

食品中甲胺磷和乙酰甲胺磷残留分析方法的研究

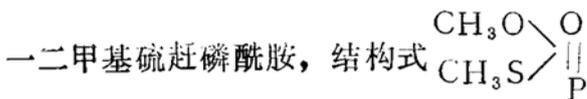
卫生部食品卫生监督检验所 沈在忠 张临夏

摘 要

本文建立了气相色谱法分析甲胺磷和乙酰甲胺磷在食品中的残留。在DEGS柱上,以FPD为检测器,甲胺磷和乙酰甲胺磷灵敏度高,并能够达到完全分离。在大米、面粉和蔬菜上的最小检测量分别为0.97ppb和2.2ppb,在植物油上最小检测量为1.9ppb和4.5ppb。两种农药在0.05和0.5ppm的添加水平上,其回收率在86.27%~101.89%之间,变异系数为1.73%~7.35%。这样的方法与leary法相比,因改用了常用的、较易得到的DEGS固定液,省去了柱净化过程,具有快速、简便的特点。

一、前 言

甲胺磷(methamidophos)化学名称O,S



-NH₂。它是一种广谱高效、内吸性的有机磷农药,广泛应用于水稻上,防治稻飞虱、稻纵卷叶螟等害虫。乙酰甲胺磷(Acephate)是甲胺磷的低毒化产品,具有很好的防治效果,应用于粮食、经济作物,果树和油料等作物。国内外⁽¹⁻³⁾已有许多甲胺磷和乙酰甲胺磷的残留分析方法的报道,应用于食品的残留分析方法还未见报道。为了完善我国食品中农药残留量的检测,本文报道了甲胺磷和乙酰甲胺磷残留分析方法在粮食、蔬菜和植物油中的应用。

二、实验材料和方法

1. 仪器和试剂

(1) 仪器:GC-9A气相色谱仪,带火焰光度检测器,电动振荡器,K-D式浓缩器及常用玻璃仪器。(2) 试剂:丙酮,二氯甲烷,无水硫酸钠(分析纯)活性炭(粉末)用3N盐酸浸泡过夜,抽滤后,用水洗至中性,在120℃下烘干备用。

甲胺磷和乙酰甲胺磷均为农药标准品,使用时,用丙酮溶解,并定容,配成一定浓度的溶液。

2. 气相色谱条件

色谱柱:0.5m×3mmi.d玻璃柱,内装2%DEGS/Chromosorbw.Aw.DMCs80-100mesh。

柱温:180℃,进样品温度:200℃

载气氮气流速70ml/min,空气流量0.7kg/cm²

氢气流速1.2kg/cm²,衰减4,纸速2.5mm/min。

3. 分析步骤

(1) 大米:称取磨碎的过20目筛大米10g,置于具塞锥形瓶中,加入40ml丙酮,振摇1小时过滤,浓缩滤液,定容至5ml,待分析。

(2) 面粉:称取10g面粉,置于具塞锥形瓶中加入0.2g活性炭及40ml丙酮,振荡1小时,过滤,浓缩滤液,定容至5ml,待分析。

(3) 蔬菜:将蔬菜切碎混匀,称取10g,用无水硫酸钠(因蔬菜含水量不同而加入不同,约(50~80g)研磨成干粉状,倒入具塞锥形瓶中,加入0.2~0.4g活性炭)根据蔬菜色素含量,增减活性炭量)及80ml丙酮,振摇0.5小时,过滤滤液浓缩,定容至5ml,待分析。

(4) 植物油:称取5g混匀的油,用丙酮45ml分次洗入50ml的离心管内,加水5ml,混匀,

在离心机上离心5min, 吸取上清液, 在油层里加入10ml丙酮和2滴水, 混匀后继续离心5min, 吸取上清液, 合并两次上清液, 用K-D浓缩器浓缩近干, 残渣和水加入40g无水硫酸钠, 研磨成干粉状, 倒入具塞锥形瓶中, 加入0.3g活性炭, 60ml二氯甲烷, 振荡0.5小时过滤, 滤液浓缩, 定容至5ml, 待分析。

4. 分析和结果计算

将标准溶液配成一系列浓度, 吸取2~5ml进气相色谱分析, 制作标准曲线, 再吸取2~5ml样品, 进气相色谱检测, 采用外标法定量, 计算公式如下:

$$X = \frac{h_2 \cdot E_s \cdot V_2}{h_1 \cdot V_1 \cdot m}$$

式中: X—样品中农药的含量 mg/kg

E_s —标样中农药的含量 ng

V_1 —样品进样体积 ul

V_2 —最后定容体积 ml

h_1 —标准样品峰高 mm

h_2 —样品峰高 mm

M—样品质量 g

三、结果和讨论

1. 甲胺磷和乙酰甲胺磷在上述气相色谱条件下, 最小检出量分别为 $7.79 \times 10^{-12}g$ 和 $1.79 \times 10^{-11}g$, 对大米、面粉和蔬菜的最小检测浓度分别为0.97ppb和2.2ppb, 对植物油的最小检测浓度为1.97ppb和4.5ppb。标样、样品和空白的气相色谱图见图1, 由图可知, 样品无干扰。在四种样品中添加0.05ppm和0.5ppm两个浓度, 其回收率见表1。两种农药在样品中的添加回收率为86.27%~101.89%变异系数为1.73%~7.35%, 均符合农药残留分析的要求。

表1 样品中添加甲胺磷和乙酰甲胺磷的回收率和变异系数

		添 加 浓 度							
		面 粉		大 米		蔬 菜		植 物 油	
		0.55ppm	0.55ppm	0.05ppm	0.5ppm	0.05ppm	0.5ppm	0.05ppm	0.5ppm
甲 胺 磷	添加回收率(%)	89.48	86.27	92.82	96.81	90.61	97.05	96.68	86.72
	变异系数(%)	2.36	1.73	6.07	5.18	4.98	4.18	4.75	2.47
乙 胺 磷	添加回收率(%)	96.21	90.30	88.67	98.31	92.45	89.76	92.06	107.89
	变异系数(%)	3.95	3.76	4.29	4.09	7.35	5.74	2.70	7.08

注: 每个添加浓度重复五次

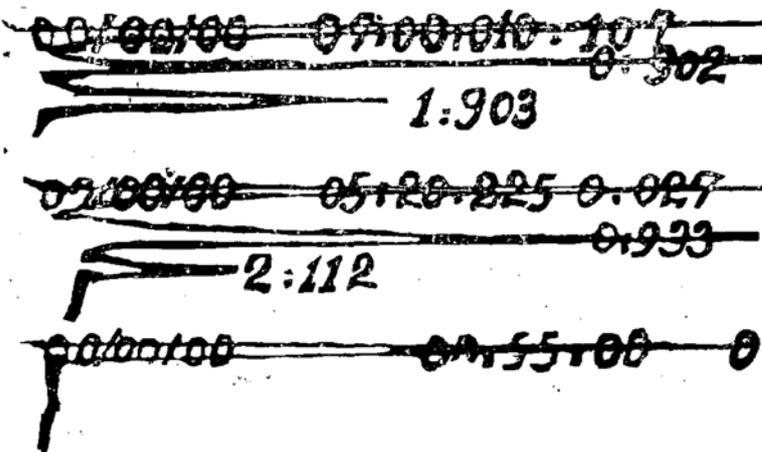


图1 标样、样品和空白的气相色谱图

2. 甲胺磷和乙酰胺磷的极性较大, 用气相色谱分析这两种农药的残留的关键是寻找一种比较合适的固定液, 许多常用的固定液不适合分析这两种农药。Leary⁽¹⁾曾报道用Reoplex 400或VersamiCde 900分析这两种农药。国内有些单位⁽³⁾也采用这两种固定液, 获得较好效果, 但是这两种固定液国内不易得到。Jackson²采用DEGS柱分析17种有机磷农药在作物上的残留, 其中包括甲胺磷。本文采用这种固定液进行试验, 甲胺磷和乙酰甲胺磷在DEGS柱上得到完全分离。

(下转58页)