

## 花椰菜中乙酰甲胺磷、氧化乐果 两种农药残留的分离测定\*

梅文泉, 黎其万, 佴 注

( 云南省农业科学院质量标准与检测技术研究所, 农业部农产品质量监督检验测试中心, 云南 昆明 650223 )

**摘要:** 应用 GB/T 5009.20-1996 和目前文献报道的方法测定花椰菜中的乙酰甲胺磷和氧化乐果两种农药残留容易误判, 本文建立了花椰菜中乙酰甲胺磷和氧化乐果两种农药残留的测定方法。采用非极性柱 DB-1 和中极性柱 DB-17 气相色谱法同时分离测定。结果表明可用非极性柱 DB-1 测定花椰菜中的乙酰甲胺磷; 用中极性柱 DB-17 测定花椰菜中的氧化乐果。最小检出限分别为: 乙酰甲胺磷 0.008 mg/kg, 氧化乐果 0.020 mg/kg。回收率为: 乙酰甲胺磷 99.3% ~ 108.5%, 氧化乐果 102.6% ~ 107.9%。双毛细管柱、双检测器气相色谱法同时测定花椰菜中的乙酰甲胺磷和氧化乐果残留量, 可避开花椰菜特有化合物的干扰, 并且具有灵敏度和准确度高、检测速度快等优点。

**关键词:** 花椰菜; 乙酰甲胺磷; 氧化乐果; 分离; 测定; 气相色谱

中图分类号: S 635.3 文献标识码: A 文章编号: 1004-390X(2004)06-0681-04

## Separation and Determination of Two Pesticides Residues of Acephate and Omethoate in Cauliflower

MEI Wen-quan, LI Qi-wan, NI Zhu

( Quality Standardizing and Testing Technology Institute, Y A A S, Supervision & Testing Center for Farm Products Quality, Ministry of Agriculture, Kunming Finance Section, Kunming 650223, China )

**Abstract:** Because it may get wrong judgement when GB/T 5009.20-1996 and the other reported method are used to analyze acephate and omethoate residues in cauliflower, it is necessary to establish a detecting method of residual contents of acephate and omethoate in cauliflower. Here we report the method that use couple capillary GC columns (DB-1, DB-17) to separate and determinate two pesticides residues of acephate and omethoate in cauliflower. The result showed that we can use DB-1 to determinate the acephate; and use DB-17 to determinate the omethoate. The minimal limits of assay were 0.008 mg/kg and 0.020 mg/kg for acephate and omethoate respectively. The recovery of acephate was 99.3% ~ 108.5%; the omethoate 102.6% ~ 107.9%. It is concluded that the method of couple capillary GC columns has advantages of sensitivity and accuracy in determination of acephate and omethoate in cauliflower.

**Key words:** cauliflower; acephate; omethoate; separation; determination; gas chromatographic

花椰菜亦称花菜、菜花, 属十字花科芸薹属甘蓝种的一个变种。花椰菜含有大量的营养物质, 食

用时口感甜脆。花椰菜中的萝卜硫素化学物质能杀死引起胃溃疡和胃癌的幽门螺旋杆菌, 因此花椰

\* 收稿日期: 2004-08-23

作者简介: 梅文泉(1963-), 男, 云南昭通人, 实验师, 现从事食品营养分析、农产品农药残留检测工作。

菜被世界科学家列为抗癌食品<sup>[1]</sup>。

目前测定蔬菜中的有机磷农药残留多采用国家行业标准 GB/T5009.20-1996<sup>[2]</sup>和一些文献报道的方法<sup>[3-5]</sup>。应用上述方法测定花椰菜中的有机磷农药残留时,花椰菜特有化合物对乙酰甲胺磷和氧化乐果两种有机磷农药有干扰,容易造成误判,虽然花椰菜中没有乙酰甲胺磷和氧化乐果残留,但有误检出。有关同时测定花椰菜中乙酰甲胺磷和氧化乐果两种农药残留的方法,经查新未见文献报道。本试验应用双石英毛细管柱(DB-1, DB-17)、双检测器(FPD1, FPD2)气相色谱法同时分离测定花椰菜中乙酰甲胺磷、氧化乐果两种农药残留,有操作简单、准确度和精密度高、测定速度快等优点。

## 1 材料与与方法

### 1.1 仪器与试剂

美国 Agilent 6890N 型气相色谱仪,带双火焰光度检测器(FPD1 和 FPD2, 磷滤光片),分别装有非极性石英毛细管柱 DB-1 30 m × 0.53 mm i.d. × 1.5 μm(膜厚)和中极性石英毛细管柱 DB-17 30 m × 0.53 mm i.d. × 1.0 μm(膜厚),配备自动进样器、化学工作站;美国 AO-SYS 型 12 位氮吹仪;飞力浦 HR2839 型组织捣碎机;美国 DIAX900 型匀浆机。

乙腈、丙酮、氯化钠均为分析纯,丙酮重蒸。

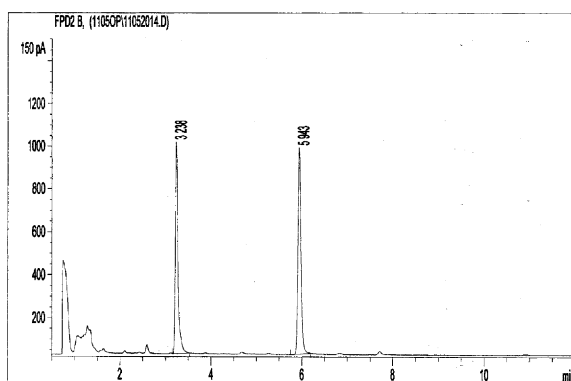


图 1 经 DB-1 分离的花椰菜本底色谱图

Fig. 1 The standard chromatogram of acephate after DB-1 separation

### 2.2 乙酰甲胺磷、氧化乐果标准色谱图

配制乙酰甲胺磷浓度为 0.5 μg/mL, 氧化乐果

农药标准品乙酰甲胺磷、氧化乐果浓度均为 100 μg/mL, 购于中国标准技术开发公司。

### 1.2 气相色谱条件

进样口温度 220 °C; 检测器温度 250 °C; 柱温升温程序 150 °C 保持 2 min, 以 8 °C/min 升温至 250 °C, 保持 12 min; 载气为 99.99% 高纯氮气, 流速为 10 mL/min; 氢气 75 mL/min; 空气 100 mL/min; 进样量: 1 μL; 以双柱保留时间定性, 峰面积外标法定量。

### 1.3 试验方法

样品切碎后, 在捣碎机中捣碎。称取 10.00 g, 放入 200 mL 锥形瓶中, 加入 20 mL 乙腈, 用匀浆机匀浆 1.5 ~ 2.0 min。匀浆好的样品过滤到预先加入 3 ~ 4 g NaCl 的 100 mL 具塞量筒内。过滤后量筒塞上塞子, 充分振摇 1 min 后静置 10 min。吸取上层乙腈相 10 mL, 置于 100 mL 烧杯中, 将烧杯置于水浴锅(80 °C)上, 向烧杯中通入氮气, 吹至近干。在烧杯中加入 2 mL 丙酮, 转移到 10 mL 具塞刻度试管中, 再用 3 mL 丙酮分两次洗烧杯, 并转移至试管中, 准确定容到 5 mL。在旋涡混合器上混匀后, 倒入气相色谱专用样品瓶中, 上机同时用 DB-1, DB-17 两根柱子分离测定。

## 2 结果与分析

### 2.1 花椰菜本底色谱图测定结果

样品冲洗干净后, 按 1.3 测定花椰菜本底色谱图, 结果见图 1, 图 2。

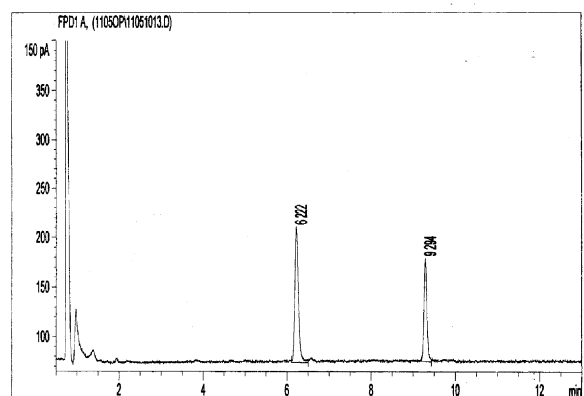


图 2 经 DB-17 分离的花椰菜色谱图

Fig. 2 The standard chromatogram of acephate after DB-17 separation

浓度为 1.0 μg/mL 的混合标准溶液, 溶剂为丙酮。上机同时用 DB-1, DB-17 两根柱子分离测定两

种农药的标准色谱图,结果见图 3,图 4.

### 2.3 在花椰菜中添加氧化乐果、乙酰甲胺磷色谱图 在花椰菜中加入乙酰甲胺磷、氧化乐果两种标

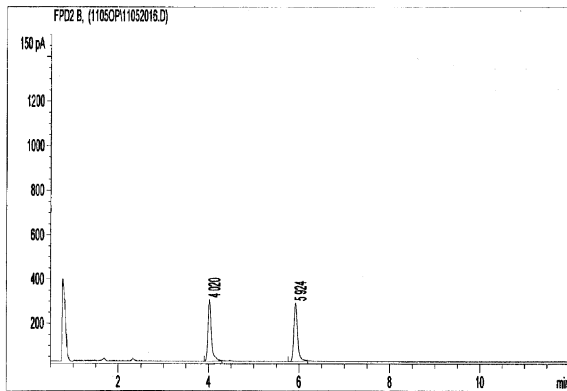


图 3 经 DB-1 分离的乙酰甲胺磷、氧化乐果标准色谱图  
Fig. 3 The standard chromatogram of acephate and omethoate after DB-1 separation

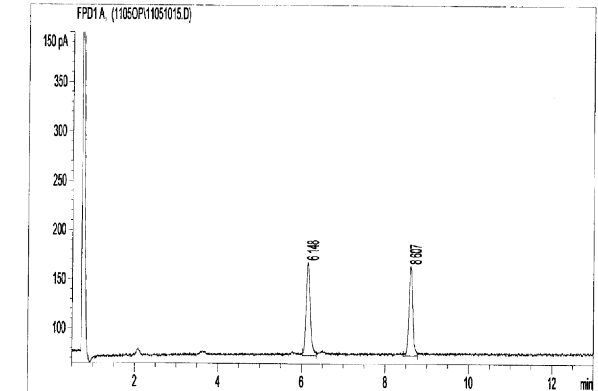


图 4 经 DB-17 分离的乙酰甲胺磷、氧化乐果标准色谱图  
Fig. 4 The standard chromatogram of acephate and omethoate after DB-17 separation

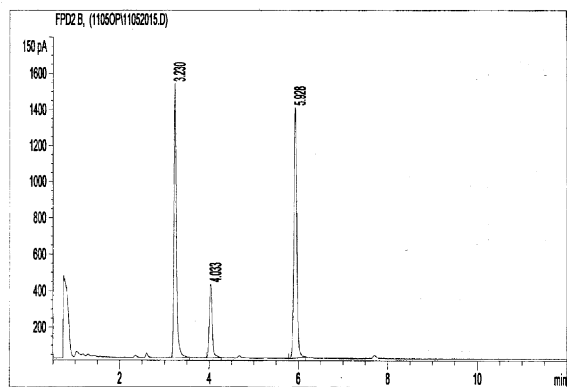


图 5 经 DB-1 分离的样本加标色谱图  
Fig. 5 The chromatogram of acephate and omethoate in sample after DB-1 separation

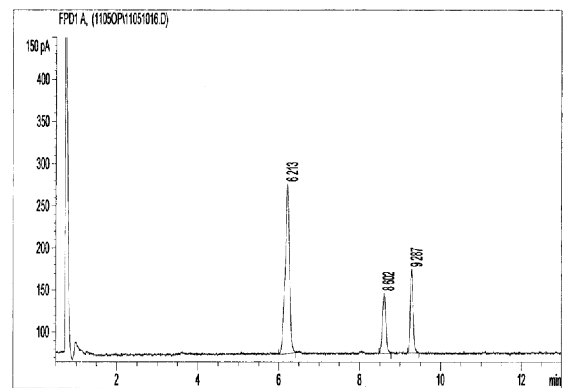


图 6 经 DB-17 分离的样本加标色谱图  
Fig. 6 The chromatogram of acephate and omethoate in sample after DB-17 separation

DB-1 的分离情况:由图 1 可知,经 DB-1 分离的花椰菜本底样品色谱图在 3.24 min 和 5.94 min 出现两个本底峰;由图 3 可知,乙酰甲胺磷保留时间为 4.02 min,氧化乐果保留时间为 5.92 min. 氧化乐果保留时间和花椰菜本底出现的第二个峰的保留时间基本相同(5.92 min 和 5.94 min)。由图 5 可以看出,氧化乐果峰和花椰菜本底峰相互重叠在一起。因此,在本试验条件下,不能用 DB-1 柱子分离测定花椰菜中氧化乐果残留量。乙酰甲胺磷峰未受到花椰菜本底峰的影响,可以用 DB-1 分离测定花椰菜中的乙酰甲胺磷含量。

准样品,使样品中两种标准样品的含量分别为 0.5 mg/kg 和 1.0 mg/kg,摇匀,放置 0.5 h 后,按 1.3 处理,得样本加标色谱图见图 5,图 6.

DB-17 的分离情况:由图 2 可知,经 DB-17 分离的花椰菜本底样品谱图在 6.22 min 和 9.29 min 出现两个本底峰;由图 4 可知,乙酰甲胺磷保留时间为 6.15 min,氧化乐果保留时间为 8.61 min. 乙酰甲胺磷保留时间和花椰菜本底出现的第 1 个峰的保留时间基本相同(6.15 min 和 6.22 min)。由图 6 可以看出,乙酰甲胺磷峰和花椰菜本底峰相互重叠。因此,在本试验条件下,不能用 DB-17 柱子分离测定花椰菜中乙酰甲胺磷残留量。氧化乐果峰未受到花椰菜本底峰的影响,可以用 DB-17 分离测定花椰菜中的氧化乐果。

## 2.4 线性回归方程和相关系数的测定结果

配制浓度为 0.05  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 0.1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 0.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 1.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的两种农药混合标准溶液, 用非极性柱 DB-1 测定乙酰甲胺磷线性回归方程和相关

系数; 用中极性柱 DB-17 测定氧化乐果线性回归方程和相关系数。气相色谱分析结果以峰面积 ( $\text{PA} \times \text{S}$ ) 对标准浓度 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 进行线性回归, 结果见表 1。

表 1 线性回归方程和相关系数测定结果

Tab. 1 Linear regression of data and the correlation coefficient

农药组分	保留时间/min	线性回归方程	相关系数	毛细管柱
乙酰甲胺磷	4.03	$Y = 1\,272.86 X - 15.45$	0.999 9	DB-1
氧化乐果	8.61	$Y = 465.34 X - 13.45$	0.998 5	DB-17

## 2.5 方法回收率测定结果

用非极性柱 DB-1 测定乙酰甲胺磷回收率; 用中极性柱 DB-17 测定氧化乐果回收率。在花椰菜样品中加入乙酰甲胺磷、氧化乐果两种标准, 使样品中两种标准的浓度分别为 0.05  $\text{mg}/\text{kg}$ , 0.2  $\text{mg}/\text{kg}$  和 1.0  $\text{mg}/\text{kg}$ , 做 3 次重复, 计算相对标准偏差。

方法回收率测定结果见表 2。

表 2 方法回收率测定结果

Tab. 2 The recovery rate of the method

农药组分	添加浓度 $/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	重复 次数	平均回 收率/%	相对标准 偏差/%
乙酰甲胺磷	0.05	3	108.5	5.2
	0.20	3	101.0	2.1
	1.00	3	99.3	3.7
氧化乐果	0.05	3	107.6	6.0
	0.20	3	105.2	4.5
	1.00	3	102.9	3.3

## 2.6 方法检出限的测定结果

在花椰菜中加入乙酰甲胺磷和氧化乐果两种标准, 使花椰菜中两种农药标准的浓度为 0.01  $\text{mg}/\text{kg}$ , 0.02  $\text{mg}/\text{kg}$ , 0.05  $\text{mg}/\text{kg}$ , 然后按 1.4.1 做同样处理, 农药峰高接近基线噪音 3 倍条件时, 计算方法检出限。

用非极性柱 DB-1 分离测定得花椰菜中乙酰

甲胺磷检出限为 0.008  $\text{mg}/\text{kg}$ , 用中极性柱 DB-17 分离测定得花椰菜中氧化乐果检出限为 0.020  $\text{mg}/\text{kg}$ 。

## 3 讨论

采用两根极性不同的毛细管柱同时分离测定花椰菜中的乙酰甲胺磷和氧化乐果, 可避开花椰菜中特有化合物的干扰。用非极性柱 DB-1 分离测定乙酰甲胺磷; 用中极性柱 DB-17 分离测定氧化乐果。本试验方法不仅操作简单、准确度和精密度高, 而且测定速度快, 从处理样品开始到出结果只需近 1 h。

### [参 考 文 献]

- [1] 漆巨容. 主要蔬菜的防癌抗癌作用[J]. 西南园艺, 2002, 30(1): 28-29.
- [2] GB/T 5009.20-1996. 食品中有机磷农药残留量的测定[S].
- [3] 季玉玲, 周达标, 王圣田, 等. 气相色谱法测定蔬菜中多农药残留[J]. 南京农业大学学报, 1997, 20(3): 96-100.
- [4] 王一茹, 曹哲. 新鲜蔬菜水果的农药残留快速分析[J]. 现代科学仪器, 2003, (1): 28-32.
- [5] 陈伟琪, 候小凤, 张珞平. SMPE/GC 联用测定蔬菜中残留有机磷农药的方法研究[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2000, 39(4): 510-515.