

# 气相色谱法测定食品中三氯杀螨醇残留量的研究

赵道辉<sup>1</sup> 林国斌<sup>1</sup> 林<sup>清</sup><sup>1</sup> 连锦明<sup>2</sup> 张莹<sup>3</sup>

(1. 福建省卫生防疫站,福建 福州 350001;2. 福建师范大学化学系,福建 福州 350007;  
3. 中国疾控中心营养与食品安全所,北京 100021)

**摘要:**为实施食品中三氯杀螨醇限量卫生标准,建立了毛细管气相色谱法测定食品中三氯杀螨醇残留量的方法,试样以石油醚提取,浓硫酸净化,用 DB-1 型毛细管柱分离测定。测定条件:柱温 240 ;检测器(ECD)温度 300 ;进样口温度 280 ;载气(N<sub>2</sub>)流量 50 mL/min;压力 150 kPa;分流比 50:1。该方法前处理简单,分离效果与重现性好,回收率为 91%~99.5%,相对偏差为 4.0%~9.3%,线性范围为 0.0~1.0 μg/mL,最低检测限为 8.0 ×10<sup>-3</sup> ng。该方法可以满足检测食品中三氯杀螨醇残留的需要。

**关键词:**杀虫药;有机氯;色谱法;气相;农药残留量

## Study on the determination of Dicofol residue in food with gas chromatography

Zhao Daohui, et al.

(Health and Anti-epidemic station of Fujian, Fujian Fuzhou 350001, China)

**Abstract:** A method for determining the dicofol residue in food was established by using gas chromatography. The samples with dicofol were extracted by using petroleum benzene and purified by using sulfuric acid. Dicofol was determined by capillary gas chromatography, the optimized conditions were: column temperature: 240 ; electron capture detector temperature: 300 ; injector temperature: 280 ; the flow rate of N<sub>2</sub>: 50 mL/min; pressure: 150 kPa; split ratio: 50:1. The method was simple in preparation, good in separation and reproduction while actual samples were determined. The variation coefficient of dicofol while determined was 4.0%~9.3% and the recovery rate was 91.0%~99.5%, the linear range was 0.0~1.0 μg/mL, the detection limit was 8.0 ×10<sup>-3</sup> ng. The results of the detection could meet the requirement of the national standard for testing the dicofol residue in foods.

**Key Words:** Insecticides, Organochlorine; Chromatography, GAS; Pesticide Residues

三氯杀螨醇是一种低毒杀螨剂,被广泛应用于果树、棉花、茶树等作物。近年我国已制定三氯杀螨醇残留限量,茶叶为 0.1 mg/kg,柑桔、苹果、梨为 5 mg/kg。本文为三氯杀螨醇限量卫生标准的配套检验方法。我国进出口商品检验局制定了关于茶叶中三氯杀螨醇检验方法的行业标准,<sup>[1]</sup>该方法采用提取、浓缩、净化、碱解过程,操作步骤较为复杂。美国 FDA 介绍的三氯杀螨醇的测定方法,<sup>[2]</sup>也存在类似弊病。本文借鉴了以上方法及我国食品中六六六、滴滴涕残留量的测定方法,<sup>[3]</sup>对试剂的选择、实验条件及样品前处理进行了探讨,采用超声波振荡提取、酸净化等手段,建立了气相色谱测定食品中三氯杀

螨醇残留量的方法。

### 1 材料与方法

1.1 试剂 所用试剂均为分析纯,有机溶剂需重蒸馏。苯、石油醚(沸程 30~60)、丙酮、硫酸(GR);无水硫酸钠 650 灼烧 4 h,置干燥器内备用;20 g/L 硫酸钠溶液;称取(精确至 0.000 1 g)三氯杀螨醇标准品(纯度 ≥99%),用苯配制成 100.0 μg/mL 的三氯杀螨醇标准储备液,用时以石油醚稀释至适宜浓度(一般为 0.05~1.00 μg/mL)为标准使用液。

1.2 仪器和设备 气相色谱仪(具有电子捕获检测器)。色谱柱 DB-1 弹性石英毛细管柱(30 m ×0.25 mm)、粉碎机、捣碎机、超声波清洗器、离心机(4 000

基金项目:中国预防医学科学院基金资助  
作者简介:赵道辉 女 副主任技师

This work was supported by the funds of China Academy of Preventive Medicine.

r/min)。

### 1.3 试样预处理

1.3.1 水果 称取梨或苹果等试样约 200 g,用捣碎机捣碎、混匀。精确称取匀浆 5.00 g,置 50 mL 具塞三角瓶中,加 10 ~ 15 mL 丙酮,超声波提取 15 min,过滤至 125 mL 分液漏斗中,残渣用丙酮洗涤 4 次,每次 4 mL,用少许丙酮洗涤漏斗和滤纸,合并滤液,加石油醚 20 mL,振荡 1 min。加 20 mL 硫酸钠溶液,振荡 1 min,静置分层,弃去下层水溶液。然后缓缓放出石油醚,经盛有约 10 g 无水硫酸钠的漏斗,滤入 50 mL 三角瓶中。再以少量石油醚分 3 次洗涤原分液漏斗、滤纸和漏斗,洗液并入滤液中,将石油醚浓缩,移入 10 mL 具塞试管中,定容至 10.0 mL。

1.3.2 茶叶 取试样 100 g,粉碎后混匀,精确称取 5.00 g,置 125 mL 具塞锥形瓶中,加 20 mL 石油醚,超声波振荡 30 min,滤入 50 mL 具有刻度比色管中,以 15 mL 石油醚分 3 次洗涤残渣,洗液并入比色管中,将石油醚浓缩,最后以石油醚定容至 10.0 mL。

1.3.3 食用油 精确称取试样约 1.00 g,以石油醚溶解于 10 mL 试管中,定容至 10.0 mL。

1.4 净化 吸取试样提取液 5.0 mL 至 10 mL 比色管中,加 0.5 mL 浓硫酸,盖上试管塞,振摇数次后,打开塞子放气,然后振摇 1 min,经 1 600 r/min 离心 15 min,用吸管把上清液分别移入干净具塞试管中(食用油试样需将上清液浓缩至 1.00 mL),供气相色谱仪测定。

### 1.5 测定

1.5.1 气相色谱工作条件 色谱柱:DB - 1 型弹性石英毛细管柱,30 m × 0.25 mm(内径)。色谱柱温度 240 ;进样口温度 280 ;检测器温度 300 ;载气( $N_2$ )纯度 ≥ 99.99 %,流量 50 mL/min,压力 150 kPa,分流比:50 1。利用此色谱条件,可达到良好的分离效果。

1.5.2 气相色谱分析 配制三氯杀螨醇标准系列 0、0.05、0.10、0.25、0.50、0.75、1.00  $\mu\text{g/mL}$ ,分别取 5.0 mL 于一组 10 mL 比色管中,加 0.5 mL 浓硫酸酸化,振摇 1 min,经 1 600 r/min 的离心机离心 15 min 后,上清液分别吸入另一组具塞比色管中待进样,进样量均为 1.0  $\mu\text{L}$ 。吸取已净化过的三氯杀螨醇标准使用液和试样净化液各 1.0  $\mu\text{L}$  进样,每份样平行测定 3 次。以保留时间定性,以峰面积定量。在上述色谱条件下,三氯杀螨醇的保留时间为 6.9 min。

### 1.6 色谱图

## 2 结果与讨论

2.1 提取溶剂的选择 三氯杀螨醇能溶于大多数

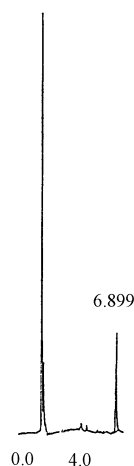


图 1 三氯杀螨醇标准谱图(0.25  $\mu\text{g/mL}$  进 1.00  $\mu\text{L}$ )

脂肪族和芳香族有机溶剂,本方法对正己烷与石油醚进行了选择。用已知三氯杀螨醇浓度为 0.30 mg/kg 的试样,分别用正己烷及石油醚进行超声提取 30 min,各平行提取 6 次,结果石油醚平均提取率为 93.3 %,正己烷平均提取率为 93.7 %。实验结果表明,正己烷与石油醚对三氯杀螨醇的提取效果差异无显著性。因石油醚价廉,并适于水份较多的样品如蔬菜、水果等,是理想的提取试剂。此外,可采用两性的丙酮,使三氯杀螨醇先溶解在丙酮中,后加石油醚进行萃取,这样能得到满意的效果。其回收率为 91.0 % ~ 99.5 %。

2.2 提取时间的选择 用已知三氯杀螨醇浓度为 0.30 mg/kg 的试样(食用油除外),进行提取时间的试验。实验结果表明,茶叶超声波提取时间为 30 min,水果类(如梨)超声波提取时间为 20 min 效果最佳。

2.3 净化时间的选择 实验发现,三氯杀螨醇经浓硫酸净化可能降解,故净化时应控制试样溶液与酸的接触时间,本方法选择已知三氯杀螨醇浓度为 0.25  $\mu\text{g/mL}$  的试样,在同一条件下做净化时间分别为 10、20、30、40、50、60 min 的试验。根据实验结果,确定净化时间为 20 min。

2.4 色谱柱的选择 选用 DB - 1, 0.25 mm × 30 m 细口径毛细管柱、DB - 1, 0.53 mm × 30 m 粗口径毛细管柱及 DB - 17, 0.53 mm × 30 m 粗口径毛细管柱进行实验。结果表明,用粗口径毛细管柱测定三氯杀螨醇的色谱峰形不好,分离效果不如细口径毛细管柱。故选用 DB - 1, 0.25 mm × 30 m 细口径毛细管柱。

2.5 方法的线性关系 以石油醚为溶剂,配制三氯杀螨醇标准系列 0、0.05、0.10、0.25、0.50、0.75、1.00  $\mu\text{g/mL}$ ,分别各取 5.0 mL,加 0.5 mL 浓硫酸酸化,振

摇 1 min,经 1 600 r/min 离心 15 min 后,上清液分别吸入另一组具塞比色管中待进样,进样量均为 1.0 μL。外标法定量。其校正曲线方程为  $y = 355\ 318.04x - 3\ 568.49$ ,相关系数  $r = 0.998\ 6$ 。

2.6 方法准确度、精密度试验 在不含有三氯杀螨醇的茶叶、梨、植物油试样中,分别添加 0.100、0.500 μg 2 个含量的三氯杀螨醇农药,进行准确度和精密度试验,结果如表 1。

| 表 1 方法的准确度、精密度 |            |          |           |          |                  |
|----------------|------------|----------|-----------|----------|------------------|
| 试样             | 添加浓度<br>μg | 测定<br>次数 | 平均值<br>μg | 回收率<br>% | 相对标准<br>偏差 RSD % |
| 茶叶             | 0.100      | 6        | 0.0975    | 97.5     | 5.94             |
|                | 0.500      | 6        | 0.4700    | 94.0     | 8.74             |
| 梨              | 0.100      | 6        | 0.0980    | 98.0     | 5.70             |
|                | 0.500      | 6        | 0.4550    | 91.0     | 9.26             |
| 植物油            | 0.100      | 6        | 0.0995    | 99.5     | 6.12             |
|                | 0.500      | 6        | 0.4920    | 98.4     | 3.97             |

2.7 方法检测量和检测浓度 本方法最小检出量为  $8.0 \times 10^{-3}$  ng,当试样称量为 5.00 g,定容量为

10.0 mL 时,最低检测浓度为  $1.6 \times 10^{-2}$  mg/kg。  
2.8 实际应用情况 对福建省茶叶样品进行测定,1997 年、1998 年、1999 年 3 年中检出率分别为 65 %、44 %、7.8 %(表 2)。对福建省市售的水果、食用油样品各 15 份进行检测,均未检出三氯杀螨醇。

表 2 1997~1999 年茶叶中三氯杀螨醇农药污染状况

| 年份   | 检测试样数<br>份 | 检出含量范围<br>mg/kg | 检出率<br>% | 超标率<br>% |
|------|------------|-----------------|----------|----------|
| 1997 | 150        | 0.016~1.500     | 65.0     | 30.0     |
| 1998 | 132        | 0.016~1.000     | 44.0     | 21.0     |
| 1999 | 83         | 0.016~0.100     | 7.8      | 3.2      |

参考文献:

[1] 中华人民共和国进出口商品检验局. 出口茶叶中三氯杀螨醇残留量检验方法[Z].  
[2] FDA. Pesticide Analytical Manual[M]. 1994. 1, 302  
[3] GB/T 5009.19—1996. 食品中六六六、滴滴涕残留量的测定方法[S].

[收稿日期:2002-08-17]

中图分类号:R15;TQ450.263 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2003)03-0205-03

《现代食品卫生学》征订启事

为探索、解决和阐明饮食与健康的关系,为适应我国社会经济发展和食品卫生工作的需要,本着突出先进性、科学性、实用性和系统性相结合的指导原则,通过介绍新理论、新观点、新技术和新方法,特编写出版本书。

全书共 7 篇 49 章,174 万余字。内容包括食品卫生基本理论、食品污染问题、食品添加剂、各类食品问题及预防对策、有关研究食品与健康的方法及技术及食品卫生监督管理的理论与方法等,既把握本专业发展前沿,联系我国国情和卫生工作成就,又反映食品卫生学术进步的时代气息和我国食品卫生工作特征。参加编写本书的作者既有国内本科的老专家、学者和教授,又有优秀的中青年博士、硕士,他们都具有丰富的教学、科研和实践经验。

该书是从事食品卫生教学、科研、监督管理人员必备的阅读参考书,也是预防医学专业研究生及本科生学习参考书,同时对广大从事食品生产经营人员与企业家和广大食品消费者提供科学咨询与指导,欢迎踊跃订阅。

本书订价 126 元,加收邮挂费 15 元。邮局汇款或银行汇款均可。

联系人:刘瑕 地址:北京市朝阳区潘家园南里 7 号 邮编:100021

电话:010—87781383 传真:010-67711813

银行汇款:北京市商业银行九龙山支行 帐号:9001201080336-07

户名:北京实维安科技有限责任公司 请注明“现代食品卫生学订货款”

请注意凡通过银行汇款的单位,务必用传真或电话通知编辑部,汇款单位的名称、地址、邮编、收件人。

《中国食品卫生杂志》编辑部