

实验技术与方法

固相萃取-气质联用法测定食用菌与生姜中的多组分农药残留

秦国富, 李永波, 李红光

(西安市疾病预防控制中心, 陕西 西安 710054)

摘要:目的 建立一种固相萃取-气相色谱质谱联用法测定食用菌与生姜中的49种农药残留的方法,并对74份食用菌和22份生姜进行了分析测定。方法 鲜食用菌和生姜用乙腈提取,干食用菌用丙酮提取,提取液浓缩后采用固相萃取柱净化,DB-1701毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)对农药进行分离,GC/MS检测进样口温度250℃,载气为氦气,恒流1.0 ml/min,不分流进样,进样1 μl;离子监测扫描(SIM)离子源温度230℃,接口温度280℃,电子能量70 eV,溶剂延迟4 min。结果 49种农药在0.25 ~ 2.00 μg/ml质量浓度范围内呈良好的线性关系,相关系数(r)为0.989 0 ~ 0.999 7,在8和80 μg/kg两个浓度水平的加标回收率为66.5% ~ 143.8%,RSD为2.2% ~ 10.8%,检出限为0.1 ~ 10.0 μg/kg。结论 本方法简单、快速、可靠,能够满足鲜食用菌与生姜中49种农药残留量的检测分析要求。

关键词:固相萃取;鲜食用菌;生姜;农药残留;食品安全

中图分类号:R155.5⁺4;TS201.6 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2013)06-0528-05

Determination of multiple pesticide residues in mushroom and ginger by SPE-GC/MS

QIN Guo-fu, LI Yong-bo, LI Hong-guang

(Xi'an Center For Disease Control and Prevention, Shaanxi Xi'an 710054, China)

Abstract: Objective A method for determination of 49 pesticide residues in mushroom and ginger by SPE-GC/MS was established, and 74 mushroom and 22 ginger samples were detected. **Methods** The pesticide residues in fresh mushroom and ginger were extracted with acetonitrile, and dry mushroom was extracted with acetone. The extracts were purified by SPE after being concentrated, and DB-1701 capillary column was used for separation. **Results** There was a good linearity between the peak area and the concentration of 49 pesticide residues within 0.25 μg/ml - 2 μg/ml, the correlation coefficients were 0.989 0 - 0.999 7, the recoveries of spiked sample at 8 and 80 μg/kg to fresh mushroom and ginger were ranged from 66.5% - 143.8%, RSDs were ranged from 2.2% - 10.8%, and the detection limits were ranged from 0.1 - 10.0 μg/kg. **Conclusion** The method was simple, rapid and reliable. It could be applied to determine pesticide residues in fresh mushroom and ginger.

Key words: SPE-GC/MS; mushroom; ginger; pesticide residue; food safety

农药污染是影响食品安全的重要因素,也是各国衡量食品卫生及质量状况的首要指标^[1]。无论是发达国家,还是发展中国家都把如何准确、快速、全面地进行农药残留检测作为研究重点^[2-3]。建立一套同时快速、准确检测食品中多种农药残留的分析方法,既可以提高食品安全质量,也能够进行农药残留的监测^[4]。由于食用菌和生姜基质复杂,含有色素等干扰物质,严重干扰提取物中待测物质的测定,因此前处理技术对食用菌与生姜中农药残留

的检测具有重要意义^[5]。本研究针对食用菌与生姜基质复杂的特点,采用乙腈和丙酮进行超声提取,固相萃取富集净化,利用气相色谱-质谱联用法(GC/MS)^[6-8]同时测定49种农药。该法操作简单、灵敏度高、净化效果好,实现了同时快速、准确测定食品中多种农药微量残留。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 样品

试验所用样品均购自当地农贸市场及超市,鲜食用菌与生姜均为散装样品,干食用菌为散装与盒装样品。样品湿重为1~2 kg,盒装样品每盒至少为250 g。样品切碎或粉碎后充分混匀,待分析样品在

收稿日期:2013-08-29

作者简介:秦国富 男 检验师 研究方向为食品卫生检验

E-mail: qinguofu123@126.com

通讯作者:李永波 女 高级工程师 研究方向为食品安全监测和药物分析 E-mail: lyb981238@163.com

提取农药前储存于 4 ℃ 冰箱,留样保存于 -20 ℃ 冰柜。

1.1.2 主要仪器与试剂

Agilent 7890A-5975C 型气相色谱质谱联用仪(美国安捷伦)、TTL-DC II 型氮吹仪(北京同泰公司)、KH-700TDB 型高频数控超声清洗器(昆山禾创超声仪器有限公司)、SK-1 型快速混匀器、HY-4 型调速多用振荡器、固相萃取装置、CARB/NH₂ 固相萃取柱(500 mg/500 mg,6 ml)购自迪马公司。

氯化钠,定性滤纸,二氯甲烷、丙酮、乙腈、正己烷均为色谱纯。

淋洗液:二氯甲烷与丙酮的混合液(V/V=1:1)。

农药标准品:灭多威、残杀威、异丙威、敌敌畏、克百威、甲胺磷、速灭威、乙酰甲胺磷、甲萘威、灭线磷、仲丁威、甲拌磷、 α -六六六、氧化乐果、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、乙拌磷、氯唑磷、抗蚜威、久效磷、乐果、甲基毒死蜱、毒死蜱、甲基对硫磷、三氯杀螨醇、马拉硫磷、杀螟硫磷、对硫磷、水胺硫磷、P. P-DDE、O. P-DDT、P. P-DDT、P. P-DDD、丙溴磷、杀扑磷、乙硫磷、硫丹、联苯菊酯、三唑磷、甲氧菊酯、亚胺硫磷、氯氟氰菊酯、氯菊酯、伏杀硫磷、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯均购自农业部环境保护科研监测所。

1.2 方法

1.2.1 提取和净化

干食用菌中农药的提取:准确称取经粉碎并全部过 20 目筛的样品 5.0 g,放入 100 ml 具塞三角瓶中,加入 50 ml 丙酮,盖上塞子,先用超声提取 30 min,再振荡提取 30 min 后过滤,滤液通过装有 5 g 无水硫酸钠的漏斗脱水后,收集到 100 ml 烧杯中,40 ℃ 以下氮吹近干,待过柱净化。

鲜食用菌及生姜中农药的提取:准确称取 25 g 剁碎试样,放入 100 ml 具塞三角瓶中,加入 50 ml 乙腈,盖上塞子,先于超声提取器上提取 30 min,再置于振荡器上振荡 30 min,用滤纸过滤,滤液收集到 100 ml 装有氯化钠的具塞量筒中,振摇后吸取 25 ml 于平底烧瓶 40 ℃ 以下水浴中减压浓缩近干,待过柱净化。

净化:以丙酮 + 二氯甲烷(1 + 1, V/V), 的混合溶液为淋洗液。将 CARB/NH₂ 固相萃取柱(500 mg/500 mg,6 ml)置于 SPE-24 孔过滤装置上。用 3 × 3 ml 淋洗液溶解提取物,先用 5 ml 淋洗液淋洗柱子,再将 9 ml 提取液添加到固相萃取柱,然后用 3 ml 淋洗液淋洗萃取柱两次,收集于 10 ml 比色管中,再置于氮吹仪上吹至近干,最后用丙酮准确定容至 1 ml。上机自动进样。

1.2.2 标准曲线的制作

49 种农药混合标样:准确称取农药标准品,用丙酮溶解,配制成 2.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的标准储备液,于冰箱中 4 ℃ 避光保存。将标准储备液分别稀释成浓度为 0.25、0.5、0.75、1.0、2.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的标准系列,用于工作曲线的测定。

1.2.3 仪器条件

气相色谱条件:色谱柱采用 DB-1701 毛细管柱(30 m × 0.25 mm,0.25 μm),进样口温度 250 ℃,载气为氦气,恒流 1.0 ml/min。不分流进样,进样 1 μl 。程序升温条件:80 ℃,保持 1.0 min,以 20.0 ℃/min 的速度上升到 220 ℃,保持 1.0 min,再以 10.0 ℃/min 的速度上升到 270 ℃,保持 23.0 min。

离子监测扫描(SIM)质谱条件:离子化方式 EI,离子源温度 230 ℃,接口温度 280 ℃,电子能量 70 eV,溶剂延迟 4 min。

2 结果与分析

2.1 线性范围及检出限

由农药混标标准曲线可以得出的回归方程、线性范围以及相关系数 r 。以 3 倍信噪比计算仪器的检出限在 0.1 ~ 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间。对于干性样品,采用本方法的检出限在 0.5 ~ 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间;新鲜样品,采用本方法的检出限在 0.1 ~ 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间。具体数据见表 1。该方法线性范围宽、灵敏度高,可以满足农药残留的分析要求。

2.2 回收率和精密度

按照上述试验方法,分别在空白的鲜食用菌与生姜样品中加入高、低两个水平的农药混标,重复测定 6 次,进行加标试验。8 和 80 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 两个水平的加标回收率为分别为 66.5% ~ 143.8% 和 70.1% ~ 140.5%, RSD 分别为 2.2% ~ 10.8% 和 2.4% ~ 9.7%。

2.3 提取溶剂的选择

乙腈、丙酮、二氯甲烷和正己烷均可以作为农药的提取溶剂,但是对于不同种类的农药各种溶剂的溶解度不同,有机氯及拟除虫菊酯类农药易溶于正己烷和二氯甲烷等非极性和弱极性溶剂,而有机磷农药易溶于乙腈及丙酮等极性溶剂。本研究对不同种类的农药进行测定并且样品基质复杂,正己烷对有机磷类农药的提取率低,而二氯甲烷毒性很大,因此没有选择正己烷和二氯甲烷作为提取溶剂。新鲜样品含水量大,采用丙酮和乙腈作为提取溶剂进行提取时,由于丙酮和乙腈均与水互溶,提取液中会含有较多的水。向提取液中加入氯化钠时,乙腈可以与水分层,而丙酮不分层。由于丙

表1 49种农药的线性方程、相关系数及检出限

Table 1 The regression equations, correlation and limit of detection of pesticides

农药名称	新鲜样品 检出限 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	干性样品 检出限 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	线性方程	相关 系数 r	农药名称	新鲜样品 检出限 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	干性样品 检出限 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	线性方程	相关 系数 r
灭多威	10.0	50.0	$y = 1.342e^{+005}x - 3.472e^{+003}$	0.995 2	杀螟硫磷	0.2	1.0	$y = 2.853e^{+004}x - 3.643e^{+003}$	0.998 7
残杀威	0.2	1.0	$y = 3.226e^{+005}x + 1.175e^{+004}$	0.990 1	对硫磷	0.4	2.0	$y = 2.700e^{+004}x - 3.052e^{+003}$	0.998 7
			$y = 9.154e^{+004}x - 7.312e^{+003}$	0.993 6	水胺硫磷	0.4	2.0	$y = 2.628e^{+004}x - 2.286e^{+003}$	0.998 1
异丙威	0.1	0.5	$y = 1.078e^{+005}x + 3.182e^{+003}$	0.997 0	P. P-DDE	0.2	1.0	$y = 5.258e^{+004}x + 8.969e^{+003}$	0.993 6
			$y = 2.973e^{+005}x - 2.533e^{+004}$	0.999 2	丙溴磷	1.0	5.0	$y = 1.138e^{+004}x - 6.233e^{+002}$	0.999 5
敌敌畏	0.2	1.0	$y = 1.651e^{+005}x - 2.321e^{+004}$	0.995 5	杀扑磷	0.2	1.0	$y = 1.134e^{+004}x - 5.273e^{+002}$	0.999 1
克百威	0.2	1.0	$y = 7.473e^{+004}x + 9.494e^{+002}$	0.998 4	O. P-DDT	0.2	1.0	$y = 1.296e^{+005}x - 6.766e^{+003}$	0.998 5
甲胺磷	3.0	15.0	$y = 2.233e^{+004}x - 2.800e^{+003}$	0.996 5	P. P-DDT	0.4	2.0	$y = 3.036e^{+004}x - 5.142e^{+003}$	0.996 9
速灭威	2.0	12.0	$y = 1.371e^{+005}x - 2.141e^{+004}$	0.996 7	P. P-DDD	0.2	1.0	$y = 7.101e^{+004}x - 1.988e^{+003}$	0.998 0
乙酰甲胺磷	3.0	15.0	$y = 1.162e^{+005}x - 6.508e^{+003}$	0.991 4	乙硫磷	0.2	1.0	$y = 3.938e^{+003}x - 7.846e^{+002}$	0.996 2
甲萘威	0.4	2.0	$y = 2.929e^{+004}x - 7.681e^{+002}$	0.997 4	硫丹	0.4	2.0	$y = 4.321e^{+003}x - 1.023e^{+001}$	0.998 4
灭线磷	0.2	1.0	$y = 5.733e^{+004}x - 3.218e^{+003}$	0.995 6	联苯菊酯	0.2	1.0	$y = 2.302e^{+003}x + 7.983e^{+001}$	0.997 5
仲丁威	0.2	1.0	$y = 7.973e^{+004}x - 8.006e^{+002}$	0.993 6	三唑磷	0.2	1.0	$y = 6.102e^{+004}x - 1.222e^{+004}$	0.997 3
甲拌磷	0.4	2.0	$y = 4.114e^{+004}x - 6.425e^{+003}$	0.996 1	甲氧菊酯	1.0	5.0	$y = 6.244e^{+004}x - 8.248e^{+003}$	0.998 1
α -六六六	0.4	2.0	$y = 3.189e^{+004}x + 8.304e^{+002}$	0.994 7	亚胺硫磷	1.0	5.0	$y = 5.461e^{+004}x - 5.386e^{+003}$	0.989 0
氧化乐果	3.0	15.0	$y = 2.291e^{+003}x - 2.382e^{+002}$	0.997 2	氟氯氰菊酯	0.4	2.0	$y = 1.966e^{+003}x - 1.581e^{+002}$	0.997 6
γ -六六六	0.2	1.0	$y = 3.745e^{+004}x - 2.822e^{+003}$	0.999 8				$y = 6.582e^{+003}x - 3.770e^{+002}$	0.996 4
乙拌磷	0.4	2.0	$y = 1.888e^{+005}x - 1.930e^{+004}$	0.997 7	氯菊酯	0.2	1.0	$y = 1.404e^{+004}x + 3.330e^{+002}$	0.989 2
氯唑磷	0.4	2.0	$y = 6.793e^{+002}x - 3.143e^{+001}$	0.997 8				$y = 1.712e^{+004}x + 4.233e^{+002}$	0.991 0
抗蚜威	0.2	1.0	$y = 3.247e^{+005}x - 4.156e^{+004}$	0.995 1	伏杀硫磷	0.4	2.0	$y = 3.222e^{+004}x - 4.970e^{+003}$	0.998 4
久效磷	1.0	5.0	$y = 3.602e^{+005}x - 5.982e^{+004}$	0.996 8	氟氯氰菊酯	0.8	4.0	$y = 1.993e^{+003}x + 5.054e^{+001}$	0.997 9
乐果	0.4	2.0	$y = 6.392e^{+004}x - 8.005e^{+003}$	0.996 6				$y = 8.753e^{+002}x + 4.859e^{+001}$	0.998 4
甲基毒死蜱	0.2	1.0	$y = 1.477e^{+005}x - 7.334e^{+003}$	0.996 2	氯氰菊酯	0.8	4.0	$y = 1.081e^{+003}x - 4.519e^{+001}$	0.995 1
β -六六六	0.2	1.0	$y = 8.295e^{+004}x + 1.601e^{+003}$	0.997 5				$y = 2.301e^{+003}x + 8.288e^{+001}$	0.997 4
毒死蜱	0.2	1.0	$y = 5.737e^{+004}x - 6.649e^{+003}$	0.999 7				$y = 1.227e^{+003}x - 6.875e^{+001}$	0.990 8
甲基对硫磷	0.4	2.0	$y = 2.833e^{+004}x - 1.288e^{+003}$	0.998 5				$y = 1.136e^{+003}x - 7.155e^{+001}$	0.992 3
三氯杀螨醇	0.4	2.0	$y = 1.932e^{+005}x - 2.044e^{+004}$	0.997 6	氰戊菊酯	0.8	4.0	$y = 6.100e^{+003}x - 7.592e^{+002}$	0.999 1
δ -六六六	0.4	2.0	$y = 3.835e^{+004}x - 2.659e^{+003}$	0.992 1				$y = 2.290e^{+003}x - 1.436e^{+002}$	0.996 8
马拉硫磷	0.4	2.0	$y = 8.886e^{+004}x - 1.442e^{+003}$	0.990 7	溴氰菊酯	0.8	4.0	$y = 2.610e^{+003}x - 2.103e^{+002}$	0.995 1

注:残杀威、异丙威、氟氯氰菊酯、氯菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯含有多个同分异构体,表中列出了不同同分异构体线性方程及相关系数

酮的提取率更好一些,因此本次试验干性样品选用丙酮作为提取剂而新鲜样品用乙腈作为提取剂。

2.4 提取次数的选择

配制浓度分别为 8 和 80 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的两个加标样品,分别用乙腈进行 3 次提取,每次超声 30 min 和振荡 30 min,过滤、分离完全提取液后再进行下一次提取。将每一次的提取液分别进行上机测定含量。试验表明,两个浓度组中第一次提取的效率均 >95%,而第二次提取的效率均 <5%,第三次提取几乎未能检出待测农药。在实际试验中,考虑到合并两次提取液时浓缩、净化、定容等过多的操作会带来更大的试验误差、花费更多的时间,而且 95% 的提取效率已基本能够满足测定需求,所以本文选择提取 1 次。

2.5 仪器色谱条件的确定

选用 DB-1701 毛细管柱,设定程序升温,对各种农药的单个标准和 49 种农药混合标准物质分别进行气相色谱-质谱全扫描,分别得到各单个标准的

色谱峰和农药混合标准物质的总离子流图。通过将总离子流图中各个农药色谱峰与各单个标准色谱峰的保留时间及质谱图对比,结合仪器谱库中的标准谱图,确定各种农药保留时间以及其在气相色谱-质谱选择离子扫描中的监测离子和采集时间。各组分农药及同分异构体的特征碎片监测离子和定量离子以及保留时间见表 2。49 种农药混合标准物质(均为 1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$)的气相色谱-质谱选择离子色谱图见图 1。

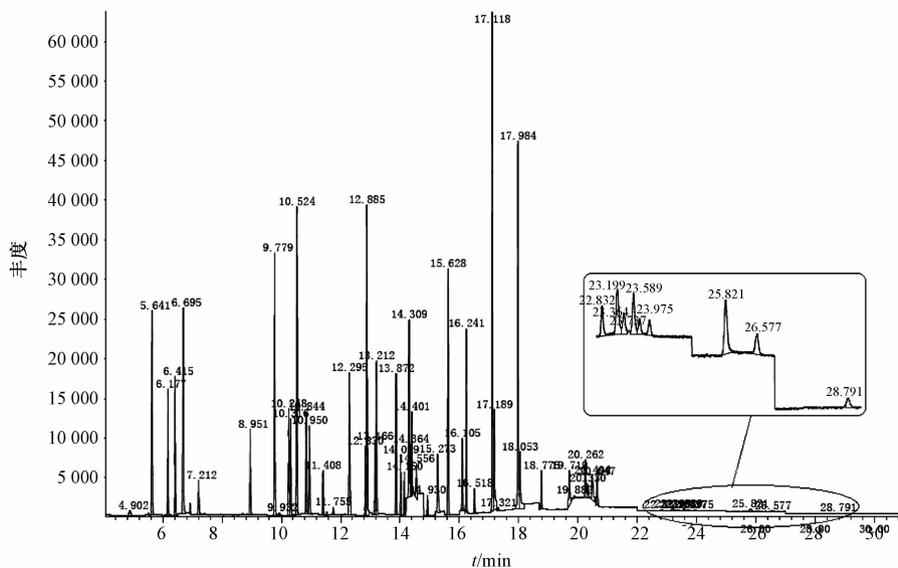
2.6 实际样品的检测

采用本研究建立的方法对在西安、商洛和汉中农贸市场购买的 74 份食用菌中和 22 份生姜进行了分析测定,其中,干食用菌中检出了甲氧菊酯、毒死蜱和三唑磷,鲜食用菌检出了仲丁威、联苯菊酯、氧化乐果和氟氯氰菊酯。生姜中检出的农药有 α -六六六、 β -六六六和 δ -六六六,详见表 3。

表2 49种农药及同分异构体的保留时间和特征离子

Table 2 Retain time and characteristic ions of 49 pesticide residues

化合物	保留时间 /min	定量离子 /(m/z)	定性离子 /(m/z)	化合物	保留时间 /min	定量离子 /(m/z)	定性离子 /(m/z)	化合物	保留时间 /min	定量离子 /(m/z)	定性离子 /(m/z)
灭多威	4.902	58	88,105	久效磷	12.885	127	192,223,164	硫丹	17.321	265	339,323
残杀威1	5.641	110	152,81	乐果	13.166	87	93,229,143	联苯菊酯	17.984	181	166,165
异丙威1	6.177	121	136,193	甲基毒死蜱	13.212	286	288,197	三唑磷	18.053	161	172,257
敌敌畏	6.415	109	185,220	β -六六六	13.872	181	183,219,217	甲氰菊酯	18.775	181	265,349
克百威	6.695	164	149,221	毒死蜱	14.029	314	258,286	亚胺硫磷	19.719	160	161,317
甲胺磷	7.212	94	141,126,111	甲基对硫磷	14.150	109	125,263	氟氰菊酯1	19.884	181	197,141
速灭威	8.951	108	77,165	三氯杀螨醇	14.309	139	141,250	氟氰菊酯2	20.262	181	197,141
异丙威2	9.779	121	136,193	δ -六六六	14.364	181	183,219,254	氯菊酯1	20.330	183	184,255
乙酰甲胺磷	9.932	136	94,142	马拉硫磷	14.401	173	158,143	伏杀硫磷	20.494	182	367,154
甲萘威	10.248	144	115,201	杀螟硫磷	14.556	277	260,269,247	氯菊酯2	20.647	183	184,255
灭线磷	10.316	158	139,126,200	对硫磷	14.930	291	186,235,263	氟氯菊酯1	22.832	206	199,72
仲丁威	10.524	121	150,107	水胺硫磷	15.272	136	121,230,289	氯氰菊酯1	23.199	181	180,152
残杀威2	10.844	110	152,81	P. P-DDE	15.628	246	318,316,248	氟氯菊酯2	23.364	206	199,72
甲拌磷	10.950	121	260,231,153	丙溴磷	16.105	339	374,297	氯氰菊酯2	23.589	181	180,152
α -六六六	11.408	183	219,221,254	杀扑磷	16.125	145	125,193	氯氰菊酯3	23.737	181	180,152
氧化乐果	11.755	156	110,126,141	O. P-DDT	16.241	235	237,165,199	氯氰菊酯4	23.975	181	180,152
乙拌磷	12.252	88	274,186	P. P-DDT	16.518	235	237,165,199	氰戊菊酯1	25.821	167	225,181
γ -六六六	12.284	219	181,183,217	P. P-DDD	17.118	235	237,165,199	氰戊菊酯2	26.577	167	225,181
氯唑磷	12.781	161	257,172	乙硫磷	17.189	231	384,199	溴氰菊酯	28.791	181	172,174
抗蚜威	12.830	166	238,72								



注:色谱峰:4.902 min:灭多威;5.641 min:残杀威1;6.177 min:异丙威1;6.415 min:敌敌畏;6.695 min:克百威;7.212 min:甲胺磷;8.951 min:速灭威;9.779 min:异丙威2;9.932 min:乙酰甲胺磷;10.248 min:甲萘威;10.316 min:灭线磷;10.524 min:仲丁威;10.844 min:残杀威2;10.950 min:甲拌磷;11.408 min: α -六六六;11.755 min:氧化乐果;12.252 min: γ -六六六;12.284 min:乙拌磷;12.781 min:氯唑磷;12.830 min:抗蚜威;12.885 min:久效磷;13.166 min:乐果;13.212 min:甲基毒死蜱;13.872 min: β -六六六;14.029 min:毒死蜱;14.150 min:甲基对硫磷;14.309 min:三氯杀螨醇;14.364 min: δ -六六六;14.401 min:马拉硫磷;14.556 min:杀螟硫磷;14.930 min:对硫磷;15.272 min:水胺硫磷;15.628 min:P. P-DDE;16.105 min:丙溴磷;16.125 min:杀扑磷;16.241 min:O. P-DDT;16.518 min:P. P-DDT;17.118 min:P. P-DDD;17.189 min:乙硫磷;17.321 min:硫丹;17.984 min:联苯菊酯;18.053 min:三唑磷;18.775 min:甲氰菊酯;19.719 min:亚胺硫磷;19.884 min:氟氰菊酯1;20.262 min:氟氰菊酯2;20.330 min:氯菊酯1;20.494 min:伏杀硫磷;20.647 min:氯菊酯2;22.832 min:氟氯菊酯1;23.199 min:氯氰菊酯1;23.364 min:氟氯菊酯2;23.589 min:氯氰菊酯2;23.737 min:氯氰菊酯3;23.975 min:氯氰菊酯4;25.821 min:氰戊菊酯1;26.577 min:氰戊菊酯2;28.791 min:溴氰菊酯

图1 49种农药混合标准色谱图

Figure 1 Selective ion chromatogram of 49 pesticide residues

表3 食用菌与生姜中的农药检出率及检出浓度

Table 3 Concentration and positive rate of pesticide residues in mushroom and ginger

序号	样品种类	样品份数	检出份数	农药浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出农药
1	干木耳	9	1	56.0	甲氧菊酯
2	干香菇	13	0	ND	ND
3	干茶树菇	1	1	10.0	毒死蜱
4	干银耳	7	1	7.1	三唑磷
5	平菇	9	1	4.0	联苯菊酯
6	香菇	13	1	2.4	仲丁威
7	茶树菇	2	1	72.9	氯氟氰菊酯
8	花菇	1	0	ND	ND
9	蘑菇	3	1	18 820.0	氧化乐果
10	金针菇	5	0	297.0	氯氟氰菊酯
11	杏鲍菇	3	0	ND	ND
12	海鲜菇	2	0	ND	ND
13	姬菇	1	1	1.6	联苯菊酯
14	木耳	2	0	ND	ND
15	银针菇	1	0	ND	ND
16	凤尾菇	1	0	ND	ND
17	鸡腿菇	2	0	ND	ND
18	生姜	22	6	95.30 ~ 136.9 3.20 ~ 44.0 174.5	α -六六六 β -六六六 δ -六六六

注:ND为未检出

3 结论

本文建立一种采用乙腈和丙酮提取, CARB/ NH_2 固相萃取柱对提取液进行净化, 气相色谱质谱联用法进行分析测定的快速测定食用菌与生姜中的49种农药残留的方法。试验结果表明, 本方法操作简单、迅速、灵敏度高、重现性好, 49种农药均可以很好地被分离, 完全适用于鲜食用菌及生姜中多种

农药的同时测定。通过对74份食用菌和22份生姜的监测发现, 在食用菌中拟除虫菊酯类农药的检出频次较高, 而生姜中则有农药六六六被检出。

参考文献

- [1] 黄琼辉. 国内外农药残留检测技术研究进展和发展方向[J]. 福建农业学报, 2008, 23(2): 218-222.
- [2] 万郑凯, 何娟, 康长安, 等. 气相色谱-质谱联用在农药残留检测方面的应用进展[J]. 分析测试技术与仪器, 2006, 12(1): 51-58.
- [3] 傅强, 杨仁斌, 刘双双, 等. 气相色谱法检测茶饮料中4种残留农药[J]. 中国食品卫生杂志, 2012, 24(5): 435-437.
- [4] 李晓晶, 于鸿, 贺小平, 等. 固相萃取结合气相色谱法测定茶叶中三氯杀螨醇和拟除虫菊酯类农药残留[J]. 中国食品卫生杂志, 2011, 23(4): 326-329.
- [5] Bidari A, Ganjali M R, Norouzi P, et al. Sample preparation method for the analysis of some organophosphorus pesticides residues in tomato by ultrasound-assisted solvent extraction followed by dispersive liquid-liquid microextraction [J]. Food Chem, 2011, 126: 1840-1844.
- [6] Cervera M I, Portoles T, Pitarch E, et al. Application of gas chromatography time-of-flight mass spectrometry for target and non-target analysis of pesticide residues in fruits and vegetables [J]. J Chromatogr A, 2012, 1244: 168-177.
- [7] 王明泰, 牟峻, 吴剑, 等. 蔬菜及水果中77种有机磷和氨基甲酸酯农药残留量检测技术研究[J]. 食品科学, 2007, 28(3): 247-253.
- [8] Satpathya G, Tyagi Y K, Gupta R K. A novel optimised and validated method for analysis of multi-residues of pesticides in fruits and vegetables by microwave assisted extraction (MAE)-dispersive solid-phase extraction (d-SPE)-retention time locked (RTL)-gas chromatography-mass spectrometry with deconvolution reporting software (DRS)[J]. Food Chem, 2011, 127: 1300-1308.

· 公告 ·

质检总局关于加强进口婴幼儿配方乳粉管理的公告

2013年第133号

为贯彻落实国务院关于进一步加强婴幼儿乳粉质量安全工作的部署, 现就有关要求公告如下。

一、本公告所称婴幼儿配方乳粉指婴儿配方乳粉、较大婴儿和幼儿配方乳粉。

二、对华出口婴幼儿配方乳粉的境外生产企业应按照《进出口乳品检验检疫监督管理办法》(质检总局令第152号)、《进口食品境外生产企业注册管理规定》(质检总局令第145号)及《质检总局关于公布〈进口食品境外生产企业注册实施目录〉的公告》(质检总局公告2013年第62号)的规定, 办理注册。自2014年5月1日起, 未经注册的境外生产企业的婴幼儿配方乳粉不允许进口。

三、进口婴幼儿配方乳粉, 其报检日期到保质期截止日不足3个月的, 不予进口。

四、严禁进口大包装婴幼儿配方乳粉到境内分装, 进口的婴幼儿配方乳粉必须已罐装在向消费者出售的最小零售包装中。

五、自2014年4月1日起, 进口婴幼儿配方乳粉的中文标签必须在入境前已直接印制在最小销售包装上, 不得在境内加贴。产品包装上无中文标签或者中文标签不符合中国法律法规和食品安全国家标准的, 一律按不合格产品做退货或销毁处理。

除另有说明外, 本公告之各项要求自发布之日起实施。

质检总局

二〇一三年九月二十三日