

有特异性响应的检测器—氮磷检测器 (NPD)的采用,使得将这两类农药同时进行分析成为可能。为此我们在试验中采用这种检测器对含氮的氨基甲酸酯农药、含磷的有机磷农药进行检测。

2.2 分离条件的选择 选择了可对多种有机磷、氨基甲酸酯农药同时进行分离的中等极性毛细管柱 OV-101、BP-5;柱长根据需要选择为 25 m;为了使分离效果好、分析时间又能尽可能短,在分析中采用了程序升温方式,效果令人满意。

2.3 净化条件的选择 在分析中采用凝结法对无机盐、糖分、色素等杂质进行去除,效果很好。为了避免残余杂质的影响,在试验最后还采用微型柱净化法,这一方法具有时间短、不会出现乳化、试剂用量少的优点。

2.4 根据保留时间定性的可能性 对在不同时间测得的保留时间进行统计分析,可知保留时间的变异程度很小,平均只有 0.5%,表明根据保留时间定性可靠。

2.5 检测灵敏度和线性关系 检测得到的最小检出浓度在 2~15 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 之间,同 FAO WHO 最大残留限量 MRL 值相比低一个数量级,因而此方法的灵敏度完全可以满足农药残留检验的要求。从进样浓度和峰高的相关系数至少可达 0.982 6 来看,线性关系良好,结果见表 2。

2.6 方法的准确度与精密度 为考察该方法的准确度和精密度,特将高、中、低 3 种浓度农药混合标准溶液分别加入番茄、白菜、韭菜、青椒阴性试样中,混合均匀并放置 1 h 以上,制成模拟试样,对 4 种试样各进行 6~8 次测定,平均测定结果见表 3。

2.7 推广应用情况 食品中有机磷和氨基甲酸酯类农药多残留的测定方法在卫生部食品卫生监督检验所举办的两期农药残留检测方法学习班上,向来自全国 50 个省、市食品卫生检验人员进行了推广。同时该方法已编写成标准文本,并经全国食品卫生标准委员会审查通过。

表 3 蔬菜中农药的平均添加回收率 ($\bar{x} \pm SD$) %

名 称	0.1 mg kg ⁻¹	0.6 mg kg ⁻¹	2.0 mg kg ⁻¹
叶 蝉 散	90.06 ± 4.03	92.37 ± 3.83	92.65 ± 2.12
仲 丁 威	87.69 ± 4.11	89.78 ± 5.66	88.13 ± 2.85
甲基对硫磷	95.78 ± 2.91	95.46 ± 3.68	97.62 ± 4.87
马 拉 氧 磷	91.76 ± 3.74	92.69 ± 3.75	94.82 ± 3.27
毒 死 蜱	88.65 ± 6.17	89.89 ± 2.33	90.66 ± 4.43
西 维 因	92.29 ± 5.83	91.02 ± 3.99	92.87 ± 4.00
甲基内吸磷	90.40 ± 4.78	91.66 ± 5.06	92.43 ± 4.48
甲 拌 磷	82.12 ± 4.97	81.00 ± 5.57	82.02 ± 4.43
久 效 磷	75.63 ± 2.68	74.78 ± 3.97	74.97 ± 4.66
乐 果	89.12 ± 6.52	92.21 ± 3.61	92.67 ± 3.33
虫 螨 磷	99.45 ± 3.15	98.72 ± 3.24	98.87 ± 3.18
马 拉 硫 磷	83.35 ± 7.86	84.06 ± 5.37	85.62 ± 4.47
倍 硫 磷	72.29 ± 5.89	75.44 ± 3.99	76.62 ± 4.49
对 硫 磷	95.80 ± 3.86	96.00 ± 4.25	96.96 ± 4.10
杀 扑 磷	96.09 ± 3.70	94.38 ± 4.98	92.80 ± 3.27
乙 硫 磷	98.98 ± 4.29	97.44 ± 3.79	96.35 ± 3.98
克 线 磷	73.64 ± 3.89	74.52 ± 3.03	76.90 ± 3.88

样。

1.3.2 分析步骤

提取 称取 5 g 试样 (视试样中农药残留量而定), 置于 50 mL 离心管中, 加入与试样中所含水量之和为 5 g 的水和 10 mL 丙酮。置于超声波清洗器中, 超声提取 10 min。5 000 r/min 离心, 使蔬菜沉降, 用移液管吸出上清液 10 mL 至分液漏斗中。

净化 向分液漏斗中加入 20 mL 凝结液和 1 g 助滤剂 celite 545, 轻摇后放置 5 min, 经两层滤纸的布氏漏斗抽滤, 并用少量凝结液洗涤分液漏斗和布氏漏斗。将滤液转移至另一分液漏斗中, 加入 3 g 氯化钠, 依次用 50、50、30 mL 二氯甲烷提取, 合并三次二氯甲烷提取液, 经无水硫酸钠漏斗过滤至浓缩瓶中, 在 35℃ 水浴的旋转蒸发仪上浓缩至少量, 用氮气吹干。取下浓缩瓶, 加入少量正己烷。以少许棉花塞住 5 mL 医用注射器出口, 1 g 硅胶以正己烷湿法装柱, 敲实, 将浓缩瓶中流体倒入, 再以少量正己烷 + 二氯甲烷 (9+1) 洗涤浓缩瓶, 倒入柱中。依次以 4 mL 正己烷 + 丙酮 (7+3), 4 mL 乙酸乙酯, 8 mL 丙酮 + 乙酸乙酯 (1+1), 4 mL 丙酮 + 甲醇 (1+1) 洗柱, 汇集全部滤液经旋转蒸发仪 45℃ 水浴浓缩近干, 定容至 1 mL。

气相色谱测定参考条件

色谱柱 BP5 或 OV-101 25m×0.32mm i. d. 石英弹性毛细管柱。

气体流速 载气 (N₂): 50 mL/min

尾吹气 (N₂): 30 mL/min

氢气: 0.5 kg/cm²

空气: 0.3 kg/cm²

柱温采用程序升温方式

5℃/min 恒温 2min 2℃/min 10℃/min 恒温 1min
140℃——185℃——195℃——235℃——235℃

进样口温度 240℃

检测器 氮磷检测器 (NPO)

色谱分析 量取 1 μg 混合标准溶液及试样净化液注入色谱仪中, 以保留时间定性, 以试样峰高或峰面积与标准比较定量。

计算

$$Xi = \frac{hi \times Esi \times 1000 \times 3}{hsi \times m \times 2}$$

Xi—i 组分有机磷农药的含量, mg/kg;

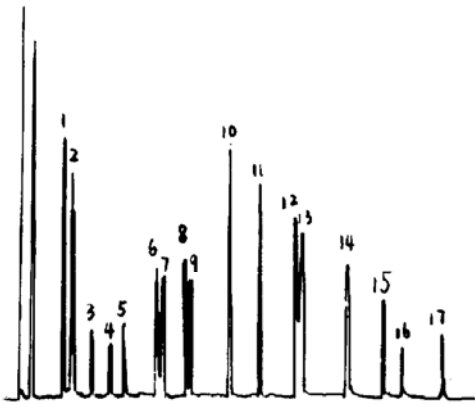
hi—试样中 i 组分的峰高或峰面积;

hsi—标样中 i 组分的峰高或峰面积;

Esi—标样中 i 组分的量, μg;

m—试样量, g。

1.3.3 色谱图



1. 叶蝉散 2. 仲丁威 3. 甲基内吸磷 4. 甲拌磷
5. 久效磷 6. 乐果 7. 甲萘威 (西维因)
8. 甲基对硫磷 9. 马拉氧磷 10. 毒死蜱
11. 甲基嘧啶磷 12. 倍硫磷 13. 马拉硫磷
14. 对硫磷 15. 杀扑磷 16. 克线磷 17. 乙硫磷

表 2 最小检出浓度及线性相关系数 μg/kg

农药名称	最小检出浓度	线性相关系数
叶 蝉 散	4	0.9962
仲 丁 威	15	0.9970
甲基内吸磷	4	0.9916
甲 拌 磷	2	0.9956
久 效 磷	10	0.9872
乐 果	2	0.9894
西 维 因	4	0.9970
甲基对硫磷	2	0.9837
马 拉 氧 磷	8	0.9910
毒 死 蜱	8	0.9984
甲基嘧啶磷	8	0.9876
倍 硫 磷	6	0.9896
马 拉 硫 磷	6	0.9865
对 硫 磷	8	0.9918
杀 扑 磷	10	0.9826
克 线 磷	10	0.9954
乙 硫 磷	14	0.9887

2 结果与讨论

2.1 检测器的选择 近年来, 由于对含氮、含磷物质

蔬菜中有机磷和氨基甲酸酯农药多残留的测定

杨大进 方从容 卫生部食品卫生监督检验所 (100021)
张 莹

以往农药残留检验方法多采用一种农药对应一种分析方法。近几年建立了几种农药多残留分析方法,如有机磷农药多残留分析法和氨基甲酸酯农药多残留分析方法。但这些检验方法还是针对同一类型农药而建立的。目前,由于害虫抗药性的产生,多采用复配农药,其中不少是将不同类型农药混合在一起,如再采用以往的检验方法,检验工作将非常复杂。有机磷农药是继有机氯农药之后在我国大量使用的一类农药,在我国农药产量中占有十分重要的地位,由于这类农药的大量使用,引发了大量的食物中毒,在我国农药食物中毒中占第一位。氨基甲酸酯农药近年来也在我国大量使用,因此将这两类农药同时进行分析很有必要。为此,我们尝试用同一种前处理方法、同一仪器分析条件进行有机磷和氨基甲酸酯农药的分析,结果令人满意,可以大大提高工作效率。

1 材料与方

1.1 试剂

丙酮、二氯甲烷、乙酸乙酯、甲醇、正己烷 分析纯,以上试剂需重蒸。
磷酸、氯化钠、无水硫酸钠、氯化铵 分析纯。
硅胶 60~80 目,130℃烘 2 h,以 5% 水失活。
助滤剂 celite 545。
凝结液 5 g 氯化铵 + 10 mL 磷酸 + 100 mL 水,用前稀释 5 倍。
农药标准品见表 1。
农药标准溶液的配制 分别准确称取以上标准品,用丙酮为溶剂,分别配制成 1 mg/mL 标准储备液,贮于冰箱中,使用时用丙酮稀释配成单一品种的标准使用液。再根据各农药品种在仪器上的响应情况,吸取不同量的标准储备液,用丙酮稀释成混合标准使用液。

表 1 农药标准品

农药名称	英文名称	纯度 %
叶蝉散	isopropcarb	≥99
仲丁威	BPMC	≥99
甲基内吸磷	demeton - methyl	≥98
甲拌磷	phorate	≥99
久效磷	monocrotophos	≥99
乐果	dimethoate	≥98
甲萘威 (西维因)	carbaryl	≥99
甲基对硫磷	parathion - methyl	≥99
马拉氧磷	malaoxon	≥96
毒死蜱	chlorpyrifos	≥99
甲基嘧啶磷	pirimphos - methyl	≥99
倍硫磷	fenthion	≥99
马拉硫磷	malathion	≥99
对硫磷	parathion	≥98
杀扑磷	methidathion	≥99
克线磷	fenamiphos	≥99
乙硫磷	ethion	≥99

1.2 仪器

组织捣碎机 zk 江苏盐城龙冈医疗器械厂产品
离心机 LD4-2 北京医用离心机厂产品
超声波清洗器 CX-250 北京医疗设备二厂产
品
旋转蒸发仪 RE-111 瑞士 BUCHI 产品
气相色谱仪 GC-9A 日本岛津,附氮磷检测器 (NPD)

1.3 方法

1.3.1 试样的制备

蔬菜擦去表层泥水,取可食部分匀浆制成分析试