100	0.0	

硫	0.40	103	0.0	98.8	1.8	93.8	5.7	92.5	0.0	87.5	0.0	90.0	0.0
磷													
杀	0.010	99.5	0.7	72.5	2.9	89.0	1.6	90.5	0.8	115	6.1	105	6.7
螟	0.10	98.0	1.8	100	1.0	110	0.0	95.5	0.7	94.5	2.2	110	0.0
硫	0.40	92.5	0.0	98.8	1.8	87.5	8.1	82.5	0.0	85.0	0.0	86.3	2.0
磷													
甲	0.010	90.0	1.6	71.5	1.0	82.0	3.4	91.0	1.6	96.0	1.5	99.0	1.4
基	0.10	96.5	1.7	99.0	1.0	110	0.0	99.0	0.0	94.5	2.2	110	0.0
异													
柳	0.40	105	0.0	100	0.0	91.3	1.9	100	0.0	90.0	0.0	95.0	3.7
磷													
甲	0.010	110	0.0	72.5	1.0	115	6.1	110	0.0	105	6.7	99.0	1.4
拌	0.10	94.0	3.0	98.0	1.0	110	0.0	94.0	1.5	88.5	2.4	100	0.0
磷													
砷	0.40	105	0.0	101	1.7	96.3	1.8	92.5	0.0	87.5	0.0	87.5	0.0
甲	0.010	87.0	1.6	83.0	1.7	87.5	0.8	82.0	0.0	93.5	0.8	83.0	0.0
胺	0.10	79.5	0.9	80.0	1.0	81.5	2.6	79.5	0.9	90.5	0.8	88.0	0.0
磷	0.40	88.8	2.0	95.0	0.0	82.5	0.0	80.0	2.3	95.0	0.0	103	3.4
乙	0.010	93.5	0.8	88.5	8.8	79.5	2.7	81.0	1.7	71.5	1.0	82.5	2.6
酰	0.10	88.0	1.6	79.5	0.9	81.0	0.0	85.0	6.7	80.0	1.8	94.0	0.0
甲													
胺	0.40	110	1.5	91.3	5.8	110	4.4	93.8	1.9	81.3	2.6	104	1.7
磷													
氧	0.010	91.5	8.5	76.5	12.0	74.0	1.9	75.0	5.7	70.5	1.0	87.0	8.1
化	0.10	96.0	2.9	80.5	0.9	79.5	0.9	88.0	8.0	80.5	0.9	105	6.7
乐	0.40	110	1.4	76.3	11.6	87.5	0.0	82.5	0.0	83.8	2.1	88.8	2.0
果													
毒	0.010	74.0	0.0	77.0	3.7	83.0	1.7	80.0	0.0	115	6.1	75.0	3.8
死	0.10	98.0	2.9	90.5	0.8	95.5	2.2	104	7.4	110	0.0	110	0.0

裨	0.40	109	1.6	110	1.5	95.0	3.7	92.5	0.0	95.0	0.0	109	1.6
对	0.010	94.0	3.0	77.5	0.9	93.5	2.3	78.5	0.9	81.0	3.5	91.0	4.7
硫	0.10	93.0	0.5	100	1.0	110	0.0	88.5	0.8	86.5	2.5	100	0.0
磷	0.40	106	1.7	110	1.5	95.0	0.0	85.0	0.0	95.0	0.0	110	1.6
甲	0.010	86.0	1.6	88.0	6.4	90.5	0.8	98.5	0.7	71.5	3.0	103	9.6
拌	0.10	90.5	2.3	93.0	1.0	85.0	5.0	105	6.7	80.5	6.1	105	6.7
磷													
亚	0.40	119	1.5	110	0.0	91.3	1.9	103	6.9	95.0	3.7	110	0.0
砒													
水	0.010	105	6.7	104	8.9	105	6.7	85.5	0.8	105	6.7	110	0.0
胺	0.10	110	0.2	97.5	3.6	98.5	2.2	100	0.0	99.0	0.0	110	0.0
硫													
磷	0.40	109	1.6	110	0.0	97.5	0.0	91.3	1.9	96.3	1.8	110	3.2
三	0.010	96.0	2.9	82.5	4.3	110	0.0	87.0	8.1	110	0.0	110	0.0
唑	0.10	99.0	1.4	91.5	2.3	93.5	0.8	99.0	1.4	94.5	0.7	110	0.0
磷	0.40	106	1.7	110	1.6	90.0	0.0	83.8	2.1	86.3	2.0	108	0.0
亚	0.010	105	6.7	87.0	0.0	82.0	1.7	75.5	4.7	71.0	0.0	74.0	1.9
胺	0.10	110	0.1	91.5	2.3	85.0	0.0	100	0.0	80.5	2.6	105	6.7
硫													
磷	0.40	82.5	4.3	78.8	6.7	80.0	0.0	80.0	3.1	80.0	4.4	82.5	4.3
伏	0.010	105	6.7	102	10.3	92.0	1.5	91.0	10.9	84.5	7.5	97.5	3.6
杀	0.10	100	0.8	89.5	0.8	90.0	1.6	98.5	2.2	81.0	3.5	100	0.0
磷	0.40	104	1.7	108	3.3	87.5	0.0	82.5	0.0	80.0	4.4	104	1.7

2.5 实际样品检测

同时用《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)前处理方法与本方法对市例行检测样品(黄瓜、西红柿、笋瓜、苹果、桔子、葡萄)共 100 例样品,进行检测,所得结果一致,两种前处理方法检测时间相比较,NY/T 761-2008 方法用时两天,本方法只用 3 个小时完成,时间节约一天半。试剂成本相比,本方法节约试剂成本三分之二,大大降低检测成本。

3 结论

本方法采用阳离子交换树脂代替 PSA、GCB 等试剂，让前处理所用的试剂耗材成本由原来的每个样品约 50 元，降低为每个样品 5 元左右，大大降低了实验成本。使用该方法，可以使样品前处理时间减少三分之二，工作效率提高三倍。该方法使用高惰性衬管，在气相色谱柱前面加保护柱，让样品污染物集中在保护柱上，减少仪器污染，大大提升精密仪器使用寿命，减少仪器维护成本。

本实验建立的 QuEChERS-气相色谱仪测定蔬菜水果中 20 种有机磷农药残留的检测方法，检出限较低、准确度较高、抗杂质干扰效果较好。该方法应用后，可以降低成本、提高效率、减少污染等，而且达到检测数据科学、及时、精确，为食品安全监管、果蔬产品安全预警机制和市场科学监管提供科学依据。

参考文献:

- [1]张艳丽,刘宏伟,王景蕊.气相色谱法测定蔬菜中 13 种有机磷的农药残留[J].中国计量,2009,(6):72-73.
- [2]张艳丽,韩木先.NY/T761-2008 标准方法中蔬菜样品前处理过程应注意的问题[J].理化检验-化学分册,2015,(8):1130-1132.
- [3]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[S].2008-04-30
- [4]张艳丽,刘尚伟.气相色谱仪法测定有机磷农药灵敏度提高的方法探讨[J].河南农业, 2022, (34):25-26
- [5]GB23200.113-2018 食品安全国家标准植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定气相色谱-质谱联用法[S].2018-12-21
- [6]王海凤,王俊斌,刘海学.气质联用法同时测定果蔬中多种有机磷农药残留[J].仪器与机械, 2013,(1):92-94
- [7]孙翠玉,王跃武,曹虎.气相色谱质谱法检测食品有机磷农药残留的效果研究[J].食品安全导刊, 2023(3):95-97
- [8]段夏菲,曾雅,李映霞,等.QuEChERS-气相色谱-质谱法检测果品中 41 种有机磷类农药残留[J].中国卫生检验杂志,2018,28(15):1797-1802
- [9]GB23200.121-2018 食品安全国家标准植物源性食品中 331 种农药及其代谢物残留量的测定液相色谱-质谱联用法[S].2021-09-03
- [10]李芳,张静,杨中,等.QuEChERS/液质联用法测定蔬菜中 17 种农药残留[J].吉林农业科学,2013,(3):93-96
- [11]王姗姗,王莉,程媛媛,等.QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定草莓中 85 种农药残留[J].浙江农业科学,2018,59(9):1584-1591.
- [12]徐娟,陈捷,王岚,等.QuEChERS 提取与超高效液相色谱-电喷雾电离串联质谱联用法检测

果蔬中的 230 种农药残留[J].分析测试学报,2013,32(3):293-301.

作者简介:

张艳丽, (1971.11), 女, 汉族, 河南鹤壁人, 大学本科, 高级农艺师, 农产品质量安全,

E-mail: zyl3367898@163.com

中国仪器信息网