

中华人民共和国国家标准  
食品中有机磷和氨基甲酸酯类农药

多种残留的测定 GB/T 17331—1998

**Determination of organophosphorus and carbamate  
pesticide residues in food**

前 言

有机磷和氨基甲酸酯类农药是当前我国使用量最大的两类杀虫剂。食品中农药多种残留分析方法可以囊括多种农药的残留分析,可以解决多种组分及未知组分农药在食品中的残留分析。本方法提供了粮食、蔬菜中敌敌畏等 16 种有机磷及速灭威等 4 种氨基甲酸酯类农药的多种残留分析,同时也适用于其他有机磷及氨基甲酸酯农药残留量的分析。

本标准由中华人民共和国卫生部提出。

本标准由卫生部食品卫生监督检验所负责起草。

本标准主要起草人:张莹、杨大进、方从容。

本标准由卫生部委托技术归口单位中国预防医学科学院负责解释。

1 范围

本标准规定了粮食、蔬菜中敌敌畏、乙酰甲胺磷、甲基内吸磷、甲拌磷、久效磷、乐果、甲基对硫磷、马拉氧磷、毒死蜱、虫螨磷、倍硫磷、马拉硫磷、对硫磷、杀扑磷、克线磷、乙硫磷、速灭威、异丙威、仲丁威、甲萘威等农药残留量的测定方法。

本标准适用于使用过敌敌畏等有机磷及氨基甲酸酯类农药的粮食、蔬菜等作物的残留量分析。

2 原理

样品中有机磷和氨基甲酸酯农药用有机溶剂提取,再经液液分配、微型柱净化等步骤除去干扰物质,用氮磷检测器(FTD)检测,根据色谱峰的保留时间定性,外标法定量。

3 试剂

3.1 丙酮:重蒸。

3.2 二氯甲烷:重蒸。

3.3 乙酸乙酯:重蒸。

3.4 甲醇:重蒸。

3.5 正己烷:重蒸。

3.6 磷酸。

3.7 氯化钠。

3.8 无水硫酸钠。

3.9 氯化铵。

3.10 硅胶:60~80目 130℃烘 2h,以 5%水失活。

3.11 助滤剂: celite 545。

3.12 凝结液: 5 g 氯化铵+ 10 mL 磷酸+ 100 mL 水。用前稀释 5 倍。

3.13 农药标准品

表 1

农药名称	英文名称	纯度
敌敌畏	dichlorvos	≥99%
乙酰甲胺磷	acephate	≥99%
速灭威	MTMC	≥99%
异丙威	isoprocarb	≥99%
仲丁威	BPMC	≥99%
甲基内吸磷	demeton- methyl	≥98%
甲拌磷	phorate	≥99%
久效磷	monocrotophos	≥99%
乐果	dimethoate	≥98%
甲萘威(西维因)	carbaryl	≥99%
甲基对硫磷	parathion- methyl	≥99%
马拉氧磷	malathior	≥96.1%
毒死蜱	chlorpyrifos	≥99%
虫螨磷	pirimiphos	≥99%
倍硫磷	fenthion	≥99%
马拉硫磷	malathion	≥99%
对硫磷	parathion	≥98%
杀扑磷	methidathion	≥99%
克线磷	phenamiphos	≥99%
乙硫磷	ethion	≥99%

3.14 农药标准溶液的配制

分别准确称取表 1 中的标准品,用丙酮为溶剂,分别配制成 1 mg/mL 标准储备液,贮于冰箱中,使用时用丙酮稀释配成单品种的标准使用液。再根据各农药品种在仪器上的响应情况,吸取不同量的标准储备液,用丙酮稀释成混合标准使用液。

#### 4 仪器

4.1 组织捣碎机。

4.2 离心机。

4.3 超声波清洗器。

4.4 旋转蒸发器。

4.5 气相色谱仪: 附氮磷检测器(FTD)。

#### 5 试样的制备

取粮食样品以粉碎机粉碎,过 20 目筛制成粮食试样。蔬菜擦去表层泥水,取可食部分匀浆制成分析试样。

## 6 分析步骤

### 6.1 提取

#### 6.1.1 蔬菜

6.1.1.1 方法一:称取 10 g 试样于三角瓶中,加入与样品含水量之和为 10 g 的水和 20 mL 丙酮。振荡 30 min,抽滤,取 20 mL 滤液于分液漏斗中。

6.1.1.2 方法二:称取 5 g 试样(视样品中农药残留量而定),置于 50 mL 离心管中,加入与样品含水量之和为 5g 的水和 10 mL 丙酮。置于超声波清洗器中,超声提取 10 min。在 5 000 r/min 离心转速下离心使蔬菜沉降,用移液管吸出上清液 10 mL 至分液漏斗中。

#### 6.1.2 粮食

称取 20 g 样品于三角瓶中,加入 5 g 无水硫酸钠和 100 mL 丙酮,振荡提取 30 min。过滤后取 50 mL 滤液于分液漏斗中。

### 6.2 净化

向 6.1.1.1 分液漏斗中分别加入 40 mL 凝结液和 1 g 助滤剂 celite545,或向 6.1.1.2 的分液漏斗中分别加入 20 mL 凝结液和 1 g 助滤剂 celite545,轻摇后放置 5 min,经两层滤纸的布氏漏斗抽滤,并用少量凝结液洗涤分液漏斗和布氏漏斗。将滤液转移至分液漏斗中,加入 3 g 氯化钠,依次用 50, 50, 30 mL 二氯甲烷提取,合并三次二氯甲烷提取液,经无水硫酸钠漏斗过滤至浓缩瓶中,在 35 °C 水浴的旋转蒸发仪上浓缩至少量,用氮气吹干。取下浓缩瓶,加入少量正己烷。以少许棉花塞住 5mL 医用注射器出口,1 g 硅胶以正己烷湿法装柱,敲实,将浓缩瓶中液体倒入,再以少量正己烷:二氯甲烷(9+ 1)洗涤浓缩瓶,倒入柱中。依次以 4 mL 正己烷:丙酮(7+ 3), 4 mL 乙酸乙酯, 8 mL 丙酮:乙酸乙酯(1+ 1), 4mL 丙酮:甲醇(1+ 1)洗柱,汇集全部滤液经旋转蒸发仪 45 °C 水浴浓缩近干,定容至 1 mL。

向 6.1.2 的分液漏斗中加入 50 mL 5% 氯化钠溶液,再以 50 mL, 50 mL, 30 mL 二氯甲烷提取三次,合并二氯甲烷层经无水硫酸钠过滤后,在旋转蒸发仪 40 °C 水浴上浓缩近干,定容至 1 mL。

### 6.3 测定

#### 6.3.1 气相色谱参考条件

6.3.1.1 色谱柱:BP5 或 OV- 101 25 m × 0.32 mm(内径)石英弹性毛细管柱。

6.3.1.2 气体流速:

氮气:	50 mL/min
尾吹气(氮气):	30 mL/min
氢气:	0.5 kg/cm <sup>2</sup>
空气:	0.3 kg/cm <sup>2</sup>

6.3.1.3 温度:

柱温采用程序升温方式

140 °C 50 °C/min 185 °C 恒温 2 min 2 °C/min 195 °C 10 °C/min 235 °C 恒温 1 min 235 °C 进样口温度 240 °C

6.3.1.4 检测器:氮磷检测器(FTD)。

#### 6.3.2 色谱分析

量取 1 μL 混合标准溶液及样品净化液注入色谱仪中,以保留时间定性,以试样峰高或峰面积与标准比较定量。

### 6.3.3 色谱图

见图 1。

- |    |        |       |
|----|--------|-------|
| 1  | 2.062  | 甲胺磷   |
| 2  | 3.775  | 乙酰甲胺磷 |
| 3  | 4.097  | 敌百虫   |
| 4  | 5.058  | 叶蝉散   |
| 5  | 6.163  | 仲丁威   |
| 6  | 6.5    | 甲基内吸磷 |
| 7  | 7.688  | 甲拌磷   |
| 8  | 7.797  | 久效磷   |
| 9  | 8.41   | 乐果    |
| 10 | 8.575  | 甲基对硫磷 |
| 11 | 12.288 | 马拉氧磷  |
| 12 | 12.745 | 毒死蜱   |
| 13 | 13.367 | 西维因   |
| 14 | 14.18  | 虫螨磷   |
| 15 | 14.353 | 倍硫磷   |
| 16 | 14.827 | 马拉硫磷  |
| 17 | 15.027 | 对硫磷   |
| 18 | 18.28  | 杀扑磷   |
| 19 | 19.412 | 乙硫磷   |
| 20 | 21.293 | 克线磷   |

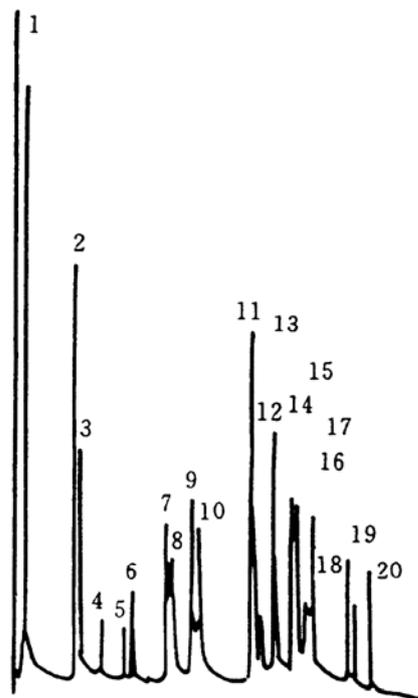


图 1 色谱图

## 7 结果

### 7.1 计算

按式(1)计算。

$$X_i = \frac{h_i \times E_{si} \times 1000}{h_{si} \times m \times f} \dots\dots\dots(1)$$

式中:  $X_i$  —— $i$  组分有机磷农药的含量, mg/kg;

$h_i$  ——试样中  $i$  组分的峰高或峰面积;

$h_{si}$  ——标样中  $i$  组分的峰高或峰面积;

$E_{si}$  ——标样中  $i$  组分的量, μg;

$m$  ——样品量, g;

$f$  ——换算系数, 粮食为 1/2, 蔬菜为 2/3。

### 7.2 精密度和准确度

将 16 种有机磷和 4 种氨基甲酸酯农药混合标准分别加入到大米、西红柿、白菜中进行方法的精密度和准确度试验, 添加回收率在 73.38% ~ 108.22% 之间, 变异系数在 2.17% ~ 7.69% 之间。

### 7.3 检出限

农药名称	最小检出浓度, $\mu\text{g}/\text{kg}$	农药名称	最小检出浓度, $\mu\text{g}/\text{kg}$
敌敌畏	4	乙酰甲胺磷	2
速灭威	8	叶蝉散	4
仲丁威	15	甲基内吸磷	4
甲拌磷	2	久效磷	10
乐果	2	西维因	4
甲基对硫磷	2	马拉氧磷	8
毒死蜱	8	虫螨磷	8
倍硫磷	6	马拉硫磷	6
对硫磷	8	杀扑磷	10
克线磷	10	乙硫磷	14

中华人民共和国卫生部 1998- 04- 20 发布

1999- 01- 01 实施

---

## 卫生部司(局)文件 卫法监食发[2000]55号

### 卫生部法监司关于人体母乳不能作为商品经营的批复

上海市卫生局:

你局《关于人体母乳(初乳)能否视为普通食品管理的请示》(沪卫卫监(2000)17号)收悉。经研究,现批复如下:

人体母乳不是一般的食品资源,不能作为商品进行生产经营。

卫生部卫生法制与监督司

二〇〇〇年五月十九日