

## 实验技术与方法

## 气相色谱法测定蜂蜜中10种拟除虫菊酯类农药残留

林国斌,倪蕾,林升清

(福建省疾病预防控制中心,福建福州 350001)

**摘要:**目的 为了结合《蜂蜜卫生标准》的修订要求中补充农药残留等相关指标和检验方法的需要,建立气相色谱法同时测定蜂蜜中10种拟除虫菊酯类农药残留的方法。方法 通过对毛细管柱的类型、溶剂的种类、固相萃取小柱种类的选择实验,确定应用二氯甲烷为提取溶剂,经弗罗里硅土固相萃取柱净化,DB-17(0.25 mm×0.25 μm×20 m)的毛细管柱作为分离柱,以GC-ECD测定,峰面积定量。结果 10种农药加标回收率为77.3%~103.0%,相对标准偏差2.5%~7.5%,检出限为0.000 5~0.005 mg/kg(当称样量为5.00 g时)。结论 该方法适合蜂蜜中多种拟除虫菊酯类农药残留的同时检测。

**关键词:**气相色谱法;蜂蜜;拟除虫菊酯类;农药残留

中图分类号:O657.71 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2012)02-0116-04

## Determination of pyrethroid pesticide residues in honey by gas chromatography

Lin Guobin, Ni Lei, Lin Shengqing

(Fujian Center for Disease Control and Prevention, Fujian Fuzhou 350001, China)

**Abstract: Objective** In order to fulfill the requirement of revising and adding more determination methods and indexes for pesticide residues in the *Hygienic Standard for Honey*, and to establish a method of detecting 10 pyrethroid pesticide residues simultaneously in honey by GC. **Methods** Through comparing the type of capillary columns, solvents and solid phase extract columns, it was decided to have the extraction with dichloromethane, cleaned-up with Florisil solid phase extract column, and separation with capillary column DB-17 (0.25 mm×0.25 μm×20 m). The residues were quantified with GC-ECD and the area of peaks. **Results** The recoveries of fluvalinate residues were 77.3% - 103.0%, the RSDs were 2.5% - 7.5%, the detection limits were 0.000 5 - 0.005 mg/kg (as the quantity of sample was 5.00 g). **Conclusion** The method was easy to handle and separate each component, and suitable for the simultaneous analysis of 10 pyrethroid pesticide residues in honey.

**Key words:** Gas chromatography; honey; pyrethroid pesticides; pesticide residues

我国是世界第一养蜂大国,在农业生产过程中,拟除虫菊酯类农药由于其具有高效、低毒等优点是目前较普遍使用的一类农药。蜂蜜中农药残留源于受杀虫剂、除螨剂污染的蜜源植物,最主要的农药是拟除虫菊酯类氟胺氰菊酯、氟氯苯氰菊酯、溴氰菊酯等。这些农药在蜂蜜中的残留对人类健康构成威胁正越来越受人们广泛关注,控制蜂蜜中农残对人体的危害,除严格限制使用高毒、高残留农药外,建立蜂蜜中农药多残留监测方法亦十分重要。蜂蜜中各种农药的残留分析方法国内外均有报道,有气相色谱法<sup>[1,3,5,6]</sup>、液相色谱法和气质联用法<sup>[2]</sup>,但尚未见同时测定这10种拟除虫菊酯类农药的残留方法。本方法探讨了气相色谱法同时测定

蜂蜜中多种拟除虫菊酯类农药残留的方法。

## 1 材料与方法

## 1.1 试验原理

蜂蜜样品中加适量水,用二氯甲烷浸泡提取,提取液经无水硫酸钠去水,浓缩后过弗罗里硅土固相萃取柱净化<sup>[4,7]</sup>,用GC-ECD测定10种拟除虫菊酯类农药。

## 1.2 仪器

气相色谱仪(岛津GC-17A)带ECD检测器;漩涡振荡器;旋转蒸发器;吹氮仪;离心机。

## 1.3 试剂与材料

丙酮,正己烷,乙酸乙酯,二氯甲烷(均为农残级);无水硫酸钠(650℃烘4h);应用试剂未标明均为分析纯。

5 ml、10 ml带刻度具塞试管,30 ml K-D浓缩器,50 ml具塞玻璃离心管。弗罗里硅土柱

收稿日期:2011-11-28

基金项目:卫生部《蜂蜜安全标准》起草项目组课题

作者简介:林国斌 男 主任技师 研究方向为食品卫生检验

E-mail:linguobinfj@163.com

(1 000 mg/6 ml), CARB/NH<sub>2</sub> (500 mg/500 mg/6 ml), Oasis HLB (500 mg/3 ml), 购自杭州福裕公司。

DB-1 (0.25 mm × 0.25 μm × 30 m); HP-5 (0.25 mm × 0.50 μm × 30 m); DB-17 (0.25 mm × 0.25 μm × 30 m) 和 (0.25 mm × 0.25 μm × 20 m); 购自安捷伦公司。

#### 1.4 农药标准品

联苯菊酯、溴螨酯、氯氟氰菊酯、氯菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、氟胺氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯、氟氯苯氰菊酯; 其纯度为 97.5% ~ 99.2% 之间, 除溴螨酯、氟胺氰菊酯、氟氯苯氰菊酯购自 Sigma 公司, 其余由中国 CDC 营养与食品安全所提供, 用丙酮配成 100.0 μg/ml 标准储备液, 使用时用正己烷配制成不同浓度的混合标准使用液。

#### 1.5 色谱条件

色谱柱: 0.25 mm × 0.25 μm × 20 m, DB-17 毛细管柱, 柱温: 250 °C 保持 5 min, 然后以每分钟 5 °C 升至 280 °C, 再以每分钟 10 °C 升至 300 °C, 保持 12 min; 汽化室温度 310 °C; 检测器温度 330 °C; 载气 (N<sub>2</sub>) 压力 150 kPa, 流量 30 ml/min。

#### 1.6 样品前处理

称取约 5.00 g 的蜂蜜试样于 50 ml 玻璃离心管中, 加入 8 ml 水; 盖上离心管盖, 旋涡振荡 1 min, 混匀后, 移入 15 ml 二氯甲烷, 旋涡振荡萃取 3 min, 高速离心机中 (8 000 r/min) 离心 5 min; 下层有机相过无水硫酸钠后转入 25 ml 带塞的比色管中, 无机相中再加入 10 ml 二氯甲烷重复提取一次, 合并有机相过无水硫酸钠于 25 ml 带塞的比色管中, 吹氮浓缩至干, 加正己烷 1.0 ml 溶解残渣, 待净化。

#### 1.7 小柱的活化与样品的净化

取弗罗里硅土柱上层加 1.0 g 无水硫酸钠, 用 5 ml 正己烷淋洗柱子, 弃去洗液, 然后将上述 1.0 ml 净化液加到柱子上, 待净化液通过柱子后, 用 5 ml 5% 二氯甲烷/正己烷淋洗杂质, 再用 10 ml 5% 乙酸乙酯/正己烷洗脱收集, 洗脱液 40 °C 氮气吹干, 加 1.0 ml 正己烷溶解以备 ECD 测定。

#### 1.8 标准曲线的制作

把 10 种农药的 100.0 μg/ml 标准储备液稀释为 1.0 μg/ml 标准使用液, 以正己烷作为溶剂分别配制成 0.01、0.02、0.05、0.07、0.10 μg/ml 不同浓度的 5 个点, 以农药标准的浓度为横坐标, 所对应的平均峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线。

#### 1.9 测定

采用外标法定性定量, 吸取 10 种农药混合标准使用液和试样净化液各 1 μl, 分别重复 3 次进样, 以保留时间定性, 以试样的平均峰面积与相对应的标

准平均峰面积比较定量。

#### 1.10 计算

蜂蜜中农药残留量的各组分计算公式:

$$P = \frac{Ax \times C_0 \times V_0 \times V_1}{A_0 \times V_2 \times M}$$

式中,  $P$  为试样中农残组分的残留量, mg/kg;  $Ax$  为试样的峰面积,  $V_e \cdot s$ ;  $C_0$  为标样质量浓度, μg/ml;  $A_0$  为标样峰面积,  $V_e \cdot s$ ;  $V_0$  为标准进样量, μl;  $V_1$  为试样定容体积, ml;  $V_2$  为试样进样体积, μl;  $M$  为试样质量, g。

## 2 结果与分析

### 2.1 色谱柱的选择

在实验中, 选用 DB-1、HP-5、DB-17 型号为 0.25 mm × 0.25 μm × 30 m 的 3 种毛细管柱、HP-5 型号为 0.25 mm × 0.50 μm × 30 m 毛细管柱以及 DB-17 型号为 0.25 mm × 0.25 μm × 20 m 毛细管柱分别对以上 10 种农药进行测定, 结果表明, 采用 DB-1、HP-5 测定时虽然检测时间较短, 但是对联苯菊酯、溴螨酯和氟胺氰菊酯农药分离效果不理想, 采用 DB-17 型号为 0.25 mm × 0.25 μm × 30 m 以及 HP-5 型号为 0.25 mm × 0.50 μm × 30 m 毛细管柱测定时, 10 种农药分离效果均较好, 但氟氯苯氰菊酯出峰很慢, 约 45 min; 而采用 DB-17 型号为 0.25 mm × 0.25 μm × 20 m 毛细管柱测定时, 不仅 10 种农药分离效果依然较好, 且氟氯苯氰菊酯出峰也较快约 25 min; 故本方法选择用 DB-17 型号为 0.25 mm × 0.25 μm × 20 m 毛细管柱。

### 2.2 提取溶剂的选择

分别用正己烷-二氯甲烷 (1:1), 二氯甲烷, 丙酮-二氯甲烷 (1:1), 乙酸乙酯等 4 种提取溶剂, 对样品的残留农药进行浸泡提取, 结果表明, 用二氯甲烷, 丙酮-二氯甲烷 (1:1) 提取, 提取率无差别, 但用丙酮-二氯甲烷 (1:1) 提取, 本底对结果干扰较严重, 影响结果重现性; 单用二氯甲烷提取操作也简单。用乙酸乙酯提取时, 浓缩所需时间较长, 而且提取率也较低。而采用正己烷-二氯甲烷 (1:1) 提取时, 本底对结果干扰较轻, 浓缩时间相对较短, 但提取率也较低, 故本方法使用二氯甲烷作为提取溶剂。

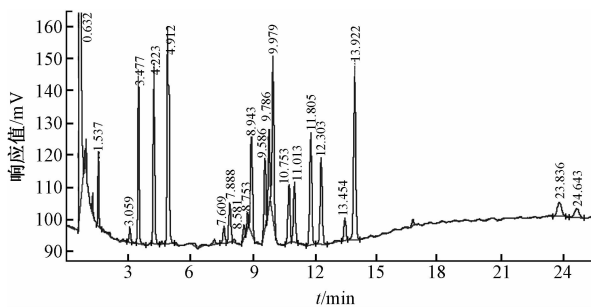
### 2.3 固相萃取小柱的选择

样品浓缩液在净化过程中, 分别采用如下方法: (a) 只过 Florisil 固相萃取柱; (b) 只过 CARB/NH<sub>2</sub> 固相萃取小柱; (c) 只过 Oasis HLB 固相萃取小柱; (d) 先过 CARB/NH<sub>2</sub> 固相萃取小柱, 后过 Florisil 固相萃取柱。结果表明, 采用 b 或 c 模式测定本底杂质对结果干扰严重, 影响测定结果; 采用 a 或 d 模式测定, d 模式结果回收率比 a 模式低, 本底相对比

a 模式干净一些;但操作较繁。故本方法采用 a 模式进行测定。

### 2.4 标准品色谱图及加标回收色谱图

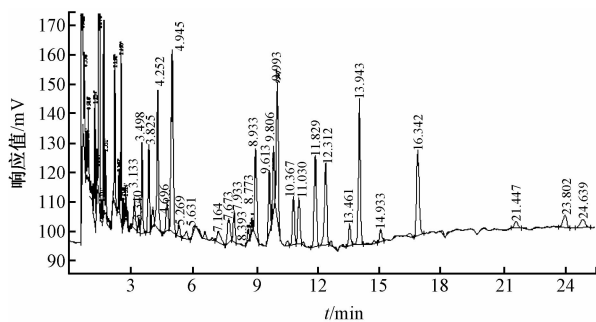
在上述色谱条件下,混标各组分出峰顺序分别为:联苯菊酯 3.477 min、溴螨酯 4.223 min、氯氟氰菊酯 4.912 min、氯菊酯 7.609 min、7.888 min、氟氯氰菊酯 8.581 min、8.753 min、8.943 min、氯氰菊酯 9.586 min、9.786 min、9.979 min、氟胺氰菊酯 10.753 min、11.013 min、氰戊菊酯 11.805 min、12.303 min、溴氰菊酯 13.454 min、13.922 min、氟氯苯氰菊酯 23.836 min、24.643 min;其标准色谱图见图 1,加标回收色谱图见图 2。



联苯菊酯 3.477 min;溴螨酯 4.223 min;氯氟氰菊酯 4.912 min;氯菊酯 7.609 min、7.888 min;氟氯氰菊酯 8.581 min、8.753 min、8.943 min;氯氰菊酯 9.586 min、9.786 min、9.979 min;氟胺氰菊酯 10.753 min、11.013 min;氰戊菊酯 11.805 min、12.303 min;溴氰菊酯 13.454 min、13.922 min;氟氯苯氰菊酯 23.836 min、24.643 min

图 1 10 种农药标准色谱图

Figure 1 Chromatogram of 10 standard pesticides



联苯菊酯 3.498 min;溴螨酯 4.252 min;氯氟氰菊酯 4.945 min;氯菊酯 7.673 min、7.933 min;氟氯氰菊酯 8.587 min、8.773 min、8.933 min;氯氰菊酯 9.613 min、9.806 min、9.993 min;氟胺氰菊酯 10.367 min、11.030 min;氰戊菊酯 11.829 min、12.312 min;溴氰菊酯 13.461 min、13.943 min;氟氯苯氰菊酯 23.802 min、24.639 min

图 2 10 种农药加标回收色谱图

Figure 2 Chromatogram on the recovery of standard addition of 10 pesticides

### 2.5 线性方程及线性范围

见表 1。

### 2.6 检出限

10 种农药检出限以 3 倍信噪比计算,当称样量

表 1 10 种农药的线性方程及线性范围

Table 1 The linear equation and linear range of

10 standard pesticides

组分	线性方程	相关系数	线性范围 (ng)
联苯菊酯	$y = 7962.8 + 2224161.8x$	0.9997	0.01 ~ 0.1
溴螨酯	$y = 1467.3 + 2800763x$	0.9989	0.01 ~ 0.1
氯氟氰菊酯	$y = 14727.4 + 5330344x$	0.9967	0.01 ~ 0.1
氯菊酯	$y = -1084.1 + 849257.4x$	0.9965	0.01 ~ 0.1
氟氯氰菊酯	$y = -352.3 + 2088978x$	0.9986	0.01 ~ 0.1
氯氰菊酯	$y = 3939.8 + 3056128x$	0.9987	0.01 ~ 0.1
氟胺氰菊酯	$y = -1348.9 + 2559829.6x$	0.9985	0.01 ~ 0.1
氰戊菊酯	$y = -301304 + 2455211x$	0.9978	0.01 ~ 0.1
溴氰菊酯	$y = -4516.8 + 3672968.5x$	0.9989	0.01 ~ 0.1
氟氯苯氰菊酯	$y = 829.3 + 491017x$	0.9946	0.02 ~ 1.0

为 5.00 g 其结果:联苯菊酯 0.001 mg/kg;溴螨酯 0.000 5 mg/kg;氯氟氰菊酯 0.001 mg/kg;氯菊酯 0.003 mg/kg;氟氯氰菊酯 0.001 mg/kg;氯氰菊酯 0.000 5 mg/kg;氟胺氰菊酯 0.001 mg/kg;氰戊菊酯 0.001 mg/kg;溴氰菊酯 0.001 mg/kg;氟氯苯氰菊酯 0.005 mg/kg。

### 2.7 回收率和精密度实验

称取未检出农药的蜂蜜样品 5.00 g 各 5 份,分别加入 3 个水平浓度为 0.01、0.05、0.1  $\mu\text{g}/\text{ml}$  的 10 种农药混标 1.0 ml,按上述样品的处理及净化步骤进行前处理,并测定。结果见表 2。10 种农药回收率在 77.3% ~ 103.0%,精密度范围在 2.5% ~ 7.5%。

表 2 蜂蜜中 10 种农药回收率及精密度

Table 2 The recovery and RSD of 10

pesticides in honey (%)

农药	水平 1(0.01 $\mu\text{g}$ )		水平 2(0.05 $\mu\text{g}$ )		水平 3(0.10 $\mu\text{g}$ )	
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
联苯菊酯	80.1	4.1	77.3	2.5	83.2	2.6
溴螨酯	89.2	5.8	103.0	5.2	98.2	4.1
氯氟氰菊酯	90.8	3.9	88.7	6.2	85.6	5.2
氯菊酯	83.7	7.2	82.1	6.1	89.2	5.4
氟氯氰菊酯	90.2	6.2	94.4	6.3	96.3	5.1
氯氰菊酯	96.7	4.9	94.6	5.8	89.5	4.3
氟胺氰菊酯	87.3	5.6	91.2	5.1	92.1	4.8
氰戊菊酯	83.7	5.8	97.4	6.9	93.2	5.4
溴氰菊酯	90.2	7.1	93.2	5.9	95.4	6.2
氟氯苯氰菊酯	93.2	6.8	85.4	7.5	83.6	6.3

注:氟氯苯氰菊酯水平 1 加入量为 0.02  $\mu\text{g}$ 。

### 2.8 样品测定

用该方法检测我国各地 63 份蜂蜜样品中 10 种拟除虫菊酯,结果见表 3。

## 3 结论

利用该方法测定蜂蜜中多种拟除虫菊酯类农药残留,试样经提取,浓缩,弗罗里硅土固相萃取柱净化,采用 DB-17 毛细管柱(0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$   $\times$  20 m)测定,各组分分离效果好,回收率及精密度

表3 63份蜂蜜样品中10种农药的检测结果

Table 3 The results of 10 pesticides detected in

63 honey samples		
农药	结果范围 (mg/kg)	检出份数
联苯菊酯	未检出	0
溴螨酯	0.0011~0.0048	20
氯氟氰菊酯	0.0032~0.028	3
氯菊酯	未检出	0
氟氯氰菊酯	0.0014~0.003	3
氯氰菊酯	未检出	0
氟胺氰菊酯	0.0010~0.0052	10
氰戊菊酯	0.0036~0.0054	4
溴氰菊酯	未检出	0
氟氯苯氰菊酯	未检出	0

高,线性范围宽。该法适用于蜂蜜中10种拟除虫菊酯类农药残留的同时检测。

## 参考文献

- [1] 卫生部. GB/T 5009.110—2003 植物性食品中氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯残留量的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2003.
- [2] 金珍,林竹光,陈美瑜,等. 气相色谱-质谱法分析蜂蜜中的多种农药残留[J]. 色谱,2006,24(5):440-446.
- [3] 薛晓锋,赵静,邱静,等. 气相色谱法同时检测蜂蜜中溴螨酯、蝇毒磷、氟胺氰菊酯和氟氯苯氰菊酯残留[J]. 中国养蜂,2005,56(6):10-12.
- [4] 林国斌,于凌志,倪蕾,等. 冻干技术在果蔬中有机关及多种拟除虫菊酯农药残留检测中的应用[J]. 中国卫生检验杂志,2008,18(1):16-18.
- [5] 叶江雷,弓振斌,沈爱斯. 茶叶中9种农药残留的毛细管气相色谱法测定[J]. 分析仪器,2005(2):20-23.
- [6] 杨琳,陈鑫,等. 固相萃取净化-气相色谱法同时测定茶叶中16种有机氯、拟除虫菊酯农药残留[J]. 分析仪器,2007(1):39-42.
- [7] 吴俊,郑翔,让蔚清. QuEChERS方法在食品农药残留检测中的应用前景[J]. 实用预防医学,2010,17(3):619-621.

## 实验技术与方法

# 姜黄素分光光度法测定广州市售食品中硼含量

区子阳,李凯文,赵雅芬,黄洁,吴少彬,叶蔚云  
(广东药学院公共卫生学院,广东 广州 510310)

**摘要:**目的 用姜黄素分光光度法检测广州市售食品中硼含量。方法 食品样品用1% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>调至碱性后灰化,然后在酸性条件下硼转化为硼酸,硼酸与姜黄素生成红色化合物,比色定量。结果 硼含量在0~1 μg/ml范围内有良好的线性关系,相关系数 $r=0.9996$ ,检出限为0.017 μg/ml。相对标准偏差在0.09%~6.11%,加标回收率为88.9%~103.6%。用该法测定广州市售68种食品中硼,豆类硼含量范围2.99~34.73 mg/kg,水果类硼含量范围0.10~4.50 mg/kg,蔬菜类硼含量范围0.09~2.91 mg/kg,其他食品大部分硼含量相对较低,有3个样品硼含量远高于同类食品。结论 姜黄素分光光度法设备易普及,重现性、灵敏度及准确性能满足分析要求,适用于多类食品中硼含量的测定。豆类、水果、蔬菜等硼含量较高,动物性食品以及多数谷类硼含量较低,部分加工食品可能存在违法添加硼砂或硼酸的情况。

**关键词:**硼;食品;姜黄素;分光光度法

中图分类号:O613.81 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2012)02-0119-05

## Determination of boron in foods from Guangzhou by curcumin spectrophotometry

Ou Ziyang, Li Kaiwen, Zhao Yafen, Huang Jie, Wu Shaobin, Ye Weiyun

(College of Public Health, Guangdong College of Pharmacy, Guangdong Guangzhou 510310, China)

**Abstract: Objective** To determine boron in foods from Guangzhou by curcumin spectrophotometry. **Methods** Samples were pretreated by dry ashing after alkalinized with 1% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and then turned into boric acid under acidic condition. A red compound was formed by the reaction of boric acid with curcumin, which was quantified by spectrophotometry. **Results** A

收稿日期:2011-08-16

基金项目:广东省大学生创新实验项目(1057310006);广东省科技计划项目(粤科函社字[2010]1096号);教育部预防医学特色专业建设点基金(高教函[2008]21号)

作者简介:区子阳 女 学士 研究方向为卫生检验

通信作者:叶蔚云 女 教授 研究方向为食品检验、营养与食品卫生学 E-mail:weiyunye@163.com