

气相色谱法快速测定小麦粉中多种农药残留^{*}

张晓波

(黑龙江省农科院谷物品质研究中心, 哈尔滨 150086)

摘要: 针对小麦样品中残留的有机磷农药、菊酯类农药和杂环类含氮除草剂等 13 种农药, 通过较为简便的提取方法和实用有效的净化处理, 用毛细管柱气相色谱法进行测定, 方法所需时间短, 干扰小, 准确可靠, 易于操作, 回收率和检出限均能满足小麦样品中残留农药检测的需要。

关键词: 气相色谱法; 小麦粉; 农药残留

中图分类号: S 512. 1; S 481. 8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002 - 2767(2005)04 - 0014 - 03

Fast Testing Method of Residual Pesticides in Wheat Power by Gas Chromatography

ZHANG Xiao bo

(Cereal and Products Quality Supervisory Inspection and Test Center of Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Harbin 150086)

Abstract: In view of the 13 pesticides (organic phosphorus pesticides, pyrethrin pesticides and heterocyclic weedicides) in wheat power, an easy, convenient and effective extraction method was developed. The method needs short testing time, has little interference and is easy operation. The rate of recovery and the lowest limit of determination satisfy the requirement of residual pesticide in wheat sample.

Key words: gas chromatography; wheat; residual pesticide

农药的使用对粮食的稳产高产起了很重要的作用, 但随着农药的大量和不合理使用, 粮食中的农药残留对人类造成的负面影响也日益显露出来。发展快速、可靠、灵敏和实用的农药残留分析技术无疑是控制农药残留、保障食用者安全和避免国际间有关贸易争端的基础。建立健全粮食作物中多种农药残留量的分析方法是当前急需解决的问题。通过 2004 年全国小麦农药安全普查结果发现, 小麦粉中的检出农药种类和超标情况不容乐观, 本中心在完成小麦安全普查的同时建立了一套小麦中农药残留快速准确的分析方法。气相色谱法测定蔬菜、水果等农产品中农药残留量已有报道^[1~3], 但同时测量小麦粉中多种农药残留量未见资料, 本文主要采用乙腈提取法的前处理技术, 建立了同时检测小麦粉中甲胺磷、乐果、氧化乐果、甲拌磷等 13 种有机磷、

有机氯农药残留的方法, 方法简便快速, 容易操作, 准确灵敏, 实用性好。

1 试验部分

1.1 仪器设备与试剂

Agilent 6890n 气相色谱仪 - 配有 FPD、ECD 检测器, HP7683 自动进样器和化学工作站; IKA 高速组织捣碎机; 氮吹仪 (N - EVAP Evaporation System Models 112, Organomation Associates, Inc.), 美国; 旋转混合器。

农药 (甲胺磷、乙酰甲胺磷、甲拌磷、氧化乐果、毒死蜱、甲基对硫磷、对硫磷、百菌清、甲氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、三氯氟氰菊酯、三唑酮) 标准品, 国家标准物质研究中心; 乙腈及丙酮农残级试剂; 氯化钠 AR, 经 120℃ 下烘干 8 h。

1.2 小麦样品前处理

* 收稿日期: 2005 - 03 - 23

作者简介: 张晓波 (1970 -), 男, 黑龙江省哈尔滨人, 助理研究员, 主要从事农业产品检验和研究工作。

称取 10.0g 约 40~100 目的小麦粉样品, 向其加入 10.0 mL 水, 30.0 mL 的乙腈, 高速匀浆 2 min, 在 100 mL 具塞量筒中放入 5.0~7.5 g 氯化钠, 过滤匀浆好的样品, 向其中加入 5 mL 磷酸盐缓冲溶液, 盖上塞子, 剧烈振荡 1 min, 在室温下静置 10 min, 让水和乙腈相分层。

吸取 10.0 mL 乙腈相溶液(上层)于氮吹仪上蒸发至近干, 加入少许丙酮研洗, 准确定容至 5.0 mL, 最后在旋转混合器上混匀后供 FPD 检测器分析。如果样品过于混浊, 应用 0.2 μ m 有机滤膜过滤后再检测。

从 100 mL 具塞量筒中吸取 10.0 mL 乙腈溶液, 放入 150mL 烧杯中, 将烧杯放在 80 $^{\circ}$ C 水浴锅上加热, 杯内缓缓通入氮气或空气流, 蒸发近干, 加入 2.0 mL 正己烷, 盖上铝箔待检验。

将弗罗里硅土柱依次用 5.0 mL 丙酮+正己烷(10+90)、5.0 mL 正己烷预淋洗, 当溶剂液面到达柱吸附层表面时, 立即倒入样品溶液, 用 15 mL 刻度离心管接收洗脱液, 用 5.0 mL 丙酮+正己烷(10+90)刷洗烧杯后淋洗吸附柱, 并重复一次, 然后将离心管置于氮吹仪上, 在水浴 50 $^{\circ}$ C 条件下吹至小于 5.0 mL, 然后用正己烷准确定容, 供 ECD 检测器分析。

1.3 气相色谱仪分析条件

1.3.1 色谱柱 DB-1701(30 m \times 0.25 mm \times 0.53 μ m)。

1.3.2 柱温 60 $^{\circ}$ C(保持 2 min), 以 30 $^{\circ}$ C/min 升高至 230 $^{\circ}$ C(保持 4 min)

1.3.3 载气模式 恒压 8psi。

1.3.4 FPD 条件 检测器 250 $^{\circ}$ C, H₂ 流速 75 mL/min, N₂ 流速 10 mL/min, 空气流速 100 mL/min。

1.3.5 ECD 条件 检测器 320 $^{\circ}$ C, 载气 N₂(纯度 \geq 99.999%), 流速 1.0 mL/min。

1.3.6 气化室温度 温度为 250 $^{\circ}$ C。

2 结果与讨论

在上述色谱条件下, 分别对单一农药组分进样分析, 确定各农药在同一色谱条件下的出峰位置。将 7 种有机磷农药标样混合, 最终进样浓度为 0.05 mg/L, 峰谱图见图 1; 将含氮、氯的 6 种农药标样混合, 最终进样浓度为 0.02 mg/L 的小麦样品进行农药残留分析, 峰谱图见图 2。

2.1 样品前处理

由于小麦粉是干粉, 比蔬菜水果的含水量低得多, 所以在提取过程中要加入一定量的水, 然后再加入适量的乙腈, 这样在合适的液料比下农药提取的更充分, 如果水放的过多会使提取液呈胶状体系, 不易过滤, 相反, 如果水放的太少, 会使农药提取的不充分, 实验结果表明: 样品:水:乙腈=1:1:3 为最佳液料比。在提取的过程中, 我们采用了高速匀浆提取, 转速为 18 000 r/min, 农药提取效率高, 和

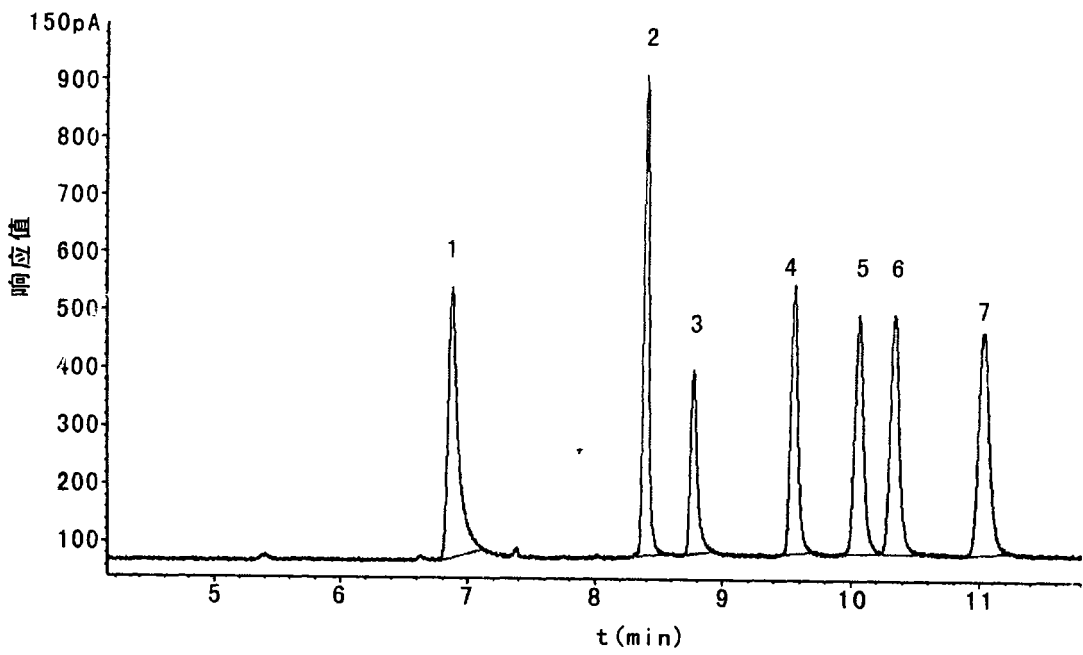


图 1 有机磷农药色谱图

1-甲胺磷; 2-乙酰甲胺磷; 3-甲拌磷; 4-氧化乐果; 5-毒死蜱; 6-甲基对硫磷; 7-对硫磷

传统的索氏提取、震荡提取、超声提取相比大大缩短了时间,提高了提取效率^[4~5]。参照日本杂贺技术研究所的农药残留、多残留检测方法,在体系中加入磷酸缓冲溶液,缓冲溶液体系包含 K₂HPO₃、KH₂PO₃、NaCl, pH ≈7.0, 实验中可以看出,加入缓冲盐后,水相的颜色明显加深,缓冲盐的加入不影响农药的回收率,而且能在一定程度上使有机相的杂质转移到水相。同时采用弗罗里硅土固相萃取小柱

净化,操作简单,有效的减少样品中复杂的背景噪音。

2.2 回收率测试

向 10.0g 小麦粉中加入农药混合标准品,使添加后的浓度分别为 0.05 μg/mL、0.1 μg/mL、0.2 μg/mL,在上述的实验条件下进行回收率测定,每个平行重复 5 次,同时做空白试验,测定结果为,农药的平均回收率在 73.5%~108.3%,RSD 为 8.1%~12.8%。

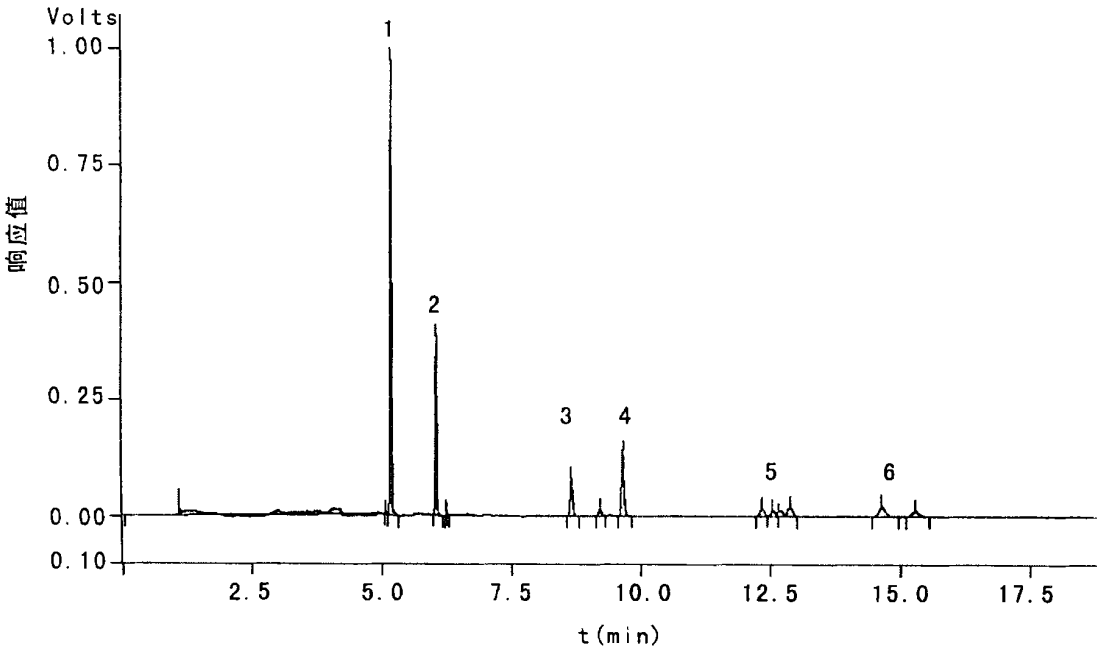


图2 含氯、氮类农药色谱图
1-百菌清;2-三唑酮;3-甲氰菊酯;4-三氟氯氰菊酯;5-氯氰菊酯;6-氰戊菊酯

2.3 方法检出限

根据最小检出质量浓度 C_{min} (μg/L) 的计算公式: C_{min} = C × 2 × N / h (式中: C 为标样的质量浓度

μg/L; N 为仪器噪声 μV; h 为标样峰高 μV), 得各组分 C_{min} 并折成最小检出限 (mg/kg), 结果见表。

由此可见, 本方法测定农药品种多, 方法所需时

表 各种农药的最低检出限

序号	中文名称	英文名称	最低检出限 MDL (mg/kg)	序号	中文名称	英文名称	最低检出限 MDL (mg/kg)
1	甲胺磷	Methamidaphos	0.032	8	百菌清	Chlorothalonil	0.0012
2	乙酰甲胺磷	Acephate	0.084	9	三唑酮	Triadimefon	0.0031
3	甲拌磷	Phorate	0.025	10	甲氰菊酯	Fenpropathrin	0.0044
4	氧化乐果	Omethoate	0.050	11	三氟氯氰菊酯	Lambda-cyhalothrin	0.0026
5	毒死蜱	Chlorpyrifos	0.036	12	氯氰菊酯	Permethrin	0.018
6	甲基对硫磷	Parathion-methyl	0.029	13	氰戊菊酯	fenvalerate	0.022
7	对硫磷	Parathion	0.031				

间短, 干扰小, 准确可靠, 易于操作, 回收率和检出限均能满足小麦样品中残留农药检测的需要。

参考文献:

[1] 侯宇帆, 侯松梅. 毛细管气相色谱在农药分析中的应用[J]. 农药, 2001, 40(5): 1-5

[2] 沈小婉. 色谱法在食品分析中的应用[M]. 北京: 北京大学出版社, 1992

[3] 冯秀琼. 农药残留分析技术进展概况[J]. 农药, 1998, 37(2): 8-10

[4] 赵云峰. 食品中农药残留分析方法的研究进展[J]. 国外医学-卫生分册, 1998, (3): 173-177.

[5] 樊德方. 农药残留分析与检测[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1982