

前 言

有机磷和氨基甲酸酯类农药是当前我国使用量最大的两类杀虫剂。食品中农药多种残留分析方法可以囊括多种农药的残留分析,可以解决多种组分及未知组分农药在食品中残留分析。本方法提供了粮食、蔬菜中敌敌畏等 16 种有机磷及速灭威等 4 种氨基甲酸酯类农药的多种残留分析,同时也适用于其他有机磷及氨基甲酸酯农药残量的分析。

本标准由中华人民共和国卫生部提出。

本标准由卫生部食品卫生监督检验所负责起草。

本标准主要起草人:张莹、杨大进、方从容。

本标准由卫生部委托技术归口单位中国预防医学科学院负责解释。

中华人民共和国国家标准

食品中有机磷和氨基甲酸酯类农药

多种残留的测定

Determination of organophosphorus and carbamate
pesticide residues in food

GB/T 17331—1998

1 范围

本标准规定了粮食、蔬菜中敌敌畏、乙酰甲胺磷、甲基内吸磷、甲拌磷、久效磷、乐果、甲基对硫磷、马拉氧磷、毒死蜱、虫螨磷、倍硫磷、马拉硫磷、对硫磷、杀扑磷、克线磷、乙硫磷、速灭威、异丙威、仲丁威、甲萘威等农药残留量的测定方法。

本标准适用于使用过敌敌畏等有机磷及氨基甲酸酯类农药的粮食、蔬菜等作物的残留量分析。

2 原理

样品中有机磷和氨基甲酸酯农药用有机溶剂提取,再经液液分配、微型柱净化等步骤除去干扰物质,用氮磷检测器(FTD)检测,根据色谱峰的保留时间定性,外标法定量。

3 试剂

- 3.1 丙酮:重蒸。
- 3.2 二氯甲烷:重蒸。
- 3.3 乙酸乙酯:重蒸。
- 3.4 甲醇:重蒸。
- 3.5 正己烷:重蒸。

3. 6 磷酸。
3. 7 氯化钠。
3. 8 无水硫酸钠。
3. 9 氯化铵。
3. 10 硅胶：60~80 目 130℃烘 2 h，以 5%水失活。
3. 11 助滤剂：celite 545。
3. 12 凝结液：5 g 氯化铵+10 mL 磷酸+100 mL 水，用前稀释 5 倍。
3. 13 农药标准品

表 1

农药名称	英文名称	纯度
敌敌畏	dichlorvo	≥99%
乙酰甲胺磷	acephate	≥99%
速灭威	MTMC	≥99%
异丙威	isoprocarb	≥99%
仲丁威	BPMC	≥99%
甲基内吸磷	demeton-methyl	≥98%
甲拌磷	phorate	≥99%
久效磷	monocrotophos	≥99%
乐果	dimethoate	≥98%
甲萘威（西维因）	carbaryl	≥99%
甲基对硫磷	parathion-methyl	≥99%
马拉氧磷	malathior	≥96.1%
毒死蜱	chlorpyrifos	≥99%
虫螨磷	pirimiphos	≥99%
倍硫磷	fenthion	≥99%
马拉硫磷	malathion	≥99%
对硫磷	parathion	≥98%
杀扑磷	methidathion	≥99%
克线磷	phenamiphos	≥99%
乙硫磷	ethion	≥99%

3. 14 农药标准溶液的配制

分别准确称取表 1 中的标准品，用丙酮为溶剂，分别配制成 1 mg/mL 标准储备液，贮于冰箱中，使用时用丙酮稀释配成单品种的标准使用液。再根据各农药品种在仪器上的响应情况，吸取不同量的标准储备液，用丙酮稀释成混合标准使用液。

4 仪器

4. 1 组织捣碎机。
4. 2 离心机。
4. 3 超声波清洗器。
4. 4 旋转蒸发器。
4. 5 气相色谱仪：附氮磷检测器（FTD）。

5 试样的制备

取粮食样品以粉碎机粉碎，过 20 目筛制成粮食试样。蔬菜擦去表层泥水，取可食部分匀浆制成分析试样。

6 分析步骤

6.1 提取

6.1.1 蔬菜

6.1.1.1 方法一：称取 10 g 试样于三角瓶中，加入与样品含水量之和为 10 g 的水和 20 mL 丙酮。振荡 30 min，抽滤，取 20 mL 滤液于分液漏斗中。

6.1.1.2 方法二：称取 5 g 试样（视样品中农药残留量而定），置于 50 mL 离心管中，加入与样品含水量之和为 5 g 的水和 10 mL 丙酮。置于超声波清洗器中，超声提取 10 min。在 5000 r/min 离心转速下离心使蔬菜沉降，用移液管吸出上清液 10 min 至分液漏斗中。

6.1.2 粮食

称取 20 g 样品于三角瓶中，加入 5 g 无水硫酸钠和 100 mL 丙酮，振荡提取 30 min，过滤后取 50 mL 滤液于分液漏斗中。

6.2 净化

向 6.1.1.1 分液漏斗中分别加入 40 mL 凝结液和 1 g 助滤剂 celite 545，或向 6.1.1.2 的分液漏斗中分别加入 20 mL 凝结液和 1 g 助滤剂 celite 545，轻摇后放置 5 min，经两层滤纸的布氏漏斗抽滤，并用少量凝结液洗涤分液漏斗和布氏漏斗。将滤液转移至分液漏斗中，加入 3 g 氯化钠，依次用 50, 50, 30 mL 二氯甲烷提取，合并三次二氯甲烷提取液，经无水硫酸钠漏斗过滤至浓缩瓶中，在 35℃ 水浴的旋转蒸发仪上浓缩至少量，用氮气吹干。取下浓缩瓶，加入少量正己烷。以少许棉花塞住 5 mL 医用注射器出口，1 g 硅胶以正己烷湿法装柱，敲实，将浓缩瓶中液体倒入，再以少量正己烷：二氯甲烷（9+1）洗涤浓缩瓶，倒入柱中。依次以 4 mL 正己烷：丙酮（7+3），4 mL 乙酸乙酯，8 mL 丙酮：乙酸乙酯（1+1），4 mL 丙酮：甲醇（1+1）洗柱，汇集全部滤液经旋转蒸发仪 45℃ 水浴浓缩近干，定容至 1 mL。

向 6.1.2 的分液漏斗中加入 50 mL 5% 氯化钠溶液，再以 50 mL，50 mL，30 mL 二氯甲烷提取三次，合并二氯甲烷层经无水硫酸钠过滤后，在旋转蒸发仪 40℃ 水浴上浓缩近干，定容至 1 mL。

6.3 测定

6.3.1 气相色谱参考条件

6.3.1.1 色谱柱：BP5 或 OV-101 25mm×0.32 mm（内径）石英弹性毛细管柱。

6.3.1.2 气体流速：

氮气：	50 mL/min
尾吹气（氮气）：	30 mL/min
氢气：	0.5 kg/cm ²
空气：	0.3 kg/cm ²

6.3.1.3 温度：

柱温采用程序升温方式

140℃^{50℃/min}185℃^{恒温 2 min} 2℃/min 195℃^{10℃/min}235℃^{恒温 1 min}235℃ 进样口温度 240℃

6.3.1.4 检测器：氮磷检测器（FTD）。

6.3.2 色谱分析

量取 1 μL 混合溶液及样品净化液注入色谱仪中，以保留时间定性，以试样

峰高或峰面积与标准比较定量。

6.3.3 色谱图

见图 1。

1	2.062	甲胺磷
2	3.775	乙酰甲胺磷
3	4.097	敌百虫
4	5.058	叶蝉散
5	6.163	仲丁威
6	6.5	甲基内吸磷
7	7.688	甲拌磷
8	7.797	久效磷
9	8.41	乐果
10	8.575	甲基对硫磷
11	12.288	马拉氧磷
12	12.745	毒死蜱
13	13.367	西维因
14	14.18	虫螨磷
15	14.353	倍硫磷
16	14.827	马拉硫磷
17	15.027	对硫磷
18	18.28	杀扑磷
19	19.412	乙硫磷
20	21.293	克线磷

7 结果

7.1 计算

按式(1)计算。

$$X_i = \frac{h_i \times E_{si} \times 1000}{h_{si} \times m \times f} \dots\dots\dots (1)$$

式中： X_i —— i 组分有机磷农药的含量，mg/kg；

h_i ——试样中 i 组分的峰高或峰面积；

h_{is} ——标样中 i 组分的峰高或峰面积；

E_{si} ——标样中 i 组分的量， μg ；

m ——样品量，g；

f ——换算系数，粮食为 1/2，蔬菜为 2/3。

7.2 精密度和准确度

将 16 种有机磷和 4 种氨基甲酸酯农药混合标准分别加入到大米、西红柿、白菜中进行方法的精密度和准确度试验，添加回收率在 73.38%~108.22%之间，变异系数在 2.17%~7.69%之间。

7.3 检出限

农药名称	最小检出浓度， $\mu\text{g}/\text{kg}$
敌敌畏	4
乙酰甲胺磷	2
速灭威	8

叶蝉散	4
仲丁威	15
甲基内吸磷	4
甲拌磷	2
久效磷	10
乐果	2
西维因	4
甲基对硫磷	2
马拉氧磷	8
毒死蜱	8
虫螨磷	8
倍硫磷	6
马拉硫磷	6
对硫磷	8
杀扑磷	10
克线磷	10
乙硫磷	14



