

气相色谱测定大米中有机磷农药残留量

王冬群,韩敏晖,陆 宏

(慈溪市农业监测中心,浙江 慈溪 315300)

摘 要:利用气相色谱仪建立了大米中 12 种有机磷类农药残留量的测定方法。测定结果表明,在 DB - 1701 中,供试的 12 种农药在大米中的分离状况良好,12 min 内就出峰完毕。12 种农药在 3 个添加水平下的平均回收率为 63.00 %~126.33 %,相对标准偏差在 1.15 %~11.12 %之间,检出限在 0.001 0~0.003 7 mg/kg 之间。建立的方法具有测定有机磷农药种类多、快速、准确度和精密度高等优点,能满足农药多残留分析的要求。

关键词:大米;有机磷农药;农药残留;气相色谱;测定

中图分类号:TS 207.5⁺3 **文献标识码:**A **文章编号:**1007 - 7561(2009)04 - 0033 - 03

Determination of the organophosphorus pesticide residues in rice by gas chromatograph

WANG Dong-qun, HAN Min-hui, LU Hong

(Cixi Agricultural Supervision and Testing Center, Cixi Zhejiang 315300)

Abstract: A method for the determination of 12 kinds of the residues of organophosphorus pesticide in rice by gas chromatograph was developed. The result showed that all the residues were separated well in DB - 1701 in 12 min. The average recovery rate of the 12 pesticides with 3 amounts of addition were ranged from 63.00 % to 126.33 %. The relative standard deviation were around 1.15 %~11.12 % and the detection limit 0.0010~0.0037 mg/kg. This method has the merits of rapid, high accuracy, precision and can meet the needs of determining pesticide residue.

Key words: rice; organophosphorus pesticide; pesticide residue; gas chromatography (GC/FPD); determination

稻米是我国日常食用的主要食物,它的质量安全与否与人们的身心健康密切相关。水稻是所有农作物中使用农药最为频繁,量最大的作物之一。但由于稻谷经常是储藏一段时间后去壳食用,造成人们对稻米的农药残留情况不重视,目前,有关大米中的农药残留检测方法与研究少见报道。检测稻谷中有机磷农药残留大多采用的是国家标准 GB/T 5009.20^[1]、GB/T 5009.103^[2]和 GB/T 5009.104^[3]等方法,这些方法步骤比较复杂,耗时较长,在液液分配中还容易出现乳化现象,从而影响准确性和精密度^[4]。本方法对大米中 12 种有机磷农药残留量的气相色谱测定方法进行了研究,以期供相关人员参考。

1 材料与方法

1.1 主要仪器和试剂

仪器:Agilent 公司 6890N 气相色谱仪,配 7683 自动进样器,火焰光度检测器 (FPD);Fluko fa25 组织匀浆机;DB - 1701 30 m × 0.32 mm (id) × 0.25 μm (film) 作为检测用色谱柱;HP - 530m × 0.32 mm

(id) × 0.25 μm (film) 作为验证用色谱柱;LTM - 12 精米机;万能粉碎机;飞鸽牌 TDC - 40B 离心机;DSY - III 氮吹仪。

试剂:丙酮为色谱纯,乙腈为 AR 级;氯化钠为 AR 级,140 °C 烘 3 h,冷却后,储于密闭容器中。

甲胺磷、乙酰甲胺磷、乐果、毒死蜱、氧化乐果、甲基对硫磷、甲拌磷、马拉硫磷、对硫磷、杀螟硫磷、水胺硫磷和三唑磷等 12 种农药标准样品均由农业部环境保护科研监测所提供,浓度均为 100 mg/kg,用丙酮配制并稀释成适当含量的混合储备液,临时时根据需要用丙酮稀释成适当含量的混合标准溶液。

1.2 气相色谱条件

DB - 1701 色谱柱 载气为高纯氮气,流量 30 mL/min;氢气流量 75 mL/min,空气流量 110 mL/min;柱前压 9.95 psi,恒流方式,尾吹氮气;进样口温度 220 °C,检测器温度 250 °C;采用不分流进样方式,进样量 1 μL,0.85 min 后吹扫。柱温程序:初始温度 100 °C,以 40 °C/min 升温至 200 °C,再以 2 °C/min 升温至 210 °C,然后以 30 °C/min 升温至

收稿日期:2008 - 12 - 15

作者简介:王冬群(1976 -),男,浙江宁波人,工程师,硕士。

240℃并保留 4 min 至样品全部流出。

HP- 5 色谱柱 柱温程序:初始温度 100℃,以 6℃/min 升温至 130℃,再以 40℃/min 升温至 200℃,再以 2℃/min 升温至 210℃,然后以 30℃/min 升温至 240℃并保留 4 min 至样品全部流出。其余色谱条件同 DB - 1701。

1.3 供试材料

制备大米样品 在田间随机抽取一定数量的稻谷,去屑,在室内阴干,室温条件下保存。稻谷用精米机去壳后,用万能粉碎机粉碎。

1.4 提取与净化

称取 25.0 g 大米样品置于 125 mL 的试剂瓶中,加入乙腈 50.0 mL,用组织匀浆机高速匀浆 2 min,提取 4 h,加入 15.0 mL 超纯水,剧烈振荡,静置 30 min,倒入加有 4 g 氯化钠的 50 mL 离心管中,充分振荡 1 min,摇匀;离心管以 4000 r/min 离心 6 min,吸取上层乙腈 10.00 mL 到 10 mL 带塞玻璃试管中,用水浴 80℃的氮吹仪吹至近干,用丙酮定容至 2.0 mL。

1.5 定性、定量方法

采用标准农药样品保留时间定性,双柱确认,外标法面积定量。

2 结果与分析

2.1 大米本底色谱图

不含有机磷农药残留的大米处理后经 HP - 5 和 DB - 1701 毛细管柱分离得到的本底色谱图基线平稳,没有干扰杂质的色谱峰,图 1 为经 DB - 1701 毛细管柱分离得到的不含 12 种有机磷农药残留的大米本底色谱图。

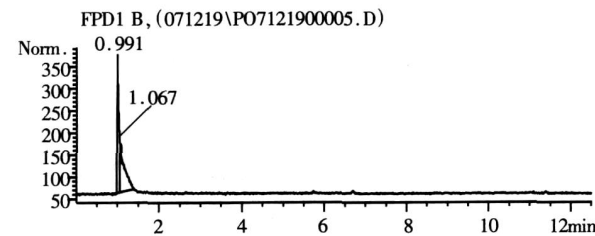


图 1 经 DB - 1701 色谱柱分离的大米本底色谱图

2.2 米中添加 12 种有机磷农药标准色谱图谱

将 12 种有机磷农药标准品添加到米中,使样品中农药的浓度都为 0.05 mg/kg,然后按 1.4 处理样品,经 DB - 1701 柱子分离后的 12 种有机磷农药色谱图见图 2。在不到 12 min 的时间里 12 种农药都得到了很好的分离。经 HP - 5 柱子分离后的 12 种有机磷农药色谱图见图 3。在 14 min 左右的时间里,除对硫磷和毒死蜱峰重合没有分离外,其余 10 种农药都得到了较好的分离。

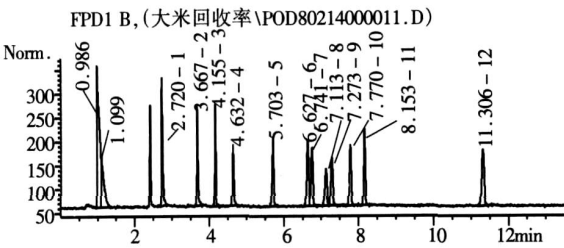
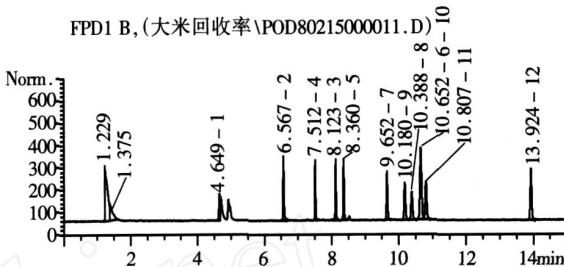


图 2 经 DB - 1701 色谱柱分离的大米添加 12 种农药标样色谱图



1-甲胺磷 Methamidaphos; 2-乙酰甲胺磷 Acephate; 3-乐果 Dimethoate; 4-毒死蜱 Chlorpyrifos; 5-氧化乐果 Omethoate; 6-甲基对硫磷 Parathion - methyl; 7-甲拌磷 Phorate; 8-马拉硫磷 Malathion; 9-对硫磷 Parathion - ethyl; 10-杀螟硫磷 Fenitrothion; 11-水胺硫磷 Isocarbophos; 12-三唑磷 Triazophos。

图 3 经 HP - 5 色谱柱分离的大米添加 12 种农药标样色谱图

2.3 12 种有机磷农药保留时间、线性回归方程和相关系数测定结果

分别配制 12 种有机磷农药的单标溶液,测定 12 种农药经 HP - 5 和 DB - 1701 分离后的保留时间,结果见表 1。

以浓度为 0.05、0.10、0.50、1.00 mg/kg 的 12 种有机磷混合标准溶液分别进样,经 DB - 1701 分离,得到 12 种农药的线性回归方程和相关系数。从表 1 可以看出,12 种有机磷农药的线性方程相关性较好,相关系数在 0.997 8~1.000 0 之间。

表 1 12 种有机磷农药保留时间、线性回归方程和相关系数

农药名称	保留时间/min		线性回归方程	相关系数
	DB - 1701	HP - 5		
甲胺磷	2.724	4.728	y = 7 493.98 x + 7.02	0.998 7
乙酰甲胺磷	3.683	6.573	y = 3 579.54 x - 58.40	0.999 5
甲拌磷	4.157	8.124	y = 4 550.05 x + 56.21	0.998 0
氧化乐果	4.655	7.519	y = 2 641.55 x - 48.07	0.999 5
乐果	5.715	8.362	y = 3 919.42 x + 29.99	0.998 6
毒死蜱	6.625	10.651	y = 4 118.45 x + 46.76	0.998 5
甲基对硫磷	6.743	9.652	y = 4 690.88 x + 44.32	0.998 3
马拉硫磷	7.114	10.379	y = 3 394.13 x + 41.56	0.997 8
对硫磷	7.770	10.651	y = 4 564.13 x + 51.89	0.998 3
杀螟硫磷	7.274	10.178	y = 3 879.90 x - 11.65	0.999 8
水胺硫磷	8.154	10.802	y = 3 496.00 x + 8.03	1.000 0
三唑磷	11.304	13.908	y = 4 476.36 x + 5.83	1.000 0

2.4 方法灵敏度、准确度和精密度的测定

当取样 25.0 g,定容 2.0 mL,进样 1 μL,以试剂丙酮基线噪音的 3 倍计算方法的检出限,结果见表 2。

表 2 方法的回收率、精密度及检出限的测定

农药名称	添加水平 0.05 mg/ kg (n = 3)		添加水平 0.10 mg/ kg (n = 3)		添加水平 0.40 mg/ kg (n = 3)		检出限 / (mg/ kg)
	回收率平均值/ %	RSD/ %	回收率平均值/ %	RSD/ %	回收率平均值/ %	RSD/ %	
甲胺磷	82.67	1.40	63.00	7.94	67.80	6.26	0.0020
乙酰甲胺磷	108.67	2.13	126.33	3.90	79.40	8.18	0.0027
甲拌磷	72.67	11.12	64.67	5.43	71.36	4.74	0.0013
氧化乐果	131.33	3.83	116.00	5.24	86.73	5.96	0.0037
乐果	88.00	9.91	82.67	2.52	88.33	8.59	0.0020
毒死蜱	100.00	5.29	83.00	7.52	91.77	7.47	0.0012
甲基对硫磷	82.00	2.44	70.67	4.32	81.90	7.57	0.0013
马拉硫磷	79.33	2.91	73.33	6.73	87.37	8.38	0.0015
对硫磷	80.00	2.50	73.00	2.74	86.70	9.59	0.0013
杀螟硫磷	100.67	1.15	84.67	1.80	84.63	9.12	0.0013
水胺硫磷	102.00	1.96	87.33	5.65	90.73	8.04	0.0012
三唑磷	118.67	2.58	90.00	5.88	95.30	9.72	0.0010

方法准确度的测定:在米中添加浓度为 2 mg/ kg 的 12 种有机磷农药混合标准液,添加水平分别为 0.05、0.10、0.40 mg/ kg。每个添加水平重复做 3 次,按本方法的 1.4 处理,准确度和精密度测定结果见表 2。

由表 2 可以看出,12 种有机磷农药在 3 个添加水平下的平均回收率在 63.00 %~126.33 %之间,相对标准偏差在 1.15 %~11.12 %之间,12 种农药的检出限在 0.001 0~0.003 7 mg/ kg 之间。

3 结论

由于大米本底色谱比较干净,因此可以通过适当减少样品定容体积,提高方法的检出限。利用中极性毛细管柱 DB - 1701 和弱极性毛细管柱 HP - 5 相互确证的方式提高了农药定性的准确性。建立的

方法可以满足 12 种农药的准确度、精密度和灵敏度要求^[5]。此方法具有测定有机磷农药种类多、净化效果好、简便快速、准确度和精密度高、简便实用等优点,有一定的实用价值。

参考文献:

[1]GB/ T 5009. 20 - 2003,食品中有机磷农药残留的检测方法[S].
[2]GB/ T 5009. 103 - 2003,植物性食品中甲胺磷和乙酰甲胺磷农药残留量的测定[S].
[3]GB/ T 5009. 104 - 2003,植物性食品中氨基甲酸酯类农药残留量的测定[S].
[4]施海萍,王驰,李大文,等. 稻谷中几种有机磷农药残留的检测方法[J]. 粮油食品科技,2007,15(4): 54 - 55.
[5]全国农药残留试验研究协作组. 农药残留量实用检测方法手册(第二卷) [M]. 北京:化学工业出版社,2001. 435. 完

安科色选全球销量超 10000 台

截至 2009 年 5 月,合肥美亚光电技术有限公司旗下的“安科”牌色选机全球销量超 10000 台,在国内色选机市场销量领先,已成为中国最大的色选机研发与生产基地之一。作为我国色选机领域的领军者,美亚光电缘何能在面临诸多挑战、激烈竞争的市场环境中遥遥领先,啃下令人眼红的市场份额?

雄厚的科研实力和生产实力

美亚光电是专门从事光、机、电一体化产品的研发、生产和销售的高科技企业,致力于食品安全检测设备的研发。以创新发展为立足点,不断推出新产品,全方位构建产品族群,满足不同客户的多层次需求。

公司聚集了众多顶尖科技人才,其中大专以上学历的员工占 80 %以上,硕士以上学历的员工占 10 %以上,公司上下形成了良好的“尊重知识、尊重人才、尊重劳动、尊重创新”的氛围。公司成立以来,始终坚持以人为本的思想,牢固树立人才安全意识、核心人才意识、人力资本意识,大力实施人才强企战略,努力为企业发展提供坚实的组织和人才保证,使人力资源的优势得到了有效发挥。

公司拥有各类先进的数控、研发及检测设备近 200 套。各类光谱分析仪、大型激光切割机、高精度镗铣加工中心、全自动贴片焊设备、全自动高温老化室等,实现精妙构思的同时,保证了产品卓越的性能。

严格的质量管理

以产品求发展,以质量赢市场,过硬的品质是“安科”的根本所

在。公司严格遵从 ISO9001 质量管理体系,将国际先进的 ERP 管理系统渗透到产品生产环节的全过程,随时监测、层层检验、全程跟踪。通过对产品质量的高定位,为广大消费者的合法权益保驾护航。

全天候的售后服务

产品售后服务的影响力日益显著。公司立足长远,不断完善售后服务体系,以多种贴心周到的服务,让用户感受美亚无微不至的关怀。公司拥有一支全天候的售后服务队伍,完善的售后服务网络管理系统,在随时掌握用户需求的基础上,极速响应,力争在最短时间内解决问题。此外,公司每年组织的全国巡访计划确保售出的每台设备无故障隐患,真正让用户高枕无忧,使用户的色选机始终保持在最佳状态。

强劲的实力,骄人的业绩为公司带来诸多荣誉:国家科技进步二等奖、国家重点新产品、国家规划布局内重点软件企业、承担国家 863 计划企业、承担国家火炬计划企业、安徽省科学技术奖一等奖、安徽省名牌产品、安徽省著名商标……。

一直以来,美亚光电在自主研发、质量把关和服务提升上的全面进取为“安科”的成功写下了精彩的注脚。如今,安科色选全球销量超 10000 台,是基于不断的自我挑战,是秉承“诚信、求实、创新”的企业理念,使“安科”品牌在中国、乃至全球均获得业界的肯定和用户广泛的赞赏,已成为在光电领域比肩世界同行的民族精英。