ICS 67.040
C 53

中华人民共和国国家标准

GB/T 5009.161—2003

动物性食品中有机磷农药多组分残留量的测定

Determination of organophosphorus pesticide multiresidues in animal foods

2003-08-11 发布　　2004-01-01 实施

中华人民共和国卫生部
中国国家标准化管理委员会　发布

前　言

本标准对应于 WHO/GEMS/FOOD 推荐的测定方法：Steinwandter，H.：农药残留和工业化学物的提取和分析通用方法，Anal Chem (1985)322：752－754。

本标准与 WHO/GEMS/FOOD 推荐的测定方法的一致性程度为非等效。

本标准由中华人民共和国卫生部提出并归口。

本标准负责起草单位：中国预防医学科学院营养与食品卫生研究所、卫生部食品卫生监督检验所、北京市卫生防疫站。

本标准主要起草人：陈惠京、王绪卿、杨大进、吴国华。

引　言

有机磷农药是我国农业上常用的一类农药。由于动物性食品基质的特殊性，试样净化是测定方法的关键技术之一。本标准提出采用凝胶渗透净化技术的动物性食品中甲胺磷、敌敌畏、乙酰甲胺磷、久效磷、乐果、乙拌磷、甲基对硫磷、杀螟硫磷、甲基嘧啶磷、马拉硫磷、倍硫磷、对硫磷、乙硫磷等13种有机磷农药的多组分残留量测定方法。

动物性食品中有机磷农药多组分残留量的测定

1 范围

本标准规定了动物性食品中甲胺磷、敌敌畏、乙酰甲胺磷、久效磷、乐果、乙拌磷、甲基对硫磷、杀螟硫磷、甲基嘧啶磷、马拉硫磷、倍硫磷、对硫磷、乙硫磷等13种常用有机磷农药多组分残留测定方法。

本标准适用于畜禽肉及其制品、乳与乳制品、蛋与蛋制品中甲胺磷、敌敌畏、乙酰甲胺磷、久效磷、乐果、乙拌磷、甲基对硫磷、杀螟硫磷、甲基嘧啶磷、马拉硫磷、倍硫磷、对硫磷、乙硫磷等13种常用有机磷农药多组分残留测定方法。

本方法各种农药检出限(μg/kg)为：甲胺磷5.7；敌敌畏3.5；乙酰甲胺磷10.0；久效磷12.0；乐果2.6；乙拌磷1.2；甲基对硫磷2.6；杀螟硫磷2.9；甲基嘧啶磷2.5；马拉硫磷2.8；倍硫磷2.1；对硫磷2.6；乙硫磷1.7。

2 原理

试样经提取、净化、浓缩、定容，用毛细管柱气相色谱分离，火焰光度检测器检测，以保留时间定性，外标法定量。出峰顺序：甲胺磷、敌敌畏、乙酰甲胺磷、久效磷、乐果、乙拌磷、甲基对硫磷、杀螟硫磷、甲基嘧啶磷、马拉硫磷、倍硫磷、对硫磷、乙硫磷。

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 环已烷：重蒸。

3.5 氯化钠。

3.6 无水硫酸钠。

3.7 凝胶：Bio-Beads S-X_3 200目～400目。

3.8 有机磷农药标准品：见表1。

3.9 有机磷农药标准溶液的配制

3.9.1 单体有机磷农药标准储备液：准确称取各有机磷农药标准品0.010 0 g，分别置于25 mL容量瓶中，用乙酸乙酯溶解、定容(浓度各为400 μg/mL)。

3.9.2 混合有机磷农药标准应用液：测定前，量取不同体积的各单体有机磷农药储备液(3.9.1)于10 mL容量瓶中，用氮气吹尽溶剂，用经5.2.3和5.3提取、净化处理的鲜牛乳提取液稀释、定容。此混合标准应用液中各有机磷农药浓度(μg/mL)为：甲胺磷16、敌敌畏80、乙酰甲胺磷24、久效磷80、乐果16、乙拌磷24、甲基对硫磷16、杀螟硫磷16、甲基嘧啶磷16、马拉硫磷16、倍硫磷24、对硫磷16、乙硫磷8。

表 1 农药标准品

农药名称	英文名称	纯度
甲胺磷	methamidophos	≥99%
敌敌畏	dichlorvos	≥99%
乙酰甲胺磷	acephate	≥99%
久效磷	monocrotophos	≥99%
乐果	dimethoate	≥99%
乙拌磷	disulfaton	≥99%
甲基对硫磷	methyl-parathion	≥99%
杀螟硫磷	fenitrothion	≥99%
甲基嘧啶磷	pirimiphos methyl	≥99%
马拉硫磷	malathion	≥99%
倍硫磷	fenthion	≥99%
对硫磷	parathion	≥99%
乙硫磷	ethion	≥99%

4 仪器

4.1 气相色谱仪:具火焰光度检测器,毛细管色谱柱。

4.2 旋转蒸发仪。

4.3 凝胶净化柱:长 30 cm,内径 2.5 cm 具活塞玻璃层析柱,柱底垫少许玻璃棉。用洗脱液乙酸乙酯-环己烷(1+1)浸泡的凝胶以湿法装入柱中,柱床高约 26 cm,胶床始终保持在洗脱液中。

5 分析步骤

5.1 试样制备

蛋品去壳,制成匀浆;肉品去筋后,切成小块,制成肉糜;乳品混匀待用。

5.2 提取与分配

5.2.1 称取蛋类试样 20 g(精确到 0.01 g)于 100 mL 具塞三角瓶中,加水 5 mL(视试样水分含量加水,使总量约 20 g),加 40 mL 丙酮,振摇 30 min,加氯化钠 6 g,充分摇匀,再加 30 mL 二氯甲烷,振摇 30 min。取 35 mL 上清液,经无水硫酸钠滤于旋转蒸发瓶中,浓缩至约 1 mL,加 2 mL 乙酸乙酯-环己烷(1+1)溶液再浓缩,如此重复 3 次,浓缩至约 1 mL。

5.2.2 称取肉类试样 20 g(精确到 0.01 g),加水 6 mL(视试样水分含量加水,使总水量约 20 g),以下按照 5.2.1 蛋类试样的提取、分配步骤处理。

5.2.3 称取乳类试样 20 g(精确到 0.01 g),以下按照 5.2.1 蛋类试样的提取、分配步骤处理。

5.3 净化:将此浓缩液经凝胶柱,以乙酸乙酯-环己烷(1+1)溶液洗脱,弃去 0 mL～35 mL 流分,收集 35 mL～70 mL 流分。将其旋转蒸发浓缩至约 1 mL,再经凝胶柱净化收集 35 mL～70 mL 流分,旋转蒸发浓缩,用氮气吹至约 1 mL,以乙酸乙酯定容至 1 mL,留待 GC 分析。

5.4 气相色谱测定

5.4.1 色谱条件

5.4.1.1 色谱柱:涂以 SE-54 0.25 μm,30 m×0.32 mm(内径)石英弹性毛细管柱。

5.4.1.2 柱温:程序升温

$$60℃,1\ \text{min} \xrightarrow{40℃/\text{min}} 110℃ \xrightarrow{5℃/\text{min}} 235℃ \xrightarrow{40℃/\text{min}} 265℃$$

5.4.1.3 进样口温度:270℃。

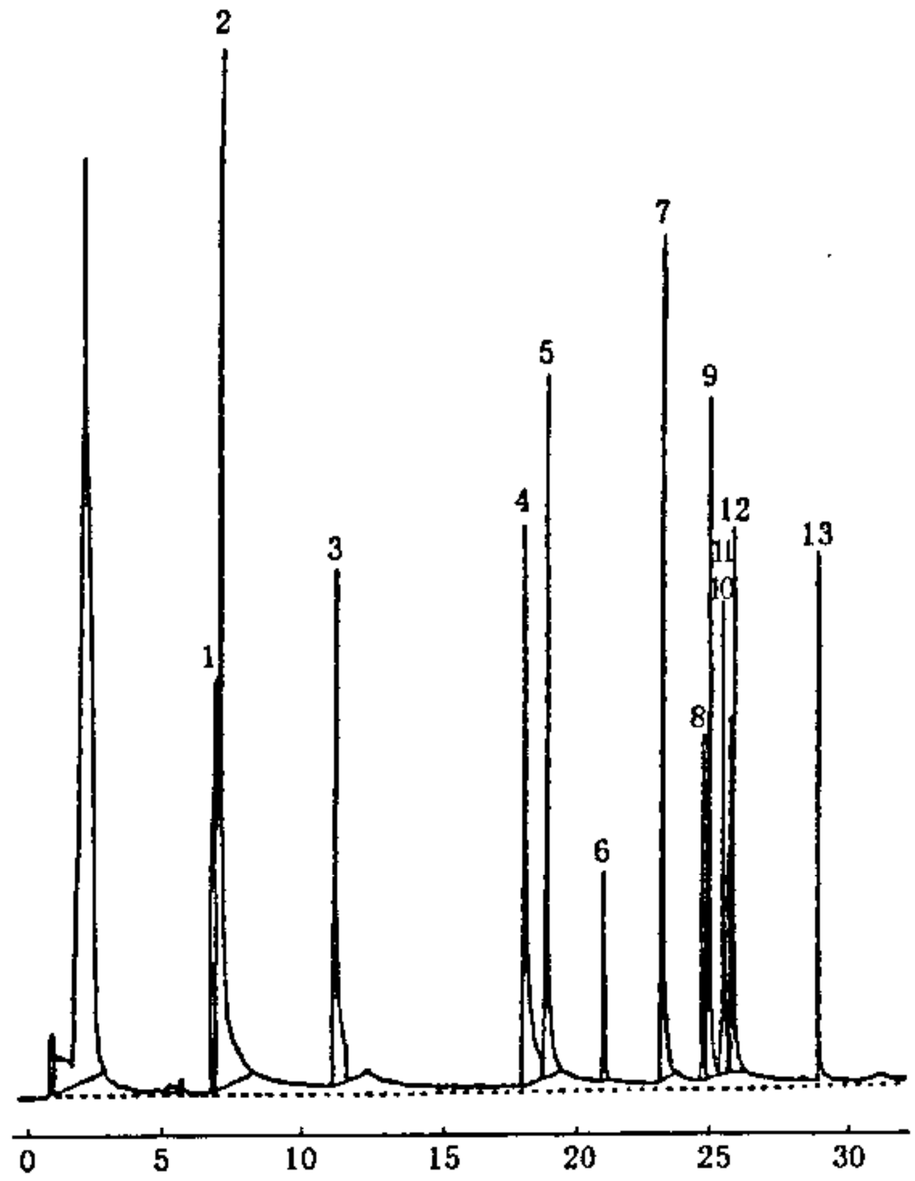
5.4.1.4 检测器：火焰光度检测器(FPD-P)。

5.4.1.5 气体流速：氮气(载气)：1 mL/min；尾吹：50 mL/min；氢气：50 mL/min；空气：500 mL/min。

5.4.2 色谱分析：分别量取 1 μL 混合标准液及试样净化液注入色谱仪中，以保留时间定性，以试样和标准的峰高或峰面积比较定量。

5.4.3 色谱图

见图 1。



1——甲胺磷；

2——敌敌畏；

3——乙酰甲胺磷；

4——久效磷；

5——乐果；

6——乙拌磷；

7——甲基对硫磷；

8——杀螟硫磷；

9——虫螨磷；

10——马拉硫磷；

11——倍硫磷；

12——乙基对硫磷；

13——乙硫磷。

图 1 13 种有机磷农药色谱图

6 结果计算

按下式计算：

$$X = \frac{m_1 \times V_2 \times 1\,000}{m \times V_1 \times 1\,000}$$

式中：

X——试样中各农药的含量，单位为毫克每千克(mg/kg)；

m_1——被测样液中各农药的含量，单位为纳克(ng)；

m——试样质量，单位为克(g)；

V_1——样液进样体积，单位为微升(μL)；

V_2——试样最后定容体积，单位为毫升(mL)。

计算结果保留两位有效数字。

7 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的15%。