

气相色谱法测定海参中 6 种有机磷农药残留

GC-160

摘要：本文建立了气相色谱法测定海参中 6 种有机磷农药残留量的分析方法。结果表明：在 0.005~0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的浓度范围内，各化合物的线性相关系数在 0.999 以上，线性关系良好。0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度点的标准溶液重复进样 6 次，各化合物峰面积的相对标准偏差（RSD%）均小于 4%，精密度良好。实际样品在含量为 4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的加标水平下，各组分的基质加标回收率为 77.3~87.9%。本方法操作方便、灵敏度高，可为海参中有机磷农药残留量的测定提供参考。

关键词：气相色谱仪 有机磷农药残留 海参

2020 年 7 月 16 日晚，中央广播电视总台 3·15 晚会曝光了某省内部分海参养殖户违法违规使用农药敌敌畏的问题，引起了社会的广泛关注。养殖户使用敌敌畏的主要目的是，利用其剧烈毒性杀灭池中螃蟹、鱼虾等生物，以此维护海参的生长环境。

敌敌畏，具有杀虫谱广、廉价易得的特点，多用于农业害虫和卫生害虫防治，是使用最为广泛的有机磷农药之一。它主要是用于蔬菜、农作物的虫害处理，不属于禁用农药，但用于海参养殖，是扩大了敌敌畏

的使用范围，违反了国家的规定。有机磷农药进入人体后会引发不同程度的中毒现象，严重的可出现心动过速、血压升高、呼吸困难、意识不清等现象。因此，非常有必要对海参中的有机磷农药残留量进行检测，以保证海参产品的安全。

本文采用 QuEChERS 方法提取净化海参中有机磷类农药，采用岛津 Nexis GC-2030 气相色谱仪，配备火焰光度检测器测定海参中包括敌敌畏在内的 6 种常见有机磷农药残留量。

■ 实验部分

1.1 仪器

仪器：Nexis GC-2030 气相色谱仪，配火焰光度检测器（FPD）

1.2 分析条件

GC 参数

色谱柱：Rtx-1701 (30 m×0.53 mm×1.00 μm)
柱温程序：60°C (1 min)_20°C /min_150°C _10°C /min_210°C _5°C /min_260°C (5 min)
进样口温度：250°C
载气控制方式：恒线速度
线速度：53.1 cm/sec

进样方式：不分流进样
进样量：1 μL
检测器：FPD(含 P 滤光片)
检测器温度：270°C
氢气流量：62.5 mL/min
空气流量：90.0 mL/min

1.3 样品前处理

1.3.1 样品前处理流程见下图 1。

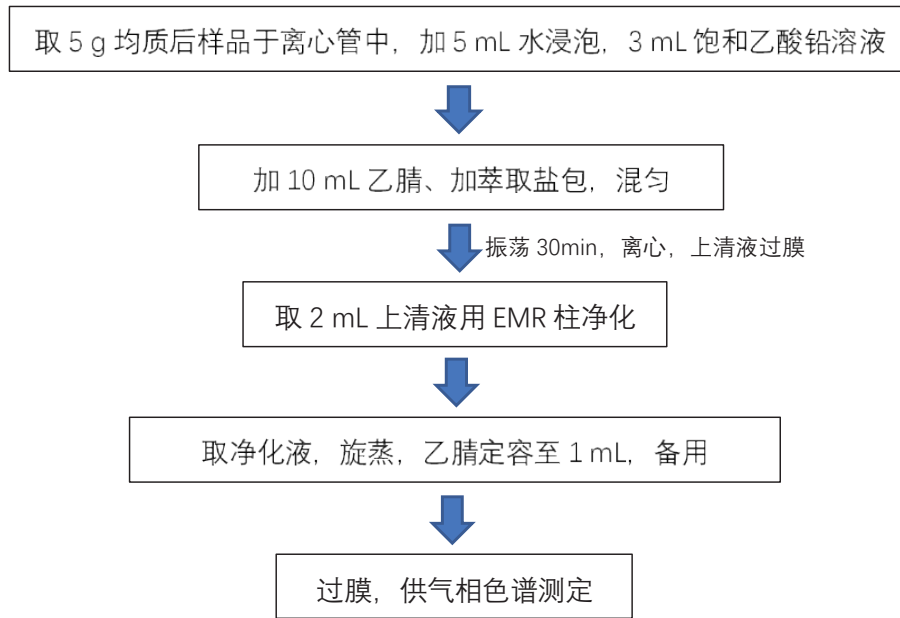


图 1 样品前处理流程

■ 结果讨论

2.1 标准品图谱

6 种有机磷农药标准品色谱图如下图 2 所示。

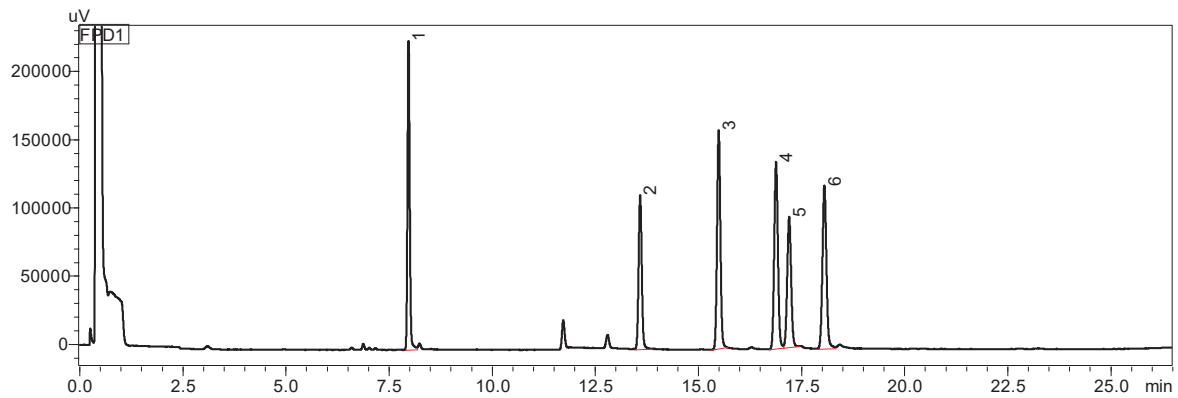


图 2 6 种有机磷农药标准品色谱图 (0.2 mg/L)

表 1 各物质化合物信息

No.	化合物	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)
1	敌敌畏	Dichlorvos	62-73-7	7.986
2	内吸磷	Demeton	8065-48-3	13.601
3	乐果	Dimethoate	60-51-5	15.506
4	甲基对硫磷	Methyl parathion	298-00-0	16.896
5	马拉硫磷	Malathion	121-75-5	17.214
6	对硫磷	Parathion	56-38-2	18.068

2.2 标准曲线与检出限

使用乙腈分别配制 6 个不同浓度的标准品溶液，制作校准曲线，目标组分浓度分别为 0.005、0.01、0.02、0.05、0.1 和 0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制标准曲线，各化合物标准曲线如图 3 所示。根据 0.005 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标样数据，以 3 倍信噪比计算仪器检出限。各化合物线性相关系数和检出限见表 2。

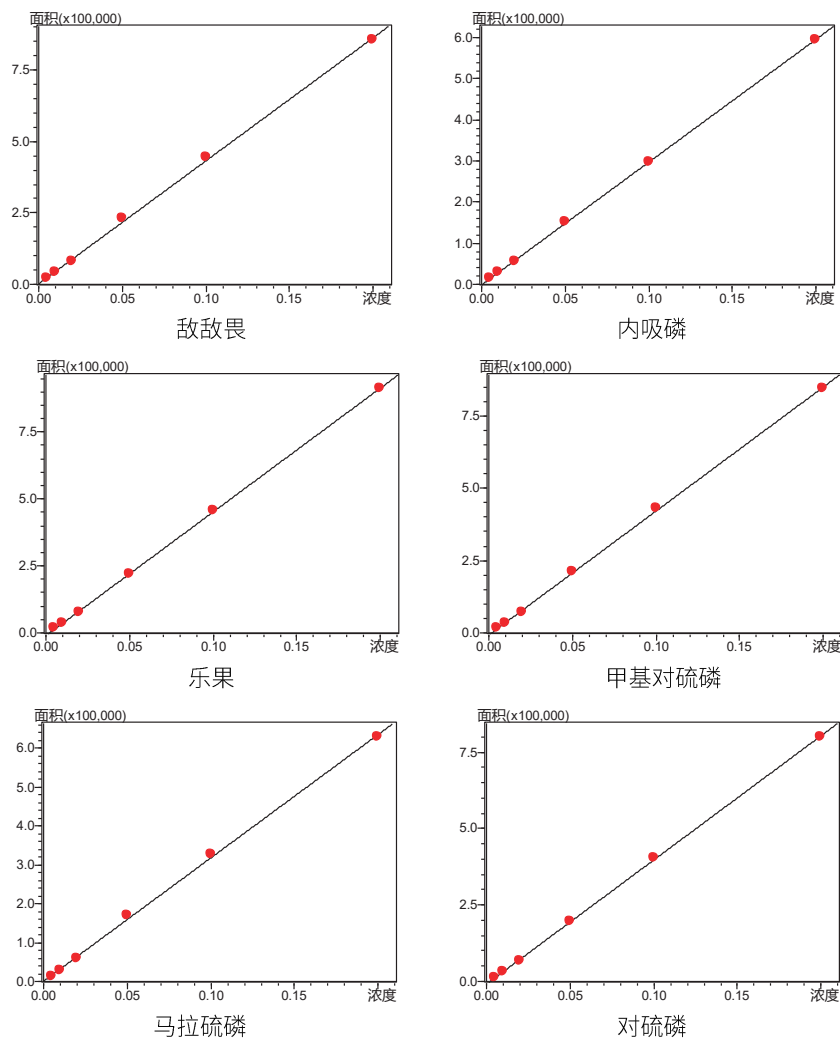


图 3 各组标准品校准曲线

表 2 各组分标准曲线线性系数和检出限

No.	化合物名称	相关系数 (R)	检测限 ($\mu\text{g/L}$)
1	敌敌畏	0.9996	0.69
2	内吸磷	0.9999	1.40
3	乐果	0.9999	1.26
4	甲基对硫磷	0.9998	1.38
5	马拉硫磷	0.9995	1.79
6	对硫磷	0.9998	1.68

2.3 重复性结果

以 $0.01\mu\text{g/mL}$ 浓度的标准溶液，重复进样 6 次，考察仪器重复性，各化合物峰面积及 RSD% 见表 3。

表 3 重复性实验结果 (n=6)

No.	名称	面积 1	面积 2	面积 3	面积 4	面积 5	面积 6	平均值	RSD (%)
1	敌敌畏	42577	42820	42561	42867	43231	43742	42966	1.05
2	内吸磷	32718	32798	32374	32130	31969	31155	32191	1.87
3	乐果	51795	51890	50869	51518	48830	51706	51102	2.29
4	甲基对硫磷	46778	43430	45050	46154	43294	45181	44981	3.13
5	马拉硫磷	33971	32527	31420	33484	34089	33067	33093	3.03
6	对硫磷	41579	40698	41671	41639	40473	39933	40999	1.79

2.4 样品加标回收率

取 5 g 均质后的空白样品，添加有机磷标准溶液，加标量为 $4\mu\text{g/kg}$ ，按照上述前处理方法处理后上机，平行处理 3 份，样品加标测定结果及加标回收率结果见表 4。

表 4 样品加标回收率结果

No.	化合物名称	测定结果 ($\mu\text{g/kg}$)			平均回收率 (%)
		1	2	3	
1	敌敌畏	2.99	3.22	3.06	77.3
2	内吸磷	3.25	3.31	3.27	81.9
3	乐果	3.31	3.49	3.47	85.6
4	甲基对硫磷	3.38	3.56	3.47	86.8
5	马拉硫磷	3.19	3.50	3.33	83.5
6	对硫磷	3.47	3.62	3.46	87.9

2.5 样品测试

取市售某品牌即食海参，均质后称取 5 g 样品，按照 1.3 步骤对样品进行处理后，进气相色谱仪分析，测试谱图及结果如下图 4，样品中未检测出 6 种有机磷农药残留。

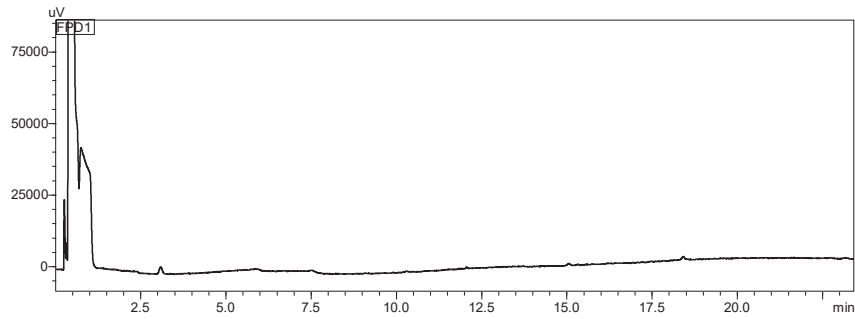


图 4 实际海参样品测试谱图

■ 结论

本方法采用岛津 Nexis GC-2030 气相色谱仪检测海参中包括敌敌畏在内的 6 种常见有机磷农药残留量，在 0.005~0.2 mg/L 浓度范围内，各化合物的标准曲线线性良好，相关系数 R 在 0.999 以上，方法检出限为 0.69~1.79 $\mu\text{g/L}$ 。取标准曲线次低浓度点的标准品溶液进样 6 针，各化合物的峰面积 RSD 均小于 4%。在 4 $\mu\text{g/kg}$ 的空白样品加标水平下，各组分的基质加标回收率为 77.3~87.9%。本方法准确、灵敏度高，能够有效的检测海参中有机磷农药残留量。

岛津应用云

