

气相色谱测定稻米中农药残留的净化处理方法的比较研究

杨小弟 吴运军 吴勇勇 皖南医学院 (241001)

摘 要 为有效地用气相色谱法监测稻米中的农药残留量,改进提取及净化方法,向稻米试样中加入 12 种广泛使用的有机氯和 5 种有机氮磷农药,然后测定用不同净化处理方法的回收率。这些处理方法是标准硅酸镁载体柱法、短硅酸镁载体柱法、碳纤维载体柱法和硅胶 G 载体柱法。结果显示,用一步正己烷提取,硅酸镁纯化色谱程序,然后用气相色谱——电子捕俘器能有效地测定稻米中有机氯农药和部分氮磷农药的含量。

关键词 农药残留量 稻(米) 色谱法,气相

为了有效地监测食品如稻米中的有机氯、有机氮磷农药的残留水平,高效的提取和净化手段是关键。⁽¹⁾ 本文的研究是向稻米试样中加入 12 种有机氯和 5 种有机氮磷农药,并通过 4 种不同净化处理方法,比较其测定的有效性。

1 材料与方 法

1.1 气相色谱仪(日本岛津 GC-14A 电子捕俘检测器 ECD, GC-17A 氮磷检测器 NPD),组织匀浆器(日本 Nissei AM-8 型),旋转式汽化器(日本 RE-47 型),高速离心机(日本 Kokusan H-103N 型)。

1.2 净化色谱柱均为 $\Phi 10\text{mm} \times 300\text{mm}$,填充物如下:标准硅酸镁载体柱(9 g),短硅酸镁载体柱(1.5 g),碳纤维载体柱(7 g),硅胶 G 载体柱(7 g)。色谱柱:CBP-1 $\Phi 0.2\text{mm} \times 50\text{m}$ (岛津制作),DB-210 $\Phi 0.25\text{mm} \times 30\text{m}$ (岛津制作)。

1.3 正己烷,丙酮,二氯甲烷,均为分析纯或色谱纯。

1.4 农药标准品 有机氯农药:滴滴涕(pp' DDT)、滴滴伊(pp' DDE)、滴滴滴(pp' DDD)、顺氯丹(Cis-chlordane)、反氯丹(Trans-chlordane)、 α -六六六(α -HCH)、 β -六六六(β -HCH)、 γ -六六六(γ -HCH)、 δ -六六六(δ -HCH)、异狄氏剂(Endrin)、艾氏剂(Aldrin)、六氯苯(HCB)。有机氮磷农药:毒死蜱(Chlorpyrifos)、马拉硫磷(Malathion)、稻丰散(PAP)、二嗪啉(Diazinon)、对硫磷(Parathion)。

1.5 试样前处理 取 100 g 稻米试样粉碎成粉末,添加上述 12 种有机氯农药,使其浓度为 0.05 mg/kg;5 种有机氮磷农药:二嗪啉 2.5 mg/kg、毒死蜱和对硫磷 4.0 mg/kg、马拉硫磷 0.5 mg/kg、稻丰散 1.25 mg/kg,并且再做有机氮磷农药减半浓度的测定回收率试验,同时对稻米试样做空白试验。

1.6 试样的测定 按上述过程处理的稻米试样,用 100 mL(1+2)丙酮和正己烷溶液抽提,再加入 80 mL 正己烷二次提取,高速离心抽提液(3 000 r/min),取正己烷层用旋转式汽化器蒸发至 8 mL,各取 2 mL 溶液分别用 4 种不同净化色谱柱纯化分离。向标准硅酸镁载体柱和短硅酸镁载体柱中加入二氯甲烷和正己烷(2+8)溶液 75 mL 进行洗脱;在碳纤维载体柱中加入丙酮 200 mL 进行洗脱;硅胶 G 载体柱中加入丙酮 75 mL 进行洗脱。将上述每种洗脱液分别蒸发至 2 mL 时,取 2 μL 进样,用气相色谱进行测定。

1.7 色谱条件

测定有机氯农药 日本岛津 GC-14A,电子捕俘器 ECD,色谱柱 CBP-1,柱温程序:

20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
50 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)————→230 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)————→250 $^{\circ}\text{C}$ (35 min),气化室温度:230 $^{\circ}\text{C}$,检测器温度:280 $^{\circ}\text{C}$,载气: N_2 50 mL/min,进样量:2 μL (自动进样)。

测定有机氮磷农药 日本岛津 GC-17A,氮磷检测器 NPD,色谱柱 DB-210,柱温程序:

20℃/min 10℃/min
60℃(2 min)→200℃(1 min)→240℃(20 min); 气化室温度:250℃,检测器温度:250℃,载气:N₂ 50 mL/min,进样量:2 μL(自动进样)。

2 结果与讨论 通过上述处理净化程序对 17 种农药进行测定,其结果见表 1~3 和图 1~3。稻米试样的空白实验未发现这些农药残留的存在。

2.1 由表 1 和图 1 可见,所测定的 17 种有机氯和有机氮磷农药中用 GC-ECD 方法可测定 16 种。其中毒死蜱和对硫磷具有相同的保留时间。而二嗪啉由于用此方法其检测灵敏度很低,故测定不到。其它几种比较可以看出,有机磷农药的检测限是 0.01 mg/kg。再由图 2 和图 3 可以看出,在相同 0.1 mg/kg 浓度下,用 DB-210 柱色谱 GC-NPD 法比 CBP-1 柱色谱 GC-ECD 法能更有效地测定有机氮磷农药。二嗪啉吸收峰清晰。不同的保留时间可分开毒死蜱和对硫磷吸收峰。⁽²⁾

表 1 气相色谱电子捕俘器测定 16⁽¹⁾种农药的保留时间 min

序号	名 称	保留时间	序号	名 称	保留时间
1	α-六六六	16.13	9	艾氏剂	20.54
2	β-六六六	16.46	10	稻丰散	21.33
3	六氯苯	16.56	11	反氯丹	22.86
4	γ-六六六	16.84	12	顺氯丹	23.65
5	δ-六六六	17.04	13	pp'滴滴伊	24.20
6	马拉硫磷	19.12	14	异狄氏剂	26.15
7	毒死蜱	19.84	15	pp'滴滴涕	26.48
8	对硫磷	19.84	16	pp'滴滴涕	29.51

注:(1)此条件下二嗪啉测不到

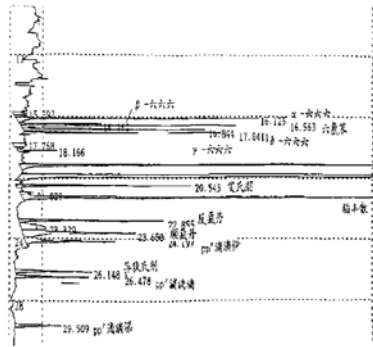


图 1 GC-ECD 法(CBP-1 色谱柱)测定 稻米中有机氯和有机磷农药色谱图

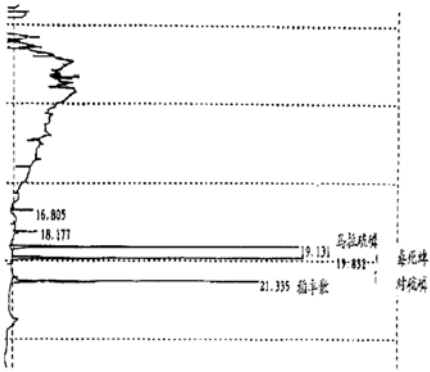


图 2 GC-ECD 法(CBP-1 柱)测定 0.1(mg/kg)有机磷农药色谱图

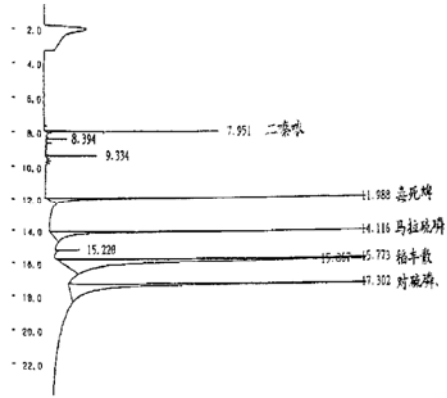


图 3 GC-NPD 法(DB-210 柱)测定 0.1(mg/kg)有机氮磷农药的色谱图

2.2 由表 2 可以看出,标准硅酸镁分离柱能有效地分离出所测定的有机氯农药,并且具有较好的回收率(80%~115%);同样条件下用碳酸纤维分离柱来纯化和测定有机氯农药,只有非常低的回收率(28%~74%),并且对六氯代苯(HCB)完全无作用(N.D.)。而短硅酸镁分离柱也能分离测定有机氯农药,回收率一般(68%~96%);而硅胶 G 则不适用于有机氯农药测定,回收率低(31%~85%),它适用于部分有机氯农药和多氯联苯(PCBs)的分离测定。⁽³⁾

表2 GC-ECD法测定稻米中有机氯农药不同净化处理方法的平均回收率($n=3$) mg/kg

农 药	净化柱	标准硅酸镁柱		短硅酸镁柱		碳纤维柱		硅胶 G 柱	
	加标量	检测量	%	检测量	%	检测量	%	检测量	%
α -六六六	0.05	0.042	84	0.034	68	0.037	74	0.038	76
β -六六六	0.05	0.043	86	0.037	74	0.033	66	0.035	69
六氯苯	0.05	0.040	80	0.039	79	N.D.	0	0.039	79
γ -六六六	0.05	0.042	90	0.036	71	0.036	71	0.041	82
δ -六六六	0.05	0.044	87	0.040	80	0.028	57	0.043	85
艾氏剂	0.05	0.040	80	0.038	75	0.034	68	0.030	60
反氯丹	0.05	0.046	92	0.045	90	0.014	28	0.016	31
顺氯丹	0.05	0.041	83	0.044	88	0.021	42	0.022	44
pp'滴滴伊	0.05	0.044	89	0.043	86	0.021	42	0.024	48
异狄氏剂	0.05	0.043	86	0.046	92	0.030	60	0.032	63
pp'滴滴滴	0.05	0.044	88	0.044	88	0.028	58	0.032	64
pp'滴滴涕	0.05	0.058	115	0.048	96	0.035	70	0.037	74

2.3 由表3反映出,对于有机氮磷农药,标准硅酸镁分离柱的纯化和分离效果不佳,而碳纤维分离柱对毒死蜱和对硫磷效果不好,但能有效测定稻丰散和马拉硫磷。短硅酸镁柱和硅胶 G 柱色谱能比较有效地纯化和测定这4种有机磷农药。

表3 GC-ECD法测定有机氮磷农药不同净化处理方法的平均回收率($n=3$) mg/kg

农 药	加标量	标准硅酸镁柱	短硅酸镁柱	碳纤维柱	硅胶 G 柱
毒 死 蜱	4.0	60	102	37	112
	2.0	72	104	37	93
对 硫 磷	4.0	60	102	37	112
	2.0	72	104	37	93
马拉硫磷	0.50	12	94	80	95
	0.25	15	108	109	99
稻 风 散	1.25	ND	164	117	173
	0.63	15	108	102	86

注:ND 未检测到

3 结论

- 3.1 选择一步正己烷提取法,再选用纯化色谱程序,能有效测定有机氯和有机氮磷农药在稻米中残留含量。
- 3.2 电子捕俘测定器(ECD)能测定某些有机磷化合物,如:对硫磷、马拉硫磷、毒死蜱和稻丰散,这能扩大和方便 ECD 的使用。
- 3.3 短硅酸镁分离柱在测定无脂肪试样,如稻米中有机氯和部分有机磷农药时能得到较满意的回收率,这样比标准法缩短测定时间,可先用此法初步测定,再用标准方法确定这些农残的存在。

4 参考文献

1 Analytical method for residues of pesticides 5th Ed; Ministry of Welfare Health and Cultural Affairs Rijswijk, the Netherlands, 1988

2 M Millet, H Wortham, A Samusi, et al. A multiresidue method for determination of trace of pesticides in air and water. Arch Environ Contam, Toxicol, 1996, 31, 543~556

Comparative study on different cleanup methods for determination of pesticides residue in rice by GC/Yang Xiaodi

Wu Yunjun Wu Yongyong//Chinese Journal of Food Hygiene. - 1999, 11(4): 3~6

Twelve kinds of chlorinated pesticide and five organonitrogen phosphirya pesticide affixed in rice samples were determined by Gas Chromatography(GC) under different deanup methods in order to improve the efficienay of GC determination of pesticides residue. The cleanup methods were as follows: standard florisil column, short florisil column, cellulose larbon column and silica gel G column. Itis concluded that GC based on: extraction (hexane); deanup (florisil xolumn); and detection by dectron capture detector(ECD) can effectively detrminate the pesticide residue in rice.

Author's address Yang Xiaodi, Wannan Medical College, Wuhu 241001 PRC

Key words Pesticide Residues Rice Chionatoyraphy, Gas

卫生部关于禁止经销 比利时等国受二恶英(Dioxin)污染食品的紧急通知

卫机发(99)10 号传真电报

各省、自治区、直辖市卫生厅(局):

自 1999 年 1 月 15 日以来,比利时、荷兰、法国、德国四国相继发生因饲料被二恶英(Dioxin)污染,导致畜禽类产品及乳制品含高浓度二恶英事件。据悉,上述国家的畜禽类及乳制品中除牛肉外,我国均已进口。

二恶英属致癌物,危害人体健康。为保障人民身体健康,根据《中华人民共和国食品卫生法》第九条第(十)项的规定。特紧急通知如下:

一、暂停进口上述四国自 1999 年 1 月 15 日生产的乳制品、畜禽类制品(包括原料、半成品)。

二、已从上述四国进口的自 1999 年 1 月 15 日生产的乳制品、畜禽类制品(包括原料、半成品),一律封存,暂停销售。

三、我部将根据情况,对上述产品作出进一步处理决定。

各级卫生行政部门要立即组织全面清查工作。清查中有何问题,请告卫生部卫生法制与监督司。

联系人:黄建生 张旭东

电 话:010-64015606

传 真:010-64013352

卫 生 部
一九九九年六月九日