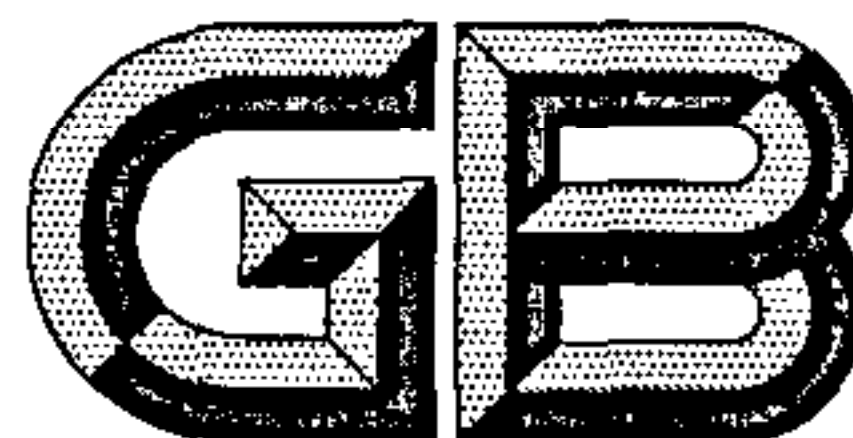




中华人民共和国国家标准

GB/T 5009.20—2003
代替 GB/T 5009.20—1996

食品中有机磷农药残留量的测定

Determination of organophosphorus pesticide residues in foods

济南赛畅科学仪器有限公司

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

本标准代替 GB/T 5009.20—1996《食品中有机磷农药残留量的测定方法》。

本标准与 GB/T 5009.20—1996 相比主要修改如下：

- 修改了标准的中文名称，标准中文名称改为《食品中有机磷农药残留量的测定》；
- 按照 GB/T 20001.4—2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》对原标准的结构进行了修改。

本标准由中华人民共和国卫生部提出并归口。

本标准第一法由中国农业科学院分析测试中心、南京农业大学、卫生部食品卫生监督检验所负责起草。

本标准第二法由卫生部食品卫生监督检验所、上海市卫生防疫站、北京市卫生防疫站负责起草。

本标准第三法由江苏省卫生防疫站负责起草。

本标准于 1985 年首次发布，1996 年第一次修订，本次为第二次修订。

食品中有机磷农药残留量的测定

第一法 水果、蔬菜、谷类中有机磷农药的多残留的测定

1 范围

本标准规定了水果、蔬菜、谷类中敌敌畏、速灭磷、久效磷、甲拌磷、巴胺磷、二嗪磷、乙嘧硫磷、甲基嘧啶磷、甲基对硫磷、稻瘟净、水胺硫磷、氧化喹硫磷、稻丰散、甲喹硫磷、克线磷、乙硫磷、乐果、喹硫磷、对硫磷、杀螟硫磷的残留量分析方法。

本标准适用于使用过敌敌畏等二十种农药制剂的水果、蔬菜、谷类等作物的残留量分析。

2 原理

含有机磷的试样在富氢焰上燃烧,以 HPO 碎片的形式,放射出波长 526 nm 的特性光;这种光通过滤光片选择后,由光电倍增管接收,转换成电信号,经微电流放大器放大后被记录下来。试样的峰面积或峰高与标准品的峰面积或峰高进行比较定量。

3 试剂

3.1 丙酮。

3.2 二氯甲烷。

3.3 氯化钠。

3.4 无水硫酸钠。

3.5 助滤剂 Celite 545。

3.6 农药标准品如下:

3.6.1 敌敌畏(DDVP):纯度 $\geq 99\%$ 。

3.6.2 速灭磷(mevinphos):顺式纯度 $\geq 60\%$,反式纯度 $\geq 40\%$ 。

3.6.3 久效磷(monocrotophos):纯度 $\geq 99\%$ 。

3.6.4 甲拌磷(phorate):纯度 $\geq 98\%$ 。

3.6.5 巴胺磷(propetumphos):纯度 $\geq 99\%$ 。

3.6.6 二嗪磷(diazinon):纯度 $\geq 98\%$ 。

3.6.7 乙嘧硫磷(etrifos):纯度 $\geq 97\%$ 。

3.6.8 甲基嘧啶磷(pirimiphos-methyl):纯度 $\geq 99\%$ 。

3.6.9 甲基对硫磷(parathion-methyl):纯度 $\geq 99\%$ 。

3.6.10 稻瘟净(kitazine):纯度 $\geq 99\%$ 。

3.6.11 水胺硫磷(isocarbophos):纯度 $\geq 99\%$ 。

3.6.12 氧化喹硫磷(po-quinalphos):纯度 $\geq 99\%$ 。

3.6.13 稻丰散(phenthoate):纯度 $\geq 99.6\%$ 。

3.6.14 甲喹硫磷(methdathion):纯度 $\geq 99.6\%$ 。

3.6.15 克线磷(phenamiphos):纯度 $\geq 99.9\%$ 。

3.6.16 乙硫磷(ethion):纯度 $\geq 95\%$ 。

3.6.17 乐果(dimethoate):纯度 $\geq 99.0\%$ 。

3.6.18 喹硫磷(quinaphos):纯度 $\geq 98.2\%$ 。

3.6.19 对硫磷(parathion):纯度 $\geq 99.0\%$ 。

3.6.20 杀螟硫磷(fenitrothion):纯度 $\geq 98.5\%$ 。

3.7 农药标准溶液的配制:分别准确称取 3.6.1~3.6.20 标准品,用二氯甲烷为溶剂,分别配制成 1.0 mg/mL 的标准储备液,贮于冰箱(4℃)中,使用时根据各农药品种的仪器响应情况,吸取不同量的标准储备液,用二氯甲烷稀释成混合标准使用液。

4 仪器

4.1 组织捣碎机。

4.2 粉碎机。

4.3 旋转蒸发仪。

4.4 气相色谱仪:附有火焰光度检测器(FPD)。

5 试样的制备

取粮食试样经粉碎机粉碎,过 20 目筛制成粮食试样;水果、蔬菜试样去掉非可食部分后制成待分析试样。

6 分析步骤

6.1 提取

6.1.1 水果、蔬菜

称取 50.00 g 试样,置于 300 mL 烧杯中,加入 50 mL 水和 100 mL 丙酮(提取液总体积为 150 mL),用组织捣碎机提取 1 min~2 min。匀浆液经铺有两层滤纸和约 10 g Celite 545 的布氏漏斗减压抽滤。取滤液 100 mL 移至 500 mL 分液漏斗中。

6.1.2 谷物

称取 25.00 g 试样,置于 300 mL 烧杯中,加入 50 mL 水和 100 mL 丙酮,以下步骤同 6.1.1。

6.2 净化

向 6.1.1 或 6.1.2 的滤液中加入 10 g~15 g 氯化钠使溶液处于饱和状态。猛烈振摇 2 min~3 min,静置 10 min,使丙酮与水相分层,水相用 50 mL 二氯甲烷振摇 2 min,再静置分层。

将丙酮与二氯甲烷提取液合并经装有 20 g~30 g 无水硫酸钠的玻璃漏斗脱水滤入 250 mL 圆底烧瓶中,再以约 40 mL 二氯甲烷分数次洗涤容器和无水硫酸钠。洗涤液也并入烧瓶中,用旋转蒸发器浓缩至约 2 mL,浓缩液定量转移至 5 mL~25 mL 容量瓶中,加二氯甲烷定容至刻度。

6.3 气相色谱测定

6.3.1 色谱参考条件

6.3.1.1 色谱柱

a) 玻璃柱 2.6 m $\times$ 3 mm(i. d), 填充涂有 4.5%DC-200+2.5%OV-17 的 Chromosorb W A W DMCS(80 目~100 目)的担体。

b) 玻璃柱 2.6 m $\times$ 3 mm(i. d), 填充涂有质量分数为 1.5% 的 QF-1 的 Chromosorb W A W DMCS(60 目~80 目)。

6.3.1.2 气体速度

氮气 50 mL/min、氢气 100 mL/min、空气 50 mL/min。

6.3.1.3 温度

柱箱 240℃、汽化室 260℃、检测器 270℃。

6.4 测定

吸取 2 μ L~5 μ L 混合标准液及试样净化液注入色谱仪中,以保留时间定性。以试样的峰高或峰面积与标准比较定量。

7 结果计算

i 组分有机磷农药的含量按式(1)进行计算。

$$X_i = \frac{A_i \times V_1 \times V_3 \times E_s \times 1\,000}{A_s \times V_2 \times V_4 \times m \times 1\,000} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

X_i —— i 组分有机磷农药的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A_i ——试样中 i 组分的峰面积,积分单位;

A_s ——混合标准液中 i 组分的峰面积,积分单位;

V_1 ——试样提取液的总体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——净化用提取液的总体积,单位为毫升(mL);

V_3 ——浓缩后的定容体积,单位为毫升(mL);

V_4 ——进样体积,单位为微升(μ L);

E_s ——注入色谱仪中的 i 标准组分的质量,单位为纳克(ng);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

计算结果保留两位有效数字。

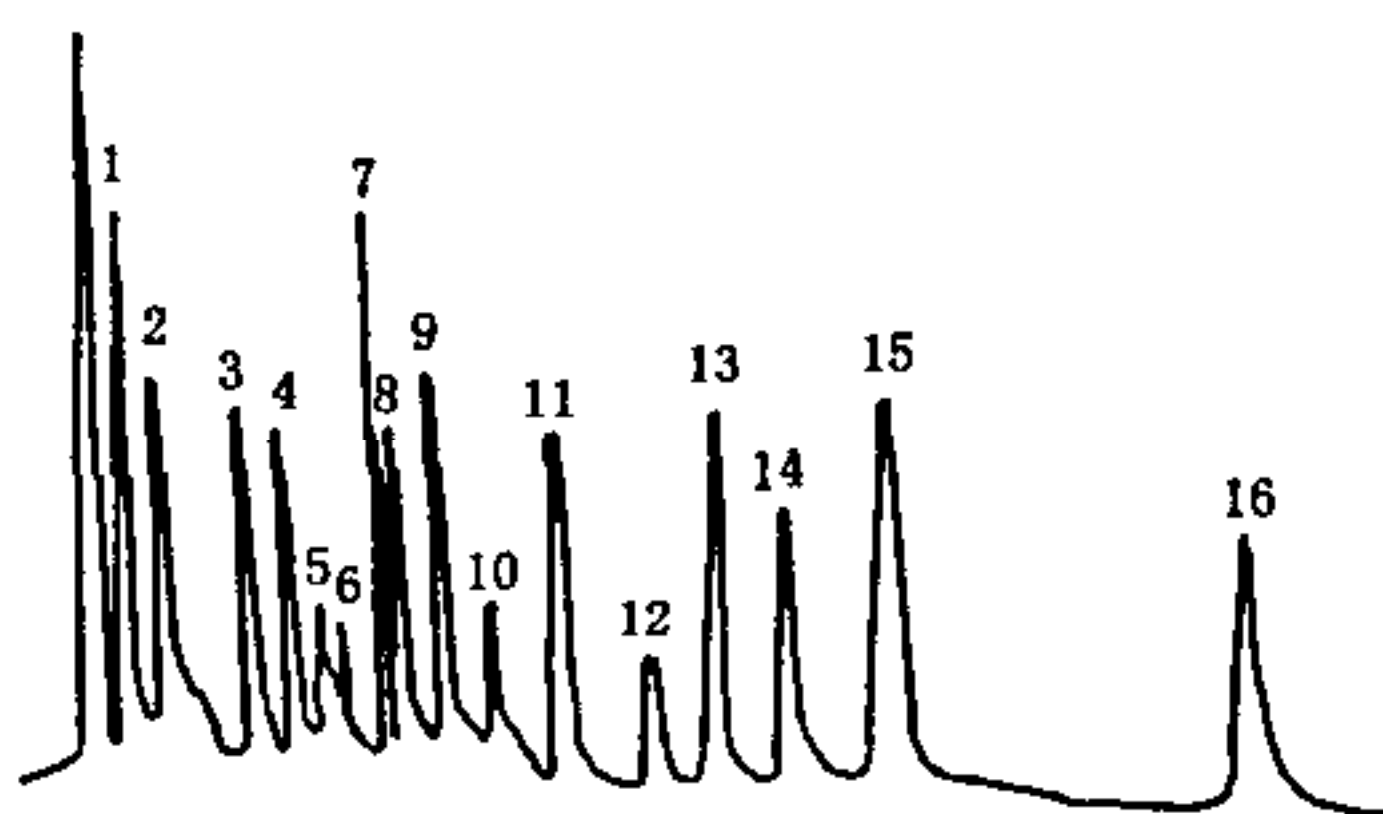
8 精密度

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%。

9 其他

9.1 16 种有机磷农药的色谱图

16 种有机磷农药(标准溶液)的色谱图,见图 1。



- 1——敌敌畏最低检测浓度 0.005 mg/kg;
- 2——速灭磷最低检测浓度 0.004 mg/kg;
- 3——久效磷最低检测浓度 0.014 mg/kg;
- 4——甲拌磷最低检测浓度 0.004 mg/kg;
- 5——巴胺磷最低检测浓度 0.011 mg/kg;
- 6——二嗪磷最低检测浓度 0.003 mg/kg;
- 7——乙嘧硫磷最低检测浓度 0.003 mg/kg;
- 8——甲基嘧啶磷最低检测浓度 0.004 mg/kg;
- 9——甲基对硫磷最低检测浓度 0.004 mg/kg;
- 10——稻瘟净最低检测浓度 0.004 mg/kg;
- 11——水胺硫磷最低检测浓度 0.005 mg/kg;
- 12——氧化喹硫磷最低检测浓度 0.025 mg/kg;
- 13——稻丰散最低检测浓度 0.017 mg/kg;
- 14——甲嗪硫磷最低检测浓度 0.014 mg/kg;
- 15——克线磷最低检测浓度 0.009 mg/kg;
- 16——乙硫磷最低检测浓度 0.014mg/kg。

图 1 16 种有机磷农药(标准溶液)的色谱图

9.2 13 种有机磷农药的色谱图

13 种有机磷农药的色谱图,见图 2。

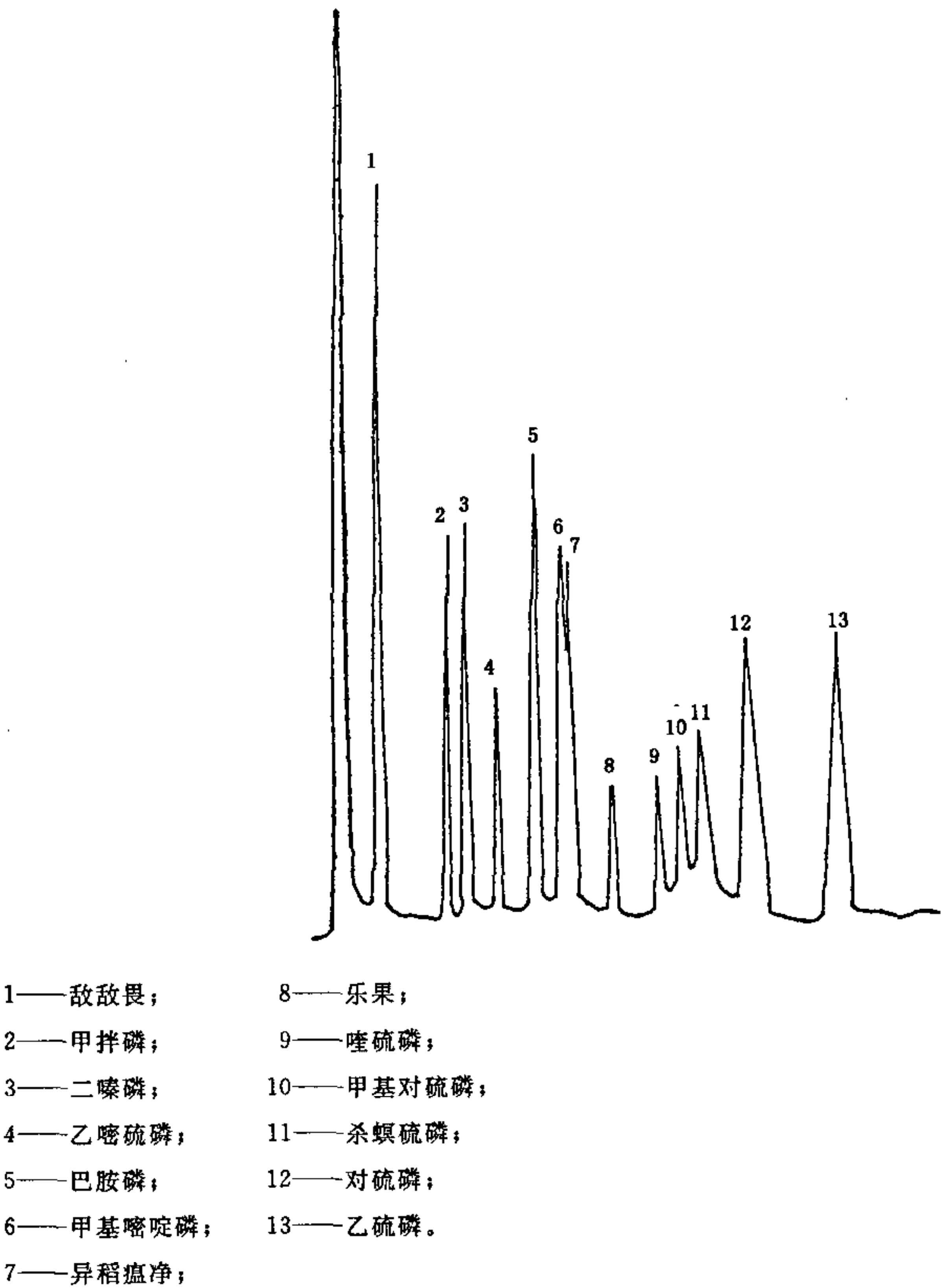


图 2 13 种有机磷农药的色谱图

第二法 粮、菜、油中有机磷农药残留量的测定

10 范围

本标准规定了粮食、蔬菜、食用油等食品中敌敌畏、乐果、马拉硫磷、对硫磷、甲拌磷、稻瘟净、杀螟硫磷、倍硫磷、虫螨磷的测定方法。

本标准适用于粮食、蔬菜、食用油使用过敌敌畏、乐果、马拉硫磷、对硫磷、甲拌磷、稻瘟净、杀螟硫磷、倍硫磷、虫螨磷等的农药的残留量分析。

最低检出量为 0.1 ng ~ 0.3 ng, 进样量相当于 0.01 g 试样, 最低检出浓度范围为 0.01 mg/kg ~ 0.03 mg/kg。

11 原理

试样中有机磷农药经提取、分离净化后在富氢焰上燃烧,以 HPO 碎片的形式,放射出波长 526 nm 光,这种特征光通过滤光片选择后,由光电倍增管接收,转换成电信号,经微电流放大器放大后,被记录下来。试样的峰高与标准的峰高相比,计算出试样相当的含量。

12 试剂

12.1 二氯甲烷。

12.2 无水硫酸钠。

12.3 丙酮。

12.4 中性氧化铝:层析用,经 300℃ 活化 4 h 后备用。

12.5 活性炭:称取 20 g 活性炭用盐酸(3 mol/L)浸泡过夜,抽滤后,用水洗至无氯离子,在 120℃ 烘干备用。

12.6 硫酸钠溶液(50 g/L)。

12.7 农药标准储备液:准确称取适量有机磷农药标准品,用苯(或三氯甲烷)先配制储备液,放在冰箱中保存。

12.8 农药标准使用液:临用时用二氯甲烷稀释为使用液,使其浓度为敌敌畏、乐果、马拉硫磷、对硫磷和甲拌磷每毫升各相当于 1.0 μg ,稻瘟净、倍硫磷、杀螟硫磷和虫螨磷每毫升各相当于 2.0 μg 。

13 仪器

13.1 气相色谱仪:具有火焰光度检测器。

13.2 电动振荡器。

14 分析步骤

14.1 提取与净化

14.1.1 蔬菜:将蔬菜切碎混匀。称取 10.00 g 混匀的试样,置于 250 mL 具塞锥形瓶中,加 30 g~100 g 无水硫酸钠(根据蔬菜含水量)脱水,剧烈振摇后如有固体硫酸钠存在,说明所加无水硫酸钠已够。加 0.2 g~0.8 g 活性炭(根据蔬菜色素含量)脱色。加 70 mL 二氯甲烷,在振荡器上振摇 0.5 h,经滤纸过滤。量取 35 mL 滤液,在通风柜中室温下自然挥发至近干,用二氯甲烷少量多次研洗残渣,移入 10 mL(或 5 mL)具塞刻度试管中,并定容至 2.0 mL,备用。

14.1.2 稻谷:脱壳、磨粉、过 20 目筛、混匀。称取 10.00 g,置于具塞锥形瓶中,加入 0.5 g 中性氧化铝及 20 mL 二氯甲烷,振摇 0.5 h,过滤,滤液直接进样。如农药残留量过低,则加 30 mL 二氯甲烷,振摇过滤,量取 15 mL 滤液浓缩并定容至 2.0 mL 进样。

14.1.3 小麦、玉米:将试样磨碎过 20 目筛、混匀。称取 10.00 g 置于具塞锥形瓶中,加入 0.5 g 中性氧化铝、0.2 g 活性炭及 20 mL 二氯甲烷,振摇 0.5 h,过滤,滤液直接进样。如农药残留量过低,则加 30 mL 二氯甲烷,振摇过滤,量取 15 mL 滤液浓缩,并定容至 2 mL 进样。

14.1.4 植物油:称取 5.0 g 混匀的试样,用 50 mL 丙酮分次溶解并洗入分液漏斗中,摇匀后,加 10 mL 水,轻轻旋转振摇 1 min,静置 1 h 以上,弃去下面析出的油层,上层溶液自分液漏斗上口倾入另一分液漏斗中,当心尽量不使剩余的油滴倒入(如乳化严重,分层不清,则放入 50 mL 离心管中,以 2 500 r/min 离心 0.5 h,用滴管吸出上层溶液)。加 30 mL 二氯甲烷,100 mL 硫酸钠溶液(50 g/L),振摇 1 min。静置分层后,将二氯甲烷提取液移至蒸发皿中。丙酮水溶液再用 10 mL 二氯甲烷提取一次,分层后,合并至蒸发皿中。自然挥发后,如无水,可用二氯甲烷少量多次研洗蒸发皿中残液移入具塞量筒中,并定容至 5 mL。加 2 g 无水硫酸钠振摇脱水,再加 1 g 中性氧化铝、0.2 g 活性炭(毛油可加 0.5 g)振摇脱油和

脱色,过滤,滤液直接进样。二氯甲烷提取液自然挥发后如有少量水,可用 5 mL 二氯甲烷分次将挥发后的残液洗入小分液漏斗内,提取 1 min,静置分层后将二氯甲烷层移入具塞量筒内,再以 5 mL 二氯甲烷提取一次,合并入具塞量筒内,定容至 10 mL,加 5 g 无水硫酸钠,振摇脱水,再加 1 g 中性氧化铝、0.2 g 活性炭,振摇脱油和脱色,过滤,滤液直接进样。或将二氯甲烷和水一起倒入具塞量筒中,用二氯甲烷少量多次研洗蒸发皿,洗液并入具塞量筒中,以二氯甲烷层为准定容至 5 mL,加 3 g 无水硫酸钠,然后如上加中性氧化铝和活性炭依法操作。

14.2 色谱条件

14.2.1 色谱柱:玻璃柱,内径 3 mm,长 1.5 m~2.0 m。

14.2.1.1 分离测定敌敌畏、乐果、马拉硫磷和对硫磷的色谱柱。

- a) 内装涂以 2.5%SE-30 和 3%QF-1 混合固定液的 60 目~80 目 Chromosorb W AW DMCS;
- b) 内装涂以 1.5% OV-17和 2%QF-1 混合固定液的 60 目~80 目 Chromosorb W AW DMCS;
- c) 内装涂以 2%OV-101 和 2% QF-1 混合固定液的 60 目~80 目 Chromosorb W AW DMCS。

14.2.1.2 分离、测定甲拌磷、虫螨磷、稻瘟净、倍硫磷和杀螟硫磷的色谱柱。

- a) 内装涂以 3%PEGA 和 5%QF-1 混合固定液的 60 目~80 目 Chromosorb W AW DMCS;
- b) 内装涂以 2%NPGA 和 3% QF-1 混合固定液的 60 目~80 目 Chromosorb W AW DMCS。

14.2.2 气流速度:载气为氮气 80 mL/min;空气 50 mL/min;氢气 180mL/min(氮气、空气和氢气之比按各仪器型号不同选择各自的最佳比例条件)。

14.2.3 温度:进样口:220℃;检测器:240℃;柱温:180℃,但测定敌敌畏为 130℃。

15 测定

将 12.8 所述的混合农药标准使用液 2 μL~5 μL 分别注入气相色谱仪中,可测得不同浓度有机磷标准溶液的峰高,分别绘制有机磷标准曲线。同时取试样溶液 2 μL~5 μL 注入气相色谱仪中,测得的峰高从标准曲线图中查出相应的含量。

16 计算

试样中有机磷农药的含量按式(2)进行计算。

$$X = \frac{A \times 1\,000}{m \times 1\,000 \times 1\,000} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- X ——试样中有机磷农药的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- A ——进样体积中有机磷农药的质量,单位为纳克(ng);
- m ——进样体积(μL)相当于试样的质量,单位为克(g)。

计算结果保留两位有效数字。

17 精密度

敌敌畏、甲拌磷、倍硫磷、杀螟硫磷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 10%。

乐果、马拉硫磷、对硫磷、稻瘟净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%。

18 其他

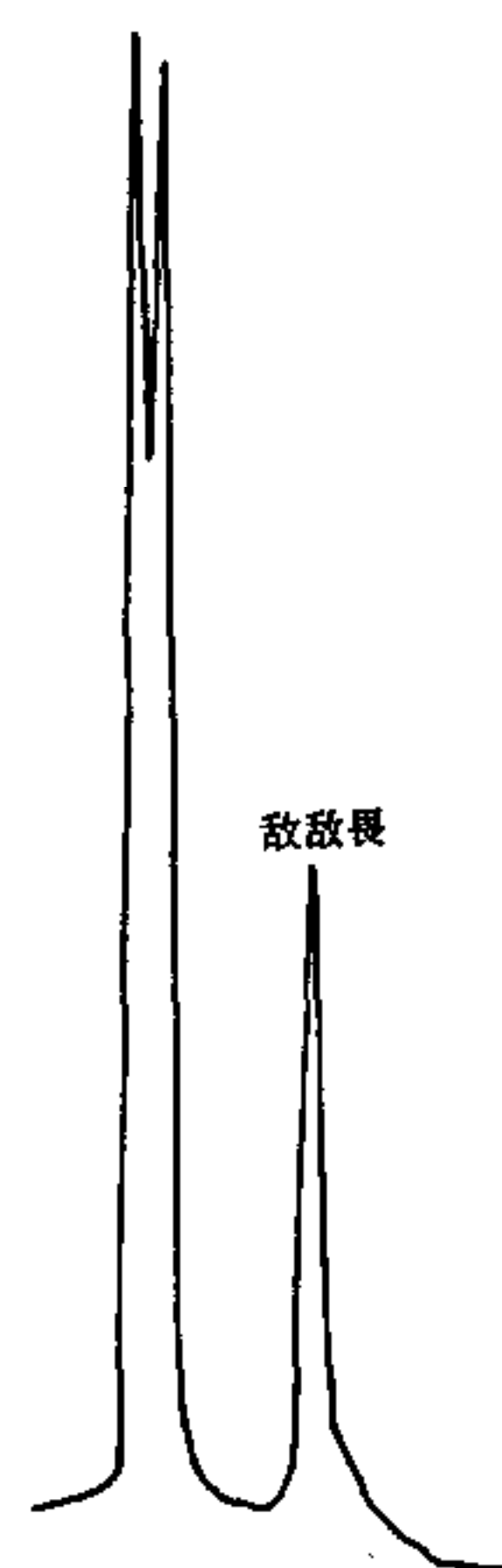
其他有机磷农药的气相色谱图,见图 3~图 6。



2.5% SE-30 和 3% QF-1 柱, 柱温 180℃

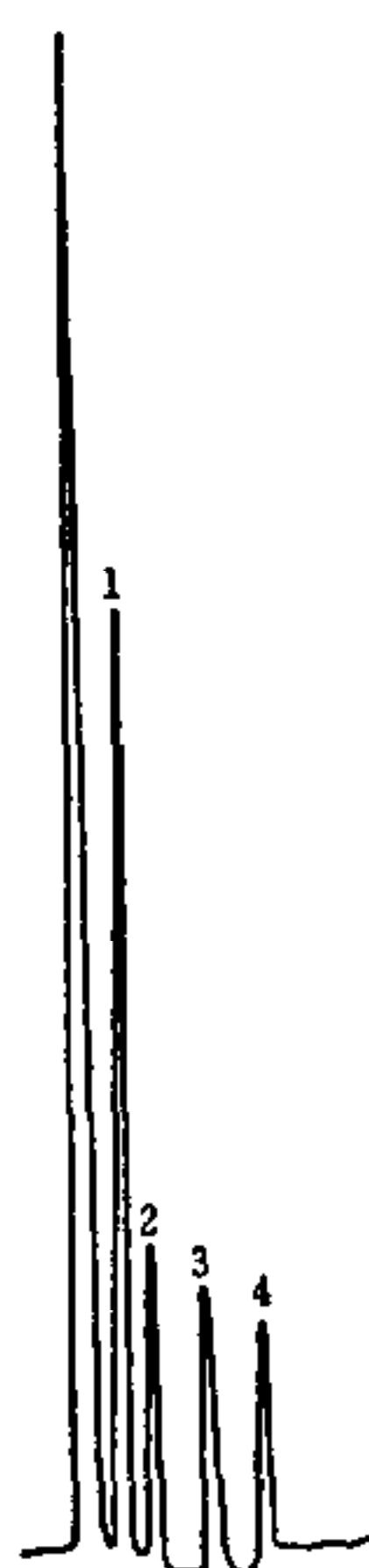
- 1——乐果;
2——马拉硫磷;
3——对硫磷。

图 3 3 种有机磷农药的气相色谱图



2.5% SE-30 和 3% QF-1 柱, 柱温 130℃

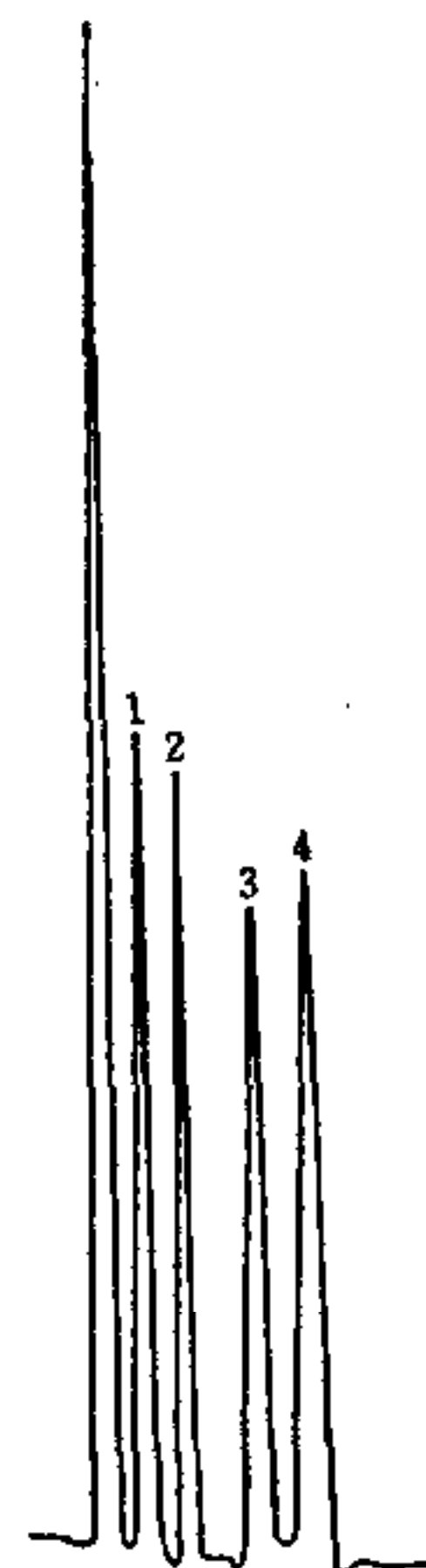
图 4 敌敌畏农药的气相色谱图



3% PEGA+5% QF-1 柱

- 1——甲拌磷;
2——稻瘟净;
3——倍硫磷;
4——杀螟硫磷。

图 5 4 种有机磷农药的气相色谱图



2% NPGA+3% QF-1 柱

- 1——甲拌磷;
2——稻瘟净;
3——倍硫磷;
4——杀螟硫磷。

图 6 4 种有机磷农药的气相色谱图

第三法 肉类、鱼类中有机磷农药残留量的测定

19 范围

本标准规定了肉类、鱼类中敌敌畏、乐果、马拉硫磷、对硫磷的残留分析方法。

本标准适用于肉类、鱼类中敌敌畏、乐果、马拉硫磷、对硫磷农药的残留分析。敌敌畏、乐果、马拉硫磷、对硫磷检出限分别为0.03、0.015、0.015、0.008 mg/kg。

20 原理

同第2章。

21 试剂

21.1 丙酮。

21.2 二氯甲烷。

21.3 无水硫酸钠：在700℃灼烧4 h后备用。

21.4 中性氧化铝：在550℃灼烧4 h。

21.5 硫酸钠溶液(20 g/L)。

21.6 农药标准溶液：准确称取敌敌畏、乐果、马拉硫磷、对硫磷标准品各10.0 mg，用丙酮溶解并定容至100 mL，混匀，每毫升相当农药0.10 mg，作为储备液，保存于冰箱中。

21.7 农药标准使用液：临用时用丙酮稀释至每毫升相当2.0 μg。

22 仪器

22.1 气相色谱仪：附火焰光度检测器(FPD)。

22.2 电动振摇器。

23 分析步骤

23.1 提取净化

将有代表性的肉、鱼试样切碎混匀，称取20.00 g于250 mL具塞锥形瓶中，加60 mL丙酮，于振荡器上振摇0.5 h，经滤纸过滤，取滤液30 mL于125 mL分液漏斗中，加60 mL硫酸钠溶液(20 g/L)和30 mL二氯甲烷，振摇提取2 min后，静置分层，将下层提取液放入另一个125 mL分液漏斗中，再用20 mL二氯甲烷于丙酮水溶液中同样提取后，合并二次提取液，在二氯甲烷提取液中加入1 g中性氧化铝(如为鱼肉加5.5 g)，轻摇数次，加20 g无水硫酸钠。振摇脱水，过滤于蒸发皿中，用20 mL二氯甲烷分二次洗涤分液漏斗，倒入蒸发皿中，在55℃水浴上蒸发浓缩至1 mL左右，用丙酮少量多次将残液洗入具塞刻度小试管中，定容至2 mL~5 mL，如溶液含少量水，可在蒸发皿中加少量无水硫酸钠后，再用丙酮洗入具塞刻度小试管中，定容。

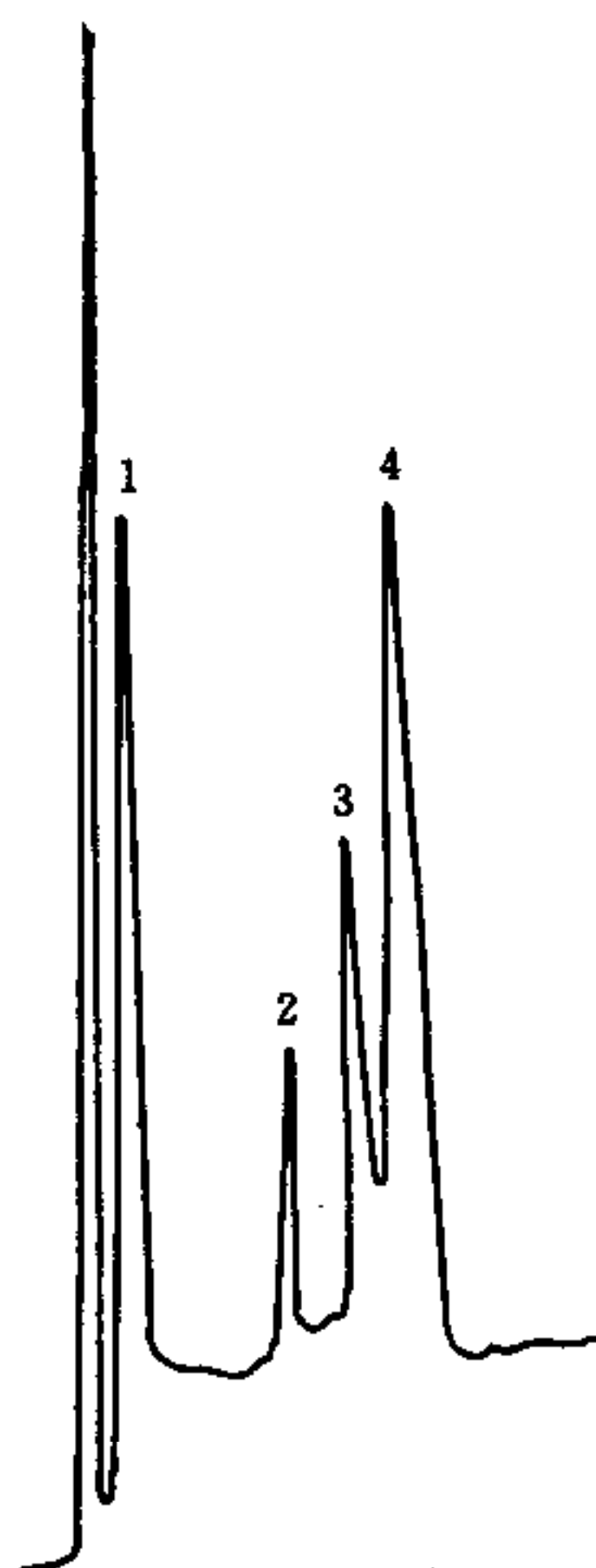
23.2 色谱条件

23.2.1 色谱柱：内径3.2 mm，长1.6 m的玻璃柱，内装涂以1.5%OV-17和2%QF-1混合固定液的80目~100目Chromosorb W A W DMCS。

23.2.2 流量：氮气60 mL/min；氢气0.7 kg/cm²；空气0.5 kg/cm²。

23.2.3 温度：检测器250℃，进样口250℃，柱温220℃(测定敌敌畏时为190℃)。如同时测定四种农药可用程序升温。

23.2.4 4种有机磷农药的色谱图，见图7。



- 1——敌敌畏；
- 2——乐果；
- 3——马拉硫磷；
- 4——对硫磷。

图7 4种有机磷农药的色谱图

23.3 测定

将标准使用液或试样液进样 $1\ \mu\text{L}\sim 3\ \mu\text{L}$ ，以保留时间定性；测量峰高，与标准比较进行定量。

24 结果计算

同第7章。

25 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10%。