

## 实验技术与方法

分散固相萃取-分散液液微萃取-气相色谱-质谱联用法测定  
中草药类保健食品中29种有机磷农药残留马妍<sup>1</sup>, 陈頔<sup>1</sup>, 陈曦<sup>1</sup>, 刘婷婷<sup>1</sup>, 李琴<sup>2,3</sup>

- (1. 中国疾病预防控制中心营养与健康所 卫计委微量元素营养重点实验室, 北京 100050;  
2. 中国环境科学研究院 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012;  
3. 中国环境科学研究院环境标准研究所, 北京 100012)

**摘要:**目的 建立测定中草药类保健食品中有机磷农药残留的分散固相萃取-分散液液微萃取-气相色谱-质谱联用法。方法 样品经含0.5%甲酸的乙腈超声提取, 上清液经含无水硫酸镁、N-丙基乙二胺(PSA)、C18的分散固相萃取管(d-SPE)净化后, 采用分散液液微萃取(DLLME)步骤, 用氯仿萃取、浓缩目标化合物。结果 在最优条件下, 线性范围为0.05~1.00 μg/ml, 线性相关系数在0.999以上, 检出限(LOD)为0.3~3.0 μg/kg, 29种有机磷农药的平均加标回收率在70.3%~107.5%之间, 相对标准偏差均<10%。结论 该方法具有简便快速、准确灵敏、萃取效率高等特点, 可用于中草药类保健食品中有机磷农药残留的检测。

**关键词:**分散固相萃取; 分散液液微萃取; 气相色谱-质谱; 有机磷农药; 保健食品; 中草药; 食品污染物; 测定  
中图分类号: R155 文献标识码: A 文章编号: 1004-8456(2017)05-0556-05

DOI: 10.13590/j.cjfh.2017.05.007

### Determination of 29 organophosphorus pesticide residues in health food from Chinese herbal medicines by dispersive solid phase extraction and dispersive liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry

MA Yan<sup>1</sup>, CHEN Di<sup>1</sup>, CHEN Xi<sup>1</sup>, LIU Ting-ting<sup>1</sup>, LI Qin<sup>2,3</sup>

- (1. Key Laboratory of Trace Element Nutrition, National Institute for Nutrition and Health China CDC, Beijing 100050, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. Environmental Standards Institute, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

**Abstract: Objective** To establish a method for the determination of pesticide residues in health food made from Chinese herbal medicines by dispersive solid phase extraction and dispersive liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry. **Methods** The samples were ultrasonic extracted by acetonitrile containing 0.5% formic acid. The supernatant was purified by dispersive solid phase extraction (d-SPE) extraction tube with anhydrous magnesium sulfate, N-propyl ethylenediamine (PSA) and C18, and then the target compounds were extracted and concentrated by the method of dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME). **Results** Under optimal conditions, the linear range was 0.05-1.00 μg/ml, the linear correlation coefficient was above 0.999, the limit of detection was 0.3-3.0 μg/kg, the average recoveries of 29 kinds of pesticides were between 70.3% and 107.5%, and the relative standard deviation was less than 10%. **Conclusion** The method was simple, rapid, accurate and sensitive, and it could be used for the detection of organophosphorus pesticide residues in health food made from Chinese herbal medicines.

**Key words:** Dispersive solid phase extraction; dispersive liquid-liquid microextraction; gas chromatography-mass spectrometry; organophosphorus pesticides; health food; Chinese herbal medicine; food contaminants; determination

收稿日期: 2017-06-23

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金资助项目(31400097)

作者简介: 马妍 女 助理研究员 研究方向为营养与食品安全

E-mail: mayan\_556@163.com

通信作者: 李琴 女 研究员 研究方向为环境与健康

E-mail: liqin529luck@163.com

欧盟食品安全委员会<sup>[1]</sup>、国际食品法典委员会(Codex 标准)<sup>[2]</sup>和我国 GB 2763—2016《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》<sup>[3]</sup>, 严格规定了农牧产品中农药最大残留限量(maximum residue limits, MRLs), 但是药用植物农药残留限量相关标准缺失严重。由于农药的广泛使用和长期使用, 药

用植物等原料中的农药残留不可避免。《中华人民共和国药典》2015 版<sup>[4]</sup>中明确提出,农药残留是影响中药材安全性的主要风险因素之一。2015 版药典对黄芪、西洋参、人参等 6 个中药品种制定了有机氯农药(organochloride pesticides, OCPs)残留限量标准,并增订了药材、饮片及制剂中部分农药多残留质谱测定法,包括气相色谱-串联质谱法同时测定 74 种农药残留,其中含 11 种有机磷农药,目前药典中尚无植物类中药有机磷农药残留规定或限量。中草药保健食品原材料主要以药食同源的中药材、植物提取物为主,一些加工过程,如浓缩、干燥、精油提炼等,可能会导致农药残留水平升高,还可能导致某些农药成分发生变化,产生毒性更高的代谢产物<sup>[5]</sup>,因此,为了避免中草药保健食品中农药超标、农药联合毒性对人体造成伤害,加强中草药保健食品农药残留监管及风险评估的力度,建立一套快速、简便、灵敏的检测方法十分必要。

目前,农药残留的前处理方法主要有液液萃取法<sup>[6]</sup>、QuEChERS 法<sup>[7]</sup>、固相萃取法<sup>[8]</sup>、基质固相分散法<sup>[9]</sup>等,其中分散液液微萃取(DLLME)法是近年来发展迅速的样品前处理技术,具有操作简便、富集倍数高、快速,尤其是有机溶剂用量少等优点,已经逐步在农药残留领域应用<sup>[10-12]</sup>。在 DLLME 法萃取程序中,微量萃取剂在分散剂作用下与水溶液形成三相乳浊液体系,离心后萃取剂集中到最下层。在三相分配平衡过程中,萃取剂形成了细小的分散液滴,增大了与分析物的接触面积,能够快速有效达到分配平衡,完成萃取。本试验以中草药保健食品常见的 3 种剂型(片剂、硬胶囊剂和液体制剂)作为研究基质,采用分散固相萃取(d-SPE)和 DLLME 法联用的前处理技术,结合气相色谱-质谱(GC-MS)法同时测定了中草药类保健食品中 29 种农药残留。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 样品来源

15 份中草药保健食品均购自北京市药店,其中液体制剂(口服液)5 份,固体制剂(含片剂、硬胶囊剂)10 份。

#### 1.1.2 主要仪器与试剂

Thermo 1300-TSQ8000 Evo 气相色谱-质谱联用仪(美国 Thermo)、离心机、涡旋振荡器、氮吹仪、电热恒温水浴锅、干式恒温混匀仪、Milli-Q Reference 型超纯水机、商品化 12 ml PSA/C18 净化管[美国色谱科,填料为 150 mg *N*-丙基乙二胺(PSA)、150 mg C18、900 mg 无水硫酸镁]。

29 种农药对照品均购自德国 Dr. Ehrensotrofer, 标准品用丙酮配制成 1 000  $\mu\text{g}/\text{ml}$  的储备液,于 4  $^{\circ}\text{C}$  冰箱中避光保存。四氯化碳、氯苯、氯仿、乙腈、丙酮、氯化钠、无水硫酸钠均为分析纯,试验用水为超纯水。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 标准溶液的配制

分别吸取 29 种农药 1 000  $\mu\text{g}/\text{ml}$  的储备液 1.00 ml 置于同一 50 ml 容量瓶中,配制成质量浓度为 20.0  $\mu\text{g}/\text{ml}$  的混合标准液。之后用不含有目标化合物的样品溶液稀释成质量浓度为 1.0  $\mu\text{g}/\text{ml}$  的混合标准液,并逐步配制成 0.00、0.05、0.10、0.25、0.50、1.00  $\mu\text{g}/\text{ml}$  的标准曲线系列溶液。

#### 1.2.2 样品前处理

片剂、硬胶囊剂保健食品提取:称取粉碎样品 2.0 g(片剂去外层辅料、胶囊去壳),置于 50 ml 离心管中,加入 5 ml 水和 10 ml 含 0.5% 甲酸的乙腈溶液,涡旋混合 2 min,在混匀仪上振摇 15 min 后,加入 NaCl 约 2.5 g,继续振摇 5 min,8 000 r/min 离心 5 min。转移上清液至 d-SPE 管。

液体制剂保健食品提取:称取 10.0 g 样品溶液,置于 50 ml 离心管中,加入 10 ml 含 0.5% 甲酸的乙腈溶液,涡旋混合 2 min,在混匀仪上振摇 15 min 后,加入 NaCl 约 3.5 g,继续振摇 5 min,8 000 r/min 离心 5 min。转移上清液至 d-SPE 管。

d-SPE 净化:取 6.5 ml 上清液加到商品化 12 ml PSA/C18 净化管中净化,涡旋振荡混合 1 min,8 000 r/min 离心 5 min。取净化好上清液 5 ml 到 10 ml 螺口锥型离心管中,室温水浴通氮气吹至约余半滴大小,在通风橱内将余下的溶剂挥发至近干。

DLLME 法萃取:向含有浓缩样品的 10 ml 离心管中加入 5 ml 28  $^{\circ}\text{C}$  超纯水,涡旋振荡 30 s 后,用微量注射器在离心管底部迅速注入氯仿 52  $\mu\text{l}$ 、丙酮 88  $\mu\text{l}$ ,之后 28  $^{\circ}\text{C}$  恒温混匀 2 min,形成均匀的乳浊液,于 8 000 r/min 离心 5 min。用微量注射器将沉淀相转移至含 150  $\mu\text{l}$  锥形微量内插管的样品瓶中,供 GC-MS 分析检测。

#### 1.2.3 仪器条件

色谱:毛细管色谱柱 TG-5MS(30 m  $\times$  0.25 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ ) 配置 5 m 脱活保护柱;高纯氮(99.999%),流速梯度 1.2 ml/min 保持 30 min,之后 3 ml/min 保持 7.2 min;进样模式:程序升温气化(PTV)进样口,不分流反吹进样,不分流时间 2.0 min,吹扫流量 5.0 ml/min;传输压力:210 kPa;进样口初始温度 75  $^{\circ}\text{C}$ ,进样后以 2.5  $^{\circ}\text{C}/\text{s}$  快速升至 300  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 3.0 min,进样净化阶段再以

14.5 °C/s 快速升至 330 °C, 保持 20.0 min; 色谱柱升温程序: 90 °C 保持 5 min, 然后以 25 °C/min 升至 180 °C, 以 5 °C/min 升至 280 °C, 再以 10 °C/min 升至 300 °C, 保持 5 min。进样体积 1  $\mu$ l。

质谱: 传输线温度 250 °C, 离子源温度 300 °C; 电离方式: 电子轰击电离源 (EI); 电离能量 70 eV; 溶剂延迟 6.5 min。保留时间和选择离子见表 1。

表 1 29 种有机磷农药的保留时间和定性、定量离子

Table 1 Retention time and MS parameters for the target compounds

| 出峰顺序 | 化合物    | 英文名称                 | 保留时间 /min | 定量离子 $m/z$ | 定性离子 $m/z$ |
|------|--------|----------------------|-----------|------------|------------|
| 1    | 敌敌畏    | Dichlorvos           | 7.96      | 109        | 79, 185    |
| 2    | 速灭磷    | Mevinphos            | 9.34      | 127        | 109, 192   |
| 3    | 氯甲磷    | Chlormephos          | 9.87      | 125        | 93, 208    |
| 4    | 灭线磷    | Ethoprophos          | 11.06     | 158        | 97, 139    |
| 5    | 蔬果磷    | Salithion            | 11.44     | 216        | 78, 153    |
| 6    | 硫线磷    | Cadusafos            | 11.58     | 159        | 158, 57    |
| 7    | 甲拌磷    | Phorate              | 12.00     | 75         | 121, 97    |
| 8    | 乐果     | Dimethoate           | 12.06     | 87         | 93, 125    |
| 9    | 杀螟腈    | Cyanophos            | 12.54     | 109        | 125, 243   |
| 10   | 地虫硫磷   | Fonofos              | 12.63     | 109        | 137, 246   |
| 11   | 二嗪农    | Diazinon             | 12.75     | 137        | 179, 152   |
| 12   | 氯唑磷    | Isazofos             | 13.07     | 161        | 119, 62    |
| 13   | 乙嘧硫磷   | Etrimfos             | 13.11     | 292        | 153, 181   |
| 14   | 除线磷    | Dichlofenthion       | 13.68     | 97         | 223, 162   |
| 15   | 磷胺     | Phosphamidon         | 13.78     | 127        | 72, 109    |
| 16   | 甲基毒死蜱  | chlorpyrifos-methyl  | 13.95     | 286        | 79, 125    |
| 17   | 甲基立枯磷  | Tolclofos-methyl     | 14.07     | 267        | 125, 265   |
| 18   | 甲基嘧啶磷  | Pirimiphos methyl    | 14.66     | 125        | 276, 290   |
| 19   | 马拉硫磷   | Malathion            | 14.84     | 125        | 93, 127    |
| 20   | 毒死蜱    | Chlorpyrifos         | 15.23     | 97         | 197, 199   |
| 21   | 噻唑磷 I  | Fosthiazate-1        | 15.76     | 97         | 126, 195   |
| 22   | 噻唑磷 II | Fosthiazate-2        | 15.84     | 97         | 195, 126   |
| 23   | 异柳磷    | Isofenphos           | 16.42     | 58         | 121, 213   |
| 24   | 啶硫磷    | Quinalphos           | 16.52     | 146        | 129, 156   |
| 25   | 杀扑磷    | Methidathion         | 16.94     | 145        | 85, 93     |
| 26   | 砒拌磷    | Disulfoton-sulfoxide | 17.27     | 109        | 329, 79    |
| 27   | 丁胺磷    | Butamifos            | 17.62     | 96         | 200, 202   |
| 28   | 丙硫磷    | Prothiophos          | 17.79     | 113        | 162, 267   |
| 29   | 丙溴磷    | Profenofos           | 17.92     | 97         | 208, 139   |

## 2 结果与分析

### 2.1 DLLME 法萃取条件优化

#### 2.1.1 分散剂与萃取剂的选择

选择合适的萃取溶剂是影响 DLLME 法萃取效果的重要因素之一, 萃取溶剂应与目标化合物满足极性“相似相容”原理, 同时对样品中干扰物质的溶解度尽量低, 减少基质效应。萃取溶剂还应选择不溶于水且密度大于水的溶剂, 在离心后能沉积到下层, 如一些氯代烃类。本试验采用经 d-SPE 净化的保健食

品样品水溶液 5 ml, 添加混合标准样品至浓度为 0.5  $\mu$ g/ml, 分别对 50  $\mu$ l 不同萃取剂四氯化碳、氯苯、氯仿进行回收率考察; 并用 0.5  $\mu$ g/ml 的溶剂混合标准样品对基质效应进行了考察。结果表明, 氯仿具有最好的萃取效果, 回收率较高且稳定, 色谱峰形好; 四氯化碳的萃取效率最差; 采用氯苯萃取时, 磷胺极性较强农药回收率偏低。

分散剂要求既溶于水又溶于萃取剂, 能与水、萃取剂构成微小液滴的三相乳化体系。试验比较了乙腈与丙酮的分散效果, 发现两者均可以与氯仿、水溶液形成均匀的乳化体系, 丙酮做分散剂时氯仿萃取液中的基质效应较小。这可能是由于丙酮与氯仿极性更相近, 转移了氯仿中的部分杂质。本试验最终选择丙酮作分散剂, 将 d-SPE 与 DLLME 法有效结合, 使 DLLME 法可以应用于基质复杂样品前处理中。

#### 2.1.2 氯化钠用量、混匀时间、pH 的选择

氯化钠常用来调节样品溶液的离子强度, 从而影响待测物在水相中的溶解度。本试验考察了 DLLME 法萃取程序中氯化钠用量分别为 0.3 ~ 1.5 g 时对保健食品农药残留平均回收率的影响, 试验结果表明, 若增加氯化钠浓度, 富集倍数和回收率均明显降低。显示出随着离子强度的增加, 水与有机溶剂互溶减小, 难以形成均匀微小液滴的三相乳浊体系, 使得沉积相体积增加、萃取效率降低, 因此本试验选择不加氯化钠。

考察了恒温时混匀萃取平衡时间分别为 1.0 ~ 5.0 min 时对萃取效率的影响。结果表明, 当混匀时间 > 1.5 min 时, 萃取效率达到稳定状态, 最终选择混匀时间为 2 min。

在提取时加入酸化乙腈, 可以增加目标化合物在乙腈中的稳定性, 提高提取率。弱酸性环境也会增加一些带酸性基团 (如羧基、酰胺基、醚基等) 有机磷农药在乙腈中的溶解度。pH 降低时, 电离平衡向中性分子方向移动, 而中性分子比离子化分子在有机相中的溶解性更好, 更容易转移到萃取剂中, 萃取率相对更高。为了选择合适的样品溶液 pH 值, 本试验考察了加入不同酸度乙腈 (分别含 0% 甲酸、0.5% 甲酸、1% 甲酸) 时的萃取率。结果表明, 使用含 0.5% 甲酸的乙腈提取保健食品样品时, 获得的萃取率最高。

#### 2.1.3 DLLME 法萃取的响应面试验设计、模型及优化方案

根据单因素试验结果, 本试验采用 Design-Expert 8.0.6 软件对选择分散剂体积 (A)、萃取剂体积 (B) 和萃取温度 (C) 等因素进行响应面 (response

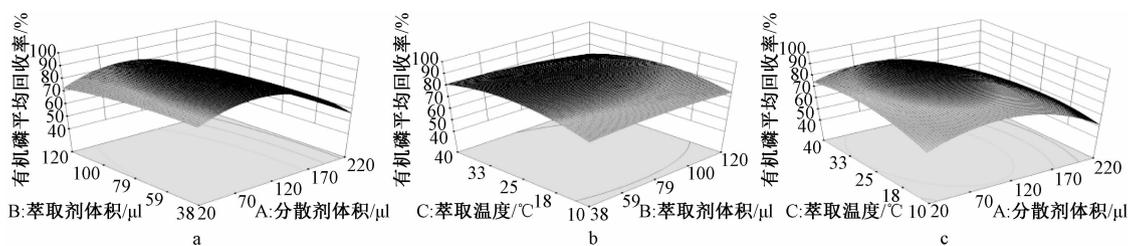
surface) 优化,以保健食品中农药的平均回收率为评价指标,建立高效的试验模型。按照中心组合设计(central composite design)原理,每因素设 5 水平,分别用代码值  $-\alpha$ 、 $-1$ 、 $0$ 、 $1$ 、 $\alpha$  表示,因素水平见表 2。得到的拟合方程差异有统计学意义( $r = 0.91$ ,  $P < 0.05$ ),因素 A、B、C 对综合评分(平均回收率)的影响见效应面图 1。由此可知,在 3 个因素的互相作用下,分散剂丙酮对综合萃取效率的影响较大,回收率随着分散剂丙酮的用量增大而增大,但在达到  $88 \mu\text{l}$  之后,若继续提高参数,回收率反而下降。温度对萃取效率的影响基本呈二次函数关系,在  $27.0 \sim 29.0 \text{ }^\circ\text{C}$  时达到最大。萃取剂体积主要影响化合物的富集倍数,体积越小萃取效率越高,但体

积过小时,基质效应较高、重现性变差,且不适于分析仪器的自动进样。结合实际应用,最终确定萃取优化条件为温度  $28 \text{ }^\circ\text{C}$ 、分散剂丙酮体积  $88 \mu\text{l}$ 、萃取剂氯仿体积  $52 \mu\text{l}$ 。

表 2 因素水平

Table 2 Factor levels

| 代码值       | 水平    | 因素                          |                             |                               |
|-----------|-------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
|           |       | 分散剂体积<br>(A)/ $\mu\text{l}$ | 萃取剂体积<br>(B)/ $\mu\text{l}$ | 萃取温度<br>(C)/ $^\circ\text{C}$ |
| $-\alpha$ | -1.68 | 20                          | 10                          | 0                             |
| -1        | -1    | 61                          | 38                          | 10                            |
| 0         | 0     | 120                         | 79                          | 25                            |
| 1         | 1     | 179                         | 120                         | 40                            |
| $\alpha$  | 1.68  | 220                         | 148                         | 50                            |



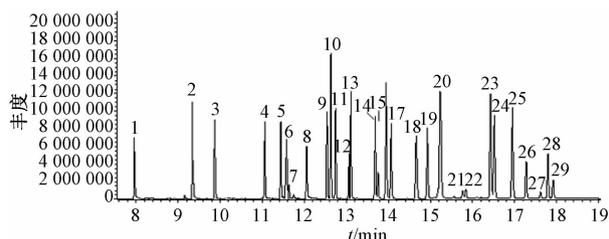
注:a、b、c 分别表示分散剂体积(A)和萃取剂体积(B)、萃取剂体积(B)和萃取温度(C)、分散剂体积(A)和萃取温度(C)的交互作用对有机磷平均回收率的影响

图 1 保健食品有机磷农药平均回收率的响应面分析

Figure 1 Response surface analysis of average recovery rate of organophosphorus pesticides in Chinese herbal medicines health food

## 2.2 方法的线性关系

将 1.2.1 配制的农药标准曲线系列溶液在 1.2.3 仪器条件下进样,分别测定其峰面积,并以此作为纵坐标,农药标准液的质量浓度为横坐标,绘制标准曲线。结果表明,29 种农药在  $0.05 \sim 1.00 \mu\text{g/ml}$  内具有良好的线性关系,其相关系数均  $> 0.999$ ,样品添加浓度为  $0.5 \mu\text{g/ml}$  水平的 29 种农药总离子流色谱图见图 2。



注:1:敌敌畏;2:速灭磷;3:氯甲磷;4:灭线磷;5:蔬果磷;6:硫线磷;7:甲拌磷;8:乐果;9:杀螟腈;10:地虫硫磷;11:二嗪农;12:氯唑磷;13:乙啶硫磷;14:除线磷;15:磷胺;16:甲基毒死蜱;17:甲基立枯磷;18:甲基啶硫磷;19:马拉硫磷;20:毒死蜱;21:噻唑磷 I;22:噻唑磷 II;23:异柳磷;24:啶硫磷;25:杀扑磷;26:枫砒磷;27:丁胺磷;28:丙硫磷;29:丙溴磷

图 2 29 种农药的总离子流色谱图

Figure 2 Chromatograms of the target compounds

## 2.3 方法的回收率和精密度

在经分析不含上述 29 种农药的保健食品中,分别进行添加水平为  $10$ 、 $50$  和  $100 \mu\text{g/kg}$  的加标回收试验,每个浓度均做 6 个平行样,29 种农药的平均回收率为  $70.3\% \sim 107.5\%$ ,相对标准偏差(RSD)均  $< 10\%$ ,符合农药残留检测的要求,具体数据见表 3。

## 2.4 方法的检出限与定量限

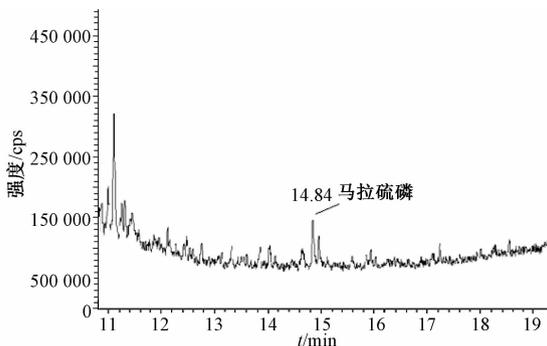
本方法各农药检出限(LOD)是采用检测器 3 倍基线噪声,结合所用农药标准溶液的浓度、定容体积、稀释倍数、称样量和响应值(峰高)各因素计算所得,范围为  $0.3 \sim 3.0 \mu\text{g/kg}$ ,LOD 与定量限(LOQ)见表 3,均低于我国相关标准规定的蔬菜农药 MRLs 值的要求。

## 2.5 实际保健食品样品分析

15 份保健食品按 1.2.2 样品前处理方法平行制备 2 份,按 1.2.3 仪器条件进行测定。结果显示,样品 1 奶蓟草胶囊中毒死蜱的检出量是  $88.6 \mu\text{g/kg}$ 、样品 6 丹参胶囊中毒死蜱的检出量是  $97.2 \mu\text{g/kg}$ 。图 3 为样品 9 五味子片中含马拉硫磷,其含量为  $61.3 \mu\text{g/kg}$ 。

表3 29种有机磷农药回收率、RSD、LOD及LOQ值(n=6)

| 农药     | 平均回收率/%                 |                         |                         | RSD<br>/% | LOD<br>/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) | LOQ<br>/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) |
|--------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------|-------------------------------------|-------------------------------------|
|        | 10                      | 50                      | 100                     |           |                                     |                                     |
|        | $\mu\text{g}/\text{kg}$ | $\mu\text{g}/\text{kg}$ | $\mu\text{g}/\text{kg}$ |           |                                     |                                     |
| 敌敌畏    | 86.6                    | 88.9                    | 91.2                    | 4.2~6.6   | 0.6                                 | 2                                   |
| 速灭磷    | 86.3                    | 90.4                    | 95.3                    | 3.7~4.8   | 0.3                                 | 1                                   |
| 氯甲磷    | 80.7                    | 89.2                    | 86.4                    | 2.5~4.8   | 0.6                                 | 2                                   |
| 灭线磷    | 82.5                    | 83.0                    | 83.6                    | 5.8~6.3   | 0.6                                 | 2                                   |
| 蔬果磷    | 83.3                    | 87.4                    | 89.5                    | 2.7~8.1   | 0.6                                 | 2                                   |
| 硫线磷    | 83.5                    | 86.4                    | 91.9                    | 6.8~7.1   | 1.5                                 | 5                                   |
| 甲拌磷    | 82.9                    | 88.6                    | 90.8                    | 5.2~8.3   | 3.0                                 | 10                                  |
| 乐果     | 86.2                    | 97.8                    | 107.5                   | 5.9~9.2   | 1.5                                 | 5                                   |
| 杀螟腈    | 83.4                    | 85.7                    | 85.8                    | 6.4~9.3   | 0.6                                 | 2                                   |
| 地虫硫磷   | 78.1                    | 80.5                    | 85.6                    | 5.7~9.5   | 0.3                                 | 1                                   |
| 二嗪农    | 88.3                    | 90.2                    | 101.3                   | 6.5~7.4   | 0.6                                 | 2                                   |
| 氯唑磷    | 82.1                    | 83.4                    | 86.9                    | 3.4~8.0   | 1.5                                 | 5                                   |
| 乙嘧硫磷   | 70.3                    | 75.3                    | 72.2                    | 7.2~9.0   | 0.3                                 | 1                                   |
| 除线磷    | 86.5                    | 89.6                    | 88.2                    | 4.5~7.0   | 0.6                                 | 2                                   |
| 磷胺     | 72.1                    | 71.5                    | 72.4                    | 6.9~9.5   | 3.0                                 | 10                                  |
| 甲基毒死蜱  | 81.4                    | 85.5                    | 87.7                    | 8.4~9.7   | 0.3                                 | 1                                   |
| 甲基立枯磷  | 105.8                   | 83.6                    | 86.8                    | 6.5~7.4   | 0.6                                 | 2                                   |
| 甲基嘧啶磷  | 82.5                    | 85.6                    | 80.2                    | 5.6~7.8   | 0.6                                 | 2                                   |
| 马拉硫磷   | 76.1                    | 79.3                    | 81.1                    | 5.8~6.7   | 0.6                                 | 2                                   |
| 毒死蜱    | 82.8                    | 84.5                    | 86.5                    | 3.2~8.3   | 0.3                                 | 1                                   |
| 噻唑磷 I  | 72.2                    | 75.0                    | 76.9                    | 5.8~9.6   | 3.0                                 | 10                                  |
| 噻唑磷 II | 76.3                    | 80.9                    | 82.5                    | 6.3~7.8   | 3.0                                 | 10                                  |
| 异柳磷    | 82.5                    | 87.5                    | 88.7                    | 3.5~6.5   | 0.3                                 | 1                                   |
| 啶硫磷    | 72.6                    | 73.9                    | 75.8                    | 4.7~6.1   | 0.6                                 | 2                                   |
| 杀扑磷    | 72.6                    | 75.1                    | 79.3                    | 5.0~7.3   | 0.3                                 | 1                                   |
| 砒拌磷    | 80.5                    | 81.2                    | 86.1                    | 6.2~8.9   | 1.5                                 | 5                                   |
| 丁胺磷    | 74.6                    | 73.7                    | 78.1                    | 5.7~9.3   | 3.0                                 | 10                                  |
| 丙硫磷    | 89.6                    | 89.6                    | 88.5                    | 4.7~6.0   | 1.5                                 | 5                                   |
| 丙溴磷    | 81.9                    | 86.8                    | 89.6                    | 4.2~5.0   | 3.0                                 | 10                                  |

图3 样品9五味子片中马拉硫磷(61.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )Figure 3 Chromatograms of malathion residue in schisandra tablets (61.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

### 3 小结

本试验建立了 d-SPE-DLLME-GC-MS 法测定中

草药保健食品有机磷农药残留,可实现 29 种农药残留检测。该法前处理过程简单,减少了基质效应的影响,提高了检测速度,方法的线性范围、准确度、精密性及检出限均满足相关标准的要求,适合农药检测任务量日益增加的实际需要。

### 参考文献

- [1] EUROPEAN COMMISSION. Maximum Residue Levels, pesticides database redirection [DB/OL]. (2017-01-25) [2017-03-02]. [http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database-redirect/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database-redirect/index_en.htm).
- [2] FAO. Codex maximum limits for pesticide residues, pesticide residues in food and feed [DB/OL]. (2016-08-18) [2017-03-02]. <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/standards/pestres/zh/>.
- [3] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,中华人民共和国农业部,国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量:GB 2763—2016[S]. 北京:中国标准出版社,2016.
- [4] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京:中国医药科技出版社,2015:209-223.
- [5] 李云成,孟凡冰,陈卫军. 加工过程对食品中农药残留的影响[J]. 食品科学,2012,33(5):315-317.
- [6] 于桂芳,王宪平,胡军华,等. GC-ECD 法测定 5 种保健食品中六六六和滴滴涕的农药残留[J]. 药学与临床研究,2015,23(5):468-470.
- [7] ANASTASSIADES M, LEHOTAY S J, STAJNBAHER D, et al. Fast and easy multi-residue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce[J]. Journal of AOAC International,2003,86(2):412-431.
- [8] 陈菲菲,李星芝,王俊全,等. 一种同时测定保健食品中多种农药残留的方法[J]. 食品研究与开发,2012,33(10):123-126.
- [9] AQUINO A, WANDERLEY K A, PAIVA-SANTOS C O, et al. Coordination polymer adsorbent for matrix solid-phase dispersion extraction of pesticides during analysis of dehydrated *Hyptis pectinata* medicinal plant by GC/MS[J]. Talanta,2010,83(2):631-636.
- [10] WANG H Z, HU L, LI W Z, et al. A rapid and simple pretreatment method for benzoylurea insecticides in honey samples using in-syringe dispersive liquid-liquid microextraction based on the direct solidification of ionic liquids [J]. Journal of Chromatography A,2016,1471(11):60-67.
- [11] CHEN B, WU F Q, WU W D, et al. Determination of 27 pesticides in wine by dispersive liquid-liquid microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Microchemical Journal,2016,126(5):415-422.
- [12] 崔世勇,樊珠凤,姜丽华. 悬浮固相分散液液微萃取-气相色谱-质谱法测定水中 10 种有机磷农药[J]. 现代预防医学,2016,43(11):2048-2066.