

# 毛细管柱气相色谱法测定粮食和蔬菜中 5种有机磷农药的含量

陈有根<sup>1</sup>, 杨美华<sup>2,\*</sup>, 郭洪祝<sup>1</sup>, 王志斌<sup>1</sup>

(1.北京市药品检验所 北京 100035;

2.中国医学科学院中国协和医科大学药用植物研究所 北京 100193)

**摘要:**目的:建立有机磷农药的快速测定分析方法。方法:采用毛细管柱气相色谱法,用氮磷检测器同时测定了敌敌畏、甲基对硫磷、甲基嘧啶磷和对硫磷等5种有机磷类农药的含量。结果:5种农药的线性范围均为0.1~10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ,方法回收率为89.37%~94.28%,最小检出量均为2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。结论:本法操作简单、快速,重现性好,适合于粮食和蔬菜中有机磷农药残留的快速分析测定。

**关键词:**毛细管柱气相色谱;氮磷检测器;粮食;蔬菜;有机磷农药

Simultaneous Determination of Contents of Five Kinds of Orgnaophosphorus Pesticides Residues in Grains and Vegetables with Capillary Gas Chromatography

CHEN You-gen<sup>1</sup>, YANG Mei-hua<sup>2,\*</sup>, GUO Hong-zhu<sup>1</sup>, WANG Zhi-bin<sup>1</sup>

(1.Beijing Institute for Drug Control, Beijing 100035 China; 2. Institute of Medicinal Plant Development, College of Peking Union Medical, Chinese Academy of Medical Sciences, Beijing 100193 China)

**Abstract:** Objective: To establish a fast assay and analytical method for the determination of orgnaophosphorus pesticides residues in foods. Method: Using capillary gas chromatography with nitrogen phosphorous detector, the contents of the five kinds of orgnaophosphorus pesticides residues, including dichlorvos, metacide, pirimiphos-methyl and parathion, were determined simultaneously. Results: The calibration curves of five kinds of pesticides are in good linearity over the range of 0.1 to 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ . The average recovery is from 89.37% to 94.28%, and the detection limit is 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Conclusion: The method is simple and fast with good reproducibility. It can be used to determine and analyse the contents of the orgnaophosphorus pesticides residues in grains and vegetables.

**Key words:** capillary gas chromatography; nitrogen phosphorous detector (NPD); grain; vegetables; orgnaophosphorus pesticides

中图分类号: TS207.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2008)12-0584-03

有机磷农药具有广谱、高效、量小以及作用方式多、使用方便、半衰期短等优点,已被广泛应用于农业、畜牧业、药材种植业等领域作为除草剂和杀虫剂。尽管其半衰期短,但在产品中残留的现象仍然难于避免。因此,有机磷农药的残留检测一直备受人们的关注。有机磷农药的测定方法包括高效液相色谱法、气相色谱法、液-质联用法、气-质联用法、比色法、速测卡检测法等多种方法,其中气相色谱法是最常用的方法,不仅消耗低、污染少、检测快速,而且结果

准确可靠。

《中华人民共和国国家标准——食品卫生检验方法》中记载了有机磷农药的多种方法,但各方法都有优缺点。本实验在参照参考文献[1]~[3]中方法的基础上,结合3种方法的优点,建立了一种方法,对2种粮食和2种蔬菜中有机磷农药的残留进行了检测,该方法操作简单、快速,重现性好,适合于粮食和蔬菜中有机磷农药残留的快速分析测定。

## 1 材料与amp;方法

收稿日期: 2007-11-26

基金项目: 科技部科研院所社会公益研究专项(2004DIB1J039)

作者简介: 陈有根(1965-),男,副主任中药师,博士,研究方向为中药质量分析。E-mail: ygchenphd@yahoo.com.cn

\* 通讯作者: 杨美华(1964-),女,研究员,博士,研究方向为中药质量分析。E-mail: yangmeihua15@hotmail.com

### 1.1 材料与试剂

大米、玉米面、芹菜、菠菜 北京市西城区四环农贸市场。

敌敌畏、甲基对硫磷、甲基嘧啶磷、马拉硫磷、对硫磷农药标准品储备溶液均购自农业部环境保护科研监测所, 编号分别为 GSBG23023 - 92、GSBG23010 - 92、GSB05 - 1872 - 2005、GSBG23018 - 92、GSBG23009 - 92, 浓度均为 100  $\mu\text{g/ml}$  (介质为丙酮)。二氯甲烷为农残纯, 其他试剂均为分析纯。

### 1.2 仪器

Agileng 6890 N 气相色谱仪、氮磷检测器、DB-5 毛细管柱 (25m  $\times$  0.32mm, 0.25  $\mu\text{m}$  涂膜)。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 色谱工作条件

进样口温度 300  $^{\circ}\text{C}$ , 不分流进样, 载气为氮气, 气流速度 6.0ml/min。检测器温度 325  $^{\circ}\text{C}$ , 氢气流速 3.0ml/min, 空气流速 60.0ml/min, 尾吹为氮气, 气流速度 10.0ml/min, Adjust offset 设为 30pA, 平衡时间设为 0.00min。程序升温, 初始温度为 80  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 2min, 以 15  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  速率升至 220  $^{\circ}\text{C}$ , 然后, 于 280  $^{\circ}\text{C}$  后运行 8min。理论塔板数按敌敌畏峰计算应不低于 6000, 两个相邻色谱峰的分度度应不低于 1.5。对照品溶液与供试品溶液的进样量均为 1  $\mu\text{l}$ 。

#### 1.3.2 粮食类供试品溶液的制备

取粮食 200g, 粉碎成细粉 (过 20 目筛), 准确称取 10.000g, 置 150ml 具塞锥形瓶中, 加入 300  $^{\circ}\text{C}$  4h 活化后的中性氧化铝 0.5 g, 二氯甲烷 30ml, 振摇 30min, 滤过, 准确量取续滤液 15ml, 50  $^{\circ}\text{C}$  水浴挥干溶剂, 残渣用丙酮溶解定容于 2ml 量瓶中, 摇匀, 用 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜滤过, 即得。

#### 1.3.3 蔬菜类供试品溶液的制备

取蔬菜 500g, 切碎, 用匀浆机粉碎成匀浆, 准确称取 10.000g, 置 250ml 具塞锥形瓶中, 加入 550  $^{\circ}\text{C}$  灼灼 2h 的无水硫酸钠 50g, 剧烈振摇 5min, 加入已用盐酸处理的活性炭 0.8g, 二氯甲烷 70ml, 振摇 30min, 滤过, 准确量取续滤液 35ml, 50  $^{\circ}\text{C}$  水浴挥干溶剂, 残渣用丙酮溶解定容于 2ml 量瓶中, 摇匀, 用 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜滤过, 即得。

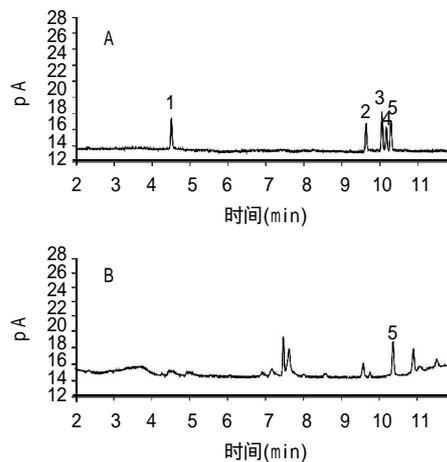
## 2 结果与分析

### 2.1 色谱分离效果

在上述色谱条件下, 标准品和样品溶液得到较好分离。依据峰面积值计算样品中待测成分含量。见图 1。

### 2.2 工作曲线的制备

取 5 种农药标准品储备溶液, 用丙酮稀释成浓度分



1. 敌敌畏; 2. 甲基对硫磷; 3. 甲基嘧啶磷; 4. 马拉硫磷; 5. 对硫磷。

图 1 5 种有机磷农药对照品(A)及芹菜样品(B)的 GC 图谱

Fig.1 Gas chromatogram of reference substance(A) and sample (B)

别为 0.1、0.5、1.0、5.0 和 10  $\mu\text{g/ml}$  的系列混合对照品溶液, 在上述色谱条件下, 分别进样 2 次, 以浓度 C ( $\mu\text{g/ml}$ ) 为横坐标, 平均峰面积 A 为纵坐标, 分别计算 5 种农药的线性回归方程, 结果见表 1。

表 1 5 种农药的线性回归方程及相关系数

Table 1 Equations of linear regression and correlation coefficients for five kinds of pesticides

组分	线性回归方程	线性范围 ( $\mu\text{g/ml}$ )	相关系数(r)
敌敌畏	$A = 118.95C - 29.348$	0.1~10	0.9985
甲基对硫磷	$A = 80.318C - 3.5857$	0.1~10	0.9994
甲基嘧啶磷	$A = 100.82C + 7.0522$	0.1~10	0.9971
马拉硫磷	$A = 58.802C + 5.1508$	0.1~10	0.9964
对硫磷	$A = 81.415C - 0.0158$	0.1~10	0.9989

### 2.3 精密度实验

取浓度均为 1.0  $\mu\text{g/ml}$  的 5 种农药混合标准品溶液, 在上述色谱条件下, 分别进样五次, 以峰面积计算得 5 种农药进样精密度的 RSD 值, 分别为 1.48%、0.54%、1.49%、4.78% 和 0.90%。

### 2.4 重复性实验

取玉米面和芹菜, 分别按 1.3.2 和 1.3.3 操作方法制备供试品溶液, 各 5 份, 分别进样。玉米面中 5 种农药均未检出, 芹菜中仅检出对硫磷, 含量为 0.045mg/kg, RSD 为 2.26%。

### 2.5 检出限

取浓度均为 0.5  $\mu\text{g/ml}$  的 5 种农药混合标准品溶液 0.1ml, 置 10ml 量瓶中, 加丙酮至刻度, 摇匀, 进样, 测定, 结果 5 种农药的检出限均为 2  $\mu\text{g/kg}$ 。

### 2.6 加样回收实验

分别取玉米面和芹菜匀浆 10g, 各 5 份, 分别加入

浓度均为 $10\mu\text{g/ml}$ 的5种农药混合标准品溶液 $0.4\text{ml}$ ,按1.3操作方法制备供试品溶液,进样。测定结果见表2。

表2 加样回收实验结果  
Table 2 Results of spiked recovery experiment

组分	玉米面		芹菜	
	回收率(%)	RSD(%)	回收率(%)	RSD(%)
敌敌畏	91.48	1.72	89.37	2.43
甲基对硫磷	92.76	2.96	92.43	2.28
甲基嘧啶磷	91.35	2.23	90.67	3.15
马拉硫磷	94.28	4.31	92.58	4.62
对硫磷	90.16	2.18	91.37	2.33

## 2.7 样品测定

分别取玉米面、大米,按1.3操作方法制备供试品溶液;取芹菜、菠菜,按1.3操作方法制备供试品溶液,进样。

玉米面、大米和菠菜中均未检出5种农药残留,芹菜中仅检出对硫磷,含量为 $0.045\text{mg/kg}$ 。

## 3 讨论

3.1 本实验参照国标GB/T 5009.20-2003和文献[3]的供试品溶液制备方法建立实验方法,该方法加样回收率和重现性均符合国标要求,并且操作简单、快速,适合于粮食和蔬菜中有机磷农药残留的快速分析测定。

3.2 由于在使用氮磷检测器时用有机氯作为溶剂会出现严重拖尾的溶剂峰,并且对检测器的使用寿命有一定影响。因此,本方法虽然采用农残纯二氯甲烷提取,但

提取液蒸干溶剂后,用丙酮溶解定容,避免了拖尾溶剂峰的产生,也有利于延长检测器使用寿命。

3.3 本方法使用DB-5毛细管柱,与有机氯农药残留检测使用相同型号的色谱柱,因此,用同一根毛细管柱,既可用于检测有机磷农药残留,又可用于检测有机氯农药残留,一柱多用,以利于降低实验消耗,减少实验支出。

3.4 本方法在参照GB/T 5009.145-2003和文献[3]检测条件的基础上,对程序升温方法进行了改进,拉开了敌敌畏与溶剂峰保留时间之间的距离,避免了溶剂峰对检测结果的影响,同时,缩短了分析时间,有利于快速检测。此外,增加后运行程序,有利于清除进样后其他杂质在毛细管柱中的残留,使检测基线更加平稳。

## 4 结论

该方法5种农药加样回收率、RSD分别为:敌敌畏:91.48%、1.72%;甲基对硫磷:92.76%、2.96%;甲基嘧啶磷:91.35%、2.23%;马拉硫磷:94.28%、4.31%;对硫磷:90.16%、2.18%。5种农药的线性范围均为 $0.1\sim 10\mu\text{g/ml}$ ,方法回收率为89.37%~94.28%,最小检出量均为 $2\mu\text{g/kg}$ 。方法简单、重现性好,适合于粮食和蔬菜中有机磷农药残留的快速分析测定。

## 参考文献:

- [1] GB/T5009, 20—1996. 87—93食品中有机磷农药残留量的测定方法[S].
- [2] GB/T5009. 145—1996. 87—93植物性食品中有机磷和氨基甲酸酯类多种残留的测定[S].
- [3] 中华人民共和国药典:一部[S]. 2005: 附录53; IXQ.