

气相色谱法测定大豆中常见的有机磷农药

周慧敏^① 张建宁 姜俊 佟克兴 穆春

(大连市产品质量监督检验所 辽宁省大连市沙河口区万岁街 68-2 号 116021)

摘 要 采用液-液分配和中性氧化铝二次净化气相色谱-火焰光度检测(GC-FPD)大豆中常见有机磷农药。有机磷加标回收率为 92%—109%,在 0.1—4mg/L 内有比较好的线性关系,相关系数不低于 0.991,检出限为 0.005mg/kg(添加回收)。

关键词 液-液分配, 中性氧化铝, 气相色谱, 有机磷农药残留, 大豆。

中图分类号:O 657.7⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2009)02-0202-04

1 前言

随着生活水平的不断提高,人们对食品安全越来越重视。我国的标准中规定了大豆中有机磷农药残留的限量标准,国外也对大豆中有机磷农药残留标准做出了相应的规定^[1,2]。农药残留量的检测多采用气相色谱法,目前国内外已有不少应用气相色谱分析有机磷农药的报道,尤其对水果、蔬菜等样品中有机磷农药残留量的气相色谱法研究较多^[3-6]。但对大豆等富含油脂类样品的分析报道很少,而且有的方法对样品的前处理过于复杂,要采用固相萃取柱或填料吸附的方法去除油脂。然而,5g 大豆用有机试剂可以提取出 1g 油脂,用硅胶或氧化铝很难将油脂除净^[7]。本文采取液-液分配方法与中性氧化铝二次净化相结合的方法,对大豆中甲拌磷、杀螟硫磷、马拉硫磷和对硫磷 4 种有机磷农药的检测进行研究。本方法优点是除油率高,添加回收检出限可达 0.005mg/kg。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Agilent 6890N 气相色谱仪,配火焰光度检测器(美国 Agilent 公司);RE2000 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂);XW 280A 旋涡混合器(上海精科实业有限公司);乙腈、正己烷、丙酮(农残级,德国 Merck 公司);中性氧化铝(550℃下烘干 4h,国药集团化学试剂有限公司)。

有机磷农药标准品:表 1 所列出的 4 种有机磷标准品均购自德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司,纯度均大于 96%。用丙酮将其稀释至约 400mg/L,贮存于冰箱中,临时使用时将其稀释至适当浓度。

2.2 样品的前处理方法

将大豆磨粉,过 20 目筛,混匀。称取 5g 于具塞锥形瓶中,加入 50mL 正己烷在振荡器上振荡 30min,抽滤后取滤液 25mL 于 125mL 分液漏斗中,加入 10mL 乙腈振荡 1min 后静置分层,将下层液体收集于 100mL 圆底烧瓶中,重复上述操作两次,将收集到的溶液在 40℃旋转蒸干,用 2mL 丙

① 联系人,电话: (0411) 84603906; E-mail: zhouhuimin@sohu.com

作者简介:周慧敏(1982—),女,辽宁省大连市人,检验员,主要从事食品检测工作。

收稿日期: 2008-08-09; 接受日期: 2008-08-25

酮定容, 加入 0.1—0.5g (视残留油量定) 中性氧化铝涡旋, 取上清过 0.45 μ m 滤膜, 外标法定量。

2.3 分析条件

色谱柱: OV-1701 熔融石英毛细管柱 (30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 μ m, 大连化物所); 柱温: 于 60 $^{\circ}$ C 下保持 2min 后以 30 $^{\circ}$ C/min 的速率升温至 200 $^{\circ}$ C, 再以 5 $^{\circ}$ C/min 的速率升温至 220 $^{\circ}$ C, 保持 10min; 载气: 氮气 (纯度不低于 99.999%), 流速为 1.2mL/min; 进样口温度: 230 $^{\circ}$ C; 进样方式: 不分流进样, 0.75min 后打开吹扫阀; 检测器温度: 250 $^{\circ}$ C; 检测器气体: 空气, 110mL/min; 氢气, 70mL/min; 滤光片: P 滤光片; 进样量: 1 μ L。

3 结果与讨论

3.1 线性范围、检出限

在大豆空白提取液中配制质量浓度分别为 0.1, 0.2, 1.0, 2.0, 4.0mg/L 的有机磷农药混合液, 在“2.3”节的分析条件下进行测定, 用峰面积对质量浓度作图, 得到线性相关系数和线性范围, 按空白样品加标回收计算检出限, 结果见表 1, 色谱图见图 1。

表 1 4 种有机磷农药的保留时间、线性范围、相关系数、检出限及加标 (加标量为 1mg/L) 回收率

有机磷名称	保留时间 (min)	线性范围 (mg/L)	相关系数	检出限 (mg/kg)	加标回收率 (%)
甲拌磷	10.726	0.1—4.0	0.9936	0.005	95.8
马拉硫磷	15.735	0.1—4.0	0.9990	0.005	98.6
杀螟硫磷	15.863	0.1—4.0	0.9927	0.005	101.7
对硫磷	16.649	0.1—4.0	0.9919	0.005	94.8

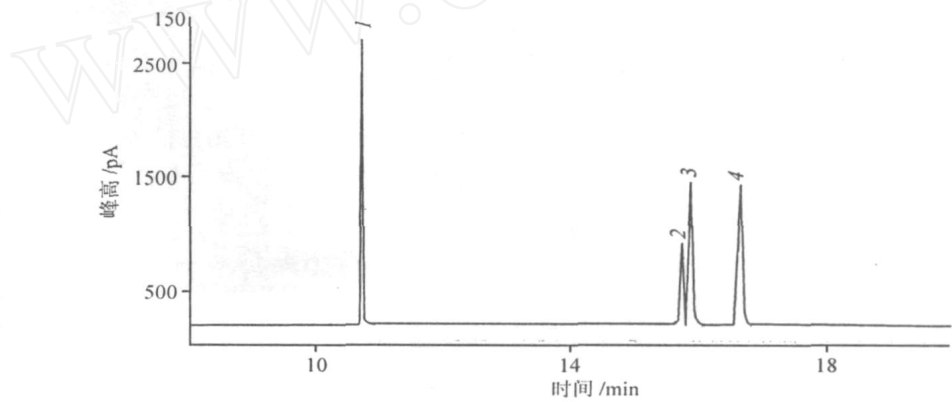


图 1 有机磷农药标准品色谱图

1——甲拌磷; 2——马拉硫磷; 3——杀螟硫磷; 4——对硫磷。

3.2 液-液分配净化条件的选择

本方法利用油脂和有机磷农药在正己烷、乙腈两相溶解度不同, 用乙腈从正己烷中萃取有机磷农药, 而将油脂留在正己烷相中。

液-液分配净化条件的选择主要考虑除油率和回收率, 应选择除油率高, 回收率高的条件。

3.2.1 提取溶剂及用量对除油率的影响

称取 5g 粉碎过的空白大豆加入 50mL 正己烷在振荡器上振荡 30min, 取滤液 25mL, 用 5、10mL 和 15mL 乙腈和甲醇分别提取 3 次后, 将提取液蒸干后称得残留油量见表 2。

由表 2 可见提取剂用量越大, 所提出的油脂越多, 除油率越低, 对于相同体积的甲醇和乙腈而言, 乙腈提出的油脂含量更少, 所以本文选择乙腈作为提取液。

表 2 不同溶剂及用量对残留油量的影响 (g)

溶剂	溶剂用量		
	5(mL)	10(mL)	15(mL)
甲醇	0.0291	0.0624	0.1667
乙腈	0.0011	0.0013	0.0031

3.2.2 乙腈体积对回收率的影响

称取 5g 空白样品, 按 0.2mg/kg 添加有机磷农药标准品, 加入 50mL 正己烷在振荡器上振荡 30min, 取滤液 25mL 分别用 5, 10, 15mL 乙腈提取 3 次, 将收集液蒸干后, 用丙酮定容于 2mL, 回收率比较见表 3。实验发现, 5mL 乙腈提取 3 次无法将正己烷中的有机磷农药完全提出, 当乙腈的用量超过 10mL 时, 对于有机磷农药的提取率基本维持在一定水平, 因此本文用 10mL 乙腈对有机磷农药进行提取实验。

表 3 不同乙腈用量对 4 种有机磷农药残留测定回收率的影响 (%)

有机磷名称	乙腈用量		
	5(mL)	10(mL)	15(mL)
甲拌磷	78.3	96.7	99.6
马拉硫磷	78.6	97.8	100.9
杀螟硫磷	75.9	98.5	97.6
对硫磷	80.7	101.8	98.2

综合 3.2.1 及 3.2.2 结论选择 10mL 乙腈作为提取剂可以同时满足高除油率和高回收率的要求。

3.3 二次净化条件的选择

大豆的含油量比较高, 采用适当的净化方式降低大豆中的油脂含量, 减少对色谱柱和检测器的损伤是必要的。取 5g 粉碎的大豆用 50mL 正己烷提取滤液 25mL, 蒸干后得到大约 0.4g 油脂, 用 10mL 乙腈净化后仅剩下 0.002g 左右, 可见用液-液分配方法除去绝大部分油脂, 但由于大豆油脂含量高, 采取一步净化的方法很难将油脂全部除净, 因此本文结合了二次净化的方法。

称取 5g 空白样品, 按 0.2mg/kg 添加有机磷农药标准品, 加入 50mL 正己烷在振荡器上振荡 30min, 取滤液 25mL, 加入 10mL 乙腈振荡 1min 后静置分层, 将下层液体收集于 100mL 圆底烧瓶中, 重复上述操作两次, 将收集到的溶液在 40℃旋转蒸干, 用 2mL 丙酮定容, 分别用 0.1、0.2、0.5g 中性氧化铝涡旋, 取上清过 0.45μm 滤膜, 回收率比较见表 4。由实验可知, 少量中性氧化铝对回收率影响不大, 本实验选择 0.1—0.5g 中性氧化铝进行二次净化。

表 4 中性氧化铝用量对回收率的影响 (%)

中性氧化铝质量(g)	有机磷农药名称			
	甲拌磷	马拉硫磷	杀螟硫磷	对硫磷
0.1	102.3	101.8	103.2	100.1
0.2	93.2	96.6	94.8	96.4
0.5	95.6	92.7	93.8	94.7

3.4 大豆中有机磷农药的加标回收率和精密度

分别在空白大葱中添加 0.1、0.2、0.5mg/kg 个水平的有机磷农药, 每个水平同时做 5 组平行样, 按“2.2”节分析条件、“2.3”节实验步骤进行回收率和精密度测定, 结果见表 5。其平均回收率为 98.3%—108.3%, 相对标准偏差(RSD)为 2.3%—7.0%。

表 5 大豆中有机磷农药的加标回收率和精密度 (n= 5)

有机磷名称	添加水平(mg/kg)					
	0.1		0.2		0.5	
	回收率(%)	RSD (%)	回收率(%)	RSD (%)	回收率(%)	RSD (%)
甲拌磷	101.5	5.0	92.6	6.7	103.7	2.3
马拉硫磷	97.8	2.9	106.8	7.0	96.8	4.8
杀螟硫磷	108.3	6.5	102.9	3.2	95.8	5.1
对硫磷	102.5	3.0	99.8	5.8	98.3	4.9

参考文献

[1] 中华人民共和国农业行业标准 无公害食品 大豆[S]. NY/5310-2005 北京: 中国农业出版社, 2005 1—8

[2] 王晓光 对国内外大豆农药残留限量规定的分析[J]. 大豆通报, 2004, (2), 29

[3] 姜俊, 李安, 李海燕, 佟克兴, 周丽丽, 周慧敏, 赵彤 大葱中 25 种有机磷农药多残留的微波净化-气相色谱测定[J]. 色谱, 2007, 25(3): 395—398

[4] 胡小宁, 王承霞 果蔬中有机磷和氨基甲酸酯类农药的快速检测[J]. 农药, 2007, 46(5): 326—327.

[5] 张宁, 安徽 果蔬中有机磷农药残留快速检测方法研究[J]. 农业科学, 2005, 33(8): 1471—1472

[6] 赵立峰, 徐陆妹 双毛细管气相色谱法测定果蔬中有机磷及氨基甲酸酯类农药残留[J]. 理化检验(化学分册), 2005, 41(1): 26—27.

[7] 李元平, 王大宁, 唐英章 食品中农用化学品残留检测方法[M]. 北京: 国家质检总局食品安全局, 中国检验检疫科学研究院, 2006 483—496

Determination of Common Organic Phosphorus Pesticides in Soybean by Gas Chromatography

ZHOU HuiMin ZHANG JianNing JIANG Jun TONG KeXin MU Chun
(Dalian Institute of Product Quality Supervision and Inspection, Dalian, Liaoning 116021, P. R. China)

Abstract In this paper, common organic phosphorus pesticides in soybean were detected by liquid-liquid partitioning chromatography, and gas chromatography-flame photometric detector (GC-FPD) with secondary cleaning in neutral alumina. The recoveries of standard addition of organic phosphorus pesticides ranged from 92% to 109%, and there was a relatively excellent linear relationship in the range of 0.1—4.0 mg/L with the correlation coefficient of 0.991. The addition-recovery detecting limit was 0.005 mg/kg.

Key words Liquid-Liquid Partition, Neutral Alumina, Gas Chromatography, Organic Phosphorus Pesticides, Soybean.

本刊可上网查阅

由于本刊在 2001—2009 年被《中国核心期刊(遴选)数据库》收录, 全文上网, 因此, 读者、作者均可直接上网查阅。网址:

- http://www.periodicals.net.cn
- http://www.wanfangdata.com.cn
- http://gpsys.periodicals.net.cn
- http://gps.chinajournal.net.cn