

气相色谱法测定植物源性食品中沙蚕毒素类农药残留量

GC-198

摘要：本文参照 GB 23200.119-2021《食品安全国家标准 植物源性食品中沙蚕毒素类农药残留量的测定 气相色谱法》，使用 Nexis GC-2030（ECD 检测器）建立了植物源性食品中沙蚕毒素类农药残留量的分析方法。样品经过衍生、萃取等步骤后上机。结果表明，本方法线性、灵敏度、重复性和加标回收率等指标均良好，可为植物源性食品中沙蚕毒素类农药的测定提供参考。

关键词：气相色谱法 食品 沙蚕毒素 农药残留

沙蚕毒素是一类具有神经毒性的杀虫剂，用于防治水稻、蔬菜、甘蔗、果树等多种作物上的多种害虫。因最先从沙蚕体内分离出而得名。其后，以沙蚕毒素为先导化合物，又开发出杀虫单、杀虫双、杀虫环、杀螟丹等多种沙蚕毒素类似物杀虫剂。它们都是在昆虫体内先转化为沙蚕毒素，再起杀虫作用。研究表明，沙蚕毒素类杀虫剂对人体、鸟类和水生生物均有一定的毒性。

GB 23200.119-2021《食品安全国家标准 植物源性食品中沙蚕毒素类农药残留量的测定 气相色谱法》于 2021 年 9 月正式颁布，该标准中采用了 GC-ECD 作为测定沙蚕毒素类似物杀虫剂的方法。本实验参照该标准，使用 Nexis GC-2030 建立了测定方法。实验结果显示，该方法灵敏度高、重复性好，可作为沙蚕毒素类杀虫剂检测的方法。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津气相色谱仪 Nexis GC-2030（ECD 检测器）

1.2 分析条件

GC 参数：

色谱柱：Rtx-5Sil MS，30 m×0.25 mm ×0.25 μm

柱温程序：

70 °C (1 min) _20°C /min_220 °C (1 min)

进样口温度：250°C

进样方式：不分流进样

进样时间：1 min

高压进样：200 kPa (1 min)

进样量：2 μL

载气：氮气

载气控制方式：恒流

柱流量：1.0 mL/min

检测器：ECD

检测器温度：280°C

■ 样品前处理

样品前处理步骤见图 1 所示

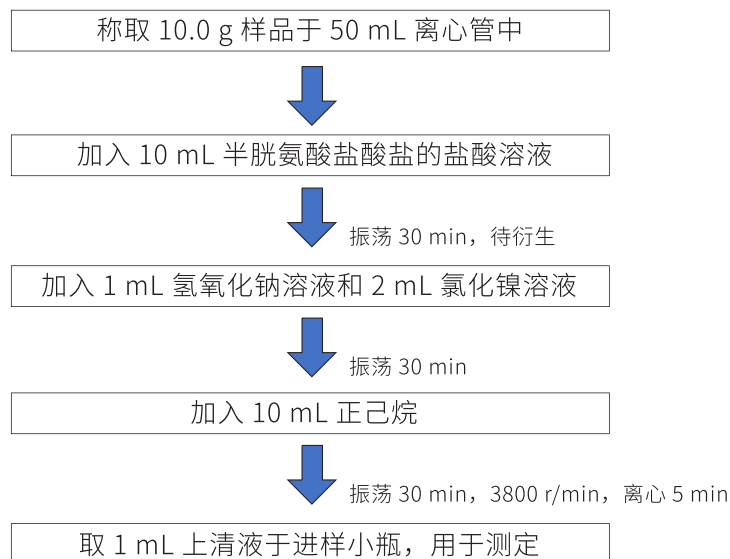


图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

3.1 标准品谱图

沙蚕毒素标准品色谱图和沙蚕毒素类农药信息分别见图 2 和表 1。

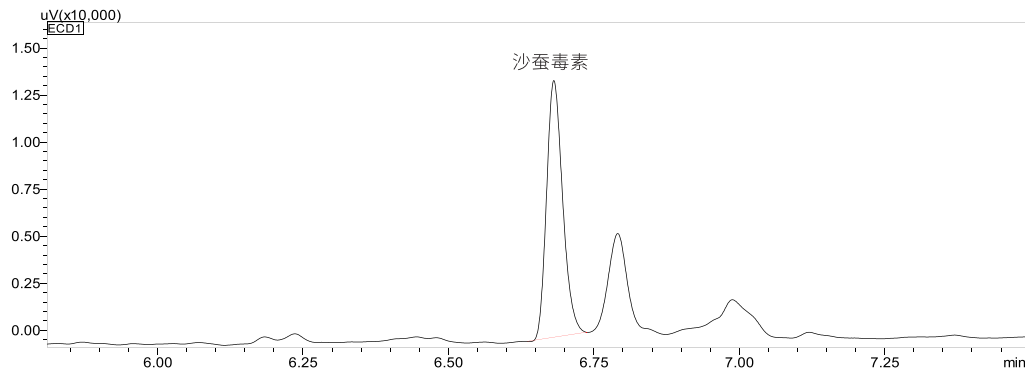


图 2 沙蚕毒素标准溶液 (0.05 µg/mL) 色谱图

表 1 化合物信息表

#	化合物	英文名称	分子式	CAS 号
1	沙蚕毒素草酸盐	Nereistoxin oxalate	C ₅ H ₁₁ NS ₂ •C ₂ H ₂ O ₄	1631-52-3
2	杀虫单	Monosultap	C ₅ H ₁₂ NNaO ₆ S ₄	29547-00-0
3	杀虫双	Thiosultap-disodium	C ₅ H ₁₁ NNa ₂ O ₆ S ₄	52207-48-4
4	杀虫环草酸盐	thiocyclam oxalate	C ₅ H ₁₁ NS ₃ •C ₂ H ₂ O ₄	31895-22-4
5	杀螟丹	cartap hydrochloride	C ₇ H ₁₅ N ₃ O ₂ S ₂	22042-59-7

注：杀虫单、杀虫双、杀虫环和杀螟丹经样品前处理后均转化为沙蚕毒素。

3.2 标准曲线与检出限

用丙酮将沙蚕毒素草酸盐溶液逐级稀释得到浓度为 0.01、0.05、0.1、0.5、和 1 µg/mL 的标准溶液进行测定，以浓度对峰面积绘制标准曲线。根据 0.01 µg/mL 标样数据，以 3 倍信噪比计算仪器检出限，标准曲线见图 3，线性方程、相关系数以及检出限见表 2。

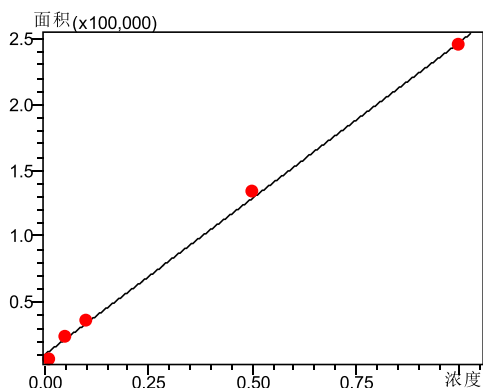


图3 沙蚕毒素标准曲线

注：沙蚕毒素（149.28 g/mol）的浓度通过与沙蚕毒素草酸盐（239.31 g/mol）摩尔质量之间的折算确定

表2 线性方程及相关系数及仪器检出限

化合物名称	线性方程	相关系数 R	检出限 (µg/mL)
沙蚕毒素	$Y=237379X+10026$	0.9990	0.002

3.3 精密度实验

取 0.05 µg/mL 沙蚕毒素标准溶液，连续进样 6 次，考察峰面积重复性，结果如表 3。

表3 峰面积重复性结果 (RSD%, n=6)

组份	面积 1	面积 2	面积 3	面积 4	面积 5	面积 6	平均面积	RSD (%)
沙蚕毒素	7424	7707	7856	7397	7756	7482	7604	2.54

3.4 样品测试结果

取生菜样品，按照上述前处理步骤处理，样品中未检出沙蚕毒素，样品的色谱图见图 4。

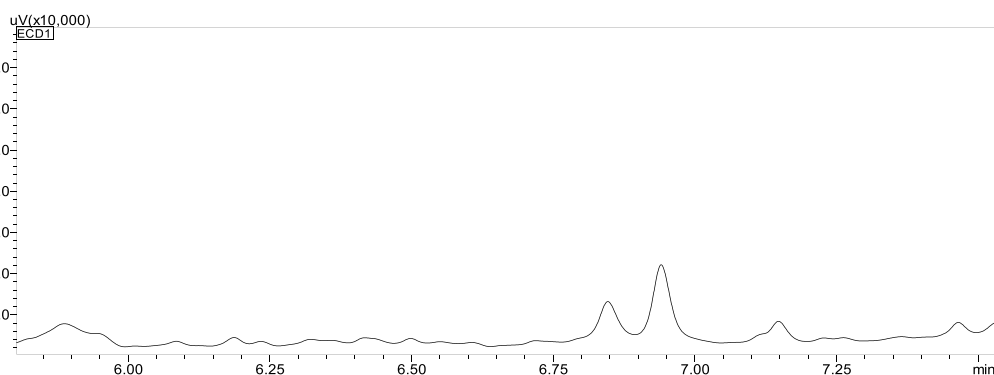


图4 生菜样品色谱图

3.5 样品加标回收率

将杀虫单、杀虫双、杀虫环和杀螟丹标准溶液分别添加到上述经过前处理的样品中，样品加标浓度为 0.05 µg/g，分别平行制样 3 次。回收率结果见表 4。

表 4 加标回收率结果 (加标量 0.05 $\mu\text{g/g}$)

加标组分	空白值 ($\mu\text{g/g}$)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	RSD%
杀虫单	N.D.	110.8	105.1	6.49
		97.6		
		107.0		
杀虫双	N.D.	89.8	89.0	0.95
		88.1		
		89.2		
杀虫环	N.D.	92.2	93.0	3.30
		90.5		
		96.5		
杀螟丹	N.D.	98.0	90.2	7.45
		86.9		
		85.8		

注: N.D. 表示未检出。

杀虫单 (351.39 g/mol)、杀虫双 (355.4 g/mol)、杀虫环 (271.38 g/mol) 和杀螟丹 (237.34 g/mol) 的称样量通过与沙蚕毒素草酸盐 (239.31 g/mol) 摩尔质量之间的折算确定

■ 结论

本文使用 Nexis GC-2030 建立了植物源性食品中沙蚕毒素类农药残留量的分析方法。样品经过衍生、萃取等步骤后上机。结果表明, 在 0.01~1 $\mu\text{g/mL}$ 的浓度范围内, 沙蚕毒素的线性相关系数大于 0.999。以 3 倍信噪比计算检出限, 仪器检出限为 0.002 $\mu\text{g/mL}$ 。取浓度为 0.05 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液重复进样 6 次, 峰面积 RSD 为 2.54%。向生菜样品中分别加入杀虫单、杀虫双、杀虫环和杀螟丹, 并衍生转化为沙蚕毒素, 各组分测得加标平均回收率在 89~105.1% 之间。本方法灵敏度高, 重复性好, 可为植物源性食品中沙蚕毒素类农药的测定提供参考。

岛津应用云

