

GB 23200.113—2018 中毒死蜱、水胺硫磷、联苯菊酯和溴氰菊酯的测定方法验证分析

许少平, 陶文桢*, 余彦铭, 谭芳芳

(仙桃市公共检验检测中心, 仙桃 433000)

摘要:目的 为验证实验室人员的操作能力、检验设备的精准度和实验室各个环境能否达到农业农村部农产品质量安全检测机构(CATL)资质的要求,实现对蔬菜、水果等多种植物源性食品的农药残留检测。**方法** 本次实验主要对《植物源性食品中208种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法》GB 23200.113—2018(以下简称“方法”)中的中毒死蜱、水胺硫磷、联苯菊酯和溴氰菊酯的测定方法进行验证分析,通过加标回收来验证,试样用乙腈提取,提取液经固相萃取或分散固相萃取净化,气相色谱-质谱联用仪检测。以环氧七氯B为内标,用阴性样品基质加标内标法定量。本次实验对方法中部分代表性指标进行验证,通过实验数据的定量限、精密度、准确度等指标进行分析。**结果** 本次实验所测得中毒死蜱加标量为10、100、500 μg/kg的样品加标溶液重复测定的相对标准偏差分别为3.19%、1.75%、2.94%,回收率为96.0%~118.3%;水胺硫磷加标量为10、100、500 μg/kg的样品加标溶液重复测定的相对标准偏差分别为0.95%、0.91%、3.80%,回收率为90.1%~119.0%;联苯菊酯加标量为10、100、500 μg/kg的样品加标溶液重复测定的相对标准偏差分别为1.97%、4.15%、6.38%,回收率为97.0%~119.0%;溴氰菊酯加标量为10、100、500 μg/kg的样品加标溶液重复测定的相对标准偏差分别为3.10%、2.74%、1.23%,回收率为98.6%~108.0%。定量限均为10 μg/kg;实验室定量限、精密度、准确度等指标均符合方法中的质控要求。**结论** 本方法精准可靠,定量准确、灵敏,实验室人、机、料、环、法均适用于气相色谱-质谱联用法对植物源性食品中208种农药及其代谢物残留量的测定和验证。

关键词: 农产品、农药残留、气相色谱-质谱联用法、植物源性食品

0 引言

农药在虫害防治以及农产品质量安全和产量上起到了关键性作用^[1]。现在食品药品的安全是社会关注的重点,农药残留是影响农产品安全性的关键因素^[2]。有机磷农药具有高效广泛的杀虫作用,但是这些农药使用后存在于土壤和水体中,同样也会附着在农产品的表面或者被农产品吸收,造成农药残留问题^[3-4]。农药残留测定是保障食品安全、维护公众健康、促进农业可持续发展及满足国际贸易规范的核心环节,长期低剂量摄入农药残留可能诱发癌症(如有机氯类农药的致癌性)、内分泌紊乱(如拟除虫菊酯类农药干扰内分泌系统)以及免疫系统造成损伤,长期摄入含有农药残留的水果蔬菜可能会引起中毒造成内脏损伤,对于尚未发育成熟的婴幼儿更有可能导致其发育迟缓滞后^[5-7]。同时,农药对于水体和土壤的污染也是不可逆转的。

GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》规定了564种农药的残留阈值,农药残留检测是确保合规的直接手段^[8-11]。现在农药残留检测的仪器有气相色谱仪、液相色谱仪、气相色谱质谱联用仪,其中,气相色谱-质谱法灵敏度高、分析速度快、分析结果准确、干扰小,是众多检测机构首选的农药残留检测仪器^[12-14]。本文通过对GB 23200.113—2018方法等标准的实施与验证,根据实验结果来确保实验室人、机、料、环、法各个环节准确无误,判断该方法是否适用于气相色谱-质谱联用法对植物源性食品中208种农药及其代谢物残留量的测定和验证。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与化学试剂

气相色谱质谱联用仪(安捷伦7890A+7000A);电子

第一作者:许少平,仙桃市公共检验检测中心副主任,研究方向为实验室质量管理。

*通信作者:陶文桢,助理工程师,研究方向为农产品检测。E-mail:291815369@qq.com

天平, 感量 0.0001 g; 电子天平, 感量 0.01 g; 组织匀浆机; 旋涡混合器; 冷冻离心机(最高转速 > 4200 r/min); 氮吹仪。丙酮、正己烷、乙酸乙酯、乙腈、QuEChERS 提取包、QuEChERS 净化包、均质子、微孔滤膜(有机相), 13 mm×0.22 μm。

样品基质: 大白菜(农户自己种植, 未添加任何农药)。

1.2 标准溶液配制

(1) 标准储备液: 分别取 1 mL 标准品(1000 mg/L) 置于 100 mL 棕色容量瓶中, 用丙酮或正己烷溶解并定容至刻度, 转移至储备瓶中, 标准储备液浓度为 10 mg/L, -20 °C 冰箱中保存, 有效期 6 个月。

(2) 内标溶液: 取 1 mL 标准品(1000 mg/L) 置于 100 mL 棕色容量瓶中, 用乙酸乙酯溶解定容至刻度, 转移至储备瓶中, 内标储备液浓度为 10 mg/L, -20 °C 冰箱中保存, 有效期 6 个月。用乙酸乙酯稀释至 5 mg/L, 为内标溶液。

(3) 标准工作溶液: 精确吸取一定量的标准溶液, 逐级用乙酸乙酯稀释至浓度为 0.005、0.01、0.05、0.1、0.5 mg/L 和 1 mg/L 的标准工作溶液。

(4) 基质标准工作液: 将空白基质溶液用氮气吹干, 加入 20 μL 内标溶液, 加入 1 mL 相应质量浓度的标准溶液复溶, 通过微孔滤膜过滤, 供气相色谱质谱联用仪测定。

1.3 环境条件

实验室温度 10~30 °C, 相对湿度 20%~80%。

1.4 测定步骤

1.4.1 样品的前处理

(1) 提取

称取均质试样 10.00 g(精确到 0.01 g) 置于 50 mL 聚丙烯离心管中, 加入 10 mL 乙腈, 加入 QuEChERS 提取包和一颗均质子, 盖上离心管盖, 剧烈振荡 1 min 后 4200 r/min 离心 5 min。

(2) 净化

吸取 6 mL 上述上清液加到 QuEChERS 净化包中, 旋涡混匀 1 min, 4200 r/min 离心 5 min, 吸取 2 mL 上清液于 10 mL 试管中, 40 °C 水域中氮气吹至近干, 加入 20 μL 内标溶液, 加入 1 mL 乙酸乙酯复溶, 通过微孔滤膜过滤, 用于测定。

1.4.2 测定条件

色谱柱, DB-1701, 30 m×0.25 mm×0.25 μm; 载气, 氮气, 纯度 ≥ 99.999%; 流速 1.0 mL/min; 进样口温度 280 °C; 进样量 1 μL; 进样方式不分流进样; 电子轰击源 70 eV; 离子源温度 280 °C; 传输线温度 280 °C; 柱箱温

度采用程序升温。

1.4.3 标准曲线的制备

取基质标准工作溶液分别进样, 以农药定量离子峰面积和内标物定量离子峰面积的比值为纵坐标、农药标准溶液质量浓度和内标物质量浓度的比值为横坐标, 绘制标准曲线。标准工作溶液浓度及标准曲线数据统计如表 1。

表 1 标准工作溶液及标准曲线

目标物	曲线斜率	曲线截距	相关系数
毒死蜱	4.517049	-0.011214	0.99982427
水胺硫磷	10.275754	-0.288964	0.99978628
联苯菊酯	25.868377	0.719507	0.99997951
溴氰菊酯	0.891948	-0.026264	0.99999794

目标化合物的标准曲线相关系数均为 0.99 以上, 满足方法要求。

1.5 计算和表示

样品中农药残留量以质量分数 W 计算, 按照下式进行计算。

$$W = \frac{\rho \times A \times \rho_i \times A_{si} V}{A_s \times \rho_{si} \times A_i \times m}$$

公式中: W 为样品中被测物质的残留量, mg/kg; ρ 为基质标准工作溶液中被测物的质量浓度, μg/mL; A 为试样溶液中被测物的色谱峰面积; ρ_i 为试样溶液中内标物的质量浓度, μg/mL; A_{si} 为基质标准工作溶液中内标物的色谱峰面积; V 为试样溶液最终定容体积; A_s 为基质标准工作溶液中被测物的色谱峰面积; ρ_{si} 为基质标准工作溶液中内标物的质量浓度, μg/mL; A_i 为试样溶液中被测物的色谱峰面积; m 为试样溶液所代表样品质量。

2 结果与分析

2.1 不同标量测定结果

取 7 组样品加标溶液多次进样, 标量为 10 μg/kg, 取 6 组样品加标溶液多次进样, 标量分别为 100 μg/kg 和 500 μg/kg。进样测定结果平均值、相对标准偏差、平均加标回收率, 如表 2。

毒死蜱加标量为 10、100、500 μg/kg 的样品加标溶液重复测定的相对标准偏差分别为 3.19%、1.75%、2.94%。水胺硫磷加标量为 10、100、500 μg/kg 的样品加标溶液重复测定的相对标准偏差分别为 0.95%、0.91%、3.80%。联苯菊酯加标量为 10、100、500 μg/kg 的样品加标溶液重复测定的相对标准偏差分别为 1.97%、4.15%、6.38%。溴氰菊酯加标量为 10、100、500 μg/kg 的样品加标溶液重复测定的相对标准偏差分别为

3.10%、2.74%、1.23%。以上相对标准偏差均能满足方法要求。

毒死蜱加标量为 10、100、500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的样品加标溶液测定平均加标回收率分别为 103.1%、108.3%、113.7%。水胺硫磷加标量为 10、100、500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的样品加标溶液测定平均加标回收率分别为 117.3%、116.1%、

93.5%。联苯菊酯加标量为 10、100、500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的样品加标溶液测定平均加标回收率分别为 116.6%、114.8%、104.3%。溴氰菊酯加标量为 10、100、500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的样品加标溶液测定平均加标回收率分别为 103.5%、101.0%、101.8%。以上平均加标回收率均能满足方法要求。

表 2 测定结果

目标物	平均值 / ($\mu\text{g}/\text{kg}$)			相对标准偏差 / %			平均加标回收率 / %		
	10 $\mu\text{g}/\text{kg}$	100 $\mu\text{g}/\text{kg}$	500 $\mu\text{g}/\text{kg}$	10 $\mu\text{g}/\text{kg}$	100 $\mu\text{g}/\text{kg}$	500 $\mu\text{g}/\text{kg}$	10 $\mu\text{g}/\text{kg}$	100 $\mu\text{g}/\text{kg}$	500 $\mu\text{g}/\text{kg}$
毒死蜱	10.3	108.3	568.7	3.19	1.75	2.94	103.1	108.3	113.7
水胺硫磷	11.7	116.1	467.8	0.95	0.91	3.80	117.3	116.1	93.5
联苯菊酯	11.6	114.8	521.6	1.97	4.15	6.38	116.6	114.8	104.3
溴氰菊酯	10.4	101.0	509.0	3.10	2.74	1.23	103.5	101.0	101.8

2.2 定量限

根据标准, 毒死蜱、水胺硫磷、联苯菊酯、溴氰菊酯的定量限均为 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 取 7 组样品基质加标样品 (加标量 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 进样, 对上述 7 次测定浓度计算相对标准偏差, 结果显示都在范围内, 经测定, 能满足方法要求。

3 讨论与结论

本实验室持证专业技术人员经过对气相色谱质谱联用仪专业培训后, 对仪器的使用以及实验的前处理都非常专业, 可对实验结果数据负责。设备使用前通过计量检测, 环境温湿度符合标准, 通过对植物源性食品中 208 种毒死蜱、水胺硫磷、联苯菊酯和溴氰菊酯 4 种目标物进行验证分析后, 所测得实验室定量限、精密度、准确度等指标均符合标准方法中的质控要求, 因此, 该方法可以在本实验室内开展。GB 23200.113—2018 方法使用气相色谱质谱仪测定植物源性食品中农药残留具有准确性、高效性、便捷性的优点, 本实验室通过新方法验证, 通过 CATL 认证, 对于本实验室开展农药残留检测, 从源头上控制植物源性食品的安全, 确保农药的安全使用, 降低由农药残留引发的健康风险。

参考文献

- [1] 欧阳运富, 唐宏兵, 吴英, 等. 加速溶剂萃取—在线凝胶渗透色谱—气相色谱—质谱联用法快速测定蔬菜和水果中多农药残留[J]. 色谱, 2012, (7): 654-659.
- [2] 伍丽君, 周劲松, 马恩耀, 等. 气相色谱—串联质谱法和高效液相色谱—串联质谱法检测大枣中 33 种禁用农药残留量[J]. 中南农业科技, 2023, 44(11): 45-48.

- [3] 黄玉兰. 气相色谱—质谱联用技术(GC-MS)在蔬菜农药残留检测中的应用研究[J]. 现代食品, 2024, 30(24): 207-209.
- [4] 韩劲松, 肖兵. 毛细管气相色谱检测蔬菜中多种有机磷农药方法的探讨[J]. 中国热带医学, 2005, 5(3): 580-581.
- [5] 杨云, 张卓旻, 李攻科. 微波辅助萃取/气相色谱—质谱联用分析蔬菜中的有机磷农药[J]. 色谱, 2002, 20(5): 390-393.
- [6] 崔淑华, 陈慰双, 钱家亮, 等. 气相色谱—质谱法测定蔬菜和水果中 193 种农药的残留量[J]. 色谱, 2013, 31(9): 885-893.
- [7] 孙燕霞. 蔬菜中农药残留及危害分析[J]. 现代农业, 2020, (9): 64-66.
- [8] 国家卫生健康委员会, 农业农村部, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量: GB 2763—2021[S]. 北京: 中国农业出版社, 2021.
- [9] 李军明, 钟读波, 王亚琴, 等. 在线凝胶渗透色谱—气相色谱/质谱法检测茶叶中的 153 种农药残留[J]. 色谱, 2010, 28(9): 840-848.
- [10] 杨晶. 气相色谱—质谱法检测黄瓜中 5 种农药残留[J]. 食品安全导刊, 2023, (31): 53-55.
- [11] 韩肖. 关于色谱检测技术在农产品检测中的应用研究[J]. 现代食品, 2018, (7): 102-104.
- [12] 张冰慧, 孙锋. 色谱检测技术在农产品检测中的应用探析[J]. 农业与技术, 2017, 37(1): 173-174.
- [13] 马文菊. 浅析色谱检测技术在农产品检测中的应用[J]. 农业开发与装备, 2013, (8): 47-48.
- [14] 乔慧芳. 浅谈气相色谱技术在农产品检测中的应用[J]. 农家参谋(种业大观), 2012, (9): 51.