

# 食品中稳杀得、精稳杀得残留量的测定方法研究

赵秀娟 崔健梅 陈炳卿 孙志涌 吴 坤 崔洪斌

(哈尔滨医科大学,黑龙江 哈尔滨 150001)

**摘 要:**为检测食品中稳杀得、精稳杀得农药的残留量,应用甲醇、乙腈、丙酮对试样进行提取,经过衍生化后过氟罗里硅土柱,以带<sup>63</sup>Ni 电子捕获检测器的气相色谱仪进行定量测定。方法具有特异性好、准确度高、操作方便等特点。最小检出限量为 0.001 ng。被国家标准检测方法采用。

**关键词:**食品;农药残留量;色谱法;气相

**中图分类号:**R15;TQ450.2<sup>+</sup>63;TQ457 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-8456(2002)02-0012-03

稳杀得(SL-236)是适用于杀灭禾本科杂草的田间除草剂,具有稳定地杀灭杂草作用。精稳杀得是稳杀得的光学异构体,其作用、代谢途径与稳杀得相同,杀草效力优于稳杀得,二者在土壤及植物中都会降解为稳杀得酸(SL-236 酸)。由于我国目前尚未制定稳杀得及精稳杀得残留量卫生标准及相应的检测方法,所以受卫生部食品卫生标准委员会委托,我们负责起草了中华人民共和国国家标准(GB/T 17328—1998)食品中稳杀得、精稳杀得残留量卫生标准及与之配套的测定方法,现将食品中稳杀得、精稳杀得残留量测定方法的研究报告如下。

## 1 材料与方法

**1.1 仪器** GC-9A 气相色谱仪(附<sup>63</sup>Ni 电子捕获检测器)岛津公司产品。旋转蒸发器。组织捣碎机。恒温水浴。玻璃层析柱。5 mL 微量进样器。电动振荡器。

**1.2 试剂** 甲醇(重蒸精制)。乙腈。石油醚(重蒸精制 60 ~ 90 )。丙酮(重蒸精制)。五氯苄基溴。无水硫酸钠。液溴。碳酸钠。氟罗里硅土。

**标准品** SL—236 (99.09%)、SL—236 (酸) (99.0%)由日本石原产业株式会社提供。

## 1.3 试样处理<sup>[2,3]</sup>

### 1.3.1 稳杀得、精稳杀得的前处理

#### 甜菜试样的前处理

称取 20 g 甜菜试样放入匀浆器内,加入 200 mL 甲醇制成匀浆后,放入三角瓶内密闭过夜,过滤,收集滤液。

#### 大豆试样的前处理

称取大豆过 40 目筛,称取 10 g,加水 20 mL,加乙腈 80 mL 于具塞三角瓶中,用电动振荡器提取 30 min 后,过滤,收集滤液。

提取、溴化衍生、净化

取滤液于分液漏斗中,加 150 mL 2%硫酸钠溶液,80 mL 石油醚萃取,分层后弃去水相。再以 150 mL 2%碳酸钠溶液洗石油醚,弃水相,石油醚层经 10 g 无水硫酸钠脱水后用旋转蒸发器在 40 °C 下浓缩近干。向旋转蒸发瓶中加入 1 mL 20 mg/mL 大豆油丙酮溶液,使瓶内壁分布均匀,减压旋转蒸发除去丙酮。于通风橱中向蒸发瓶内加入 0.4 mL 液溴后迅速密塞溴化,溴化 15 min 后,再挥干除去残余液。再向瓶中加入 20 mL 石油醚洗涤残余溴,减压旋转蒸发挥干石油醚。以丙酮及石油醚洗涤残渣并移入分液漏斗中,再依次加 150 mL 硫酸钠溶液,150 mL 2%碳酸钠溶液洗涤,弃去水相,有机相通过无水硫酸钠脱水后移入旋转蒸发器中,浓缩挥干石油醚,以 30 mL 乙醚:石油醚(15:85)溶解残渣,通过弗罗里硅土柱(650 °C 活化 3 h,130 °C 过夜),以 120 mL 乙醚:石油醚(15:85)淋洗。收集淋洗液浓缩至干,以石油醚定容,待测定。

### 1.3.2 稳杀得酸的前处理

#### 甜菜试样的前处理

称取 20 g 甜菜试样放入匀浆器内,加入 100 mL 丙酮,100 mL 水制成匀浆,然后加入 6 mL 6 mol/L 盐酸溶液密塞过夜,过滤,收集滤液,向滤液中加入 120 mL 二氯甲烷,150 mL 2%硫酸钠溶液及 3 mL 6 mol/L 盐酸溶液萃取,分层后将水相放入另一分液漏斗中,再以 80 mL 二氯甲烷萃取 3 次,合并二氯甲烷液,以无水硫酸钠脱水后,40 °C 浓缩至干。

#### 大豆试样的前处理

粉碎大豆,过 40 目筛,称取 10 g,加入 97 mL 丙酮,3 mL 6 mol/L 盐酸溶液于具塞三角瓶中,浸渍试样过夜后,振荡提取 30 min,滤液置于旋转蒸发器中浓缩近干。用 120 mL 二甲烷溶解残渣,并转移入分液漏斗中,以 150 mL 2%硫酸钠,3 mL 6 mol/L 盐酸溶液萃取,弃去水相,有机相通过无水硫酸钠脱水

后,40 ℃下浓缩至干。

衍生、净化

加入 5 mL 5 %五氟苄基溴,1 mL 吡啶,密塞并于 80 ℃水浴内进行氟酯化,反应 30 min 后取出,再以 80 mL 石油醚洗涤,转入分液漏斗内,加入 80 mL 2 % 硫酸钠溶液萃取,弃去水相,再以 80 mL 2 %硫酸钠溶液萃取,弃去水相,再以 50 mL 0.5 mol/L 盐酸溶液萃取,弃去水相。有机相以无水硫酸钠脱水后在 40 ℃下浓缩至干。以 30 mL 乙醚:石油醚(15:85)溶解残渣,通过弗罗里硅土柱(650 ℃活化 3 h,130 ℃过夜),以 120 mL 乙醚:石油醚(15:85)淋洗。收集淋洗液浓缩至干,以石油醚定容,待测定。

1.4 测定

1.4.1 色谱条件

- 色谱柱 3 mm ×2.1 m 玻璃柱
- 担体 Chromsorb W HP(100~120 目)
- 固定相 3 %E-60
- 柱温 245
- 检测器温度 295
- 载气(N<sub>2</sub> 99.99 %) 流速 60 mL/min
- 灵敏度 10
- 低速 2.5 mm/min
- 进样量 1 μL

1.4.2 气相色谱分析

配制一系列不同浓度的稳杀得和精稳杀得标准使用液,将各浓度的标准液 1 μL 注入气相色谱仪中,测得不同浓度标准溶液的峰面积,绘制校正曲线。同时取试样溶液 1 μL 注入气相色谱仪中,测得的峰面积从校正曲线图中查出相应的含量。

1.4.3 计算

$$X = \frac{A \times 1000}{m}$$

- 式中: X ——试样中稳杀得(精稳杀得)的含量, mg/kg;
- A ——进样体积中稳杀得(精稳杀得)的含量, ng;
- m ——进样体积(μL)相当于试样的质量, g。
- 最低检出限量:0.001 ng。
- 最低检出浓度:0.001mg/kg。

2 结果与讨论

2.1 提取试样溶剂的选择 前处理中关键问题是要保证试样中的稳杀得、精稳杀得、稳杀得酸能充分溶解在提取的溶剂中,曾选用丙酮、甲醇、乙腈、氯仿 4 种提取溶剂,使用相同试样进行多次试验,发现同一溶剂对不同试样提取效果存在一定差异,大豆试

样中的稳杀得采用乙腈提取,稳杀得酸采用丙酮提取效果最佳,甜菜试样中的稳杀得采用甲醇提取,稳杀得酸采用丙酮提取效果最佳。

2.2 试样净化方法的选择

试样经提取后,曾选择氟罗里硅土柱和硅胶柱对试样进行净化,使用相同试样进行多次试验发现,采用氟罗里硅土柱效果最佳,所以本实验选用氟罗里硅土柱对试样进行净化。

2.3 线性关系实验 配制不同浓度 SL-236 与 SL-236 酸标准溶液,进样于气相色谱仪中,测得峰面积如表 1 和表 2。

表 1 不同浓度 SL-236 测定的峰面积值

SL-236 标准溶液 mg/kg	峰面积 AR
0.001	1883
0.002	3602
0.020	37034
0.050	99418
0.100	195988
0.200	368386
0.400	685676

表 2 不同浓度 SL-236 酸测定的峰面积值

SL-236 标准溶液 mg/kg	峰面积 AR
0.001	2901
0.002	3563
0.005	7910
0.010	21087
0.020	33917
0.100	190131
0.200	394654
0.400	789970

由表 1、表 2 作线性回归,回归方程分别为  $y = 1\,721\,385.741x + 8\,765.117\,468$  和  $y = 1\,977\,706.698x - 2\,028.067\,87$ ,相关系数分别为  $r = 0.998\,9$  和  $r = 0.999\,9$ ,进样量在  $1.0 \times 10^{-12} \sim 4.0 \times 10^{-10}$  g 范围内与峰面积呈线性关系。

2.4 精密度试验 精密吸取 SL-236 标准溶液,进样 5 次测得峰面积值为 388 707、334 879、348 994、361 076、352 196,RSD 为 5.59 % (SL-236 标准溶液谱图见图 1)。

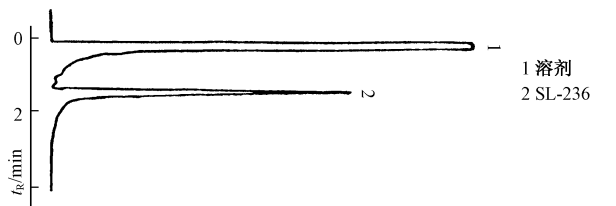


图 1 SL-236 标准溶液色谱图

2.5 回收率实验

把 SL-236 和 SL-236 酸标准液加入空白试样中测定回收率,结果如表 3、表 4。

表 3 大豆中 SL-236 回收率测定结果 mg					
试样	添加量	回收量			平均回收率 %
		1	2	3	
大豆	0.100	0.9955	0.9425	0.8988	93.22
大豆	0.200	0.1945	0.1688	0.1639	84.52

表 4 大豆中 SL-236 酸回收率测定结果 mg					
试样	添加量	回收量			平均回收率 %
		1	2	3	
大豆	0.500	0.4352	0.4241	0.4146	84.92
大豆	0.200	0.1658	0.1714	0.1663	83.91
大豆	0.100	0.0800	0.0831	0.0812	81.43

2.6 残留量测定结果 用本方法测定了哈尔滨、山东两地施用稳杀得、精稳杀得地块的大豆籽粒的 SL-236(图 2)和 SL-236 酸的残留量,结果如表 5、表 6 所示。

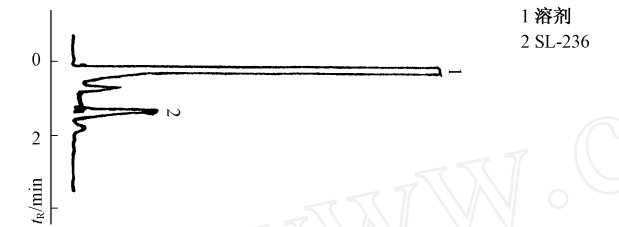


图 2 测定 SL-236 大豆试样色谱图

## 2.7 讨论

2.7.1 本方法在试样的前处理中,对试样进行了衍

表 5 SL-236 在大豆中残留量测定结果 mg/kg		
大豆产地	试样数	残留量 均值
哈尔滨	3	0.031
山 东	3	0.063

表 6 SL-236 酸在大豆中残留量测定结果 mg/kg		
大豆产地	试样数	残留量 均值
哈尔滨	6	0.018
山 东	3	0.016

生化,目的主要是改善分离,提高灵敏度。而在气相色谱测定中,我们对标准品在进样之前分别选择了衍生和不衍生 2 种情况进行了测定,测定结果表明,2 种情况基本相似但不衍生的色谱图形好于衍生的色谱图形,所以为简便起见,我们方法中只对试样进行了衍生而未对标准溶液衍生。

2.7.2 采用气相色谱仪测定食品中稳杀得、精稳杀得、稳杀得酸含量的方法,具有方法简单,分离效果好,无干扰,线性范围宽等优点,回收率和精密度都符合食品分析的要求,适合基层部门开展此项工作的检测,易于推广应用。

2.7.3 在本实验试样溴化衍生过程中,液溴的加入必须迅速且加完后应马上密塞,否则会使试样测定结果偏低。

2.7.4 本方法适用于甜菜田、大豆田一次喷洒化学除草剂稳杀得和精稳杀得收获后的甜菜、大豆样品,同时也适用其他食品中稳杀得、精稳杀得残留量的测定。

## 参考文献:

[1] 王焕民,张子明. 外国农药实用指南[M]. 北京:农业出版社,1985,136—137.  
 [2] 樊德方,农药残留分析与检测[M]. 上海:上海科技出版社,1982.  
 [3] H Anson Mbye. Analysis of pesticide residues[M]. A willey-interscience publication New York, 1981,157—193.

Study on the detection of the amount of fluzafop-butyl and fluzafop-p-butyl residues in food/Zhao Xiujuan, Cui Jianmei, Chen Bingqing, et al. //Chinese Journal of Food Hygiene. - 2002,14(2):12~14

Abstract: In order to determine the amount of the pesticide residues of fluzafop-butyl and fluzafop-p-butyl in food, methanol, acetonitrile and acetone were used to extract the pesticide residues in the food. Extracted samples that were passed through Florisil column after derivation were quantitatively measured by gas chromatograph with <sup>63</sup>Ni electron-trapped detector. This method is characteristic of good specificity, high accuracy and simple operation, etc. The minimum detecton limit is 0.001 ng. Now the method have been used for national standard method.

Author's address: Zhao Xiujuan, Harbin Medical University, Harbin 150001, Heilongjiang Province, PRC.

Key Words: food; Pesticide rsidues; Chromatography, Gas

[收稿日期:2001-07-18]