



大米中有机氯、有机磷农药残留的快速分析方法

AF10116

应用及技术服务部

摘要：本实验依据 AOAC 2007.01，采用优化的 QuEChERS 方法结合气相色谱串连质谱检测器（GC-MS）分别建立了大米中 13 种有机氯农药和 35 种有机磷农药的快速分析方法。样品经 MAS-Q 提取包辅助乙腈提取，MAS-Q 净化管净化，DA-5MS 毛细管柱分离，MS 检测器检测，外标法定量，取得了较好的实验结果。结果表明：当加标浓度为 0.15 mg/kg（六六六、DDT 除外）时，有机氯农药的回收率在 83% ~ 115% 之间，RSD 在 5% 以内；有机磷农药的回收率在 88% ~ 115% 之间，RSD 在 15% 以内，满足检测要求。

关键词：QuEChERS；GC-MS；大米；有机氯农药；有机磷农药

前言

大米是我国主要的粮食作物，消费数量巨大，人均年消费在 140 kg 以上，同时，大米也是我国主要出口农产品之一。但由于水稻种植环境的特殊性，病虫害及杂草众多，为了保证水稻的产量，种植者施用大量的化学农药，不仅造成了环境污染，而且直接影响大米的使用安全，威胁人们的健康。

鉴于上述原因，世界各国严格规定了包括大米在内的食品中农药最大残留限量（MRLs）和每日最大摄入量。目前，食品中农药残留的检测方法通常是采用经典的气相色谱法和选择性检测器，包括电子捕获检测器（ECD）、氮磷检测器（NPD）和火焰光度检测器（FPD），但是该类检测器的检测往往存在假阳性和不准确性，因此用该类方法检测呈阳性后，还必须做确证试验。近年来，GC-MS 技术在农药多残留检测中得到了广泛的应用。QuEChERS 法作为一种简单而有效的样品预处理方法，在大米农残检测的报道较少。

本实验采用优化的 QuEChERS 方法结合 GC-MS 建立了大米中 12 种有机氯农药和 35 种有机磷农药的分析方法。

实验部分

仪器、试剂与材料

地址：天津经济开发区西区南大街 179 号 邮编：300462

电话：022-25321032 传真：022-25321033

Email: service@agela.com.cn 网址: www.agela.com.cn 客服: 400-606-8099



主要仪器设备

Agilent GC-MS 7890A-5975c;

试剂材料

乙腈、冰乙酸、丙酮、正己烷均为色谱纯；实验用水为超纯水；

13 种有机氯农药混合标准工作溶液：七氯、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、 β -硫丹以及 α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、p,p`DDE、o,p`DDT、p,p`DDD 和 p,p`DDT（浓度分别为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、15 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、15 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、37.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，正己烷溶）；

35 种有机磷农药混合标准工作溶液（浓度为 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，丙酮溶）；

一次性无菌注射器；针式过滤器(0.22 μm ，直径 13 mm)；

博纳艾杰尔 MAS-QuEChERS 提取包 (MS-MG5052)；

博纳艾杰尔 MAS-QuEChERS 净化管 (MS-9PA0203)。

样品制备

样品提取

称取 10 g 已均质好的样品，置于 50 mL 离心管中，加入 15 mL 乙腈后剧烈震荡 1 min，加入 MAS-Q 提取包 (MS-MG5052)，剧烈震荡 1 min，8000 r/min 离心 5 min，取上层清液 1 mL 做为待净化液。

样品净化

将上述 1 mL 待净化液加入到 MAS-Q 净化管 (MS-9PA0203)，剧烈振荡 1 min，8000 r/min 离心 5 min，取上层清液 0.5 mL 于 40 $^{\circ}\text{C}$ 下氮吹至近干，后用正己烷（丙酮）溶解定容至 0.5 mL，并用 0.22 μm 尼龙针式过滤器过滤，供 GC-MS 检测。

基质混合标准工作溶液配制

取高浓度农药混合标准溶液，用空白样品基质溶液稀释成 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ （六六六、DDT 除外）的基质混合标准工作溶液。

实验条件

色谱柱：DA-5MS 色谱柱，30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm ；

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$ ；

程序升温 1（有机氯农残）：初温 70 $^{\circ}\text{C}$ ，然后以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 150 $^{\circ}\text{C}$ ，再以 10 $^{\circ}\text{C}$



/min 升至 220°C，保持 5 min，最后以 5°C/min 升至 280°C；

程序升温 2(有机磷农残): 初温 50°C，保持 2 min，然后以 10°C/min 升至 180°C，保持 1 min，再以 3°C/min 升至 250°C，保持 1 min，最后以 10°C/min 升至 280°C，保持 2 min；

载气：氮气，纯度≥99.999%

流速：3.5 mL/min；

进样方式：不分流进样；

进样量：1 μL。

表1. 有机氯、有机磷农药的选择离子及其相对丰度

序号	农药	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)	丰度比
1	α-六六六	181	183,219,217	100/96/81.9/64
2	β-六六六	181	109,183,219	100/99.9/98.1/87.3
3	γ-六六六	181	183,219,109	100/97.1/77.9/71.3
4	δ-六六六	181	183,219,109	100/95.4/82.8/77.9
5	七氯	100	272,274	100/65.8/53.3
6	艾氏剂	66	99,79,263	100/57.4/52.9/50
7	p,p`DDE	246	318,316	100/66.2/52.5
8	狄氏剂	79	81,82,318	100/44.1/36.8
9	异狄试剂	81	67,79,263	100/75.9/67.7/56
10	β-硫丹	207	195,159,237	100/69.8/60/55
11	o,p`DDT、p,p`DDD	235	237,165	100/64/47.5
12	p,p`DDT	235	237,165	100/63.5/44
13	敌敌畏	109	185,79	100/27.6/25
14	敌百虫	110	79,124	100/61.7/44.2
15	虫线磷	96	107,143	100/84.2/64.2
16	异吸硫磷	88	60,142	100/60.3 /30.4
17	灭线磷	158	126,139	100/53/54
18	百治磷	127	67,109,193	100/63.2/25.5/21.2



博纳艾杰尔产品应用案例

19	甲拌磷	75	121,97	100/41/27.4
20	乐果	87	58,93,125	34.1/100/30
21	地虫硫磷	109	137,246	100/47.1/41.6
22	二嗪磷	137	179,152,199	100/88/64.8/51.5
23	乙拌磷	88	90,97,61	100/96/35.5/25.1
24	异稻温净	204	91,123,65	54.3/100/17/13
25	甲基毒死蜱	286	288,125	100/69.2/65.1
26	甲基对硫磷	109	125,79,263	100/93.1/88.7/64.5
27	对氧磷	109	81,149	94.4/100/45.5
28	杀螟硫磷	109	125,277,260	94.1/100/71.7/47.2
29	毒死稗	97	197,199,314	95.3/100/93.9/65.9
30	倍硫磷	278	125,109	100/38.1/33.1
31	溴硫磷	331	329,125	100/76/55.3
32	嘧啶磷	318	333,304,168	100/97.9/77/69.2
33	灭蚜磷	131	97,159,125	100/95.5/59.1/58
34	巴毒磷	127	105,193,166	100/82.1/42.9/28.3
35	乙基溴硫磷	97	359,303	100/71.2/59
36	丙虫磷	220	304,140	100/81.7/61.6
37	乙拌磷砒	213	153,97,125	100/71.1/73.5/55
38	灭菌磷	130	148,299	100/49.6/33.5
39	抑草磷	286	96,200	100/87.4/77.8
40	丙溴磷	139	97,208,206	87.3/92.8/100/73.6
41	乙硫磷	231	97,153,125	100/77.5/65.2/50.8
42	三唑磷	161	77,172,160	100/95.7/54.3/30.5
43	硫丙磷	140	156,322	100/97.2/97.2
44	亚胺硫磷	160	77,93,161	100/41.2/37.9/26.7
45	莎稗磷	125	226,93,184	100/94.6/77/59
46	溴苯磷	171	377,375	100/65.4/49.3



结果与讨论

实验结果

由表 2 可知，当加标浓度为 0.15 mg/kg（六六六、DDT 除外）时，有机氯农药的回收率在 83% ~ 115% 之间，RSD 在 5% 以内，满足检测要求；由表 3 可知，有机磷农药的回收率在 88% ~ 115% 之间，RSD 在 15% 以内，大部分在 5% 以内，满足检测要求。

表 2. 大米基质有机氯农药加标回收实验结果(添加水平 0.15 mg/kg)

物质名称	保留时间 /min	平均回收率 /%	RSD /%	基质效应 /%
α-六六六	9.36	91.2	0.1	89.2
β-六六六	9.845	111.8	0.3	105.0
γ-六六六	10.004	104.6	0.9	103.1
δ-六六六	10.537	112.5	3.9	106.1
七氯	11.445	115.1	0.2	113.7
艾氏剂	12.265	97.5	0.6	102.1
p,p`DDE	15.281	118.8	3.8	116.0
狄氏剂	15.486	88.9	2.7	87.5
异狄试剂	16.374	105.8	3.2	126.0
β-硫丹	16.846	104.0	0.1	93.7
o,p`DDT、p,p`DDD	17.204	112.5	2.0	105.4
p,p`DDT	18.763	130.3	1.5	116.6

表 3. 大米基质有机磷农药加标回收实验结果(添加水平 0.15 mg/kg)

物质名称	保留时间 /min	平均回收率 /%	RSD /%	基质效应 /%
敌敌畏	11.156	93.6	5.0	133.8
敌百虫	15.27	91.4	14.8	139.7
虫线磷	16.002	98.3	3.7	197.4



博纳艾杰尔产品应用案例

异吸硫磷	16.297	95.9	6.7	223.9
灭线磷	16.478	101.0	2.8	165.1
百治磷	16.962	102.8	3.4	289.7
甲拌磷	17.407	99.1	1.3	172.0
乐果	18.024	114.7	6.5	318.7
地虫硫磷	18.972	99.8	0.3	160.2
二嗪磷	19.105	97.9	0.1	163.7
乙拌磷	19.475	99.0	1.2	186.8
异稻温净	20.055	106.3	2.4	192.3
甲基毒死蜱	20.898	97.2	3.3	195.6
甲基对硫磷	21.167	94.1	14.3	361.6
对氧磷	21.74	101.7	7.0	258.6
杀螟硫磷	22.248	97.4	0.7	255.5
毒死稗	22.969	99.8	0.6	199.7
倍硫磷	23.146	99.8	1.5	203.3
溴硫磷	23.927	107.3	0.5	173.5
嘧啶磷	24.068	101.9	0.6	182.7
灭蚜磷	25.187	105.3	0.1	194.4
巴毒磷	25.749	106.6	6.8	237.8
乙基溴硫磷	25.999	105.9	1.8	174.8
丙虫磷	26.229	108.0	1.4	220.5
乙拌磷砒	26.473	109.6	0.0	247.6
灭菌磷	26.778	88.5	1.4	204.1
抑草磷	26.89	104.9	2.2	142.7
丙溴磷	27.683	111.2	1.1	238.0
乙硫磷	30.192	108.0	0.9	208.2
三唑磷	31.011	110.9	0.3	234.4
硫丙磷	31.011	104.0	0.8	209.9



博纳艾杰尔产品应用案例

亚胺硫磷	34.578	112.4	2.0	459.1
莎稗磷	35.769	109.8	3.3	276.7
溴苯磷	36.735	100.9	0.8	282.3
吡菌磷	38.647	104.9	1.2	340.5

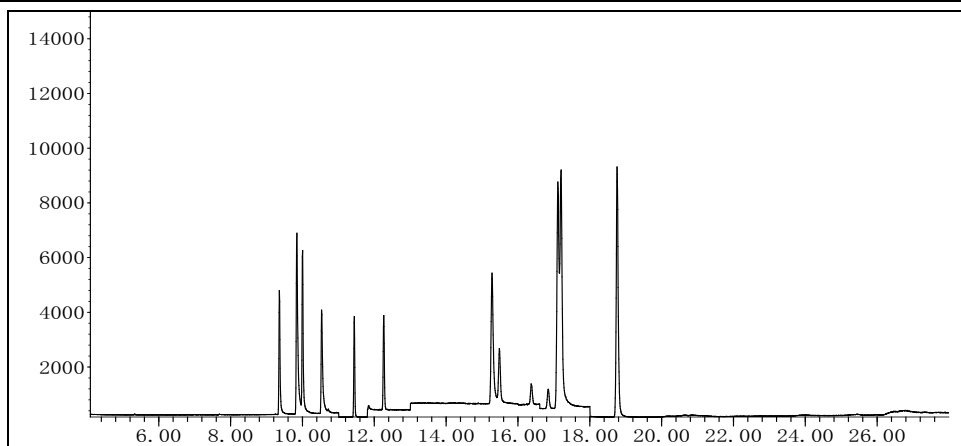


图 1. 0.1 µg/mL (六六六、DDT 除外) 有机氯农药混标的选择离子流色谱图

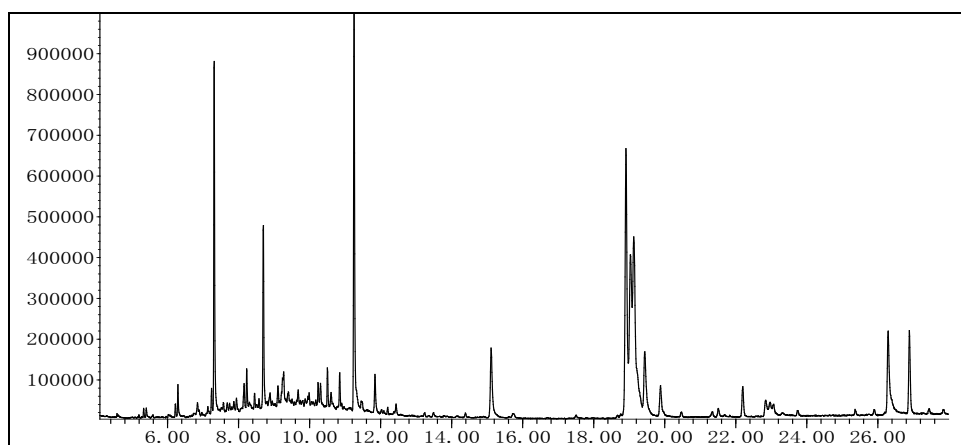


图 2. 大米基质空白的总离子流色谱图

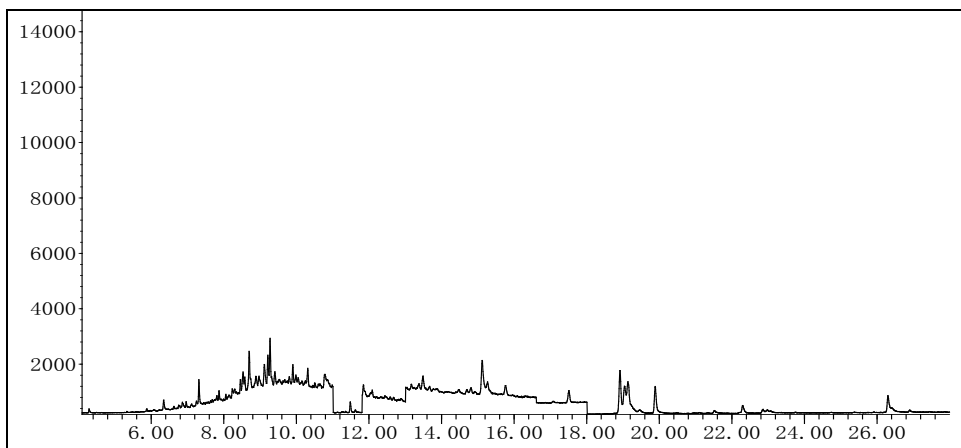


图 3. 大米基质空白的选择离子流色谱图 (有机氯农药检测条件)

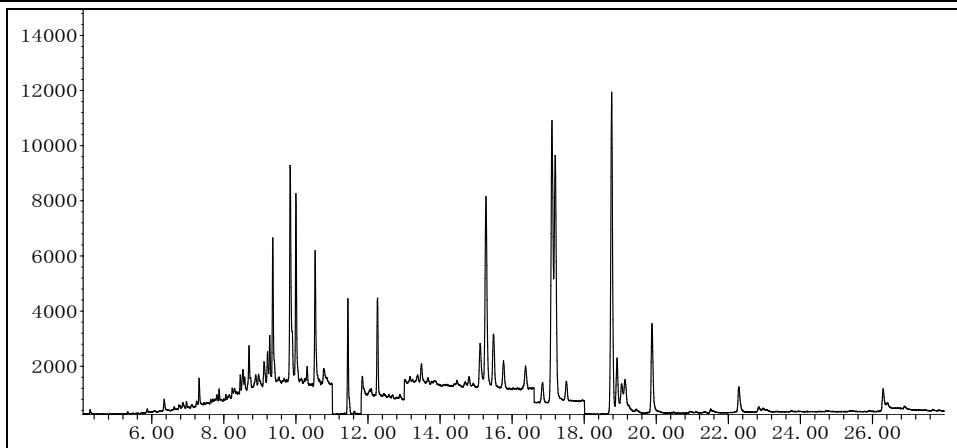


图 4. 0.15 mg/kg 大米基质混合标准工作液选择离子流色谱图（有机氯农药）

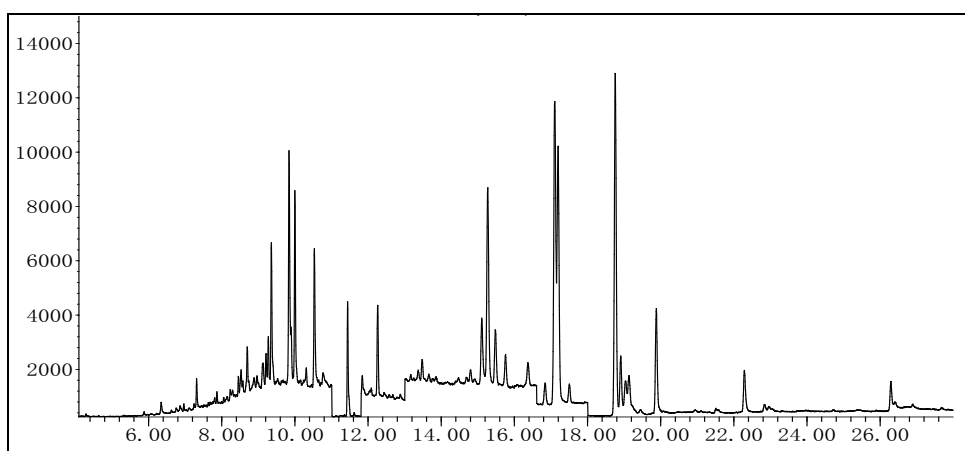


图 5. 0.15 mg/kg 大米基质加标选择离子流色谱图（有机氯农药）

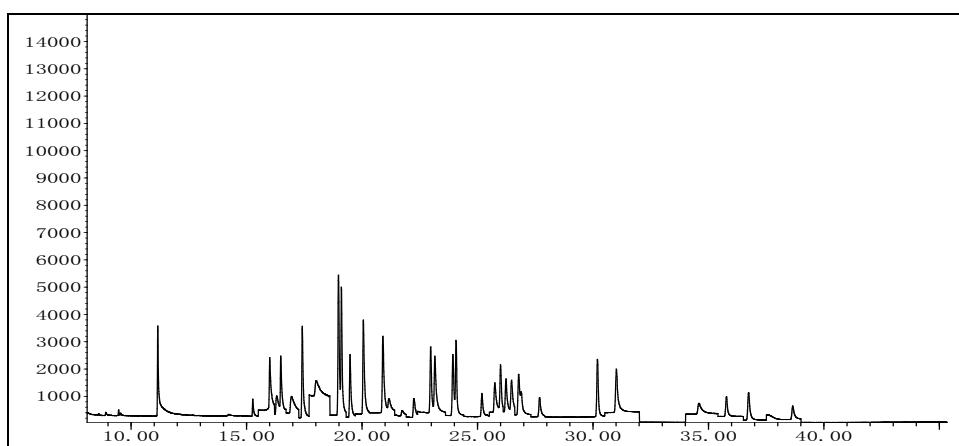


图 6. 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 有机磷农药混标的选择离子流色谱图

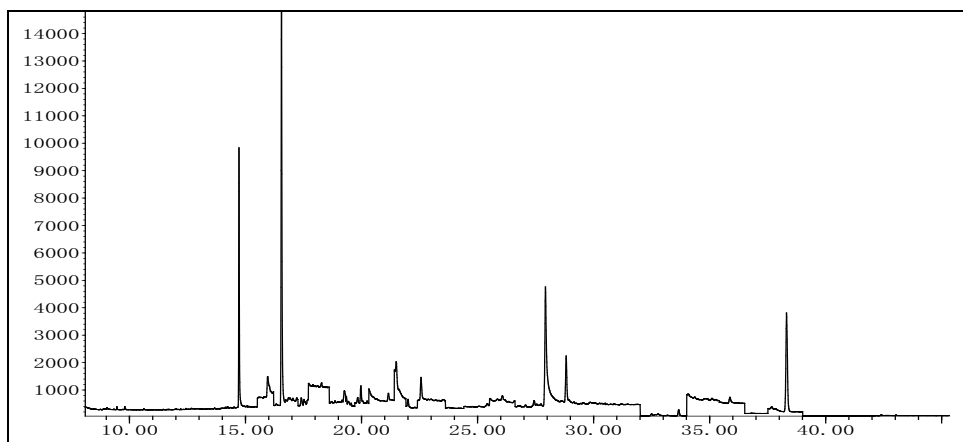


图 7. 大米基质空白的选择离子流色谱图（有机磷农药检测条件）

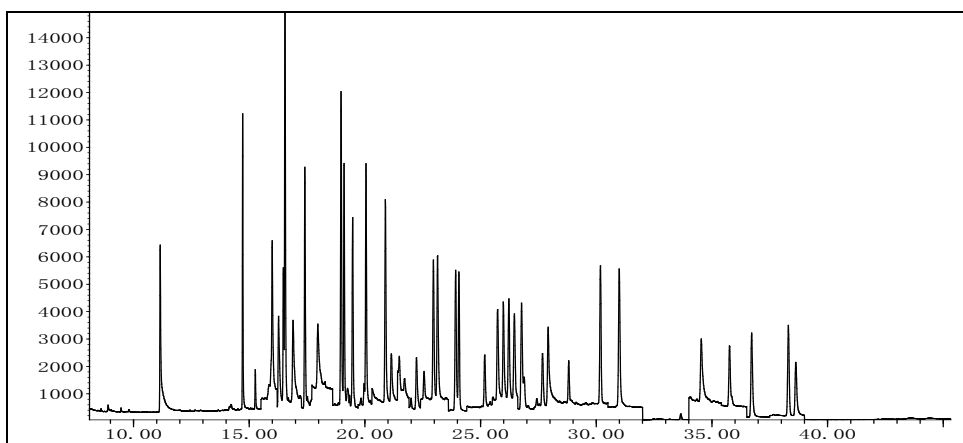


图 8. 0.15 mg/kg 大米基质混合标准工作液选择离子流色谱图（有机磷农药）

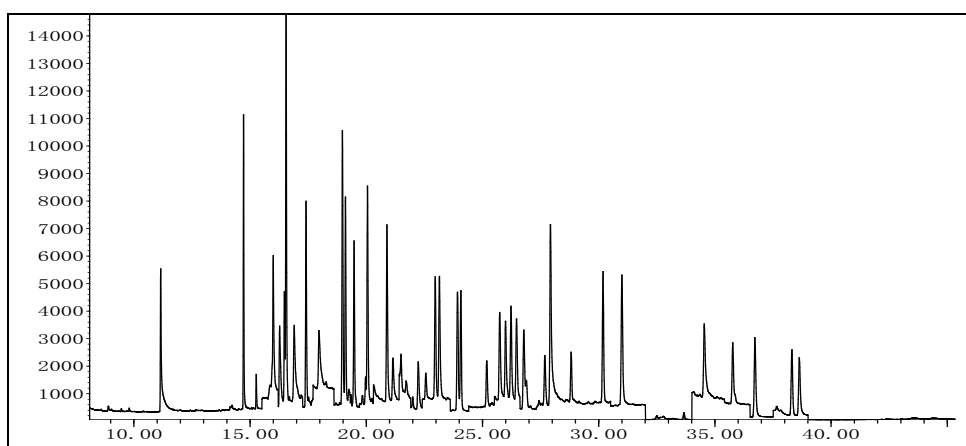


图 9. 0.15 mg/kg 大米基质加标选择离子流色谱图（有机磷农药）

结论

本实验依据 AOAC 2007.01，采用基质分散并结合 GC-MS 对大米中 13 种有机氯和 35 种有机磷农药残留进行了测定。实验结果表明，当加标浓度为 0.15 mg/kg（六



六六、DDT 除外) 时, 农药的回收率在 83% ~ 115% 之间, RSD 在 15% 以内, 满足检测要求。

附：相关产品

产品名称	规格描述	包装数量	订货号
蔬菜水果农残检测 MAS-Q 提取管	50 mL 离心管	50 支/包	MS-MG5052
蔬菜水果农残检测 MAS-Q 净化管	2 mL 离心管	100 支/包	MS-9PA0203
DA-5MS 色谱柱	30 m × 0.25 mm × 0.25 μm	1 支	1525-3002
1.5 mL 样品瓶	短螺纹透明带书写处 32 × 11.6 mm	100/pk	1109-0519
1.5 mL 样品瓶盖	9 mm 中心孔蓝盖, 红色 橡胶/米色 PTFE 隔垫 45°Shore A; 1.0 mm	100/pk	0915-1819
尼龙针式过滤器	单膜, 13 mm, 0.22 μm	200 个/包	AS021320
一次性注射器	2 mL 无针头	100 支/包	LZSQ-2ML
乙腈	4 L/瓶, 色谱纯	4 × 4 L/箱	AH015-4